第37卷 第2期 物 理 学 报 Vol. 37, No. 2
1988年2月 ACTA PHYSICA SINICA Feb., 1988

铍原子基态交换-相关能的多体理论计算

刘同江 张志杰 赵伊君
(长沙工学院应用物理系)

1987年3月21日收到

提 要

到目前为止，几乎所有的关于原子基态的多体计算都是以 Hartree-Fock (HF) 模型为零级近似. 本文将零级哈密顿量取为 Hartree-Fock-Slater(HFS) 型的，在双激发(两体)近似下，对 Be 原子基态交换-相关能进行了多体理论计算，得到了与实验及别的作者以 HF 模型为零级近似所作多体计算相符合的结果. 计算表明，以 HFS 模型为零级近似，对闭合壳层原子基态亦可成功地进行多体计算.

一、引 言

原子体系的很多重要物理效应在独立粒子近似下是不能被揭示的，这就要求超出独立粒子近似，把原子中电子的运动作为一个多体问题来进行理论处理.

用于处理多粒子相互作用量子体系的一般多体理论创建于本世纪50年代[1,2]，并在核物理、固体物理等领域取得了很大的成功. 1963年，Kelly[3] 首先将它引入原子分子物理领域. 在此之后，多体理论被用于讨论大量的原子分子结构及过程问题[4,5]. 原子中的相关效应即为感兴趣的课题之一.

到目前为止，几乎所有的关于原子基态的多体理论计算都以 HF 模型为零级近似. 但这样做零级计算较为复杂，而且在进一步多体计算中，要对 HF 模型中出现的非局域交换势进行特殊处理. 本文以比 HF 模型简单得多的 HFS 模型作为零级近似，应用原子多体理论对铍原子基态交换-相关能进行了计算.

二、多体理论方法

原子多体理论的基本形式及处理方法，已有很多文献给出了详尽的论述[6]，这里只给出其要点.

沿用传统的记号，在原子单位下，原子的非相对论性哈密顿量可以写成

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N}\nabla_n^2 - \sum_{n=1}^{N}\frac{Z}{r_n} + \sum_{n<m}\frac{1}{r_{nm}}, \tag{1}$$

式中 N 为原子中电子数，Z 为原子序数. 将 $\hat{H}$ 进行划分

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \tag{2}$$

取

$$\hat{H}_0 = \sum_{n=1}^{N}\left[-\frac{1}{2}\nabla_n^2 - \frac{Z}{r_n} + u(r_n)\right] = \sum_{n=1}^{N}\hat{h}_0(n), \tag{3}$$

则

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \sum_{n<m}\frac{1}{r_{nm}} - \sum_{n=1}^{N}u(r_n), \tag{4}$$

即 $\hat{H}_0$ 为一个具有球对称性的单电子算符．单电子方程

$$\hat{h}_0\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \tag{5}$$

给出了原子的电子轨道集．在我们后面的计算中，$\hat{h}_0$ 取为 HFS[7,8] 型的，即

$$u = \int\frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}' + V_{ex}, \tag{6}$$

$$V_{ex} = 3\left[\frac{3}{8\pi}\rho(\boldsymbol{r})\right]^{1/3}, \tag{7}$$

式中 ρ 为电子密度．对闭合壳层原子，u 为球对称的，否则就将它球对称化．

由原子的单电子轨道集$\{\varphi_i\}$可以构造出 $\hat{H}_0$ 的反对称本征态 ϕ_0^a

$$\hat{H}_0\phi_0^a = E_0^a\phi_0^a, \tag{8}$$

ϕ_0^a 所对应的本征值为 ϕ_0^a 所含原子轨道的单电子本征值之和

$$E_0^a = \sum_i \varepsilon_i \qquad (\varphi_i \in \phi_0^a). \tag{9}$$

将由 $\hat{H}_0$ 的本征态系张开的泛函空间划分成两部分，即“模型空间”和它的正交补空间．对于我们要讨论的闭合壳层原子的基态问题，可取模型空间仅含 $\hat{H}_0$ 的一个基态矢，亦记为 ϕ_0，则 $\hat{H}$ 的基态矢 ψ_0 可以写成

$$\psi_0 = \hat{\Omega}\phi_0, \tag{10}$$

$\hat{\Omega}$ 称为波算符[6]．可以证明，波算符 $\hat{\Omega}$ 满足如下的 Bloch 方程[9,6]：

$$[\hat{\Omega}, \hat{H}_0]\hat{P} = \hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} - \hat{\Omega}\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P}, \tag{11}$$

