

УДК 539.18

В.В. Тригук, И.Д. Феранчук**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ
ДЛЯ ДВУХЭЛЕКТРОННОГО АТОМА**

В настоящей работе предлагается модификация теории возмущений, позволяющая уже во втором порядке с высокой точностью учесть двухэлектронные корреляционные поправки к энергии. Суммирование по всему спектру возбужденных состояний двухэлектронной системы выполняется с помощью полученного нами аналитического представления для двухчастичной кулоновской функции Грина. На основе разработанного подхода вычислены энергии основного состояния нерелятивистского атома гелия и гелиеподобных ионов. Полученные значения значительно превосходят по точности результаты метода Хартри — Фока и находятся в хорошем согласии с вычислениями на основе многопараметрического метода Ритца.

Введение

Квантовомеханические задачи, связанные с описанием нерелятивистских двухэлектронных атомов и ионов, на сегодняшний день не имеют точных аналитических решений, и для них используются различные приближенные методы. Напомним коротко основные результаты вычисления энергии основного состояния E_0 такой системы. Наибольшая точность достигнута с помощью вариационного подхода (метод Ритца [1]), основанного на применении неравенства

$$E_0 \leq \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle$$

где \hat{H} — гамильтониан системы. При специальном выборе разложения пробной двухэлектронной волновой функции ψ и варьировании достаточно большого числа параметров энергии основного состояния двухэлектронных систем (атом гелия, ионы H, Li^+, Be^{+2} и т.д.) вычислены с высокой степенью точности (см., например, [1; 2]). К сожалению, этот подход достаточно трудно использовать для расчета спектра возбужденных состояний системы, описания ее взаимодействия с внешними полями и обобщить для многоэлектронных атомов. Более универсальным, но менее точным, является метод Хартри — Фока (МХФ), в котором ψ строится в виде произведения одночастичных волновых функций (например, [3]). Так, энергия основного состояния атома гелия, вычисленная с помощью МХФ, составляет $E_0^{HF} = -2,86168$ [4], в то время как вариационное решение на основе метода Ритца составляет $E_0^R = -2,90372$ [1]. Как известно, разница между этими значениями обусловлена более точным учетом двухэлектронного взаимодействия и получила название корреляционной энергии. Здесь и далее используется кулонова система единиц [5].

Детально исследован для этой задачи и наиболее прямой метод решения соответствующего уравнения Шредингера (УШ) на основе канонической теории возмущений (ТВ), который ведет к разложению энергии по обратным степеням заряда ядра Z ([6; 7]). Основная проблема вычисления последовательных слагаемых ряда ТВ связана с трудностями вычисления сумм по промежуточным состояниям двухэлектронной системы. Поэтому в настоящее время такие суммы оцениваются также на основе вариационного принципа, что позволяет достигнуть высокой точности при учете достаточного числа параметров и членов ряда ТВ.

В то же время для одноэлектронной задачи хорошо известен метод аналитической теории возмущений (АТВ), в которой суммирование по всем возбужденным состояниям электрона в поле ядра (включая непрерывный спектр) выполняется точно с помощью кулоновской функции Грина (КФГ) (например, [8]).

В настоящей работе показано, что АТВ может успешно применяться и в теории двухэлектронных систем. Для этого нами впервые построено замкнутое аналитическое выражение для двухчастичной КФГ и на этой основе выполнено суммирование по всем промежуточным состояниям системы во втором порядке АТВ. Кроме того, показано, что построение АТВ с помощью базисного набора состояний, зависящего от дополнительного параметра (эффективного заряда), позволяет найти аналитическое выражение для $E_0(Z)$, точность которого при всех Z значительно выше результатов МХФ и находится в хорошем согласии со значениями, вычисленными с помощью вариационных подходов.

