arXiv:2305.04245v1 [physics.atom-ph] 7 May 2023

类锂离子的 g 因子上的电子关联效应

D. V. Zinenko, [1] D. A. Glazov, [1] V. P. Kosheleva, [2] A. V. Volotka, [3] 和 S. Fritzsche[4][1]俄罗斯圣彼得堡圣彼得堡国立大学物理系，Universitetskaya nab. 7/9，邮编 199034[2]德国汉堡马克斯·普朗克物质结构与动力学研究所和自由电子激光科学中心，邮编 22761[3]俄罗斯圣彼得堡圣彼得堡国立信息技术、机械学与光学大学物理与工程学院，Kronverkskiy pr. 49，邮编 197101[4]德国耶拿弗里德里希·席勒耶拿大学理论物理研究所，Max-Wien-Platz 1，邮编 07743

摘要

我们系统地研究了核电荷数为 $Z = 14$ –82 的类锂离子 g 因子中的电子关联效应。我们在量子电动力学形式体系内严格计算了单光子交换和双光子交换修正。利用递归微扰理论，在布赖特近似下计入了三阶及更高阶的电子关联贡献。计算在扩展弗里图像框架下进行，即在零阶近似中引入有效局域屏蔽势。与此前的理论计算相比，类锂离子中束缚电子 g 因子的电子间相互作用贡献精度得到了显著提高。

I. 引言

几十年来，束缚电子的 g 因子一直是理论和实验研究的热点。目前，类氢离子的 g 因子的测量相对精度最高可达10的 10^{11} [1–6]次方分之一。这些测量结合理论研究 [7–19] ，得出了迄今为止最精确的电子质量值 [5]。目前的实验技术也使得能够以与类氢离子相当的精度测量少电子离子的 g因子 [20–26]。

对高电荷离子的 g 因子进行高精度测量，为探测强电磁场中的非平庸量子电动力学效应、确定基本常数和核性质，以及加强对标准模型之外假想物理的限制，提供了多种机会 [27–33]。例如，对类锂钙离子的 g因子同位素位移进行测量 [22] ，为检验磁场存在时的相对论核反冲理论开辟了可能，并为探测强场区超越 Furry 绘景的束缚态量子电动力学效应铺平了道路 [34–36]。高精度束缚电子 g因子实验结合理论研究，有望独立测定精细结构常数 α [37, 38]。尽管 g 因子的计算仍在不断改进 [39–45], ，理论值的精度最终仍受有限核尺寸效应的限制。为解决这一问题，有人提出采用同一同位素两种电荷态的g 因子所谓的特定差值 [35, 37, 38, 46–48]。研究表明，特定差值的理论不确定度可比单个 g因子值小几个数量级。因此，研究对象不能仅限于类氢离子，还应包括类锂离子和类硼离子。

最初针对类锂离子的实验是在硅 [20] 和钙 [22]上进行的，不确定度为 10^{-9}。最近， $^{28}Si^{11+}$ 中束缚电子 g 因子的实验值提高了 15 [23], 倍，目前这是少电子离子中最精确的测量值。参考文献 [23] 给出的理论值比此前的结果 [49, 50], 精确 2 倍，而与实验值的偏差为 1.7σ。之后，Yerokhin 等人独立评估了屏蔽量子电动力学图，并得出了硅的新理论值 [51]，其不确定度更小，且与实验值的偏差更大：偏差为 5.2σ。随后，研究人员独立评估了双光子交换图，为类锂硅（偏差为 3.1σ ）和钙提供了新的结果

（偏差为 4.2σ ） [52]。最近，我们使用各种有效屏蔽势，对多电子量子电动力学贡献的行为进行了深入研究 [53], ，从而证实了参考文献 [23] 的结果，并进一步确认了理论与实验的一致性。

在本工作中，我们详细研究了电子结构贡献，并将计算扩展到广泛的核电荷数范围 Z。如今，与单光子和双光子交换图相对应的领先阶电子间相互作用项均已得到严格计算，即计算到 αZ [20, 49, 52–54] 的全阶。第三阶及更高阶贡献则通过近似方法予以考虑，精确到 αZ 的领先阶。这可以通过不同的方法实现；由于对 αZ 中高阶项的处理并不完备，这些方法可能会得出略有不同的结果。我们采用狄拉克-库仑-布赖特（DCB）哈密顿量，并计入负能态的贡献 [55]。在参考文献 [49, 55, 56] 中，利用组态相互作用方法求解了 DCB 方程 [57]。随后，参考文献 [23, 53] 应用了递归微扰理论，并证明该方法能够提高精度。此外，我们采用扩展弗里图像，即在零阶近似中，除了核势之外还引入有效局域屏蔽势。扩展弗里图像在零阶就部分考虑了电子间相互作用。因此，与库仑势的情形相比，微扰理论各项显著减小。特别是，这使得由第三阶及更高阶贡献中未知的非平庸量子电动力学部分所导致的不确定性更小。我们采用不同的屏蔽势进行计算，分别为核芯哈特里（CH）、科恩-沈（KS）、狄拉克-哈特里（DH）和狄拉克-斯莱特（DS）势，并分别考虑是否加入拉特修正。我们表明，该修正对最终结果的影响微不足道，而不加入修正时，计算精度则高出一个数量级。在一阶和二阶量子电动力学计算中，我们考虑了光子传播子的两种不同规范——库仑规范和费曼规范，并验证了规范不变性，这也为计算的正确性提供了额外检验。因此，我们大幅提高了宽广核电荷数范围 $Z = 14$ –82 内类锂离子 g 因子的电子结构贡献的精度。

本文组织如下：第二节给出了少电子离子中束缚电子 g 因子的基本公式。第三节介绍了一阶（III A）、二阶（III B）及更高阶电子间相互作用修正的严格理论描述。

（III C）。最后，在第四节中，我们报告所获得的数值结果。

全文采用相对论单位（$\hbar = 1$、 $c = 1$、 $m_e = 1$）和海维赛德电荷单位 [$\alpha = e^2/(4\pi)$，$e < 0$]。

II. 基本公式

束缚电子与外磁场 $\boldsymbol{B}$ 的相互作用由算符表示为：

$$V_{\rm m} = -e\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) = -\frac{e}{2}BU\,, \tag{1}$$

其中，不失一般性地，假定 B 沿 z方向， $U = [\mathbf{r}\times\boldsymbol{\alpha}]_z$，而 $\boldsymbol{\alpha}$是狄拉克矩阵矢量。弱磁场会引起线性能级移动：

$$\Delta E = -\frac{e}{2}gm_jB\,, \tag{2}$$

其中， g 是电子的 g 因子， m_j 是总角动量 j的 z投影。对于闭壳层之上有一个电子且原子核为无自旋原子的情况， m_j 由价电子态 $|a\rangle = |j_am_a\rangle$及其角动量 j_a 和投影 m_a确定。对于类锂原子的基态（$1s$）$^2\,2s$，这就是 $2s$ 态。

单电子波函数满足狄拉克方程，

$$h^{\rm D}|a\rangle = \varepsilon_a|a\rangle\,, \qquad h^{\rm D} = -i\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\nabla} + \beta + V(r)\,, \tag{3}$$

其中，束缚势 $V(r)$ 包含核势，也可以包含某种有效屏蔽势。在独立电子近似下，能量位移 ΔE 是 $V_{\rm m}$ 关于 $|a\rangle$ 的期望值，由此得到 g 因子的以下表达式，

$$g^{(0)} = \frac{1}{m_a}\langle a|U|a\rangle\,. \tag{4}$$

对于纯库仑核势，我们将 g 因子记为 $g^{(0)\,\rm C}$。对于点核， $g^{(0)\,\rm C}$ 可解析地求得（记为 $g_{\rm D}$），而对于由布雷特公式 [58]给出的 $2s$ 态：

$$g_{\rm D} = \frac{2}{3}(1+\sqrt{2+2\gamma}) = 2 - \frac{(\alpha Z)^2}{6} + \dots\,, \tag{5}$$

其中 $\gamma = \sqrt{1-(\alpha Z)^2}$。

总计 g因子值由 $g_{\rm D}$ 和各种修正组成，

$$g = g_{\rm D} + \Delta g_{\rm int} + \Delta g_{\rm QED} + \Delta g_{\rm nuc}\,. \tag{6}$$

这里， $\Delta g_{\rm int}$ 是本文的主要研究主题，即电子间相互作用修正；$\Delta g_{\rm QED}$ 是此前针对类锂离子研究过的量子电动力学修正，例如见参考文献 [15, 40,49、51、53、59–64]； $\Delta g_{\rm nuc}$ 表示核尺寸 [10, 12, 19], 、核反冲 [13, 22, 34–36] 以及核极化 [14, 47] 效应。

在本研究中，我们关注类锂离子的基态 g 因子中的电子结构贡献 $\Delta g_{\rm int}$。 $\Delta g_{\rm int}$ 的计算过程将在下一节介绍。这里，我们讨论这一过程的一个重要方面——零阶近似的选择，该近似由狄拉克方程 (3) 中的势 $V(r)$ 定义。在原始的 Furry绘景中，该势是由原子核产生的库仑势 $V_{\rm C}(r)$。因此，在此阶段完全忽略电子间相互作用。在本研究中，我们考虑扩展弗里图像，该图像基于存在有效势 $V_{\rm eff}(r)$ 时的狄拉克方程，

$$V_{\rm eff}(r) = V_{\rm C}(r) + V_{\rm scr}(r)\,, \tag{7}$$

其中， $V_{\rm scr}(r)$ 是某种局域屏蔽势。通过在零级近似中预先计入部分电子间相互作用，这种方法能够加快微扰理论的收敛，至少在前几个主要阶次内如此。屏蔽势的另一项优点是，它能够解除库仑势下 $(1s)^2 2s$ 和 $(1s)^2 2p_{1/2}$ 态之间的近简并。这有助于避免由相应中间态引起的额外奇点问题；这些问题在涉及能量积分的量子电动力学计算中尤为棘手。具体而言，文献 [52] 中采用了减除程序，以处理库仑势下的这些奇点。

沿用我们先前的研究，我们采用了 5 种束缚势：库仑势、核芯哈特里、狄拉克-哈特里、科恩-沈和狄拉克-斯莱特。 $V_{\rm eff}$(r) 的一个广为人知的选择是核芯哈特里（CH）势

$$V_{\rm eff}(r) = V_{\rm C}(r) + \alpha \int_0^\infty dr' \frac{1}{r_>}\rho_c(r'). \tag{8}$$

这里， ρ_c 是芯层（闭壳层）电子的密度，

$$\rho_c(r') = \sum_{\kappa_c, n_c} (2j_c+1)(G_c^2(r) + F_c^2(r)), \tag{9}$$

其中， κ_c 和 n_c 是闭壳层的量子数， G_c 和 F_c 是相应的波函数径向分量。由密度泛函理论导出的势为

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{C}}(r) + \alpha \int_0^\infty dr' \frac{1}{r_>} \rho_t(r') - x_\alpha \frac{\alpha}{r} \left(\frac{81}{32\pi^2} r \rho_t(r) \right)^{1/3}. \tag{10}$$

这里 ρ_t 是总 电子密度，包括闭壳层和价电子，

$$\rho_t(r) = (G_a^2(r) + F_a^2(r)) + \sum_{\kappa_c, n_c} (2j_c + 1)(G_c^2(r) + F_c^2(r)). \tag{11}$$

参数 x_α 从 0 到 1 变化。取值为 $x_\alpha = 0$、 $2/3$ 和 1 时，分别称为狄拉克-哈特里（DH）、科恩-沈（KS）和狄拉克-斯莱特（DS）势。

式 (10) 给出的密度泛函理论势具有非物理的渐近行为。拉特修正 [65]可规避这一问题，但因此势不再光滑。平滑处理本身可以有不同方式，因此这些势几乎无法复现。在本研究中，我们比较了采用和不采用拉特修正时势的总结果，并表明相应的位移远小于不同势之间的离散程度。这正是微扰理论展开的总和所应呈现的结果。同时，由于势的光滑性，不采用拉特修正时的数值随着基函数数量增加而具有更好的收敛性。基于这些原因，我们建议在考虑高阶微扰理论项后采用这一选项。

