

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

**ЖУРНАЛ
ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ**

ТОМ IV

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА 1958 ЛЕНИНГРАД

ЭНЕРГИЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ГЕЛИЯ

Ю. Н. Демков, М. Г. Нейгауз и Р. В. Сеньюков

На электронной счетной машине БЭСМ произведен расчет строгой верхней и нижней границы для энергии основного состояния атома гелия в нерелятивистском приближении.

Задача о нахождении уровней энергии атома гелия в нерелятивистском приближении сводится, как известно, к задаче об отыскании стационарных значений функционала

$$J = \frac{\int \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) H \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2}{\int \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2} = \frac{(\psi, H\psi)}{(\psi, \psi)}, \quad (1)$$

где H — оператор энергии атома гелия;

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}; \quad Z = 2. \quad (2)$$

(Здесь используются атомные единицы).

Функционал J ограничен снизу. Наименьшее экстремальное значение его λ является искомой величиной и определяет энергию основного состояния. Задача решалась по методу Ритца, который, как известно, дает приближение для экстремального собственного значения всегда со стороны спектра. Таким образом, применяя этот метод непосредственно к функционалу J , мы найдем приближенное значение энергии сверху, т. е. значение L , которое будет являться верхней границей для истинного собственного значения λ .

Основная система функций в методе Ритца была выбрана та же, что и в работах [1, 2].

$$\psi_i = g_i e^{-\frac{1}{2} k(r_1+r_2)} [k(r_1+r_2)]^{a_i} [k|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|]^{b_i} [k(r_1-r_2)]^{c_i}; \quad (3)$$

$$i = 1, 2, \dots, n,$$

где g_i — нормировочные множители, а k — масштабный параметр.

Рассматривались только функции с целыми неотрицательными показателями a_i, b_i, c_i , при этом показатели c_i должны быть только четными, поскольку основное состояние (1^1S) симметрично относительно перестановки r_1, r_2 . Нечетные c_i соответствуют основному состоянию ортогелия (2^3S).

Задача решалась на электронной счетной машине БЭСМ. Были найдены приближенные значения энергии основного состояния сверху и снизу. Задача нахождения приближенного значения сверху сводится к вычислению наименьшего собственного значения L в уравнении

$$BX = LAX, \quad (4)$$

где A, B — симметричные квадратные матрицы порядка n с элементами

$$a_{ij} = (\psi_i, \psi_j), \quad b_{ij} = (\psi_i, H\psi_j), \quad (5)$$

а X — вектор в n -мерном пространстве.

Было взято $n = 29$. Мы находили приближенно собственный вектор X , соответствующий наименьшему собственному значению L , а затем L определяли по формуле

$$L = \frac{(X, BX)}{(X, AX)}. \quad (6)$$

Вектор X вычислялся двумя различными способами: 1) методом итераций и 2) методом исключений.

Решение задачи методом итераций сводилось к тому, что обращалась матрица A , затем вычислялась матрица F по формуле

$$F = A^{-1}B - aI, \quad (7)$$

после чего последовательно определялись вектора $X' = FX^0, \dots, X^m = FX^{m-1} \approx X$, где X^0 — произвольный начальный вектор. Параметр a подбирался так, чтобы собственное значение матрицы F , равное $(L - a)$, было наибольшим по модулю. В нашем случае было положено $a = 20$. Чем больше a , тем меньше отличается от 1 отношение двух наибольших по модулю собственных значений матрицы F и тем медленнее сходится метод. В нашем случае произведено около 2000 итераций, т. е. $m = 2000$. На чистый просчет одного варианта при фиксированном параметре k требовалось около 20 минут машинного времени. Было испробовано несколько значений параметра k . Наилучшее значение

$$L = -2.9037197 \quad (8)$$

получилось при $k = 4.0$.

Решение системы линейных уравнений (4) по методу исключения проводилось по следующей схеме.