АТВ для одноэлектронной задачи

Рассмотрим некоторые соотношения стандартной ТВ, которые понадобятся нам при расчетах. Гамильтониан исходной задачи \hat{H} разбивается на гамильтониан нулевого приближения \hat{H}_0 , для которого УШ допускает точное решение, и оператор возмущения \hat{V} , который, как правило, предполагается малым по сравнению с \hat{H}_0 :

$$(\hat{H} - E_n)|\psi_n\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V} - E_n)|\psi_n\rangle = 0$$

Тогда ряд ТВ для энергии невырожденного состояния с точностью до второго порядка имеет следующий вид:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)};$$

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle; E_n^{(1)} = \langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle; E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle\psi_m^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (1)$$

Вычисление поправки первого порядка, как правило, не представляет трудностей. Однако при вычислении поправки второго порядка возникают трудности при суммировании по всему спектру возбужденных состояний невозмущенной задачи. Несмотря на то, что сумма по дискретному спектру может содержать как конечное, так и бесконечное (в случае кулоновского поля) число слагаемых, она сходится достаточно быстро. Основная вычислительная проблема связана с расчетом вклада состояний непрерывного спектра, который в общем случае является весьма существенным.

Эффективным способом преодоления указанных трудностей является метод функций Грина (ФГ) [9]. В случае одночастичной задачи ФГ в координатном представлении является решением уравнения

$$(\hat{H} - E)G_E(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'),$$

которое может быть представлено в виде

$$G_E(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_i \frac{\psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}')}{E_i - E}.$$

Здесь суммирование включает как сумму по дискретному спектру собственных функций, так и интегрирование по непрерывному спектру. Существенным является то обстоятельство, что для Гамильтониана \hat{H}_0 , соответствующего движению одного электрона в поле ядра, хорошо известны аналитические выражения для кулоновской функции Грина (КФГ) (например, [10]). Приведем ее разложение по сферическим гармоникам $Y_{l,m_l}(\Omega)$:

$$G_E(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{l,m_l} \frac{1}{r r'} G_{E,l}(r, r') Y_{l,m_l}^*(\Omega) Y_{l,m_l}(\Omega');$$

$$G_{E,l}(r, r') = \frac{\nu}{Z} \frac{\Gamma(l+1-\nu)}{\Gamma(2l+2)} M_{\nu, l+1/2} \left(\frac{2Z}{\nu} r_{<} \right) W_{\nu, l+1/2} \left(\frac{2Z}{\nu} r_{>} \right).$$

Здесь $\nu = Z/\sqrt{-2E}$; M, W – функции Уиттекера, $r_{<}$ и $r_{>}$ – соответственно минимальное и максимальное из r, r' .

Поскольку в сумме (1) исключено одно слагаемое, для вычисления поправок к основному состоянию применяется редуцированная КФГ, полученная в работе [11]:

$$\tilde{G}_{E_0}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i \neq 0} \frac{\psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}')}{E_i - E_0} = \sum_{l, m_l} \frac{1}{r r'} \tilde{G}_{E_0, l}(r, r') Y_{l, m_l}^*(\Omega) Y_{l, m_l}(\Omega').$$

$$\tilde{G}_{E_0, l \neq 0} = G_{E_0, l}; \quad \tilde{G}_{E_0, 0}(r, r') = -4Z r r' e^{-x} \left[-f(x-z) + \ln(x+z) - \frac{1}{x+z} + x - \frac{5}{2} + \gamma \right].$$

Здесь $x = Z(r+r')$, $z = Z|r-r'|$, $f(v) = 1 - \gamma + \frac{1}{v} - \frac{e^v}{v} + Ei(v) - \ln(v)$, $v = x-z$; $\gamma = 0,5772156649015329$ – константа Эйлера.