III. 多电子效应

在束缚态量子电动力学微扰理论框架下，电子间相互作用贡献 Δg_{int} 可写为:

$$\Delta g_{\text{int}} = \Delta g_{\text{int}}^{(0)} + \Delta g_{\text{int}}^{(1)} + \Delta g_{\text{int}}^{(2)} + \Delta g_{\text{int}}^{(3+)}, \tag{12}$$

其中， $\Delta g^{(i)}{}_{\text{int}}$ 是 α中的 i阶修正，即 $\Delta g^{(1)}{}_{\text{int}}$ 和 $\Delta g^{(2)}{}_{\text{int}}$ 分别表示由单光子交换和双光子交换引起的束缚电子 g 因子的修正， $\Delta g^{(3+)}{}_{\text{int}}$ 表示高阶修正之和。零阶项 $\Delta g^{(0)}{}_{\text{int}}$ 就是扩展Furry绘景与原始Furry绘景中的单电子值之差,

$$\Delta g_{\text{int}}^{(0)} = g^{(0)} - g_{\text{C}}^{(0)}. \tag{13}$$

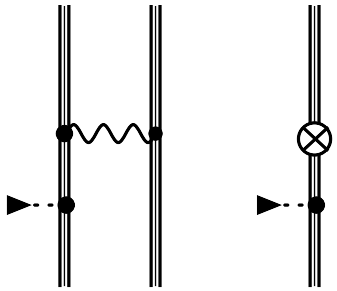

图 1. 扩展弗里图像框架下表示对 g 因子的单光子交换修正的费曼图。波浪线表示光子传播子。三重线表示有效势 $V_{\rm eff}$中的电子传播子。末端带有三角形的虚线表示与外磁场的相互作用。符号 $\otimes$ 表示屏蔽势反项。

下文将介绍如何在严格的量子电动力学方法框架内计算一阶和二阶项，以及如何在布赖特近似下计算高阶部分。

A. 一阶贡献

在束缚态量子电动力学框架内，微扰理论的每一项都由相应的一组图表示。目前，有几种方法可以从量子电动力学的第一性原理推导形式表达式：双时格林函数方法 [66],协变演化算符方法 [67], 和线型方法 [68]。在双时格林函数方法中，文献 [69] （一阶）和文献 [54] （二阶）推导出了 $\Delta g^{(i)}{}_{\rm int}$ 的相应公式。 $\Delta g^{(1)}{}_{\rm int}$ 的主导修正对应于存在磁场时的单光子交换图，见图1。在存在屏蔽势时，还会出现反项图。该图也显示在图1中，其中符号 $\otimes$ 表示反项。电子间相互作用修正的相应表达式为:

$$\Delta g^{(1)}_{\rm int} = \frac{1}{m_a}\sum_b\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}\left[2{\sum_n}'\frac{\langle Pa\,Pb|I(\varepsilon_{Qa}-\varepsilon_{Pa})|n\,Qb\rangle\langle n|U|Qa\rangle}{\varepsilon_{Qa}-\varepsilon_n}\right.$$
$$\left.-\langle Pa\,Pb|I'(\varepsilon_{Qa}-\varepsilon_{Pa})|Qa\,Qb\rangle\langle Qb|U|Qb\rangle\right] - \frac{1}{m_a}{\sum_n}'\frac{\langle a|V_{\rm scr}|n\rangle\langle n|U|a\rangle}{\varepsilon_a-\varepsilon_n}\,. \qquad (14)$$

这里， P 和 Q 是置换算符，根据置换的奇偶性产生符号（-1）$^{P+Q}$ ； ε_n 是单电子能量；$|b\rangle$ 表示 $1s$态；而对 b 的求和遍历 $m_b = \pm 1/2$的两个可能投影。中间态 n求和符号上的撇号表示省略分母为零的项。

费曼规范下的电子间相互作用算符 $I(\omega)$ 为

$$I(\omega, r_{12}) = \alpha(1 - \boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2)\frac{\exp\left(i\tilde{\omega}r_{12}\right)}{r_{12}}\,. \tag{15}$$

在库仑规范下，它为

$$I(\omega, r_{12}) = \alpha\left(\frac{1}{r_{12}} - \boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2\frac{\exp\left(i\tilde{\omega}r_{12}\right)}{r_{12}} - \left[\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\nabla}_1, \left[\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \boldsymbol{\nabla}_2, \frac{\exp\left(i\tilde{\omega}r_{12}\right) - 1}{\omega^2 r_{12}}\right]\right]\right)\,. \tag{16}$$

这里 $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$，且 $\tilde{\omega} = \sqrt{\omega^2 + i0}$，平方根的分支由条件 $\mathrm{Im}\,\tilde{\omega} > 0$确定。式 (14) 中使用了记号 $I'(\omega) = dI(\omega)/d\omega$ 。

假设在库仑规范下 $\omega = 0$ ，我们在布赖特近似下得到 I ，

$$I_{\mathrm{B}}(r_{12}) = \alpha\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2}{r_{12}} + \frac{1}{2}\left[\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\nabla}_1, \left[\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \boldsymbol{\nabla}_2, r_{12}\right]\right]\right)\,. \tag{17}$$

这种形式 用于计算三阶及更高阶贡献，见第 III C 节 .

B. 二阶贡献

二阶修正 $\Delta g^{(2)}{}_{\mathrm{int}}$ 对应于双光子交换图，可分为两大类，即三电子图（图 2）和双电子图（图 3）。在扩展弗里图像中，还会出现图 4 所示的反项图。这些图的贡献分为可约部分和不可约部分。可约部分是指中间态能量与参考态能量相同的那些贡献，不可约部分则是其余部分。可约部分与相应阶数的非图示微扰理论项合并处理。

因此， g 因子的二阶修正 $\Delta g^{(2)}{}_{\mathrm{int}}$ 可写为:

$$\Delta g^{(2)}_{\mathrm{int}} = \Delta g^{(2)}_{\mathrm{3el}} + \Delta g^{(2)}_{\mathrm{2el}} + \Delta g^{(2)}_{\mathrm{ct}} + \Delta g^{(2)}_{\mathrm{red}}\,. \tag{18}$$

三电子贡献 $\Delta g^{(2)}_{3}{}_{\mathrm{el}}$ 可写成以下各项之和,

$$\Delta g^{(2)}_{\mathrm{3el}} = \Delta g^{(2)}_{\mathrm{3el,A}} + \Delta g^{(2)}_{\mathrm{3el,B}} + \Delta g^{(2)}_{\mathrm{3el,C}} + \Delta g^{(2)}_{\mathrm{3el,D}}\,, \tag{19}$$

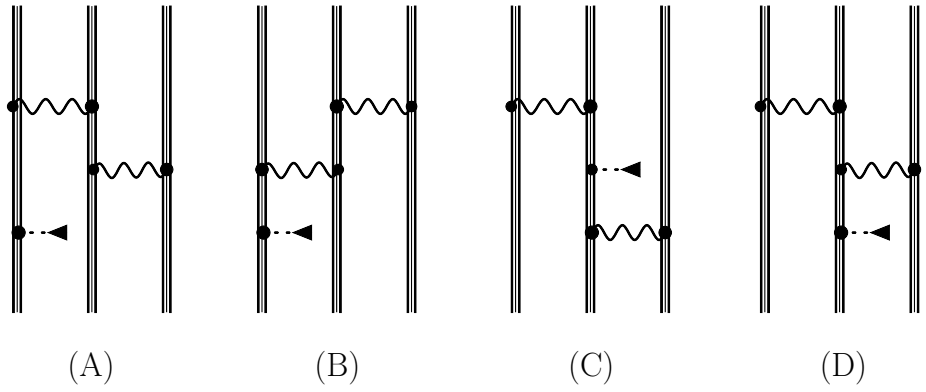

图 2. 扩展弗里图像框架下，表示双光子交换修正对 g 因子的三电子部分的费曼图。标记方式与图 1 相同。

其中每一项都是图 2 中相应费曼图的不可约部分。$\Delta g_3^{(2)\,\mathrm{el}}$ 的形式表达式见附录 V，其中涉及对狄拉克谱的双重求和。与 $\Delta g_3^{(2)\,\mathrm{el}}$ 相比，双电子贡献 $\Delta g_2^{(2)\,\mathrm{el}}$ 包含三重求和以及对虚光子能量 ω 的积分，因此其计算要复杂得多，还需要开发数值过程。与式 (19) 类似，我们将其表示为以下形式，

$$\Delta g_{2\mathrm{el}}^{(2)} = \Delta g_{2\mathrm{el,lad-W}}^{(2)} + \Delta g_{2\mathrm{el,lad-S}}^{(2)} + \Delta g_{2\mathrm{el,cr-W}}^{(2)} + \Delta g_{2\mathrm{el,cr-S}}^{(2)} \,. \tag{20}$$

这一贡献由梯形（“lad”）部分和交叉（“cr”）部分组成，见图 3；其命名参照了不含外场顶点 [66], 的双光子交换图。标记“W”和“S”表示该顶点的位置。这些项的形式表达式见附录 V。

式 (18) 中的第三项 $\Delta g^{(2)\,\text{可约}}$ 包含所有图的可约部分，包括双电子图和三电子图，也包括非图形项，见附录 V。最后，反项贡献 $\Delta g^{(2)\,\mathrm{ct}}$ 对应图 4 中的图，这些图是在狄拉克方程中引入屏蔽势时产生的。

C. 高阶贡献

目前尚无法严格评估 $\Delta g^{(3+)\,\mathrm{int}}$ 在 αZ 中的全阶高阶项。在这种情况下，可以考虑采用目前可用的方法之一 [57, 70–76] 。

