

B splines 有限基矢集用于多体微扰计算*

习 金 华 吴 礼 金

中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理开放研究实验室, 武汉 430071

1991 年 11 月 19 日收到

讨论了用 B splines 构造有限正交基矢集的方法, 并将这种基矢用于超精细相互作用的
多体微扰计算, 得到了与实验一致的结果.

PACC: 3130G; 3510F

一、引 言

多体微扰方法是原子结构计算的一种很有效的方法, 已被大量用于计算原子的电子关联能, 超精细相互作用, 光离化截面等. 我们用 Rayleigh-Schrödinger 微扰方法计算了 ^{45}Sc 原子基态及 $^{45}\text{Sc II}$ 离子 $3d^2\ ^3P$ 三重态的超精细相互作用常数^[1,2], 得到了与实验相符合的结果. 作微扰计算一般有两种方法: 一种是通过求解耦合单体和两体微分方程组来得到单体和两体函数, 从而计入各阶微扰修正, 这种方法不需要完备基矢, 但是求解两体方程是一件很麻烦的事情, 而且, 由于计算机条件(如内存, 速度等)的限制, 难以求得准确的数值化两体函数, 因而引起计算的误差. 另一种方法是通过基矢作逐级展开, 这种方法不存在上面的问题. 由于全部计算都依赖于基矢, 这样, 对基矢的要求就比较高. 通常采用的是包括束缚态和连续态的正交完备基矢集. 这种基集往往是很大的, 因而计算量很大. 连续态的存在使得计算相当复杂(如处理束缚-连续及连续-连续轨道的积分等问题, 详细讨论见文献[2]). 另外, 对束缚态和连续态的能量截断也有人为的因素.

采用有限基矢集作多体微扰计算可以避免很多处理连续态时所遇到的麻烦. 目前使用较多的是 Slater 型基函数. 最近, Fischer 等人成功地将 B splines 用于 He 原子能量的自洽场计算^[3]和连续态波函数的计算^[4], 显示出 B splines 作为基矢所具有的优越性. Johnson 等人用 B splines 构造有限基矢集, 用于相对论多体微扰计算^[5]也得到了很好的结果. 下面将讨论在非相对论近似下, 采用 B splines 构造正交有限基矢集的方法, 然后给出用此基集计算的 ^{11}B 原子基态超精细相互作用常数的结果.

我们知道, 高阶微扰效应可以通过自洽求解单体和两体函数而得到, 而这种函数都是随 r 增大而很快衰减的, 一般作用范围在 40au 以内. 这样, 如果能够把基函数的范围也局限在这个区域而不是整个 $r \in [0, \infty)$, 那么用这种基矢来近似单体和两体函数将会更加有效, 在处理上也会更加方便. B splines 是一种局域型的函数, 它的作用范围是人为给

* 国家自然科学基金资助的课题.

定的并可根据需要进行调整,因而满足上面的要求。

二、方法简介

用 B splines 构造有限基矢集的基本思想是,在一定的径向作用范围 $r \in [0, R_{\max}]$ 内,将中心场径向波函数用 B splines 作展开,通过求解 Schrödinger 方程,得到一组正交的径向函数集。

B splines 的定义如下^[5,6],在 $r \in [0, R_{\max}]$ 范围内,给定一组结点(knot 序列) $r_1 \leq r_2 \leq \dots \leq r_i \leq \dots$,则可定义一组 k 阶的 B splines

$$B_{i,i}(r) = \begin{cases} 1 & r_1 \leq r < r_{i+1}; \\ 0 & \text{其它,} \end{cases} \quad (1)$$

$$B_{i,k}(r) = \frac{r - r_i}{r_{i+k-1} - r_i} B_{i,k-1}(r) + \frac{r_{i+k} - r}{r_{i+k} - r_{i+1}} B_{i+1,k-1}(r) \quad i = 1, 2, \dots \quad (2)$$

显然 $B_{i,k}(r)$ 是一个有 $k-1$ 阶导数的多项式,并且只在 $r_i \leq r \leq r_{i+k}$ 的范围内不为零。该函数集的一个基本性质是

$$\sum_{i=s+1-k}^{b-1} B_{i,k}(r) = 1 \quad r_s < r < r_b. \quad (3)$$

函数集 $\{B_{i,k}\}$ 在 knot 序列 $\{r_i\}$ 所定义的范围内构成一组完备基矢集。

如果在 $r \in [0, R_{\max}]$ 范围内给定 $N+k$ 个结点 $\{r_i\}$

$$0 = r_1 = r_2 = \dots = r_k < r_{k+1} < \dots < r_{N+1} = r_{N+2} = \dots = r_{N+k} = R_{\max},$$

