

*Материалы Всероссийской научной конференции  
«Перспективы развития ВУЗовской науки»*

*Физико-математические науки*

**КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ЭНЕРГИЯ ДВАЖДЫ  
ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ  
ГЕЛИЕПОДОБНЫХ АТОМОВ**

Кавера В.В.  
*Краснодар, Россия*

**1. Выбор используемого приближения и его описание**

Главной проблемой при расчете много-электронных атомов, простейшим случаем которых являются гелиеподобные (далее – Неподобные) атомы, в конечном счете является необходимость учета взаимодействия между электронами. Обзор приближенных методов решения этой задачи по состоянию на 2000г. можно найти в [1].

В предлагаемой нами работе в качестве приближения, учитывающего взаимодействие электронов, используется одноконфигурационное первое приближение вариационного метода (да-

лее  $VM_1$ ), в котором варьируется лишь один параметр – заряд ядра, а все взаимодействие электронов друг с другом сводится лишь к взаимной экранировке ими этого заряда. Таким образом  $VM_1$  является простейшим из всех возможных методов, в основе которых лежит приближение независимых частиц. Описание  $VM_1$  можно найти во многих источниках и нет необходимости излагать его здесь во всех подробностях. Желающим ознакомиться со всеми деталями метода можно порекомендовать монографию [2].

Отметим, что мы не учитываем в этом приближении обменные эффекты и предполагаем, что между заряженными частицами атома действуют только электростатические силы, описываемые законом Кулона. В двухэлектронном атоме этому приближению соответствует представление общей волновой функции в виде произведения

$$\Psi = \Psi_1 \cdot \Psi_2, \quad (1)$$

где  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  – волновые функции отдельных электронов, которые отличаются от соответствующих водородоподобных функций лишь заменой в них действительного заряда ядра  $Z$  на эффективные заряды  $Z_{e1}$  и  $Z_{e2}$ , являющиеся вариационными параметрами.

В конечном счете формула общей энергии (здесь и далее везде по тексту в качестве единиц энергии используется Ридберг  $-Ry$ ) двухэлектронного атома, вычисленная методом  $VM_1$  принимает вид

$$E_{He1} = \varepsilon_1 \cdot (Z_{e1}/n_1)^2 + \varepsilon_2 \cdot (Z_{e2}/n_2)^2, \quad (2)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – главные квантовые числа соответствующих электронов, а введенные нами дополнительные коэффициенты  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  учитывают релятивистские эффекты и влияние ядра. В данной работе их значение взято из эксперимента и определено по формуле

$$\varepsilon = E_{N \text{ эксп}} \cdot (n/Z)^2, \quad (3)$$

где  $E_{N \text{ эксп}}$  – экспериментальное значение энергии водородоподобного атома для данного  $Z$  и данного  $n$ .

**2. Корреляционная энергия**

Чтобы оценить точность выбранного нами приближения, определим с его помощью корреляционную энергию. В общем случае под корреляционной энергией атома понимается разность между точной энергией и энергией рассчитанной одним из методов, использующих приближение независимых частиц. В предлагаемой работе проведен анализ корреляционной энергии метода  $VM_1$  для  $n_1 n_1 n_2$  состояний Неподобных атомов, где  $n$  – главное квантовое число, общее для обоих электронов, а  $l_1$  и  $l_2$  – орбитальные квантовые числа соответствующих электронов. Хотя для основного состояния двухэлектронных атомов

подобный анализ можно найти в различных источниках (например в [2]), но нам не известно ни одной публикации подобного исследования для дважды возбужденных состояний (ДВС) и мы претендуем на приоритет в этом вопросе. Нами был проведен анализ корреляционной энергии для всех  $n_1 n_1 n_2$  состояний Неподобных атомов, для которых в настоящее время известны экспериментальные данные, но из-за ограничения размера публикации мы представим здесь в качестве примера данные эксперимента и расчетов только для  $nsns(1S)$  состояний. В таблице 1 приведены значения  $E_{He1}$ , рассчитанные нами методом  $VM_1$ , значения энергии  $E_{He \text{ эксп}}$ , взятые из эксперимента, а также значения корреляционной энергии  $E_{\text{кор}} = E_{He \text{ эксп}} - E_{He1}$ , для  $nsns(1S)$  состояний Неподобных атомов.