С помощью КФГ выражение для второй поправки к энергии основного состояния возмущенного одноэлектронного атома может быть записано в виде:

$$E_0^{(2)} = \sum_{m \neq 0} \frac{\langle \psi_0^{(0)}(\vec{r}') | \hat{V}(\vec{r}') | \psi_m^{(0)}(\vec{r}') \rangle \langle \psi_m^{(0)}(\vec{r}) | \hat{V}(\vec{r}) | \psi_0^{(0)}(\vec{r}) \rangle}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} = \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \psi_0^{(0)}(\vec{r}') V(\vec{r}') \tilde{G}_{E_0}(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}) \psi_0^{(0)}(\vec{r}). \quad (2)$$

Таким образом, суммирование по всему спектру возбужденных состояний сводится к вычислению интегралов от аналитических функций. Такой подход носит название аналитической теории возмущений (АТВ) и эффективно используется для расчета характеристик одноэлектронного атома во внешних полях [12].

Двухчастичная кулоновская функция Грина

Покажем, что АТВ можно построить и в применении к двухэлектронному атому. В нерелятивистком приближении и без учета движения ядра исходный гамильтониан атома имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_{i=1,2} \left[-\frac{\Delta_i}{2} - \frac{Z}{r_i} \right] + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (3)$$

Хорошо известно, что достаточно высокую точность для атома гелия в основном состоянии дает приближение эффективного заряда Z_e , что можно использовать для выделения модельного гамильтониана нулевого приближения для оператора (3):

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}_1^2}{2} - \frac{Z_e}{r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2} - \frac{Z_e}{r_2}; \quad E_0^{(0)} = -Z_e^2.$$

и потенциала возмущения:

$$\hat{V} = -\frac{Z-Z_e}{r_1} - \frac{Z-Z_e}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (4)$$

Отметим, что модельный Гамильтониан, который обеспечивает точность, сравнимую с результатами метода ХФ, с аналитическим выбором эффективных зарядов для электронов на различных оболочках можно построить и в случае многоэлектронных атомов [13].

Как и в одноэлектронном атоме, нетривиальным оказывается вычисление поправки второго порядка. Согласно ТВ, искомая величина определяется выражением

$$E_0^{(2)} = \sum_{\lambda=0} \sum_{\mu=0} \frac{|\langle \lambda\mu | \hat{V} | 00 \rangle|^2}{-Z_e^2 - E_\lambda^{(0)} - E_\mu^{(0)}} \quad (5)$$

Здесь символом $|00\rangle = \psi_0(\vec{r}_1)\psi_0(\vec{r}_2)$ обозначен вектор основного состояния. Штрих у знака суммы означает, что при суммировании следует пропустить слагаемое с $|\lambda\mu\rangle = |00\rangle$. Поскольку невозмущенный гамильтониан имеет собственные функции как дискретного ($E < 0$), так и непрерывного ($E > 0$) спектров, суммирование включает медленно сходящееся интегрирование по непрерывному спектру обоих электронов. Именно на этом основании обычно отказываются от прямого вычисления поправки второго порядка и переходят к ее вариационной оценке [6].

Покажем, однако, что применение АТВ в этой задаче позволяет выполнить необходимое суммирование. Для непосредственных вычислений разобьем выражение (5) на два слагаемых:

$$E_0^{(2)} = 2 \sum_{\lambda \neq 0} \frac{|\langle \lambda 0 | \hat{V} | 00 \rangle|^2}{-Z_e^2/2 - E_\lambda^0} + \sum_{\lambda \neq 0} \frac{|\langle \lambda\mu | \hat{V} | 00 \rangle|^2}{-Z_e^2 - E_\lambda^{(0)} - E_\mu^{(0)}} \equiv \Sigma_1 + \Sigma_2 \quad (6)$$

Первое слагаемое можно вычислить по аналогии с (2):

$$\Sigma_1 = -2 \int \psi_0^*(\vec{r}_1)\psi_0^*(\vec{r}_2)\hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\tilde{G}_{-Z_e^2/2}(\vec{r}_1, \vec{r}_1)\psi_0^*(\vec{r}_2) \cdot \psi_0^*(\vec{r}_2)\hat{V}(\vec{r}_1', \vec{r}_2')\psi_0(\vec{r}_1)\psi_0(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_1' d\vec{r}_2'$$

