

原子的解析波函数^{*1)}

苟清泉 黄樹勳

(吉林大学物理系)

提 要

我們設計了一套变分波函数, 用来計算了周期表中前面十个原子的能量. 我們設計的单电子試探波函数具有下列形式:

$$\begin{aligned} 1s: \psi_1(r) &= N_1 e^{-\mu ar} [1 + (\mu br)^2], \\ 2s: \psi_2(r) &= N_2 [(\mu r) e^{-\mu r} - N e^{-\mu cr}], \\ 2p: \psi_3(r) &= N_3 (\mu dr) \cos \theta e^{-\mu dr}, \\ \psi_4(r) &= N_4 (\mu dr) \sin \theta e^{i\varphi} e^{-\mu dr}, \\ \psi_5(r) &= N_5 (\mu dr) \sin \theta e^{-i\varphi} e^{-\mu dr}. \end{aligned}$$

式中的 a, b, c, d 及 μ 为五个变分参数. N_1, N_2, N_3, N_4 与 N_5 为归一化因子; N 由 ψ_1 与 ψ_2 的正交条件来决定. 用这种波函数来计算原子的能量, 所得的结果比莫尔斯等人 (P. M. Morse, L. A. Young and E. S. Haurwitz) 用他們設計的四参数波函数所算得的结果为好, 更接近实验值, 同时也接近于由自洽場所算出的结果. 若我們的波函数中固定 c 等于 1 不变, 这时就变为只有四个参数的波函数, 结果仍比莫尔斯等人的好.

一、引 言

我們知道, 一般求多电子原子的波函数和能量的最好近似方法, 是自洽場方法. 但是这种方法是一种比較繁的数值計算法, 而且算得的波函数是一些数值表, 用起来很不方便. 所以我們若能找到一种比較簡單而又相当好的解析波函数, 使用起来就会比較方便, 这是頗有意义的. 二十几年来曾有不少人在这方面下过相当多的功夫, 如莫尔斯 (Morse, Young and Haurwitz) 等人^[1]曾用变分法系統地求出了含有 $1s, 2s, 2p$ 电子的原子态的解析波函数和能量值. 他們所采用的单电子波函数形式如下:

$$\left. \begin{aligned} 1s: \psi_1(r) &= (\mu^3 a^3 / \pi)^{1/2} e^{-\mu ar}, \\ 2s: \psi_2(r) &= (\mu^5 / 3\pi N)^{1/2} [r e^{-\mu r} - (3A/\mu) e^{-\mu br}], \\ 2p: \psi_3(r) &= (\mu^5 c^5 / \pi)^{1/2} r \cos \theta e^{-\mu cr}, \\ \psi_4(r) &= (\mu^5 c^5 / 2\pi)^{1/2} r \sin \theta e^{i\varphi} e^{-\mu cr}, \\ \psi_5(r) &= (\mu^5 c^5 / 2\pi)^{1/2} r \sin \theta e^{-i\varphi} e^{-\mu cr}. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

其中 a, b, c, μ 为四个变分参数. A 由 ψ_1 与 ψ_2 的正交条件来决定, 其值为

$$A = (a + b)^3 / (1 + a)^4,$$

* 1961年8月17日收到.

1) 本文的大部分工作是在于 1957 年以前完成的, 曾于是年 7 月在吉林大学召开的科学报告会上报告过.

常数 N 是一个归一化因子:

$$N = 1 - 48A/(1+b)^4 + 3A^2/b^3.$$

莫尔斯等用他們的波函数算出的原子能量,对激发态是比較好的,但对正常态就不十分好. 这是因为正常态原子中含有等同电子,例如 $1s^2, 2s^2$ 等,而他們所采用的 $1s$ 电子波函数是类氢原子的波函数,太简单了,不能很好地照顾到等同电子間很強的相互作用,及相互間的屏蔽作用,同时要求 $2s$ 电子的波函数与 $1s$ 电子的波函数保持正交性,若 $1s$ 电子的波函数不够准确,則与其正交的 $2s$ 电子波函数也就不够准确. 故 $1s$ 电子的波函数不准确,要影响求 $2s$ 电子波函数的准确性. 且 $1s$ 电子对原子能量的贡献較大,所以使用比較好的 $1s$ 电子波函数是很重要的.

