

# 氦原子 $1sns$ 组态能量及其相对论修正<sup>\*</sup>

黄时中<sup>†</sup> 马 堃 吴长义 倪秀波

(安徽师范大学物理与电子信息学院, 芜湖 241000)

(2007 年 10 月 13 日收到, 2008 年 2 月 3 日收到修改稿)

利用 Mathematica 语言开发了一套计算氦原子  $1sns$  组态能量的程序, 提出了构造氦原子  $1sns$  组态波函数的新方法, 利用 Rayleigh-Ritz 变分法对氦原子  $1sns$  ( $n=2-5$ ) 组态的非相对论能量进行了计算, 并计算了其相对论修正值(包括质量修正、单体达尔文修正、双体达尔文修正、自旋-自旋接触相互作用修正、轨道-轨道相互作用修正), 计算结果与实验值相当接近.

关键词: 氦原子, 能量, 变分法, Mathematica 程序

PACC: 3130J, 0420F, 3120T

## 1. 引 言

探索精确计算氦原子能级结构的方法一直是人们感兴趣的工作<sup>[1-11]</sup>. 在过去的几十年里, 人们提出了多种不同的理论方法, 如变分法<sup>[1-4]</sup>, 有限元方法<sup>[5]</sup>, 超球谐函数方法<sup>[6,7]</sup>等, 其中变分法始终是最简单的方法.

利用变分法计算氦原子体系的能量, 选取合适的试探波函数是解决问题的关键. 1996 年, Drake<sup>[8]</sup>采用双 Hylleraas 型试探波函数, 系统地研究了氦原子单激发态的能级结构和光谱, 得到了国际上公认的与实验数据符合得最好的理论计算结果. 2005 年, 刘玉孝等<sup>[9,10]</sup>采用包含坐标松弛系数的 Hylleraas 型试探波函数, 对氦原子基态的能量进行了计算, 得到了高精度的基态能量值. 然而, 我们知道 Hylleraas 型试探波函数不便于推广到多电子原子体系. 因此, 探索一种构造试探波函数方法, 使之既能精确计算氦原子的能级结构又能方便地推广到多电子原子体系, 是很有必要的. 2004 年, 吴晓丽等<sup>[11]</sup>已作过这类探索, 他们采用 Slater 型径向波函数对氦原子单激发和双激发里德伯系列的非相对论能量进行了计算, 得到了很好的结果, 但文中试探波函数的参数数

目很多, 计算工作量很大. 在对氦原子  $1sns$  组态能级结构进行研究的过程中, 我们发现了一种简化的波函数构造方法, 其要点是以类氢型径向波函数为原形, 将其中的广义拉盖尔多项式中的每一项前面添加一个变分系数. 这种方法参数少, 而计算精度高, 且能方便地推广到多电子原子体系.

依据波函数的这一构造方法, 我们以 Rayleigh-Ritz 变分法为基础, 利用 Mathematica 语言开发了一套计算氦原子  $1sns$  组态能量的程序, 程序中既包括非相对论能量的计算, 也包括相对论修正(质量修正、单体达尔文修正、双体达尔文修正、自旋-自旋接触相互作用修正、轨道-轨道相互作用修正)的计算. 运行该程序, 用户只需要根据提示输入主量子数  $n$  以及总自旋量子数  $S$  即可得到  $1sns$  组态 ( $2S+1$ ) 重态谱项的非相对论能量值、相对论修正值、以及波函数中的参数值. 我们对氦原子  $1sns$  ( $n=2-5$ ) 组态的非相对论能量及其相对论修正值进行了具体计算, 计算结果与实验值相当接近. 作为推广应用到多电子原子体系的实例, 我们对铍原子  $1s^2 2sn$  ( $n=3-5$ ) 组态  $^3S$  谱项的非相对论能量和相对论修正值进行了具体计算, 计算结果与实验数据之间的相对误差的量级为万分之一. 这说明, 我们提出的波函数构造方法对于多电子原子体系的确是适用的.