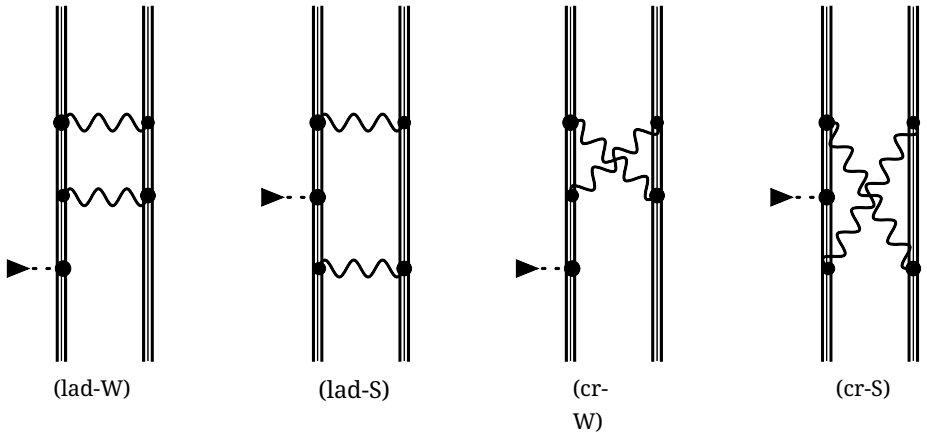

图 3. 在扩展弗里图像框架下，表示双光子交换修正中双电子部分的费曼图。符号与图 1 中相同。

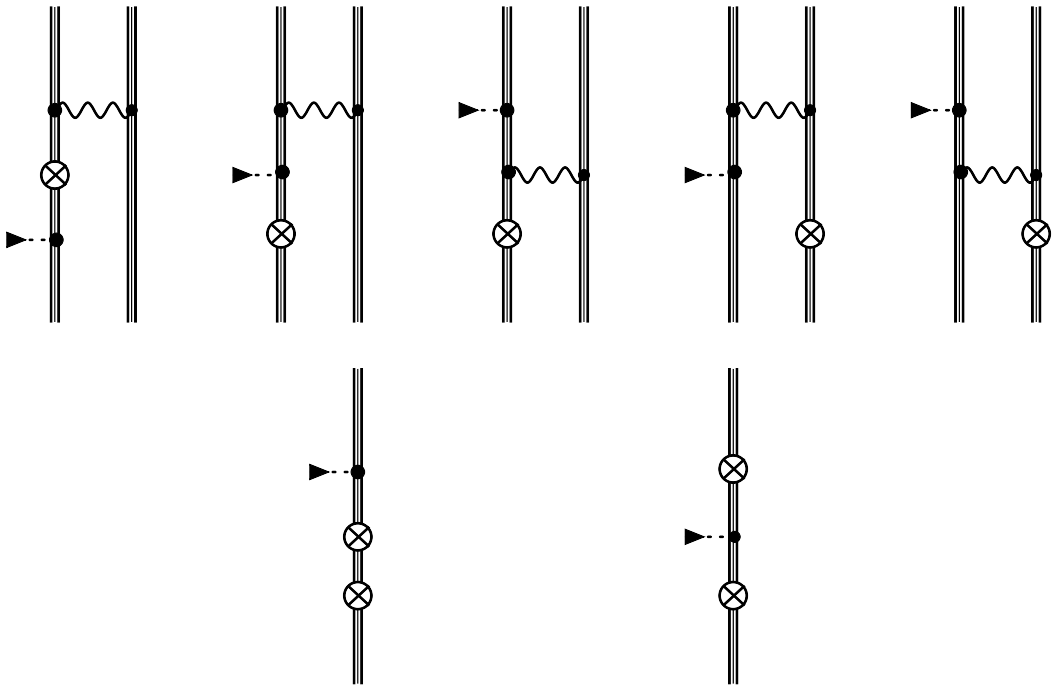

图 4. 在扩展弗里图像框架下，表示双光子交换修正中反项部分的费曼图。符号与图 1 中相同。

参考文献 [55, 56] 采用全阶 CI-DFS 方法 [57] 求得了二阶及更高阶的贡献。在参考文献 [49] 中，双光子交换图是在严格的量子电动力学方法框架内评估的，因此 CI-DFS 计算只需得到 $\Delta g^{(3+)}{}_{\rm int}$。这

表 I. 在费曼规范和库仑规范下，针对核-哈特里势计算得到的 $^{28}Si^{11+}$ 和 $^{208}Pb^{79+}$ 基态 g 因子的双光子交换修正各项贡献。

	$^{28}Si^{11+}$		$^{208}Pb^{79+}$	
贡献	费曼	库仑	费曼	库仑
3el, A	−35.5174	−32.1510	−47.5059	−57.4179
3el, B	39.5459	36.1787	50.7785	60.6392
3el, C	19 540.5865	19 537.1073	625.5797	621.2035
3el, D	−96.6335	−96.2590	−120.4084	−122.3388
2el, 阶梯图-W	−13 638.4718	−13 663.2943	−3016.6610	−3054.2046
2el, cr-W	−83.2577	−60.5589	−2679.1832	−2648.0997
2el, 阶梯图-S	20 478.7090	20 571.8104	606.4759	614.7309
2el, cr-S	22.9387	−0.4702	12.8076	−1.0717
red, E	−19 546.8105	−19 543.7536	−627.3047	−622.8958
red, F	234.1531	234.2034	296.3070	298.5116
red, G	0.9138	−0.0331	0.7037	−1.6609
red, 2el	−6923.7189	−6990.3424	4889.2411	4903.4344
ct-1	18.6909	18.6909	20.0834	20.0834
ct-2	−10.9920	−10.9920	−11.0497	−11.0497
总计	0.1362(1)	0.1362(1)	−0.1361(1)	−0.1361(1)

这是一项要求很高的任务，因为从任何全阶方法给出的总值中减去低阶项，需要足够高的数值精度。本文采用微扰理论的递归公式 [77], ，原则上可高效地获取任意阶微扰展开中的各个项。参考文献 [23, 53] 将该方法应用于类锂硅和钙的 g 因子，证明其精度显著优于 CI-DFS 方法。最近，非相对论量子电动力学（NRQED）方法被用于解决这一问题，并取得了更高的精度，甚至

更高的精度 [51, 52]。与此同时，微扰理论允许纳入屏蔽势，这是此处一个重要的因素 [53], ；而迄今为止，非相对论量子电动力学计算都基于库仑势。

为构建我们的方法，我们从狄拉克–库仑–布赖特方程出发，

$$\Lambda_+ \left(H_0 + H_1\right) \Lambda_+ |A\rangle = E_A |A\rangle \,, \tag{21}$$

其中， Λ_+ 是由正能态上的单电子投影算符之积构成的投影算符。零级哈密顿量 H_0 是单电子狄拉克哈密顿量之和，

$$H_0 = \sum_j h^{\rm D}(j) \,, \tag{22}$$

其中， $h^{\rm D}$ 由式（3）给出。

我们引入零级本征函数 $N^{(0)}$ ，其定义为

$$\Lambda_+ H_0 \Lambda_+ |N^{(0)}\rangle = E_N^{(0)} |N^{(0)}\rangle \,. \tag{23}$$

这些函数构成了多电子波函数的正交基组。在我们的研究中，它们由狄拉克方程单电子解的斯莱特行列式构成。特别地，对于参考态 $|A\rangle$ ，在零级近似下有

$$\Lambda_+ H_0 \Lambda_+ |A^{(0)}\rangle = E_A^{(0)} |A^{(0)}\rangle \,. \tag{24}$$

式（21）中的微扰 H_1 为

$$H_1 = \sum_{j<k} I_{\rm B}(j,k) - \sum_j V_{\rm scr}(j) \,, \tag{25}$$

并表示扣除了屏蔽势后的布赖特近似下的电子间相互作用。

我们采用关于 H_1 的微扰理论，由此得到能量 E_A 和波函数 $|A\rangle$ 的以下展开，

$$E_A = \sum_{k=0}^{\infty} E_A^{(k)} \,, \tag{26}$$

$$|A\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |A^{(k)}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_N |N^{(0)}\rangle\langle N^{(0)}|A^{(k)}\rangle \,. \tag{27}$$

参考文献 [77] 提出了逐阶计算 $E_A^{(k)}$ 和 $\langle N^{(0)}|A^{(k)}\rangle$ 的递归方案。我们强调，与广泛使用的归一化条件 $\langle A^{(0)}|A\rangle = 1$ 不同，我们施加条件 $\langle A|A\rangle = 1$。下面我们将讨论如何用此方法求得电子间相互作用贡献 $\Delta g^{(k)}{}_{\rm int}$。

对于多电子态 $|A\rangle$， g 因子为

$$g = \frac{1}{m_a}\langle A|\sum_i U(i)|A\rangle\,, \tag{28}$$

在 $|A^{(0)}\rangle$ 的零阶近似下，此表达式简化为式 (4)。代入展开式 (27)，可得 $k \geq 1$ 阶项：

$$\begin{aligned}\Delta g_{\rm int}^{(k)}[+] &= \frac{1}{m_a}\sum_{j=0}^{k}\langle A^{(j)}|\sum_i U(i)|A^{(k-j)}\rangle \\ &= \frac{1}{m_a}\sum_{j=0}^{k}\sum_{M,N}\langle A^{(j)}|M^{(0)}\rangle\langle M^{(0)}|\sum_i U(i)|N^{(0)}\rangle\langle N^{(0)}|A^{(k-j)}\rangle\,.\end{aligned} \tag{29}$$

事实上，式 (29) 仅给出了正能态的贡献，因为展开式 (27) 仅包含正能激发。因此，我们用“[+]”号标记该结果。然而，负能谱同样重要，例如参见参考文献 [55, 78]。其贡献由下式给出：

$$\Delta g_{\rm int}[-] = \frac{2}{m_a}\sum_{p,n}\frac{\langle p|U|n\rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_n}\langle \hat{a}_n^+\hat{a}_p A|H_1|A\rangle\,. \tag{30}$$

这里， $|p\rangle$ 和 $|n\rangle$ 分别表示正能和负能单电子态，$\hat{}a^+$ 和 $\hat{}a$ 是相应的产生和湮灭算符。 k 阶项为：

$$\Delta g_{\rm int}^{(k)}[-] = \frac{2}{m_a}\sum_{j=0}^{k-1}\sum_{M,N}\langle A^{(j)}|M^{(0)}\rangle\left[\sum_{p,n}\frac{\langle p|U|n\rangle\langle \hat{a}_n^+\hat{a}_p M^{(0)}|H_1|N^{(0)}\rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_n}\right]\langle N^{(0)}|A^{(k-j-1)}\rangle\,. \tag{31}$$

方程 (29) 和 (31) 给出了布赖特近似下的电子间相互作用贡献：

$$\Delta g_{\rm int,L}^{(k)} = \Delta g_{\rm int}^{(k)}[+] + \Delta g_{\rm int}^{(k)}[-]\,. \tag{32}$$

完整的 k 阶项可表示为以下形式，

$$\Delta g_{\rm int}^{(k)} = \Delta g_{\rm int,L}^{(k)} + \Delta g_{\rm int,H}^{(k)}\,, \tag{33}$$

其中 $\Delta g^{(k)}{}_{\rm int,H}$ 是目前未知的高阶部分，必须通过某种方式估算，才能为 $\Delta g^{(k)}{}_{\rm int}$给出不确定度。在本工作中， $\Delta g^{(3+)}{}_{\rm int,H}$ 估算为 $\pm 2\Delta g^{(2)}{}_{\rm int,H}/Z$，正如我们在先前工作 [53] 中提出的那样。

表 II. 在布赖特近似下，采用库仑势及不同屏蔽势：核芯哈特里（CH）、科恩-沈（KS）、狄拉克-哈特里（DH）和狄拉克-斯莱特（DS）计算得到的 $^{28}Si^{11+}$ 基态 g 因子的电子间相互作用贡献 $\Delta g^{(k)}_{\rm int,L}$，单位为 10^{-6}。

最后三项分别考虑了包含（以右上标 L 标记）和不包含拉特修正的情况。

k	Coul	CH	KS	$\mathrm{KS^L}$	DH	$\mathrm{DH^L}$	DS	$\mathrm{DS^L}$
0		348.266 78	341.443 36	341.368 2	417.198 16	353.163 8	302.709 55	329.110 2
1	321.437 11	−33.663 23	−25.289 06	−25.211(1)	−104.409 66	−39.393(1)	14.546 44	−11.879(1)
2	−6.825 89(4)	0.146 64(3)	−1.480 24(3)	−1.471 8(2)	2.102 45(3)	1.132 6(3)	−2.645 79(3)	−2.576 6(2)
3	0.107 7(41)	−0.046 9(12)	0.034 3(22)	0.022 4(14)	−0.197 8(22)	−0.219 2(10)	0.100 1(23)	0.053 5(13)
4	−0.013 13(93)	0.004 65(43)	−0.001 42(40)	−0.001 90(23)	0.016 18(30)	0.026 95(73)	−0.004 33(19)	−0.003 68(39)
5	0.001 12(20)	−0.000 12(14)	0.000 09(5)	0.000 08(10)	−0.001 65(16)	−0.003 16(15)	−0.000 15(5)	−0.000 21(5)
总计	314.706 9(42)	314.707 8(13)	314.707 0(22)	314.706(2)	314.707 7(22)	314.708(2)	314.705 8(23)	314.704(2)

IV. 结果与讨论

本节讨论对 $\Delta g_{\rm int}$ 所有相关贡献的数值计算，并给出类锂离子的结果。所有计算均基于双动能平衡有限基组方法 [79]，用于求解狄拉克方程，基函数由 B样条 [80]构造。首先，利用所考虑的某个势求解狄拉克方程（3）。随后根据式（13）求得零阶贡献 $\Delta g^{(0)}_{\rm int}$。$\Delta g^{(1)}_{\rm int}$ 的计算最初由文献 [46] 完成，之后成为常规程序[23, 49, 50, 53, 55, 64]。在本工作中，我们根据式（14）并采用选定的屏蔽势进行计算，以达到所需精度，同时将费曼规范与库仑规范下的结果进行比较，作为额外的交叉检验。

