Rozprawa doktorska

Elektryczne i magnetyczne statyczne podatności multipolowe jednoelektronowego atomu Diraca w stanie podstawowym

Grzegorz Łukasik

Promotor: prof. dr hab. Radosław Szmytkowski

Zespół Fizyki Atomowej i Optycznej
Katedra Fizyki Atomowej, Molekularnej i Optycznej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska

Gdańsk, kwiecień 2017

Pragnę serdecznie podziękować
Profesorowi Radosławowi Szmytkowskiemu
za wieloletnią opiekę naukową
i pomoc przy tworzeniu tej pracy.

Dziękuję także
Doktor Patrycji Stefańskiej
za wnikliwe uwagi
i cenne rady.

Spis treści

1 Wstęp

1.1 Rys historyczny

Od ponad stu lat fizycy na całym świecie badają oddziaływania atomów z polami elektromagnetycznymi. Jednym z pierwszych, który zajął się interakcją atomów z polem magnetycznym, był Peter Zeeman [1–3]. Zaobserwował on, że pole magnetyczne rozszczepia poziomy energetyczne w atomie, za co w 1902 roku otrzymał nagrodę Nobla wraz z Hendrikiem Lorentzem, który opisał to zjawisko teoretycznie. W tym okresie Woldemar Voigt przewidział, że musi istnieć odpowiednik tego zjawiska dla pola elektrycznego [4]. Kilkanaście lat później hipoteza ta została potwierdzona doświadczalnie. Przyczynili się do tego niezależnie od siebie Johannes Stark [5–8] i Antonino Lo Surdo, za co ten pierwszy został w 1919 roku uhonorowany Noblem z fizyki. Oddziaływanie atomów z polem magnetycznym badali też Otto Stern i Walter Gerlach, którzy w 1922 roku przepuszczali wiązkę atomów srebra przez niejednorodne pole magnetyczne i obserwowali jej rozszczepiony obraz na ekranie [9–11]. Wówczas nie potrafiono właściwie wytłumaczyć rezultatów tego doświadczenia. Trzy lata później George Uhlenbeck i Samuel Goudsmit postawili hipotezę, że elektron musi posiadać pewien własny moment magnetyczny — spin [12, 13]. Tłumaczyło to wynik eksperymentu Sterna–Gerlacha. Choć początkowo koncepcja ta była silnie atakowana przez środowisko naukowe, to jednak szybko została zaakceptowana. Kompleksowe wyjaśnienie oddziaływania atomów z polami elektrycznymi i magnetycznymi było jednak możliwe dopiero dzięki narodzinom nowej teorii kwantów. W 1926 roku Erwin Schrödinger opublikował prace dotyczące swojego słynnego równania [14–18]. Nie uwzględniało ono jednak spinu elektronu i w dalszym ciągu nie było w stanie poprawnie opisać części zjawisk. Rok później istnienie spinu uwzględnił w swoim równaniu Wolfgang Pauli [19]. W tamtym okresie, m.in. za sprawą Alberta Einsteina, mocno rozwinięta była już fizyka relatywistyczna. Pierwszą próbę połączenia tej dziedziny z mechaniką kwantową podjęli w 1926 roku Oskar Klein [20] i Walter Gordon [21], jednakże wyprowadzone przez nich równanie, podobnie jak równanie Schrödingera, nie uwzględniało spinu elektronu. Zalety równania Pauliego i równania Kleina-Gordona posiadało dopiero równanie zaproponowane w 1928 roku przez Paula Diraca [22, 23]. W tym samym roku Gordon [24] i Darwin [25] dokonali opisu teoretycznego atomu wodoru w oparciu o świeżo opublikowane równanie Diraca.

Wraz z upływem kolejnych lat przeprowadzano coraz bardziej szczegółowe badania dotyczące fizyki atomowej, w tym te dotyczące atomu jednoelektronowego, który stanowi jeden z najbardziej elementarnych układów atomowych. Początkowo poszczególne rozważania były przeprowadzane na gruncie fizyki nierelatywistycznej. Z czasem zaczęto dokonywać obliczeń kwazi-relatywistycznych, tj. uwzględniających poprawki relatywistyczne z pewną ściśle określoną dokładnością. Podejście takie nie było jednak w pełni wystarczające np. dla przypadku atomów wodoropodobnych o dużej liczbie atomowej Z. Stąd też kolejnym etapem były analizy czysto relatywistyczne.

Badając oddziaływanie atomu z zewnętrznymi multipolowymi polami elektrycznymi i magnetycznymi, musimy mieć świadomość, że pola te wpływają bezpośrednio na zmianę gęstości ładunku i gęstości prądu w atomie. Skutkuje to wyindukowaniem odpowiednich multipolowych momentów elektrycznych i magnetycznych, przy czym poszczególne momenty możemy powiązać z konkretnymi podatnościami [26–28].

W przypadku badań nad atomem wodoropodobnym umieszczonym w zewnętrznym słabym multipolowym polu elektrycznym mamy do czynienia z dwoma zasadniczymi obszarami badań. W pierwszym przypadku są to tzw. pola dalekie (duża odległość od jądra atomu, tj. taka, gdzie prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest zaniedbywalnie małe). Wówczas możemy rozważać indukujące się w atomie multipolowe momenty elektryczne, z którymi związane są bezpośrednio multipolowe polaryzowalności (jak też i druga poprawka do energii), przy czym w pracach [29–64] rozważano tylko przypadek dipolowy, natomiast multipolowy pojawia się w [65–85]. Dużo rzadziej dostrzegano, że w omawianej sytuacji oprócz momentów elektrycznych indukują się także magnetyczne momenty multipolowe [84–86] i magnetyczne momenty toroidalne [62,84,85,87–90]. Momenty te definiuje się podczas dokonywania rozwinięcia multipolowego dla pola magnetycznego [85, 91]. Jako pierwszy istnienie dipolowego momentu toroidalnego zasugerował w 1957 roku rosyjski fizyk Zeldovich [92], nazywając go momentem anapolowym. W późniejszych latach powstały prace rozważające całą rodzinę toroidalnych momentów multipolowych, jak np. [85, 91, 93–95]. Poza obszarem pól dalekich możemy jeszcze rozważać pola bliskie, czyli bezpośrednie otoczenie miejsca, gdzie znajduje się jądro atomu. Wówczas mamy do czynienia m. in. z dipolowymi [96] i multipolowymi [65, 67–69, 71, 73, 74, 76, 85, 97] stałymi ekranowania elektrycznego. Możliwe jest też rozważanie odpowiednich multipolowych elektryczno-magnetycznych i elektryczno-toroidalnych podatności krzyżowych pól bliskich [85].

W literaturze możemy znaleźć też dużą grupę prac dotyczącą atomu jednoelektronowego w multipolowym polu magnetycznym. W obszarze pól dalekich w atomie mogą indukować się momenty magnetyczne, z którymi związana jest magnetyzowalność dipolowa [47,61,98–105] i multipolowa [41,66,71,74,76,85] (a także druga poprawka do energii). Pole magnetyczne może wyindukować jeszcze momenty elektryczne (momenty toroidalne nie wyindukują się), a fakt ten był rozważany w pracach [84, 85, 106–109]. Natomiast jeśli chodzi o obszar pól bliskich, to najczęściej rozważano dipolowe [96, 110–115] i multipolowe [71, 74, 76, 85, 97] stałe ekranowania magnetycznego. Stałe te mają bardzo istotne znaczenie między innymi w rezonansie magnetycznym (NMR) [110, 112], gdzie ważna jest znajomość wpływu zewnętrznego pola magnetycznego na pole magnetyczne w obszarze jądra atomu. Warto wspomnieć jeszcze o pracach dotyczących magnetyczno-elektrycznych podatności pól bliskich [85, 116, 117], przy czym prace [116, 117] nie uwzględniają spinu elektronu i tym samym rezultaty w nich zawarte odbiegają dość wyraźnie od rzeczywistej sytuacji.

1.2 Cel i struktura rozprawy

Punktem wyjścia do opisu bardziej złożonych układów (atomów wieloelektronowych lub cząsteczek) powinno być zawsze gruntowne przebadanie możliwie najbardziej elementarnej struktury, np. atomu jednoelektronowego. Jako jeden z niewielu układów atomowych daje on możliwość przeprowadzenia odpowiednich obliczeń analitycznych, a nie — jak to bywa przy bardziej złożonych strukturach — tylko numerycznych.

Celem niniejszej rozprawy jest szczegółowy opis oddziaływania atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym (w ujęciu relatywistycznym) z zewnętrznym statycznym multipolowym polem elektrycznym i magnetycznym. Z jednej strony praca ta jest motywowana uporządkowaniem dotychczasowej wiedzy dostępnej w literaturze i połączeniem poszczególnych rezultatów w jeden komplementarny opis. Z drugiej jednak strony poczynione tutaj uogólnienia dają dużo nieznanych wcześniej w literaturze rezultatów.

Większość przeprowadzonych w niniejszej rozprawie rozważań wykorzystywała niezależny od czasu rachunek zaburzeń i rozwinięcie sturmowskie funkcji Greena–Diraca-Coulomba [53]. Metoda ta wcześniej z powodzeniem była stosowana do opisu oddziaływania atomu z dipolowym polem elektrycznym lub magnetycznym i posłużyła do wyprowadzenia wielu formuł analitycznych [53, 54, 60, 84–86, 90, 96, 100, 104, 105, 107–109, 115].

Niniejsza rozprawa doktorska składa się z czterech zasadniczych części. W skład części I wchodzą rozdziały 2 i 3 wprowadzające czytelnika w tematykę pracy. Rozdział 2 poświęcono rozwinięciom multipolowym pól elektrycznych i magnetycznych, ze szczególnym zastosowaniem ich do atomu jednoelektronowego. Rozważono zarówno obszar pól dalekich, jak i pól bliskich. Doprowadziło to do zdefiniowania odpowiednich uogólnionych multipolowych momentów elektrycznych, magnetycznych i toroidalnych. Na tej podstawie w rozdziale 3 omówiono występujące w atomie wodoropodobnym trwałe momenty multipolowe. Ponadto w rozdziale tym wprowadzono podstawowe pojęcia dotyczące relatywistycznego atomu wodoropodobnego. Część II dotyczy atomu jednoelektronowego umieszczonego w statycznym multipolowym polu elektrycznym. W rozdziale 4 przeprowadziliśmy analizę wpływu takiego pola na poziomy energetyczne w atomie. W tym celu wykorzystaliśmy rachunek zaburzeń do drugiego rzędu włącznie. W rozdziałach 5–7 wyznaczyliśmy wyrażenia analityczne na indukowane uogólnione momenty multipolowe (elektryczne, magnetyczne i toroidalne) i związane z nimi odpowiednie podatności. W rozdziale 8 wyznaczyliśmy postaci asymptotyczne pól elektrycznych i magnetycznych indukujących się w atomie na skutek rozważanego zaburzenia. W części III przeprowadziliśmy analogiczne rozważania, jak w części II, jednakże w tym przypadku polem zaburzającym było statyczne multipolowe pole magnetyczne. W rozdziale 9 przeprowadziliśmy analizę wpływu tego pola na poziomy energetyczne (do drugiej poprawki włącznie), a w rozdziałach 10–11 wyznaczyliśmy odpowiednie uogólnione momenty multipolowe (magnetyczne i elektryczne) indukujące się w atomie; zdefiniowaliśmy również odpowiednie podatności multipolowe. Następnie, w rozdziale 12 pokazaliśmy, że pole magnetyczne nie indukuje multipolowych momentów toroidalnych. Rozdział 13 poświęcony jest opisowi asymptotyk pól wyindukowanych w atomie. Ostatnia część IV (rozdział 14) niniejszej pracy to analiza wpływu obu rodzajów pól (elektrycznego i magnetycznego łącznie) na poziomy energetyczne atomu. Pokazano tu, że odpowiedni wybór multipolowości pól elektrycznych i magnetycznych powoduje powstanie pewnych dodatkowych zmian w poziomach energetycznych atomów niż te, które rozważano dla przypadków, gdy mieliśmy do czynienia tylko z jednym z pól. Te dodatkowe poprawki wyrażono poprzez odpowiednie multipolowe podatności krzyżowe. Autorowi nie jest znane, by ktokolwiek wcześniej opisał to zjawisko. Ponadto w rozdziałach 5–7, a także 10–11 dla uzyskanych formuł analityczny utworzono wykresy i tabele prezentujące wartości poszczególnych wielkości w funkcji liczby atomowej Z. Odpowiednie rysunki pozwoliły na porównanie formuł relatywistycznych z kwazi-relatywistycznymi i nierelatywistycznymi. Rozdział 15 stanowi krótkie podsumowanie opisujące najważniejsze rezultaty uzyskane w niniejszej rozprawie. Po nim następują uzupełnienia A–E stanowiące dopełnienie pracy. Całość kończy bibliografia.

Cześć wyników zawartych w tej rozprawie została opublikowana wspólnie z R. Szmytkowskim w pracach [84, 85].

Część I

Atom izolowany

2 Asymptotyka pól elektrycznych i magnetycznych w atomie

W obszarze naszego zainteresowania znajdują się zarówno elektryczne i magnetyczne pola dalekie, tj. gdy $r \to \infty$, jak i pola bliskie, tj. gdy $r \to 0$, gdzie r oznacza odległość od jądra atomu. Odpowiednie pola i ich potencjały możemy wyrazić poprzez momenty multipolowe zależne od rozkładu ładunku i prądu elektrycznego w atomie. Nasze rozważania przeprowadzimy dla jednoelektronowego atomu Diraca z nieruchomym, bezspinowym i punktowym jądrem o ładunku $+Ze$, którego elektron opisany jest niezależną od czasu czteroskładnikową funkcją falową $\Psi(\boldsymbol{r})$.

Elektryczny potencjał skalarny atomu możemy wyrazić poprzez

$$\varphi(\boldsymbol{r}) = \frac{Ze}{(4\pi\epsilon_0)r} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\, \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}, \tag{2.1}$$

gdzie

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \frac{-e\Psi^{\dagger}(\boldsymbol{r})\Psi(\boldsymbol{r})}{\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\, \Psi^{\dagger}(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}')} \tag{2.2}$$

jest gęstością ładunku elektrycznego, przy czym znak † oznacza sprzężenie hermitowskie. Stosując rozwinięcie multipolowe

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\lambda+1}\frac{r_<^{\lambda}}{r_>^{\lambda+1}} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} Y_{\lambda\mu}^{*}(\boldsymbol{n}_r)Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r') \qquad [r_< = \min(r,r'), \quad r_> = \max(r,r')] \tag{2.3}$$

do formuły (2.1), uzyskamy

$$\varphi(\boldsymbol{r}) \overset{r\to\infty/r\to 0}{\longrightarrow} \frac{Ze}{(4\pi\epsilon_0)r} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\lambda=0}^{\infty}\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}}\, r^{-p-1}\sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \mathcal{Q}_{\lambda\mu}^{p} Y_{\lambda\mu}^{*}(\boldsymbol{n}_r) \qquad (p=\lambda, -\lambda-1), \tag{2.4}$$

przy czym gwiazdka oznacza sprzężenie zespolone, a $Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)$ jest unormowaną harmoniką sferyczną ($\boldsymbol{n}_r$ jest wektorem jednostkowym wzdłuż $\boldsymbol{r}$). Z przypadkiem pól dalekich ($r \to \infty$) mamy do czynienia, gdy $p = \lambda$, a z przypadkiem pól bliskich ($r \to 0$), gdy $p = -\lambda - 1$. Widoczne powyżej wielkości

$$\mathcal{Q}_{\lambda\mu}^{p} = \sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, r^{p} Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\rho(\boldsymbol{r}) \qquad (p=\lambda, -\lambda-1) \tag{2.5}$$

są uogólnionymi multipolowymi momentami elektrycznymi[1], które dla $p = \lambda$ stają się standardowymi, znanymi z literatury [118], momentami elektrycznymi. Dla $p = -\lambda-1$ otrzymujemy momenty multipolowe pól bliskich [85]. Pole elektryczne możemy wyznaczyć, stosując znaną relację

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}) = -\boldsymbol{\nabla}\varphi(\boldsymbol{r}). \tag{2.6}$$

Z pomocą tożsamości [119, równanie (5.8.9)]

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\nabla}[f(r)Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)] \;=\; & -\sqrt{\frac{\lambda+1}{2\lambda+1}}\left(\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\lambda}{r}\right) f(r)\boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda+1}(\boldsymbol{n}_r) \\ & +\sqrt{\frac{\lambda}{2\lambda+1}}\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\lambda+1}{r}\right) f(r)\boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda-1}(\boldsymbol{n}_r) \end{aligned} \tag{2.7}$$

dostaniemy natężenie pola elektrycznego

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}) \overset{r\to\infty/r\to 0}{\longrightarrow} \frac{Ze}{(4\pi\epsilon_0)r^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\lambda=0}^{\infty}\sqrt{4\pi|p+1|}\, r^{-p-2}\sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \mathcal{Q}_{\lambda\mu}^{p}\boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda+\mathrm{sgn}(p)*}(\boldsymbol{n}_r) \qquad (p=\lambda, -\lambda-1), \tag{2.8}$$

[1] Momenty multipolowe pól dalekich są dobrze znane z literatury, w odróżnieniu od ich odpowiedników dla pól bliskich, które zdefiniowano w pracy [85]. W wielu przypadkach znajomość pól w pobliżu jądra atomu jest równie ważna, co uzasadnia wprowadzenie tych definicji.

gdzie [119, równanie (7.3.3)]

$$\boldsymbol{Y}^{L}_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)=\sum_{M=-L}^{L}\sum_{m=-1}^{1}\langle LM1m|\lambda\mu\rangle Y_{LM}(\boldsymbol{n}_r)\boldsymbol{e}_m \tag{2.9}$$

jest sferyczną harmoniką wektorową, przy czym $\langle LM1m|\lambda\mu\rangle$ są współczynnikami Clebscha–Gordana, a $\boldsymbol{e}_m$ to wersory bazy cyklicznej, które można wyrazić poprzez jednostkowe wektory kartezjańskie w następujący sposób:

$$\boldsymbol{e}_{\pm1}=\mp\frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{e}_x\pm i\boldsymbol{e}_y),\qquad \boldsymbol{e}_0=\boldsymbol{e}_z. \tag{2.10}$$

Przeanalizujmy teraz zachowanie asymptotyczne pól magnetycznych w rozważanym atomie. Magnetostatyczny potencjał wektorowy możemy wyznaczyć z formuły

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})=\frac{\mu_0}{4\pi}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\;\frac{\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}, \tag{2.11}$$

gdzie

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r})=\frac{-ec\Psi^{\dagger}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\alpha}\Psi(\boldsymbol{r})}{\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\;\Psi^{\dagger}(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}')} \tag{2.12}$$

jest gęstością prądu elektrycznego, przy czym [120, 121]

$$\boldsymbol{\alpha}=\begin{pmatrix}0 & \boldsymbol{\sigma}\\ \boldsymbol{\sigma} & 0\end{pmatrix} \tag{2.13}$$

to wektor utworzony z trzech macierzy Diraca ($\boldsymbol{\sigma}$ jest wektorem utworzonym z macierzy Pauliego). W pracy [85, dodatek B] pokazano, że jeśli do wyrażenia (2.11) zastosujemy rozwinięcie multipolowe (2.3) i rachunek tensorowy, to otrzymamy

$$\begin{aligned}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\quad\xrightarrow{r\to\infty/r\to0}\quad & \mathrm{sgn}(p)\mathrm{i}\frac{\mu_0}{4\pi}\sum_{\lambda=1}^{\infty}\sqrt{\frac{4\pi(p+1)}{p(2\lambda+1)}}\,r^{-p-1}\sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda}\mathcal{M}^{p}_{\lambda\mu}\boldsymbol{Y}^{\lambda*}_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\\ & -\frac{\mu_0}{4\pi}\sum_{\lambda=1}^{\infty}\sqrt{4\pi|p+1|}\,r^{-p-2}\sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda}\mathcal{T}^{p}_{\lambda\mu}\boldsymbol{Y}^{\lambda+\mathrm{sgn}(p)*}_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\qquad(p=\lambda,-\lambda-1),\end{aligned} \tag{2.14}$$

przy czym ponownie z przypadkiem pól dalekich ($r\to\infty$) mamy do czynienia, gdy $p=\lambda$, a z przypadkiem pól bliskich ($r\to0$), gdy $p=-\lambda-1$. Ponadto

$$\mathcal{M}^{p}_{\lambda\mu}=\frac{\mathrm{i}}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\;r^{p}Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\boldsymbol{\Lambda}\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r})\qquad(p=\lambda,-\lambda-1) \tag{2.15}$$

są uogólnionymi multipolowymi momentami magnetycznymi, a

$$\mathcal{T}^{p}_{\lambda\mu}=\frac{1}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\;r^{p}Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r})\qquad(p=\lambda,-\lambda-1) \tag{2.16}$$

to uogólnione multipolowe momenty toroidalne[2], przy czym

$$\boldsymbol{\Lambda}=-\mathrm{i}\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{\nabla} \tag{2.17}$$

[2] W pracy [85, dodatek B i C] pokazano, że w rozwinięciach multipolowych magnetycznego potencjału wektorowego oraz indukcji magnetycznej nie pojawiają się uogólnione monopolowe momenty magnetyczne i toroidalne. Tym samym przypadek z ($\lambda=0$) należy wykluczyć z powyższych definicji [równania (2.15) i (2.16)].

jest bezwymiarowym operatorem momentu pędu. W pracy [85] pokazano, że formułę (2.15) można zapisać równoważnie w postaci

$$\mathcal{M}^{p}_{\lambda\mu} = -\frac{\mathrm{i}}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi\lambda(\lambda+1)}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, r^p \boldsymbol{Y}^{\lambda}_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}) \qquad (p=\lambda, -\lambda-1) \tag{2.18}$$

którą będziemy stosować w dalszej części rozprawy, przy czym [119, równania (7.3.6) i (7.3.10)]

$$\boldsymbol{Y}^{\lambda}_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r) = \frac{\boldsymbol{\Lambda} Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)}{\sqrt{\lambda(\lambda+1)}}. \tag{2.19}$$

Znając potencjał wektorowy $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$, możemy wyznaczyć indukcję pola magnetycznego. Korzystając ze znanej relacji

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) \tag{2.20}$$

i stosując tożsamość [119, równanie (7.3.55)]

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\nabla}\times[f(r)\boldsymbol{Y}^{\lambda}_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)] \quad &= \quad \mathrm{i}\sqrt{\frac{\lambda}{2\lambda+1}}\left(\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\lambda}{r}\right) f(r)\boldsymbol{Y}^{\lambda+1}_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r) \\ &\quad + \mathrm{i}\sqrt{\frac{\lambda+1}{2\lambda+1}}\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\lambda+1}{r}\right) f(r)\boldsymbol{Y}^{\lambda-1}_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r),\end{aligned} \tag{2.21}$$

uzyskujemy

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) \overset{r\to\infty/r\to 0}{\longrightarrow} -\frac{\mu_0}{4\pi}\sum_{\lambda=1}^{\infty}\sqrt{4\pi|p+1|}\,r^{-p-2}\sum_{\mu=\lambda}^{\lambda}\mathcal{M}^{p}_{\lambda\mu}\boldsymbol{Y}^{\lambda+\mathrm{sgn}(p)*}_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r) \qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \tag{2.22}$$

a zatem magnetyczne momenty toroidalne nie dają wkładu do asymptotycznych postaci indukcji pola magnetycznego.

Podsumowując ten rozdział, warto jeszcze raz podkreślić, że wyznaczenie odpowiednich momentów multipolowych pozwoli nam na kompleksowy opis potencjałów i pól w atomie (zarówno w przypadku $r\to\infty$, jak i dla $r\to 0$). Rozważając izolowany atom, będziemy mieli do czynienia z trwałymi momentami multipolowymi, natomiast w przypadku umieszczenia atomu w zewnętrznych polach elektrycznych lub magnetycznych dojdzie do wyindukowania odpowiednich momentów multipolowych.

3 Atom wodoropodobny

3.1 Podstawowe informacje

Relatywistyczny atom wodoropodobny w stanie podstawowym, z nieruchomym, punktowym i bezspinowym jądrem o ładunku $+Ze$ oraz elektronem o masie m_e, możemy opisać niezależnym od czasu równaniem Diraca [120–123]

$$\left[-\mathrm{i}c\hbar\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\nabla}+\beta m_{\mathrm{e}}c^2-\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}-E^{(0)}\right]\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r})=0 \tag{3.1a}$$

z warunkami brzegowymi

$$r\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r})\overset{r\to 0}{\longrightarrow}0,\qquad r\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r})\overset{r\to\infty}{\longrightarrow}0, \tag{3.1b}$$

gdzie

$$E^{(0)}=m_{\mathrm{e}}c^2\gamma_1 \tag{3.2}$$

jest energią stanu podstawowego atomu, przy czym

$$\gamma_\kappa=\sqrt{\kappa^2-(\alpha Z)^2}, \tag{3.3}$$

z α oznaczającą stałą struktury subtelnej. Widoczna w równaniu (3.1a) macierz β jest zdefiniowana następująco:

$$\beta=\begin{pmatrix} I & 0\\ 0 & -I\end{pmatrix}, \tag{3.4}$$

przy czym I jest macierzą jednostkową 2×2, natomiast jawna postać macierzy Diraca $\boldsymbol{\alpha}$ została określona równaniem (2.13)[3]. Funkcja falowa stanu podstawowego atomu

$$\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r})=a_{1/2}\Psi^{(0)}_{1/2}(\boldsymbol{r})+a_{-1/2}\Psi^{(0)}_{-1/2}(\boldsymbol{r}) \tag{3.5}$$

jest kombinacją liniową stanów bazowych $\Psi^{(0)}_m(\boldsymbol{r})$, spełniających relację ortonormalności

$$\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\;\Psi^{(0)\dagger}_m(\boldsymbol{r})\Psi^{(0)}_{m'}(\boldsymbol{r})=\delta_{mm'}. \tag{3.6}$$

Nałożenie dodatkowego warunku

$$|a_{1/2}|^2+|a_{-1/2}|^2=1 \tag{3.7}$$

zapewnia unormowanie funkcji $\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r})$ do jedności, tj.

$$\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\;\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r})=1. \tag{3.8}$$

Obecne w formule (3.6) stany bazowe $\Psi^{(0)}_m(\boldsymbol{r})$ definiujemy poprzez

$$\Psi^{(0)}_m(\boldsymbol{r})=\frac{1}{r}\begin{pmatrix} P^{(0)}(r)\Omega_{-1m}(\boldsymbol{n}_r)\\ \mathrm{i}Q^{(0)}(r)\Omega_{1m}(\boldsymbol{n}_r)\end{pmatrix}\qquad\left(m=\pm\tfrac{1}{2}\right), \tag{3.9}$$

z funkcjami radialnymi w postaci

$$P^{(0)}(r)=-\sqrt{\frac{Z}{a_0}\frac{1+\gamma_1}{\Gamma(2\gamma_1+1)}}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^{\gamma_1}\mathrm{e}^{-Zr/a_0}, \tag{3.10a}$$

$$Q^{(0)}(r)=\sqrt{\frac{Z}{a_0}\frac{1-\gamma_1}{\Gamma(2\gamma_1+1)}}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^{\gamma_1}\mathrm{e}^{-Zr/a_0}, \tag{3.10b}$$

gdzie a_0 to promień atomu Bohra, a $\Gamma(z)$ jest funkcją gamma Eulera. Widoczne w równaniu (3.9) spinory sferyczne $\Omega_{\kappa m}(\boldsymbol{n}_r)$ zostały szerzej omówione w dodatku B.

[3] W pracy tej nie należy mylić macierzy Diraca $\boldsymbol{\alpha}$, stałej struktury subtelnej α i multipolowej polaryzowalności α_L, która zostanie wprowadzona w kolejnym rozdziale.

3.2 Uogólnione momenty multipolowe

W pierwszej kolejności wyznaczymy trwałe uogólnione multipolowe momenty elektryczne relatywistycznego atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym. W tym celu skorzystamy z definicji (2.5), otrzymując

$$\mathcal{Q}_{\lambda\mu}^{p(0)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, r^p Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\rho^{(0)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p=\lambda, -\lambda-1), \tag{3.11}$$

gdzie

$$\rho^{(0)}(\boldsymbol{r}) = -e\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}) \tag{3.12}$$

jest gęstością ładunku elektrycznego izolowanego atomu, przy czym uwzględniliśmy tu unormowanie funkcji falowej $\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r})$. Wówczas

$$\mathcal{Q}_{\lambda\mu}^{p(0)} = -e\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; \Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r}) r^p Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p=\lambda, -\lambda-1). \tag{3.13}$$

Do dalszych przekształceń użyjemy funkcji falowej danej równaniami (3.5), (3.9), uzyskując

$$\begin{aligned}\mathcal{Q}_{\lambda\mu}^{p(0)} &= -e\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}} \sum_{m=-1/2}^{1/2}\sum_{m'=-1/2}^{1/2} a_m^* a_{m'} \\ &\times\left\{\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p \left[P^{(0)}(r)\right]^2 \langle\Omega_{-1m}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle + \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p \left[Q^{(0)}(r)\right]^2 \langle\Omega_{1m}|Y_{LM}\Omega_{1m'}\rangle\right\} \\ &\qquad (p=\lambda, -\lambda-1),\end{aligned} \tag{3.14}$$

gdzie wprowadziliśmy notację

$$\langle\Omega_{\kappa m}|Y_{LM}\Omega_{\kappa' m'}\rangle \equiv \oint_{4\pi} \mathrm{d}^2\boldsymbol{n}_r\, \Omega_{\kappa m}^\dagger(\boldsymbol{n}_r) Y_{LM}(\boldsymbol{n}_r)\Omega_{\kappa' m'}(\boldsymbol{n}_r), \tag{3.15}$$

którą będziemy wykorzystywać w dalszej części rozprawy. Po skorzystaniu z tożsamości (C.2) dostaniemy

$$\begin{aligned}\mathcal{Q}_{\lambda\mu}^{p(0)} &= -e\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}} \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p \left\{\left[P^{(0)}(r)\right]^2 + \left[Q^{(0)}(r)\right]^2\right\} \\ &\times \sum_{m=-1/2}^{1/2}\sum_{m'=-1/2}^{1/2} a_m^* a_{m'} \langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{-1m'}\rangle \qquad (p=\lambda, -\lambda-1).\end{aligned} \tag{3.16}$$

W oparciu o formułę (C.10) wykonamy całkowanie po zmiennych kątowych, pamiętając przy tym o relacji (3.7); uzyskamy

$$\mathcal{Q}_{\lambda\mu}^{p(0)} = -e\delta_{\lambda 0}\delta_{\mu 0} \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p \left\{\left[P^{(0)}(r)\right]^2 + \left[Q^{(0)}(r)\right]^2\right\} \qquad (p=\lambda, -\lambda-1). \tag{3.17}$$

Natomiast całkowanie po zmiennych radialnych przeprowadzimy w oparciu o równania (D.3) oraz (D.4), otrzymując

$$\mathcal{Q}_{\lambda\mu}^{p(0)} = \mathcal{Q}_{\lambda\mu}^{p(0)}\delta_{\lambda 0}\delta_{\mu 0} \qquad (p=\lambda, -\lambda-1), \tag{3.18}$$

gdzie

$$\mathcal{Q}_{00}^{p(0)} = -\frac{e a_0^p}{Z^p}\frac{\Gamma(2\gamma_1+p+1)}{2^p\Gamma(2\gamma_1+1)} \qquad (p=0,-1). \tag{3.19}$$

Widzimy, że atom w niezaburzonym stanie podstawowym posiada tylko uogólniony elektryczny moment monopolowy, przy czym dla pól dalekich uzyskujemy

$$\mathcal{Q}_{00}^{0(0)} = -e, \tag{3.20}$$

a dla pól bliskich

$$\mathcal{Q}_{00}^{-1(0)} = -\frac{Ze}{\gamma_1 a_0}. \tag{3.21}$$

Przejdźmy teraz do wyznaczenia uogólnionych multipolowych momentów magnetycznych izolowanego atomu. Z definicji (2.18) otrzymujemy

$$\mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(0)} = -\frac{\mathrm{i}}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi\lambda(\lambda+1)}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; r^p \boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda}(\boldsymbol{n}_r)\cdot\boldsymbol{j}^{(0)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \tag{3.22}$$

gdzie

$$\boldsymbol{j}^{(0)}(\boldsymbol{r}) = -ec\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\alpha}\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}) \tag{3.23}$$

jest prądem w atomie niezaburzonym. Tym samym

$$\mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(0)} = \frac{\mathrm{i}ec}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi\lambda(\lambda+1)}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; r^p \Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda}(\boldsymbol{n}_r)\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \tag{3.24}$$

a następnie, stosując formuły (2.13), (3.5) i (3.9), dochodzimy do

$$\begin{aligned}\mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(0)} = -\frac{ec}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi\lambda(\lambda+1)}{2\lambda+1}}\int_0^{\infty}\mathrm{d}r\; r^p P^{(0)}(r)Q^{(0)}(r)\sum_{m=-1/2}^{1/2}\sum_{m'=-1/2}^{1/2} a_m^* a_{m'} \\ \times\left[\langle\Omega_{-1m}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda}\Omega_{1m'}\rangle - \langle\Omega_{1m}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda}\Omega_{-1m'}\rangle\right] \qquad (p=\lambda,-\lambda-1).\end{aligned} \tag{3.25}$$

Jeśli skorzystamy z tożsamości (C.3) i (C.2), to powyższe wyrażenie przekształci się do postaci

$$\begin{aligned}\mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(0)} = -\frac{4ec}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}}\int_0^{\infty}\mathrm{d}r\; r^p P^{(0)}(r)Q^{(0)}(r)\sum_{m=-1/2}^{1/2}\sum_{m'=-1/2}^{1/2} a_m^* a_{m'}\langle\Omega_{1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{-1m'}\rangle \\ (p=\lambda,-\lambda-1).\end{aligned} \tag{3.26}$$

Pozostaje nam wykonać całkowania po zmiennych kątowych i radialnych w oparciu o formuły (C.11) oraz (D.5). W efekcie okazuje się, że jedynym nieznikającym momentem magnetycznym w stanie podstawowym izolowanego atomu wodoropodobnego jest moment dipolowy:

$$\mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(0)} = \mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(0)}\delta_{\lambda 1} \qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \tag{3.27}$$

ze składowymi

$$\mathcal{M}_{1,0}^{p(0)} = -\frac{\mu_{\mathrm{B}} a_0^{p-1}}{Z^{p-1}}\frac{\Gamma(2\gamma_1+p+1)}{3(p+1)2^{p-2}\Gamma(2\gamma_1+1)}\left(|a_{1/2}|^2 - |a_{-1/2}|^2\right) \qquad (p=1,-2), \tag{3.28a}$$

$$\mathcal{M}_{1,\pm1}^{p(0)} = \pm\frac{\mu_{\mathrm{B}} a_0^{p-1}}{Z^{p-1}}\frac{\sqrt{2}\Gamma(2\gamma_1+p+1)}{3(p+1)2^{p-2}\Gamma(2\gamma_1+1)} a_{\pm1/2}^* a_{\mp1/2} \qquad (p=1,-2), \tag{3.28b}$$

gdzie

$$\mu_{\mathrm{B}} = \frac{e\hbar}{2m_{\mathrm{e}}} \tag{3.29}$$

jest magnetonem Bohra. Jeśli wprowadzimy wektor jednostkowy $\boldsymbol{\nu}$ zdefiniowany jako

$$\boldsymbol{\nu} = \begin{pmatrix} a_{1/2}^* & a_{-1/2}^* \end{pmatrix}\boldsymbol{\sigma}\begin{pmatrix} a_{1/2} \\ a_{-1/2} \end{pmatrix}, \tag{3.30}$$

o składowych cyklicznych

$$\nu_0 = |a_{1/2}|^2 - |a_{-1/2}|^2, \qquad \nu_{\pm1} = \mp\sqrt{2}\, a_{\pm1/2}^* a_{\mp1/2}, \tag{3.31}$$

to wówczas dipolowy moment magnetyczny możemy zapisać zwarcie w postaci

$$\mathbf{M}_1^{p(0)} = -\frac{\mu_\mathrm{B} a_0^{p-1}}{Z^{p-1}} \frac{\Gamma(2\gamma_1 + p + 1)}{3(p+1)2^{p-2}\Gamma(2\gamma_1 + 1)} \boldsymbol{\nu} \qquad (p = 1, -2). \tag{3.32}$$

Dla poszczególnych wartości parametru p uzyskujemy jawne formuły na dipolowy moment magnetyczny pól dalekich:

$$\mathbf{M}_1^{1(0)} = -\frac{2\gamma_1 + 1}{3} \mu_\mathrm{B} \boldsymbol{\nu} \tag{3.33}$$

i pól bliskich:

$$\mathbf{M}_1^{-2(0)} = \frac{8}{3\gamma_1(2\gamma_1 - 1)} \frac{\mu_\mathrm{B} Z^3}{a_0^3} \boldsymbol{\nu} \qquad \left(Z < \alpha^{-1} \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \tag{3.34}$$

przy czym ograniczenie na liczbę atomową Z wynika z warunku zbieżności całki radialnej w równaniu (3.26). Stosując parametryzację

$$a_{1/2} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\chi+\phi)/2} \cos(\vartheta/2), \qquad a_{-1/2} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\chi-\phi)/2} \sin(\vartheta/2) \qquad (0 \leqslant \chi, \phi < 2\pi,\ 0 \leqslant \vartheta \leqslant \pi), \tag{3.35}$$

można pokazać, że

$$\nu_0 = \cos\vartheta, \qquad \nu_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\phi} \sin\vartheta, \tag{3.36}$$

gdzie ϑ oraz ϕ mogą być utożsamione odpowiednio z kątami biegunowym i azymutalnym wektora $\boldsymbol{\nu}$ w sferycznym układzie współrzędnych.

Ostatnimi momentami multipolowymi, które pozostały nam do wyznaczenia, będą uogólnione momenty toroidalne dane wyrażeniem (2.16). W rozważanym przypadku otrzymamy

$$\mathcal{T}_{\lambda\mu}^{p(0)} = \frac{1}{p+1} \sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, r^p Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r) \boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{j}^{(0)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p = \lambda, -\lambda - 1), \tag{3.37}$$

przy czym $\boldsymbol{j}^{(0)}(\boldsymbol{r})$ dane jest wzorem (3.23). Idąc dalej, uzyskujemy

$$\mathcal{T}_{\lambda\mu}^{p(0)} = -\frac{ec}{p+1} \sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, r^{p+1} \Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r}) Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r) \boldsymbol{n}_r \cdot \boldsymbol{\alpha} \Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p = \lambda, -\lambda - 1). \tag{3.38}$$

Wykorzystując równania (2.13), (3.5) oraz (3.9), otrzymamy

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{\lambda\mu}^{p(0)} &= -\frac{\mathrm{i}ec}{p+1} \sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}} \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^{p+1} P^{(0)}(r) Q^{(0)}(r) \sum_{m=-1/2}^{1/2} \sum_{m'=-1/2}^{1/2} a_m^* a_{m'} \\ &\quad \times \left[\langle \Omega_{-1m} | Y_{\lambda\mu} \boldsymbol{n}_r \cdot \boldsymbol{\sigma} \Omega_{1m'} \rangle - \langle \Omega_{1m} | Y_{\lambda\mu} \boldsymbol{n}_r \cdot \boldsymbol{\sigma} \Omega_{-1m'} \rangle \right] \qquad (p = \lambda, -\lambda - 1), \end{aligned} \tag{3.39}$$

a następnie, stosując tożsamość (B.7), dochodzimy do

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{\lambda\mu}^{p(0)} &= \frac{\mathrm{i}ec}{p+1} \sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}} \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^{p+1} P^{(0)}(r) Q^{(0)}(r) \sum_{m=-1/2}^{1/2} \sum_{m'=-1/2}^{1/2} a_m^* a_{m'} \\ &\quad \times \left[\langle \Omega_{-1m} | Y_{\lambda\mu} \Omega_{-1m'} \rangle - \langle \Omega_{1m} | Y_{\lambda\mu} \Omega_{1m'} \rangle \right] \qquad (p = \lambda, -\lambda - 1). \end{aligned} \tag{3.40}$$

Z własności (C.2) wynika natychmiast, że dla każdej pary λ, μ dostajemy

$$\mathcal{T}_{\lambda\mu}^{p(0)} = 0 \qquad (p = \lambda, -\lambda - 1), \tag{3.41}$$

czyli atom wodoropodobny w stanie podstawowym nie posiada trwałych momentów toroidalnych (zarówno pól bliskich, jak i pól dalekich).

Część II

Atom w multipolowym polu elektrycznym

4 Wprowadzenie

4.1 Pierwszy rząd rachunku zaburzeń

Przejdziemy teraz do analizy sytuacji, gdy jednoelektronowy atom Diraca znajdzie się w słabym statycznym multipolowym polu elektrycznym o potencjale skalarnym

$$\varphi_L^{(1)}(\boldsymbol{r}) = -\sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}}\, r^L \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}_{LM}^{(1)*} Y_{LM}(\boldsymbol{n}_r) \qquad (L \geqslant 1). \tag{4.1}$$

Współczynniki $\mathcal{C}_{LM}^{(1)}$ określają wielkość i rozkład kątowy elektrycznego pola zaburzającego, przy czym muszą one spełniać relację

$$\mathcal{C}_{LM}^{(1)*} = (-)^M \mathcal{C}_{L,-M}^{(1)}. \tag{4.2}$$

Powyższy warunek zapewnia, że potencjał $\varphi_L^{(1)}(\boldsymbol{r})$ jest rzeczywisty. Do opisanego powyżej zagadnienia możemy zastosować niezależny od czasu rachunek zaburzeń. Jest to możliwe, ponieważ założyliśmy, że pole jest słabe, więc prawdopodobieństwo, że zjonizuje ono atom, można zaniedbać. Prowadzi nas to do równania

$$\left[-ic\hbar\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\nabla} + \beta m_{\mathrm{e}}c^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} + V_L^{(1)}(\boldsymbol{r}) - E \right] \Psi(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{4.3a}$$

z warunkami brzegowymi

$$r\Psi(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to 0} 0, \qquad r\Psi(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to\infty} 0 \tag{4.3b}$$

i z małym zaburzeniem

$$V_L^{(1)}(\boldsymbol{r}) = e\sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}}\, r^L \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}_{LM}^{(1)*} Y_{LM}(\boldsymbol{n}_r) \qquad (L \geqslant 1) \tag{4.4}$$

wynikającym z oddziaływania pomiędzy elektronem a polem zaburzającym (4.1). W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń mamy następujące przybliżenia dla energii i funkcji falowej:

$$E \simeq E^{(0)} + E^{(1)} \tag{4.5}$$

oraz

$$\Psi(\boldsymbol{r}) \simeq \Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}) + \Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}), \tag{4.6}$$

przy czym $E^{(0)}$ i $\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r})$ zostały zdefiniowane równaniami (3.2) i (3.5), natomiast $E^{(1)}$ i $\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r})$ są odpowiednio pierwszą poprawką do energii i funkcji falowej wynikającymi z zaburzenia (4.4). Tym samym w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń równanie (4.3a) przyjmie postać

$$\left[-ic\hbar\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\nabla} + \beta m_{\mathrm{e}}c^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} - E^{(0)} \right] \Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) = -\left[V_L^{(1)}(\boldsymbol{r}) - E^{(1)} \right] \Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}), \tag{4.7a}$$

z warunkami brzegowymi

$$r\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to 0} 0, \qquad r\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to\infty} 0. \tag{4.7b}$$

Postępując w standardowy dla rachunku zaburzeń sposób, możemy założyć, że pierwsza poprawka do funkcji falowej jest ortogonalna do funkcji falowej stanu niezaburzonego, tj. że zachodzi relacja

$$\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; \Psi_m^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r}) \Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) = 0 \qquad \left(m = \pm\tfrac{1}{2} \right). \tag{4.8}$$

Powyższy wzór wykorzystamy teraz w rzutowaniu wyrażenia (4.7a) na niezaburzony stan bazowy $\Psi_m^{(0)}(\boldsymbol{r})$, co da nam następujący jednorodny układ równań:

$$\sum_{m'=-1/2}^{1/2} \left[V_{L,mm'}^{(1)} - E^{(1)}\delta_{mm'} \right] a_{m'} = 0 \qquad \left(m = \pm\tfrac{1}{2} \right), \tag{4.9}$$

przy czym

$$V^{(1)}_{L,mm'} = e\sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; \Psi^{(0)\dagger}_{m}(\boldsymbol{r}) r^L Y_{LM}(\boldsymbol{n}_r) \Psi^{(0)}_{m'}(\boldsymbol{r}). \tag{4.10}$$

Wówczas, biorąc pod uwagę funkcję falową (3.9), uzyskamy

$$\begin{aligned} V^{(1)}_{L,mm'} &= e\sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \\ &\quad \times \left\{ \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^L \left[P^{(0)}(r)\right]^2 \langle \Omega_{-1m} | Y_{LM} \Omega_{-1m'} \rangle + \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^L \left[Q^{(0)}(r)\right]^2 \langle \Omega_{1m} | Y_{LM} \Omega_{1m'} \rangle \right\}. \end{aligned} \tag{4.11}$$

Następnie, z tożsamości (C.2) otrzymujemy

$$V^{(1)}_{L,mm'} = e\sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^L \left\{ \left[P^{(0)}(r)\right]^2 + \left[Q^{(0)}(r)\right]^2 \right\} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \langle \Omega_{-1m} | Y_{LM} \Omega_{-1m'} \rangle. \tag{4.12}$$

Całkowanie po zmiennych kątowych w równaniu (4.12) możemy wykonać z użyciem formuły (C.10). Na samym początku tego rozdziału wykluczyliśmy przypadek z $L = 0$, więc dla każdego $L \geqslant 1$ uzyskujemy

$$V^{(1)}_{L,mm'} = 0 \tag{4.13}$$

co, biorąc pod uwagę układ równań (4.9), prowadzi do

$$E^{(1)} = 0, \tag{4.14}$$

czyli dla dowolnego rzędu pola zaburzającego (4.1) pierwsza poprawka do energii jest równa zeru. Tym samym, współczynniki a_m mogą być dobrane w dowolny sposób spełniający warunek (3.7).

Przy pomocy metody funkcji Greena możemy teraz wyznaczyć poprawkę do funkcji falowej:

$$\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) = -e\sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\; \bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') r'^L Y_{LM}(\boldsymbol{n}'_r) \Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}'), \tag{4.15}$$

gdzie $\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ jest uogólnioną (lub zredukowaną) funkcją Greena–Diraca–Coulomba [53, rozdział 6] stowarzyszoną ze stanem podstawowym rozważanego atomu i daną rozwinięciem multipolowym

$$\begin{aligned} \bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') &= \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} \sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2} \frac{1}{rr'} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} \bar{g}^{(0)}_{(++)\kappa}(r,r') \Omega_{\kappa m_\kappa}(\boldsymbol{n}_r) \Omega^\dagger_{\kappa m_\kappa}(\boldsymbol{n}'_r) & -\mathrm{i}\bar{g}^{(0)}_{(+-)\kappa}(r,r') \Omega_{\kappa m_\kappa}(\boldsymbol{n}_r) \Omega^\dagger_{-\kappa m_\kappa}(\boldsymbol{n}'_r) \\ \mathrm{i}\bar{g}^{(0)}_{(-+)\kappa}(r,r') \Omega_{-\kappa m_\kappa}(\boldsymbol{n}_r) \Omega^\dagger_{\kappa m_\kappa}(\boldsymbol{n}'_r) & \bar{g}^{(0)}_{(--)\kappa}(r,r') \Omega_{-\kappa m_\kappa}(\boldsymbol{n}_r) \Omega^\dagger_{-\kappa m_\kappa}(\boldsymbol{n}'_r) \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{4.16}$$

4.2 Drugi rząd rachunku zaburzeń

Pójdźmy teraz o krok dalej i rozważmy drugi rząd rachunku zaburzeń. Wówczas wyrażenie na energię można zapisać w postaci

$$E \simeq E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)}, \tag{4.17}$$

z $E^{(0)}$ i $E^{(1)}$ danymi odpowiednio wyrażeniami (3.2) oraz (4.14) i $E^{(2)}$ oznaczającym drugą poprawkę do energii. Natomiast funkcja falowa przyjmie formę

$$\Psi(\boldsymbol{r}) \simeq \Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}) + \Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) + \Psi^{(2)}(\boldsymbol{r}), \tag{4.18}$$

gdzie funkcja niezaburzona i pierwsza poprawka do funkcji falowej dane są odpowiednio poprzez wzory (3.5) i (4.15), a $\Psi^{(2)}(\boldsymbol{r})$ jest drugą poprawką do funkcji falowej. Postępując w typowy dla rachunku zaburzeń sposób, z formuł (4.3a), (4.7a), (4.17) i (4.18) możemy wyznaczyć drugie poprawki $\Psi^{(2)}(\boldsymbol{r})$ i $E^{(2)}$. W tym celu należy rozwiązać równanie

$$\left[-\mathrm{i}c\hbar\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\nabla}+\beta m_{\mathrm{e}}c^2-\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}-E^{(0)}\right]\Psi^{(2)}(\boldsymbol{r})=-\left[V_L^{(1)}(\boldsymbol{r})-E^{(1)}\right]\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r})+E^{(2)}\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}) \tag{4.19a}$$

z warunkami brzegowymi

$$r\Psi^{(2)}(\boldsymbol{r})\xrightarrow{r\to 0}0,\qquad r\Psi^{(2)}(\boldsymbol{r})\xrightarrow{r\to\infty}0, \tag{4.19b}$$

przy czym zakładamy, że spełniona jest relacja ortogonalności

$$\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\;\Psi_m^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\Psi^{(2)}(\boldsymbol{r})=0\qquad\left(m=\pm\tfrac{1}{2}\right). \tag{4.20}$$

Rzutując wyrażenie (4.19a) na $\Psi^{(0)}_{\pm 1/2}(\boldsymbol{r})$ i wykorzystując wzory (3.5), (3.6), (4.8) i (4.20), otrzymamy jednorodny układ równań

$$\sum_{m'=-1/2}^{1/2}\left[V^{(1,1)}_{L,mm'}-E^{(2)}\delta_{mm'}\right]a_{m'}=0\qquad\left(m=\pm\tfrac{1}{2}\right), \tag{4.21}$$

gdzie

$$V^{(1,1)}_{L,mm'}=-\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\;\Psi_m^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})V_L^{(1)}(\boldsymbol{r})\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V_L^{(1)}(\boldsymbol{r}')\Psi_{m'}^{(0)}(\boldsymbol{r}'). \tag{4.22}$$

By przekształcić prawą stronę równania (4.22), wykorzystamy funkcję falową (3.9), zaburzenie (4.4) i funkcję Greena (4.16). Otrzymamy

$$\begin{aligned}
V^{(1,1)}_{L,mm'} \;=\; & -(4\pi\epsilon_0)\frac{4\pi}{2L+1}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}\sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2}\sum_{M=-L}^{L}\sum_{M'=-L}^{L}\mathcal{C}^{(1)*}_{LM}\mathcal{C}^{(1)*}_{LM'}\\
&\times\Bigg[\langle\Omega_{-1m}|Y_{LM}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|Y_{LM'}\Omega_{-1m'}\rangle\\
&\quad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\,P^{(0)}(r)r^L\bar{g}^{(0)}_{(++)\kappa}(r,r')r'^L P^{(0)}(r')\\
&\quad+\langle\Omega_{-1m}|Y_{LM}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|Y_{LM'}\Omega_{1m}\rangle\\
&\quad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\,P^{(0)}(r)r^L\bar{g}^{(0)}_{(+-)\kappa}(r,r')r'^L Q^{(0)}(r')\\
&\quad+\langle\Omega_{1m}|Y_{LM}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|Y_{LM'}\Omega_{-1m'}\rangle\\
&\quad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\,Q^{(0)}(r)r^L\bar{g}^{(0)}_{(-+)\kappa}(r,r')r'^L P^{(0)}(r')\\
&\quad+\langle\Omega_{1m}|Y_{LM}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|Y_{LM'}\Omega_{1m'}\rangle\\
&\quad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\,Q^{(0)}(r)r^L\bar{g}^{(0)}_{(--)\kappa}(r,r')r'^L Q^{(0)}(r')\Bigg].
\end{aligned} \tag{4.23}$$

Idąc dalej, użyjemy własności (C.2). Tym samym

$$
\begin{aligned}
V_{L,mm'}^{(1,1)} &= -(4\pi\epsilon_0)\frac{4\pi}{2L+1}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}\sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2}\sum_{M=-L}^{L}\sum_{M'=-L}^{L}\mathcal{C}_{LM}^{(1)*}\mathcal{C}_{LM'}^{(1)*} \\
&\times\langle\Omega_{-1m}|Y_{LM}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|Y_{LM'}\Omega_{-1m'}\rangle \\
&\times\Bigg[\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\,P^{(0)}(r)r^L\bar{g}_{(++)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^L P^{(0)}(r') \\
&+\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\,P^{(0)}(r)r^L\bar{g}_{(+-)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^L Q^{(0)}(r') \\
&+\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\,Q^{(0)}(r)r^L\bar{g}_{(-+)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^L P^{(0)}(r') \\
&+\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\,Q^{(0)}(r)r^L\bar{g}_{(--)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^L Q^{(0)}(r')\Bigg],
\end{aligned}
\tag{4.24}
$$

co po przekształceniu do bardziej zwartej postaci daje nam

$$
\begin{aligned}
V_{L,mm'}^{(1,1)} &= -(4\pi\epsilon_0)\frac{4\pi}{2L+1}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}\sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2}\sum_{M=-L}^{L}\sum_{M'=-L}^{L}\mathcal{C}_{LM}^{(1)*}\mathcal{C}_{LM'}^{(1)*} \\
&\times\langle\Omega_{-1m}|Y_{LM}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|Y_{LM'}\Omega_{-1m'}\rangle \\
&\times\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\begin{pmatrix} P^{(0)}(r) & Q^{(0)}(r)\end{pmatrix} r^L\bar{\mathsf{G}}_\kappa^{(0)}(r,r')r'^L\begin{pmatrix} P^{(0)}(r') \\ Q^{(0)}(r')\end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{4.25}
$$

z radialną funkcją Greena–Diraca–Coulomba

$$
\bar{\mathsf{G}}_\kappa^{(0)}(r,r') = \begin{pmatrix} \bar{g}_{(++)\kappa}^{(0)}(r,r') & \bar{g}_{(+-)\kappa}^{(0)}(r,r') \\ \bar{g}_{(-+)\kappa}^{(0)}(r,r') & \bar{g}_{(--)\kappa}^{(0)}(r,r')\end{pmatrix}.
\tag{4.26}
$$

Dla wygody, w dalszej części rozprawy będziemy stosować następujące oznaczenie:

$$
R_\kappa^{(\lambda_1,\lambda_2)}\binom{F_a,F_b}{F_c,F_d} = \int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\begin{pmatrix} F_a(r) & F_b(r)\end{pmatrix} r^{\lambda_1}\bar{\mathsf{G}}_\kappa^{(0)}(r,r')r'^{\lambda_2}\begin{pmatrix} F_c(r') \\ F_d(r')\end{pmatrix}.
\tag{4.27}
$$

Tym samym wyrażenie (4.25) można przepisać w formie

$$
\begin{aligned}
V_{L,mm'}^{(1,1)} &= -(4\pi\epsilon_0)\frac{4\pi}{2L+1}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty} R_\kappa^{(L,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}}\sum_{M=-L}^{L}\sum_{M'=-L}^{L}\mathcal{C}_{LM}^{(1)*}\mathcal{C}_{LM'}^{(1)*} \\
&\times\sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2}\langle\Omega_{-1m}|Y_{LM}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|Y_{LM'}\Omega_{-1m'}\rangle.
\end{aligned}
\tag{4.28}
$$

Całkowania po zmiennych kątowych w równaniu (4.28) wykonujemy w oparciu o wzór (C.12). Pamiętając o relacji (4.2), otrzymamy

$$
\begin{aligned}
V^{(1,1)}_{L,mm'} &= -(4\pi\epsilon_0) \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} \frac{\mathrm{sgn}(\kappa)}{(2L+1)^2} (\delta_{\kappa L} + \delta_{\kappa,-L-1}) R^{(L,L)}_{\kappa} \begin{pmatrix} P^{(0)},Q^{(0)} \\ P^{(0)},Q^{(0)} \end{pmatrix} \\
&\quad \times \Bigg[\delta_{m,1/2}\delta_{m',1/2} \sum_{M=-L}^{L} (\kappa + M)\, \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \mathcal{C}^{(1)}_{LM} \\
&\quad + \delta_{m,1/2}\delta_{m',-1/2} \sum_{M=-L}^{L} \sqrt{(L+M)(L-M+1)}\, \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \mathcal{C}^{(1)}_{L,M-1} \\
&\quad + \delta_{m,-1/2}\delta_{m',1/2} \sum_{M=-L}^{L} \sqrt{(L-M)(L+M+1)}\, \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \mathcal{C}^{(1)}_{L,M+1} \\
&\quad + \delta_{m,-1/2}\delta_{m',-1/2} \sum_{M=-L}^{L} (\kappa - M)\, \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \mathcal{C}^{(1)}_{LM} \Bigg].
\end{aligned}
\tag{4.29}
$$

Cztery sumy po M mogą zostać uproszczone, jeśli skorzystamy z symetrii elementów sumowanych. Należy tu zastosować relacje

$$
\sum_{M=-L}^{L} (\kappa \pm M)\, \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \mathcal{C}^{(1)}_{LM} = \kappa \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \mathcal{C}^{(1)}_{LM} \tag{4.30}
$$

oraz

$$
\sum_{M=-L}^{L} \sqrt{(L \pm M)(L \mp M + 1)}\, \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \mathcal{C}^{(1)}_{L,M\mp 1} = 0. \tag{4.31}
$$

Stąd można pokazać, że

$$
V^{(1,1)}_{L,mm'} = -\delta_{mm'} (4\pi\epsilon_0) \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} \frac{|\kappa|}{(2L+1)^2} (\delta_{\kappa L} + \delta_{\kappa,-L-1}) R^{(L,L)}_{\kappa} \begin{pmatrix} P^{(0)},Q^{(0)} \\ P^{(0)},Q^{(0)} \end{pmatrix} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \mathcal{C}^{(1)}_{LM}, \tag{4.32}
$$

w rezultacie czego, biorąc pod uwagę układ równań (4.21), otrzymujemy drugą poprawkę do energii

$$
E^{(2)} = -(4\pi\epsilon_0) \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} \frac{|\kappa|}{(2L+1)^2} (\delta_{\kappa L} + \delta_{\kappa,-L-1}) R^{(L,L)}_{\kappa} \begin{pmatrix} P^{(0)},Q^{(0)} \\ P^{(0)},Q^{(0)} \end{pmatrix} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \mathcal{C}^{(1)}_{LM}. \tag{4.33}
$$

Wiedząc, że

$$
\mathbf{C}^{(1)}_{L} \cdot \mathbf{C}^{(1)}_{L} = \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \mathcal{C}^{(1)}_{LM}, \tag{4.34}
$$

przy czym $\mathbf{C}^{(1)}_{L}$ jest sferycznym tensorem rzędu L o składowych $\mathcal{C}^{(1)}_{LM}$, wyrażenie (4.33) możemy przepisać w formie

$$
E^{(2)} = -\frac{1}{2} (4\pi\epsilon_0) \alpha_L \mathbf{C}^{(1)}_{L} \cdot \mathbf{C}^{(1)}_{L}, \tag{4.35}
$$

gdzie α_L jest elektryczną polaryzowalnością multipolową[4] daną wzorem

$$
\alpha_L = \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} \frac{2|\kappa|}{(2L+1)^2} (\delta_{\kappa L} + \delta_{\kappa,-L-1}) R^{(L,L)}_{\kappa} \begin{pmatrix} P^{(0)},Q^{(0)} \\ P^{(0)},Q^{(0)} \end{pmatrix}. \tag{4.36}
$$

Z równania (4.35) wynika, że druga poprawka do energii stanu podstawowego nie znosi degeneracji. Formuła ta jest uogólnieniem dobrze znanego kwadratowego efektu Starka dla pola dipolowego ($L = 1$) [124].

[4] Kwestie dotyczące elektrycznej polaryzowalności multipolowej α_L zostaną szerzej omówione w rozdziale 5.

5 Indukowane multipolowe momenty elektryczne i związane z nimi polaryzowalności

5.1 Uogólnione elektryczne momenty multipolowe

W podrozdziale 3.2 pokazaliśmy, że jedynym multipolowym momentem elektrycznym, jaki posiada izolowany atom wodoropodobny, jest moment monopolowy. Przejdziemy teraz do wyznaczenia uogólnionych multipolowych momentów elektrycznych indukujących się w rozważanym atomie na skutek zaburzenia (4.4). Wykorzystamy w tym celu formułę (2.5), uzyskując

$$\mathcal{Q}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, r^p\, Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p=\lambda, -\lambda-1), \tag{5.1}$$

gdzie indukowana gęstość ładunku elektrycznego dana jest wyrażeniem

$$\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}) = -e\left[\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) + \Psi^{(1)\dagger}(\boldsymbol{r})\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r})\right] \tag{5.2}$$

i tym samym

$$\begin{aligned}\mathcal{Q}_{\lambda\mu}^{p(1)} \;&=\; -e\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, r^p Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\left[\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) + \Psi^{(1)\dagger}(\boldsymbol{r})\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r})\right] \\ &\qquad (p=\lambda, -\lambda-1).\end{aligned} \tag{5.3}$$

Biorąc pod uwagę znaną tożsamość

$$Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r) = (-)^{\mu} Y_{\lambda,-\mu}^{*}(\boldsymbol{n}_r), \tag{5.4}$$

równanie (5.3) możemy sprowadzić do postaci

$$\mathcal{Q}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \widetilde{\mathcal{Q}}_{\lambda\mu}^{p(1)} + (-)^{\mu}\widetilde{\mathcal{Q}}_{\lambda,-\mu}^{p(1)*} \qquad (p=\lambda, -\lambda-1), \tag{5.5}$$

gdzie

$$\widetilde{\mathcal{Q}}_{\lambda\mu}^{p(1)} = -e\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, r^p Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p=\lambda, -\lambda-1). \tag{5.6}$$

Stosując wyrażenie na pierwszą poprawkę do funkcji falowej (4.15), uzyskamy

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{Q}}_{\lambda\mu}^{p(1)} \;&=\; e^2\frac{4\pi}{\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}_{LM}^{(1)*} \\ &\quad\times \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\, \Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r}) r^p Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') r'^L Y_{LM}(\boldsymbol{n}'_r)\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}') \\ &\qquad (p=\lambda, -\lambda-1).\end{aligned} \tag{5.7}$$

Pamiętając o równaniach na funkcję falową (3.5) i (3.9) oraz funkcji Greena (4.16), dochodzimy do

$$\begin{aligned}
\widetilde{\mathcal{Q}}^{p(1)}_{\lambda\mu} &= (4\pi\epsilon_0)\frac{4\pi}{\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}} \\
&\quad\times \sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq0)}}^{\infty}\sum_{M=-L}^{L}\sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2}\sum_{m=-1/2}^{1/2}\sum_{m'=-1/2}^{1/2} a^*_m a_{m'}\mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \\
&\quad\times\Bigg[\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle \\
&\qquad\times\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\,P^{(0)}(r)r^p\bar{g}^{(0)}_{(++)\kappa}(r,r')r'^L P^{(0)}(r') \\
&\quad+\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|Y_{LM}\Omega_{1m}\rangle \\
&\qquad\times\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\,P^{(0)}(r)r^p\bar{g}^{(0)}_{(+-)\kappa}(r,r')r'^L Q^{(0)}(r') \\
&\quad+\langle\Omega_{1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle \\
&\qquad\times\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\,Q^{(0)}(r)r^p\bar{g}^{(0)}_{(-+)\kappa}(r,r')r'^L P^{(0)}(r') \\
&\quad+\langle\Omega_{1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|Y_{LM}\Omega_{1m'}\rangle \\
&\qquad\times\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\,Q^{(0)}(r)r^p\bar{g}^{(0)}_{(--)\kappa}(r,r')r'^L Q^{(0)}(r')\Bigg] \qquad (p=\lambda,-\lambda-1). \qquad (5.8)
\end{aligned}$$

Korzystając z tożsamości (C.2), otrzymujemy

$$\begin{aligned}
\widetilde{\mathcal{Q}}^{p(1)}_{\lambda\mu} &= (4\pi\epsilon_0)\frac{4\pi}{\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq0)}}^{\infty} R^{(p,L)}_\kappa\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} \\
&\quad\times\sum_{M=-L}^{L}\sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2}\sum_{m=-1/2}^{1/2}\sum_{m'=-1/2}^{1/2} a^*_m a_{m'}\mathcal{C}^{(1)*}_{LM}\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle \\
&\qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \qquad (5.9)
\end{aligned}$$

przy czym $R^{(p,L)}_\kappa\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}}$ zostało zdefiniowane równaniem (4.27). Wykonując całkowanie po zmiennych kątowych w oparciu o formułę (C.12), uzyskamy

$$\begin{aligned}
\widetilde{\mathcal{Q}}^{p(1)}_{\lambda\mu} &= \delta_{\lambda L}(4\pi\epsilon_0)\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq0)}}^{\infty}(\delta_{\kappa L}+\delta_{\kappa,-L-1})\frac{\mathrm{sgn}(\kappa)}{(2L+1)^2}R^{(p,L)}_\kappa\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} \\
&\quad\times\Big\{\Big[\kappa+\mu\Big(|a_{1/2}|^2-|a_{-1/2}|^2\Big)\Big]\mathcal{C}^{(1)}_{L\mu}+\sqrt{(L-\mu)(L+\mu+1)}\,a_{1/2}a^*_{-1/2}\mathcal{C}^{(1)}_{L,\mu+1} \\
&\quad+\sqrt{(L+\mu)(L-\mu+1)}\,a^*_{1/2}a_{-1/2}\mathcal{C}^{(1)}_{L,\mu-1}\Big\}. \qquad (5.10)
\end{aligned}$$

Brak sprzężeń zespolonych przy składowych tensora $\mathbf{C}^{(1)}_L$ w równaniu (5.10) wynika z wykorzystania relacji (4.2). Pamiętając o tożsamości (5.5), dostajemy

$$\mathcal{Q}^{p(1)}_{\lambda\mu} = \mathcal{Q}^{p(1)}_{\lambda\mu}\delta_{\lambda L} \qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \qquad (5.11)$$

gdzie

$$\mathcal{Q}^{p(1)}_{L\mu} = (4\pi\epsilon_0)\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq0)}}^{\infty}(\delta_{\kappa L}+\delta_{\kappa,-L-1})\frac{2|\kappa|}{(2L+1)^2}R^{(p,L)}_\kappa\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}}\mathcal{C}^{(1)}_{L\mu} \qquad (p=L,-L-1). \qquad (5.12)$$

Widzimy tu, że jedynym elektrycznym momentem multipolowym, który wyindukuje się w atomie na skutek zaburzenia (4.4), będzie ten, którego rząd multipola pokrywa się z multipolowością pola zaburzającego.

W kolejnym kroku pozostaje nam wyznaczyć $R_{\kappa}^{(p,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}}$, zdefiniowane wzorem (4.27). Można to zrobić, stosując rozwinięcie sturmowskie radialnej funkcji Greena–Diraca–Coulomba [53]:

$$\bar{\mathsf{G}}_{\kappa}^{(0)}(r,r') = \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\mu_{n_r\kappa}^{(0)} - 1} \begin{pmatrix} S_{n_r\kappa}^{(0)}(r) \\ T_{n_r\kappa}^{(0)}(r) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_{n_r\kappa}^{(0)} S_{n_r\kappa}^{(0)}(r') & T_{n_r\kappa}^{(0)}(r') \end{pmatrix} \qquad (\kappa \neq -1), \tag{5.13}$$

gdzie

$$\begin{aligned} S_{n_r\kappa}^{(0)}(r) &= \sqrt{\frac{(1+\gamma_1)(|n_r|+2\gamma_\kappa)|n_r|!}{2ZN_{n_r\kappa}(N_{n_r\kappa}-\kappa)\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)}} \\ &\quad \times \left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^{\gamma_\kappa} \mathrm{e}^{-Zr/a_0} \left[L_{|n_r|-1}^{(2\gamma_\kappa)}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right) + \frac{\kappa - N_{n_r\kappa}}{|n_r|+2\gamma_\kappa} L_{|n_r|}^{(2\gamma_\kappa)}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right)\right] \end{aligned} \tag{5.14a}$$

oraz

$$\begin{aligned} T_{n_r\kappa}^{(0)}(r) &= \sqrt{\frac{(1-\gamma_1)(|n_r|+2\gamma_\kappa)|n_r|!}{2ZN_{n_r\kappa}(N_{n_r\kappa}-\kappa)\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)}} \\ &\quad \times \left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^{\gamma_\kappa} \mathrm{e}^{-Zr/a_0} \left[L_{|n_r|-1}^{(2\gamma_\kappa)}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right) - \frac{\kappa - N_{n_r\kappa}}{|n_r|+2\gamma_\kappa} L_{|n_r|}^{(2\gamma_\kappa)}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right)\right] \end{aligned} \tag{5.14b}$$

są radialnymi funkcjami Sturma–Diraca–Coulomba przy energii stanu podstawowego atomu (3.2) [$L_n^{(\alpha)}(\rho)$ oznaczają uogólnione wielomiany Laguerre'a [125, 126], przy czym $L_{-1}^{(\alpha)}(\rho) \equiv 0$]. Ponadto

$$\mu_{n_r\kappa}^{(0)} = \frac{|n_r| + \gamma_\kappa + N_{n_r\kappa}}{\gamma_1 + 1} \tag{5.15}$$

jest sturmowską wartością własną, a $N_{n_r\kappa}$, pojawiające się w wyrażeniach (5.14) i (5.15), jest zdefiniowane jako

$$N_{n_r\kappa} = \pm\sqrt{(|n_r|+\gamma_\kappa)^2 + (\alpha Z)^2} = \pm\sqrt{|n_r|^2 + 2|n_r|\gamma_\kappa + \kappa^2}, \tag{5.16}$$

gdzie znak plus wybieramy dla $n_r > 0$, a znak minus dla $n_r < 0$; dla $n_r = 0$ wybieramy znak plus, gdy $\kappa < 0$, a znak minus, jeśli $\kappa > 0$; tym samym $N_{0\kappa} = -\kappa$. Z równań (4.27) i (5.13) uzyskujemy

$$\begin{aligned} R_{\kappa}^{(p,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} &= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\mu_{n_r\kappa}^{(0)} - 1} \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p \left[P^{(0)}(r) S_{n_r\kappa}^{(0)}(r) + Q^{(0)}(r) T_{n_r\kappa}^{(0)}(r)\right] \\ &\quad \times \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r'^L \left[\mu_{n_r\kappa}^{(0)} P^{(0)}(r') S_{n_r\kappa}^{(0)}(r') + Q^{(0)}(r') T_{n_r\kappa}^{(0)}(r')\right]. \end{aligned} \tag{5.17}$$

Należy tu nadmienić, że główną korzyścią zastosowania rozwinięcia sturmowskiego (5.13) jest to, że w wyrażeniu (5.17) całkowanie po zmiennych r oraz r' zostało rozseparowane. Obliczenie całek radialnych występujących w $R_{\kappa}^{(p,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}}$ zostało szczegółowo pokazane w dodatku D. Z formuły (D.18) otrzymamy

$$\begin{aligned} R_{\kappa}^{(p,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} &= \frac{a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+2}} \frac{\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+2}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-L)} \\ &\quad \times \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{(N_{n_r\kappa}+\kappa)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\ &\quad \times \left(\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa} - \gamma_1\right) \\ &\quad \times \left[\left(\gamma_1 \frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa} - 1\right)\right. \\ &\quad \left. + \frac{N_{n_r\kappa}+1}{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1}\left(\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa} - \gamma_1\right)\right]. \end{aligned} \tag{5.18}$$

Powyższe wyrażenie przekształcimy, wykorzystując relację

$$N_{n_r\kappa}^2 - \kappa^2 = |n_r|(|n_r| + 2\gamma_\kappa), \tag{5.19}$$

która wynika bezpośrednio z równania (5.16). Ponadto, przy zamianie sumowania z $\sum_{n_r=-\infty}^{\infty}(...)$ na sumowanie $\sum_{n_r=0}^{\infty}(...)$ skorzystamy ponownie z (5.16), zauważając, że przy takiej transformacji elementy zawierające nieparzyste potęgi $N_{n_r\kappa}$ wzajemnie się zredukują. By zapewnić większą przejrzystość poszczególnych przekształceń, rozbijemy wyrażenie (5.18) na sumę ośmiu składników i każdy element będziemy przekształcać osobno. Mamy zatem

$$R_\kappa^{(p,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} = \frac{a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+2}} \frac{\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+2}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-L)} \sum_{k=1}^{8} \mathcal{S}_k, \tag{5.20}$$

gdzie

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_1 &= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{\gamma_1\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{N_{n_r\kappa}(N_{n_r\kappa}+\kappa)(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{(N_{n_r\kappa}-\kappa)\gamma_1\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{N_{n_r\kappa}|n_r|!\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa+1)} \\
&= \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)},
\end{aligned} \tag{5.21a}$$

$$\mathcal{S}_2 = -\sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} = 0, \tag{5.21b}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_3 &= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{(N_{n_r\kappa}+1)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{N_{n_r\kappa}(N_{n_r\kappa}+\kappa)(|n_r|-1)!(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{(N_{n_r\kappa}+1)(N_{n_r\kappa}-\kappa)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{N_{n_r\kappa}|n_r|!(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa+1)} \\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2(\kappa-1)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)},
\end{aligned} \tag{5.21c}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_4 &= -\sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{(N_{n_r\kappa}+1)\gamma_1\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{(n_r-1)!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa)} \\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p+1)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)} \\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)} \\
&\quad + \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2(p+1)\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)},
\end{aligned} \tag{5.21d}$$

$$\mathcal{S}_5 = -\sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{\gamma_1^2\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} = 0, \tag{5.21e}$$

$$
\begin{aligned}
\mathcal{S}_6 &= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{(N_{n_r\kappa}+1)\gamma_1\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&= \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{(n_r-1)!\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa)} \\
&= \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)},
\end{aligned} \tag{5.21f}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathcal{S}_7 &= -\sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{(N_{n_r\kappa}+1)\gamma_1\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{(n_r-1)!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa)} \\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L+1)}{n_r!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)} \\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)} \\
&\quad + \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2(L+1)\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)},
\end{aligned} \tag{5.21g}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathcal{S}_8 &= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{(N_{n_r\kappa}+1)(N_{n_r\kappa}+\kappa)\gamma_1^2\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&= \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2(\kappa+1)\gamma_1^2\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{(n_r-1)!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa)} \\
&= \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2(\kappa+1)\gamma_1^2\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)}.
\end{aligned} \tag{5.21h}
$$

Po skorzystaniu z dobrze znanej własności rekurencyjnej funkcji gamma Eulera

$$
\Gamma(z+1) = z\Gamma(z), \tag{5.22}
$$

równanie (5.20) przyjmie postać

$$
\begin{aligned}
R_\kappa^{(p,L)}\begin{pmatrix} P^{(0)}, Q^{(0)} \\ P^{(0)}, Q^{(0)} \end{pmatrix} &= \frac{a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+2}} \frac{\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+1}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-L)} \\
&\quad \times \Bigg\{ \gamma_1[\gamma_1(\kappa+1)+p+L+2] \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)} \\
&\quad - (\kappa-1)\sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)} \Bigg\}.
\end{aligned} \tag{5.23}
$$

Uwzględniając relacje

$$
\frac{1}{n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1} = \frac{\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1)}{\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1+1)} \tag{5.24}
$$

oraz

$$
\frac{1}{n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1+1} = \frac{\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1+1)}{\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1+2)}, \tag{5.25}
$$

w wyrażeniu (5.23) możemy dostrzec uogólnioną funkcję hipergeometryczną z jednostkowym argumentem ${}_3F_2(1)$ [127, 128]:

$$
\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(n+a_1)\Gamma(n+a_2)\Gamma(n+a_3)}{n!\Gamma(n+b_1)\Gamma(n+b_2)} = \frac{\Gamma(a_1)\Gamma(a_2)\Gamma(a_3)}{\Gamma(b_1)\Gamma(b_2)}\, {}_3F_2\left(\begin{matrix} a_1,\ a_2,\ a_3 \\ b_1,\ b_2 \end{matrix} ;1 \right)
$$
$$
[\mathrm{Re}(b_1+b_2-a_1-a_2-a_3)>0]. \tag{5.26}
$$

Stosując dodatkowo tożsamość

$$\gamma_\kappa^2 - \gamma_1^2 = \kappa^2 - 1, \tag{5.27}$$

otrzymujemy

$$\begin{aligned} R_\kappa^{(p,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} &= \frac{a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+2}} \frac{\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+1}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)} \\ &\times \left\{ \frac{\gamma_1[\gamma_1(\kappa+1)+p+L+2]}{\gamma_\kappa-\gamma_1+1} {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_\kappa-\gamma_1-p,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1 \\ \gamma_\kappa-\gamma_1+2,\ 2\gamma_\kappa+1 \end{matrix} ;1\right) \right. \\ &\left. - \frac{\gamma_\kappa+\gamma_1}{\kappa+1} {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_\kappa-\gamma_1-p,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1 \\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1,\ 2\gamma_\kappa+1 \end{matrix} ;1\right) \right\}. \end{aligned} \tag{5.28}$$

Wyrażenie to można jeszcze uprościć w oparciu o formułę [możliwą do wyprowadzenia z wyrażenia (5.26)]

$$\begin{aligned} {}_3F_2\left(\begin{matrix} a_1,\ a_2,\ a_3 \\ a_3+1,\ b \end{matrix} ;1\right) &= \frac{\Gamma(b)\Gamma(b-a_1-a_2+1)}{(b-a_3-1)\Gamma(b-a_1)\Gamma(b-a_2)} \\ &- \frac{(a_1-a_3-1)(a_2-a_3-1)}{(a_3+1)(b-a_3-1)} {}_3F_2\left(\begin{matrix} a_1,\ a_2,\ a_3+1 \\ a_3+2,\ b \end{matrix} ;1\right) \\ &[\mathrm{Re}(b-a_1-a_2) > -1]. \end{aligned} \tag{5.29}$$

Pozwoli to w równaniu (5.28) wyrazić jedną z dwóch funkcji ${}_3F_2(1)$ poprzez drugą. W ten sposób uzyskamy

$$\begin{aligned} R_\kappa^{(p,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} &= \frac{a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+2}} \frac{\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)}{2^{p+L+1}(\kappa+1)\Gamma(2\gamma_1+1)} \\ &\times \left\{ -1 + \frac{[\gamma_1(\kappa+1)+p+1][\gamma_1(\kappa+1)+L+1]}{(\gamma_\kappa-\gamma_1+1)} \right. \\ &\times \frac{\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)} \\ &\left. \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_\kappa-\gamma_1-p,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1 \\ \gamma_\kappa-\gamma_1+2,\ 2\gamma_\kappa+1 \end{matrix} ;1\right) \right\}. \end{aligned} \tag{5.30}$$

Stąd, w oparciu o wzór (5.12), otrzymujemy

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_{L\mu}^{p(1)} &= (4\pi\epsilon_0) \frac{a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+2}} \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} (\delta_{\kappa L} + \delta_{\kappa,-L-1}) \frac{|\kappa|\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)}{2^{p+L}(\kappa+1)(2L+1)^2\Gamma(2\gamma_1+1)} \\ &\times \left\{ -1 + \frac{[\gamma_1(\kappa+1)+p+1][\gamma_1(\kappa+1)+L+1]}{(\gamma_\kappa-\gamma_1+1)} \right. \\ &\times \frac{\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)} \\ &\left. \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_\kappa-\gamma_1-p,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1 \\ \gamma_\kappa-\gamma_1+2,\ 2\gamma_\kappa+1 \end{matrix} ;1\right) \right\} \mathcal{C}_{L\mu}^{(1)} \\ &(p = L, -L-1), \end{aligned} \tag{5.31}$$

gdzie elementy $\mathcal{Q}_{L\mu}^{p(1)}$ tworzą tensor $\mathbf{Q}_L^{p(1)}$. Uogólniona multipolowa polaryzowalność atomu w stanie podstawowym, $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}^{p}$, jest zdefiniowana jako czynnik proporcjonalności pomiędzy indukowanym uogólnionym elektrycznym momentem multipolowym $\mathbf{Q}_L^{p(1)}$ a tensorem $\mathbf{C}_L^{(1)}$, określającym wielkość pola zaburzającego (4.1). Związek ten jest następujący[5]:

$$\mathbf{Q}_L^{p(1)} = (4\pi\epsilon_0)\alpha^p_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}\mathbf{C}_L^{(1)} \qquad (p = L, -L-1), \tag{5.32}$$

gdzie

$$\begin{aligned}\alpha^p_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L} &= \frac{a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+2}}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}(\delta_{\kappa L}+\delta_{\kappa,-L-1})\frac{|\kappa|\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)}{2^{p+L}(\kappa+1)(2L+1)^2\Gamma(2\gamma_1+1)}\\
&\quad\times\Bigg\{-1+\frac{[\gamma_1(\kappa+1)+p+1][\gamma_1(\kappa+1)+L+1]}{(\gamma_\kappa-\gamma_1+1)}\\
&\quad\times\frac{\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)}\\
&\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_\kappa-\gamma_1-p,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1\\ \gamma_\kappa-\gamma_1+2,\ 2\gamma_\kappa+1\end{matrix};1\right)\Bigg\}\\
&\qquad (p = L, -L-1).\end{aligned} \tag{5.33}$$

W kolejnych dwóch podrozdziałach przeanalizujemy z osobna obszary pól dalekich i bliskich.