<sup>\*</sup> 国家人事部留学回国人员基金(批准号: 2005LXAH06), 安徽省教育厅学术带头人后备人选科学研究基金(批准号: 2002HBL05), 安徽省教育厅重点项目(批准号: KJ2008A145)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: huangsz@mail.ahnu.edu.cn

## 2. 理论与方法

### 2.1. 非相对论部分

采用原子单位, 氦原子的非相对论哈密顿可以写成

$$H_{\text{NR}} = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2}{r_1} - \frac{r}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (1)$$

按照 Rayleigh-Ritz 变分法, 氦原子的非相对论能量可以表示为

$$E_{\text{NR}} = \min \frac{\langle \gamma L S M_L M_S | H_{\text{NR}} | \gamma L S M_L M_S \rangle}{\langle \gamma L S M_L M_S | \gamma L S M_L M_S \rangle}, \quad (2)$$

其中  $|\gamma L S M_L M_S\rangle$  表示氦原子的 Racah 波函数, 其一般形式是 Slater 行列式基函数的如下线性组合<sup>[12]</sup>:

$$\begin{aligned} & |\gamma L S M_L M_S\rangle \\ &= \sum_{m_1 m_2} \sum_{m_{s_1} m_{s_2}} l_1 l_2 m_{l_1} m_{l_2} | l_1 l_2 L M_L \rangle \\ & \times | s_1 s_2 m_{s_1} m_{s_2} | s_1 s_2 S M_S \rangle \\ & \times \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}}(\mathbf{x}_1) & \psi_{n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}}(\mathbf{x}_2) \\ \psi_{n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2}}(\mathbf{x}_1) & \psi_{n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2}}(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}, \quad (3) \end{aligned}$$

式中  $l_1 l_2 m_{l_1} m_{l_2} | l_1 l_2 L M_L \rangle$  等表示两个角动量耦合的 C.G. 系数,  $\psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{x})$  表示单电子波函数, 它是单电子径向、角向和自旋波函数之积, 即

$$\psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{x}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma). \quad (4)$$

按照角动量耦合理论, 氦原子的 Racah 波函数可以展开为<sup>[12]</sup>

$$\begin{aligned} & |\gamma L S M_L M_S\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [ R_{n_1 l_1}(r_1) R_{n_2 l_2}(r_2) | l_1 l_2 L M_L | s_1 s_2 S M_S \rangle \\ & + (-1)^{l_1 + s_1 + l_2} R_{n_2 l_2}(r_1) R_{n_1 l_1}(r_2) \\ & \times | l_2 l_1 L M_L | s_2 s_1 S M_S \rangle ], \quad (5) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} | l_1 l_2 L M_L \rangle &= \sum_{m_1 m_2} Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) \\ & \times | l_1 l_2 m_{l_1} m_{l_2} | l_1 l_2 L M_L \rangle, \quad (6a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} | l_2 l_1 L M_L \rangle &= \sum_{m_1 m_2} Y_{l_2 m_2}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_1 m_1}(\theta_2, \varphi_2) \\ & \times | l_2 l_1 m_{l_2} m_{l_1} | l_2 l_1 L M_L \rangle, \quad (6b) \end{aligned}$$

$$| s_1 s_2 S M_S \rangle = \sum_{m_{s_1} m_{s_2}} \chi_{s_1 m_{s_1}}(\sigma_1) \chi_{s_2 m_{s_2}}(\sigma_2)$$

$$\times | s_1 s_2 m_{s_1} m_{s_2} | s_1 s_2 S M_S \rangle, \quad (6c)$$

$$| s_2 s_1 S M_S \rangle = \sum_{m_{s_1} m_{s_2}} \chi_{s_2 m_{s_2}}(\sigma_1) \chi_{s_1 m_{s_1}}(\sigma_2)$$

$$\times | s_2 s_1 m_{s_2} m_{s_1} | s_2 s_1 S M_S \rangle. \quad (6d)$$

对于氦原子  $1s n s$  组态的两个原子谱项,  $^1 S$  和  $^3 S$ , 由于

$Y_{l m_l} = Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$  Racah 波函数可以进一步简化为

$$\begin{aligned} & | (1s n s) ^1 S 0 0 \rangle \\ &= \frac{1}{8\pi} [ R_{1s}(r_1) R_{ns}(r_2) + R_{1s}(r_2) R_{ns}(r_1) ] \\ & \times [ \alpha(1)\alpha(2) - \beta(1)\alpha(2) ], \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & | (1s n s) ^3 S 0 1 \rangle \\ &= \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} [ R_{1s}(r_1) R_{ns}(r_2) - R_{1s}(r_2) R_{ns}(r_1) ] \\ & \times \alpha(1)\alpha(2), \quad (8) \end{aligned}$$