与 ψ_0 相对应的能量由下式给出：

$$E = E_0 + \langle\phi_0|\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P}|\phi_0\rangle. \tag{12}$$

在上两式中，$\hat{P}$ 为向模型空间的投影算符，对我们的问题 $\hat{P} = |\phi_0\rangle\langle\phi_0|$．

为了得出波算符的 Goldstone 图展开，应将算符进行二次量子化．对非简并原子基态情况，选此基态为“真空态”，再将算符的二次量子化形式化成正规积形式，对 $\hat{V}$ 有[6]

$$\hat{V} = \hat{V}_0 + \hat{V}_1 + \hat{V}_2, \tag{13}$$

$$\hat{V}_0 = \langle\phi_0|\hat{V}|\phi_0\rangle = \sum_a^{occ}\langle a|-u|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{ab}^{occ}[\langle ab|r_{12}^{-1}|ab\rangle - \langle ba|r_{12}^{-1}|ab\rangle], \tag{14}$$

$$\hat{V}_1 = \sum_{ij}\{\hat{a}_i^+\hat{a}_j\}\langle i|v|j\rangle, \tag{15}$$

$$\hat{V}_2 = \frac{1}{2}\sum_{ijmn}\{\hat{a}_i^+\hat{a}_j^+\hat{a}_n\hat{a}_m\}\langle ij|r_{12}^{-1}|mn\rangle, \tag{16}$$

其中

$$\langle i|v|j\rangle = \langle i|-u|j\rangle + \sum_a^{\text{occ}}[\langle ia|r_{12}^{-1}|ja\rangle - \langle ai|r_{12}^{-1}|ja\rangle], \tag{17}$$

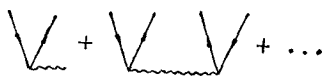
$\sum^{\text{occ}}$代表对原子的所有占据轨道求和. 与逐级微扰法不同,将波算符按激发重数分开

$$\hat{\Omega} = 1 + \hat{\Omega}_1 + \hat{\Omega}_2 + \cdots + \hat{\Omega}_k + \cdots, \tag{18}$$

$\hat{\Omega}_k$ 表示有 k 个电子激发到虚轨道的贡献. 将上式写成正规积形式

$$\hat{\Omega} = 1 + \sum_{ij}\{\hat{a}_i^+\hat{a}_j\}\chi_j^i + \sum_{ijmn}\{\hat{a}_i^+\hat{a}_j^+\hat{a}_n\hat{a}_m\}\chi_{mn}^{ij} + \cdots, \tag{19}$$

相应的 Goldstone 图表示为

$\hat{\Omega} = 1 +$  (20)

将以上诸式代入 Bloch 方程(11),在双激发近似

$$\hat{\Omega} \simeq 1 + \hat{\Omega}_2 \tag{21}$$

下应用 Wick 定理[6],可得出关于波算符的两体方程的 Goldstone 图表示,见图 1.

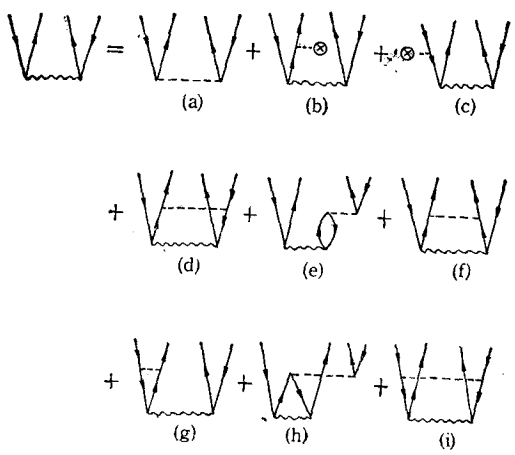


图 1 所有阶两体方程的 Goldstone 图

假定

$$\chi_{mn}^{ij} = \chi_{nm}^{ji} \tag{22}$$

是方便的. 这要求对图 1 中不满足顶点交换对称的图, 应添加上它们的镜象图. 按 Goldstone 规则,可得出任意阶两体方程

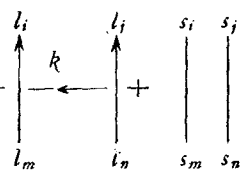
$$(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s)\chi_{ab}^{rs} = \underset{(a)}{\langle rs|r_{12}^{-1}|ab\rangle} + \underset{(b)}{\langle r|v|t\rangle\chi_{ab}^{ts}} + \underset{(b')}{\langle s|v|t\rangle\chi_{ab}^{rt}}$$

