УДК 539.184

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ ХАРТРИ-ФОКОВСКОГО УРАВНЕНИЯ

Е. П. Иванова и *У. И. Сафронова*

Для изучения хартри-фоковского уравнения была использована теория возмущений по межэлектронному взаимодействию. Для хартри-фоковской энергии получено разложение в ряд по степеням Z $\left(E^{HF}=E_0Z^2+\Delta E_1^{HF}Z+\Delta E_2^{HF}+\frac{1}{Z}\Delta E_3^{HF}\right)$. Для ΔE_1^{HF}, ΔE_2^{HF}, ΔE_3^{HF} получено аналитическое выражение для состояний с заполненными и незаполненными оболочками. Численные результаты для ΔE_1^{HF}, ΔE_2^{HF}, ΔE_3^{HF} получены для основных состояний легких атомов.

Хартри-фоковское уравнение широко используется в атомных расчетах [1-6]. В настоящее время большинство результатов по расчетам атомных характеристик получено в хартри-фоковском приближении. Наряду с хартри-фоковскими расчетами в последнее время все большее распространение получают расчеты по теории возмущений по $1/Z$, где Z — заряд ядра. В связи с этим представляет интерес получить разложение по $1/Z$ для хартри-фоковского уравнения и соответственно для атомных характеристик, рассчитываемых в хартри-фоковском приближении [3-5].

В настоящей работе мы получим разложение по $1/Z$ для хартри-фоковского уравнения и энергии в хартри-фоковском приближении E^{HF} с точностью до членов $O(1/Z)$, причем в первой части работы мы рассмотрим состояния с заполненными оболочками, во второй — с незаполненными.

1. Состояния с заполненными оболочками.

Для E^{HF} имеем

$$E^{HF}=\sum_{nl\in f_0}2(2l+1)H(nl,\ nl)+\sum_{\substack{n_1l_1\in f_0\\ n_2l_2\in f_0}}(2l_1+1)(2l_2+1)X^{HF}(n_1l_1n_2l_2;\ n_2l_2n_1l_1),\qquad(1)$$

где

$$H(nl,\ nl)=\int_0^\infty drr^2R_{nl}^{HF}(r)\,H_0(r)\,R_{nl}^{HF}(r),$$

$$X^{HF}(n_1l_1n_2l_2;\ n_2l_2n_1l_1)=2R_0^{HF}(n_1l_1n_2l_2;\ n_2l_2n_1l_1)-\sum_l\begin{pmatrix}l_1&l_2&l\\0&0&0\end{pmatrix}^2R_l^{HF}(n_1l_1n_2l_2;\ n_1l_1n_2l_2),$$

$$R_l^{HF}(n_1l_1n_2l_2;\ n_4l_4n_3l_3)=\int_0^\infty drr^2F_l^{n_2l_2,\ n_4l_4}(r)\,R_{n_1l_1}^{HF}(r)\,R_{n_3l_3}^{HF}(r),$$

$$F_l^{n_2l_2,\ n_4l_4}(r)=\left(\int_0^r dr'r'^2\frac{r'^l}{r^{l+1}}+\int_r^\infty dr'r'^2\frac{r^l}{r'^{l+1}}\right)R_{n_2l_2}^{HF}(r')\,R_{n_4l_4}^{HF}(r'),\qquad(2)$$

H_0 — одноэлектронный гамильтониан, $\begin{pmatrix}l_1&l_2&l\\0&0&0\end{pmatrix}$ — $3j$-коэффициент Вигнера,

f_0 включает заполненные nl, $R^{HF}_{nl}(r)$ — радиальные хартри-фоковские функции. Уравнение для них имеет вид

$$H_0(r)\,R^{HF}_{nl}(r)+\sum_{n'l'\in f_0}2\,(2l'+1)\,F_0^{n'l',\,n'l'}(r)\,R^{HF}_{nl}(r)-$$
$$-\sum_{n'l'\in f_0}(2l'+1)\sum_k\begin{pmatrix} l & l' & k\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 F_k^{nl,\,n'l'}(r)\,R^{HF}_{n'l'}(r)=\lambda_{nl}R^{HF}_{nl}(r), \quad (3)$$