Учитывая, что $\psi_0(\vec{r}) = \psi_0^*(\vec{r}) = \psi_0(r) Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \psi_0(r)$, после интегрирования

по угловым переменным получим:

$$\Sigma_1 = -2 \int \psi_0(r_1)\psi_0^2(r_2)\hat{V}_0(r_1, r_2)\tilde{G}_{-Z_e^2/2, 0}(r_1, r_1)\psi_0(r_2)\psi_0^2(r_2)\hat{V}_0(r_1', r_2') dr_1 dr_2 dr_1' dr_2', \quad (7)$$

где $V_0(r_1, r_2) = -(Z - Z_e) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{r_>}$; $r_>$ есть наибольшее из r_1, r_2 .

Для вычисления второй суммы в выражении (6) воспользуемся тождеством:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dv}{(a+iv)(b-iv)} = \frac{2\pi}{a+b}.$$

Это позволяет «разделить» суммирование по квантовым числам отдельных электронов:

$$\Sigma_2 = \frac{1}{2\pi} \int \sum_{\lambda \neq 0} \sum_{\mu \neq 0} \frac{\langle \lambda\mu | \hat{V} | 00 \rangle \langle 00 | \hat{V} | \lambda\mu \rangle}{\left(-\frac{Z_e^2}{2} - E_\lambda^{(0)} + iv \right) \left(-\frac{Z_e^2}{2} - E_\mu^{(0)} - iv \right)} dv$$

Тогда каждое из суммирований можно выполнить с помощью КФГ, если использовать ее аналитическое продолжение по параметру E на комплексные значения $Z_e^2/2 \pm iv$:

$$\Sigma_2 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dv \int \psi_0(\vec{r}_1)\psi_0(\vec{r}_2)\psi_0(\vec{r}_1')\psi_0(\vec{r}_2')\hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\tilde{G}_{-Z_e^2/2+iv}(\vec{r}_1, \vec{r}_1') \cdot \tilde{G}_{-Z_e^2/2-iv}(\vec{r}_2, \vec{r}_2')\hat{V}(\vec{r}_1', \vec{r}_2') d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_1' d\vec{r}_2' \quad (8)$$

Величину

$$\sum_{\lambda=0} \sum_{\mu=0} \frac{|\lambda\mu\rangle\langle\lambda\mu|}{E - E_{\lambda} - E_{\mu}} = 2\tilde{G}_{E/2}(\vec{r}_1, \vec{r}'_1)\psi_0(\vec{r}_2)\psi_0(\vec{r}'_2) + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{G}_{E/2+iv}(\vec{r}_1, \vec{r}'_1)\tilde{G}_{E/2-iv}(\vec{r}_2, \vec{r}'_2)dv$$

можно назвать двухчастичной редуцированной КФГ. Полной двухчастичной КФГ следует считать выражение:

$$\sum_{\lambda=0} \sum_{\mu=0} \frac{|\lambda\mu\rangle\langle\lambda\mu|}{E - E_{\lambda} - E_{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_{E/2+iv}(\vec{r}_1, \vec{r}'_1)G_{E/2-iv}(\vec{r}_2, \vec{r}'_2)dv,$$

однако в дальнейших расчетах эта функция не используется.

Учитывая, что вклад в (8) от слагаемых $-(Z - Z_e)/r_1 - (Z - Z_e)/r_2$ в операторе возмущения равен нулю в силу условий ортогональности, в результате интегрирования по угловым переменным в (7) находим:

$$\Sigma_2 = \frac{1}{2\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2l+1} \int_{-\infty}^{\infty} dv \int \psi_0(r_1)\psi_0(r_2)\psi_0(r'_1)\psi_0(r'_2) \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \frac{r_{<}^{l'}}{r_{>}^{l'+1}} \cdot \tilde{G}'_{-Z_e^2/2+iv,l}(r_1, r'_1)\tilde{G}'_{-Z_e^2/2-iv,0}(r_2, r'_2) dr_1 dr_2 dr'_1 dr'_2 \quad (9)$$

