

氦原子 $^1S, ^3S, ^1P, ^3P$ 态的电子关联计算

陈健华 李承租

(应用物理系)

摘要 本文从二次量子化公式出发, 选取广义Laguerre多项式乘以 $r^l \exp(-\alpha_l r)$ 作为单电子径向函数完全集, 这里 α_l 是依赖于轨道角动量 l 的变分参数, 用组态相互作用方法计算了氦原子 $^1S, ^3S, ^1P, ^3P$ 态的能量和波函数。当组态限于主量子数 $n \leq 4$, 计算的 能量相对精度约为99.9%; 当组态限于 $n \leq 6$, 能量相对精度约为99.99%; 而Hartree-Fock方法的能量相对精度约为99%。利用原子波函数计算了一些原子参数, 其结果与其他作者的结果符合很好。

关键词 原子物理, 量子力学, 氦原子, 电子关联, 原子参数

分类号 O571.414, O613.11

引言

对氦原子基态能量及波函数的计算已有大量文献[1]~[13], 有的计算十分精确[11][12], 部分激发态也有相当精确的结果[11], [12], 文[11]取至1078项, 文[12]部分激发态取至约2000项, 计算量非常大。本文作为用二次量子化方法计算原子参数的实例, 用较简单的方式, 较小的计算量, 获得了较高的精度。

1 计算方法

1.1 多电子原子非相对论Hamilton量的二次量子化形式

多电子原子非相对论Hamilton量可写为(a. u.)

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N g_{ij}$$

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{z}{r_i} \quad (1)$$

$$g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$$

这里 N 为电子数, z 为核电荷数。 H 的二次量子化形式为

$$H = F + G$$

$$F = \sum_{i,j} f_{ij} a_i^\dagger a_j$$

$$G = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l \quad (2)$$

$$\text{其中 } f_{ij} = \int \psi_i^*(1) h_1 \psi_j(1) d^3 \vec{r}_1 \quad (3a)$$

$$g_{ijkl} = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) g_{12} \psi_l(1) \psi_k(2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \quad (3b)$$

a_i^\dagger , a_j 为电子产生湮灭算符。(1)式对电子求和, 与电子数 N 有关; (2)式对态求和, 算符形式与电子数无关。

在 $|nlms\rangle$ 表象,

$$\psi_{nlms} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_s \quad (4)$$

这里 χ_s 为自旋函数, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 为球谐函数, $R_{nl}(r)$ 为径向函数, 要求 $R_{nl}(r)$ 构成完备集。(4)式代入(3)式得

$$\begin{aligned} f_{nlms, n'l'm's'} &= \int R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_s \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{z}{r} \right) R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \chi_{s'} d^3 \vec{r} \\ &= \delta_{ss'} \int R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} - \frac{l'(l'+1)}{r^2} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{z}{r} \right] R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) d^3 \vec{r} \\ &= \delta_{lms, l'm's'} \int R_{nl}(r) \left[-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{z}{r} \right] R_{n'l'}(r) r^2 dr \\ &= \delta_{lms, l'm's'} f_{nl, n'l'} \end{aligned} \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} f_{nl, n'l'} &= \int_0^\infty R_{nl}(r) \left[-\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{z}{r} \right] R_{n'l'}(r) r^2 dr \\ &= \int_0^\infty P_{nl}(r) \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{z}{r} \right] P_{n'l'}(r) dr \end{aligned} \quad (5b)$$

$$P_{nl}(r) = r R_{nl}(r) \quad (6)$$

(5a)代入(2)式得

$$\mathbf{F} = \sum_{\substack{nn' \\ lms}} f_{nl, n'l'} a_{nlms}^\dagger a_{n'l'm's'} \quad (7)$$