**Таблица 1.** Данные эксперимента и расчетов для nsns (1S) состояний He-подобных атомов при n от 1 до 3

Состояние	Z	$E_{He\text{эксп}} (Ry)$	$E_{He1} (Ry)$	$E_{кор} (Ry)$	C	$E_{He} (Ry)$	Источник $E_{He\text{exp}}$
<b>1s1s (1S)</b>	1	1,0550	0,9448	0,1101	0,110	1,0559	[3]
	2	5,8068	5,6948	0,1120	0,112	5,8059	[4]
	3	14,5597	14,4457	0,1140	0,114	14,5568	[4]
	4	27,3131	27,1987	0,1143	0,114	27,3099	[4]
	5	44,0699	43,9561	0,1137	0,114	44,0672	[4]
	6	64,8318	64,7202	0,1116	0,112	64,8313	[4]
	7	89,6035	89,4946	0,1089	0,109	89,6057	[4]
	8	118,3845	118,2829	0,1016	0,102	118,3940	[4]
	9	151,1885	151,0900	0,0985	0,099	151,2011	[4]
	10	188,0111	187,9201	0,0910	0,091	188,0312	[4]
<b>2s2s (1S)</b>	1	0,2972	0,2444	0,0528	0,106	0,2999	[5]
	2	1,5571	1,4436	0,1135	0,114	1,5547	[6]
	3	3,8077	3,6431	0,1646	0,110	3,8098	[7]
	4	7,0788	6,8434	0,2354	0,118	7,0656	[7]
	5	11,3354	11,0452	0,2902	0,116	11,3229	[8]
<b>3s3s (1S)</b>	2	0,7206	0,6431	0,0776	0,116	0,7171	[9]
	6	7,4304	7,2260	0,2044	0,102	7,4482	[10]
	7	10,2379	9,9849	0,2530	0,108	10,2442	[11]
	8	13,4581	13,1900	0,2681	0,101	13,4863	[10]

Проведенный нами анализ, с целью определить зависимость корреляционной энергии от Z и n, показал, что состояния типа  $nl_1nl_2$  делятся на две группы. Первая группа представляет собой наименьшие состояния для данной конфигурации, т.е. состояния с наименьшими возможными n. Это состояния, в которых хотя бы один электрон находится на орбитали, для которой выполняется

условие  $n = l + 1$ . В старой квантовой теории это условие соответствует особому случаю круговых орбит. Во вторую группу входят все остальные состояния рассматриваемых конфигураций, т.е. состояния с  $n > l + 1$  для каждого из двух электронов.

В итоге нами были получены формулы

$$E_{кор} = (1/2) \cdot C \cdot (1/n) \cdot Z \cdot [k_1 - k_2 \cdot (Z-1)/Z] \tag{4}$$

и

$$E_{кор} = (1/2) \cdot C \cdot (1/n) \cdot Z \cdot k_1 \tag{5}$$

соответственно для первой и второй группы состояний, где  $k_1$  и  $k_2$  – целочисленные коэффициенты, значения которых приведены в таблице 2, а C – введенный нами численный коэффициент.

Значения C, при которых формулы (4) и (5) дают точное совпадение с экспериментом, приведены в таблице 1 для каждого из nsns(1S) состояний.

**Таблица 2.** Коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$

Состояние	$k_1$	$k_2$
nsns(1S)	2	2
npnp(1D)	2	2
nsnp(3P)	2	0
npnp(3P)	1	0
nsnp(1P)	1	3
npnp(1S)	0	4

Легко заметить, что C с большой степенью вероятности является константой и находится в диапазоне 0,110-0,116, т.е. близко к 1/9.

Окончательно мы приходим к следующей полуэмпирической формуле для расчета полной энергии  $nl_1nl_2$  конфигураций He-подобного атома

$$E_{He} = E_{He1} + E_{кор}, \tag{6}$$

где первый член  $E_{He1}$  вычисляется методом  $VM_1$  и следует из формулы (2), а второй член  $E_{кор}$  следует из формул (4) и (5) и введен нами на основе анализа экспериментальных данных.

В частном случае состояний  $nsns(1S)$ ,  $pnpr(1D)$ ,  $ndnd(1G)$  и т.п., когда оба электрона

$$E_{кор} = C \cdot (1/n) \quad (7)$$

для  $n = 1 + 1$  и

$$E_{кор} = C \cdot (1/n) \cdot Z \quad (8)$$

для  $n > 1 + 1$ .

Отметим, что для этих состояний отказ нами от учета обменного вырождения при расчете энергии атома методом  $VM_1$  оправдан с любой точки зрения.