Здесь

$$\tilde{G}'_{-Z_e^2/2+iv,l}(r_1, r'_1) = \begin{cases} G_{-Z_e^2/2+iv,0}(r_1, r'_1) \pm rr' \frac{\psi_0(r)\psi_0(r')}{iv}, & l=0 \\ G_{-Z_e^2/2+iv,l}(r_1, r'_1), & l>0 \end{cases}$$

Численные результаты

Результат вычисления энергии основного состояния атома гелия с учетом первого порядка ТВ хорошо известен:

$$E_0^{(0)} = -Z_e^2; \quad E_0^{(1)} = -2Z_e(Z - Z_e) + \frac{5}{8}Z_e.$$

До выполнения численного расчета второй поправки найдем ее зависимость от эффективного заряда в аналитическом виде. Действительно, знаменатель дроби в выражении (5) может быть представлен в виде $E_0^{(0)} - E_n^{(0)} = Z_e^2(\varepsilon_0 - \varepsilon_n)$, где $\varepsilon_0, \varepsilon_n$ – величины, соответствующие $Z_e = 1$. Представим оператор возмущения в виде

$$\hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -(Z - Z_e)V_1(r_1, r_2) + V_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2);$$

$$V_1(r_1, r_2) = \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right); \quad V_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (10)$$

Матричные значения от произведений «приведенных» операторов также пропорциональны Z_e^2 : $|\langle V_1 \rangle|^2 \sim |\langle V_2 \rangle|^2 \sim \langle V_1 V_2 \rangle \sim Z_e^2 T$; T – величины этих матричных элементов, соответствующие $Z_e = 1$.

Отсюда следует общая структура зависимости от Z_e для поправки второго порядка:

$$E_2^{(0)} = -a(Z - Z_e)^2 + b(Z - Z_e) - c. \quad (11)$$

Здесь a, b, c – величины, не зависящие от Z и Z_e . Вычисляя их при некоторых фиксированных Z, Z_e , имеем возможность в дальнейшем находить $E_2^{(0)}$ при произвольных Z и Z_e . Следует заметить, что полученные нами численные результаты при различных значениях величин зарядов полностью подтверждают выражение (11).

Процедура вычисления параметров a, b может быть значительно упрощена за счет возможности аналитического интегрирования по переменным r_2, r_2' в выражении

(7). В конечном итоге требуется численное интегрирование только по двум переменным, что не представляет существенных трудностей для современной вычислительной техники. Согласно нашим расчетам, $a = 1$ и $b = 5/8$ с погрешностью не более 10^{-8} .

Наиболее сложным оказывается вычисление выражения (9) (и, соответственно, коэффициента c в (11)). При вычислении суммы по l мы ограничивались $l_{max} = 10$, поскольку, согласно нашим расчетам, данный ряд сходится лучше, чем $\sum_{n=1}^{\infty} 1/n^3$. Итоговое значение c составляет $0,1575 \pm 0,0006$.

Таким образом, энергия во втором порядке определяется выражением:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - 0,1575.$$

Полученный результат показывает, что энергия, вычисленная с учетом поправок второго порядка включительно, не зависит от выбора эффективного заряда и с рассматриваемой точностью совпадает с неасимптотической частью известного разложения по степеням Z^{-1} [7]. В частности, для основного состояния атома гелия, находим

$$E_0 \approx -2,9076.$$

Как было показано в ряде работ (например, [14; 15]), использование дополнительного параметра в Гамильтониане нулевого приближения $-Z_e$ в операторе (4) – позволяет находить равномерно-пригодное аналитическое приближение для его собственных значений уже в низких порядках ТВ. Как следует из приведенных выше результатов, в рассматриваемой задаче зависимость от Z_e появляется в третьем порядке ТВ. Эту зависимость можно найти в общем виде, используя разложение (10) для оператора возмущений:

$$E_0^{(3)} = \left[-\alpha(Z - Z_e)^3 + a(Z - Z_e)^2 - b(Z - Z_e) - c \right] \frac{1}{Z_e}. \quad (12)$$