5.2 Atomowe polaryzowalności elektryczne

W przypadku $p = L$ (pola dalekie) formuła (5.33) opisuje standardową multipolową polaryzowalność elektryczną atomu $\alpha^L_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}$, którą w dalszej kolejności będziemy oznaczać w tradycyjny sposób jako α_L. Polaryzowalność ta może być równoważnie zdefiniowana poprzez wzór (4.35). Tożsamość tych dwóch definicji łatwo wykazać, porównując równanie (4.36) z (5.12) i (5.32). Ze względu na obecność odpowiednich delt Kroneckera, wyrażenie (5.33) może być rozbite na dwa składniki z $\kappa = L$ i $\kappa = -L-1$. Tym samym multipolową polaryzowalność α_L możemy przepisać w postaci

$$\alpha_L = \alpha_{L,L} + \alpha_{L,-L-1}, \tag{5.34}$$

gdzie

$$\begin{aligned}\alpha_{L,\kappa} &= \frac{a_0^{2L+1}}{Z^{2L+2}}\frac{|\kappa|\Gamma(2\gamma_1+2L+2)}{2^{2L}(\kappa+1)(2L+1)^2\Gamma(2\gamma_1+1)}\left\{-1+\frac{[\gamma_1(\kappa+1)+L+1]^2\Gamma^2(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+2L+2)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)}\right.\\
&\quad\left.\times\,{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1\\ \gamma_\kappa-\gamma_1+2,\ 2\gamma_\kappa+1\end{matrix};1\right)\right\},\end{aligned} \tag{5.35}$$

czyli jawnie

$$\begin{aligned}\alpha_{L,L} &= \frac{a_0^{2L+1}}{Z^{2L+2}}\frac{L\Gamma(2\gamma_1+2L+2)}{2^{2L}(L+1)(2L+1)^2\Gamma(2\gamma_1+1)}\left[-1+\frac{(L+1)^2(\gamma_1+1)^2\Gamma^2(\gamma_L+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_L-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+2L+2)\Gamma(2\gamma_L+1)}\right.\\
&\quad\left.\times\,{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1+1\\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ 2\gamma_L+1\end{matrix};1\right)\right]\end{aligned} \tag{5.36a}$$

oraz

$$\begin{aligned}\alpha_{L,-L-1} &= \frac{a_0^{2L+1}}{Z^{2L+2}}\frac{(L+1)\Gamma(2\gamma_1+2L+2)}{2^{2L}L(2L+1)^2\Gamma(2\gamma_1+1)}\left[1-\frac{(L\gamma_1-L-1)^2\Gamma^2(\gamma_{L+1}+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_{L+1}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+2L+2)\Gamma(2\gamma_{L+1}+1)}\right.\\
&\quad\left.\times\,{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+1\\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{L+1}+1\end{matrix};1\right)\right].\end{aligned} \tag{5.36b}$$

[5] Górny indeks p w $\alpha^p_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}$ i innych wielkościach omawianych w tej rozprawie pozwala nam rozpatrywać równocześnie przypadek pól bliskich i dalekich. Nie należy mylić go z potęgą!

Po zsumowaniu obu składowych otrzymujemy końcowe w pełni analityczne wyrażenie na statyczną multipolową polaryzowalność elektryczną

$$\begin{aligned}\alpha_L \quad = \quad & \frac{a_0^{2L+1}}{Z^{2L+2}}\frac{\Gamma(2\gamma_1+2L+2)}{2^{2L}L(L+1)(2L+1)\Gamma(2\gamma_1+1)} \\ & \times \left\{1+\frac{L^2(L+1)^2(\gamma_1+1)^2\Gamma^2(\gamma_L+\gamma_1+L+1)}{(2L+1)(\gamma_L-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+2L+2)\Gamma(2\gamma_L+1)}\right. \\ & \qquad \times {}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1+1 \\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ 2\gamma_L+1\end{matrix};1\right) \\ & \quad -\frac{(L+1)^2(L\gamma_1-L-1)^2\Gamma^2(\gamma_{L+1}+\gamma_1+L+1)}{(2L+1)(\gamma_{L+1}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+2L+2)\Gamma(2\gamma_{L+1}+1)} \\ & \qquad \left.\times {}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+1 \\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{L+1}+1\end{matrix};1\right)\right\}. \qquad (5.37)\end{aligned}$$

Należy tu nadmienić, że znając polaryzowalność (5.37), znamy też drugą poprawkę do energii $E^{(2)}$, określoną poprzez formułę (4.35). Rezultat otrzymany powyżej ma znacznie prostszą formę niż analogiczne wyrażenia w artykułach Manakova i in. [66] oraz Zapryagaeva i in. [74], które zawierają dużo większą liczbę parametrów i uogólnionych funkcji hipergeometrycznych ${}_3F_2(1)$. Wzór na multipolową polaryzowalność uzyskano także wcześniej w pracy autora [79], również w tym przypadku w bardziej złożonej formie niż ta dana wyrażeniem (5.37).

W przypadku polaryzowalności dipolowej ($L=1$) powyższe równanie redukuje się do postaci

$$\begin{aligned}\alpha_1 \quad = \quad & \frac{a_0^3}{Z^4}\left[\frac{(\gamma_1+1)(2\gamma_1+1)(4\gamma_1^2+13\gamma_1+12)}{36}-\frac{(\gamma_1-2)^2\Gamma^2(\gamma_2+\gamma_1+2)}{18(\gamma_2-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_2+1)}\right. \\ & \left.\times {}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_2-\gamma_1-1,\ \gamma_2-\gamma_1-1,\ \gamma_2-\gamma_1+1 \\ \gamma_2-\gamma_1+2,\ 2\gamma_2+1\end{matrix};1\right)\right], \qquad (5.38)\end{aligned}$$

zgodnej z wcześniejszymi wynikami [58, 60]. W pracach [36–39, 47, 48] wynik ten został podany w bardziej złożonej formie.

Na koniec tego podrozdziału wyznaczymy jeszcze przybliżone formuły dla polaryzowalności α_L z dokładnością do wyrazów rzędu $(\alpha Z)^2$. Warto to zrobić, ponieważ w wielu pracach można odnaleźć właśnie takie kwazi-relatywistyczne wyrażenia. Wykorzystując przybliżenia

$$\gamma_\kappa \simeq |\kappa|-\frac{(\alpha Z)^2}{2|\kappa|} \qquad (5.39)$$

oraz

$$\Gamma(a\gamma_\kappa+a'\gamma_{\kappa'}+b)\simeq\Gamma(a|\kappa|+a'|\kappa'|+b)\left[1-\frac{(\alpha Z)^2}{2}\left(\frac{a}{|\kappa|}+\frac{a'}{|\kappa'|}\right)\psi(a|\kappa|+a'|\kappa'|+b)\right], \qquad (5.40)$$

gdzie

$$\psi(z)=\frac{1}{\Gamma(z)}\frac{\mathrm{d}\Gamma(z)}{\mathrm{d}z} \qquad (5.41)$$

jest funkcją digamma, otrzymamy

$$\begin{aligned}& {}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1+1 \\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ 2\gamma_L+1\end{matrix};1\right) \\ & \qquad \simeq \frac{2L^2+4L+1}{(L+1)(2L+1)}-(\alpha Z)^2\frac{4L^4+2L^3-8L^2-3L+1}{2L(L+1)^2(2L+1)^2} \qquad (5.42)\end{aligned}$$

oraz

$${}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+1 \\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{L+1}+1\end{matrix};1\right)\simeq 1. \qquad (5.43)$$

Biorąc pod uwagę wyrażenia (5.36) i (5.39)–(5.43), dochodzimy do

$$\alpha_{L,L} \simeq \frac{a_0^{2L+1}}{Z^{2L+2}} \frac{(L+2)(2L)!}{2^{2L}} \left\{ 1 - (\alpha Z)^2 \left[\psi(2L+3) - \psi(3) + \frac{2L^5 + 7L^4 + 6L^3 - L - 1}{L^2(L+1)(L+2)(2L+1)} \right] \right\} \tag{5.44a}$$

oraz

$$\begin{aligned} \alpha_{L,-L-1} \simeq{} & \frac{a_0^{2L+1}}{Z^{2L+2}} \frac{(L+1)(L+2)(2L-1)!}{2^{2L-1}} \\ & \times \left\{ 1 - (\alpha Z)^2 \left[\psi(2L+3) - \psi(3) + \frac{4L^3 + 10L^2 + 7L + 2}{2(L+1)^2(L+2)(2L+1)} \right] \right\}. \end{aligned} \tag{5.44b}$$

Dodając do siebie równania (5.44a) i (5.44b), uzyskujemy kwazi-relatywistyczne przybliżenie multipolowej polaryzowalności elektrycznej

$$\begin{aligned} \alpha_L \simeq{} & \frac{a_0^{2L+1}}{Z^{2L+2}} \frac{(L+2)(2L+1)!}{2^{2L} L} \\ & \times \left\{ 1 - (\alpha Z)^2 \left[\psi(2L+3) - \psi(3) + \frac{4L^5 + 18L^4 + 22L^3 + 7L^2 - 2}{2L(L+1)(L+2)(2L+1)^2} \right] \right\}, \end{aligned} \tag{5.45}$$

które jest tożsame z wynikami dostępnymi w literaturze [66, 67, 71, 74] i erracie do [75]. Wykorzystując znaną relację rekurencyjną

$$\psi(z+1) = \psi(z) + \frac{1}{z}, \tag{5.46}$$

wyrażenie (5.45) możemy uprościć do postaci

$$\begin{aligned} \alpha_L \simeq{} & \frac{a_0^{2L+1}}{Z^{2L+2}} \frac{(L+2)(2L+1)!}{2^{2L} L} \\ & \times \left\{ 1 - (\alpha Z)^2 \left[\psi(2L) - \psi(2) + \frac{14L^3 + 43L^2 + 40L + 15}{2(L+1)(L+2)(2L+1)^2} \right] \right\}. \end{aligned} \tag{5.47}$$

Jawne wyrażenia na kwazi-relatywistyczne przybliżenia dla α_L z $1 \leqslant L \leqslant 4$ są następujące:

$$\alpha_1 \simeq \frac{a_0^3}{Z^4} \frac{9}{2} \left[1 - \frac{28}{27} (\alpha Z)^2 \right], \tag{5.48}$$

$$\alpha_2 \simeq \frac{a_0^5}{Z^6} 15 \left[1 - \frac{293}{200} (\alpha Z)^2 \right], \tag{5.49}$$

$$\alpha_3 \simeq \frac{a_0^7}{Z^8} \frac{525}{4} \left[1 - \frac{5123}{2940} (\alpha Z)^2 \right], \tag{5.50}$$

$$\alpha_4 \simeq \frac{a_0^9}{Z^{10}} \frac{8505}{4} \left[1 - \frac{33251}{17010} (\alpha Z)^2 \right]. \tag{5.51}$$

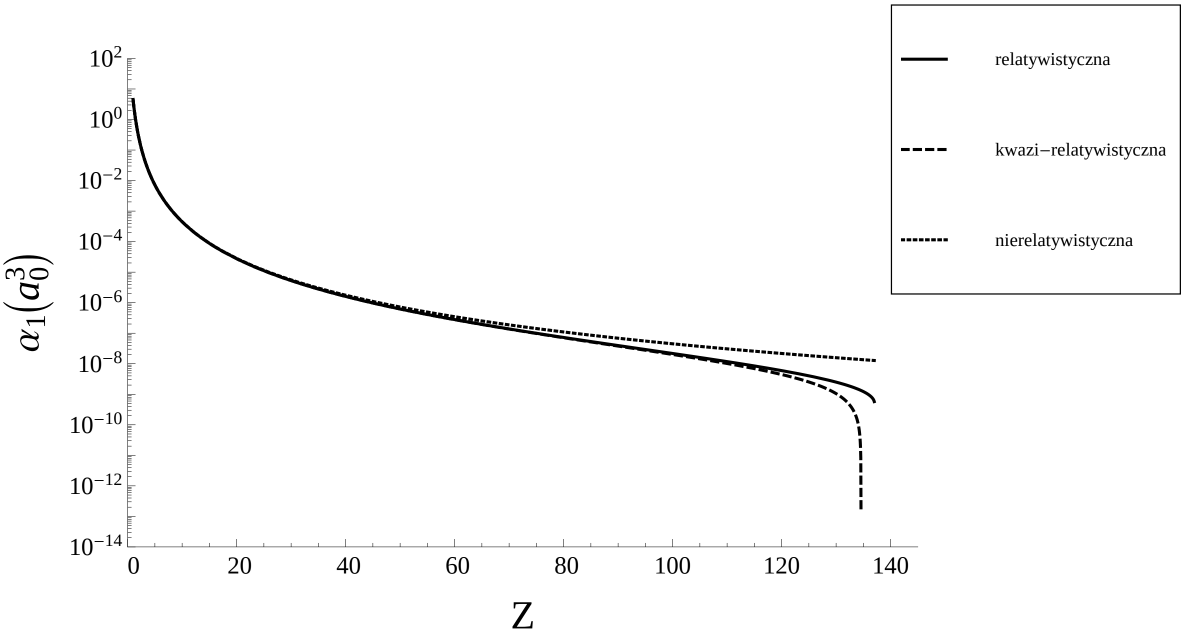
Przypadek dipolowy ($L = 1$) pojawia się w pracach [35–39, 46, 47, 51, 55, 57], przy czym [51] zawiera przybliżone wyrażenie. W artykule [77, równanie 34] podano błędną formułę dla przypadku z $L = 2$, tj. zamiast $\frac{521}{360}$ powinno być $\frac{293}{200}$; niesłusznie skrytykowano tam również formułę (5.45), którą po raz pierwszy wyprowadzili Manakov, Rapoport i Zapryagaev w [66].

Warto zauważyć, że z równania (5.47) wynika natychmiast wyrażenie na nierelatywistyczną polaryzowalność multipolową

$$\alpha_L^{(\mathrm{nr})} = \frac{a_0^{2L+1}}{Z^{2L+2}} \frac{(L+2)(2L+1)!}{2^{2L} L}, \tag{5.52}$$

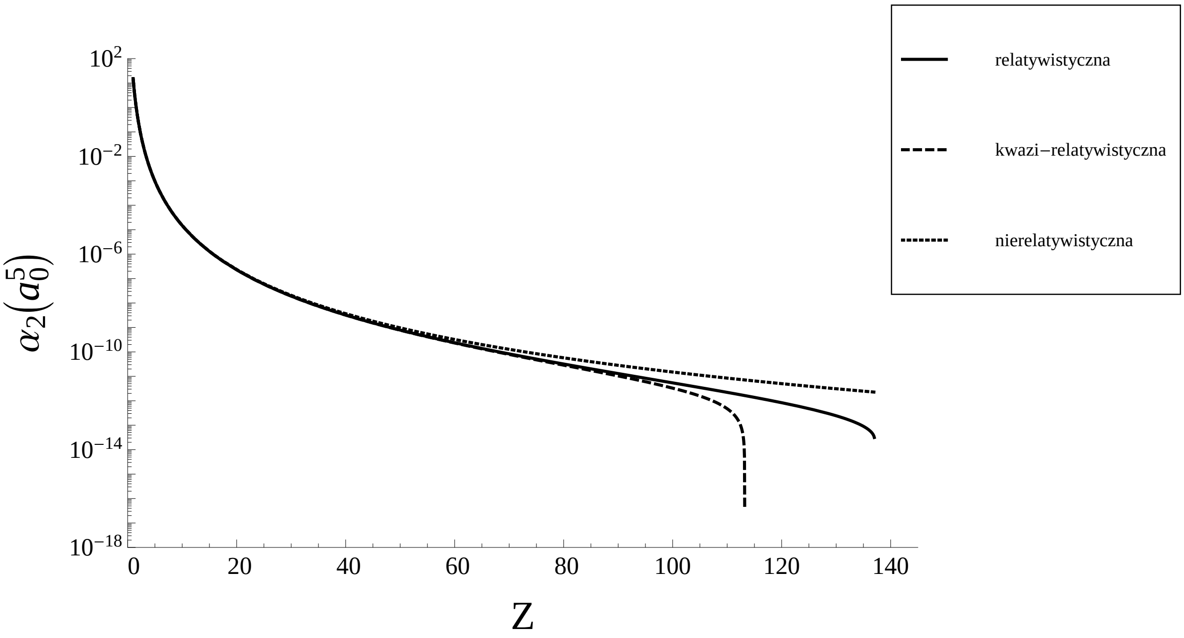
zgodne z wynikiem uzyskanym przez Dalgarno [65]. W późniejszych latach formuła ta pojawiła się również w wielu innych pracach, m.in. w [66–71, 74–76, 78].

Na rysunkach 1–4 przedstawiono statyczne multipolowe polaryzowalności α_L (dla $1 \leqslant L \leqslant 4$) w funkcji liczby atomowej Z, gdzie porównano odpowiednie formuły relatywistyczne, kwazi-relatywistyczne i nierelatywistyczne[6]. Wyrażenie kwazi-relatywistyczne, będące tylko przybliżeniem formuły relatywistycznej wykreślono w obszarze, w którym przyjmuje wartość dodatnią (dla dużych Z traci ono sens). Można wyraźnie zauważyć, że efekty relatywistyczne są tym silniejsze im większa jest liczba atomowa Z. Dla odpowiednio dużych Z uwzględnienie tylko poprawek rzędu $(\alpha Z)^2$ (wyrażenia kwazi-relatywistyczne) jest niewystarczające i ważna jest znajomość analitycznych formuł relatywistycznych, które w pełni uwzględniają efekty relatywistyczne.

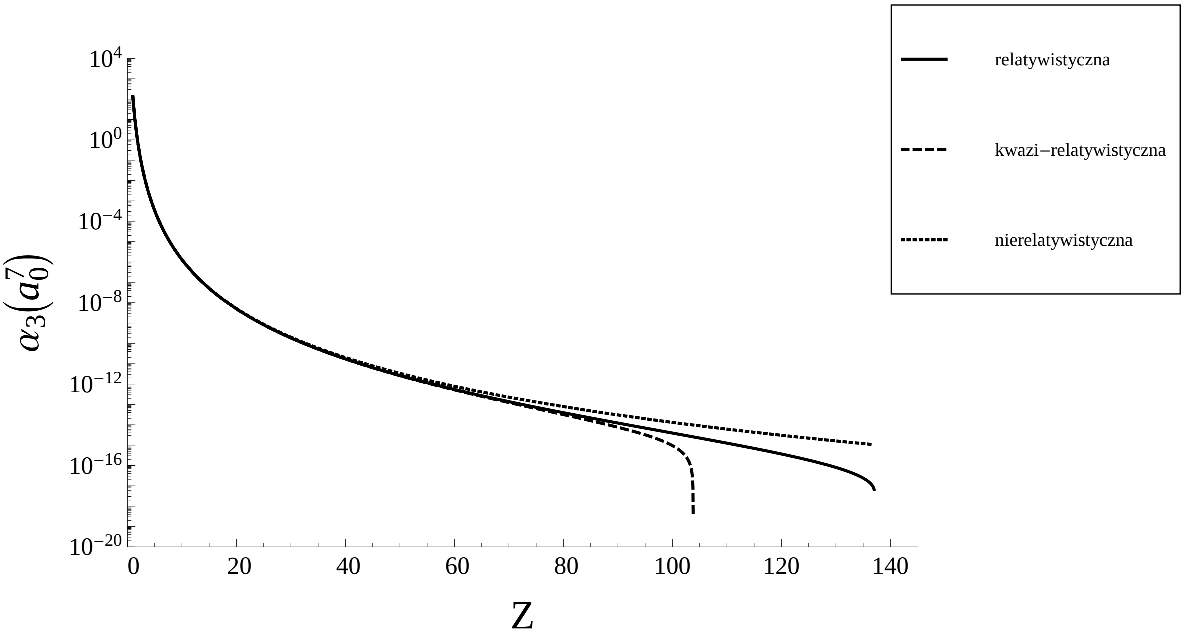


Rys. 1: Statyczna elektryczna polaryzowalność dipolowa α_1 dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (5.38), kwazi-relatywistycznej (5.48) i nierelatywistycznej (5.52) z $L = 1$.

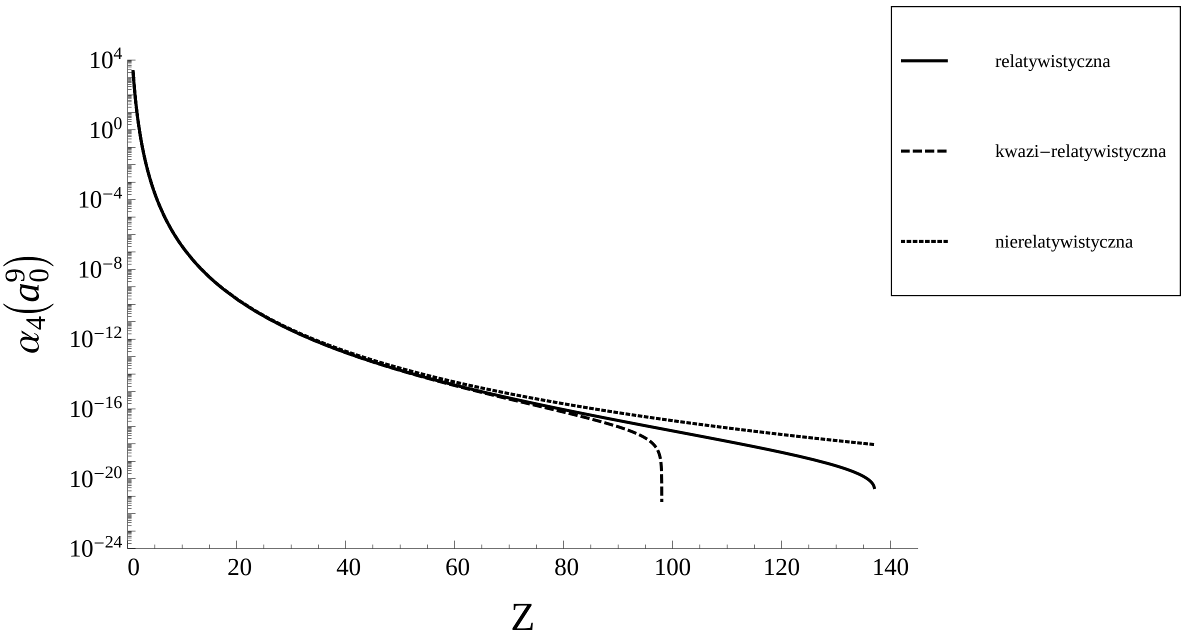
[6]Wszystkie wykresy przedstawione w rozprawie zostały wykonane w skali logarytmicznej.



Rys. 2: Statyczna elektryczna polaryzowalność kwadrupolowa α_2 dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (5.37), kwazi-relatywistycznej (5.49) i nierelatywistycznej (5.52) z $L = 2$.



Rys. 3: Statyczna elektryczna polaryzowalność oktupolowa α_3 dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (5.37), kwazi-relatywistycznej (5.50) i nierelatywistycznej (5.52) z $L = 3$.



Rys. 4: Statyczna elektryczna polaryzowalność heksadekapolowa α_4 dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (5.37), kwazi-relatywistycznej (5.51) i nierelatywistycznej (5.52) z $L = 4$.

Wartości numeryczne dla elektrycznych polaryzowalności multipolowych od dipolowej ($L = 1$) do heksadekapolowej ($L = 4$) w stanie podstawowym atomu wodoropodobnego dla wybranych wartości liczby atomowej Z, wyznaczone bezpośrednio z analitycznej formuły (5.37), zostały przedstawione w tabelach 1–4. Obliczenia zostały wykonane dla dwóch wartości odwrotności stałej struktury subtelnej: $\alpha^{-1} = 137.035\,999\,139$ (CODATA 2014)[7] [129] i $\alpha^{-1} = 137.035\,999\,074$ (CODATA 2010) [130], by umożliwić porównanie wyników z pracami z [82, 83]. Uzyskano bardzo dobrą zgodność z wynikami uzyskanymi metodami numerycznymi przez Tanga i in. [82] i niewiele gorszą z pracą Filippina i in. [83].

Warto podkreślić, że wykorzystywana wartość odwrotności stałej struktury subtelnej jest wielkością wyznaczoną eksperymentalnie i w związku z tym w pełnej formie jest ona podawana z niepewnością pomiarową, tj. $\alpha^{-1} = 137.035\,999\,139(31)$ (CODATA 2014), przy czym niepewność pomiarowa została podana w nawiasie i dotyczy dwóch ostatnich cyfr znaczących. Zatem warto uwzględnić ten fakt w wynikach numerycznych. Wobec tego, w tabeli 5 ponownie wyznaczono wartości multipolowych polaryzowalności z analitycznej formuły (5.37) z $1 \leqslant L \leqslant 4$ dla wybranych jonów wodoropodobnych. Można dostrzec, że przy większej liczbie atomowej Z względna niepewność wyników stopniowo wzrasta.

[7] CODATA (Committee on Data for Science and Technology) — do jego statutowych zadań należy m. in. gromadzenie, analizowanie i udostępnianie wszystkich rodzajów danych wynikających z eksperymentalnych pomiarów i obserwacji. Co kilka lat dane są aktualizowane i obecnie najnowsza wartość odwrotności stałej struktury subtelnej pochodzi z 2014 roku. Poprzednia jej wartość była podana w 2010 roku.

Tabela 1: Porównanie numeryczne analitycznej formuły dla statycznej elektrycznej polaryzowalności dipolowej [równanie (5.38)] z wynikami uzyskanymi metodami czysto numerycznymi przez innych autorów [82, 83]. Rozbieżności zaznaczono pogrubioną czcionką.

Z	α_1 (a_0^3) [równanie (5.38)]	α_1 (a_0^3) [równanie (5.38)]	α_1 (a_0^3) [82]	α_1 (a_0^3) [83]
	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,139$ (CODATA 2014)	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,074$ (CODATA 2010)	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,074$ (CODATA 2010)	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,074$ (CODATA 2010)
1	4.499 751 495 177 875 011 523 552	4.499 751 495 177 639 267 396 013	4.499 751 495 177 639 267 396 0**2**	4.499 751 495 177 639
2	2.811 878 749 185 621 693 079 123 $\times10^{-1}$	2.811 878 749 185 032 354 088 014 $\times10^{-1}$	2.811 878 749 185 032 354 $\times10^{-1}$	2.811 878 749 185 0**6** $\times10^{-1}$
5	7.190 061 246 057 044 497 594 068 $\times10^{-3}$	7.190 061 246 047 617 462 734 408 $\times10^{-3}$	7.190 061 246 047 617 463 $\times10^{-3}$	—
10	4.475 164 360 648 818 455 397 723 $\times10^{-4}$	4.475 164 360 625 272 208 993 500 $\times10^{-4}$	4.475 164 360 625 272 209 $\times10^{-4}$	—
15	8.778 591 625 942 883 823 391 475 $\times10^{-5}$	8.778 591 625 838 392 079 186 575 $\times10^{-5}$	8.778 591 625 838 392 08 $\times10^{-5}$	—
20	2.750 523 499 121 230 880 495 094 $\times10^{-5}$	2.750 523 499 062 579 076 757 311 $\times10^{-5}$	2.750 523 499 062 579 08 $\times10^{-5}$	2.750 523 499 064 **3** $\times10^{-5}$
25	1.112 389 181 495 354 665 854 626 $\times10^{-5}$	1.112 389 181 457 920 411 591 834 $\times10^{-5}$	1.112 389 181 457 920 41 $\times10^{-5}$	—
30	5.280 940 730 663 843 234 095 266 $\times10^{-6}$	5.280 940 730 404 758 678 278 966 $\times10^{-6}$	5.280 940 730 404 758 7 $\times10^{-6}$	—
35	2.797 393 149 956 148 986 381 199 $\times10^{-6}$	2.797 393 149 766 563 587 173 715 $\times10^{-6}$	2.797 393 149 766 563 6 $\times10^{-6}$	—
40	1.604 002 839 692 739 227 002 435 $\times10^{-6}$	1.604 002 839 548 263 708 676 031 $\times10^{-6}$	1.604 002 839 548 263 7 $\times10^{-6}$	1.604 002 839 548 **7** $\times10^{-6}$
45	9.761 833 946 568 571 222 421 866 $\times10^{-7}$	9.761 833 945 433 110 435 085 237 $\times10^{-7}$	9.761 833 945 433 110 $\times10^{-7}$	—
50	6.221 086 481 020 842 247 245 478 $\times10^{-7}$	6.221 086 480 106 640 124 600 961 $\times10^{-7}$	6.221 086 480 106 640 $\times10^{-7}$	—
55	4.111 325 158 225 388 291 846 227 $\times10^{-7}$	4.111 325 157 474 914 055 353 874 $\times10^{-7}$	4.111 325 157 474 914 $\times10^{-7}$	—
60	2.797 090 475 043 278 635 136 670 $\times10^{-7}$	2.797 090 474 417 353 213 077 765 $\times10^{-7}$	2.797 090 474 417 353 $\times10^{-7}$	2.797 090 474 417 **0** $\times10^{-7}$
65	1.947 931 408 048 105 028 491 857 $\times10^{-7}$	1.947 931 407 519 126 426 754 978 $\times10^{-7}$	1.947 931 407 519 126 $\times10^{-7}$	—
70	1.382 284 686 563 580 958 948 035 $\times10^{-7}$	1.382 284 686 111 542 647 117 378 $\times10^{-7}$	1.382 284 686 111 543 $\times10^{-7}$	—
75	9.956 846 319 631 810 725 176 185 $\times10^{-8}$	9.956 846 315 732 264 547 523 462 $\times10^{-8}$	9.956 846 315 732 2**7** $\times10^{-8}$	—
80	7.256 230 366 973 582 550 879 562 $\times10^{-8}$	7.256 230 363 582 213 484 281 484 $\times10^{-8}$	7.256 230 363 582 21 $\times10^{-8}$	7.256 230 363 582 **7** $\times10^{-8}$
85	5.334 153 762 253 945 955 028 730 $\times10^{-8}$	5.334 153 759 283 729 965 936 791 $\times10^{-8}$	5.334 153 759 283 73 $\times10^{-8}$	—
90	3.944 093 884 187 889 368 773 312 $\times10^{-8}$	3.944 093 881 570 474 794 245 522 $\times10^{-8}$	3.944 093 881 570 4**8** $\times10^{-8}$	—
95	2.924 863 258 685 277 244 304 466 $\times10^{-8}$	2.924 863 256 366 131 987 289 939 $\times10^{-8}$	2.924 863 256 366 13 $\times10^{-8}$	—
100	2.168 647 589 558 746 030 621 690 $\times10^{-8}$	2.168 647 587 493 674 593 651 486 $\times10^{-8}$	2.168 647 587 493 6**8** $\times10^{-8}$	2.168 647 587 49**2 9** $\times10^{-8}$

Tabela 2: Porównanie numeryczne analitycznej formuły dla statycznej elektrycznej polaryzowalności kwadrupolowej [równanie (5.37) z $L = 2$] z wynikami uzyskanymi metodami czysto numerycznymi przez innych autorów [82, 83]. Rozbieżności zaznaczono pogrubioną czcionką.

Z	α_2 (a_0^5) [równanie (5.37)]	α_2 (a_0^5) [równanie (5.37)]	α_2 (a_0^5) [82]	α_2 (a_0^5) [83]
	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,139$ (CODATA 2014)	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,074$ (CODATA 2010)	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,074$ (CODATA 2010)	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,074$ (CODATA 2010)
1	1.499 882 982 285 755 177 470 692 $\times 10^{1}$	1.499 882 982 285 644 169 960 840 $\times 10^{1}$	1.499 882 982 285 644 169 960 8 $\times 10^{1}$	1.499 882 982 285 64**8** $\times 10^{1}$
2	2.343 018 679 358 605 821 403 775 $\times 10^{-1}$	2.343 018 679 357 912 100 497 200 $\times 10^{-1}$	2.343 018 679 357 912 100 $\times 10^{-1}$	2.343 018 679 357 **89** $\times 10^{-1}$
5	9.581 285 372 341 791 023 295 851 $\times 10^{-4}$	9.581 285 372 324 045 391 937 946 $\times 10^{-4}$	9.581 285 372 324 045 392 $\times 10^{-4}$	—
10	1.488 319 383 924 471 652 034 809 $\times 10^{-5}$	1.488 319 383 913 411 036 344 489 $\times 10^{-5}$	1.488 319 383 913 411 04 $\times 10^{-5}$	—
15	1.293 852 351 710 640 440 937 789 $\times 10^{-6}$	1.293 852 351 688 892 362 027 565 $\times 10^{-6}$	1.293 852 351 688 892 4 $\times 10^{-6}$	—
20	2.271 146 583 119 162 558 713 880 $\times 10^{-7}$	2.271 146 583 050 793 178 033 041 $\times 10^{-7}$	2.271 146 583 050 793 $\times 10^{-7}$	2.271 146 583 050 7 $\times 10^{-7}$
25	5.847 845 586 015 037 721 214 732 $\times 10^{-8}$	5.847 845 585 737 327 122 187 434 $\times 10^{-8}$	5.847 845 585 737 33 $\times 10^{-8}$	—
30	1.915 515 761 998 137 806 332 971 $\times 10^{-8}$	1.915 515 761 865 583 082 232 568 $\times 10^{-8}$	1.915 515 761 865 58 $\times 10^{-8}$	—
35	7.397 473 246 295 873 342 510 538 $\times 10^{-9}$	7.397 473 245 589 117 144 270 592 $\times 10^{-9}$	7.397 473 245 589 1 $\times 10^{-9}$	—
40	3.218 326 876 777 344 766 036 490 $\times 10^{-9}$	3.218 326 876 368 960 501 741 238 $\times 10^{-9}$	3.218 326 876 36**9 0** $\times 10^{-9}$	3.218 326 876 36**9 6** $\times 10^{-9}$
45	1.531 561 510 167 525 348 851 423 $\times 10^{-9}$	1.531 561 509 916 742 619 259 810 $\times 10^{-9}$	1.531 561 509 916 7 $\times 10^{-9}$	—
50	7.812 859 402 850 141 799 951 594 $\times 10^{-10}$	7.812 859 401 235 272 495 361 797 $\times 10^{-10}$	7.812 859 401 235 $\times 10^{-10}$	—
55	4.210 472 656 489 334 802 887 861 $\times 10^{-10}$	4.210 472 655 409 345 715 490 022 $\times 10^{-10}$	4.210 472 655 409 $\times 10^{-10}$	—
60	2.371 147 053 789 095 379 605 713 $\times 10^{-10}$	2.371 147 053 044 287 467 178 236 $\times 10^{-10}$	2.371 147 053 044 $\times 10^{-10}$	2.371 147 053 044 **6** $\times 10^{-10}$
65	1.383 617 655 939 204 308 151 326 $\times 10^{-10}$	1.383 617 655 412 417 584 794 552 $\times 10^{-10}$	1.383 617 655 412 $\times 10^{-10}$	—
70	8.309 087 516 038 786 573 578 865 $\times 10^{-11}$	8.309 087 512 234 122 079 187 306 $\times 10^{-11}$	8.309 087 512 23 $\times 10^{-11}$	—
75	5.106 469 953 718 030 464 405 989 $\times 10^{-11}$	5.106 469 950 921 803 679 641 316 $\times 10^{-11}$	5.106 469 950 92 $\times 10^{-11}$	—
80	3.196 013 750 479 081 681 920 908 $\times 10^{-11}$	3.196 013 748 393 893 427 239 844 $\times 10^{-11}$	3.196 013 748 39 $\times 10^{-11}$	3.196 013 748 39**5 1** $\times 10^{-11}$
85	2.028 253 123 066 051 521 205 776 $\times 10^{-11}$	2.028 253 121 492 193 656 665 778 $\times 10^{-11}$	2.028 253 121 49 $\times 10^{-11}$	—
90	1.299 794 492 049 462 174 425 590 $\times 10^{-11}$	1.299 794 490 849 688 881 032 245 $\times 10^{-11}$	1.299 794 490 85 $\times 10^{-11}$	—
95	8.376 878 684 257 375 160 194 147 $\times 10^{-12}$	8.376 878 675 037 878 240 025 258 $\times 10^{-12}$	8.376 878 675 0 $\times 10^{-12}$	—
100	5.405 559 190 598 306 646 267 628 $\times 10^{-12}$	5.405 559 183 469 571 103 004 312 $\times 10^{-12}$	5.405 559 183 5 $\times 10^{-12}$	5.405 559 183 4**70 7** $\times 10^{-12}$

Tabela 3: Porównanie numeryczne analitycznej formuły dla statycznej elektrycznej polaryzowalności oktupolowej [równanie (5.37) z $L = 3$] z wynikami uzyskanymi metodami czysto numerycznymi przez innych autorów [82, 83]. Rozbieżności zaznaczono pogrubioną czcionką.

Z	α_3 (a_0^7) [równanie (5.37)]	α_3 (a_0^7) [równanie (5.37)]	α_3 (a_0^7) [82]	α_3 (a_0^7) [83]
	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,139$ (CODATA 2014)	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,074$ (CODATA 2010)	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,074$ (CODATA 2010)	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,074$ (CODATA 2010)
1	1.312 378 214 478 562 151 040 415 $\times 10^{2}$	1.312 378 214 478 446 621 510 730 $\times 10^{2}$	1.312 378 214 478 446 62 $\times 10^{2}$	1.312 378 214 478 4**60** $\times 10^{2}$
2	5.125 050 375 239 509 639 310 963 $\times 10^{-1}$	5.125 050 375 237 704 773 127 271 $\times 10^{-1}$	5.125 050 375 237 704 7 $\times 10^{-1}$	5.125 050 375 237 **76** $\times 10^{-1}$
5	3.352 210 608 794 400 804 905 448 $\times 10^{-4}$	3.352 210 608 787 016 177 224 146 $\times 10^{-4}$	3.352 210 608 787 016 2 $\times 10^{-4}$	—
10	1.300 352 899 799 117 538 323 402 $\times 10^{-6}$	1.300 352 899 787 624 240 145 971 $\times 10^{-6}$	1.300 352 899 787 624 $\times 10^{-6}$	—
15	5.014 877 481 067 312 834 853 279 $\times 10^{-8}$	5.014 877 480 967 071 285 584 878 $\times 10^{-8}$	5.014 877 480 967 07 $\times 10^{-8}$	—
20	4.938 640 072 445 973 751 898 622 $\times 10^{-9}$	4.938 640 072 269 204 679 632 760 $\times 10^{-9}$	4.938 640 072 269 2 $\times 10^{-9}$	4.938 640 072 2**74** **8** $\times 10^{-9}$
25	8.110 859 162 849 468 616 052 423 $\times 10^{-10}$	8.110 859 162 391 583 028 604 833 $\times 10^{-10}$	8.110 859 162 392 $\times 10^{-10}$	—
30	1.837 296 630 800 877 972 671 066 $\times 10^{-10}$	1.837 296 630 649 774 957 701 081 $\times 10^{-10}$	1.837 296 630 650 $\times 10^{-10}$	—
35	5.186 973 979 280 009 479 813 275 $\times 10^{-11}$	5.186 973 978 691 227 069 916 108 $\times 10^{-11}$	5.186 973 978 69 $\times 10^{-11}$	—
40	1.717 671 116 979 420 309 764 522 $\times 10^{-11}$	1.717 671 116 720 549 846 487 242 $\times 10^{-11}$	1.717 671 116 72 $\times 10^{-11}$	1.717 671 116 720 **8** $\times 10^{-11}$
45	6.415 324 044 387 050 848 237 039 $\times 10^{-12}$	6.415 324 043 139 917 192 675 063 $\times 10^{-12}$	6.415 324 043 1 $\times 10^{-12}$	—
50	2.630 602 572 575 788 393 054 570 $\times 10^{-12}$	2.630 602 571 930 551 258 143 632 $\times 10^{-12}$	2.630 602 571 9 $\times 10^{-12}$	—
55	1.161 555 467 836 902 667 578 726 $\times 10^{-12}$	1.161 555 467 483 517 683 736 416 $\times 10^{-12}$	1.161 555 467 5 $\times 10^{-12}$	—
60	5.443 579 082 032 361 630 978 203 $\times 10^{-13}$	5.443 579 080 005 381 231 667 579 $\times 10^{-13}$	5.443 579 080 $\times 10^{-13}$	5.443 579 080 00**6** **2** $\times 10^{-13}$
65	2.677 457 401 328 865 277 929 589 $\times 10^{-13}$	2.677 457 400 121 173 354 364 610 $\times 10^{-13}$	2.677 457 400 $\times 10^{-13}$	—
70	1.369 821 733 487 636 673 782 522 $\times 10^{-13}$	1.369 821 732 745 040 048 390 189 $\times 10^{-13}$	1.369 821 733 $\times 10^{-13}$	—
75	7.235 969 190 875 034 742 547 752 $\times 10^{-14}$	7.235 969 186 187 333 051 746 186 $\times 10^{-14}$	7.235 969 19 $\times 10^{-14}$	—
80	3.921 694 890 318 033 520 828 137 $\times 10^{-14}$	3.921 694 887 293 335 137 308 579 $\times 10^{-14}$	3.921 694 89 $\times 10^{-14}$	3.921 694 887 29**4** **5** $\times 10^{-14}$
85	2.168 463 362 470 640 350 767 691 $\times 10^{-14}$	2.168 463 360 483 168 101 213 785 $\times 10^{-14}$	2.168 463 36 $\times 10^{-14}$	—
90	1.216 900 766 860 044 286 562 994 $\times 10^{-14}$	1.216 900 765 534 502 090 845 854 $\times 10^{-14}$	1.216 900 77 $\times 10^{-14}$	—
95	6.895 117 035 510 944 182 978 232 $\times 10^{-15}$	6.895 117 026 564 214 185 028 868 $\times 10^{-15}$	6.895 117 0 $\times 10^{-15}$	—
100	3.923 335 160 173 613 355 838 490 $\times 10^{-15}$	3.923 335 154 079 824 764 316 085 $\times 10^{-15}$	3.923 335 2 $\times 10^{-15}$	3.923 335 154 0**81** **2** $\times 10^{-15}$

Tabela 4: Porównanie numeryczne analitycznej formuły dla statycznej elektrycznej polaryzowalności heksadekapolowej [równanie (5.37) z $L = 4$] z wynikami uzyskanymi metodami czysto numerycznymi przez innych autorów [82, 83]. Rozbieżności zaznaczono pogrubioną czcionką.

Z	α_4 (a_0^9) [równanie (5.37)]	α_4 (a_0^9) [równanie (5.37)]	α_4 (a_0^9) [82]	α_4 (a_0^9) [83]
	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,139$ (CODATA 2014)	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,074$ (CODATA 2010)	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,074$ (CODATA 2010)	$\alpha^{-1} = 137.035\,999\,074$ (CODATA 2010)
1	2.126 028 674 499 338 786 454 128 $\times 10^{3}$	2.126 028 674 499 128 831 459 952 $\times 10^{3}$	2.126 028 674 499 128 83 $\times 10^{3}$	2.126 028 674 499 1**47** $\times 10^{3}$
2	2.075 551 546 062 025 167 457 575	2.075 551 546 061 205 188 564 475	2.075 551 546 061 205 19	2.075 551 546 061 205
5	2.171 618 426 950 907 701 170 944 $\times 10^{-4}$	2.171 618 426 945 541 124 049 389 $\times 10^{-4}$	2.171 618 426 945 541 1 $\times 10^{-4}$	—
10	2.104 187 645 771 176 667 401 618 $\times 10^{-7}$	2.104 187 645 750 314 281 973 039 $\times 10^{-7}$	2.104 187 645 750 314 $\times 10^{-7}$	—
15	3.601 503 954 582 200 858 690 618 $\times 10^{-9}$	3.601 503 954 501 452 602 746 099 $\times 10^{-9}$	3.601 503 954 501 5 $\times 10^{-9}$	—
20	1.991 062 443 096 913 712 558 144 $\times 10^{-10}$	1.991 062 443 016 985 982 651 160 $\times 10^{-10}$	1.991 062 443 017 $\times 10^{-10}$	1.991 062 443 018 8 $\times 10^{-10}$
25	2.087 370 772 119 389 658 744 179 $\times 10^{-11}$	2.087 370 771 987 247 553 456 329 $\times 10^{-11}$	2.087 370 771 99 $\times 10^{-11}$	—
30	3.273 123 521 998 818 474 667 865 $\times 10^{-12}$	3.273 123 521 697 010 106 011 283 $\times 10^{-12}$	3.273 123 521 7 $\times 10^{-12}$	—
35	6.763 105 560 654 163 161 231 411 $\times 10^{-13}$	6.763 105 559 793 623 513 210 013 $\times 10^{-13}$	6.763 105 560 $\times 10^{-13}$	—
40	1.707 067 336 752 410 513 201 068 $\times 10^{-13}$	1.707 067 336 464 092 957 761 156 $\times 10^{-13}$	1.707 067 33**7** $\times 10^{-13}$	1.707 067 336 464 **5** $\times 10^{-13}$
45	5.011 809 325 797 833 466 922 522 $\times 10^{-14}$	5.011 809 324 706 278 735 604 187 $\times 10^{-14}$	5.011 809 **33** $\times 10^{-14}$	—
50	1.654 931 369 368 206 796 876 826 $\times 10^{-14}$	1.654 931 368 913 571 161 915 876 $\times 10^{-14}$	1.654 931 37 $\times 10^{-14}$	—
55	5.999 556 218 871 193 663 679 137 $\times 10^{-15}$	5.999 556 216 827 606 981 628 068 $\times 10^{-15}$	5.999 556 2 $\times 10^{-15}$	—
60	2.345 208 225 059 515 662 725 340 $\times 10^{-15}$	2.345 208 224 082 184 652 454 133 $\times 10^{-15}$	2.345 208 2 $\times 10^{-15}$	2.345 208 224 082 **5** $\times 10^{-15}$
65	9.748 094 697 171 896 260 471 890 $\times 10^{-16}$	9.748 094 692 253 081 968 398 294 $\times 10^{-16}$	9.748 095 $\times 10^{-16}$	—
70	4.261 037 028 019 759 386 732 521 $\times 10^{-16}$	4.261 037 025 436 875 757 424 840 $\times 10^{-16}$	4.261 037 $\times 10^{-16}$	—
75	1.940 914 025 310 427 734 068 947 $\times 10^{-16}$	1.940 914 023 905 206 666 157 561 $\times 10^{-16}$	1.940 914 $\times 10^{-16}$	—
80	9.141 669 900 197 762 990 638 801 $\times 10^{-17}$	9.141 669 892 322 525 362 993 493 $\times 10^{-17}$	9.141 67 $\times 10^{-17}$	9.141 669 892 32**3** **9** $\times 10^{-17}$
85	4.421 829 787 038 724 644 496 945 $\times 10^{-17}$	4.421 829 782 514 800 221 100 173 $\times 10^{-17}$	4.421 83 $\times 10^{-17}$	—
90	2.182 710 200 029 335 198 583 167 $\times 10^{-17}$	2.182 710 197 377 095 908 972 232 $\times 10^{-17}$	2.182 71 $\times 10^{-17}$	—
95	1.092 807 201 988 514 835 332 551 $\times 10^{-17}$	1.092 807 200 407 856 191 792 457 $\times 10^{-17}$	1.092 81 $\times 10^{-17}$	—
100	5.514 202 255 886 621 078 934 650 $\times 10^{-18}$	5.514 202 246 346 336 408 556 347 $\times 10^{-18}$	5.514 2 $\times 10^{-18}$	5.514 202 246 34**7** **0** $\times 10^{-18}$

Tabela 5: Statyczna elektryczna multipolowa polaryzowalność α_L dla wybranych jonów wodoropodobnych w stanie podstawowym wyznaczona w oparciu o formułę (5.37) z $1 \leqslant L \leqslant 4$. Uwzględniono fakt, że wartość odwrotności stałej struktury subtelnej podana jest z niepewnością pomiarową (CODATA 2014), tj. $\alpha^{-1} = 137.035\,999\,139(31)$, gdzie widoczna w nawiasie niepewność dotyczy dwóch ostatnich cyfr znaczących.

Z	α_1 (a_0^3)	α_2 (a_0^5)	α_3 (a_0^7)	α_4 (a_0^9)
1	4.499 751 495 177 88 (12)	1.499 882 982 285 755 (53) $\times10^{1}$	1.312 378 214 478 562 (55) $\times10^{2}$	2.126 028 674 499 34 (10) $\times10^{3}$
2	2.811 878 749 185 62 (28) $\times10^{-1}$	2.343 018 679 358 61 (34) $\times10^{-1}$	5.125 050 375 239 51 (86) $\times10^{-1}$	2.075 551 546 062 03 (40)
5	7.190 061 246 057 0 (45) $\times10^{-3}$	9.581 285 372 341 8 (85) $\times10^{-4}$	3.352 210 608 794 4 (35) $\times10^{-4}$	2.171 618 426 950 9 (26) $\times10^{-4}$
10	4.475 164 360 649 (11) $\times10^{-4}$	1.488 319 383 924 5 (53) $\times10^{-5}$	1.300 352 899 799 1 (55) $\times10^{-6}$	2.104 187 645 771 (10) $\times10^{-7}$
20	2.750 523 499 121 (28) $\times10^{-5}$	2.271 146 583 119 (33) $\times10^{-7}$	4.938 640 072 446 (84) $\times10^{-9}$	1.991 062 443 097 (38) $\times10^{-10}$
30	5.280 940 730 66 (13) $\times10^{-6}$	1.915 515 761 998 (63) $\times10^{-8}$	1.837 296 630 801 (72) $\times10^{-10}$	3.273 123 522 00 (15) $\times10^{-12}$
40	1.604 002 839 693 (69) $\times10^{-6}$	3.218 326 876 78 (20) $\times10^{-9}$	1.717 671 116 98 (12) $\times10^{-11}$	1.707 067 336 75 (14) $\times10^{-13}$
50	6.221 086 480 02 (44) $\times10^{-7}$	7.812 859 402 85 (77) $\times10^{-10}$	2.630 602 572 58 (31) $\times10^{-12}$	1.654 931 369 37 (22) $\times10^{-14}$
60	2.797 090 475 04 (30) $\times10^{-7}$	2.371 147 053 79 (36) $\times10^{-10}$	5.443 579 082 03 (97) $\times10^{-13}$	2.345 208 225 06 (47) $\times10^{-15}$
70	1.382 284 686 56 (22) $\times10^{-7}$	8.309 087 516 0 (19) $\times10^{-11}$	1.369 821 733 49 (36) $\times10^{-13}$	4.261 037 028 0 (13) $\times10^{-16}$
80	7.256 230 367 0 (16) $\times10^{-8}$	3.196 013 750 5 (10) $\times10^{-11}$	3.921 694 890 3 (15) $\times10^{-14}$	9.141 669 900 2 (38) $\times10^{-17}$
90	3.944 093 884 2 (13) $\times10^{-8}$	1.299 794 492 05 (57) $\times10^{-11}$	1.216 900 766 86 (63) $\times10^{-14}$	2.182 710 200 0 (13) $\times10^{-17}$
100	2.168 647 589 56 (99) $\times10^{-8}$	5.405 559 190 6 (34) $\times10^{-12}$	3.923 335 160 2 (29) $\times10^{-15}$	5.514 202 255 9 (46) $\times10^{-18}$
110	1.173 304 026 09 (79) $\times10^{-8}$	2.211 486 164 4 (21) $\times10^{-12}$	1.253 260 894 9 (14) $\times10^{-15}$	1.394 764 057 3 (17) $\times10^{-18}$
120	5.962 322 886 3 (66) $\times10^{-9}$	8.350 889 829 (13) $\times10^{-13}$	3.675 741 125 2 (65) $\times10^{-16}$	3.240 357 008 3 (64) $\times10^{-19}$
130	2.499 258 737 7 (58) $\times10^{-9}$	2.439 870 270 1 (77) $\times10^{-13}$	8.034 475 045 (30) $\times10^{-17}$	5.474 850 778 (23) $\times10^{-20}$
137	5.748 648 40 (30) $\times10^{-10}$	3.159 735 44 (23) $\times10^{-14}$	6.689 221 53 (60) $\times10^{-18}$	3.139 717 91 (33) $\times10^{-21}$

5.3 Stałe ekranowania elektrycznego

Dla przypadku z $p = -L-1$ w równaniu (5.33) otrzymujemy polaryzowalność pól bliskich $\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}$, która zazwyczaj nosi nazwę multipolowej stałej ekranowania elektrycznego[8]. Wielkość ta określa przesłanianie jądra przez chmurę elektronową i mówi nam o tym, jak duże pole elektryczne wyindukuje się w pobliżu jądra atomu na skutek zewnętrznego pola elektrycznego. Z wyrażenia (5.33) wynika, że

$$\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L} = \alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L,L} + \alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L,-L-1}, \tag{5.53}$$

gdzie

$$\begin{aligned}\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L,\kappa} &= \frac{2|\kappa|}{Z(\kappa+1)(2L+1)^2}\Bigg\{-1+\frac{[\gamma_1(\kappa+1)-L][\gamma_1(\kappa+1)+L+1]}{(\gamma_\kappa-\gamma_1+1)} \\ &\quad\times\frac{\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1-L)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)} \\ &\quad\times {}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_\kappa-\gamma_1+L+1,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1\\ \gamma_\kappa-\gamma_1+2,\ 2\gamma_\kappa+1\end{matrix};1\right)\Bigg\}.\end{aligned} \tag{5.54}$$

Na pierwszy rzut oka powyższy wzór wygląda równie skomplikowanie, jak formuła (5.35). Jednakże z powodu szczególnej postaci funkcji ${}_3F_2(1)$ może zostać ona znacznie uproszczona. W tym celu wykorzystamy tożsamość [128, równanie (7.4.4.1)]

$$\begin{aligned}{}_3F_2\left(\begin{matrix}a_1,\ a_2,\ a_3\\ b_1,\ b_2\end{matrix};1\right) &= \frac{\Gamma(b_2)\Gamma(s)}{\Gamma(b_2-a_2)\Gamma(s+a_2)}\,{}_3F_2\left(\begin{matrix}b_1-a_1,\ b_1-a_3,\ a_2\\ b_1,\ s+a_2\end{matrix};1\right) \\ &\qquad [s=b_1+b_2-a_1-a_2-a_3;\quad \mathrm{Re}\,s>0;\quad \mathrm{Re}(b_2-a_2)>0].\end{aligned} \tag{5.55}$$

Wówczas równanie (5.54) przekształci się do postaci

$$\begin{aligned}\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L,\kappa} &= \frac{2|\kappa|}{Z(\kappa+1)(2L+1)^2}\Bigg\{-1+\frac{[\gamma_1(\kappa+1)-L][\gamma_1(\kappa+1)+L+1]}{(\gamma_\kappa-\gamma_1+1)(\gamma_\kappa+\gamma_1-L)} \\ &\quad\times {}_3F_2\left(\begin{matrix}-L+1,\ 1,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L\\ \gamma_\kappa-\gamma_1+2,\ \gamma_\kappa+\gamma_1-L+1\end{matrix};1\right)\Bigg\}.\end{aligned} \tag{5.56}$$

Tym samym dwie składowe z równania (5.53) możemy zapisać jawnie jako

$$\begin{aligned}\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L,L} &= \frac{2L}{Z(L+1)(2L+1)^2}\Bigg\{-1+\frac{(L+1)(\gamma_1+1)[\gamma_1(L+1)-L]}{(\gamma_L-\gamma_1+1)(\gamma_L+\gamma_1-L)} \\ &\quad\times {}_3F_2\left(\begin{matrix}-L+1,\ 1,\ \gamma_L-\gamma_1-L\\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ \gamma_L+\gamma_1-L+1\end{matrix};1\right)\Bigg\}\end{aligned} \tag{5.57a}$$

oraz

$$\begin{aligned}\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L,-L-1} &= \frac{2(L+1)}{ZL(2L+1)^2}\Bigg\{1-\frac{L(\gamma_1+1)(L\gamma_1-L-1)}{(\gamma_{L+1}-\gamma_1+1)(\gamma_{L+1}+\gamma_1-L)} \\ &\quad\times {}_3F_2\left(\begin{matrix}-L+1,\ 1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L\\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ \gamma_{L+1}+\gamma_1-L+1\end{matrix};1\right)\Bigg\},\end{aligned} \tag{5.57b}$$

[8] W odróżnieniu od polaryzowalności, stała ta w literaturze nie ma jednego typowego oznaczenia. Przykładowo, w pracy [97] jest to γ_l, w [65] jest to γ_{2^L}, a w [85] oznaczono ją jako $\sigma_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}$. My pozostaniemy przy naszym oznaczeniu $\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}$.

a po ich zsumowaniu otrzymujemy analityczną formułę na statyczną multipolową stałą ekranowania elektrycznego

$$\begin{aligned}
\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L} \quad = \quad & \frac{2}{ZL(L+1)(2L+1)}\Bigg\{1+\frac{L^2(L+1)(\gamma_1+1)[\gamma_1(L+1)-L]}{(2L+1)(\gamma_L-\gamma_1+1)(\gamma_L+\gamma_1-L)} \\
& \times {}_3F_2\left(\begin{array}{c} -L+1,\ 1,\ \gamma_L-\gamma_1-L \\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ \gamma_L+\gamma_1-L+1 \end{array};1\right) \\
& -\frac{L(L+1)^2(\gamma_1+1)(L\gamma_1-L-1)}{(2L+1)(\gamma_{L+1}-\gamma_1+1)(\gamma_{L+1}+\gamma_1-L)} \\
& \times {}_3F_2\left(\begin{array}{c} -L+1,\ 1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L \\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ \gamma_{L+1}+\gamma_1-L+1 \end{array};1\right)\Bigg\} \\
& \left(Z<\begin{cases} \alpha^{-1} & \text{dla } L=1 \\ \alpha^{-1}\dfrac{\sqrt{4L^2-1}}{2L} & \text{dla } L\geqslant 2 \end{cases}\right). \qquad (5.58)
\end{aligned}$$

Podane ograniczenie na liczbę atomową Z, wynika z warunku zbieżności całek radialnych w równaniu (5.17) i zostało szerzej omówione w dodatku E. W przypadku pola dipolowego ograniczenie to można by pominąć, ponieważ jest ono naturalne dla wszystkich obliczeń relatywistycznych dotyczących atomu wodoropodobnego w stanie podstawowym i traktujemy je jako domyślne dla całej rozprawy. Uwzględniamy je jednak dla większej przejrzystości. Warto podkreślić, że wyrażenie (5.58) zostało podane w znacznie prostszej postaci niż jego odpowiednik w pracy Zapryagaeva i in. [97].

Widoczne w równaniu (5.58) uogólnione funkcje hipergeometryczne ${}_3F_2(1)$ różnią się wyraźnie od tych obecnych w wyrażeniu na multipolową polaryzowalność (5.37). W przypadku multipolowych stałych ekranowania elektrycznego (5.58) dla konkretnych wartości L obie funkcje ${}_3F_2(1)$ dadzą zastąpić się wyrażeniami elementarnymi, nie zawierającymi funkcji specjalnych[9]. Jawne formuły na $\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}$ dla zakresu $1\leqslant L\leqslant 4$ są następujące:

$$\alpha^{-2}_{\mathrm{E1}\to\mathrm{E1}}=\frac{1}{Z} \qquad \left(Z<\alpha^{-1}\right), \tag{5.59}$$

$$\alpha^{-3}_{\mathrm{E2}\to\mathrm{E2}}=\frac{1}{Z}\frac{104\gamma_1^2+110\gamma_1-79}{15(2\gamma_1+7)(4\gamma_1-1)} \qquad \left(Z<\alpha^{-1}\frac{\sqrt{15}}{4}\right), \tag{5.60}$$

$$\alpha^{-4}_{\mathrm{E3}\to\mathrm{E3}}=\frac{1}{Z}\frac{2064\gamma_1^4+14764\gamma_1^3+30968\gamma_1^2+7181\gamma_1-17177}{42(\gamma_1+7)(2\gamma_1+7)(4\gamma_1+11)(6\gamma_1-1)} \qquad \left(Z<\alpha^{-1}\frac{\sqrt{35}}{6}\right), \tag{5.61}$$

$$\begin{aligned}
\alpha^{-5}_{\mathrm{E4}\to\mathrm{E4}}=\frac{1}{Z}&\frac{14208\gamma_1^6+251184\gamma_1^5+1662556\gamma_1^4+4813404\gamma_1^3+5195413\gamma_1^2-862740\gamma_1-3136025}{90(\gamma_1+5)(\gamma_1+7)(2\gamma_1+5)(2\gamma_1+23)(4\gamma_1+11)(8\gamma_1-1)} \\
&\left(Z<\alpha^{-1}\frac{3\sqrt{7}}{8}\right). \qquad (5.62)
\end{aligned}$$

Wynik dla dipolowej stałej ekranowania elektrycznego tożsamy z (5.59), został również uzyskany w pracach Zapryagaeva i in. [74, 97] oraz Stefańskiej i Szmytkowskiego [96].

Analogicznie, jak w poprzednich rozdziałach, wyznaczymy teraz przybliżone wyrażenia kwazirelatywistyczne. W odróżnieniu od rozdziału 5.2, tutaj czynność ta jest bardziej złożona. Biorąc

[9] W tym przypadku uogólniona funkcja hipergeometryczna ${}_3F_2(1)$ posiada górny parametr będący liczbą całkowitą niedodatnią, co skutkuje, że z nieskończonej sumy obecnej w definicji tej funkcji [por. równanie (5.26)] niezerowa jest tylko skończona liczba wyrazów.

pod uwagę relacje (5.39) i (5.40), otrzymamy

$$
\begin{aligned}
&{}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+1,\ 1,\ \gamma_L-\gamma_1-L \\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ \gamma_L+\gamma_1-L+1 \end{matrix};1\right) \\
&\quad\simeq\ \frac{3L+1}{2(L+1)}-(\alpha Z)^2\frac{L-1}{4L(L+1)}\left[\frac{L^2-5}{2(L+1)}+\frac{(L-1)(L-2)}{3(L+2)}\,{}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+3,\ 1,\ 1 \\ L+3,\ 4 \end{matrix};1\right)\right]
\end{aligned}
\tag{5.63}
$$

oraz

$$
\begin{aligned}
&{}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+1,\ 1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L \\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ \gamma_{L+1}+\gamma_1-L+1 \end{matrix};1\right) \\
&\quad\simeq\ 1-(\alpha Z)^2\frac{L(L-1)}{6(L+1)(L+2)}\,{}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+2,\ 1,\ 1 \\ L+3,\ 4 \end{matrix};1\right).
\end{aligned}
\tag{5.64}
$$

Jak widać, w obu przypadkach współczynniki przy $(\alpha Z)^2$ zawierają uogólnione funkcje hipergeometryczne. Stosując formułę z pracy [85, równanie (E.10)], otrzymamy

$$
{}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+2,\ 1,\ 1 \\ L+3,\ 4 \end{matrix};1\right)\ =\ -\frac{3(L+2)(5L+4)}{2L(L+1)}+\frac{6(L+2)(2L+1)}{L(L-1)}[\psi(2L+1)-\psi(L+2)]
\tag{5.65}
$$

oraz

$$
{}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+3,\ 1,\ 1 \\ L+3,\ 4 \end{matrix};1\right)\ =\ -\frac{3(L+2)(5L+1)}{2L(L-1)}+\frac{6(L+2)(2L+1)}{(L-1)(L-2)}[\psi(2L)-\psi(L+2)]
\tag{5.66}
$$

(osobliwości dla $L=1$ i $L=2$ w powyższych wzorach można wyeliminować z użyciem reguły de l'Hospitala). Idąc dalej, równania (5.63) i (5.64) możemy przekształcić do postaci

$$
\begin{aligned}
&{}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+1,\ 1,\ \gamma_L-\gamma_1-L \\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ \gamma_L+\gamma_1-L+1 \end{matrix};1\right) \\
&\quad\simeq\ \frac{3L+1}{2(L+1)}-(\alpha Z)^2\frac{(L-1)(2L+1)}{2L(L+1)}\left[\psi(2L+1)-\psi(L+1)-\frac{L+1}{2L+1}\right]
\end{aligned}
\tag{5.67}
$$

oraz

$$
\begin{aligned}
&{}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+1,\ 1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L \\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ \gamma_{L+1}+\gamma_1-L+1 \end{matrix};1\right) \\
&\quad\simeq\ 1-(\alpha Z)^2\frac{2L+1}{L+1}\left[\psi(2L+1)-\psi(L+1)-\frac{L(5L+7)}{4(L+1)(2L+1)}\right].
\end{aligned}
\tag{5.68}
$$

Stosując formuły (5.39), (5.67) oraz (5.68) do wzorów (5.57a) i (5.57b), uzyskamy

$$
\begin{aligned}
\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L,L}^{-L-1}\ \simeq\ &\frac{2}{Z(L+1)(2L+1)} \\
&\times\left\{1-(\alpha Z)^2\frac{L-1}{L}\left[\psi(2L+1)-\psi(L+1)+\frac{6L^4+L^3+L^2-2L-2}{4L(L-1)(2L+1)}\right]\right\}
\end{aligned}
\tag{5.69a}
$$

oraz

$$
\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L,-L-1}^{-L-1}\simeq\frac{2}{ZL(2L+1)}\left\{1-(\alpha Z)^2\frac{L}{L+1}\left[\psi(2L+1)-\psi(L+1)-\frac{2L^2+7L+1}{4(2L+1)}\right]\right\}.
\tag{5.69b}
$$

Po zsumowaniu obu składowych w oparciu o relację (5.53) otrzymujemy kwazi-relatywistyczne przybliżenie multipolowej stałej ekranowania elektrycznego

$$\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}^{-L-1} \simeq \frac{2}{ZL(L+1)}\left\{1-(\alpha Z)^2\frac{2L-1}{2L+1}\left[\psi(2L+1)-\psi(L+1)+\frac{L^3-2L^2+L-1}{2L(2L-1)}\right]\right\}. \quad (5.70)$$

Należy podkreślić, że równanie (5.70) jest równoważne bardziej złożonej formule zawartej w pracy Kaneko [67, równanie (37)], jeśli $(2l-2)!$ zastąpimy poprzez $(2l-n)!$. Konkretne wartości tego przybliżenia wyznaczone z wyrażenia (5.70) dla $1 \leqslant L \leqslant 4$ to:

$$\alpha_{\mathrm{E}1\to\mathrm{E}1}^{-2} = \frac{1}{Z} \qquad \text{(formuła dokładna)}, \quad (5.71)$$

$$\alpha_{\mathrm{E}2\to\mathrm{E}2}^{-3} \simeq \frac{1}{Z}\frac{1}{3}\left[1-\frac{2}{5}(\alpha Z)^2\right], \quad (5.72)$$

$$\alpha_{\mathrm{E}3\to\mathrm{E}3}^{-4} \simeq \frac{1}{Z}\frac{1}{6}\left[1-\frac{59}{84}(\alpha Z)^2\right], \quad (5.73)$$

$$\alpha_{\mathrm{E}4\to\mathrm{E}4}^{-5} \simeq \frac{1}{Z}\frac{1}{10}\left[1-\frac{529}{540}(\alpha Z)^2\right]. \quad (5.74)$$

Porównując powyższe wyniki z ich odpowiednikami dostępnymi w literaturze, można stwierdzić, że kwazi-relatywistyczne przybliżenia dla $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}^{-L-1}$ przedstawione w pracach Zapryagaeva i in. [97, równanie (3)] oraz [74, równanie (4.41)] są poprawne dla $L=1$ oraz $L=3$, natomiast przy $L=2$ czynniki k_2 oraz K_2 powinny mieć wartość $2/5$ zamiast $59/150$.

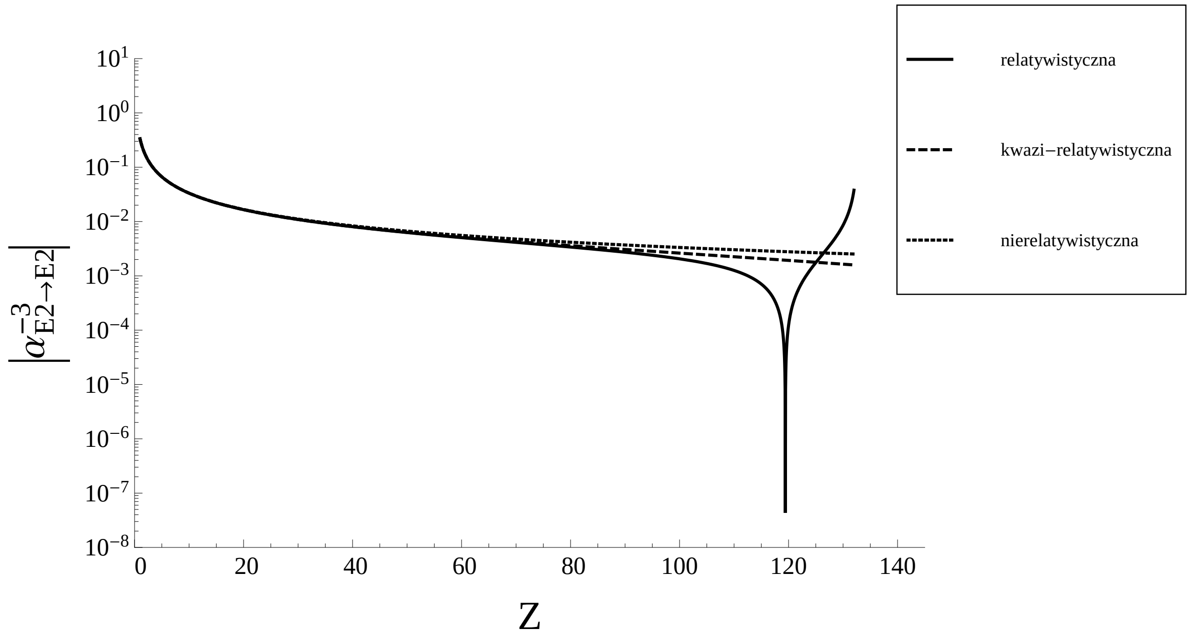
W granicy czysto nierelatywistycznej z formuły (5.70) otrzymujemy

$$\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}^{-L-1(\mathrm{nr})} = \frac{2}{ZL(L+1)}. \quad (5.75)$$

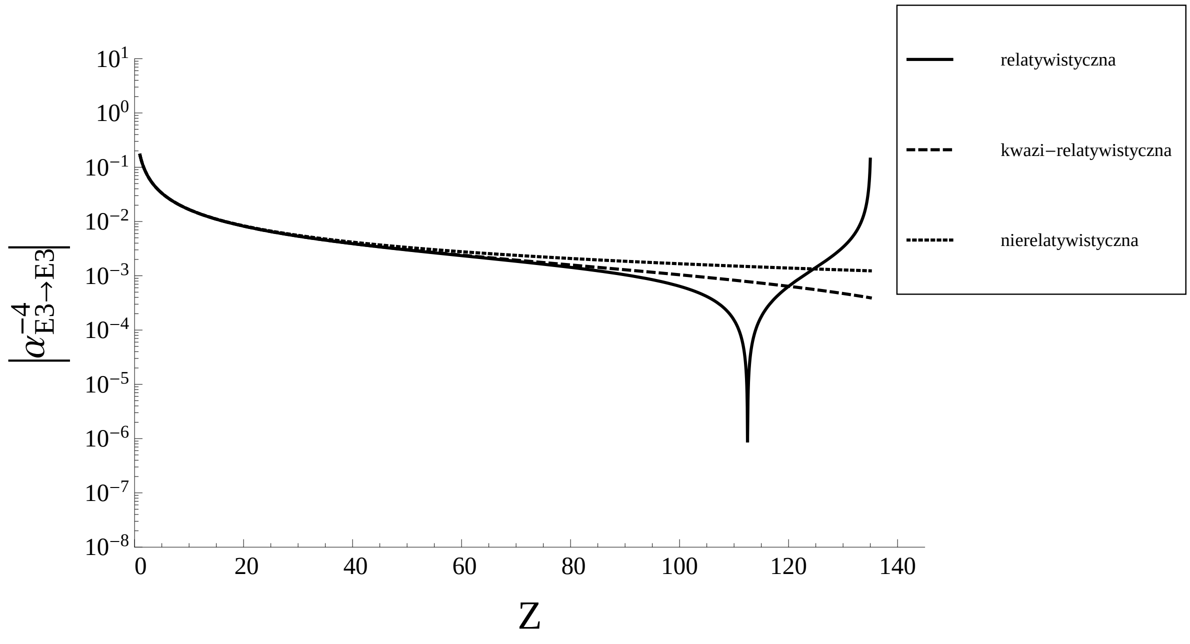
Wyrażenie to zostało podane po raz pierwszy przez Dalgarno [65]. Formuła ta pojawia się także w wielu późniejszych pracach [67–69,71,74,76,97]. Należy podkreślić, że w przypadku pola dipolowego ($L=1$) stała ekranowania elektrycznego przyjmuje postać, która jest identyczna zarówno w ujęciu relatywistycznym, jak i nierelatywistycznym [por. równania (5.59) i (5.75) z $L=1$]. Jest to jedyna taka wielkość spośród przedstawionych w niniejszej rozprawie.

