

基于改进变分法对原子激发态精确波函数的研究*

熊庄^{1)2)†} 汪振新¹⁾²⁾ Naoum C. Bacalis³⁾

1) (东南大学空间科学与技术研究院, 南京 210096)

2) (东南大学能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 南京 210096)

3) (Theoretical and Physical Chemistry Institute, National Hellenic Research Foundation, Vasileos Constantinou 48, GR-116 35 Athens, Greece)

(2013年11月1日收到; 2013年11月22日收到修改稿)

传统的利用变分原理求解 Schrödinger 方程获得原子激发态波函数的方法是基于 HUM 理论 (Hylleraas-Undheim and MacDonald theorem), 在有限的 N 维 Hilbert 空间中, 通过求解久期方程的高阶根获得激发态的近似波函数. 在我们前期的工作中已指出, 由于 HUM 方法的几个内禀缺陷限制, 它将导致在相同的函数空间中, 由传统变分法得到的激发态波函数的‘质量’远差于足够好的基态波函数. 进一步地, 为了避免基于 HUM 方法的变分缺陷, 本文提出了新的变分函数, 并证明其试探激发态波函数在其本征态处具有局域极小值, 因而可以通过变分极小无限制的逼近该本征态. 在此基础上, 利用广义的 Laguerre 类型轨道 (GLTO) 在组态相互作用的框架下, 分别编写了基于传统 HUM 理论和新变分函数的关于求解原子近似波函数的计算程序, 并且利用该程序计算了氦原子 (He) 在 $1S^{(e)}$, $1P^{(o)}$ 态下相应的基态及激发态近似波函数及对应的能量值和径向平均值, 并与已有文献中结果进行比较, 计算结果显示了 HUM 理论的缺陷及新变分函数优越性, 并就进一步提高激发态的精度指明了方向.

关键词: 变分法, 激发态波函数, 变分函数, 组态相互作用

PACS: 31.15.xt, 31.15.vj, 31.15.A-

DOI: 10.7498/aps.63.053104

1 引言

原子核周围的电子的运动行为由 Schrödinger 方程的波函数描述, 对于多粒子系统, Schrödinger 方程不能精确求解. 因此, 从上世纪量子力学建立直到现在, 寻求多粒子系统 Schrödinger 方程基态, 特别是激发态的高精度近似解一直是物理学最具挑战性的研究方向之一^[1-5]. 精密的原子结构计算不仅能够解释电子关联作用的机理, 同时还能对相关的重大科学研究提供不可或缺的参数, 如等离子体物理、天体物理^[6-8]以及受控核聚变技术等方面的研究. 另一方面, 真空技术、低温技术、探测技术的进步为实验的精密测量提供了基础, 同时也对理论计算的精度提出了更高的要求. 因此求得高精

度的波函数, 特别是激发态波函数成为一种迫切的需求.

从第一性原理出发计算原子结构的理论方法都是基于变分原理的^[9]. 传统的利用变分法求解 Schrödinger 方程获得激发态波函数的标准解法基于 HUM 理论^[10-12], 它通过在有限 N 维 Hilbert 空间中解久期方程, 得到的最低根为基态本征能级上限, 而其高阶根为相应激发态本征能级上限^[13,14]. 此法获得的各态之间相互正交. 然而, 正如本文第二部分理论分析表明的, 在有限 N 维 Hilbert 空间中, 此方法在理论上具有内禀缺陷, 优化得到的激发态波函数的质量将低于基态波函数.

在实际计算应用中人们发现, 一方面, 如果计算时对基态进行优化, 得到的正交激发态的精确度将降低; 如对所研究激发态进行优化, 所有的低于

* 国家自然科学基金重大研究计划 (批准号: 91334205) 和国家自然科学基金联合基金 (批准号: 11178008) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhuangx@seu.edu.cn

该激发态的正交态将失去精度. 于是, 无论优化基态或激发态, 都不能得到精度可以接受的波函数. 由此得到的理论结果的精度将很难达到高精度实验的要求. 另一方面, 如果计算时对基态和激发态分别进行变分优化^[13], 如NHRF的Prof.Nicoladies发展的State-Specific Theory(SST), 对基态和激发态都可以得到好的能量精度, 但基态和激发态波函数间的正交性将受到破坏, 无法保证近似波函数的准确度. 特别的, 这将导致在涉及计算各个物理态之间的相关物理现象(如光跃迁、振子强度等等)时, 将无法保证其可靠性. 如许多实验和天体观测中得到的原子和离子光谱的位置(能量)能得到高精度的定量理论描述, 而其强度分布等其他可观测的物理量却很难得到高精度的定量理论描述.

为了克服HUM的内禀缺陷, 本文在我们提出的新的变分函数^[15]的基础上, 希望由此发展出一套新的变分算法, 得到更加精确、可靠的激发态波函数. 本文介绍HUM理论的内禀缺陷和为了克服其内禀缺陷而提出的新的变分函数及由此发展的变分算法; 在原有的基于传统变分法的GLTO程序包的基础之上, 介绍了基于新的变分函数的设计原理, 并给出氦原子(He)在 $1S^{(e)}$, $1P^{(o)}$ 态下的初步结果, 由于对于多电子系统, 本征态是不可精确求解的, 而径向平均值在一定程度上可以体现波函数的精度, 且这种趋势在单重态和P态中更明显一些^[16]. 为了体现所求得的近似波函数的精度, 我们计算了氦原子(He)在 $1S^{(e)}$, $1P^{(o)}$ 态下径向平均值(radial expectation values), 并与文献^[16]中的结果进行比较, 显示出了HUM的内禀缺陷及新变分函数的优越性.

2 理论分析

2.1 HUM理论的内禀缺陷分析

试探波函数 ϕ 的哈密顿平均值表示为 $E\phi$, 称为 ϕ 的能量. 哈密顿本征函数(假定是非简并的)用符号 Ψ 表示, 所有的函数假定是实函数且归一的.

根据HUM理论久期方程的高阶根从激发态本征能量的上方趋近它, 但在所有正交于所求得的近似基态波函数 ϕ_0 的 ϕ_1 中, 通过Gram-Schmidt正交化正交于 ϕ_0 的近似波函数

$$\phi_1^+ \equiv \frac{\Psi_1 - \phi_0 \langle \Psi_1 | \phi_0 \rangle}{\sqrt{1 - \langle \Psi_1 | \phi_0 \rangle^2}},$$

最接近于 Ψ_1 (即 $\langle \Psi_1 | \phi_1 \rangle^2$ 最大)^[17]. 如图1所示.

