

ВЫСОКОТОЧНЫЙ РАСЧЕТ ДИПОЛЬНОЙ, КВАДРУПОЛЬНОЙ И ОКТУПОЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ И ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ C_6 , C_8 И C_{10} ДЛЯ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ДИМЕРОВ

*С. Г. Порсев**

*Петербургский институт ядерной физики Российской академии наук
188300, Гатчина, Ленинградская обл., Россия*

А. Деревянко

*Physics Department, University of Nevada, Reno
89557, Nevada, USA*

Поступила в редакцию 1 июля 2005 г.

Сосчитаны статические и динамические электрические дипольная, квадрупольная и октупольная поляризуемости основных состояний щелочноземельных атомов: бериллия, магния, кальция, стронция и бария. С использованием найденных динамических поляризуемостей вычислены ван-дер-ваальсовские коэффициенты C_6 , C_8 и C_{10} щелочноземельных димеров для случая взаимодействия двух одинаковых атомов, находящихся в основном состоянии. Полученные результаты сравниваются с другими теоретическими и экспериментальными данными.

PACS: 31.15.Ar, 31.15.Md, 32.10.Dk, 34.30.+h

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение поведения атомов при очень низких температурах в магнитооптических ловушках является одной из наиболее актуальных проблем современной атомной физики. Магнитооптические ловушки применяются наиболее широко, когда требуется охладить атомы до температуры микрокельвинов и ниже, поскольку именно при этих температурах возникает ряд явлений, до недавнего времени практически не исследованных. Появился целый ряд новых направлений в области атомной физики, описывающих столкновения ультрахолодных атомов, таких как спектроскопия фотоассоциации и резонансов Фешбаха [1]. Использование магнитооптических ловушек дало возможность впервые наблюдать явление атомного конденсата, предсказанное Бозе и Эйнштейном еще в 30-х годах и состоящее в том, что при очень низких тем-

пературах бозонные атомы переходят в их основное квантово-механическое состояние [2, 3]. Еще одно направление в использовании магнито-оптических ловушек — это удержание атомов в ловушке при очень низких температурах с целью создания так называемых «атомных оптических часов», т. е. установления нового стандарта частоты на одном из атомных переходов [4–6].

До недавнего времени наибольшие успехи в изучении ультрахолодных атомных столкновений были достигнуты при использовании щелочных атомов. В частности, бозе-эйнштейновский конденсат был впервые получен в 1995 году в атомном рубидии. Однако интерпретация экспериментальных данных для щелочных атомов весьма сложна и неоднозначна, в частности, из-за наличия у них сверхтонкой структуры в основном состоянии. Этого недостатка лишены двухвалентные атомы, находящиеся в основном состоянии. Их притягательной особенностью является то, что они имеют несколько изото-

*E-mail: porsev@thd.pnpi.spb.ru

пов с нулевым ядерным спином. Отсутствие в этом случае сверхтонкой структуры облегчает как экспериментальное, так и теоретическое изучение атомных взаимодействий. А поскольку в настоящее время магнитооптические ловушки получены практически для всех щелочноземельных атомов (см., например, [7–9]), открываются новые возможности изучения в них межатомных взаимодействий, необходимых для понимания явлений фотоассоциации и перспектив достижения бозе-эйнштейновского конденсата.

Взаимодействие атомов в холодной ловушке при больших межатомных расстояниях принято описывать дисперсионными (ван-дер-ваальсовскими) коэффициентами C_n . В случае взаимодействия двух щелочноземельных атомов, каждый из которых находится в основном состоянии, дальнедействующая часть потенциала может быть представлена в виде

$$V(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - \dots, \quad (1)$$

где R — это расстояние между ядрами атомов.

Коэффициенты C_6 уже были нами вычислены ранее в работе [10]. Для определения C_6 требуется знать матричные элементы E1-переходов из основного состояния 1S_0 в промежуточные состояния противоположной четности $^3,^1P_1^o$. Напомним, что в выражение для C_6 матричные элементы $\langle ^3,^1P_1^o || d || ^1S_0 \rangle$ входят в 4-й степени. При учете резонансного характера перехода из нижнего состояния $^1P_1^o$ в основное состояние 1S_0 (соответствующая E1-амплитуда дает вклад в $C_6 \sim 90\%$ [10]) становится ясно, что E1-амплитуда этого перехода должна быть найдена с максимально высокой точностью. В работе [10] для нахождения вклада данной амплитуды в дипольную электрическую динамическую поляризуемость и, соответственно, в коэффициент C_6 мы использовали высокоточные экспериментальные данные по временам жизни низколежащих состояний $^1P_1^o$. Однако за последние несколько лет появились новые экспериментальные данные по временам жизни, а также некоторые результаты были пересмотрены экспериментаторами. Это, в частности, привело к тому, что результат для коэффициента C_6 для Ca заметно изменился, а коэффициент C_6 для Sr теперь может быть вычислен со значительно более высокой точностью, чем ранее. В свете того, что дисперсионные коэффициенты существенно влияют на определения длин рассеяния, необходимых для описания скорости охлаждения низкотемпературного газа и стабильности конденсата, мы считаем актуальным опубликование новых более точных значений.

Как следует из выражения (1), дальнедействующий потенциал взаимодействия, помимо C_6 , характеризуется также коэффициентами C_8 и C_{10} . Используя релятивистский метод, сочетающий наложение конфигураций (НК) и многочастичную теорию возмущений (МТВ), мы вычислили эти коэффициенты для Be, Mg, Ca, Sr и Ba, оценили точность полученных результатов и сравнили их с другими теоретическими и экспериментальными результатами. Отметим, что коэффициенты C_8 и C_{10} для Ba были вычислены впервые.

Работа построена следующим образом. В разд. 2 приведены общие формулы, использованные при вычислениях. В разд. 3 кратко описан метод, применяемый для расчетов, и даны некоторые технические детали построения волновых функций, необходимых для вычислений. Раздел 4 посвящен обсуждению полученных результатов и сравнению их с данными, имеющимися в литературе. Заключение содержит выводы о современном состоянии теоретической и экспериментальной техники и обсуждение возможностей улучшения точности полученных результатов.