则可得到一组包含 N 个 B splines 的有限基矢集。

这时, B splines 在两边界点的值为

$$\begin{aligned} B_{1,k}(0) &= 1; \quad B_{i,k}(0) = 0, \quad i \neq 1; \\ B_{N,k}(R_{\max}) &= 1; \quad B_{i,k}(R_{\max}) = 0, \quad i \neq N. \end{aligned} \quad (4)$$

以下为方便起见,将 $B_{i,k}(r)$ 简记为 $B_i(r)$ 。

在非相对论近似下,将体系的 Hamiltonian 写为

$$H = H_0 + V, \quad (5)$$

H_0 为中心场近似下的 Hamiltonian,满足如下方程:

$$H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0. \quad (6)$$

中心场近似下的单粒子波函数可写为

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) X_{\pm}. \quad (7)$$

单粒子径向 HF 方程为如下形式:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{Z}{r} [Z - Y_s(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} P_s(r) - \frac{2}{r} X_s(r) = \varepsilon_s P_s(r), \quad (8)$$

其中

$$Y_s(r) = \sum_{b,k} q_b c(abk) Y^k(bb, r), \quad (9)$$

$$X_s(r) = \sum_{b,k} q_b d(abk) Y^k(ab, r) P_b(r), \quad (10)$$

$$Y^k(ab, r) = r \int_0^{\frac{r}{r_{\frac{k}{2}+1}}} P_a(r') P_b(r') dr', \quad (11)$$

$Y_a(r)$ 和 $X_a(r)$ 分别代表直接势和交换势, q_b 是轨道 b 上的电子数目, 系数 c 和 d 由所选择的中心场势的形式来决定, 如果选 HF 势, 则为相应的 HF 势系数. ε_a 是能量因子, $-\varepsilon_a$ 是轨道能量 (Rydberg 单位).

下面将径向轨函数 $P_a(r)$ 用一组 B splines 展开

$$P_a(r) = \sum_{i=1}^N c_i B_i(r). \quad (12)$$

利用边界条件

$$P_a(0) = P_a(R_{\max}) = 0 \quad (13)$$

及方程(4), 得到 $c_1 = c_N = 0$, 于是, 方程(12)化为

$$P_a(r) = \sum_{i=2}^{N-1} c_i B_i(r). \quad (12')$$

由于交换势 $X_a(r)$ 中含有 $P_a(r)$, 也可用 B splines 展开为如下形式:

$$X_a(r) = \sum_{i=2}^{N-1} c_i X B_i^a(r), \quad (14)$$

其中

$$X B_i^a(r) = \sum_{b,k} q_b d(abk) Y B^k(jb, r) P_b(r), \quad (15)$$

$$Y B^k(jb, r) = r \int_0^{\frac{R_{\max}}{r_{\frac{k}{2}+1}}} B_j(r') P_b(r') dr'. \quad (16)$$

将方程(12')和(14)代入方程(8), 得到如下的矩阵方程组:

$$\sum_i \mathcal{H}_{ij} C_j = \varepsilon_a \sum_i \mathcal{B}_{ij} C_j, \quad (17)$$

其中

$$\mathcal{H}_{ij} = \int_0^{R_{\max}} B_i(r) \left\{ \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} (Z - Y_a(r)) - \frac{l_a(l_a + 1)}{r^2} \right] - \frac{2}{r} X B_i^a(r) \right\} dr, \quad (18)$$

$$\mathcal{B}_{ij} = \int_0^{R_{\max}} B_i(r) B_j(r) dr. \quad (19)$$

由于势函数 $Y_a(r)$ 和 $X B_i^a(r)$ 都是待定的, 所以必须用自洽的方法求解方程(17). 这里不准备作这种自洽计算, 而是先采用数值 HF 方法求出自洽的原子实轨道和相应的能量, 然后对每一个角动量 l 用这轨道计算出势函数, 并对角化方程(17), 得到 $N-2$ 个本征值和正交本征函数, 这些函数构成一组正交基矢集, 它们在 $r \in [0, R_{\max}]$ 范围内近似满足 HF 方程(8).