在图1中, HUM理论算出的第一个和第二个根是 $|0^{HUM}\rangle$ 与 $|1^{HUM}\rangle$, 它们是正交的, 在图中表现为垂直, 其本征基态和本征第一激发态 $|0\rangle$ 与 $|1\rangle$ 也相互正交, 故垂直. 因为

$$|\phi_1^+\rangle \equiv (|1\rangle - s|0^{HUM}\rangle)/(1 - s^2)^{1/2},$$

$$s \equiv \langle 1|0^{HUM}\rangle \neq 0,$$

所以 $|\phi_1^+\rangle$ 在 $|1\rangle$ 和 $|0^{HUM}\rangle$ 决定的平面上. 且 $|\phi_1^+\rangle$ 与 $|0^{HUM}\rangle$ 正交. 所以 $|1^{HUM}\rangle$, $|\phi_1^+\rangle$ 都与 $|0^{HUM}\rangle$ 垂直, 在一个平面. 且它们所在的平面与经过 $|0^{HUM}\rangle$ 的所有平面是垂直的. 故 $|\phi_1^+\rangle$ 和 $|0^{HUM}\rangle$ 决定的平面与 $|1\rangle$ 和 $|0^{HUM}\rangle$ 决定的平面垂直. $|\phi_1^+\rangle$ 是这两个平面的交线. 故在与 $|0^{HUM}\rangle$ 垂直的平面上, $|\phi_1^+\rangle$ 在 $|1\rangle$ 上有最大投影.

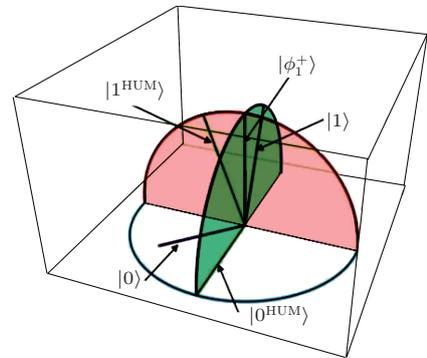


图1 本征态波函数 $|0\rangle, |1\rangle$ 与HUM理论近似波函数 $|0^{HUM}\rangle, |1^{HUM}\rangle$ 及Gram-Schmidt正交化得到的最优近似波函数 $|\phi_1^+\rangle$ 之间的位置示意图

对于 ϕ_1^+ , 如果 $E\phi_0 < E\Psi_1$ (即近似基态波函数不能太差, 其能量值不能高于第一激发态本征能级. 在一般计算中, 此条件均可满足), 则 ϕ_1^+ 的能量值小于 $E\Psi_1$,

$$E\phi_1^+ = E\Psi_1 - \frac{(E\Psi_1 - E\phi_0) \langle \Psi_1 | \phi_0 \rangle^2}{1 - \langle \Psi_1 | \phi_0 \rangle^2} < E\Psi_1, \quad (1)$$

因此, HUM的第二个根 $E[1^{HUM}]$, 位于 $E\Psi_1$ 的上方, $E[1^{HUM}] > E\Psi_1$, 虽然 $|1^{HUM}\rangle$ 正交于 $|0^{HUM}\rangle$, 但不是最接近 Ψ_1 的. 所以 $|1^{HUM}\rangle$ 不能逼近 $|1\rangle$, 因为它与 $|0^{HUM}\rangle$ 正交; 甚至不能趋近于与 $|0^{HUM}\rangle$ 正交的最好的 $|\phi_1^+\rangle$, 因为 $E[\phi_1^+] < E_1 \leq E[1^{HUM}]$; 进一步地, 对于任何的 $|0^{HUM}\rangle$ 至少有两个波函数 $|f^I\rangle, |f^{II}\rangle$, 都与 $|0^{HUM}\rangle$ 正交, 并且和精确的 $|\Psi_1\rangle$ 没有很好的近似, 但是有精确的能量, $E[f^I] = E_1 = E[f^{II}]$, 而 $E[1^{HUM}] > E_1$, 因此传统的认为

能量越精确, 则波函数越好的观点存在偏差.

$$\begin{aligned} |\langle 1|1^{\text{HUM}}\rangle|^2 &< \left| \langle 1|f^{\text{I-best}}\rangle \right|^2 \\ &< 1 - |\langle 1|0^{\text{HUM}}\rangle|^2, \end{aligned} \quad (2)$$

其中, $|f^{\text{I-best}}\rangle$ 是所有的 $|f^{\text{I}}\rangle, |f^{\text{II}}\rangle$ 函数中最好的, 即在 $|1\rangle$ 上有最大的投影^[15].

在 HUM 中, 最低根 $|0^{\text{HUM}}\rangle$ 在精确的基态 $|0\rangle$ 上的投影, 通过 Eckart 变分理论 (能量最低) 可知: 没有约束. 因为

$$|\langle 0|0^{\text{HUM}}\rangle|^2 \leq 1, \quad (3)$$

即 $|0^{\text{HUM}}\rangle$ 可以通过变分优化及增加有限 N 维空间的维数无限趋近 1. 而对于 HUM 的第二个根 $|1^{\text{HUM}}\rangle$ (精确为 $|1\rangle$). 有约束, 如 (2) 式所示, 即其在 $|1\rangle$ 上的投影不能无限趋近 1. 除非 $|\langle 1|0^{\text{HUM}}\rangle| = 0$, 而这在有限的 N 维函数空间实际上不能发生^[15]. 因此, 由 HUM 理论求得的激发态近似波函数的精度将低于基态近似波函数的精度:

$$|\langle 1|1^{\text{HUM}}\rangle|^2 < |\langle 0|0^{\text{HUM}}\rangle|^2. \quad (4)$$

另一方面, 通过变分正交于基态 ϕ_0 的激发态波函数寻求的能量极小值, 也不能得到最接近本征态的波函数: 因为经过 ϕ_1^+ , 它的能量值将比 ϕ_1^+ 更低. 对于 ϕ_1^{++} , 它同时正交于 ϕ_0, ϕ_1^+ , 哈密顿量在 $E\phi_1^{++}$ 和 $E\phi_1^+$ 上打开了能隙, 所以位于 $\{\phi_1^{++}, \phi_1^+\}$ 的子空间的哈密顿量本征函数 Ψ^-, Ψ^+ (同时正交于 ϕ_0) 中能量最低的本征函数的能量比 $E\phi_1^+$ 更低, 即 $E\Psi^- < E\phi_1^+ < E\Psi_1$, 所以在所有的 Ψ^- 中最低的 ϕ_1^{MIN} , 在正交 ϕ_0 的前提下通过变分能量最小求得, 它的能量值小于 $E\phi_1^+$. 因此, ϕ_1^{MIN} 也不是最靠近本征态的 (虽然正交于 ϕ_0).

因此, 在寻求近似于 Ψ_1 且正交于基态近似波函数 ϕ_0 的 ϕ_1 时, 通过 HUM 理论和正交优化都不行, 都不能比 ϕ_1^+ 更趋近于 Ψ_1 , 所以要得到更接近 Ψ_1 的 ϕ_1 必须对传统的变分法进行修正. 据此, 我们提出的新的变分函数 Ω_n 在激发态处具有局域极小值, 即通过变分可求得相应的近似波函数, 其可以无限趋近于相应的本征态.