为了改进上述缺点,使这一方面的工作推进一步,我們曾設計了一套变分波函数,并从 1957 年初起用来計算了周期表中前十个原子的能量. 我們設計的单电子波函数形式是

$$\begin{aligned} 1s: \quad \psi_1(r) &= N_1 e^{-\mu ar} [1 + (\mu br)^2], \\ 2s: \quad \psi_2(r) &= N_2 [(\mu r) e^{-\mu r} - N e^{-\mu cr}], \\ 2p: \quad \psi_3(r) &= N_3 (\mu dr) \cos \theta e^{-\mu dr}, \\ &\quad \psi_4(r) = N_4 (\mu dr) \sin \theta e^{i\varphi - \mu dr}, \\ &\quad \psi_5(r) = N_5 (\mu dr) \sin \theta e^{-i\varphi - \mu dr}. \end{aligned} \quad (2)$$

这里共有五个参数, $1s$ 函数中有两个, $2s$ 函数中有两个, $2p$ 函数中有一个. 参数 μ 可由解析法来决定,余下的四个参数 a, b, c, d 要由数值法来决定. N_1, N_2, N_3, N_4 及 N_5 为归一化因子, N 的数值由 ψ_1 与 ψ_2 的正交性来决定. 它們的数值由下列公式計算:

$$\begin{aligned} N &= 3[1/(a+1)^4 + 20b^2/(a+1)^6]/[1/(a+c)^3 + 12b^2/(a+c)^5], \\ N_1 &= (\mu^3 a^3/\pi)^{1/2}/[1 + 6(b/a)^2 + 225(b/a)^7]^{1/2}, \\ N_2 &= (\mu^3/3\pi)^{1/2}/[1 - 16N/(1+c)^4 + N^2/3c^2]^{1/2}, \\ N_3 &= (\mu^3 d^3/\pi)^{1/2}, \\ N_4 &= N_5 = (\mu^3 d^3/2\pi)^{1/2}. \end{aligned}$$

适当地把单电子波函数 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5$ 安排在斯莱特行列式中,即可得到原子某一态的零級近似波函数. 最好的参数和能量可用变分法算出来.

我們現在所用的 $1s$ 电子波函数,是比較好地考虑到了两个电子間的屏蔽作用,同时也在一定程度上照顾到了两个 $1s$ 电子間的庫伦互斥作用. 若用简单的类氢原子波函数,則两个 $1s$ 电子的波函数正比例于 $e^{-\mu a(r_1+r_2)}$, 这样的波函数使一个电子对另外一个电子的屏蔽作用固定下来了,它不能反映到一电子离原子核愈远,屏蔽作用应愈大这一事实. 因此实际上的波函数較之類氢波函数來說,其值在 r 大处应相对地增大. 用我們引进的波函数,則两个 $1s$ 电子的波函数正比例于 $e^{-\mu a(r_1+r_2)} [1 + (\mu b)^2(r_1^2 + r_2^2)]$ (略去四次方項),这样就能照顾到了在 r 愈大处,屏蔽作用愈大这一情况. 上面这个波函数尚可写为 $e^{-\mu as} \left[1 + \frac{1}{2}(\mu b)^2(s^2 + t^2) \right]$, 其中 $s = r_1 + r_2$, $t = r_1 - r_2$; 由此可見,在給定的 s 值下,当 $t = r_1 - r_2$ 愈小时,即电子在两个愈接近的球面上运动时,波函数的值愈小,亦即两电子作如此运动的几率密度愈小;当 $t = 0$, 即 $r_1 = r_2$ 时,波函数的值最小,即两个电