2. ОБЩИЙ ФОРМАЛИЗМ

Если два атома a и b находятся в основном сферически-симметричном состоянии, то дальнедействующую часть их взаимодействия удобно записать в виде [11] (в работе используется атомная система единиц, $m = \hbar = |e| = 1$)

$$V(R) = -\sum_{n=3} \frac{C_{2n}^{ab}}{R^{2n}}. \quad (2)$$

Легко видеть, что, удерживая в этом ряду первые три члена, приходим к формуле (1). Для атомов в основных состояниях ван-дер-ваальсовские коэффициенты даются формулой [12]

$$C_{2n}^{ab} = \frac{(2n-2)!}{2\pi} \sum_{l=1}^{n-2} \frac{1}{(2l)!(2l')!} \times \int_0^\infty \alpha_l^a(i\omega) \alpha_{l'}^b(i\omega) d\omega, \quad (3)$$

где $l' = n - l - 1$; $\alpha_l^a(i\omega)$ и $\alpha_{l'}^b(i\omega)$ — 2^l - и $2^{l'}$ -польные динамические поляризуемости атомов a и b , соответственно, определенные как:

$$\alpha_l(i\omega) = 2 \operatorname{Re} \sum_k \frac{\langle \Psi_0 | T_0^{(l)} | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | T_0^{(l)} | \Psi_0 \rangle}{(E_k - E_0) + i\omega}. \quad (4)$$

Здесь суммирование по промежуточным состояниям идет как по дискретному, так и по непрерывному спектру, $T_0^{(l)}$ — нулевые компоненты тензоров электрических мультипольных операторов

$$T_m^{(l)} = \sum_{i=1}^N r_i^l C_m^{(l)}(\hat{\mathbf{r}}_i), \quad (5)$$

где $C_m^{(l)}$ — нормированные сферические функции [13], N — число электронов в атоме.

Коэффициенты C_6 , C_8 и C_{10} удобно представить в виде

$$\begin{aligned} C_6^{ab} &= C_{ab}(1, 1), \\ C_8^{ab} &= C_{ab}(1, 2) + C_{ab}(2, 1), \\ C_{10}^{ab} &= C_{ab}(2, 2) + C_{ab}(1, 3) + C_{ab}(3, 1), \end{aligned} \quad (6)$$

где величины $C_{ab}(l, l')$ (с точностью до коэффициента) представляют собой интегралы от произведения 2^l - и $2^{l'}$ -польных динамических поляризуемостей и даются следующими формулами:

$$C_{ab}(1, 1) = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha_1^a(i\omega) \alpha_1^b(i\omega) d\omega, \quad (7)$$

$$C_{ab}(1, 2) = \frac{15}{2\pi} \int_0^\infty \alpha_1^a(i\omega) \alpha_2^b(i\omega) d\omega, \quad (8)$$

$$C_{ab}(2, 2) = \frac{35}{\pi} \int_0^\infty \alpha_2^a(i\omega) \alpha_2^b(i\omega) d\omega, \quad (9)$$

$$C_{ab}(1, 3) = \frac{14}{\pi} \int_0^\infty \alpha_1^a(i\omega) \alpha_3^b(i\omega) d\omega. \quad (10)$$

Если рассматривается взаимодействие двух одинаковых атомов, находящихся в одном и том же состоянии, т. е. $a = b$, то приведенные выше формулы упрощаются. В частности, очевидно, что $C_{aa}(1, 2) = C_{aa}(2, 1)$ и $C_{aa}(1, 3) = C_{aa}(3, 1)$.

Как видно из выражений (7)–(10), для вычисления коэффициентов необходимо знать дипольную $\alpha_1(i\omega)$, квадрупольную $\alpha_2(i\omega)$ и октупольную $\alpha_3(i\omega)$ динамические поляризуемости. Следуя работам [14, 15], удобно разделить поляризуемость $\alpha_l(i\omega)$ на три части:

$$\alpha_l(i\omega) = \alpha_l^v(i\omega) + \alpha_l^c(i\omega) + \alpha_l^{cv}(i\omega), \quad (11)$$

где $\alpha_l^v(i\omega)$ учитывает возбуждения валентных электронов, $\alpha_l^c(i\omega)$ — возбуждения остовных электронов, а $\alpha_l^{cv}(i\omega)$ — это небольшой поправочный член к $\alpha_l^c(i\omega)$, который возникает в связи с возможностью возбуждения остовных электронов на замкнутую валентную s -оболочку, что запрещено принципом Паули. Соответствующий вклад должен быть вычтен из $\alpha_l^c(i\omega)$.

Сразу же отметим, что $\alpha_3^{cv}(i\omega) = 0$ во всех случаях. Это вызвано тем, что данный вклад обусловлен возбуждением f -электронов на валентную s -оболочку, тогда как рассматриваемые в данной работе щелочноземельные атомы f -электронов не имеют. При вычислении $\alpha_2(i\omega)$ основной вклад в $\alpha_2^{cv}(i\omega)$ дают возбуждения остовных d -электронов на валентную s -оболочку. В связи с отсутствием остовных d -электронов у Be, Mg и Ca для них этого вклада просто нет; для Sr и Ba он настолько мал, что данным вкладом можно пренебречь практически без потери точности. Наконец, при вычислении дипольной электрической поляризуемости главный вклад в $\alpha_1^{cv}(i\omega)$, обусловленный возбуждением остовных p -электронов, отсутствует лишь для Be. Для всех остальных атомов мы включаем член $\alpha_1^{cv}(i\omega)$ в окончательное выражение для $\alpha_1(i\omega)$.