Сначала определялся приближенно наименьший корень \tilde{L} определителя

$$|B - LA| = 0 \quad (9)$$

с точностью до 4 значащих цифр (вместо этого можно воспользоваться значением \tilde{L} , известным из других расчетов). Далее это значение \tilde{L} подставлялось в систему (4), причем 1-я компонента вектора x_1 полагалась равной 1, а последнее из 29 уравнений отбрасывалось. Полученная система 28 уравнений с 28 неизвестными решалась методом исключения с выбором главного элемента. Система является сильно выро-

Таблица 1
Компоненты вектора X

i	a_i	b_i	c_i	x_i	i	a_i	b_i	c_i	x_i
1	0	0	0	1.00000000	16	0	4	0	-0.16517696
2	0	1	0	0.52121275	17	1	1	2	-0.23534158 · 10 ⁻¹
3	1	0	0	0.82720045 · 10 ⁻¹	18	1	3	0	-0.15727329
4	0	0	2	0.14490914	19	2	0	2	-0.22449651 · 10 ⁻¹
5	0	2	0	-0.41677951	20	2	2	0	0.12348259
6	1	1	0	0.34429666	21	3	1	0	0.90545822 · 10 ⁻¹
7	2	0	0	0.18796538	22	4	0	0	0.13784753 · 10 ⁻¹
8	0	1	2	-0.20009604	23	0	1	4	0.53095879 · 10 ⁻²
9	0	3	0	0.34249240	24	0	3	2	-0.11469537 · 10 ⁻¹
10	1	0	2	0.12819374	25	0	5	0	-0.30249026 · 10 ⁻¹
11	1	2	0	0.19772883 · 10 ⁻¹	26	1	2	2	-0.10125079
12	2	1	0	-0.13663625	27	1	4	0	0.23455857
13	3	0	0	-0.40123110 · 10 ⁻¹	28	2	1	2	0.10009936
14	0	0	4	-0.19205931 · 10 ⁻¹	29	2	3	0	-0.16188852
15	0	2	2	0.15133580					

жденной, поэтому ее решение существенно меняется даже при малых вариациях параметра \tilde{L} и решать ее приходилось при 5, 6 разных близких значениях \tilde{L} .

Описанным методом при $k=4$ получен вектор X с компонентами,¹ приведенными в табл. 1, и соответствующее значение

$$L = -2.9037202. \quad (10)$$

Отличие от результата (8) обусловлено, по-видимому, погрешностью при вычислении матрицы F .

Определение нижней границы для λ производилось по методу, предложенному Мейли [5]. Сущность этого метода состоит в том, что рассматривается оператор

$$D = (H - pI)^{-1}, \quad (11)$$

где p — число, лежащее между наименьшим и следующим по величине собственными значениями оператора H . Оператор D также ограничен снизу, причем его наименьшее собственное значение μ просто связано с наименьшим собственным значением оператора H соотношением

$$\mu = \frac{1}{\lambda - p}. \quad (12)$$

Определяя по методу Ритца, верхнюю границу M для μ , мы найдем тем самым нижнюю границу для λ

$$l = \frac{1}{M} + p.$$

Вычисление оператора D можно легко обойти, если выбрать заранее основную систему функций φ_i в виде

$$\varphi_i = (H - pI) \psi_i. \quad (13)$$

Тогда задача сводится к вычислению наименьшего собственного значения M в уравнении

$$RY = MSY, \quad (14)$$

где R и S — квадратные симметричные матрицы с элементами

$$\begin{aligned} r_{ij} &= (\varphi_i, D\varphi_j) = (H\psi_i, \psi_j) - p(\psi_i, \psi_j) = b_{ij} - pa_{ij}; \\ s_{ij} &= (\varphi_i, \varphi_j) = (H\psi_i, H\psi_j) - 2p(\psi_i, H\psi_j) + p^2(\psi_i, \psi_j) = \\ &= c_{ij} - 2pb_{ij} + p^2a_{ij}. \end{aligned} \quad (15)$$

Таким образом, для оценки снизу по этому методу, помимо матриц A и B , которые необходимы для оценки сверху, необходимо еще вычислить матрицу C с элементами²

$$c_{ij} = (H\psi_i, H\psi_j). \quad (16)$$

После определения собственного вектора Y собственное значение M может быть найдено по формуле, аналогичной формуле (6),

$$M = \frac{(Y, RY)}{(Y, SY)}. \quad (17)$$

Система (14) решалась по методу исключений, который описан выше, причем было положено $k=4.0$, $n=29$, $p=-2.3$ (приближенное значение энергии уровня $2'S$ равно -2.1).

Из описания метода видно, что параметр p желательно выбрать возможно дальше от искомого значения λ , однако результат при больших n весьма слабо зависит от выбора p . Было получено значение

$$M = 1.6553948 \quad (18)$$

¹ Тройки чисел (a_i, b_i, c_i) были выбраны в естественной последовательности. В отличие от работ [1-4] предварительного отбора не производилось, за исключением чисел (1,0,4), которые весьма мало влияют на значение L и были отброшены.