子在同一球面上運動的幾率密度最小。這就是在一定程度上考慮到了電子間的互斥作用。當然也可直接引進兩電子間的距離 r_{12} 作為波函數的變數之一，能很好地把兩電子的相互作用考慮進去，不過這樣使計算非常麻煩，只能適用於很簡單的原子，例如對 He 與 Li 的情形，對稍複雜一點的原子就很難適用了。

二、計算方法與計算公式

令 $\varphi_1(r), \varphi_2(r), \dots, \varphi_N(r)$ 代表原子中 N 個電子的單電子波函數；其中 $\varphi_i(r) = \psi_i(xyz)\eta_i(\rho)$ ， $\eta_i(\rho)$ 為自旋函數，且 $\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \delta_{ij}$ 。把這些單電子波函數適當地組成斯萊特行列式，即可得到原子某一態 n 的零級近似總波函數為：

$$\Psi_n = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \cdots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \cdots & \varphi_2(r_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_N(r_2) & \cdots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix}. \quad (3)$$

若用原子單位，則原子體系的哈密頓算符為

$$H = - \sum_{i=1}^N \left(\nabla_i^2 + \frac{2z}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \frac{2}{r_{ij}}. \quad (4)$$

把(3)式代入下式

$$H_{nn} = \int \Psi_n^* H \Psi_n d\tau, \quad (5)$$

即可得 H 的对角元素的計算公式為

$$\begin{aligned} H_{nn} = & - \sum_{i=1}^N \left(\int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d\tau + \int \psi_i^* \frac{2z}{r} \psi_i d\tau \right) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \int \frac{2|\psi_i(r_1)|^2 |\psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \int \frac{2\varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \varphi_i(r_2) \varphi_j(r_1)}{r_{12}} d\tau'_{12}. \end{aligned} \quad (6)$$

上式中的第一積分是動能積分，第二個是電子與原子核間的位能積分，第三個是電子與電子間的庫倫相互作用能積分，第四個是電子與電子間的交換能積分。在 $d\tau'_{12}$ 所示的體積元中包括電子自旋。

原子能量 E 的計算可以表達成某些對角元素 H_{nn} 的綫性組合。若用(2)式中我們所給的單電子波函數，則算出的 E 將為 a, b, c, d 及 μ 五個參數的函數，變動這五個參數，求出 E 的極小值，即得原子的能量值。若用下列各符號：

$$\left. \begin{aligned} T_i &= (-1/\mu^2) \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d\tau, \\ V_i &= (2/\mu) \int (|\psi_i|^2/r) d\tau, \\ V_{ij} &= (2/\mu) \int |\psi_i(r_1)|^2 |\psi_j(r_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 / r_{12}, \\ X_{ij} &= (2/\mu) \int \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) \psi_i(r_2) \psi_j(r_1) d\tau_1 d\tau_2 / r_{12} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

来代表(6)式中的各积分,则 E 可表达为 μT^2 及 μV 的和;其中 T 为诸 T_i 的綫性組合, V 为诸 V_i , V_{ij} 及 X_{ij} 的綫性組合.因 T 及 V 均不含 μ ,对 μ 求 E 的极小值,显然可得

$$\mu = -V/2T, \quad (8)$$

$$E = -V^2/4T. \quad (9)$$

现在只对 a, b, c, d 四参数来求 E 的极小值,这可由数值法及作图法来求.

把(2)式中的各波函数代入(7)式,即可求出诸 T_i, V_i, V_{ij} 及 X_{ij} 的计算公式如下:

$$T_1 = \frac{a^2}{M_1} \left[1 + \frac{9}{2} \left(\frac{b}{a} \right)^4 \right],$$

$$M_1 = 1 + 6 \left(\frac{b}{a} \right)^2 + \frac{45}{2} \left(\frac{b}{a} \right)^4,$$

$$T_2 = \frac{1}{3M_2} \left[1 - \frac{16c(2-c)}{(1+c)^4} N_3 + \frac{1}{c} N_3^2 \right],$$

