

分类号 O562

U D C

密 级

编 号 10486

武汉大学

硕 士 学 位 论 文

氮原子体系能级与极化率的高精度计算

研 究 生 姓 名: 杨三江

学 号: 2014202020006

指 导 教 师: 乔豪学 教授

联 合 指 导 教 师: 史庭云 研究员

专 业 名 称: 理论物理

研 究 方 向: 原子分子物理

二〇一七年五月

## 论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的研究成果。除文中已经标明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者（签名）：杨江

2017 年 6 月 4 日

## 摘 要

少体原子分子体系特性的精密计算在理论与实验方面都有着重要意义。在种类繁多的计算方法中,本文采用通过变分原理构建广义本征方程组来对类氦体系的特性进行探究。在变分原理的框架下,研究者们通常根据原子的不同特性采用不同的基失组以使相应的问题得到合理的处理。Hylleraas 基失组由于充分考虑的电子与电子、电子与核子之间的关联而使得其在计算类氦原子体系原子的情形中有着杰出的表现。随着实验上测量精度的进一步提升,我们在计算中也需要进一步考虑更高阶的修正项和较低阶修正项的高阶修正对原子能级带来的影响。在上面提到的修正项的计算中通常涉及到对于原子的整个能谱的处理,这使得最终的计算结果需要不同的基失组之间的相互验证来确保计算的正确性。

本文通过结合 Hylleraas 基失和领域中另一常用的 B-spline 基失,构建了另一方便有效的基失组,Hylleraas-B-spline,这一基失组不同于 Hylleraas 对于径向的多项式展开,而采用在有限域上的平方可积的分段多项式, B-spline 函数,作为我们的支撑集对试探波函数进行展开。B-splines 函数另外的重要特征是近完备和高局域性,这使得我们的基失组对于高能态,赅态有良好的拟合,同时由于我们在基失组中充分的考虑到了电子与电子、电子与核子之间的关联,我们的基失组不仅对于原子的激发态,而且对于原子的基态也有良好的计算能力。本文通过对氦原子的能级,极化率等计算,展示了 Hylleraas-B-spline 基失组的构建与计算方法,并通过较高精度的计算结果对氦原子的物理特性进行了讨论。

**关键词:** 氦原子, Hylleraas-B-spline, 能级, 极化率

## ABSTRACT

The precise calculation of the few-body atoms and molecules are important in both theoretical and experimental researches. In the various methods this thesis adopt the Rayleigh-Ritz variational method and construct the generalized eigenvalue equation to study the property of Helium. In the variational approach, researchers always use different basis sets to deal with particular situations in their calculations. Hylleraas basis set has a good performance in the study of Helium as it can reflect the correlation of two electrons. With the measuring accuracy increasing, in the numerical calculation we should go on considering more relativistic and QED effects to meet the needs of study. In the processes of calculating the above-mentioned effects we always have to consider the whole energy spectrum of helium including continual states, which makes the problem more complex. In order to ensure the correctness of our results, we should use different basis sets to verify with each other.

In this thesis we constructed another effective and conventional basis set, called Hylleraas-B-splines basis set, through coupling Hylleraas basis set with B-spline basis set which is also widely used in the calculation field. Different with Hylleraas basis, Hylleraas-B-spline basis adopt B-splines functions rather Taylor polynomial to support our searching space. B-spline functions are near completeness, high locality and  $L^2$  integrable in one finite region. As B-spline functions have those features, our basis possesses the capacity for simulating continual states. On the other hand, because of considering the correlation of two electrons, using this basis to calculate the lower energy levels of Helium-like atoms is also suitable. This thesis exhibit the procedure of constructing Hylleraas basis through calculating the energy levels and polarizabilities of helium. On this basics, some properties of helium have been discussed.

