

研究类氢原子基态能量的参数微扰法

张昌莘, 宁土荣, 陆 霁

(广东石油化工学院 物理系, 广东 茂名 525000)

摘要: 考虑了类氢原子中电子对核的屏蔽效应, 建立了含有屏蔽效应参数的哈密顿算符, 并应用微扰理论研究了类氢原子基态能量. 通过参数微扰法计算的类氢原子一级近似基态能量与变分法得到的能量完全相同, 比无参数微扰法计算的能量更加接近实验值. 参数微扰法为研究多电子原子能级和原子能级精细结构提供了一种新的方法.

关键词: 类氢原子; 基态能量; 参数微扰法

中图分类号: O 413.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0712(2015)02-0032-03

研究类氢原子能量的方法主要是微扰法和变分法^[1,2]. 由于在微扰法中选取的基态波函数是两个类氢原子基态波函数的积, 没有考虑类氢原子中电子对核的屏蔽效应, 以及两个电子的相互作用能不是一个很小的微扰项. 所以微扰法计算得到的类氢原子能量与实验值相差较大. 在变分法中考虑了类氢原子中电子对核的屏蔽效应, 选取1个变分参数或多个变分参数的波函数, 应用变分法计算得到类氢原子基态能量^[3-6]. 变分法计算的类氢原子基态能量值与实验值接近.

但是在研究类氢原子能级的精细结构中常用的方法是微扰法^[7]. 因此考虑类氢原子中电子对核的屏蔽效应、选取合适的微扰项算符, 对应用微扰法研究类氢原子的能量而言, 显得非常重要.

本文在考虑类氢原子中电子对核的屏蔽效应, 改变类氢原子哈密顿算符为含有屏蔽效应参数的哈密顿算符. 并改变含有参数的哈密顿算符, 使得微扰项算符比无参数的微扰项算符要小. 根据微扰法理论计算了类氢原子含有参数的哈密顿本征方程, 得到类氢原子基态能量. 结果表明参数微扰法得到的类氢原子一级近似基态能量与变分法计算值完全相同.

1 类氢原子的参数微扰法

类氢原子的核带电荷 ze , 原子核外有两个电子. 取原子核为坐标原点, 以 \mathbf{r}_1, s_1 和 \mathbf{r}_2, s_2 表示两电子的坐标和自旋. 类氢原子的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{ze_s^2}{r_1} - \frac{ze_s^2}{r_2} + \frac{e_s^2}{r_{12}} \quad (1)$$

式(1)中 r_1 和 r_2 分别是两个电子到原子核的距离, $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ 是两电子间的距离, $\frac{e_s^2}{r_{12}}$ 是两个电子之间的库仑能, 其中 $e_s = e(4\pi\epsilon_0)^{-\frac{1}{2}}$. 当 $z=2$ 时, 式(1)为氢原子的哈密顿算符; $z>2$ 时, 式(1)为类氢原子的哈密顿算符.

考虑到类氢原子中电子对核的屏蔽作用, 选取1个与屏蔽效应有关的参数 σ , 将式(1)类氢原子的哈密顿算符 \hat{H} 改写为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{(z-\sigma)e_s^2}{r_1} - \frac{(z-\sigma)e_s^2}{r_2} - \frac{\sigma e_s^2}{r_1} - \frac{\sigma e_s^2}{r_2} + \frac{e_s^2}{r_{12}} \quad (2)$$

$$\text{令 } \hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{(z-\sigma)e_s^2}{r_1} - \frac{(z-\sigma)e_s^2}{r_2} \quad (3)$$

$$\text{和 } \hat{H}' = \frac{e_s^2}{r_{12}} - \frac{\sigma e_s^2}{r_1} - \frac{\sigma e_s^2}{r_2} \quad (4)$$

哈密顿算符 \hat{H} 为

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma) + \hat{H}'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma) \quad (5)$$

式(2)中 $z^* = z - \sigma$ 是有效核电荷数. 式(3)中哈密顿算符 $\hat{H}^{(0)}$ 是两个有效核电荷数为 $z^* = z - \sigma$ 的类氢原子哈密顿算符 $\hat{H}(\mathbf{r}_1, \sigma)$ 与 $\hat{H}(\mathbf{r}_2, \sigma)$ 的和. 式(4)中 $\hat{H}'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma)$ 是包含两个电子之间的库仑排斥势能和两个电子分别在核电荷数为 σ 的库仑引力势能算符. \hat{H}' 与 $\hat{H}^{(0)}$ 相比是一个微小量, 可作为对 $\hat{H}^{(0)}$ 的

收稿日期: 2014-06-09; 修回日期: 2014-07-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(91121019); 广东省科技计划项目(2010B080701066)资助

作者简介: 张昌莘(1956—), 男, 安徽芜湖人, 广东石油化工学院物理系教授, 主要从事基础物理教学和研究工作.

微扰势能算符.