При отсутствии взаимодействия электронов поправка $E_0^{(3)}$ тождественно равна нулю, следовательно, коэффициент α в этом разложении должен обращаться в нуль, и формулу (12) можно переписать в виде:

$$E_0^{(3)} = aZ_e + (b - 2aZ) + \frac{aZ^2 - bZ - c}{Z_e}.$$

Согласно [14; 15], условие для определения Z_e вытекает из требования, чтобы точные собственные значения не зависели от этого искусственно введенного параметра. С рассматриваемой точностью это условие приводит к уравнению:

$$\frac{\partial E_0}{\partial Z_e} \approx \frac{\partial E_0^{(3)}}{\partial Z_e} = 0; \quad Z_e = \sqrt{\frac{aZ^2 - bZ - c}{a}}.$$

В результате зависимость $E_0^{(3)}$ находится в аналитической форме, но с тремя неопределенными пока параметрами:

$$E_0^{(3)} = 2aZ \left[\sqrt{1 - \frac{b}{aZ} - \frac{c}{aZ^2}} - 1 \right] + b. \quad (13)$$

Значения этих параметров можно найти численно на основе АТВ при $Z_e = 1$ с помощью КФГ, как и для поправки второго порядка. Однако в этом случае объем необходимых численных расчетов существенно возрастает. Поэтому мы вычислим эти параметры, используя известные результаты обычной ТВ, найденные в виде разложения по Z^{-1} :

$$E \approx -Z^2 + \frac{5}{8}Z - 0,15766 + \frac{A}{Z} + \frac{B}{Z^2} + \frac{C}{Z^3} + \dots; \quad (14)$$

$A = 0,008698991; B = -0,000888587; C = -0,001036372$,
 которое сходится при заряде ядра, большем некоторого критического значения $Z > Z_{cr}$ [7]. Для этого достаточно сравнить аналитическую функцию (13) и ряд (14) в общей области применимости $Z \gg 1$. Учитывая 3 первых слагаемых в разложении функции (13), находим:

$$a = -\frac{1}{4} \frac{A^3}{AC - B} = -0,0088741216 ; \quad b = \frac{1}{2} \frac{A^2 B}{B^2 - AC} = -0,034289497 ;$$

$$c = -A + \frac{1}{4} \frac{AB^2}{AC - B^2} = 0,0167841769 .$$

В результате находим следующее аналитическое выражение для энергии основного состояния двухэлектронной системы в зависимости от заряда ядра:

$$E_0 \approx -Z^2 + \frac{5}{8} Z - 0,1575 + 2aZ \left[\sqrt{1 - \frac{b}{aZ} - \frac{c}{aZ^2}} - 1 \right] + b \quad (15)$$

с указанными выше a, b, c .

В таблице 1 приведены результаты сравнения вариационных расчетов E_R стандартной ТВ с учетом 13 порядков и результатов АТВ, найденных с учетом второго порядка ($\sum_{i=0}^2 E_0^{(i)}$) и по формуле (15), учитывающей поправку 3-го порядка ($\sum_{i=0}^3 E_0^{(i)}$) для полной энергии двухэлектронных атомов и ионов.

Таблица – Величины полной энергии двухэлектронных атомов и ионов в различных приближениях АТВ

Z	$\sum_{i=0}^2 E_0^{(i)}$	$\sum_{i=0}^3 E_0^{(i)}$	E_R
1	-0,5325	-0,5253	-0,52759152
2	-2,9075	-2,9035	-2,90372433
3	-7,2825	-7,2797	-7,27991339
4	-13,657	-13,655	-13,65556622
5	-22,032	-22,031	-22,03097156
6	-32,407	-32,406	-32,40624658
7	-44,782	-44,781	-44,78144513
8	-59,157	-59,156	-59,15659510
9	-75,532	-75,532	-75,53171234
10	-93,907	-93,907	-93,90680649