这里的  $\alpha$  和  $\beta$  分别表示自旋向上和向下的自旋波函数. 由 (7) 式和 (8) 式可以看出, 氦原子  $1s n s$  组态  $^1 S$  和  $^3 S$  两个谱项的 Racah 波函数可以统一表示为如下形式:

$$\begin{aligned} & | (1s n s) L S M_L M_S \rangle \\ &= N^{(S)} \phi^{(S)}(r_1, r_2) \chi^{(S)}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (9) \end{aligned}$$

式中  $N$  是归一化系数,  $\chi^{(S)}(\sigma_1, \sigma_2)$  是原子的自旋波函数,  $\phi^{(S)}(r_1, r_2)$  是原子的径向波函数, 且

$$\begin{aligned} \phi^{(S)}(r_1, r_2) &= R_{1s}(r_1) R_{ns}(r_2) \\ & + (-1)^S R_{1s}(r_2) R_{ns}(r_1), \quad (10) \end{aligned}$$

其中  $S$  是总自旋量子数.

将 (9) 式代入 (2) 式, 并注意  $H_{\text{NR}}$  中不含自旋, 得氦原子  $1s n s$  组态的非相对论能量的如下表达式:

$$\begin{aligned} E_{\text{NR}} &= \min \frac{\langle \phi^{(S)}(r_1, r_2) | H_{\text{NR}} | \phi^{(S)}(r_1, r_2) \rangle}{\langle \phi^{(S)}(r_1, r_2) | \phi^{(S)}(r_1, r_2) \rangle} \\ &= \min \left\{ \left[ - \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \left[ \int_0^\infty dr_1 r_1 \phi^{(S)}(r_1, r_2) \right. \right. \right. \\ & \times \left. \left. \left( \frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{4}{r_1} \right) r_1 \phi^{(S)}(r_1, r_2) \right] \right. \\ & + \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \left[ \int_0^{r_1} \phi^{(S)}(r_1, r_2) \left( \frac{1}{r_1} \right) \phi^{(S)}(r_1, r_2) r_2^2 dr_2 \right. \\ & + \left. \left. \int_{r_1}^\infty \phi^{(S)}(r_1, r_2) \left( \frac{1}{r_2} \right) \phi^{(S)}(r_1, r_2) r_2^2 dr_2 \right] \right\} \\ & \times \left[ \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \phi^{(S)}(r_1, r_2) \phi^{(S)}(r_1, r_2) \right]^{-1}. \quad (11) \end{aligned}$$

氦原子  $1s n s$  组态的非相对论能量的计算精度, 依赖于径向波函数  $\phi^{(S)}(r_1, r_2)$  中的  $R_{1s}(r)$  和  $R_{ns}(r)$  的函数形式. 本文提供一种新的径向波函数构造方法, 其要点是以类氢型径向波函数为原形, 将其中的广义拉盖尔多项式中的每一项前面添加一个变分系数. 为了尽量减少参数, 我们取

$$R_{1s}(r) = 2\sqrt{a^3} e^{-ar}, \quad (12a)$$

$$R_{ns}(r) = N_{ns} \exp\left(-\frac{br}{n}\right) \times \sum_{\nu=0}^{n-1} \frac{n! C_{\nu}}{\nu!(n-\nu-1)!(\nu+1)!} \times \left(-\frac{2br}{n}\right)^{\nu}, \quad (12b)$$

其中  $a$  和  $b$  分别表示  $1s$  和  $ns$  电子的有效屏蔽参

数,  $C_{\nu}$  为待定变分系数(规定  $C_{n-1} = 1$ ),  $N_{ns}$  为归一化系数, 满足归一化条件

$$\int_0^{\infty} R_{ns}^2(r) r^2 dr = 1, \quad (13)$$

这里需要说明的是, 对于  $R_{1s}(r)$ , 我们保持其形式为类氢型, 以减少参数数目; 对于  $R_{ns}(r)$ , 参数  $C_{\nu}$  的数目与主量子数  $n$  相同.