$$
\begin{aligned}
&-\langle c|v|a\rangle\chi_{cb}^{rs}-\langle c|v|b\rangle\chi_{ac}^{rs}\\
&\qquad(c)\qquad\qquad(c')\\
&+\langle rc|r_{12}^{-1}|tb\rangle\chi_{ac}^{ts}+\langle cs|r_{12}^{-1}|at\rangle\chi_{cb}^{rt}\\
&\qquad(d)\qquad\qquad(d')\\
&+\langle sc|r_{12}^{-1}|bt\rangle\chi_{ac}^{rt}+\langle rc|r_{12}^{-1}|at\rangle\chi_{cb}^{ts}\\
&\qquad(e)\qquad\qquad(e')\\
&-\langle rc|r_{12}^{-1}|ta\rangle\chi_{cb}^{ts}-\langle cs|r_{12}^{-1}|bt\rangle\chi_{ac}^{rt}\\
&\qquad(g)\qquad\qquad(g')\\
&-\langle cs|r_{12}^{-1}|tb\rangle\chi_{ac}^{tr}-\langle rc|r_{12}^{-1}|at\rangle\chi_{cb}^{st}\\
&\qquad(h)\qquad\qquad(h')\\
&+\langle rs|r_{12}^{-1}|tq\rangle\chi_{ab}^{tq}+\langle cd|r_{12}^{-1}|ab\rangle\chi_{cd}^{rs}.\\
&\qquad(j)\qquad\qquad(i)
\end{aligned}
\tag{23}
$$

方程(23)等号右边出现两次的下标有一个关于该下标的求和. $a, b(r, s, t, q)$代表占据(激发)轨道.

若得到了由(5)式确定的单粒子本征值谱及相应的本征矢系,从原理上讲即可求解方程(23). 但是,原子中电子的单粒子本征态是无限多的,故(23)式所表示的方程的数目是无限的,要进行实际计算,只能选取有限的单粒子态. 若所取的单粒子本征态太少且不太合适,会使计算结果完全不可靠,而为满足完备性要求取得多一些,方程的数目又会变得非常多.

对于原子体系,单粒子哈密顿量可选为球对称的,应用角动量图理论,可将两体方程所含 Goldstone 图分成径向和自旋-角向两部分(自旋-角向部分可由与该 Goldstone 图拓扑结构相同的角动量图表示),进而将两体方程的自旋-角向部分剔出去,这可使方程(23)大为简化,但直接求解仍不方便. 另一种途径是,不仅将波算符的系数 χ_{mn}^{ij}(及两体方程等号右边的 Goldstone 图)的径向和自旋-角向分开,即据角动量图理论

$\chi_{mn}^{ij}=\sum_k \bar{\chi}_{mn}^{ij}(k)-$ 

$+$ (24)

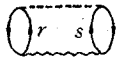
(上面的 $\bar{\chi}_{mn}^{ij}$ 为 χ_{mn}^{ij} 的径向因子),更进一步引进两体函数

$$
\rho(k, mn\to l_il_j; r_1r_2)=\sum_{n_in_j}^{\text{exc}}\bar{\chi}_{mn}^{ij}(k)P_i(r_1)P_j(r_2)
\tag{25}
$$

$\left(\text{其中}\sum^{\text{exc}}\text{代表对原子的激发轨道求和}\right)$,即可将两体方程转化为关于两体函数的微分方程[10,6]. 这样做,不仅避免了单粒子完备集的计算,更重要的是避免了对激发轨道的无穷求和. 求解这些微分方程,得到两体函数即可得出感兴趣的物理量. 下面我们给出相关

能的计算公式.