**Key words:** helium, Hylleraas-B-spline, energy levels, polarizabilities

目 录

摘要	I
ABSTRACT	III
1 绪论	1
1.1 少体原子精密计算简介	1
1.2 原子极化率简介	3
1.3 变分波函数简介	4
1.4 本文的工作	5
2 理论方法	7
2.1 氦原子的薛定谔方程	7
2.2 变分法与广义本征方程	8
2.3 Hylleraas-B-splines 基失组	10
2.4 计算中算符及积分元的处理	13
2.4.1 哈密顿量的处理	13
2.4.2 基本类型积分	14
2.4.3 涉及到 $\hat{V}_j^Y$ 的积分	17
2.4.4 涉及到 $r_i^4 Y_{lm}(\hat{r}_i)$ 的积分	19
3 氦原子能级与极化率的高精度计算	21
3.1 参数的选择	21
3.2 分波对氦原子能级影响的研究	22
3.3 静偶极极化率	27
3.4 动力学偶极极化率	31
3.5 小结和讨论	34
4 总结与展望	35
5 附录 氦原子极化率收敛表	37
致谢	49

# 1 绪论

在经典物理中，原子被认为是物质组成的最小单元，由此发展起来的力学体系十分成功的解释了当时的各种低速宏观现象；随着人们对自然界认识的加深，特别是光电效应以及电子的衍射实验，使人们开始正视物质的波动性，由此发展起来的量子力学在理论与实验初期成功解释了氢原子的能谱问题，由此给人们对于微观世界的认知提供了一个崭新的视角。量子力学认为组成物质的原子可以再被分为更基本的粒子，并且这些粒子的运动状态由波函数描述，态演化遵守薛定谔方程，单次观测只能以一定几率得到观测量对应算符的某个本征值；原子体系的哈密顿量的本征态被认为是原子能级，原子能级跃迁吸收或放出光子。虽然这种原子模型较为粗糙且不能自洽的处理光子的问题，但作为狄拉克方程非相对论极限以及作为非相对论量子电动力学 (NRQED) 的基本方程，对它的精确求解是有着重大意义的。

少体原子体系作为一个合适的平台，为检验和测定精细结构常数提供了一个途径。在实验中对原子光谱进行观测有着悠久的历史，并且测量精度也随着实验技术的提高而越加精确。在理论推演中，通过 NRQED 的方法可以将量子电动力学对原子能级的描述转化为基本的薛定谔方程加上一些由量子电动力学导致的一些修正项，

$$E = E_{NR} + \alpha^2 E_{REL} + \alpha^3 E_{QED} + \cdots \quad (1.1)$$

其中  $E$  为体系能级， $E_{NR}$  为非相对论即薛定谔方程所给出的能级， $E_{REL}$  被称为相对论带来的能级修正， $E_{QED}$  为 QED 带来能级修正的领头项，如果这个展开每一项都计算比较准确，那么结合实验就可以定出精细结构常数  $\alpha$ 。

## 1.1 少体原子精密计算简介

在量子力学建立之初，由于薛定谔方程在氢原子体系上取得的巨大成功，出于实验与理论发展的目的，人们自然开始了对其它原子能级计算与测量的问题 [37]。对于不同的原子体系，通常采用不同的计算方法，对于电子数较少的原子，能级结构相对简单，方程的自由度相对较少，原子核质量相对较轻，通常可以通过数值方法得到较为精确的数值解，这为计算 NRQED 中导出的能量修正项以及对这些修正项进行计算提供了便利。因此少体原子的精确计算一直以来都受到理论与实验的共同关注 [16, 42, 46, 60]。

虽然少体原子所含电子较少，但精确求解也不是一件容易的工作。在各种各样的求解方法中，变分法通常是便利有效的。在 1928 年 Hylleraas 通过引入 Hylleraas 基组 [26, 27]，使得他在氢原子