Заклучение

Как видно из приведенных результатов, разработанный нами подход для вычисления бесконечных сумм по возбужденным состояниям во втором порядке ТВ для двухэлектронных систем позволяет получить величины, находящиеся в хорошем согласии с результатами вариационного подхода к стандартной ТВ и метода Ритца. Рассмотренный нами метод может быть использован в дальнейшем для учета двухэлектронных корреляций в многоэлектронных атомах, а также для описания возбужденных состояний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schwartz, C. Ground state of the helium atom / *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 128, № 3. – P. 1146–1148.
2. Frankowski, K. Logarithmic terms in the wave functions of the ground state of two-electron atoms / K. Frankowski, C.L. Pekeris // *Phys. Rev.* – 1966. – Vol. 146, № 1. – P. 46–49.
3. Fischer, F.C. The /Hartree – Fock method for atoms. / F.C. Fischer. – Wiley Interscience. – New York:1997. – 308 p.
4. Desclaux, J.P. Relativistic Dirac – Fock expectation values for atoms with $Z = 1$ to $Z = 20$ / J.P. Desclaux // *At. Data Nucl. Data Tables.* – 1973. – Vol. 12. – P. 311–406.
5. Ландау, Л.Д. Курс теоретической физики. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 800 с.
6. Scherr, C.W. Two-electron atoms III. A sixth-order perturbation study of the 11S ground state. / C.W. Scherr, R.E. Knight // *Rev. Mod. Phys.* – 1963. – Vol. 35, № 3. – P. 436–442.
7. Baker, J.D. Radius of convergence and analytic behavior of the $1/Z$ expansion / J.D. Baker [et al.] // *Phys. Rev. A.* – 1990. – Vol. 41, № 3. – P. 1247–1273.
8. Dalgarno, A. The exact calculation of longrange forces between atoms by perturbation theory / A. Dalgarno, J.T. Lewis // *Proc. Roy. Soc.* – 1955. – Vol. 233A, № 1192. – P. 70–74.
9. Морс, Ф.М. Методы теоретической физики. / Ф.М. Морс, Г. Фешбах. В 2-х т. – т. 1. – М.: Изд. иностр. лит., 1958. – 930 с.
10. Веселов, М.Г. Теория атома: Строение электронных оболочек / М.Г. Веселов, Л.Н. Лабзовский. – М.: Наука, 1986. – 328 с.
11. Hostler, L.C. Reduced Coulomb Green's function for bound state calculations / L.C. Hostler // *Phys. Rev.* – 1969. – Vol. 178, № 1. – P. 126–131.
12. Маханек, А.Г. Аналитические методы в квантовомеханической теории возмущений / А.Г. Маханек, В.Г. Корольков. – Мн.: Наука и техника, 1982. – 327 с.
13. Тригук, В.В. О нулевом приближении для гамильтониана многоэлектронного атома / В.В. Тригук, И.Д. Феранчук // *Вєсцї НАН Беларусї. Сер. фїз.-мат. навук.* – 2009. – № 2. – С. 64–70.
14. Feranchuk, I.D. Operator Method in the Problem of Quantum Anharmonic Oscillator / I.D. Feranchuk [et al.] // *Ann. of Phys.* – 1995. – Vol. A 238. – P. 370–440.
15. Иванов, А.А. Квантовая механика систем без малого параметра: монография / А.А. Иванов, И.Д. Феранчук. – Минск: БНТУ, 2009. – 369 с.

V.V. Triguk, I.D. Feranchuk. Analytic Perturbation Theory for Two-Electron Atoms

The modification of perturbation theory which allows taking into account the two-electron correlation corrections is proposed in the article. The summation over infinite spectrum of excited states is accomplished by means of our analytic expression for two-particle Coulomb Green function. Ground state energy of helium and set of two-electron ions are calculated by means of this method. Our results are significantly more accurate than those of the Hartree – Fock method and are in good agreement with the results of multi-term Ritz variational method.