где λ_{nl} — собственные значения.[1] Разлагая хартри-фоковскую функцию по водородоподобным (сумма по n' — это сумма по всему спектру H_0)

$$R^{HF}_{nl}(r)=\sum_{n'}C_{nn'}(l)\,R_{n'l}(r) \quad (4)$$

и подставляя в (3), мы получим уравнение с коэффициентами $C_{nn'}(l)$

$$C_{nn'}(l)\,(E_{n'}-\lambda_{nl})+\sum_{n_1l_1\in f_0}(2l_1+1)\sum_{p_1p_2p_3}C_{np_1}(l)\,C_{n_1p_2}(l)\,C_{n_1p_3}(l_1)\times$$
$$\times X\,(n'lp_2l_1;\ p_3l_1p_1l=0, \quad (5)$$

где $E_n=-Z^2/2n^2$, $X\,(n'lp_2l_1;\ p_3l_1p_1l)$ содержит водородоподобные функции. Для E^{HF} аналогично получаем

$$E^{HF}=\sum_{nl\in f_0}2\,(2l+1)\sum_n[C_{nn_1}(l)]^2E_{n_1}+\sum_{\substack{n_1l_1\in f_0\\ n_2l_2\in f_0}}(2l_1+1)\times$$
$$\times(2l_2+1)\sum_{p_1p_2p_3p_4}C_{n_1p_1}(l_1)\,C_{n_1p_3}(l_1)\,C_{n_2p_2}(l_2)\,C_{n_2p_4}(l_2)\,X\,(p_1l_1p_2l_2;\ p_4l_2p_3l_1). \quad (6)$$

Зависимость от заряда ядра Z легко выделяется в (5) и (6), так как радиальный интеграл, а соответственно, и $X\,(n_1l_1n_2l_2;\ n_4l_4n_3l_3)\sim Z$, $E_p=-Z^2/2p^2$. Из (5) и (6) мы сразу получаем

$$\left.\begin{aligned} C_{np}(l)&=\delta_{np}+\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{Z^k}C^{(k)}_{np}(l),\\ \lambda_{nl}&=-\frac{Z^2}{2n^2}+\sum_{k=1}^{\infty}Z^{1-k}\lambda^{(k)}_{nl},\\ E^{HF}&=-\sum_{n\in f_0}\frac{Z^2}{2n^2}+\sum_{k=1}^{\infty}Z^{1-k}\Delta E^{HF}_k.\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Подставляя $C_{np}(l)$ и λ^{nl} в (5), мы получим уравнения для определения $C^{(k)}_{np}(l)$ и $\lambda^{(k)}_{nl}$. Так, для $C^{(1)}_{np}(l)$ и $\lambda^{(1)}_{nl}$ получаем

$$\left.\begin{aligned} n\neq p\quad C^{(1)}_{np}(l)&=\frac{1}{E_n-E_p}\sum_{n_1l_1\in f_0}(2l_1+1)\,X\,(pln_1l_1;\ n_1l_1nl),\\ n=p\quad C^{(1)}_{nn}(l)&=0,\\ \lambda^{(1)}_{nl}&=\sum_{n_1l_1\in f_0}(2l_1+1)\,X\,(nln_1l_1;\ n_1l_1nl),\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

причем, для E_n и X в (8) полагаем $Z=1$, так как зависимость от Z уже выделена в (7). Опуская далее все промежуточные выкладки, при-

---

[1] Используя (3), мы получим обычно используемую при численных расчетах формулу для E^{HF}

$$E^{HF}=\sum_{nl\in f_0}2\,(2l+1)\,\lambda_{nl}-\sum_{\substack{n_1l_1\in f_0\\ n_2l_2\in f_0}}(2l_1+1)\,(2l_2+1)\,X^{HF}(n_1l_1n_2l_2;\ n_2l_2n_1l_1).$$

ведем выражения для ΔE_1^{HF}, ΔE_2^{HF}, ΔE_3^{HF}. Для сокращения записи введем следующее обозначение:

$$Y(pl,\ nl) = \sum_{n_1 l_1 \in f_0} (2l_1 + 1)\, X(pln_1l_1,\ n_1l_1nl). \tag{9}$$