Na rysunkach 5–7 przedstawiono wartości bezwzględne multipolowych stałych ekranowania elektrycznego $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}^{-L-1}$ dla $2 \leqslant L \leqslant 4$ w funkcji liczby atomowej Z (pominięto przypadek dipolowy, którego zachowanie jest trywialne). Stałe te dla odpowiednio dużej liczby atomowej zmieniają znak z dodatniego na ujemny, co jest widoczne na wykresach w postaci zmiany monotoniczności funkcji. Efekt ten objawia się tylko dla formuł czysto relatywistycznych. Dokładna analiza numeryczna pokazuje, że dla kwadrupolowej stałej ekranowania elektrycznego znak ujemny pojawia się począwszy od $Z=120$, dla oktupolowej od $Z=113$, a dla heksadekapolowej od $Z=106$. Widzimy tu, że wraz ze wzrostem rzędu multipolowości pola elektrycznego (4.1), zmiana znaku stałej ekranowania następuje dla coraz niższych wartości liczby atomowej Z.

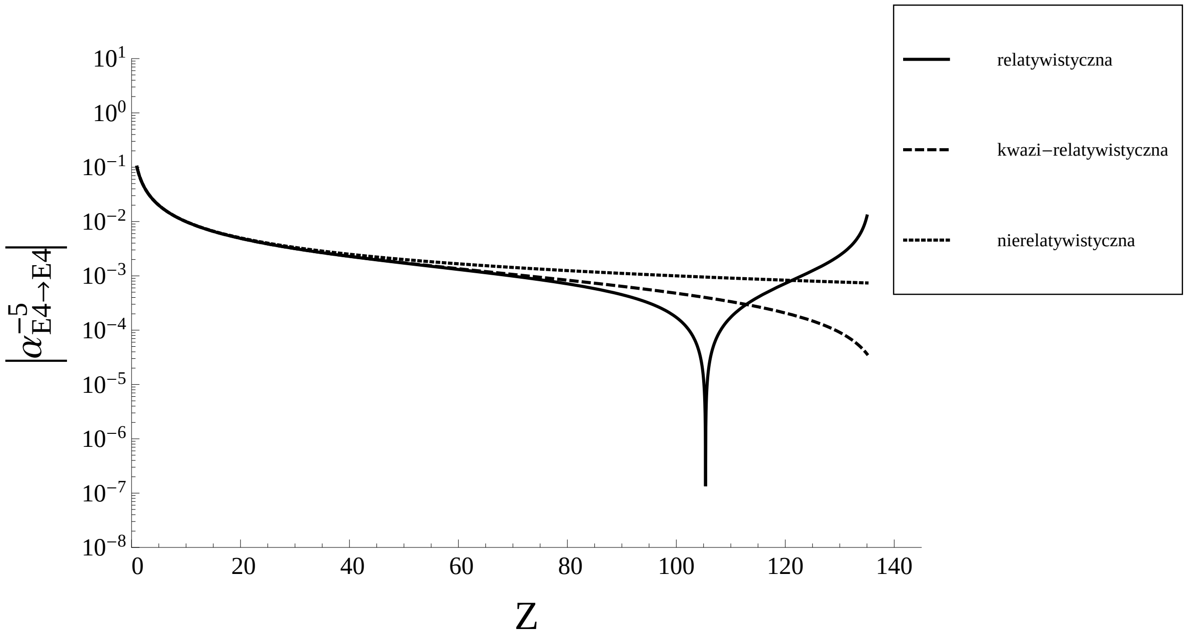
Z uwagi na elementarną strukturę wyrażeń (5.59)–(5.62) pominięto wyznaczanie wartości numerycznych tych wielkości. W dalszym ciągu rozprawy postąpimy tak również dla innych formuł, które nie będą zawierać funkcji specjalnych.



Rys. 5: Wartość bezwzględna statycznej kwadrupolowej stałej ekranowania elektrycznego $\alpha^{-3}_{\mathrm{E2}\to\mathrm{E2}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (5.60), kwazi-relatywistycznej (5.72) i nierelatywistycznej (5.75) z $L = 2$.



Rys. 6: Wartość bezwzględna statycznej oktupolowej stałej ekranowania elektrycznego $\alpha^{-4}_{\mathrm{E3}\to\mathrm{E3}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (5.61), kwazi-relatywistycznej (5.73) i nierelatywistycznej (5.75) z $L = 3$.



Rys. 7: Wartość bezwzględna statycznej heksadekapolowej stałej ekranowania elektrycznego $\alpha^{-5}_{\mathrm{E4}\to\mathrm{E4}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (5.62), kwazi-relatywistycznej (5.74) i nierelatywistycznej (5.75) z $L = 4$.

6 Indukowane multipolowe momenty magnetyczne i związane z nimi podatności krzyżowe

6.1 Uogólnione magnetyczne momenty multipolowe

W rozdziale 3 wykazaliśmy, że atom wodoropodobny posiada trwały dipolowy moment magnetyczny (3.32). Jednym z celów tego rozdziału będzie wyznaczenie uogólnionych magnetycznych momentów multipolowych indukujących się w atomie na skutek zaburzenia (4.4). Z formuły (2.18) uzyskamy[10]

$$\mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(1)} = -\frac{\mathrm{i}}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi\lambda(\lambda+1)}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, r^p \boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda}(\boldsymbol{n}_r)\cdot\boldsymbol{j}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \tag{6.1}$$

przy czym

$$\boldsymbol{j}^{(1)}(\boldsymbol{r}) = -ec\left[\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\alpha}\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) + \Psi^{(1)\dagger}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\alpha}\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r})\right] \tag{6.2}$$

jest gęstością prądu elektrycznego w atomie, która wyindukuje się na skutek zaburzenia (4.4). Prowadzi nas to do

$$\mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \frac{\mathrm{i}ec}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi\lambda(\lambda+1)}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, r^p \boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda}(\boldsymbol{n}_r)\cdot\left[\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\alpha}\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) + \Psi^{(1)\dagger}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\alpha}\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r})\right] \qquad (p=\lambda,-\lambda-1). \tag{6.3}$$

Pamiętając o własności (5.4), powyższe wyrażenie możemy przepisać w formie

$$\mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \widetilde{\mathcal{M}}_{\lambda\mu}^{p(1)} + (-)^{\mu}\widetilde{\mathcal{M}}_{\lambda,-\mu}^{p(1)*} \qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \tag{6.4}$$

gdzie

$$\widetilde{\mathcal{M}}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \frac{\mathrm{i}ec}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi\lambda(\lambda+1)}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, r^p \Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda}(\boldsymbol{n}_r)\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p=\lambda,-\lambda-1). \tag{6.5}$$

Wiedząc, że poprawka do funkcji falowej $\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r})$ dana jest wyrażeniem (4.15), dochodzimy do

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{M}}_{\lambda\mu}^{p(1)} &= -\frac{\mathrm{i}4\pi e^2 c}{p+1}\sqrt{\frac{\lambda(\lambda+1)}{(2\lambda+1)(2L+1)}}\sum_{M=-L}^{L}\mathcal{C}_{LM}^{(1)*} \\ &\quad\times\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\,\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})r^p\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda}(\boldsymbol{n}_r)\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')r'^L Y_{LM}(\boldsymbol{n}_r')\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}') \\ &\qquad (p=\lambda,-\lambda-1).\end{aligned} \tag{6.6}$$

[10]Należy tu przypomnieć, że z wspomnianej formuły wykluczyliśmy momenty monopolowe i tym samym będą nas interesować rezultaty dla $\lambda \geqslant 1$.

W kolejnym kroku z równań na funkcje falową (3.5), (3.9) oraz funkcję Greena (4.16) uzyskujemy

$$
\begin{aligned}
\widetilde{\mathcal{M}}^{p(1)}_{\lambda\mu} &= -(4\pi\epsilon_0)\frac{4\pi c}{p+1}\sqrt{\frac{\lambda(\lambda+1)}{(2\lambda+1)(2L+1)}} \\
&\quad\times \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} \sum_{M=-L}^{L} \sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2} \sum_{m=-1/2}^{1/2} \sum_{m'=-1/2}^{1/2} a^*_m a_{m'} \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \\
&\quad\times \Big[\langle \Omega_{1m} | \boldsymbol{\sigma}\cdot \boldsymbol{Y}^{\lambda}_{\lambda\mu} \Omega_{\kappa m_\kappa} \rangle \langle \Omega_{\kappa m_\kappa} | Y_{LM} \Omega_{-1m'} \rangle \\
&\qquad \times \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, Q^{(0)}(r) r^p \bar{g}^{(0)}_{(++)\kappa}(r,r') r'^L P^{(0)}(r') \\
&\qquad + \langle \Omega_{1m} | \boldsymbol{\sigma}\cdot \boldsymbol{Y}^{\lambda}_{\lambda\mu} \Omega_{\kappa m_\kappa} \rangle \langle \Omega_{-\kappa m_\kappa} | Y_{LM} \Omega_{1m} \rangle \\
&\qquad \times \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, Q^{(0)}(r) r^p \bar{g}^{(0)}_{(+-)\kappa}(r,r') r'^L Q^{(0)}(r') \\
&\qquad - \langle \Omega_{-1m} | \boldsymbol{\sigma}\cdot \boldsymbol{Y}^{\lambda}_{\lambda\mu} \Omega_{-\kappa m_\kappa} \rangle \langle \Omega_{\kappa m_\kappa} | Y_{LM} \Omega_{-1m'} \rangle \\
&\qquad \times \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, P^{(0)}(r) r^p \bar{g}^{(0)}_{(-+)\kappa}(r,r') r'^L P^{(0)}(r') \\
&\qquad - \langle \Omega_{-1m} | \boldsymbol{\sigma}\cdot \boldsymbol{Y}^{\lambda}_{\lambda\mu} \Omega_{-\kappa m_\kappa} \rangle \langle \Omega_{-\kappa m_\kappa} | Y_{LM} \Omega_{1m'} \rangle \\
&\qquad \times \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, P^{(0)}(r) r^p \bar{g}^{(0)}_{(--)\kappa}(r,r') r'^L Q^{(0)}(r') \Big] \qquad (p=\lambda,-\lambda-1). \qquad (6.7)
\end{aligned}
$$

Następnie przy pomocy tożsamości (C.3) i (C.2) otrzymamy

$$
\begin{aligned}
\widetilde{\mathcal{M}}^{p(1)}_{\lambda\mu} &= -\frac{(4\pi\epsilon_0)c}{p+1}\frac{4\pi}{\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}} \\
&\quad\times \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} \sum_{M=-L}^{L} \sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2} \sum_{m=-1/2}^{1/2} \sum_{m'=-1/2}^{1/2} a^*_m a_{m'} \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \\
&\qquad \times (\kappa-1) \langle \Omega_{1m} | Y_{\lambda\mu} \Omega_{\kappa m_\kappa} \rangle \langle \Omega_{\kappa m_\kappa} | Y_{LM'} \Omega_{-1m'} \rangle \\
&\qquad \times \Big[\int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, Q^{(0)}(r) r^p \bar{g}^{(0)}_{\kappa,(++)}(r,r') r'^L P^{(0)}(r') \\
&\qquad\quad + \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, Q^{(0)}(r) r^p \bar{g}^{(0)}_{(+-)\kappa}(r,r') r'^L Q^{(0)}(r') \\
&\qquad\quad + \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, P^{(0)}(r) r^p \bar{g}^{(0)}_{(-+)\kappa}(r,r') r'^L P^{(0)}(r') \\
&\qquad\quad + \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, P^{(0)}(r) r^p \bar{g}^{(0)}_{(--)\kappa}(r,r') r'^L Q^{(0)}(r') \Big] \qquad (p=\lambda,-\lambda-1) \qquad (6.8)
\end{aligned}
$$

i dalej

$$
\begin{aligned}
\widetilde{\mathcal{M}}^{p(1)}_{\lambda\mu} &= -\frac{(4\pi\epsilon_0)c}{p+1}\frac{4\pi}{\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}} \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} (\kappa-1) R^{(p,L)}_{\kappa} \binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} \\
&\quad\times \sum_{M=-L}^{L} \sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2} \sum_{m=-1/2}^{1/2} \sum_{m'=-1/2}^{1/2} a^*_m a_{m'} \mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \langle \Omega_{-1m} | Y_{\lambda\mu} \Omega_{-\kappa m_\kappa} \rangle \langle \Omega_{\kappa m_\kappa} | Y_{LM} \Omega_{-1m'} \rangle \\
&\qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \qquad (6.9)
\end{aligned}
$$

gdzie $R_\kappa^{(p,L)}\left(\begin{smallmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\P^{(0)},Q^{(0)}\end{smallmatrix}\right)$ zostało zdefiniowane równaniem (4.27). Wykonując całkowania po zmiennych kątowych w oparciu o formułę (C.14), widzimy, że $\widetilde{\mathcal{M}}_{\lambda\mu}^{(1)}$ jest niezerowe tylko dla $\lambda = L \mp 1$, tj.

$$\widetilde{\mathcal{M}}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \widetilde{\mathcal{M}}_{\lambda\mu}^{p(1)}\delta_{\lambda,L-1} + \widetilde{\mathcal{M}}_{\lambda\mu}^{p(1)}\delta_{\lambda,L+1} \qquad (p = \lambda, -\lambda-1). \tag{6.10}$$

W tych dwóch przypadkach otrzymamy

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{M}}_{L-1,\mu}^{p(1)} &= -(4\pi\epsilon_0)c\,\frac{L-1}{(p+1)(4L^2-1)}R_L^{(p,L)}\left(\begin{smallmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\P^{(0)},Q^{(0)}\end{smallmatrix}\right)\\ &\times\Big[-\sqrt{L^2-\mu^2}\left(|a_{1/2}|^2-|a_{-1/2}|^2\right)\mathcal{C}_{L\mu}^{(1)} + \sqrt{(L+\mu)(L+\mu+1)}\,a_{1/2}a_{-1/2}^*\mathcal{C}_{L,\mu+1}^{(1)}\\ &-\sqrt{(L-\mu)(L-\mu+1)}\,a_{1/2}^*a_{-1/2}\mathcal{C}_{L,\mu-1}^{(1)}\Big] \qquad (p = L-1, -L)\end{aligned} \tag{6.11}$$

oraz

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{M}}_{L+1,\mu}^{p(1)} &= -(4\pi\epsilon_0)c\,\frac{L+2}{(p+1)(2L+1)(2L+3)}R_{-L-1}^{(p,L)}\left(\begin{smallmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\P^{(0)},Q^{(0)}\end{smallmatrix}\right)\\ &\times\Big[\sqrt{(L+1)^2-\mu^2}\left(|a_{1/2}|^2-|a_{-1/2}|^2\right)\mathcal{C}_{L\mu}^{(1)} + \sqrt{(L-\mu)(L-\mu+1)}\,a_{1/2}a_{-1/2}^*\mathcal{C}_{L,\mu+1}^{(1)}\\ &-\sqrt{(L+\mu)(L+\mu+1)}\,a_{1/2}^*a_{-1/2}\mathcal{C}_{L,\mu-1}^{(1)}\Big] \qquad (p = L+1, -L-2).\end{aligned} \tag{6.12}$$

Po skorzystaniu z relacji (6.4) i (3.31), dochodzimy do

$$\mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(1)}\delta_{\lambda,L-1} + \mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(1)}\delta_{\lambda,L+1}, \tag{6.13}$$

gdzie

$$\begin{aligned}\mathcal{M}_{L-1,\mu}^{p(1)} &= -(4\pi\epsilon_0)c\,\frac{2(L-1)}{(p+1)(4L^2-1)}R_L^{(p,L)}\left(\begin{smallmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\P^{(0)},Q^{(0)}\end{smallmatrix}\right)\\ &\times\Big[-\sqrt{L^2-\mu^2}\,\nu_0\mathcal{C}_{L\mu}^{(1)} + \sqrt{\tfrac{1}{2}(L+\mu)(L+\mu+1)}\,\nu_{-1}\mathcal{C}_{L,\mu+1}^{(1)}\\ &+\sqrt{\tfrac{1}{2}(L-\mu)(L-\mu+1)}\,\nu_1\mathcal{C}_{L,\mu-1}^{(1)}\Big] \qquad (p = L-1, -L)\end{aligned} \tag{6.14}$$

oraz

$$\begin{aligned}\mathcal{M}_{L+1,\mu}^{p(1)} &= -(4\pi\epsilon_0)c\,\frac{2(L+2)}{(p+1)(2L+1)(2L+3)}R_{-L-1}^{(p,L)}\left(\begin{smallmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\P^{(0)},Q^{(0)}\end{smallmatrix}\right)\\ &\times\Big[\sqrt{(L+1)^2-\mu^2}\,\nu_0\mathcal{C}_{L\mu}^{(1)} + \sqrt{\tfrac{1}{2}(L-\mu)(L-\mu+1)}\,\nu_{-1}\mathcal{C}_{L,\mu+1}^{(1)}\\ &+\sqrt{\tfrac{1}{2}(L+\mu)(L+\mu+1)}\,\nu_1\mathcal{C}_{L,\mu-1}^{(1)}\Big] \qquad (p = L+1, -L-2).\end{aligned} \tag{6.15}$$

Widzimy więc, że multipolowe pole elektryczne rzędu L, dane wzorem (4.1) wyindukuje w stanie podstawowym atomu magnetyczne momenty multipolowe rzędu $L-1$ i $L+1$; wyjątek następuje dla pola dipolowego ($L = 1$), kiedy to wyindukuje się tylko moment kwadrupolowy.

Rozważmy iloczyn tensorowy rzędu λ pomiędzy wektorem $\boldsymbol{\nu}$, zdefiniowanym równaniem (3.30), a tensorem sferycznym $\mathbf{C}_L^{(1)}$, charakteryzującym elektryczne pole multipolowe. Składowe takiego iloczynu wyrażają się następująco [119, rozdział 3.1.7]:

$$\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{C}_L^{(1)}\right\}_{\lambda\mu} = \sum_{m=-1}^{1}\sum_{M=-L}^{L}\langle 1mLM|\lambda\mu\rangle\nu_m\mathcal{C}_{LM}^{(1)}, \tag{6.16}$$

gdzie $\langle 1mLM|\lambda\mu\rangle$ są wybranymi współczynnikami Clebscha–Gordana, których podstawowe własności opisano w dodatku A. Tym samym

$$\left\{\boldsymbol{\nu} \otimes \mathbf{C}_L^{(1)}\right\}_{\lambda\mu} = \sum_{m=-1}^{1} \langle 1mL, \mu - m|\lambda\mu\rangle \nu_m \mathcal{C}_{L,\mu-m}^{(1)}. \tag{6.17}$$

W oparciu o powyższą formułę i tabelę 11 (dodatek A) uzyskamy

$$\begin{aligned}\sqrt{L(2L+1)}\left\{\boldsymbol{\nu} \otimes \mathbf{C}_L^{(1)}\right\}_{L-1,\mu} &= -\sqrt{L^2-\mu^2}\,\nu_0\mathcal{C}_{L\mu}^{(1)} + \sqrt{\tfrac{1}{2}(L+\mu)(L+\mu+1)}\,\nu_{-1}\mathcal{C}_{L,\mu+1}^{(1)} \\ &\quad + \sqrt{\tfrac{1}{2}(L-\mu)(L-\mu+1)}\,\nu_1\mathcal{C}_{L,\mu-1}^{(1)}\end{aligned} \tag{6.18}$$

oraz

$$\begin{aligned}\sqrt{(L+1)(2L+1)}\left\{\boldsymbol{\nu} \otimes \mathbf{C}_L^{(1)}\right\}_{L+1,\mu} &= \sqrt{(L+1)^2-\mu^2}\,\nu_0\mathcal{C}_{L\mu}^{(1)} \\ &\quad + \sqrt{\tfrac{1}{2}(L-\mu)(L-\mu+1)}\,\nu_{-1}\mathcal{C}_{L,\mu+1}^{(1)} \\ &\quad + \sqrt{\tfrac{1}{2}(L+\mu)(L+\mu+1)}\,\nu_1\mathcal{C}_{L,\mu-1}^{(1)}.\end{aligned} \tag{6.19}$$

Porównując wyrażenia (6.14) z (6.18) i (6.15) z (6.19), dochodzimy do

$$\begin{aligned}\mathcal{M}_{L-1,\mu}^{(1)} &= -(4\pi\epsilon_0)c\,\frac{2(L-1)}{(p+1)(2L-1)}\sqrt{\frac{L}{(2L+1)}}R_L^{(p,L)}\begin{pmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\P^{(0)},Q^{(0)}\end{pmatrix}\left\{\boldsymbol{\nu} \otimes \mathbf{C}_L^{(1)}\right\}_{L-1,\mu} \\ &\qquad (p = L-1, -L)\end{aligned} \tag{6.20}$$

oraz

$$\begin{aligned}\mathcal{M}_{L+1,\mu}^{(1)} &= -(4\pi\epsilon_0)c\,\frac{2(L+2)}{(p+1)(2L+3)}\sqrt{\frac{L+1}{2L+1}}R_{-L-1}^{(p,L)}\begin{pmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\P^{(0)},Q^{(0)}\end{pmatrix}\left\{\boldsymbol{\nu} \otimes \mathbf{C}_L^{(1)}\right\}_{L+1,\mu} \\ &\qquad (p = L+1, -L-2).\end{aligned} \tag{6.21}$$

Powyższe dwa równania możemy zapisać w jednolitej formie

$$\begin{aligned}\mathbf{M}_\lambda^{p(1)} &= -(4\pi\epsilon_0)c\,\frac{2\sqrt{2}\,p}{(2\lambda+1)\sqrt{(2L+1)(\lambda+L+1)}}R_{\kappa_\lambda}^{(p,L)}\begin{pmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\P^{(0)},Q^{(0)}\end{pmatrix}\left\{\boldsymbol{\nu} \otimes \mathbf{C}_L^{(1)}\right\}_{\lambda} \\ &\qquad (p = \lambda, -\lambda-1; \quad \lambda = L \mp 1),\end{aligned} \tag{6.22}$$

gdzie

$$\kappa_\lambda = -\frac{1}{2}(\lambda - L)(\lambda + L + 1) = \begin{cases} L & \text{dla } \lambda = L-1 \\ -L-1 & \text{dla } \lambda = L+1. \end{cases} \tag{6.23}$$

Pozostaje nam wyznaczyć wartość

$$\begin{aligned}R_{\kappa_\lambda}^{(p,L)}\begin{pmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\P^{(0)},Q^{(0)}\end{pmatrix} &= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\mu_{n_r\kappa_\lambda}^{(0)} - 1}\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p \left[Q^{(0)}(r)S_{n_r\kappa_\lambda}^{(0)}(r) + P^{(0)}(r)T_{n_r\kappa_\lambda}^{(0)}(r)\right] \\ &\quad \times \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r'^L \left[\mu_{n_r\kappa_\lambda}^{(0)} P^{(0)}(r')S_{n_r\kappa_\lambda}^{(0)}(r') + Q^{(0)}(r')T_{n_r\kappa_\lambda}^{(0)}(r')\right].\end{aligned} \tag{6.24}$$

Całkowania po zmiennych radialnych wykonamy w oparciu o formułę (D.19), uzyskując

$$\begin{aligned}R_{\kappa_\lambda}^{(p,L)}\begin{pmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\P^{(0)},Q^{(0)}\end{pmatrix} &= -\frac{\alpha a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+1}}\frac{\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+2}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L)} \\ &\quad \times \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\kappa_\lambda}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_{\kappa_\lambda})} \\ &\qquad \times \left[\left(\gamma_1\frac{|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L-1}{N_{n_r\kappa_\lambda}+\kappa_\lambda} - 1\right)\right. \\ &\qquad \left. + \frac{N_{n_r\kappa_\lambda}+1}{|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1}\left(\frac{|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L-1}{N_{n_r\kappa_\lambda}+\kappa_\lambda} - \gamma_1\right)\right].\end{aligned} \tag{6.25}$$

Postępując analogicznie jak w poprzednim rozdziale, rozdzielimy powyższe wyrażenie na składowe, tj.

$$R^{(p,L)}_{\kappa_\lambda}\binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} = -\frac{\alpha a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+1}}\frac{\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+2}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L)}\sum_{k=1}^{4}\mathcal{S}_k, \tag{6.26}$$

gdzie

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_1 &= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty}\frac{\gamma_1\Gamma(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L)}{N_{n_r\kappa_\lambda}(N_{n_r\kappa_\lambda}+\kappa_\lambda)(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_{\kappa_\lambda})}\\
&= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty}\frac{(N_{n_r\kappa_\lambda}-\kappa_\lambda)\gamma_1\Gamma(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L)}{N_{n_r\kappa_\lambda}|n_r|!\Gamma(|n_r|+2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)}\\
&= \sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L)}{n_r!\Gamma(n_r+2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)},
\end{aligned} \tag{6.27a}$$

$$\mathcal{S}_2 = \sum_{n_r=-\infty}^{\infty}\frac{\Gamma(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\kappa_\lambda}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_{\kappa_\lambda})} = 0, \tag{6.27b}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_3 &= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty}\frac{(N_{n_r\kappa_\lambda}+1)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L)}{N_{n_r\kappa_\lambda}(N_{n_r\kappa_\lambda}+\kappa_\lambda)(|n_r|-1)!(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_{\kappa_\lambda})}\\
&= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty}\frac{(N_{n_r\kappa_\lambda}+1)(N_{n_r\kappa_\lambda}-\kappa_\lambda)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L)}{N_{n_r\kappa_\lambda}|n_r|!(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)}\\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{2(\kappa_\lambda-1)\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)},
\end{aligned} \tag{6.27c}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_4 &= -\sum_{n_r=-\infty}^{\infty}\frac{(N_{n_r\kappa_\lambda}+1)\gamma_1\Gamma(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\kappa_\lambda}(|n_r|-1)!(|n_r|+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_{\kappa_\lambda})}\\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L-1)}{(n_r-1)!(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_{\kappa_\lambda})}\\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p+1)\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)}\\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L)}{n_r!\Gamma(n_r+2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)}\\
&\quad+\sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{2(p+1)\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)},
\end{aligned} \tag{6.27d}$$

przy czym przekształcenia zostały przeprowadzone w oparciu o własności (5.16) i (5.19) liczby $N_{n_r\kappa}$. Po wstawieniu wyrażeń (6.27a)–(6.27d) do wzoru (6.26) otrzymujemy

$$\begin{aligned}
R^{(p,L)}_{\kappa_\lambda}\binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} &= -\frac{\alpha a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+1}}\frac{\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+1}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L)}\\
&\quad\times\sum_{n_r=0}^{\infty}\left[\frac{\gamma_1(p+1)\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)}\right.\\
&\qquad\left.-\frac{(\kappa_\lambda-1)\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)}\right],
\end{aligned} \tag{6.28}$$

co w oparciu o relacje (5.24)–(5.27) prowadzi do

$$
\begin{aligned}
R_{\kappa_\lambda}^{(p,L)}\binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} &= -\frac{\alpha a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+1}}\frac{\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+1}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)} \\
&\quad\times\left[\frac{\gamma_1(p+1)}{\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1}\,{}_3F_2\left(\begin{array}{c}\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1\\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{\kappa_\lambda}+1\end{array};1\right)\right. \\
&\quad\left.-\frac{\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1}{\kappa_\lambda+1}\,{}_3F_2\left(\begin{array}{c}\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1\\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1,\ 2\gamma_{\kappa_\lambda}+1\end{array};1\right)\right].
\end{aligned}
\tag{6.29}
$$

Eliminując jedną z funkcji ${}_3F_2(1)$ w powyższym wzorze przy użyciu tożsamości (5.29), dostajemy

$$
\begin{aligned}
R_{\kappa_\lambda}^{(p,L)}\binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} &= -\frac{\alpha a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+1}}\frac{\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)}{2^{p+L+1}(\kappa_\lambda+1)\Gamma(2\gamma_1+1)} \\
&\quad\times\left\{-1+\frac{(p+1)[\gamma_1(\kappa_\lambda+1)+L+1]\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)\Gamma(2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)}\right. \\
&\quad\left.\times\,{}_3F_2\left(\begin{array}{c}\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1\\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{\kappa_\lambda}+1\end{array};1\right)\right\}.
\end{aligned}
\tag{6.30}
$$

Wykorzystując powyższe wyrażenie w równaniu (6.22), uzyskujemy uogólnione magnetyczne momenty multipolowe

$$
\begin{aligned}
\mathbf{M}_\lambda^{p(1)} &= (4\pi\epsilon_0)c\frac{\alpha a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+1}}\frac{\sqrt{2}\,p\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)}{2^{p+L}\sqrt{(2L+1)(\lambda+L+1)}(\kappa_\lambda+1)(2\lambda+1)\Gamma(2\gamma_1+1)} \\
&\quad\times\left\{-1+\frac{(p+1)[\gamma_1(\kappa_\lambda+1)+L+1]\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)\Gamma(2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)}\right. \\
&\quad\left.\times\,{}_3F_2\left(\begin{array}{c}\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1\\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{\kappa_\lambda}+1\end{array};1\right)\right\}\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{C}_L^{(1)}\right\}_\lambda \\
&\qquad (p=\lambda,-\lambda-1;\quad \lambda=L\mp 1).
\end{aligned}
\tag{6.31}
$$

Ostatni wzór możemy przepisać w formie

$$
\mathbf{M}_\lambda^{p(1)} = (4\pi\epsilon_0)c\,\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}\lambda}^p\frac{\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{C}_L^{(1)}\right\}_\lambda}{\langle 10L0|\lambda 0\rangle}\qquad (p=\lambda,-\lambda-1;\quad \lambda=L\mp 1),
\tag{6.32}
$$

gdzie odpowiedni współczynnik Clebscha–Gordana ma postać

$$
\langle 10L0|\lambda 0\rangle = (\lambda-L)\sqrt{\frac{\lambda+L+1}{2(2L+1)}}\qquad (\lambda=L\mp 1),
\tag{6.33}
$$

a wyodrębniony stały czynnik $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}\lambda}^p$ jest uogólnioną multipolową elektryczno-magnetyczną podatnością krzyżową daną wyrażeniem

$$
\begin{aligned}
\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}\lambda}^p &= \frac{\alpha a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+1}}\frac{p(\lambda-L)\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)}{2^{p+L}(\kappa_\lambda+1)(2\lambda+1)(2L+1)\Gamma(2\gamma_1+1)} \\
&\quad\times\left\{-1+\frac{(p+1)[\gamma_1(\kappa_\lambda+1)+L+1]\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)\Gamma(2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)}\right. \\
&\quad\left.\times\,{}_3F_2\left(\begin{array}{c}\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-p,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1\\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{\kappa_\lambda}+1\end{array};1\right)\right\} \\
&\qquad (p=\lambda,-\lambda-1;\quad \lambda=L\mp 1).
\end{aligned}
\tag{6.34}
$$

W kolejnych dwóch podrozdziałach powyższą formułę poddamy bardziej wnikliwej analizie, rozpatrując jej poszczególne przypadki.

6.2 Elektryczno-magnetyczne podatności krzyżowe pól dalekich

Omówimy teraz dokładniej obszar pól dalekich, tj. gdy $p = \lambda$. Wówczas z równania (6.34) otrzymamy elektryczno-magnetyczne podatności pól dalekich w postaci

$$\begin{aligned}\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}\lambda}^{\lambda} &= \frac{\alpha a_0^{\lambda+L+1}}{Z^{\lambda+L+1}}\frac{\lambda(\lambda-L)\Gamma(2\gamma_1+\lambda+L+2)}{2^{\lambda+L}(\kappa_\lambda+1)(2\lambda+1)(2L+1)\Gamma(2\gamma_1+1)}\\ &\quad\times\Bigg\{-1+\frac{(\lambda+1)[\gamma_1(\kappa_\lambda+1)+L+1]\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+\lambda+1)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+\lambda+L+2)\Gamma(2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-\lambda,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1\\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{\kappa_\lambda}+1\end{matrix};1\right)\Bigg\}\qquad(\lambda=L\mp1),\end{aligned}\tag{6.35}$$

gdzie κ_λ dana jest poprzez wzór (6.23). Tym samym, wyrażenia na statyczne elektryczno-magnetyczne multipolowe podatności krzyżowe pól dalekich możemy podać w formie:

$$\begin{aligned}\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)}^{L-1} &= \frac{\alpha a_0^{2L}}{Z^{2L}}\frac{(L-1)\Gamma(2\gamma_1+2L+1)}{2^{2L-1}(L+1)(4L^2-1)\Gamma(2\gamma_1+1)}\\ &\quad\times\Bigg[1-\frac{L(L+1)(\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_L+\gamma_1+L)\Gamma(\gamma_L+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_L-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+2L+1)\Gamma(2\gamma_L+1)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1-L+1,\ \gamma_L-\gamma_1+1\\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ 2\gamma_L+1\end{matrix};1\right)\Bigg]\end{aligned}\tag{6.36}$$

oraz

$$\begin{aligned}\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)}^{L+1} &= \frac{\alpha a_0^{2L+2}}{Z^{2L+2}}\frac{(L+1)\Gamma(2\gamma_1+2L+3)}{2^{2L+1}L(2L+1)(2L+3)\Gamma(2\gamma_1+1)}\\ &\quad\times\Bigg[1+\frac{(L+2)(L\gamma_1-L-1)\Gamma(\gamma_{L+1}+\gamma_1+L+1)\Gamma(\gamma_{L+1}+\gamma_1+L+2)}{(\gamma_{L+1}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+2L+3)\Gamma(2\gamma_{L+1}+1)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_{L+1}-\gamma_1-L-1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+1\\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{L+1}+1\end{matrix};1\right)\Bigg].\end{aligned}\tag{6.37}$$

Z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że dla dowolnego L wielkości (6.36) i (6.37) nie były rozpatrywane nigdy wcześniej przez innych autorów (zarówno w ujęciu relatywistycznym, jak i nierelatywistycznym).

W szczególnym przypadku, gdy zaburzenie jest elektrycznym polem dipolowym ($L = 1$), prawa strona równania (6.36) redukuje się do zera[11], podczas gdy z formuły (6.37) uzyskujemy

$$\begin{aligned}\alpha_{\mathrm{E1}\to\mathrm{M2}}^{2} &= \frac{\alpha a_0^4}{Z^4}\frac{\Gamma(2\gamma_1+5)}{60\Gamma(2\gamma_1+1)}\Bigg[1+\frac{3(\gamma_1-2)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+2)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+3)}{(\gamma_2-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+5)\Gamma(2\gamma_2+1)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_2-\gamma_1-2,\ \gamma_2-\gamma_1-1,\ \gamma_2-\gamma_1+1\\ \gamma_2-\gamma_1+2,\ 2\gamma_2+1\end{matrix};1\right)\Bigg].\end{aligned}\tag{6.38}$$

Do do powyższego wyrażenia możemy zastosować tożsamość (5.29), otrzymując

$$\begin{aligned}\alpha_{\mathrm{E1}\to\mathrm{M2}}^{2} &= \frac{\alpha a_0^4}{Z^4}\frac{\Gamma(2\gamma_1+5)}{240\Gamma(2\gamma_1)}\Bigg[1-\frac{(\gamma_1-2)(\gamma_2+\gamma_1)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+2)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+3)}{\gamma_1\Gamma(2\gamma_1+5)\Gamma(2\gamma_2+1)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_2-\gamma_1-2,\ \gamma_2-\gamma_1-1,\ \gamma_2-\gamma_1\\ \gamma_2-\gamma_1+1,\ 2\gamma_2+1\end{matrix};1\right)\Bigg],\end{aligned}\tag{6.39}$$

[11] Nawet gdyby tak nie było, to wyrażenie to i tak nie miałoby sensu fizycznego, ponieważ już w rozdziale 2 wykluczyliśmy istnienie magnetycznych momentów monopolowych i tym samym związanych z nimi odpowiednich podatności krzyżowych.

co jest zgodne z wynikiem zawartym w pracy Szmytkowskiego i Stefańskiej [86, równanie (4.24)].

Wyznaczymy teraz kwazi-relatywistyczne przybliżenia podatności krzyżowych $\alpha^{L\mp1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L\mp1)}$. W oparciu o relacje (5.39) i (5.40) otrzymamy przybliżenia funkcji hipergeometrycznych występujących w wyrażeniach (6.36) i (6.37), tj.

$$ {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1-L+1,\ \gamma_L-\gamma_1+1 \\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ 2\gamma_L+1 \end{matrix};1\right) \simeq 1-(\alpha Z)^2\frac{L-1}{2(L+1)(2L+1)} \tag{6.40} $$

oraz

$$ {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_{L+1}-\gamma_1-L-1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+1 \\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{L+1}+1 \end{matrix};1\right) \simeq 1-(\alpha Z)^2\frac{L}{2(L+2)(2L+3)}. \tag{6.41} $$

Stosując równania (5.39), (5.40) i (6.40) do formuły (6.36), uzyskamy

$$ \alpha^{L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)} \simeq \frac{\alpha a_0^{2L}}{Z^{2L}}(\alpha Z)^2\frac{(L-1)^2(2L^3+5L^2+4L+2)(2L-2)!}{2^{2L}L(L+1)(2L+1)}. \tag{6.42} $$

Dla $2 \leqslant L \leqslant 5$ wzór (6.42) przyjmuje postacie:

$$ \alpha^{1}_{\mathrm{E2}\to\mathrm{M1}} \simeq \frac{\alpha a_0^4}{Z^4}\frac{23}{120}(\alpha Z)^2, \tag{6.43} $$

$$ \alpha^{2}_{\mathrm{E3}\to\mathrm{M2}} \simeq \frac{\alpha a_0^6}{Z^6}\frac{113}{56}(\alpha Z)^2, \tag{6.44} $$

$$ \alpha^{3}_{\mathrm{E4}\to\mathrm{M3}} \simeq \frac{\alpha a_0^8}{Z^8}\frac{1017}{32}(\alpha Z)^2. \tag{6.45} $$

$$ \alpha^{4}_{\mathrm{E5}\to\mathrm{M4}} \simeq \frac{\alpha a_0^{10}}{Z^{10}}\frac{8337}{11}(\alpha Z)^2. \tag{6.46} $$

Następnie w oparciu o wyrażenia (5.39), (5.40) i (6.41) możemy znaleźć aproksymacje równania (6.37) w postaci

$$ \begin{aligned} \alpha^{L+1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)} \simeq{}& \frac{\alpha a_0^{2L+2}}{Z^{2L+2}}\frac{(L+2)(2L+2)!}{2^{2L+2}L} \\ &\times\left\{1-(\alpha Z)^2\left[\psi(2L+4)-\psi(2)-\frac{L(2L^4+9L^3+17L^2+17L+8)}{2(L+1)^2(L+2)(2L+1)(2L+3)}\right]\right\}, \end{aligned} \tag{6.47} $$

przy czym dla $1 \leqslant L \leqslant 4$:

$$ \alpha^{2}_{\mathrm{E1}\to\mathrm{M2}} \simeq \frac{\alpha a_0^4}{Z^4}\frac{9}{2}\left[1-\frac{409}{360}(\alpha Z)^2\right], \tag{6.48} $$

$$ \alpha^{3}_{\mathrm{E2}\to\mathrm{M3}} \simeq \frac{\alpha a_0^6}{Z^6}\frac{45}{2}\left[1-\frac{1793}{1260}(\alpha Z)^2\right], \tag{6.49} $$

$$ \alpha^{4}_{\mathrm{E3}\to\mathrm{M4}} \simeq \frac{\alpha a_0^8}{Z^8}\frac{525}{2}\left[1-\frac{3317}{2016}(\alpha Z)^2\right], \tag{6.50} $$

$$ \alpha^{5}_{\mathrm{E4}\to\mathrm{M5}} \simeq \frac{\alpha a_0^{10}}{Z^{10}}\frac{42525}{8}\left[1-\frac{759449}{415800}(\alpha Z)^2\right]. \tag{6.51} $$

Z równań (6.42) i (6.47) natychmiast uzyskujemy nierelatywistyczne podatności krzyżowe, tj.

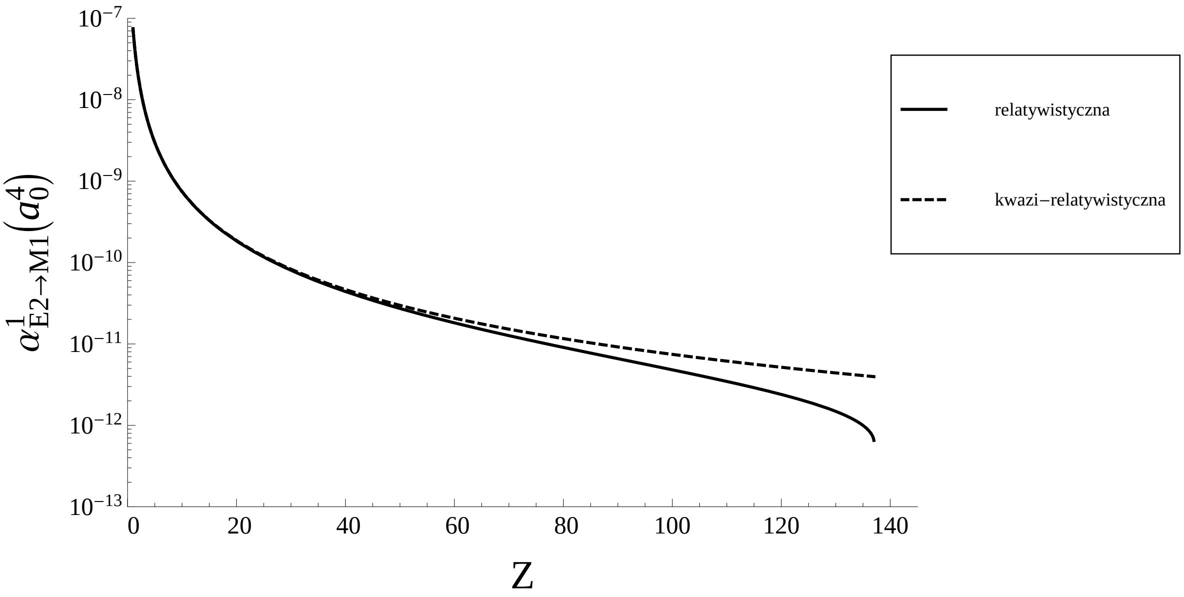
$$ \alpha^{L-1(\mathrm{nr})}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)} = 0 \tag{6.52} $$

oraz

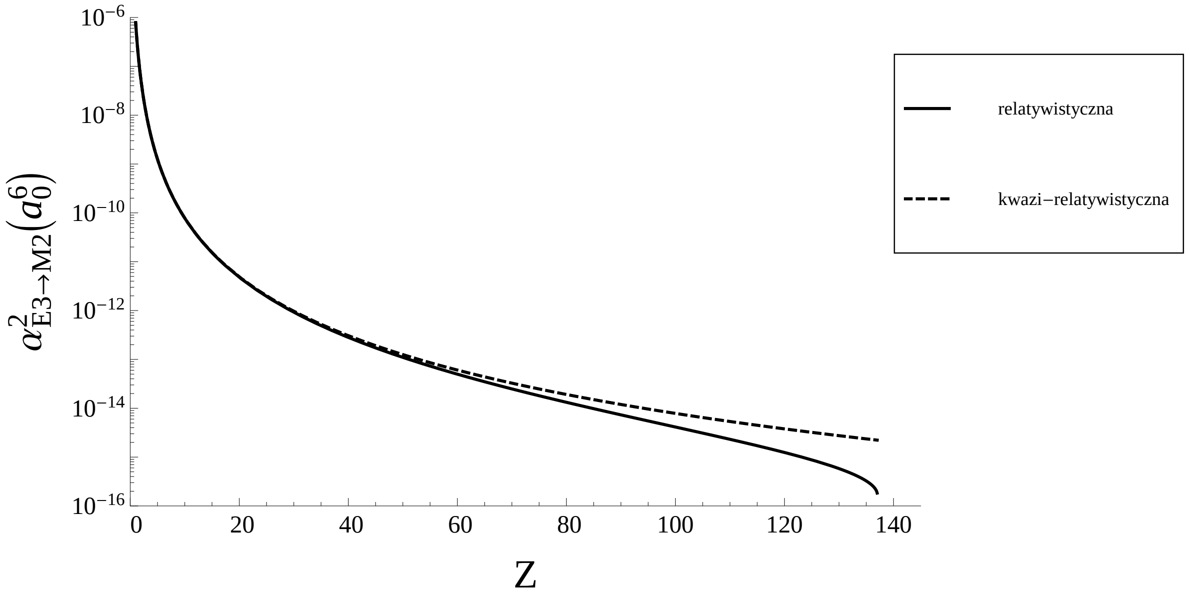
$$ \alpha^{L+1(\mathrm{nr})}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)} = \frac{\alpha a_0^{2L+2}}{Z^{2L+2}}\frac{(L+2)(2L+2)!}{2^{2L+2}L}. \tag{6.53} $$

Analizując otrzymane rezultaty, warto zaznaczyć, że niezależnie od wartości L podatność krzyżowa $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)}^{L-1}$ (jak również indukujący się moment magnetyczny $\mathsf{M}_{L-1}^{L-1(1)}$) znikają w granicy nierelatywistycznej, tj. dla $\alpha Z \to 0$, podczas gdy $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)}^{L+1}$ (oraz $\mathsf{M}_{L+1}^{L+1(1)}$) pozostają skończone.

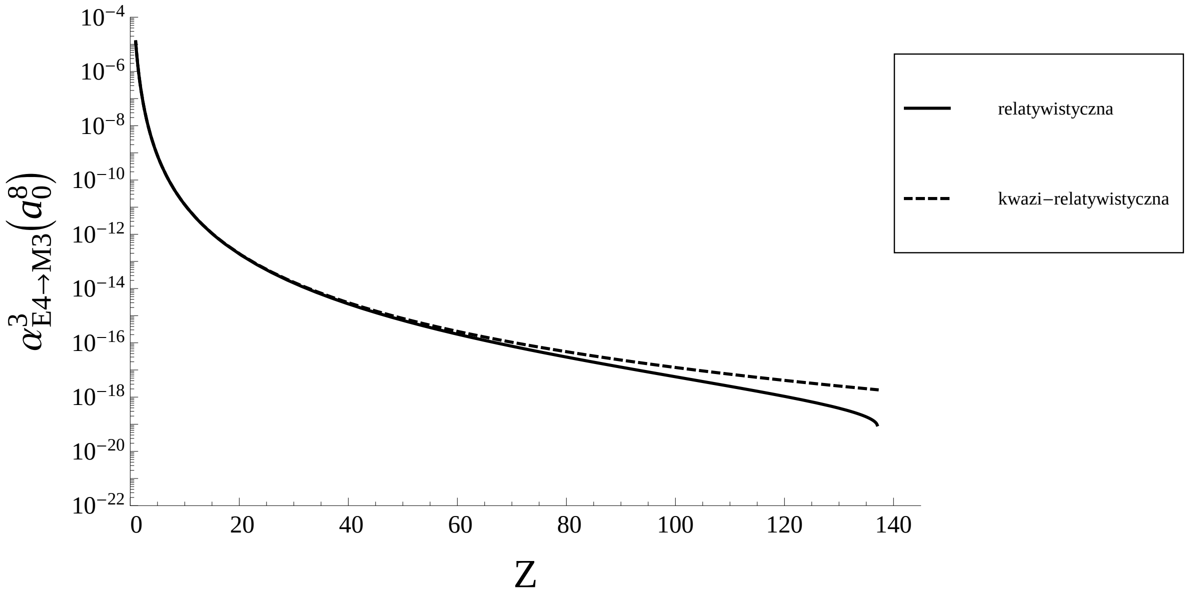
Na rysunkach 8–11 zostały przedstawione multipolowe podatności krzyżowe $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)}^{L-1}$ dla $2 \leqslant L \leqslant 5$, a na rysunkach 12–15 podatności krzyżowe $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)}^{L+1}$ dla $1 \leqslant L \leqslant 4$. Ich wartości wykreślono w funkcji liczby atomowej Z. W przypadku podatności $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)}^{L-1}$ zależności kwazi-relatywistyczne zostały przedstawione tylko w obszarze, gdzie wielkość ta jest dodatnia (przy dużych Z te przybliżone formuły tracą sens fizyczny). Dla podatności $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)}^{L-1}$ wykreślono tylko zależności relatywistyczne i kwazi-relatywistyczne, ponieważ w granicy nierelatywistycznej wielkości te są równe zero. W rozdziale 11 pokażemy, że podatności krzyżowe $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L\mp1)}^{L\mp1}$ są tożsame z innymi podatnościami krzyżowymi. Wówczas stanie się jasne, że przedstawione w tym podrozdziale wykresy i tabele opisują również całą rodzinę pokrewnych wielkości.



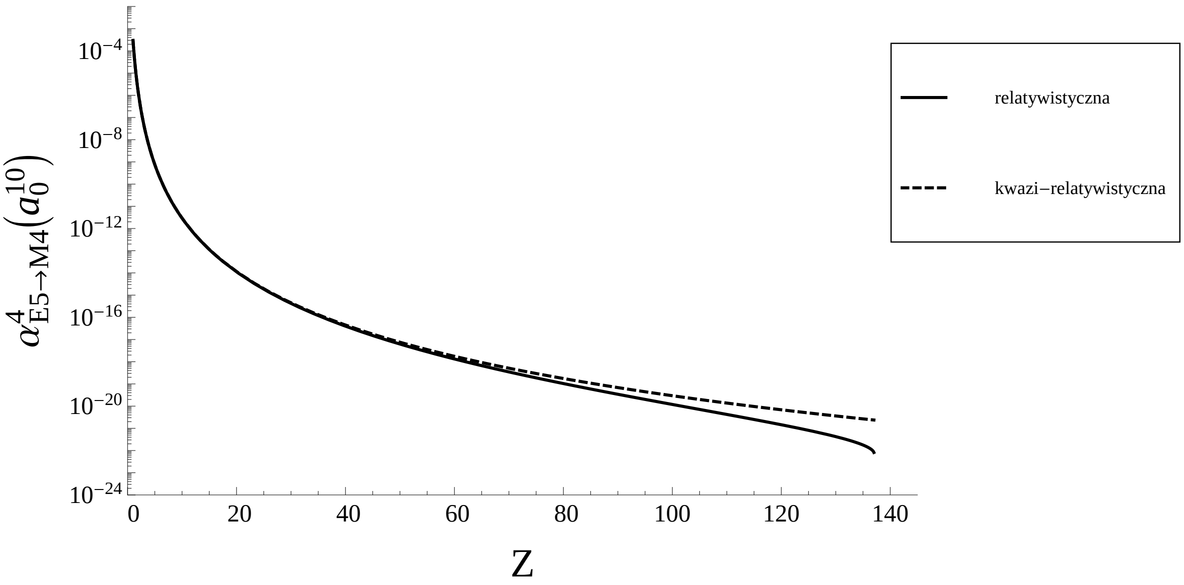
Rys. 8: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha_{\mathrm{E2}\to\mathrm{M1}}^{1}$ (lub tożsama jej statyczna podatność krzyżowa $\chi_{\mathrm{M1}\to\mathrm{E2}}^{2}$ wyznaczona w rozdziale 11.2) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.36) z $L = 2$ i kwazi-relatywistycznej (6.43).



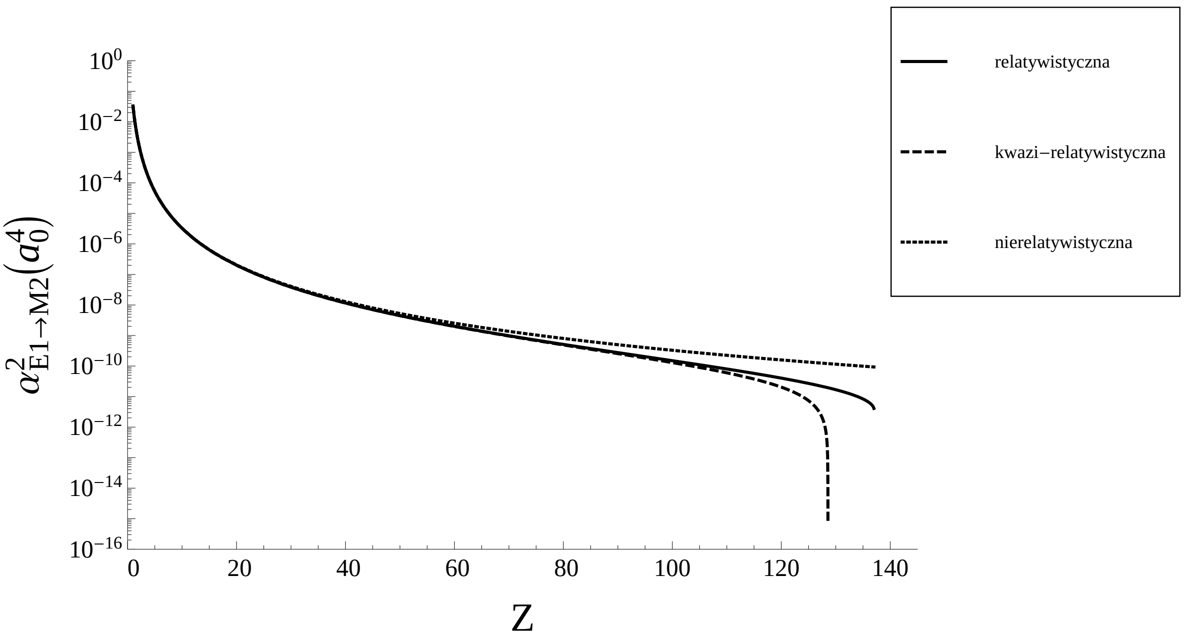
Rys. 9: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^2_{\mathrm{E3}\to\mathrm{M2}}$ (lub tożsama jej statyczna podatność krzyżowa $\chi^3_{\mathrm{M2}\to\mathrm{E3}}$ wyznaczona w rozdziale 11.2) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.36) z $L = 3$ i kwazi-relatywistycznej (6.44).



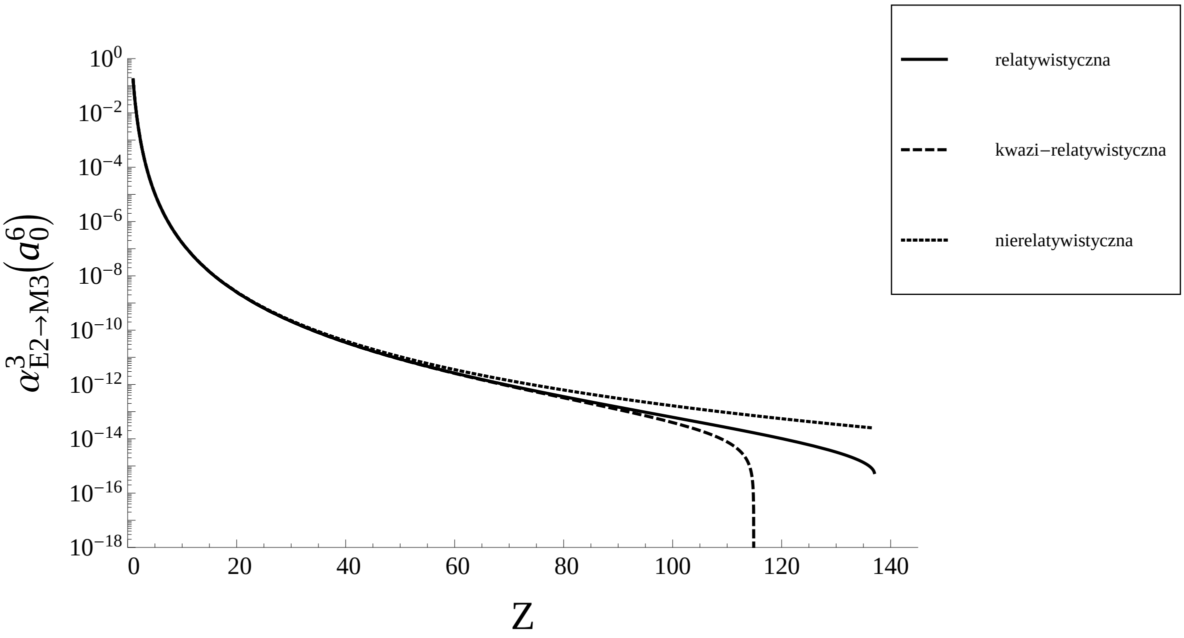
Rys. 10: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^3_{\mathrm{E4}\to\mathrm{M3}}$ (lub tożsama jej statyczna podatność krzyżowa $\chi^4_{\mathrm{M3}\to\mathrm{E4}}$ wyznaczona w rozdziale 11.2) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.36) z $L = 4$ i kwazi-relatywistycznej (6.45).



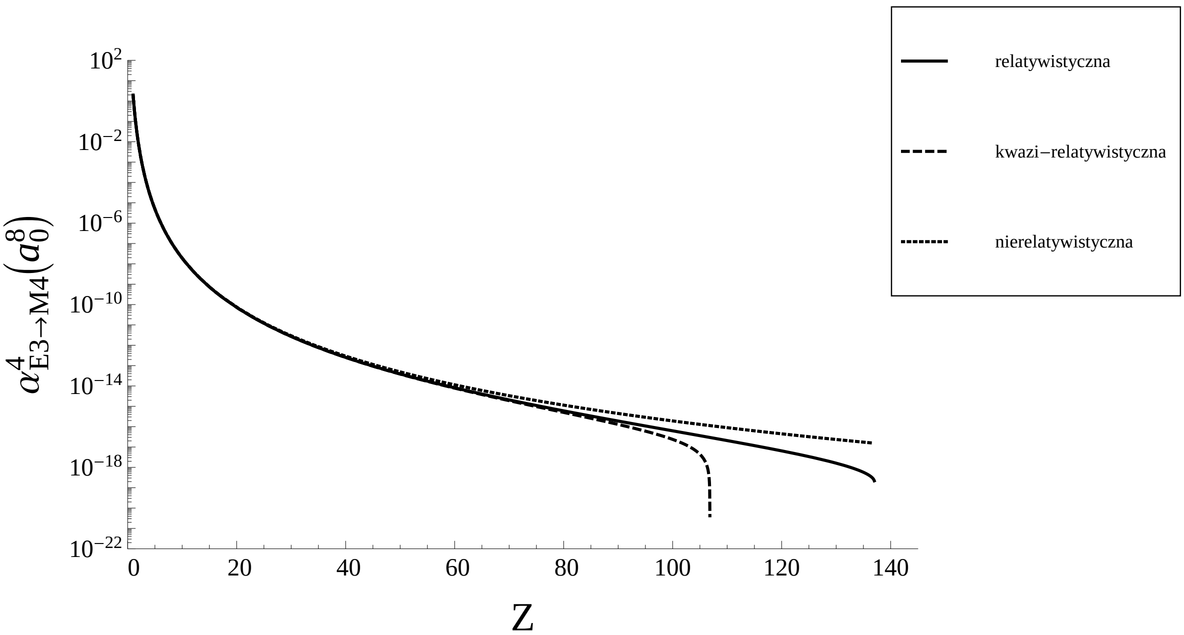
Rys. 11: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^4_{\mathrm{E5}\to\mathrm{M4}}$ (lub tożsama jej statyczna podatność krzyżowa $\chi^5_{\mathrm{M4}\to\mathrm{E3}}$ wyznaczona w podrozdziale 11.2) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.36) z $L = 5$ i kwazi-relatywistycznej (6.46).



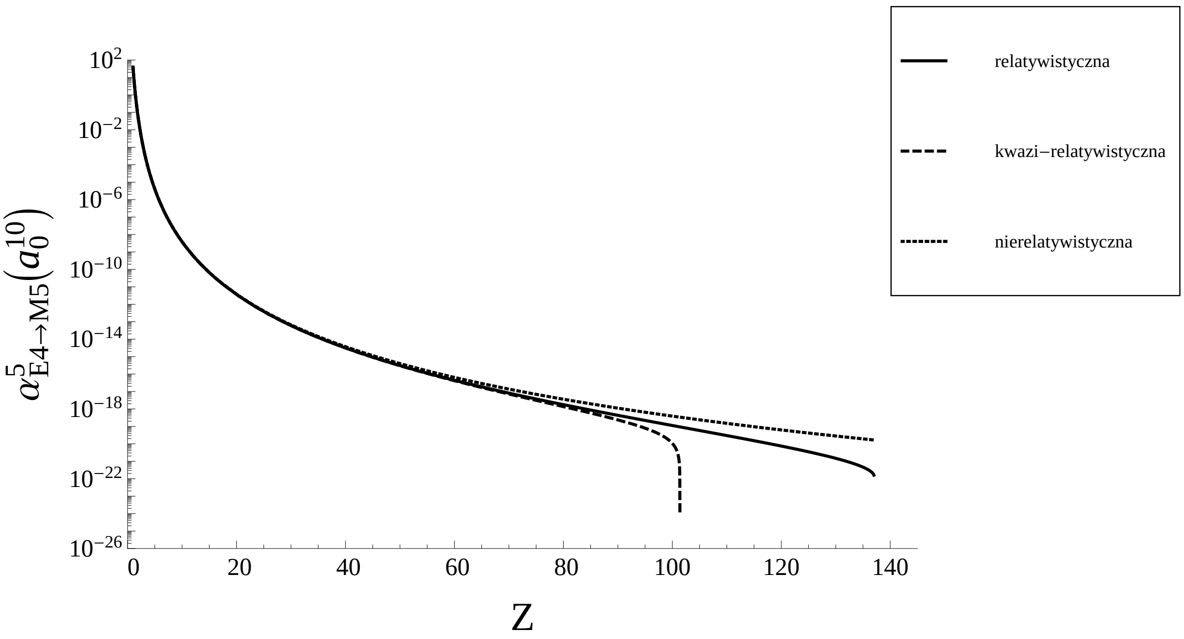
Rys. 12: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^2_{\mathrm{E1}\to\mathrm{M2}}$ (lub tożsama jej statyczna podatność krzyżowa $\chi^1_{\mathrm{M2}\to\mathrm{E1}}$ wyznaczona w podrozdziale 11.2) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.38), kwazi-relatywistycznej (6.48) i nierelatywistycznej (6.53) z $L = 1$.



Rys. 13: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^3_{\mathrm{E2\to M3}}$ (lub tożsama jej statyczna podatność krzyżowa $\chi^2_{\mathrm{M3\to E2}}$ wyznaczona w podrozdziale 11.2) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.37), kwazi-relatywistycznej (6.49) i nierelatywistycznej (6.53) z $L = 2$.



Rys. 14: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^4_{\mathrm{E3\to M4}}$ (lub tożsama jej statyczna podatność krzyżowa $\chi^3_{\mathrm{M4\to E3}}$ wyznaczona w podrozdziale 11.2) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.37), kwazi-relatywistycznej (6.50) i nierelatywistycznej (6.53) z $L = 3$.



Rys. 15: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^5_{\mathrm{E4}\to\mathrm{M5}}$ (lub tożsama jej statyczna podatność krzyżowa $\chi^4_{\mathrm{M5}\to\mathrm{E4}}$ wyznaczona w podrozdziale 11.2) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.37), kwazi-relatywistycznej (6.51) i nierelatywistycznej (6.53) z $L = 4$.

Numeryczne wartości elektryczno-magnetycznych podatności krzyżowych $\alpha^{L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)}$ dla $2 \leqslant L \leqslant 5$ oraz $\alpha^{L+1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)}$ dla $1 \leqslant L \leqslant 4$, wyznaczone dla wybranych wartości liczby atomowej Z w oparciu o formuły analityczne (6.36) oraz (6.37), zostały podane w tabelach 6 i 7. Użyto najnowszej wartości odwrotności stałej struktury subtelnej [129] wraz z uwzględnienie jej niepewności pomiarowej.

Tabela 6: Statyczna elektryczno-magnetyczna multipolowa podatność krzyżowa $\alpha^{L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)}$ dla wybranych jonów wodoropodobnych w stanie podstawowym wyznaczona w oparciu o formułę (6.36) z $2 \leqslant L \leqslant 5$. Tabela przedstawia również statyczną magnetyczno-elektryczną podatność krzyżową $\chi^{L+1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L+1)}$, wyznaczoną w podrozdziale 11.2 z $1 \leqslant L \leqslant 4$. Uwzględniono fakt, że wartość odwrotności stałej struktury subtelnej podana jest z niepewnością pomiarową (CODATA 2014), tj. $\alpha^{-1} = 137.035\,999\,139(31)$, gdzie widoczna w nawiasie niepewność dotyczy dwóch ostatnich cyfr znaczących.

Z	$\alpha^1_{\mathrm{E2}\to\mathrm{M1}} = \chi^2_{\mathrm{M1}\to\mathrm{E2}}$ (a_0^4)	$\alpha^2_{\mathrm{E3}\to\mathrm{M2}} = \chi^3_{\mathrm{M2}\to\mathrm{E3}}$ (a_0^6)	$\alpha^3_{\mathrm{E4}\to\mathrm{M3}} = \chi^4_{\mathrm{M3}\to\mathrm{E4}}$ (a_0^8)	$\alpha^4_{\mathrm{E5}\to\mathrm{M4}} = \chi^5_{\mathrm{M4}\to\mathrm{E5}}$ (a_0^{10})
1	$7.447\,801\,428\,7\,(51) \times 10^{-8}$	$7.840\,878\,107\,8\,(53) \times 10^{-7}$	$1.234\,923\,524\,98\,(84) \times 10^{-5}$	$2.944\,977\,893\,0\,(20) \times 10^{-4}$
2	$1.861\,763\,994\,3\,(13) \times 10^{-8}$	$4.899\,814\,158\,6\,(34) \times 10^{-8}$	$1.929\,209\,479\,8\,(13) \times 10^{-7}$	$1.150\,135\,134\,26\,(78) \times 10^{-6}$
5	$2.976\,734\,913\,0\,(21) \times 10^{-9}$	$1.253\,036\,091\,45\,(85) \times 10^{-9}$	$7.891\,765\,327\,7\,(54) \times 10^{-10}$	$7.526\,205\,826\,1\,(51) \times 10^{-10}$
10	$7.423\,191\,448\,8\,(51) \times 10^{-10}$	$7.802\,108\,784\,5\,(53) \times 10^{-11}$	$1.227\,360\,291\,30\,(83) \times 10^{-11}$	$2.924\,158\,478\,3(20) \times 10^{-12}$
20	$1.837\,121\,846\,2\,(13) \times 10^{-10}$	$4.803\,053\,653\,1\,(32) \times 10^{-12}$	$1.882\,114\,263\,5\,(13) \times 10^{-13}$	$1.117\,776\,688\,30\,(74) \times 10^{-14}$
30	$8.026\,155\,881\,3\,(53) \times 10^{-11}$	$9.247\,382\,666\,0\,(61) \times 10^{-13}$	$1.600\,704\,924\,1\,(11) \times 10^{-14}$	$4.204\,470\,251\,3\,(28) \times 10^{-16}$
40	$4.404\,779\,739\,7\,(29) \times 10^{-11}$	$2.820\,265\,342\,7\,(18) \times 10^{-13}$	$2.722\,166\,133\,1\,(17) \times 10^{-15}$	$3.993\,935\,630\,7\,(25) \times 10^{-17}$
50	$2.727\,892\,843\,0\,(17) \times 10^{-11}$	$1.100\,026\,011\,92\,(68) \times 10^{-13}$	$6.717\,334\,586\,5\,(41) \times 10^{-16}$	$6.249\,602\,581\,1\,(37) \times 10^{-18}$
60	$1.816\,173\,088\,1\,(11) \times 10^{-11}$	$4.983\,382\,447\,9\,(29) \times 10^{-14}$	$2.082\,589\,394\,7\,(12) \times 10^{-16}$	$1.329\,890\,711\,11\,(73) \times 10^{-18}$
70	$1.265\,480\,453\,69\,(74) \times 10^{-11}$	$2.487\,465\,062\,0\,(14) \times 10^{-14}$	$7.500\,244\,929\,8\,(38) \times 10^{-17}$	$3.468\,232\,090\,4\,(17) \times 10^{-19}$
80	$9.069\,233\,476\,7\,(50) \times 10^{-12}$	$1.323\,207\,519\,24\,(64) \times 10^{-14}$	$2.987\,634\,353\,8\,(14) \times 10^{-17}$	$1.039\,173\,156\,16\,(42) \times 10^{-19}$
90	$6.596\,991\,525\,0\,(33) \times 10^{-12}$	$7.321\,568\,721\,4\,(30) \times 10^{-15}$	$1.271\,208\,255\,38\,(44) \times 10^{-17}$	$3.418\,896\,537\,8\,(10) \times 10^{-20}$
100	$4.810\,527\,179\,2\,(20) \times 10^{-12}$	$4.126\,084\,143\,0\,(12) \times 10^{-15}$	$5.611\,810\,738\,7\,(12) \times 10^{-18}$	$1.190\,427\,803\,76\,(17) \times 10^{-20}$
110	$3.463\,515\,124\,27\,(97) \times 10^{-12}$	$2.313\,386\,047\,10\,(26) \times 10^{-15}$	$2.492\,786\,799\,367\,(18) \times 10^{-18}$	$4.226\,239\,065\,30\,(43) \times 10^{-21}$
120	$2.398\,905\,441\,474\,(94) \times 10^{-12}$	$1.243\,760\,509\,44\,(27) \times 10^{-15}$	$1.064\,754\,960\,93\,(42) \times 10^{-18}$	$1.451\,110\,265\,85\,(78) \times 10^{-21}$
130	$1.485\,524\,844\,61\,(97) \times 10^{-12}$	$5.815\,965\,325\,1\,(66) \times 10^{-16}$	$3.897\,146\,862\,1\,(57) \times 10^{-19}$	$4.233\,398\,713\,6\,(73) \times 10^{-22}$
137	$6.535\,200\,35\,(19) \times 10^{-13}$	$1.835\,801\,306\,(67) \times 10^{-16}$	$9.459\,904\,27\,(40) \times 10^{-20}$	$8.182\,983\,16\,(38) \times 10^{-23}$

Tabela 7: Statyczna elektryczno-magnetyczna multipolowa podatność krzyżowa $\alpha^{L+1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)}$ dla wybranych jonów wodoropodobnych w stanie podstawowym wyznaczona w oparciu o formułę (6.37) z $1 \leqslant L \leqslant 4$. Tabela przedstawia również statyczną magnetyczno-elektryczną podatność krzyżową $\chi^{L-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L-1)}$, wyznaczoną w podrozdziale 11.2 z $2 \leqslant L \leqslant 5$. Uwzględniono fakt, że wartość odwrotności stałej struktury subtelnej podana jest z niepewnością pomiarową (CODATA 2014), tj. $\alpha^{-1} = 137.035\,999\,139(31)$, gdzie widoczna w nawiasie niepewność dotyczy dwóch ostatnich cyfr znaczących.