² Отметим, что элементы матрицы C нельзя вычислять по формуле $c_{ij} = (\psi_i, H^2\psi_j)$ ввиду наличия особенностей в потенциальной энергии при $r_1=0$, $r_2=0$, $|r_1-r_2|=0$. Непригодность этой формулы легко установить, исследуя предельный переход от сглаженной потенциальной энергии к сингулярной.

и значения компонент вектора Y (см. табл. 2); (значения коэффициентов a_i, b_i, c_i те же, что и для вектора X). Соответствующее значение для нижней границы λ

$$l = -2.9040855. \quad (19)$$

Таким образом, мы получаем следующую строгую оценку нерелятивистского значения энергии основного состояния:

$$-2.9040855 < \lambda < -2.9037202. \quad (20)$$

Использованный здесь метод для оценки снизу является обобщением метода, предложенного Темплом [6], который был использован в работах [4, 7] для этой же цели, причем в работе [4] было получено при $n = 39$ значение

$$l = -2.9038737. \quad (21)$$

Следует ожидать, что использование метода Мейли в том же приближении существенно улучшит эту оценку.

Наилучшее известное значение для верхней границы получено также в работе [8],

$$L = -2.9037225 \quad (22)$$

[$n = 39$].

Функция

$$\psi = \sum_{i=1}^n y_i \psi_i \quad (23)$$

дает близкое к минимуму значение для среднего квадратичного отклонения энергии

$$\Delta = \frac{(H\psi, H\psi)}{(\psi, \psi)} - \left[\frac{(\psi, H\psi)}{(\psi, \psi)} \right]^2 \quad (24)$$

на множестве функций типа (23) с произвольными y_i . Поэтому в ряде случаев функция (23), по-видимому, более пригодна для конкретных расчетов, чем функция $\sum x_i \psi_i$, рассчитанная непосредственно по методу Ритца.

Сравнение результатов, полученных при разных значениях n , показывает, что сходимость оценки снизу по крайней мере в 20 раз хуже, чем сходимость оценки сверху. Тот же вывод делается в работе [4] относительно метода Темпла. Однако даже в этой работе точность примерно на порядок меньше той (10^{-6}), которая необходима для проверки правильности расчета радиационных поправок путем сравнения с опытным значением для потенциала ионизации.

Плохая сходимость метода Мейли связана с тем, что функции ψ_i не отражают поведения точной волновой функции при $r_1 = 0, r_2 = 0, |r_1 - r_2| = 0$. Вследствие этого функции ψ_i имеют особенности и использование их в методе Ритца дает сравнительно плохой результат. Поэтому в методе Мейли особенно большое значение приобретает вопрос о поведении волновой функции в окрестности особенностей потенциальной энергии. Такое исследование было проведено в работе Фока [9], причем показано, что в разложении точной волновой функции при малых r_1, r_2 появляются характерные логарифмические члены.

Таблица 2
Компоненты вектора Y

i	y_i	i	y_i	i	y_i
1	1.00000000	11	0.78854040 · 10 ⁻¹	21	0.19811989
2	0.91573502	12	-0.29905029	22	0.44333410 · 10 ⁻¹
3	0.75739266 · 10 ⁻¹	13	-0.15877974	23	0.29719133 · 10 ⁻¹
4	0.75875231	14	-0.18447392 · 10 ⁻¹	24	-0.39618627 · 10 ⁻¹
5	-0.66285042	15	0.53726582	25	-0.11184547
6	0.48873055	16	-0.33302995	26	-0.21493566
7	0.40761884	17	-0.16972732 · 10 ⁻¹	27	0.66303691
8	-0.81297246	18	-0.23618327	28	0.10518372
9	0.61343727	19	-0.43790288 · 10 ⁻¹	29	-0.45670629
10	0.27993982	20	0.23942644		

Использование логарифмических членов несколько иного вида в работе [8] привело также к заметному улучшению верхней границы, рассчитанной по методу Ритца.

По-видимому, оставаясь в рамках функций типа (3), практически невозможно добиться требуемой точности для λ (10^{-6}) путем простого увеличения n .