$$M_2 = 1 - \frac{16}{(1+c)^4} N_3 + \frac{1}{3c^3} N_3^2,$$

$$T_3 = T_4 = T_5 = d^2;$$

$$V_1 = \frac{2a}{M_1} \left[1 + 3 \left(\frac{b}{a} \right)^2 + \frac{15}{2} \left(\frac{b}{a} \right)^4 \right],$$

$$V_2 = \frac{1}{M_2} \left[1 - \frac{32N_3}{3(1+c)^3} + \frac{2N_3^2}{3c^2} \right],$$

$$V_3 = V_4 = V_5 = d;$$

$$V_{11} = \frac{5a}{4M_1^2} \left[1 + \frac{42}{5} \left(\frac{b}{a} \right)^2 + \frac{3519}{80} \left(\frac{b}{a} \right)^4 + \frac{4059}{32} \left(\frac{b}{a} \right)^6 + \frac{107055}{512} \left(\frac{b}{a} \right)^8 \right],$$

$$V_{12} = \frac{32a^2}{3M_1M_2} \{ S_{2a}^2(200) - 2N_3S_{2a}^{1+c}(100) + N_3^2S_{2c}^{2a}(000) + \\ + 2b^2[S_{2a}^2(220) - 2N_3S_{1+c}^{2a}(210) + N_3^2S_{2c}^{2a}(200)] + \\ + b^4[S_{2a}^2(420) - 2N_3S_{1+c}^{2a}(410) + N_3^2S_{2c}^{2a}(400)] \},$$

$$V_{13} = V_{14} = V_{15} = \frac{a^3d^5}{12M_1} \left[S_a^d(200) + \frac{1}{2} b^2S_a^d(220) + \frac{1}{16} b^4S_a^d(420) \right],$$

$$V_{22} = \frac{32}{9M_2^2} [S_2^2(220) - 4N_3S_{1+c}^2(210) + 2N_3^2S_{2c}^2(200) + \\ + 4N_3^2S_{1+c}^{1+c}(110) - 4N_3^3S_{2c}^{1+c}(100) + N_3^4S_{2c}^{2c}(000)],$$

$$V_{23} = V_{24} = V_{25} = \frac{32d^5}{9M_2} [S_{2d}^2(220) - 2N_3S_{1+c}^{2d}(210) + N_3^2S_{2c}^{2d}(200)],$$

$$V_{33} = 501d/640,$$

$$V_{34} = V_{35} = 447d/640,$$

$$V_{44} = V_{45} = V_{55} = 474d/640;$$

$$X_{12} = \frac{32a^3}{3M_1M_2} \{ S_{a+1}^{a+1}(110) - 2N_3S_{a+c}^{a+1}(100) + N_3^2S_{a+c}^{a+c}(000) + \\ + 2b^2[S_{a+1}^{a+1}(310) - N_3S_{a+c}^{a+1}(300) - N_3S_{a+c}^{a+c}(210) + N_3^2S_{a+c}^{a+c}(200)] + \\ + b^4[S_{a+1}^{a+1}(330) - 2N_3S_{a+c}^{a+1}(320) + N_3^2S_{a+c}^{a+c}(220)] \},$$

$$X_{13} = X_{14} = X_{15} = \frac{32a^3d^5}{9M_1} [S_{a+d}^{a+d}(111) + 2b^2S_{a+d}^{a+d}(311) + b^4S_{a+d}^{a+d}(331)],$$

$$X_{23} = X_{24} = X_{25} = \frac{32d^5}{27M_2} [S_{1+d}^{1+d}(221) - 2N_3S_{1+d}^{1+d}(211) + N_3^2S_{1+d}^{1+d}(111)],$$

$$X_{34} = X_{35} = 27d/640,$$

$$X_{45} = 2X_{34}.$$

在上列諸式中所引进的 S 函数, 其定义为

$$S_a^B(pqn) \equiv \int_0^\infty e^{-\beta r_1} r_1^2 dr_1 \left\{ \int_{r_1}^\infty r_1^p r_2^q \left(\frac{r_1^n}{r_2^{n+1}} \right) e^{-\alpha r_2} r_2^2 dr_2 + \right. \\ \left. + \int_0^{r_1} r_1^p r_2^q (r_2^n / r_1^{n+1}) e^{-\alpha r_2} r_2^2 dr_2 \right\}. \quad (10)$$