Z	$\alpha^2_{\mathrm{E1}\to\mathrm{M2}} = \chi^1_{\mathrm{M2}\to\mathrm{E1}}$ (a_0^4)	$\alpha^3_{\mathrm{E2}\to\mathrm{M3}} = \chi^2_{\mathrm{M3}\to\mathrm{E2}}$ (a_0^6)	$\alpha^4_{\mathrm{E3}\to\mathrm{M4}} = \chi^3_{\mathrm{M4}\to\mathrm{E3}}$ (a_0^8)	$\alpha^5_{\mathrm{E4}\to\mathrm{M5}} = \chi^4_{\mathrm{M5}\to\mathrm{E4}}$ (a_0^{10})
1	3.283 609 988 21 (74) $\times 10^{-2}$	1.641 779 910 28 (37) $\times 10^{-1}$	1.915 387 218 71 (44)	3.878 621 704 27 (88) $\times 10^{1}$
2	2.051 883 757 57 (47) $\times 10^{-3}$	2.564 697 947 34 (58) $\times 10^{-3}$	7.480 014 760 8 (17) $\times 10^{-3}$	3.786 611 359 32 (86) $\times 10^{-2}$
5	5.246 149 090 0 (12) $\times 10^{-5}$	1.048 828 974 42 (24) $\times 10^{-5}$	4.893 086 196 1 (11) $\times 10^{-6}$	3.962 443 793 36 (90) $\times 10^{-6}$
10	3.263 961 669 54 (73) $\times 10^{-6}$	1.629 485 276 85 (36) $\times 10^{-7}$	1.898 813 208 63 (42) $\times 10^{-8}$	3.841 383 757 26 (86) $\times 10^{-9}$
20	2.002 912 101 25 (43) $\times 10^{-7}$	2.488 285 199 83 (53) $\times 10^{-9}$	7.222 989 034 9 (15) $\times 10^{-11}$	3.642 467 546 25 (76) $\times 10^{-12}$
30	3.835 331 467 86 (77) $\times 10^{-8}$	2.101 202 852 49 (41) $\times 10^{-10}$	2.694 487 711 42 (51) $\times 10^{-12}$	6.609 438 361 1 (12) $\times 10^{-14}$
40	1.160 561 045 67 (21) $\times 10^{-8}$	3.536 787 823 83 (59) $\times 10^{-11}$	2.529 227 814 95 (40) $\times 10^{-13}$	3.150 752 599 06 (48) $\times 10^{-15}$
50	4.479 350 474 97 (67) $\times 10^{-9}$	8.608 408 362 9 (12) $\times 10^{-12}$	3.895 117 928 55 (46) $\times 10^{-14}$	3.076 743 876 22 (33) $\times 10^{-16}$
60	2.001 899 182 26 (22) $\times 10^{-9}$	2.622 086 172 86 (22) $\times 10^{-12}$	8.120 641 172 46 (49) $\times 10^{-15}$	4.402 352 754 59 (19) $\times 10^{-17}$
70	9.822 151 653 94 (57) $\times 10^{-10}$	9.234 616 774 50 (16) $\times 10^{-13}$	2.063 820 249 504 (30) $\times 10^{-15}$	8.101 076 979 15 (33) $\times 10^{-18}$
80	5.112 923 654 384 (67) $\times 10^{-10}$	3.576 878 765 05 (25) $\times 10^{-13}$	5.987 127 613 93 (69) $\times 10^{-16}$	1.767 496 114 01 (27) $\times 10^{-18}$
90	2.752 533 897 19 (31) $\times 10^{-10}$	1.469 157 599 03 (28) $\times 10^{-13}$	1.891 403 462 99 (47) $\times 10^{-16}$	4.316 717 292 6 (13) $\times 10^{-19}$
100	1.497 342 934 87 (38) $\times 10^{-10}$	6.199 237 022 9 (23) $\times 10^{-14}$	6.253 163 632 3 (28) $\times 10^{-17}$	1.125 356 310 60 (58) $\times 10^{-19}$
110	8.008 788 114 4 (38) $\times 10^{-11}$	2.593 949 827 6 (17) $\times 10^{-14}$	2.073 415 633 0 (16) $\times 10^{-17}$	2.981 164 460 3 (25) $\times 10^{-20}$
120	4.025 596 828 3 (36) $\times 10^{-11}$	1.018 161 258 7 (12) $\times 10^{-14}$	6.466 767 859 0 (85) $\times 10^{-18}$	7.469 936 050 (11) $\times 10^{-21}$
130	1.680 254 257 4 (35) $\times 10^{-11}$	3.237 279 347 8 (81) $\times 10^{-15}$	1.609 312 644 8 (46) $\times 10^{-18}$	1.480 056 627 3 (46) $\times 10^{-21}$
137	4.095 281 71 (19) $\times 10^{-12}$	5.745 732 04 (32) $\times 10^{-16}$	2.193 610 03 (14) $\times 10^{-19}$	1.601 547 89 (11) $\times 10^{-22}$

6.3 Elektryczno-magnetyczne podatności krzyżowe pól bliskich

Rozważmy teraz przypadek pól bliskich, tj. $p = -\lambda - 1$ w równaniu (6.34). Wówczas uzyskujemy elektryczno-magnetyczne podatności pól bliskich w formie

$$\begin{aligned} \alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}\lambda}^{-\lambda-1} &= \frac{\alpha a_0^{L-\lambda}}{Z^{L-\lambda}} \frac{(\lambda+1)(\lambda-L)\Gamma(2\gamma_1-\lambda+L+1)}{2^{L-\lambda-1}(\kappa_\lambda+1)(2\lambda+1)(2L+1)\Gamma(2\gamma_1+1)} \\ &\times \left\{ 1 + \frac{\lambda[\gamma_1(\kappa_\lambda+1)+L+1]\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1-\lambda)\Gamma(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1-\lambda+L+1)\Gamma(2\gamma_{\kappa_\lambda}+1)} \right. \\ &\left. \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+\lambda+1,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1 \\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{\kappa_\lambda}+1 \end{matrix} ;1 \right) \right\} \\ &(\lambda = L \mp 1;\ \lambda \neq 0). \end{aligned} \tag{6.54}$$

Pamiętając o tożsamości (5.55), powyższą formułę możemy uprościć do postaci

$$\begin{aligned} \alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}\lambda}^{-\lambda-1} &= \frac{\alpha a_0^{L-\lambda}}{Z^{L-\lambda}} \frac{(\lambda+1)(\lambda-L)\Gamma(2\gamma_1-\lambda+L+1)}{2^{L-\lambda-1}(\kappa_\lambda+1)(2\lambda+1)(2L+1)\Gamma(2\gamma_1+1)} \\ &\times \left\{ 1 + \frac{\lambda[\gamma_1(\kappa_\lambda+1)+L+1]}{(\gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+1)(\gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1-\lambda)} \right. \\ &\left. \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} -\lambda+1,\ 1,\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1-L \\ \gamma_{\kappa_\lambda}-\gamma_1+2,\ \gamma_{\kappa_\lambda}+\gamma_1-\lambda+1 \end{matrix} ;1 \right) \right\} \\ &(\lambda = L \mp 1;\ \lambda \neq 0). \end{aligned} \tag{6.55}$$

Stąd znajdujemy analityczne wyrażenie na statyczne multipolowe elektryczno-magnetyczne podatności krzyżowe pól bliskich

$$\begin{aligned} \alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)}^{-L} &= -\frac{\alpha a_0}{Z} \frac{L(2\gamma_1+1)}{(L+1)(4L^2-1)} \left[1 + \frac{(L^2-1)(\gamma_1+1)}{(\gamma_L-\gamma_1+1)(\gamma_L+\gamma_1-L+1)} \right. \\ &\left. \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+2,\ 1,\ \gamma_L-\gamma_1-L \\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ \gamma_L+\gamma_1-L+2 \end{matrix} ;1 \right) \right] \qquad (L \neq 1) \end{aligned} \tag{6.56}$$

oraz

$$\begin{aligned} \alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)}^{-L-2} &= -\frac{\alpha Z}{a_0} \frac{2(L+2)}{L(2L+1)(2L+3)\gamma_1} \left[1 - \frac{(L+1)(L\gamma_1-L-1)}{(\gamma_{L+1}-\gamma_1+1)(\gamma_{L+1}+\gamma_1-L-1)} \right. \\ &\left. \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} -L,\ 1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L \\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ \gamma_{L+1}+\gamma_1-L \end{matrix} ;1 \right) \right] \\ &\left(Z < \alpha^{-1} \frac{\sqrt{(2L+1)(2L+3)}}{2(L+1)} \right), \end{aligned} \tag{6.57}$$

gdzie ograniczenie na liczbę atomową Z wynika ze zbieżności całek radialnych w formule (6.24) i zostało szerzej omówione w dodatku E. Autorowi nie jest znane by wielkości (6.56) oraz (6.57) były kiedykolwiek wcześniej rozpatrywane przez innych badaczy.

Szczególna postać uogólnionej funkcji hipergeometrycznej ${}_3F_2(1)$ pozwala nam (podobnie jak w rozdziale 5.3) przedstawić powyższe wyrażenia w postaci elementarnej (dla konkretnej wartości L rzędu pola zaburzającego). W przypadku podatności $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)}^{-L}$ dla $2 \leqslant L \leqslant 4$ uzyskamy

$$\alpha_{\mathrm{E2}\to\mathrm{M1}}^{-2} = -\frac{\alpha a_0}{Z} \frac{2\gamma_1+1}{9}, \tag{6.58}$$

$$\alpha_{\mathrm{E3}\to\mathrm{M2}}^{-3} = -\frac{\alpha a_0}{Z} \frac{3(2\gamma_1+1)(2\gamma_1+5)}{28(2\gamma_1+7)}, \tag{6.59}$$

$$\alpha^{-4}_{\mathrm{E4}\to\mathrm{M3}} = -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{2(2\gamma_1+1)(68\gamma_1^2+483\gamma_1+709)}{315(\gamma_1+7)(4\gamma_1+11)}, \tag{6.60}$$

$$\alpha^{-5}_{\mathrm{E5}\to\mathrm{M4}} = -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{5(2\gamma_1+1)(52\gamma_1^3+736\gamma_1^2+2909\gamma_1+3233)}{594(\gamma_1+5)(2\gamma_1+5)(2\gamma_1+23)}, \tag{6.61}$$

natomiast dla $\alpha^{-L-2}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)}$ z $1 \leqslant L \leqslant 4$ otrzymujemy

$$\alpha^{-3}_{\mathrm{E1}\to\mathrm{M2}} = -\frac{\alpha Z}{a_0}\frac{6(3\gamma_1+1)}{5\gamma_1(\gamma_1+1)(4\gamma_1-1)} \qquad \left(Z < \alpha^{-1}\frac{\sqrt{15}}{4}\right), \tag{6.62}$$

$$\alpha^{-4}_{\mathrm{E2}\to\mathrm{M3}} = \frac{\alpha Z}{a_0}\frac{16(6\gamma_1^3-\gamma_1^2-36\gamma_1-14)}{35\gamma_1(\gamma_1+1)(2\gamma_1+7)(6\gamma_1-1)} \qquad \left(Z < \alpha^{-1}\frac{\sqrt{35}}{6}\right), \tag{6.63}$$

$$\alpha^{-5}_{\mathrm{E3}\to\mathrm{M4}} = \frac{\alpha Z}{a_0}\frac{50(32\gamma_1^4+164\gamma_1^3-53\gamma_1^2-584\gamma_1-231)}{189\gamma_1(\gamma_1+1)(\gamma_1+7)(4\gamma_1+11)(8\gamma_1-1)} \qquad \left(Z < \alpha^{-1}\frac{3\sqrt{7}}{8}\right), \tag{6.64}$$

$$\alpha^{-6}_{\mathrm{E4}\to\mathrm{M5}} = \frac{\alpha Z}{a_0}\frac{2(60\gamma_1^5+744\gamma_1^4+2065\gamma_1^3-964\gamma_1^2-5905\gamma_1-2300)}{11\gamma_1(\gamma_1+1)(\gamma_1+5)(2\gamma_1+5)(2\gamma_1+23)(10\gamma_1-1)} \qquad \left(Z < \alpha^{-1}\frac{3\sqrt{11}}{10}\right). \tag{6.65}$$

W celu wyznaczenia granicy kwazi-relatywistycznej wzorów (6.56) i (6.57) posłużymy się równaniami (5.39) i (5.40). Uzyskamy następujące przybliżenia:

$$\begin{aligned} &{}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+2,\ 1,\ \gamma_L-\gamma_1-L \\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ \gamma_L+\gamma_1-L+2 \end{matrix};1\right) \\ &\simeq \frac{4L+1}{3(L+1)} - (\alpha Z)^2\frac{L-2}{6L(L+1)}\left[\frac{2L^2+L-7}{3(L+1)} + \frac{(L-1)(L-3)}{4(L+2)}\,{}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+4,\ 1,\ 1 \\ L+3,\ 5 \end{matrix};1\right)\right] \end{aligned} \tag{6.66}$$

oraz

$${}_3F_2\left(\begin{matrix} -L,\ 1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L \\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ \gamma_{L+1}+\gamma_1-L \end{matrix};1\right) \simeq 1-(\alpha Z)^2\frac{L^2}{4(L+1)(L+2)}\,{}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+1,\ 1,\ 1 \\ L+3,\ 3 \end{matrix};1\right). \tag{6.67}$$

Z pomocą tożsamości [85, równania (E.1) i (E.11)]

$${}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+4,\ 1,\ 1 \\ L+3,\ 5 \end{matrix};1\right) = \frac{8(L+2)(4L^2-1)}{(L-1)(L-2)(L-3)}[\psi(2L+1)-\psi(L+2)] - \frac{2(L+2)(32L-19)}{3(L-2)(L-3)} \tag{6.68}$$

oraz

$${}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+1,\ 1,\ 1 \\ L+3,\ 3 \end{matrix};1\right) = \frac{4(L+2)}{L}[\psi(2L+2)-\psi(L+2)] - \frac{2(L+2)}{L+1} \tag{6.69}$$

możemy przepisać je odpowiednio w postaci

$$\begin{aligned} &{}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+2,\ 1,\ \gamma_L-\gamma_1-L \\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ \gamma_L+\gamma_1-L+2 \end{matrix};1\right) \\ &\simeq \frac{4L+1}{3(L+1)} - (\alpha Z)^2\frac{4L^2-1}{3L(L+1)}\left[\psi(2L+1)-\psi(L+1)-\frac{7(L+1)(4L-3)}{12(4L^2-1)}\right] \end{aligned} \tag{6.70}$$

oraz

$${}_3F_2\left(\begin{matrix} -L,\ 1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L \\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ \gamma_{L+1}+\gamma_1-L \end{matrix};1\right) \simeq 1-(\alpha Z)^2\frac{L}{L+1}\left[\psi(2L+2)-\psi(L+2)-\frac{L}{2(L+1)}\right]. \tag{6.71}$$

W konsekwencji zastosowanie formuł (5.39), (6.70) i (6.71) do wyrażeń (6.56) i (6.57) pozwala nam otrzymać odpowiednie kwazi-relatywistyczne przybliżenia, tj.

$$\alpha^{-L}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)} \simeq -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{L+1}\left\{1-(\alpha Z)^2\frac{L-1}{L}\left[\psi(2L)-\psi(L)-\frac{L(4L^2-3L-5)}{4(L-1)(4L^2-1)}\right]\right\} \qquad (L\neq 1), \tag{6.72}$$

przy czym dla $2 \leqslant L \leqslant 5$ uzyskamy

$$\alpha^{-2}_{\mathrm{E2}\to\mathrm{M1}} \simeq -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{3}\left[1-\frac{1}{3}(\alpha Z)^2\right], \tag{6.73}$$

$$\alpha^{-3}_{\mathrm{E3}\to\mathrm{M2}} \simeq -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{4}\left[1-\frac{23}{63}(\alpha Z)^2\right], \tag{6.74}$$

$$\alpha^{-4}_{\mathrm{E4}\to\mathrm{M3}} \simeq -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{5}\left[1-\frac{1931}{5040}(\alpha Z)^2\right], \tag{6.75}$$

$$\alpha^{-5}_{\mathrm{E5}\to\mathrm{M4}} \simeq -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{6}\left[1-\frac{13669}{34650}(\alpha Z)^2\right]. \tag{6.76}$$

Z kolei

$$\begin{aligned}\alpha^{-L-2}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)} \quad \simeq \quad & -\frac{\alpha Z}{a_0}\frac{4(L+2)}{L(2L+1)(2L+3)} \\ & \times\left\{1-(\alpha Z)^2\frac{L}{2(L+1)}\left[\psi(2L+2)-\psi(L+1)-\frac{(L+1)(L+4)}{2L}\right]\right\},\end{aligned} \tag{6.77}$$

gdzie dla $1 \leqslant L \leqslant 4$ otrzymujemy

$$\alpha^{-3}_{\mathrm{E1}\to\mathrm{M2}} \simeq -\frac{\alpha Z}{a_0}\frac{4}{5}\left[1+\frac{25}{24}(\alpha Z)^2\right], \tag{6.78}$$

$$\alpha^{-4}_{\mathrm{E2}\to\mathrm{M3}} \simeq -\frac{\alpha Z}{a_0}\frac{8}{35}\left[1+\frac{223}{180}(\alpha Z)^2\right], \tag{6.79}$$

$$\alpha^{-5}_{\mathrm{E3}\to\mathrm{M4}} \simeq -\frac{\alpha Z}{a_0}\frac{20}{189}\left[1+\frac{1641}{1120}(\alpha Z)^2\right], \tag{6.80}$$

$$\alpha^{-6}_{\mathrm{E4}\to\mathrm{M5}} \simeq -\frac{\alpha Z}{a_0}\frac{2}{33}\left[1+\frac{10721}{6300}(\alpha Z)^2\right]. \tag{6.81}$$

Warto jeszcze podać wyrażenia nierelatywistyczne, wynikające bezpośrednio z równań (6.72) i (6.77), tj.

$$\alpha^{-L(\mathrm{nr})}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)} = -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{L+1} \qquad (L\neq 1) \tag{6.82}$$

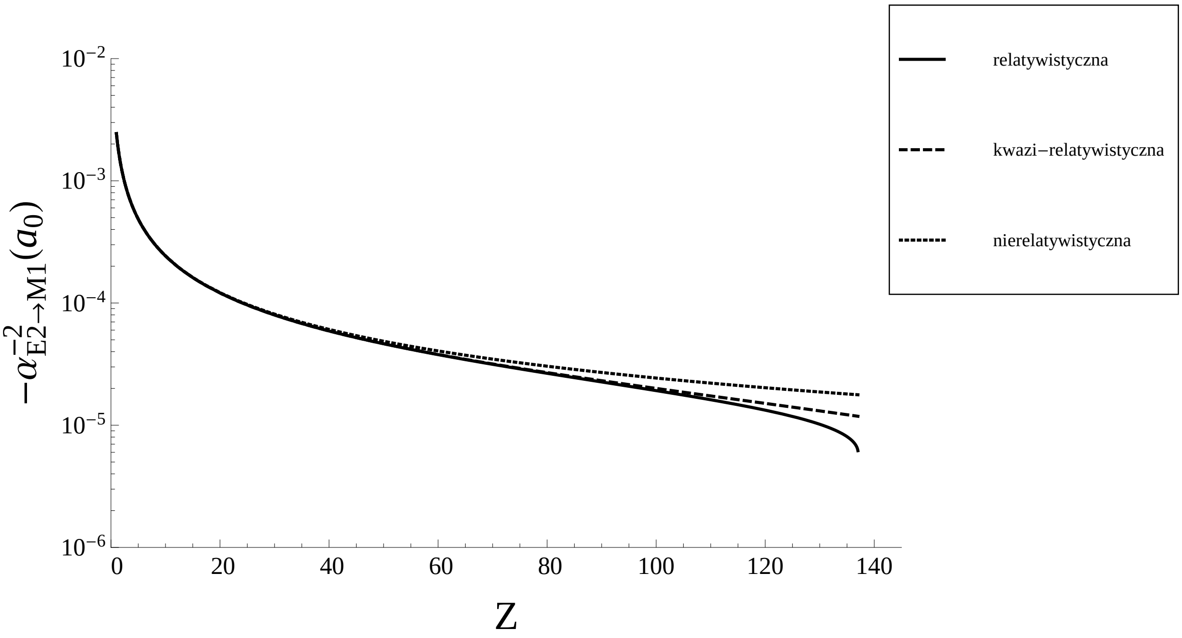
oraz

$$\alpha^{-L-2(\mathrm{nr})}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)} = -\frac{\alpha Z}{a_0}\frac{4(L+2)}{L(2L+1)(2L+3)}. \tag{6.83}$$

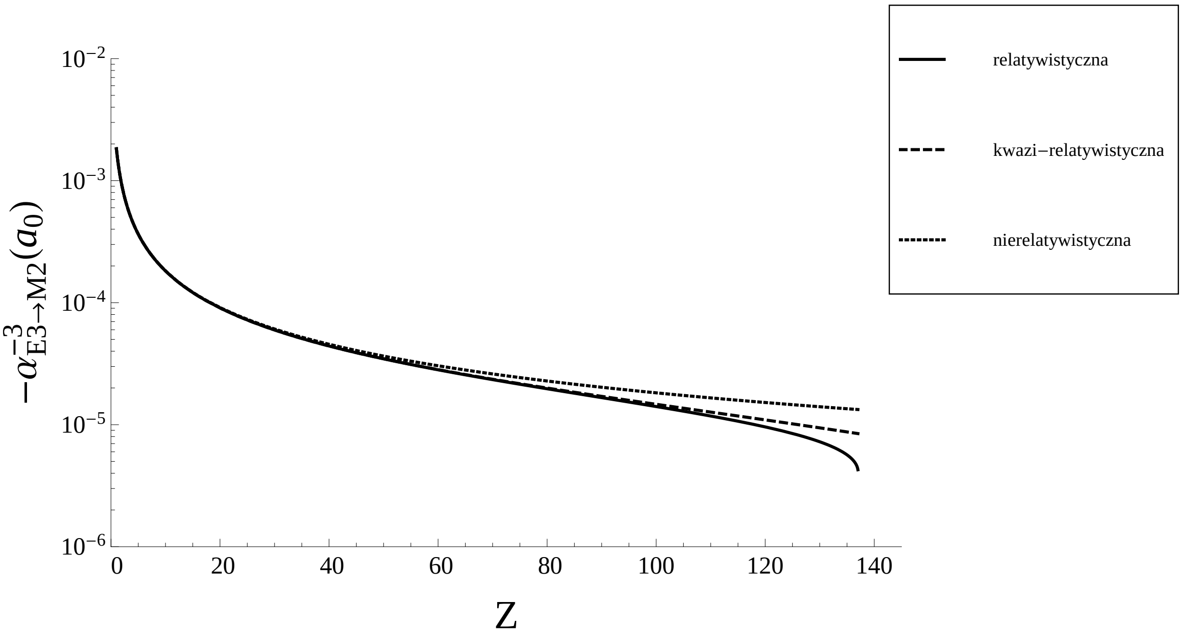
Widzimy tu, że w odróżnieniu od podatności krzyżowych pól dalekich (rozdział 6.2), w tym przypadku obie podatności w granicy nierelatywistycznej są niezerowe (podobnie jak odpowiadające im momenty magnetyczne pól bliskich).

Na rysunkach 16–19 przedstawiono wartości podatności (w funkcji liczby atomowej Z)[12] $\alpha^{-L}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)}$ dla $2 \leqslant L \leqslant 5$, a na rysunkach 20–23 podatności $\alpha^{-L-2}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)}$ dla $1 \leqslant L \leqslant 4$. Porównano formuły relatywistyczne, kwazi-relatywistyczne i nierelatywistyczne. Dla podatności $\alpha^{-L}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)}$ efekty relatywistyczne powodują spadek wartości bezwzględnej tej wielkości względem nierelatywistycznego odpowiednika. W przypadku wielkości $\alpha^{-L-2}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)}$ sytuacja ta jest odwrotna.

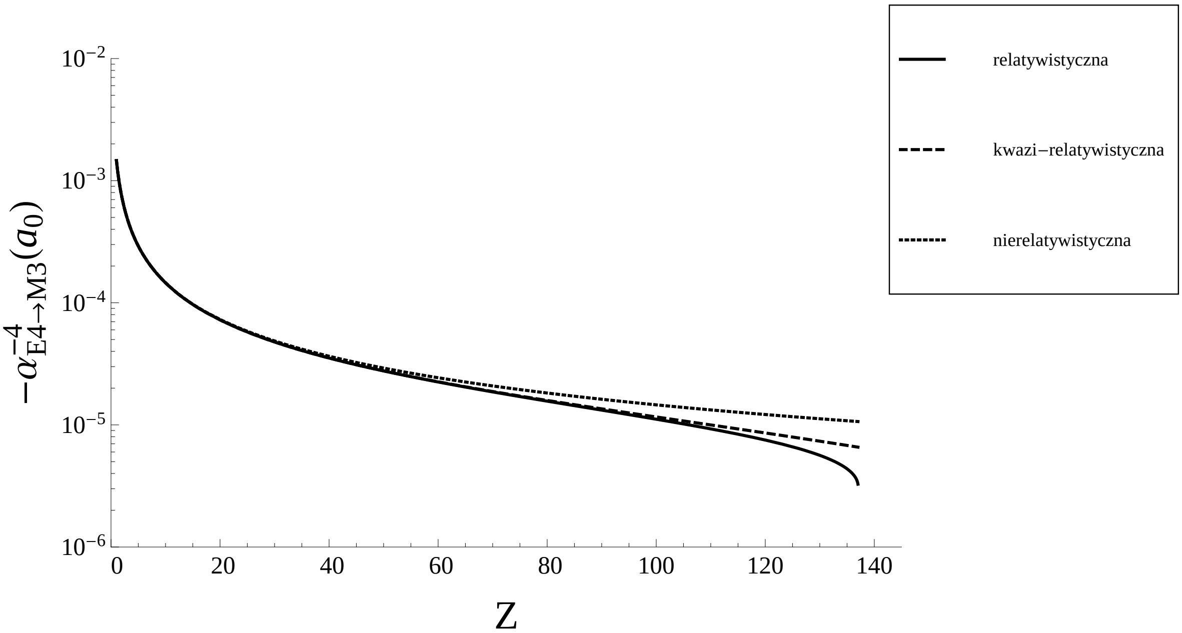
[12] W niniejszej rozprawie dla wszystkich podatności zmieniających znak (wraz ze wzrostem liczby Z) wykreślamy ich wartość bezwzględną. Natomiast wielkości, które są stale ujemne, przedstawiamy z przeciwnym znakiem.



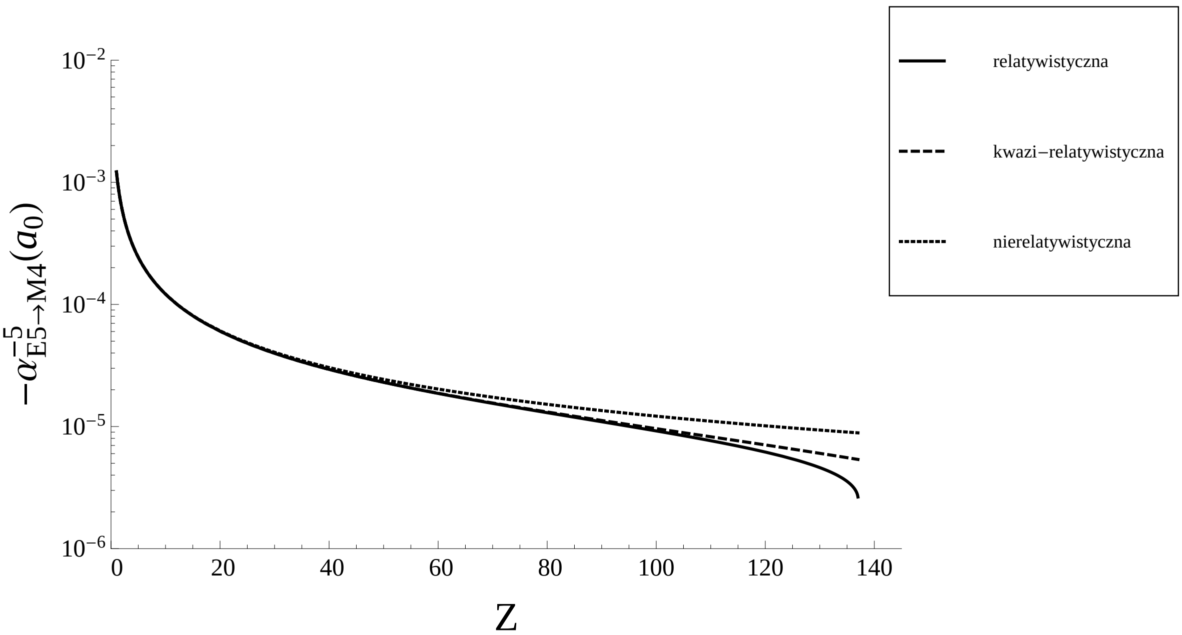
Rys. 16: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^{-2}_{\mathrm{E2}\to\mathrm{M1}}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.58), kwazi-relatywistycznej (6.73) i nierelatywistycznej (6.82).



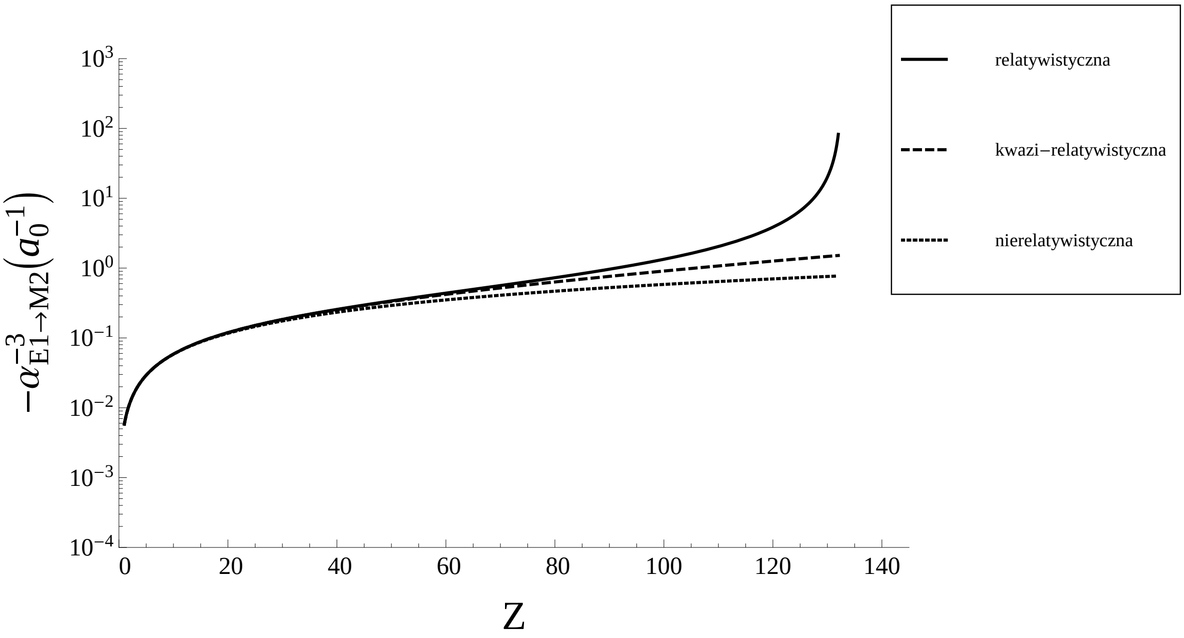
Rys. 17: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^{-3}_{\mathrm{E3}\to\mathrm{M2}}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.59), kwazi-relatywistycznej (6.74) i nierelatywistycznej (6.82).



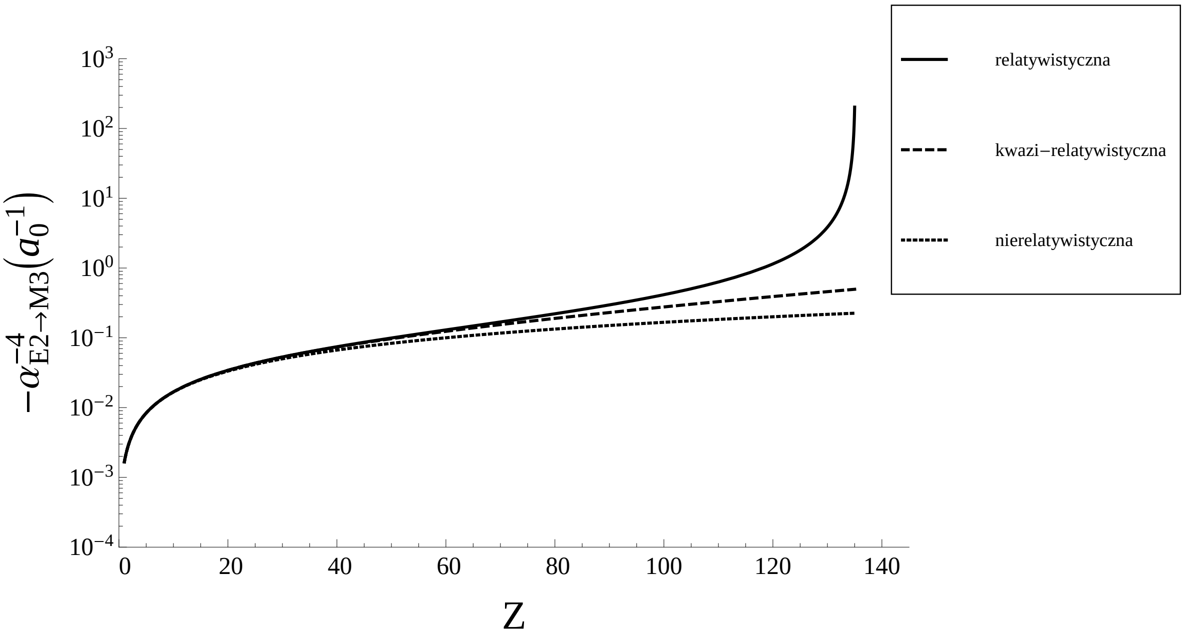
Rys. 18: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^{-4}_{\mathrm{E4}\to\mathrm{M3}}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.60), kwazi-relatywistycznej (6.75) i nierelatywistycznej (6.82).



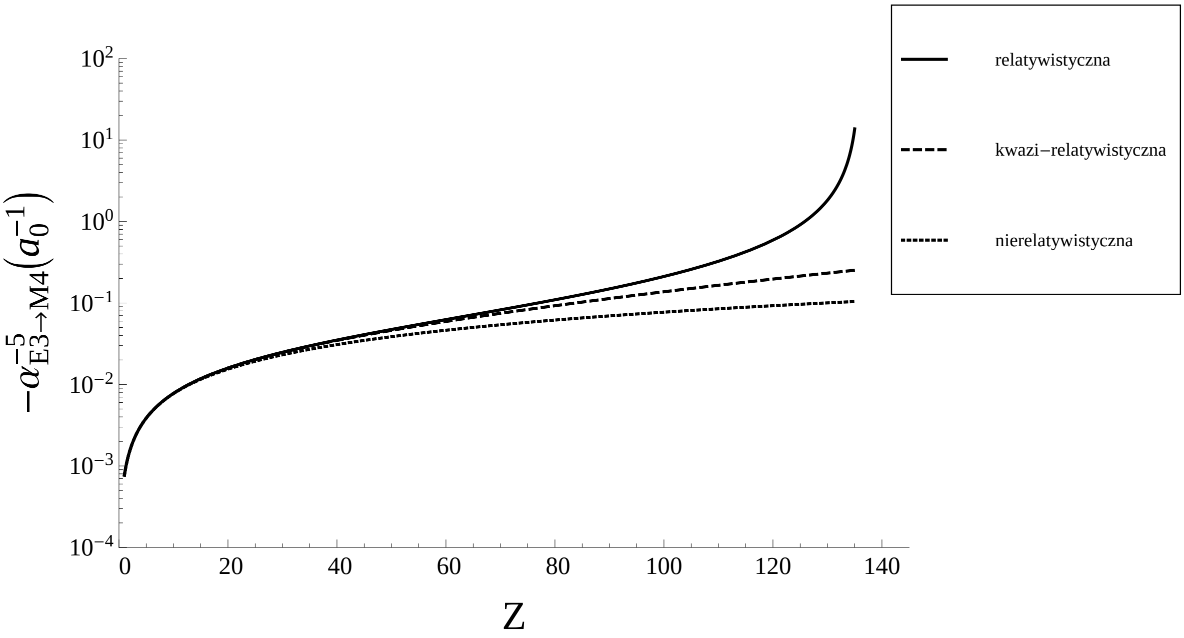
Rys. 19: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^{-5}_{\mathrm{E5}\to\mathrm{M4}}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.61), kwazi-relatywistycznej (6.76) i nierelatywistycznej (6.82).



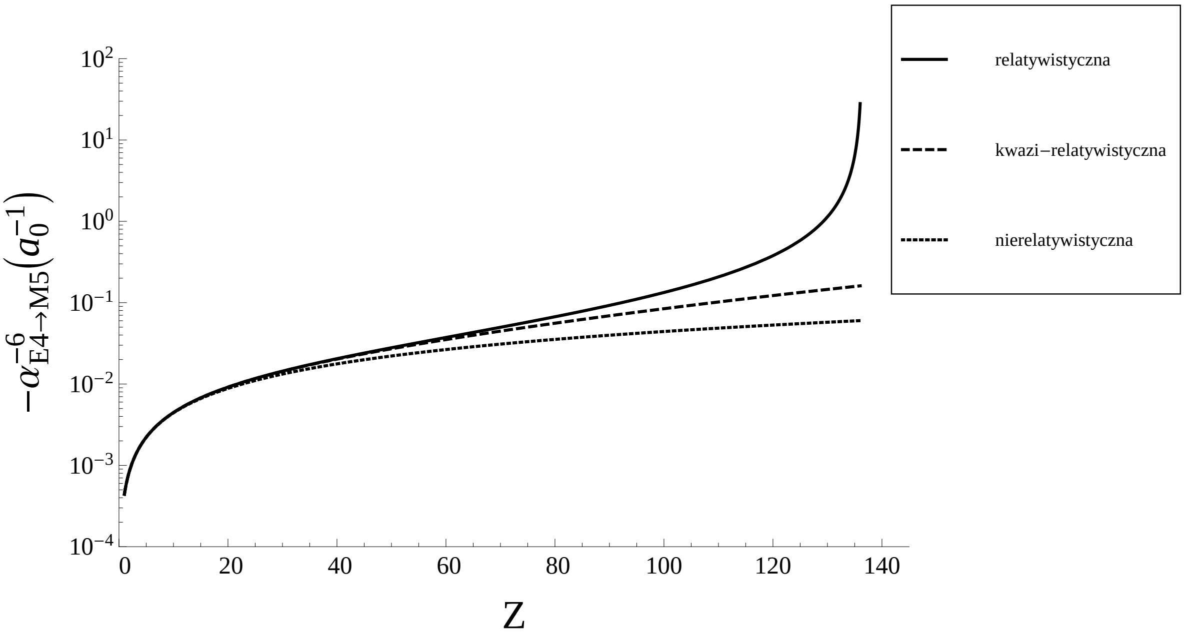
Rys. 20: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^{-3}_{\mathrm{E1}\to\mathrm{M2}}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.62), kwazi-relatywistycznej (6.78) i nierelatywistycznej (6.83) z $L = 1$.



Rys. 21: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^{-4}_{\mathrm{E2}\to\mathrm{M3}}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.63), kwazi-relatywistycznej (6.79) i nierelatywistycznej (6.83) z $L = 2$.



Rys. 22: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^{-5}_{\mathrm{E3}\to\mathrm{M4}}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.64), kwazi-relatywistycznej (6.80) i nierelatywistycznej (6.83) z $L = 3$.



Rys. 23: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^{-6}_{\mathrm{E4}\to\mathrm{M5}}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (6.65), kwazi-relatywistycznej (6.81) i nierelatywistycznej (6.83) z $L = 4$.

7 Indukowane multipolowe magnetyczne momenty toroidalne i związane z nimi podatności krzyżowe

7.1 Uogólnione toroidalne momenty multipolowe

W rozdziale 2 wskazaliśmy, że w rozwinięciach multipolowych potencjału wektorowego oprócz momentów magnetycznych pojawiają się także momenty toroidalne. Teraz zajmiemy się tą ostatnią rodziną uogólnionych momentów multipolowych mogących wyindukować się w atomie. Z definicji (2.16) otrzymujemy indukowane momenty toroidalne

$$\mathcal{T}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \frac{1}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; r^p Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{j}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \tag{7.1}$$

a korzystając z wyrażenia na wyindukowany prąd elektryczny (6.2), dochodzimy do

$$\begin{aligned}\mathcal{T}_{\lambda\mu}^{p(1)} &= -\frac{ec}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; r^p Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\boldsymbol{r}\cdot\left[\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\alpha}\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) + \Psi^{(1)\dagger}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\alpha}\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r})\right] \\ &\qquad (p=\lambda,-\lambda-1).\end{aligned} \tag{7.2}$$

Postępując w znany już sposób, powyższe równanie możemy przepisać w postaci

$$\mathcal{T}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \widetilde{\mathcal{T}}_{\lambda\mu}^{p(1)} + (-)^{\mu}\widetilde{\mathcal{T}}_{\lambda,-\mu}^{p(1)*} \qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \tag{7.3}$$

gdzie

$$\widetilde{\mathcal{T}}_{\lambda\mu}^{p(1)} = -\frac{ec}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; r^{p+1} Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\alpha}\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p=\lambda,-\lambda-1). \tag{7.4}$$

Następnie, biorąc pod uwagę pierwszą poprawkę do funkcji falowej (4.15), uzyskamy

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{T}}_{\lambda\mu}^{p(1)} &= \frac{e^2c}{p+1}\frac{4\pi}{\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}}\sum_{M=-L}^{L}\mathcal{C}_{LM}^{(1)*} \\ &\quad\times\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\;\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})r^{p+1}\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\alpha}Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')r'^{L}Y_{LM}(\boldsymbol{n}'_r)\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}') \\ &\qquad (p=\lambda,-\lambda-1).\end{aligned} \tag{7.5}$$

Ponadto, uwzględniwszy funkcję falową daną równaniami (3.5) i (3.9) oraz funkcję Greena (4.16), dochodzimy do

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{T}}_{\lambda\mu}^{p(1)} &= -\frac{\mathrm{i}(4\pi\epsilon_0)c}{p+1}\frac{4\pi}{\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}} \\ &\quad\times\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq0)}}^{\infty}\sum_{M=-L}^{L}\sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2}\sum_{m=-1/2}^{1/2}\sum_{m'=-1/2}^{1/2}a_m^*a_{m'}\mathcal{C}_{LM}^{(1)*} \\ &\quad\times\Bigg[\langle\Omega_{1m}|Y_{\lambda\mu}\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\sigma}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|Y_{LM'}\Omega_{-1m'}\rangle \\ &\qquad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\;Q^{(0)}(r)r^{p+1}\bar{g}_{(++)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^{L}P^{(0)}(r') \\ &\quad+\langle\Omega_{1m}|Y_{\lambda\mu}\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\sigma}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|Y_{LM'}\Omega_{1m}\rangle \\ &\qquad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\;Q^{(0)}(r)r^{p+1}\bar{g}_{(+-)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^{L}Q^{(0)}(r') \\ &\quad-\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\sigma}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|Y_{LM'}\Omega_{-1m'}\rangle \\ &\qquad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\;P^{(0)}(r)r^{p+1}\bar{g}_{(-+)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^{L}P^{(0)}(r') \\ &\quad-\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\sigma}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|Y_{LM'}\Omega_{1m'}\rangle \\ &\qquad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\;P^{(0)}(r)r^{p+1}\bar{g}_{(--)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^{L}Q^{(0)}(r')\Bigg] \qquad (p=\lambda,-\lambda-1).\end{aligned} \tag{7.6}$$

W kolejnym kroku zastosujemy tożsamości (B.7) i (C.2), co daje nam

$$\begin{aligned}
\widetilde{\mathcal{T}}^{p(1)}_{\lambda\mu} &= \frac{\mathrm{i}(4\pi\epsilon_0)c}{p+1}\frac{4\pi}{\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}} \\
&\quad\times\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}\sum_{M=-L}^{L}\sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2}\sum_{m=-1/2}^{1/2}\sum_{m'=-1/2}^{1/2} a^*_m a_{m'}\mathcal{C}^{(1)*}_{LM} \\
&\qquad\times\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|Y_{LM'}\Omega_{-1m'}\rangle \\
&\qquad\times\Bigg[\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\,Q^{(0)}(r)r^{p+1}\bar{g}^{(0)}_{(++)\kappa}(r,r')r'^{L}P^{(0)}(r') \\
&\qquad\quad+\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\,Q^{(0)}(r)r^{p+1}\bar{g}^{(0)}_{(+-)\kappa}(r,r')r'^{L}Q^{(0)}(r') \\
&\qquad\quad-\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\,P^{(0)}(r)r^{p+1}\bar{g}^{(0)}_{(-+)\kappa}(r,r')r'^{L}P^{(0)}(r') \\
&\qquad\quad-\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\,P^{(0)}(r)r^{p+1}\bar{g}^{(0)}_{(--)\kappa}(r,r')r'^{L}Q^{(0)}(r')\Bigg] \qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \qquad (7.7)
\end{aligned}$$

a w bardziej zwartej postaci

$$\begin{aligned}
\widetilde{\mathcal{T}}^{p(1)}_{\lambda\mu} &= \frac{\mathrm{i}(4\pi\epsilon_0)c}{p+1}\frac{4\pi}{\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty} R^{(p+1,L)}_{\kappa}\begin{pmatrix}Q^{(0)},-P^{(0)}\\P^{(0)},\;\;Q^{(0)}\end{pmatrix} \\
&\quad\times\sum_{M=-L}^{L}\sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2}\sum_{m=-1/2}^{1/2}\sum_{m'=-1/2}^{1/2} a^*_m a_{m'}\mathcal{C}^{(1)*}_{LM}\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle \\
&\qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \qquad (7.8)
\end{aligned}$$

gdzie $R^{(p+1,L)}_{\kappa}\begin{pmatrix}Q^{(0)},-P^{(0)}\\P^{(0)},\;\;Q^{(0)}\end{pmatrix}$ zostało zdefiniowane poprzez równanie (4.27). Wykonamy teraz całkowania po zmiennych kątowych w oparciu o formułę (C.12), uzyskując

$$\begin{aligned}
\widetilde{\mathcal{T}}^{p(1)}_{\lambda\mu} &= \delta_{\lambda L}(4\pi\epsilon_0)c\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}(\delta_{\kappa L}+\delta_{\kappa,-L-1})\frac{\mathrm{i}\,\mathrm{sgn}(\kappa)}{(p+1)(2L+1)^2}R^{(p+1,L)}_{\kappa}\begin{pmatrix}Q^{(0)},-P^{(0)}\\P^{(0)},\;\;Q^{(0)}\end{pmatrix} \\
&\quad\times\Big\{\Big[\kappa+\mu\left(|a_{1/2}|^2-|a_{-1/2}|^2\right)\Big]\mathcal{C}^{(1)}_{L\mu}+\sqrt{(L-\mu)(L+\mu+1)}\,a_{1/2}a^*_{-1/2}\mathcal{C}^{(1)}_{L,\mu+1} \\
&\qquad+\sqrt{(L+\mu)(L-\mu+1)}\,a^*_{1/2}a_{-1/2}\mathcal{C}^{(1)}_{L,\mu-1}\Big\} \qquad (p=\lambda,-\lambda-1). \qquad (7.9)
\end{aligned}$$

Pamiętając o relacji (7.3), otrzymujemy

$$\mathcal{T}^{p(1)}_{\lambda\mu}=\mathcal{T}^{p(1)}_{\lambda\mu}\delta_{\lambda L} \qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \qquad (7.10)$$

gdzie

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}^{p(1)}_{L\mu} &= (4\pi\epsilon_0)c\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}(\delta_{\kappa L}+\delta_{\kappa,-L-1})\frac{2\mathrm{i}\,\mathrm{sgn}(\kappa)}{(p+1)(2L+1)^2}R^{(p+1,L)}_{\kappa}\begin{pmatrix}Q^{(0)},-P^{(0)}\\P^{(0)},\;\;Q^{(0)}\end{pmatrix} \\
&\quad\times\Big[\mu\left(|a_{1/2}|^2-|a_{-1/2}|^2\right)\mathcal{C}^{(1)}_{L\mu}+\sqrt{(L-\mu)(L+\mu+1)}\,a_{1/2}a^*_{-1/2}\mathcal{C}^{(1)}_{L,\mu+1} \\
&\qquad+\sqrt{(L+\mu)(L-\mu+1)}\,a^*_{1/2}a_{-1/2}\mathcal{C}^{(1)}_{L,\mu-1}\Big] \qquad (p=L,-L-1). \qquad (7.11)
\end{aligned}$$

W powyższym równaniu możemy dostrzec składowe (3.31) wektora $\boldsymbol{\nu}$. Tym samym

$$
\begin{aligned}
\mathcal{T}_{L\mu}^{p(1)} &= (4\pi\epsilon_0)c \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} (\delta_{\kappa L} + \delta_{\kappa,-L-1}) \frac{2\mathrm{i}\,\mathrm{sgn}(\kappa)}{(p+1)(2L+1)^2} R_{\kappa}^{(p+1,L)} \begin{pmatrix} Q^{(0)}, -P^{(0)} \\ P^{(0)}, \ Q^{(0)} \end{pmatrix} \\
&\times \left[\mu\, \nu_0 \mathcal{C}_{L\mu}^{(1)} + \sqrt{\tfrac{1}{2}(L-\mu)(L+\mu+1)}\, \nu_{-1} \mathcal{C}_{L,\mu+1}^{(1)} - \sqrt{\tfrac{1}{2}(L+\mu)(L-\mu+1)}\, \nu_1 \mathcal{C}_{L,\mu-1}^{(1)} \right] \\
&\qquad (p = L, -L-1). \qquad (7.12)
\end{aligned}
$$

Korzystając z formuły (6.17) i odpowiednich wartości współczynników Clebscha–Gordana z dodatku A (tabela 11), uzyskamy

$$
\begin{aligned}
-\sqrt{L(L+1)} \left\{ \boldsymbol{\nu} \otimes \mathbf{C}_L^{(1)} \right\}_{L\mu} &= \mu\, \nu_0 \mathcal{C}_{L\mu}^{(1)} + \sqrt{\tfrac{1}{2}(L-\mu)(L+\mu+1)}\, \nu_{-1} \mathcal{C}_{L,\mu+1}^{(1)} \\
&\quad - \sqrt{\tfrac{1}{2}(L+\mu)(L-\mu+1)}\, \nu_1 \mathcal{C}_{L,\mu-1}^{(1)} \qquad (7.13)
\end{aligned}
$$

i ostatecznie

$$
\begin{aligned}
\mathcal{T}_{L\mu}^{p(1)} &= -(4\pi\epsilon_0)c \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} (\delta_{\kappa L} + \delta_{\kappa,-L-1}) \frac{2\mathrm{i}\,\mathrm{sgn}(\kappa)}{(p+1)(2L+1)^2} \sqrt{L(L+1)} \\
&\times R_{\kappa}^{(p+1,L)} \begin{pmatrix} Q^{(0)}, -P^{(0)} \\ P^{(0)}, \ Q^{(0)} \end{pmatrix} \left\{ \boldsymbol{\nu} \otimes \mathbf{C}_L^{(1)} \right\}_{L\mu} \qquad (p = L, -L-1). \qquad (7.14)
\end{aligned}
$$

Pokazaliśmy zatem, że choć izolowany atom wodoropodobny nie posiada stałych momentów toroidalnych (3.41), to momenty tego typu są indukowane przez multipolowe pole elektryczne dane wzorem (4.1). Ich rząd multipola odpowiada multipolowości pola zaburzającego, co ilustruje powyższe równanie.

Pozostaje nam teraz wykonać całkowania po zmiennych radialnych w wyrażeniu

$$
\begin{aligned}
R_{\kappa}^{(p+1,L)} \begin{pmatrix} Q^{(0)}, -P^{(0)} \\ P^{(0)}, \ Q^{(0)} \end{pmatrix} &= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\mu_{n_r\kappa}^{(0)} - 1} \int_0^{\infty} \mathrm{d}r\, r^{p+1} \left[Q^{(0)}(r) S_{n_r\kappa}^{(0)}(r) - P^{(0)}(r) T_{n_r\kappa}^{(0)}(r) \right] \\
&\times \int_0^{\infty} \mathrm{d}r'\, r'^{L} \left[\mu_{n_r\kappa}^{(0)} P^{(0)}(r') S_{n_r\kappa}^{(0)}(r') + Q^{(0)}(r') T_{n_r\kappa}^{(0)}(r') \right]. \qquad (7.15)
\end{aligned}
$$

W tym celu skorzystamy z formuły (D.20), otrzymując

$$
\begin{aligned}
R_{\kappa}^{(p+1,L)} \begin{pmatrix} Q^{(0)}, -P^{(0)} \\ P^{(0)}, \ Q^{(0)} \end{pmatrix} &= \frac{\alpha a_0^{p+L+2}}{Z^{p+L+2}} \frac{\Gamma(\gamma_\kappa + \gamma_1 + p + 2)\Gamma(\gamma_\kappa + \gamma_1 + L + 1)}{2^{p+L+3}\Gamma(2\gamma_1 + 1)\Gamma(\gamma_\kappa - \gamma_1 - p - 1)\Gamma(\gamma_\kappa - \gamma_1 - L)} \\
&\times \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{(N_{n_r\kappa} + \kappa)\Gamma(|n_r| + \gamma_\kappa - \gamma_1 - p - 2)\Gamma(|n_r| + \gamma_\kappa - \gamma_1 - L - 1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r| - 1)!\Gamma(|n_r| + 2\gamma_\kappa)} \\
&\times \left[\left(\gamma_1 \frac{|n_r| + \gamma_\kappa - \gamma_1 - L - 1}{N_{n_r\kappa} + \kappa} - 1 \right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{N_{n_r\kappa} + 1}{|n_r| + \gamma_\kappa - \gamma_1} \left(\frac{|n_r| + \gamma_\kappa - \gamma_1 - L - 1}{N_{n_r\kappa} + \kappa} - \gamma_1 \right) \right]. \qquad (7.16)
\end{aligned}
$$

Podobnie jak w poprzednich rozdziałach, rozbijemy powyższe wyrażenie na osobne składniki, a następnie w standardowy już sposób przekształcimy każdy z nich z osobna, tj.

$$
R_{\kappa}^{(p+1,L)} \begin{pmatrix} Q^{(0)}, -P^{(0)} \\ P^{(0)}, \ Q^{(0)} \end{pmatrix} = \frac{\alpha a_0^{p+L+2}}{Z^{p+L+2}} \frac{\Gamma(\gamma_\kappa + \gamma_1 + p + 2)\Gamma(\gamma_\kappa + \gamma_1 + L + 1)}{2^{p+L+3}\Gamma(2\gamma_1 + 1)\Gamma(\gamma_\kappa - \gamma_1 - p - 1)\Gamma(\gamma_\kappa - \gamma_1 - L)} \sum_{k=1}^{4} \mathcal{S}_k, \qquad (7.17)
$$

gdzie

$$
\mathcal{S}_1 = \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{\gamma_1 \Gamma(|n_r| + \gamma_\kappa - \gamma_1 - p - 2)\Gamma(|n_r| + \gamma_\kappa - \gamma_1 - L)}{N_{n_r\kappa}(|n_r| - 1)!\Gamma(|n_r| + 2\gamma_\kappa)} = 0, \qquad (7.18a)
$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_2 &= -\sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{(N_{n_r\kappa}+\kappa)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-2)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-2)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{(n_r-1)!\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa)} \\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)},
\end{aligned} \tag{7.18b}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_3 &= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{(N_{n_r\kappa}+1)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-2)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&= \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-2)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{(n_r-1)!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa)} \\
&= \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L+1)}{n_r!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)} \\
&= \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)} \\
&\quad -\sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2(L+1)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)},
\end{aligned} \tag{7.18c}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_4 &= -\sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{(N_{n_r\kappa}+1)(N_{n_r\kappa}+\kappa)\gamma_1\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-2)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2(\kappa+1)\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-2)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{(n_r-1)!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa)} \\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2(\kappa+1)\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)}.
\end{aligned} \tag{7.18d}$$

Po zsumowaniu powyższych składników, tj. wzorów (7.18a)–(7.18d), na podstawie (7.17), uzyskujemy

$$\begin{aligned}
R_\kappa^{(p+1,L)}\begin{pmatrix} Q^{(0)}, -P^{(0)} \\ P^{(0)}, \ Q^{(0)} \end{pmatrix} &= -\frac{\alpha a_0^{p+L+2}}{Z^{p+L+2}} \frac{[\gamma_1(\kappa+1)+L+1]\,\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+2)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+2}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-L)} \\
&\quad\times \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)},
\end{aligned} \tag{7.19}$$

a następnie, stosując relacje (5.24)–(5.27), dochodzimy do

$$\begin{aligned}
R_\kappa^{(p+1,L)}\begin{pmatrix} Q^{(0)}, -P^{(0)} \\ P^{(0)}, \ Q^{(0)} \end{pmatrix} &= -\frac{\alpha a_0^{p+L+2}}{Z^{p+L+2}} \frac{[\gamma_1(\kappa+1)+L+1]\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+2)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+2}(\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)} \\
&\quad\times {}_3F_2\left(\begin{array}{c} \gamma_\kappa-\gamma_1-p-1,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1 \\ \gamma_\kappa-\gamma_1+2,\ 2\gamma_\kappa+1 \end{array};1\right).
\end{aligned} \tag{7.20}$$

Tym samym, pamiętając o równaniu (7.14), możemy podać wyrażenie na indukowane uogólnione momenty toroidalne

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}_{L\mu}^{p(1)} &= \mathrm{i}(4\pi\epsilon_0)c\frac{\alpha a_0^{p+L+2}}{Z^{p+L+2}}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}(\delta_{\kappa L}+\delta_{\kappa,-L-1})\frac{\mathrm{sgn}(\kappa)}{(p+1)(2L+1)^2}\sqrt{L(L+1)}\\
&\quad\times\frac{[\gamma_1(\kappa+1)+L+1]\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+2)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+1}(\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)}\\
&\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1\\ \gamma_\kappa-\gamma_1+2,\ 2\gamma_\kappa+1\end{matrix};1\right)\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{C}_L^{(1)}\right\}_{L\mu}\\
&\qquad (p=L,-L-1). \qquad (7.21)
\end{aligned}$$

Zdefiniujemy teraz atomowe uogólnione multipolowe elektryczno-toroidalne podatności krzyżowe $\alpha^p_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}$ poprzez relację

$$\mathbf{T}_L^{p(1)}=\mathrm{i}(4\pi\epsilon_0)c\,\alpha^p_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}\sqrt{L(L+1)}\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{C}_L^{(1)}\right\}_L \qquad (p=L,-L-1), \qquad (7.22)$$

gdzie $\mathbf{T}_L^{p(1)}$ jest tensorem o składowych $\mathcal{T}_{L\mu}^{p(1)}$, natomiast

$$\begin{aligned}
\alpha^p_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L} &= \frac{\alpha a_0^{p+L+2}}{Z^{p+L+2}}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}(\delta_{\kappa L}+\delta_{\kappa,-L-1})\frac{\mathrm{sgn}(\kappa)}{(p+1)(2L+1)^2}\\
&\quad\times\frac{[\gamma_1(\kappa+1)+L+1]\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+2)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+1}(\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)}\\
&\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_\kappa-\gamma_1-p-1,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1\\ \gamma_\kappa-\gamma_1+2,\ 2\gamma_\kappa+1\end{matrix};1\right) \qquad (p=L,-L-1).
\end{aligned} \qquad (7.23)$$

W dwóch kolejnych podrozdziałach powyższa wielkość zostanie poddana głębszej analizie. Rozpatrzymy osobno przypadki pól dalekich i bliskich.

7.2 Elektryczno-toroidalne podatności krzyżowe pól dalekich

W pierwszej kolejności przyjrzymy się dokładniej obszarowi pól dalekich. Wówczas równanie (7.23) z $p=L$ przyjmie postać

$$\alpha^L_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}=\alpha^L_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,L}+\alpha^L_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,-L-1}, \qquad (7.24)$$

gdzie

$$\begin{aligned}
\alpha^L_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,\kappa} &= \frac{\alpha a_0^{2L+2}}{Z^{2L+2}}\frac{\mathrm{sgn}(\kappa)[\gamma_1(\kappa+1)+L+1]\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+2)}{2^{2L+1}(L+1)(2L+1)^2(\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)}\\
&\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1\\ \gamma_\kappa-\gamma_1+2,\ 2\gamma_\kappa+1\end{matrix};1\right).
\end{aligned} \qquad (7.25)$$

Tym samym, składowe w wyrażeniu (7.24) przyjmą postać

$$\begin{aligned}
\alpha^L_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,L} &= \frac{\alpha a_0^{2L+2}}{Z^{2L+2}}\frac{(\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_L+\gamma_1+L+1)\Gamma(\gamma_L+\gamma_1+L+2)}{2^{2L+1}(2L+1)^2(\gamma_L-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_L+1)}\\
&\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_L-\gamma_1-L-1,\ \gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1+1\\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ 2\gamma_L+1\end{matrix};1\right)
\end{aligned} \qquad (7.26a)$$

oraz

$$\begin{aligned}
\alpha^L_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,-L-1} &= \frac{\alpha a_0^{2L+2}}{Z^{2L+2}}\frac{(L\gamma_1-L-1)\Gamma(\gamma_{L+1}+\gamma_1+L+2)\Gamma(\gamma_{L+1}+\gamma_1+L+1)}{2^{2L+1}(L+1)(2L+1)^2(\gamma_{L+1}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)}\\
&\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_{L+1}-\gamma_1-L-1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+1\\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{L+1}+1\end{matrix};1\right).
\end{aligned} \qquad (7.26b)$$

Wstawiając dwa powyższe równania do wzoru (7.24), otrzymujemy analityczną formułę na statyczną multipolową elektryczno-toroidalną podatność krzyżową pól dalekich

$$\begin{aligned}\alpha^{L}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L} = {} & \frac{\alpha a_0^{2L+2}}{Z^{2L+2}} \frac{1}{2^{2L+1}(2L+1)^2\Gamma(2\gamma_1+1)} \\ & \times \Bigg\{ \frac{(\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_L+\gamma_1+L+1)\Gamma(\gamma_L+\gamma_1+L+2)}{(\gamma_L-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_L+1)} \\ & \quad \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_L-\gamma_1-L-1,\ \gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1+1 \\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ 2\gamma_L+1 \end{matrix} ;1\right) \\ & + \frac{(L\gamma_1-L-1)\Gamma(\gamma_{L+1}+\gamma_1+L+1)\Gamma(\gamma_{L+1}+\gamma_1+L+2)}{(L+1)(\gamma_{L+1}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_{L+1}+1)} \\ & \quad \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_{L+1}-\gamma_1-L-1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+1 \\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{L+1}+1 \end{matrix} ;1\right) \Bigg\}. \end{aligned} \tag{7.27}$$

Autorowi nie jest znane, by wcześniej ktokolwiek inny rozważał wielkość (7.27) dla dowolnego L.

Dla zaburzającego pola dipolowego ($L=1$) równanie (7.27) zredukuje się do

$$\begin{aligned}\alpha^{1}_{\mathrm{E}1\to\mathrm{T}1} = {} & \frac{\alpha a_0^{4}}{Z^{4}} \Bigg[\frac{(\gamma_1+1)^3(2\gamma_1+1)}{18} + \frac{(\gamma_1-2)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+2)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+3)}{144(\gamma_2-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_2+1)} \\ & \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_2-\gamma_1-2,\ \gamma_2-\gamma_1-1,\ \gamma_2-\gamma_1+1 \\ \gamma_2-\gamma_1+2,\ 2\gamma_2+1 \end{matrix} ;1\right) \Bigg]. \end{aligned} \tag{7.28}$$

Ten szczególny przypadek rozpatrywano w sposób przybliżony w pracy Lewisa i Blindera [89], a w sposób dokładny w artykule Mielewczyka i Szmytkowskiego [90], gdzie otrzymano następujący rezultat:

$$\begin{aligned}\alpha^{1}_{\mathrm{E}1\to\mathrm{T}1} = {} & \frac{\alpha a_0^{4}}{Z^{4}} \Bigg[\frac{(\gamma_1+1)(2\gamma_1+1)(8\gamma_1^3+54\gamma_1^2+67\gamma_1+18)}{864} \\ & - \frac{(\gamma_1-2)(4\gamma_1+1)\Gamma^2(\gamma_2+\gamma_1+2)}{576(\gamma_2-\gamma_1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_2+1)}\, {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_2-\gamma_1-1,\ \gamma_2-\gamma_1-1,\ \gamma_2-\gamma_1 \\ \gamma_2-\gamma_1+1,\ 2\gamma_2+1 \end{matrix} ;1\right) \Bigg]. \end{aligned} \tag{7.29}$$

Formuła (7.29) odpowiada równaniu (4.32) w pracy [90], gdzie $\tau = c\alpha^{1}_{\mathrm{E}1\to\mathrm{T}1}$. Choć wstawienie $L=1$ do równań (7.26a) i (7.26b) nie odtwarza formuł (4.24) i (4.31) w pracy [90], to w obu przypadkach sumy tych składowych są takie same. Ten pozorny paradoks wynika z zastosowania dwóch różnych reprezentacji całkowych momentów toroidalnych[13]. Równość prawych stron (7.28) oraz (7.29) można pokazać, wykorzystując tożsamość:

$$\begin{aligned} {}_3F_2\left(\begin{matrix} a_1,\ a_2,\ a_3 \\ a_3+1,\ b \end{matrix} ;1\right) = {} & \left[1 - \frac{(a_1-a_3-1)(a_2-a_3-1)}{(a_1-1)(b-a_1)}\right] \frac{\Gamma(b)\Gamma(b-a_1-a_2+1)}{(b-a_3-1)\Gamma(b-a_1)\Gamma(b-a_2)} \\ & - \frac{(a_1-a_3-1)(a_1-a_3-2)(a_2-a_3-1)}{(a_1-1)(a_3+1)(b-a_3-1)} \\ & \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} a_1-1,\ a_2,\ a_3+1 \\ a_3+2,\ b \end{matrix} ;1\right) \qquad [\mathrm{Re}(b-a_1-a_2)>1], \end{aligned} \tag{7.30}$$

wyprowadzoną w oparciu o równanie (5.26).

[13] W pracy [85, dodatek C] wyprowadzono poszczególne reprezentacje całkowe multipolowych momentów toroidalnych i pokazano, że są sobie tożsame.

Analogicznie jak w rozdziałach 5 i 6, znajdziemy teraz kwazi-relatywistyczne przybliżenie dla wyrażeń (7.26a) i (7.26b). Biorąc pod uwagę relacje (5.39) i (5.40), możemy pokazać, że

$$
\begin{aligned}
{}_3F_2&\left(\begin{matrix}\gamma_L-\gamma_1-L-1,\ \gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1+1\\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ 2\gamma_L+1\end{matrix};1\right)\\
&\simeq\frac{2L^2+5L+1}{(L+1)(2L+1)}-(\alpha Z)^2\frac{12L^5+32L^4-15L^3-68L^2-17L+8}{4L(L+1)^2(L+2)(2L+1)^2},
\end{aligned}\tag{7.31}
$$

a idąc dalej, otrzymamy

$$
\begin{aligned}
\alpha^L_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,L}\ \simeq\ &\frac{\alpha a_0^{2L+2}}{Z^{2L+2}}\frac{(2L^2+5L+1)(2L)!}{2^{2L}L(2L+1)}\\
&\times\left\{1-(\alpha Z)^2\left[\psi(2L+2)-\psi(2)-\frac{2L^6-L^5-26L^4-31L^3+4L+4}{4L^2(L+1)(L+2)(2L^2+5L+1)}\right]\right\}.
\end{aligned}\tag{7.32a}
$$

Z kolei, w celu znalezienia aproksymacji (7.26b), wykorzystujemy przybliżenie uogólnionej funkcji hipergeometrycznej (6.41) oraz ponownie równania (5.39) i (5.40), uzyskując

$$
\begin{aligned}
\alpha^L_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,-L-1}\ \simeq\ &-\frac{\alpha a_0^{2L+2}}{Z^{2L+2}}\frac{(2L+3)(2L)!}{2^{2L+1}(L+1)(2L+1)}\\
&\times\left\{1-(\alpha Z)^2\left[\psi(2L+2)-\psi(2)-\frac{2L^5+13L^4+27L^3+18L^2-3L-4}{2(L+1)^2(L+2)(2L+3)}\right]\right\}.
\end{aligned}\tag{7.32b}
$$

W oparciu o równania (7.32a), (7.32b) i (7.24) możemy podać wyrażenie na kwazi-relatywistyczną multipolową elektryczno-toroidalną podatność krzyżową pól dalekich

$$
\begin{aligned}
\alpha^L_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}\ \simeq\ &\frac{\alpha a_0^{2L+2}}{Z^{2L+2}}\frac{(L+2)(2L+1)!}{2^{2L+1}L(L+1)}\left\{1-(\alpha Z)^2\left[\psi(2L+3)-\psi(2)\right.\right.\\
&\left.\left.+\frac{6L^7+29L^6+49L^5+32L^4-L^3-16L^2-12L-4}{2L^2(L+1)^2(L+2)^2(2L+1)^2}\right]\right\}.
\end{aligned}\tag{7.33}
$$

Poszczególne przybliżenia wyznaczone ze wzoru (7.33) dla $1 \leqslant L \leqslant 4$ są następujące:

$$\alpha^1_{\mathrm{E}1\to\mathrm{T}1}\simeq\frac{\alpha a_0^4}{Z^4}\frac{9}{8}\left[1-\frac{785}{648}(\alpha Z)^2\right],\tag{7.34}$$

$$\alpha^2_{\mathrm{E}2\to\mathrm{T}2}\simeq\frac{\alpha a_0^6}{Z^6}\frac{5}{2}\left[1-\frac{11591}{7200}(\alpha Z)^2\right],\tag{7.35}$$

$$\alpha^3_{\mathrm{E}3\to\mathrm{T}3}\simeq\frac{\alpha a_0^8}{Z^8}\frac{525}{32}\left[1-\frac{654611}{352800}(\alpha Z)^2\right],\tag{7.36}$$

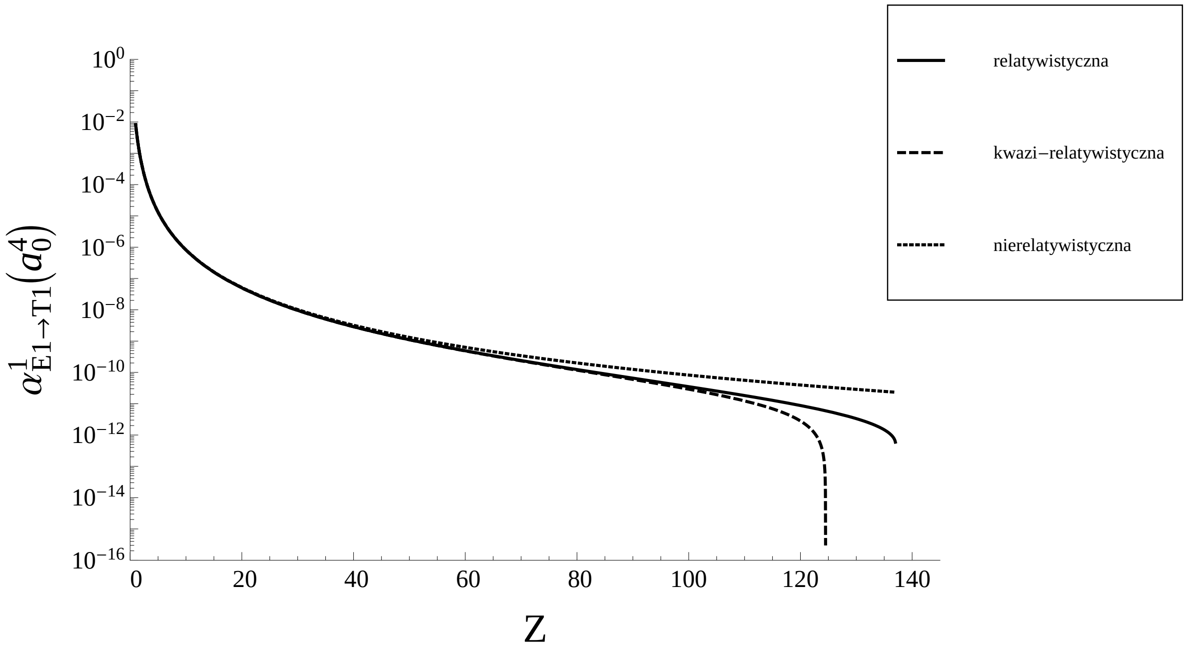
$$\alpha^4_{\mathrm{E}4\to\mathrm{T}4}\simeq\frac{\alpha a_0^{10}}{Z^{10}}\frac{1701}{8}\left[1-\frac{8356217}{4082400}(\alpha Z)^2\right].\tag{7.37}$$

Bezpośrednio z równania (7.33) możemy uzyskać wynik nierelatywistyczny, tj.

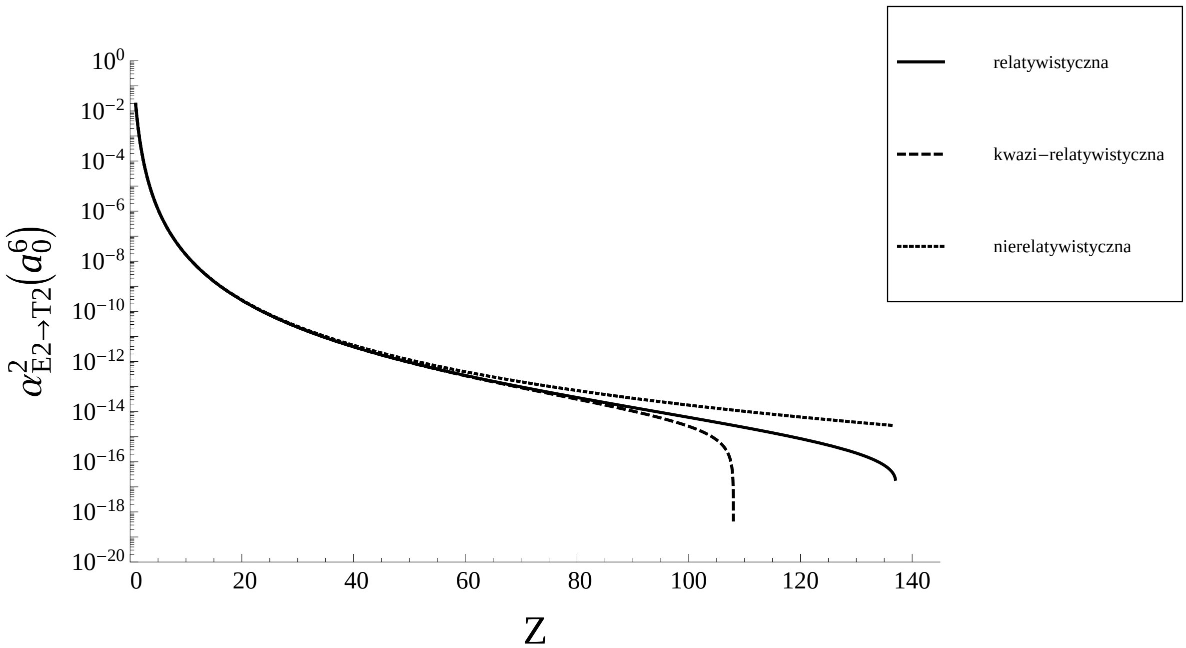
$$\alpha^{L(\mathrm{nr})}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}=\frac{\alpha a_0^{2L+2}}{Z^{2L+2}}\frac{(L+2)(2L+1)!}{2^{2L+1}L(L+1)},\tag{7.38}$$

który również nie był dotychczas dostępny w literaturze.

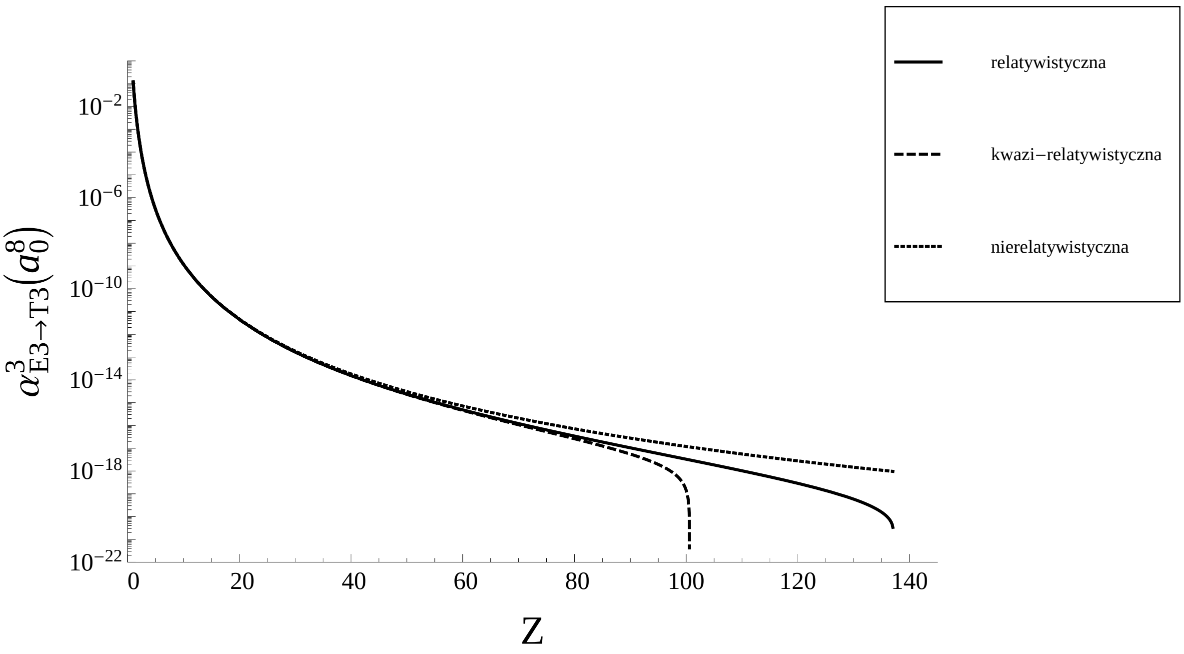
Rysunki 24–27 przestawiają statyczne elektryczno-toroidalne podatności krzyżowe $\alpha^L_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}$ ($1 \leqslant L \leqslant 4$) w funkcji liczby atomowej Z dla formuł relatywistycznych, kwazi-relatywistycznych (z pominięciem dużych Z) i nierelatywistycznych. Wyraźnie widzimy, że efekty relatywistyczne wzrastają dla coraz większych Z.