的计算中用 6 项变分基组得到的氢原子的能量为-2.90324 a.u., 与实验相比误差为 0.06%, 在 1957 年 Kinoshita 用 39 项基组得到变分能量为-2.9037225 a.u., 有 6 位有效数 [30]。随着计算机的发展和众多研究者对基组的改进, 氢原子基态 (非相对论) 的有效位数一直增加, 1966 年 Pekeris 得到变分能量值为-2.9037243770326 a.u. [21], 1984 年 Freund et al 得到变分能量值为-2.9037243770340 a.u. [22], 1998 年 Goldman 得到变分能量值为-2.903724377034 11959382 a.u. [25], 2002 年 Drake et al 得到变分能量值为-2.903724377034119598305 a.u. [18], 2002 年 Korobov 得到变分能量值为-2.9037243770341195983111587 a.u. [32], 值得一提的是 2006 年, Schwarz 在 10257 个变分基组时得到变分能量为-2.90372437703411959831115924519440444 a.u., 有 36 位有效数, 随着基组的增大, 基态能量的有效位数还可能进一步增加 [47]。对于其他三体问题, Hylleraas 基组在能级求解以及相关物理量计算中也有良好的表现。例如在氢分子离子  $H_2^+$  的能级计算中, Korobov 得到其基态能量有 17 位有效数 [31]; 对于  $H_2^+$ 、 $D_2^+$ 、 $T_2^+$ 、 $HD^+$ 、 $HT^+$  以及  $DT^+$  的基态能级, Yan 的计算结果的准确数字接近 30 位 [35,55]。由于 Hylleraas 基组在少体计算中如此有效, 所以其结果通常被其它计算方法当作标准值来判别其非相对论能量计算的有效位数。Hylleraas 基组在三体问题上的成功, 将其推广到锂原子的计算是自然而然的事情。与氢原子相比, 锂原子有三个电子, 属于碱金属。其基态的情形下两个电子构成一个满壳层, 外层一个电子。虽然只比氢原子多了一个电子, 但由于积分的独立变量增多, 使得矩阵元的计算更难处理, 这导致锂原子的精确计算发展与氢原子相比较为缓慢。对于氢原子, 我们处理广义本征方程的矩阵元的径向积分时只有  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_{12}$  这三个积分变量, 而对于锂原子来说, 其径向积分的变量却增加到六个,  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$ ,  $r_{12}$ ,  $r_{13}$ ,  $r_{23}$ 。在 1968 年, Perkins 给出了关于关联项的勒让德多项式的分解 [43], 上述 6 个积分变量中的后三个被拆分为多项式, 这样原来的积分就可以通过无穷级数求和来给出其数值。在大部分情况下这些积分的收敛通常都是相当缓慢的, 这给实际计算中带来了精度难以保证的问题。1963 年 Burke 用 13 项基函数得到锂原子的变分能量为-7.47795 a.u. [5]; 1968 年 Larsson 用 60 项基函数得到结果为-7.478025 a.u. [33]; 1986 年 King 用 352 项基函数得到结果为-7.478085 a.u. [29]; 1991 年 McKenzie 和 G.W.Drake 用 1134 项基函数给出-7.478060312 a.u. [36]; 到了 1995 年, Drake 和 Yan 通过加速积分 [19], 给出了一个相当有效的方法, 这清除了 Hylleraas 型基函数在三电子原子体系中的一个重要障碍。1998 年 Yan 和 Drake 给出锂原子基态能量为-7.4780603236503 a.u.; 在 2008 年他们将这个结果更新为-7.4780603238924 a.u.。随后锂原子的变分能量的精度还在继续增加。对于更多电子的原子, 随着由于独立变量的增多, 变分计算过程中的矩阵元的积分会越来越难以处理, 六体之后的原子体系的计算中, 采用自洽场等其它方法会更加合适。

随着实验技术的提高, 相对论效应以及 QED 效应逐渐在原子能级的测量上显示出来, 为了与实验结合来测定如 Rydberg constant、原子精细结构常数以及质子与核电荷半径等物理常数, 并通过与其它方面的实验与理论给出的这些常数进行比较来检验理论的正确性, 我们在计算中也要考虑相应的修正项所带来的影响, 这对少体原子的精确计算提出了更高的要求。