$f_{nl, n'l'}$ 按(5b)计算, 它与径向函数的选择有关。

(4)式代入(3b)式, 经计算整理, 得

$$\begin{aligned} &g_{n_1 l_1 m_1 s_1, n_2 l_2 m_2 s_2; n_3 l_3 m_3 s_3, n_4 l_4 m_4 s_4} \\ &= \delta_{s_1 s_3} \delta_{s_2 s_4} \sum_k R^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_3 l_3 n_4 l_4) g^k(l_1 m_1 l_2 m_2, l_3 m_3 l_4 m_4) \end{aligned} \quad (8a)$$

其中 $R^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_3 l_3 n_4 l_4)$

$$= \int P_{n_1 l_1}(r_1) P_{n_2 l_2}(r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} P_{n_3 l_3}(r_1) P_{n_4 l_4}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (8b)$$

$$\begin{aligned} &g^k(l_1 m_1 l_2 m_2, l_3 m_3 l_4 m_4) \\ &= \sum_q (-1)^q (-1)^{l_1 - m_1} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_3 \\ -m_1 & q & m_3 \end{pmatrix} (-1)^{l_2 - m_2} \begin{pmatrix} l_2 & k & l_4 \\ -m_2 & -q & m_4 \end{pmatrix} \\ &\langle l_1 \| c^k \| l_3 \rangle \langle l_2 \| c^k \| l_4 \rangle \end{aligned} \quad (8c)$$

$$\langle l \| c^k \| l' \rangle = (-1)^l [(2l+1)(2l'+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8d)$$

式(8c)、(8d)中含有 $3j$ 符号, $3j$ 符号对 k, q 自然地作了限制。

(8)式代入(2)式得

$$G = \frac{1}{2} \sum g_{n_1 l_1 m_1 s_1, n_2 l_2 m_2 s_2; n_3 l_3 m_3 s_3, n_4 l_4 m_4 s_4} a_{n_1 l_1 m_1 s_1}^+ a_{n_2 l_2 m_2 s_2}^+ a_{n_3 l_3 m_3 s_3} a_{n_4 l_4 m_4 s_4} \quad (9)$$

(7)式与(9)式给出在 $|nlms\rangle$ 表象 H 中单体部分、二体部分的具体形式, 其中 $f_{nl, n'l}$, R^k 与径向函数选择有关。

1.2 径向函数集的选择和 $f_{nl, n'l}$, R^k 计算公式

一般说, 选H-F波函数作为单电子基函数较好, 但需与解H-F方程计算程序联合使用, 为简单起见, 我们选用 $r^l e^{-\alpha_l r}$ 与广义Laguerre多项式之积为单电子径向函数集, 即

$$R_{n_l}(r) = C_{n_l} r^l e^{-\alpha_l r} L_{n-l-1}^{2l+2}(2\alpha_l r) \quad (10)$$

C_{n_l} 为归一常数, 使

$$\int_0^\infty R_{n_l}^2(r) r^2 dr = 1 \quad (11)$$

$L_p^q(x)$ 为广义Laguerre多项式^[14], 它与合流超几何函数的关系为

$$L_p^q(x) = \frac{\Gamma(p+q+1)}{p! \Gamma(q+1)} F(-p, q+1, x) \quad (12)$$

$$\text{令 } x = 2\alpha_l r \quad (13)$$

为无量纲半径, 归一的 $R_{n_l}(r)$ 可表为

$$R_{n_l}(r) = (2\alpha_l)^{\frac{3}{2}} u_{n_l}(x) \quad (14a)$$

$$u_{n_l}(x) = \frac{1}{(2l+2)_l [(n-l-1)_l]}^{\frac{1}{2}} x^l e^{-\frac{x}{2}} F(-n+l+1, 2l+3, x) \quad (14b)$$