Заметим, что частный случай формулы (7) для  $n = 1$  соответствует основному состоянию Неподобных атомов ( $1s1s$ ) и приводит к  $E_{кор} = C$ , что было отмечено Бете (Bethe) как любопытный факт в [2]. Метод Хартри-Фока также приводит в случае основного состояния  $1s1s$  к корреляционной энергии практически не зависящей от заряда ядра, но получающаяся при этом константа в среднем ближе к 0,085 в отличие от среднего значения близкого к 0,111, получаемого методом  $VM_1$ . В конце 1950-х-начале 1960-х гг. корреляционная энергия метода Хартри-Фока была темой многих работ, однако после появления первых экспериментальных данных по ДВС атомов в середине 1960-х гг. возобладала точка зрения, что и конкретно метод Хартри-Фока и вообще само приближение независимых частиц неприменимо для описания подобного класса состояний в виду резкого роста для них корреляционной энергии. Полученные выше формулы показывают, что по крайней мере в случае метода  $VM_1$  приближение

находятся на одной и той же орбитали, или, как говорят, занимают одну и ту же квантовую ячейку, формулы (4) и (5) приобретают особенно простой вид

независимых частиц может успешно применяться и для ДВС, если рассматривать корреляционную энергию не как досадную погрешность, а как достаточно просто учитываемую поправку с интересными физическими свойствами, которые будут обсуждены ниже. Более того, сама простота полученных выражений приводит к тому, что корреляционная энергия превращается из проблемы приближения независимых частиц в доказательство его эффективности.

Уже сейчас можно использовать предлагаемый нами алгоритм расчета (6), как простое и в то же время достаточно точное полуэмпирическое приближение, позволяющее описать известные линии спектров Неподобных атомов и предсказать или помочь идентифицировать до сих пор неизвестные. В Таблице 1 приведены данные расчета энергии  $E_{He}$  по формуле (6) для тех  $nsns(1S)$  состояний, для которых известны экспериментальные данные, в предположении, что  $C = 1/9$ . Учитывая погрешности измерений и приближений при расчетах согласие с экспериментом вполне удовлетворительное. В Таблице 3 приведены в качестве примера данные такого же расчета для неизвестных на сегодняшний день состояний  $nsns(1S)$  при  $n$  от 4 до 10 и  $Z$  от 1 до 10.

**Таблица 3.** Данные расчета для состояний  $nsns(1S)$  при  $n$  от 4 до 10

Z	$E_{He}(Ry)$ 4s4s	$E_{He}(Ry)$ 5s5s	$E_{He}(Ry)$ 6s6s	$E_{He}(Ry)$ 7s7s	$E_{He}(Ry)$ 8s8s	$E_{He}(Ry)$ 9s9s	$E_{He}(Ry)$ 10s10s
1	0,0893	0,0616	0,0459	0,0360	0,0293	0,0245	0,0210
2	0,4175	0,2762	0,1980	0,1500	0,1183	0,0962	0,0802
3	0,9958	0,6508	0,4612	0,3457	0,2699	0,2174	0,1794
4	1,8242	1,1854	0,8356	0,6230	0,4839	0,3879	0,3186
5	2,9029	1,8802	1,3212	0,9820	0,7605	0,6078	0,4979
6	4,2319	2,7352	1,9180	1,4227	1,0997	0,8771	0,7170
7	5,8114	3,7504	2,6260	1,9452	1,5014	1,1959	0,9763
8	7,6417	4,9261	3,4455	2,5494	1,9657	1,5641	1,2758
9	9,7230	6,2623	4,3763	3,2355	2,4927	1,9818	1,6152
10	12,0556	7,7592	5,4183	4,0035	3,0823	2,4490	1,9943

### 3. Обсуждение полученных результатов

**3.1.** С точки зрения физики формулы (4) и (5) приводят к необычной, т.е. к неклассической зависимости энергии взаимодействия заряженных частиц от расстояния между ними.

Если в полученных нами формулах представить  $n$  через радиус атома  $r$  (помня, что в водородоподобных атомах  $r \sim n^2$ ), то мы получим

для различных составляющих полной энергии атома зависимости

$$E \sim 1/r^k,$$

где для членов, рассчитанных методом  $VM_1$ ,  $k = 1$ , что полностью соответствует классическому закону Кулона, а для членов, описывающих корреляционную энергию,  $k = 1/2$ . Таким образом,

здесь появляется дополнительное взаимодействие, затухающее на расстоянии слабее, чем кулоновское.

Проведенные нами дополнительные расчеты показали, что зависимость  $E \sim 1/\tau^{1/2}$ , или соответственно  $E \sim 1/n$ , появляется лишь в том случае, когда оба электрона обладают одинаковыми главными квантовыми числами  $n$ . При этом нами были найдены доказательства существования подобной зависимости корреляционной энергии от главного квантового числа внешних валентных электронов не только в He-подобных атомах, но и в атомах с большим числом электронов, а также при расчете межатомного взаимодействия в молекулах и кристаллах.