2.2 变分函数 Ω_n 及其理论证明

函数 Ω_n 的表达式为

$$\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$$

$$\begin{aligned} &\sum_{i < n} \frac{(E[\phi_n] \langle \phi_i | \phi_n \rangle - \langle \phi_i | H | \phi_n \rangle)^2}{E[\phi_n] - E[\phi_i]} \\ &\equiv E[\phi_n] + 2 \frac{\sum_{i < n} \langle \phi_i | \phi_n \rangle^2}{1 - \sum_{i < n} \langle \phi_i | \phi_n \rangle^2}, \end{aligned} \quad (5)$$

当 $\phi_i = \Psi_i$, 构造的抛物面在 $\phi_n = \Psi_n$ 处具有局域极小值.

对于一个非简并的特殊对称的束缚本征态哈密顿量, $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle \dots$ 和本征能量 $E_0 < E_1 < \dots$, 方程 (5) 中的函数 Ω_n , 如果 $|\phi_i\rangle \approx |i\rangle$, 在 $|\phi_n\rangle = |n\rangle$ 处有局域极小, 而 $E[\phi_n]$ 在那里只是一个鞍点. 根据微积分学二阶导数微分定理 (sylvester's theorem), 如果 Ω_n 的 Hessian Determinant A_n^n 以及沿主对角线上的所有主子式 $A_n^i, i < n$, 全是正的话, 那么在 $|\phi_n\rangle = |n\rangle$ 处 Ω_n 有局域极小.

对于 $i < n, |\phi_i\rangle \approx |i\rangle$, 用 $|j\rangle$ 的形式展开:

$$\begin{aligned} |\phi_i\rangle &= \sum_{j < i} |j\rangle \langle j | \phi_i \rangle + \sum_{i < j \leq n} |j\rangle \langle j | \phi_i \rangle + |\phi_i^{\perp\{n\}}\rangle \langle \phi_i^{\perp\{n\}} | \phi_i \rangle \\ &+ |i\rangle \sqrt{1 - \sum_{j < i} \langle j | \phi_i \rangle^2 - \sum_{i < j \leq n} \langle j | \phi_i \rangle^2 - \langle \phi_i^{\perp\{n\}} | \phi_i \rangle^2}, \end{aligned} \quad (6)$$

其中, 规范化函数

$$|\phi_i^{\perp\{n\}}\rangle \equiv \frac{\sum_{j > n} |j\rangle \langle j | \phi_i \rangle}{\sqrt{\sum_{j > n} \langle j | \phi_i \rangle^2}}, \quad (7)$$

与所有的比 n 低的 $|i\rangle$ 本征函数正交, 所有的重叠系数很小. 在 $|\phi_i^{\perp\{n\}}\rangle$ 之间的重叠部分的哈密顿矩阵元 $\langle \phi_i^{\perp\{n\}} | \phi_j^{\perp\{n\}} \rangle \neq 0, \langle \phi_i^{\perp\{n\}} | H | \phi_j^{\perp\{n\}} \rangle \neq 0, i, j \leq n$, 而且很明显, 这些能量 $E[\phi_i^{\perp\{n\}}] > E_n, i \leq n$.

在 $|\phi_n\rangle = |n\rangle, |\phi_i\rangle \neq |i\rangle, i < n$, 从 (6) 式可知 $E[\phi_n]$ 为鞍点, 公式表示如下:

$$\begin{aligned} &\left\{ E_n - \sum_{i < n} (E_n - E_i) \langle i | \phi_n \rangle^2 \right\} \leq E[\phi_n] \\ &\leq \left\{ E_n + \left(E[\phi_n^{\perp\{n\}}] - E_n \right) \langle \phi_n^{\perp\{n\}} | \phi_n \rangle^2 \right\} \end{aligned}$$

或者

$$\frac{E[\phi_n] - E[\phi_n^{\perp\{n\}}] \langle \phi_n^{\perp\{n\}} | \phi_n \rangle^2}{1 - \langle \phi_n^{\perp\{n\}} | \phi_n \rangle^2}$$

$$\leq E_n \leq \frac{E[\phi_n] - \sum_{i < n} E_i \langle i | \phi_n \rangle^2}{1 - \sum_{i < n} \langle i | \phi_n \rangle^2}, \quad (8)$$

同时, 作为一个直接的验证, 当 $|\phi_i\rangle \neq |i\rangle, i < n$ (非变分的), Ω_n 在 $|\phi_n\rangle = |n\rangle$ 处是临界点.

从方程 (5), (6) 得, 如果 $|\phi_i\rangle \approx |i\rangle$, 那么 Ω_n 的 Hessian Determinant 的每一个主子式等于

$$A_n^{k < n} = 2^{k+1} \prod_{i=0}^k (E_n - E_i) \times \left\{ 1 + 2 \left[(k+1) \sum_{i=0}^{n-1} \langle n | \phi_i \rangle^2 + \sum_{j=k+1}^{n-1} \sum_{i=0}^k \frac{E_n - E_i}{E_n - E_j} \langle i | \phi_j \rangle^2 \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{i=0}^k \frac{E[\phi_i^{\perp\{n\}}] - E_n}{E_n - E_i} \langle \phi_i^{\perp\{n\}} | \phi_i \rangle^2 - \sum_{j=k+1}^{n-1} \sum_{i=0}^k \frac{E_n - E_j}{E_n - E_i} \langle j | \phi_i \rangle^2 \right. \right. \\ \left. \left. - 2 \sum_{i=0}^k \sum_{j=i+1}^k \frac{((E_n - E_j) \langle j | \phi_i \rangle + (E_n - E_i) \langle i | \phi_j \rangle)^2}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)} \right] + o[\text{coefficients}]^3 \right\}. \quad (9)$$

这里没有一阶的系数 (依赖于 $|\phi_i\rangle$ 的质量), 同时 Hessian Determinant 本身等于

$$A_n^n = 2^{n+1} \prod_{i=0}^{n-1} (E_n - E_i) \left(E[\phi_n^{\perp\{n\}}] - E_n \right) \times \left\{ 1 + 2 \left[n \sum_{i=0}^{n-1} \langle n | \phi_i \rangle^2 \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{i=0}^{n-1} \frac{(E[\phi_n^{\perp\{n\}}] - E_n) (E[\phi_i^{\perp\{n\}}] - E_n) - (\langle \phi_i^{\perp\{n\}} | H | \phi_n^{\perp\{n\}} \rangle - E_n \langle \phi_i^{\perp\{n\}} | \phi_n^{\perp\{n\}} \rangle)^2}{(E_n - E_i) (E[\phi_i^{\perp\{n\}}] - E_n)} \right. \right. \\ \left. \left. \times \langle \phi_i^{\perp\{n\}} | \phi_i \rangle^2 - 2 \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n-1} \frac{((E_n - E_j) \langle j | \phi_i \rangle + (E_n - E_i) \langle i | \phi_j \rangle)^2}{(E_n - E_i)(E_n - E_j)} + o[\text{coefficients}]^3 \right] \right\}. \quad (10)$$

如果 $|\phi_i\rangle \approx |i\rangle$ (非变分的), 方程 (9), (10) 的所有行列式都是正的. 因此, Hessian Matrix 是正定的. 因此, Ω_n 在 $|\phi_n\rangle = |n\rangle$ 处有局域极小, 可以通过已知的 $|\phi_i\rangle \approx |i\rangle, i < n$ 来决定 $|n\rangle$.