结合(12)和(11)式可以看出, 通过对有效屏蔽参数  $a, b$  以及待定系数  $C_{\nu}$  取变分, 使非相对论能量取极值, 就可以得到这些参数所满足的代数方程组. 利用 Mathematica 程序解此方程组可以方便地得到参数值, 从而得到非相对论能量和原子波函数. 表 1 中列出了氦原子  $1s n s$  ( $n = 2-5$ ) 组态的参数值的计算结果.

表 1 氦原子  $1s n s$  组态的试探性波函数的参数值

|      |       | $a$     | $b$     | $C_0$    | $C_1$    | $C_2$    | $C_3$    |
|------|-------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|
| 1s2s | $^1S$ | 1.99674 | 1.11537 | 0.818217 |          |          |          |
|      | $^3S$ | 2.00296 | 1.26524 | 0.442745 |          |          |          |
| 1s3s | $^1S$ | 1.99909 | 1.08447 | 0.788498 | 0.933717 |          |          |
|      | $^3S$ | 2.0005  | 1.19084 | 0.333703 | 0.777387 |          |          |
| 1s4s | $^1S$ | 1.99965 | 1.06720 | 0.768612 | 0.901804 | 0.964811 |          |
|      | $^3S$ | 2.00013 | 1.15133 | 0.262734 | 0.667370 | 0.874057 |          |
| 1s5s | $^1S$ | 1.99984 | 1.05578 | 0.753257 | 0.880488 | 0.942344 | 0.977969 |
|      | $^3S$ | 2.00003 | 1.12578 | 0.211533 | 0.595593 | 0.794454 | 0.917356 |

## 2.2. 相对论修正部分

对于氦原子的  $1s n s$  组态, 轨道-轨道相互作用为零, 因此只需考虑相对论质量修正  $H_{MC}$ 、单体达尔文修正  $H_{D1}$ 、双体达尔文修正  $H_{D2}$  和自旋-自旋接触相互作用修正  $H_{SSC}$ . 采用球张量形式, 相对论修正哈密顿为<sup>[12]</sup>

$$H_{MC} = -\frac{\alpha^2}{8} \sum_i \nabla_i^4, \quad (14a)$$

$$H_{D1} = \frac{\alpha^2 Z}{8} \sum_i \frac{\delta(r_i)}{r_i^2}, \quad (14b)$$

$$H_{D2} = -\frac{\alpha^2}{4} \sum_{j>i} \frac{\delta(r_i - r_j)}{r_i^2} \sum_k (2k+1) \mathbf{I} [C_i^k \cdot C_j^k], \quad (14c)$$

$$H_{SSC} = -\frac{2\alpha^2}{3} \sum_i \sum_{j>i} \frac{\delta(r_i - r_j)}{r_i^2} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \times \sum_k (2k+1) \mathbf{I} [C_i^k \cdot C_j^k]. \quad (14d)$$

非相对论能量的相对论修正值为

$$\Delta E_{MC} = \gamma LSM_L M_S | H_{MC} | \gamma LSM_L M_S, \quad (15a)$$

$$\Delta E_{D1} = \gamma LSM_L M_S | H_{D1} | \gamma LSM_L M_S, \quad (15b)$$

$$\Delta E_{D2} = \gamma LSM_L M_S | H_{D2} | \gamma LSM_L M_S, \quad (15c)$$

$$\Delta E_{SSC} = \gamma LSM_L M_S | H_{SSC} | \gamma LSM_L M_S, \quad (15d)$$

式中  $|\gamma LSM_L M_S\rangle$  表示由(5)式所给出的 Racah 波函数. 利用不可约张量理论和角动量耦合理论, 可以得到氦原子  $n_1 l_1 n_2 l_2$  组态中各相对修正项的如下具体计算式<sup>[12]</sup>:

$$\Delta E_{MC} = -\frac{\alpha^2}{8} \left[ \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 (\nabla_1^2 R_{n_1 l_1}(r_1))^2 + \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 (\nabla_2^2 R_{n_2 l_2}(r_2))^2 \right], \quad (16a)$$

$$\Delta E_{D1} = \frac{Z\alpha^2}{8} [\delta(l_1 \neq 0) R_{n_1 l_1}^2(0) + \delta(l_2 \neq 0) R_{n_2 l_2}^2(0)], \quad (16b)$$

$$\Delta E_{D2} = -\frac{\alpha^2}{4}(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)F(n_1 l_1, n_2 l_2) + (-1)^s \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times \sum_k (2k + 1) \left[ (-1)^j \times \begin{pmatrix} l_1 & k & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & K \end{pmatrix} \right] , \quad (16d)$$

$$\times \begin{pmatrix} l_1 & k & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & K \end{pmatrix} + (-1)^s \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times \left[ \begin{pmatrix} l_2 & l_1 & L \\ l_2 & l_1 & k \end{pmatrix} \right] , \quad (16c)$$

其中

$$\nabla_i^2 \equiv \frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{d}{dr_i} - \frac{l_i(l_i + 1)}{r_i^2}, \quad (17)$$

$$F(n_1 l_1, n_2 l_2) = \int_0^\infty R_{n_1 l_1}^2(r) R_{n_2 l_2}^2(r) r^2 dr. \quad (18)$$

这里  $\begin{pmatrix} l_1 & k & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  等表示  $3j$  符号,  $\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix}$  等表示  $6j$  符号.

依据上述计算式,我们具体计算了氦原子  $1s n s$  ( $n = 2-5$ )组态各谱项能量的相对论修正值,计算结果列于表 2. 表 3 给出了非相对论能量、相对论修正、总能量的计算结果,为便于比较,同时列出了对应的实验数据. 计算结果与实验值相当接近.

表 2 氦原子  $1s n s$  组态的非相对论能量和相对论修正(单位为  $2 \times 13.605804 \text{ eV}$ )

|      |       | $E_{NR}$ | $M_1(a^2)$ | $D_1(a^2)$ | $D_2(a^2)$  | $SSC(a^2)$ | $OC(a^2)$ | $E_R$        |
|------|-------|----------|------------|------------|-------------|------------|-----------|--------------|
| 1s2s | $^1S$ | -2.14286 | -10.0388   | 8.05649    | -0.0377197  | 0.0754394  | 0         | -0.000103606 |
|      | $^3S$ | -2.17424 | -10.1258   | 8.06219    | 0           | 0          | 0         | -0.000109948 |
| 1s3s | $^1S$ | -2.06037 | -10.0116   | 8.01467    | -0.0101652  | 0.0203304  | 0         | -0.000105855 |
|      | $^3S$ | -2.06845 | -10.0256   | 8.01042    | 0           | 0          | 0         | -0.000107366 |
| 1s4s | $^1S$ | -2.0332  | -10.0052   | 8.00590    | -0.00402341 | 0.00804683 | 0         | -0.000106308 |
|      | $^3S$ | -2.0364  | -10.0080   | 8.00262    | 0           | 0          | 0         | -0.000106845 |
| 1s5s | $^1S$ | -2.02097 | -10.0028   | 8.00294    | -0.00196089 | 0.00392178 | 0         | -0.000106447 |
|      | $^3S$ | -2.02254 | -10.0030   | 8.00071    | 0           | 0          | 0         | -0.000106682 |

表 3 氦原子  $1s n s$  组态的能量(单位为  $2 \times 13.605804 \text{ eV}$ )

