

强磁场中氢原子能级的 另一种绝热变分计算^{*}

石玉珠 李丽萍¹⁾ 李毓成

(辽宁大学物理系, 沈阳 110036)

¹⁾(辽宁大学电子科学与工程系, 沈阳 110036)

(1997 年 11 月 21 日收到; 1998 年 2 月 12 日收到修改稿)

采用绝热近似和变分原理, 引入描述 **Coulomb** 作用的等效模型势, 给出绝热变分方程, 计算了均匀强磁场 ($1 \leq \beta \leq 2000$) 中氢原子的基态和几个较低激发态的能级, 并与绝热近似方法和公认为最精确的类多组态 **Hartree-Fock** 方法的结果进行了比较, 给出的基矢比 **Landau** 基矢具有更好的收敛性.

PACC: 3100

1 引 言

均匀强磁场中原子性质的理论研究曾引起相当广泛的兴趣^[1,2]. 这首先是因为七十年代发现了白矮星和中子星上的高强磁场 (10^2 — 10^5 T 和 10^7 — 10^9 T) 的存在, 研究在这种环境下的原子、分子性质具有很重要的意义^[1]; 其次, 强磁场中原子的 **Hamilton** 算符包含了两种具有不同对称性(库仑场的球对称和均匀磁场的柱对称)的相互作用, 由于这两种对称性的同时存在与相互竞争, **Schrödinger** 方程不可完全分离变量, 因而探求一种最佳的、同时更适合于推广到多电子系统的近似求解方案也是一件很有意义的工作. 当前, 该领域研究的一个重要方向是均匀强磁场中单电子原子能谱的计算, 人们多采用绝热近似方法^[3], 变分法^[4], **B-样条(B-spline)**方法^[5], 斜坐标下微扰论方法^[6], 类多组态 **HF** (like multi-configuration **Hartree-Fock method**) 方法^[7]和有限元方法^[8]等. 其中, 绝热近似的计算只适用于高强磁场趋于极限 ($\beta \sim \infty$) 的情况, 当磁场逐渐变弱时, 计算结果的精确性亦随之下降; 通常的 **Litz** 变分法使用起来比较麻烦, 而且不宜于计算激发态的能级; **Rösner** 的类多组态 **HF** 方法的计算被人们视为是最精确的结果, 但是在 β 较小时为了保证计算精度不变, 必须增加基矢数目, 计算量亦大大增加, 这是因为该方法采用了完全忽略了 **Coulomb** 作用的 **Landau** 波函数作展开基矢收敛性较差的缘故, 这也是该方法被用于多电子原子系统的主要困难之一(内壳层电子所受到的 **Coulomb** 作用比外壳层电子强得多, 因而需要用更多的基矢来展开); 有限元法以及 **B-spline** 方法(其计算精确性与类 **HF** 方法相同)在作数值计算时需要极大的存储量, 因此推广到多电子系统也会遇到类似的困难.

^{*} 辽宁省科学技术委员会自然科学基金(批准号: 95130)和辽宁省教育委员会重点学科经费资助的课题.

我们曾经提出了一种建立在绝热近似和变分原理基础上、计算比较简单的绝热变分近似方法(见后文),其计算结果比绝热近似有明显改善,特别是在 β 较小时改善更为显著(例如在 $\beta=1$ 时,与 Rösner 的结果的误差小于 4%,而绝热近似为 18%).本文在上述模型基础上加以改进,在保持精度无大变化的情况下,大大减少其计算量,以便为计算多电子原子系统作准备.