实际上, 由于方程 (9), (10) 中正的常数和正的大项足够使 Hessian Matrix 达到正定, 因此比 n 小的近似波函数 $|\phi_i\rangle, i < n$ 相应的系数并不需要严格接近于零, 即即使 $|i\rangle, i < n$ 并不是精确波函数好的近似, Ω_n 在 $|\phi_n\rangle = |n\rangle$ 处也有局域极小.

通过对 Ω_n 函数的 Hessian Determinant A_n^n 及其顺序主子式 $A_n^i, i < n$ 的研究可得, 当 $\phi_i (i < n)$ 靠近 Ψ_i 时, 在位置 $\phi_n = \Psi_n, \phi_i \neq \Psi_i (i < n)$ 处, $A_n^i, i \leq n$ 为正值. 所以, Ω_n 函数在 $\phi_n = \Psi_n, \phi_i \neq \Psi_i, i < n$ 位置具有局域极小值. 进一步, 在详细的证明过程中, 可以看到即使 $|\phi_i\rangle, i < n$ 并不是准确本征函数的精确近似, Ω_n 在 $|\phi_n\rangle = |n\rangle$ 处也有局域极小. 因此, 如果已知质量较低的近似 $|\phi_i\rangle$, 不需要任何的约束:

$$|\langle \Psi_i | \phi_i \rangle|^2 \leq 1. \quad (11)$$

激发态近似波函数就可以通过 Ω_n 函数求极小值无限逼近其本征态, 就像最低 HUM 根 $|0^{\text{HUM}}\rangle$ 一样可

以无限逼近 $|0\rangle$ (即 $|\langle 0 | 0^{\text{HUM}} \rangle|^2 \leq 1$). 这使得实际编程计算变为可能, 因为多粒子系统的 $|\phi_i\rangle$ 无法精确求解 [15].

3 编程计算及结果分析

3.1 程序设计及编程

广义的 Laguerre 类型轨道 (GLTO)

$$R_{nl}(\{g\}, r, z_{n,l}, b_{n,l}, q_{n,l}) = A \exp\left(-\frac{z_{n,l} r}{n}\right) r^l L_{n,l,z_{n,l}}(\{g\}, r), \quad (12)$$

其中 $Z_{n,l}$ 为变分参数, 此外我们引入 g 因子, 它由轨道间内禀的正交归一性决定, 作用是移动轨道节点. 使所得轨道之间是正交的, 而且比类氢轨道和 Gaussian 型轨道收敛更快 [18].

利用 GLTO 在保持相同精度的条件下, 使波函数变得更紧凑, 其相对较小的组态展开和其清晰物理内涵避免产生计算混沌, 其解析性避免态识别的繁杂和不确定性和其程序易操作性等特点, 利用广义的 Laguerre 类型轨道 (GLTO), 我们在组态相互作用的框架下, 开发了一套基于 GLTO 的多电子结

构的从头计算(ab initio)程序^[18], 利用该程序我们可以方便的求出 $|\phi_i\rangle$.

根据前面的 Ω_n 函数理论, 在组态相互作用的框架下, 我们发展了基于新的变分函数 Ω_n 的变分算法, 并在我们已开发的程序包中实现了算法, 其程序流程图见图2.

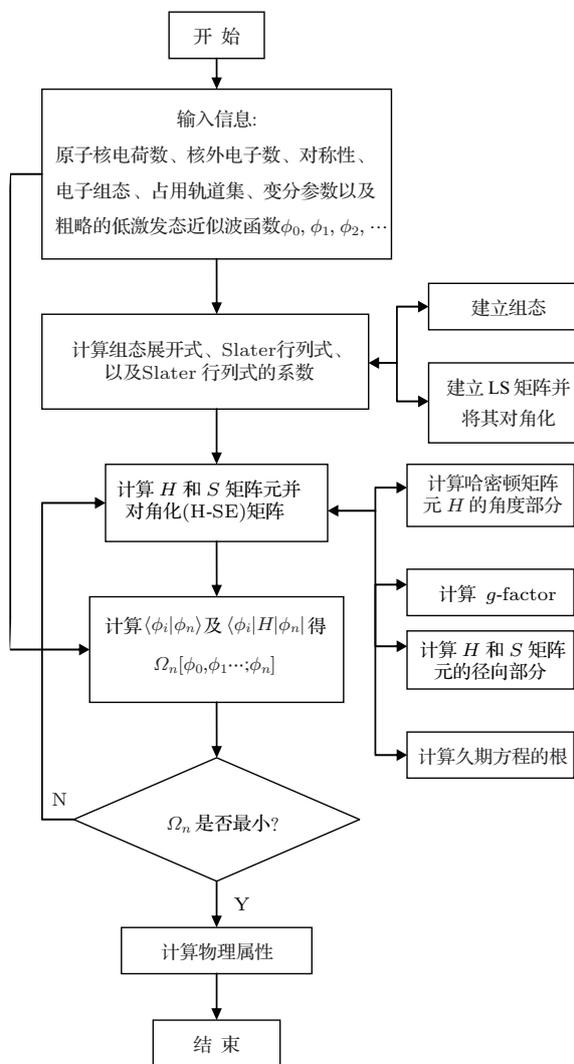


图2 通过 Ω_n 函数计算原子近似波函数的程序流程图

利用此程序的计算思路及过程参见文献^[19], 其中输入信息的粗略的低激发态近似波函数 $\phi_0, \phi_1, \phi_2, \dots$ 可由GLTO程序包先行计算提供(不需要非常精确), 在计算 Ω_n 函数中的矩阵元 $\langle\phi_i|\phi_n\rangle$ 和 $\langle\phi_i|H|\phi_n\rangle$ 时调用 $\phi_0, \phi_1, \phi_2, \dots$ 的原文档与前面算得的 ϕ_n 构造函数 Ω_n , 再利用我们发展的利用非线性多维最小化方法对 Ω_n 函数求其极小值来实现对其节点位置和空间范围的优化, 从而确定所有的变分参数, 进而得到优化后的试探波函数 ϕ_n , 进而可以为相关的原子物理计算提供基础.

3.2 计算结果及分析

由于在实际计算中, 多电子系统本征态是不可知的, 所以希望直接从数字结果上体现出HUM理论的缺陷及 Ω_n 函数的优越性是困难的, 正如前面分析指出, 计算得到的能量值并不能作为判别波函数优劣标准^[12], 但径向平均值 $\langle\phi_n|r^m|\phi_n\rangle$, ($m = -1, 1, 2$)可以在一定程度上反应波函数的优劣^[16].