由文[14]知, $R_{n_l}(r)$ 构成径向完备函数集, α_l 为与 l 有关而与 n 无关的常数, 待选定。

(14)式代入(5)式, 经积分, 得

$$f_{n_l, n'l} = \frac{1}{2} \alpha_l^2 \left\{ \delta_{nn'} + \sum_{m, m'} C(n, l, m) C(n', l', m') \left[-\frac{1}{2} (2l+2+m+m')_l + (l+1+m)(l+1+m')(2l+m+m')_l + l(l+1)(2l+m+m')_l - \frac{z}{\alpha_l} (2l+1+m+m')_l \right] \right\} \quad (15)$$

$$\text{其中 } C(n, l, m) = \frac{(-1)^m [(n+l+1)_l (n-l-1)_l]^{\frac{1}{2}}}{(2l+2+m)_l m! (n-l-1-m)_l} \quad (16)$$

(16)式中不允许出现负数阶乘, 对(15)式 m, m' 求和自然地作了限制, 这个限制是 $m = [0, n-l-1]$; $m' = [0, n'-l-1]$.

(14)式代入(8b)式, 经积分, 得

$$\text{记 } \alpha_1 = \alpha_{1l}, \quad \alpha_{13} = \alpha_1 + \alpha_3, \quad \alpha_{24} = \alpha_2 + \alpha_4,$$

$$\begin{aligned}
I_1 &= l_2 + m_2 + l_4 + m_4 + k + 2 \\
I_2 &= l_2 + m_2 + l_4 + m_4 - k + 1 \\
I_3 &= l_1 + m_1 + l_3 + m_3 + k + 2 \\
I_4 &= l_1 + m_1 + l_3 + m_3 - k + 1 \\
R_1 &= \frac{I_1! I_4!}{\alpha_{24}^{I_1+1} \alpha_{13}^{I_4+1}} \\
R_2 &= -I_1! \sum_{n=0}^{I_1} (I_4 + n)! / [n! \alpha_{24}^{I_1+1-n} (\alpha_{13} + \alpha_{24})^{I_4+1+n}] \\
R_3 &= I_2! \sum_{n=0}^{I_2} (I_3 + n)! / [n! \alpha_{24}^{I_2+1-n} (\alpha_{13} + \alpha_{24})^{I_3+1+n}] \\
R^k &(n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, n_4 l_4) \\
&= \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_3, m_4}} \prod_{i=1}^4 [C(n_i, l_i, m_i) (2\alpha_i)^{l_i+m_i+1.5}] (R_1 + R_2 + R_3) \quad (17)
\end{aligned}$$

其中 f_{n_i, n'_i} , $R^k(n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, n_4 l_4)$ 的计算由子程序完成。

1.3 双电子系统LS耦合态及F, G的矩阵元

双电子系统LS耦合态分两电子处于同一壳层 ($n_1 l_1 = n_2 l_2$) 和处于不同壳层两种情况:

当 $n_1 l_1 = n_2 l_2$ 时, 归一的LS耦合态可表为

$$|(nl)^2 LSM_L M_S\rangle = \sqrt{2} \sum_{m_1 s_1 > m_2 s_2} C_{s_1 s_2 s}^{\frac{1}{2} \frac{1}{2} S} C_{m_1 m_2 M_L}^{l l L} a_{n l m_1 s_1}^+ a_{n l m_2 s_2}^+ |0\rangle \quad (18)$$

$L+S$ = 偶数, 求和受 $m_1 s_1 > m_2 s_2$ 的限制, 有 $\sqrt{2}$ 因子。

当 $n_1 l_1 \neq n_2 l_2$ 时, 归一的LS耦合态可表为

$$|(n_1 l_1 n_2 l_2) LSM_L M_S\rangle = \sum_{\substack{m_1 s_1 \\ m_2 s_2}} C_{s_1 s_2 s}^{\frac{1}{2} \frac{1}{2} S} C_{m_1 m_2 M_L}^{l_1 l_2 L} a_{n_1 l_1 m_1 s_1}^+ a_{n_2 l_2 m_2 s_2}^+ |0\rangle \quad (19)$$