2 理论推导

本文采用原子单位,即长度、能量分别用玻尔(Bohr)半径、里得堡(Rydberger 简写作 Ry)为单位;磁场强弱用 $\beta=B/B_0$ 测量(B 为磁感应强度, $B_0=2.3505 \times 10^{10}$ T).这样,均匀强磁场($1 \leq \beta \leq 2000$)中氢原子的 Hamilton 算符在柱坐标下可写成^[1]

$$\hat{H}(\rho, z, \varphi) = -\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\beta^2 \rho^2}{4} + \beta(\hat{l}_z + 2\hat{s}_z) - \frac{2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}}, \quad (1)$$

相应的定态 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}(\rho, z, \varphi) \bar{\Psi}(\rho, z, \varphi) = E \bar{\Psi}(\rho, z, \varphi). \quad (2)$$

将总波函数写成 $\bar{\Psi}(\rho, z, \varphi) = e^{im\varphi} \Psi(\rho, z)$, 可得到 $\Psi(\rho, z)$ 满足的二维定态 Schrödinger 方程

$$\hat{H}(\rho, z) \Psi(\rho, z) = E \Psi(\rho, z), \quad (3)$$

其中二维 Hamilton 算符为

$$\hat{H}(\rho, z) = -\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{m^2}{\rho^2} + \frac{\beta^2 \rho^2}{4} + \beta(m + 2m_s) - \frac{2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}}. \quad (4)$$

由于 Hamilton 算符中含有 Coulomb 势, 方程(3)无法继续分离变数, 目前尚无法得到精确的解析解; 直接求数值解也是一种可行的方法, 例如采用有限元或 B-spline 方法, 但这些方法需要大的计算机存储量和耗费过多的机时, 因而不适于处理多电子系统. 另一种方案是采用某种近似的方法, 例如通常的绝热近似和类多组态 HF 近似方法, 忽略这一 Coulomb 作用项, 解出 ρ 方向的解析本征函数——Landau 函数 Φ_{nm} , 并作为展开波函数 $\Psi(\rho, z)$ 的基矢组, 绝热近似和类多组态 HF 方法的近似波函数分别表示成如下两种形式:

$$\Psi^{ab}(\rho, z) = F(z)_{m\nu} \Phi(\rho)_{0m} \quad (5)$$

和

$$\Psi_{m\nu}(\rho, z) = \sum_n \Phi_{nm}(\rho) F_{nm\nu}(z). \quad (6)$$

由于 Landau 函数 $\Phi_{nm}(\rho)$ 完全忽略了 Coulomb 势的影响, 造成绝热近似方法在 β 较小时(即 Coulomb 作用相对较大时)近似程度变坏, 以及类多组态 HF 近似波函数需要较大数

目的基矢以保证较好的收敛性.为克服上述困难,我们曾经在绝热近似下,利用变分原理推导出绝热变分方程组,即将二维试探波函数 $\Psi(\rho, z)$ 写成为

$$\Psi(\rho, z) = \Phi(\rho) F(z), \quad (7)$$

引入泛函

$$\bar{H} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Phi | \hat{H}'_p | \Phi \rangle + \langle F | \hat{H}'_z | F \rangle + \langle \Phi F | \frac{-2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} | \Phi F \rangle, \quad (8)$$

其中

$$\hat{H}'_p = -\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{m^2}{\rho^2} + \frac{\beta^2 \rho^2}{4} + \beta(m + 2m_s),$$

$$\hat{H}'_z = -\frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

让 Φ 和 F 作无穷小改变并保持其归一化不变,使该泛函 $\bar{H}$ 稳定,即

$$\partial \bar{H} - E_p \partial \langle \Phi | \Phi \rangle - E_z \partial \langle F | F \rangle = 0,$$

可建立如下两个方程——绝热变分方程组:

$$\left[\hat{H}'_p + \langle F | \frac{-2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} | F \rangle \right] \Phi(\rho) = E_p \Phi(\rho), \quad (9)$$

$$\left[\hat{H}'_z + \langle \Phi | \frac{-2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} | \Phi \rangle \right] F(z) = E_z F(z), \quad (10)$$

总能量为

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E_p + E_z - \langle \Psi | \frac{-2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} | \Psi \rangle.$$