S 函数显然有下列两个重要特性:

$$S_a^B(pqn) = S_B^a(qpn), \\ S_{\mu^p a}^B(pqn) = (1/\mu^{p+q+5}) S_a^B(pqn).$$

• 在計算中, 我們常用的 S 函数, 可算出为

$$\begin{aligned} S_a^B(000) &= (2/\alpha^5) y^3 [x^2 + 3x + 1], \\ S_a^B(100) &= (4/\alpha^6) y^4 [x^3 + 4x^2 + 6x + 1.5], \\ S_a^B(110) &= (12/\alpha^7) y^5 [x^3 + 5x^2 + 10x + 5 + x^{-1}], \\ S_a^B(111) &= (24/\alpha^7) y^5 [x^4 + 5x^3 + 1], \\ S_a^B(200) &= (12/\alpha^7) y^5 [x^4 + 5x^3 + 10x^2 + 10x + 2], \\ S_a^B(210) &= (36/\alpha^8) y^6 [x^4 + 6x^3 + 15x^2 + 20x + 8 + 4/3x], \\ S_a^B(211) &= (48/\alpha^8) y^6 [x^3 + 6x^2 + 15x + 5/2], \\ S_a^B(220) &= (144/\alpha^9) y^7 [x^4 + 7x^3 + 21x^2 + 35x + 21 + 7x^{-1} + x^{-2}], \\ S_a^B(221) &= (240/\alpha^9) y^7 [x^3 + 7x^2 + 21x + 7 + x^{-1}], \\ S_a^B(222) &= (720/\alpha^9) y^7 [x^2 + 7x + 1], \\ S_a^B(300) &= (48/\alpha^8) y^6 [x^5 + 6x^4 + 15x^3 + 20x^2 + 15x + 2.5], \\ S_a^B(310) &= (144/\alpha^9) y^7 \left[x^5 + 7x^4 + 21x^3 + 35x^2 + 35x + \frac{35}{3} + \frac{4}{3} x^{-1} \right], \\ S_a^B(311) &= (144/\alpha^9) y^7 [x^4 + 7x^3 + 21x^2 + 35x + 5], \\ S_a^B(320) &= (576/\alpha^{10}) y^8 \left[x^5 + 8x^4 + 28x^3 + 56x^2 + 70x + 35 + 10x^{-1} + \frac{5}{4} x^{-2} \right], \\ S_a^B(330) &= (2880/\alpha^{11}) y^9 [x^5 + 9x^4 + 36x^3 + 84x^2 + 126x + 84 + 36x^{-1} + 9x^{-2} + x^{-3}], \\ S_a^B(331) &= (4320/\alpha^{11}) y^9 [x^4 + 9x^3 + 36x^2 + 84x + 36 + 9x^{-1} + x^{-2}], \\ S_a^B(400) &= (240/\alpha^9) y^7 [x^6 + 7x^5 + 21x^4 + 35x^3 + 35x^2 + 21x + 3], \\ S_a^B(410) &= (720/\alpha^{10}) y^8 [x^6 + 8x^5 + 28x^4 + 56x^3 + 70x^2 + 56x + 16 + 2x^{-1}], \\ S_a^B(420) &= (2880/\alpha^{11}) y^9 \left[x^6 + 9x^5 + 36x^4 + 84x^3 + 126x^2 + 126x + \right. \\ &\quad \left. + 54 + \frac{27}{2} x^{-1} + \frac{3}{2} x^{-2} \right], \end{aligned}$$

$$S_2^B(440) = (86400/\alpha^{13})y^{11}[x^6 + 11x^5 + 55x^4 + 165x^3 + 330x^2 + 462x + 330 + 165x^{-1} + 55x^{-2} + 11x^{-3} + x^{-4}].$$

以上各式中的 $y = \alpha/(\alpha + \beta)$, $x = \alpha/\beta$.