В результате получим

$$\left.\begin{aligned}
&\Delta E_1^{HF} = \sum_{nl \in f_0} (2l + 1)\, Y(nl,\ nl),\\
&\Delta E_2^{HF} = -2 \sum_{nl \in f_0} (2l + 1) \sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_n} Y^2(pl,\ nl),\\
&\Delta E_3^{HF} = -2 \sum_{nl \in f_0} (2l + 1) \sum_p{}' \frac{1}{(E_p - E_n)^2} Y(nl,\ nl)\, Y^2(pl,\ nl) +\\
&+ 2 \sum_{nl \in f_0} (2l + 1) \sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_n} \sum_{p'} \frac{1}{E_{p'} - E_n} Y(pl, nl)\, Y(p'l, nl)\, Y(pl, p'l) +\\
&+ 2 \sum_{\substack{n_1 l_1 \in f_0\\ n_2 l_2 \in f_0}} (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_{n_1}} \sum_{p'} \frac{1}{E_{p'} - E_{n_2}} \times\\
&\times [X(pl_1n_2l_2;\ p'l_2n_1l_1) + X(pl_1p'l_2;\ n_2l_2n_1l_1)].
\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Для частных случаев $nl = 10$; $nl = 10,\ 20$; $nl = 10,\ 20,\ 21$ был проведен расчет ΔE_1^{HF}, ΔE_2^{HF}, ΔE_3^{HF}. Результаты расчета приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, численные значения ΔE^{HF} быстро растут с увеличением числа электронов, так как (10) содержит суммы по заполненным слоям. Сравнение E^{HF}, рассчитанного с учетом трех членов ряда теории возмущений с точным значением E^{HF}, показало, что ряд сходится достаточно хорошо.

Таблица 1

Численные значения для ΔE_1^{HF}, ΔE_2^{HF}, ΔE_3^{HF}, $E^{HF} = E_0 Z^2 + \Delta E_1^{HF} Z + \Delta E_2^{HF} + 1/Z\, \Delta E_3^{HF}$ (ат. ед.)

Конфигурация	Терм	E_0	ΔE_1^{HF}	ΔE_2^{HF}	ΔE_3^{HF}
$1s^2$	^1S	−1	0.625	−0.111003	−0.00105525
$1s^2 2s^2$	^1S	−1.25	1.571001	−0.805468	−0.309686
$1s^2 2s^2 2p^6$	^1S	−2	8.770830	−15.479500	−11.26265

2. Состояния с незаполненными оболочками.

Для E^{HF} имеем

$$\begin{aligned}
E^{HF} = &\sum_{nl \in f_0} 2(2l + 1)\, H(nl,\ nl) + \sum_{n_\alpha l_\alpha \in f'} q_{n_\alpha l_\alpha} H(n_\alpha l_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha) + \sum_{\substack{n_1 l_1 \in f_0\\ n_2 l_2 \in f_0}} (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \times\\
&\times X^{HF}(n_1l_1n_2l_2;\ n_2l_2n_1l_1) + \sum_{nl \in f_0} \sum_{n_\alpha l_\alpha \in f'} (2l + 1)\, q_{n_\alpha l_\alpha} X^{HF}(nln_\alpha l_\alpha;\ n_\alpha l_\alpha nl) +\\
&+ \sum_{n_\alpha l_\alpha \in f'} E^{HF}(n_\alpha l_\alpha n_\alpha l_\alpha;\ n_\alpha l_\alpha n_\alpha l_\alpha) + \sum_{n_\alpha l_\alpha \in f'} \sum_{n_\beta l_\beta > n_\alpha l_\alpha} E^{HF}(n_\alpha l_\alpha n_\beta l_\beta;\ n_\beta l_\beta n_\alpha l_\alpha),
\end{aligned} \tag{11}$$