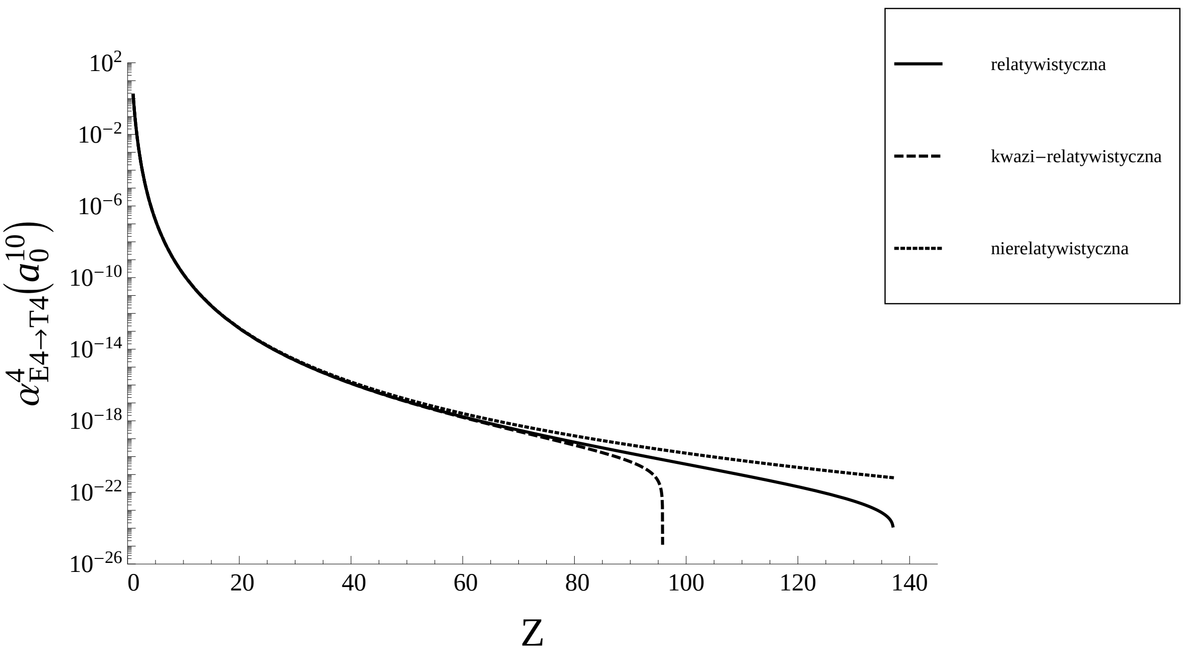
Rys. 24: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^{1}_{\mathrm{E1}\to\mathrm{T1}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (7.28), kwazi-relatywistycznej (7.34) i nierelatywistycznej (7.38) z $L = 1$.



Rys. 25: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^{2}_{\mathrm{E2}\to\mathrm{T2}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (7.27), kwazi-relatywistycznej (7.35) i nierelatywistycznej (7.38) z $L = 2$.



Rys. 26: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^3_{\mathrm{E3}\to\mathrm{T3}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (7.27), kwazi-relatywistycznej (7.36) i nierelatywistycznej (7.38) z $L = 3$.



Rys. 27: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^4_{\mathrm{E4}\to\mathrm{T4}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (7.27), kwazi-relatywistycznej (7.37) i nierelatywistycznej (7.38) z $L = 4$.

W tabeli 8 przedstawiono wyniki numeryczne wyznaczone z analitycznej formuły (7.27) dla $1 \leqslant L \leqslant 4$, przy czym w wynikach uwzględniono niepewność pomiarową odwrotności stałej struktury subtelnej [129].

Tabela 8: Statyczna elektryczno-toroidalna multipolowa podatność krzyżowa $\alpha^{L}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}$ dla wybranych jonów wodoropodobnych w stanie podstawowym wyznaczona w oparciu o formułę (5.36) z $1 \leqslant L \leqslant 4$. Uwzględniono fakt, że wartość odwrotności stałej struktury subtelnej podana jest z niepewnością pomiarową, tj. $\alpha^{-1} = 137.035\,999\,139(31)$ (CODATA 2014), gdzie widoczna w nawiasie niepewność dotyczy dwóch ostatnich cyfr znaczących.

Z	$\alpha^{1}_{\mathrm{E1}\to\mathrm{T1}}$ (a_0^4)	$\alpha^{2}_{\mathrm{E2}\to\mathrm{T2}}$ (a_0^6)	$\alpha^{3}_{\mathrm{E3}\to\mathrm{T3}}$ (a_0^8)	$\alpha^{4}_{\mathrm{E4}\to\mathrm{T4}}$ (a_0^{10})
1	$8.208\,992\,048\,8\,(19)\times10^{-3}$	$1.824\,181\,749\,47\,(41)\times10^{-2}$	$1.197\,103\,615\,58\,(28)\times10^{-1}$	$1.551\,430\,471\,54\,(35)$
2	$5.129\,627\,095\,4\,(12)\times10^{-4}$	$2.849\,550\,959\,88\,(65)\times10^{-4}$	$4.674\,799\,949\,9\,(11)\times10^{-4}$	$1.514\,573\,425\,52\,(34)\times10^{-3}$
5	$1.311\,405\,660\,90\,(30)\times10^{-5}$	$1.165\,075\,455\,46\,(27)\times10^{-6}$	$3.057\,322\,790\,70\,(69)\times10^{-7}$	$1.584\,512\,136\,37\,(36)\times10^{-7}$
10	$8.156\,619\,781\,8\,(19)\times10^{-7}$	$1.808\,732\,920\,30\,(41)\times10^{-8}$	$1.185\,426\,820\,77\,(27)\times10^{-9}$	$1.534\,745\,348\,09\,(34)\times10^{-10}$
20	$4.999\,128\,489\,4\,(11)\times10^{-8}$	$2.753\,638\,596\,01\,(58)\times10^{-10}$	$4.493\,949\,807\,48\,(94)\times10^{-12}$	$1.450\,075\,102\,23\,(30)\times10^{-13}$
30	$9.552\,541\,063\,5\,(19)\times10^{-9}$	$2.313\,244\,966\,98\,(44)\times10^{-11}$	$1.666\,687\,593\,61\,(31)\times10^{-13}$	$2.377\,775\,584\,69\,(43)\times10^{-15}$
40	$2.881\,625\,203\,51\,(51)\times10^{-9}$	$3.864\,378\,956\,52\,(62)\times10^{-12}$	$1.551\,228\,291\,91\,(23)\times10^{-14}$	$1.235\,602\,013\,60\,(18)\times10^{-16}$
50	$1.107\,476\,077\,03\,(16)\times10^{-9}$	$9.309\,643\,699\,3\,(11)\times10^{-13}$	$2.361\,542\,880\,93\,(24)\times10^{-15}$	$1.192\,046\,773\,71\,(11)\times10^{-17}$
60	$4.921\,478\,469\,93\,(50)\times10^{-10}$	$2.797\,665\,976\,33\,(17)\times10^{-13}$	$4.849\,315\,540\,87\,(18)\times10^{-16}$	$1.678\,687\,380\,721\,(30)\times10^{-18}$
70	$2.396\,667\,278\,16\,(11)\times10^{-10}$	$9.682\,081\,074\,96\,(14)\times10^{-14}$	$1.208\,441\,755\,986\,(61)\times10^{-16}$	$3.025\,900\,422\,14\,(23)\times10^{-19}$
80	$1.235\,279\,761\,024\,(42)\times10^{-10}$	$3.666\,029\,498\,03\,(43)\times10^{-14}$	$3.417\,412\,738\,36\,(57)\times10^{-17}$	$6.427\,122\,689\,3\,(13)\times10^{-20}$
90	$6.561\,974\,967\,51\,(94)\times10^{-11}$	$1.461\,495\,759\,29\,(38)\times10^{-14}$	$1.043\,981\,349\,70\,(34)\times10^{-17}$	$1.515\,155\,994\,67\,(58)\times10^{-20}$
100	$3.504\,059\,007\,8\,(11)\times10^{-11}$	$5.922\,743\,695\,6\,(28)\times10^{-15}$	$3.298\,079\,781\,3\,(19)\times10^{-18}$	$3.764\,776\,924\,1\,(24)\times10^{-21}$
110	$1.823\,853\,147\,7\,(11)\times10^{-11}$	$2.339\,474\,105\,0\,(19)\times10^{-15}$	$1.024\,696\,801\,81\,(98)\times10^{-18}$	$9.308\,917\,441\,2\,(99)\times10^{-22}$
120	$8.770\,433\,963\,4\,(93)\times10^{-12}$	$8.385\,272\,052\,(12)\times10^{-16}$	$2.882\,550\,881\,2\,(48)\times10^{-19}$	$2.089\,625\,125\,2\,(39)\times10^{-22}$
130	$3.341\,226\,851\,8\,(83)\times10^{-12}$	$2.221\,577\,700\,4\,(75)\times10^{-16}$	$5.811\,201\,939\,2\,(23)\times10^{-20}$	$3.298\,553\,684\,(14)\times10^{-23}$
137	$5.927\,356\,55\,(38)\times10^{-13}$	$2.011\,157\,10\,(19)\times10^{-17}$	$3.384\,692\,32\,(40)\times10^{-21}$	$1.335\,922\,79\,(18)\times10^{-24}$

7.3 Elektryczno-toroidalne podatności krzyżowe pól bliskich

Rozważymy teraz przypadek pól bliskich. Wówczas z równania (7.23) dla $p=-L-1$ otrzymamy multipolowe elektryczno-toroidalne podatności krzyżowe pól bliskich

$$\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}=\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,L}+\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,-L-1}, \tag{7.39}$$

gdzie

$$\begin{aligned}\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,\kappa} &= -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{\operatorname{sgn}(\kappa)[\gamma_1(\kappa+1)+L+1]\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1-L+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{L(2L+1)^2(\gamma_\kappa-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_\kappa-\gamma_1+L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1\\ \gamma_\kappa-\gamma_1+2,\ 2\gamma_\kappa+1\end{matrix};1\right).\end{aligned} \tag{7.40}$$

Wyrażenie to możemy uprościć, stosując tożsamość (5.55). Uzyskamy wówczas

$$\begin{aligned}\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,\kappa} &= -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{\operatorname{sgn}(\kappa)(2\gamma_1+1)[\gamma_1(\kappa+1)+L+1]}{L(2L+1)^2(\gamma_\kappa-\gamma_1+1)(\gamma_\kappa+\gamma_1-L+1)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}-L+2,\ 1,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L\\ \gamma_\kappa-\gamma_1+2,\ \gamma_\kappa+\gamma_1-L+2\end{matrix};1\right).\end{aligned} \tag{7.41}$$

Dla poszczególnych dwóch wartości κ składowe te w jawnej formie przyjmą postać

$$\begin{aligned}\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,L} &= -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{(L+1)(\gamma_1+1)(2\gamma_1+1)}{L(2L+1)^2(\gamma_L-\gamma_1+1)(\gamma_L+\gamma_1-L+1)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}-L+2,\ 1,\ \gamma_L-\gamma_1-L\\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ \gamma_L+\gamma_1-L+2\end{matrix};1\right)\end{aligned} \tag{7.42a}$$

oraz

$$\begin{aligned}\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,-L-1} &= -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{(2\gamma_1+1)(L\gamma_1-L-1)}{L(2L+1)^2(\gamma_{L+1}-\gamma_1+1)(\gamma_{L+1}+\gamma_1-L+1)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}-L+2,\ 1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L\\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ \gamma_{L+1}+\gamma_1-L+2\end{matrix};1\right).\end{aligned} \tag{7.42b}$$

Tym samym, z równań (7.39), (7.42a) i (7.42b) otrzymujemy wyrażenie na statyczną multipolową elektryczno-toroidalną podatność krzyżową pól bliskich

$$\begin{aligned}\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L} &= -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{(L+1)(2\gamma_1+1)}{L(2L+1)^2}\left\{\frac{\gamma_1+1}{(\gamma_L-\gamma_1+1)(\gamma_L+\gamma_1-L+1)}\right.\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}-L+2,\ 1,\ \gamma_L-\gamma_1-L\\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ \gamma_L+\gamma_1-L+2\end{matrix};1\right)\\ &\quad+\frac{L\gamma_1-L-1}{(L+1)(\gamma_{L+1}-\gamma_1+1)(\gamma_{L+1}+\gamma_1-L+1)}\\ &\quad\left.\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}-L+2,\ 1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L\\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ \gamma_{L+1}+\gamma_1-L+2\end{matrix};1\right)\right\}.\end{aligned} \tag{7.43}$$

Możemy teraz wyznaczyć jawne wyrażenia na $\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}$ dla $1\leqslant L\leqslant 4$, przy czym gdy $L\geqslant 2$ obie funkcje hipergeometryczne urywają się i można je przedstawić w postaci elementarnej. Jednakże w przypadku dipolowym ($L=1$) sytuacja jest inna: druga funkcja ${}_3F_2(1)$ pozostaje[14]. Tym samym,

$$\alpha^{-2}_{\mathrm{E}1\to\mathrm{T}1}=-\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{9}\left[\frac{(\gamma_1+1)(4\gamma_1+1)}{2\gamma_1}+\frac{(\gamma_1-2)(2\gamma_1+1)}{\gamma_2+\gamma_1+3}\,{}_3F_2\left(\begin{matrix}1,\ 1,\ \gamma_2-\gamma_1-1\\ \gamma_2-\gamma_1+2,\ \gamma_2+\gamma_1+1\end{matrix};1\right)\right], \tag{7.44}$$

[14]Dzieje się tak dlatego, ponieważ w tym konkretnym przypadku uogólniona funkcja hipergeometryczna nie posiada górnego argumentu będącego liczbą całkowitą niedodatnią i szereg definiujący tą funkcję pozostaje nieskończony.

$$\alpha^{-3}_{\mathrm{E2}\to\mathrm{T2}} = -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{(2\gamma_1+1)(2\gamma_1+3)}{20(2\gamma_1+7)}, \tag{7.45}$$

$$\alpha^{-4}_{\mathrm{E3}\to\mathrm{T3}} = -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{(\gamma_1+1)(2\gamma_1+1)(4\gamma_1^2+34\gamma_1+67)}{21(\gamma_1+7)(2\gamma_1+7)(4\gamma_1+11)}, \tag{7.46}$$

$$\alpha^{-5}_{\mathrm{E4}\to\mathrm{T4}} = -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{(2\gamma_1+1)(48\gamma_1^5+1092\gamma_1^4+8856\gamma_1^3+31625\gamma_1^2+48384\gamma_1+23395)}{216(\gamma_1+5)(\gamma_1+7)(2\gamma_1+5)(2\gamma_1+23)(4\gamma_1+11)}. \tag{7.47}$$

Kwazi-relatywistyczną granicę wyznaczamy podobnie, jak w poprzednich rozdziałach. W tym celu szukamy przybliżenia funkcji ${}_3F_2(1)$ widocznej w równaniu (7.42b). W oparciu o wzory (5.39) i (5.40) uzyskamy

$$\begin{aligned}
&{}_3F_2\left(\begin{matrix}-L+2,\ 1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L\\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ \gamma_{L+1}+\gamma_1-L+2\end{matrix};1\right)\\
&\quad\simeq\ 1-(\alpha Z)^2\frac{L(L-2)}{8(L+1)(L+2)}\,{}_3F_2\left(\begin{matrix}-L+3,\ 1,\ 1\\ L+3,\ 5\end{matrix};1\right).
\end{aligned} \tag{7.48}$$

Ponadto z tożsamości [85, równanie (E.11)], mamy

$${}_3F_2\left(\begin{matrix}-L+3,\ 1,\ 1\\ L+3,\ 5\end{matrix};1\right) = \frac{16(L+2)(2L+1)}{(L-1)(L-2)}[\psi(2L)-\psi(L+2)] - \frac{4(L+2)(16L^2+17L+3)}{3L(L^2-1)} \tag{7.49}$$

i w konsekwencji

$$\begin{aligned}
&{}_3F_2\left(\begin{matrix}-L+2,\ 1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L\\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ \gamma_{L+1}+\gamma_1-L+2\end{matrix};1\right)\\
&\quad\simeq\ 1-(\alpha Z)^2\frac{2L(2L+1)}{L^2-1}\left[\psi(2L+1)-\psi(L+1)-\frac{16L^2+21L-1}{12(L+1)(2L+1)}\right].
\end{aligned} \tag{7.50}$$

Wykorzystując wyrażenia (5.39), (6.70) i (7.50) we wzorach (7.42a) i (7.42b), po drobnych przekształceniach algebraicznych otrzymujemy

$$\begin{aligned}
\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,L} \ &\simeq\ -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{4L+1}{L^2(2L+1)^2}\\
&\times\left\{1-(\alpha Z)^2\frac{4L^2-1}{L(4L+1)}\left[\psi(2L-1)-\psi(L)-\frac{4L^2-3L-4}{4(4L^2-1)}\right]\right\}
\end{aligned} \tag{7.51a}$$

oraz

$$\begin{aligned}
\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L,-L-1} \ &\simeq\ \frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{L(L+1)(2L+1)^2}\\
&\times\left\{1-(\alpha Z)^2\frac{2L(2L+1)}{L^2-1}\left[\psi(2L+1)-\psi(L+1)-\frac{L(L+5)}{4(2L+1)}\right]\right\}.
\end{aligned} \tag{7.51b}$$

Tym samym, kwazi-relatywistyczną podatność krzyżową $\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}$ możemy podać w postaci

$$\begin{aligned}
\alpha^{-L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L} \ &\simeq\ -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{L^2(L+1)}\left\{1-(\alpha Z)^2\frac{2L^4-L^3-3L^2-L+1}{L(2L+1)(L^2-1)}\right.\\
&\left.\times\left[\psi(2L)-\psi(L)-\frac{L(L^3-L^2-3L-5)}{4(2L^4-L^3-3L^2-L+1)}\right]\right\}.
\end{aligned} \tag{7.52}$$

W szczególnym przypadku $L=1$ należy zastosować regułę de l'Hospitala oraz następujące tożsamości dla pochodnej funkcji digamma (trigammy):

$$\psi'(1) = \frac{\pi^2}{6}, \qquad \psi'(2) = \frac{\pi^2}{6} - 1. \tag{7.53}$$

Wyrażenia kwazi-relatywistyczne na $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}^{-L-1}$ dla $1 \leqslant L \leqslant 4$, wyznaczone z równania (7.52), są następujące:

$$\alpha_{\mathrm{E1}\to\mathrm{T1}}^{-2} \simeq -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{2}\left[1-\left(\frac{3}{4}-\frac{\pi^2}{18}\right)(\alpha Z)^2\right], \tag{7.54}$$

$$\alpha_{\mathrm{E2}\to\mathrm{T2}}^{-3} \simeq -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{12}\left[1-\frac{19}{45}(\alpha Z)^2\right], \tag{7.55}$$

$$\alpha_{\mathrm{E3}\to\mathrm{T3}}^{-4} \simeq -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{36}\left[1-\frac{343}{720}(\alpha Z)^2\right], \tag{7.56}$$

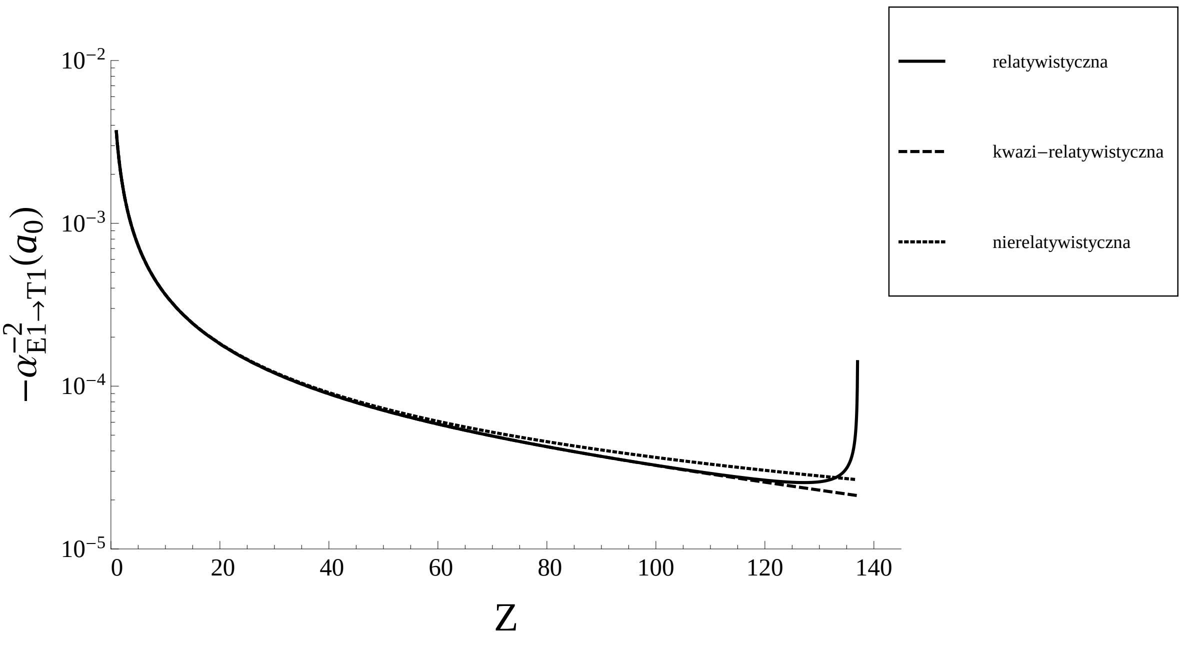
$$\alpha_{\mathrm{E4}\to\mathrm{T4}}^{-5} \simeq -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{80}\left[1-\frac{113623}{226800}(\alpha Z)^2\right]. \tag{7.57}$$

Możemy teraz przejść do granicy nierelatywistycznej, otrzymując

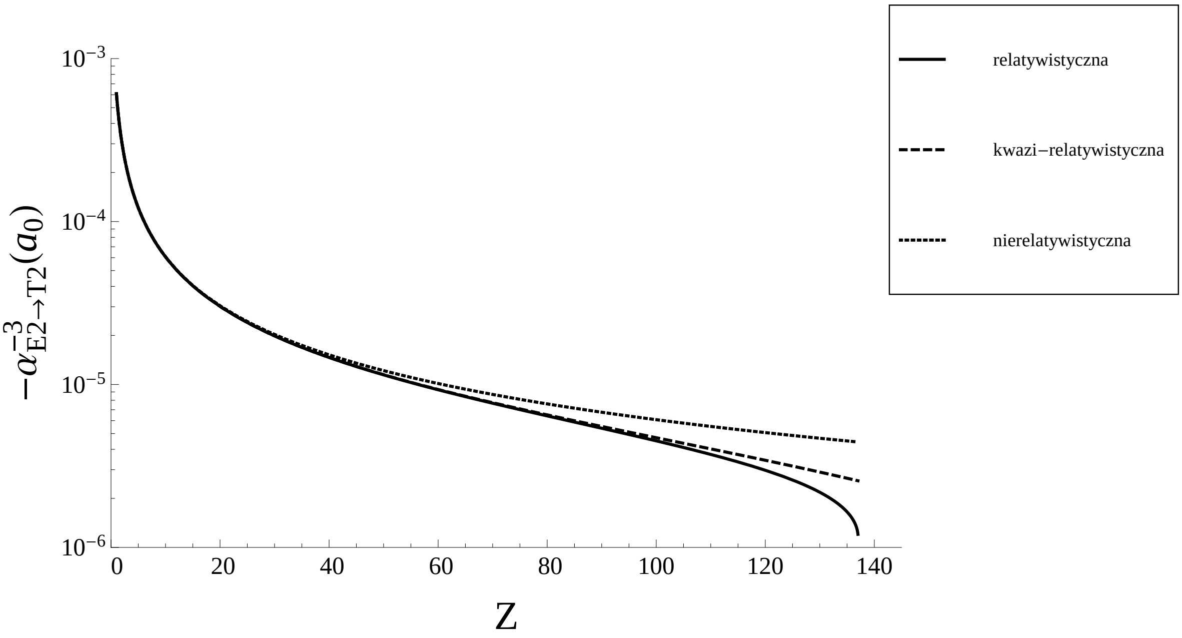
$$\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}^{-L-1(\mathrm{nr})} = -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{L^2(L+1)}, \tag{7.58}$$

przy czym formuła ta wynika bezpośrednio z równania (7.52).

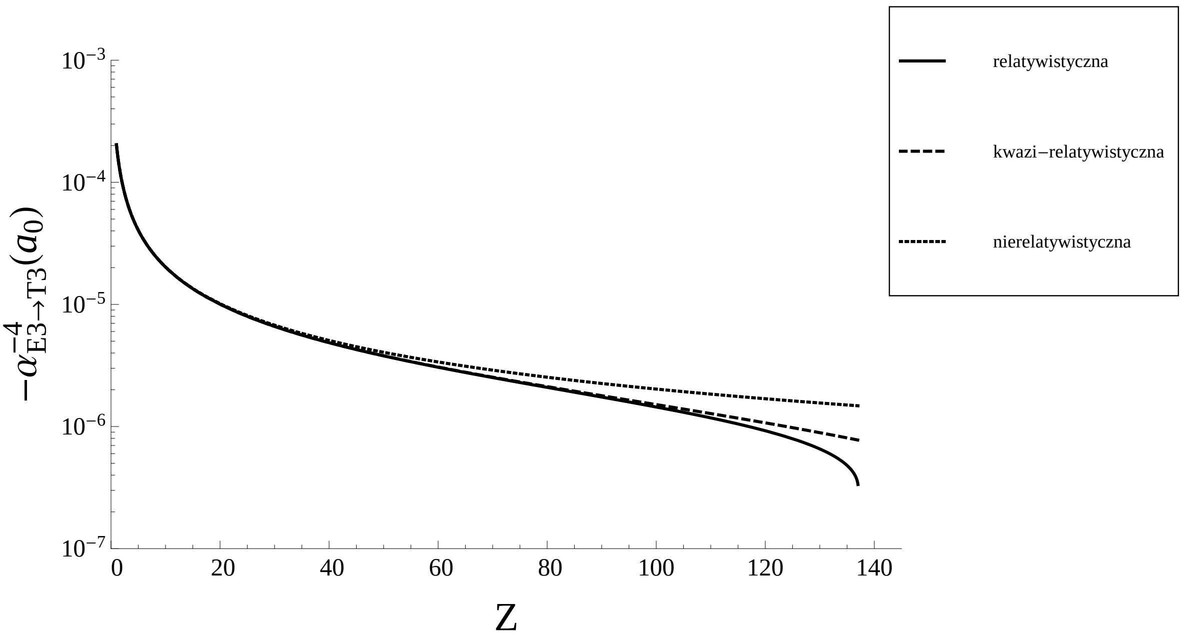
W celu porównania zachowania relatywistycznych, kwazi-relatywistycznych i nierelatywistycznych statycznych podatności krzyżowych $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}^{-L-1}$ przedstawiono je na rysunkach 28–31 w funkcji liczby atomowej Z. Jak widzimy, podatność $\alpha_{\mathrm{E1}\to\mathrm{T1}}^{-2}$ ponownie odbiega swym zachowaniem od pozostałych wielkości z tej rodziny, tj. dla formuły relatywistycznej i dużych Z widoczne jest zahamowanie spadku i ponowny wzrost wartości bezwzględnej tej podatności. Wartości bezwzględne pozostałych podatności z tej rodziny maleją w sposób monotoniczny wraz z rosnącym Z.



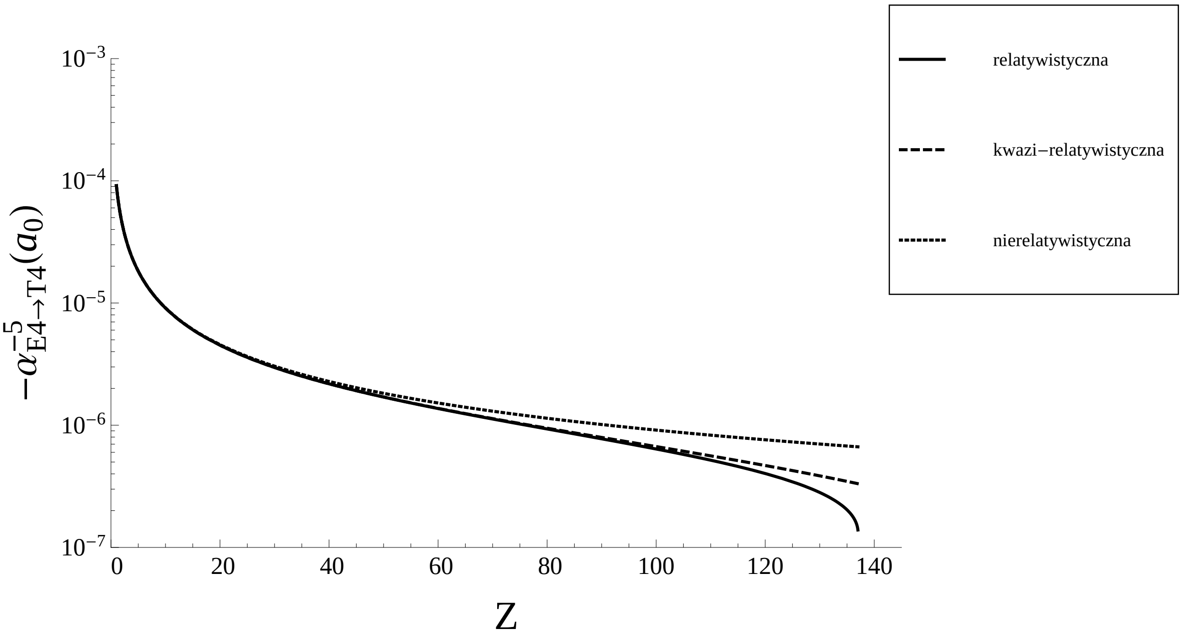
Rys. 28: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha_{\mathrm{E1}\to\mathrm{T1}}^{-2}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (7.44), kwazi-relatywistycznej (7.54) i nierelatywistycznej (7.58) z $L = 1$.



Rys. 29: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^{-3}_{\mathrm{E2}\to\mathrm{T2}}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (7.45), kwazi-relatywistycznej (7.55) i nierelatywistycznej (7.58) z $L = 2$.



Rys. 30: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^{-4}_{\mathrm{E3}\to\mathrm{T3}}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (7.46), kwazi-relatywistycznej (7.56) i nierelatywistycznej (7.58) z $L = 3$.



Rys. 31: Statyczna podatność krzyżowa $\alpha^{-5}_{\mathrm{E4}\to\mathrm{T4}}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (7.47), kwazi-relatywistycznej (7.57) i nierelatywistycznej (7.58) z $L = 4$.

Przypomnijmy, że dla pola dipolowego ($L = 1$) formuła (7.43) nie daje się sprowadzić do wyrażenia elementarnego, tylko przyjmuje postać (7.44). Wobec tego postanowiliśmy wyznaczyć jej wartości numeryczne. Zostały one przedstawione w tabeli 9.

Tabela 9: Statyczna elektryczno-toroidalna dipolowa podatność krzyżowa pól bliskich $\alpha^{-2}_{\mathrm{E1}\to\mathrm{T1}}$ dla wybranych jonów wodoropodobnych, wyznaczona w oparciu o formułę (7.44). Uwzględniono fakt, że wartość odwrotności stałej struktury subtelnej podana jest z niepewnością pomiarową, tj. $\alpha^{-1} = 137.035\,999\,139(31)$ (CODATA 2014), gdzie widoczna w nawiasie niepewność dotyczy dwóch ostatnich cyfr znaczących.

Z	$\alpha^{-2}_{\mathrm{E1}\to\mathrm{T1}}$ (a_0)	Z	$\alpha^{-2}_{\mathrm{E1}\to\mathrm{T1}}$ (a_0)
1	$-3.648\,637\,095\,60\,(83)\times10^{-3}$	70	$-4.936\,532\,365\,3\,(10)\times10^{-5}$
2	$-1.824\,259\,765\,87\,(41)\times10^{-3}$	80	$-4.246\,284\,894\,89\,(82)\times10^{-5}$
5	$-7.295\,393\,076\,3\,(17)\times10^{-4}$	90	$-3.702\,640\,402\,24\,(69)\times10^{-5}$
10	$-3.644\,756\,614\,28\,(82)\times10^{-4}$	100	$-3.264\,717\,305\,27\,(59)\times10^{-5}$
20	$-1.816\,493\,443\,61\,(41)\times10^{-4}$	110	$-2.911\,520\,845\,76\,(54)\times10^{-5}$
30	$-1.204\,445\,835\,15\,(27)\times10^{-4}$	120	$-2.646\,549\,207\,67\,(64)\times10^{-5}$
40	$-8.964\,422\,142\,8\,(20)\times10^{-5}$	130	$-2.584\,633\,095\,9\,(19)\times10^{-5}$
50	$-7.100\,501\,326\,2\,(15)\times10^{-5}$	137	$-1.413\,712\,75\,(56)\times10^{-4}$
60	$-5.844\,669\,492\,5\,(13)\times10^{-5}$		

8 Postaci asymptotyczne pól elektrycznych i magnetycznych indukujących się w atomie

Pod koniec rozdziału 4 pokazaliśmy, że multipolowa polaryzowalność α_L określa nam wartość drugiej poprawki do energii poprzez formułę (4.35). Z drugiej strony, wszystkie wyznaczone przez nas podatności multipolowe możemy teraz wykorzystać do kompleksowego opisu pól elektrycznych i magnetycznych indukujących się w atomie wodoropodobnym na skutek obecności zewnętrznego statycznego multipolowego pola elektrycznego (4.1). W dwóch poniższych podrozdziałach rozpatrzymy osobno pola dalekie i bliskie.

8.1 Pola dalekie

Zacznijmy od omówienia obszaru pól dalekich. Korzystając z równań (2.4), (2.8) i (5.32), widzimy, że w rozważanym przypadku wyindukuje się pole elektryczne o potencjale skalarnym

$$\phi^{(1)}(\boldsymbol{r}) \overset{r\to\infty}{\longrightarrow} \alpha_L \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}}\, r^{-L-1} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}_{LM}^{(1)} Y_{LM}^{*}(\boldsymbol{n}_r), \tag{8.1}$$

co odpowiada natężeniu pola

$$\boldsymbol{E}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \overset{r\to\infty}{\longrightarrow} -\alpha_L \sqrt{4\pi(L+1)}\, r^{-L-2} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}_{LM}^{(1)} \boldsymbol{Y}_{LM}^{L+1*}(\boldsymbol{n}_r), \tag{8.2}$$

przy czym α_L jest multipolową polaryzowalnością daną formułą (5.37).

Ponadto, z wyrażeń (2.14), (2.22), (6.32) i (7.22) wynika, że multipolowe pole elektryczne (4.1) wyindukuje również pole magnetyczne o potencjale wektorowym

$$\begin{aligned}\boldsymbol{A}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \quad \overset{r\to\infty}{\longrightarrow} \quad & \sum_{\lambda=L\mp1} \mathrm{i}c^{-1}\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}\lambda}^{\lambda}(1-\delta_{\lambda0})\sqrt{\frac{4\pi(\lambda+1)}{\lambda(2\lambda+1)}}\, r^{-\lambda-1} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathsf{C}_L^{(1)}\}_{\lambda\mu}}{\langle 10L0|\lambda0\rangle} \boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda*}(\boldsymbol{n}_r) \\ & - \mathrm{i}c^{-1}\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}^{L}\sqrt{4\pi L}\,(L+1) r^{-L-2} \sum_{M=-L}^{L} \left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathsf{C}_L^{(1)}\right\}_{LM} \boldsymbol{Y}_{LM}^{L+1*}(\boldsymbol{n}_r),\end{aligned} \tag{8.3}$$

gdzie $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}\lambda}^{\lambda}$ oraz $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}^{L}$ są odpowiednimi podatnościami krzyżowymi danymi równaniami (6.36), (6.37) oraz (7.27). Potencjał wektorowy (8.3) odpowiada indukcji magnetycznej

$$\boldsymbol{B}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \overset{r\to\infty}{\longrightarrow} - \sum_{\lambda=L\mp1} c^{-1}\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}\lambda}^{\lambda}(1-\delta_{\lambda0})\sqrt{4\pi(\lambda+1)}\, r^{-\lambda-2} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathsf{C}_L^{(1)}\right\}_{\lambda\mu}}{\langle 10L0|\lambda0\rangle} \boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda+1*}(\boldsymbol{n}_r). \tag{8.4}$$

8.2 Pola bliskie

W tożsamy sposób możemy teraz rozważyć przypadek pól bliskich, czyli obszaru, w którym znajduje się jądro atomowe. Ponownie wykorzystamy wzory (2.4) oraz (5.32) i otrzymamy indukowane pole elektryczne o potencjale skalarnym

$$\phi^{(1)}(\boldsymbol{r}) \overset{r\to0}{\longrightarrow} \alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}^{-L-1} \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}}\, r^{L} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}_{LM}^{(1)} Y_{LM}^{*}(\boldsymbol{n}_r) = -\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}^{-L-1}\varphi_L^{(1)}(\boldsymbol{r}), \tag{8.5}$$

przy czym $\varphi_L^{(1)}(\boldsymbol{r})$ jest potencjałem zewnętrznego pola zaburzającego danym wyrażeniem (4.1). Korzystając z relacji (2.6) lub formuł (2.8) i (5.32), wyznaczamy natężenie wyindukowanego pola elektrycznego

$$\boldsymbol{E}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \overset{r\to0}{\longrightarrow} -\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}^{-L-1}\sqrt{4\pi L}\, r^{L-1} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}_{LM}^{(1)} \boldsymbol{Y}_{LM}^{L-1*}(\boldsymbol{n}_r) = -\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}^{-L-1}\boldsymbol{\mathcal{E}}_L^{(1)}(\boldsymbol{r}), \tag{8.6}$$

gdzie

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}_L^{(1)}(\boldsymbol{r}) = \sqrt{4\pi L}\, r^{L-1} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{C}_{LM}^{(1)} \boldsymbol{Y}_{LM}^{L-1*}(\boldsymbol{n}_r) \tag{8.7}$$

jest natężeniem zewnętrznego pola elektrycznego o potencjale skalarnym danym wzorem (4.1). Asymptotyczne formuły (8.5) i (8.6) są tożsame z tymi podanymi w pracach Feiocka i Johnsona [26] oraz Kolba, Johnsona i Shorera [28], tj. widzimy, że multipolowe stałe ekranowania elektrycznego $\alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{E}L}^{-L-1}$ są czynnikiem proporcjonalności pomiędzy zewnętrznym polem zaburzającym a polem wyindukowanym w pobliżu jądra atomu.

W rozpatrywanym obszarze należy jeszcze rozważyć indukujące się pole magnetyczne. Z równań (2.14), (2.22), (6.32) i (7.22) uzyskujemy indukowane pole magnetyczne o potencjale

$$\begin{aligned}\boldsymbol{A}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \quad \xrightarrow{r\to 0} \quad & - \sum_{\lambda=L\mp 1} \mathrm{i}c^{-1} \alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}\lambda}^{-\lambda-1} (1-\delta_{\lambda 0}) \sqrt{\frac{4\pi\lambda}{(\lambda+1)(2\lambda+1)}}\, r^{\lambda} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{\left\{\boldsymbol{\nu} \otimes \mathsf{C}_L^{(1)}\right\}_{\lambda\mu}}{\langle 10L0|\lambda 0\rangle} \boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda*}(\boldsymbol{n}_r) \\ & - \mathrm{i}c^{-1} \alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{T}L}^{-\lambda-1} \sqrt{4\pi(L+1)}\, L r^{L-1} \sum_{M=-L}^{L} \left\{\boldsymbol{\nu} \otimes \mathsf{C}_L^{(1)}\right\}_{LM} \boldsymbol{Y}_{LM}^{L-1*}(\boldsymbol{n}_r)\end{aligned} \tag{8.8}$$

oraz indukcji magnetycznej

$$\boldsymbol{B}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to 0} - \sum_{\lambda=L\mp 1} c^{-1} \alpha_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}\lambda}^{-\lambda-1} (1-\delta_{\lambda 0}) \sqrt{4\pi\lambda}\, r^{\lambda-1} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{\left\{\boldsymbol{\nu} \otimes \mathsf{C}_L^{(1)}\right\}_{\lambda\mu}}{\langle 10L0|\lambda 0\rangle} \boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda-1*}(\boldsymbol{n}_r), \tag{8.9}$$

przy czym odpowiednie podatności krzyżowe pól bliskich dane są formułami (6.56), (6.57) oraz (7.43).

Część III

Atom w multipolowym polu magnetycznym

9 Wprowadzenie[15]

9.1 Pierwszy rząd rachunku zaburzeń

W rozdziałach 4–7 rozważaliśmy jednoelektronowy atom Diraca w stanie podstawowym umieszczony w multipolowym polu elektrycznym (4.1). W analogiczny sposób przeanalizujemy teraz oddziaływanie relatywistycznego atomu wodoropodobnego w stanie podstawowym ze słabym statycznym multipolowym polem magnetycznym, którego potencjał wektorowy możemy zapisać w postaci[16]

$$\boldsymbol{\mathcal{A}}_L^{(1)}(\boldsymbol{r}) = -\mathrm{i}\sqrt{\frac{4\pi L}{(L+1)(2L+1)}}\, r^L \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{D}_{LM}^{(1)*} \boldsymbol{Y}_{LM}^{L}(\boldsymbol{n_r}) \qquad (L \geqslant 1). \tag{9.1}$$

Współczynniki $\mathcal{D}_{LM}^{(1)}$ określają wielkość i rozkład pola magnetycznego, przy czym dodatkowo spełniony jest warunek

$$\mathcal{D}_{LM}^{(1)*} = (-)^M \mathcal{D}_{L,-M}^{(1)}, \tag{9.2}$$

zapewniający, że $\boldsymbol{\mathcal{A}}_L^{(1)}(\boldsymbol{r})$ jest potencjałem rzeczywistym. Operator energii oddziaływania pomiędzy elektronem a polem zapisujemy w postaci

$$V_L^{(1)}(\boldsymbol{r}) = -\mathrm{i}ec\sqrt{\frac{4\pi L}{(L+1)(2L+1)}}\, r^L \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{D}_{LM}^{(1)*} \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{Y}_{LM}^{L}(\boldsymbol{n_r}) \qquad (L \geqslant 1), \tag{9.3}$$

gdzie $V_L^{(1)}$ można uznać za małe zaburzenie hamiltonianu izolowanego atomu. Tym samym, zagadnienie to można opisać niezależnym od czasu równaniem Diraca

$$\left[-\mathrm{i}c\hbar\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\nabla} + \beta m_{\mathrm{e}}c^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} + V_L^{(1)}(\boldsymbol{r}) - E\right]\Psi(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{9.4a}$$

z warunkami brzegowymi

$$r\Psi(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to 0} 0, \qquad r\Psi(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to\infty} 0. \tag{9.4b}$$

Postąpimy teraz w tożsamy sposób, jak w rozdziale 4. Dla zagadnienia (9.4) zastosujemy niezależny od czasu rachunek zaburzeń; przy wykorzystaniu relacji (4.5)–(4.8), dochodzimy do układu równań

$$\sum_{m'=-1/2}^{1/2} \left[V_{L,mm'}^{(1)} - E^{(1)}\delta_{mm'}\right] a_{m'} = 0 \qquad \left(m = \pm\tfrac{1}{2}\right), \tag{9.5}$$

gdzie w rozważanym przypadku

$$V_{L,mm'}^{(1)} = -\mathrm{i}ec\sqrt{\frac{4\pi L}{(L+1)(2L+1)}} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{D}_{LM}^{(1)*} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, \Psi_m^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r}) r^L \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{L}(\boldsymbol{n_r})\Psi_{m'}^{(0)}(\boldsymbol{r}), \tag{9.6}$$

natomiast $E^{(1)}$ jest pierwszą poprawką do energii wynikającą z zaburzenia (9.3). W kolejnym kroku korzystamy z funkcji falowej (3.9), otrzymując

$$\begin{aligned} V_{L,mm'}^{(1)} &= ec\sqrt{\frac{4\pi L}{(L+1)(2L+1)}} \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^L P^{(0)}(r) Q^{(0)}(r) \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{D}_{LM}^{(1)*} \\ &\quad \times \left[\langle\Omega_{-1m}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{L}\Omega_{1m'}\rangle - \langle\Omega_{1m}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{L}\Omega_{-1m'}\rangle\right], \end{aligned} \tag{9.7}$$

[15] Począwszy od tego rozdziału redefiniujemy wszystkie wielkości, które pojawiły się w poprzednich rozdziałach i były zależne od zaburzającego pola elektrycznego.

[16] Dobór stałego współczynnika w równaniu (9.1) wymagał przeprowadzenia wstępnych obliczeń. Jak zobaczymy, uzyskane wyniki potwierdzają słuszność takiego, a nie innego wyboru.

a następnie, stosując tożsamość (C.3), uzyskujemy

$$V_{L,mm'}^{(1)} = \frac{4ec}{L+1}\sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}}\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^L P^{(0)}(r)Q^{(0)}(r)\sum_{M=-L}^{L} D_{LM}^{(1)*}\langle\Omega_{1m}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle. \tag{9.8}$$

Całkowania po zmiennych kątowych można przeprowadzić w oparciu o formułę (C.11), co prowadzi do

$$\begin{aligned} V_{L,mm'}^{(1)} &= -\delta_{L1}\frac{2ec}{3}\int_0^\infty \mathrm{d}r\, rP^{(0)}(r)Q^{(0)}(r)\sum_{M=-1}^{1} D_{1M}^{(1)} \\ &\quad \times\Big[\delta_{M0}\delta_{m,1/2}\delta_{m',1/2} - \sqrt{2}\,\delta_{M1}\delta_{m,1/2}\delta_{m',-1/2} \\ &\quad +\sqrt{2}\,\delta_{M,-1}\delta_{m,-1/2}\delta_{m',1/2} - \delta_{M0}\delta_{m,-1/2}\delta_{m',-1/2}\Big]. \end{aligned} \tag{9.9}$$

Wykonanie całkowania po zmiennych radialnych możliwe jest przy pomocy równania (D.5) i tym samym

$$\begin{aligned} V_{L,mm'}^{(1)} &= \delta_{L1}\alpha a_0\frac{ec}{6}(2\gamma_1+1)\sum_{M=-1}^{1} D_{1M}^{(1)} \\ &\quad \times\Big[\delta_{M0}\delta_{m,1/2}\delta_{m',1/2} - \sqrt{2}\,\delta_{M1}\delta_{m,1/2}\delta_{m',-1/2} \\ &\quad +\sqrt{2}\,\delta_{M,-1}\delta_{m,-1/2}\delta_{m',1/2} - \delta_{M0}\delta_{m,-1/2}\delta_{m',-1/2}\Big]. \end{aligned} \tag{9.10}$$

Biorąc pod uwagę powyższy rezultat i układ równań (9.5), otrzymujemy wyrażenie na pierwszą poprawkę do energii

$$E^{(1)} = \delta_{L1}\,\mathrm{sgn}(m)\mathcal{D}_{10}^{(1)}\alpha a_0 ec\frac{2\gamma_1+1}{6} \qquad \left(m=\pm\tfrac{1}{2}\right). \tag{9.11}$$

Pamiętamy tu, że początkowo założyliśmy, iż funkcja falowa stanu podstawowego wyraża się formułą (3.5), gdzie współczynniki $a_{1/2}$ i $a_{-1/2}$ mogą być dobrane w dowolny [jednakże spełniający relację (3.7)] sposób. W przypadku zaburzającego magnetycznego pola dipolowego ($L=1$) dochodzi do rozszczepienia dwukrotnie zdegenerowanego poziomu podstawowego. Z równania (9.11) mamy

$$E^{(1)} = \mu_B\frac{2\gamma_1+1}{3}\mathcal{D}_{10}^{(1)} \quad \text{dla} \quad |a_{1/2}|=1 \quad \wedge \quad a_{-1/2}=0 \qquad (L=1), \tag{9.12a}$$

$$E^{(1)} = -\mu_B\frac{2\gamma_1+1}{3}\mathcal{D}_{10}^{(1)} \quad \text{dla} \quad a_{1/2}=0 \quad \wedge \quad |a_{-1/2}|=1 \qquad (L=1). \tag{9.12b}$$

gdzie μ_B jest magnetonem Bohra (3.29). Rozszczepienie poziomu podstawowego na dwa poziomy energetyczne jest standardowym efektem Zeemana dla atomu wodoropodobnego [122].

By dopełnić rozważania dla pierwszego rzędu rachunku zaburzeń, wyznaczymy wyrażenie na pierwszą poprawkę do funkcji falowej. W tym celu wykorzystamy metodę funkcji Greena, uzyskując

$$\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) = \mathrm{i}ec\sqrt{\frac{4\pi L}{(L+1)(2L+1)}}\sum_{M=-L}^{L}\mathcal{D}_{LM}^{(1)*}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\,\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')r'^L\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{L}(\boldsymbol{n}'_r)\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}'), \tag{9.13}$$

gdzie uogólniona funkcja Greena–Diraca–Coulomba dana jest równaniem (4.16). W powyższej formule w przypadku pola dipolowego funkcja $\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}')$ musi spełniać dodatkowo warunki na współczynniki a_m podane we wzorach (9.12). Wówczas przyjmuje ona dwie wartości odpowiadające poszczególnym poprawkom do energii (9.12).

9.2 Drugi rząd rachunku zaburzeń

Przechodząc o krok dalej w rachunku zaburzeń, wyznaczymy drugą poprawkę do energii. Możemy najpierw przeprowadzić ogólne przekształcenia bez rozważania z osobna przypadku dipolowego pola magnetycznego (znoszącego degenerację). W tym jedynym przypadku zachodzą dodatkowo warunki na współczynniki $a_{1/2}$ i $a_{-1/2}$ obecne w równaniach (9.12), których w trakcie kolejnych przekształceń nie będziemy brać jawnie pod uwagę. Możemy uwzględnić je wprost dopiero w końcowych formułach. Postępując analogicznie jak w rozdziale 4.2, możemy teraz przeanalizować drugi rząd rachunku zaburzeń dla zagadnienia (9.4). Stosując równania (4.17)–(4.20), dochodzimy do wyrażenia

$$\sum_{m'=-1/2}^{1/2} \left[V_{L,mm'}^{(1,1)} - E^{(2)} \delta_{mm'} \right] a_{m'} = 0 \qquad \left(m = \pm\tfrac{1}{2} \right), \tag{9.14}$$

gdzie

$$V_{L,mm'}^{(1,1)} = -\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\, \Psi_m^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r}) V_L^{(1)}(\boldsymbol{r}) \bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') V_L^{(1)}(\boldsymbol{r}') \Psi_{m'}^{(0)}(\boldsymbol{r}'), \tag{9.15}$$

przy czym w tym przypadku $V_L^{(1)}(\boldsymbol{r})$ dane jest formułą (9.3), a $E^{(2)}$ jest drugą poprawką do energii. Następnie, uwzględniając wyrażenia na funkcję Greena (4.16) oraz funkcję falową (3.9) i zaburzenie (9.3) otrzymujemy,

$$\begin{aligned}
V_{L,mm'}^{(1,1)} \;=\;& \frac{4\pi}{\mu_0} \frac{4\pi L}{(L+1)(2L+1)} \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} \sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2} \sum_{M=-L}^{L} \sum_{M'=-L}^{L} \mathcal{D}_{LM}^{(1)*} \mathcal{D}_{LM'}^{(1)*} \\
& \times \Bigg[\langle \Omega_{1m} | \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{Y}_{LM}^{L} \Omega_{\kappa m_\kappa} \rangle \langle \Omega_{\kappa m_\kappa} | \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{Y}_{LM'}^{L} \Omega_{1m'} \rangle \\
& \quad \times \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, Q^{(0)}(r) r^L \bar{g}_{(++)\kappa}^{(0)}(r,r') r'^L Q^{(0)}(r') \\
& \quad + \langle \Omega_{1m} | \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{Y}_{LM}^{L} \Omega_{\kappa m_\kappa} \rangle \langle \Omega_{-\kappa m_\kappa} | \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{Y}_{LM'}^{L} \Omega_{-1m} \rangle \\
& \quad \times \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, Q^{(0)}(r) r^L \bar{g}_{(+-)\kappa}^{(0)}(r,r') r'^L P^{(0)}(r') \\
& \quad + \langle \Omega_{-1m} | \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{Y}_{LM}^{L} \Omega_{-\kappa m_\kappa} \rangle \langle \Omega_{\kappa m_\kappa} | \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{Y}_{LM'}^{L} \Omega_{1m'} \rangle \\
& \quad \times \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, P^{(0)}(r) r^L \bar{g}_{(-+)\kappa}^{(0)}(r,r') r'^L Q^{(0)}(r') \\
& \quad + \langle \Omega_{-1m} | \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{Y}_{LM}^{L} \Omega_{-\kappa m_\kappa} \rangle \langle \Omega_{-\kappa m_\kappa} | \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{Y}_{LM'}^{L} \Omega_{-1m'} \rangle \\
& \quad \times \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, P^{(0)}(r) r^L \bar{g}_{(--)\kappa}^{(0)}(r,r') r'^L P^{(0)}(r') \Bigg].
\end{aligned} \tag{9.16}$$

Zastosowanie tożsamości (C.3) i (C.2) pozwala uprościć powyższe wyrażenie do postaci

$$\begin{aligned}
V_{L,mm'}^{(1,1)} \;=\;& -\frac{4\pi}{\mu_0} \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} \frac{4\pi(\kappa-1)^2}{(L+1)^2(2L+1)} R_\kappa^{(L,L)} \begin{pmatrix} Q^{(0)}, P^{(0)} \\ Q^{(0)}, P^{(0)} \end{pmatrix} \sum_{M=-L}^{L} \sum_{M'=-L}^{L} \mathcal{D}_{LM}^{(1)*} \mathcal{D}_{LM'}^{(1)*} \\
& \times \sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2} \langle \Omega_{-1m} | Y_{LM} \Omega_{-\kappa m_\kappa} \rangle \langle \Omega_{-\kappa m_\kappa} | Y_{LM'} \Omega_{-1m'} \rangle.
\end{aligned} \tag{9.17}$$

Całkowania po zmiennych kątowych w równaniu (9.17) wykonujemy w oparciu o formułę (C.13), uzyskując

$$\begin{aligned}
V^{(1,1)}_{L,mm'} \quad = \quad & -\frac{4\pi}{\mu_0}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}(\delta_{\kappa,-L}+\delta_{\kappa,L+1})\frac{(\kappa-1)^2\,\mathrm{sgn}(\kappa)}{(L+1)^2(2L+1)^2}R^{(L,L)}_{\kappa}\binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}}\\
&\times\Bigg[\delta_{m,1/2}\delta_{m',1/2}\sum_{M=-L}^{L}(\kappa-M)\,\mathcal{D}^{(1)*}_{LM}\mathcal{D}^{(1)}_{LM}\\
&-\delta_{m,1/2}\delta_{m',-1/2}\sum_{M=-L}^{L}\sqrt{(L+M)(L-M+1)}\,\mathcal{D}^{(1)*}_{LM}\mathcal{D}^{(1)}_{L,M-1}\\
&-\delta_{m,-1/2}\delta_{m',1/2}\sum_{M=-L}^{L}\sqrt{(L-M)(L+M+1)}\,\mathcal{D}^{(1)*}_{LM}\mathcal{D}^{(1)}_{L,M+1}\\
&+\delta_{m,-1/2}\delta_{m',-1/2}\sum_{M=-L}^{L}(\kappa+M)\,\mathcal{D}^{(1)*}_{LM}\mathcal{D}^{(1)}_{LM}\Bigg].
\end{aligned}\tag{9.18}$$

W kolejnym kroku stosujemy relacje analogiczne do tych danych równaniami (4.30) i (4.31), co prowadzi do

$$V^{(1,1)}_{L,mm'}=-\delta_{mm'}\frac{4\pi}{\mu_0}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}(\delta_{\kappa,-L}+\delta_{\kappa,L+1})\frac{|\kappa|(\kappa-1)^2}{(L+1)^2(2L+1)^2}R^{(L,L)}_{\kappa}\binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}}\sum_{M=-L}^{L}\mathcal{D}^{(1)*}_{LM}\mathcal{D}^{(1)}_{LM}.\tag{9.19}$$

Ostatecznie z układu równań (9.14) możemy wyznaczyć wyrażenie na drugą poprawkę do energii w postaci

$$E^{(2)}=-\frac{4\pi}{\mu_0}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}(\delta_{\kappa,-L}+\delta_{\kappa,L+1})\frac{|\kappa|(\kappa-1)^2}{(L+1)^2(2L+1)^2}R^{(L,L)}_{\kappa}\binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}}\sum_{M=-L}^{L}\mathcal{D}^{(1)*}_{LM}\mathcal{D}^{(1)}_{LM}.\tag{9.20}$$

Widzimy, że powyższe równanie nie zależy od współczynników $a_{1/2}$ i $a_{-1/2}$, więc w przypadku magnetycznego pola dipolowego ($L=1$) uwzględnienie ich konkretnych wartości (9.12) nie wpływa na formułę (9.20). Drugą poprawkę do energii można wyrazić także równaniem [analogicznym do wyrażenia (4.35)]

$$E^{(2)}=-\frac{1}{2}\frac{4\pi}{\mu_0}\,\chi_L\mathbf{D}^{(1)}_{L}\cdot\mathbf{D}^{(1)}_{L},\tag{9.21}$$

gdzie tensor $\mathbf{D}^{(1)}_{L}$ posiada składowe $\mathcal{D}^{(1)}_{LM}$, natomiast χ_L jest multipolową magnetyzowalnością[17] daną wzorem

$$\chi_L=\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}(\delta_{\kappa,-L}+\delta_{\kappa,L+1})\frac{2|\kappa|(\kappa-1)^2}{(L+1)^2(2L+1)^2}R^{(L,L)}_{\kappa}\binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}}.\tag{9.22}$$

Z formuły (9.21) wynika, że dla $L\geqslant 2$ również druga poprawka do energii nie będzie znosić degeneracji poziomu podstawowego atomu.

[17] Multipolowa magnetyzowalność χ_L zostanie szerzej omówiona w rozdziale 10.

10 Indukowane multipolowe momenty magnetyczne i związane z nimi magnetyzowalności

10.1 Uogólnione magnetyczne momenty multipolowe

W rozdziale tym wyznaczymy uogólnione momenty magnetyczne indukowane przez multipolowe pole magnetyczne (9.1). Zanim do tego przejdziemy, należy jeszcze raz podkreślić, że w przypadku zewnętrznego magnetycznego pola dipolowego ($L = 1$) dochodzi do zniesienia dwukrotnej degeneracji stanu podstawowego w atomie wodoropodobnym [por. wzór (9.12)]. W rezultacie, w tym jedynym przypadku postać funkcji falowej stanu niezaburzonego, dana równaniem (3.5), nie jest już dowolną kombinacją dwóch stanów, spełniającą warunek normalizacyjny (3.7). Zniesienie degeneracji powoduje, że atom jest w ściśle określonym stanie o energii zmodyfikowanej o poprawkę (9.12a) lub (9.12b). Formułę (3.5) można jednak także stosować w przypadku magnetycznego pola dipolowego, tylko fakt (9.12) należy jawnie uwzględnić w końcowych wyrażeniach.

Przypomnijmy, że indukowane uogólnione momenty magnetyczne możemy zapisać w formie danej równaniami (6.4) i (6.5), tj.

$$\mathcal{M}^{p(1)}_{\lambda\mu} = \widetilde{\mathcal{M}}^{p(1)}_{\lambda\mu} + (-)^{\mu}\widetilde{\mathcal{M}}^{p(1)*}_{\lambda,-\mu} \qquad (p = \lambda, -\lambda - 1), \tag{10.1}$$

gdzie

$$\widetilde{\mathcal{M}}^{p(1)}_{\lambda\mu} = \frac{iec}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi\lambda(\lambda+1)}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, r^p \Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{Y}^{\lambda}_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p = \lambda, -\lambda - 1). \tag{10.2}$$

Możemy tu zastosować wyrażenie na pierwszą poprawkę do funkcji falowej (9.13), uzyskując

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{M}}^{p(1)}_{\lambda\mu} \;=\;& -\frac{4\pi e^2c^2}{p+1}\sqrt{\frac{\lambda L(\lambda+1)}{(L+1)(2\lambda+1)(2L+1)}}\sum_{M=-L}^{L}\mathcal{D}^{(1)*}_{LM} \\ &\times\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\; \Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})r^p\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{Y}^{\lambda}_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')r'^L\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{Y}^{L}_{LM}(\boldsymbol{n}'_r)\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}') \\ &\qquad (p = \lambda, -\lambda - 1).\end{aligned} \tag{10.3}$$

Następnie, biorąc pod uwagę funkcję falową daną wyrażeniami (3.5) oraz (3.9) i funkcję Greena (4.16), dochodzimy do

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{M}}^{p(1)}_{\lambda\mu} \;=\;& -(4\pi\epsilon_0)\frac{4\pi c^2}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi\lambda L(\lambda+1)}{(L+1)(2\lambda+1)(2L+1)}} \\ &\times\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}\sum_{M=-L}^{L}\sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2}\sum_{m=-1/2}^{1/2}\sum_{m'=-1/2}^{1/2}\mathcal{D}^{(1)*}_{LM} \\ &\times\Bigg[\langle\Omega_{1m}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}^{\lambda}_{\lambda\mu}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}^{L}_{LM}\Omega_{1m'}\rangle \\ &\quad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\,Q^{(0)}(r)r^p\bar{g}^{(0)}_{(++)\kappa}(r,r')r'^LQ^{(0)}(r') \\ &\quad+\langle\Omega_{1m}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}^{\lambda}_{\lambda\mu}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}^{L}_{LM}\Omega_{-1m}\rangle \\ &\quad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\,Q^{(0)}(r)r^p\bar{g}^{(0)}_{(+-)\kappa}(r,r')r'^LP^{(0)}(r') \\ &\quad+\langle\Omega_{-1m}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}^{\lambda}_{\lambda\mu}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}^{L}_{LM}\Omega_{1m'}\rangle \\ &\quad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\,P^{(0)}(r)r^p\bar{g}^{(0)}_{(-+)\kappa}(r,r')r'^LQ^{(0)}(r') \\ &\quad+\langle\Omega_{-1m}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}^{\lambda}_{\lambda\mu}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}^{L}_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle \\ &\quad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\,P^{(0)}(r)r^p\bar{g}^{(0)}_{(--)\kappa}(r,r')r'^LP^{(0)}(r')\Bigg] \qquad (p = \lambda, -\lambda - 1).\end{aligned} \tag{10.4}$$

Z pomocą tożsamości (C.3) i (C.2) możemy uprościć powyższe wyrażenie do postaci

$$\widetilde{\mathcal{M}}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \frac{4\pi}{\mu_0}\frac{4\pi}{(p+1)(L+1)\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq0)}}^{\infty}(\kappa-1)^2 R_{\kappa}^{(p,L)}\begin{pmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\Q^{(0)},P^{(0)}\end{pmatrix}$$
$$\times\sum_{M=-L}^{L}\sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2}\sum_{m=-1/2}^{1/2}\sum_{m'=-1/2}^{1/2}a_m^* a_{m'}\mathcal{D}_{LM}^{(1)*}\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle$$
$$(p=\lambda,-\lambda-1), \tag{10.5}$$

gdzie $R_{\kappa}^{(p,L)}\begin{pmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\Q^{(0)},P^{(0)}\end{pmatrix}$ zostało zdefiniowane równaniem (4.27). Całkowania po zmiennych kątowych wykonamy w oparciu o formułę (C.13) i otrzymujemy

$$\widetilde{\mathcal{M}}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \frac{4\pi}{\mu_0}\frac{1}{(p+1)(L+1)(2L+1)^2}$$
$$\times\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq0)}}^{\infty}\delta_{\lambda L}(\delta_{\kappa,-L}+\delta_{\kappa,L+1})\,\mathrm{sgn}(\kappa)(\kappa-1)^2 R_{\kappa}^{(p,L)}\begin{pmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\Q^{(0)},P^{(0)}\end{pmatrix}$$
$$\times\Big\{\left[\kappa-\mu\left(|a_{1/2}|^2-|a_{-1/2}|^2\right)\right]\mathcal{D}_{L\mu}^{(1)}-\sqrt{(L-\mu)(L+\mu+1)}\,a_{1/2}a_{-1/2}^*\mathcal{D}_{L,\mu+1}^{(1)}$$
$$-\sqrt{(L+\mu)(L-\mu+1)}\,a_{1/2}^*a_{-1/2}\mathcal{D}_{L,\mu-1}^{(1)}\Big\}\qquad(p=\lambda,-\lambda-1). \tag{10.6}$$

Następnie, pamiętając o relacji (10.1), dochodzimy do

$$\mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \frac{4\pi}{\mu_0}\frac{2}{(p+1)(L+1)(2L+1)^2}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq0)}}^{\infty}\delta_{\lambda L}(\delta_{\kappa,-L}+\delta_{\kappa,L+1})|\kappa|(\kappa-1)^2 R_{\kappa}^{(p,L)}\begin{pmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\Q^{(0)},P^{(0)}\end{pmatrix}\mathcal{D}_{L\mu}^{(1)}$$
$$(p=\lambda,-\lambda-1). \tag{10.7}$$

Analizując powyższe wyrażenie, dostrzegamy, że w atomie wyindukują się tylko momenty magnetyczne o multipolowości zewnętrznego pola magnetycznego (9.1), tj.

$$\mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \mathcal{M}_{\lambda\mu}^{p(1)}\delta_{\lambda L}\qquad(p=\lambda,-\lambda-1), \tag{10.8}$$

gdzie

$$\mathcal{M}_{L\mu}^{p(1)} = \frac{4\pi}{\mu_0}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq0)}}^{\infty}(\delta_{\kappa,-L}+\delta_{\kappa,L+1})\frac{2|\kappa|(\kappa-1)^2}{(p+1)(L+1)(2L+1)^2}R_{\kappa}^{(p,L)}\begin{pmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\Q^{(0)},P^{(0)}\end{pmatrix}\mathcal{D}_{L\mu}^{(1)}$$
$$(p=L,-L-1). \tag{10.9}$$

Przejdziemy teraz do wykonania całkowań po zmiennych radialnych w powyższym wyrażeniu. W pierwszej kolejności rozważymy przypadek, gdy $\kappa\neq-1$. Wówczas z równań (4.27) i (5.13) otrzymamy

$$R_{\kappa}^{(p,L)}\begin{pmatrix}Q^{(0)},P^{(0)}\\Q^{(0)},P^{(0)}\end{pmatrix} = \sum_{n_r=-\infty}^{\infty}\frac{1}{\mu_{n_r\kappa}^{(0)}-1}\int_0^\infty \mathrm{d}r\,r^p\left[Q^{(0)}(r)S_{n_r\kappa}^{(0)}(r)+P^{(0)}(r)T_{n_r\kappa}^{(0)}(r)\right]$$
$$\times\int_0^\infty \mathrm{d}r'\,r'^L\left[\mu_{n_r\kappa}^{(0)}Q^{(0)}(r')S_{n_r\kappa}^{(0)}(r')+P^{(0)}(r')T_{n_r\kappa}^{(0)}(r')\right]\qquad(\kappa\neq-1). \tag{10.10}$$

W kolejnym kroku skorzystamy z relacji (D.21), uzyskując

$$
\begin{aligned}
R_{\kappa}^{(p,L)}\binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} &= -\frac{\alpha^2 a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L}} \frac{\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+2}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-L)} \\
&\quad \times \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&\quad \times \left[1-\frac{(N_{n_r\kappa}+1)(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{(N_{n_r\kappa}+\kappa)(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1)}\right] \qquad (\kappa \neq -1). \qquad (10.11)
\end{aligned}
$$

Pomocniczo rozbijemy powyższe wyrażenie na dwa składniki, tj.

$$
R_{\kappa}^{(p,L)}\binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} = -\frac{\alpha^2 a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L}} \frac{\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+2}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-L)} \sum_{i=1}^{2} \mathcal{S}_i. \qquad (10.12)
$$

Każdy składnik przekształcamy z użyciem relacji (5.16), (5.19) i (5.22), otrzymując

$$
\mathcal{S}_1 = \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} = 0, \qquad (10.13a)
$$

$$
\begin{aligned}
\mathcal{S}_2 &= -\sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{(N_{n_r\kappa}+1)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{(N_{n_r\kappa}+\kappa)N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&= -\sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{(N_{n_r\kappa}+1)(N_{n_r\kappa}-\kappa)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{N_{n_r\kappa}|n_r|!(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa+1)} \\
&= \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{2(\kappa-1)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)}, \qquad (10.13b)
\end{aligned}
$$

co po skorzystaniu z równania (10.12) daje nam

$$
\begin{aligned}
R_{\kappa}^{(p,L)}\binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} &= -\frac{\alpha^2 a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L}} \frac{(\kappa-1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+1}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-L)} \\
&\quad \times \sum_{n_r=0}^{\infty} \frac{\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_\kappa+1)} \qquad (\kappa \neq -1). \qquad (10.14)
\end{aligned}
$$

Dzięki relacjom (5.24) i (5.26) w powyższym wyrażeniu możemy rozpoznać uogólnioną funkcję hipergeometryczną ${}_3F_2(1)$, otrzymując

$$
\begin{aligned}
R_{\kappa}^{(p,L)}\binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} &= -\frac{\alpha^2 a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L}} \frac{(\kappa-1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+1}(\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)} \\
&\quad \times {}_3F_2\left(\begin{array}{c} \gamma_\kappa-\gamma_1-p,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1 \\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1,\ 2\gamma_\kappa+1 \end{array};1\right) \qquad (\kappa \neq -1). \qquad (10.15)
\end{aligned}
$$

Zajmiemy się teraz przypadkiem z $\kappa = -1$ (odpowiada mu $L = 1$). Wówczas musimy użyć uogólnionej radialnej funkcji Greena–Diraca–Coulomba w postaci [53]

$$
\begin{aligned}
\bar{\mathsf{G}}_{-1}^{(0)}(r,r') &= \sum_{\substack{n_r=-\infty \\ (n_r\neq 0)}}^{\infty} \frac{1}{\mu_{n_r\kappa}^{(0)}-1} \begin{pmatrix} S_{n_r,-1}^{(0)}(r) \\ T_{n_r-1}^{(0)}(r) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_{n_r,-1}^{(0)} S_{n_r\kappa}^{(0)}(r') & T_{n_r,-1}^{(0)}(r') \end{pmatrix} \\
&\quad + \left(\gamma_1-\frac{1}{2}\right) \begin{pmatrix} S_{0,-1}^{(0)}(r) \\ T_{0,-1}^{(0)}(r) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{0,-1}^{(0)}(r') & T_{0,-1}^{(0)}(r') \end{pmatrix} \\
&\quad + \begin{pmatrix} I_{0,-1}^{(0)}(r) \\ K_{0,-1}^{(0)}(r) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{0,-1}^{(0)}(r') & T_{0,-1}^{(0)}(r') \end{pmatrix} \\
&\quad + \begin{pmatrix} S_{0,-1}^{(0)}(r) \\ T_{0,-1}^{(0)}(r) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{0,-1}^{(0)}(r') & K_{0,-1}^{(0)}(r') \end{pmatrix}, \qquad (10.16)
\end{aligned}
$$

gdzie funkcje $I^{(0)}_{0,-1}(r)$, $J^{(0)}_{0,-1}(r)$ i $K^{(0)}_{0,-1}(r)$ są następującymi kombinacjami funkcji sturmowskich $S^{(0)}_{0,-1}(r)$ i $T^{(0)}_{0,-1}(r)$:

$$I^{(0)}_{0,-1}(r) = \left(\gamma_1 - \frac{1}{2}\right) S^{(0)}_{0,-1}(r) + \gamma_1 \left(\frac{\gamma_1 + 1}{\alpha}\frac{r}{a_0} + \alpha Z\right) T^{(0)}_{0,-1}(r), \tag{10.17}$$

$$J^{(0)}_{0,-1}(r) = I^{(0)}_{0,-1}(r) + S^{(0)}_{0,-1}(r) = \left(\gamma_1 + \frac{1}{2}\right) S^{(0)}_{0,-1}(r) + \gamma_1 \left(\frac{\gamma_1 + 1}{\alpha}\frac{r}{a_0} + \alpha Z\right) T^{(0)}_{0,-1}(r) \tag{10.18}$$

oraz

$$K^{(0)}_{0,-1}(r) = -\gamma_1 \left(\frac{\gamma_1 - 1}{\alpha}\frac{r}{a_0} + \alpha Z\right) S^{(0)}_{0,-1}(r) - \left(\gamma_1 - \frac{1}{2}\right) T^{(0)}_{0,-1}(r). \tag{10.19}$$

Ponadto, pamiętając o radialnych funkcjach Sturma–Diraca–Coulomba (5.14) i funkcjach radialnych (3.10), można pokazać, że zachodzą relacje

$$S^{(0)}_{0,-1}(r) = \frac{\sqrt{a_0}}{Z} P^{(0)}(r) \tag{10.20a}$$

oraz

$$T^{(0)}_{0,-1}(r) = \frac{\sqrt{a_0}}{Z} Q^{(0)}(r). \tag{10.20b}$$

W oparciu o równanie (4.27) i funkcję Greena (10.16) uzyskujemy

$$\begin{aligned}
R^{(p,1)}_{-1}\begin{pmatrix} Q^{(0)},P^{(0)} \\ Q^{(0)},P^{(0)} \end{pmatrix} \;=\; & \sum_{\substack{n_r=-\infty \\ (n_r\neq 0)}}^{\infty} \frac{1}{\mu^{(0)}_{n_r,-1} - 1} \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p \left[Q^{(0)}(r) S^{(0)}_{n_r,-1}(r) + P^{(0)}(r) T^{(0)}_{n_r-1}(r)\right] \\
& \times \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r' \left[\mu^{(0)}_{n_r,-1} Q^{(0)}(r') S^{(0)}_{n_r,-1}(r') + P^{(0)}(r') T^{(0)}_{n_r,-1}(r')\right] \\
& + \left(\gamma_1 - \frac{1}{2}\right) \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p \left[Q^{(0)}(r) S^{(0)}_{0,-1}(r) + P^{(0)}(r) T^{(0)}_{0,-1}(r)\right] \\
& \times \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r' \left[Q^{(0)}(r') S^{(0)}_{0,-1}(r') + P^{(0)}(r') T^{(0)}_{0,-1}(r')\right] \\
& + \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p \left[Q^{(0)}(r) I^{(0)}_{0,-1}(r) + P^{(0)}(r) K^{(0)}_{0,-1}(r)\right] \\
& \times \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r' \left[Q^{(0)}(r') S^{(0)}_{0,-1}(r') + P^{(0)}(r') T^{(0)}_{0,-1}(r')\right] \\
& + \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p \left[Q^{(0)}(r) S^{(0)}_{0,-1}(r) + P^{(0)}(r) T^{(0)}_{0,-1}(r)\right] \\
& \times \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r' \left[Q^{(0)}(r') J^{(0)}_{0,-1}(r') + P^{(0)}(r') K^{(0)}_{0,-1}(r')\right].
\end{aligned} \tag{10.21}$$

Następnie wykonamy całkowania po zmiennych radialnych w oparciu o wzory (10.17)–(10.20) i formuły (D.3)–(D.5) oraz (D.21), co prowadzi nas do

$$\begin{aligned}
R^{(p,1)}_{-1}\begin{pmatrix} Q^{(0)},P^{(0)} \\ Q^{(0)},P^{(0)} \end{pmatrix} \;=\; & \frac{\alpha^2 a_0^{p+2}}{Z^{p+1}} \frac{p\Gamma(2\gamma_1 + p + 1)}{2^{p+1}\Gamma(2\gamma_1 + 1)} \\
& + \frac{\alpha^2 a_0^{p+2}}{Z^{p+1}} \frac{(4\gamma_1^2 - 1)\Gamma(2\gamma_1 + p + 1)}{2^{p+2}\Gamma(2\gamma_1 + 1)} \\
& - \frac{\alpha^2 a_0^{p+2}}{Z^{p+1}} \frac{(p+1)\gamma_1(2\gamma_1 + 1)\Gamma(2\gamma_1 + p + 1)}{2^{p+2}\Gamma(2\gamma_1 + 1)} \\
& - \frac{\alpha^2 a_0^{p+2}}{Z^{p+1}} \frac{(4\gamma_1^2 - 1)\Gamma(2\gamma_1 + p + 1)}{2^{p+2}\Gamma(2\gamma_1 + 1)},
\end{aligned} \tag{10.22}$$

by ostatecznie otrzymać

$$R^{(p,1)}_{-1}\begin{pmatrix} Q^{(0)},P^{(0)} \\ Q^{(0)},P^{(0)} \end{pmatrix} \;=\; \frac{\alpha^2 a_0^{p+2}}{Z^{p+1}} \frac{[2p - (p+1)\gamma_1(2\gamma_1 + 1)]\Gamma(2\gamma_1 + p + 1)}{2^{p+2}\Gamma(2\gamma_1 + 1)}. \tag{10.23}$$

Stosując uzyskane rezultaty (10.23) i (10.15) do równania (10.9), możemy podać wyrażenia na uogólnione magnetyczne momenty multipolowe w postaci

$$
\begin{aligned}
\mathcal{M}_{1\mu}^{p(1)} = {} & \frac{4\pi}{\mu_0}\frac{\alpha^2 a_0^{p+2}}{Z^{p+1}} \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} \Bigg\{ \delta_{\kappa,-1} \frac{[2p-(p+1)\gamma_1(2\gamma_1+1)]\Gamma(2\gamma_1+p+1)}{2^p\, 9(p+1)\Gamma(2\gamma_1+1)} \\
& -\delta_{\kappa,2} \frac{\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+2)}{2^{p+1}\, 9(p+1)(\gamma_2-\gamma_1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_2+1)} \\
& \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_2-\gamma_1-p,\ \gamma_2-\gamma_1-1,\ \gamma_2-\gamma_1 \\ \gamma_2-\gamma_1+1,\ 2\gamma_2+1 \end{matrix} ;1 \right) \Bigg\} \mathcal{D}_{1\mu}^{(1)} \qquad (p=1,-2), \qquad (10.24)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathcal{M}_{L\mu}^{p(1)} = {} & -\frac{4\pi}{\mu_0}\frac{\alpha^2 a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L}} \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} (\delta_{\kappa,-L}+\delta_{\kappa,L+1}) \\
& \times \frac{|\kappa|(\kappa-1)^3\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L}(p+1)(L+1)(2L+1)^2(\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)} \\
& \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_\kappa-\gamma_1-p,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1 \\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1,\ 2\gamma_\kappa+1 \end{matrix} ;1 \right) \mathcal{D}_{L\mu}^{(1)} \qquad (p=L,-L-1; \quad L \geqslant 2).
\end{aligned}
$$

(10.25)

Formuła (10.24) nie zależy od współczynników a_m, więc dodatkowe warunki płynące z równań (9.12) nie wpływają na uzyskane wyrażenie.

