

Li 原子基态能量的计算*

潘守甫 張鳳悟¹⁾ 張同發²⁾

(吉林大学物理系)

理論上計算 Li 原子基态能量一向是驗證所用各种近似方法适用性的一个重要內容。在文献[1]中, 本文的前二作者曾选用苟清泉等^[2]所設計的用于計算 Li 原子基态能量并得到較好結果的一組較簡單的变分波函数, 在考虑到交換极化效应时, 計算 Li 原子的超精細結構常数及基态能量也得到了較好的結果。但在文献[1]中, 計算时只使用了单 Slater 行列式, 沒有使体系的波函数对称化, 对称性受到了一定程度的破坏。若进一步使体系的波函数对称化, 那么, 正象文献[3]所指出过的, 短文[1]中所得到的結果还可以大为改进。本文就是报告我們在前一工作的基础上, 即在考虑到交換极化效应时, 仍用上述的簡單原子波函数但使体系的波函数进一步对称化以后, 計算 Li 原子基态能量所得的改进結果。

我們現在仍选用苟清泉等設計的变分波函数。当考虑到交換极化效应时, $1s$ 軌道将分裂成二个不同的軌道, 使二个自旋取向不同的电子分別处在这二个不同的軌道上, 即此时消除了自旋退化效应。因此, 我們把苟清泉等設計的 $1s$ 軌道波函数分裂成二个軌道波函数 $1s$ 及 $1s'$, 即使 Li 原子具有下列三个軌道波函数:

$$\begin{aligned} 1s \text{ 軌道: } \varphi_1(r) &= N_1 e^{-\mu r} [1 + (\mu b r)^2], \\ 1s' \text{ 軌道: } \varphi_2(r) &= N_2 e^{-\mu c r} [1 + (\mu d r)^2], \\ 2s \text{ 軌道: } \varphi_3(r) &= N_3 [(\mu r) e^{-\mu r} - N_{31} e^{-\mu e r}], \end{aligned}$$

式中 N_1, N_2, N_3 为波函数的归一化因子; N_{31} 为波函数 φ_3 与 φ_1 的正交因子; 参数 a, b, c, d, e 由变分法决定; 参数 μ 可由上述参数值計算得出。

在实际計算中, 我們为了消除由于采用单 Slater 行列式所造成的波函数对称性的破坏, 而把体系的总波函数写为

$$\Psi = \begin{pmatrix} \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \\ \alpha & \beta & \alpha \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varphi_2 \varphi_1 \varphi_3 \\ \alpha & \beta & \alpha \end{pmatrix}.$$

該式显然比单 Slater 行列式在对称性上有了进一步的改进。当然, 严格地讲, 此波函数也并不是 S^2 的严格的本征函数, 但是可以确信在相当高的精确度之内, 它仍不失为 S^2 的好本征函数^[3]。

我們把算得的波函数的参数值列在表 1 中, 把对 Li 原子算得的基态能量列在表 2 中, 同时为了便于比較, 也把其他作者在考虑到交換极化效应以后所得的 Li 原子基态能量結果附于表 2 内。

* 1964 年 1 月 23 日收到。

1) 現在中国科学院东北物理研究所。

2) 現在东北电业管理局技术改进局。

表 1 Li 原子波函数的参数

原子态	a	b	c	d	e	μ
$1s^2 2s^2 2s$	5.04	0.1008	3.15	0.0630	2.15	0.656

表 2 Li 原子 $2S$ 项的能量(a.u.)