二阶修正 $\Delta g^{(2)}_{\rm int}$ 根据公式 (18)、(19)、(20) 以及附录中的公式计算，这些公式涉及对中间态进行双重和三重求和。基函数的数量增加至 $N = 210$，以使结果呈现清晰的收敛模式，随后进行外推 $N \to \infty$。对相对论角量子数 $\kappa = (j + 1/2)^{j+l+1/2}$ 的分波求和在 $|\kappa_{\max}| = 16$ 处终止，其余部分通过最小二乘逆多项式拟合进行估算。此外，双电子贡献涉及对虚光子能量 ω 的积分，由于电子和光子传播子的极点和割线，需要特别注意。我们采用参考文献 [81] 中基于 Wick旋转提出的积分路径。通过调整积分点的数量，达到所需的精度。

为进行一致性检验，分别在费曼规范和库仑规范下计算双光子交换修正，发现两者结果之差远小于数值不确定度。表 I 展示了规范不变性，其中列出了使用核芯哈特里势计算得到的 $^{28}\mathrm{Si}^{11+}$ 和 $^{208}\mathrm{Pb}^{79+}$ 的各个项以及总计 $\Delta g^{(2)}{}_{\rm int}$ 值。

三阶及更高阶的 $\Delta g^{(3+)}{}_{\rm int}$ 计算在布赖特近似下，使用公式（29）和（31）进行。一方面，这些计算相当复杂且耗时；另一方面，阶数越高， k 就越小，因此这些贡献所需的相对精度较低，相应的 N 和 $|\kappa_{\max}|$取值也远小于一阶和二阶的取值。与 CI-DFS 及其他全阶方法相比，这是微扰理论的一项重要优势。特别是，若要在 CI-DFS 方法中达到本文所实现的同等精度，就需要将矩阵元（28）计算到十位有效数字。

表 II 展示了微扰理论的收敛性，其中给出了锂样硅基态的 g 因子在布赖特近似下、$k = 0 \ldots 5$ 取值为 $k = 0 \ldots 5$ 时的 $\Delta g^{(k)}{}_{\rm int}$ 值。计算采用了库仑势、核芯哈特里势以及六种不同的密度泛函理论势：包括（KS^{L}、DH^{L} 和 DS^{L}）和不包括（KS、DH 和 DS）拉特修正的势。请注意，参考文献 [53] 中的 KS、DH 和 DS 势包含拉特修正，因此相应数值应列在“L”列中。可以看出，对于单光子和双光子交换，不包含拉特修正所得结果的精度至少比包含拉特修正时高一个数量级。拉特修正会导致势不平滑，从而造成数值不稳定。与此同时，所有总计值在不确定度范围内一致。因此，我们在下文中选择不采用拉特修正。

表 III 给出了 $Z = 14$、54、82 时类锂离子基态 g 因子的电子间相互作用贡献 $\Delta g_{\rm int}$。这些结果采用库仑势和不同的屏蔽势计算得出：核芯哈特里（CH）、科恩-沈（KS）、狄拉克-哈特里（DH）和狄拉克-斯莱特（DS）。从表中可以看出，采用不同屏蔽势得到的总计值彼此非常接近，且在不确定度范围内相互重叠。

表 IV 展示了原子序数 $Z = 14$ – 82 的类锂离子的 g 因子电子间相互作用修正 $\Delta g_{\rm int}$。此处我们选择 CH 势，因为与密度泛函理论势不同，它的定义明确。作为比较，参考文献 [49, 52]

中给出了相应数值。如所见，与 Volotka 等人（2014年）的结果相比，我们将精度提高了一个数量级。与 Yerokhin等人（2021年）基于库仑势得到的结果之间的差异仍有待进一步研究。总计的不确定度主要由 $\Delta g^{(3+)}{}_{\mathrm{int,L}}$ 的数值误差以及对未知 $\Delta g^{(3+)}{}_{\mathrm{int,H}}$的估算决定。前者通过分析结果对基组大小的依赖性得出。后者则取为 $\pm 2\Delta g^{(2)}{}_{\mathrm{int,\ H}}/Z$。

V. 结论

总之，我们评估了 g 范围$Z = 14 - 82$ 内类锂离子的电子关联效应，不确定度为 10^{-6}。我们采用严格的束缚态量子电动力学方法计算了一阶和二阶电子间相互作用修正，即对 αZ取全阶。三阶及更高阶贡献则在布赖特近似下采用递归微扰理论进行处理。与以往的理论计算相比，类锂离子束缚电子 g 因子的电子间相互作用贡献精度得到显著提高。

致谢

我们感谢 V. A. Yerokhin 提供的宝贵讨论。本研究得到俄罗斯科学基金会资助（项目编号：22-12-00258）。

附录：双光子交换贡献的量子电动力学公式

本附录给出采用双时格林函数方法 [66]推导的类锂离子 g 因子双光子交换贡献的显式公式。我们分别列出双电子和三电子图的不可约贡献、可约贡献（包括非图形项）以及反项贡献，见式（18）。

表 III。在库仑势和不同屏蔽势下获得的 $^{28}Si^{11+}$、 $^{132}Xe^{51+}$ 和 $^{208}Pb^{79+}$离子的 g 因子的电子间相互作用贡献：核芯哈特里（CH）、科恩-沈（KS）、狄拉克-哈特里（DH）和狄拉克-斯莱特（DS）（均未包含拉特修正），单位为 10^{-6}。

	库仑	CH	KS	DH	DS
$Z = 14$					
$\Delta g^{(0)}_{\text{int}}$		348.2661	341.4434	417.1982	302.7096
$\Delta g^{(1)}_{\text{int}}$	321.5903	−33.5491	−25.1729	−104.3024	14.6672
$\Delta g^{(2)}_{\text{int}}$	−6.8782(1)	0.1362(1)	−1.4929(1)	2.0986(1)	−2.6630(1)
	−6.8787(1)[a]				
$\Delta g^{(3+)}_{\text{int}}$	0.0934(21)	−0.0443(10)	0.0330(22)	−0.1833(22)	0.0956(23)
$\Delta g^{(3+)}_{\text{int,L}}$	0.0000(74)	0.0000(14)	0.0000(18)	0.0000(5)	0.0000(25)
$\Delta g^{(3+)}_{\text{int,H}}$	0.0000(14)[a]				
总计	314.8055(77)	314.8089(17)	314.8106(28)	314.8111(23)	314.8094(34)
	314.8058(15)[a]				
$Z = 54$					
$\Delta g^{(0)}_{\text{int}}$		1463.1608	1414.1410	1763.0709	1238.6240
$\Delta g^{(1)}_{\text{int}}$	1306.2170	−164.6779	−113.4828	−466.1252	63.4535
$\Delta g^{(2)}_{\text{int}}$	−7.6565(3)	0.1376(2)	−2.0667(1)	1.7041(1)	−3.5117(1)
	−7.6569(5)[a]				
$\Delta g^{(3+)}_{\text{int}}$	0.0308(22)	−0.0106(19)	0.0174(10)	−0.0354(17)	0.0417(9)
$\Delta g^{(3+)}_{\text{积分,H}}$	0.0000(255)	0.0000(74)	0.0000(81)	0.0000(41)	0.0000(101)
总计	1298.5913(256)	1298.6099(76)	1298.6089(82)	1298.6144(44)	1298.6075(101)
$Z = 82$					
$\Delta g^{(0)}_{\text{int}}$		2448.8325	2341.3605	2952.7350	2034.2466
$\Delta g^{(1)}_{\text{int}}$	2148.2959	−309.3425	−198.8050	−814.6876	110.2598
$\Delta g^{(2)}_{\text{积分}}$	−8.9897(5)	−0.1361(1)	−3.2341(1)	1.3279(1)	−5.2159(1)
	−8.9905(6)[a]				
$\Delta g^{(3+)}_{\text{int}}$	0.0459(24)	−0.0057(31)	0.0232(27)	−0.0237(23)	0.0564(14)
$\Delta g^{(3+)}_{\text{int,H}}$	0.0000(283)	0.0000(122)	0.0000(115)	0.0000(86)	0.0000(130)
总计	2139.3521(284)	2139.3482(126)	2139.3446(118)	2139.3516(89)	2139.3469(131)

[a] Yerokhin 等人（2021 [52]）

表 IV. 在核芯哈特里（CH）势下计算得到的 g 因子中， $Z = 14$ –82 的类锂离子的电子间相互作用贡献，单位为 10^{-6}。

Z	$\Delta g^{(0)}_{\text{int}}$	$\Delta g^{(1)}_{\text{int}}$	$\Delta g^{(2)}_{\text{int}}$	$\Delta g^{(3+)}_{\text{int,L}}$	$\Delta g^{(3+)}_{\text{int,H}}$	总计
14	348.2661	−33.5491	0.1362(1)	−0.0443(10)	0.0000(14)	314.8089(17)
	348.267[a]	−33.549 [a]	0.137[a]	−0.046(6)[a]		314.809(6)[a]
						314.8058(15)[b]
18	452.6955	−45.1729	0.1301(1)	−0.0318(12)	0.0000(20)	407.6209(23)
20	505.2339	−51.0429	0.1291(1)	−0.0300(8)	0.0000(24)	454.2902(25)
	505.234[a]	−51.042 [a]	0.129[a]	−0.031(9)[a]		454.290(9)[a]
						454.2834(25)[b]
24	611.0988	−62.9331	0.1300(1)	−0.0239(17)	0.0000(29)	548.2718(34)
32	826.7992	−87.5079	0.1371(1)	−0.0185(13)	0.0000(40)	739.4099(42)
40	1049.4869	−113.5613	0.1451(1)	−0.0147(13)	0.0000(57)	936.0560(58)
54	1463.1608	−164.6779	0.1376(2)	−0.0106(19)	0.0000(74)	1298.6099(76)
70	1991.9926	−237.5105	0.0466(1)	−0.0090(24)	0.0000(100)	1754.520(10)
82	2448.8325	−309.3425	−0.1361(1)	−0.0057(31)	0.0000(122)	2139.348(13)
	2448.833 [a]	−309.340 [a]	−0.134[a]	−0.015(10)[a]	0.000(40)[a]	2139.34(4)[a]

[a] Volotka 等人（2014年） [49]; [b] Yerokhin等人（2021年） [52]。

三电子贡献

双光子交换修正中的三电子贡献（见图 2）由以下总和给出，该总和依据图 2 中的图示类型确定，

$$\Delta g^{(2)}_{\text{3el}} = \Delta g^{(2)}_{\text{3el,A}} + \Delta g^{(2)}_{\text{3el,B}} + \Delta g^{(2)}_{\text{3el,C}} + \Delta g^{(2)}_{\text{3el,D}}\,, \tag{34}$$