Możemy teraz zdefiniować uogólnioną multipolową magnetyzowalność $\chi_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L}^{p}$ poprzez relację

$$
\mathbf{M}_L^{p(1)} = \frac{4\pi}{\mu_0}\chi_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L}^{p}\mathbf{D}_L^{(1)} \qquad (p=L,-L-1), \qquad (10.26)
$$

gdzie widoczny w wyrażeniu (10.26) tensor $\mathbf{M}_L^{(1)}$ posiada składowe $\mathcal{M}_{L\mu}^{p(1)}$ dane równaniami (10.24) i (10.25). Przypomnijmy, że tensor $\mathbf{D}_L^{(1)}$ określa wielkość i rozkład zewnętrznego pola magnetycznego (9.1). Ponadto

$$
\begin{aligned}
\chi_{\mathrm{M1}\to\mathrm{M1}}^{p} = {} & \frac{\alpha^2 a_0^{p+2}}{Z^{p+1}} \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} \Bigg\{ \delta_{\kappa,-1} \frac{[2p-(p+1)\gamma_1(2\gamma_1+1)]\Gamma(2\gamma_1+p+1)}{2^p\, 9(p+1)\Gamma(2\gamma_1+1)} \\
& -\delta_{\kappa,2} \frac{\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+2)}{2^{p+1}\, 9(p+1)(\gamma_2-\gamma_1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_2+1)} \\
& \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_2-\gamma_1-p,\ \gamma_2-\gamma_1-1,\ \gamma_2-\gamma_1 \\ \gamma_2-\gamma_1+1,\ 2\gamma_2+1 \end{matrix} ;1 \right) \Bigg\} \qquad (p=1,-2) \qquad (10.27)
\end{aligned}
$$

oraz

$$
\begin{aligned}
\chi_{\mathrm{ML}\to\mathrm{ML}}^{p} = {} & -\frac{\alpha^2 a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L}} \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} (\delta_{\kappa,-L}+\delta_{\kappa,L+1}) \\
& \times \frac{|\kappa|(\kappa-1)^3\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L}(p+1)(L+1)(2L+1)^2(\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)} \\
& \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} \gamma_\kappa-\gamma_1-p,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1 \\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1,\ 2\gamma_\kappa+1 \end{matrix} ;1 \right) \qquad (p=L,-L-1; \quad L \geqslant 2).
\end{aligned}
$$

(10.28)

10.2 Atomowe magnetyzowalności

Przejdziemy teraz do dokładniejszego omówienia przypadku pól dalekich ($p = L$), gdzie uzyskujemy znaną z literatury [66, 74] multipolową magnetyzowalność atomu $\chi^{L}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L}$. Będziemy oznaczać ją w standardowy sposób, tj. $\chi^{L}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L} \equiv \chi_L$. Magnetyzowalność ta została zdefiniowana jako czynnik proporcjonalności w równaniu (10.26), jednakże może być ona równoważnie zdefiniowana poprzez formułę (9.21) [tożsamość tych definicji można wykazać, porównując wyrażenie (9.22) z równaniami (10.9) i (10.26)]. Przy $p = L$, z formuł (10.27) oraz (10.28) uzyskujemy

$$\chi_L = \chi_{L,-L} + \chi_{L,L+1}, \tag{10.29}$$

gdzie

$$\chi_{1,-1} = -\frac{\alpha^2 a_0^3}{Z^2}\frac{(\gamma_1+1)(4\gamma_1^2-1)}{18}, \tag{10.30a}$$

$$\begin{aligned}\chi_{L,\kappa} &= -\frac{\alpha^2 a_0^{2L+1}}{Z^{2L}}\frac{|\kappa|(\kappa-1)^3\Gamma^2(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{2^{2L}(L+1)^2(2L+1)^2(\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1\\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1,\ 2\gamma_\kappa+1\end{matrix};1\right) \qquad (\kappa\neq -1).\end{aligned} \tag{10.30b}$$

Wstawiając konkretne wartości κ do wzoru (10.30b), otrzymujemy

$$\begin{aligned}\chi_{L,-L} &= \frac{\alpha^2 a_0^{2L+1}}{Z^{2L}}\frac{L(L+1)\Gamma^2(\gamma_L+\gamma_1+L+1)}{2^{2L}(2L+1)^2(\gamma_L-\gamma_1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_L+1)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1\\ \gamma_L-\gamma_1+1,\ 2\gamma_L+1\end{matrix};1\right) \qquad (L\geqslant 2)\end{aligned} \tag{10.31a}$$

oraz

$$\begin{aligned}\chi_{L,L+1} &= -\frac{\alpha^2 a_0^{2L+1}}{Z^{2L}}\frac{L^3\Gamma^2(\gamma_{L+1}+\gamma_1+L+1)}{2^{2L}(L+1)(2L+1)^2(\gamma_{L+1}-\gamma_1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_{L+1}+1)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1\\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+1,\ 2\gamma_{L+1}+1\end{matrix};1\right).\end{aligned} \tag{10.31b}$$

Po zsumowaniu powyższych składowych w oparciu równanie (10.29) uzyskujemy analityczne wyrażenia na statyczną multipolową magnetyzowalność atomu

$$\begin{aligned}\chi_1 &= -\frac{\alpha^2 a_0^3}{Z^2}\frac{(\gamma_1+1)(4\gamma_1^2-1)}{18}\left[1+\frac{(\gamma_2+\gamma_1)\Gamma^2(\gamma_2+\gamma_1+2)}{6(2\gamma_1-1)\Gamma(2\gamma_1+3)\Gamma(2\gamma_2+1)}\right.\\ &\quad\left.\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_2-\gamma_1-1,\ \gamma_2-\gamma_1-1,\ \gamma_2-\gamma_1\\ \gamma_2-\gamma_1+1,\ 2\gamma_2+1\end{matrix};1\right)\right],\end{aligned} \tag{10.32}$$

$$\begin{aligned}\chi_L &= \frac{\alpha^2 a_0^{2L+1}}{Z^{2L}}\frac{L}{2^{2L}(L+1)(2L+1)^2\Gamma(2\gamma_1+1)}\\ &\quad\left[\frac{(L+1)^2\Gamma^2(\gamma_L+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_L-\gamma_1)\Gamma(2\gamma_L+1)}{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1\\ \gamma_L-\gamma_1+1,\ 2\gamma_L+1\end{matrix};1\right)\right.\\ &\quad\left.-\frac{L^2\Gamma^2(\gamma_{L+1}+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_{L+1}-\gamma_1)\Gamma(2\gamma_{L+1}+1)}{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1\\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+1,\ 2\gamma_{L+1}+1\end{matrix};1\right)\right]\\ &\quad (L\geqslant 2).\end{aligned} \tag{10.33}$$

Magnetyzowalność dipolowa χ_1, dana równaniem (10.32), jest zgodna z wynikami przedstawionymi w pracach Granovsky'ego i Necheta [98], Zapryagaeva i Manakova [71] oraz Szmytkowskiego [100], natomiast analogiczne formuły w [47,74] zawierają liczne błędy edytorskie. Odpowiedniki wyrażenia (10.33) na multipolową magnetyzowalność χ_L zostały podane w pracach Manakova, Rapoporta i Zapryagaeva [66] oraz Zapryagaeva, Manakova i Palchikova [74][18], ale w dużo bardziej złożonej formie niż nasz rezultat. Przypomnijmy jeszcze, że znajomość multipolowych magnetyzowalności (10.32) i (10.33) pozwala nam określić wartość drugiej poprawki do energii (9.21).

Przejdziemy teraz do wyznaczenia kwazi-relatywistycznego przybliżenia multipolowej magnetyzowalności. W tym celu skorzystamy z formuł (5.39) i (5.40), uzyskując przybliżenia uogólnionych funkcji hipergeometrycznych obecnych w równaniach (10.32) i (10.33):

$$
\begin{aligned}
{}_3F_2&\left(\begin{array}{c}\gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1\\ \gamma_L-\gamma_1+1,\ 2\gamma_L+1\end{array};1\right)\\
&\simeq \frac{2L^2+2L-1}{L(2L+1)}-(\alpha Z)^2\frac{(L-1)(4L^3-2L^2-6L-1)}{2L^3(2L+1)^2} \qquad (L\neq 1),
\end{aligned}
\tag{10.34}
$$

$$
{}_3F_2\left(\begin{array}{c}\gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1\\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+1,\ 2\gamma_{L+1}+1\end{array};1\right)\simeq 1. \tag{10.35}
$$

Ostatecznie dochodzimy do

$$
\chi_{1,-1}\simeq-\frac{\alpha^2a_0^3}{Z^2}\frac{1}{3}\left[1-\frac{19}{12}(\alpha Z)^2\right], \tag{10.36a}
$$

$$
\begin{aligned}
\chi_{L,-L} \ \simeq\ & \frac{\alpha^2a_0^{2L+1}}{Z^{2L}}\frac{(2L^2+2L-1)(L+1)(2L)!}{2^{2L+1}(L-1)(2L+1)}\\
&\times\left\{1-(\alpha Z)^2\left[\psi(2L+2)-\psi(3)+\frac{4L^3+1}{2L^2(2L^2+2L-1)}\right]\right\} \qquad (L\geqslant 2)
\end{aligned}
\tag{10.36b}
$$

oraz

$$
\chi_{L,L+1} \ \simeq\ -\frac{\alpha^2a_0^{2L+1}}{Z^{2L}}\frac{L^2(2L)!}{2^{2L}(2L+1)}\left\{1-(\alpha Z)^2\left[\psi(2L+2)-\psi(3)+\frac{1}{L+1}\right]\right\}. \tag{10.36c}
$$

W konsekwencji, po zsumowaniu składowych (10.36) w oparciu o relację (10.29), otrzymujemy końcowe wyrażenia na kwazi-relatywistyczną multipolową magnetyzowalność w postaci

$$
\chi_1\simeq-\frac{\alpha^2a_0^3}{Z^2}\frac{1}{2}\left[1-\frac{4}{3}(\alpha Z)^2\right], \tag{10.37}
$$

$$
\begin{aligned}
\chi_L \ \simeq\ & \frac{\alpha^2a_0^{2L+1}}{Z^{2L}}\frac{(3L-1)(2L)!}{2^{2L+1}(L-1)}\\
&\times\left\{1-(\alpha Z)^2\left[\psi(2L)-\psi(3)+\frac{24L^4+15L^3-L^2+L+1}{2L^2(L+1)(2L+1)(3L-1)}\right]\right\} \qquad (L\geqslant 2).
\end{aligned}
\tag{10.38}
$$

W szczególności, dla $2\leqslant L\leqslant 4$ uzyskujemy:

$$
\chi_2\simeq\frac{\alpha^2a_0^5}{Z^4}\frac{15}{4}\left[1-\frac{703}{600}(\alpha Z)^2\right], \tag{10.39}
$$

$$
\chi_3\simeq\frac{\alpha^2a_0^7}{Z^6}\frac{45}{2}\left[1-\frac{3439}{2520}(\alpha Z)^2\right], \tag{10.40}
$$

[18] W pracach tych stosowano definicje magnetyzowalności różniące się o czynnik $-\frac{(L+1)}{2L}$ (przypadek $L\geqslant 2$). Za przyjętą w niniejszej rozprawie definicją przemawiają m.in. formuły (9.21), (10.26), mające strukturę analogiczną do równań (4.35) i (5.32).

$$\chi_4 \simeq \frac{\alpha^2 a_0^9}{Z^8}\frac{1155}{4}\left[1 - \frac{170827}{110880}(\alpha Z)^2\right]. \tag{10.41}$$

W przypadku dipolowym poprawne kwazi-relatywistyczne rezultaty otrzymano w pracach [71, 74, 98]. Odpowiedniki równań (10.37) i (10.39) zawarte w pracy Manakova i in. [66, podrozdział 6.2] są niepoprawne — zamiast $\frac{65}{48}$ powinno być $\frac{4}{3}$, ponadto 0.835 powinno być zastąpione przez $\frac{703}{600}$ (ta druga nieścisłość pojawia się również w pracach Zapryagaeva i in. [71, 74]).

Należy jeszcze podkreślić, że z powyższych formuł możemy natychmiast wyprowadzić wyrażenia na nierelatywistyczną multipolową magnetyzowalność, uzyskując

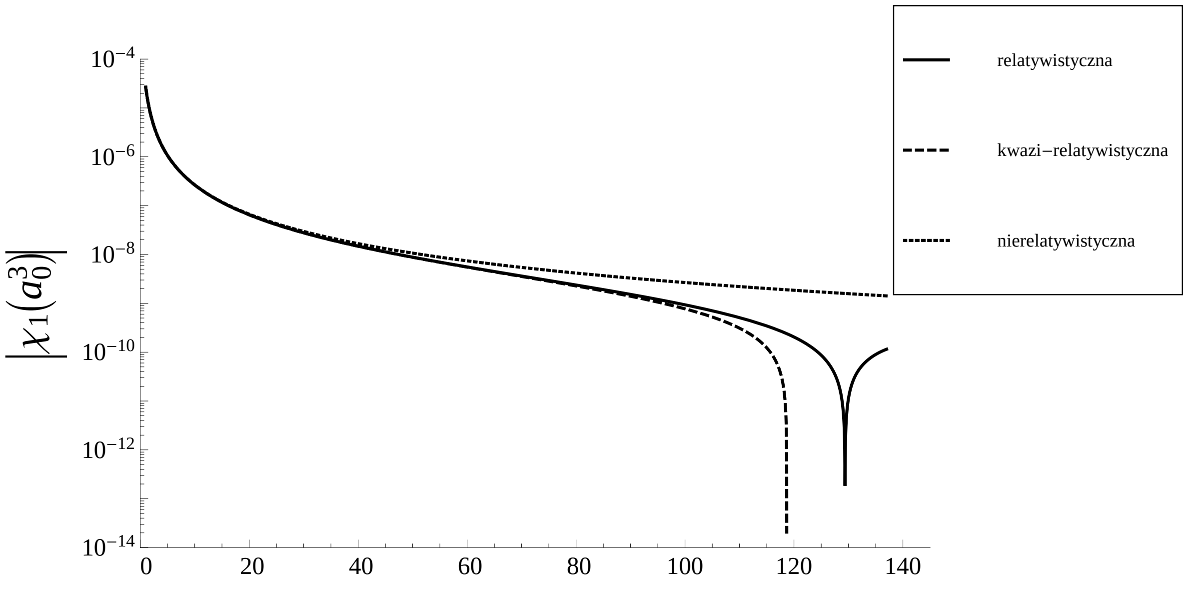
$$\chi_1^{(\mathrm{nr})} = -\frac{\alpha^2 a_0^3}{2Z^2}, \tag{10.42}$$

oraz

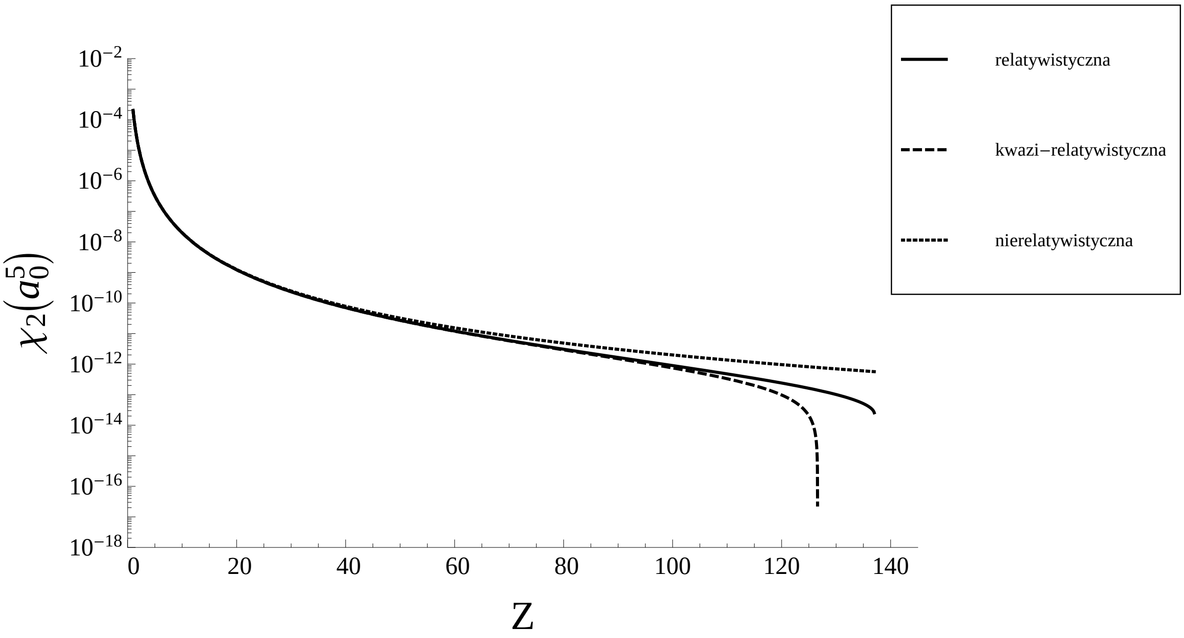
$$\chi_L^{(\mathrm{nr})} = \frac{\alpha^2 a_0^{2L+1}}{Z^{2L}}\frac{(3L-1)(2L)!}{2^{2L+1}(L-1)} \qquad (L \geqslant 2). \tag{10.43}$$

Odpowiedniki wyrażeń (10.42) i (10.43) są zgodne z tymi pojawiającymi się we wspomnianych już wcześniej pracach [66, 74].

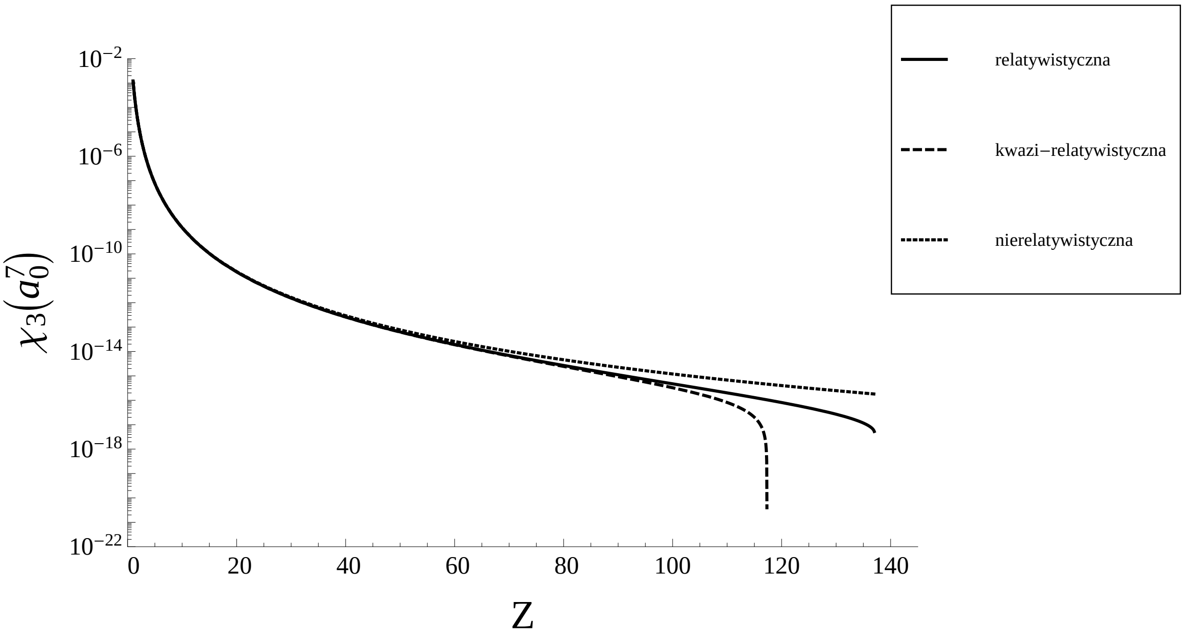
Rysunki 32–35 przedstawiają statyczne multipolowe magnetyzowalności χ_L dla $1 \leqslant L \leqslant 4$, w funkcji liczby atomowej Z. Porównano tu odpowiednie wyrażenia relatywistyczne, kwazi-relatywistyczne (z pominięciem dużych Z) i nierelatywistyczne. W przypadku magnetyzowalności dipolowej, której wartość bezwzględną przedstawiono na rysunku 32, mamy do czynienia ze zmianą znaku z ujemnego na dodatni. Widoczne jest to na wykresie w postaci gwałtownej zmiany monotoniczności funkcji (zjawisko to ma miejsce tylko dla przypadku relatywistycznego). Dokładna analiza numeryczna pokazuje, że magnetyzowalność dipolowa zmienia znak pomiędzy $Z = 129$ a $Z = 130$. Jest to zgodne z wnioskiem zawartym w pracy Szmytkowskiego [100]. Pozostałe multipolowe magnetyzowalności są stale dodatniego znaku.



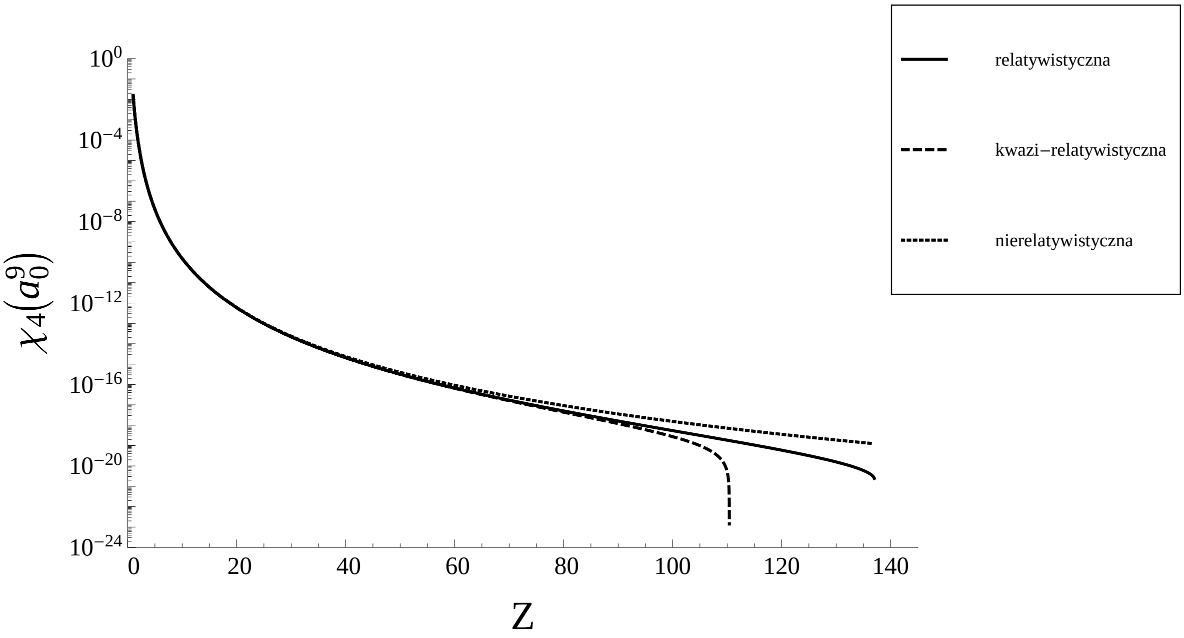
Rys. 32: Wartość bezwzględna statycznej magnetyzowalności dipolowej χ_1 dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (10.32), kwazi-relatywistycznej (10.37) i nierelatywistycznej (10.42).



Rys. 33: Statyczna magnetyzowalność kwadrupolowa χ_2 dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (10.33), kwazi-relatywistycznej (10.39) i nierelatywistycznej (10.43) z $L = 2$.



Rys. 34: Statyczna magnetyzowalność oktupolowa χ_3 dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (10.33), kwazi-relatywistycznej (10.40) i nierelatywistycznej (10.43) z $L = 3$.



Rys. 35: Statyczna magnetyzowalność heksadekapolowa χ_4 dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (10.33), kwazi-relatywistycznej (10.41) i nierelatywistycznej (10.43) z $L = 4$.

W tabeli 10 podano wartości numeryczne magnetyzowalności χ_L dla $1 \leqslant L \leqslant 4$ [równania (10.32) i (10.33)] dla wybranych jonów wodoropodobnych. Obliczenia zostały wykonane dla odwrotności stałej struktury subtelnej $\alpha^{-1} = 137.035\,999\,139(31)$ (CODATA 2014), przy czym została uwzględniona jej niepewność pomiarowa. Wyniki numeryczne uzyskane dla magnetyzowalności dipolowej pokrywają się z tymi zawartymi w pracach Szmytkowskiego [100], Rutkowskiego i Poszwy [101, 102] oraz Stefańskiej [103, 105][19]

[19]We wszystkich wymienionych tu pracach wartości magnetyzowalności dipolowej zostały wyznaczone po wyodrębnieniu czynnika α^2. Ponadto należy mieć na uwadze, że w pracach [100–103] korzystano ze starszych wartości odwrotności stałej struktury subtelnej.

Tabela 10: Statyczna multipolowa magnetyzowalność χ_L dla wybranych jonów wodoropodobnych, wyznaczona w oparciu o formuły (10.32) i (10.33). Uwzględniono fakt, że wartość odwrotności stałej struktury subtelnej podana jest z niepewnością pomiarową, tj. $\alpha^{-1} = 137.035\,999\,139(31)$ (CODATA 2014), gdzie widoczna w nawiasie niepewność dotyczy dwóch ostatnich cyfr znaczących.

Z	χ_1 (a_0^3)	χ_2 (a_0^5)	χ_3 (a_0^7)	χ_4 (a_0^9)
1	$-2.662\,378\,678\,2\,(12)\times10^{-5}$	$1.996\,801\,200\,52\,(91)\times10^{-4}$	$1.198\,068\,405\,87\,(54)\times10^{-3}$	$1.537\,506\,713\,56\,(70)\times10^{-2}$
2	$-6.654\,528\,896\,0\,(30)\times10^{-6}$	$1.247\,767\,150\,68\,(57)\times10^{-5}$	$1.871\,573\,772\,48\,(85)\times10^{-5}$	$6.004\,407\,447\,2\,(27)\times10^{-5}$
5	$-1.063\,136\,977\,70\,(48)\times10^{-6}$	$3.190\,098\,991\,1\,(15)\times10^{-7}$	$7.654\,269\,671\,4\,(35)\times10^{-8}$	$3.928\,271\,052\,8\,(18)\times10^{-8}$
10	$-2.643\,677\,394\,3\,(12)\times10^{-7}$	$1.984\,481\,176\,33\,(89)\times10^{-8}$	$1.189\,463\,455\,15\,(54)\times10^{-9}$	$1.525\,046\,102\,84\,(69)\times10^{-10}$
20	$-6.467\,948\,998\,0\,(29)\times10^{-8}$	$1.217\,077\,812\,35\,(54)\times10^{-9}$	$1.818\,075\,902\,10\,(80)\times10^{-11}$	$5.811\,030\,078\,2\,(26)\times10^{-13}$
30	$-2.770\,665\,071\,7\,(12)\times10^{-8}$	$2.328\,378\,732\,34\,(99)\times10^{-10}$	$1.537\,740\,230\,61\,(65)\times10^{-12}$	$2.174\,017\,957\,40\,(91)\times10^{-14}$
40	$-1.477\,390\,017\,82\,(59)\times10^{-8}$	$7.036\,528\,266\,0\,(28)\times10^{-11}$	$2.594\,464\,562\,8\,(10)\times10^{-13}$	$2.049\,184\,462\,11\,(80)\times10^{-15}$
50	$-8.796\,549\,335\,0\,(32)\times10^{-9}$	$2.711\,440\,590\,2\,(10)\times10^{-11}$	$6.335\,054\,170\,8\,(23)\times10^{-14}$	$3.173\,491\,031\,9\,(12)\times10^{-16}$
60	$-5.559\,035\,106\,2\,(17)\times10^{-9}$	$1.209\,460\,538\,56\,(41)\times10^{-11}$	$1.937\,732\,430\,73\,(61)\times10^{-14}$	$6.664\,062\,860\,1\,(20)\times10^{-17}$
70	$-3.617\,101\,208\,07\,(85)\times10^{-9}$	$5.921\,261\,994\,6\,(17)\times10^{-12}$	$6.861\,389\,827\,6\,(18)\times10^{-15}$	$1.709\,205\,695\,83\,(39)\times10^{-17}$
80	$-2.367\,686\,026\,55\,(31)\times10^{-9}$	$3.075\,158\,743\,53\,(65)\times10^{-12}$	$2.676\,175\,877\,74\,(46)\times10^{-15}$	$5.015\,954\,916\,67\,(68)\times10^{-18}$
90	$-1.522\,980\,419\,958\,(47)\times10^{-9}$	$1.651\,655\,504\,05\,(19)\times10^{-12}$	$1.109\,149\,242\,802\,(64)\times10^{-15}$	$1.607\,958\,150\,791\,(15)\times10^{-18}$
100	$-9.318\,033\,458\,0\,(28)\times10^{-10}$	$8.966\,282\,348\,22\,(28)\times10^{-13}$	$4.736\,237\,750\,50\,(50)\times10^{-16}$	$5.417\,345\,278\,73\,(93)\times10^{-19}$
110	$-5.089\,984\,687\,0\,(43)\times10^{-10}$	$4.789\,735\,898\,5\,(12)\times10^{-13}$	$2.014\,493\,884\,21\,(72)\times10^{-16}$	$1.42\,092\,519\,44\,(83)\times10^{-19}$
120	$-2.044\,067\,541\,7\,(51)\times10^{-10}$	$2.409\,493\,920\,8\,(16)\times10^{-13}$	$8.100\,744\,853\,2\,(67)\times10^{-17}$	$5.955\,659\,278\,5\,(57)\times10^{-20}$
130	$1.118\,199\,695\,(53)\times10^{-11}$	$1.012\,911\,787\,2\,(18)\times10^{-13}$	$2.687\,537\,522\,4\,(56)\times10^{-17}$	$1.574\,635\,881\,5\,(37)\times10^{-20}$
137	$1.147\,344\,605\,8\,(46)\times10^{-10}$	$2.558\,468\,32\,(12)\times10^{-14}$	$5.280\,642\,30\,(27)\times10^{-18}$	$2.459\,574\,51\,(14)\times10^{-21}$

10.3 Stałe ekranowania magnetycznego

Rozważmy teraz przypadek pól bliskich. Wówczas mamy do czynienia z multipolowymi magnetyzowalnościami pól bliskich $\chi^{-L-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L}$, które w literaturze noszą nazwę multipolowych stałych ekranowania magnetycznego. Wielkości te określają, jak duże jest przesłanianie jądra przez chmurę elektronową i mówią nam, jakie pole magnetyczne wyindukuje się w pobliżu jądra atomu. Dla przypadku $p = -L - 1$ wyrażenia (10.27) i (10.28) przyjmą formę

$$\chi^{-L-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L} = \chi^{-L-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L,-L} + \chi^{-L-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L,L+1}, \tag{10.44}$$

gdzie

$$\chi^{-2}_{\mathrm{M}1\to\mathrm{M}1,-1} = -\alpha^2 Z\,\frac{2(2\gamma_1^2+\gamma_1-4)}{9\gamma_1(2\gamma_1-1)}, \tag{10.45a}$$

$$\begin{aligned}\chi^{-L-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L,\kappa} &= \alpha^2 Z\frac{2|\kappa|(\kappa-1)^3\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1-L)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+L+1)}{L(L+1)(2L+1)^2(\gamma_\kappa-\gamma_1)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_\kappa+1)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_\kappa-\gamma_1+L+1,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L,\ \gamma_\kappa-\gamma_1\\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1,\ 2\gamma_\kappa+1\end{matrix};1\right)\qquad(\kappa\neq-1).\end{aligned} \tag{10.45b}$$

Pamiętając o tożsamości (5.55), możemy uprościć powyższe wyrażenie do postaci

$$\begin{aligned}\chi^{-L-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L,\kappa} &= \alpha^2 Z\frac{2|\kappa|(\kappa-1)^3}{L(L+1)(2L+1)^2(\gamma_\kappa-\gamma_1)(\gamma_\kappa+\gamma_1-L)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}-L,\ 1,\ \gamma_\kappa-\gamma_1-L\\ \gamma_\kappa-\gamma_1+1,\ \gamma_\kappa+\gamma_1-L+1\end{matrix};1\right)\qquad(\kappa\neq-1).\end{aligned} \tag{10.46}$$

Tym samym, dla konkretnych wartości κ otrzymujemy składowe multipolowej stałej ekranowania magnetycznego

$$\chi^{-L-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L,-L} = -\alpha^2 Z\frac{2(L+1)^2}{(2L+1)^2(\gamma_L-\gamma_1)(\gamma_L+\gamma_1-L)}\,{}_3F_2\left(\begin{matrix}-L,\ 1,\ \gamma_L-\gamma_1-L\\ \gamma_L-\gamma_1+1,\ \gamma_L+\gamma_1-L+1\end{matrix};1\right)\qquad(L\geqslant 2) \tag{10.47a}$$

oraz

$$\begin{aligned}\chi^{-L-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L,L+1} &= \alpha^2 Z\frac{2L^2}{(2L+1)^2(\gamma_{L+1}-\gamma_1)(\gamma_{L+1}+\gamma_1-L)}\\ &\quad\times{}_3F_2\left(\begin{matrix}-L,\ 1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L\\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+1,\ \gamma_{L+1}+\gamma_1-L+1\end{matrix};1\right).\end{aligned} \tag{10.47b}$$

W oparciu o równanie (10.44) sumujemy powyższe składowe, co prowadzi do końcowych analitycznych wyrażeń na statyczne multipolowe stałe ekranowania magnetycznego

$$\chi^{-2}_{\mathrm{M}1\to\mathrm{M}1} = -\alpha^2 Z\frac{2(4\gamma_1^3+6\gamma_1^2-7\gamma_1-12)}{27\gamma_1(\gamma_1+1)(2\gamma_1-1)}\qquad\left(Z<\alpha^{-1}\frac{\sqrt{3}}{2}\right), \tag{10.48}$$

$$\begin{aligned}\chi^{-L-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L} &= -\alpha^2 Z\frac{2}{(2L+1)^2}\Bigg[\frac{(L+1)^2}{(\gamma_L-\gamma_1)(\gamma_L+\gamma_1-L)}\,{}_3F_2\left(\begin{matrix}-L,\ 1,\ \gamma_L-\gamma_1-L\\ \gamma_L-\gamma_1+1,\ \gamma_L+\gamma_1-L+1\end{matrix};1\right)\\ &\quad-\frac{L^2}{(\gamma_{L+1}-\gamma_1)(\gamma_{L+1}+\gamma_1-L)}\,{}_3F_2\left(\begin{matrix}-L,\ 1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L\\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+1,\ \gamma_{L+1}+\gamma_1-L+1\end{matrix};1\right)\Bigg]\\ &\quad\left(L\geqslant 2;\quad Z<\alpha^{-1}\frac{\sqrt{4L^2-1}}{2L}\right).\end{aligned} \tag{10.49}$$

Widoczne powyżej ograniczenie na liczbę atomową Z wynika z warunku zbieżności dla całki radialnej w wyrażeniach (10.10) i (10.21) i zostało szerzej omówione w uzupełnieniu E. Wzór (10.48) opisuje dipolową stałą ekranowania magnetycznego i jest zgodny z wynikami dostępnymi w literaturze [74, 96, 97, 110–114], przy czym w pracach [110, 111, 113] użyto definicji z przeciwnym znakiem. Multipolowa stała ekranowania magnetycznego $\chi^{-L-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L}$ została wcześniej wyznaczona w pracy Zapryagaeva i in. [97]. Jednakże formuła tam podana jest dużo bardziej złożona (większa liczba parametrów i uogólnionych funkcji hipergeometrycznych od tej danej równaniem (10.49). Ponadto, dla konkretnych wartości L w (10.49) uzyskujemy wyrażenia elementarne. Przykładowo możemy podać wyrażenia na kwadrupolową stałą ekranowania magnetycznego

$$\chi^{-3}_{\mathrm{M2}\to\mathrm{M2}} = -\alpha^2 Z \frac{8\gamma_1^3 + 58\gamma_1^2 + 133\gamma_1 + 71}{5(\gamma_1+1)(2\gamma_1+7)(4\gamma_1-1)} \qquad \left(Z < \alpha^{-1}\frac{\sqrt{15}}{4}\right), \tag{10.50}$$

oktupolową

$$\chi^{-4}_{\mathrm{M3}\to\mathrm{M3}} = -\alpha^2 Z \frac{2(48\gamma_1^5 + 964\gamma_1^4 + 7284\gamma_1^3 + 23887\gamma_1^2 + 33618\gamma_1 + 15199)}{35(\gamma_1+1)(\gamma_1+7)(2\gamma_1+7)(4\gamma_1+11)(6\gamma_1-1)} \qquad \left(Z < \alpha^{-1}\frac{\sqrt{35}}{6}\right) \tag{10.51}$$

oraz heksadekapolową

$$\begin{aligned}\chi^{-5}_{\mathrm{M4}\to\mathrm{M4}} &= -\alpha^2 Z \frac{\left\{\begin{array}{l}2(128\gamma_1^7 + 5072\gamma_1^6 + 80580\gamma_1^5 + 636000\gamma_1^4 + 2680407\gamma_1^3 \\ \qquad +5997453\gamma_1^2 + 6535165\gamma_1 + 2587195)\end{array}\right\}}{81(\gamma_1+1)(\gamma_1+5)(\gamma_1+7)(2\gamma_1+5)(2\gamma_1+23)(4\gamma_1+11)(8\gamma_1-1)} \\ &\qquad \left(Z < \alpha^{-1}\frac{3\sqrt{7}}{8}\right).\end{aligned} \tag{10.52}$$

Przechodząc do granicy kwazi-relatywistycznej, należy wykorzystać poniższe przybliżenia:

$$\begin{aligned}&{}_3F_2\left(\begin{array}{c}-L,\ 1,\ \gamma_L - \gamma_1 - L \\ \gamma_L - \gamma_1 + 1,\ \gamma_L + \gamma_1 - L + 1\end{array};1\right) \\ &\qquad \simeq \frac{3}{2} - (\alpha Z)^2 \frac{(L-1)(2L+1)}{2L(L+1)}\left[\psi(2L) - \psi(L+1) - \frac{L^3 - 2L^2 + L + 1}{(L-1)L(2L+1)}\right]\end{aligned} \tag{10.53}$$

oraz

$$\begin{aligned}&{}_3F_2\left(\begin{array}{c}-L,\ 1,\ \gamma_{L+1} - \gamma_1 - L \\ \gamma_{L+1} - \gamma_1 + 1,\ \gamma_{L+1} + \gamma_1 - L + 1\end{array};1\right) \\ &\qquad \simeq 1 - (\alpha Z)^2 \frac{L(2L+1)}{(L+1)(L+2)}\left[\psi(2L+1) - \psi(L+1) - \frac{5L}{4(2L+1)}\right],\end{aligned} \tag{10.54}$$

wyprowadzone w oparciu o równania (5.39) i (5.40). Wykorzystując relacje (5.39) w równaniu (10.45a), uzyskamy

$$\chi^{-2}_{\mathrm{M1}\to\mathrm{M1},-1} \simeq \alpha^2 Z \frac{2}{9}\left[1 + 4(\alpha Z)^2\right], \tag{10.55a}$$

a dodatkowo stosując formuły (10.53), (10.54) do wyrażeń (10.47a) i (10.47b), otrzymujemy

$$\begin{aligned}\chi^{-L-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L,-L} &\simeq -\alpha^2 Z \frac{3(L+1)^2}{(L-1)(2L+1)^2}\Bigg\{1 - (\alpha Z)^2 \frac{(L-1)(2L+1)}{3L(L+1)} \\ &\qquad \times\left[\psi(2L+1) - \psi(L+1) - \frac{5L^3 + L^2 + L + 1}{2(L-1)L(2L+1)}\right]\Bigg\} \qquad (L \geqslant 2),\end{aligned} \tag{10.55b}$$

$$\chi^{-L-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L,L+1} \simeq \alpha^2 Z \frac{L}{(2L+1)^2}\left\{1 - (\alpha Z)^2 \frac{L(2L+1)}{(L+1)(L+2)}\left[\psi(2L+1) - \psi(L+1) - \frac{3L+1}{2(2L+1)}\right]\right\}. \tag{10.55c}$$

Po zsumowaniu powyższych składowych, przy wykorzystaniu relacji (10.44), dochodzimy do

$$\chi_{\mathrm{M1}\to\mathrm{M1}}^{-2} \simeq \alpha^2 Z \frac{1}{3}\left[1+\frac{97}{36}(\alpha Z)^2\right], \tag{10.56}$$

$$\begin{aligned}\chi_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L}^{-L-1} \simeq\ & -\alpha^2 Z \frac{L+3}{(L-1)(2L+1)}\left\{1-(\alpha Z)^2 \frac{(L-1)(4L^2+5L+2)}{L(L+1)(L+2)(L+3)}\right. \\ & \times\left.\left[\psi(2L)-\psi(L)-\frac{L(L^3+11L^2+14L+6)}{2(L-1)(4L^2+5L+2)}\right]\right\} \qquad (L \geqslant 2).\end{aligned} \tag{10.57}$$

Z formuły (10.57) dla $2 \leqslant L \leqslant 4$ otrzymamy:

$$\chi_{\mathrm{M2}\to\mathrm{M2}}^{-3} \simeq -\alpha^2 Z \left[1+\frac{47}{90}(\alpha Z)^2\right], \tag{10.58}$$

$$\chi_{\mathrm{M3}\to\mathrm{M3}}^{-4} \simeq -\alpha^2 Z \frac{3}{7}\left[1+\frac{5339}{10800}(\alpha Z)^2\right], \tag{10.59}$$

$$\chi_{\mathrm{M4}\to\mathrm{M4}}^{-5} \simeq -\alpha^2 Z \frac{7}{27}\left[1+\frac{9521}{19600}(\alpha Z)^2\right]. \tag{10.60}$$

Wyrażenia w pracach Zapryagaeva i in. [74, 97] są poprawne dla przypadku $L = 1$, natomiast w przypadkach $L = 2$ i $L = 3$ zostały one wyznaczone błędnie (zamiast $\frac{707}{1350}$ powinno być $\frac{47}{90}$, zaś 0.292 powinno być zastąpione przez $\frac{5339}{10800}$).

Nierelatywistyczne multipolowe stałe ekranowania magnetycznego, wynikające bezpośrednio z równań (10.56) i (10.57), są następujące:

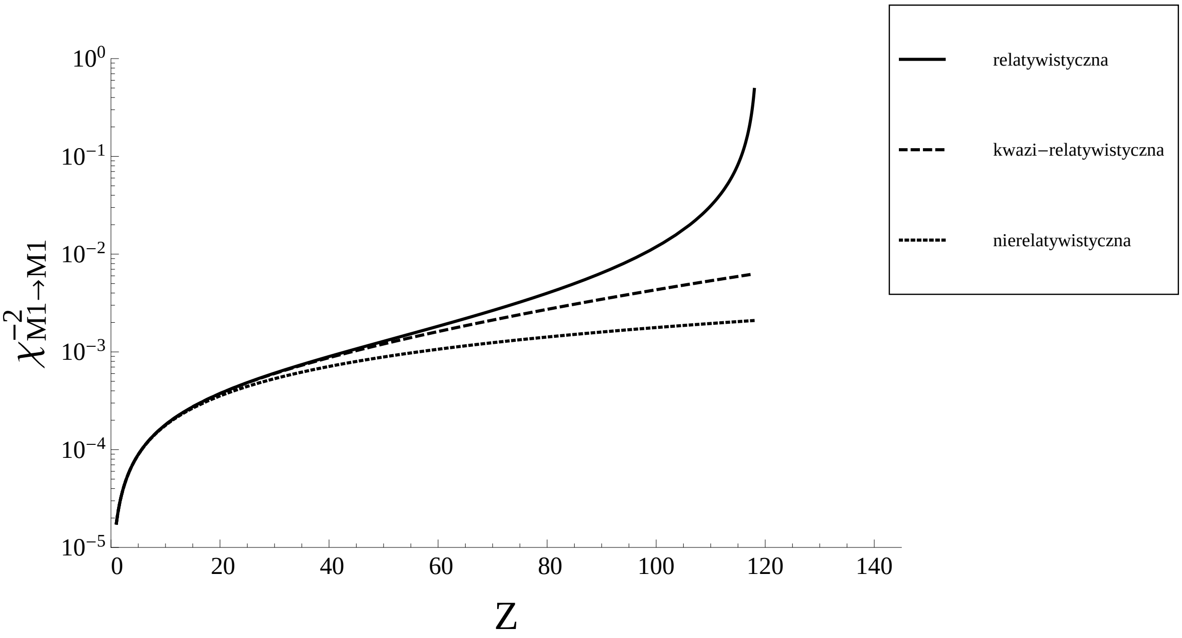
$$\chi_{\mathrm{M1}\to\mathrm{M1}}^{-2(\mathrm{nr})} = \frac{\alpha^2 Z}{3}, \tag{10.61}$$

oraz

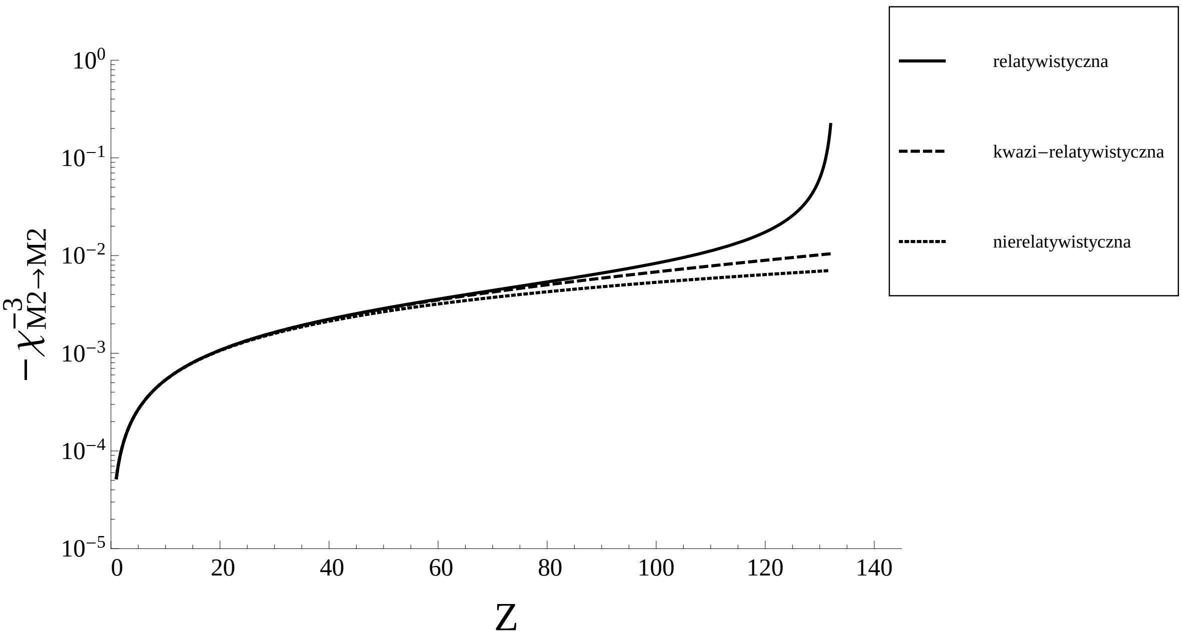
$$\chi_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L}^{-L-1(\mathrm{nr})} = -\alpha^2 Z \frac{L+3}{(L-1)(2L+1)} \qquad (L \geqslant 2). \tag{10.62}$$

Te nierelatywistyczne formuły pojawiają się we wspomnianych już pracach [74, 97].

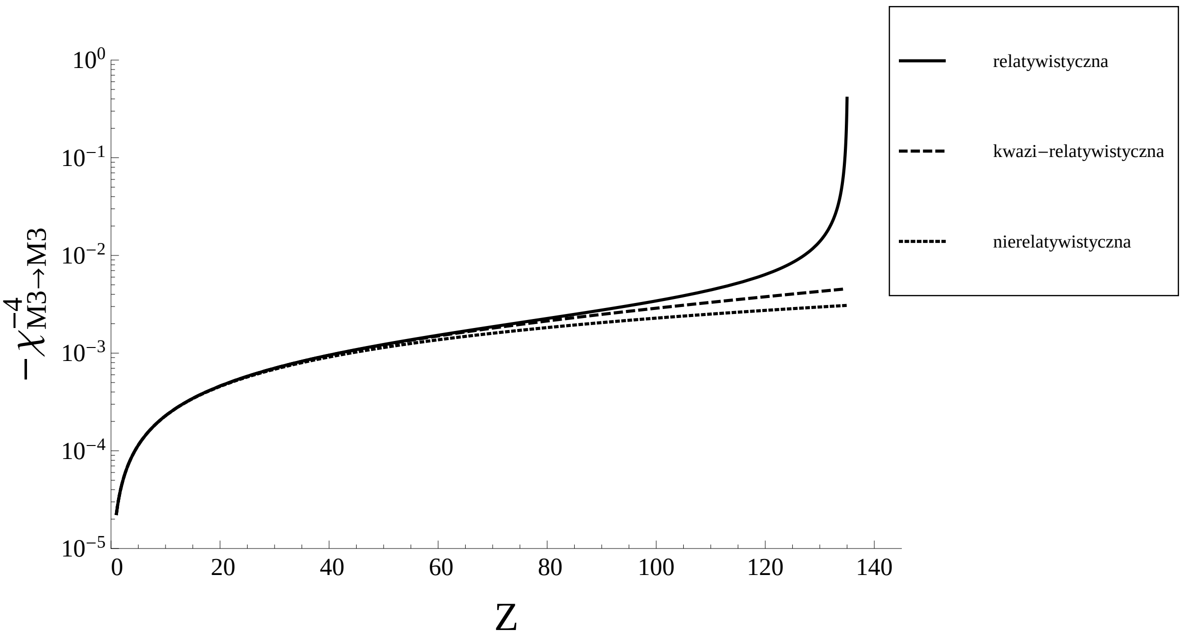
Na rysunkach 36–39 przedstawiono statyczne multipolowe stałe ekranowania magnetycznego $\chi_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L}^{-L-1}$ dla $1 \leqslant L \leqslant 4$ w funkcji liczby atomowej Z. Widzimy, że wartości bezwględne stałych ekranowania rosną wraz ze wzrostem Z, a jest to najsilniej widoczne, jeśli w pełni zostaną uwzględnione efekty relatywistyczne.



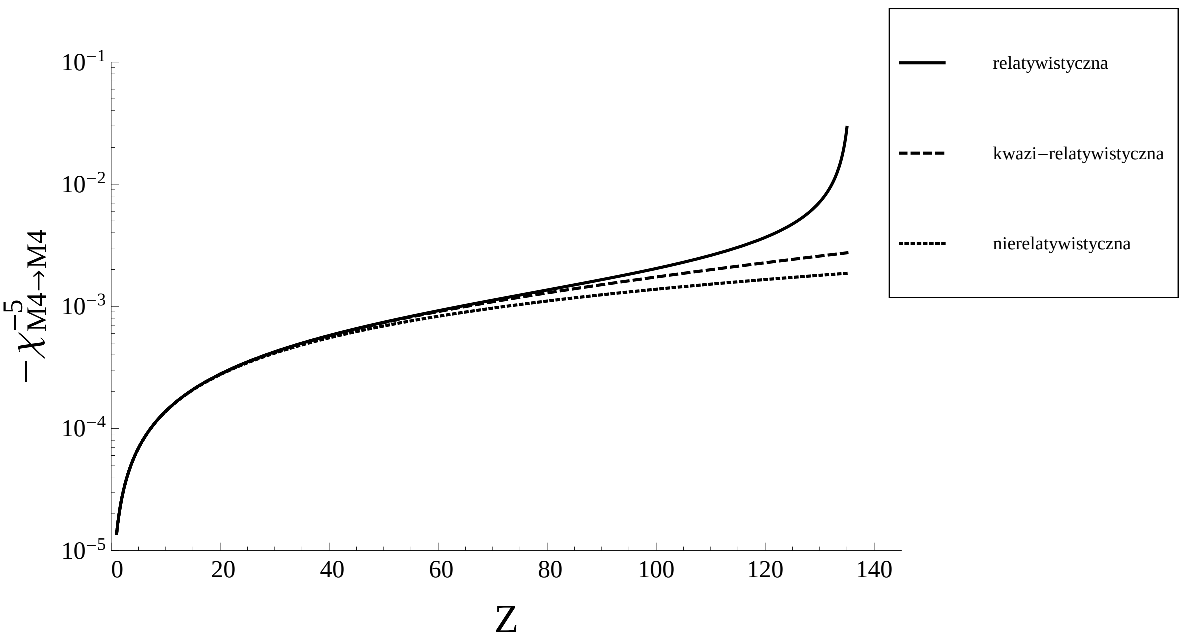
Rys. 36: Statyczna dipolowa stała ekranowania magnetycznego $\chi^{-2}_{\mathrm{M1}\to\mathrm{M1}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (10.48), kwazi-relatywistycznej (10.56) i nierelatywistycznej (10.61).



Rys. 37: Statyczna kwadrupolowa stała ekranowania magnetycznego $\chi^{-3}_{\mathrm{M2}\to\mathrm{M2}}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (10.50), kwazi-relatywistycznej (10.58) i nierelatywistycznej (10.62) z $L = 2$.



Rys. 38: Statyczna oktupolowa stała ekranowania magnetycznego $\chi^{-4}_{\mathrm{M3}\to\mathrm{M3}}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (10.51), kwazi-relatywistycznej (10.59) i nierelatywistycznej (10.62) z $L = 3$.



Rys. 39: Statyczna heksadekapolowa stała ekranowania magnetycznego $\chi^{-5}_{\mathrm{M4}\to\mathrm{M4}}$ (wzięta z przeciwnym znakiem) dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (10.52), kwazi-relatywistycznej (10.60) i nierelatywistycznej (10.62) z $L = 4$.

11 Indukowane multipolowe momenty elektryczne i związane z nimi podatności krzyżowe

11.1 Uogólnione elektryczne momenty multipolowe

W rozdziale 6 wyznaczyliśmy uogólnione multipolowe momenty magnetyczne indukowane przez multipolowe pole elektryczne. Teraz rozważymy sytuację odwrotną, tj. znajdziemy uogólnione multipolowe momenty elektryczne indukowane przez pole magnetyczne (9.1). Podobnie jak w rozdziałach 9 i 10, przypadek dipolowego pola magnetycznego zostanie wyodrębniony dopiero w końcowych przekształceniach. Przypomnijmy formuły na indukowane momenty elektryczne (5.5) oraz (5.6), tj.

$$\mathcal{Q}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \widetilde{\mathcal{Q}}_{\lambda\mu}^{p(1)} + (-)^{\mu}\widetilde{\mathcal{Q}}_{\lambda,-\mu}^{p(1)*} \qquad (p=\lambda,-\lambda-1), \tag{11.1}$$

gdzie

$$\widetilde{\mathcal{Q}}_{\lambda\mu}^{p(1)} = -e\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; r^{p}Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p=\lambda,-\lambda-1). \tag{11.2}$$

Do powyższego równania wstawimy wyrażenie (9.13) na poprawkę do funkcji falowej, uzyskując

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{Q}}_{\lambda\mu}^{p(1)} &= -\mathrm{i}4\pi e^2 c\sqrt{\frac{L}{(L+1)(2\lambda+1)(2L+1)}}\sum_{M=-L}^{L}\mathcal{D}_{LM}^{(1)*}\\ &\quad\times\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\;\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})r^{p}Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')r'^{L}\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{L}(\boldsymbol{n}_r')\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}')\\ &\qquad (p=\lambda,-\lambda-1).\end{aligned} \tag{11.3}$$

Następnie, w oparciu o równania na funkcje falową (3.5) i (3.9) oraz funkcję Greena (4.16), dochodzimy do

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{Q}}_{\lambda\mu}^{p(1)} &= (4\pi\epsilon_0)4\pi c\sqrt{\frac{L}{(L+1)(2\lambda+1)(2L+1)}}\sum_{M=-L}^{L}\mathcal{D}_{LM}^{(1)*}\\ &\quad\times\Bigg[\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{L}\Omega_{1m'}\rangle\\ &\qquad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\,P^{(0)}(r)r^{p}\bar{g}_{(++)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^{L}Q^{(0)}(r')\\ &\quad-\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{L}\Omega_{-1m}\rangle\\ &\qquad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\,P^{(0)}(r)r^{p}\bar{g}_{(+-)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^{L}P^{(0)}(r')\\ &\quad+\langle\Omega_{1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{L}\Omega_{1m'}\rangle\\ &\qquad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\,Q^{(0)}(r)r^{p}\bar{g}_{(-+)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^{L}Q^{(0)}(r')\\ &\quad-\langle\Omega_{1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{L}\Omega_{-1m'}\rangle\\ &\qquad\times\int_0^\infty\mathrm{d}r\int_0^\infty\mathrm{d}r'\,Q^{(0)}(r)r^{p}\bar{g}_{(--)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^{L}P^{(0)}(r')\Bigg] \qquad (p=\lambda,-\lambda-1),\end{aligned} \tag{11.4}$$

a pamiętając o tożsamościach (C.3) i (C.2), otrzymujemy

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{Q}}_{\lambda\mu}^{p(1)} &= -(4\pi\epsilon_0)c\frac{4\pi}{(L+1)\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}(\kappa-1)R_{\kappa}^{(p,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}}\\ &\quad\times\sum_{M=-L}^{L}\sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2}\sum_{m=-1/2}^{1/2}\sum_{m'=-1/2}^{1/2}a_m^{*}a_{m'}\mathcal{D}_{LM}^{(1)*}\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle\\ &\qquad (p=\lambda,-\lambda-1).\end{aligned} \tag{11.5}$$

Biorąc pod uwagę formułę (C.15), możemy wykonać całkowania po zmiennych kątowych. Następnie, postępując analogicznie jak w rozdziale 6.1, stosujemy odpowiedniki równań (6.17)–(6.19) wraz z relacją (11.1) i uzyskujemy indukowany multipolowy moment elektryczny w postaci

$$\begin{aligned}\mathbf{Q}_{\lambda}^{p(1)} &= (4\pi\epsilon_0)c\,\frac{2\sqrt{2}\,L}{(2\lambda+1)\sqrt{(2L+1)(\lambda+L+1)}}R_{\tilde{\kappa}_\lambda}^{(p,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}}\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{D}_L^{(1)}\right\}_\lambda \\ &\qquad (p=\lambda,-\lambda-1;\quad \lambda=L\mp 1), \qquad (11.6)\end{aligned}$$

przy czym

$$\tilde{\kappa}_\lambda = \frac{1}{2}(\lambda-L)(\lambda+L+1) = \begin{cases} -L & \text{dla } \lambda = L-1 \\ L+1 & \text{dla } \lambda = L+1. \end{cases} \qquad (11.7)$$

Z wyrażenia (11.6) wynika, że multipolowe pole magnetyczne rzędu L wyindukuje w atomie multipolowe momenty elektryczne rzędów $L-1$ i $L+1$.

Pozostaje nam teraz wykonać całkowania po zmiennych radialnych. Najpierw zajmiemy się przypadkiem z $\tilde{\kappa_\lambda}\neq -1$ i wyznaczymy

$$\begin{aligned}R_{\tilde{\kappa}_\lambda}^{(p,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} &= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty}\frac{1}{\mu_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}^{(0)}-1}\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p\left[P^{(0)}(r)S_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}^{(0)}(r)+Q^{(0)}(r)T_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}^{(0)}(r)\right] \\ &\quad\times\int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r'^L\left[\mu_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}^{(0)}Q^{(0)}(r')S_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}^{(0)}(r')+P^{(0)}(r')T_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}^{(0)}(r')\right] \\ &\qquad (\tilde{\kappa}_\lambda\neq -1). \qquad (11.8)\end{aligned}$$

Opierając się na formule (D.22), uzyskujemy

$$\begin{aligned}R_{\tilde{\kappa}_\lambda}^{(p,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} &= \frac{\alpha a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+1}}\frac{\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+2}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L)} \\ &\quad\times\sum_{n_r=-\infty}^{\infty}\frac{(N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}+\tilde{\kappa}_\lambda)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p-1)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda})} \\ &\quad\times\left(\frac{|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p-1}{N_{n_r\kappa}+\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1\right) \\ &\quad\times\left[1-\frac{(N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}+1)(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L-1)}{(N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}+\tilde{\kappa}_\lambda)(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1)}\right] \qquad (\tilde{\kappa}_\lambda\neq -1). \qquad (11.9)\end{aligned}$$

W kolejnym kroku rozdzielimy powyższe równanie na cztery składniki i przekształcimy w znany nam już sposób każdy z nich, tj.

$$R_{\tilde{\kappa}_\lambda}^{(p,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} = \frac{\alpha a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+1}}\frac{\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+2}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L)}\sum_{i=1}^{4}\mathcal{S}_i, \qquad (11.10)$$

gdzie

$$\mathcal{S}_1 = \sum_{n_r=-\infty}^{\infty}\frac{\Gamma(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda})} = 0, \qquad (11.11a)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_2 &= -\sum_{n_r=-\infty}^{\infty}\frac{(N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}+1)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L)}{N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}(N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}+\tilde{\kappa}_\lambda)(|n_r|-1)!(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda})} \\ &= -\sum_{n_r=-\infty}^{\infty}\frac{(N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}+1)(N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}-\tilde{\kappa}_\lambda)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L)}{N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}|n_r|!(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1)} \\ &= \sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{2(\tilde{\kappa_\lambda}-1)\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1)}, \qquad (11.11b)\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\mathcal{S}_3 &= -\sum_{n_r=-\infty}^{\infty}\frac{(N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}+\tilde{\kappa}_\lambda)\gamma_1\Gamma(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p-1)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L-1)}{N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda})}\\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p-1)\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L-1)}{(n_r-1)!\Gamma(n_r+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda})}\\
&= -\sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L)}{n_r!\Gamma(n_r+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1)},
\end{aligned}
\tag{11.11c}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathcal{S}_4 &= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty}\frac{(N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}+1)\gamma_1\Gamma(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p-1)\Gamma(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L)}{N_{n_r\tilde{\kappa}_\lambda}(|n_r|-1)!(|n_r|+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda})}\\
&= \sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p-1)\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L)}{(n_r-1)!(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda})}\\
&= \sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L+1)}{n_r!(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1)}\\
&= \sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{2\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L)}{n_r!\Gamma(n_r+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1)}\\
&\quad -\sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{2(L+1)\gamma_1\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1)}.
\end{aligned}
\tag{11.11d}
$$

Wykorzystując równania (11.11a)–(11.11d) w wyrażeniu (11.10), otrzymamy

$$
\begin{aligned}
R^{(p,L)}_{\tilde{\kappa}_\lambda}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} &= \frac{\alpha a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+1}}\frac{\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+1}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L)}\\
&\quad\times\Bigg\{(\tilde{\kappa}_\lambda-1)\sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1)\Gamma(n_r+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1)}\\
&\qquad -(L+1)\gamma_1\sum_{n_r=0}^{\infty}\frac{\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p)\Gamma(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L)}{n_r!(n_r+\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(n_r+2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1)}\Bigg\}\\
&\qquad (\tilde{\kappa}_\lambda\neq-1).
\end{aligned}
\tag{11.12}
$$

W powyższej formule, opierając się na wzorach (5.23)–(5.25), identyfikujemy uogólnione funkcje hipergeometryczne ${}_3F_2(1)$. Tym samym

$$
\begin{aligned}
R^{(p,L)}_{\tilde{\kappa}_\lambda}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} &= \frac{\alpha a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+1}}\frac{\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{2^{p+L+1}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1)}\\
&\quad\times\Bigg[\frac{\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1}{\tilde{\kappa}_\lambda+1}{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1\\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1,\ 2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1\end{matrix};1\right)\\
&\qquad-\frac{(L+1)\gamma_1}{\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1}{}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1\\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1\end{matrix};1\right)\Bigg]\\
&\qquad(\tilde{\kappa}_\lambda\neq-1).
\end{aligned}
\tag{11.13}
$$

Zastosowanie relacji (5.29) pozwala wyeliminować jedną z dwóch uogólnionych funkcji hipergeometrycznych i w konsekwencji dochodzimy do

$$
\begin{aligned}
R^{(p,L)}_{\tilde{\kappa}_\lambda}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} &= \frac{\alpha a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+1}} \frac{\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)}{2^{p+L+1}(\tilde{\kappa}_\lambda+1)\Gamma(2\gamma_1+1)} \\
&\times\left\{1-\frac{(L+1)[\gamma_1(\tilde{\kappa}_\lambda+1)+p+1]\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)\Gamma(2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1)}\right. \\
&\left.\times {}_3F_2\left(\begin{array}{c}\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1 \\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1\end{array};1\right)\right\} \qquad (\tilde{\kappa}_\lambda \neq -1).
\end{aligned}
\tag{11.14}
$$

Zajmijmy się teraz przypadkiem $\tilde{\kappa}_\lambda = -1$ [wówczas $\lambda = 0$ i $L = 1$, por. równanie (11.7)]. Skorzystamy z równania (4.27) i z radialnej funkcji Greena–Diraca–Coulomba w postaci danej wyrażeniem (10.16), co pozwoli wyznaczyć nam

$$
\begin{aligned}
R^{(p,1)}_{-1}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} &= \sum_{\substack{n_r=-\infty \\ (n_r\neq 0)}}^{\infty} \frac{1}{\mu^{(0)}_{n_r,-1}-1}\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p \left[P^{(0)}(r)S^{(0)}_{n_r,-1}(r)+Q^{(0)}(r)T^{(0)}_{n_r-1}(r)\right] \\
&\quad\times\int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r' \left[\mu^{(0)}_{n_r,-1}Q^{(0)}(r')S^{(0)}_{n_r,-1}(r')+P^{(0)}(r')T^{(0)}_{n_r,-1}(r')\right] \\
&+\left(\gamma_1-\frac{1}{2}\right)\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p \left[P^{(0)}(r)S^{(0)}_{0,-1}(r)+Q^{(0)}(r)T^{(0)}_{0,-1}(r)\right] \\
&\quad\times\int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r' \left[Q^{(0)}(r')S^{(0)}_{0,-1}(r')+P^{(0)}(r')T^{(0)}_{0,-1}(r')\right] \\
&+\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p \left[P^{(0)}(r)I^{(0)}_{0,-1}(r)+Q^{(0)}(r)K^{(0)}_{0,-1}(r)\right] \\
&\quad\times\int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r' \left[Q^{(0)}(r')S^{(0)}_{0,-1}(r')+P^{(0)}(r')T^{(0)}_{0,-1}(r')\right] \\
&+\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^p \left[P^{(0)}(r)S^{(0)}_{0,-1}(r)+Q^{(0)}(r)T^{(0)}_{0,-1}(r)\right] \\
&\quad\times\int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r' \left[Q^{(0)}(r')J^{(0)}_{0,-1}(r')+P^{(0)}(r')K^{(0)}_{0,-1}(r')\right].
\end{aligned}
\tag{11.15}
$$

Aby w powyższym równaniu wykonać całkowania po zmiennych radialnych, użyjemy formuł z dodatku D i wzorów (10.17)–(10.19), uzyskując

$$
\begin{aligned}
R^{(p,1)}_{-1}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} &= -\frac{\alpha a_0^{p+2}}{Z^{p+2}}\frac{[4\gamma_1^2+(p+2)\gamma_1+2p]\Gamma(2\gamma_1+p+1)}{2^{p+2}\Gamma(2\gamma_1+1)} \\
&\quad-\frac{\alpha a_0^{p+2}}{Z^{p+2}}\frac{(4\gamma_1^2-1)\Gamma(2\gamma_1+p+1)}{2^{p+2}\Gamma(2\gamma_1+1)} \\
&\quad+\frac{\alpha a_0^{p+2}}{Z^{p+2}}\frac{(p+2)\gamma_1(2\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+p+1)}{2^{p+2}\Gamma(2\gamma_1+1)} \\
&\quad+\frac{\alpha a_0^{p+2}}{Z^{p+2}}\frac{(4\gamma_1^2-1)\Gamma(2\gamma_1+p+1)}{2^{p+2}\Gamma(2\gamma_1+1)}.
\end{aligned}
\tag{11.16}
$$

W konsekwencji otrzymamy

$$
R^{(p,1)}_{-1}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} = \frac{\alpha a_0^{p+2}}{Z^{p+2}}\frac{p(\gamma_1^2-1)\Gamma(2\gamma_1+p+1)}{2^{p+1}\Gamma(2\gamma_1+1)}. \tag{11.17}
$$

Analizując rezultaty otrzymane w tym rozdziale, zauważamy, że dipolowe pole magnetyczne ($L = 1$) indukuje co najwyżej uogólniony monopolowy[20] i kwadrupolowy moment elektryczny,

[20] Łatwo dostrzec, że indukowany moment monopolowy jest niezerowy tylko dla przypadku pól bliskich.

dane odpowiednio wyrażeniami:

$$\mathbf{Q}_0^{p(1)} = (4\pi\epsilon_0)c\,\frac{\alpha a_0^{p+2}}{Z^{p+2}}\frac{p(\gamma_1^2-1)\Gamma(2\gamma_1+p+1)}{2^p\sqrt{3}\Gamma(2\gamma_1+1)}\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{D}_1^{(1)}\right\}_0 \qquad (p=0,-1) \tag{11.18}$$

oraz

$$\begin{aligned}\mathbf{Q}_2^{p(1)} &= (4\pi\epsilon_0)c\frac{\alpha a_0^{p+2}}{Z^{p+2}}\frac{\Gamma(2\gamma_1+p+3)}{2^{p+2}15\sqrt{6}\Gamma(2\gamma_1+1)}\\ &\quad\times\left\{1-\frac{2(3\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+2)}{(\gamma_2-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+p+3)\Gamma(2\gamma_2+1)}\right.\\ &\quad\left.\times{}_3F_2\left(\begin{array}{c}\gamma_2-\gamma_1-p,\ \gamma_2-\gamma_1-1,\ \gamma_2-\gamma_1+1\\ \gamma_2-\gamma_1+2,\ 2\gamma_2+1\end{array};1\right)\right\}\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{D}_1^{(1)}\right\}_2 \qquad (p=2,-3).\end{aligned} \tag{11.19}$$

Przypadek magnetycznego pola dipolowego musieliśmy ponownie wyodrębnić, ponieważ wówczas pojawiają się dodatkowe warunki na współczynniki a_m wynikające bezpośrednio z równań (9.12a) i (9.12b). Powodują one, że składowe wektora $\boldsymbol{\nu}$ dane równaniami (3.31) przyjmą postać

$$\nu_0=\mathrm{sgn}(m), \quad \nu_{-1}=\nu_1=0, \qquad \left(m=\pm\tfrac{1}{2}\right). \tag{11.20}$$

Tym samym

$$\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{D}_1^{(1)}\right\}_{\lambda\mu} = \langle 101\mu|\lambda\mu\rangle\,\mathrm{sgn}(m)\mathcal{D}_{1\mu}^{(1)} \qquad \left(m=\pm\tfrac{1}{2}\right) \tag{11.21}$$

i dla $\lambda=0$ mamy

$$\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{D}_1^{(1)}\right\}_{00} = -\frac{1}{\sqrt{3}}\,\mathrm{sgn}(m)\mathcal{D}_{10}^{(1)} \qquad \left(m=\pm\tfrac{1}{2}\right), \tag{11.22}$$

a dla $\lambda=2$

$$\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{D}_1^{(1)}\right\}_{2\mu} = \sqrt{\frac{4-\mu^2}{6}}\,\mathrm{sgn}(m)\mathcal{D}_{1\mu}^{(1)} \qquad \left(m=\pm\tfrac{1}{2}\right). \tag{11.23}$$

Przekształcamy teraz równania (11.18) i (11.19) z użyciem relacji (11.22) i (11.23) do postaci

$$\mathcal{Q}_{00}^{p(1)} = -\,\mathrm{sgn}(m)(4\pi\epsilon_0)c\,\frac{\alpha a_0^{p+2}}{Z^{p+2}}\frac{p(\gamma_1^2-1)\Gamma(2\gamma_1+p+1)}{2^p3\Gamma(2\gamma_1+1)}\mathcal{D}_{10}^{(1)} \qquad \left(p=0,-1; \quad m=\pm\tfrac{1}{2}\right) \tag{11.24}$$

oraz

$$\begin{aligned}\mathcal{Q}_{2\mu}^{p(1)} &= \mathrm{sgn}(m)(4\pi\epsilon_0)c\frac{\alpha a_0^{p+2}}{Z^{p+2}}\frac{\sqrt{4-\mu^2}\,\Gamma(2\gamma_1+p+3)}{2^{p+3}45\Gamma(2\gamma_1+1)}\\ &\quad\times\left\{1-\frac{2(3\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+2)}{(\gamma_2-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+p+3)\Gamma(2\gamma_2+1)}\right.\\ &\quad\left.\times{}_3F_2\left(\begin{array}{c}\gamma_2-\gamma_1-p,\ \gamma_2-\gamma_1-L,\ \gamma_2-\gamma_1+1\\ \gamma_2-\gamma_1+2,\ 2\gamma_2+1\end{array};1\right)\right\}\mathcal{D}_{2\mu}^{(1)}\\ &\qquad (p=2,-3; \quad m=\pm\tfrac{1}{2}),\end{aligned} \tag{11.25}$$

przy czym stan z $m=1/2$ odpowiada sytuacji (9.12a), a stan z $m=-1/2$ opisuje wzór (9.12b).