где $n_\alpha l_\alpha$ — слои с $q_{n_\alpha l_\alpha}$ электронами. Для E имеем

$$\left.\begin{aligned}
&E(n_\alpha l_\alpha n_\alpha l_\alpha;\ n_\alpha l_\alpha n_\alpha l_\alpha) = \frac{q_{n_\alpha l_\alpha}(q_{n_\alpha l_\alpha})^{-1}}{2} R_0(n_\alpha l_\alpha n_\alpha l_\alpha;\ n_\alpha l_\alpha n_\alpha l_\alpha) +\\
&+ \sum_{n \neq 0} b_{2n} \begin{pmatrix} l_\alpha & l_\alpha & 2n \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 R_{2n}(n_\alpha l_\alpha n_\alpha l_\alpha;\ n_\alpha l_\alpha n_\alpha l_\alpha),\\
&E(n_\alpha l_\alpha n_\beta l_\beta;\ n_\beta l_\beta n_\alpha l_\alpha) = q_{n_\alpha l_\alpha} q_{n_\beta l_\beta} R_0(n_\alpha l_\alpha n_\beta l_\beta;\ n_\beta l_\beta n_\alpha l_\alpha) +
\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

$$+\sum_{n\neq 0} C_{2n}\begin{pmatrix} l_\alpha & l_\alpha & 2n \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_\beta & l_\beta & 2n \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} R_{2n}(n_\alpha l_\alpha n_\beta l_\beta;\ n_\beta l_\beta n_\alpha l_\alpha) +$$

$$+\sum_{n} a_n \begin{pmatrix} l_\alpha & l_\beta & n \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 R_n(n_\alpha l_\alpha n_\beta l_\beta;\ n_\alpha l_\alpha n_\beta l_\beta).$$

Коэффициенты a, b, C зависят от рассматриваемой конфигурации и терма. В [5] приведены эти коэффициенты для термов конфигурации $1s^2 2s^n 2p^{n'}$.

Для состояния с незаполненными оболочками мы имеем два различных уравнения: для функций, принадлежащих незаполненным оболочкам и заполненным. Поступая далее как в первом разделе, приведем сразу результаты для ΔE_1^{HF}, ΔE_2^{HF}, ΔE_3^{HF}. Для сокращения записи введем следующие обозначения:

$$\left.\begin{aligned} Y_1(pl,\ nl) &= \sum_{n'l'\in f_0}(2l'+1)\,X(pln'l';\ n'l'nl) + \\ &\quad + \frac{1}{2}\sum_{n_\alpha l_\alpha\in f'} q_{n_\alpha l_\alpha} X(pln_\alpha l_\alpha;\ n_\alpha l_\alpha nl), \\ Y_2(pl_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha) &= \sum_{n'l'\in f_0}(2l'+1)\,X(pl_\alpha n'l';\ n'l'n_\alpha l_\alpha) + \\ &+ \frac{2}{q_{n_\alpha l_\alpha}} E(pl_\alpha n_\alpha l_\alpha;\ n_\alpha l_\alpha n_\alpha l_\alpha) + \frac{1}{q_{n_\alpha l_\alpha}}\sum_{n_\beta l_\beta\neq n_\alpha l_\alpha} E(pl_\alpha n_\beta l_\beta;\ n_\beta l_\beta n_\alpha l_\alpha). \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Без учета недиагонального множителя получаем для ΔE_i^{HF}.

