

Li 原子激发态的电子关联计算*

李白文 李名生

(中国科学院武汉物理研究所)

1985 年 10 月 4 日收到

提 要

本文利用 Wilets, 等人提出的电子关联变分方法对 Li 原子 $(1s)^2 2p^2 P$, $(1s)^2 3s^2 S$, $(1s)^2 3p^2 P$, $(1s)^2 3d^2 D$ 以及 $(1s)^2 4f^2 F$ 等激发态的本征值和本征函数进行了计算。并且和 HF 方法以及其它关联方法的结果进行了比较和讨论。

一、引 言

人们早已认识到电子关联对原子与分子结构研究的重要性^[1,2]。六十年代以来,随着电子计算机和计算技术的迅速进步,电子关联的研究和计算有了很大的进展。但相对来说,大部分工作都集中在原子基态,激发态的研究不如基态那样深入。

最近二十年来,在太阳光谱中陆续发现了大量 Li 离子的谱线^[3,4],加上 Li 离子谱线对于实验等离子体研究的重要性,因此 Li 原子及其等电子系列基态和激发态的精确能量和波函数的研究是一个十分重要的课题。

Weiss^[5] 曾用 CI 方法计算过 Li 原子及其等电子系列的基态 $(1s)^2 2s^2 S$ 和激发态 $(1s)^2 2p^2 P$ 的关联能,并得到了很好的结果。但 CI 方法存在收敛慢,组态选取困难等缺点,这就使得计算量十分巨大。往往为了达到较高的计算精度,需要选取很多组态(对 Li 原子, Weiss 用了 45 个组态),因此波函数非常复杂,应用起来颇感不便。Onello 等人^[6,7] 曾用 $1/Z$ 展开方法计算过 Li 原子等电子系列的 $(1s)^2 2p^2 P$, $(1s)^2 3s^2 S$, $(1s)^2 3p^2 P$, $(1s)^2 3d^2 D$ 等激发态。在这种方法中,原子序数 Z 是作为一个展开参数出现,因此这种方法对等电子系列的计算十分方便。但是,为了得到精确的结果,通常要用 CI 方法的组态波函数作为波函数展开的基矢。因此同样存在组态选取的困难,并且波函数亦十分复杂。当 Z 较小时, $1/Z$ 展开方法的精度变得很差。此外,还有一些其它计算 Li 原子激发态关联问题的方法。例如,非限制 Hartree-Fock (UHF) 方法^[8]以及 Z 展开方法^[9],但这些方法应用不甚普遍。

八十年代初, Wilets 等人^[10]提出了另一种研究电子关联的变分方法。这种方法的关联波函数的结构很简单,应用方便,并且计算量也大为减少。后来我们把这种方法作了发展和推广,并且对 He, Li, Be 等原子的基态进行了计算^[11,12],得到了令人满意的结果。

* 中国科学院科学基金资助的课题。

本文尝试把这种关联变分方法应用于原子激发态的研究, 并且对 Li 原子的 $(1s)^2 2p^2 P$, $(1s)^2 3s^2 S$, $(1s)^2 3p^2 P$, $(1s)^2 3d^2 D$ 和 $(1s)^2 4f^2 F$ 等激发态作了计算, 与其它方法的结果进行了比较和讨论.

二、电子关联变分方法

电子关联变分方法的详细理论和推导可参考文献[10,11], 这里仅作一简单介绍. 电子关联变分方法的原子精确波函数表示为

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, N) = Q\Phi, \quad (1)$$

Φ 为反对称原子波函数的零级近似, Q 为对交换电子坐标对称的关联算符, 并可以用一体、二体、三体...关联算符展开.

$$Q = C_0 + \sum_i f_1(i) + \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j} f_2(ij) + \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k} f_3(ijk) + \dots, \quad (2)$$

C_0 是与归一化有关的常数, 若 f_n 包括局域算符, 则 (2) 式的展开是完全的. 其中 f_1 是对单电子波函数的修正, 因此如果取 Φ 为 HF 波函数, 则 $f_1 = 0$. 由于通常二体关联是主要贡献, 所以在略去多体关联时 Q 可以简化为

$$Q \simeq C_0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f_2(ij). \quad (3)$$

为了简化计算, 可以把 $f_2(ij)$ 展开为可分离函数的形式:

$$f_2(ij) = \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta} u_\alpha(i) u_\beta(j), \quad (4)$$

其中 $C_{\alpha\beta}$ 是由变分确定的展开系数. 把二体关联函数展开为可分离函数的形式是电子关联变分方法的一个很重要的特点, 正是由于这种展开, 使得在能量矩阵元的计算中避免了三重和三重以上的积分, 从而大大简化了计算.