Przejdźmy teraz do przypadku, gdy zaburzające pole magnetyczne jest rzędu $L\geqslant 2$. Wówczas poziom podstawowy atomu pozostaje zdegenerowany. Z wyrażeń (11.6) i (11.14) uzyskujemy

$$\begin{aligned}\mathbf{Q}_\lambda^{p(1)} &= (4\pi\epsilon_0)c\frac{\alpha a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+1}}\frac{\sqrt{2}\,L\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)}{2^{p+L}(\tilde{\kappa}_\lambda+1)(2\lambda+1)\sqrt{(2L+1)(\lambda+L+1)}\Gamma(2\gamma_1+1)}\\ &\quad\times\left\{1-\frac{(L+1)[\gamma_1(\tilde{\kappa}_\lambda+1)+p+1]\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)\Gamma(2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1)}\right.\\ &\quad\left.\times{}_3F_2\left(\begin{array}{c}\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1\\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1\end{array};1\right)\right\}\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{D}_L^{(1)}\right\}_\lambda\\ &\qquad (p=\lambda,-\lambda-1; \quad \lambda=L\mp 1).\end{aligned} \tag{11.26}$$

Dla obu rozważanych sytuacji możemy zdefiniować uogólnione multipolowe magnetyczno-elektryczne podatności krzyżowe $\chi^{p}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}\lambda}$ poprzez relację

$$\mathbf{Q}_{\lambda}^{p(1)} = (4\pi\epsilon_0)c\,\chi^{p}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}\lambda}\frac{\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{D}_L^{(1)}\right\}_{\lambda}}{\langle 10L0|\lambda 0\rangle} \qquad (p=\lambda,-\lambda-1;\quad \lambda=L\mp 1), \tag{11.27}$$

gdzie $\langle 10L0|\lambda 0\rangle$ dane jest równaniem (6.33). Tym samym

$$\chi^{p}_{\mathrm{M1}\to\mathrm{E0}} = -\frac{\alpha a_0^{p+2}}{Z^{p+2}}\frac{p(\gamma_1^2-1)\Gamma(2\gamma_1+p+1)}{2^p 3\Gamma(2\gamma_1+1)} \qquad (p=0,-1), \tag{11.28}$$

oraz

$$\begin{aligned}
\chi^{p}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}\lambda} = {}& \frac{\alpha a_0^{p+L+1}}{Z^{p+L+1}}\frac{L(\lambda-L)\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)}{2^{p+L}(\tilde{\kappa}_\lambda+1)(2\lambda+1)(2L+1)\Gamma(2\gamma_1+1)} \\
& \times\Bigg\{1-\frac{(L+1)[\gamma_1(\tilde{\kappa}_\lambda+1)+p+1]\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+p+1)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+p+L+2)\Gamma(2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1)} \\
& \times {}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-p,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1\\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1\end{matrix};1\right)\Bigg\} \\
& (p=\lambda,-\lambda-1;\quad \lambda=L\mp 1;\quad \lambda\neq 0).
\end{aligned} \tag{11.29}$$

Kolejne dwa podrozdziały posłużą nam do dokładniejszego omówienia tej wielkości dla obszarów pól dalekich i bliskich.

11.2 Magnetyczno-elektryczne podatności krzyżowe pól dalekich

Zaczniemy od rozważenia przypadku pól dalekich. Wówczas z równań (11.28) i (11.29) uzyskujemy

$$\chi^{0}_{\mathrm{M1}\to\mathrm{E0}} = 0 \tag{11.30}$$

oraz

$$\begin{aligned}
\chi^{\lambda}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}\lambda} = {}& \frac{\alpha a_0^{\lambda+L+1}}{Z^{\lambda+L+1}}\frac{L(\lambda-L)\Gamma(2\gamma_1+\lambda+L+2)}{2^{\lambda+L}(\tilde{\kappa}_\lambda+1)(2\lambda+1)(2L+1)\Gamma(2\gamma_1+1)} \\
& \times\Bigg\{1-\frac{(L+1)[\gamma_1(\tilde{\kappa}_\lambda+1)+\lambda+1]\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+\lambda+1)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+\lambda+L+2)\Gamma(2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1)} \\
& \times {}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-\lambda,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1\\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1\end{matrix};1\right)\Bigg\} \\
& (\lambda=L\mp 1,\quad \lambda\neq 0).
\end{aligned} \tag{11.31}$$

Powyższe równanie prowadzi do wyrażeń analitycznych na multipolowe magnetyczno-elektryczne podatności krzyżowe pól dalekich w postaci

$$\begin{aligned}
\chi^{L-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L-1)} = {}& \frac{\alpha a_0^{2L}}{Z^{2L}}\frac{L\Gamma(2\gamma_1+2L+1)}{2^{2L-1}(L-1)(4L^2-1)\Gamma(2\gamma_1+1)} \\
& \times\Bigg\{1+\frac{(L+1)[\gamma_1(L-1)-L]\Gamma(\gamma_L+\gamma_1+L)\Gamma(\gamma_L+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_L-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+2L+1)\Gamma(2\gamma_L+1)} \\
& \times {}_3F_2\left(\begin{matrix}\gamma_L-\gamma_1-L+1,\ \gamma_L-\gamma_1-L,\ \gamma_L-\gamma_1+1\\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ 2\gamma_L+1\end{matrix};1\right)\Bigg\} \qquad (L\geqslant 2)
\end{aligned} \tag{11.32}$$

oraz

$$\chi^{L+1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L+1)} = \frac{\alpha a_0^{2L+2}}{Z^{2L+2}}\frac{L\Gamma(2\gamma_1+2L+3)}{2^{2L+1}(L+2)(2L+1)(2L+3)\Gamma(2\gamma_1+1)}$$
$$\times\Bigg[1-\frac{(L+1)(L+2)(\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_{L+1}+\gamma_1+L+2)\Gamma(\gamma_{L+1}+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_{L+1}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+2L+3)\Gamma(2\gamma_{L+1}+1)}$$
$$\times{}_3F_2\left(\begin{array}{c}\gamma_{L+1}-\gamma_1-L-1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+1\\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{L+1}+1\end{array};1\right)\Bigg]. \tag{11.33}$$

W szczególnym przypadku magnetycznego pola dipolowego ($L=1$) uzyskujemy tylko następującą podatność krzyżową:

$$\chi^{2}_{\mathrm{M1}\to\mathrm{E2}} = \frac{\alpha a_0^{4}}{Z^{4}}\frac{\Gamma(2\gamma_1+5)}{360\Gamma(2\gamma_1+1)}\Bigg[1-\frac{6(\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+3)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+2)}{(\gamma_2-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+5)\Gamma(2\gamma_2+1)}$$
$$\times{}_3F_2\left(\begin{array}{c}\gamma_2-\gamma_1-2,\ \gamma_2-\gamma_1-1,\ \gamma_2-\gamma_1+1\\ \gamma_2-\gamma_1+2,\ 2\gamma_2+1\end{array};1\right)\Bigg] \tag{11.34}$$

Jeśli skorzystamy z relacji (5.29), to powyższe wyrażenie przyjmie formę

$$\chi^{2}_{\mathrm{M1}\to\mathrm{E2}} = \frac{\alpha a_0^{4}}{Z^{4}}\frac{\Gamma(2\gamma_1+5)}{720\Gamma(2\gamma_1)}\Bigg[-1+\frac{(\gamma_1+1)(\gamma_2+\gamma_1)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+3)\Gamma(\gamma_2+\gamma_1+2)}{\gamma_1\Gamma(2\gamma_1+5)\Gamma(2\gamma_2+1)}$$
$$\times{}_3F_2\left(\begin{array}{c}\gamma_2-\gamma_1-2,\ \gamma_2-\gamma_1-1,\ \gamma_2-\gamma_1\\ \gamma_2-\gamma_1+1,\ 2\gamma_2+1\end{array};1\right)\Bigg], \tag{11.35}$$

tożsamą z rezultatem[21] uzyskanym wcześniej przez Szmytkowskiego i Stefańską [107, równanie (4.20)]. Ponadto, jeśli porównamy równania (11.32) i (11.33) z podatnościami krzyżowymi (6.36) i (6.37), to zauważymy, że zachodzą poniższe związki:

$$\chi^{L}_{\mathrm{M}(L+1)\to\mathrm{E}L} = \alpha^{L+1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)}, \tag{11.36}$$

$$\chi^{L}_{\mathrm{M}(L-1)\to\mathrm{E}L} = \alpha^{L-1}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)}. \tag{11.37}$$

Tym samym, formuły kwazi-relatywistyczne i nierelatywistyczne, rysunki oraz wyniki numeryczne z rozdziału 6.2 opisują także wielkości wyznaczone w tym rozdziale i możemy pominąć dalszą ich analizę.

11.3 Magnetyczno-elektryczne podatności krzyżowe pól bliskich

Przechodząc teraz do przypadku pól bliskich ($p=-\lambda-1$), z równania (11.29) uzyskujemy

$$\chi^{-\lambda-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}\lambda} = \frac{\alpha a_0^{L-\lambda}}{Z^{L-\lambda}}\frac{L(\lambda-L)\Gamma(2\gamma_1-\lambda+L+1)}{2^{L-\lambda-1}(\tilde{\kappa}_\lambda+1)(2\lambda+1)(2L+1)\Gamma(2\gamma_1+1)}$$
$$\times\Bigg\{1-\frac{(L+1)[\gamma_1(\tilde{\kappa}_\lambda+1)-\lambda]\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1-\lambda)\Gamma(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1+L+1)}{(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1-\lambda+L+1)\Gamma(2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1)}$$
$$\times{}_3F_2\left(\begin{array}{c}\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+\lambda+1,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1\\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+2,\ 2\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+1\end{array};1\right)\Bigg\} \qquad (\lambda\neq 0), \tag{11.38}$$

[21] W pracy tej wyznaczono indukowany elektryczny moment kwadrupolowy i by porównać wyniki, należy skorzystać z wprowadzonej przez nas relacji (11.27), przy uwzględnieniu (9.12).

a jeśli dodatkowo wykorzystamy tożsamość (5.55), to wówczas powyższe możemy przepisać w postaci

$$
\begin{aligned}
\chi^{-\lambda-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}\lambda} &= \frac{\alpha a_0^{L-\lambda}}{Z^{L-\lambda}} \frac{L(\lambda-L)\Gamma(2\gamma_1-\lambda+L+1)}{2^{L-\lambda-1}(\tilde{\kappa}_\lambda+1)(2\lambda+1)(2L+1)\Gamma(2\gamma_1+1)} \\
&\quad \times \left\{1 - \frac{(L+1)[\gamma_1(\tilde{\kappa}_\lambda+1)-\lambda]}{(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+1)(\gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1-\lambda)} {}_3F_2\left(\begin{matrix} -\lambda+1,\ 1,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1-L \\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}-\gamma_1+2,\ \gamma_{\tilde{\kappa}_\lambda}+\gamma_1-\lambda+1 \end{matrix};1\right)\right\} \\
&\qquad (\lambda \neq 0).
\end{aligned}
\tag{11.39}
$$

Ostatecznie z równań (11.28) i (11.39) otrzymujemy końcowe wyrażenia na statyczne multipolowe magnetyczno-elektryczne podatności krzyżowe pól bliskich:

$$
\chi^{-1}_{\mathrm{M}1\to\mathrm{E}0} = \frac{\alpha a_0}{Z}\frac{\gamma_1^2-1}{3\gamma_1} \qquad \left(\text{zauważmy, że } \gamma_1^2-1=-\alpha^2Z^2\right),
\tag{11.40}
$$

$$
\begin{aligned}
\chi^{-L}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L-1)} &= \frac{\alpha a_0}{Z}\frac{L(2\gamma_1+1)}{(L-1)(4L^2-1)} \\
&\quad \times \Bigg[1 + \frac{(L^2-1)(\gamma_1+1)}{(\gamma_L-\gamma_1+1)(\gamma_L+\gamma_1-L+1)} \\
&\qquad \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} -L+2,\ 1,\ \gamma_L-\gamma_1-L \\ \gamma_L-\gamma_1+2,\ \gamma_L+\gamma_1-L+2 \end{matrix};1\right)\Bigg] \qquad (L \geqslant 2)
\end{aligned}
\tag{11.41}
$$

oraz

$$
\begin{aligned}
\chi^{-L-2}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L+1)} &= \frac{\alpha Z}{a_0}\frac{2L}{(L+2)(2L+1)(2L+3)\gamma_1} \\
&\quad \times \Bigg\{1 - \frac{(L+1)[\gamma_1(L+2)-L-1]}{(\gamma_{L+1}-\gamma_1+1)(\gamma_{L+1}+\gamma_1-L-1)} \\
&\qquad \times {}_3F_2\left(\begin{matrix} -L,\ 1,\ \gamma_{L+1}-\gamma_1-L \\ \gamma_{L+1}-\gamma_1+2,\ \gamma_{L+1}+\gamma_1-L \end{matrix};1\right)\Bigg\} \\
&\qquad \left(Z < \alpha^{-1}\frac{\sqrt{(2L+1)(2L+3)}}{2(L+1)}\right),
\end{aligned}
\tag{11.42}
$$

przy czym ograniczenie na Z wynika z warunku zbieżności całki radialnej w równaniu (11.8) i zostało dokładniej omówione dodatku E. W przypadku podatności krzyżowych pól bliskich, odpowiedniki relacji (11.36) i (11.37) są innego typu i są bardziej złożone. W tym przypadku, porównując formuły (11.40)–(11.42) z (6.56) oraz (6.57), uzyskujemy

$$
(L-1)\chi^{-L}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L-1)} = -(L+1)\alpha^{-L}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L-1)},
\tag{11.43}
$$

oraz

$$
\begin{aligned}
\chi^{-L-2}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L+1)} &= -\frac{L}{(L+2)[L\gamma_1-L-1]}\left\{\frac{L[\gamma_1(L+2)-L-1]}{L+2}\alpha^{-L-2}_{\mathrm{E}L\to\mathrm{M}(L+1)}\right. \\
&\quad \left. + \frac{\alpha Z}{a_0}\frac{4}{(2L+1)(2L+3)}\right\}.
\end{aligned}
\tag{11.44}
$$

Charakterystyczna dla pól bliskich postać uogólnionej funkcji hipergeometrycznej ${}_3F_2(1)$ pozwala nam podać wyrażenia w postaci elementarnej, tj. dla podatności $\chi^{-L}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L-1)}$ z $2 \leqslant L \leqslant 5$ uzyskamy

$$
\chi^{-2}_{\mathrm{M}2\to\mathrm{E}1} = \frac{\alpha a_0}{Z}\frac{2\gamma_1+1}{3},
\tag{11.45}
$$

$$\chi^{-3}_{\mathrm{M3}\to\mathrm{E2}} = \frac{\alpha a_0}{Z}\frac{3(2\gamma_1+1)(2\gamma_1+5)}{14(2\gamma_1+7)}, \tag{11.46}$$

$$\chi^{-4}_{\mathrm{M4}\to\mathrm{E3}} = \frac{\alpha a_0}{Z}\frac{2(2\gamma_1+1)(68\gamma_1^2+483\gamma_1+709)}{189(\gamma_1+7)(4\gamma_1+11)}, \tag{11.47}$$

$$\chi^{-5}_{\mathrm{M5}\to\mathrm{E4}} = \frac{\alpha a_0}{Z}\frac{5(2\gamma_1+1)(52\gamma_1^3+736\gamma_1^2+2909\gamma_1+3233)}{396(\gamma_1+5)(2\gamma_1+5)(2\gamma_1+23)}, \tag{11.48}$$

a dla podatności $\chi^{-L-2}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L+1)}$ z $1 \leqslant L \leqslant 4$ otrzymujemy

$$\chi^{-3}_{\mathrm{M1}\to\mathrm{E2}} = -\frac{\alpha Z}{a_0}\frac{2(\gamma_1-1)(8\gamma_1+3)}{45\gamma_1(\gamma_1+1)(4\gamma_1-1)} \qquad \left(Z < \alpha^{-1}\frac{\sqrt{15}}{4}\right), \tag{11.49}$$

$$\chi^{-4}_{\mathrm{M2}\to\mathrm{E3}} = -\frac{\alpha Z}{a_0}\frac{2(\gamma_1-1)(30\gamma_1^2+79\gamma_1+28)}{35\gamma_1(\gamma_1+1)(2\gamma_1+7)(6\gamma_1-1)} \qquad \left(Z < \alpha^{-1}\frac{\sqrt{35}}{6}\right), \tag{11.50}$$

$$\chi^{-5}_{\mathrm{M3}\to\mathrm{E4}} = -\frac{\alpha Z}{a_0}\frac{2(\gamma_1-1)(96\gamma_1^3+684\gamma_1^2+1153\gamma_1+385)}{35\gamma_1(\gamma_1+1)(\gamma_1+7)(4\gamma_1+11)(8\gamma_1-1)} \qquad \left(Z < \alpha^{-1}\frac{3\sqrt{7}}{8}\right), \tag{11.51}$$

$$\chi^{-6}_{\mathrm{M4}\to\mathrm{E5}} = -\frac{\alpha Z}{a_0}\frac{16(\gamma_1-1)(140\gamma_1^4+1976\gamma_1^3+8101\gamma_1^2+10870\gamma_1+3450)}{297\gamma_1(\gamma_1+1)(\gamma_1+5)(2\gamma_1+5)(2\gamma_1+23)(10\gamma_1-1)} \qquad \left(Z < \alpha^{-1}\frac{3\sqrt{11}}{10}\right). \tag{11.52}$$

W kolejnym kroku z relacji (11.43) i (11.44) oraz równań (6.72) i (6.77) wyznaczamy kwazi-relatywistyczne przybliżenia wyrażeń (11.41) oraz (11.42), natomiast aproksymacje równania (11.40) w oparciu o (5.39), uzyskując odpowiednio

$$\chi^{0}_{\mathrm{M1}\to\mathrm{E0}} = -\frac{\alpha a_0}{Z}\frac{(\alpha Z)^2}{3} \qquad \text{(formuła dokładna)}, \tag{11.53}$$

$$\chi^{-L}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L-1)} \simeq \frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{L-1}\left\{1-(\alpha Z)^2\frac{L-1}{L}\left[\psi(2L)-\psi(L)-\frac{L(4L^2-3L-5)}{4(L-1)(4L^2-1)}\right]\right\} \qquad (L\neq 1) \tag{11.54}$$

oraz

$$\chi^{-L-2}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L+1)} \simeq \frac{\alpha Z}{a_0}(\alpha Z)^2\frac{2L^2}{(L+1)(L+2)(2L+1)(2L+3)}\left[\psi(2L+2)-\psi(L+1)+\frac{L+1}{2}\right]. \tag{11.55}$$

Jawne wyrażenia dla wybranych wartości L wyznaczone z równań (11.54) i (11.55) są następujące:

$$\chi^{-2}_{\mathrm{M2}\to\mathrm{E1}} \simeq \frac{\alpha a_0}{Z}\left[1-\frac{1}{3}(\alpha Z)^2\right], \tag{11.56}$$

$$\chi^{-3}_{\mathrm{M3}\to\mathrm{E2}} \simeq \frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{2}\left[1-\frac{23}{63}(\alpha Z)^2\right], \tag{11.57}$$

$$\chi^{-4}_{\mathrm{M4}\to\mathrm{E3}} \simeq \frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{3}\left[1-\frac{1931}{5040}(\alpha Z)^2\right], \tag{11.58}$$

$$\chi^{-5}_{\mathrm{M5}\to\mathrm{E4}} \simeq \frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{4}\left[1-\frac{13669}{34650}(\alpha Z)^2\right] \tag{11.59}$$

oraz

$$\chi^{-3}_{\mathrm{M1}\to\mathrm{E2}} \simeq \frac{\alpha Z}{a_0}\frac{11}{270}(\alpha Z)^2, \tag{11.60}$$

$$\chi^{-4}_{\mathrm{M2}\to\mathrm{E3}} \simeq \frac{\alpha Z}{a_0}\frac{137}{3150}(\alpha Z)^2, \tag{11.61}$$

$$\chi^{-5}_{\mathrm{M3}\to\mathrm{E4}} \simeq \frac{\alpha Z}{a_0}\frac{1159}{29400}(\alpha Z)^2, \tag{11.62}$$

$$\chi^{-6}_{\mathrm{M4}\to\mathrm{E5}} \simeq \frac{\alpha Z}{a_0}\frac{16358}{467775}(\alpha Z)^2. \tag{11.63}$$

Analizując powyższe rezultaty, widzimy, że w granicy nierelatywistycznej uzyskamy

$$\chi^{0(\mathrm{nr})}_{\mathrm{M1}\to\mathrm{E0}} = 0, \tag{11.64}$$

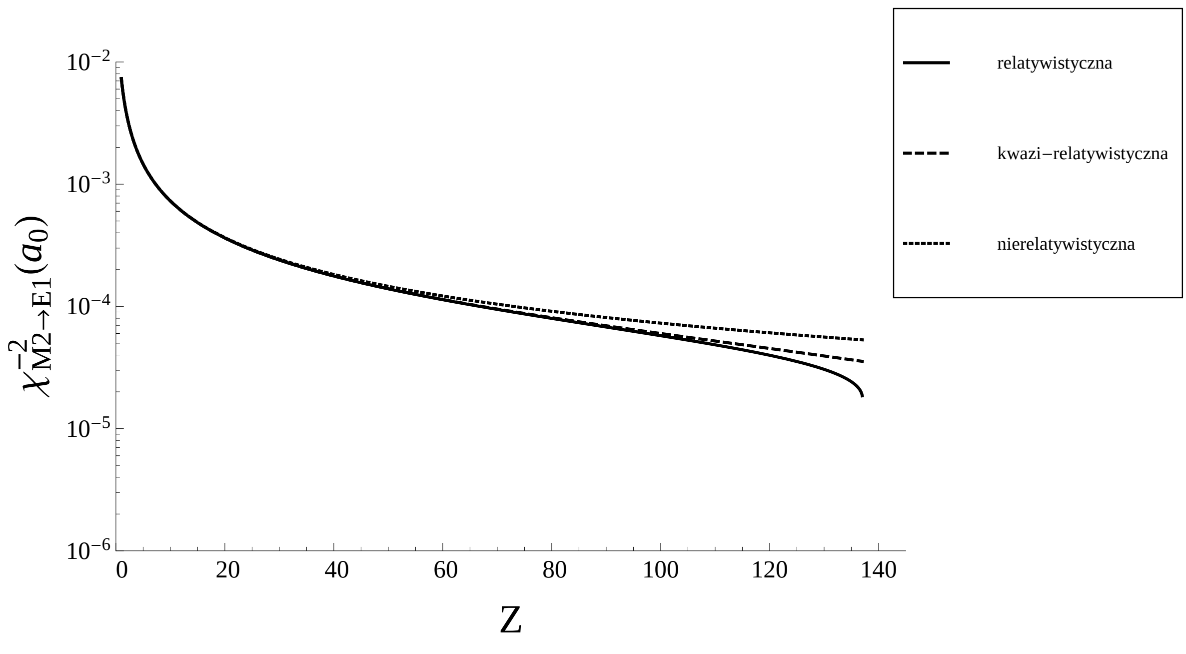
$$\chi^{-L(\mathrm{nr})}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L-1)} = \frac{\alpha a_0}{Z}\frac{1}{L-1} \qquad (L \neq 1) \tag{11.65}$$

oraz

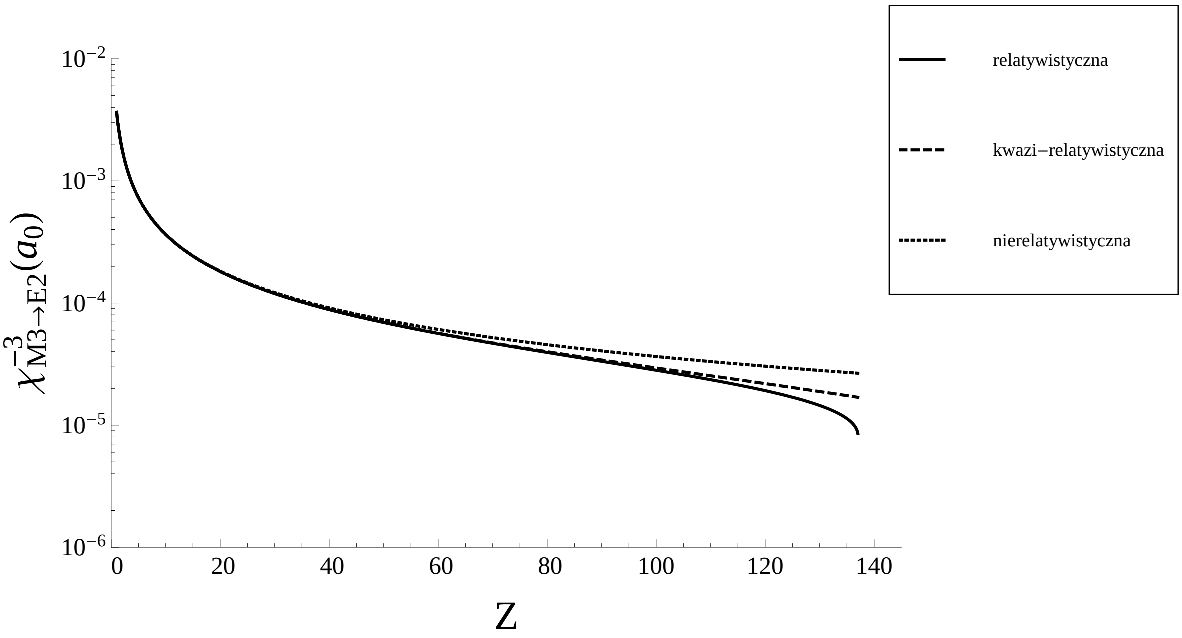
$$\chi^{-L-2(\mathrm{nr})}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L+1)} = 0. \tag{11.66}$$

Tym samym, w granicy nierelatywistycznej wielkość $\chi^{-L-2}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L+1)}$ znika $\Big($jak również odpowiadające jej momenty elektryczne $\mathcal{Q}^{-L-2(1)}_{L+1}\Big)$. Tożsama sytuacja zachodzi dla podatności $\chi^{0}_{\mathrm{M1}\to\mathrm{E0}}$.

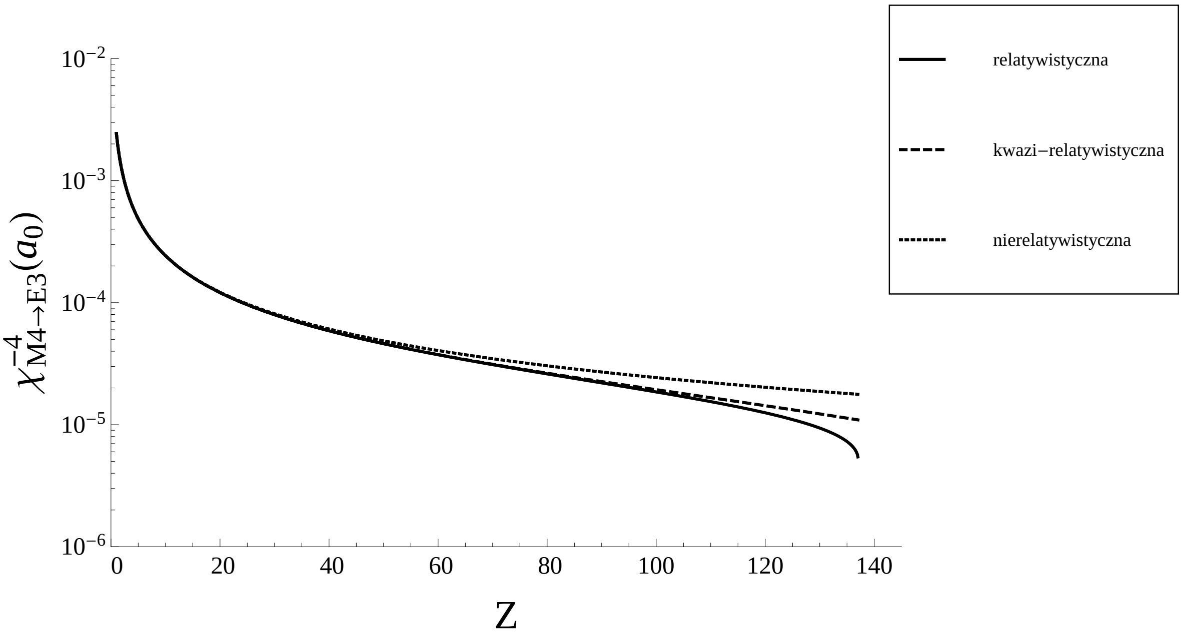
Rysunki 40–43 przedstawiają wartości magnetyczno-elektrycznych podatności pól bliskich $\chi^{-L}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L-1)}$ dla $2 \leqslant L \leqslant 5$ w funkcji liczby atomowej Z, natomiast na rysunkach 44–47 wykreślono wartości podatności $\chi^{-L-2}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L+1)}$ dla $1 \leqslant L \leqslant 4$. Na wspomnianych rysunkach porównano odpowiednie formuły relatywistyczne, kwazi-relatywistyczne i nierelatywistyczne, przy czym dla podatności $\chi^{-L-2}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}(L+1)}$nie rozważano wielkości nierelatywistycznych, które w tym przypadku są równe zero [por. równanie (11.66)].



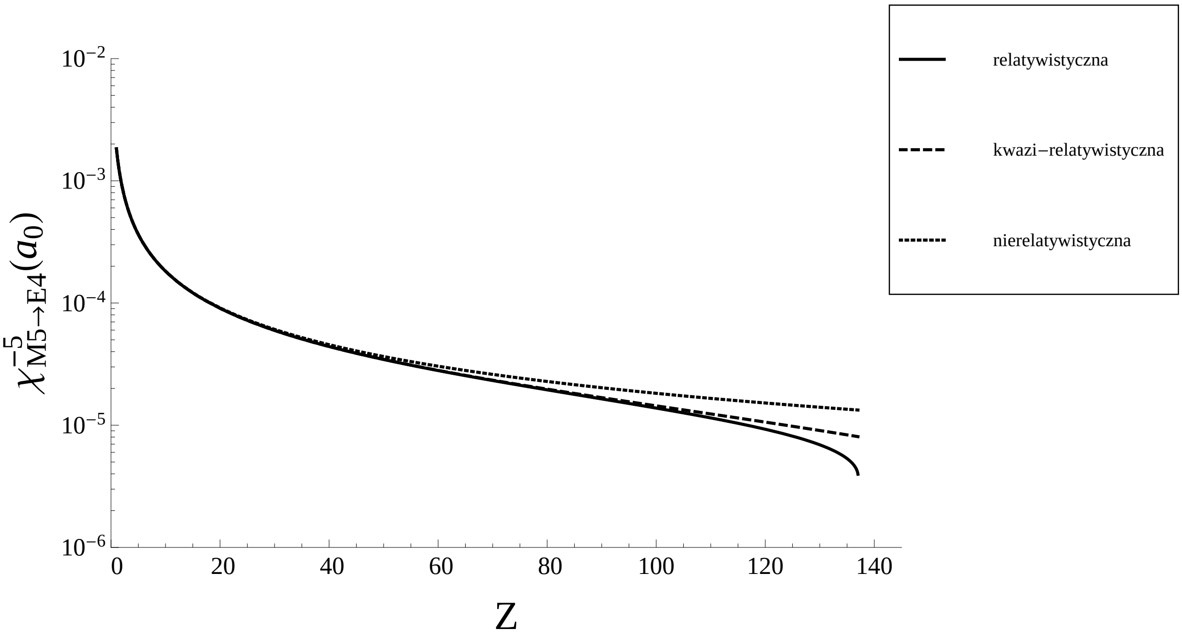
Rys. 40: Statyczna podatność krzyżowa $\chi^{-2}_{\mathrm{M2}\to\mathrm{E1}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (11.45), kwazi-relatywistycznej (11.56) i nierelatywistycznej (11.65) z $L = 2$.



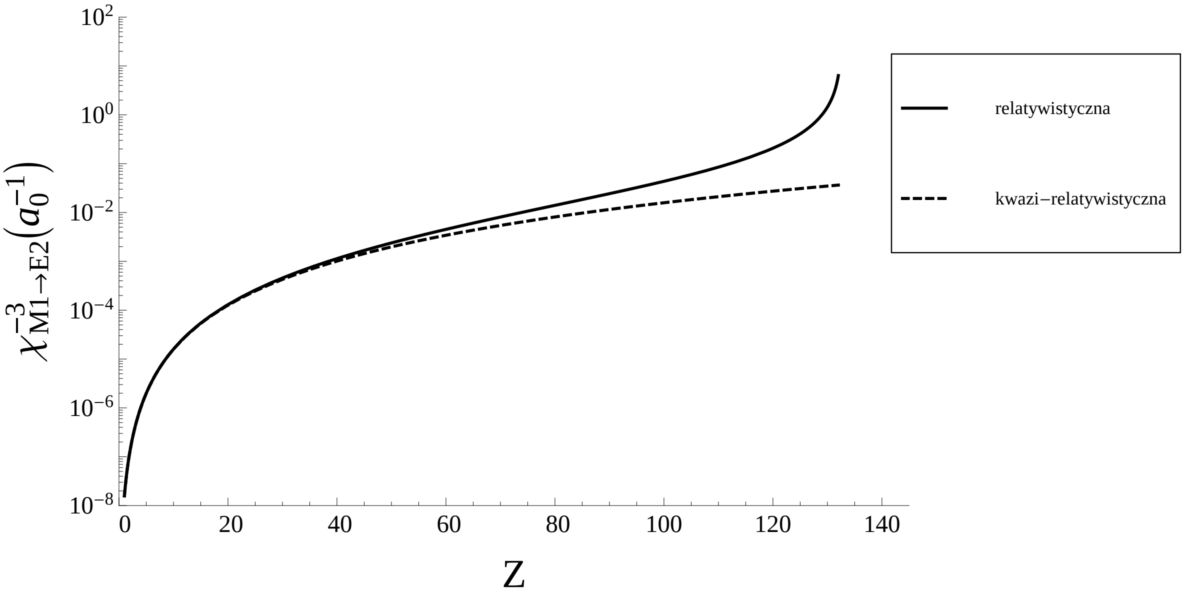
Rys. 41: Statyczna podatność krzyżowa $\chi^{-3}_{\mathrm{M3}\to\mathrm{E2}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (11.46), kwazi-relatywistycznej (11.57) i nierelatywistycznej (11.65) z $L = 3$.



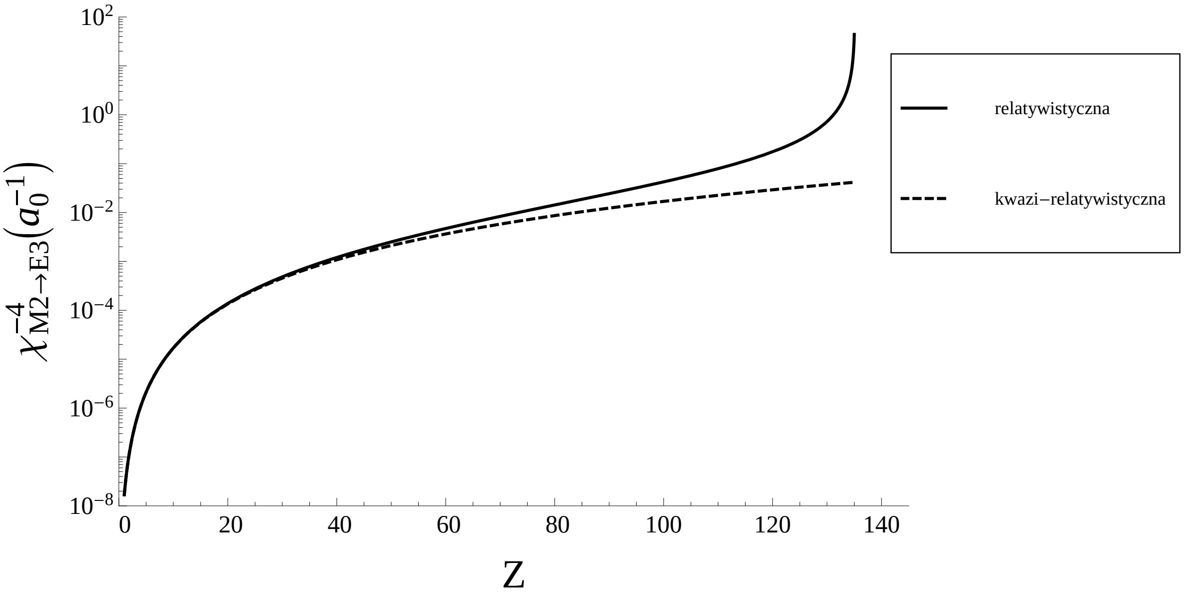
Rys. 42: Statyczna podatność krzyżowa $\chi^{-4}_{\mathrm{M4}\to\mathrm{E3}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (11.47), kwazi-relatywistycznej (11.58) i nierelatywistycznej (11.65) z $L = 4$.



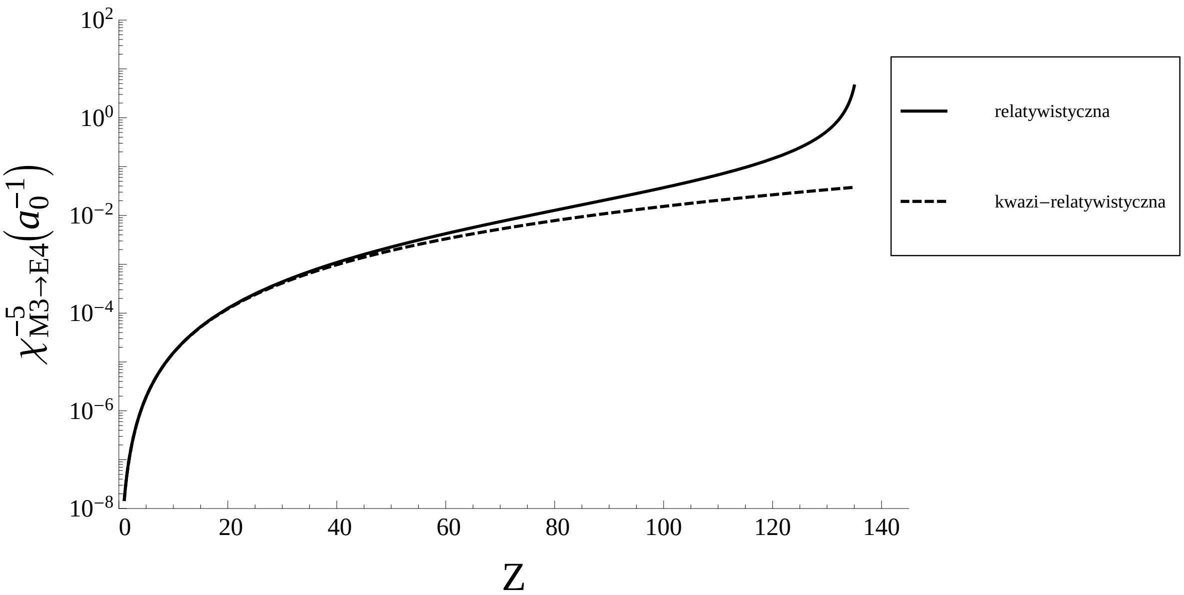
Rys. 43: Statyczna podatność krzyżowa $\chi^{-5}_{\mathrm{M5}\to\mathrm{E4}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (11.48), kwazi-relatywistycznej (11.59) i nierelatywistycznej (11.65) z $L = 5$.



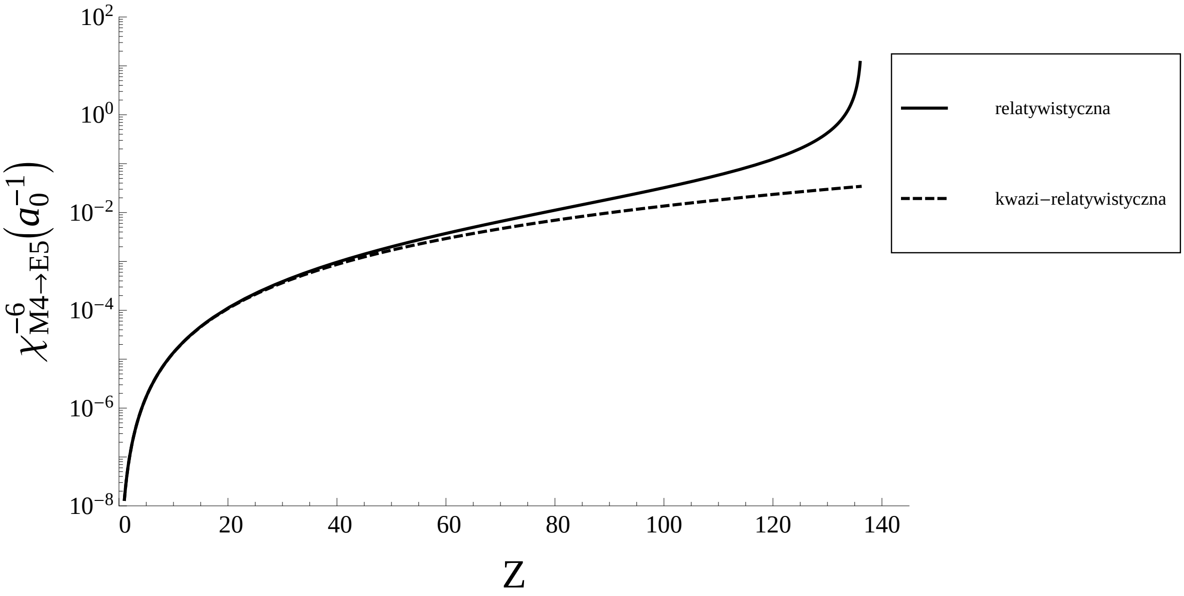
Rys. 44: Statyczna podatność krzyżowa $\chi^{-3}_{\mathrm{M1}\to\mathrm{E2}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (11.49) i kwazi-relatywistycznej (11.60).



Rys. 45: Statyczna podatność krzyżowa $\chi^{-4}_{\mathrm{M2}\to\mathrm{E3}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (11.50) i kwazi-relatywistycznej (11.61).



Rys. 46: Statyczna podatność krzyżowa $\chi^{-5}_{\mathrm{M3}\to\mathrm{E4}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (11.51) i kwazi-relatywistycznej (11.62).



Rys. 47: Statyczna podatność krzyżowa $\chi^{-6}_{\mathrm{M4}\to\mathrm{E5}}$ dla atomu jednoelektronowego w stanie podstawowym jako funkcja liczby atomowej Z. Porównanie formuły relatywistycznej (11.52) i kwazi-relatywistycznej (11.63).

12 Indukowane multipolowe magnetyczne momenty toroidalne

12.1 Uogólnione toroidalne momenty multipolowe

W tym rozdziale wyznaczymy ostatnią rodzinę momentów multipolowych, jakie mogą wyindukować się w atomie wodoropodobnym umieszczonym w zewnętrznym multipolowym polu magnetycznym (9.1). Są to uogólnione multipolowe momenty toroidalne. Przypomnijmy równania (7.3) i (7.4), tj.

$$\mathcal{T}_{\lambda\mu}^{p(1)} = \widetilde{\mathcal{T}}_{\lambda\mu}^{p(1)} + (-)^{\mu}\widetilde{\mathcal{T}}_{\lambda,-\mu}^{p(1)*} \qquad (p = \lambda, -\lambda-1) \tag{12.1}$$

gdzie

$$\widetilde{\mathcal{T}}_{\lambda\mu}^{p(1)} = -\frac{ec}{p+1}\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}}\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; r^{p+1} Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\alpha}\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r}) \qquad (p = \lambda, -\lambda-1). \tag{12.2}$$

Korzystając z formuły na pierwszą poprawkę do funkcji falowej (9.13), uzyskamy

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{T}}_{\lambda\mu}^{p(1)} &= -\frac{4\pi \mathrm{i} e^2 c^2}{p+1}\sqrt{\frac{L}{(L+1)(2\lambda+1)(2L+1)}}\sum_{M=-L}^{L}\mathcal{D}_{LM}^{(1)*} \\ &\quad\times\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\;\Psi^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})r^{p+1}\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\alpha}Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r)\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')r'^{L}\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{L}(\boldsymbol{n}_r')\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}') \\ &\qquad (p = \lambda, -\lambda-1).\end{aligned} \tag{12.3}$$

Następnie, uwzględniając jeszcze wyrażenia na funkcję falową (3.5) i (3.9) oraz funkcję Greena (4.16), dochodzimy do

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{T}}_{\lambda\mu}^{p(1)} &= -(4\pi\epsilon_0)\mathrm{i}c^2\frac{4\pi}{p+1}\sqrt{\frac{L}{(L+1)(2\lambda+1)(2L+1)}} \\ &\quad \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty}\sum_{M=-L}^{L}\sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2}\sum_{m=-1/2}^{1/2}\sum_{m'=-1/2}^{1/2} a_m^* a_{m'}\mathcal{D}_{LM}^{(1)*} \\ &\quad\times\Bigg[\langle\Omega_{1m}|Y_{\lambda\mu}\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\sigma}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{L}\Omega_{1m'}\rangle \\ &\qquad\times\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\;Q^{(0)}(r)r^{p+1}\bar{g}_{(++)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^{L}Q^{(0)}(r') \\ &\quad -\langle\Omega_{1m}|Y_{\lambda\mu}\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\sigma}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{L}\Omega_{-1m}\rangle \\ &\qquad\times\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\;Q^{(0)}(r)r^{p+1}\bar{g}_{(+-)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^{L}P^{(0)}(r') \\ &\quad -\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\sigma}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{L}\Omega_{1m'}\rangle \\ &\qquad\times\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\;P^{(0)}(r)r^{p+1}\bar{g}_{(-+)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^{L}Q^{(0)}(r') \\ &\quad +\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\sigma}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{L}\Omega_{-1m'}\rangle \\ &\qquad\times\int_0^\infty \mathrm{d}r\int_0^\infty \mathrm{d}r'\;P^{(0)}(r)r^{p+1}\bar{g}_{(--)\kappa}^{(0)}(r,r')r'^{L}P^{(0)}(r')\Bigg] \qquad (p = \lambda, -\lambda-1).\end{aligned} \tag{12.4}$$

Powyższe wyrażenie możemy uprościć z użyciem relacji (B.7), (C.2) oraz (C.3), uzyskując

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{T}}_{\lambda\mu}^{p(1)} &= -\mathrm{i}\frac{(4\pi\epsilon_0)c^2}{(p+1)(L+1)}\frac{4\pi}{\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}}\sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty}(\kappa-1)R_{\kappa}^{(p+1,L)}\begin{pmatrix} Q^{(0)}, -P^{(0)} \\ Q^{(0)}, \;\; P^{(0)}\end{pmatrix} \\ &\quad\times\sum_{M=-L}^{L}\sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2}\sum_{m=-1/2}^{1/2}\sum_{m'=-1/2}^{1/2} a_m^* a_{m'}\mathcal{D}_{LM}^{(1)*} \\ &\quad\times\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle \qquad (p = \lambda, -\lambda-1),\end{aligned} \tag{12.5}$$

co po wykonaniu całkowań po zmiennych kątowych w oparciu o formułę (C.15) daje nam

$$\begin{aligned}
\widetilde{\mathcal{T}}_{\lambda\mu}^{p(1)} &= \mathrm{i}\frac{(4\pi\epsilon_0)c^2}{(p+1)(L+1)}\frac{4\pi}{\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}} \\
&\quad\times\sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty}(\delta_{\lambda,L-1}\delta_{\kappa L}+\delta_{\lambda,L+1}\delta_{\kappa,L+1})(\kappa-1)R_{\kappa}^{(p+1,L)}\left(\begin{smallmatrix} Q^{(0)}, -P^{(0)} \\ Q^{(0)}, \;\; P^{(0)} \end{smallmatrix}\right) \\
&\quad\times\Big[\sqrt{\kappa^2-\mu^2}(|a_{1/2}|^2-|a_{-1/2}|^2)\mathcal{D}_{L\mu}^{(1)}-\operatorname{sgn}(\kappa)\sqrt{(\kappa+\mu)(\kappa+\mu-1)}a_{1/2}^{*}a_{-1/2}\mathcal{D}_{L,\mu-1}^{(1)} \\
&\qquad+\operatorname{sgn}(\kappa)\sqrt{(\kappa-\mu)(\kappa-\mu-1)}a_{1/2}a_{-1/2}^{*}\mathcal{D}_{L,\mu+1}^{(1)}\Big] \qquad (p=\lambda,-\lambda-1). \qquad (12.6)
\end{aligned}$$

Wstawiając powyższe wyrażenie do wzoru (12.1), otrzymujemy

$$\mathcal{T}_{\lambda\mu}^{p(1)}=0 \qquad (p=\lambda,-\lambda-1). \qquad (12.7)$$

Oznacza to, że multipolowe pole magnetyczne nie wyindukuje w jednoelektronowym atomie Diraca uogólnionych magnetycznych momentów toroidalnych, zarówno w obszarze pól dalekich, jak i pól bliskich.

13 Postaci asymptotyczne pól elektrycznych i magnetycznych indukujących się w atomie

Podobnie jak w rozdziale 8, podamy teraz związki pomiędzy multipolowymi podatnościami (wyznaczonymi w rozdziałach 10–12) a wyindukowanymi polami magnetycznymi i elektrycznymi. Rozważymy osobno obszar pól dalekich i pól bliskich.

13.1 Pola dalekie

Zaczniemy od analizy formuł (2.14), (2.22) oraz (10.26), co dla przypadku pól dalekich pozwoli wyznaczyć nam wyindukowane pole magnetyczne. Otrzymamy potencjał wektorowy

$$\boldsymbol{A}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \overset{r\to\infty}{\longrightarrow} \chi_L \,\mathrm{i}\sqrt{\frac{4\pi(L+1)}{L(2L+1)}}\, r^{-L-1} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{D}_{LM}^{(1)} \boldsymbol{Y}_{LM}^{L*}(\boldsymbol{n}_r) \tag{13.1}$$

oraz indukcję magnetyczną

$$\boldsymbol{B}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \overset{r\to\infty}{\longrightarrow} -\chi_L \sqrt{4\pi(L+1)}\, r^{-L-2} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{D}_{LM}^{(1)} \boldsymbol{Y}_{LM}^{L+1*}(\boldsymbol{n}_r), \tag{13.2}$$

przy czym multipolowa magnetyzowalność χ_L dana jest wzorami (10.32) i (10.33). Ponadto możemy jeszcze rozważyć indukujące się pole elektryczne. Z wyrażeń (2.4), (2.8) oraz (11.27) otrzymamy potencjał skalarny

$$\boldsymbol{\phi}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \overset{r\to\infty}{\longrightarrow} \sum_{\lambda=L\mp1} \mathrm{i}c\chi_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}\lambda}^{\lambda}(1-\delta_{\lambda0})\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}}\, r^{-\lambda-1} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{D}_L^{(1)}\right\}_{\lambda\mu}}{\langle 10L0|\lambda0\rangle} Y_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r) \tag{13.3}$$

oraz natężenie pola elektrycznego

$$\boldsymbol{E}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \overset{r\to\infty}{\longrightarrow} -\sum_{\lambda=L\mp1} c\chi_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}\lambda}^{\lambda}(1-\delta_{\lambda0})\sqrt{4\pi(\lambda+1)}\, r^{-\lambda-2} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathbf{D}_L^{(1)}\right\}_{\lambda\mu}}{\langle 10L0|\lambda0\rangle} \boldsymbol{Y}_{\lambda\mu}^{\lambda+1*}(\boldsymbol{n}_r), \tag{13.4}$$

gdzie podatności krzyżowe $\chi_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}\lambda}^{\lambda}$ dane są równaniami (11.32) i (11.33).

13.2 Pola bliskie

Przejdziemy teraz do obszaru w pobliżu jądra atomu (pola bliskie). Na podstawie wzorów (2.14), (2.22) oraz (10.26) wnioskujemy, że wyindukuje się pole magnetyczne o potencjale wektorowym

$$\boldsymbol{A}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \overset{r\to0}{\longrightarrow} -\chi_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L}^{-L-1}\,\mathrm{i}\sqrt{\frac{4\pi L}{(L+1)(2L+1)}}\, r^{L} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{D}_{LM}^{(1)} \boldsymbol{Y}_{LM}^{L*}(\boldsymbol{n}_r) = -\chi_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L}^{-L-1} \boldsymbol{\mathcal{A}}_L^{(1)}(\boldsymbol{r}), \tag{13.5}$$

czyli o indukcji

$$\boldsymbol{B}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \overset{r\to0}{\longrightarrow} -\chi_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L}^{-L-1}\sqrt{4\pi L}\, r^{L-1} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{D}_{LM}^{(1)} \boldsymbol{Y}_{LM}^{L-1*}(\boldsymbol{n}_r) = -\chi_{\mathrm{M}L\to\mathrm{M}L}^{-L-1} \boldsymbol{\mathcal{B}}_L^{(1)}(\boldsymbol{r}), \tag{13.6}$$

gdzie indukcja magnetyczna pola zaburzającego

$$\boldsymbol{\mathcal{B}}_L^{(1)}(\boldsymbol{r}) = \sqrt{4\pi L}\, r^{L-1} \sum_{M=-L}^{L} \mathcal{D}_{LM}^{(1)} \boldsymbol{Y}_{LM}^{L-1*}(\boldsymbol{n}_r) \tag{13.7}$$

została wyznaczona z równania (9.1), przy użyciu relacji (2.20). Postaci asymptotyczne (13.5) i (13.6) są zgodne z pracami Feiocka i Johnsona [26] oraz Kolba i Johnsona [28]. Powyższe równania pokazują nam, że multipolowa stała ekranowania magnetycznego [dana wyrażeniami (10.48) i

(10.49)] jest czynnikiem proporcjonalności pomiędzy zewnętrznym polem magnetycznym a polem magnetycznym wyindukowanym w otoczeniu jądra atomu. Warto jeszcze podać formuły na wyindukowane w rozważanym obszarze pole elektryczne. Na podstawie wzorów (2.4), (2.8) oraz (11.27) uzyskujemy potencjał skalarny

$$\boldsymbol{\phi}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to 0} \sum_{\lambda=L\mp 1} c\chi^{-\lambda-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}\lambda}(1-\delta_{\lambda 0})\sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}}\, r^{\lambda} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathsf{\mathbf{D}}^{(1)}_{L}\right\}_{\lambda\mu}}{\langle 10L0|\lambda 0\rangle} Y^{*}_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r) \tag{13.8}$$

oraz natężenie

$$\boldsymbol{E}^{(1)}(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to 0} -\sum_{\lambda=L\mp 1} c\chi^{-\lambda-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}\lambda}(1-\delta_{\lambda 0})\sqrt{4\pi\lambda}\, r^{\lambda-1} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{\left\{\boldsymbol{\nu}\otimes\mathsf{\mathbf{D}}^{(1)}_{L}\right\}_{\lambda\mu}}{\langle 10L0|\lambda 0\rangle} \boldsymbol{Y}^{\lambda-1*}_{\lambda\mu}(\boldsymbol{n}_r), \tag{13.9}$$

gdzie $\chi^{-\lambda-1}_{\mathrm{M}L\to\mathrm{E}\lambda}$ są odpowiednimi podatnościami krzyżowymi pól bliskich, danymi równianami (11.41) oraz (11.42).

Część IV

Atom w multipolowym polu elektrycznym i magnetycznym

14 Poprawki do energii

14.1 Pierwszy rząd rachunku zaburzeń

W rozdziałach 4–8 rozpatrywaliśmy jednoelektronowy atom Diraca w stanie podstawowym umieszczony w słabym statycznym multipolowym polu elektrycznym, a w rozdziałach 9–13 w multipolowym polu magnetycznym. Na koniec rozważymy atom oddziałujący równocześnie z tymi dwoma rodzajami pól. Problem ten można opisać niezależnym od czasu równaniem Diraca

$$\left[-\mathrm{i}c\hbar\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\nabla}+\beta m_{\mathrm{e}}c^2-\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}+V_{L_1}^{(1)}(\boldsymbol{r})+V_{L_2}^{(1)}(\boldsymbol{r})-E\right]\Psi(\boldsymbol{r})=0 \tag{14.1a}$$

z warunkami brzegowymi

$$r\Psi(\boldsymbol{r})\stackrel{r\to0}{\longrightarrow}0,\qquad r\Psi(\boldsymbol{r})\stackrel{r\to\infty}{\longrightarrow}0, \tag{14.1b}$$

gdzie

$$V_{L_1}^{(1)}(\boldsymbol{r})=e\sqrt{\frac{4\pi}{2L_1+1}}\,r^{L_1}\sum_{M=-L_1}^{L_1}\mathcal{C}_{L_1M}^{(1)*}Y_{L_1M}(\boldsymbol{n}_r)\qquad(L_1\geqslant1) \tag{14.2}$$

oraz

$$V_{L_2}^{(1)}(\boldsymbol{r})=-\mathrm{i}ec\sqrt{\frac{4\pi L_2}{(L_2+1)(2L_2+1)}}\,r^{L_2}\sum_{M=-L_2}^{L_2}\mathcal{D}_{L_2M}^{(1)*}\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{Y}_{L_2M}^{L_2}(\boldsymbol{n_r})\qquad(L_2\geqslant1) \tag{14.3}$$

uznajemy za małe zaburzenia (tego samego rzędu) hamiltonianu izolowanego atomu. Stosując niezależny od czasu rachunek zaburzeń do zagadnienia (14.1) i wykorzystując przybliżenia (4.5) oraz (4.6), dochodzimy do równania

$$\left[-\mathrm{i}c\hbar\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\nabla}+\beta m_{\mathrm{e}}c^2-\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}-E^{(0)}\right]\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r})=-\left[V_{L_1}^{(1)}(\boldsymbol{r})+V_{L_2}^{(1)}(\boldsymbol{r})-E^{(1)}\right]\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}), \tag{14.4a}$$

z warunkami brzegowymi

$$r\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r})\stackrel{r\to0}{\longrightarrow}0,\qquad r\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r})\stackrel{r\to\infty}{\longrightarrow}0. \tag{14.4b}$$

Rzutujemy wyrażenie (14.4a) na stan bazowy $\Psi_m^{(0)}(\boldsymbol{r})$, uzyskując jednorodny układ równań

$$\sum_{m'=-1/2}^{1/2}\left[V_{L_1,mm'}^{(1)}+V_{L_2,mm'}^{(1)}-E^{(1)}\delta_{mm'}\right]a_{m'}=0\qquad\left(m=\pm\tfrac{1}{2}\right), \tag{14.5}$$

przy czym

$$V_{L_1,mm'}^{(1)}=\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\;\Psi_m^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})V_{L_1}^{(1)}(\boldsymbol{r})\Psi_{m'}^{(0)}(\boldsymbol{r}), \tag{14.6}$$

$$V_{L_2,mm'}^{(1)}=\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\;\Psi_m^{(0)\dagger}(\boldsymbol{r})V_{L_2}^{(1)}(\boldsymbol{r})\Psi_{m'}^{(0)}(\boldsymbol{r}), \tag{14.7}$$

natomiast $E^{(1)}$ jest pierwszą poprawką do energii, którą po skorzystaniu z wyników w rozdziałach 4.1 i 9.1 możemy przepisać w postaci

$$E^{(1)}=\delta_{L_2,1}\,\mathrm{sgn}(m)\mathcal{D}_{10}^{(1)}\mu_B\frac{2\gamma_1+1}{3}\qquad\left(m=\pm\tfrac{1}{2}\right). \tag{14.8}$$

Pierwsza poprawka do energii jest więc tylko złożeniem rezultatów (4.14) i (9.11). Możemy jeszcze użyć metody funkcji Greena i zapisać poprawkę do funkcji falowej w postaci

$$\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r})=-\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\,\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V_{L_1}^{(1)}(\boldsymbol{r}')\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}')-\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\,\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V_{L_2}^{(1)}(\boldsymbol{r}')\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}'), \tag{14.9}$$

gdzie uogólniona funkcja Greena–Diraca–Coulomba dana jest wyrażeniem (4.16), przy czym pamiętamy tu o warunkach (9.12) dla magnetycznego pola dipolowego. Jak widzimy, prawa strona (14.9) jest sumą prawych stron równań (4.15) i (9.13).

14.2 Drugi rząd rachunku zaburzeń[22]

Idąc dalej w rachunku zaburzeń, wyznaczymy teraz drugą poprawkę do energii. Możemy tu przeprowadzić ogólne przekształcenia bez rozważania z osobna przypadku dipolowego pola magnetycznego, które znosiło degenerację. W tym jedynym przypadku zachodzą dodatkowo warunki na współczynniki $a_{1/2}$ i $a_{-1/2}$ dane równaniem (9.12), których w trakcie kolejnych przekształceń nie będziemy jawnie uwzględniać. Możemy uwzględnić je wprost dopiero w końcowych formułach.

W drugim rzędzie rachunku zaburzeń należy zastosować przybliżenia (4.17) oraz (4.18) do zagadnienia (14.1), co pozwoli uzyskać nam wyrażenie

$$\left[-\mathrm{i}c\hbar\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\nabla}+\beta m_{\mathrm{e}}c^2-\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}-E^{(0)}\right]\Psi^{(2)}(\boldsymbol{r})=-\left[V^{(1)}_{L_1}(\boldsymbol{r})+V^{(1)}_{L_2}(\boldsymbol{r})-E^{(1)}\right]\Psi^{(1)}(\boldsymbol{r})+E^{(2)}\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}) \tag{14.10a}$$

z warunkami brzegowymi

$$r\Psi^{(2)}(\boldsymbol{r})\overset{r\to 0}{\longrightarrow}0,\qquad r\Psi^{(2)}(\boldsymbol{r})\overset{r\to\infty}{\longrightarrow}0. \tag{14.10b}$$

Rzutując powyższe równanie na stan $\Psi^{(0)}_m(\boldsymbol{r})$ i korzystając z funkcji falowej (3.5) oraz relacji ortogonalności (3.6), (4.8) i (4.20), uzyskamy układ równań[23]

$$\sum_{m'=-1/2}^{1/2}\left[V^{(1,1)}_{L_1L_1,mm'}+V^{(1,1)}_{L_2L_2,mm'}+V^{(1,1)}_{L_1L_2,mm'}+V^{(1,1)}_{L_2L_1,mm'}-E^{(2)}\delta_{mm'}\right]a_{m'}=0\qquad\left(m=\pm\tfrac{1}{2}\right), \tag{14.11}$$

gdzie $E^{(2)}$ jest drugą poprawką do energii, natomiast elementy macierzowe

$$V^{(1,1)}_{L1L1,mm'}=-\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\;\Psi^{(0)\dagger}_m(\boldsymbol{r})V^{(1)}_{L_1}(\boldsymbol{r})\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V^{(1)}_{L_1}(\boldsymbol{r}')\Psi^{(0)}_{m'}(\boldsymbol{r}') \tag{14.12}$$

oraz

$$V^{(1,1)}_{L2L2,mm'}=-\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\;\Psi^{(0)\dagger}_m(\boldsymbol{r})V^{(1)}_{L_2}(\boldsymbol{r})\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V^{(1)}_{L_2}(\boldsymbol{r}')\Psi^{(0)}_{m'}(\boldsymbol{r}') \tag{14.13}$$

zostały wyznaczone w rozdziałach 4.2 i 9.2, gdzie uzyskaliśmy

$$V^{(1,1)}_{L_1L_1,mm'}\;=\;-\frac{1}{2}(4\pi\epsilon_0)\alpha_{L_1}\mathbf{C}^{(1)}_{L_1}\cdot\mathbf{C}^{(1)}_{L_1}\delta_{mm'}, \tag{14.14}$$

$$V^{(1,1)}_{L_2L_2,mm'}\;=\;-\frac{1}{2}\frac{4\pi}{\mu_0}\chi_{L_2}\mathbf{D}^{(1)}_{L_2}\cdot\mathbf{D}^{(1)}_{L_2}\delta_{mm'}. \tag{14.15}$$

Pozostaje nam wyprowadzić formuły dla

$$V^{(1,1)}_{L1L2,mm'}=-\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\;\Psi^{(0)\dagger}_m(\boldsymbol{r})V^{(1)}_{L_1}(\boldsymbol{r})\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V^{(1)}_{L_2}(\boldsymbol{r}')\Psi^{(0)}_{m'}(\boldsymbol{r}') \tag{14.16}$$

oraz

$$V^{(1,1)}_{L2L1,mm'}=-\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\;\Psi^{(0)\dagger}_m(\boldsymbol{r})V^{(1)}_{L_2}(\boldsymbol{r})\bar{G}^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V^{(1)}_{L_1}(\boldsymbol{r}')\Psi^{(0)}_{m'}(\boldsymbol{r}'). \tag{14.17}$$

Wyznaczmy najpierw wyrażenie $V^{(1,1)}_{L1L2,mm'}$. Pamiętając o funkcji falowej (3.9), funkcji Greena (4.16)

[22] Idea przedstawiona w tym podrozdziale pochodzi od R. Szmytkowskiego.

[23] W przypadku magnetycznego pola dipolowego ($L_2=1$) wyrażenie (14.11) ulega uproszczeniu na skutek dodatkowych warunków na współczynniki a_m danych równaniem (9.12). W konsekwencji znika suma po m' (zostają tylko te elementy, dla których $m'=m$).

oraz zaburzeniach (14.2) i (14.3), dochodzimy do

$$
\begin{aligned}
V^{(1,1)}_{L_1L_2,mm'} &= -(4\pi\epsilon_0)c\frac{4\pi\sqrt{L_2}}{\sqrt{(L_2+1)(2L_1+1)(2L_2+1)}} \\
&\quad \times \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} \sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2} \sum_{M=-L_1}^{L_1} \sum_{M'=-L_1}^{L_1} \mathcal{C}^{(1)*}_{L_1M}\mathcal{D}^{(1)*}_{L_2M'} \\
&\quad \times \Bigg[\langle \Omega_{-1m}|Y_{L_1M}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle \langle \Omega_{\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}^{L_2}_{L_2M'}\Omega_{1m'}\rangle \\
&\qquad \times \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, P^{(0)}(r) r^{L_1} \bar{g}^{(0)}_{(++)\kappa}(r,r') r'^{L_2} Q^{(0)}(r') \\
&\quad + \langle \Omega_{-1m}|Y_{L_1M}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle \langle \Omega_{-\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}^{L_2}_{L_2M'}\Omega_{-1m}\rangle \\
&\qquad \times \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, P^{(0)}(r) r^{L_1} \bar{g}^{(0)}_{(+-)\kappa}(r,r') r'^{L_2} P^{(0)}(r') \\
&\quad + \langle \Omega_{1m}|Y_{L_1M}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle \langle \Omega_{\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}^{L_2}_{L_2M'}\Omega_{1m'}\rangle \\
&\qquad \times \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, Q^{(0)}(r) r^{L_1} \bar{g}^{(0)}_{(-+)\kappa}(r,r') r'^{L_2} Q^{(0)}(r') \\
&\quad + \langle \Omega_{1m}|Y_{L_1M}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle \langle \Omega_{-\kappa m_\kappa}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}^{L_2}_{L_2M'}\Omega_{-1m'}\rangle \\
&\qquad \times \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, Q^{(0)}(r) r^{L_1} \bar{g}^{(0)}_{(--)\kappa}(r,r') r'^{L_2} P^{(0)}(r') \Bigg]. \qquad (14.18)
\end{aligned}
$$

Przy pomocy tożsamości (C.3) i (C.2) otrzymamy

$$
\begin{aligned}
V^{(1,1)}_{L_1L_2,mm'} &= (4\pi\epsilon_0)c\frac{4\pi}{(L_2+1)\sqrt{(2L_1+1)(2L_2+1)}} \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} (\kappa-1) R^{(L_1,L_2)}_{\kappa}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} \\
&\quad \times \sum_{M=-L_1}^{L_1} \sum_{M'=-L_2}^{L_2} \mathcal{C}^{(1)*}_{L_1M}\mathcal{D}^{(1)*}_{L_2M'} \sum_{m_\kappa=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2} \langle \Omega_{-1m}|Y_{L_1M}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle \langle \Omega_{-\kappa m_\kappa}|Y_{L_2M'}\Omega_{-1m'}\rangle. \qquad (14.19)
\end{aligned}
$$

Całkowania po zmiennych kątowych w równaniu (14.19) wykonujemy w oparciu o formułę (C.15), uzyskując

$$
\begin{aligned}
V^{(1,1)}_{L_1L_2,mm'} &= (4\pi\epsilon_0)c\frac{1}{(L_2+1)(2L_1+1)(2L_2+1)} \sum_{\substack{\kappa=-\infty \\ (\kappa\neq 0)}}^{\infty} (\kappa-1) R^{(L_1,L_2)}_{\kappa}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}} \\
&\quad \times \sum_{M=-L_1}^{L_1} (\delta_{L_1,L_2-1}\delta_{\kappa,-L_2} + \delta_{L_1,L_2+1}\delta_{\kappa,L_2+1}) \\
&\quad \times (-)^M \Bigg[-\sqrt{\kappa^2-M^2}\,\delta_{m,1/2}\delta_{m',1/2}\mathcal{C}^{(1)*}_{L_1M}\mathcal{D}^{(1)*}_{L_2,-M} \\
&\qquad + \sqrt{\kappa^2-M^2}\,\delta_{m,-1/2}\delta_{m',-1/2}\mathcal{C}^{(1)*}_{L_1M}\mathcal{D}^{(1)*}_{L_2,-M} \\
&\qquad - \mathrm{sgn}(\kappa)\sqrt{(\kappa+M)(\kappa+M-1)}\,\delta_{m,1/2}\delta_{m',-1/2}\mathcal{C}^{(1)*}_{L_1M}\mathcal{D}^{(1)*}_{L_2,-M+1} \\
&\qquad + \mathrm{sgn}(\kappa)\sqrt{(\kappa-M)(\kappa-M-1)}\,\delta_{m,-1/2}\delta_{m',1/2}\mathcal{C}^{(1)*}_{L_1M}\mathcal{D}^{(1)*}_{L_2,-M-1} \Bigg]. \qquad (14.20)
\end{aligned}
$$

Następnie, korzystając z własności (4.2) i (9.2), dostajemy

$$\begin{aligned}
V^{(1,1)}_{L_1L_2,mm'} &= -(4\pi\epsilon_0)c\frac{1}{(L_2+1)(2L_1+1)(2L_2+1)}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}(\kappa-1)|\kappa|R^{(L_1,L_2)}_{\kappa}\left(\begin{smallmatrix}P^{(0)},Q^{(0)}\\Q^{(0)},P^{(0)}\end{smallmatrix}\right)\\
&\quad\times\sum_{M=-L_1}^{L_1}(\delta_{L_1,L_2-1}\delta_{\kappa,-L_2}+\delta_{L_1,L_2+1}\delta_{\kappa,L_2+1})\\
&\quad\times(-)^M\left[\frac{\sqrt{\kappa^2-M^2}}{|\kappa|}\mathcal{C}^{(1)}_{L_1,-M}\mathcal{D}^{(1)}_{L_2M}(\delta_{m,1/2}\delta_{m',1/2}-\delta_{m,-\frac{1}{2}}\delta_{m',-\frac{1}{2}})\right.\\
&\quad-\mathrm{sgn}(\kappa)\frac{\sqrt{(\kappa+M)(\kappa+M-1)}}{|\kappa|}\delta_{m,1/2}\delta_{m',-1/2}\mathcal{C}^{(1)}_{L_1,-M}\mathcal{D}^{(1)}_{L_2,M-1}\\
&\quad\left.+\mathrm{sgn}(\kappa)\frac{\sqrt{(\kappa-M)(\kappa-M-1)}}{|\kappa|}\delta_{m,-1/2}\delta_{m',1/2}\mathcal{C}^{(1)}_{L_1,-M}\mathcal{D}^{(1)}_{L_2,M+1}\right].
\end{aligned}\tag{14.21}$$

W powyższej relacji możemy zamienić M na $-M$ (co nie zmienia wartości tego wyrażenia), uzyskując

$$\begin{aligned}
V^{(1,1)}_{L_1L_2,mm'} &= -(4\pi\epsilon_0)c\frac{(L_1-L_2)L_2}{(2L_1+1)(2L_2+1)}\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}R^{(L_1,L_2)}_{\kappa}\left(\begin{smallmatrix}P^{(0)},Q^{(0)}\\Q^{(0)},P^{(0)}\end{smallmatrix}\right)\\
&\quad\times\sum_{M=-L_1}^{L_1}(\delta_{L_1,L_2-1}\delta_{\kappa,-L_2}+\delta_{L_1,L_2+1}\delta_{\kappa,L_2+1})\\
&\quad\times(-)^M\left[\frac{\sqrt{\kappa^2-M^2}}{|\kappa|}\mathcal{C}^{(1)}_{L_1M}\mathcal{D}^{(1)}_{L_2,-M}(\delta_{m,1/2}\delta_{m',1/2}-\delta_{m,-1/2}\delta_{m',1/2})\right.\\
&\quad-\mathrm{sgn}(\kappa)\frac{\sqrt{(\kappa-M)(\kappa-M-1)}}{|\kappa|}\delta_{m,1/2}\delta_{m',-1/2}\mathcal{C}^{(1)}_{L_1M}\mathcal{D}^{(1)}_{L_2,-M-1}\\
&\quad\left.+\mathrm{sgn}(\kappa)\frac{\sqrt{(\kappa+M)(\kappa+M-1)}}{|\kappa|}\delta_{m,-1/2}\delta_{m',1/2}\mathcal{C}^{(1)}_{L_1M}\mathcal{D}^{(1)}_{L_2,-M+1}\right].
\end{aligned}\tag{14.22}$$

Porównując powyższe równanie z formułami (11.6) i (11.27), można otrzymać

$$\begin{aligned}
V^{(1,1)}_{L_1L_2,mm'} &= -\frac{1}{2}(4\pi\epsilon_0)c\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}\sum_{M=-L_1}^{L_1}\chi^{L_1}_{\mathrm{M}L_2\to\mathrm{E}L_1}(\delta_{L_1,L_2-1}\delta_{\kappa,-L_2}+\delta_{L_1,L_2+1}\delta_{\kappa,L_2+1})\\
&\quad\times(-)^M\left[\frac{\sqrt{\kappa^2-M^2}}{|\kappa|}\mathcal{C}^{(1)}_{L_1M}\mathcal{D}^{(1)}_{L_2,-M}(\delta_{m,1/2}\delta_{m',1/2}-\delta_{m,-1/2}\delta_{m',-1/2})\right.\\
&\quad-\mathrm{sgn}(\kappa)\frac{\sqrt{(\kappa-M)(\kappa-M-1)}}{|\kappa|}\delta_{m,1/2}\delta_{m',-1/2}\mathcal{C}^{(1)}_{L_1M}\mathcal{D}^{(1)}_{L_2,-M-1}\\
&\quad\left.+\mathrm{sgn}(\kappa)\frac{\sqrt{(\kappa+M)(\kappa+M-1)}}{|\kappa|}\delta_{m,-1/2}\delta_{m',1/2}\mathcal{C}^{(1)}_{L_1M}\mathcal{D}^{(1)}_{L_2,-M+1}\right],
\end{aligned}\tag{14.23}$$

gdzie $\chi^{L_1}_{\mathrm{M}L_2\to\mathrm{E}L_1}$ to multipolowa podatność krzyżowa pól dalekich dana wzorem (11.31). W kolejnym kroku skorzystamy z wyrażenia na iloczyn tensorowy [119, równanie (3.1.20)]

$$\left\{\mathbf{C}^{(1)}_{L_1}\otimes\mathbf{D}^{(1)}_{L_2}\right\}_{1\mu}=\sum_{M_1=-L_1}^{L_1}\sum_{M_2=-L_2}^{L_2}\langle L_1M_1L_2M_2|1\mu\rangle\mathcal{C}^{(1)}_{L_1M_1}\mathcal{D}^{(1)}_{L_2M_2},\tag{14.24}$$

co w oparciu o podstawowe własności współczynników Clebscha–Gordana z dodatku A prowadzi do relacji

$$\left\{\mathbf{C}^{(1)}_{L_1}\otimes\mathbf{D}^{(1)}_{L_2}\right\}_{1\mu}=\sum_{M_1=-L_1}^{L_1}\langle L_1M_1L_2,\mu-M_1|1\mu\rangle\mathcal{C}^{(1)}_{L_1M_1}\mathcal{D}^{(1)}_{L_2,\mu-M_1}.\tag{14.25}$$

Zastosowanie formuł (14.25), (A.2)–(A.4) oraz wartości współczynników Clebscha–Gordana z tabeli 11 (uzupełnienie A) pozwala przekształcić nam formułę (14.23) do postaci

$$\begin{aligned}
V^{(1,1)}_{L_1L_2,mm'} &= -\frac{1}{2}(4\pi\epsilon_0)c\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}\sum_{M=-L_1}^{L_1}\frac{\chi^{L_1}_{\mathrm{M}L_2\to\mathrm{E}L_1}}{\langle L_1 0 L_2 0|10\rangle}(\delta_{L_1,L_2-1}\delta_{\kappa,-L_2}+\delta_{L_1,L_2+1}\delta_{\kappa,L_2+1})\\
&\quad\times\Big[\left\{\mathbf{C}^{(1)}_{L_1}\otimes\mathbf{D}^{(1)}_{L_2}\right\}_{10}(\delta_{m,1/2}\delta_{m',1/2}-\delta_{m,-1/2}\delta_{m',-1/2})\\
&\quad+\sqrt{2}\left\{\mathbf{C}^{(1)}_{L_1}\otimes\mathbf{D}^{(1)}_{L_2}\right\}_{1,-1}\delta_{m,1/2}\delta_{m',-1/2}\\
&\quad-\sqrt{2}\left\{\mathbf{C}^{(1)}_{L_1}\otimes\mathbf{D}^{(1)}_{L_2}\right\}_{11}\delta_{m,-1/2}\delta_{m',1/2}\Big].
\end{aligned}\tag{14.26}$$

Należy jeszcze wyznaczyć $V^{(1,1)}_{L_2L_1,mm'}$. Można to zrobić w sposób analogiczny, jak w przypadku $V^{(1,1)}_{L_1L_2,mm'}$, co doprowadza nas do wyrażenia

$$\begin{aligned}
V^{(1,1)}_{L_2L_1,mm'} &= -\frac{1}{2}(4\pi\epsilon_0)c\sum_{\substack{\kappa=-\infty\\(\kappa\neq 0)}}^{\infty}\sum_{M=-L_1}^{L_1}\frac{\alpha^{L_2}_{\mathrm{E}L_1\to\mathrm{M}L_2}}{\langle L_1 0 L_2 0|10\rangle}(\delta_{L_1,L_2-1}\delta_{\kappa,-L_2}+\delta_{L_1,L_2+1}\delta_{\kappa,L_2+1})\\
&\quad\times\Big[\left\{\mathbf{C}^{(1)}_{L_1}\otimes\mathbf{D}^{(1)}_{L_2}\right\}_{10}(\delta_{m,1/2}\delta_{m',1/2}-\delta_{m,-1/2}\delta_{m',-1/2})\\
&\quad+\sqrt{2}\left\{\mathbf{C}^{(1)}_{L_1}\otimes\mathbf{D}^{(1)}_{L_2}\right\}_{1,-1}\delta_{m,1/2}\delta_{m',-1/2}\\
&\quad-\sqrt{2}\left\{\mathbf{C}^{(1)}_{L_1}\otimes\mathbf{D}^{(1)}_{L_2}\right\}_{11}\delta_{m,-1/2}\delta_{m',1/2}\Big].
\end{aligned}\tag{14.27}$$

Przypomnijmy, że pomiędzy poszczególnymi podatnościami krzyżowymi zachodzą symetrie (11.36) i (11.37), tj.

$$\alpha^{L_2}_{\mathrm{E}L_1\to\mathrm{M}L_2}=\chi^{L_1}_{\mathrm{M}L_2\to\mathrm{E}L_1},\tag{14.28}$$

co w konsekwencji daje relację

$$V^{(1,1)}_{L_2L_1,mm'}=V^{(1,1)}_{L_1L_2,mm'}.\tag{14.29}$$

Wstawiając formuły (14.14), (14.15), (14.27) oraz (14.29) do układu równań (14.11), uzyskamy wyrażenie na drugą poprawkę do energii w postaci

$$\begin{aligned}
E^{(2)} &= -\frac{1}{2}(4\pi\epsilon_0)\alpha_{L_1}\mathbf{C}^{(1)}_{L_1}\cdot\mathbf{C}^{(1)}_{L_1}-\frac{1}{2}\frac{4\pi}{\mu_0}\chi_{L_2}\mathbf{D}^{(1)}_{L_2}\cdot\mathbf{D}^{(1)}_{L_2}\\
&\quad\pm(4\pi\epsilon_0)c\alpha^{L_2}_{\mathrm{E}L_1\to\mathrm{M}L_2}(\delta_{L_1,L_2-1}+\delta_{L_1,L_2+1})\frac{\sqrt{\left\{\mathbf{C}^{(1)}_{L_1}\otimes\mathbf{D}^{(1)}_{L_2}\right\}_1\cdot\left\{\mathbf{C}^{(1)}_{L_1}\otimes\mathbf{D}^{(1)}_{L_2}\right\}_1}}{\langle L_1 0 L_2 0|10\rangle}\\
&\quad(L_1\geqslant 1,\quad L_2\geqslant 2),
\end{aligned}\tag{14.30}$$

gdzie α_L jest multipolową polaryzowalnością daną formułą analityczną (5.37), χ_L jest multipolową magnetyzowalnością [równanie (10.33)], a $\alpha^{L_2}_{\mathrm{E}L_1\to\mathrm{M}L_2}$ multipolową podatnością krzyżową [wyrażenia (6.36) i (6.37)].