$$\left.\begin{aligned} \Delta E_1^{HF} &= \sum_{nl\in f_0} Y_1(nl,\ nl) + \frac{1}{2}\sum_{n_\alpha l_\alpha\in f'} q_{n_\alpha l_\alpha} Y_2(n_\alpha l_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha), \\ \Delta E_{2'}^{HF} &= -2\sum_{nl\in f_0}(2l+1)\sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_n} Y_1^2(pl,\ nl) - \\ &\quad -2\sum_{n_\alpha l_\alpha\in f'} q_{n_\alpha l_\alpha}\sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_{n_\alpha}} Y_2^2(pl_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha), \\ \Delta E_{3'}^{HF} &= -2\sum_{nl\in f_0}(2l+1)\sum_p{}' \frac{1}{(E_p - E_n)^2} Y_1(nl,\ nl)\,Y_1^2(pl,\ nl) - \\ &\quad - \sum_{n_\alpha l_\alpha\in f'} q_{n_\alpha l_\alpha}\sum_p{}' \frac{1}{(E_p - E_{n_\alpha})^2} Y_2(n_\alpha l_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha)\,Y_2^2(pl_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha) + \\ &+ 2\sum_{nl\in f_0}(2l+1)\sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_n}\sum_{p'} \frac{1}{E_{p'} - E_n} Y_1(pl,\ nl)\,Y_1(p'l,\ nl)\,Y_1(pl,\ p'l) + \\ &+ 2\sum_{\substack{n_1 l_1\in f_0 \\ n_2 l_2\in f_0}}(2l_1+1)(2l_2+1)\sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_{n_1}}\sum_{p'}{}' \frac{1}{E_{p'} - E_{n_2}} Y_1(pl_1, n_1 l_1)\,\times \\ &\quad \times Y_1(p'l_2,\ n_2 l_2)\,[X(pl_1 n_2 l_2;\ p'l_2 n_1 l_1) + X(pl_1 p'l_2;\ n_2 l_2 n_1 l_1)] + \\ &+ 2\sum_{nl\in f_0}\sum_{n_\alpha l_\alpha\in f'}(2l+1)\,q_{n_\alpha l_\alpha}\sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_n}\sum_{p'} \frac{1}{E_{p'} - E_{n_\alpha}} Y_1(pl,\ nl)\,\times \\ &\quad \times Y_2(p'l_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha)\,[X(pln_\alpha l_\alpha;\ p'l_\alpha nl) + X(plp'l_\alpha;\ n_\alpha l_\alpha nl)] + \\ &+ \sum_{n_\alpha l_\alpha\in f'}\sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_{n_\alpha}}\sum_{p'} \frac{1}{E_{p'} - E_{n_\alpha}} Y_2(pl_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha)\,Y_2(p'l_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha)\,\times \\ &\quad \times [q_{n_\alpha l_\alpha} Y_2(pl_\alpha,\ p'l_\alpha) + 4E\,[pl_\alpha n_\alpha l_\alpha;\ p'l_\alpha n_\alpha l_\alpha)] + \\ &+ 2\sum_{n_\alpha l_\alpha\in f'}\sum_{n_\beta l_\beta > n_\alpha l_\alpha}\sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_{n_\alpha}}\sum_{p'} \frac{1}{E_{p'} - E_{n_\beta}} Y_2(pl_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha)\,Y_2(p'l_\beta,\ n_\beta l_\beta)\,\times \\ &\quad \times [E(pl_\alpha n_\beta l_\beta;\ p'l_\beta n_\alpha l_\alpha) + E(pl_\alpha p'l_\beta;\ n_\beta l_\beta n_\alpha l_\alpha)]. \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Учет недиагонального множителя $\lambda_{nl,\, n_\alpha l_\alpha}$ вносит дополнительные члены в ΔE_2^{HF} и ΔE_3^{HF}, в ΔE_2^{HF} — линейные по $\lambda^{(1)}_{nl,\, n_\alpha l_\alpha}$, $\Delta E_{2''}^{HF} = \varepsilon \lambda^{(1)}_{nl,\, n_\alpha l_\alpha}$, в ΔE_3^{HF} — как линейные $\Delta E_{3''}^{HF} = \gamma \lambda^{(1)}_{nl,\, n_\alpha l_\alpha}$, так и квадратичные $\Delta E_{3'''}^{HF} = \delta (\lambda^{(1)}_{nl,\, n_\alpha l_\alpha})^2$. Для $\lambda^{(1)}_{nl,\, n_\alpha l_\alpha}$ имеем

$$\lambda^{(1)}_{nl,\, n_\alpha l_\alpha} = \delta_{l,\, l_\alpha} \frac{2\,(2l_\alpha + 1)}{q_{n_\alpha l_\alpha} - 2\,(2l_\alpha + 1)} \left[Y_1\,(n_\alpha l_\alpha,\ nl_\alpha) - Y_2\,(nl_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha)\right]. \tag{15}$$