从物理上考虑, 自旋相同的电子间的关联应不同于自旋相反电子间的关联, 若计及这种区别, 则 $f_2(ij)$ 可表示为^[11]

$$f_2(ij) = \sum_{\alpha\beta} (C_{\alpha\beta}^{(1)} \delta_{iisj} + C_{\alpha\beta}^{(2)} \delta_{iisj}) u_\alpha(i) u_\beta(j). \quad (5)$$

若电子对 ij 具有相同的自旋取向, 则 $\delta_{iisj} = 1$, 否则 $\delta_{iisj} = 0$; 并且 $\delta_{iisj} \equiv 1 - \delta_{iisj}$.

另一个预期对电子关联有重要影响的物理量是电子的动量, 所以 $f_2(ij)$ 亦可表示为与电子动量算符有关的形式^[11]

$$f_2(ij) = \sum_{\alpha\beta} [C_{\alpha\beta}^{(1)} + C_{\alpha\beta}^{(2)} (r_i p_i^2 + r_j p_j^2)] u_\alpha(i) u_\beta(j). \quad (6)$$

在 Li, Be 原子及其等电子系列的基态关联能的计算中分别引用了 (5) 和 (6) 式, 均可获得 90% 以上的关联能.

若定义 $C_A \equiv C_{\alpha\beta}$; $A \equiv \{\alpha, \beta\}$, 则有

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{AA'} H_{AA'} C_A C_{A'}, \quad (7)$$

其中 H 为原子体系的哈密顿算符. H 的预期值的具体表式可参见文献[10,11].

$\langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ 的变分导致标准的能量本征值方程

$$\sum_A C_{A'}(H_{AA'} - EN_{AA'}) = 0. \quad (8)$$

解出此方程,即可以求出原子体系的总能,在求能量本征值的过程中,也就确定了 $C_{A'}$,由此可以得到原子的关联波函数.进而可以计算其它的物理量.

三、数值计算和结果

为了便于计算,常常用某种形式的解析波函数代替非关联波函数 Φ . 在 Li 原子激发态计算中选取的单电子径向波函数具有下面的形式:

$$\varphi_M = \sum_{l,j=1}^n A(M, l, j) r^{j-1} e^{-\mu(l)r} \quad M = 1, 2, \quad (9)$$

其中 $\mu(l)$ 和波函数展开系数 $A(M, l, j)$ 均为可调变分参数. 由于所要计算的 Li 原子激发态为 $(1s)^2 n^2 L$, 所以 $M = 1, 2$ 分别相应于 $1s$ 态和 m 态电子径向波函数. 将电子径向波函数与可能的角度部分组合就可以构成单电子轨道波函数

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = \varphi_M(r) Y(\theta, \varphi), \quad (10)$$

Φ 满足归一化条件. 把 Φ 与电子自旋函数组合并反对称化,进而构成原子某一态的 Slater 行列式波函数.

对于关联函数,我们也选取下列简单形式^[10,11]:

$$f_2(ij) = \sum_{LNN'} C_{NN'}^k \exp[-\mu(r_1 + r_2)] r_1^{N+L} r_2^{N'+L} \sum_M Y_{LM}(\hat{r}_1) Y_{LM}^*(\hat{r}_2), \quad (11)$$

其中 N, N', L 为关联函数的展开幂次, Y_{LM} 是反映角向关联的球谐函数, μ 为变分参数. 将(11)式代入(3)式即可以得到含待定变分参数的二电子关联波函数,系数 $C_{A'}$ 在求解能量本征值方程(8)的过程中随之确定,其余参数则可通过对本征能量求极小值来确定.

在计算角量子数 l 大于零的激发态时,哈密顿矩阵元的角向部分需要考虑多个角动量的耦合,以及多个球谐函数的积分. 单电子轨道函数(9)式的展开项数的选取对能量预期值的计算结果以及计算量均有直接影响. 因此,如何具体确定一组适当的电子轨道波函数,既保证能量预期值的计算有较高的精确度,又不使计算量增加过大,是在计算中必须加以考虑的问题. 在(9)式中给出了单电子径向波函数的一般表示,在计算中根据激发态的不同特点,所采用的电子轨道波函数的展开项数也有所不同.

我们计算了 Li 原子的 $(1s)^2 2p^2 P$, $(1s)^2 3s^2 S$, $(1s)^2 3p^2 P$, $(1s)^2 3d^2 D$ 和 $(1s)^2 4f^2 F$ 等激发态的关联能量,下面分别予以讨论.