三、B splines 的选取

由于基函数是用一组有限的 B splines 展开而得到的, 因而基函数的完备性就取决于 B splines 的完备性. B splines 的数目及 knot 序列的选取对基矢的好坏具有决定性的影响. 当然, B splines 个数越多, 基矢就越趋于完备, 但计算量也就随之增大. 怎样才能

大致确定 B splines 的个数 N 及 knot 序列的选取呢? 首先, 根据单体、两体函数的作用范围确定 $R_{\max}$ 的值, 由于这个范围往往不是预先准确知道的, 所以, 一般说来应取稍大一些, 如大于价电子轨道的径向范围。然后, 确定 knot 序列的选取。如果所选的一组 N 个 B splines 在范围 $[0, R_{\max}]$ 内是完备的, 则处在这个范围内的任何函数都可准确地用这组 B splines 展开, 因此, 一个基本的判断完备性的方法是看用这组 B splines 能否正确给出处在 $R_{\max}$ 以内的全部径向轨道(包括原子实轨道和价电子轨道)的波函数和能量。当然, 还有一些其它判断方法。利用这些判据即可确定对于所处理的具体问题所需要的 B splines 的数目及分布形式。

四、计算结果

作为这个方法的直接应用, 计算了 ^{11}B 原子基态 $1s^2 2s^2 2p^1 P$ 的径向超精细相互作用常数, 选取的 B splines 为 $N = 30, k = 7$ 。knot 序列的选取对不同的 l 有一些差别。对

表 1 部分基函数的轨道能量 (Rydberg 单位)

$l = 0$	自洽场计算结果	$l = 1$	自洽场计算结果
-0.1637184×10^3	-0.1637184×10^3	-0.5518043	-0.5518063
-0.1747643×10^1	-0.1747646×10^1	-0.1572635	-0.1572657
-0.2290313	-0.2290342	$-0.7971492 \times 10^{-1}$	
-0.1035862		$-0.4233239 \times 10^{-1}$	
$-0.5704264 \times 10^{-1}$		0.1392615×10^{-2}	
$-0.1685965 \times 10^{-1}$		0.6061806×10^{-1}	
0.3875055×10^{-1}		0.1343555	
0.1183241		0.2218796	
0.2122751		0.3229650	
0.4322984		0.4382250	
0.7365025		0.5639808	
0.1693564×10^1		0.7253360	
0.2429177×10^1		0.9470042	
0.6548893×10^1		0.1074651×10	
0.1486165×10^2		0.1361211×10	
0.3069850×10^2		0.2025397×10	
0.6134521×10^2		0.3149283×10	
0.1219181×10^3		0.3686283×10	
0.2452399×10^3		0.7257341×10	
0.5086053×10^3		0.1420082×10^2	
0.1148140×10^4		0.2813942×10^2	
0.3182103×10^4		0.6554921×10^2	
0.1133311×10^5		0.2134490×10^3	
0.4960058×10^5		0.9302353×10^3	
0.2366729×10^6		0.4550625×10^4	
0.1234483×10^7		0.2727509×10^5	
0.1023002×10^8		0.2602677×10^6	
0.1151353×10^9		0.4970613×10^7	

$l=0$, 轨道函数在近核区的密度大, 因而在这个区域的结点取得密一些, l 越大, 结点可越往外移。

为了计算方便, 选 ^{11}B 原子实 $1s^2 2s^2$ 的 HF 势作为中心场势函数, 用数值 HF 方法计算出原子实轨道 p_{1s} 和 p_{2s} , 然后, 对每一个角动量 l , 对角化方程(17), 得到 28 个相互正交的径向函数, 我们的基矢包含了 $l=0, 1, 2, \dots, 7$ 的全部径向函数。

表 1 列出一部分轨道能量, 对最初始的几个轨道, 还列出相应的数值 HF 自洽轨道能量。显然, 对原子实轨道和价电子轨道, 两者符合相当好。

有关用 Rayleigh-Schrödinger 微扰理论计算超精细相互作用的原理和方法, Lindgren 等人作了专门的论述^[7], 我们在文献[1, 2]中也作了详细的讨论, 这里不再重复。下面列出 ^{11}B 原子基态的径向超精细相互作用常数 a_l, a_{sd} 和 a_q 的计算结果。contact 相互作用项 a_c 主要依赖于电子在原子核的性质, 而不是径向矩阵元 $\langle r^{-3} \rangle$, 我们将对这一问题作单独的讨论。

表 2 原子实极化效应的贡献 (au)

	a_{sd}	a_q
第一阶	0.0507562	-0.0342980
第二阶	0.0093991	-0.0023309
第三阶	0.0023112	-0.0000179
第四阶	0.0006836	+0.0000602
	$\vdots$	$\vdots$
总 和	0.0634774	-0.0365378