Общий подход к решению задач по расчетам энергий и различных наблюдаемых для атомов с несколькими валентными электронами был уже неоднократно изложен в предыдущих работах, и его детальное описание дано в работах [16–18]. Недавно нами были вычислены мультипольные электрические динамические поляризуемости для щелочных атомов [15]. Поэтому здесь мы лишь кратко напомним основные моменты. Все электроны атома делятся на две части: остовные и валентные. В случае щелочноземельных атомов мы относим к валентным два электрона на последнем энергетическом уровне, тогда как остальные электроны составляют остов. Используя многочастичную теорию возмущений, учитываем остовно-остовные и остовно-валентные корреляции, а методом НК — взаимодействие между валентными электронами. Технически это делается следующим образом. В пространстве валентных электронов строится эффективный гамильтониан, который может быть представлен в виде

$$H_{eff}(E_n)\Phi_n = E_n\Phi_n, \quad (12)$$

где

$$H_{eff}(E) = H_{FC} + \Sigma(E). \quad (13)$$

Здесь H_{FC} — это гамильтониан, построенный в приближении замороженного остова, а Σ — зависящая от энергии поправка, которая характеризует виртуальные возбуждения остовных электронов. В рамках нашего подхода был полностью учтен второй порядок теории возмущений и частично высшие порядки. На последнем следует остановиться особо. Дело в том, что уже на стадии вычисления поправок второго порядка к гамильтониану помимо одноэлектронных диаграмм необходимо вычислять и двухэлектронные, что является специфической особенностью использования МТВ для атомов с несколькими валентными электронами. Количество этих диаграмм очень велико ($> 10^7$) и даже для современных суперкомпьютеров их вычисление является весьма временнзатратным делом. К счастью, нет необходимости вычислять все диаграммы, обычно удается ограничиться вычислением нескольких сотен тысяч диаграмм практически без потери точности. Отсюда понятно, что попытка напрямую учесть все диаграммы третьего порядка МТВ приведет к огромным техническим трудностям и едва ли осуществима на практике. В связи с этим более разумным выглядит другой вариант — частично учесть высшие порядки МТВ косвенным способом. Как было показано в работе [18], качество волновых функций можно существенно улучшить, если в уравнение (13) ввести сдвиг энергии δ и заменить $\Sigma(E) \rightarrow \Sigma(E + \delta)$. Параметр δ подбирается так, чтобы обеспечить наилучшее согласие рассчитанных энергий с экспериментальными. Как показывает практика (см., например, [10, 19, 20]), двух–трех параметров δ обычно хватает, чтобы воспроизвести и четные, и нечетные низколежащие уровни энергии с высокой точностью. Фактически, введение в рассмотрение параметра δ означает неявный учет высших порядков теории возмущений.

Если число валентных электронов равно двум и более, с помощью метода НК явным образом учитывается их взаимодействие между собой. Подобный подход, позволяющий эффективно учесть все виды межэлектронных корреляций, дает возможность примерно на порядок повысить точность вычислений энергий уровней и различных наблюдаемых по сравнению с чистым методом НК. Отметим, что метод особенно эффективен для высокоточных расчетов двухвалентных атомов. Во-первых, наличие только двух валентных электронов позволяет добиться «насыщения» метода наложения конфигураций. Число базисных функций берется настолько большим, чтобы ошибка, связанная с неполнотой базиса, была пренебрежимой, и на этих базис-

ных функциях строятся все возможные конфигурации в валентном пространстве. Тем самым решается проблема насыщения в методе НК. Погрешностей, обусловленных учетом не всех возможных конфигураций в рамках построенных базисов, здесь не возникает. Во-вторых, из-за более компактного остова сходимость рядов теории возмущений здесь лучше, чем, скажем, в случае щелочных атомов. В связи с этим уже учет второго порядка МТВ дает хорошую точность и для энергий, и для E1-амплитуд.

Наряду с эффективным гамильтонианом могут быть построены и другие эффективные операторы, действующие в модельном пространстве валентных электронов [17]. При этом важно учесть поправку на экранировку внешнего электрического поля остовными электронами. Это сделано в рамках метода приближения случайной фазы, детальное описание которого можно найти в работах [17, 21, 22].

После того как в рамках описанного подхода, объединяющего методы наложения конфигураций и многочастичной теории возмущений (который для краткости обозначаем НК+МТВ), решено уравнение (12) и получены волновые функции основных состояний, динамические поляризуемости $\alpha_i^v(i\omega)$ находятся путем решения неоднородного многочастичного уравнения Шредингера (метод Штейнхеймера – Далгарно – Льюиса [23, 24]). Если ввести волновую функцию промежуточных состояний $|\Psi_f\rangle$, определенную как

$$\begin{aligned} |\Psi_f\rangle &= \\ &= \text{Re} \left\{ \frac{1}{H_{eff} - E_0 + i\omega} \sum_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | (T_0^l)_{eff} | \Psi_0 \rangle \right\} = \\ &= \text{Re} \left\{ \frac{1}{H_{eff} - E_0 + i\omega} (T_0^l)_{eff} | \Psi_0 \rangle \right\}, \quad (14) \end{aligned}$$

где Ψ_0 и E_0 — волновая функция и энергия основного состояния, то выражение для $\alpha_i^v(i\omega)$ дается простой формулой:

$$\alpha_i^v(i\omega) = 2 \langle \Psi_0 | (T_0^l)_{eff} | \Psi_f \rangle. \quad (15)$$

Здесь $(T_q^l)_{eff}$ — эффективные операторы электрических мультипольных моментов, которые строятся по аналогии с эффективным гамильтонианом. В дальнейшем будем считать, что такие операторы построены с учетом как собственно-энергетических поправок (Σ), так и поправок, полученных методом приближения случайной фазы.

Что касается вклада $\alpha_i^c(i\omega)$, он вычислялся в рамках релятивистского метода приближения случайной фазы, описанного в работах [21, 22]. Вычисление

этого вклада принципиально ничем не отличается от выполненных нами расчетов аналогичных вкладов для щелочных атомов [15].

3. МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЙ

Все атомы Be, Mg, Ca, Sr и Ba мы рассматриваем как двухвалентные, т. е. как атомы, имеющие два валентных электрона поверх замкнутого остова. При этом бериллий имеет 4 электрона в остове $[1s^2, 2s^2]$, тогда как остовы остальных атомов можно представить в виде $[1s^2, \dots, np^6]$, где $n = 2, 3, 4, 5$ соответственно для Mg, Ca, Sr, Ba. Схема построения одноэлектронных базисов во всех случаях была примерно одинаковой. На первой стадии для конфигураций $[1s^2, \dots, (n+1)s^2]$ (для бериллия $n=1$) были самосогласованно решены уравнения Хартри–Фока–Дирака. В результате орбитали $1s - (n+1)s$ были построены в V^N -приближении. Следующие несколько орбиталей (обычно $(n+1)p, nd$ и $(n+1)d$) строились в V^{N-1} приближении. Орбитали $1s - (n+1)s$ «замораживались», один электрон с валентной s -оболочки пересаживался на одну из указанных выше орбиталей и соответствующая одноэлектронная волновая функция находилась из уравнений Хартри–Фока–Дирака. Остальные (виртуальные) орбитали базисных наборов можно строить в виде произведения одной из существующих орбиталей на степень r или на $\sin r$ с последующей ортогонализацией вновь построенной орбитали ко всем предыдущим. Детально эта рекуррентная схема была описана в работах [25, 26]. Отметим, что количество орбиталей в каждой парциальной волне для каждого атома было выбрано таким, чтобы обеспечить численную сходимость метода наложения конфигураций. В итоге одноэлектронные базисы, использованные для расчетов методом НК, состояли из следующих орбиталей:

Be, Mg, Ca :

$1s-13s, 2p-13p, 3d-12d, 4f-11f;$

Sr :

$1s-14s, 2p-14p, 3d-13d, 4f-12f, 5g-7g;$ (16)

Ba :

$1s-16s, 2p-16p, 3d-13d, 4f-13f, 5g-7g.$

На стадии вычисления собственно-энергетических поправок необходимо учитывать виртуальные возбуждения остовных электронов. Поскольку на данном этапе мы рассматриваем возбуждение электронов с внутренних оболочек, которые могут лежать

достаточно глубоко, необходимо учитывать большое количество высоколежащих состояний. Обычно базисы, используемые на этом этапе, должны содержать значительно большее количество орбиталей, чем базисы, используемые на стадии НК. Как было подробно объяснено в работе [16], это не представляет проблемы, поскольку на стадии НК и на стадии МТВ можно пользоваться различными базисами, состав которых зависит от конкретного атома и конкретной задачи. В данной работе расширенные базисы, необходимые для получения собственно-энергетических поправок, включали орбитали $1s-ks, 2p-kp, 3d-(k-1)d, 4f-(k-4)f, 5g-(k-8)g$, где $k = 18, 19, 20, 21, 22$ соответственно для Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Дипольные электрические поляризуемости

Начнем обсуждение результатов с дипольных электрических поляризуемостей. Для щелочноземельных атомов, находящихся в основном 1S_0 -состоянии, $\alpha_1^v(i\omega)$ удобно записать через приведенные матричные элементы в виде

$$\alpha_1^v(i\omega) = \frac{2}{3} \sum_a \frac{(E_a - E_{1S_0}) |\langle ns^2 {}^1S_0 || d || a \rangle|^2}{(E_a - E_{1S_0})^2 + \omega^2}. \quad (17)$$

Здесь E_a и E_{1S_0} — энергии промежуточных и основного состояний, а также введено обозначение для эффективного оператора электрического дипольного момента $d \equiv (T^1)_{eff}$. Выделяя в выражении (17) член, характеризующий $E1$ -переход из основного состояния в самое нижнее состояние $^1P_1^o$, который дает основной вклад в дипольную электрическую поляризуемость основного состояния 1S_0 , представим $\alpha_1^v(i\omega)$ в виде суммы двух частей:

$$\alpha_1^v(i\omega) = \alpha_{1,p}^v(i\omega) + \alpha_1^{v'}(i\omega), \quad (18)$$

где

$$\alpha_{1,p}^v(i\omega) = \frac{2}{3} \frac{\Delta E_p}{(\Delta E_p)^2 + \omega^2} |\langle ns^2 {}^1S_0 || d || nsnp {}^1P_1^o \rangle|^2. \quad (19)$$

Здесь

$$\Delta E_p \equiv E_{np ns {}^1P_1^o} - E_{ns^2 {}^1S_0},$$

а $\alpha_1^{v'}(i\omega)$ включает все остальные члены в сумме по a в уравнении (17), т. е.

$$\alpha_1^{v'}(i\omega) = \alpha_1^v(i\omega) - \alpha_{1,p}^v(i\omega).$$

Таблица 1. Статические дипольные поляризуемости α_1 для основных состояний щелочноземельных атомов: валентные вклады для случаев НК и НК+МТВ, остовные вклады, итоговые результаты, включающие все члены согласно (20), а также рекомендуемые значения, смысл которых объясняется в тексте

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
α_1^v (НК)	37.84	72.24	175.0	230.3	333.9
α_1^v (НК+МТВ)	37.71	70.89	155.9	196.6	262.2
$\alpha_1^c + \alpha_1^{v^c}$	0.05	0.44	3.1	5.4	9.9
Итоговое	37.76	71.33	159.0	202.0	272.1
Рекомендуемое	37.76(22)	71.3(7)	157.1(1.3)	197.2(2)	273.5(2.0)
Другие теоретические работы					
[30]	37.69	71.35	159.4	201.2	
[31]	37.9	72.0	152.7	193.2	
[32]		71.7	157		
[33]	36.7	70.5	153.7		
[34]	37.76				
[35]	37.3(7)				
Эксперимент					
[36]		71.5(3.1)			
[28]			168.7(13.5)		
[37]				186(15)	
[38]					268(22)

С учетом остовных вкладов полную поляризуемость $\alpha_1(i\omega)$ можно теперь представить в виде

$$\alpha_1(i\omega) = \alpha_{1,p}^v(i\omega) + \alpha_{1,r}(i\omega), \quad (20)$$

где

$$\alpha_{1,r}(i\omega) = \alpha_{1,p}^{v'}(i\omega) + \alpha_1^c(i\omega) + \alpha_1^{cv}(i\omega). \quad (21)$$

Смысл такого разбиения состоит в следующем. Вклад члена $\alpha_{1,p}^v(i\omega)$ в $\alpha_1(i\omega)$ является определяющим. Даже для Ba он имеет величину порядка 90%, а для Be достигает 97%. Соответственно, точность вычисления $\alpha_1(i\omega)$ будет в значительной степени определяться точностью $\alpha_{1,p}^v(i\omega)$. Поэтому для получения наилучшей точности выглядит разумным скорректировать значения дипольных поляризуемостей, найденных в результате решения неоднородного уравнения (4). Мы вычленим вклад $\alpha_{1,p}^v$ и пересчитываем его, используя экспериментальные значения уровней энергий, взятые из работы [27], и наиболее точные известные в литературе значения матричных элементов $\langle {}^1P_1^o || d || {}^1S_0 \rangle$.