1. $(1s)^2 2p^2 P$ 态

计算中选取 $1s, 2p$ 电子径向波函数分别为

$$\begin{aligned} \varphi_{1s} &= A(1, 1, 1) e^{-\mu(1)r} + A(1, 2, 1) e^{-\mu(2)r}, \\ \varphi_{2p} &= [A(2, 2, 1)r + A(2, 2, 2)r^2 + A(2, 2, 3)r^3] e^{-\mu(2)r}. \end{aligned}$$

当不考虑关联函数和自旋的关系(即用(4)式)时,计算结果与关联函数展开项数的关系见

表 1. 在 $N = 4, L = 3$ 的情况下, 所得 $(1s)^2 2p^2 P$ 态能量预期值为 -7.40579 au , 可得关联能的 91%. 本文还利用同样形式的波函数对 Li 原子等电子系列的 $(1s)^2 2p^2 P$ 态关联能量作了计算, 并与 CI, $1/Z$ 展开等方法所得结果进行了比较. 本文结果与 CI 方法所得结果非常接近 (见表 2). 当计及与自旋有关的关联函数时所得 Li 原子能量预期值为 -7.406152 au . 即可得到关联能的 91.5%.

2. $(1s)^2 3s^2 S$ 态

由于球谐函数只保证 $3s$ 态和 $2p$ 态电子波函数的正交关系, 因此在非关联波函数中需要解决 $1s, 2s, 3s$ 各态电子波函数相互正交的问题. 为此, 在计算中首先确定了一组相互正交的 $1s$ 和 $2s$ 电子径向波函数, 然后使 $3s$ 态电子径向波函数与它们分别正交. 由于在保证 $1s$ 和 $2s$ 态波函数正交时已经确定了 $1s$ 态波函数的变分参数, 所以相当于对波函数加上了限制条件. 在求能量预期值时只能调节 $3s$ 态电子波函数的变分参数. 本文采用的 $(1s)^2 3s^2 S$ 态各电子径向波函数为如下形式:

$$\varphi_{1s} = A(1, 1, 1)e^{-\mu(1)r},$$

$$\varphi_{3s} = [A(2, 1, 1) + A(2, 1, 2)r]e^{-\mu(1)r} + [A(2, 2, 1) + A(2, 2, 2)r]e^{-\mu(2)r},$$

其中 $A(1, 1, 1), \mu(1)$ 已定出, 其余波函数参数需由变分计算确定. 在 $N = 4, L = 2$ 时, 所得能量预期值为 -7.349092 au , 得到关联能的 89%.

表 3 列出了本文计算的 Li 原子几个激发态的总能量, 并与精确值及其它方法的结果作了比较.

3. $(1s)^2 3p^2 P$ 态

在此激发态的计算中, 用与 $3^2 S$ 态相同的方法保证 $3p$ 电子波函数与 $2p$ 电子波函数的正交. 非关联电子径向波函数选取下列形式:

$$\varphi_{1s} = A(1, 1, 1)e^{-\mu(1)r},$$

$$\varphi_{3p} = [A(2, 2, 1)r + A(2, 2, 2)r^2]e^{-\mu(2)r}.$$

当 $N = 4, L = 2$ 时, 所得能量预期值为 -7.332282 au , 可以得到关联能的 90%. 从表 3 可以看出, 本文计算结果与精确值最接近.

4. $(1s)^2 3d^2 D$ 态

在 Li 原子 $(1s)^2 3d^2 D$ 态的计算中选取的电子径向波函数具有非常简单的形式.

$$\varphi_{1s} = A(1, 1, 1)e^{-\mu(1)r}, \quad \varphi_{3d} = A(2, 2, 1)e^{-\mu(2)r^2}.$$

$1s$ 和 $3d$ 态电子径向波函数都仅有一项. 在 $N = 4, L = 2$ 时所得能量预期值为 -7.33203 au , 可以得到关联能的 92%. 由表 3 比较可见, 本文计算结果与精确值十分接近.

