

1003-7713/2000/03-0270-05

类氦离子 $1^1, 3^1P$ 激发态 Schrödinger 方程的直接解\*

王沂轩 弭云杰 刘成卜\*\*

(山东大学化学学院 济南 250100)

**摘要:** 利用相关函数(CF)-超球谐(HH)-广义 Laguerre (GLF)方法直接求解类氦离子 $n^1, 3^1P$  ( $n=1, 2, 3$ )低躺激发态的 Schrödinger 方程,得氦原子的本征能量分别为 $-2.13317 E_h(1^1P)$ ,  $-2.12383 E_h(1^1P)$ ,  $-2.05810 E_h(2^1P)$ ,  $-2.05516 E_h(2^1P)$ ,  $-2.03235 E_h(3^1P)$ 和 $-2.03109 E_h(3^1P)$ ,它们与文献值在第6位上很好地吻合,这说明 CFHHGLF方法也适用于类氦离子 $1^1, 3^1P$ 激发态,还给出了总角动量 $L=1$ 的对称超球谐基函数和有关矩阵元的解析式.

**关键词:** 类氦离子; Schrödinger 方程; 超球坐标

**中图分类号:** O641

**文献标识码:** A

## 1 引言

超球谐-广义 Laguerre 函数(简称 HHGLF)方法<sup>[1]</sup>以及在此基础上提出的势谐-广义 Laguerre 函数(PHGLF)方法<sup>[2]</sup>、相关函数-超球谐-广义 Laguerre 函数(CFHHGLF)方法<sup>[3]</sup>和相关函数-势谐-广义 Laguerre 函数(CFPHGLF)方法<sup>[4]</sup>均已经非常成功地应用于直接求解类氦离子 $1^1, 3^1P$ 激发态的 Schrödinger 方程。高精度的本征能以及严格的非变分求解过程,使我们相信可能已得到了一种比较合理的真实多电子波函数,其主体是向超球角的超球谐函数和超球径的广义 Laguerre 函数的两个完备集展开,它表现为氢原子严格波函数的自然推广。为了更进一步检验之,本文将 CFHHGLF 方法应用于类氦离子 $1^1, 3^1P$ 激发态,同时构造 $L=1$ 时的对称基函数、推导矩阵元的解析式,本文也是首次将超球谐方法应用于直接求解 $1^1, 3^1P$ 激发态的 Schrödinger 方程。

2  $L=1$  对称超球谐基函数

定义超球径 $R$ 及超球角 $\eta$

$$R^2 = r_1^2 + r_2^2, \quad \tan \eta = r_1/r_2 \quad (0 \leq \eta \leq \pi/2) \quad (1)$$

超球谐函数为<sup>[1]</sup>

$$Y_{n, l_1, l_2, \mu}(\Omega) = N_{\lambda}^{-1/2} [Y_{l_1}(\hat{1}) Y_{l_2}(\hat{2})]^{\mu} (\cos \eta)^{l_1} (\sin \eta)^{l_2} P_n^{l_1+l_2, l_1+l_2}(\cos 2\eta) \quad (2)$$

$Y_l(\hat{i})$ 为三维空间的球谐函数,  $N_{\lambda}^{-1/2}$ 归一化常数,  $P_n^{\alpha, \beta}(x)$ 为 $n$ 次 Jacobi 多项式;

$$\hat{i} = \theta, \varphi, \quad \Omega = \{\eta, \hat{i}\}, \quad \lambda = 2n + l_1 + l_2, \quad (n=0, 1, \dots), \quad \mu = \{n, l_1, l_2\}$$

\* 国家自然科学基金资助课题(No. 29703003).

\*\* 通讯联系人, Email: cblu@publicsdu.edu.cn

收稿日期: 1999-08-20; 修回日期: 2000-03-06.

由式(1)和式(2)得,

$$P_{12} Y_{n l_1 l_2 L M_L} = (-1)^{n+l_1+l_2+L} Y_{n l_2 l_1 M_L} \quad (3)$$

式中,  $P_{12}$  为置换群元素, 超球谐(HH)函数一般不是置换群  $S_n$  不可约表示的对称基, 要使向 HH 展开的波函数满足 Pauli 原理, 首先应构造不可约表示的对称基函数. 对类氦体系,

$$\begin{aligned} Y_{\lambda \mu L M_L S}^{[1]} &= 1/\sqrt{2} [1 + (-1)^S P_{12}] Y_{n l_1 l_2 M_L} \\ &= 1/\sqrt{2} [Y_{n l_1 l_2 M_L} + (-1)^{n+l_1+l_2+L+S} Y_{n l_2 l_1 M_L}] \end{aligned} \quad (4)$$

其中,  $Y_{\lambda \mu L M_L S}^{[1]}$  为不可约表示  $[f]([1^2]$  或  $[2])$  的对称基;  $S$  为总自旋. 对  $1^3S$  态,  $L=0$ , 故  $l_1=l_2$ , 由式(1)和(4)知  $n$  为偶数和奇数的六维 HH 就分别是不可约表示  $[2]$  和  $[1^2]$  的对称基; 而对  $1^3P$  态,  $L=1$ , 由波函数宇称的要求,  $l_1+l_2=$  奇数, 对称基应据式(4)由  $n=0, 1, 2, 3, \dots$  等的超球谐来构造.