Для $\Delta E_{2''}^{HF}$ и $\Delta E_{3''}^{HF}$, $\Delta E_{3'''}^{HF}$ получаем соответственно

$$\Delta E_{2''}^{HF} = - \sum_{nl \in f_0} \sum_{n_\alpha l_\alpha \in f'} \frac{1}{E_{n_\alpha} - E_n} \lambda^{(1)}_{nl,\, n_\alpha l_\alpha} q_{n_\alpha l_\alpha} \left[Y_1\,(n_\alpha l_\alpha,\ nl_\alpha) - Y_2\,(nl_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha)\right], \tag{16}$$

$$\begin{aligned}
\Delta E_{3''}^{HF} = {} & \sum_{nl \in f_0} \sum_{n_\alpha l_\alpha \in f'} \lambda^{(1)}_{nl,\, n_\alpha l_\alpha} \Bigg\{ -2q_{n_\alpha l_\alpha} \sum_p \frac{1}{E_p - E_n} \frac{1}{E_p - E_{n_\alpha}} Y_1\,(pl_\alpha,\ nl_\alpha)\, Y_2\,(pl_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha) + {} \\
& + 2q_{n_\alpha l_\alpha} \frac{1}{(E_{n_\alpha} - E_n)^2} \left[Y_1\,(nl_\alpha,\ nl_\alpha)\, Y_1\,(n_\alpha l_\alpha,\ nl_\alpha) + Y_2\,(n_\alpha l_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha)\, Y_2\,(nl_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha)\right] - {} \\
& - 2q_{n_\alpha l_\alpha} \frac{1}{E_{n_\alpha} - E_n} \sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_n} Y_1\,(pl_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha)\, Y_1\,(pl_\alpha,\ nl_\alpha) + {} \\
& + 2q_{n_\alpha l_\alpha} \frac{1}{E_{n_\alpha} - E_n} \sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_{n_\alpha}} Y_2\,(pl_\alpha,\ nl_\alpha)\, Y_2\,(pl_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha) + {} \\
& + 8 \frac{1}{E_{n_\alpha} - E_n} \sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_{n_\alpha}} Y_2\,(pl_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha)\, E\,(pl_\alpha n_\alpha l_\alpha;\ n_\alpha l_\alpha n_\alpha l_\alpha) + {} \\
& + 2 \sum_{n_\beta l_\beta > n_\alpha l_\alpha} \frac{1}{E_{n_\alpha} - E_n} \sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_{n_\beta}} Y_2\,(n_\beta l_\beta,\ pl_\beta) \left[E\,(pl_\beta n_\alpha l_\alpha;\ nl_\alpha n_\beta l_\beta) + {}\right. \\
& \left. + E\,(pl_\beta nl_\alpha;\ n_\alpha l_\alpha n_\beta l_\beta)\right] - \sum_{n_\beta l_\beta > n_\alpha l_\alpha} q_{n_\alpha l_\alpha} q_{n_\beta l_\beta} \frac{1}{E_{n_\alpha} - E_n} \sum_p{}' \frac{1}{E_p - E_{n_\beta}} Y_2\,(pl_\beta,\ n_\beta l_\beta) \times {} \\
& \times \left[X\,(pl_\beta nl_\alpha;\ n_\alpha l_\alpha n_\beta l_\beta) + X\,(pl_\beta n_\alpha l_\alpha;\ nl_\alpha n_\beta l_\beta)\right] \Bigg\},
\end{aligned} \tag{17}$$