其中

$$\Delta g^{(2)}_{\text{3el,A}} = \frac{1}{m_a}\sum_{b_1,b_2}\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}{\sum_{n}}' \frac{\langle PaPb_1|I(\Delta_{PaQa})|\xi_{Qa}n\rangle\langle nPb_2|I(\Delta_{Pb_2Qb_2})|Qb_1Qb_2\rangle}{\varepsilon_{Pa}+\varepsilon_{Pb_1}-\varepsilon_{Qa}-\varepsilon_n}\,, \tag{35}$$

$$\Delta g^{(2)}_{\text{3el,B}} = \frac{1}{m_a}\sum_{b_1,b_2}\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}{\sum_{n}}' \frac{\langle \xi_{Pa}Pb_1|I(\Delta_{PaQa})|Qan\rangle\langle nPb_2|I(\Delta_{Pb_2Qb_2})|Qb_1Qb_2\rangle}{\varepsilon_{Pa}+\varepsilon_{Pb_1}-\varepsilon_{Qa}-\varepsilon_n}\,, \tag{36}$$

$$\Delta g^{(2)}_{3\mathrm{el,C}} = \frac{1}{2m_a}\sum_{b_1,b_2}\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q} \times {\sum_{n_1,n_2}}' \frac{\langle PaPb_1|I(\Delta_{PaQa})|Qan_1\rangle\langle n_1|U|n_2\rangle\langle n_2Pb_2|I(\Delta_{Pb_2Qb_2})|Qb_1Qb_2\rangle}{(\varepsilon_{Pa}+\varepsilon_{Pb_1}-\varepsilon_{Qa}-\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_{Qb_1}+\varepsilon_{Qb_2}-\varepsilon_{Pb_2}-\varepsilon_{n_2})}\,, \tag{37}$$

$$\Delta g^{(2)}_{3\mathrm{el,D}} = \frac{1}{m_a}\sum_{b_1,b_2}\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}{\sum_{n}}' \frac{\langle Pa\xi_{Pb_1}|I(\Delta_{PaQa})|Qan\rangle\langle nPb_2|I(\Delta_{Pb_2Qb_2})|Qb_1Qb_2\rangle}{\varepsilon_{Pa}+\varepsilon_{Pb_1}-\varepsilon_{Qa}-\varepsilon_{n}}\,, \tag{38}$$

其中

$$|\xi_c\rangle = {\sum_{n}}' \frac{|n\rangle\langle n|U|c\rangle}{\varepsilon_c-\varepsilon_n}\,, \tag{39}$$

求和符号上的撇号表示求和时应省略分母为零的项， P 和 Q 是置换算符，它们决定符号 $(-1)^{P+Q}$， $\Delta_{PaQb}=\varepsilon_{Pa}-\varepsilon_{Qb}$。

双电子贡献

图 3 所示双电子图的不可约部分给出 d

$$\Delta g^{(2)}_{2\mathrm{el}} = \Delta g^{(2)}_{2\mathrm{el,lad-W}} + \Delta g^{(2)}_{2\mathrm{el,lad-S}} + \Delta g^{(2)}_{2\mathrm{el,cr-W}} + \Delta g^{(2)}_{2\mathrm{el,cr-S}}\,, \tag{40}$$

with

$$\Delta g^{(2)}_{2\mathrm{el,lad-W}} = \frac{1}{m_a}\sum_{b}\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}\frac{i}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega \times {\sum_{n_1,n_2}}' \frac{\langle PaPb|I(\omega)|n_1n_2\rangle\langle n_1n_2|I(\omega+\Delta_{PaQa})|\xi_{Qa}Qb\rangle}{(\varepsilon_{Pa}+\omega-u\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_{Qb}-\omega-\Delta_{PaQa}-u\varepsilon_{n_2})}\,, \tag{41}$$

$$\Delta g^{(2)}_{2\mathrm{el,lad-S}} = \frac{1}{m_a}\sum_{b}\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega \times {\sum_{n_1,n_2,n_3}}' \frac{\langle PaPb|I(\omega)|n_1n_2\rangle\langle n_2|U|n_3\rangle\langle n_1n_3|I(\omega+\Delta_{PaQa})|QaQb\rangle}{(\varepsilon_{Pa}+\omega-u\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_{Qb}-\omega-\Delta_{PaQa}-u\varepsilon_{n_2})(\varepsilon_{Qb}-\omega-\Delta_{PaQa}-u\varepsilon_{n_3})}\,, \tag{42}$$

$$\Delta g^{(2)}_{2\mathrm{el,cr-W}} = \frac{1}{m_a}\sum_{b}\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}\frac{i}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega \times {\sum_{n_1,n_2}}' \frac{\langle Pan_2|I(\omega)|n_1Qb\rangle\langle\xi_{Pb}n_1|I(\omega-\Delta_{PaQa})|n_2Qa\rangle}{(\varepsilon_{Pa}-\omega-u\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_{Qb}-\omega-u\varepsilon_{n_2})}\,, \tag{43}$$

$$\Delta g^{(2)}_{\mathrm{2el,cr-S}} = \frac{1}{m_a}\sum_b\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega \times {\sum_{n_1,n_2,n_3}}' \frac{\langle Pan_2|I(\omega)|n_1Qb\rangle\langle n_3|U|n_2\rangle\langle Pbn_1|I(\omega-\Delta_{PaQa})|n_3Qa\rangle}{(\varepsilon_{Pa}-\omega-u\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_{Qb}-\omega-u\varepsilon_{n_2})(\varepsilon_{Qb}-\omega-u\varepsilon_{n_3})}, \tag{44}$$

其中，求和符号上的撇号表示求和时略去可约项和红外发散项，即：梯形 W 图中含有 $\varepsilon_{n_1}+\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_a+\varepsilon_b$ 的项，交叉 W 图直接部分中含有 $\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{Pa}$、$\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_{Qb}$ 的项，以及交叉 W 图交换部分中含有 $\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_a$、$\varepsilon_b$ 的项；梯形 S 图中含有 $\varepsilon_{n_1}+\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_a+\varepsilon_b$、$\varepsilon_{n_1}+\varepsilon_{n_3}=\varepsilon_a+\varepsilon_b$ 和 $\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_{n_3}=\varepsilon_{Qb}-\Delta_{PaQa}$ 的项；交叉 S 图直接部分中含有 $\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{Pa}$、$\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_{Qb}$、$\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{Pa}$、$\varepsilon_{n_3}=\varepsilon_{Qb}$ 和 $\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_{n_3}=\varepsilon_{Qb}$ 的项，以及交叉 S 图交换部分中含有 $\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_a$、$\varepsilon_b$、$\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{n_3}=\varepsilon_a$、$\varepsilon_b$ 和 $\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_{n_3}=\varepsilon_a$、$\varepsilon_b$ 的项。 $u=1-i0$ 确保对电子传播子极点进行恰当处理。

可约贡献

可约　　双电子图的部分由以下表达式给出，

$$\Delta g^{(2)}_{\mathrm{red}} = \Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,E}} + \Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,F}} + \Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,G}} + \Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,2el}}, \tag{45}$$

其中，red,E 项可表示为

$$\Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,E}} = \Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,Ea}} + \Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,Eb}} \tag{46}$$

with

$$\begin{aligned}\Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,Ea}} = {} & \frac{1}{m_a}\sum_{b_1,b_2}\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}\langle a|U|a\rangle{\sum_n}' \\ & \times\Bigg\{\frac{1}{2}\frac{\langle Qb_1Qb_2|I(\Delta_{Qb_1a})|an\rangle\langle na|I(\Delta_{aPb_2})|Pb_1Pb_2\rangle}{(2\varepsilon_b-\varepsilon_a-\varepsilon_n)^2} - \frac{\langle Qb_1Qb_2|I'(\Delta_{Qb_1a})|an\rangle\langle na|I(\Delta_{aPb_2})|Pb_1Pb_2\rangle}{2\varepsilon_b-\varepsilon_a-\varepsilon_n} \\ & + \frac{\langle Qb_1Qa|I(\Delta_{Qb_1b_2})|b_2n\rangle\langle nb_2|I(\Delta_{b_2Pb_1})|PaPb_1\rangle}{(\varepsilon_a-\varepsilon_n)^2} - 2\frac{\langle Qb_1Qa|I'(\Delta_{Qb_1b_2})|b_2n\rangle\langle nb_2|I(\Delta_{b_2Pb_1})|PaPb_1\rangle}{\varepsilon_a-\varepsilon_n} \\ & + \frac{\langle QaQb_1|I(\Delta_{Qab_1})|b_1n\rangle\langle nb_2|I(\Delta_{b_2Pb_2})|PaPb_2\rangle}{(\varepsilon_a-\varepsilon_n)^2} - 2\frac{\langle QaQb_1|I'(\Delta_{Qab_1})|b_1n\rangle\langle nb_2|I(\Delta_{b_2Pb_2})|PaPb_2\rangle}{\varepsilon_a-\varepsilon_n} \\ & - 2\frac{\langle QaQb_2|I'(\Delta_{Qaa})|an\rangle\langle nb_1|I(\Delta_{b_1Pb_1})|Pb_2Pb_1\rangle}{\varepsilon_b-\varepsilon_n}\Bigg\}\end{aligned} \tag{47}$$

and

$$\Delta g^{(2)}_{\rm red,Eb} = \frac{1}{m_a}\sum_{b_1,b_2}\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}\langle b_2|U|b_2\rangle\sum_n{}' \Bigg\{ \frac{\langle Qb_2Qa|I(\Delta_{Qb_2b_1})|b_1n\rangle\langle nb_1|I(\Delta_{b_1Pb_2})|PaPb_2\rangle}{(\varepsilon_a-\varepsilon_n)^2}$$
$$+ \frac{\langle Qb_2Qb_1|I(\Delta_{Qb_2a})|an\rangle\langle na|I(\Delta_{aPb_2})|Pb_1Pb_2\rangle}{(2\varepsilon_b-\varepsilon_a-\varepsilon_n)^2} - \frac{\langle Qb_2Qb_1|I'(\Delta_{Qb_2a})|an\rangle\langle na|I(\Delta_{aPb_2})|Pb_1Pb_2\rangle}{2\varepsilon_b-\varepsilon_a-\varepsilon_n}$$
$$+ 2\frac{\langle Qb_2Qb_1|I(0)|b_1n\rangle\langle na|I(\Delta_{aPa})|Pb_2Pa\rangle}{(\varepsilon_b-\varepsilon_n)^2} + 2\frac{\langle Qb_2Qb_1|I(0)|b_1n\rangle\langle na|I'(\Delta_{aPa})|Pb_2Pa\rangle}{\varepsilon_b-\varepsilon_n}$$
$$+ \frac{\langle QaQb_1|I(\Delta_{Qab_2})|b_2n\rangle\langle nb_2|I(\Delta_{b_2Pb_1})|PaPb_1\rangle}{(\varepsilon_a-\varepsilon_n)^2} - 2\frac{\langle QaQb_1|I'(\Delta_{Qab_2})|b_2n\rangle\langle nb_2|I(\Delta_{b_2Pb_1})|PaPb_1\rangle}{\varepsilon_a-\varepsilon_n}$$
$$- 2\frac{\langle Qb_2Qa|I'(\Delta_{Qb_2b_2})|b_2n\rangle\langle nb_1|I(\Delta_{b_1Pb_1})|PaPb_1\rangle}{\varepsilon_a-\varepsilon_n}\Bigg\}. \tag{48}$$

red,F 项可写为

$$\Delta g^{(2)}_{\rm red,F} = \Delta g^{(2)}_{\rm red,Fa} + \Delta g^{(2)}_{\rm red,Fb} \tag{49}$$