令总波函数为

$$\psi_{[\lambda] L M_L S} = X \Phi_{[\lambda] L M_L S} \quad X = \exp[-Z(r_1 + r_2)] \quad (5)$$

$\Phi$  向置换群  $S_2$  不可约表示的基函数展开,

$$\Phi_{[\lambda] L M_L S} = \sum_{\lambda \mu} F_{\lambda \mu}^{[\lambda]}(R) Y_{\lambda \mu L M_L S}^{[1]} \Theta_{S M_S}^{[\lambda]} \quad (6)$$

其中,  $F_{\lambda \mu}^{[\lambda]}(R)$  为径向波函数,  $\Theta_{S M_S}^{[\lambda]}$  属于共轭不可约表示  $[\tilde{f}]$  的自旋波函数.

将式(6)代入超球坐标下类氦离子的 Schrödinger 方程, 积分掉角度部分, 径向耦合微分方程为:

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{5d}{\rho d\rho} - \frac{\lambda(\lambda+4)}{\rho^2} + \frac{E+Z^2}{2Z^2} \right] F_{\lambda \mu}^{[\lambda]}(\rho) - \sum_{\lambda' \mu'} A_{\lambda \mu \lambda' \mu'} \frac{d}{d\rho} + \frac{D_{\lambda \mu \lambda' \mu'}}{Z\rho} \left. \right) F_{\lambda' \mu'}^{[\lambda]}(\rho) = 0 \quad (7)$$

其中,  $\rho=2ZR$ ,  $A_{\lambda \mu \lambda' \mu'}$  和  $D_{\lambda \mu \lambda' \mu'}$  分别是  $(\cos\eta + \sin\eta)$ 、 $[Z(\cos\eta - \sin\eta) \frac{\partial}{\partial\eta} + \frac{R}{r_{12}}]$  在对称基之间的矩阵元, Mandelzweig 及其合作者曾给出过类似的超球径耦合微分方程<sup>[7, 8]</sup>. 再将径向波函数向广义 Laguerre 函数  $L_n^s(\rho)$  的完备集展开, 利用其性质, 导出能量的本征方程, 从而可得到本征能和波函数<sup>[2-4]</sup>.

### 3 矩阵元的解析式

因对称基是超球谐的线性组合, 故只要求出在超球谐之间的矩阵元, 由展开系数即可得  $A_{\lambda \mu \lambda' \mu'}$  和  $D_{\lambda \mu \lambda' \mu'}$ .

$$\begin{aligned} \langle n l_1 l_2 L M_L | (\cos\eta + \sin\eta) | n' l_1' l_2' L' M_L' \rangle &= \delta_{l_1 l_1'} \delta_{l_2 l_2'} \delta_{L L'} \delta_{M_L M_L'} N_{\lambda}^{l_1 l_2} N_{\lambda'}^{l_1' l_2'} 2^{-(l_1+l_2+7/2)} \\ &\times [ C(l_1+1; n, l_1 + \frac{1}{2}, l_2 + \frac{1}{2}; n', l_1 + \frac{1}{2}, l_2 + \frac{1}{2}) \\ &+ (-1)^{n+n'} C(l_2+1; n, l_2 + \frac{1}{2}, l_1 + \frac{1}{2}; n', l_2 + \frac{1}{2}, l_1 + \frac{1}{2}) ] \quad (8) \\ \langle n l_1 l_2 L M_L | (\cos\eta - \sin\eta) \frac{\partial}{\partial\eta} | n' l_1' l_2' L' M_L' \rangle &= \delta_{l_1 l_1'} \delta_{l_2 l_2'} \delta_{L L'} \delta_{M_L M_L'} N_{\lambda}^{l_1 l_2} N_{\lambda'}^{l_1' l_2'} 2^{-(l_1+l_2+7/2)} \\ &\times \{ l_2 [ C(l_2; n, l_2 - \frac{1}{2}, l_1 + \frac{3}{2}; n', l_2 + \frac{1}{2}, l_1 + \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +C(l_2; n-1, l_2 + \frac{1}{2}, l_1 + \frac{3}{2}; n', l_2 + \frac{1}{2}, l_1 + \frac{1}{2}) \\
& -l_1 C(l_2+1; n_2, l_2 + \frac{1}{2}, l_1 + \frac{1}{2}; n', l_2 + \frac{1}{2}, l_1 + \frac{1}{2}) \\
& -(n'+l_1+l_2+2)C(l_2+1; n'-1, l_2 + \frac{3}{2}, l_1 + \frac{3}{2}; n, l_2 + \frac{1}{2}, l_1 + \frac{1}{2}) \\
& -(-1)^{n+n'} l_2 C(l_1+1; n, l_1 + \frac{1}{2}, l_2 + \frac{1}{2}; n', l_1 + \frac{1}{2}, l_2 + \frac{1}{2}) \\
& +(-1)^{n+n'} l_1 [C(l_1; n, l_1 - \frac{1}{2}, l_2 + \frac{3}{2}; n', l_1 + \frac{1}{2}, l_2 + \frac{1}{2}) \\
& +C(l_1; n-1, l_1 + \frac{1}{2}, l_2 + \frac{3}{2}; n', l_1 + \frac{1}{2}, l_2 + \frac{1}{2})] + (n'+l_1+l_2+2) \\
& \times (-1)^{n+n'-1} C(l_1+1; n'-1, l_1 + \frac{3}{2}, l_2 + \frac{3}{2}; n, l_1 + \frac{1}{2}, l_2 + \frac{1}{2}) \} \quad (9)
\end{aligned}$$