因此在本文中, 我们利用上述程序包(其中包含利用HUM理论、SST以及利用新变分函数 Ω_n 求解原子波函数的程序)计算了在 $1S^{(e)}, 1P^{(o)}$ 下氦原子(He)相应的基态及激发态波函数及相应能量值, 并且计算出相应的径向平均值. 径向平均值为 $\langle 1/r \rangle, \langle r \rangle, \langle r^2 \rangle$, 通过 $\langle\phi_n|1/r|\phi_n\rangle, \langle\phi_n|r|\phi_n\rangle, \langle\phi_n|r^2|\phi_n\rangle$ 求得, ϕ_n 为相应的不同方法求得的最优近似波函数.

在利用HUM理论、SST及 Ω_n 函数求解波函数时, 我们使用了相同数量的广义Laguerre类型轨道(GLTO)、组态(Cs)以及斯莱特行列式(SDs), 并将结果与Chen^[16]通过B样条法得到的关于He原子的计算结果进行比较. 在实验数据表格中第一列为利用新变分函数 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 得到的结果, 由符号 Ω 表示. 第二列为利用传统变分原理计算的结果, HUM理论得到的计算结果由符号H表示, SST理论得到的计算结果由符号S表示. 第三列为Chen利用B样条法得到的结果, 由符号C表示. 最后两列为以C为基准的相对误差.

在He原子 $1S^{(e)}$ 态下, 我们计算相应的基态和激发态的波函数时, 使用了19个广义的拉盖尔轨道(GLTOs), 53个组态(Cs)的, 263个斯莱特行列式(SDs). 其中在对 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 函数进行变分获得第 n 激发态波函数 ϕ_n 时使用的($i < n$) ϕ_i 为精度较低的波函数: ϕ_0 使用了1 GLTOs, 1 Cs, 1 SDs, $E[\phi_0] = -2.8476562$. 而 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 都只使用2 GLTOs, 1 Cs, 2 SDs, 它们的能量值分别为 $E[\phi_1] = -2.1454547, E[\phi_2] = -2.0610091, E[\phi_3] = -2.0334595$.

在表1、表2中, 我们将利用新变分函数 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 和HUM理论得到的能量值以及相应的径向预期值与文献^[16]的计算结果进行比较. 其中表1中HUM(1^1S)列是对基态 1^1S 进行变分得基态的近似波函数和能量, 进而将得到的高阶根作为相应激发态的能量及波函数的近似解. 由此得到的基态和激发态是相互正交的. 我们可以看

表1 He原子在态 $1S^{(e)}$ 下的基态和激发态的能量值和径向平均值

组态		本工作	HUM(1^1S)	M-K Chen ^[16]	相对误差	
		Ω	H	C	$ (C - \Omega)/C $	$ (C - H)/C $
1^1S	E_0	-2.903239867	-2.903239867	-2.9035774	1.16×10^{-4}	1.16×10^{-4}
	$\langle 1/r \rangle$	1.68819	1.68819	1.688276	5.09×10^{-5}	5.09×10^{-5}
	$\langle r \rangle$	0.92964	0.92964	0.929517	1.32×10^{-4}	1.32×10^{-4}
	$\langle r^2 \rangle$	1.19403	1.19403	1.193623	3.41×10^{-4}	3.41×10^{-4}
2^1S	E_1	-2.145937342	-1.823807896	-2.1459649	1.28×10^{-5}	1.50×10^{-1}
	$\langle 1/r \rangle$	1.1354	1.36881	1.135402	1.76×10^{-6}	2.06×10^{-1}
	$\langle r \rangle$	2.97307	1.51209	2.97323	5.38×10^{-5}	4.91×10^{-1}
	$\langle r^2 \rangle$	16.08402	3.46253	16.0912	4.46×10^{-4}	7.85×10^{-1}
3^1S	E_2	-2.06125216	-0.490054752	-2.0612681	7.73×10^{-6}	7.62×10^{-1}
	$\langle 1/r \rangle$	1.0585	0.6845	1.058513	1.23×10^{-5}	3.53×10^{-1}
	$\langle r \rangle$	6.5131	2.26157	6.5119	1.84×10^{-4}	6.53×10^{-1}
	$\langle r^2 \rangle$	85.89997	5.89131	85.897	3.46×10^{-5}	9.31×10^{-1}
4^1S	E_3	-2.03354628	-1.72×10^{-4}	-2.033585	1.90×10^{-5}	1.00
	$\langle 1/r \rangle$	1.03243	0.78611	1.0324816	5.00×10^{-5}	2.39×10^{-1}
	$\langle r \rangle$	11.53739	1.63096	11.5521	1.27×10^{-3}	8.59×10^{-1}
	$\langle r^2 \rangle$	279.68427	3.097	281.435	6.22×10^{-3}	9.89×10^{-1}
5^1S	E_4	-2.021166344	0.393655162	-2.0211753	4.43×10^{-6}	1.19
	$\langle 1/r \rangle$	1.0206	1.53573	1.0206267	2.62×10^{-5}	5.05×10^{-1}
	$\langle r \rangle$	18.10976	1.18523	18.0928	9.37×10^{-4}	9.34×10^{-1}
	$\langle r^2 \rangle$	704.71992	2.10339	703.53	1.69×10^{-3}	9.97×10^{-1}

表中数据均使用原子单位制 (a.u.).

表2 He原子在态 $1S^{(e)}$ 下的基态和激发态的能量值和径向平均值

组态		本工作	HUM(5^1S)	M-K Chen ^[16]	相对误差	
		Ω	H	C	$ (C - \Omega)/C $	$ (C - H)/C $
1^1S	E_0	-2.903239867	-2.891142533	-2.9035774	1.16×10^{-4}	4.28×10^{-3}
	$\langle 1/r \rangle$	1.68819	1.69365	1.688276	5.09×10^{-5}	3.18×10^{-3}
	$\langle r \rangle$	0.92964	0.90473	0.929517	1.32×10^{-4}	2.67×10^{-2}
	$\langle r^2 \rangle$	1.19403	1.19629	1.193623	3.41×10^{-4}	2.23×10^{-3}
2^1S	E_1	-2.145937342	-2.142972318	-2.1459649	1.28×10^{-5}	1.39×10^{-3}
	$\langle 1/r \rangle$	1.1354	1.1296	1.135402	1.76×10^{-6}	5.11×10^{-3}
	$\langle r \rangle$	2.97307	3.04488	2.97323	5.38×10^{-5}	2.41×10^{-2}
	$\langle r^2 \rangle$	16.08402	17.14604	16.0912	4.46×10^{-4}	6.56×10^{-2}
3^1S	E_2	-2.06125216	-2.05652361	-2.0612681	7.73×10^{-6}	2.30×10^{-3}
	$\langle 1/r \rangle$	1.0585	1.05547	1.058513	1.23×10^{-5}	2.87×10^{-3}
	$\langle r \rangle$	6.5131	6.53508	6.5119	1.84×10^{-4}	3.56×10^{-3}
	$\langle r^2 \rangle$	85.89997	86.00091	85.897	3.46×10^{-5}	1.21×10^{-3}
4^1S	E_3	-2.03354628	-2.033156418	-2.033585	1.90×10^{-5}	2.11×10^{-4}
	$\langle 1/r \rangle$	1.03243	1.0371	1.0324816	5.00×10^{-5}	4.47×10^{-3}
	$\langle r \rangle$	11.53739	11.14761	11.5521	1.27×10^{-3}	3.50×10^{-2}
	$\langle r^2 \rangle$	279.68427	271.57317	281.435	6.22×10^{-3}	3.50×10^{-2}
5^1S	E_4	-2.021166344	-2.021166361	-2.0211753	4.43×10^{-6}	4.42×10^{-6}
	$\langle 1/r \rangle$	1.0206	1.02062	1.0206267	2.62×10^{-5}	6.56×10^{-6}
	$\langle r \rangle$	18.10976	18.10507	18.0928	9.37×10^{-4}	6.78×10^{-4}
	$\langle r^2 \rangle$	704.71992	704.43635	703.53	1.69×10^{-3}	1.29×10^{-3}