with

$$\Delta g^{(2)}_{\rm red,Fa} = \frac{2}{m_a}\sum_{b_1,b_2}\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}\sum_n^{\varepsilon_n=\varepsilon_a}\{[\langle\xi_{Pb_2}Pa|I'(\Delta_{Pb_2b_2})|b_2n\rangle + \langle Pb_2\xi_{Pa}|I'(\Delta_{Pb_2b_2})|b_2n\rangle$$
$$- \langle Pb_2P\xi'_a|I(\Delta_{Pb_2b_2})|b_2n\rangle]\langle nb_1|I(\Delta_{b_1Qb_1})|QaQb_1\rangle + [\langle\xi_{Pb_2}Pa|I(\Delta_{Pb_2b_2})|b_2n\rangle$$
$$+ \langle Pb_2\xi_{Pa}|I(\Delta_{Pb_2b_2})|b_2n\rangle]\langle nb_1|I'(\Delta_{b_1Qb_1})|QaQb_1\rangle - \langle Pb_1Pa|I'(\Delta_{Pb_1b_2})|\xi_{b_2}n\rangle$$
$$\times\langle nb_2|I(\Delta_{b_2Qb_1})|QaQb_1\rangle + \langle Pb_1\xi_{Pa}|I(\Delta_{Pb_1b_2})|b_2n\rangle\langle nb_2|I'(\Delta_{b_2Qb_1})|QaQb_1\rangle$$
$$+ \sum_m{}'\Bigg[\frac{\langle Pb_1Pa|I(\Delta_{Pb_1b_2})|b_2m\rangle\langle m|U|n\rangle\langle nb_2|I(\Delta_{b_2Qb_1})|QaQb_1\rangle}{(\varepsilon_a-\varepsilon_m)^2}$$
$$- \frac{\langle Pb_1Pa|I'(\Delta_{Pb_1b_2})|b_2m\rangle\langle m|U|n\rangle\langle nb_2|I(\Delta_{b_2Qb_1})|QaQb_1\rangle}{\varepsilon_a-\varepsilon_m}$$
$$+ \frac{\langle Pb_1Pa|I(\Delta_{Pb_1b_2})|b_2m\rangle\langle m|U|n\rangle\langle nb_2|I'(\Delta_{b_2Qb_1})|QaQb_1\rangle}{\varepsilon_a-\varepsilon_m}\Bigg]\Bigg\}$$
$$- \frac{2}{m_a}\sum_{b_1,b_2}\sum_n^{\varepsilon_n=\varepsilon_a}\{[\langle\xi_ab_1|I'(\Delta_{ab})|b_2n\rangle + \langle a\xi_{b_1}|I'(\Delta_{ab})|b_2n\rangle]\langle nb_2|I(\Delta_{ab})|b_1a\rangle + \langle ab_1|I(\Delta_{ab})|\xi'_{b_2}n\rangle$$
$$\times\langle nb_2|I(\Delta_{ab})|b_1a\rangle + [\langle\xi_ab_1|I(\Delta_{ab})|b_2n\rangle + \langle ab_1|I(\Delta_{ab})|\xi_{b_2}n\rangle]\langle nb_2|I'(\Delta_{ab})|b_1a\rangle$$
$$+ \sum_m{}'\frac{\langle b_1a|I(0)|b_2m\rangle\langle m|U|n\rangle\langle nb_2|I(0)|ab_1\rangle}{(\varepsilon_a-\varepsilon_m)^2}\Bigg\} \tag{50}$$

and

$$\Delta g^{(2)}_{\rm red,Fb} = \frac{2}{m_a}\sum_{b_1,b_2}\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}\sum_n^{\varepsilon_n=\varepsilon_b}\{[\langle\xi_{Pa}Pb_2|I'(\Delta_{Paa})|an\rangle + \langle Pa\xi_{Pb_2}|I'(\Delta_{Paa})|an\rangle$$
$$- \langle PaP\xi'_{b_2}|I(\Delta_{Paa})|an\rangle]\langle nb_1|I(0)|Qb_2Qb_1\rangle - \langle Pb_2P\xi'_{b_1}|I(0)|b_2n\rangle\langle na|I(\Delta_{aQa})|Qb_1Qa\rangle$$
$$- [\langle Pb_2\xi_{Pb_1}|I(0)|b_2n\rangle + \langle\xi_{Pb_2}Pb_1|I(0)|b_2n\rangle]\langle na|I'(\Delta_{aQa})|Qb_1Qa\rangle\}, \tag{51}$$

其中 $|\xi_c'\rangle = \partial/\partial\varepsilon_c\,|\xi_c\rangle$。项 red,G 可表示为

$$\Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,G}} = \Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,Ga}} + \Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,Gb}} \tag{52}$$

with

$$\begin{aligned}
\Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,Ga}} = \frac{1}{m_a}\sum_{b_1,b_2}\sum_{P}(-1)^P \sum_{n}^{\varepsilon_n=\varepsilon_a} \{&\langle a|U|a\rangle\,[\langle ab_1|I''(\Delta_{ab})|b_2n\rangle\langle nb_2|I(\Delta_{b_2Pb_1})|PaPb_1\rangle \\
&- \langle ab_1|I'(\Delta_{ab})|b_2n\rangle\langle nb_2|I'(\Delta_{b_2Pb_1})|PaPb_1\rangle - \langle ab_1|I''(\Delta_{ab})|b_1n\rangle\langle nb_2|I(\Delta_{b_2Pb_2})|PaPb_2\rangle \\
&+ \langle ab_1|I'(\Delta_{ab})|b_1n\rangle\langle nb_2|I'(\Delta_{b_2Pb_2})|PaPb_2\rangle] + \langle n|U|n\rangle\,[\langle ab_1|I''(\Delta_{ab})|b_2n\rangle \\
&\times \langle nb_2|I(\Delta_{b_2Pb_1})|PaPb_1\rangle - \langle ab_1|I'(\Delta_{ab})|b_2n\rangle\langle nb_2|I'(\Delta_{b_2Pb_1})|PaPb_1\rangle]\} \\
&+ \frac{1}{m_a}\sum_{b_1,b_2}\sum_{P}(-1)^P \sum_{n}^{\varepsilon_n=\varepsilon_b} \langle a|U|a\rangle\langle b_1a|I''(\Delta_{ab})|an\langle\rangle nb_2|I(0)|Pb_1Pb_2\rangle
\end{aligned} \tag{53}$$

and

$$\begin{aligned}
\Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,Gb}} = \frac{1}{2}\frac{1}{m_a}\sum_{b_1,b_2}\sum_{n}^{\varepsilon_n=\varepsilon_a} &\langle b_2|U|b_2\rangle\,\{2\langle ab_1|I''(\Delta_{ab})|b_2n\rangle\langle nb_2|I(\Delta_{ab})|b_1a\rangle \\
&+ 2\langle ab_1|I'(\Delta_{ab})|b_2n\rangle\langle nb_2|I'(\Delta_{ab})|b_1a\rangle - \langle b_1a|I(0)|b_2n\rangle\langle nb_2|I''(\Delta_{ab})|b_1a\rangle \\
&+ 2\langle ab_2|I''(\Delta_{ab})|b_1n\rangle\langle nb_1|I(\Delta_{ab})|b_2a\rangle + 2\langle ab_2|I'(\Delta_{ab})|b_1n\rangle\langle nb_1|I'(\Delta_{ab})|b_2a\rangle \\
&- \langle b_2a|I(0)|b_1n\rangle\langle nb_1|I''(\Delta_{ab})|b_2a\rangle - 2\langle ab_2|I''(\Delta_{ab})|b_2n\rangle\langle nb_1|I(0)|ab_1\rangle \\
&+ 2\langle ab_2|I''(\Delta_{ab})|b_2n\rangle\langle nb_1|I(\Delta_{ab})|b_1a\rangle - 2\langle ab_2|I'(\Delta_{ab})|b_2n\rangle\langle nb_1|I'(\Delta_{ab})|b_1a\rangle\} \\
&+ \frac{1}{m_a}\sum_{b_1,b_2}\sum_{P}(-1)^P \sum_{n}^{\varepsilon_n=\varepsilon_b} \langle b_2|U|b_2\rangle\,\{\langle b_1b_2|I''(0)|b_2n\rangle\langle na|I(\Delta_{aPa})|Pb_1Pa\rangle \\
&- \langle b_2b_1|I''(0)|b_1n\rangle\langle na|I(\Delta_{aPa})|Pb_2Pa\rangle - \langle b_2a|I''(\Delta_{ab})|an\rangle\langle nb_1|I(0)|Pb_2Pb_1\rangle\}\,.
\end{aligned} \tag{54}$$

可得可约双电子项为

$$\Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,2el}} = \Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,2el,lad-W}} + \Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,2el,lad-S}} + \Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,2el,cr-W}} + \Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,2el,cr-S}}\,, \tag{55}$$

其中

$$
\begin{aligned}
\Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,2el,lad-W}} = & -\frac{1}{m_a}\sum_b \frac{i}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega \\
& \times \left\{ \sum_{n_1,n_2}^{\varepsilon_{n_1}+\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_a+\varepsilon_b} \left[\sum_P (-1)^P \left(\frac{\langle ab|I(\omega)|n_1n_2\rangle\langle n_1n_2|I(\omega+\Delta_{aPa})|P\xi_aPb\rangle}{(\varepsilon_a+\omega-u\varepsilon_{n_1})^2} \right.\right.\right. \\
& - \frac{1}{2}\frac{\langle ab|I(\omega)|n_1n_2\rangle\langle n_1n_2|I(\omega+\Delta_{aPa})|PaPb\rangle\langle a|U|a\rangle}{(\varepsilon_a+\omega-u\varepsilon_{n_1})^3} \\
& + \frac{\langle PaPb|I(\omega+\Delta_{Paa})|n_1n_2\rangle\langle n_1n_2|I(\omega)|a\xi_b\rangle}{(\varepsilon_a-\omega-u\varepsilon_{n_1})^2} \\
& \left.\left. + \frac{1}{2}\frac{\langle PaPb|I(\omega+\Delta_{Paa})|n_1n_2\rangle\langle n_1n_2|I(\omega)|ab\rangle\langle b|U|b\rangle}{(\varepsilon_a-\omega-u\varepsilon_{n_1})^3} \right) \right. \\
& - \frac{1}{2}\frac{\langle ab|I(\omega)|n_1n_2\rangle\langle n_1n_2|I'(\omega+\Delta_{ab})|ba\rangle\langle a|U|a\rangle}{(\varepsilon_a+\omega-u\varepsilon_{n_1})^2} \\
& \left. - \frac{1}{2}\frac{\langle ba|I'(\omega+\Delta_{ba})|n_1n_2\rangle\langle n_1n_2|I(\omega)|ab\rangle\langle b|U|b\rangle}{(\varepsilon_a-\omega-u\varepsilon_{n_1})^2} \right] \\
& + \frac{1}{2}\sum_{n_1,n_2}^{\varepsilon_{n_1}+\varepsilon_{n_2}\neq\varepsilon_a+\varepsilon_b} \left[\sum_P (-1)^P \left(\frac{\langle ab|I(\omega)|n_1n_2\rangle\langle n_1n_2|I(\omega+\Delta_{aPa})|PaPb\rangle\langle a|U|a\rangle}{(\varepsilon_a+\omega-u\varepsilon_{n_1})^2(\varepsilon_b-\omega-u\varepsilon_{n_2})} \right.\right. \\
& + \frac{\langle PaPb|I(\omega+\Delta_{Paa})|n_1n_2\rangle\langle n_1n_2|I(\omega)|ab\rangle\langle b|U|b\rangle}{(\varepsilon_a-\omega-u\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_b+\omega-u\varepsilon_{n_2})^2} \Big) \\
& + \frac{\langle ab|I(\omega)|n_1n_2\rangle\langle n_1n_2|I'(\omega+\Delta_{ab})|ba\rangle\langle a|U|a\rangle}{(\varepsilon_a+\omega-u\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_b-\omega-u\varepsilon_{n_2})} \\
& \left.\left. + \frac{\langle ba|I(\omega+\Delta_{ba})|n_1n_2\rangle\langle n_1n_2|I'(\omega)|ab\rangle\langle b|U|b\rangle}{(\varepsilon_a-\omega-u\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_b+\omega-u\varepsilon_{n_2})} \right] \right\} \\
& - \frac{1}{2m_a}\sum_{b,n_1,n_2}^{\varepsilon_{n_1}+\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_a+\varepsilon_b} \langle ab|I(\Delta_{an_1})|n_1n_2\rangle\langle n_1n_2|I''(\Delta_{n_1b})|ba\rangle \left(\langle a|U|a\rangle - \langle b|U|b\rangle\right), \quad (56)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,2el,lad-S}} = & -\frac{1}{m_a}\sum_b\sum_P(-1)^P\frac{i}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega \\
& \times\Bigg\{\sum_{n_1,n_2,n_3}^{(i)}\frac{\langle ab|I(\omega)|n_1n_2\rangle\langle n_2|U|n_3\rangle\langle n_1n_3|I(\omega+\Delta_{aPa})|PaPb\rangle}{(\varepsilon_a+\omega-u\varepsilon_{n_1})^2(\varepsilon_b-\omega-u\varepsilon_{n_2})} \\
& +\sum_{n_1,n_2,n_3}^{(ii)}\frac{\langle PbPa|I(\omega+\Delta_{Pbb})|n_1n_2\rangle\langle n_2|U|n_3\rangle\langle n_1n_3|I(\omega)|ba\rangle}{(\varepsilon_b+\omega-u\varepsilon_{n_1})^2(\varepsilon_a-\omega-u\varepsilon_{n_3})} \\
& +\frac{1}{2}\sum_{n_1,n_2,n_3}^{(iii)}\frac{\langle ab|I(\omega)|n_1n_2\rangle\langle n_2|U|n_3\rangle\langle n_1n_3|I(\omega+\Delta_{aPa})|PaPb\rangle}{(\varepsilon_a+\omega-u\varepsilon_{n_1})^3} \\
& +\frac{1}{2}\sum_{n_1,n_2,n_3}^{(iii)}\frac{\langle PbPa|I(\omega+\Delta_{Pbb})|n_1n_2\rangle\langle n_2|U|n_3\rangle\langle n_1n_3|I(\omega)|ba\rangle}{(\varepsilon_b+\omega-u\varepsilon_{n_1})^3}\Bigg\} \\
& +\frac{1}{m_a}\sum_b\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega \\
& \times\sum_{n_1,n_2,n_3}^{(iv)}\frac{\langle PaPb|I(\omega)|n_1n_2\rangle\langle n_2|U|n_3\rangle\langle n_1n_3|I(\omega+\Delta_{PaQa})|QaQb\rangle}{(\varepsilon_{Pa}+\omega-u\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_{Qb}-\omega-\Delta_{PaQa}-u\varepsilon_{n_2})(\varepsilon_{Qb}-\omega-\Delta_{PaQa}-u\varepsilon_{n_3})} \\
& +\frac{1}{m_a}\sum_b\sum_{n_1,n_2,n_3}^{\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_b\text{ and }\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_{n_3}=\varepsilon_a}\langle ab|I(\omega)|n_1n_2\rangle\langle n_2|U|n_3\rangle\langle n_1n_3|I''(0)|ba\rangle\,, \qquad (57)
\end{aligned}
$$