В табл. 1 представлены результаты для статических электрических поляризуемостей, т. е. поля-

ризуемостей при $\omega = 0$. В табл. 1 приведены как итоговые, так и рекомендованные значения. Первые получены в результате численного решения неоднородного уравнения и нахождения $\alpha_1^v(0)$, к которому затем добавлялись остовные вклады. Рекомендованные значения найдены после уточнения результатов при использовании значений, указанных в табл. 2, как «Лучшие». В ряде случаев это приводит к тому, что рекомендованные значения несколько отличаются от итоговых. В частности, мы использовали экспериментальные результаты по высокоточным измерениям времен жизни низколежащих состояний ${}^1P_1^o$ для Ca [28] и Sr [29], из которых можно извлечь очень аккуратные значения матричных элементов: $|\langle {}^1P_1^o || d || {}^1S_0 \rangle| = 4.905(22)$ ат. ед. для Ca и $|\langle {}^1P_1^o || d || {}^1S_0 \rangle| = 5.249(2)$ ат. ед. для Sr. Эти величины были использованы нами для получения наиболее точных значений поляризуемостей.

Как уже упоминалось ранее, погрешность вычисления $\alpha_1(0)$ в основном определяется погрешностью $\alpha_{1,p}^v(0)$. В свете того что энергии уровней известны с очень высокой точностью, они практически не вносят дополнительной ошибки в погрешность вычис-

Таблица 2. Приведенные матричные элементы $|\langle nsnp\ ^1P_1^o || d || ns^2\ ^1S_0 \rangle|$ для переходов из основного состояния в состояние $nsnp\ ^1P_1^o$

	$ \langle ^1P_1^o d ^1S_0 \rangle $		$E_{1P_1^o} - E_{1S_0}$	
	Данная работа	Лучшее	Данная работа	Эксперимент ^a
Be	3.26	3.26(1) ^b	0.193928	0.193942
Mg	4.03	4.03(2) ^c	0.159743	0.159705
Ca	4.93	4.905(22) ^d	0.107776	0.107768
Sr	5.31	5.249(2) ^e	0.098508	0.098866
Ba	5.475	5.466(23) ^f	0.082313	0.082289

Примечание. Здесь $n = 2, 3, 4, 5, 6$ соответственно для Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Указаны значения, полученные в данной работе, и «лучшие» известные в литературе: ^a [27], ^b [10], ^c [19, 20], ^d [28], ^e [29], ^f [39].

ления $\alpha_{1,p}^v(0)$, которая, тем самым, определяется почти всецело неопределенностью матричного элемента $\langle ^1P_1^o || d || ^1S_0 \rangle$. Дополнительную погрешность в итоговое значение $\alpha_1(0)$ вносят $\alpha_1^{v'}(0)$, $\alpha_1^c(0)$ и $\alpha_1^{cv}(0)$. Как следует из формул (20) и (21), абсолютную погрешность $\Delta\alpha_1$ можно (пренебрегая малым членом α_1^{cv}) представить в виде

$$\Delta\alpha_1 = \left\{ (\alpha_{1,p}^v)^2 (\delta\alpha_{1,p}^v)^2 + (\alpha_1^{v'})^2 (\delta\alpha_1^{v'})^2 + (\alpha_1^c)^2 (\delta\alpha_1^c)^2 \right\}^{1/2}, \quad (22)$$

где $\delta\alpha$ — относительная погрешность, определенная как $\delta\alpha = \Delta\alpha/\alpha$.

Зная неопределенность матричного элемента $\langle ^1P_1^o || d || ^1S_0 \rangle$, найти погрешность $\delta\alpha_{1,p}^v$ не составляет труда. Что касается второго и третьего слагаемых в правой части (22), то способ их вычисления был предложен в работе [10]. Значение $\delta\alpha_1^{v'}$ можно оценить как

$$\delta\alpha_1^{v'} \sim \frac{\alpha_{1,num}^v - \alpha_{1,acc}^v}{\alpha_{1,num}^v},$$

где $\alpha_{1,num}^v$ — член $\alpha_{1,p}^v$, сосчитанный с матричным элементом $\langle ^1P_1^o || d || ^1S_0 \rangle$ и энергиями, полученными в данной работе, а $\alpha_{1,acc}^v$ — член $\alpha_{1,p}^v$, вычисленный с лучшими (см. табл. 2) значениями. Наконец, последний член в правой части (22), как видно из табл. 1, довольно мал даже для Ba. В работе [10] было показано, что погрешность его вычисления для щелочноземельных атомов можно оценить как $\delta\alpha_1^c \sim 0.01$.

Окончательные результаты для статических дипольных поляризуемостей, полученные в данной работе, а также другие теоретические и экспериментальные результаты представлены в табл. 1. Как сле-

дует из предыдущего обсуждения и видно из результатов табл. 1, наиболее точно были определены поляризуемости для легких атомов Be и Mg, тогда как для Ba точность оказалась самой низкой. В рамках использованного метода вычислений НК+МТВ это выглядит вполне разумным.

Ранее уже отмечалось, что поскольку было сделано полное наложение конфигураций, погрешность расчета на этой стадии практически равна нулю. На стадии МТВ второй порядок теории возмущений был учтен полностью, а высшие порядки лишь частично. Именно это и является основным источником ошибок и ограничивает точность расчета. Естественно, что чем тяжелее атом, чем больше он имеет электронов, тем более важными становятся остовно-остовные и остовно-валентные межэлектронные взаимодействия, тем большую роль играет теория возмущений. Соответственно, с ростом числа электронов в атоме увеличивается и роль высших порядков теории возмущений.

Чтобы проиллюстрировать сказанное выше, в табл. 1 приводятся данные для случаев чистого НК, НК+МТВ и окончательные выражения для поляризуемостей, включающие члены $\alpha_1^c(0)$ и $\alpha_1^{cv}(0)$. Разница между значениями, полученными на стадии НК и НК+МТВ, характеризует роль поправок теории возмущений для каждого атома и, тем самым, соответствующий уровень точности.