由(12)及(19),(20)式,在双激发近似下,应用 Wick 定理,可得关于所有阶相关能的 Goldstone 图表示

$E_{corr}=a$  b + a b (26)

应用角动量图理论及两体函数的定义,对所有占据轨道均为 s 型的情况,可得到一个关于任意阶相关能的简洁公式

$$E_{\mathrm{corr}}=\sum_{n_a}^{\mathrm{occ}}\sum_{n_b}^{\mathrm{occ}}\sum_{l}\frac{(-1)^l}{2l+1}\iint P_a(r_1)P_b(r_2)\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}(2\rho(l,ab\to l^2;r_1r_2)-\rho(l,ab\to l^2;r_2r_1))dr_1dr_2, \tag{27}$$

式中 $r_>=\max(r_1,r_2)$, $r_<=\min(r_1,r_2)$. 注意到铍原子的基态组态为 $1s^22s^2$,故此公式对我们下面的计算是适用的.

三、计算方法及结果讨论

在计算中,我们所取的零级哈密顿量是 HFS 型的. 由于 HFS 模型对交换势进行了 Slater[11] 统计平均近似,故原子的非相对论性总能量与 HFS 法所给出的总能量的差,严格地应称为交换-相关能.

(23)式所对应的微分方程的求解用的是迭代法[12],首先,在(23)式等号右端仅保留第一项并求解相应的微分方程,得出一阶两体函数进而用(27)式求出二阶能量,然后保留(23)式等号,右端的所有项,对其对应的微分方程逐次进行迭代. 不难看出,第 n 次与第 $n-1$ 次迭代的差给出 $n+1$ 阶两体函数,进而可得到 $n+2$ 阶能量. 当迭代达到收敛(以交换-相关能为判据),即意味着更高阶的效应可忽略,此时可认为已计入了所有阶效应.

应用上述方法,以 HFS 法为零级近似,我们对铍原子基态进行了计算. 两体函数的分波展开计算到 P-limit. 在计算中采用了 Kelly 能量分母移动[3],即对图 1 中的梯形图(c),(i)进行了部分求和,这相当于在两体方程等号左端的括号中加上一个能量移动量. 计算结果见表 1 和表 2.

表 1 所列的是铍原子基态(交换-)相关能的二阶结果. 从实验值中扣除相对论效应后,铍原子的总能量为 −14.6673au[13], HFS 给出的总能量为 −14.5632au, 故对应于 HFS 法的交换-相关能为 0.1041au. HF 法给出的总能量为 −14.5730au, 故相关能为 −0.0943au. 表 1 说明,我们的二阶结果给出 74% 的交换-相关能, Lindgren[14] 的二阶结果为总相关能的 68%.

表 2 所列的为铍原子(交换-)相关能的所有阶结果. 此表说明,我们的计算给出了 96% 的交换-相关能, Lindgren[14] 的计算给出了 98.5% 的相关能.

值得注意的是,我们用 HFS 模型作为零级近似与 Lindgren 用 HF 模型作为零级近似,所得结果的特征一致. 在二阶情况下,对零级哈密顿量的两种选取方式,各电子对、各分波在总的效应中所占比重差不多,例如 $1s^2$ 电子对的 S 分波, $2s^2$ 电子对的 P 分波所占

表 1　铍原子基态的二阶(交换-)相关能 (10^{-5}au)

零级近似	L-limit	$1s^2$	1s2s	$2s^2$	Σ_{pair}
HFS (本文)	S	1341	152	345	1838
	P	2449	467	3019	5936
	Σ_L	3790	619	3364	7774
HF[1)]	S	1249	107	237	1593
	P	2248	382	2212	4842
	Σ_L	3497	489	2449	6435

1) 见参考文献[14].

表 2　铍原子基态的所有阶(交换-)相关能 (10^{-5} au)

零级近似	L-limit	$1s^2$	1s2s	$2s^2$	Σ_{pair}
HFS[1)]	S	1459	176	336	1971
	P	2661	433	4964	8058
	Σ_L	4120	609	5300	10029
HF[2)]		4263	554	4478	9296

1) 本文结果；2) 见文献[14].

比重在两种情况下分别为 17%，39% 和 19%，34%. 对所有阶结果，$1s^2$，$2s^2$ 电子对在两种情况下分别占总的两体效应的 41%，53% 及 46%，48%. 这些结果说明，以 HFS 模型作为零级近似亦可成功地进行多体计算；另外这些结果也从多体方面表明，Slater 对交换势的统计平均是一个成功的近似.