此处，(i)表示限制$\varepsilon_{n_1}+\varepsilon_{n_3}=\varepsilon_a+\varepsilon_b$ 以及$\varepsilon_{n_1}+\varepsilon_{n_2}\neq\varepsilon_a+\varepsilon_b$，$(ii)$对应于 $\varepsilon_{n_1}+\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_a+\varepsilon_b$ 以及 $\varepsilon_{n_1}+\varepsilon_{n_3}\neq\varepsilon_a+\varepsilon_b$，$(iii)$是$\varepsilon_{n_1}+\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_{n_1}+\varepsilon_{n_3}=\varepsilon_a+\varepsilon_b$的缩写，而$(iv)$表示 $\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_{Qb}-\Delta_{PaQa}$ 以及$\varepsilon_{n_1}\neq\varepsilon_{Qa}-\Delta_{PbQb}$,

$$
\begin{aligned}
\Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,2el,cr-W}} = & \frac{1}{m_a}\sum_b\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}\frac{i}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\sum_{n_1,n_2}^{(i)}\frac{\langle Pan_2|I(\omega)|n_1Qb\rangle\langle\xi_{Pb}n_1|I(\omega-\Delta_{PaQa})|n_2Qa\rangle}{(\varepsilon_{Pa}-\omega-u\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_{Qb}-\omega-u\varepsilon_{n_2})} \\
& -\frac{1}{m_a}\sum_b\frac{i}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\sum_{n_1,n_2}\Bigg\{\frac{\langle an_2|I(\omega)|n_1b\rangle\langle bn_1|I(\omega)|n_2a\rangle\langle b|U|b\rangle}{(\varepsilon_a-\omega-u\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_b-\omega-u\varepsilon_{n_2})^2} \\
& -\frac{\langle an_2|I(\omega)|n_1a\rangle\langle bn_1|I'(\omega+\Delta_{ab})|n_2b\rangle\langle b|U|b\rangle}{(\varepsilon_a+\omega-u\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_a+\omega-u\varepsilon_{n_2})}+\frac{\langle bn_2|I(\omega)|n_1a\rangle\langle an_1|I(\omega)|n_2b\rangle\langle a|U|a\rangle}{(\varepsilon_b-\omega-u\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_a-\omega-u\varepsilon_{n_2})^2} \\
& -\frac{\langle bn_2|I(\omega)|n_1b\rangle\langle an_1|I'(\omega-\Delta_{ab})|n_2a\rangle\langle a|U|a\rangle}{(\varepsilon_b+\omega-u\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_b+\omega-u\varepsilon_{n_2})}\Bigg\}\,, \qquad (58)
\end{aligned}
$$

此处，(i) 表示直接部分中的 $\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{Pa}$ 和 $\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_{Qb}$，以及交换部分中的 $\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_a$ 或 $\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_b$,

$$\Delta g^{(2)}_{\mathrm{red,2el,cr-S}}=\frac{1}{m_a}\sum_b\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega \times\sum_{n_1,n_2,n_3}^{(i)}\frac{\langle Pan_2|I(\omega)|n_1Qb\rangle\langle n_3|U|n_2\rangle\langle Pbn_1|I(\omega-\Delta_{PaQa})|n_3Qa\rangle}{(\varepsilon_{Pa}-\omega-u\varepsilon_{n_1})(\varepsilon_{Qb}-\omega-u\varepsilon_{n_2})(\varepsilon_{Qb}-\omega-u\varepsilon_{n_3})}\,, \tag{59}$$

此处，(i)表示对直接部分中的($\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{Pa}$和 $\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_{Qb}$)或($\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{Pa}$和 $\varepsilon_{n_3}=\varepsilon_{Qb}$)或 $\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_{n_3}=\varepsilon_{Qb}$ 求和，以及对交换部分中的 $\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_a$ 或 $\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_b$ 或 $\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{n_3}=\varepsilon_a$或 $\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_b$ 或 $\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_{n_3}=\varepsilon_a$ 或 $\varepsilon_{n_1}=\varepsilon_{n_2}=\varepsilon_b$ 求和。

反项贡献

图 4 所示反项图对应的形式表达式为

$$\Delta g^{(2)}_{\mathrm{ct}}=\Delta g^{(2)}_{\mathrm{ct-1}}+\Delta g^{(2)}_{\mathrm{ct-2}}\,, \tag{60}$$

其中

$$\begin{aligned}\Delta g^{(2)}_{\mathrm{ct-1}}=\frac{2}{m_a}\sum_b\sum_{P,Q}(-1)^{P+Q}\Bigg\{&\sum_n{}'\Bigg[\sum_m{}'\frac{\langle Pa|V_{\mathrm{scr}}|n\rangle\langle n|U|m\rangle\langle mPb|I(\Delta_{PbQb})|QaQb\rangle}{(\varepsilon_{Pa}-\varepsilon_n)(\varepsilon_{Pa}-\varepsilon_m)}\\
&+\frac{\langle\xi_{Pa}|V_{\mathrm{scr}}|n\rangle\langle nPb|I(\Delta_{PbQb})|QaQb\rangle}{\varepsilon_{Pa}-\varepsilon_n}+\frac{\langle\xi_{Pa}Pb|I(\Delta_{PbQb})|nQb\rangle\langle n|V_{\mathrm{scr}}|Qa\rangle}{\varepsilon_{Qa}-\varepsilon_n}\\
&+\frac{\langle Pa|V_{\mathrm{scr}}|n\rangle\langle n\xi_{Pb}|I(\Delta_{PbQb})|QaQb\rangle}{\varepsilon_{Pa}-\varepsilon_n}+\frac{\langle\xi_{Pa}Pb|I(\Delta_{PbQb})|Qan\rangle\langle n|V_{\mathrm{scr}}|Qb\rangle}{\varepsilon_{Qb}-\varepsilon_n}\\
&+\frac{\langle Pa|V_{\mathrm{scr}}|n\rangle\langle nPb|I'(\Delta_{PaQa})|QaQb\rangle}{\varepsilon_{Pa}-\varepsilon_n}\left(\langle Pa|U|Pa\rangle-\langle Pb|U|Pb\rangle\right)\\
&-\frac{\langle Pa|V_{\mathrm{scr}}|n\rangle\langle nPb|I'(\Delta_{PaQa})|QaQb\rangle}{(\varepsilon_{Pa}-\varepsilon_n)^2}\langle Pa|U|Pa\rangle\Bigg]+\langle PaPb|I(\Delta_{PaQa})|QaQb\rangle\langle\xi'_{Qb}|V_{\mathrm{scr}}|Qb\rangle\\
&+\langle PaPb|I'(\Delta_{PaQa})|QaQb\rangle\langle\xi_{Qb}|V_{\mathrm{scr}}|Qb\rangle+\langle\xi_{Pa}Pb|I'(\Delta_{PaQa})|QaQb\rangle\\
&\times\left(\langle Pa|V_{\mathrm{scr}}|Pa\rangle-\langle Pb|V_{\mathrm{scr}}|Pb\rangle\right)+\langle\xi'_{Pa}Pb|I(\Delta_{PaQa})|QaQb\rangle\langle Pa|V_{\mathrm{scr}}|Pa\rangle\\
&+\frac{1}{4}\langle PaPb|I''(\Delta_{PaQa})|QaQb\rangle\left(\langle Pa|V_{\mathrm{scr}}|Pa\rangle-\langle Qa|V_{\mathrm{scr}}|Qa\rangle\right)^2\Bigg\}\end{aligned} \tag{61}$$

对应于图 4 上半部分的五个图，而

$$\Delta g^{(2)}_{\mathrm{ct}-2} = \frac{1}{m_a}\sum_{n,m}{}' \frac{\langle a|V_{\mathrm{scr}}|n\rangle\langle n|U|m\rangle\langle m|V_{\mathrm{scr}}|a\rangle}{(\varepsilon_a-\varepsilon_n)(\varepsilon_a-\varepsilon_m)} + \frac{2}{m_a}\langle\xi'_a|V_{\mathrm{scr}}|a\rangle\langle a|V_{\mathrm{scr}}|a\rangle$$
$$+ \frac{2}{m_a}\sum_{n}{}' \left[\frac{\langle\xi_a|V_{\mathrm{scr}}|n\rangle\langle n|V_{\mathrm{scr}}|a\rangle}{\varepsilon_a-\varepsilon_n} - \frac{1}{2}\frac{\langle a|V_{\mathrm{scr}}|n\rangle\langle n|V_{\mathrm{scr}}|a\rangle}{(\varepsilon_a-\varepsilon_n)^2}\langle a|U|a\rangle\right] \qquad (62)$$

对应图 4 下半部分的两个图。

[1] H. H¨affner、T. Beier、N. Hermanspahn、H.-J. Kluge、W. Quint、S. Stahl、J. Verd´u 和 G. Werth，《物理评论快报》85，5308（2000）。