W przypadku magnetycznego pola dipolowego musimy zastosować opisywane już wcześniej modyfikacje wynikające z warunków na współczynniki a_m zawartych w równaniach (9.12); powodują one, że w powyższych wyrażeniach należy rozważać tylko sytuacje, gdy $m=m'=\pm 1/2$, czyli sytuacje z niezdegenerowanymi poziomami energetycznymi. Prowadzi nas to do wyrażenia na drugą poprawkę do energii w postaci

$$
\begin{aligned}
E^{(2)} \;=\;& -\frac{1}{2}(4\pi\epsilon_0)\alpha_{L_1}\mathbf{C}_{L_1}^{(1)}\cdot\mathbf{C}_{L_1}^{(1)} - \frac{1}{2}\frac{4\pi}{\mu_0}\chi_1\mathbf{D}_1^{(1)}\cdot\mathbf{D}_1^{(1)} \\
& + \operatorname{sgn}(m)(4\pi\epsilon_0)c\alpha_{\mathrm{E2}\to\mathrm{M1}}^{1}\delta_{L_1,2}\frac{\sqrt{10}}{2}\left\{\mathbf{C}_2^{(1)}\otimes\mathbf{D}_1^{(1)}\right\}_{10} \qquad \left(L_1 \geqslant 1, \quad L_2 = 1, \quad m = \pm\tfrac{1}{2}\right),
\end{aligned}
\tag{14.31}
$$

przy czym χ_1 jest magnetyzowalnością dipolową daną równaniem (10.32), zaś $\alpha_{\mathrm{E2}\to\mathrm{M1}}^{1}$ jedną z podatności krzyżowych [wyrażenie (11.34)].

Formuły (4.14), (4.35), (9.11), (9.21), (14.8) i (14.30) niosą bardzo ważną informację. Widzimy, że choć same multipolowe pola elektryczne lub magnetyczne (z wyjątkiem dipolowego pola magnetycznego) nie znoszą degeneracji poziomu podstawowego atomu, to odpowiednie połączenie tych pól, tj. gdy ich multipolowości różnią się o jeden, prowadzi do rozszczepienia podwójnie zdegenerowanego poziomu energetycznego. Autorowi nie jest znana żadna praca rozważająca ten problem.

15 Podsumowanie

W rozprawie opisano oddziaływanie jednoelektronowego atomu Diraca w stanie podstawowym z zewnętrznym słabym statycznym multipolowym polem elektrycznym lub/i magnetycznym. Wykorzystano stacjonarny rachunek zaburzeń wraz z techniką funkcji Greena, przy zastosowaniu rozwinięcia sturmowskiego [53].

Wykazano, że multipolowe pole elektryczne wyindukuje w atomie uogólnione multipolowe momenty elektryczne i toroidalne o multipolowości pola zaburzającego. Ponadto, w rozważanej sytuacji indukują się także uogólnione multipolowe momenty magnetyczne, których rząd multipola jest o jeden mniejszy lub większy od rzędu pola zaburzającego (wyjątkiem jest dipolowe pole elektryczne indukujące tylko kwadrupolowy moment magnetyczny).

W przypadku oddziaływania atomu z multipolowym polem magnetycznym dowiedziono, że w atomie indukują się uogólnione multipolowe momenty magnetyczne, których multipolowość pokrywa się z zewnętrznym polem. Ponadto indukują się także uogólnione multipolowe momenty elektryczne o rząd multipola wyższe i o rząd niższe od multipolowości zewnętrznego pola magnetycznego (wyjątek stanowi ponownie pole dipolowe). Wykazano również, że pole magnetyczne nie indukuje momentów toroidalnych.

W wyznaczonych indukowanych momentach multipolowych wyodrębniono czynniki niezależne od zewnętrznego pola. W ten sposób zdefiniowano odpowiednie podatności multipolowe. Przedstawiono je w postaci formuł analitycznych zawierających uogólnione funkcje hipergeometryczne z jednostkowym argumentem. W przypadku części wyrażeń sprowadzono je do postaci elementarnej, tj. niezawierającej funkcji specjalnych. Niektóre formuły, jak np. multipolowa polaryzowalność, multipolowa magnetyzowalność, multipolowe stałe ekranowania elektrycznego i magnetycznego, były wcześniej dostępne w literaturze głównie w pracach Zapryagaeva, Manakova, Rapoporta i Palchikova [66, 74, 97]. Jednakże wyprowadzone wówczas wielkości były podane w znacznie bardziej złożonej formie, a część wyrażeń zawierała błędy. Wydaje się, że rezultaty dotyczące multipolowych podatności krzyżowych przedstawiono po raz pierwszy. Ponadto autorowi nie są znane rozważania dotyczące atomu umieszczonego równocześnie w statycznych multipolowych polach elektrycznych i magnetycznych. Dowiedziono tu, że umieszczenie atomu w takich polach, których multipolowości różnią się o jeden, powoduje rozszczepienie poziomu podstawowego atomu w drugim rzędzie rachunku zaburzeń i tym samym znosi jego degenerację[24]. Rezultat ten można uznać za jeden z ważniejszych wynikających z tej rozprawy. Pokazuje on, że multipolowe podatności krzyżowe pól dalekich są bezpośrednio powiązane z drugą poprawką do energii.

Dla części formuł analitycznych wyznaczono ich wartości numeryczne w zależności od liczby atomowej Z. W przypadku multipolowej polaryzowalności elektrycznej zaobserwowano bardzo dobrą zgodność (sięgającą nawet ponad dwudziestu cyfr znaczących) z rezultatami uzyskanymi metodami czysto numerycznymi przez Tanga i in. [82] oraz Filippina i Godefroida [83]. W celu weryfikacji i porównania uzyskanych formuł z wynikami analitycznymi dostępnymi w literaturze rozważano ich szczególne przypadki. Jedną z metod było sprawdzenie, czy ogólna formuła jest poprawna dla pól dipolowych ($L = 1$). Z drugiej strony, z relatywistycznych analitycznych wyrażeń wyznaczono ich przybliżenia kwazi-relatywistyczne i granicę nierelatywistyczną, co również pozwoliło na ich weryfikację z wynikami uzyskanymi przez inne zespoły.

Obecnie w przygotowaniu jest publikacja dotycząca atomu w stanie podstawowym umieszczonego w zewnętrznym statycznym multipolowym polu magnetycznym. W przyszłości warto będzie rozszerzyć poczynione w tej rozprawie rozważania na atom w stanie wzbudzonym umieszczony w zewnętrznych multipolowych polach elektrycznych i magnetycznych.

[24] Wyjątek stanowi magnetyczne pole dipolowe, które znosi degenerację już w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń.

Uzupełnienia

A Współczynniki Clebscha–Gordana

Współczynniki Clebscha–Gordana $\langle\lambda_1 m_1 \lambda_2 m_2|\lambda m\rangle$ pojawiają w trakcie analizy wielu problemów fizycznych i matematycznych. Znalazły między innymi zastosowanie w teorii grup [132], teorii momentu pędu [119] itp. Spełniają one cały szereg różnych własności. Przejdziemy teraz do omówienia tych najważniejszych z punktu widzenia niniejszej rozprawy.

Współczynniki $\langle\lambda_1 m_1 \lambda_2 m_2|\lambda m\rangle$ są różne od zera, jeśli spełnione są równocześnie warunki:

- $|\lambda_1 - \lambda_2| \leqslant \lambda \leqslant \lambda_1 + \lambda_2$,
- $m_1 + m_2 = m$.

W niniejszej rozprawie spełnione są ponadto warunki[25]:

- λ_1, λ_2 i λ są liczbami całkowitymi nieujemnymi,
- m_1, m_2 i m są liczbami całkowitymi,
- $|m_1| \leqslant \lambda_1$, $|m_2| \leqslant \lambda_2$ oraz $|m| \leqslant \lambda$.

Współczynniki Clebscha–Gordana spełniają relację ortonormalności w postaci

$$\sum_{m_1=-\lambda_1}^{\lambda_1} \sum_{m_2=-\lambda_2}^{\lambda_2} \langle\lambda_1 m_1 \lambda_2 m_2|\lambda m\rangle \langle\lambda_1 m_1 \lambda_2 m_2|\lambda' m'\rangle = \delta_{\lambda\lambda'}\delta_{mm'}. \tag{A.1}$$

W tabeli 11 podano wartości współczynników Clebscha–Gordana pojawiających się w tej pracy. Zostały one zestawione na podstawie formuł z monografii [119, tabela 8.2], przy wykorzystaniu własności symetrii [119, rozdział 8.4.3]

$$\langle\lambda_1 m_1 \lambda_2 m_2|\lambda m\rangle = (-)^{\lambda_1+\lambda_2-\lambda} \langle\lambda_2 m_2 \lambda_1 m_1|\lambda m\rangle. \tag{A.2}$$

Inne tożsamości wykorzystywane w tej pracy to

$$\begin{aligned} \langle\lambda_1 m_1 \lambda_2 m_2|\lambda m\rangle &= (-)^{\lambda_1-m_1} \sqrt{\frac{2\lambda+1}{2\lambda_2+1}} \langle\lambda_1 m_1 \lambda, -m|\lambda_2, -m_2\rangle \\ &= (-)^{\lambda_2+m_2} \sqrt{\frac{2\lambda+1}{2\lambda_1+1}} \langle\lambda, -m \lambda_2 m_2|\lambda_1, -m_1\rangle \end{aligned} \tag{A.3}$$

oraz

$$\langle\lambda_1 m_1 \lambda_2 m_2|\lambda m\rangle = (-)^{\lambda_1+\lambda_2-\lambda} \langle\lambda_1, -m_1 \lambda_2, -m_2|\lambda, -m\rangle. \tag{A.4}$$

[25] W ogólności współczynniki Clebscha–Gordana mogą spełniać słabsze warunki.

Tabela 11: Wybrane wartości współczynników Clebscha–Gordana.

$\langle \lambda_1 m_1 \lambda_2 m_2 \vert \lambda m \rangle$	wartość [119]
$\langle 1, -1, L, \mu+1 \vert L+1, \mu \rangle$	$\sqrt{\frac{(L-\mu)(L-\mu+1)}{2(L+1)(2L+1)}}$
$\langle 10L\mu \vert L+1, \mu \rangle$	$\sqrt{\frac{(L+1)^2-\mu^2}{(L+1)(2L+1)}}$
$\langle 11L, \mu-1 \vert L+1, \mu \rangle$	$\sqrt{\frac{(L+\mu)(L+\mu+1)}{2(L+1)(2L+1)}}$
$\langle 1, -1, L, \mu+1 \vert L, \mu \rangle$	$-\sqrt{\frac{(L-\mu)(L+\mu+1)}{2L(L+1)}}$
$\langle 10L\mu \vert L\mu \rangle$	$-\frac{\mu}{\sqrt{L(L+1)}}$
$\langle 11L, \mu-1 \vert L, \mu \rangle$	$\sqrt{\frac{(L+\mu)(L-\mu+1)}{2(L+1)(2L+1)}}$
$\langle 1, -1, L, \mu+1 \vert L-1, \mu \rangle$	$\sqrt{\frac{(L+\mu)(L+\mu+1)}{2L(2L+1)}}$
$\langle 10L\mu \vert L-1, \mu \rangle$	$-\sqrt{\frac{L^2-\mu^2}{L(2L+1)}}$
$\langle 11L, \mu-1 \vert L-1, \mu \rangle$	$\sqrt{\frac{(L-\mu)(L-\mu+1)}{2L(2L+1)}}$

B Spinory sferyczne

Spinory sferyczne są funkcjami pojawiającymi się podczas separacji równania Diraca dla pola centralnego. W relatywistycznym atomie wodoropodobnym opisują one część kątową funkcji falowej. Możemy je wyrazić w następujący sposób [131]:

$$\Omega_{\kappa\mu}(\boldsymbol{n}_r) = \begin{pmatrix} \operatorname{sgn}(-\kappa)\sqrt{\frac{\kappa+\frac{1}{2}-\mu}{2\kappa+1}}Y_{l_\kappa,\mu-\frac{1}{2}}(\boldsymbol{n}_r) \\ \sqrt{\frac{\kappa+\frac{1}{2}+\mu}{2\kappa+1}}Y_{l_\kappa,\mu+\frac{1}{2}}(\boldsymbol{n}_r) \end{pmatrix}, \tag{B.1}$$

przy czym $\kappa \in \{\pm 1, \pm 2, \ldots\}$, $\mu \in \{-|\kappa| + \frac{1}{2}, -|\kappa| + \frac{3}{2}, \ldots, |\kappa| - \frac{1}{2}\}$ oraz

$$l_\kappa = \left|\kappa + \frac{1}{2}\right| - \frac{1}{2}. \tag{B.2}$$

W równaniu (B.1) obecne są skalarne harmoniki sferyczne spełniające relację ortonormalności

$$\oint_{4\pi} \mathrm{d}^2\boldsymbol{n}_r\, Y^*_{lm}(\boldsymbol{n}_r) Y_{l'm'}(\boldsymbol{n}_r) = \delta_{ll'}\delta_{mm'}. \tag{B.3}$$

i mające postać

$$Y_{lm}(\boldsymbol{n_r}) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}, \tag{B.4}$$

gdzie

$$P_l^m(x) = \frac{(-)^m}{2^l l!}(1-x^2)^{m/2}\frac{\mathrm{d}^{l+m}}{\mathrm{d}x^{l+m}}(x^2-1)^l \qquad (-1 \leqslant x \leqslant 1) \tag{B.5}$$

są stowarzyszonymi funkcjami Legendre'a pierwszego rodzaju. W równaniu (B.4) zastosowano konwencję fazową Condona–Shortleya [133].

Spinory sferyczne posiadają szereg interesujących własności [131]. Ich ortonormalność

$$\oint_{4\pi} \mathrm{d}^2\boldsymbol{n}_r\, \Omega^\dagger_{\kappa\mu}(\boldsymbol{n}_r)\Omega_{\kappa'\mu'}(\boldsymbol{n}_r) = \delta_{\kappa\kappa'}\delta_{\mu\mu'} \tag{B.6}$$

można łatwo wykazać w oparciu o relacje (B.1) i (B.3). W rozprawie wykorzystano jeszcze dwie następujące właściwości spinorów sferycznych [131]:

$$\boldsymbol{n_r} \cdot \boldsymbol{\sigma}\, \Omega_{\kappa m}(\boldsymbol{n_r}) = -\Omega_{-\kappa m}(\boldsymbol{n_r}), \tag{B.7}$$

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Lambda}\, \Omega_{\kappa m}(\boldsymbol{n_r}) = -(\kappa+1)\Omega_{\kappa m}(\boldsymbol{n_r}), \tag{B.8}$$

gdzie $\boldsymbol{\Lambda}$ jest bezwymiarowym operatorem orbitalnego momentu pędu.

C Całki kątowe

Przypomnijmy, że dla pojawiających się rozprawie całek kątowych stosujemy notację

$$\langle\Omega_{\kappa m}|Y_{LM}\Omega_{\kappa' m'}\rangle \equiv \oint_{4\pi} \mathrm{d}^2\boldsymbol{n}_r\, \Omega^{\dagger}_{\kappa m}(\boldsymbol{n}_r) Y_{LM}(\boldsymbol{n}_r)\Omega_{\kappa' m'}(\boldsymbol{n}_r). \tag{C.1}$$

Ponadto w pracy tej korzystamy z tożsamości

$$\langle\Omega_{\kappa m}|Y_{LM}\Omega_{\kappa' m'}\rangle = \langle\Omega_{-\kappa m}|Y_{LM}\Omega_{-\kappa' m'}\rangle \tag{C.2}$$

oraz

$$\langle\Omega_{\kappa m}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}^{L}_{LM}\Omega_{\kappa' m'}\rangle = \frac{\kappa'-\kappa}{\sqrt{L(L+1)}}\langle\Omega_{\kappa m}|Y_{LM}\Omega_{\kappa' m'}\rangle. \tag{C.3}$$

Dowód (C.2) jest następujący:

$$\begin{aligned}&\langle\Omega_{\kappa m}|Y_{LM}\Omega_{\kappa' m'}\rangle = \langle\Omega_{\kappa m}|(\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\sigma})^2\, Y_{LM}\Omega_{\kappa' m'}\rangle = \langle\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\sigma}\,\Omega_{\kappa m}|Y_{LM}\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\sigma}\,\Omega_{\kappa' m'}\rangle \\ &= \langle\Omega_{-\kappa m}|Y_{LM}\Omega_{-\kappa' m'}\rangle,\end{aligned} \tag{C.4}$$

gdzie skorzystaliśmy z własności (B.7) i tego, że $(\boldsymbol{n}_r\cdot\boldsymbol{\sigma})^2$ jest macierzą jednostkową 2×2. Natomiast dowód (C.3) przeprowadzimy w oparciu o tożsamość (B.8) i równanie (2.19), otrzymując

$$\begin{aligned}&\langle\Omega_{\kappa m}|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{Y}^{L}_{LM}\Omega_{\kappa' m'}\rangle = \frac{1}{\sqrt{L(L+1)}}\langle\Omega_{\kappa m}|(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\Lambda}Y_{LM})\Omega_{\kappa' m'}\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{L(L+1)}}\left[\langle\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\Lambda}\Omega_{\kappa m}|Y_{LM}\Omega_{\kappa' m'}\rangle - \langle\Omega_{\kappa m}|Y_{LM}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\Lambda}\Omega_{\kappa' m'}\rangle\right] \\ &= \frac{\kappa'-\kappa}{\sqrt{L(L+1)}}\langle\Omega_{\kappa m}|Y_{LM}\Omega_{\kappa' m'}\rangle.\end{aligned} \tag{C.5}$$

Zajmiemy się teraz wyznaczeniem wartości poszczególnych całek kątowych pojawiających się w niniejszej rozprawie. W tym celu wykorzystamy definicję spinorów sferycznych (B.1) i ortonormalność harmonik sferycznych (B.6), uzyskując

$$\begin{aligned}\langle\Omega_{\kappa m}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle \;=\; &\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\delta_{\kappa L}+\delta_{\kappa,-L-1}\right)\Bigg[\mathrm{sgn}(-\kappa)\sqrt{\frac{\kappa-M}{2\kappa+1}}\delta_{m'\frac{1}{2}}\delta_{m,M+\frac{1}{2}} \\ &+\sqrt{\frac{\kappa+M}{2\kappa+1}}\delta_{m',-\frac{1}{2}}\delta_{m,M-\frac{1}{2}}\Bigg],\end{aligned} \tag{C.6}$$

oraz

$$\begin{aligned}\langle\Omega_{-\kappa m}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle \;=\; &\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\delta_{\kappa,-L}+\delta_{\kappa,L+1}\right)\Bigg[\mathrm{sgn}(\kappa)\sqrt{\frac{\kappa+M}{2\kappa-1}}\delta_{m'\frac{1}{2}}\delta_{m,M+\frac{1}{2}} \\ &+\sqrt{\frac{\kappa-M}{2\kappa-1}}\delta_{m',-\frac{1}{2}}\delta_{m,M-\frac{1}{2}}\Bigg].\end{aligned} \tag{C.7}$$

Biorąc pod uwagę własność harmonik sferycznych (5.4), otrzymamy relacje

$$\langle\Omega_{-1m'}|Y_{LM}\Omega_{\kappa m}\rangle = (-)^M\langle\Omega_{\kappa m}|Y_{L,-M}\Omega_{-1m'}\rangle^*, \tag{C.8}$$

$$\langle\Omega_{-1m'}|Y_{LM}\Omega_{-\kappa m}\rangle = (-)^M\langle\Omega_{-\kappa m}|Y_{L,-M}\Omega_{-1m'}\rangle^*. \tag{C.9}$$

W szczególnych przypadkach z równań (C.6) i (C.7) dostajemy

$$\langle\Omega_{-1m}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\,\delta_{L0}\delta_{M0}\left[\delta_{m\frac{1}{2}}\delta_{m'\frac{1}{2}}+\delta_{m,-\frac{1}{2}}\delta_{m',-\frac{1}{2}}\right] \tag{C.10}$$

oraz

$$\begin{aligned}\langle\Omega_{1m}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\,\delta_{L1}\Big[-\frac{1}{\sqrt{3}}\delta_{M0}\delta_{m\frac12}\delta_{m'\frac12}+\frac{1}{\sqrt{3}}\delta_{M0}\delta_{m,-\frac12}\delta_{m',-\frac12}\\ &\quad -\sqrt{\frac{2}{3}}\delta_{M,-1}\delta_{m,-\frac12}\delta_{m'\frac12}+\sqrt{\frac{2}{3}}\delta_{M1}\delta_{m\frac12}\delta_{m',-\frac12}\Big]. \qquad (C.11)\end{aligned}$$

Ponadto w rozprawie pojawiają się pewne iloczyny całek kątowych, które możemy wyznaczyć w oparciu o relacje (C.6)–(C.9). Na przykład:

$$\begin{aligned}\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle &= \frac{(-)^\mu\,\mathrm{sgn}(\kappa)}{4\pi(2L+1)}\delta_{\lambda L}(\delta_{\kappa L}+\delta_{\kappa,-L-1})\\ &\quad\times\Big[\ (\kappa+\mu)\delta_{m\frac12}\delta_{m'\frac12}\delta_{M,-\mu}\delta_{m_\kappa,-\mu+\frac12}\\ &\quad+(\kappa-\mu)\delta_{m,-\frac12}\delta_{m',-\frac12}\delta_{M,-\mu}\delta_{m_\kappa,-\mu-\frac12}\\ &\quad-\sqrt{(L+\mu)(L-\mu+1)}\delta_{m\frac12}\delta_{m',-\frac12}\delta_{M,-\mu+1}\delta_{m_\kappa,-\mu+\frac12}\\ &\quad-\sqrt{(L-\mu)(L+\mu+1)}\delta_{m,-\frac12}\delta_{m'\frac12}\delta_{M,-\mu-1}\delta_{m_\kappa,-\mu-\frac12}\ \Big],\\ &\qquad (C.12)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle &= \frac{(-)^\mu\,\mathrm{sgn}(\kappa)}{4\pi(2L+1)}\delta_{\lambda L}(\delta_{\kappa,-L}+\delta_{\kappa,L+1})\\ &\quad\times\Big[\ (\kappa-\mu)\delta_{m\frac12}\delta_{m'\frac12}\delta_{M,-\mu}\delta_{m_\kappa,-\mu+\frac12}\\ &\quad+(\kappa+\mu)\delta_{m,-\frac12}\delta_{m',-\frac12}\delta_{M,-\mu}\delta_{m_\kappa,-\mu-\frac12}\\ &\quad+\sqrt{(L+\mu)(L-\mu+1)}\delta_{m\frac12}\delta_{m',-\frac12}\delta_{M,-\mu+1}\delta_{m_\kappa,-\mu+\frac12}\\ &\quad+\sqrt{(L-\mu)(L+\mu+1)}\delta_{m,-\frac12}\delta_{m'\frac12}\delta_{M,-\mu-1}\delta_{m_\kappa,-\mu-\frac12}\ \Big],\\ &\qquad (C.13)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{-\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{\kappa m_\kappa}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle\\ &= \frac{(-)^\mu}{4\pi\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}}(\delta_{\lambda,L-1}\delta_{\kappa L}+\delta_{\lambda,L+1}\delta_{\kappa,-L-1})\\ &\quad\times\Bigg[-\sqrt{\kappa^2-\mu^2}\delta_{m\frac12}\delta_{m'\frac12}\delta_{M,-\mu}\delta_{m_\kappa,-\mu+\frac12}\\ &\quad+\sqrt{\kappa^2-\mu^2}\delta_{m,-\frac12}\delta_{m',-\frac12}\delta_{M,-\mu}\delta_{m_\kappa,-\mu-\frac12}\\ &\quad+\mathrm{sgn}(\kappa)\sqrt{(\kappa-\mu)(\kappa-\mu+1)}\delta_{m\frac12}\delta_{m',-\frac12}\delta_{M,-\mu+1}\delta_{m_\kappa,-\mu+\frac12}\\ &\quad-\mathrm{sgn}(\kappa)\sqrt{(\kappa+\mu)(\kappa+\mu+1)}\delta_{m,-\frac12}\delta_{m'\frac12}\delta_{M,-\mu-1}\delta_{m_\kappa,-\mu-\frac12}\Bigg], \qquad (C.14)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&\langle\Omega_{-1m}|Y_{\lambda\mu}\Omega_{\kappa m_\kappa}\rangle\langle\Omega_{-\kappa m_\kappa}|Y_{LM}\Omega_{-1m'}\rangle\\ &= \frac{(-)^\mu}{4\pi\sqrt{(2\lambda+1)(2L+1)}}(\delta_{\lambda,L-1}\delta_{\kappa,-L}+\delta_{\lambda,L+1}\delta_{\kappa,L+1})\\ &\quad\times\Bigg[-\sqrt{\kappa^2-\mu^2}\delta_{m\frac12}\delta_{m'\frac12}\delta_{M,-\mu}\delta_{m_\kappa,-\mu+\frac12}\\ &\quad+\sqrt{\kappa^2-\mu^2}\delta_{m,-\frac12}\delta_{m',-\frac12}\delta_{M,-\mu}\delta_{m_\kappa,-\mu-\frac12}\\ &\quad-\mathrm{sgn}(\kappa)\sqrt{(\kappa+\mu)(\kappa+\mu-1)}\delta_{m\frac12}\delta_{m',-\frac12}\delta_{M,-\mu+1}\delta_{m_\kappa,-\mu+\frac12}\\ &\quad+\mathrm{sgn}(\kappa)\sqrt{(\kappa-\mu)(\kappa-\mu-1)}\delta_{m,-\frac12}\delta_{m'\frac12}\delta_{M,-\mu-1}\delta_{m_\kappa,-\mu-\frac12}\Bigg]. \qquad (C.15)\end{aligned}$$

D Całki radialne

Całki radialne zawierające funkcje

$$P^{(0)}(r) = -\sqrt{\frac{Z}{a_0}\frac{1+\gamma_1}{\Gamma(2\gamma_1+1)}}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^{\gamma_1}\mathrm{e}^{-Zr/a_0}, \tag{D.1a}$$

$$Q^{(0)}(r) = \sqrt{\frac{Z}{a_0}\frac{1-\gamma_1}{\Gamma(2\gamma_1+1)}}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^{\gamma_1}\mathrm{e}^{-Zr/a_0} \tag{D.1b}$$

można wyznaczyć z użyciem całkowej definicji funkcji gamma Eulera

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty \mathrm{d}\rho\, \rho^{z-1}\mathrm{e}^{-\rho} \qquad (\mathrm{Re}\, z > 0), \tag{D.2}$$

otrzymując

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^\lambda \left[P^{(0)}(r)\right]^2 = \frac{a_0^\lambda}{Z^\lambda}\frac{(\gamma_1+1)\Gamma(2\gamma_1+\lambda+1)}{2^{\lambda+1}\Gamma(2\gamma_1+1)}, \tag{D.3}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^\lambda \left[Q^{(0)}(r)\right]^2 = -\frac{a_0^\lambda}{Z^\lambda}\frac{(\gamma_1-1)\Gamma(2\gamma_1+\lambda+1)}{2^{\lambda+1}\Gamma(2\gamma_1+1)}, \tag{D.4}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^\lambda P^{(0)}(r)Q^{(0)}(r) = -\frac{\alpha a_0^\lambda}{Z^{\lambda-1}}\frac{\Gamma(2\gamma_1+\lambda+1)}{2^{\lambda+1}\Gamma(2\gamma_1+1)}, \tag{D.5}$$

przy czym formuły (D.3)–(D.5) są poprawne, jeśli spełniona jest nierówność $\lambda + 2\gamma_1 > -1$. Całki radialne zawierające funkcje $P^{(0)}(r)$, $Q^{(0)}(r)$ oraz funkcje

$$\begin{aligned} S_{n_r\kappa}^{(0)}(r) &= \sqrt{\frac{(1+\gamma_1)(|n_r|+2\gamma_\kappa)|n_r|!}{2ZN_{n_r\kappa}(N_{n_r\kappa}-\kappa)\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)}} \\ &\times \left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^{\gamma_\kappa}\mathrm{e}^{-Zr/a_0}\left[L_{|n_r|-1}^{(2\gamma_\kappa)}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right) + \frac{\kappa - N_{n_r\kappa}}{|n_r|+2\gamma_\kappa}L_{|n_r|}^{(2\gamma_\kappa)}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right)\right], \end{aligned} \tag{D.6a}$$

$$\begin{aligned} T_{n_r\kappa}^{(0)}(r) &= \sqrt{\frac{(1-\gamma_1)(|n_r|+2\gamma_\kappa)|n_r|!}{2ZN_{n_r\kappa}(N_{n_r\kappa}-\kappa)\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)}} \\ &\times \left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^{\gamma_\kappa}\mathrm{e}^{-Zr/a_0}\left[L_{|n_r|-1}^{(2\gamma_\kappa)}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right) - \frac{\kappa - N_{n_r\kappa}}{|n_r|+2\gamma_\kappa}L_{|n_r|}^{(2\gamma_\kappa)}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right)\right] \end{aligned} \tag{D.6b}$$

można obliczyć z użyciem relacji [134, równanie (7.414.11)]

$$\int_0^\infty \mathrm{d}\rho\, \rho^\gamma \mathrm{e}^{-\rho} L_n^{(\alpha)}(\rho) = \frac{\Gamma(\gamma+1)\Gamma(n+\alpha-\gamma)}{n!\Gamma(\alpha-\gamma)} \qquad (\mathrm{Re}\,\gamma > -1), \tag{D.7}$$

uzyskując

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^\lambda P^{(0)}(r)S_{n_r\kappa}^{(0)}(r) = -(1+\gamma_1)C_{\lambda n_r\kappa}\left(1 - \frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}\right), \tag{D.8}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^\lambda Q^{(0)}(r)T_{n_r\kappa}^{(0)}(r) = (1-\gamma_1)C_{\lambda n_r\kappa}\left(1 + \frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}\right), \tag{D.9}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^\lambda P^{(0)}(r)T_{n_r\kappa}^{(0)}(r) = -\alpha Z C_{\lambda n_r\kappa}\left(1 + \frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}\right), \tag{D.10}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^\lambda Q^{(0)}(r)S_{n_r\kappa}^{(0)}(r) = \alpha Z C_{\lambda n_r\kappa}\left(1 - \frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}\right), \tag{D.11}$$

gdzie

$$C_{\lambda n_r\kappa} = \frac{a_0^{\lambda+1}}{Z^{\lambda+1}}\frac{\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+\lambda+1)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda-1)}{2^{\lambda+1}\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda)(|n_r|-1)!} \times\sqrt{\frac{(|n_r|+2\gamma_\kappa)|n_r|!}{2a_0N_{n_r\kappa}(N_{n_r\kappa}-\kappa)\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)}}. \tag{D.12}$$

Wykorzystując równania (D.8)–(D.12), możemy otrzymać

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^\lambda \left[\mu P^{(0)}(r)S^{(0)}_{n_r\kappa}(r)+Q^{(0)}(r)T^{(0)}_{n_r\kappa}(r)\right] = C_{\lambda n_r\kappa}\left[(\mu-1)\left(\gamma_1\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}-1\right)+(\mu+1)\left(\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}-\gamma_1\right)\right], \tag{D.13}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r r^\lambda \left[\mu Q^{(0)}(r)S^{(0)}_{n_r\kappa}(r)+P^{(0)}(r)T^{(0)}_{n_r\kappa}(r)\right] = \alpha Z C_{\lambda n_r\kappa}\left[(\mu-1)-(\mu+1)\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}\right], \tag{D.14}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^\lambda \left[P^{(0)}(r)S^{(0)}_{n_r\kappa}(r)+Q^{(0)}(r)T^{(0)}_{n_r\kappa}(r)\right] = 2C_{\lambda n_r\kappa}\left(\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}-\gamma_1\right), \tag{D.15}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^\lambda \left[Q^{(0)}(r)S^{(0)}_{n_r\kappa}(r)+P^{(0)}(r)T^{(0)}_{n_r\kappa}(r)\right] = -2\alpha Z C_{\lambda n_r\kappa}\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}, \tag{D.16}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^\lambda \left[Q^{(0)}(r)S^{(0)}_{n_r\kappa}(r)-P^{(0)}(r)T^{(0)}_{n_r\kappa}(r)\right] = 2\alpha Z C_{\lambda n_r\kappa}, \tag{D.17}$$

przy czym z warunku zbieżności całki w równaniu (D.7) oraz z równań (D.1) i (D.6) wynika warunek $\lambda+\gamma_\kappa+\gamma_1>-1$ dla równań (D.8)–(D.11) i (D.13)–(D.17).

Powyższe wyrażenia (D.13)–(D.17), przy wykorzystaniu tożsamości (5.15) i (5.19), posłużą nam do wyznaczenia iloczynów całek radialnych pojawiających się w tej rozprawie, tj.

$$\begin{aligned}
&\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^{\lambda_1}\left[P^{(0)}(r)S^{(0)}_{n_r\kappa}(r)+Q^{(0)}(r)T^{(0)}_{n_r\kappa}(r)\right] \\
&\times\int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r'^{\lambda_2}\left[\mu^{(0)}_{n_r\kappa}P^{(0)}(r')S^{(0)}_{n_r\kappa}(r')+Q^{(0)}(r')T^{(0)}_{n_r\kappa}(r')\right] \\
=\; & \frac{a_0^{\lambda_1+\lambda_2+1}}{Z^{\lambda_1+\lambda_2+2}}\frac{\left(\mu^{(0)}_{n_r\kappa}-1\right)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+\lambda_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+\lambda_2+1)}{2^{\lambda_1+\lambda_2+2}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2)} \\
&\times\frac{(N_{n_r\kappa}+\kappa)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_1-1)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2-1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&\times\left(\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_1-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}-\gamma_1\right) \\
&\times\left[\left(\gamma_1\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}-1\right)+\frac{N_{n_r\kappa}+1}{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1}\left(\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}-\gamma_1\right)\right],
\end{aligned} \tag{D.18}$$

$$\begin{aligned}
&\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^{\lambda_1}\left[Q^{(0)}(r)S^{(0)}_{n_r\kappa}(r)+P^{(0)}(r)T^{(0)}_{n_r\kappa}(r)\right] \\
&\times\int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r'^{\lambda_2}\left[\mu^{(0)}_{n_r\kappa}P^{(0)}(r')S^{(0)}_{n_r\kappa}(r')+Q^{(0)}(r')T^{(0)}_{n_r\kappa}(r')\right] \\
=\; & -\frac{\alpha a_0^{\lambda_1+\lambda_2+1}}{Z^{\lambda_1+\lambda_2+1}}\frac{\left(\mu^{(0)}_{n_r\kappa}-1\right)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+\lambda_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+\lambda_2+1)}{2^{\lambda_1+\lambda_2+2}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2)} \\
&\times\frac{\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_1)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2-1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&\times\left[\left(\gamma_1\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}-1\right)+\frac{N_{n_r\kappa}+1}{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1}\left(\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}-\gamma_1\right)\right],
\end{aligned} \tag{D.19}$$

$$
\begin{aligned}
&\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^{\lambda_1} \left[Q^{(0)}(r)S^{(0)}_{n_r\kappa}(r) - P^{(0)}(r)T^{(0)}_{n_r\kappa}(r)\right] \\
&\quad\times \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r'^{\lambda_2} \left[\mu^{(0)}_{n_r\kappa}P^{(0)}(r')S^{(0)}_{n_r\kappa}(r') + Q^{(0)}(r')T^{(0)}_{n_r\kappa}(r')\right] \\
&\quad= \frac{\alpha a_0^{\lambda_1+\lambda_2+1}}{Z^{\lambda_1+\lambda_2+1}} \frac{\left(\mu^{(0)}_{n_r\kappa}-1\right)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+\lambda_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+\lambda_2+1)}{2^{\lambda_1+\lambda_2+2}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2)} \\
&\qquad\times \frac{(N_{n_r\kappa}+\kappa)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_1-1)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2-1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&\qquad\times \left[\left(\gamma_1\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}-1\right) + \frac{N_{n_r\kappa}+1}{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1}\left(\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}-\gamma_1\right)\right],
\end{aligned}
\tag{D.20}
$$

$$
\begin{aligned}
&\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^{\lambda_1} \left[Q^{(0)}(r)S^{(0)}_{n_r\kappa}(r) + P^{(0)}(r)T^{(0)}_{n_r\kappa}(r)\right] \\
&\quad\times \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r'^{\lambda_2} \left[\mu^{(0)}_{n_r\kappa}Q^{(0)}(r')S^{(0)}_{n_r\kappa}(r') + P^{(0)}(r')T^{(0)}_{n_r\kappa}(r')\right] \\
&\quad= -\frac{\alpha^2 a_0^{\lambda_1+\lambda_2+1}}{Z^{\lambda_1+\lambda_2}} \frac{\left(\mu^{(0)}_{n_r\kappa}-1\right)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+\lambda_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+\lambda_2+1)}{2^{\lambda_1+\lambda_2+2}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2)} \\
&\qquad\times \frac{\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_1)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2-1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&\qquad\times \left[1-\frac{(N_{n_r\kappa}+1)(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2-1)}{(N_{n_r\kappa}+\kappa)(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1)}\right],
\end{aligned}
\tag{D.21}
$$

$$
\begin{aligned}
&\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^{\lambda_1} \left[P^{(0)}(r)S^{(0)}_{n_r\kappa}(r) + Q^{(0)}(r)T^{(0)}_{n_r\kappa}(r)\right] \\
&\quad\times \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r'^{\lambda_2} \left[\mu^{(0)}_{n_r\kappa}Q^{(0)}(r')S^{(0)}_{n_r\kappa}(r') + P^{(0)}(r')T^{(0)}_{n_r\kappa}(r')\right] \\
&\quad= \frac{\alpha a_0^{\lambda_1+\lambda_2+1}}{Z^{\lambda_1+\lambda_2+1}} \frac{\left(\mu^{(0)}_{n_r\kappa}-1\right)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+\lambda_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa+\gamma_1+\lambda_2+1)}{2^{\lambda_1+\lambda_2+2}\Gamma(2\gamma_1+1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_1)\Gamma(\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2)} \\
&\qquad\times \frac{(N_{n_r\kappa}+\kappa)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_1-1)\Gamma(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2-1)}{N_{n_r\kappa}(|n_r|-1)!\Gamma(|n_r|+2\gamma_\kappa)} \\
&\qquad\times \left(\frac{|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_1-1}{N_{n_r\kappa}+\kappa}-\gamma_1\right)\left[1-\frac{(N_{n_r\kappa}+1)(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1-\lambda_2-1)}{(N_{n_r\kappa}+\kappa)(|n_r|+\gamma_\kappa-\gamma_1)}\right],
\end{aligned}
\tag{D.22}
$$

przy czym formuły (D.18)–(D.22) są prawdziwe tylko wtedy, gdy spełnione są równocześnie warunki $\lambda_1+\gamma_\kappa+\gamma_1>-1$ oraz $\lambda_2+\gamma_\kappa+\gamma_1>-1$.

E Zbieżność całek $R_{\kappa}^{(\lambda_1\lambda_2)}\binom{F_a,F_b}{F_c,F_d}$

E.1 Rozważania ogólne

Obliczenia relatywistyczne dla stanu podstawowego atomu wodoropodobnego są prawdziwe tylko dla liczby atomowej $Z < \alpha^{-1}$. Warunek ten traktujemy jako domyślny dla całej rozprawy. Przypomnijmy, że w rozprawie stosujemy oznaczenie

$$R_{\kappa}^{(\lambda_1,\lambda_2)}\binom{F_a,F_b}{F_c,F_d} = \int_0^{\infty} \mathrm{d}r \int_0^{\infty} \mathrm{d}r' \begin{pmatrix} F_a(r) & F_b(r) \end{pmatrix} r^{\lambda_1} \bar{\mathsf{G}}_{\kappa}^{(0)}(r,r') r'^{\lambda_2} \begin{pmatrix} F_c(r') \\ F_d(r') \end{pmatrix}. \tag{E.1}$$

Pewne całki podwójne (E.1) posiadają dodatkowe ograniczenia na liczbę atomową Z wynikające z warunku zbieżności całek radialnych podanych w uzupełnieniu D, tj.

$$\begin{cases} \lambda_1 + \gamma_\kappa + \gamma_1 > -1 \\ \lambda_2 + \gamma_\kappa + \gamma_1 > -1, \end{cases} \tag{E.2}$$

gdzie liczba atomowa Z zawarta jest w γ_κ zdefiniowanym wzorem (3.3). Rezultaty dla poszczególnych pojawiających się w rozprawie wartości parametrów κ, λ_1 i λ_2 zostały podane w tabeli 12, przy czym wymieniono tylko przypadki, gdzie ograniczenie jest silniejsze niż $Z < \alpha^{-1}$.

Tabela 12: Warunki zbieżności

$R_{\kappa}^{(\lambda_1\lambda_2)}\binom{F_a,F_b}{F_c,F_d}$	ograniczenie na Z	
$R_{L}^{(-L-1,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}}$	$Z < \alpha^{-1}\dfrac{\sqrt{4L^2-1}}{2L}$	$(L \neq 1)$
$R_{-L+1}^{(-L-2,L)}\binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}}$	$Z < \alpha^{-1}\dfrac{\sqrt{(2L+1)(2L+3)}}{2(L+1)}$	
$R_{L}^{(-L-1,L)}\binom{Q^{(0)},P^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}}$	$Z < \alpha^{-1}\dfrac{\sqrt{4L^2-1}}{2L}$	
$R_{-L+1}^{(-L-2,L)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{Q^{(0)},P^{(0)}}$	$Z < \alpha^{-1}\dfrac{\sqrt{(2L+1)(2L+3)}}{2(L+1)}$	

E.2 Przypadek $R_{1}^{(-2,1)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}}$

Na pierwszy rzut oka mogłoby się wydawać, że formuły z tabeli 12 powinny być prawdziwe dla dowolnego L (jednakże dla jednego z wyrażeń w tabeli 12 pojawia się ograniczenie $L \neq 1$). Okazuje się, że w pewnym szczególnym przypadku, tj.

$$\begin{aligned} R_{1}^{(-2,1)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} &= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\mu_{n_r1}^{(0)}-1} \int_0^{\infty} \mathrm{d}r\, r^{-2} \left[P^{(0)}(r)S_{n_r1}^{(0)}(r) + Q^{(0)}(r)T_{n_r1}^{(0)}(r)\right] \\ &\quad \times \int_0^{\infty} \mathrm{d}r'\, r' \left[\mu_{n_r1}^{(0)} P^{(0)}(r')S_{n_r1}^{(0)}(r') + Q^{(0)}(r')T_{n_r1}^{(0)}(r')\right], \end{aligned} \tag{E.3}$$

ograniczenie wynikające z warunków (E.2)

$$\begin{cases} \gamma_1 > \frac{1}{2} \\ \gamma_1 > -1, \end{cases} \tag{E.4}$$

jest w rzeczywistości zbyt silne. We wzorze (E.4) górna nierówność odwołuje się do warunku zbieżności pierwszej całki radialnej w (E.3), a dolne ograniczenie nawiązuje do drugiej całki radialnej w (E.3) i jest zawsze spełnione.

By wykazać, że warunki wynikające z układu nierówności (E.4) może być słabsze, rozważymy wyrażenie [będące składową równania (E.3)]

$$\begin{aligned} \tilde{R}_1^{(-2,1)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} &= \sum_{n_r=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\mu_{n_r 1}^{(0)}-1} \int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^{-2} \left[P^{(0)}(r)\tilde{S}_{n_r 1}^{(0)}(r) + Q^{(0)}(r)\tilde{T}_{n_r 1}^{(0)}(r)\right] \\ &\times \int_0^\infty \mathrm{d}r'\, r' \left[\mu_{n_r 1}^{(0)} P^{(0)}(r') S_{n_r 1}^{(0)}(r') + Q^{(0)}(r') T_{n_r 1}^{(0)}(r')\right], \end{aligned} \tag{E.5}$$

gdzie

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{n_r 1}^{(0)}(r) &= \sqrt{\frac{(1+\gamma_1)(|n_r|+2\gamma_1)|n_r|!}{2ZN_{n_r 1}(N_{n_r 1}-1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_1)}} \\ &\times \left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^{\gamma_1} \mathrm{e}^{-Zr/a_0} \left[L_{|n_r|-1}^{(2\gamma_1)}(0) + \frac{1-N_{n_r 1}}{|n_r|+2\gamma_1} L_{|n_r|}^{(2\gamma_1)}(0)\right] \sim r^{\gamma_1}\mathrm{e}^{-Zr/a_0} \end{aligned} \tag{E.6a}$$

oraz

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{n_r 1}^{(0)}(r) &= \sqrt{\frac{(1-\gamma_1)(|n_r|+2\gamma_1)|n_r|!}{2ZN_{n_r 1}(N_{n_r 1}-1)\Gamma(|n_r|+2\gamma_1)}} \\ &\times \left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^{\gamma_1} \mathrm{e}^{-Zr/a_0} \left[L_{|n_r|-1}^{(2\gamma_1)}(0) - \frac{1-N_{n_r 1}}{|n_r|+2\gamma_1} L_{|n_r|}^{(2\gamma_1)}(0)\right] \sim r^{\gamma_1}\mathrm{e}^{-Zr/a_0}, \end{aligned} \tag{E.6b}$$

przy czym [126, równanie 37.2]

$$L_n^{(\alpha)}(0) = \sum_{k=0}^{n} \frac{(-)^k \Gamma(n+\alpha+1)}{k!(n-k)!\Gamma(k+\alpha+1)} \tag{E.7}$$

określa stały wyraz w wielomianie Laguerre'a. Ponadto z równań (D.1a) i (D.1b) wiemy, że

$$P^{(0)}(r) \sim r^{\gamma_1}\mathrm{e}^{-Zr/a_0} \tag{E.8a}$$

$$Q^{(0)}(r) \sim r^{\gamma_1}\mathrm{e}^{-Zr/a_0}. \tag{E.8b}$$

W konsekwencji ze wzorów (E.6) i (E.8) wynika proporcjonalność

$$r^{-2}\left[P^{(0)}(r)\tilde{S}_{n_r 1}^{(0)}(r) + Q^{(0)}(r)\tilde{T}_{n_r 1}^{(0)}(r)\right] \sim r^{2\gamma_1-2}\mathrm{e}^{-2Zr/a_0} \tag{E.9}$$

W tej sytuacji z ograniczenia w wyrażeniu (D.2) uzyskujemy warunek zbieżności dla równania (E.5)

$$2\gamma_1 > 1 \Rightarrow Z < \alpha^{-1}\frac{\sqrt{3}}{2}, \tag{E.10}$$

tożsamy z tym wynikającym z układu równań (E.2). Wykorzystując formuły (D.1), (D.7) oraz (D.13), można pokazać, że

$$\tilde{R}_1^{(-2,1)}\binom{P^{(0)},Q^{(0)}}{P^{(0)},Q^{(0)}} = 0, \tag{E.11}$$

Ponadto pozostałe wkłady do wyrażenia (E.3) nie posiadają już ograniczenia na zbieżność. Wynika to z faktu, że odpowiednie wyrażenia podcałkowe są wówczas w wyższej potędze r (ze względu na potęgi r w poszczególnych wielomianach Laguerre'a). Tym samym wzór (E.3) jest prawdziwy dla wszystkich rozważanych w tej rozprawie liczb atomowych $Z < \alpha^{-1}$.

Bibliografia

[1] P. Zeeman, On the influence of magnetism on the nature of the light emitted by a substance, Phil. Mag. 43 (1897) 226

[2] P. Zeeman, Doubles and triplets in the spectrum produced by external magnetic forces, Phil. Mag. 44 (1897) 55

[3] P. Zeeman, The effect of magnetisation on the nature of light emitted by a substance, Nature 55 (1897) 347

[4] W. Voigt, Ueber das elektrische Analogon des Zeemaneffectes, Ann. Phys. (Leipzig) 4 (1901) 197

[5] J. Stark, Observation of the separation of spectral lines by an electric field, Nature 92 (1913) 401

[6] J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. I. Quereffekt, Ann. Phys. 43 (1914) 965

[7] J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. V. Feinzerlegung der Wasserstoffserie, Ann. Phys. 48 (1915) 193

[8] J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VI. Polarisierung und Verstärkung einer Serie, Ann. Phys. 48 (1915) 210

[9] W. Gerlach, O. Stern, Der experimentelle Nachweis des magnetischen Moments des Silberatoms, Z. Phys. 8 (1921) 110

[10] W. Gerlach, O. Stern, Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld, Z. Phys. 9 (1922) 349

[11] W. Gerlach, O. Stern, Das magnetische Moment des Silberatoms, Z. Phys. 9 (1922) 353

[12] G. E. Uhlenbeck, S. Goudsmit, Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons, Naturwissenschaften 13 (1925) 953

[13] G. E. Uhlenbeck, S. Goudsmit, Spinning electrons and the structure of spectra, Nature 117 (1926) 264

[14] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem. (Erste Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 79 (1926) 361 [tł. ang.: E. Schrödinger, Collected Papers on Wave Mechanics, 3rd ed., AMS Chelsea, Providence, RI, 2001, str. 1]

[15] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem. (Zweite Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 79 (1926) 489 [tł. ang.: E. Schrödinger, Collected Papers on Wave Mechanics, 3rd ed., AMS Chelsea, Providence, RI, 2001, str. 13]

[16] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem. (Dritte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 80 (1926) 437 [tł. ang.: E. Schrödinger, Collected Papers on Wave Mechanics, 3rd ed., AMS Chelsea, Providence, RI, 2001, str. 62]

[17] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem. (Vierte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 81 (1926) 109 [tł. ang.: E. Schrödinger, Collected Papers on Wave Mechanics, 3rd ed., AMS Chelsea, Providence, RI, 2001, str. 102]

[18] E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, Phys. Rev. 28 (1926) 1049

[19] W. Pauli, Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons, Z. Physik 43 (1927) 601

[20] O. Klein, Quantentheorie und fünfdimensionale Relativitätstheorie, Z. Phys. 37 (1926) 895

[21] W. Gordon, Der Comptoneffekt nach der Schrödingerschen Theorie, Z. Phys. 40 (1926) 117

[22] P. A. M. Dirac, The quantum theory of the electron, Proc. R. Soc. London A 117 (1928) 610

[23] P. A. M. Dirac, A theory of electrons and protons, Proc. R. Soc. London A 126 (1930) 360

[24] W. Gordon, Die Energieniveaus des Wasserstoffatoms nach der Diracschen Quantentheorie des Elektrons, Z. Phys. 48 (1928) 11

[25] C. G. Darwin, The wave equations of the electron, Proc. R. Soc. London A 118 (1928) 654

[26] F. D. Feiock, W. R. Johnson, Atomic susceptibilities and shielding factors, Phys. Rev. 187 (1969) 39

[27] C. J. Jameson, A. D. Buckingham, Molecular electronic property density functions: The nuclear magnetic shielding density, J. Chem. Phys. 73 (1980) 5684

[28] D. Kolb, W. R. Johnson, P. Shorer, Electric and magnetic susceptibilities and shielding factors for closed-shell atoms and ions of high nuclear charge, Phys. Rev. A 26 (1982) 19

[29] G. Wentzel, Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik, Z. Phys. 38 (1926) 518

[30] I. Waller, Der Starkeffekt zweiter Ordnung bei Wasserstoff und die Rydbergkorrektion der Spektra von He und Li+, Z. Phys. 38 (1926) 635

[31] P. S. Epstein, The Stark effect from the point of view of Schroedinger's quantum theory, Phys. Rev. 28 (1926) 695

[32] C. A. Coulson, The Van der Waals force between a proton and a hydrogen atom, Proc. R. Soc. Edinburgh A 61 (1941) 48

[33] G. L. Sewell, Stark effect for a hydrogen atom in its ground state, Proc. Camb. Phil. Soc. 45 (1949) 678

[34] J. M. Schulman, J. I. Musher, Hydrogen-atom polarizability as a Hartree–Fock perturbation expansion: A geometric approximation to atomic polarizabilities J. Chem. Phys. 49 (1968) 4845

[35] M. L. Bartlett, E. A. Power, Relativistic corrections to S_{-2} for atomic hydrogen, J. Phys. A 2 (1969) 419

[36] B. A. Zon, N. L. Manakov, L. P. Rapoport, Coulomb Green function in the x-representation and the relativistic polarizability of hydrogen atom, Yad. Fiz. 15 (1972) 508 (ros.) [tł. ang.: Sov. J. Nucl. Phys. 15 (1972) 282]

[37] L. N. Labzowsky, Polarizability of a hydrogenlike ion with an arbitrary nuclear charge, Opt. Spektrosk. 35 (1973) 561 (ros.)

[38] L. N. Labzowsky, Multicharged ions in external electric field, Vest. Leningr. Univ. Ser. Fiz. Khim. (2) (1973) 19 (ros.)

[39] A. F. Shestakov, S. V. Khristenko, Polarizability of a relativistic hydrogen atom, Opt. Spektrosk. 36 (1974) 635 (ros.)

[40] M. Tint, H. Myint, Application of an approximate formula for the ground-state energy to Stark effect, Phys. Lett. A 49 (1974) 471

[41] A. O. Barut, J. Nagel, Electromagnetic polarizabilities of nucleons, Phys. Rev. D 13 (1976) 2075

[42] A. Z. Tang, F. T. Chan, Dynamic multipole polarizability of atomic hydrogen Phys. Rev. A 33 (1986) 3671

[43] G. W. F. Drake, S. P. Goldman, Relativistic sturmian and finite basis set methods in atomic physics, Adv. At. Mol. Phys. 25 (1988) 393

[44] W. R. Johnson, S. A. Blundell, J. Sapirstein, Finite basis sets for the Dirac equation constructed from B splines, Phys. Rev. A 37 (1988) 307

[45] S. P. Goldman, Gauge-invariance method for accurate atomic-physics calculations: Application to relativistic polarizabilities, Phys. Rev. A 39 (1989) 976

[46] A. Rutkowski, W. H. E. Schwarz, Relativistic perturbation theory of chemical properties, Theor. Chim. Acta 76 (1990) 391

[47] L. N. Labzowsky, G. L. Klimchitskaya, Yu. Yu. Dmitriev, Relativistic Effects in the Spectra of Atomic Systems, Institute of Physics, Bristol, 1993, rozdział 6

[48] Le Anh Thu, Le Van Hoang, L. I. Komarov, T. S. Romanova, Operator representation of the Dirac Coulomb Green function and relativistic polarizability of hydrogen-like atoms, J. Phys. B 27 (1994) 4083

[49] M. Traini, Electric polarizability of hydrogen atom: A sum rule approach, Eur. J. Phys. 17 (1996) 30

[50] Le Anh Thu, Le Van Hoang, L. I. Komarov, T. S. Romanova, Relativistic dynamical polarizability of hydrogen-like atoms, J. Phys. B 29 (1996) 2897

[51] K. L. Baluja, Relativistic correction to the dipole polarizability of a hydrogenic ion, Pramana 45 (1995) 533

[52] V. Yakhontov, K. Jungmann, Light-shift calculation in the ns-states of hydrogenic systems, Z. Phys. D 38 (1996) 141

[53] R. Szmytkowski, The Dirac–Coulomb Sturmians and the series expansion of the Dirac–Coulomb Green function: application to the relativistic polarizability of the hydrogen-like atom, J. Phys. B 30 (1997) 825 [errata: J. Phys. B 30 (1997) 2747; addenda: arXiv:physics/9902050]

[54] R. Szmytkowski, Dynamic polarizability of the relativistic hydrogenlike atom: Application of the Sturmian expansion of the Dirac–Coulomb Green function, Phys. Rev. A 65 (2001) 012503

[55] V. Yakhontov, Relativistic dipole dynamic polarizabilities of lowest $ns_{1/2}$-states in hydrogen-like atoms; w: S. G. Karshenboim, F. S. Pavone, F. Bassani, M. Inguscio, T. W. Hänsch (eds.), The Hydrogen Atom: Precision Physics of Simple Atomic Systems, Lecture Notes in Physics 570, Springer, Berlin, 2001, str. 784

[56] V. D. Ovsiannikov, V. G. Palchikov, Precise theory of the Stark effect on hydrogen- and helium-like atoms, Can. J. Phys. 80 (2002) 1401

[57] V. Yakhontov, Relativistic linear response wave function of the lowest $ns_{1/2}$ states in hydrogen-like atoms. New analytic results, Can. J. Phys. 80 (2002) 1413

[58] V. Yakhontov, Relativistic linear response wave functions and dynamic scattering tensor for the $ns_{1/2}$ states in hydrogenlike atoms, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 093001

[59] M. I. Bhatti, K. D. Coleman, W. F. Perger, Static polarizabilities of hydrogen in the B-spline basis set, Phys. Rev. A 68 (2003) 044503

[60] R. Szmytkowski, K. Mielewczyk, Gordon decomposition of the static dipole polarizability of the relativistic hydrogen-like atom: application of the Sturmian expansion of the first-order Dirac–Coulomb Green function, J. Phys. B 37 (2004) 3961

[61] R. Szmytkowski, Relationship betwen the static dipole polarizability and the static dipole magnetizability of the relativistic hydrogenlike atom, Chem. Phys. Lett. 419 (2006) 537

[62] K. Mielewczyk, Jednoelektronowy atom Diraca w słabym polu elektrycznym (rozprawa doktorska), Politechnika Gdańska, 2007

[63] D. Baye, Exact nonrelativistic polarizabilites of hydrogen atom with the Lagrange-mesh method, Phys. Rev. A 86 (2012) 062514

[64] C. van Wüllen, Negative energy states in relativistic quantum chemistry, Theor. Chem. Acc. 131 (2012) 1082

[65] A. Dalgarno, Atomic polarizabilities and shielding factors, Adv. Phys. 11 (1962) 281

[66] N. L. Manakov, L. P. Rapoport, S. A. Zapryagaev, Relativistic electromagnetic susceptibilities of hydrogen-like atoms, J. Phys. B 7 (1974) 1076

[67] S. Kaneko, Relativistic corrections to the electric multipole polarisability and the shielding factor of a hydrogen-like ion, J. Phys. B 10 (1977) 3347 [errata: J. Phys. B 11 (1978) 1879]

[68] G. C. Shukla, M. Barbaro, Multipole polarizabilities and shielding factors of the hydrogen atom from the hydrodynamic analogy to quantum mechanics, Phys. Rev. A 15 (1977) 23

[69] F. N. Yousif, V. K. Tondon, G. C. Shukla, Multipole polarizabilities and shielding factors of the hydrogen atom from the hydrodynamic analogy to quantum mechanics. II, Phys. Rev. A 17 (1978) 1269

[70] G. C. Shukla, Sh. I. Easa, Atomic static multipole polarizabilities, Solid State Commun. 26 (1978) 873

[71] S. A. Zapryagaev, N. L. Manakov, Application of the Green's function for the Dirac equation to study of relativistic and correlation effects in multicharged ions, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. 45 (1981) 2336 (ros.)

[72] C. K. Au, Static multipole polarizability of hydrogen-like atoms in an arbitrary bound S state, Mol. Phys. 47 (1982) 1471

[73] A. C. Tanner, A. J. Thakkar, Discrete and continuum contributions to multipole polarizabilities and shielding factors of hydrogen, Int. J. Quantum Chem. 24 (1983) 345

[74] S. A. Zapryagaev, N. L. Manakov, V. G. Palchikov, Theory of Multi-charged Ions with One and Two Electrons, Energoatomizdat, Moscow, 1985 (ros.)

[75] R. J. Drachman, Rydberg states of helium: Relativistic and second-order corrections, Phys. Rev. A 31 (1985) 1253 [errata: Phys. Rev. A 38 (1988) 1659]

[76] V. G. Palchikov, V. P. Shevelko, Reference Data on Multicharged Ions, Springer, Berlin, 1995

[77] P. Turski, A. J. Sadlej, The change of picture contribution to relativistic corrections to second-order properties, Chem. Phys. Lett. 338 (2001) 345

[78] G. Figari, V. Magnasco, A simple polynomial approach to the exact perturbative evaluation of low-frequency dynamic polarizabilities for a ground-state hydrogen atom, Chem. Phys. Lett. 342 (2001) 99

[79] G. Łukasik, Elektryczne polaryzowalności multipolowe jednoelektronowego atomu Diraca w stanie podstawowym: zastosowanie rozwinięcia sturmowskiego funkcji Greena–Diraca–Coulomba (praca magisterska), Politechnika Gdańska, 2012

[80] Y.-H. Zhang, L.-Y. Tang, X.-Z. Zhang, J. Jiang, J. Mitroy, Convergence of the multipole expansions of the polarization and dispersion interactions for atoms under confinement, J. Chem. Phys. 136 (2012) 174107

[81] Y.-H. Zhang, L.-Y. Tang, X.-Z. Zhang, T.-Y. Shi, J. Mitroy, Relativistic quadrupole polarizability for the ground state of hydrogen-like ions, Chin. Phys. Lett. 29 (2012) 063101

[82] L.-Y. Tang, Y.-H. Zhang, X.-Z. Zhang, J. Jiang, J. Mitroy, Computational investigation of static multipole polarizabilities and sum rules for ground-state hydrogenlike ions, Phys. Rev. A 86 (2012) 012505

[83] L. Filippin, M. Godefroid, D. Baye, Relativistic polarizabilities with the Lagrange-mesh method, Phys. Rev. A 90 (2014) 052520

[84] R. Szmytkowski, G. Łukasik, Static electric and magnetic multipole susceptibilities for Dirac one-electron atoms in the ground state, At. Data Nucl. Data Tables 111–112 (2016) 41

[85] R. Szmytkowski, G. Łukasik, Static electric multipole susceptibilities of the relativistic hydrogen-like atom in the ground state: Application of the Sturmian expansion of the generalized Dirac–Coulomb Green function, Phys. Rev. A 93 (2016) 062502

[86] R. Szmytkowski, P. Stefańska, Electric-field-induced magnetic quadrupole moment in the ground state of the relativistic hydrogenlike atom: Application of the Sturmian expansion of the generalized Dirac–Coulomb Green function, Phys. Rev. A 89 (2014) 012501

[87] A. Costescu, E. E. Radescu, Dynamic toroid polarizability of atomic hydrogen, Ann. Phys. 209 (1991) 13

[88] A. Costescu, E. E. Radescu, Induced toroid structures and toroid polarizabilities, Phys. Rev. D 35 (1987) 3496

[89] R. R. Lewis, S. M. Blinder, Stark-induced anapole magnetic fields in atoms, Phys. Rev. A 52 (1995) 4439

[90] K. Mielewczyk, R. Szmytkowski, Stark-induced magnetic anapole moment in the ground state of the relativistic hydrogenlike atom: Application of the Sturmian expansion of the generalized Dirac–Coulomb Green function, Phys. Rev. A 73 (2006) 022511 [errata: Phys. Rev. A 73 (2006) 039908]

[91] M. Ya. Agre, Multipole expansions in magnetostatics, Phys. Usp. 54 (2) (2011) 167

[92] Ya. B. Zeldovich, Electromagnetic interaction with parity violation, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 33 (1957) 1531 (ros.) [tł. ang.: Sov. Phys. JETP 6 (1958) 1184]

[93] V. M. Dubovik, A. A. Cheshkov, Multipole expansion in classical and quantum field theory and radiation, Fiz. Elem. Chastits At. Yadra 5 (1974) 791 (ros.) [tł. ang.: Sov. J. Part. Nucl. 5 (1975) 318]

[94] V. M. Dubovik, V. V. Tugushev, Toroid moments in electrodynamics and solid-state physics, Phys. Rep. 187 (1990) 145

[95] D. V. Anghel, Mathematical considerations regarding the toroidal momentum operator, J. Phys. A 30 (1997) 3515

[96] P. Stefańska, R. Szmytkowski, Electric and magnetic dipole shielding constants for the ground state of the relativistic hydrogen-like atom: Application of the Sturmian expansion of the generalized Dirac–Coulomb Green function, Int. J. Quantum Chem. 112 (2012) 1363

[97] S. A. Zapryagaev, N. L. Manakov, L. P. Rapoport, Multipole screening of nuclei of hydrogen-like atoms, Yad. Fiz. 19 (1974) 1136 (ros.) [tł. ang.: Sov. J. Nucl. Phys. 19 (1974) 582]

[98] Ya. I. Granovsky, V. I. Nechet, Static effects in hydrogen-like atoms (relativistic theory), Yad. Fiz. 19 (1974) 1290

[99] N. L. Manakov, S. A. Zapryagaev, A reduced Green function of the Dirac equation with a Coulomb potential. Second order Zeeman effect, Phys. Lett. A 58 (1976) 23

[100] R. Szmytkowski, Magnetizability of the relativistic hydrogen-like atom: application of the Sturmian expansion of the first-order Dirac–Coulomb Green function, J. Phys. B 35 (2002) 1379

[101] A. Rutkowski, A. Poszwa, Analytical solution for relativistic hydrogenic atom in static and uniform magnetic field, Phys. Scr. 71 (2005) 484

[102] A. Poszwa, A. Rutkowski, Static dipole magnetic susceptibilities of relativistic hydrogenlike atoms: A semianalytical approach, Phys. Rev. A 75 (2007) 033402

[103] P. Stefańska, Jednoelektronowy atom Diraca w słabym polu magnetycznym (rozprawa doktorska), Politechnika Gdańska, 2014

[104] P. Stefańska, Magnetizability of the relativistic hydrogenlike atom in an arbitrary discrete energy eigenstate: Application of the Sturmian expansion of the generalized Dirac–Coulomb Green function, Phys. Rev. A 92 (2015) 032504

[105] P. Stefańska, Magnetizabilities of relativistic hydrogenlike atoms in some arbitrary discrete energy eigenstates, At. Data Nucl. Data Tables 108 (2016) 193

[106] A. Y. Potekhin, A. V. Turbiner, Hydrogen atom in a magnetic field: The quadrupole moment, Phys. Rev. A 63 (2001) 065402

[107] R. Szmytkowski, P. Stefańska, Magnetic-field-induced electric quadrupole moment in the ground state of the relativistic hydrogenlike atom: Application of the Sturmian expansion of the generalized Dirac–Coulomb Green function, Phys. Rev. A 85 (2012) 042502

[108] P. Stefańska, Magnetic-field-induced electric quadrupole moments for relativistic hydrogen-like atoms: Application of the Sturmian expansion of the generalized Dirac–Coulomb Green function, Phys. Rev. A 93 (2016) 022504

[109] P. Stefańska, Magnetic-dipole-to-electric-quadrupole cross-susceptibilities for relativistic hydrogenlike atoms in some low-lying discrete energy eigenstates, At. Data Nucl. Data Tables 113 (2017) 316

[110] E. A. Moore, Relativistic chemical shielding: formally exact solutions for one-electron atoms of maximum total angular momentum for any principal quantum number, Mol. Phys. 97 (1999) 375

[111] V. G. Ivanov, S. G. Karshenboim, R. N. Lee, Electron shielding of nuclear magnetic moment in hydrogenlike atom, Phys. Rev. A 79 (2009) 012512

[112] L. Cheng, Y. Xiao, W. Liu, Four-component relativistic theory for NMR parameters: Unified formulation and numerical assessment of different approaches, J. Chem. Phys. 130 (2009) 144102

[113] N. C. Pyper, Z. C. Zhang, Relativistic theory of nuclear shielding in one-electron atoms II: Analytical and numerical results, Mol. Phys. 97 (1999) 391

[114] R. Szmytkowski, P. Stefańska, Comment on "Four-component relativistic theory for NMR parameters: Unified formulation and numerical assessment of different approaches" [J. Chem. Phys. 130, 144102 (2009)], arXiv:1102.1811

[115] P. Stefańska, Closed-form expression for the magnetic shielding constant of the relativistic hydrogenlike atom in an arbitrary discrete energy eigenstate: Application of the Sturmian expansion of the generalized Dirac–Coulomb Green function, Phys. Rev. A 94 (2016) 0125084

[116] T. W. Marshall, J. A. Pople, Nuclear magnetic shielding of a hydrogen atom in an electric field, Mol. Phys. 1 (1958) 199

[117] A. D. Buckingham, K. P. Lawley, Nuclear magnetic shielding of a hydrogen atom in (1) an electric field-gradient and (2) a cage, Mol. Phys. 3 (1960) 219

[118] D. M. Brink, G. R. Satchler, Angular Momentum, 3rd ed., Oxford University Press, New York, 1993

[119] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, V. K. Khersonskii, Quantum Theory of Angular Nomentum, World Scientific, Singapore, 1988 [oryg. ros.: Nauka, Leningrad, 1975]

[120] W. B. Bierestecki, E. M. Lifszyc, L. P. Pitajewski, Relatywistyczna teoria kwantów, część I, PWN, Kraków, 1972

[121] J. D. Bjorken, S. D. Drell, Relatywistyczna teoria kwantów, PWN, Warszawa, 1985

[122] A. S. Dawydow, Mechanika kwantowa, PWN, Warszawa, 1969

[123] B. Średniawa, Mechanika kwantowa, PWN, Warszawa, 1988

[124] Z. Leś, Podstawy fizyki atomu, PWN, Warszawa, 2015

[125] W. Magnus, F. Oberhettinger, R. P. Soni, Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics, 3rd ed., Springer, Berlin, 1966

[126] N. N. Lebiediew, Funkcje specjalne i ich zastosowanie, PWN, Warszawa, 1957

[127] W. N. Bailey, Generalized Hypergeometric Series, Cambridge University Press, Cambridge, 1935 [reprint: Stechert-Hafner, New York, 1964]

[128] A. P. Prudnikov, Yu. A. Brychkov, O. I. Marichev, Integrals and Series. Vol. 3: Special Functions. Supplementary Chapters, 2nd ed., Fizmatlit, Moscow, 2003 (ros.)

[129] P. J. Mohr, D. B. Newell, B. N. Taylor, CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014, Rev. Mod. Phys. 88 (2016) 035009

[130] P. J. Mohr, B. N. Taylor, D. B. Newell, CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010, Rev. Mod. Phys. 84 (2012) 1527

[131] R. Szmytkowski, Recurrence and differential relations for spherical spinors, J. Math. Chem. 42 (2007) 397

[132] G. J. Lubarski, Teoria grup i jej zastosowania w fizyce, PWN, Warszawa, 1961

[133] E. U. Condon, G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, Cambridge, 1959

[134] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik, Table of Integrals, Series, and Products, 7th ed., Elsevier, Amsterdam, 2007