绝热变分方程组可以用自洽场方法进行数值求解,所得结果(用 I 标记,论文待发表)比绝热近似有较大改善.但是,由于使用自洽场方法,每次迭代都要重新计算一次 ρ, z 两个方向的等效势 $\langle F | \frac{-2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} | F \rangle$ 和 $\langle \Phi | \frac{-2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} | \Phi \rangle$, 耗费机时较多(本文计算均在 VAX 机上进行),计算一个能级约需 40—50 min,这对推广到多电子系统造成很大困难.若忽略方程(9)中的平均等效势 $\langle F | \frac{-2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} | F \rangle$, 相当于用(5)式代入(3)式给出的情况,即为通常的绝热近似,其数值计算耗时较少(每分钟可计算 10—13 个能级),但结果不够精确,本文给出一种改进方案,即不是完全忽略 Coulomb 势,而是用一个含待定参数 λ 的等效模型势

$$V_1(\rho) = -\frac{2}{\sqrt{\rho^2 + \lambda_1}} \quad (11)$$

或者

$$V_2(\rho) = -\frac{2}{\rho + \lambda_2} \quad (12)$$

代替 $\langle F | \frac{-2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} | F \rangle$. 这相当于将哈密顿算符改写成

$$\hat{H}(\rho, z) = \hat{H}_\rho + \hat{H}_z + W(\rho, z),$$

其中

$$\hat{H}_\rho = -\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{m^2}{\rho^2} + \frac{\beta^2 \rho^2}{4} + \beta(m + 2m_s) + V_i(\rho),$$

$$\hat{H}_z = -\frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad W(\rho, z) = -\frac{2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} - V_i(\rho).$$

先解出 $\hat{H}_\rho$ 的本征函数

$$\hat{H}_\rho \Phi(\rho) = E_\rho \Phi(\rho). \quad (13)$$

再将 $\Psi(\rho, z) = \Phi(\rho) F(z)$ 代入方程(3)中,并用 $\int \rho d\rho \Phi^*(\rho) \cdots$ 作用结果两边可得

$$[\hat{H}_z + W_i(z)] F(z) = E_z F(z), \quad (14)$$

$$W_i(z) = \langle \Phi | -V_i(\rho) - 2(\rho^2 + z^2)^{-1/2} | \Phi \rangle. \quad (15)$$

能量由下式给出:

$$E = E_\rho + E_z. \quad (16)$$

方程(13), (14)为本文新给出的绝热变分方程组,相应的束缚态边条件为

$$\Phi(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} \rho^{|m|} \quad \Phi'(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} |m| \rho^{|m|-1}, \quad (17)$$

$$F_{m\nu}(z) \xrightarrow{z \rightarrow 0} \begin{cases} 1 & (\nu = \text{偶数}); \\ 0 & (\nu = \text{奇数}), \end{cases} \quad (18)$$

$$F'_{m\nu}(z) \xrightarrow{z \rightarrow 0} \begin{cases} 0 & (\nu = \text{偶数}); \\ 0.5 & (\nu = \text{奇数}). \end{cases} \quad (19)$$

用结点法解本征值问题只需要知道原点边条件.另外应指出, z 方向的波函数 $F_{m\nu}(z)$ 在 $z \rightarrow -z$ 变换下是对称(或反对称)的,因此只须在 $(z=0, \infty)$ 区间解方程(14).如果要想进一步提高计算结果的精度,可仿照类多组态 HF 方法,利用方程(13)的本征函数作基矢展开波函数 $\Psi(\rho, z)$

$$\Psi(\rho, z) = \sum_n \Phi_{nm}(\rho) F_{nm\nu}(z). \quad (20)$$

由于这种基矢计及了部分的 Coulomb 作用,可以相信必将大大减少所用的基矢数目.关于这一问题将另文介绍.