|      |       | $E_{NR}$ | $E_R$        | $E$      | NIST <sup>[13]</sup> | 误差/%   |
|------|-------|----------|--------------|----------|----------------------|--------|
| 1s2s | $^1S$ | -2.14286 | -0.000103606 | -2.14297 | -2.14577             | 0.13   |
|      | $^3S$ | -2.17424 | -0.000109948 | -2.17435 | -2.17503             | 0.031  |
| 1s3s | $^1S$ | -2.06037 | -0.000105855 | -2.06047 | -2.06108             | 0.030  |
|      | $^3S$ | -2.06845 | -0.000107366 | -2.06856 | -2.06850             | 0.0029 |
| 1s4s | $^1S$ | -2.0332  | -0.000106308 | -2.03331 | -2.03340             | 0.0044 |
|      | $^3S$ | -2.0364  | -0.000106845 | -2.03650 | -2.03632             | 0.0088 |
| 1s5s | $^1S$ | -2.02097 | -0.000106447 | -2.02108 | -2.02099             | 0.0046 |
|      | $^3S$ | -2.02254 | -0.000106682 | -2.02265 | -2.02243             | 0.011  |

### 3. 讨 论

本文提出了构造氦原子  $1sns$  组态波函数的一种方法,其要点是以类氢型径向波函数为原形,将其中的广义拉盖尔多项式中的每一项前面添加一个变分系数.依据波函数这一构造方法,我们以 Rayleigh-Ritz 变分法为基础,利用 Mathematica 语言开发了一套计算氦原子  $1sns$  组态能量的程序,程序中既包括非相对论能量的计算,也包括相对论修正(包括质量修正、单体达尔文修正、双体达尔文修正、自旋-自旋接触相互作用修正)的计算.

本方法的优点在于,我们所采用的试探性波函数形式简洁,参数少,而计算结果与实验值<sup>[13]</sup>相当接近,从表 3 中可以看出,计算结果与实验值的相对误差很小,相对误差的量级为千分之一至十万分之一.这说明我们所提出的试探性波函数非常接近原

子的真实波函数.其次,我们所开发的 Mathematica 计算程序代码简明、易于操作,运行该程序,用户只需要根据提示输入主量子数  $n$  以及总自旋量子数  $S$  即可得到  $1sns$  组态  $(2S+1)$  重态谱项的非相对论能量值、相对论修正值、以及波函数中的参数值,还可以展现解析的符号运算过程.再次,我们的计算是在球坐标下完成的,这便于进一步推广到多电子原子体系.作为推广应用的实例,我们对铍原子  $1s^2 2sns$  ( $n=3-5$ )组态 $^3S$  谱项的非相对论能量和相对论修正值进行了具体计算.计算中,我们将满壳层部分( $1s^2$ )的单电子径向波函数取为类氢型径向波函数,而将开壳层部分( $2sns$ )的单电子径向波函数取为按本文方法构造的波函数.有关的计算过程宜另行报道,计算结果列于表 4 和表 5 中.从表 5 可以看出,计算结果与实验数据<sup>[13]</sup>之间的相对误差的量级为万分之一.这说明,我们提出的波函数构造方法对于多电子原子体系的确是适用的.

表 4 铍原子  $1s^2 2sns$  组态 $^3S$  谱项的非相对论能量和相对论修正(单位是 a.u.,  $2 \times 13.605804$  eV)

| $n$ | $E_{NR}$ | $M_1(a^2)$ | $D_1(a^2)$ | $D_2(a^2)$ | $SSC(a^2)$ | $OC(a^2)$ | $E_R$       |
|-----|----------|------------|------------|------------|------------|-----------|-------------|
| 3   | -14.4424 | -234.803   | 204.125    | -6.58952   | 13.1790    | 0         | -0.00128342 |
| 4   | -14.3695 | -234.557   | 203.947    | -6.57753   | 13.1551    | 0         | -0.00128043 |
| 5   | -14.3456 | -234.512   | 203.928    | -6.57742   | 13.1548    | 0         | -0.00127906 |

表 5 铍原子  $1s^2 2sns$  组态 $^3S$  谱项的能量(单位是 a.u.,  $2 \times 13.605804$  eV)

| $n$ | $E_{NR}$ | $E_R$       | $E$      | NIST <sup>[13]</sup> | 误差/%  |
|-----|----------|-------------|----------|----------------------|-------|
| 3   | -14.4424 | -0.00128342 | -14.4437 | -14.4311             | 0.087 |
| 4   | -14.3695 | -0.00128043 | -14.3708 | -14.3745             | 0.026 |
| 5   | -14.3456 | -0.00127906 | -14.3469 | -14.3539             | 0.049 |

