

氢原子关联能的 B 样条计算^{*}

乔豪学 饶建国 李白文

(中国科学院武汉物理与数学研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

(1997 年 1 月 23 日收到; 1997 年 5 月 16 日收到修改稿)

用 B 样条方法计算了氢原子基态的关联能, 与 Slater 基作了比较, 分析了 B 样条方法用于电子关联计算的可行性及优缺点. 结果表明 B 样条方法可以有效地用于电子关联的计算.

PACC: 3120; 3260

1 引 言

众所周知, 对于多电子原子体系, 由于库仑相互作用, 两个电子不能处于空间同一位置, 因此独立粒子近似对于总能量的计算会有一定的偏差, 称之为关联能. 在电子激发、反应势能面和分子离解等过程的计算中, 关联能起着重要的作用. 尤其是近年来对多电子原子强场效应的计算已成为原子外场效应研究的一个重要方面. 这一研究同时涉及电子关联和外场效应两个复杂问题的计算. 为了得到可靠的计算结果, 首先需要用较小的基组对零场下原子的电子关联能给出精确的计算结果. 因此, 原子的电子相关问题一直是原子物理中较活跃的研究领域之一.

计算电子关联能一般采用组态相互作用法, 这要求将波函数进行全函数展开, 对双电子问题大都采用 Slater 基, 但是 Slater 基收敛太慢而不能得到高精度的结果. 本文用 B 样条基计算了氢原子的关联能, 得到了优于 Slater 基的结果.

B 样条函数是为了适应计算机上的数值运算而发展起来的, 早在 1946 年就由 Schwenberg 提出. 1972 年, de Boor^[1]和 Cox^[2]分别给出了 B 样条计算的标准算法. 由于 B 样条基是一组在有限范围内的多项式, 将其作为基组用于量子力学计算时, 总认为它仅适用于波函数在一定范围外急剧衰减的体系. Drouffe 和 Itzykson^[3], Rabin^[4], Bender^[5]首次将其用于核物理和粒子物理的计算. 直到 80 年代才开始用于原子物理的计算^[6-8]. Xi^[9]和 Liu^[10]最近将 B 样条分别用于外场中氢原子基态、低激发态以及圆态的计算, 都取得了很好的结果. 但据我们所知, 至今尚未有人把 B 样条方法用于原子的电子关联的计算. 因为已有的计算表明, 当用 B 样条基矢展开方法研究原子的外场效应时, 加上磁场后的 B 样条可采用零场的 B 样条节点^[9,10], 所以计算关联的成功, 也为 B 样条用于强外场下有电子关联的原子的谱特性计算提供了可行的途径.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

2 理论与计算方法

在闭区间 $[a, b]$ 上选取下列节点序列:

$$a = t_1 \leq t_2 \leq t_3 \leq \cdots \leq t_{n+k} = b, \quad (1)$$

则可定义 B 样条函数组如下:

$$B_{i,1}(x) = \begin{cases} 1 & t_i \leq x \leq t_{i+1}, \\ 0 & x < t_i \text{ 或 } x > t_{i+1}, \end{cases} \quad (2)$$

$$B_{i,k}(x) = \frac{x - t_i}{t_{i+k-1} - t_i} B_{i,k-1}(x) + \frac{t_{i+k} - x}{t_{i+k} - t_{i+1}} B_{i+1,k-1}(x). \quad (3)$$

给定 n 和 k 之后, $B_{i,k}(x)$ 作为一个函数组在 $[t_i, t_{i+k}]$ 区间是一个分段多项式, 而在此区间之外其值为零. 它们具有 $k-1$ 次的可微性、连续性, 且被证明 $B_{i,k}(x)$, $i=1, 2, \cdots$ 构成在 $[a, b]$ 区间内的一组完备基矢^[1]. 因此可将氢原子径向波函数用它展开如下:

$$R(r_1, r_2) = \sum_{ij} C_{ij} B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2). \quad (4)$$

在无限核质量近似和非相对论情况下, 氢原子体系哈密顿量可作如下描述:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (5)$$

电子-电子排斥项可展开为

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \sum_{q=-\lambda}^{\lambda} Y_{\lambda q}^*(\Omega_1) Y_{\lambda q}(\Omega_2). \quad (6)$$