[2] J. Verd´u, S. Djeki´c, S. Stahl, T. Valenzuela, M. Vogel, G. Werth, T. Beier, H.-J. Kluge, and W. Quint，《物理评论快报》92，093002（2004年）。[3] S. Sturm, A. Wagner, B. Schabinger, J. Zatorski, Z. Harman, W. Quint, G. Werth, C. H. Keitel, and K. Blaum，《物理评论快报》107，023002（2011）。[4] S. Sturm, A. Wagner, M. Kretzschmar, W. Quint, G. Werth, and K. Blaum，《物理评论A》87，030501(R)（2013）。[5] S. Sturm, F. K¨ohler, J. Zatorski, A. Wagner, Z. Harman, G. Werth, W. Quint, C. H. Keitel, and K. Blaum，《自然》506，467（2014）。[6] T. Sailer, V. Debierre, Z. Harman, F. Heiße, C. K¨onig, J. Morgner, B. Tu, A. V. Volotka, C. H. Keitel, K. Blaum, and S. Sturm，《自然》606，479（2022年）。[7] H. Persson, S. Salomonson, P. Sunnergren, and I. Lindgren，《物理评论A》56，R2499（1997）。[8] S. A. Blundell, K. T. Cheng, and J. Sapirstein，《物理评论A》55，1857（1997）。[9] T. Beier，《物理报告》339，79（2000）。[10] S. G. Karshenboim, Phys. Lett. A 266, 380（2000）。[11] S. G. Karshenboim, V. G. Ivanov, and V. M. Shabaev，《加拿大物理学杂志》79，81（2001）；Zh. Eksp. Teor. Fiz. **120**, 546 [Sov. Phys. JETP **93**, 477]（2001）。[12] D. A. Glazov and V. M. Shabaev, Phys. Lett. A 297, 408（2002）。[13] V. M. Shabaev and V. A. Yerokhin，《物理评论快报》88，091801（2002）。[14] A. V. Nefiodov, G. Plunien, and G. Soff，《物理评论快报》89，081802（2002）。[15] V. A. Yerokhin, P. Indelicato, and V. M. Shabaev，《物理评论快报》89，143001（2002）。[16] K. Pachucki, A. Czarnecki, U. D. Jentschura, and V. A. Yerokhin，《物理评论A》72，022108（2005年）。

[17] U. D. Jentschura, 《物理评论A》79，044501（2009年）。[18] V. A. Yerokhin and Z. Harman, 《物理评论A》88，042502（2013）。[19] V. A. Yerokhin, C. H. Keitel, and Z. Harman, 《物理学杂志B》46，245002（2013）。[20] A. Wagner, S. Sturm, F. K¨ohler, D. A. Glazov, A. V. Volotka, G. Plunien, W. Quint, G. Werth, V. M. Shabaev, and K. Blaum, 《物理评论快报》110，033003（2013）。[21] D. von Lindenfels, M. Wiesel, D. A. Glazov, A. V. Volotka, M. M. Sokolov, V. M. Shabaev, G. Plunien, W. Quint, G. Birkl, A. Martin, and M. Vogel, 《物理评论A》87，023412（2013）。[22] F. K¨ohler, K. Blaum, M. Block, S. Chenmarev, S. Eliseev, D. A. Glazov, M. Goncharov, J. Hou, A. Kracke, D. A. Nesterenko, Yu. N. Novikov, W. Quint, E. Minaya Ramirez, V. M. Shabaev, S. Sturm, A. V. Volotka, and G. Werth, Nat. Commun. 7, 10246（2016）。[23] D. A. Glazov, F. K¨ohler-Langes, A. V. Volotka, K. Blaum, F. Heiße, G. Plunien, W. Quint, S. Rau, V. M. Shabaev, S. Sturm, and G. Werth, 《物理评论快报》123, 173001（2019）。[24] I. Arapoglou, A. Egl, M. H¨ocker, T. Sailer, B. Tu, A. Weigel, R. Wolf, H. Cakir, V. A. Yerokhin, N. S. Oreshkina, V. A. Agababaev, A. V. Volotka, D. V. Zinenko, D. A. Glazov, Z. Harman, C. H. Keitel, S. Sturm, and K. Blaum, 《物理评论快报》122，253001（2019）。[25] A. Egl, I. Arapoglou, M. H¨ocker, K. K¨onig, T. Ratajczyk, T. Sailer, B. Tu, A. Weigel, K. Blaum, W. N¨ortersh¨auser, and S. Sturm, 《物理评论快报》123，123001（2019）。[26] P. Micke, T. Leopold, S. A. King, E. Benkler, L. J. Spieß, L. Schm¨oger, M. Schwarz, J. R. C. L´opez-Urrutia, and P. O. Schmidt, 《自然》578，60–65（2020年）。[27] V. A. Yerokhin, K. Pachucki, Z. Harman, and C. H. Keitel, 《物理评论快报》107，043004（2011）。[28] A. V. Volotka, D. A. Glazov, G. Plunien, and V. M. Shabaev, Ann. Phys. (Berlin) 525, 636（2013）。[29] V. M. Shabaev, D. A. Glazov, G. Plunien, and A. V. Volotka, J. Phys. Chem. Ref. Data 44, 031205（2015）。[30] P. Indelicato, 《物理学杂志B》: At. Mol. Opt. Phys. 52, 232001（2019）。[31] V. Debierre, C. Keitel, and Z. Harman, Phys. Lett. B 807, 135527（2020年）。[32] V. M. Shabaev, D.A. Glazov, A. M. Ryzhkov, C. Brandau, G. Plunien, W. Quint, A. M. Volchkova, and D. V. Zinenko, 《物理评论快报》128，043001（2022年）。[33] V. Debierre, N. S. Oreshkina, I. A. Valuev, Z. Harman, and C. H. Keitel, 《物理评论A》106，062801（2022年）。

[34] V. M. Shabaev、D. A. Glazov、A. V. Malyshev 和 I. I. Tupitsyn，《物理评论快报》119，263001（2017年）。[35] A. V. Malyshev、V. M. Shabaev、D. A. Glazov 和 I. I. Tupitsyn，《实验与理论物理学书信》**106**, 731 [《JETP快报》 **106**, 765] （2017年）。[36] V. M. Shabaev、D. A. Glazov、A. V. Malyshev 和 I. I.Tupitsyn，《物理评论A》98，032512（2018年）。[37] V. M. Shabaev、D. A. Glazov、N. S. Oreshkina、A. V. Volotka、G. Plunien、H.-J. Kluge 和 W. Quint，《物理评论快报》96，253002（2006年）。[38] V. A. Yerokhin、E. Berseneva、Z. Harman、I. I. Tupitsyn 和 C. H. Keitel，《物理评论快报》116，100801（2016年）。[39] A. Czarnecki 和 R. Szafron，《物理评论A》94，060501(R)（2016年）。[40] V. A. Yerokhin 和 Z. Harman，《物理评论A》95，060501(R)（2017年）。[41] A. Czarnecki、M. Dowling、J. Piclum 和 R. Szafron，《物理评论快报》120，043203（2018年）。[42] B. Sikora、V. A. Yerokhin、N. S. Oreshkina、H. Cakir、C. H. Keitel 和 Z. Harman，《物理评论研究》2，012002（2020年）。[43] N. S. Oreshkina、H. Cakir、B. Sikora、V. A. Yerokhin、V. Debierre、Z. Harman 和 C. H. Keitel，《物理评论A》101，032511（2020年）。[44] A. Czarnecki、J. Piclum 和 R. Szafron，《物理评论A》102，050801（2020年）。[45] V. Debierre、B. Sikora、H. Cakir、N. S. Oreshkina、V. A. Yerokhin、C. H. Keitel 和 Z. Harman，《物理评论A》103，L030802（2021年）。[46] V. M. Shabaev、D. A. Glazov、M. B. Shabaeva、V. A. Yerokhin、G. Plunien 和 G. Soff，《物理评论A》65，062104（2002年）。[47] A. V. Volotka 和 G. Plunien，《物理评论快报》113，023002（2014年）。[48] V. A. Yerokhin、E. Berseneva、Z. Harman、I. I. Tupitsyn 和 C. H. Keitel，《物理评论A》94，022502（2016年）。[49] A. V. Volotka、D. A. Glazov、V. M. Shabaev、I. I. Tupitsyn 和 G. Plunien，《物理评论快报》112，253004（2014年）。[50] V. A. Yerokhin、K. Pachucki、M. Puchalski、Z. Harman 和 C. H. Keitel，《物理评论A》95，062511（2017年）。[51] V. A. Yerokhin、K. Pachucki、M. Puchalski、C. H. Keitel 和 Z. Harman，《物理评论A》102，022815（2020年）。

[52] V. A. Yerokhin、C. H. Keitel 和 Z. Harman，《物理评论A》104，022814（2021年）。[53] V. P. Kosheleva、A. V. Volotka、D. A. Glazov、D. V. Zinenko 和 S. Fritzsche，《物理评论快报》128，103001（2022年）。[54] A. V. Volotka、D. A. Glazov、O. V. Andreev、V. M. Shabaev、I. I. Tupitsyn 和 G. Plunien，《物理评论快报》108，073001（2012年）。[55] D. A. Glazov、V. M. Shabaev、I. I. Tupitsyn、A. V. Volotka、V. A. Yerokhin、G. Plunien 和 G. Soff，《物理评论A》70，062104（2004年）。[56] D. A. Glazov、V. M. Shabaev、I. I. Tupitsyn、A. V. Volotka、V. A. Yerokhin、P. Indelicato、G. Plu- nien 和 G. Soff，《核仪器与方法B》235，55（2005年）。[57] V. F. Bratzev、G. B. Deyneka 和 I. I. Tupitsyn，《苏联科学院通报，物理辑》 **41**, 2655 [《苏联科学院通报，物理辑》 **41**, 173] （1977年）。[58] G. Breit，《自然》122，649（1928年）。[59] V. A. Yerokhin、P. Indelicato 和 V. M. Shabaev，《物理评论A》69，052503（2004年）。[60] D. A. Glazov、A. V. Volotka、V. M. Shabaev、I. I. Tupitsyn 和 G. Plunien，《物理学快报A》357，330（2006年）。[61] A. V. Volotka、D. A. Glazov、V. M. Shabaev、I. I. Tupitsyn 和 G. Plunien，《物理评论快报》103，033005（2009年）。[62] D. A. Glazov、A. V. Volotka、V. M. Shabaev、I. I. Tupitsyn 和 G. Plunien，《物理评论A》81，062112（2010年）。[63] O. V. Andreev、D. A. Glazov、A. V. Volotka、V. M. Shabaev 和 G. Plunien，《物理评论A》85，022510（2012年）。[64] H. Cakir、V. A. Yerokhin、N. S. Oreshkina、B. Sikora、I. I. Tupitsyn、C. H. Keitel 和 Z. Harman，《物理评论A》101，062513（2020年）。[65] R. Latter，《物理评论》99，510（1955年）。[66] V. M. Shabaev，《物理报告》356，119（2002年）。[67] I. Lindgren、S. Salo monson 和 B. ̊As´en，《物理报告》389，161（2004年）。[68] O. Yu. Andreev、L. N. Labzowsky、G. Plunien 和 D. A. Solovyev，《物理报告》455，135（2008年）。[69] M. B. Shabaeva 和 V. M. Shabaev，《物理评论A》52，2811（1995年）。[70] V. A. Dzuba、V. V. Flambaum、P. G. Silvestrov 和 O. P. Sushkov，《物理学杂志B》20，1399（1987年）。[71] S. A. Blundell、W. R. Johnson、Z. W. Liu 和 J. Sapirstein，《物理评论A》40，2233（1989年）。

[72] V. M. Shabaev、M. B. Shabaeva 和 I. I. Tupitsyn，《物理评论A》52，3686（1995年）。[73] S. Boucard 和 P. Indelicato，《欧洲物理学杂志D》8，59（2000）。[74] O. M. Zherebtsov 和 V. M. Shabaev，《加拿大物理学杂志》78，701（2000）。[75] V. A. Yerokhin，《物理评论A》77，020501(R)（2008年）。[76] J. S. M. Ginges 和 A. V. Volotka，《物理评论A》98，032504（2018）。[77] D. A. Glazov、A. V. Malyshev、A. V. Volotka、V. M. Shabaev、I. I. Tupitsyn 和 G. Plunien，《核仪器与方法物理研究B辑》408，46（2017）。[78] D. E. Maison、L. V. Skripnikov 和 D. A. Glazov，《物理评论A》99，042506（2019）。[79] V. M. Shabaev、I. I. Tupitsyn、V. A. Yerokhin、G. Plunien 和 G. Soff，《物理评论快报》93，130405（2004年）。[80] J. Sapirstein 和 W. R. Johnson，《物理学杂志B》29，5213（1996）。[81] P. J. Mohr 和 J. Sapirstein，《物理评论A》62，052501（2000）。