出, 由HUM理论变分 1^1S 得到的近似基态波函数可以达到较高的精度, 但是激发态的近似解很差, 而通过 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 得到的相应的激发态的近似解则远远好于HUM的解, 而且能达到文献[16]精度. 在表2中HUM的结果是通过激发态 5^1S 进行变分得到相应的近似激发态波函数和能量, 并得到的低阶根作为相应的低激发态和基态的近似解, 由此得到的基态和激发态也是相互正交的, 但是通过比较发现其结果比表1的要好一些,

但是还是差于 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 的结果.

通过比较表1和表2的最后一列 ($|(C-H)/C|$) 可以发现: 基于HUM理论的计算结果中, 变分 1^1S , 除了在基态可得较好的近似波函数外, 激发态 ($2^1S, 3^1S, 4^1S, 5^1S$) 的近似结果都很差, 而变分 5^1S , 不仅在激发态 5^1S 处得到了较好的近似波函数, 而且在激发态 ($2^1S, 3^1S, 4^1S$) 处的结果也远远优于变分 1^1S 的结果, 但在基态处略差一些, 因此, 总体而言, 后者是优于前者的.

表3 He原子在态 $1^1S^{(e)}$ 下的基态和激发态的能量值和径向平均值

组态	本工作	SST	M-K Chen ^[16]	相对误差		
	Ω	S	C	$ (C-\Omega)/C $	$ (C-S)/C $	
1^1S	E_0	-2.903239867	-2.903239867	-2.9035774	1.16×10^{-4}	1.16×10^{-4}
	$\langle 1/r \rangle$	1.68819	1.68819	1.688276	5.09×10^{-5}	5.09×10^{-5}
	$\langle r \rangle$	0.92964	0.92964	0.929517	1.32×10^{-4}	1.32×10^{-4}
	$\langle r^2 \rangle$	1.19403	1.19403	1.193623	3.41×10^{-4}	3.41×10^{-4}
2^1S	E_1	-2.145937342	-2.145937471	-2.1459649	1.28×10^{-5}	1.28×10^{-5}
	$\langle 1/r \rangle$	1.1354	1.13567	1.135402	1.76×10^{-6}	2.36×10^{-4}
	$\langle r \rangle$	2.97307	2.97425	2.97323	5.38×10^{-5}	3.43×10^{-4}
	$\langle r^2 \rangle$	16.08402	16.09875	16.0912	4.46×10^{-4}	4.69×10^{-4}
3^1S	E_2	-2.06125216	-2.061251416	-2.0612681	7.73×10^{-6}	8.09×10^{-6}
	$\langle 1/r \rangle$	1.0585	1.05853	1.058513	1.23×10^{-5}	1.61×10^{-5}
	$\langle r \rangle$	6.5131	6.50904	6.5119	1.84×10^{-4}	4.39×10^{-4}
	$\langle r^2 \rangle$	85.89997	85.77021	85.897	3.46×10^{-5}	1.48×10^{-3}
4^1S	E_3	-2.03354628	-2.033560847	-2.033585	1.90×10^{-5}	1.19×10^{-5}
	$\langle 1/r \rangle$	1.03243	1.03224	1.0324816	5.00×10^{-5}	2.34×10^{-4}
	$\langle r \rangle$	11.53739	11.61356	11.5521	1.27×10^{-3}	5.32×10^{-3}
	$\langle r^2 \rangle$	279.68427	284.29546	281.435	6.22×10^{-3}	1.02×10^{-2}
5^1S	E_4	-2.021166344	-2.021150547	-2.0211753	4.43×10^{-6}	1.22×10^{-5}
	$\langle 1/r \rangle$	1.0206	1.02065	1.0206267	2.62×10^{-5}	2.28×10^{-5}
	$\langle r \rangle$	18.10976	18.11816	18.0928	9.37×10^{-4}	1.40×10^{-3}
	$\langle r^2 \rangle$	704.71992	705.26741	703.53	1.69×10^{-3}	2.47×10^{-3}

在表3中, 我们将利用新变分函数 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 和SST得到的能量值以及相应的径向预期值与文献[16]的计算结果进行比较. 虽然SST得到的结果破坏了态与态之间的正交性, 但其能量值和波函数在当前情况下可以作为相应本征态的近似解, 但是随着轨道数的增加因理论内在限制结果很难得到进一步的提高, 且容易发生变分崩溃. 而当前本文利用 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 函数得到的结果虽然只是略好于SST的结果, 但是该函数

没有内在理论限制, 随着轨道数及斯莱特行列式的增加将可以无限的靠近本征态. 此外, 我们发现在态 $2^1S, 4^1S$ 处, 虽然基于SST得到的态的能量值低于 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 函数得到的能量值, 但是通过比较相应的径向平均值发现其近似波函数却差于后者, 而在态 $3^1S, 5^1S$ 处, 基于 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 函数得到的相应态的能量值低于SST理论得到的相应态的能量, 此时, 由径向预期值结果显示前者的近似波函数优于后者. 由第二部分的理论分析可

知 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 函数在本征态处是具有严格局域极小值的, 因此通过 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 函数求得的能量值越小, 则近似波函数的‘质量’越好越接近本征态, 而基于 HUM 理论能量则不能作为判断近似波函数‘质量’好坏的惟一标准.

在 He 原子 $1P^{(o)}$ 态下, 我们计算相应的基态和激发态的波函数时, 使用了 19 个广义的拉盖尔轨道 (GLTOs), 65 个组态 (Cs) 的, 342 个斯莱

特行列式 (SDs). 其中在对 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 函数进行变分获得第 n 激发态波函数 ϕ_n 时使用的 ($i < n$) ϕ_i 为精度较低的波函数, 而 ϕ_0, ϕ_1, ϕ_2 都只使用 2 GLTOs, 1 Cs, 2 SDs, 它们的能量值分别为 $E[\phi_0] = -2.1223901$, $E[\phi_1] = -2.0547176$, $E[\phi_2] = -2.0309015$. 计算结果由表 4、表 5、表 6 显示.