5. $(1s)^2 4f^2 F$ 态

Li 原子的 $(1s)^2 4f^2 F$ 态是本文计算的最高一个激发态. 与 $(1s)^2 3d^2 D$ 态类似, 其非关联波函数亦具有非常简单的形式,

表 1 Li 原子 $(1s)^2 2p^2 P$ 态关联能量(自旋无关)

N	$L=0$	1	2	3
0	-7.340280	-7.361644	-7.362637	-7.362673
1	-7.367408	-7.390204	-7.391755	-7.391858
2	-7.376861	-7.399906	-7.401832	-7.402024
3	-7.377385	-7.400722	-7.402903	-7.403173
4	-7.379557	-7.403093	-7.405449	-7.405790

表 2 Li 原子等电子系列 $(1s)^2 2p^2 P$ 态关联能量比较

Z	HF ^[3]	Z 展开 ^[9]	1/Z 展开 ^[9]	CI ^[3]	本文	精确值*
3(Li)	-7.36507	-7.37159	—	-7.40838	-7.406152	-7.41016
4(Be ⁺)	-14.13085	-14.15307	—	-14.17466	-14.17346	-14.17932
5(B ²⁺)	-23.15370	-23.18454	-23.19963	-23.19936	-23.19818	-23.20442
6(C ³⁺)	-34.42986	-34.46605	-34.47777	-34.47597	-34.47498	-34.48193
7(N ⁴⁺)	-47.95775	-47.99749	-48.00656	-48.00411	-48.00291	-48.01055
8(O ⁵⁺)	-63.73666	-63.77896	-63.78590	-63.78314	-63.78191	-63.78971

* 精确值等于实验值减去相对论修正(见文献[5]).

表 3 各种方法得到的 Li 原子激发态能量比较

态	HF ^[14]	UHF ^[14]	Z 展开 ^[13]	本文	精确值 ^{*1)}
$(1s)^2 2p^2 P$	-7.365069	-7.365076	-7.37159 ^[9]	-7.406152	-7.41016
$(1s)^2 3s^2 S$	-7.310209	-7.310212	-7.349612	-7.349092	-7.35410
$(1s)^2 3p^2 P$	-7.293186	-7.293187	-7.329798	-7.332282	-7.33715
$(1s)^2 3d^2 D$	-7.291973	-7.291974	-7.337664	-7.332030	-7.33552
$(1s)^2 4f^2 F$	—	—	—	-7.308496	-7.31175**

* 精确值等于实验值减去相对论修正. 参考文献[5,14].

1) 实验值由 Moore 表直接算出.

表 4 Li 原子激发能比较(单位: eV)

态	实验值*	本文计算值**	相对误差(%)
$2s^2 S-2p^2 P$	1.848	1.844	-0.231
$2s^2 S-3s^2 S$	3.373	3.377	0.127
$2s^2 S-3p^2 P$	3.834	3.835	0.026
$2s^2 S-3d^2 D$	3.879	3.842	-0.95
$2p^2 P-3s^2 S$	1.525	1.533	0.52
$2p^2 P-3p^2 P$	1.986	1.976	-0.50
$2p^2 P-3d^2 D$	2.031	1.981	-2.5
$3s^2 S-3p^2 P$	0.461	0.443	-3.9
$3d^2 D-4f^2 F$	0.663	0.640	-3.4

* 由 Moore 表算出,见参考文献[13].

** 取 $N=4$, $L=2$ 自旋无关变分关联计算值.

表 5 Li 原子及其等电子系列 $(1s)^2 2p^2 P$ 态波函数参数

Z	$A(1,1,1)$	$A(1,2,1)$	$A(2,2,1)$	$A(2,2,2)$	$A(2,2,3)$	$\mu(1)$	$\mu(2)$	μ
3(Li)	9.48110	0.04781	0.31739	0.02008	0.15946	2.85949	0.77887	0.99880
4(Be ⁺)	10.6551	0.05579	0.89793	0.06225	0.00155	3.08830	0.87124	1.09975
5(B ²⁺)	16.0596	0.04366	2.48415	0.17964	0.00908	4.03339	1.43249	1.23252
6(C ³⁺)	23.4687	0.07669	6.03458	0.31748	0.01536	5.19795	1.99181	1.15070
7(N ⁴⁺)	31.2008	0.16996	11.6102	0.53456	0.01338	6.30889	2.56351	1.25984
8(O ⁵⁺)	36.0974	0.14253	14.6431	0.61374	0.02759	6.93313	2.80520	1.20336

表 6 Li 原子激发态波函数参数

态	$A(1,1,1)$	$A(2,1,1)$	$A(2,1,2)$	$A(2,2,1)$	$A(2,2,2)$	$\mu(1)$	$\mu(2)$	μ
3 ² S	8.87005	1.30551	1.59145	-0.47241	0.10205	2.69938	0.28474	1.02188
3 ² P	8.80319	0.00000	0.00000	0.10784	-0.00183	2.68580	0.32690	1.31250
3 ² D	9.32255	0.00000	0.00000	0.00085	0.00000	2.79042	0.32750	1.08397
4 ² F	9.36457	0.00000	0.00000	0.000024	0.00000	2.79880	0.25566	0.80065

$$\varphi_{1s} = A(1,1,1)e^{-\mu(1)r}, \quad \varphi_{4f} = A(2,2,1)e^{-\mu(2)r}r^3.$$