根据计算单体、二体算符矩阵元的Slater-Condon规则及角动量理论, 易得 F , G 在LS耦合态上的矩阵元。

单体算符 F 在双电子系统LS耦合态上的非零矩阵元有:

$$\langle (nl)^2 LSM_L M_S | F | (n'l')^2 L'S'M'_L M'_S \rangle = 2f_{n_l, n'_l} \delta_{n_l, n'_l} \delta_{L S M_L M_S, L' S' M'_L M'_S} \quad (20a)$$

所有情况都有 $LSM_L M_S$ 守恒, 以下给出两端 $LSM_L M_S$ 相同的情况:

$$\langle (nl)^2 LSM_L M_S | F | (n'l n l) LSM_L M_S \rangle = \sqrt{2} f_{n_l, n'_l} \quad (20b)$$

$$\langle (n'l n l) LSM_L M_S | F | (nl)^2 LSM_L M_S \rangle = \sqrt{2} f_{n'_l, n_l} \quad (20c)$$

$$\langle (n_1 l_1 n_2 l_2) LSM_L M_S | F | (n_2 l_1 n_2 l_2) LSM_L M_S \rangle = f_{n_1 l_1, n_2 l_1} \quad (n_1 \neq n_2) \quad (20d)$$

$$\langle (n_1 l_1 n_2 l_2) L S M_L M_S | F | (n_1 l_1 n_2 l_2) L S M_L M_S \rangle = f_{n_1 l_1, n_1 l_1} + f_{n_2 l_2, n_2 l_2} \quad (20e)$$

二体算符 G 在双电子系统 LS 耦合态上的非零矩阵元要求两端 $LS M_L M_S$ 相同, 分四种情况:

$$\begin{aligned} & \langle (nl)^2 L S M_L M_S | G | (n'l')^2 L S M_L M_S \rangle \\ &= \sum_k R^k(nl nl, n'l' n'l') (-1)^{l+l'-L} \begin{Bmatrix} l & l' & L \\ l' & l & k \end{Bmatrix} \langle l \| C^k \| l' \rangle^2 \end{aligned} \quad (21a)$$

$$\begin{aligned} & \langle (nl)^2 L S M_L M_S | G | (n_3 l_3 n_4 l_4) L S M_L M_S \rangle \\ &= \sum_k \sqrt{2} R^k(nl nl, n_3 l_3 n_4 l_4) (-1)^{l_3+l+L} \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l_4 & l_3 & k \end{Bmatrix} \langle l \| C^k \| l_3 \rangle \langle l \| C^k \| l_4 \rangle \end{aligned} \quad (21b)$$

$$\begin{aligned} & \langle (n_1 l_1 n_2 l_2) L S M_L M_S | G | (nl)^2 L S M_L M_S \rangle \\ &= \sum_k \sqrt{2} R^k(n_1 l_1 n_2 l_2, nl nl) (-1)^{l_1+l+L} \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix} \langle l_1 \| C^k \| l \rangle \langle l_2 \| C^k \| l \rangle \end{aligned} \quad (21c)$$

$$\begin{aligned} & \langle (n_1 l_1 n_2 l_2) L S M_L M_S | G | (n_3 l_3 n_4 l_4) L S M_L M_S \rangle \\ &= \sum_k \left\{ R^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_3 l_3 n_4 l_4) (-1)^{l_2+l_3+L} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_4 & l_3 & k \end{Bmatrix} \langle l_1 \| C^k \| l_3 \rangle \langle l_2 \| C^k \| l_4 \rangle \right. \\ & \quad \left. + R^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_4 l_4 n_3 l_3) (-1)^{l_2+l_3+L} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_3 & l_4 & k \end{Bmatrix} \langle l_1 \| C^k \| l_4 \rangle \langle l_2 \| C^k \| l_3 \rangle \right\} \end{aligned} \quad (21d)$$