为了计算方便, 氢原子波函数作如下展开:

$$\Psi = \sum_{ij} C_{ij} B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2) \Delta_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2), \quad (7)$$

其中

$$\Delta_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2) = \sum_{m_1 m_2} \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | LM \rangle Y_{l_1 m_1}(\Omega_1) Y_{l_2 m_2}(\Omega_2). \quad (8)$$

由于基态总角动量 $L=0$, 哈密顿和交叠矩阵元可分别写为

$$H_{i_1 j_1 l_1, i_2 j_2 l_2} = \langle B_{i_1, k}(r_1) B_{j_1, k}(r_2) \Delta_{l_1 l_2}^{00}(\Omega_1, \Omega_2) | \hat{H} | B_{i_2, k}(r_1) B_{j_2, k}(r_2) \Delta_{l_2 l_2}^{00}(\Omega_1, \Omega_2) \rangle, \quad (9)$$

$$M_{i_1 j_1 l_1, i_2 j_2 l_2} = \langle B_{i_1, k}(r_1) B_{j_1, k}(r_2) \Delta_{l_1 l_2}^{00} | B_{i_2, k}(r_1) B_{j_2, k}(r_2) \Delta_{l_2 l_2}^{00} \rangle. \quad (10)$$

求解如下广义本征值问题, 可得能量与波函数:

$$HC = EMC. \quad (11)$$

3 结果与讨论

3.1 径向关联

由(6)式电子-电子排斥项可展开为

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \sum_{q=-\lambda}^{\lambda} Y_{\lambda q}^*(\Omega_1) Y_{\lambda q}(\Omega_2), \quad (12)$$

$$r_{>} = \max(r_1, r_2), \quad r_{<} = \min(r_1, r_2). \quad (13)$$

只考虑径向关联时, $1/r_{12}$ 只取 $\lambda=0$ 的项, 则

$$1/r_{12} = 1/r_{>}. \quad (14)$$

哈密顿量可分离变量得到径向哈密顿量为

$$\begin{aligned} \hat{H}_r = & -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} - \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} \\ & + \frac{1}{r_{>}} + \frac{l_1(l_1+1)}{2r_1^2} + \frac{l_2(l_2+1)}{2r_2^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

对基态总角动量 $L=0$, 为了研究径向收敛情况, 可取最简单的情形: $l_1=l_2=0$, 则

$$\hat{H}_r = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} - \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{>}}. \quad (16)$$

这样径向波函数可展开为

$$R(r_1, r_2) = \sum_{ij} C_{ij} B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2). \quad (17)$$

同样, 径向哈密顿和交叠矩阵元为

$$H_{r,ij,kl} = \langle B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2) | \hat{H}_r | B_{l,k}(r_1) B_{l,k}(r_2) \rangle, \quad (18)$$

$$M_{ij,kl} = \langle B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2) | B_{l,k}(r_1) B_{l,k}(r_2) \rangle. \quad (19)$$

求解如下广义本征值问题, 可得径向关联能:

$$H_r C = EMC. \quad (20)$$

我们知道, 原子的基态波函数随 r 的增大衰减得很快. 这样, 如果能够把基函数的范围也局限在一定的范围而不是全空间, 那么用这种基矢来近似原子波函数将会很有效, 在处理上也很方便. B 样条就是这样一种局域型的函数, 它的作用范围可人为地调节, 还可根据不同的物理问题人为地调节节点的分布. 对原子分子问题一般采用指数分布, 而不用平均分布. 本文选取方法如下 (取 $k=7$):

$$t_1 = t_2 = t_3 = \cdots = t_7 = 0. \quad (21)$$

其他的结点先按如下方法选取:

$$t_{n+7} = \left(\frac{n}{n_{\max}} \right)^p r_{\max}, \quad (22)$$

其中 $n_{\max}$ 为所用 B 样条函数的数目, p 和 $r_{\max}$ 作为变分参数, 根据能量极值将它们确定, 然后以所得结点为初始值, 将 $t_8, t_9, \cdots, t_{n_{\max}+7}$ 作为变分参数, 对能量进行变分, 可得能量本征值和结点序列. 实际上仅改变 p 和 $r_{\max}$, 就可得到较精确的结果, 根据经验调整前 2 至 5 个结点, 就可得到足够的精度.