Сравнивая наши результаты с другими, видим закономерность, что чем легче атом, тем лучше совпадение результатов различных теоретических групп. Объяснение может состоять в том, что чем меньше электронов в атоме, тем меньше роль межэлектронных корреляций, аккуратный учет которых представляет обычно весьма нетривиальную за-

Таблица 3. Вклады статических квадрупольных поляризуемостей α_2 для основных состояний щелочноземельных атомов: валентные вклады для случаев НК и НК+МТВ, остовные вклады и итоговые результаты (в данном случае являются рекомендуемыми)

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
α_2^v (НК)	304.8	877.3	3632	5767	11235
α_2^v (НК+МТВ) $_{\delta=0}$	301.2	822.7	3028	4597	7530
α_2^v (НК+МТВ) $_{\delta \neq 0}$	300.6	811.5	3074	4613	8850
α_2^c	0.015	0.5	6.9	17	46
Итоговое	300.6(3)	812(6)	3081(23)	4630(8)	8900(650)
Другие теоретические работы					
[30]	300.7	813.9	3063	4577	
[32]		809.3	3016		
[33]	302.6	828	2717		
[34]	301.0				
[35]	298.8(2.6)				

дачу. Как следствие, точность расчета повышается. Отметим, что, несмотря на расхождение теоретических результатов, они все совпадают с экспериментальными значениями в рамках погрешностей последних. Связано это, в первую очередь, с невысокой точностью экспериментальных данных. В свете того что в ряде случаев теоретическая точность значительно превосходит экспериментальную, проведение новых экспериментов с целью более точного измерения статических дипольных поляризуемостей видится вполне актуальным и своевременным.

4.2. Квадрупольные и октупольные электрические поляризуемости

Квадрупольные и октупольные электрические поляризуемости были сосчитаны по аналогии с дипольной электрической поляризуемостью в результате решения неоднородного многочастичного уравнения Шредингера (4). Мы приводим результаты расчетов в табл. 3, 4. Для квадрупольных и октупольных электрических поляризуемостей, в отличие от дипольных поляризуемостей, переходы из основного состояния 1S_0 в низколежащие возбужденные состояния соответствующей четности не дают определяющего вклада. Кроме того, точность определения матричных элементов E2- и E3-переходов не столь высока, как матричных элементов электрических дипольных переходов.

Вместе с тем при определении погрешностей результатов логика остается той же самой, что и

для дипольных поляризуемостей, поскольку главная ошибка по-прежнему связана с высшими порядками теории возмущений, учтенными косвенным путем. Если исходить из этого, неопределенность электрической квадрупольной поляризуемости можно оценить примерно как половину разности между значениями для поляризуемостей, полученных при учете и без учета высших порядков теории возмущений, т. е.

$$\Delta\alpha_2(0) \sim \frac{1}{2} |(\alpha_2(0))_{\delta=0} - (\alpha_2(0))_{\delta \neq 0}|. \quad (23)$$

Здесь $(\alpha_2(0))_{\delta=0}$ — статическая квадрупольная поляризуемость основного состояния, вычисленная при $\delta = 0$, что соответствует отсутствию учета высших порядков теории возмущений. Поляризуемость $(\alpha_2(0))_{\delta \neq 0}$ вычислена при определенном, отличном от нуля, значении δ , т. е. когда высшие порядки теории возмущений включены неявным образом. При этом надо иметь в виду, что величина δ во всех случаях выбиралась таким образом, чтобы наиболее точно воспроизвести энергии основного и низколежащего 1D_2 состояний. При этом мы улучшаем соответствующие волновые функции и поэтому уточняем вклад E2-амплитуды перехода $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$ в квадрупольную поляризуемость. Однако, поскольку вклад остальных промежуточных состояний не мал, указанная процедура не приводит к столь же очевидному улучшению конечного результата, как для дипольных поляризуемостей.

К сожалению, нам не удалось найти экспериментальные данные по статическим квадрупольным по-

Таблица 4. Вклады в статические октупольные поляризуемости, разделенные на 10^3 , для основных состояний щелочноземельных атомов: валентные вклады для случаев НК и НК+МТВ, основные вклады и итоговые результаты (в данном случае являются рекомендуемыми)

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
α_3^v (НК)	3.837	14.70	75.40	138.1	282.5
α_3^v (НК+МТВ) $_{\delta \neq 0}$	3.781	13.51	61.58	106.3	205.6
α_3^c	10^{-5}	10^{-3}	0.034	0.11	0.41
Итоговое	3.781	13.51	61.62	106.4	206.0
Другие теоретические работы					
[30]	3.955	14.02	65.12	107.2	
[31]	3.488	11.7	50.8	80.7	
[33]	4.126	14.74	61.51		

ляризуемостям для щелочноземельных атомов, поэтому сравнить результаты мы можем только с расчетами других теоретических групп. Как видно из табл. 3, совпадение между различными расчетами, несмотря на отмеченные выше проблемы, остается очень неплохим. Особенно хорошо наши результаты согласуются с результатами Митроя и Бромлея [30], которые при расчете учитывали большое количество промежуточных состояний. В силу того что вклад одного из низколежащих промежуточных состояний в квадрупольную поляризуемость не является доминирующим, очень важно провести правильное суммирование по всему спектру. Аккуратно учесть промежуточные состояния как дискретного, так и непрерывного спектра и при этом избежать формального суммирования по всем промежуточным состояниям можно, решив неоднородное уравнение Шредингера. Насколько нам известно, только в данной работе был использован этот метод, который позволяет претендовать на высокую точность полученных результатов.

Результаты для октупольных поляризуемостей приведены в табл. 4. Рассуждения, аналогичные тем, которые проводились для квадрупольных поляризуемостей, показывают, что погрешность вычисления октупольных поляризуемостей не превосходит 10%. Более тщательный анализ погрешностей, с нашей точки зрения, не обязателен по следующей причине. Основной целью данной работы является вычисление ван-дер-ваальсовских коэффициентов, характеризующих дальнедействующий потенциал межатомного взаимодействия. Как видно из формул (6)–(10), динамическая октупольная поляризуемость входит лишь в коэффициент C_{10} . В силу

известного факта, что ван-дер-ваальсовский ряд (2) расходится, ясно, что нет смысла вычислять с большой точностью C_{10} , пренебрегая при этом остальными членами ряда, которые дают вклад в потенциал лишь немногим меньше, чем C_{10}/R^{10} . В связи с этим требования к точности вычисления C_{10} и, соответственно, октупольных поляризуемостей значительно ниже, чем к точности C_6 и C_8 .