这里 $\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_4 & l_3 & k \end{Bmatrix}$ 为 $6j$ 符号。(20), (21) 式计算由子程序完成。

2 主要计算结果及讨论

对给定的光谱项, 取一组 α_l 值, 在给定的组态空间内计算 Hamilton 量的矩阵元, 解线性代数本征值方程, 最小本征值及相应本征矢即为相应“光谱项的基态”能量及波函数, 利用所得波函数可以计算各种力学量的期待值。

2.1 收敛速度

我们选取的径向函数集 $R_{n_l}(r)$, 理论上是完备的, 取无限多项原则上能得到准确的能量本征值及准确的波函数。但实际计算只能取有限项, 希望取较少的项而能得到较高的精度, 因而必须考察收敛速度问题。为此, 我们选用文[4]采用的 α_l 值, 即对 He 基态

$$\text{取} \quad \alpha_l = 2 + l$$

组态空间取限定主量子数 n 的一切组态, 例如: $n=1$, 只有一个组态 $1s^2$; $n=2$ 有四个组态 $1s^2, 1s2s, 2s^2, 2p^2$; 依此类推。即

$$n=1, 2, \dots; n_1, n_2 \leq n; l_1=0, \dots, n_1-1; l_2=0, \dots, n_2-1 \quad (22)$$

按(22)式取组态记为格式 A , 按格式 A 计算的 He 基态能量本征值随 n 变化见表 1。

表 1 He基态能量 E_g 计算值随 n 的变化

n	1	2	3	4	5	6
组态数 (A)	1	4	10	20	35	56
E_g	-2.75	-2.8705	-2.8993	-2.9024	-2.9031	-2.9033
η_1	0.9471	0.9886	0.9985	0.99956	0.99979	0.99986
η_2		0.210	0.895	0.970	0.986	0.990

表 1 第 4 行为相对精度, 即计算值 E_g 与精确值之比, 精确值取[11] (1078个组态) 的结果

$$E_{\text{精}} = -2.9037, \quad \eta_1 = E_g / E_{\text{精}} \quad (23)$$

第 5 行为以H-F值为 0 点的相对精度,

$$E_{\text{H-F}} = -2.8617$$

$$\eta_2 = (E_g - E_{\text{H-F}}) / (E_{\text{精}} - E_{\text{H-F}}) \quad (24)$$

从表 1 看出, 收敛速度是较快的, 取 4 项已明显优于H-F精度, 取 10 项得到‘关联能’的 89.5%, 取 56 项得到‘关联能’99%.

2.2 α_l 不同取法的影响

表 2 给出 α_l 的三种不同取法对He基态能量本征值的影响

表 2 α_l 不同取法的影响

n	组态数 (A)	$\alpha_l = 2+l$	$\alpha_0 = 1.6875$ $\alpha_l = 2+l (l > 0)$	$\alpha_0 = 1.6875$ $\alpha_1 = 2.5875$ $\alpha_2 = 3.6875$
1	1	-2.75	-2.8477	-2.8477
2	4	-2.8705	-2.8798	-2.8813
3	10	-2.8993	-2.9001	-2.9000

表 2 第 3 列为表 1 中的取法, 第 4 列取 $\alpha_0 = 1.6875$ 代替 2, 其余不变, 这种取法对 $n=1$ 有明显改进 ($n=1$ 时最优取法), 对 $n=2$ 稍有改进, 对 $n=3$ 影响很小; 第 5 列是 $n=1$ 时优选 α_0 , $n=2$ 时 α_0 不变优选 α_1 , $n=3$ 时 α_0, α_1 不变优选 α_2 的结果。由表 2 看出: 当混合的组态数较少时, α_l 的取法对结果有明显影响; 当混合的组态数足够多时, α_l 稍作变动对结果的影响很小。

2.3 单粒子轨道选取对结果的影响

表 3 给出本文采用的广义 Laguerre 函数基与 R K Nesbet 等文[4]用 H-F 轨道作 $r^l e^{-\alpha_l r}$ 乘多项式逼近为基函数的结果对比。