在 $N=4, L=2$ 时所得能量预期值为 -7.308496au 。根据我们所查文献, 尚未见到其它方法的计算结果。故在表 3 中仅将本文结果与实验值进行比较, 误差为 0.003au 。

上面讨论了激发态总能的计算结果。考虑到实验上直接得到的是原子的激发能(基态和激发态总能之差), 因此我们还对激发能作了比较, 结果列在表 4。表 4 中各态的理论计算值均取 $N=4, L=2$ 的结果, 相应的基态能量值为 -7.473204au (见文献[12])。比较可见, 理论值和实验值相对误差一般在千分之几, 但随着主量子数的增大, 相对误差增大到百分之几。这一方面是由于激发能的绝对值变小; 另一方面也是由于变分方法本身的性质所致。

Li 原子 $(1s)^2 2p^2 P$ 态波函数参数列在表 5, 其余各激发态波函数参数列在表 6。

四、结 论

从上面的计算结果和讨论可以看出, 在 Li 原子的激发态关联计算中, 利用关联变分方法可以得到与 CI 方法及 $1/Z$ 展开方法十分接近的结果。但是关联变分方法有几个显著的特点。(1) 它以很快的速度收敛, 这可以从能量随关联波函数展开项数 (N, L 的取值) 变化的关系中看出。(2) 波函数的结构比较简单。在取 $N=4, L=3$ 时, 波函数只有 61 项, 比 CI 和 $1/Z$ 展开波函数简单得多, 因此应用十分方便。(3) 由于关联波函数对不同的原子或同一原子的不同态具有相同的形式, 因而计算程序有很大的通用性。另外, 由于原子序数 Z 在程序中只作为一个参数出现, 所以计算等电子系列的关联问题也很方便。当然在计算精度上我们采用的方法比 CI 和 $1/Z$ 展开方法略低。但我们的主要目标在于寻求一种计算简单, 便于应用并且能得到关联能的主要部分的计算电子关联的方法, 而不

在于追求更高的计算精度。

对其它原子激发态的关联计算,以及用已获得的关联波函数计算振子强度等物理量的工作正在进行,结果将陆续发表。

美国华盛顿大学 Wilets 教授曾就本文的一些问题和我们进行了讨论,张承修教授对本工作提出了宝贵的建议,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.*, **54** (1929), 347.
- [2] H. M. James and A. S. Coolidge, *Phys. Rev.*, **49** (1936), 688.
- [3] C. Pecker and F. Rohrllich, *Mém. Soc. R. Sci. Liège*, **4** (1961), 265.
- [4] L. Heroux, M. Cohen and M. Malinovsky, *Solar Physics*, **23** (1972), 369.
- [5] A. W. Weiss, *Astrophys. J.*, **138**(1963), 1262.
- [6] J. S. Onello, L. Ford and A. Dalgarno, *Phys. Rev.*, **A10** (1974), 9.
- [7] J. S. Onello, *Phys. Rev.*, **A11** (1975), 743.
- [8] S. Larsson, *Phys. Rev.*, **A2** (1970), 1248.
- [9] C. D. H. Chisholm, A. Dalgarno and F. R. Innes, *Phys. Rev.*, **167** (1968), 60.
- [10] L. Wilets, E. M. Henley and A. M. Martensson, *J. Phys. B*, **13** (1980), 2335.
- [11] Li Baiwen, R. Goldflam, E. M. Henley and L. Wilets, *J. Phys. B*, **17** (1984), 1445.
- [12] 李名生、李白文,原子分子物理学报,待发表。
- [13] C. E. Moore, Atomic Energy Levels NSRDS-NBS, **35** Vol. I (1971).
- [14] W. A. Goddard, *Phys. Rev.*, **176** (1968), 106.
- [15] Z. J. Horak, M. N. Lewis, A. Dalgarno and P. Blanchard, *Phys. Rev.*, **185** (1969), 21.

CALCULATION FOR ELECTRON CORRELATIONS IN EXCITED STATES OF THE LITHIUM

LI BAI-WEN LI MING-SHENG

(Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

A variational method proposed by Wilets et al. is used to calculate the eigenvalues and eigenfunctions for the $(1s)^2 2p^2 P$, $(1s)^2 3s^2 S$, $(1s)^2 3p^2 P$, $(1s)^2 3d^2 D$ and $(1s)^2 4f^2 F$ states of the lithium. The results are compared with those obtained from Hartree-Fock method, CI method and $1/Z$ expansion method.