То, что для появления зависимости  $E \sim 1/n$  требуется совпадение главных квантовых чисел  $n$  у обоих электронов, может указывать на резонансный характер дополнительного взаимодействия. Кроме того оно приводит к притяжению, а не отталкиванию между электронами и очень сильно зависит от конфигурации спиновых и орбитальных моментов, что делает его еще менее похожим на электростатическое взаимодействие, но зато похожим на взаимодействия, которые существуют между нуклонами в ядре.

**3.2.** С математической точки зрения очевидно, что если бы в двухэлектронном атоме отсутствовали неклассические взаимодействия, то предлагаемый нами в качестве первого приближения метод ВМ<sub>1</sub> давал бы не приближенное, а точное аналитическое решение в общем виде задачи трех тел. Исключительная простота полученных нами формул (4-8), позволяет надеяться, что аналитическое решение в общем виде возможно и при учете неклассических взаимодействий. Это стало бы возможным после вычисления корреляционной энергии  $E_{кор}$  и константы  $C$  из неких общих принципов.

**3.3.** С практической точки зрения интересно, что при росте главного квантового числа  $n$  неизбежно наступит момент, когда обычное кулоновское отталкивание между электронами (затухающее как  $1/n^2$ ) станет меньше дополнительного не-кулоновского притяжения между электронами (затухающего как  $1/n$ ).

Это может привести в макроскопическом случае к объединению электронов в некие стабильные или метастабильные упорядоченные структуры – квазинейтральные (если число электронов равно числу положительных ионов) или даже однополярно заряженные, подобно тому как протоны объединяются в однополярно заряженных ядрах. Подобные процессы могли бы спонтанно происходить в сильно разреженной плазме межзвездного пространства, в верхних слоях ионосферы Солнца, Земли и других случаях, в которых реализуются большие расстояния между заряженными частицами, соответствующие большим значениям  $n$ . Возможно, что подобные эффекты могли бы объяснить по крайней мере

некоторые из аномальных плазменноподобных эффектов, наблюдаемых в атмосфере и ионосфере, типа шаровой молнии и т.п.

В лабораторных условиях подобный новый тип состояния вещества можно получить, если удастся таким образом сообщать энергию веществу, чтобы входящие в его состав электроны возбуждались синхронно, т.е. в каждый момент времени обладали одинаковой энергией, а следовательно и одинаковыми значениями  $n$ . К настоящему моменту даже для двухэлектронных атомов в лабораторных условиях получено не очень много подобных (дважды возбужденных) состояний. Для молекул их известно еще меньше. При этом и в случае атомов, и в случае молекул пока не достигнуты значения  $n$ , при которых притяжение между электронами превосходит отталкивание между ними. В случае же макроскопических тел задача синхронного возбуждения электронов до максимально больших  $n$  пока вообще не ставилась, хотя технически она не представляется недостижимой, т.к. подобные задачи решаются при создании квантовых генераторов когерентного электромагнитного излучения.

Напомним также, что явление сверхпроводимости, как известно, объясняется тем, что при определенных условиях между электронами возникает дополнительное притяжение, превосходящее кулоновское отталкивание. При этом в литературе (см. например [3]) проводятся прямые аналогии между дополнительной корреляционной энергией электронов в сверхпроводниках и дополнительной корреляционной энергией электронов в отдельных атомах, а куперовская пара иногда представляется в виде двух электронов, движущихся вокруг индуцированного положительного заряда, и сравнивается с атомом гелия. Все это делает вероятным бозе-эйнштейновскую конденсацию синхронно возбуждаемых электронов и в атомах, и в макроскопических телах с того момента, когда не-кулоновское притяжение между электронами начнет превосходить кулоновское отталкивание. Сверхпроводимость подобных высоковозбужденных состояний вещества уже могла бы претендовать на название сверхвысокотемпературной.