在式(8)、(9)中,

$$\begin{aligned}
C(t; n, a, b; m, r, s) &= \int_{-1}^1 dx (1-x)(1+x)^b P_n^a(x) P_m^{r,s}(x) \\
&= \frac{2^{b+t+1} \Gamma(a-t+n) \Gamma(b+n+1) \Gamma(r+m+1) \Gamma(t+1)}{m! n! \Gamma(r+1) \Gamma(a-t) \Gamma(b+t+n+2)} \\
&\quad \times {}_4F_3(-m, r+s+m+1, t+1, t-a+1; r+1, \\
&\quad b+t+n+2, t-a-n+1; 1) \quad (10)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle n l_1 l_2 L M | \frac{1}{r_{12}} | n' l_1' l_2' L' M_L' \rangle &= N_{n_2}^{l_2} N_{n_2'}^{l_2'} \delta_{L L'} \delta_{M_2 M_2'} \sqrt{\frac{2l_2'+1}{2l_2+1}} \\
&\quad \times \sum_{\kappa_2=0}^{\infty} \sum_{\kappa_2'=0}^{n_2} \sum_{\kappa_2''=0}^{n_2'} (-1)^{\kappa_2+\kappa_2'+\kappa_2''} \binom{n_2}{\kappa_2} \binom{n_2'}{\kappa_2'} \frac{(n_2+l_1+l_2+2)_{\kappa_2}}{(l_2+3/2)_{\kappa_2}} \\
&\quad \times \frac{(n_2'+l_1'+l_2'+2)_{\kappa_2'}}{(l_2'+3/2)_{\kappa_2'}} \langle k l_1' 0 0 | l_1 0 \rangle \langle k l_2' 0 0 | l_2 0 0 \rangle U(l_1 k L l_2'; l_1' l_2') \\
&\quad \times \{ P(l_2+l_2'+2k_2+2k_2'-k+1, l_1+l_1'+k+2) \\
&\quad + P(l_1+l_1'-k+1, l_2+l_2'+2k_2+2k_2'+k+2) \} \quad (11)
\end{aligned}$$

在式(11)中  $\langle k l' 0 0 | l 0 \rangle$ 、 $U(l_1 k L l_2'; l_1' l_2')$  分别为 Clebsch-Gordan 系数和 Racah 系数,

$$P(N, M) = \int_0^{\pi} \cos^N \eta \sin^M \eta d\eta$$

式(8)、(9)和(11)可直接用于  $l_1 \neq l_2$  的 D 和 F 等态的超球谐计算。

#### 4 结果和讨论

基于对  $^1S$  态超球谐展开收敛行为的讨论<sup>[5]</sup>, 为了加快收敛速度, 减小本征矩阵, 本文也不按  $\lambda$  增加的顺序选择超球谐。而令  $l_1 < l_2$ , 在每一  $(l_1, l_2)$  超球谐子集下, 连续增加  $n$ , 以得到角度部分收敛的本征能。一般取 60 个广义 Laguerre 函数 (GLF), 以确保较高激发态本征能在径向