氢原子有单重态和三重态两套谱线, 两套谱线之间没有偶极跃迁。在这些谱线中, 理论和实

验的主要兴趣在  $2^3P$  态的精细结构。对于早期的精细结构常数的测量，实验上采用的是测量氢原子的  $2P$  态的精细劈裂，由于氢原子在这个态上的寿命不长，自然线宽较宽，使得当时用这种方法得到的精细结构常数精度约为  $10^{-5}$ ，相比于氢原子，在 1964 年，Schwartz 就建议利用氢原子的  $2^3P$  态的精细劈裂来获得更高的精确度 [46]。

在早期的理论计算与实验中，由于当时计算机的计算能力与实验水平都不是太高，所以当时确定的精细结构常数的精度在  $10^{-6}$  量级。1995 年 Drake 和 Yan 通过进一步发展 Hylleraas 基组 [53, 54]，计算了氢原子精细结构劈裂直到 QED 修正的  $m\alpha^6$  阶，计算精度达到了  $10^{-9}$  的量级。在进一步的发展中，理论推导与算符计算都遇到了相当大的挑战。张涛在 1996 年首先推导并计算了 Bethe-logarithm 相对论修正 [58, 59]，但是他的结果与实验和其他研究者的计算都存在着差异，Pachucki 和 Serpirstein 指出了张涛工作中的错误，并在 2006 年推导并计算了  $m\alpha^7$  的修正值 [39–41]，但他们的结果与实验仍有明显的差异。Pachucki 和 Yerokhin 在 2010 年发现 2006 的推导的确存在错误，重新计算后，他们的结果终于与实验结果相符 [42]。几经波折，结合 Pachucki 在 2010 年的理论推导与计算的结果与 M. Smiciklas 和 D. Shiner 的实验上的工作 [57]，利用氢原子在  $2^3P$  态的精细结构劈裂确定的精细结构常数为 137.03599955(368)。这远远超过了 Schwartz 在 1964 年的预言，但是在目前对精度进一步提高的限制来自于 QED 修正的  $m\alpha^8$  阶推导于计算，这将是一个相当大的挑战。

## 1.2 原子极化率简介

原子的极化率是用来描述原子对外场响应的一个重要的量，可以反映出原子结构的特征，一下以单电子原子为例来给出静极化率的定义，多电子原子是类似的。

对于自由氢原子，其哈密顿量为  $H_0$ ，感兴趣态的能级和波函数分别为  $E_0$ 、 $\psi_0$ ，现在考虑氢原子处于一个沿  $z$  轴的静电场  $\vec{E}$ ，那么氢原子的哈密顿量可以分为两部分：

$$H = H_0 + V, \quad (1.2)$$

其中  $V = -e|\vec{E}|z$  是原子与外场的相互作用势，当外场不太强时， $V$  可以作为一个小量按微扰论处理。如果自由能级和波函数  $E_0$ 、 $\psi_0$  已知，那么按照微扰论，能级的移动

$$\Delta E_0 = -e|\vec{E}| \langle \psi_0 | z | \psi_0 \rangle + e^2 |\vec{E}|^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_0 | z | \psi_n \rangle|^2}{E_0 - E_n} + \dots \quad (1.3)$$

上式中的求和号对于分立态为求和，对于连续态要考虑为积分。

上式中右手边第一项中  $z$  为奇宇称，则第一项必然为零，于是能级的移动变为

$$\Delta E_0 = -\frac{1}{2} \alpha_1 |\vec{E}|^2 + \dots \quad (1.4)$$



其中  $\alpha_1$  就是我们所要定义的原子的静偶极化率

$$\alpha_1 = 2e^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_0 | z | \psi_n \rangle|^2}{E_n - E_0}, \quad (1.5)$$

当外场是交变电场时, 那么与原子的能级移动相关联的量是动力学偶极化率, 其被定义为

$$\alpha_1(\omega) = \sum_n \frac{f_{n0}}{E_{n0}^2 - \omega^2}. \quad (1.6)$$

其中跃迁振子强度

$$f_{n0} = 2e^2 |\langle \psi_0 | z | \psi_n \rangle|^2 (E_n - E_0). \quad (1.7)$$