表 3 第 2 列是 $1s^2$ 单组态, 第 3 列含 $n_1 s n_2 s, n_1, n_2 \leq 4$ 共 10 个组态, 第 4 列比前列增加 $n_1 p n_2 p, n_1, n_2 \leq 4, 6$ 个 $l=1$ 组态, 第 5 列比前列增加 $n \leq 4, 3$ 个 $l=2$ 组态, 第 6 列比前列增加 1 个 $4f^2$ 组态, 这种取组态的方式称为格式 B:

$$n; l=0, 1, \dots, n-1; n_1=1, \dots, n; n_2=1, \dots, n \quad (25)$$

从表 3 看出, 除单组态H-F基明显优于广义Laguerre基外, 其余结果十分一致。因

表 3 单粒子轨道选取对结果的影响

l 限 ($n \leq 4$)	$1s^2$	ss'	ss', pp'	ss', pp', dd'	ss', pp', dd', ff'
组态数(B)	1	10	16	19	20
H-F基 ^[4]	-2.86158	-2.87860	-2.89992	-2.90203	-2.90242
广义Laguerre基	-2.7500	-2.878598	-2.899921	-2.902036	-2.902418

此, 混合的组态很少时, 选H-F基较好; 混合的组态足够多时, 不选用H-F基也能得到精确的结果。

2.4 He基态处于不同 l 组态的几率

表 4 He基态处于不同 l 组态的几率

l	0	1	2	3	4
本文(56项)	0.995830	0.003958	0.000182	0.000025	0.000005
Green ^[3]	0.995076	0.004792	0.000108	0.000012	0.000012 ($l > 3$)

表 4 第3行是L C Green^[3]利用E A Hylleraas^[15]波函数计算的结果。

2.5 He原子 $^3S, ^3P^-, ^1P^-$ 态能量

表 5 给出He原子 $^3S, ^3P^-, ^1P^-$ 态的能量计算值并与Y Accad^[12]等高精度计算(多达2000项)的结果对照。

表 5 He原子 $^3S, ^1P^-, ^3P^-$ 态能量

光谱项	3S	$^1P^-$	$^3P^-$
n	6	6	5
组态数(A)	35	70	40
计算值	-2.1750	-2.1234	-2.1323
Y Accad ^[12]	-2.1753	-2.1238	-2.1332

表 5 中不同光谱项适当的 α_l 值列于表 6, α_l 值在每一含 l 组态第一次出现时由能量极小确定, 1S 与 3S 态 α_l 相差甚大, 而 $^1P^-, ^3P^-$ 的 α_l 很接近。

表 6 $^3S, ^1P^-, ^3P^-$ 态 α_l 值

l	0	1	2	3	4	5
3S	1.125	1.4	0.7667	0.6	0.4	0.333
$^1P^-$	2.0	0.475	0.7667	0.6	0.5	0.333
$^3P^-$	2.0	0.5375	0.7667	0.6	0.4	

2.6 其他原子参数

利用算得的原子波函数计算了部分原子参数, 表7列出部分原子参数, 包括: 电子间Coulomb排斥势平均值 $\langle r_{12}^{-1} \rangle$; 每个电子与核的吸引势的平均值 $\langle r^{-1} \rangle$; 原子半径 $\langle r \rangle$; 动能与位能之比 $\langle T \rangle / \langle V \rangle$ (理论值为 -0.5); $^1S, ^3S$ 态两电子均处于 $l=0$ 态的几率 P_s , 以及He原子 $^1P^-, ^3P^-$ 态两电子分别处于 $l=0, 1$ 态的几率 P_{sp} .