作者	方法	能量
苟清泉等 ^[2]	与本文所用的原子波函数相同,以单 Slater 行列式,不考虑交换极化效应作计算.	-14.864 (99.371%) ¹⁾
潘守甫等 ^[1]	与本文所用的原子波函数相同,考虑到交换极化效应,以单 Slater 行列式作计算.	-14.8613 (99.353%)
Rither 等 ^[4]	$\Psi = \sum_{K=0}^3 C_K D_K$, $D_K = \begin{pmatrix} \varphi_1 \varphi_2 Z_K \\ \alpha \beta \alpha \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \varphi_1 \varphi_3 Z_K \\ \beta \alpha \alpha \end{pmatrix}$, φ_1, φ_2 是类氦波函数, Z_K 是指数函数的多项式.	-14.890 (99.545%)
Hurst 等 ^[5]	用类氦原子波函数作单电子波函数,以 $\Psi = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2$, 而 $\Psi_1 = \begin{pmatrix} \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \\ \alpha \beta \alpha \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varphi_2 \varphi_1 \varphi_3 \\ \alpha \beta \alpha \end{pmatrix}$, $\Psi_2 = \begin{pmatrix} \varphi_1 \varphi_3 \varphi_2 \\ \alpha \beta \alpha \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varphi_3 \varphi_1 \varphi_2 \\ \alpha \beta \alpha \end{pmatrix}$ 作组态混合.	-14.8872 (99.526%)
Burke ^[6]	与 Hurst 等的方法相同	-14.8873 (99.526%)
Nesbet ^[7]	用 UHF 方法, $\varphi_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} R_j(r)$, $R_j = N_j e^{-2j r} r^{n_j}$.	-14.86549 (99.381%)
Berggren 等 ^[8]	用 Hurst 的行列式,用 James 与 Coolidge 型的波函数 ^[9] .	-14.9526 (99.963%)
本文结果	用苟清泉等的原子波函数以双 Slater 行列式作计算.	-14.8891 (99.539%)
实验结果	见文献[3]表 3 所引的实验结果.	-14.95812

1) 表示理论值为实验值的百分比.

由表 2 中可以看出,我们将原用的波函数进一步对称化以后,对 Li 原子的计算结果确有比较大的改进,与 Rither 的计算结果基本相同,比 Berggren 以外所有其他作者的结果都还好一些. 如众所知, Berggren 所使用的 James 与 Coolidge 的原子波函数包含着电子间的相关坐标,故其结果应当更好是显然的. 但是,我们所用的原子波函数比文中所引的任何一位作者所用的原子波函数都简单得多,而算得的结果却比多数作者用更繁的波函数所得的结果还好,这是相当令人满意的. 说明我们所用的波函数确是比较简单有效的. 其次,由表 2 也可看出,若选用同一组原子波函数,当体系波函数由单行列式(前文所用者)变成双行列式(本文所用者),从而使体系的波函数进一步对称化以后,算得的基态能量后者比前者约好 0.186%. 事实上,若更进一步使体系波函数对称化,即选体系波函数 $\Psi = a_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2$, 其中 $\Psi_1 = \begin{pmatrix} \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \\ \alpha \beta \alpha \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varphi_2 \varphi_1 \varphi_3 \\ \alpha \beta \alpha \end{pmatrix}$, $\Psi_2 = 2 \begin{pmatrix} \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \\ \alpha \alpha \beta \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \\ \alpha \beta \alpha \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \varphi_1 \varphi_3 \varphi_2 \\ \beta \alpha \alpha \end{pmatrix}$, a_1, a_2 为二个待定常数. 在选用同一组原子波函数时,用此 Ψ 算得的基态

能量, 比用 Ψ_1 (也即本文所用的体系波函数) 算得的基态能量, 如 Rither 所指出的仅好 0.005%。可见体系的总波函数在加进 Ψ_2 时, 对基态能量没有体系波函数从单行列式过渡到双行列式时影响大。综合上述内容, 我们看到, 正象我们所预期的, 的确可以找到一组比较简单而有效的原子波函数, 使得原子的总能量以及超精细结构的计算结果都比较好。至于体系波函数进一步对称化以后, 对超精细结构的改进, 显然不能用本文所选用的体系波函数作计算。这方面的进一步计算结果将在以后发表。

谨向苟清泉教授致谢。

参 考 文 献

- [1] 潘守甫、张凤梧, Li^7 原子的超精细结构计算, 物理学报, **20** (1964), 822.
- [2] 苟清泉、黄树勤, 物理学报, **18** (1962), 63.
- [3] Berggren, K. F. and Wood, R. F., *Phys. Rev.*, **130** (1963), 198.
- [4] Rither, Z. W., Pauncz, R. and Appel, K., *J. Chem. Phys.*, **35** (1961), 571.
- [5] Hurst, R. P., *Mol. Phys.*, **1** (1958), 189.
- [6] Burke, E. A., *J. Chem. Phys.*, **28** (1958), 995.
- [7] Nesbet, R. K., *Ann. Phys.*, **9** (1960), 260.
- [8] James, H. M. and Coolidge, A. S., *Phys. Rev.*, **49** (1936), 688.