对于各原子态的 T 及 V 的组成, 分别列在下面:

(1) 对于类 He 原子的 $1s^2 {}^1S$ 态:

$$T = 2T_1,$$

$$V = -2\pi V_1 + V_{11};$$

(2) 对类 Li 原子的 $1s^2 2s^2 S$ 态:

$$T = 2T_1 + T_2,$$

$$V = -\pi(2V_1 + V_2) + V_{11} + 2V_{12} - X_{12};$$

(3) 对类 Be 原子的 $1s^2 2s^2 {}^1S$ 态:

$$T = 2(T_1 + T_2),$$

$$V = -2\pi(V_1 + V_2) + V_{11} + V_{22} + 4V_{12} - 2X_{12};$$

(4) 对类 B 原子的 $1s^2 2s^2 2p^2 P$ 态:

$$T = 2T_1 + 2T_2 + T_3,$$

$$V = -\pi(2V_1 + 2V_2 + V_3) + V_{11} + V_{22} + 4V_{12} + 2V_{13} + 2V_{23} - 2X_{12} - X_{13} - X_{23};$$

(5) 对类 C 原子的 $1s^2 2s^2 2p^2 {}^3P$ 态:

$$T = 2(T_1 + T_2 + T_3),$$

$$V = -2\pi(V_1 + V_2 + V_3) + V_{11} + V_{22} + V_{33} + 4(V_{12} + V_{13} + V_{23}) - 2(X_{12} + X_{13} + X_{23}) - X_{34};$$

(6) 对类 C 原子的 $1s^2 2s^2 2p^2 {}^1D$ 态:

$$T = 2(T_1 + T_2 + T_3),$$

$$V = -2\pi(V_1 + V_2 + V_3) + V_{11} + V_{22} + V_{33} + 4(V_{12} + V_{13} + V_{23}) - 2(X_{12} + X_{13} + X_{23});$$

(7) 对类 C 原子的 $1s^2 2s^2 2p^2 {}^3S$ 态:

$$T = 2(T_1 + T_2 + T_3),$$

$$V = -2\pi(V_1 + V_2 + V_3) + V_{11} + V_{22} + V_{33} + V_{44} + 4(V_{12} + V_{13} + V_{23}) - V_{34} - 2(X_{12} + X_{13} + X_{23}) + X_{34};$$

(8) 对类 N 原子的 $1s^2 2s^2 2p^3 {}^4D$ 态:

$$T = 2(T_1 + T_2) + 3T_3,$$

$$V = -\pi(2V_1 + 2V_2 + 3V_3) + V_{11} + V_{22} + V_{44} + 4V_{12} + 6V_{13} + 6V_{23} + 2V_{34} - (2X_{12} + 3X_{13} + 3X_{23} + X_{34});$$

(9) 对类 N 原子的 $1s^2 2s^2 2p^3 {}^2P$ 态:

$$T = 2(T_1 + T_2) + 3T_3,$$

$$V = -\pi(2V_1 + 2V_2 + 3V_3) + V_{11} + V_{22} + V_{33} + 4V_{12} + 6V_{13} + 6V_{23} + 2V_{44} - (2X_{12} + 3X_{13} + 3X_{23} + 2X_{34});$$

(10) 对类 N 原子的 $1s^2 2s^2 2p^3 {}^4S$ 态:

$$T = 2(T_1 + T_2) + 3T_3,$$

$$V = -z(2V_1 + 2V_2 + 3V_3) + V_{11} + V_{22} + 4V_{12} + 6V_{13} + \\ + 6V_{23} + 2V_{34} + V_{44} - (2X_{12} + 3X_{13} + 3X_{23} + 4X_{34});$$

(11) 对类O原子的 $1s^2 2s^2 2p^4 {}^1D$ 态:

$$T = 2(T_1 + T_2 + 2T_3),$$

$$V = -2z(V_1 + V_2 + 2V_3) + V_{11} + V_{22} + V_{33} + V_{44} + \\ + 4(V_{12} + 2V_{13} + 2V_{23} + V_{34}) - 2(X_{12} + 2X_{13} + 2X_{23} + X_{34});$$