3 数值计算与结果

描述 ρ 和 z 方向运动的联立方程组(13)和(14),可采用朗格-库塔(Runge-Kutta)方法^[9]进行数值求解,或者先将方程(13)中的一阶导数项变换掉,使用 Numerov 方法也可以;本征值和本征波函数用结点法确定;而等效势 $W_i(z)$ 用 $n=5$ 的 Newton-Cotes 积分公式^[9]进行计算;参数 λ 是待定的,可作为变分参数通过总能量 E 取极小值来确定.如果

采用通常的黄金分割方法,每个能级大致需要计算 35—50 次才能确定.本文不采用这种方法,而是利用能量泛函在极小值附近随参数 λ 变化缓慢的特点,采用抛物线内插法:先计算三个不同 λ 值相应的能量,以确定能量依赖于 λ 的二次函数的三个系数,求出极小能量相应的 λ 值,代入微分方程解得相应的能量本征值,从得到的四个能量值判断并选出能包含能量极小值的三个值,重新确定三个系数……,重复这一过程以达到所要求的精度为止,一般迭代次数不超过 10 次(时间不超过 1 分钟)便可快速得到能量极小值(能量本征值).

由于绝热近似在 $\beta=2000$, $|m|>1$ 或者 $\nu>1$ 时的计算结果的精度达到了 0.1%,本文将只给出 $1\leq\beta\leq2000$ 时,氢原子在强磁场中基态以及最低几个激发态($|m|, \nu\leq1$)能级的计算结果,列在下面表 1—4 中.诸表中还给出绝热近似、绝热变分近似(Ⅰ),本文的绝热变分近似(用Ⅱ,Ⅲ标记)和 Rösner 等的类多组态 HF 方法的计算结果,以资比较.

表 1 强磁场中氢原子基态(0,0,0)能级的计算结果((Ry)⁻¹)

能级 (<i>n</i> , <i>m</i> , <i>ν</i>)	$\beta= B/B_0$	绝热近似 ^[3]	绝热变分近似(Ⅰ)	本文结果 ¹⁾			类多组态 计算 ^[7]
				(Ⅱ,Ⅲ)	λ_1	λ_2	
(0,0,0)	1	-1.363218	-1.598960	-1.596576 <u>5</u> (0)	(0.163)	(0.403)	-1.662338
	4	-2.359296	-2.502108	-2.50006 <u>94</u> (87)	(0.089)	(0.294)	-2.561596
	10	-3.337030	-3.438522	-3.436728 <u>9</u> (5)	(0.053)	(0.230)	-3.495594
	40	-5.492015	-5.550087	-5.549147 <u>5</u> (1)	(0.023)	(0.151)	-5.602058
	100	-7.493680	-7.532392	-7.532182 <u>5</u> (2)	(0.012)	(0.108)	-5.578180
	400	-11.645138	-11.664829	-11.664602 <u>2</u> (0)	(0.0054)	(0.073)	-11.702339
	1000	-15.280369	-15.292007	-15.291900 <u>2</u> (0)	(0.0073)	(0.085)	-15.324153
	1400	-16.808777	-16.826395	-16.826225 <u>3</u> (2)	(0.0078)	(0.088)	-16.856979
	2000	-18.560448	-18.579559	-18.5795300(0)	(0.0082)	(0.090)	-18.608986

¹⁾表 1—4 中圆括弧中标有下划线的数字代替前面标有下划线的尾数表示用 V_2 势计算的结果,否则为用 V_1 势计算的结果.

表 2 强磁场中氢原子激发态(0,0,1)能级的计算结果((Ry)⁻¹)