表 4 He 原子在态 $1P^{(o)}$ 下的基态和激发态的能量值和径向平均值

组态	本工作 Ω	HUM(2^1P) H	M-K Chen ^[16] C	相对误差		
				$ (C - \Omega)/C $	$ (C - H)/C $	
	-2.123791719	-2.123791719	-2.123835	2.04×10^{-5}	2.04×10^{-5}	
2^1P	$\langle 1/r \rangle$	1.12313	1.12313	3.38×10^{-5}	3.38×10^{-5}	
	$\langle r \rangle$	2.91267	2.91267	6.05×10^{-4}	6.05×10^{-4}	
	$\langle r^2 \rangle$	15.79394	15.79394	1.63×10^{-3}	1.63×10^{-3}	
3^1P		-2.055123946	-1.861420223	8.98×10^{-6}	9.43×10^{-2}	
	$\langle 1/r \rangle$	1.05496	1.20841	7.58×10^{-6}	1.45×10^{-1}	
	$\langle r \rangle$	6.68422	2.1519	6.6801	6.17×10^{-4}	6.78×10^{-1}
4^1P	$\langle r^2 \rangle$	92.03345	9.78189	91.886	1.60×10^{-3}	8.94×10^{-1}
		-2.03105852	-0.778972191	-2.0310678	4.57×10^{-6}	6.16×10^{-1}
	$\langle 1/r \rangle$	1.03104	1.27748	1.030998	4.07×10^{-5}	2.39×10^{-1}
5^1P	$\langle r \rangle$	11.95739	1.5031	11.9485	7.44×10^{-4}	8.74×10^{-1}
	$\langle r^2 \rangle$	304.76571	4.22487	304.11	2.16×10^{-3}	9.86×10^{-1}
		-2.019897385	-0.680315363	-2.0199044	3.47×10^{-6}	6.63×10^{-1}
5^1P	$\langle 1/r \rangle$	1.01986	0.45692	1.01987	9.81×10^{-6}	5.52×10^{-1}
	$\langle r \rangle$	18.74698	3.33663	18.715	1.71×10^{-3}	8.22×10^{-1}
	$\langle r^2 \rangle$	760.13334	14.30511	757.85	3.01×10^{-3}	9.81×10^{-1}

表 5 He 原子在态 $1P^{(o)}$ 下的基态和激发态的能量值和径向平均值

组态	本工作 Ω	HUM(5^1P) H	M-K Chen ^[16] C	相对误差		
				$ (C - \Omega)/C $	$ (C - H)/C $	
	-2.123791719	-2.123715225	-2.123835	2.04×10^{-5}	5.64×10^{-5}	
2^1P	$\langle 1/r \rangle$	1.12313	1.12318	3.38×10^{-5}	1.07×10^{-5}	
	$\langle r \rangle$	2.91267	2.91386	2.91091	6.05×10^{-4}	1.01×10^{-3}
	$\langle r^2 \rangle$	15.79394	15.8049	15.7682	1.63×10^{-3}	2.33×10^{-3}
3^1P		-2.055123946	-2.055108081	8.98×10^{-6}	1.67×10^{-5}	
	$\langle 1/r \rangle$	1.05496	1.05485	1.054968	7.58×10^{-6}	1.12×10^{-4}
	$\langle r \rangle$	6.68422	6.69372	6.6801	6.17×10^{-4}	2.04×10^{-3}
4^1P	$\langle r^2 \rangle$	92.03345	92.21177	91.886	1.60×10^{-3}	3.55×10^{-3}
		-2.03105852	-2.030701832	-2.0310678	4.57×10^{-6}	1.80×10^{-4}
	$\langle 1/r \rangle$	1.03104	1.02722	1.030998	4.07×10^{-5}	3.66×10^{-3}
5^1P	$\langle r \rangle$	11.95739	12.46225	11.9485	7.44×10^{-4}	4.30×10^{-2}
	$\langle r^2 \rangle$	304.76571	322.30661	304.11	2.16×10^{-3}	5.98×10^{-2}
		-2.019897385	-2.019896895	-2.0199044	3.47×10^{-6}	3.72×10^{-6}
5^1P	$\langle 1/r \rangle$	1.01986	1.01987	1.01987	9.81×10^{-6}	0.00
	$\langle r \rangle$	18.74698	18.766	18.715	1.71×10^{-3}	2.73×10^{-3}
	$\langle r^2 \rangle$	760.13334	761.78155	757.85	3.01×10^{-3}	5.19×10^{-3}

表6 He原子在态 $1P^{(o)}$ 下的基态和激发态的能量值和径向平均值

组态	本工作	SST	M-K Chen ^[16]	相对误差		
	Ω	S	C	$ (C - \Omega)/C $	$ (C - S)/C $	
	-2.123791719	-2.123791719	-2.123835	2.04×10^{-5}	2.04×10^{-5}	
2^1P	$\langle 1/r \rangle$	1.12313	1.12313	1.123168	3.38×10^{-5}	3.38×10^{-5}
	$\langle r \rangle$	2.91267	2.91267	2.91091	6.05×10^{-4}	6.05×10^{-4}
	$\langle r^2 \rangle$	15.79394	15.79394	15.7682	1.63×10^{-3}	1.63×10^{-3}
	-2.055123946	-2.055123885	-2.0551424	8.98×10^{-6}	9.01×10^{-6}	
3^1P	$\langle 1/r \rangle$	1.05496	1.05496	1.054968	7.58×10^{-6}	7.58×10^{-6}
	$\langle r \rangle$	6.68422	6.68441	6.6801	6.17×10^{-4}	6.45×10^{-4}
	$\langle r^2 \rangle$	92.03345	92.03559	91.886	1.60×10^{-3}	1.63×10^{-3}
	-2.03105852	-2.031057198	-2.0310678	4.57×10^{-6}	5.22×10^{-6}	
4^1P	$\langle 1/r \rangle$	1.03104	1.03102	1.030998	4.07×10^{-5}	2.13×10^{-5}
	$\langle r \rangle$	11.95739	11.96374	11.9485	7.44×10^{-4}	1.28×10^{-3}
	$\langle r^2 \rangle$	304.76571	305.12468	304.11	2.16×10^{-3}	3.34×10^{-3}
	-2.019897385	-2.019896895	-2.0199044	3.47×10^{-6}	3.72×10^{-6}	
5^1P	$\langle 1/r \rangle$	1.01986	1.01987	1.01987	9.81×10^{-6}	0.00
	$\langle r \rangle$	18.74698	18.76602	18.715	1.71×10^{-3}	2.73×10^{-3}
	$\langle r^2 \rangle$	760.13334	761.78314	757.85	3.01×10^{-3}	5.19×10^{-3}

表4和表5表示的是在 $1P^{(o)}$ 态下,通过新变分函数 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 和HUM理论得到的波函数的比较,表4的HUM列是通过变分 2^1P 态得到相应的高阶根作为激发态近似波函数的结果,表5的HUM列是通过变分 5^1P 态得到相应的低阶根的结果.结果与 $1S^{(e)}$ 态下结果类似.