表 3 超精细相互作用常数计算结果与实验的比较 (au)

	a_l	a_{sd}	a_{sd}/a_l	a_q
一阶	0.6947245	0.6947245	1	0.6947245
全部极化效应	0	0.0634774		-0.0365378
低阶关联效应	0.0829605	0.0880808		0.0880824
总和	0.7776850	0.8462827	1.0882	0.7462691
实验值	0.778(2)	0.844(3)	1.085	

以 B 原子实 $1s^2 2s^2$ 的 HF 势作为中心场势函数, 得到的一阶超精细相互作用常数为 $a_l = a_{sd} = a_q = \langle r^{-3} \rangle_{2p} = 0.6947245$, 用 B 原子 $1s^2 2s^2 2p^1 \ ^2P$ 的 HF 势求得的结果为 0.77559, 而实验值为 $a_l = 0.778(2)$, $a_{sd} = 0.844(3)$, $a_{sd}/a_l = 1.085$ 。比值 a_{sd}/a_l 反映了相对论效应和组态相互作用的影响, 对 ^{11}B , 相对论效应贡献很小, 将不予考虑。

显然, 一阶结果与实验相差较大, 必须通过基矢展开计入高阶微扰效应, 原子实极化效应还是通过迭代关系而全部求得, 关联效应考虑到三阶 Goldstone 图。表 2 中列出极化效应的逐阶计算结果。原子实极化效应对 a_l 没有贡献, 对 a_{sd} 和 a_q 的修正分别为 0.0634774 和 -0.0365378。考虑极化修正后的径向常数为 $a_l = 0.6947245$, $a_{sd} = 0.7582019$ 和 $a_q = 0.6581867$, 与实验仍有较大的差别, 因而应当考虑关联效应的影响。三阶关联图的贡献已列于表 3 中。显然, 计入三阶关联图的贡献后, 磁偶极常数的理论结

果与实验符合得相当好。电四极相互作用的实验值为 $B(2p_{3/2}) = 2.6972(10)$ MHz, 如果采用电四极矩数值 $Q = 40.65(26)$ mb², 求得理论计算值为

$$B = 234.974 \frac{2j-1}{2j+2} a_q \cdot Q = 2.8513 \text{ MHz.}$$

理论值与实验值的偏差为 6%。

以上计算表明, 用 B splines 构造的有限基矢集, 完全可以用于准确的原子结构计算, 而且与包含束缚和连续轨道的完备基矢集相比, 还具有计算量小, 处理方便等特点。

作者与 C. F. Fischer 教授进行过非常有益的讨论, Fischer 教授对我们的工作提出了很好的建议, 并寄来了有关的论文抽印本; W. R. Johnson 博士给我们寄来了有关 B Splines 的论文抽印本, 在此一并表示衷心的感谢!

- [1] Jinhua Xi, Lijin Wu, Baiwen Li and Jiangyoung Wang, *Phys. Lett.*, **152A**, (1991), 401.
- [2] 习金华、吴礼金, 物理学报, **41**(1992), 370.
- [3] C. F. Fischer and W. Guo, *J. Comp. Phys.*, **90**, (1990), 486.
- [4] C. F. Fischer and M. Idress, Private communication.
- [5] W. R. Johnson, S. A. Blundell and J. Sapirstein, *Phys. Rev.*, **A37**, (1988), 307.
- [6] C. deBoor, *A Practical Guide to Splines*, (Springer, New York, 1978).
- [7] I. Lindgren and J. Morrison, *Atomic Many-Body Theory* (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [8] F. Ajzenberg-Selove and C. L. Busch, *Nucl. Phys.*, **A336**, (1980), 1.

MANY-BODY PERTURBATION THEORETICAL CALCULATION WITH FINITE BASIS SETS CONSTRUCTED FROM B SPLINES

XI JIN-HUA WU LI-JIN

Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics,

Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica, Wuhan 430071

(Received 19 November 1991)

ABSTRACT

In this article, the B spline technique is employed to construct finite basis sets for the radial HF equation. MBPT calculation is performed on the radial hyperfine interaction parameters of ¹¹B ground state with such basis sets. The results for the magnetic dipole parameters are $a_I = 0.7776850$, $a_{s,d} = 0.8462827$ and $a_{s,d}/a_I = 1.0882$, which is in good agreement with experimental values of 0.778 (2), 0.844 (3) and 1.085. The electric quadrupole parameter is $a_q = 0.7462691$, showing a discrepancy of 6% from the experiment.

PACC: 3130G; 3510F