表7 部分原子参数

光谱项	1S	3S	$^1P^-$	$^3P^-$
$\langle r_{12}^{-1} \rangle$	0.947	0.269	0.244	0.266
$\langle r^{-1} \rangle$	1.682	1.155	1.132	1.132
$\langle r \rangle$	0.944	2.530	2.928	2.695
$\langle T \rangle / \langle V \rangle$	-0.4984	-0.5002	-0.4998	-0.4997
P_s	0.995776	0.999624		
P_{sp}			0.99968	0.99974

表7的结果与其他作者的结果作了核对, 符合较好。值得注意的是, 1S 态处于 $l=0$ 态的几率 P_s 比 3S 态的 P_s 明显偏小, $^1P^-, ^3P^-$ 态 P_{sp} 与 3S 态 P_s 接近, 这表明基态 1S 电子关联较强, 激发态电子关联较弱, 这与激发态 $\langle r_{12}^{-1} \rangle$ 比基态 $\langle r_{12}^{-1} \rangle$ 小得多有关。

表8给出He基态本文56项结果与Weiss^[16]45项CI结果、李名生^[13]等用WHM^[17]关联波函数方法的结果、Green等^[3]采用Hylleraas波函数的结果、Froese-Fischer^[7]多组态H-F结果、精确的CI结果^{[8], [12]}对比。从表看出, 除精确的CI计算外, 本文结果精度较好。

表8 He基态能量不同方法对比

本文(56)	H-F	CI (45)	WHM	Green	多组态H-F	精确CI
-2.9033	-2.8617	-2.9032	-2.9030	-2.9020	-2.9030	-2.9037

参 考 文 献

- [1] Slater J C著; 宋汝安译. 原子结构的量子理论. 第二卷. 上海: 科学技术出版社, 1983, 29
- [2] Lindgren I, Morrison J. Atomic Many-Body Theory. New York, Springer-Verlag, 1982, 416
- [3] Green L C et al. Phys Rev, 1953, 91, 35
- [4] Nesbet R K, Watson R E. Phys Rev, 1958, 110, 1073
- [5] Winter N W et al. Phys Rev, 1970, A2, 49
- [6] Martensson A M. J Phys, 1979, B12, 3995
- [7] Froese-Fischer C. J Comput Phys, 1973, 13, 502
- [8] Bunge C F. Phys Rev, 1970, A1, 1599
- [9] Thakkar A J et al. Phys Rev, 1977, A15, 1
- [10] Pekeris C L. Phys Rev, 1962, 126, 143

- [11] Pekeris C L. Phys Rev, 1959, 115:1216
- [12] Accad Y et al. Phys Rev A, 1971, 4:516
- [13] 李名生, 李自文. 原子与分子物理学报, 1986, (3):89
- [14] 王竹溪, 郭敦仁. 特殊函数概论. 北京: 科学出版社, 1965:361
- [15] Hylleraas E A. Z Physik, 1939, 54:347
- [16] Weiss A W. Phys Rev, 1961, 122:1826
- [17] Wilets L, Henley E M, Martensson A M. J Phys B: At Mol Phys, 1980, 13:2335

Electron Correlation Calculation for the $^1S, ^3S, ^1P, ^3P$ States of Helium Atom

Chen Jianhua Li Chengzu

Abstract

Starting from the formalism of second quantization, choosing generalized Laguerre polynomials multiplied by $r^l \exp(-\alpha_l r)$ as the complete set of the single electron radial function, where α_l is a variation parameter depending on the orbital angular momentum l , the energy and wave function for $^1S, ^3S, ^1P, ^3P$ states of the Helium atom have been calculated with the method of configuration interaction. The relative precision of the energy calculated is about 99.9% when the total quantum number n is limited by $n \leq 4$, and is about 99.99% when $n \leq 6$. By contrast, the relative precision of energy by Hartree-Fock model for ground state is about 99%. Using the atomic wave function obtained above, some atomic parameters are calculated, and the results are in good agreement with those of other authors.

Key words: quantum mechanics, atomic physics, Helium atoms; atomic parameter, electron correlation