计算中采用了 2—12 个 B 样条, 计算结果如表 1 所示. 根据递推式 (3), 可将 B 样条写成分段多项式的形式, 即对任一个 B 样条函数, 当 $t_j \leq x \leq t_{j+1}$ 时, 可写为

$$B_{i,k}(x) = \sum_{m=0}^{k-1} C_m^{(i)}(t) x^m, \quad (23)$$

$$\mathbf{t} = (t_1, t_2, t_3, \dots, t_{n+k}). \quad (24)$$

现定义

$$\begin{aligned} \text{AJF}(i, j, r) &= \int B_{i,k}(r) B_{j,k}(r) r^2 dr \\ &= \int \sum_{m=0}^{k-1} C_m^{(i)}(\mathbf{t}) r^m \sum_{n=0}^{k-1} C_n^{(j)}(\mathbf{t}) r^n r^2 dr, \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \text{BJF}(i, j, r) &= \int B_{i,k}(r) \frac{1}{r} B_{j,k}(r) r^2 dr \\ &= \int \sum_{m=0}^{k-1} C_m^{(i)}(\mathbf{t}) r^m \sum_{n=0}^{k-1} C_n^{(j)}(\mathbf{t}) r^n r dr, \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \text{CJF}(i, j, r) &= \int B_{i,k}(r) \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) B_{j,k}(r) r^2 dr \\ &= \int \sum_{m=0}^{k-1} C_m^{(i)}(\mathbf{t}) r^m \left[\frac{1}{2} r^2 \sum_{n=2}^{k-1} C_n^{(j)}(\mathbf{t}) n(n-1) r^{n-2} \right. \\ &\quad \left. + r \sum_{n=1}^{k-1} C_n^{(j)}(\mathbf{t}) n r^{n-1} \right] dr, \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \text{DJF}(i, j, I, J, r_1, r_2) &= \iint B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2) \frac{1}{r_1 r_2} B_{I,k}(r_1) B_{J,k}(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\ &= \int r_1^2 \frac{1}{r_1} \sum_{m=0}^{k-1} C_m^{(i)} r_1^m \sum_{M=0}^{k-1} C_M^{(I)} r_1^M dr_1 \int r_2^2 \sum_{n=0}^{k-1} C_n^{(j)} r_2^n \sum_{N=0}^{k-1} C_N^{(J)} r_2^N dr_2 \\ &\quad + \int r_2^2 \frac{1}{r_2} \sum_{n=0}^{k-1} C_n^{(j)} r_2^n \sum_{N=0}^{k-1} C_N^{(J)} r_2^N dr_2 \int r_1^2 \sum_{m=0}^{k-1} C_m^{(i)} r_1^m \sum_{M=0}^{k-1} C_M^{(I)} r_1^M dr_1, \end{aligned} \quad (28)$$

则哈密顿矩阵元为

$$\begin{aligned} H_{ij, IJ} &= \text{AJF}(j, J, r_2) \text{CJF}(i, I, r_1) - \text{AJF}(i, I, r_1) \text{CJF}(j, J, r_2) \\ &\quad + \text{DJF}(i, j, I, J, r_1, r_2) - 2 \text{AJF}(j, J, r_2) \text{BJF}(i, I, r_1) \\ &\quad - 2 \text{AJF}(i, I, r_1) \text{BJF}(j, J, r_2). \end{aligned} \quad (29)$$

这样, 哈密顿矩阵元所包含所有积分的被积函数都是没有 r 负次幂的多项式, 因此, 积分可变为解析的, 计算中可以避免数值积分. 从而避免了积分精度对结果精度的影响, 使得计算精度仅受基组数目的限制. 当基组较大时, 计算结果稳定可靠. 而用 Slater 基, 当基组较大时, 所得结果不稳定. 还由于避免了数值积分而使计算速度大大加快.