(12) 对类O原子的 $1s^2 2s^2 2p^4 {}^3P$ 态:

$$T = 2(T_1 + T_2 + 2T_3),$$

$$V = -2z(V_1 + V_2 + 2V_3) + V_{11} + V_{22} + V_{44} + 4V_{12} + 8V_{13} + \\ + 8V_{23} + 3V_{34} + 2V_{44} - 2(X_{12} + 2X_{13} + 2X_{23} + 2X_{34});$$

(13) 对类O原子的 $1s^2 2s^2 2p^4 {}^1S$ 态:

$$T = 2(T_1 + T_2 + 2T_3),$$

$$V = -2z(V_1 + V_2 + 2V_3) + V_{11} + V_{22} + V_{33} + 4V_{44} + 4V_{12} + \\ + 8V_{13} + 8V_{23} + V_{34} - 2(X_{12} + 2X_{13} + 2X_{23} + X_{34});$$

(14) 对类F原子的 $1s^2 2s^2 2p^5 {}^3P$ 态:

$$T = 2(T_1 + T_2) + 5T_3,$$

$$V = -z(2V_1 + 2V_2 + 5V_3) + V_{11} + V_{22} + V_{33} + V_{44} + \\ + 2(2V_{12} + 5V_{13} + 5V_{23} + 3V_{34} + V_{44}) - 2X_{12} - 5(X_{13} + X_{23} + X_{34});$$

(15) 对类Ne原子的 $1s^2 2s^2 2p^6 {}^1S$ 态:

$$T = 2(T_1 + T_2 + 3T_3),$$

$$V = -2z(V_1 + V_2 + 3V_3) + V_{11} + V_{22} + V_{33} + 2V_{44} + \\ + 4(V_{12} + 3V_{13} + 3V_{23} + 2V_{34} + V_{44}) - 2(X_{12} + 3X_{13} + 3X_{23} + 4X_{34}).$$

三、計算結果与討論

我們現在应用我們引进的波函数算出了周期表中从 He 到 Ne 原子的能量数值。算出的能量值及各原子波函数的变分参数均列表 1 中。为了便于比較,也把莫尔斯等人以前的計算結果列入表中。由表中可以看出,我們的計算結果比莫尔斯等人所算出的結果为好,更接近实验值。同时也接近于由自洽場所算出的結果,例如威尔孙 (W. S. Wilson, 1935)^[2] 由自洽場法算出 He 原子的能量值为 -5.723 , 而我們現在算出的为 -5.7229 ; 分別由哈尔吹自洽場和哈尔吹-福克自洽場法算出 Be 原子的能量分別为 -29.115 及 -29.140 (D. R. Hartree and W. Hartree, 1955)^[3], 而我們算出的为 -29.141 与哈尔吹-福克自洽場算出的結果很符合, 并比单纯由哈尔吹自洽場法算出的結果好, 因为哈尔吹自洽場法未考虑电子間的交換作用。由此可見, 我們現在所引进的解析波函数是比較簡單而又相当好的近似波函数。

我們現在引进的波函数, 共有五个参数, 比莫尔斯等人的多一个参数, 他們的波函数共有四个参数。但我們从实际計算中还表明出, 若在我們的波函数中固定 c 等于 1 不变, 这时就变为只有四个参数的波函数, 結果仍比莫尔斯等人的好。例如我們曾固定 $c = 1$