设 $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{1z}, s_{2z}, \sigma)$ 是式(2)类氢原子哈密顿算符 \hat{H} 的本征函数,其本征方程为

$$\hat{H}\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{1z}, s_{2z}, \sigma) = E\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{1z}, s_{2z}, \sigma) \quad (6)$$

由于哈密顿算符 \hat{H} 不含自旋变量,所以类氢原子的本征函数可以写为

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{1z}, s_{2z}, \sigma) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma)\chi(s_{1z}, s_{2z}) \quad (7)$$

式(6)本征方程简化为

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma) \quad (8)$$

设 $\hat{H}^{(0)}$ 的本征方程的本征值 $E^{(0)}(\sigma)$ 和本征函数 $\psi^{(0)}(\sigma)$ 都已知. 根据微扰论^[2], 类氢原子近似波函数 $\psi(\sigma)$ 和近似能量 $E(\sigma)$ 分别为:

$$\begin{aligned} \psi(\sigma) &= \psi^{(0)}(\sigma) + \psi^{(1)}(\sigma) + \psi^{(2)}(\sigma) + \cdots \\ E(\sigma) &= E^{(0)}(\sigma) + E^{(1)}(\sigma) + E^{(2)}(\sigma) + \cdots \end{aligned} \quad (9)$$

利用求极值条件 $\frac{dE(\sigma)}{d\sigma} = 0$, 确定与屏蔽效应有关的参数 σ . 将 σ 代入式(9)中得到类氢原子近似波函数 ψ 和近似能量 E .

若在式(9)中, 类氢原子各高级近似波函数与零级近似波函数相互正交, 即满足 $\int \psi^{(0)*} \psi^{(k)} d\tau = 0$, $k=1, 2, \dots$ 条件时, 各级近似能量修正值为:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int \psi^{(0)*} \hat{H}' \psi^{(0)} d\tau \\ E^{(2)} &= \int \psi^{(0)*} \hat{H}' \psi^{(1)} d\tau \\ E^{(3)} &= \int \psi^{(0)*} \hat{H}' \psi^{(2)} d\tau \end{aligned} \quad (10)$$

2 参数微扰法计算类氢原子基态一级近似能量

根据全同粒子体系和微扰理论, 类氢原子的哈密顿 $\hat{H}^{(0)}$ 基态本征函数为两个电子处于 $1s$ 态、有效核电荷数为 $z^* = z - \sigma$ 的类氢原子的基态波函数的乘积, 即

$$\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1, \sigma) \psi_{100}(\mathbf{r}_2, \sigma) = \frac{(z-\sigma)^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{z-\sigma}{a_0}(r_1+r_2)} \quad (11)$$

$\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma)$ 也是类氢原子本征方程式(6)的零级近似波函数.

类氢原子的零级近似能量 $E^{(0)}$ 是两个有效核电荷数为 $z^* = z - \sigma$ 的类氢原子基态能量之和, 即

$$E^{(0)}(\sigma) = -\frac{z^{*2} e_s^2}{a_0} = -\frac{(z-\sigma)^2 e_s^2}{a_0} \quad (12)$$

根据式(10), 类氢原子的能量的一级修正值为

$$E^{(1)}(\sigma) = \iint \psi^{(0)*}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma) \left(\frac{e_s^2}{r_{12}} - \frac{\sigma e_s^2}{r_1} - \frac{\sigma e_s^2}{r_2} \right) \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma) d\tau_1 d\tau_2 \quad (13)$$

令

$$I_1 = \left[\frac{(z-\sigma)^3 e_s^2}{\pi a_0^3} \right]^2 \iint \frac{1}{r_{12}} e^{-\frac{2(z-\sigma)}{a_0}(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2 \quad (14)$$

$$I_2 = \left[\frac{(z-\sigma)^3 e_s^2}{\pi a_0^3} \right]^2 \iint \frac{\sigma}{r_1} e^{-\frac{2(z-\sigma)}{a_0}(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2 \quad (15)$$

$$I_3 = \left[\frac{(z-\sigma)^3 e_s^2}{\pi a_0^3} \right]^2 \iint \frac{\sigma}{r_2} e^{-\frac{2(z-\sigma)}{a_0}(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2 \quad (16)$$

应用积分公式^[2]:

$$\iint \frac{1}{r_{12}} e^{-2z(r_1+r_2)} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5\pi^2}{8z^5} \quad (17)$$

则 I_1 化为

$$I_1 = \left[\frac{(z-\sigma)^3 e_s^2}{\pi a_0^3} \right]^2 \frac{5\pi^2 a_0^5}{8(z-\sigma)^5} = \frac{5(z-\sigma)^2 e_s^2}{8a_0} \quad (18)$$

应用积分公式:

$$\int_0^\infty r^n e^{-ar} dr = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (19)$$

则 I_2, I_3 化为

$$I_2 = \left[\frac{(z-\sigma)^3 e_s^2}{\pi a_0^3} \right]^2 \int_0^\infty 4\pi\sigma r_1 e^{-\frac{2(z-\sigma)}{a_0}r_1} dr_1 \int_0^\infty 4\pi r_2^2 e^{-\frac{2(z-\sigma)}{a_0}r_2} dr_2 = \frac{(z-\sigma)\sigma e_s^2}{a_0} \quad (20)$$

$$I_3 = \frac{(z-\sigma)\sigma e_s^2}{a_0} \quad (21)$$

类氢原子的基态能量的一级修正值:

$$E^{(1)}(\sigma) = I_1 - I_2 - I_3 = \frac{5(z-\sigma)^2 e_s^2}{8a_0} - \frac{2(z-\sigma)\sigma e_s^2}{a_0} \quad (22)$$