表 3　铍原子(交换-)相关能的结果比较 (10^{-5}au)

	$1s^2$	1s2s	$2s^2$	总　和	实验值	误差(%)
本　文 (HFS)	4120	609	5300	10029	10410	3.6
Lindgren[14] (HF)	4263	554	4478	9296	9430	1.4
Kelly[15] (HF)	4212	497	4488	9197	9430	2.5
Shankar[16] (X_α)	4	114	9628	9747	10116	3.6
Shankar[16] (HFS)				1241	10410	88

注：不同的零级近似所对应的(交换-)相关能是不同的.

表 3 所列的是本文的结果与其他作者的结果及实验值的比较. 到目前为止，仅有一位作者报道了以 HFS(X_α) 模型为零级近似，对铍原子所进行的多体计算 (Shankar, 1984). Shankar 所用的具体计算方法与我们的不同. 他首先计算铍原子的虚轨道(激发轨道)，然后求解象我们的(23)式那样的方程. 他所得的最好结果见表 3 的第四行. 可以看出，在 Shankar 的结果中，$1s^2$，1s2s 电子对对交换-相关能的贡献很小，$2s^2$ 电子对的贡

献又特别大。这与许多作者以 HF 模型为零级近似所得结果的特征不一致(参见表 3 中 Lindgren 和 Kelly 的结果),也与我们以 HFS 为零级近似所得结果的特征不一致。这一点值得讨论。我们初步认为,这是由于 Shankar 用于计算的虚轨道集取得太小的缘故。在计算中,他仅取了一个 s 型轨道、六个 p 型轨道作为虚轨道集[16],另外,当以 HFS 模型为零级近似时,Shankar 的计算仅给出了交换-相关能的 12%,这也就从另一点上说明了 Shankar 所作计算的缺陷。

参 考 文 献

[1] K. A. Brueckner, *Phys. Rev.*, **100**(1955), 36.
[2] J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc. London*, **A239** (1957), 267.
[3] H P Kelly, *Phys. Rev.*, **131** (1963), 684.
[4] I. Lindgren, *Rep. Prog. Phys.*, **47** (1984), 354.
[5] A. F. Starace, Theory of Atomic Photoionization, Springer, Berlin, (1982).
[6] I. Lindgren and J. Morrison, Atomic Many Body Theory, Springer, Berlin, (1982).
[7] F. Hernan and S. Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, (1963).
[8] 张志杰、赵伊君,原子的 X_α 波函数,原子能出版社,北京,(1983).
[9] C. Bloch, *Nucl. Phys.*, **6**(1958), 329.
[10] 刘同江,硕士学位论文,长沙工学院,(1987).
[11] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81** (1951), 385.
[12] A. -M. Martensson, *J. Phys. B*, **12** (1979), 3995.
[13] C. F. Bunge, *Phys. Rev.*, **A14** (1976), 1965.
[14] I. Lindgren and S. Salomonson, *Phys. Scr.*, **21**(1980), 335.
[15] H. P. Kelly, *Phys. Rev.*, **B136** (1964), 896.
[16] S. Shankar and P. T. Narasimhan, *Phys. Rev.*, **A29** (1984), 52; *ibid.*, **A29** (1984), 58.

ATOMIC MANY-BODY CALCULATIONS ON THE GROUND STATE EXCHANGE-CORRELATION ENERGY OF BERYLLIUM ATOM

LIU TONG-JIANG ZHANG ZHI-JIE ZHAO YI-JUN

(Department of Applied Physics, Changsha Institute of Technology)

ABSTRACT

Up to now, almost all many-body theoretical calculations on the ground state of atoms took the Hartree-Fock (HF) model as zeroth order approximation. In this paper, zeroth order Hamiltonian is taken to be Hartree-Fock-Slater (HFS) type, in the double excitation approximation, many-body calculation on the ground state exchangecorrelation energy of beryllium atom is made, the result is in good agreement with experiments and other many-body theoretical calculations, which take HF model as zeroth order approximation. Our calculation shows that, take the HFS model as zeroth order approximation instead, successful many-body calculation on the ground state property of closed shell atoms can also be made.