Приложение

Приведем также формулы, по которым производилось вычисление матричных элементов:

$$a_{ij} = (a_i + a_j + \alpha_{11}, \quad b_i + b_j + \beta_{11}, \quad c_i + c_j + \gamma_{11}) - \\ - (a_i + a_j + \alpha_{12}, \quad b_i + b_j + \beta_{12}, \quad c_i + c_j + \gamma_{12}); \quad (25)$$

$$b_{ij} = \sum_{\sigma=1}^{12} \pi_{\sigma}(a_i, b_i, c_i) (a_i + a_j + \alpha_{\sigma}, \quad b_i + b_j + \beta_{\sigma}, \quad c_i + c_j + \gamma_{\sigma}); \quad (26)$$

$$c_{ij} = \sum_{\sigma=1}^{12} \sum_{\tau=1}^{12} \pi_{\sigma}(a_i, b_i, c_i) \pi_{\tau}(a_j, b_j, c_j) \times$$

$$\times [a_i + a_j + \alpha_{\sigma} + \alpha_{\tau}, \quad b_i + b_j + \beta_{\sigma} + \beta_{\tau}, \quad c_i + c_j + \gamma_{\sigma} + \gamma_{\tau}]. \quad (27)$$

Здесь введены обозначения:

$$(a, b, c) = \int_0^{\infty} e^{-s s^a} ds \int_0^s u^b du \int_0^u t^c dt = \frac{\Gamma(a+b+c+3)}{(b+c+2)(c+1)}, \quad (28)$$

$$[a, b, c] = \int_0^{\infty} e^{-s s^a} ds \int_0^s u^b \frac{du}{u} \int_0^t \frac{t^c dt}{s^2 - t^2} = \\ = \Gamma(a+b+c) \times \begin{cases} \frac{1}{2b} \left[\psi\left(\frac{b+c+1}{2}\right) - \psi\left(\frac{c+1}{2}\right) \right] (b \neq 0); \\ \frac{1}{4} \psi\left(\frac{c+1}{2}\right) (b = 0). \end{cases} \quad (29)$$

(ψ — логарифмическая производная от Γ -функции). Значения π_{σ} , α_{σ} , β_{σ} , γ_{σ} приведены в табл. 3.

Приведенные здесь формулы несколько удобнее для программирования, чем аналогичные формулы в работах [2, 4].

Таблица 3
Значения α_{σ} , β_{σ} , γ_{σ} , π_{σ} (a, b, c)

σ	α_{σ}	β_{σ}	γ_{σ}	$\pi_{\sigma}(a, b, c)$
1	0	1	0	$k^2(c-a)(a+2b+c+3)$
2	2	-1	0	$-k^2b(b+2c+1)$
3	0	-1	2	$k^2b(b+2a+1)$
4	2	1	-2	$-k^2c(c-1)$
5	-2	1	2	$k^2a(a-1)$
6	1	-1	2	$-k^2b$
7	-1	1	2	$-k^2a$
8	1	1	0	$k^2(a+b+2) - 4Zk$
9	2	0	0	k
10	0	0	2	$-k$
11	2	1	0	$-\frac{1}{4}k^2$
12	0	1	2	$\frac{1}{4}k^2$

Вычисление всех коэффициентов при $n=30$ машина производила примерно за 10 минут. Программа составлена так, что с ее помощью можно производить вычисления для различных значений k, p, a_i, b_i, c_i, Z (т. е. для двухэлектронных ионов), для нечетных значений c_i (состояния $^3S'$) и для полупелых значений a_i, b_i (см. [3]).

Литература

- [1] Г. Бете. Квантовая механика простейших систем ГТТИ. М.—Л. 1935. E. Hylleraas. *Z. Phys.*, *54*, 347, 1929; *65*, 209, 1930. — [2] S. Chandrasekhar, D. Elbert, G. Herzberg. *Phys. Rev.*, *91*, 1172, 1953; — S. Chandrasekhar, G. Herzberg. *Phys. Rev.*, *98*, 1050, 1955. — [3] H. M. Schwartz. *Phys. Rev.*, *103*, 110, 1956. — [4] T. Kinoshita. *Phys. Rev.*, *105*, 1490, 1957. — [5] H. Maehly. *Helv. Phys. Acta*, *25*, 547, 1952. — [6] G. Temple. *Proc. Roy. Soc.*, *A 119*, 276, 1928. — [7] L. Wilets, I. J. Cherry. *Phys. Rev.*, *103*, 113, 1956. — [8] E. Hylleraas, J. Midtdal. *Phys. Rev.*, *103*, 828, 1956; *109*, 1013, 1958. — [9] Вестник АН СССР, серия физ., *18*, 161, 1954.

Ленинградский
государственный университет
Вычислительный центр АН СССР

Поступило в Редакцию
10 июля 1957 г.