表 1 原子波函数的参数与能量计算值

原子	He	Li	Be	B	C			N			O			F	Ne
原子态	$1s^2 1S$	$1s^2 s^2 S$	$1s^2 s^2 1S$	$1s^2 s^2 p^2 P$	$1s^2 s^2 p^2 3P$	$1s^2 s^2 p^2 1D$	$1s^2 s^2 p^2 3P$	$1s^2 s^2 p^2 1S$	$1s^2 s^2 p^2 3P$	$1s^2 s^2 p^2 3P$	$1s^2 s^2 p^2 1D$	$1s^2 s^2 p^2 3P$	$1s^2 s^2 p^2 1S$	$1s^2 s^2 p^2 3P$	$1s^2 s^2 p^2 1S$
μ_a	1.99	2.98	3.94	4.89	5.78	5.78	6.79	6.73	6.70	7.74	7.73	7.75	8.75	9.71	
μ_b	0.466	0.568	0.586	0.617	0.504	0.504	0.594	0.198	0.197	0.466	0.466	0.468	0.529	0.597	
μ_c		2.13	3.30	4.48	5.21	5.21	6.28	6.00	6.11	7.01	7.18	7.02	8.00	8.88	
μ_d				1.26	1.58	1.55	1.90	1.87	1.92	2.22	2.30	2.20	2.56	2.89	
μ_e		0.71	1.01	1.35	1.68	1.68	1.98	1.98	1.97	2.33	2.33	2.34	2.65	2.98	
本文作者用 波函数(2) 式算出的能 量值	-5.7229	-14.864	-29.141	-49.118	-75.279	-75.149	-108.336	-108.188	-108.578	-148.927	-149.110	-148.649	-197.943	-255.682	
能量的 实验值	-5.8075	-14.956	-29.333	-49.317	-75.711	-75.617	-109.048	-108.960	-109.223	-150.075	-150.219	-149.911			
莫尔斯基等 人算出的 能量值	-5.695	-14.838	-29.095	-48.956	-75.257	-75.126	-108.313	-108.153	-108.553	-148.914	-149.101	-148.633	-197.909	-255.654	

不变,而令 $a = 4.2$, $b = 0.80$, $\mu = 0.72$, 算出 Li 原子的能量值为 -14.852 , 仍比莫尔斯等人的结果 -14.838 为好。由此可见,改进 $1s$ 电子波函数比改进 $2s$ 电子波函数更为重要。

参 考 文 献

- [1] Morse P. M., Young L. A. and Haurwitz E. S., *Phys. Rev.*, **48**, (1935), 948, Goldberg L. and Clogston A. M., *Phys. Rev.*, **56** (1936), 696, Tubis A., *Phys. Rev.*, **102** (1956), 1049.
- [2] Wilson W. S., *Phys. Rev.*, **48** (1935), 536.
- [3] Hartree, D. R. and Hartree, W. *Proc. Roy. Soc.*, **150** (1935), 9.

THE ANALYTIC WAVE FUNCTIONS FOR ATOMS

KOU TSING-TSUAN, HUANG SHU-SHUN

ABSTRACT

The energies of the first ten atoms in the periodic table are calculated with a set of new variational wave functions. The form of the wave functions used is as follows:

$$\begin{aligned}
 1s: \quad \psi_1(r) &= N_1 e^{-\mu r} [1 + (\mu b r)^2], \\
 2s: \quad \psi_2(r) &= N_2 [(\mu r) e^{-\mu r} - N e^{-\mu c r}], \\
 2p: \quad \psi_3(r) &= N_3 (\mu d r) \cos \theta e^{-\mu d r}, \\
 &\quad \psi_4(r) = N_4 (\mu d r) \sin \theta e^{i\varphi - \mu d r}, \\
 &\quad \psi_5(r) = N_5 (\mu d r) \sin \theta e^{-i\varphi - \mu d r}.
 \end{aligned}$$

There are five parameters in all, two for the $1s$ function, two for the $2s$ and one for the $2p$ functions. The parameter μ is a scale factor, the best value of which can be determined analytically, leaving but four parameters to be determined numerically. N_1, N_2, N_3, N_4 and N_5 are normalization factors. The constant N is fixed so that ψ_2 is orthogonal to ψ_1 . The energies and the parameters of the various states are determined by the variational method. The results of this calculation are better than that calculated by Morse, Young and Haurwitz with their wave functions containing four parameters. If we put $c = 1$ in our wave functions, then there are four parameters only in all and it will be found that the results are still better than that found by Morse et al.