4.3. Ван-дер-ваальсовские коэффициенты C_6, C_8, C_{10}

Перейдем к обсуждению ван-дер-ваальсовских коэффициентов C_6, C_8, C_{10} . Зная динамические мультипольные поляризуемости и пользуясь формулами (6)–(10), не составляет особого труда вычислить эти коэффициенты. Коэффициенты C_6 даны в табл. 5, где для сравнения мы приводим данные и других групп. В частности, приведены результаты нашей работы, выполненной несколько лет назад. Как видно из сравнения этих результатов, последние не изменились для Be, Mg и Ba, тогда как для Ca и Sr значения коэффициентов C_6 и погрешности вычисления стали иными. В обоих случаях это связано с уточнением значений амплитуд E1-переходов из основного состояния в нечетное низколежащее состояние $^1P_1^o$. Для Sr время жизни τ состояния $5s5p\ ^1P_1^o$ было измерено в работе [29] с беспрецедентной точностью и получено значение $\tau = 5.263(4)$ нс. Найденный отсюда матричный элемент E1-перехода $^1S_0 \rightarrow ^1P_1^o$ позволил в итоге вычислить коэффициент $C_6 = 3103(7)$ с точностью, чуть худшей, чем 0.2%. Насколько нам известно, подобная точность вычисления ван-дер-ваальсовских коэффициентов не имеет аналогов в мире.

Таблица 5. Ван-дер-ваальсовские коэффициенты C_6 щелочноземельных димеров, каждый из которых находится в основном состоянии 1S_0

Итог	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
	214(3)	627(12)	2121(35)	3103(7)	5160(74)
Другие теоретические работы					
[10]	214(3)	627(12)	2221(15)	3170(196)	5160(74)
[30]	213	629.5	2188	3249	
[41]	216	648	2042	3212	
[42]	220	634	2785		
[33]	208	618	2005		
[43]	254		2370		
Эксперимент					
[40]			2080(7)		
[44]		683(35)			

Таблица 6. Ван-дер-ваальсовские коэффициенты C_8 щелочноземельных димеров, каждый из которых находится в основном состоянии 1S_0 . Представлены значения $10^{-4}C_8$

Итог	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
	1.023(6)	4.15(5)	22.3(3)	37.92(8)	77.2(4.6)
Другие теоретические работы					
[30]	1.022	4.164	22.6	38.54	
[42]	1.04–1.09	4.11–4.35	19.0–24.9		
Эксперимент					
[40]			28.5(5.0)		
[44]		3.8(8)			

Ситуация с Ca до некоторой степени противоположна. В 2003 г. группа Тиёманна (Германия) в своей работе [28] опубликовала новые данные по вероятности перехода из состояния $4s4p^1P_1^o$ в основное состояние $4s^2^1S_0$ ($\gamma = 2.150(19) \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$). Это значение отличается от прежнего значения $\gamma = 2.205(8) \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, опубликованного этой же группой в работе [8]. Как следствие, изменилась и величина матричного элемента E1-перехода $^1S_0 \rightarrow ^1P_1^o$, и значение C_6 . Заметим, что результат $C_6 = 2121(35)$ для Ca, полученный в этой работе, значительно ближе к экспериментальному значению 2080(7) [40], чем наше предыдущее значение 2221(15) [10], основанное на менее правильных экспериментальных данных из [8]. Стоит также отметить, что новое значение матричного элемента $|\langle 4s^2^1S_0 || d || 4s4p^1P_1^o \rangle| = 4.905(22)$ ат. ед., получен-

ное из последнего эксперимента [28], стало ближе к нашему численному значению 4.93 ат. ед., чем было ранее.

Способ определения погрешностей расчета коэффициентов C_6 детально обсуждался в работе [10]. Поэтому лишь кратко напомним, что основную погрешность в C_6 вносят неопределенности матричных элементов $|\langle ns^2^1S_0 || d || nsnp^1P_1^o \rangle|$, что наглядно иллюстрируется результатами, приведенными в табл. 5 (в особенности, результатом для Sr). Можно сказать, что новые высокоточные экспериментальные измерения, например, времен жизни низколежащих уровней $^1P_1^o$, позволят улучшить точность определения коэффициентов C_6 двух щелочноземельных атомов, взаимодействующих друг с другом в основном состоянии.

Сравнивая наши результаты с другими, видим,

Таблица 7. Ван-дер-ваальсовские коэффициенты C_{10} щелочноземельных димеров, каждый из которых находится в основном состоянии 1S_0 . Представлены значения $10^{-6}C_{10}$

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Итог	0.5043	2.757	21.32	42.15	101.4
Другие теоретические работы					
[30]	0.5165	2.817	22.00	42.50	
[42]	0.51–0.56	2.73–3.04	17.7–22.8		
Эксперимент					
[40]			13(10)		

что картина здесь примерно та же самая, что и для поляризуемостей. Для более легких атомов согласие между результатами разных групп лучше, для более тяжелых атомов — хуже. Наши результаты наиболее близки к значениям Митроя и Бромлея [30] для всех атомов за исключением стронция. Для него полученный нами результат, основанный на высокоточном эксперименте [29], на 4 % меньше.

В работе [15] был изложен общий подход для определения погрешностей коэффициентов C_8 и C_{10} , и он был применен для щелочных атомов. В связи с тем, что эта техника в равной мере применима и к щелочноземельным атомам, в данной работе мы не будем подробно останавливаться на этом и сразу напишем окончательный результат. Неопределенность ван-дер-ваальсовских коэффициентов непосредственно связана с погрешностью вычисления динамических мультипольных поляризуемостей. Как легко можно видеть из формул (7)–(10), значения $C_{ab}(l, l')$ в основном «набираются» в области $\omega \approx 0$. Поэтому, зная погрешности поляризуемостей, относительную погрешность $C_{ab}(l, l')$ можно оценить как

$$\frac{\Delta C_{ab}(l, l')}{C_{ab}(l, l')} \approx \left\{ \left(\frac{\Delta \alpha_l(0)}{\alpha_l(0)} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha_{l'}(0)}{\alpha_{l'}(0)} \right)^2 \right\}^{1/2}. \quad (24)$$

Отсюда для случая взаимодействия двух одинаковых атомов неопределенность коэффициента C_8 запишется в виде

$$\frac{\Delta C_8^{aa}}{C_8} \approx \left\{ \left(\frac{\Delta \alpha_1(0)}{\alpha_1(0)} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha_2(0)}{\alpha_2(0)} \right)^2 \right\}^{1/2}. \quad (25)$$

Окончательные значения для ван-дер-ваальсовских коэффициентов приведены в табл. 5–7.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение еще раз напомним, что в данной работе мы сосчитали электрические дипольную, квадрупольную и октупольные динамические поляризуемости щелочноземельных атомов, находящихся в основном состоянии. Статические поляризуемости α_1 – α_3 , которые получаются из динамических при $\omega = 0$, приведены в таблицах. Проведено их сравнение с другими результатами, существующими в литературе. К сожалению, на сегодняшний день практически не существует высокоточных экспериментальных данных, которые могли бы послужить хорошим тестом проделанных расчетов. Используя найденные динамические поляризуемости, мы сосчитали ван-дер-ваальсовские коэффициенты C_6 , C_8 и C_{10} и оценили погрешность полученных значений. Отметим, что коэффициенты C_8 и C_{10} для бария вычислены впервые.