### 附录 非相对论能量的 Mathematica 计算程序

(\* 生成单电子径向波函数 \*)

$$R[n_-, L_-, r_-] := \sqrt{\left(\frac{2b}{n}\right)^3} \sqrt{\frac{(n-L-1)!}{(n+L)! 2^n}} \left(\frac{2b^* r}{n}\right)^L e^{-\frac{b^* r}{n}} \left( \sum_{\gamma=0}^{n-L-2} C[\gamma] \frac{(n+L)!}{(n-L-1-\gamma)!(2L+1+\gamma)!} \right. \\ \left. \times \frac{(-2b^* r)^\gamma}{n^\gamma \gamma!} + \frac{(n+L)!}{(n-L-1-(n-L-1))(2L+1+(n-L-1))!} * \frac{(-2b^* r)^{n-L-1}}{n^{n-L-1}(n-L-1)!} \right),$$

$$R[n_-, L_-, r_-] := \sqrt{\left(\frac{2a}{n}\right)^3} \sqrt{\frac{(n-L-1)!}{(n+L)! 2^n}} \left(\frac{2a^* r}{n}\right)^L e^{-\frac{a^* r}{n}} \sum_{\gamma=0}^{n-L-1} \frac{(n+L)!}{(n-L-1-\gamma)!(2L+1+\gamma)!} \\ \times \frac{(-2a^* r)^\gamma}{n^\gamma \gamma!} / ; n == 1 \&\& L == 0.$$

(\* 输出对话框,要求用户输入主量子数  $n$  和总轨道量子数  $S$  \*)

$n = \text{Input}["\text{Please input the quantum number } n"];$

```

S = Input[" Please input the total spin quantum number S "].
(* 根据用户输入的总自旋量子数,生成原子径向波函数 *)
Which[ S = 0, R =  $\sqrt{1 - r_1}$   $\sqrt{n - r_2}$  +  $\sqrt{1 - r_2}$   $\sqrt{n - r_1}$  ,
      S = 1, R =  $\sqrt{1 - r_1}$   $\sqrt{n - r_2}$  -  $\sqrt{1 - r_2}$   $\sqrt{n - r_1}$  ].
(* 完成文中(11)式的各个径向积分,得到非相对论能量的参数表达式 *)
(Integrate[ Integrate[  $r_2 R(-\sqrt{1 - r_2} R(\sqrt{r_2 - 2}) - (4/r_2)r_2 R)$ ], {r1, 0, Infinity}, Assumptions ->
{a > 0, b > 0, d[0] > 0, d[1] > 0, d[2] > 0, d[3] > 0}], {r1, 0, Infinity}, Assumptions ->
{a > 0, b > 0, d[0] > 0, d[1] > 0, d[2] > 0, d[3] > 0}] + Integrate[ ( Integrate[  $R/R/r_1$  ], {r2, 0, r1},
Assumptions -> {a > 0, b > 0, d[0] > 0, d[1] > 0, d[2] > 0, d[3] > 0}) + Integrate[  $R/R/r_1$  ],
{r2, r1, Infinity}, Assumptions -> {a > 0, b > 0, d[0] > 0, d[1] > 0, d[2] > 0, d[3] > 0}],
{r1, 0, Infinity}, Assumptions -> {a > 0, b > 0, c[0] > 0, c[1] > 0, c[2] > 0, c[3] > 0}]) Integrate[ Integrate[  $RRr_2 r_2 r_1 r_1$  ], {r2, 0,
Infinity}, Assumptions -> {a > 0, b > 0, d[1] > 0, d[2] > 0, d[3] > 0}],
{r1, 0, Infinity}, Assumptions -> {a > 0, b > 0, d[0] > 0, d[1] > 0, d[2] > 0, d[3] > 0}].
(* 通过对非相对论能量的参数表达式变分优化最低,得到各参数值 *)
FindRoot[ {D[xx, a], D[xx, b], D[xx, c], D[xx, d[1]], D[xx, d[2]], D[xx, d[3]]}, {a, 2}, {b, 1}, {c, d[0]}, {d[1], 1}, {d[2], 1}, {d[3], 1}].
(* 输出原子径向波函数表达式 *)
yy = % .
(* 输出变分优化能量最低得到的各参数值 *)
xx/.%,
Clear["Global*"].