$$\begin{aligned}
\Delta E_{3'''}^{HF} = {} & \sum_{nl \in f_0} \sum_{n_\alpha l_\alpha \in f'} q_{n_\alpha l_\alpha} \frac{1}{(E_{n_\alpha} - E_n)^2} (\lambda^{(1)}_{nl,\, n_\alpha l_\alpha})^2 \times {} \\
& \times \left\{ Y_2\,(nl_\alpha,\ nl_\alpha) - Y_2\,(n_\alpha l_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha) + \frac{q_{n_\alpha l_\alpha}}{2\,(l_\alpha + 1)} \left[Y_1\,(n_\alpha l_\alpha,\ n_\alpha l_\alpha) - Y_1\,(nl_\alpha,\ nl_\alpha)\right] \right\} + {} \\
& + \sum_{\substack{n_1 l_1 \in f_0 \\ n_2 l_2 \in f_0}} \sum_{n_\alpha l_\alpha \in f'} \frac{\lambda^{(1)}_{n_1 l_1,\, n_\alpha l_\alpha}}{E_{n_\alpha} - E_n} \frac{\lambda^{(1)}_{n_2 l_2,\, n_\alpha l_\alpha}}{E_{n_\alpha} - E_{n_2}} E\,(n_1 l_\alpha n_\alpha l_\alpha;\ n_2 l_\alpha n_\alpha l_\alpha) - {} \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\substack{n_1 l_1 \in f_0 \\ n_2 l_2 \in f_0}} \sum_{n_\alpha l_\alpha \in f'} \sum_{n_\beta l_\beta > n_\alpha l_\alpha} q_{n_\alpha l_\alpha} q_{n_\beta l_\beta} \frac{\lambda^{(1)}_{n_1 l_1,\, n_\alpha l_\alpha}}{E_{n_\alpha} - E_{n_1}} \frac{\lambda^{(1)}_{n_2 l_2,\, n_\beta l_\beta}}{E_{n_\beta} - E_{n_\alpha}} X\,(n_\alpha l_\alpha n_2 l_\beta;\ n_\beta l_\beta n_1 l_\alpha).
\end{aligned} \tag{18}$$

Таблица 2

$E^{HF} = E_0 Z^2 + \Delta E_1^{HF} Z + \Delta E_2^{HF} + 1/Z\, \Delta E_3^{HF}$ (ат. ед.)

Численные значения для ΔE_1^{HF}, ΔE_2^{HF}, ΔE_3^{HF}

Конфигурация	Терм	E_0	ΔE_1^{HF}	ΔE_2^{HF}	ΔE_3^{HF}
$1s^2 2s$	^2S	−1.125	1.022805	−0.354549	−0.0302352
$1s^2 2s^2 2p$	^2P	−1.375	2.334449	−1.707333	−0.603775
$1s^2 2s^2 2p^2$	^3P	−1.5	3.261960	−3.061193	−1.152934
$1s^2 2s^2 2p^3$	^4S	−1.625	4.353533	−4.955060	−2.450592
$1s^2 2s^2 2p^4$	^3P	−1.75	5.661902	−7.672314	−3.918380
$1s^2 2s^2 2p^5$	^2P	−1.875	7.134335	−11.151594	−6.523682

В табл. 2 приведены численные значения ΔE_1^{HF}, ΔE_2^{HF}, ΔE_3^{HF} для основных состояний легких атомов. Как и у состояний с заполненными слоями для всех рассмотренных термов ΔE_3^{HF} отрицательно и $|\Delta E_3^{HF}| < |\Delta E_2^{HF}|$. Учет недиагонального множителя оказался довольно существенным при расчете ΔE_3^{HF}. Так, для терма ^2S конфигурации $1s^22s$ имеем $\Delta E_{3'}^{HF} = -0.04148313$, $\Delta E_{3''}^{HF} = 0.0105998$, $\Delta E_{3'''}^{HF} = 0.0006481$. Для ΔE_2^{HF} влияние недиагонального множителя было не столь существенно.

Для терма ^2S конфигурации $1s^22s$ имеем $\Delta E_{2'}^{HF} = -0.354647$, $\Delta E_{2''}^{HF} = 0.0000982$. Аналогичные результаты получены и для других состояний.

В заключение авторы благодарят Т. Лукину за большую помощь в проведении вычислительной работы.

Литература

[1] В. В. Толмачев. Вестн. ЛГУ, *4*, 11, 1962.
[2] E. Clementy. Chem. Phys., *38*, 2248, 1963.
[3] M. Cohen. Proc. Phys. Soc., *82*, 6778, 1963.
[4] S. Froese. Astr. J., *141*, 1206, 1965.
[5] У. И. Сафронова, А. Н. Иванова. Опт. и спектр., *27*, 193, 1969.
[6] В. В. Толмачев. Acta Phys. Acad. Sci. Hung., *27*, 351, 1969.

Поступило в Редакцию 23 июля 1971 г.