$E_{n0} = E_n - E_0$ ,  $\omega$  为交变电场的频率。

通过静偶极化率和动偶极化率我们可以探究原子的魔幻波长和幻零波长。在实验中通常采用磁光阱来囚禁原子或离子, 不同的量子态对外场的响应通常不同, 但对不同能级的动力学极化率计算我们可以知道, 原子或离子在某些固定的频率下拥有相同的能量偏移, 找到这个固定的频率就可以消除两个态之间能量移动的差异, 这种波长就叫做魔幻波长 [56]。与动力学极化率相关的概念还有 2007 年 LeBlanc 和 Thywissen 提出的幻零波长的概念 [34], 幻零波长的定义为在某个频率下一个量子态的能级移动为零。魔幻波长和幻零波长在冷却囚禁原子分子、确定跃迁矩阵元等实验中有着广泛的应用, 并且也是理论计算中的一个热点。Safronova 等人通过详细计算和分析碱金属原子的魔幻波长和幻零波长, 为利用光晶格产生碱金属量子气提供了理论参考 [45]。Mitroy 和 Tang 在研究氦原子动力学极化率时指出氦原子的  $2^3S$  态的 413 nm 的幻零波长对相对论效应和 QED 效应十分敏感, 由此可以给出一种检验 NRQED 的方法 [38]。

在实验方面测量原子分子极化率通常通过两种手段进行, 其一是直接测量, 另外一种是通过测量体系跃迁能级的频率移动来测量极化率的差值, 然后再通过理论的计算结果来给出极化率。直接测量是通过测量与极化率相关的物理效应, 然后反推出极化率的数值。比如常用的方法有测量原子的折射率或者介电常数。间接测量的一种方法是利用原子干涉仪来测量两个原子极化率的比值, 这种方法给出的碱金属原子的精度达到了 0.003-0.008 的量级。

### 1.3 变分波函数简介

在上述通过变分法求解原子的薛定谔方程的过程中, 必不可少的一项就是构建合适的波函数, 由于我们计算波函数后还要在此基础上计算 NRQED 所导出的修正项, 这就要求我们的试探波函数不能太过复杂, 但同时又要保证试探波函数要能较好的反映体系的特征。对于不同的原子体系或者原子处于不同的外场中, 波函数通常有不同的渐进行为。在较为早期人们对少体原子进行计算时通常采用的是 Slate, Gauss, Laguerre 等较为容易计算且物理含义清晰的基组, Hylleraas 基组的出现使人们意识到多电子体系引入电子之间关联的重要性。在进一步发展中, 研究人员针对少体

计算问题构建出了 Doubled-Hylleraas 基来处理原子的里德堡态 [17], 显含对数项的 Hylleraas 基使得氦原子基态的计算得到 36 位有效数 [47], Hylleraas-Gauss 基 [50] 来计算在强磁场下的原子, 显关联高斯基计算多电子原子 [1, 37, 48] 等众多有效的基组。

随着实验精度越来越高, 在理论推导与计算中就要考虑更高阶的修正来满足研究的需求。在高阶的计算中通常会遇到一些较难处理的修正项, 包括对低阶算符的二级修正, 这些计算通常需要对连续态求和。在变分手续中通常是不考虑原子能级的连续态的, 但如果我们考虑原子处于一个有限的空间中, 那么结合 Hylleraas-Undheim-MacDonald 定理, 我们就可以对我们计算中所有的分离态相加来得到我们的结果。与这种想法十分符合的基组是 B-spline 基组, 这种基组被定义在一个有限空间内, 每一个样条表现为一个分段多项式 [12]。B-spline 基组在函数空间中有近完备的特征, 基组中的每个样条都分段光滑, 在节点处可微性可控, 产生的函数模方可积, 整体足够光滑。B-spline 基组相对于全空间上解析的基组有更好的韧性。由于这些优点, 用 B-spline 基组来模拟原子的里德堡态, 高震荡态和散射态都有着良好的效果 [13, 20, 28]。并且由于每个样条在积分值上与其他样条都有着明显的差别, 这使得 B-spline 基组几乎不会出现近线性相关的问题, 这个特点也为我们极端条件下的计算提供了便利。由于以上特征, B-spline 基组在原子分子的研究中被广泛应用。