```

说明 相对论修正部分的 Mathematica 计算程序太长,在此未列出.

- |   |   |
|---|---|
| <p>[ 1 ] Korobov V I 2000 <i>Phys. Rev. A</i> <b>61</b> 064503</p> <p>[ 2 ] Cann N M, Thakkar A J 1992 <i>Phys. Rev. A</i> <b>46</b> 5397</p> <p>[ 3 ] Kono A, Hattori S 1984 <i>Phys. Rev. A</i> <b>29</b> 2981</p> <p>[ 4 ] Bhatia A K 1970 <i>Phys. Rev. A</i> <b>2</b> 1667</p> <p>[ 5 ] Ackermann J 1995 <i>Phys. Rev. A</i> <b>52</b> 1968</p> <p>[ 6 ] Liu C D 1995 <i>Phys. Rep.</i> <b>257</b> 1</p> <p>[ 7 ] Krivec R 1998 <i>Few-Body Syst.</i> <b>25</b> 199</p> <p>[ 8 ] Drake G W F 1996 <i>Atomic Molecular and Optical Physics Handbook</i> (New York: American Institute of Physics) Chaps 11</p> <p>[ 9 ] Liu Y X, Zhao Z H, Wang Y Q, Chen Y H 2005 <i>Acta Phys. Sin.</i> <b>54</b> 2620 (in Chinese) [刘玉孝, 赵振华, 王永强, 陈玉红 2005 物理学报 <b>54</b> 2620]</p> | <p>[ 10 ] Chen Y H, Zhao S C, Liu Y X, Zhang L J 2003 <i>J. At. Mol. Phys.</i> <b>20</b> 437 (in Chinese) [陈玉红, 赵书城, 刘玉孝, 张丽杰 2003 原子与分子物理学报 <b>20</b> 437]</p> <p>[ 11 ] Wu X L, Gou B C, Liu Y D 2004 <i>Acta Phys. Sin.</i> <b>53</b> 48 (in Chinese) [吴晓丽, 苟秉聪, 刘义东 2004 物理学报 <b>53</b> 48]</p> <p>[ 12 ] Huang S Z 2005 <i>Theory of Atomic Structure</i> (Hefei: USTC Press) p129 (in Chinese) [黄时中 2005 原子结构理论(合肥:中国科学技术大学出版社)第129页]</p> <p>[ 13 ] NIST Atomic Spectra Database. Energy Levels Data[DB]. National Institute of Standards and Technology. 2001.09.09 [2006.05]. <a href="http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/display.ksh">http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/display.ksh</a></p> |
|---|---|

# Energy and relativistic correction of the $1sns$ configuration in helium<sup>\*</sup>

Huang Shi-Zhong<sup>†</sup> Ma Kun Wu Chang-Yi Ni Xiu-Bo

( College of Physics and Electrical Information , Anhui Normal University , Wuhu 241000 , China )

( Received 13 October 2007 ; revised manuscript received 3 February 2008 )

## Abstract

A Mathematica program is developed to calculate the energy and relativistic correction of helium-like atoms in  $1sns$  configuration. A new set of trial functions for  $1sns$  configuration in helium has been suggested. By virtue of the Rayleigh-Ritz variational method, the non-relativistic energies of  $1sns$  configuration in helium ( $n = 2-5$ ) have been calculated, the relativistic corrections, which include mass correction, one- and two-body Darwin correction and spin-spin contact interaction, have been further calculated with the theory of perturbation. The calculated results are in good agreement with experimental data.

**Keywords** : helium atom , energy , variational method , Mathematica program

**PACC** : 3130J , 0420F , 3120T

---

<sup>\*</sup>Project supported by the Scientific Research Foundation of the State Human Resource Ministry for Returned Chinese Scholars, China ( Grant No. 2005LXAH06 ) and the Research Foundation of Education Bureau of Anhui Province, China ( Grant Nos. 2002HBL05 and KJ2008A145 ).

<sup>†</sup> E-mail : huangsz@mail.ahnu.edu.cn