Работа была частично поддержана РФФИ (гранты №№ 04-02-16345-а, 05-02-16914-а), а также американскими Национальным научным фондом (NSF) и Национальным институтом стандартов и технологий (NIST).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Weiner, V. S. Bagnato, S. Zilio, and P. S. Julienne, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1 (1999).
2. *Bose-Einstein Condensation in Atomic Gases*, ed. by M. Ignusci, S. Stringari, and C. Wieman, IOP Press Publ., Amsterdam (1999).
3. A. J. Leggett, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 307 (2001).
4. I. Courtillot, A. Quessada, R. P. Kovacich et al., *Phys. Rev. A* **68**, 030501(R) (2003).
5. T. Ido and H. Katori, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 053001 (2003).
6. T. Ido, T. H. Loftus, M. M. Boyd, A. D. Ludlow, K. W. Holman, and J. Ye, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 153001 (2005).
7. M. Machholm, P. S. Julienne, and K.-A. Suominen, *Phys. Rev. A* **59**, R4113 (1999).
8. G. Zinner, T. Binnewies, F. Riehle, and E. Tiemann, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2292 (2000).

9. T. P. Dinneen, K. R. Vogel, E. Arimondo, J. L. Hall, and A. Gallagher, *Phys. Rev. A* **59**, 1216 (1999).
10. S. G. Porsev and A. Derevianko, *Phys. Rev. A* **65**, 020701(R) (2002).
11. A. Dalgarno and W. D. Davison, in *Adv. Atom. Mol. Phys.*, ed. by D. Bates and I. Estermann, Acad. Press, New York, (1966), Vol. 2, p. 1.
12. S. H. Patil and K. T. Tang, *J. Chem. Phys.* **106**, 2298 (1997).
13. D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Sci., Singapore (1988).
14. A. Derevianko, W. R. Johnson, M. S. Safronova, and J. F. Babb, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3589 (1999).
15. S. G. Porsev and A. Derevianko, *J. Chem. Phys.* **119**, 844 (2003).
16. V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, and M. G. Kozlov, *Phys. Rev. A* **54**, 3948 (1996).
17. В. А. Дзюба, М. Г. Козлов, С. Г. Порсев, В. В. Фламбаум, *ЖЭТФ* **114**, 1636 (1998).
18. М. Г. Козлов, С. Г. Порсев, *Опт. и спектр.* **87**, 384 (1999).
19. М. Г. Козлов, С. Г. Порсев, Ю. Г. Рахлина, *Письма в ЖЭТФ* **72**, 862 (2000).
20. S. G. Porsev, M. G. Kozlov, Yu. G. Rakhlina, and A. Derevianko, *Phys. Rev. A* **64**, 012508 (2001).
21. D. Kolb, W. R. Johnson, and P. Shorer, *Phys. Rev. A* **26**, 19 (1982).
22. W. R. Johnson, D. Kolb, and K. N. Huang, *Atom. Data Nucl. Data Tables* **28**, 333 (1983).
23. R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **80**, 102 (1950).
24. A. Dalgarno and J. T. Lewis, *Proc. Roy. Soc.* **233**, 70 (1955).
25. S. G. Porsev, Yu. G. Rakhlina, and M. G. Kozlov, *J. Phys. B* **32**, 1113 (1999).
26. S. G. Porsev, Yu. G. Rakhlina, and M. G. Kozlov, *Phys. Rev. A* **60**, 2781 (1999).
27. C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Vol. I–III, NBS, National Standards Reference Data Series–35, U.S. GPO, Washington (1971).
28. C. Degenhardt, T. Binnewies, G. Wilpers, U. Sterr, F. Riehle, C. Lisdat, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **67**, 043408 (2003).
29. M. Yasuda, T. Kishimoto, M. Takamoto, and H. Katori, E-print archives, physics/0501053.
30. J. Mitroy and M. W. J. Bromley, *Phys. Rev. A* **68**, 052714 (2003).
31. S. H. Patil, *J. Phys. D* **10**, 341 (2000).
32. E. F. Archibong and A. Thakkar, *Phys. Rev. A* **44**, 5478 (1991).
33. F. Maeder and W. Kutzelnigg, *Chem. Phys.* **42**, 95 (1979).
34. J. Komasa, *Phys. Rev. A* **65**, 012506 (2002).
35. G. Maroulis and A. Thakkar, *J. Phys. B* **21**, 3819 (1988).
36. L. Lundin, B. Engman, J. Hilke, and I. Martinson, *Phys. Scripta T* **8**, 274 (1973).
37. A. Lurio and R. Novick, *Phys. Scripta* **134**, A608 (1964).
38. H. L. Schwartz, T. M. Miller, and B. Bederson, *Phys. Rev. A* **10**, 1924 (1974).
39. A. Bizzarri and M. C. E. Huber, *Phys. Rev. A* **42**, 5422 (1990).
40. O. Allard, G. Samuelis, A. Pashov, H. Knockel, and E. Tiemann, *Europ. Phys. J. D* **26**, 155 (2003).
41. J. F. Stanton, *Phys. Rev. A* **49**, 1698 (1994).
42. J. M. Standard and P. R. Certain, *J. Chem. Phys.* **83**, 3002 (1985).
43. M. Y. Amusia and N. A. Cherepkov, *Case Stud. Atom. Phys.* **5**, 47 (1975).
44. W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **54**, 4517 (1971).