能级 (<i>n</i> , <i>m</i> , <i>ν</i>)	$\beta= B/B_0$	绝热近似 ^[3]	绝热变分近似(Ⅰ)	本文结果			类多组态 计算 ^[7]
				(Ⅱ,Ⅲ)	λ_1	λ_2	
(0,0,1)	1	-0.506897	-0.514122	-0.5125 <u>63</u> (58)	(0.163)	(0.403)	-0.520013
	4	-0.666852	-0.668520	-0.6675 <u>50</u> (47)	(0.089)	(0.294)	-0.673190
	10	-0.763288	-0.763836	-0.7635 <u>82</u> (78)	(0.054)	(0.230)	-0.765298
	40	-0.876981	-0.877256	-0.8771 <u>47</u> (4)	(0.023)	(0.151)	-0.877467
	100	-0.927067	-0.927128	-0.9271 <u>13</u> (10)	(0.012)	(0.108)	-0.927235
	400	-0.970697	-0.970710	-0.970700(-3)	(0.0054)	(0.073)	-0.970726
	1000	-0.984982	-0.984987	-0.98498 <u>6</u> (4)	(0.0073)	(0.085)	-0.984990
	1400	-0.988375	-0.988378	-0.98837 <u>7</u> (5)	(0.0078)	(0.088)	-0.988380
	2000	-0.991187	-0.991188	-0.99118 <u>8</u> (6)	(0.0082)	(0.090)	-0.991190

表 3 强磁场中氢原子激发态(0, -1, 0)能级的计算结果((Ry)⁻¹)

能级 (<i>n, m, ν</i>)	$\beta = B/B_0$	绝热近似 ^[3]	绝热变分近似(Ⅰ)	本文结果			类多组态 计算 ^[7]
				(Ⅱ, Ⅲ)	λ_1	λ_2	
(0, -1, 0)	1	-0.861528	-0.904486	-0.89368 5(3) (0.163)	(0.403)		-0.913194
	4	-1.536580	-1.566087	-1.55851 6(3) (0.089)	(0.294)		-1.575651
	10	-2.218435	-2.240820	-2.23446 7(5) (0.053)	(0.230)		-2.250845
	40	-3.768136	-3.782160	-3.77702 0(1) (0.023)	(0.151)		-3.792113
	100	-5.250096	-5.259930	-5.255479(7) (0.012)	(0.108)		-5.269486
	400	-8.416540	-8.421781	-8.41941 1(1) (0.0054)	(0.073)		-8.430229
	1000	-11.266140	-11.269322	-11.269300(0) (0.0073)	(0.085)		-11.276817
	1400	-12.488147	-12.490689	-12.490410(0) (0.0078)	(0.088)		-12.497859
	2000	-13.895175	-13.897014	-13.896629(0) (0.0082)	(0.090)		-13.903948

表 4 强磁场中氢原子激发态(0, -1, -1)能级的计算结果((Ry)⁻¹)

能级 (<i>n, m, ν</i>)	$\beta = B/B_0$	绝热近似 ^[3]	绝热变分近似(Ⅰ)	本文结果			类多组态 计算 ^[7]
				(Ⅱ, Ⅲ)	λ_1	λ_2	
(0, -1, -1)	1	-0.407677	-0.410916	-0.410890 (0.163)	(0.403)		-0.413135
	4	-0.569387	-0.570317	-0.570294 (0.089)	(0.294)		-0.571605
	10	-0.676819	-0.677149	-0.677137 (0.053)	(0.230)		-0.677912
	40	-0.817044	-0.817089	-0.817081 (0.023)	(0.151)		-0.817353
	100	-0.885625	-0.885633	-0.885628 (0.012)	(0.108)		-0.885742
	400	-0.950852	-0.950863	-0.950861 (0.0054)	(0.073)		-0.950881
	1000	-0.973944	-0.973950	-0.973949 (0.0073)	(0.085)		-0.973956
	1400	-0.979620	-0.979625	-0.979624 (0.0078)	(0.088)		-0.979629
	2000	-0.984399	-0.984400	-0.984400 (0.0082)	(0.090)		-0.984402