表6表示的是在 $1P^{(o)}$ 态下,通过新变分函数 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 和SST得到的波函数的比较.结果与 $1S^{(e)}$ 态下结果类似.

4 结 论

通过上面的计算结果我们可以看出:利用HUM理论变分高阶激发态(如表2和表5所示)所获得的相应的基态和激发态的近似波函数整体上优于变分基态(如表1和表4所示)得到的近似波函数(前者的基态略差于后者),且两者得到近似波函数的态与态之间都是相互正交的,但是通过变分函数 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 得到的结果皆优于上述两者.通过SST得到的结果(如表3和6所示)与通过变分函数 $\Omega_n[\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n]$ 得到的结果相比要差一些,但不是很明显,虽然能在一定程度上满足需

求,但是由于其是建立在HUM的基础之上的,所以由理论部分分析的内在缺陷可知,随着计算的深入,这种缺陷将表现出来,从而无法满足日益增加的数据精度的要求.

由第一性原理出发计算原子结构的传统变分方法的理论基础在于HUM理论,由本文的理论分析和具体计算可以看出,对于激发态的研究,严格基于HUM理论的计算方法具有理论严谨,但实际计算精度较差的特征,而基于HUM推广的SST方法,虽然理论不够严谨,但计算结果较好.而我们发展的 Ω 函数理论,不仅理论推导严谨,且计算结果在现有条件下也很好(好于或与SST相当).进一步本文的结果不仅从理论上推导,并且通过具体计算也发现:对于激发态,基于HUM理论认为所求近似波函数的能量越小,其波函数就越接近本征态的观点是不全面的,实际上,只有当所求的波函数与其本征态越接近,所得波函数才是可靠的,才能作为进一步物理分析的基础.这不仅能为相关的重大科学研究提供不可或缺的可靠参数,并且对当今与国民经济密切相关的介观科学中的关键科学问题的研究提供方法指导.

此外,我们编写的这种通过改进变分函数使得

通过变分求极小值从而获得本征态的最佳近似波函数具有的坚实的理论基础, 而且该波函数可以通过我们发展的利用非线性多维最小化方法对所研究能态总能求其最小值来实现对其节点位置和空间范围的优化. 但由于本文的计算结果是在个人电脑上进行的, 因其在计算能力方面的限制, 所使用的组态数较少(本文只用了准完备基组 $n \leq 5$ 部分, 而在文献 [9] 中, 我们看到利用银河超算中心的设备可以计算到准完备基组 $n \leq 9$), 从而导致计算结果方面的优势不是很明显, 所以今后可以通过改进程序使其能够在大型的计算设备上运行, 从而进一步验证 Ω 函数理论的优越性, 得到更加精确的近似波函数, 为越来越精确的实验结果提供理论支持. 这也为我们今后的工作指明了方向.

参考文献

- [1] Lee T D 2005 *J. Stat. Phys.* **121** 1015
- [2] Friedberg R, Lee T D, Zhao W Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 1909
- [3] Bunge C F 2006 *J. Chem. phys.* **125** 014107
- [4] Cioslowski J 1987 *J. Chem. phys.* **86** 2105
- [5] Gou B C, Chen Z, Lin C D 1991 *Phys. Rev. A* **43** 3260
- [6] Kallman T R, Palmer P 2007 *Rev. Mod. Phys.* **79** 79
- [7] Eidelberg M, Crifo-Magnant F, Zeppen C J 1981 *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **43** 455
- [8] Dalgarno A 1979 *Adv. At. Mol. Phys.* **15** 37
- [9] Qing Bo, Cheng Cheng, Gao Xiang, Zhang Xiao Le, Li Jia Ming 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7 (in Chinese)[青波, 程诚, 高翔, 张小乐, 李家明 2010 物理学报 **59** 7]
- [10] Hylleraas E, Undheim B 1930 *Z. Phys.* **65** 759
- [11] McDonald J K L 1933 *Phys. Rev.* **43** 830
- [12] Pilar F L 1968 *Elementary Quantum Chemistry* (Dover: McGraw-Hill Companies) p240
- [13] Harald Friedrich 1990 *Theoretical Atomic Physics* (Berlin: Springer-Verlag) p45
- [14] Newton R G 1982 *Scattering Theory of Waves and Particles* (2nd Ed.) (New York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag) p326
- [15] Bacalis N C, Xiong Z, Karaoulanisc D 2008 *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering* **8** 277
- [16] Chen M K 1994 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 865
- [17] Bacalis N C 2007 *Computation in Modern Science and Engineering* CP963 Vol.2 Part A pp6-9
- [18] Li Z M, Xiong Z, Dai L L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 11 (in Chinese)[李尊懋, 熊庄, 代丽丽 2010 物理学报 **59** 11]
- [19] Ma Y, Xiong Z, Wang Z X 2013 *Chinese Journal of Computational Physics* **30** 2 (in Chinese) [马迎, 熊庄, 汪振新 2013 计算物理 **30** 2]

Accuracy study for excited atoms (ions): A new variational method*

Xiong Zhuang^{1)2)†} Wang Zhen-Xin¹⁾²⁾ Naoum C. Bacalis³⁾

1) (Space Science and Technology Research Institute, Southeast University, Nanjing 210096, China)

2) (Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control, Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China)

3) (Theoretical and Physical Chemistry Institute, National Hellenic Research Foundation, Vasileos Constantinou 48, GR-116 35 Athens, Greece)

(Received 1 November 2013; revised manuscript received 22 November 2013)

Abstract

For the computation of excited states, the traditional solutions of the Schrödinger equation, using higher roots of a secular equation in a finite N -dimensional function space, by the Hylleraas-Undheim and MacDonald (HUM) theorem, we found that it has several restrictions which render it of lower quality, relative to the lowest root if the latter is good enough. In order to avoid the variational restrictions, based on HUM, we propose a new variational function and prove that the trial wave function has a local minimum in the eigenstates, which allows to approach eigenstates unlimitedly by variation. In this paper, under the configuration interaction (CI), we write a set of calculation programs by using generalized laguerre type orbitals (GLTO) to get the approximate wave function of different states, which is base on the HUM or the new variational function. By using the above program we get the approximate wave function for $^1S^{(e)}$, $^1P^{(o)}$ state of helium atoms (He) through the different theorems, the energy value and radial expectation value of related states. By comparing with the best results in the literature, the theoretical calculations show the HUM's defects and the new variational function's superiority, and we further give the direction of improving the accuracy of excited states.

Keywords: variational method, wavefunction of excited states, variational function, configuration interaction

PACS: 31.15.xt, 31.15.vj, 31.15.A-

DOI: 10.7498/aps.63.053104

* Project supported by the Major Research Plan of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91334205), and the Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11178008).

† Corresponding author. E-mail: zhuangx@seu.edu.cn