含有屏蔽效应参数 σ 的类氢原子基态一级近似能量为

$$E(\sigma) = E^{(0)}(\sigma) + E^{(1)}(\sigma) = -\frac{(z-\sigma)^2 e_s^2}{a_0} + \frac{5(z-\sigma)^2 e_s^2}{8a_0} - \frac{2(z-\sigma)\sigma e_s^2}{a_0} \quad (23)$$

利用求极值条件 $\frac{dE(\sigma)}{d\sigma} = 0$, 得到屏蔽效应参数

$\sigma = 0.3125$. 将屏蔽效应参数 $\sigma = 0.3125$ 分别代入式(22)和式(23), 得到类氢原子基态能量的一级修正值:

$$E^{(1)}(\sigma) = \frac{5(z-0.3125)^2 e_s^2}{8a_0} - \frac{2(z-0.3125) \times 0.3125 e_s^2}{a_0} = 0 \quad (24)$$

类氦原子基态一级近似能量:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = -\frac{(z-0.3125)^2 e_s^2}{a_0} \quad (25)$$

该结果与选取 1 个变分参数的变分法计算类氦原子基态能量值完全相同. 取 $\frac{e_s^2}{a_0} = 27.2114 \text{ eV}$, 根据式(25)计算了部分类氦原子基态一级近似能量. 表 1 给出无参数微扰法、参数微扰法计算的类氦原子基态一级近似能量和实验值.

表 1 类氦原子基态能量 (eV)

类氦原子	z	$E_{\text{计(无参数一级近似)}}$	$E_{\text{计(有参数一级近似)}}$	$E_{\text{实验值}}$
He	2	-74.828	-77.489	-79.010
Li ⁺	3	-193.871	-196.538	-198.087
Be ²⁺	4	-367.335	-370.011	-371.574
B ³⁺	5	-595.219	-597.906	-599.195
C ⁴⁺	6	-877.523	-880.225	-881.876
N ⁵⁺	7	-1 214.246	-1 216.966	-1 218.709
O ⁶⁺	8	-1 605.39	-1 608.130	-1 610.016

① 类氦原子基态无参数一级近似能量和实验值取自文献[2]

3 结束语

应用参数微扰法计算类氦原子基态一级近似能量, 得到类氦原子的有效核电荷数为 $z^* = z - 0.3125$. 在有效核电荷为 $z^* = z - 0.3125$ 时, 式(9)表明类氦原子基态能量的一级修正值 $E^{(1)}(\sigma) = 0$. 由此可见, 选择有效电荷 $z^* e = (z - 0.3125)e$ 后, 类

氦原子中两个电子相当于是分别在核电荷为 $z^* e = (z - 0.3125)e$ 的库仑势场中独立运动, 两个电子之间没有相互作用, 类氦原子基态能量是两个独立电子运动能量的叠加.

改写的类氦原子的哈密顿算符式(2)中微扰项 \hat{H}' 更加符合微扰法的条件. 应用参数微扰法不仅可以计算类氦原子基态一级近似能量, 也可以计算二级或更高级近似能量, 以及激发态能级. 这为研究多电子原子的能级和原子能级精细结构提供了一种新方法.

参考文献:

- [1] 周世勋, 陈灏. 量子力学教程[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2009: 130-133, 202-205.
- [2] 曾谨言. 量子力学教程[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2008: 176-179, 226.
- [3] 刘玉孝, 赵振华, 王永强, 等. 氦原子和类氦离子基态能量的变分计算及相对论修正[J]. 物理学报, 2005, 54(6): 2620-2624.
- [4] 陈冠军. 氦原子基态能量的 Hylleraas 变分计算[J]. 大学物理, 2010, 29(11): 13-15.
- [5] 马二俊. 类氦原子体系基态能量的双参数变分计算[J]. 大学物理, 2012, 31(10): 18-21.
- [6] 黄时中, 等. 氦原子激发态能量的程序化计算[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版), 2007, 30(3): 230-232.
- [7] 郑乐民, 徐庚武. 原子结构与原子光谱[M]. 北京: 北京大学出版社, 1988: 140-146.

Research on the ground state energy of helium-like atom by parameter perturbation method

ZHANG Chang-xin, NING Tu-rong, LU Ji

(Department of Physics, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming, Guangdong 525000, China)

Abstract: The Hamiltonian containing shielding effect parameters is established by considering the helium-like atom electron nuclear shielding effect, the ground state energy of the helium-like atom is investigated by the perturbation theory. In comparison with non-parametric perturbation method, the energy acquired by parameter perturbation method, exactly the same as by the variational method, is close to the experimental values. It indicates that the parameter perturbation method provides us a new approach to study the multi-electron atomic levels and the fine structure of atomic levels.

Key words: helium-like atom; the ground state energy; parameter perturbation method