但是由于在氦原子计算中, 传统 B-spline 基组不能反映两个电子之间的关联, 这导致在能级计算中得到的能量精度普遍不高。特别是氦原子的基态, 由于两个电子处于  $1s1s$  态, 这种情况下用 B-spline 基组下计算基态的能量在分波为 16 时为 -2.903724268 a.u., 只有 6 位有效数字 [44], 这给样条在计算高阶修正项时造成了很大的阻碍。由于以上原因, 我们希望样条类基组也能够反映氦原子两个电子之间的关联, 于是通过加入关联项  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  而构建了 Hylleraas-B-spline 基组 (以下简称关联 B-spline)。由我们的计算结果可知, 加入关联项不仅使我们在较少的分波下能够得到更高精度的能级, 并且使我们关于氦原子极化率的计算也有了精度上的提升。

## 1.4 本文的工作

本文在第二章将会介绍我们理论计算中所采用的方法。首先我们介绍氦原子的薛定谔方程及其从实验室坐标到质心坐标的化简; 然后通过介绍我们以上所提及的变分手续, 并通过变分手续导出我们常用的广义本征方程; 接下来通过结合 Hylleraas 基组与样条基组, 构建我们的关联 B-splines 基矢组; 最后给出如何处理在这种基组下出现的矩阵元的积分。

第三章为氦原子较低能级和相应极化率的计算和讨论。在这一章中, 我们首先介绍了参数选择对能级计算结果的影响, 并在此基础上计算了氦原子的  $1^1S - 5^1S$  和  $2^3S - 6^3S$  的非相对论能级, 研究了各种参数对能级的影响。接下来我们讨论了氦原子  $1^1S - 5^1S$  和  $2^3S - 6^3S$  态的极化率的计算, 通过定义两种不同的形式的相对误差, 来体现我们在一个给定区间中基组大小的饱和度。在我们所有的计算结果中, 相对误差不大于  $9 \times 10^{-10}$ , 这说明了我们的结果是合理的, 体

现了我们这种计算方案对氦原子连续态求和问题上是可行的。然后我们给出了氦原子  $1^1S-5^1S$  和  $2^3S-6^3S$  态的非相对论偶极极化率的结果，其中对于  $3^1S-5^1S$  和  $4^3S-6^3S$  态，我们给出的结果是目下有效位数最多的。最后根据我们对跃迁矩阵元的计算，我们给出了氦原子一些态的动力学极化率。

第四章给出了本文的总结，并对未来工作进行了展望。

## 2 理论方法

原子体系解析的定态波函数具有明确的物理意义，结果简单明了，便于对体系进行全面的分析。但除了两体体系外，其它体系通常不能得到严格的解析解，虽然通过某些近似条件我们可以得到体系波函数的某些信息，但这通常不能满足我们对问题研究的需求。随着人们计算能力的提升，获得足够精确的数值解已然成为可能，在各种数值求解的方法中，变分法在少体原子体系中通常扮演着重要的角色。本章我们首先化简氢原子在球坐标下的哈密顿量，随后导出通用的广义本征方程。在构建关联 B-splines 基组并介绍其在广义本征问题下的矩阵元的积分，为后面对氢原子的计算提供基础。

### 2.1 氢原子的薛定谔方程

氢原子由两个带负电荷  $-e$  的质量为  $m$  的电子和一个带正电荷  $2e$  的质量为  $M$  的核子构成。在实验室坐标下，其哈密顿量为

$$H = -\frac{1}{2m}\nabla_1^2 - \frac{1}{2m}\nabla_2^2 - \frac{1}{2M}\nabla_3^2 - \frac{2e^2}{R_{13}} - \frac{2e^2}{R_{23}} + \frac{e^2}{R_{12}}, \quad (2.1)$$