从计算结果来看, 仅用 12 个 B 样条就已达到 8 位精度, 根据用 B 样条做氢原子在磁场下简单态计算的经验和, 零场下调好的节点序列可直接应用于磁场下的运算, 因此可以预见 B 样条应用于磁场下电子关联计算的适用性. 与 Slater 基相比, 用 B 样条基收敛得较快, 所能达到的精度更高. 我们的计算表明, Slater 基数目小于 100 时, 精度只能达到 6 位, 如果要达到 7 位精度, 则要用很大的基组. 可见 B 样条基与 Slater 基相比, 有着较大

的优越性.

表 1 只考虑径向关联情况下氦原子基态能的 Slater 基和 B 样条基的计算结果

Slater 基		B 样条基		
N	E	N ₁	N	E
2	-2.848	2	3	-2.8623
6	-2.8780	3	6	-2.8757
12	-2.8789	4	10	-2.8782
20	-2.87899	5	15	-2.8784
30	-2.879016	6	21	-2.878936
42	-2.8790237	7	28	-2.878944
56	-2.8790264	8	36	-2.878982
86	-2.8790276	9	45	-2.879009
156	-2.8790284	10	55	-2.8790252
		11	66	-2.8790272
		12	78	-2.87902821
		14	105	-2.87902872
		24	300	-2.87902875

注: E 为能量, 单位为 Hartree, N 为基数目, N₁ 为 B 样条数目.

我们把原子核外的空间分为近核区和远核区, 在近核区 B 样条基和 Slater 基都能较好地描述电子波函数, 所以当基组数较小时, 精度随基组的增加而上升得较快. 但到一定精度之后, 远核区的波函数对精度产生了影响, 这时基组在远核区的特性决定了计算精度. Slater 基的“尾巴”拖得太长, 基函数在远核区趋于零的速度太慢而影响了它的计算精度. B 样条基则在远核区干脆截断, 却得到了优于 Slater 基的结果. 可见多电子原子波函数在远核区的衰减速度很快. 如果能找到一种基, 在近核区类似于 Slater 基或 B 样条基, 而在远核区趋于零的速度快于 Slater 基, 则能得到更好的结果. Goldman^[11]对 Slater 基的形式作了较大的改动, 用 r 的负次幂来加快远核区基函数趋于零的速度, 得到 18 位精度的结果.

3.2 角向关联

由于是基态, 总角动量 $L=0$, $l_1=l_2=l$, 所以包括角向的基函数如下:

$$\Psi = R(r_1, r_2)\Lambda_u^{00}(\Omega_1, \Omega_2).$$
 (30)

在计算矩阵元时, 可用到以下关系式:

$$\iint \Lambda_u^{00}\Lambda_{l'l}^{00}d\Omega_1d\Omega_2 = \delta_{ll'},$$
 (31)

$$\begin{aligned} &\frac{4\pi}{2\lambda+1}\sum_q\iint\Lambda_u^{00*}(\Omega_1,\Omega_2)Y_{\lambda q}(\Omega_1)Y_{\lambda q}^*(\Omega_2)\Lambda_{l'l}^{00}d\Omega_1d\Omega_2 \\ &= (-1)^{\lambda}(2l+1)\begin{pmatrix} l & \lambda & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\delta_{ll'}. \end{aligned}$$
 (32)

如表 2 所示, 不对角度波函数进行组合时, 所得基态能与 Slater 基相近. 为了提高精

度,除了需要足够的径向基以外,还需要足够的角向基.如果就用超球谐函数 $\Lambda_{\underline{u}}^{00}(\Omega_1, \Omega_2)$ 作为角向基,则要取很多个基才能得到满意的结果.这样会使基组变得很大,既占内存,又耗机时.因此,我们在这里采用了 Goldman^[11]的处理方法,即将超球谐函数组合起来作为角向基,既可以减小基组而提高计算速度,还可以包括那些 l 较大的超球谐函数而提高精度.现将角度波函数用超球谐函数展开如下:

$$\Theta_{\underline{u}}^{00} = \sum_{i=1}^N C_{\underline{u}}^i(\underline{u}) \Lambda_{\underline{l}_i}^{00}(\Omega_1, \Omega_2),$$

(33)

$$\underline{u} = (u_1, u_2, u_3, u_4).$$

(34)