4 结 论

为明显起见,我们将绝热近似和绝热变分近似相对于 Rösner 等的计算结果的相对误差列于表 5 中.从上述各表的数据结果可以得到如下结论:1)绝热近似、绝热变分近似(Ⅰ)、本文的绝热变分近似(Ⅱ, Ⅲ)四种方法计算的结果在 $\beta > 1000$ 时几乎相同,特别是绝热变分近似方法(Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ)更趋于精确结果(即 Rösner 的类多组态 HF 方法给出的结果);2)绝热变分近似在 $\beta \leq 1000$ 区域明显优越于绝热近似,可以期望本文方法给出的波函数作基矢将会比 Landau 函数作基矢具有更好的收敛性;3)绝热变分近似和本文的绝热变分近似的计算精度几乎完全一致;4)本文的两种绝热变分近似方法(Ⅱ, Ⅲ)的计算结果完全相同,而后者更宜于求解析解.

表 5 强磁场中氢原子能级计算结果的精度比较[(%)⁻¹]

能级 (<i>n, m, v</i>)	$\beta=1$		$\beta=10$		$\beta=100$		$\beta=1000$		$\beta=2000$	
	[ad]	[av]	[ad]	[av]	[ad]	[av]	[ad]	[av]	[ad]	[av]
(0, 0, 0)	18	3.8	4.4	1.6	1.2	0.6	0.35	0.22	0.26	0.16
(0, 0, 1)	2.5	1.2	0.3	0.2	0.02	0.011	0.0008	0.0003	0.00	0.00
(0, -1, 0)	5.6	1.0	1.4	0.44	0.46	0.18	0.10	0.07	0.06	0.05
(0, -1, -1)	0.8	0.54	0.16	0.11	0.01	0.01	0.0012	0.0006	0.00	0.00

表中的能级误差数据是相对于 Rösner 等的类多组态 HF 计算的相对误差;[ad]下面的数据为绝热近似结果;[av]下面的数据为本文的绝热变分近似(Ⅱ,Ⅲ)结果.

[1] R. H. ,Garstang, *Rep. Prog. Phys.* ,**40**(1977),105;R. H. Garstang, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **C243**(1982),19.
[2] H. Ruder *et al.* , *Atoms in Strong Magnetic Fields*(Springer-Verlag, Germany, 1994).
[3] Li Liping Shi Yuzhu and Li Yucheng, *Journal of Liaoning University*, **20**(4)(1993),34(in Chinese).
[4] C. Mertens and M. Demeur, *Bull. Class. Sci.* , **69**(1983),438.
[5] He Xing-hong, Zhou Feng-qing, Li Bai-wen, Zhang Cheng-xiu, *Acta Physica Sinica*, **41**(1992),1244(in Chinese).
[6] Jin Huaxi *et al.* , *Phys. Rev.* , **A46**(1992),5806.
[7] W. Rösner *et al.* , *J. Phys.* , **B17**(1984),29.
[8] J. Shertzer, *Phys. Rev.* , **A39**(1989),3933;J. Shertzer *et al.* , *Phys. Rev.* , **A40**(1989),4777.
[9] Zhao Yijun and Zhang Zhijie, *Calculation of The Atomic Structure*(Beijing, Science Press, 1987)(in Chinese).

AN ALTERATIVE METHOD OF ADIABATIC VARIATIONAL
CALCULATION OF HYDROGEN ENERGY
IN A STRONG MAGNETIC FIELD *

SHI YU-ZHU LI LI-PING^{a)} LI YU-CHENG

(Department of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036)

^{a)}(Department of Electronic Science and Engineering, Liaoning Univesity, Shenyang 110036)

(Received 21 November 1997; revised manuscript received 12 February 1998)

ABSTRACT

In this article, by using the adiabatic approximation and variational principle and introducing an effective potential we have computed some energy levels of hydrogen atom in the presence of a strong magnetic field($1\leq\beta\leq2000$) and compared our results with the like multi-configuration Hartree-Fock method. We found a basic function with better convergence than the Landau function.

PACC: 3100

* Project supported by the Natural Science Foundation of Liaoning Provincial Science and Technology Commission under the Grant No.95130, and by the Major Course Foundation of the Liaoning Provincial Education Commission, China.