的收敛。结果列于表 1。

表 1 说明随  $l$  的增加, 本征能收敛越来越快, 如  $l_1=0, l_2=1$ , 约需 24 个 HH, 而  $l_1=1, l_2=2$ , 仅需 8 个 HH, 所以在每一个 HH 子集下, 超球谐函数的数目不必取得太多。要得到精确的能量, 需考虑较大  $l$  的超球谐函数, 而且电子相关能越大, 需选取的  $l$  越大。这与  $1^1S$  态的超球谐展开计算是相同的。至  $l_1=2, l_2=3$  时的  $2^3P$  和  $3^3P$  态的本征能,  $l_1=3, l_2=4$  时的  $1^3P, 2^3P$  和  $3^3P$  态的本征能均与实验结果在小数点后第 5 位一致,  $l_1=4, l_2=5$  时  $1^3P$  的结果与实验值仅在小数点后第 5 位相差 1, 这说明 CFHHGLF 方法也适用于  $1^3P$  和  $3^3P$  态的计算。同样的计算方案应用于类氦离子  $Li^+, Be^{2+}, B^{3+}$  的  $1^3P$  态, 本征能的精度与 He 原子相似, 但本征能的收敛随核电荷数的增大而加快。

表 1 He 原子  $n^3P(n=1, 2, 3)$  态本征能  $(-E/E_h)$  随超球谐函数个数 (NHH) 的变化

Table 1 The variations for eigenenergies  $(-E/E_h)$  of  $n^3P(n=1, 3)$  states of He atom with the number of the hyperspherical harmonics (NHH)

NHH	$1^3P$	$2^3P$	$3^3P$	$1^3P$	$2^3P$	$3^3P$
$l_1=0, l_2=1$						
11	2.12289	2.05416	2.02126	2.13226	2.05724	2.02364
15	2.12270	2.05481	2.03019	2.13234	2.05784	2.03161
19	2.12264	2.05479	2.03090	2.13236	2.05786	2.03231
23	2.12261	2.05478	2.03091	2.13237	2.05787	2.03223
24	2.12260	2.05478	2.03091	2.13237	2.05787	2.03223
$l_1=1, l_2=2$						
25	2.12373	2.05511	2.03107	2.13293	2.05809	2.03232
29	2.12372	2.05509	2.03106	2.13313	2.05808	2.03232
33	2.12369	2.05509	2.03105	2.13312	2.05808	2.03232
35	2.12369	2.05509	2.03106	2.13312	2.05808	2.03232
$l_1=2, l_2=3$						
37	2.12380	2.05514	2.03108	2.13317	2.05810	2.03235
41	2.12380	2.05514	2.03108	2.13316	2.05810	2.03235
42	2.12380	2.05514	2.03108	2.13316	2.05810	2.03235
$l_1=3, l_2=4$						
44	2.12382	2.05516	2.03109	2.13317		
46	2.12382	2.05516	2.03109	2.13317		
48	2.12382			2.13317		
$l_1=4, l_2=5$						
50	2.12383					
52	2.12383					
Exact <sup>(6)</sup>	2.12384	2.05516	2.03109	2.13317	2.05810	2.03235

## 参 考 文 献

- [1] Deng C H, Zhang R Q, Feng D C. *Int. J. Quantum Chem.*, 1993, **45**(4): 385
- [2] Wang Y X, Deng C H. *Int. J. Quantum Chem.*, 1995, **55**: 47
- [3] Wang Y X, Deng C H, Feng D C. *Phys. Rev. A*, 1995, **51**(1): 73

- [4] Wang Y X, Deng C H. *Chem. Phys.*, 1996, **206**: 279
- [5] Wang Y X, Bu Y X, Deng C H. *Int. J. Quantum Chem.*, 1997, **64**: 661
- [6] Moore C E. *Atomic Energy Levels*, Superintendent of Documents, US Government Printing office, Washington, 1971
- [7] Hafel M I, Mandelzweig V B. *Ann. Phys.*, 1989, **189**: 29
- [8] Krivec R, Mandelzweig V B. *Phys. Rev. A*, 1990, **42**: 3779

## Direct Solutions of the Schrodinger Equations for $1, 3P$ States of the Heliumlike Systems\*

Wang Yixuan   Mi Yunjie   Liu Chengbu\*\*

(Faculty of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

**Abstract** The correlation function-hyperspherical harmonic (CFHH) and generalized Laguerre function (GLF) method has been used to directly solve the equations of the  $n^1, 3P$  ( $n=1, 2, 3$ ) low-lying excited states for the heliumlike systems. The eigenenergies of the helium atom are,  $-2.13317 E_h(1^3P)$ ,  $-2.12383 E_h(1^1P)$ ,  $-2.05810 E_h(2^3P)$ ,  $-2.05516 E_h(2^1P)$ ,  $-2.03235 E_h(3^3P)$  and  $-2.03109 E_h(3^1P)$ , respectively, which agree well with the literature data at the sixth figure. The result shows that the CFHHGLF method is also well suited for the  $1, 3P$  states of the helium-like systems. Moreover, the symmetric base functions for  $L=1$ , and analytic expressions of the related matrix elements are also given.

**Key words** Heliumlike systems, Schrödinger equations, Hyperspherical coordinate

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.29703003).

\*\* To whom correspondence should be addressed.