展开系数为

$$C_{\underline{u}}^i = 0 \quad l_i < l \text{ 或 } l_i > l + N - 1,$$

$$C_{\underline{u}}^i = b(l, l_i) / b(l, l) \quad \text{其他范围},$$

(35)

其中 $l_i = i - 1$. 当 $i = 1$ 时, $b(l, l_i) = 1$, 当 $i > 1$ 时,

$$b(l, l_i) = y(y - 1) \cdots (y - l_i + 1) x \frac{l_i}{l_i!},$$

(36)

其中

$$x = u_1 / (l + 1) + u_2 l, \quad y = u_3 + u_4 l.$$

将 u_1, u_2, u_3, u_4 作为变分参数,对能量 E 变分即可.本文中取 $N = 49$,即每个角向基组合了 50 个超球谐函数.在径向精度足够的情况下,仅用 9 个角向基时,所得能量值为 2.903720 Hartree,比 Slater 基提高两个数量级的精度.

表 2 考虑角向关联后氢原子的基态能

$l_{\max}$	Slater ^[10] E	B 样条 E	$l_{\max}$	B 样条 E
1	-2.900516	-2.900515		
2	-2.902767	-2.9027646		
3	-2.903321	-2.9033178	3	-2.903640
4	-2.903518	-2.9035142	4	-2.9037071
5	-2.903606	-2.9036003	5	-2.9037092
6	-2.903650	-2.9036436	6	-2.9037104
7		-2.9036674		
8	-2.903689	-2.9036816	8	-2.9037200
9		-2.9036904		
11		-2.9037001		
19		-2.9037093		

注: E 为能量,单位为 Hartree, $l_{\max}$ 为不用组合方法所取角度波函数的最大角量子数, $l_{\max}$ 为用组合方法后所取角向基的最大广义角动量量子数.

4 结 论

B 样条基用于计算电子关联行之有效,优于 Slater 基,并可用于磁场下电子关联的计

算,但由于 B 样条基在远核区将波函数截断,精度受到限制,径向精度无法超过 10^{-8} .

- [1] C. de Boor, *A Practical Guide to Splines*(Springer, New York, 1978).
- [2] M. G. Cox, *J. Inst. Math. Appl.*, **10**(1972), 134.
- [3] J. M. Drouffe and C. Itzykson, *Phys. Rep.*, **C38**(1978), 133.
- [4] J. M. Rabin, *Nucl. Phys.*, **B201**(1982), 315.
- [5] C. M. Bender, K. A. Milton, D. H. Sharp *et al.*, *Phys. Rev.*, **D32**(1985), 1476.
- [6] C. Bottcher and M. R. Strayer, *Ann. Phys. (N. Y.)*, **175**(1987), 64.
- [7] W. R. Johnson, S. A. Blundell and J. Sapirstena, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1983), 2280.
- [8] C. F. Fischer, in *Proc. of the 12th International Conference on Atomic Physics*, eds. W. E. Baylis, G. F. Drake and J. W. Mcconkey(University of Michigan, Ann Arbor, 1990), Post Abstracts VII-1.
- [9] Jinhua Xi, Lijin Wu, Xinghong He *et al.*, *Phys. Rev.*, **A46**(1992), 5806.
- [10] Wenyu Liu, Jinhua Xi, Xinghong He *et al.*, *Phys. Rev.*, **A47**(1993), 3151.
- [11] S. P. Goldman, *Phys. Rev.*, **A52**(1995), 3718.

CALCULATION OF THE ELECTRONIC CORRELATION ENERGY IN HELIUM ATOMS BY MEANS OF B-SPLINE TECHNIQUE

QIAO HAO-XUE RAO JIAN-GUO LI BAI-WEN

(State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics,
Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Academia Sinica, Wuhan 430071)

(Received 23 January 1997; revised manuscript received 16 May 1997)

ABSTRACT

The B-spline method for calculating the correlation energy of helium atoms is proposed. The result is compared with that by Slater basis functions. The virtue defect and practicability of B-spline technique are analysed. It is shown that the B-spline technique can be used widely in the calculation of electronic interaction.

PACC: 3120; 3260