#### **Заключение**

Предлагаемый нами подход, основанный на разделении полной энергии многоэлектронных систем на классическую кулоновскую и неклассическую не-кулоновскую части, позволяет с одной стороны максимально упростить расчеты, а с другой – увидеть интересные закономерности, которые были не видны при использовании более сложных методов. Наиболее интересным является открытие того факта, что при определенных условиях притяжение между электронами превышает отталкивание между ними. Наиболее важным практическим следствием этого является возможность существования упорядоченных

структур нового типа в особым способом возбужденном веществе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Tanner G. et al., Reviews of Modern Physics April 2000 (Volume 72, Issue 2) p.497
2. Bethe H.A., Salpeter E.E., Quantum Mechanics of One- and Two- Electron Atoms, New York, 1957, 562p.
3. Emsley J., The Elements, Oxford, Clarendon press, 1991, 256p.
4. NIST Standard Reference Database <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>
5. Buckman S. and Clark C. Reviews of Modern Physics 1994 (Volume 66, Issue 2) p. 539
6. Hicks P. J. and Comer J., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1975, Volume 8, Number 11, p.1866
7. Rodbro M. et al., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1979, Volume 12, Number 15, p.2413
8. Sakaue H.A. et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1991, Volume 24, Number 17, p.3787
9. Iemura K. et al., Physical Review A – December 2001 (Volume 64, Issue 6) p.062709
10. Mack M. et al., Physical Review A – April 1989 (Volume 39, Issue 8) p. 3846
11. Oza D. H. et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1988, Volume 21, Number 6, p.L131
12. Епифанов Г.И. Физика твердого тела. М., «Высш. школа», 1977, 288с.

#### **О ПЕРСПЕКТИВАХ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МОДЕЛЕЙ, СВЯЗАННЫХ С РАЗВИТИЕМ ВУЗОВСКОЙ НАУКИ**

Леонтьев В.Л.

Ульяновский Государственный Университет  
Ульяновск, Россия

Одними из основных методов математического моделирования и исследования моделей являются вариационно-сеточные методы (ВСМ), основанные на вариационных принципах Лагранжа и Кастильяно и на аналогичных им вариационных принципах, отражающих экстремальные свойства одноименных функционалов. Экстремальный функционал Лагранжа обеспечивает сходимость основного приближенного решения, при соответствующем выборе системы базисных функций. Однако численное дифференцирование основного приближенного решения (например, перемещений) приводит к производным функциям (например, к деформациям и напряжениям), которые характеризуются сниженными точностью и гладкостью. Такой переход является причиной значительного снижения гладкости и точности решений для деформаций и напряжений по сравнению с решениями для перемещений. ВСМ,

следующие из вариационного принципа Кастильяно, позволяют находить приближенные решения для напряжений непосредственно, без определения перемещений, что повышает точность таких решений. Но функционал Кастильяно определен на статически возможных полях напряжений, построение которых представляет сложную задачу. Смешанные вариационные принципы Рейсснера и Ху-Васидзу, являются основой для построения численных методов, обладающих рациональными алгоритмами и дающих приближенные решения для перемещений, деформаций и напряжений с уравновешенной точностью и гладкостью в широких классах моделей теории упругости, теории пластин и оболочек, теории стержней, в задачах теплопроводности, диффузии и т.д. Это определяется, в частности, следующими причинами: смешанная форма постановки задач сводит изменение моделей, как правило, к трансформации лишь уравнений состояния; геометрические и физические параметры систем находятся в уравнениях движения и состояния вне дифференциальных операторов; краевые условия формулируются без использования производных и записываются в наиболее простой форме; не возникает особенностей при решении задач для механически несжимаемых материалов; в задачах теории оболочек и пластин учитывается деформация поперечного сдвига. В результате создаются предпосылки для повышения универсальности моделирования и точности приближенных решений. Развитие численных методов, основанных на смешанных вариационных принципах, направлено на эффективное использование перечисленных возможностей. Но основной недостаток ВСМ - высокая размерность систем алгебраических сеточных систем уравнений (ССУ) для неизвестных узловых величин - усиливается в смешанных ВСМ. Следствием одновременной и независимой аппроксимации перемещений и напряжений является увеличение числа сеточных неизвестных. Этот недостаток смешанных методов устраняется при использовании систем ортогональных финитных функций (ОФФ) [1]. При этом приближенные решения для перемещений и напряжений характеризуются уравновешенной гладкостью и точностью. Исключение силовых неизвестных в аналитической форме до начала решения задачи на ЭВМ, возможное благодаря применению ОФФ, делает смешанные ВСМ сравнимыми по числу арифметических операций, необходимых для получения численного решения, с ВСМ, основанными на вариационном принципе Лагранжа. Исключение неизвестных величин, связанных с аппроксимацией силовых факторов, возможно и тогда, когда в качестве базисных функций берутся ортогональные многочлены Лежандра, Чебышева. Однако такие базисные функции являются эффективными на интервалах и на областях большей размерности, если геометрия областей