其中  $R_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ 。通过如下坐标变换

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= \vec{R}_1 - \vec{R}_3, \\ \vec{r}_2 &= \vec{R}_2 - \vec{R}_3, \\ \vec{r}_3 &= \frac{m\vec{R}_1 + m\vec{R}_2 + M\vec{R}_3}{2m + M}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

由链式法则，在新坐标系下，梯度算符的表达式为

$$\vec{\nabla}_1 = \vec{\nabla}_{r_1} + \frac{m}{2m + M}\vec{\nabla}_{r_3}. \quad (2.3)$$

其中

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{r_1} &= \vec{e}_{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \vec{e}_{\theta_1} \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial \theta_1} + \vec{e}_{\phi_1} \frac{1}{r_1 \sin \theta_1} \frac{\partial}{\partial \phi_1}, \\ \vec{\nabla}_{r_3} &= \vec{e}_{r_3} \frac{\partial}{\partial r_3} + \vec{e}_{\theta_3} \frac{1}{r_3} \frac{\partial}{\partial \theta_3} + \vec{e}_{\phi_3} \frac{1}{r_3 \sin \theta_3} \frac{\partial}{\partial \phi_3}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

类似的

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_2 &= \vec{\nabla}_{r_2} + \frac{m}{2m + M}\vec{\nabla}_{r_3}, \\ \vec{\nabla}_3 &= -\vec{\nabla}_{r_1} - \vec{\nabla}_{r_2} + \frac{M}{2m + M}\vec{\nabla}_{r_3}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

由以上的梯度算符的表达式，我们可以得到拉普拉斯算符在新坐标系下的表达式：

$$\begin{aligned}
 \nabla_1^2 &= (\vec{\nabla}_{r_1} + \frac{m}{2m+M} \vec{\nabla}_{r_3}) \cdot (\vec{\nabla}_{r_1} + \frac{m}{2m+M} \vec{\nabla}_{r_3}) \\
 &= \nabla_{r_1}^2 + \frac{2m}{2m+M} \vec{\nabla}_{r_1} \cdot \vec{\nabla}_{r_3} + (\frac{m}{2m+M})^2 \nabla_{r_3}^2, \\
 \nabla_2^2 &= (\vec{\nabla}_{r_2} + \frac{m}{2m+M} \vec{\nabla}_{r_3}) \cdot (\vec{\nabla}_{r_2} + \frac{m}{2m+M} \vec{\nabla}_{r_3}) \\
 &= \nabla_{r_2}^2 + \frac{2m}{2m+M} \vec{\nabla}_{r_2} \cdot \vec{\nabla}_{r_3} + (\frac{m}{2m+M})^2 \nabla_{r_3}^2, \\
 \nabla_3^2 &= (-\vec{\nabla}_{r_1} - \vec{\nabla}_{r_2} + \frac{M}{2m+M} \vec{\nabla}_{r_3}) \cdot (-\vec{\nabla}_{r_1} - \vec{\nabla}_{r_2} + \frac{M}{2m+M} \vec{\nabla}_{r_3}) \\
 &= \nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2 + (\frac{M}{2m+M})^2 \nabla_{r_3}^2 + 2\vec{\nabla}_{r_1} \cdot \vec{\nabla}_{r_2} - \frac{2M}{2m+M} (\vec{\nabla}_{r_1} + \vec{\nabla}_{r_2}) \cdot \vec{\nabla}_{r_3}.
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

将以上算符带入原来哈密顿中可得到：

$$\begin{aligned}
 H &= -\frac{1}{2m} (\nabla_{r_1}^2 + \frac{2m}{2m+M} \vec{\nabla}_{r_1} \cdot \vec{\nabla}_{r_3} + (\frac{m}{2m+M})^2 \nabla_{r_3}^2) \\
 &\quad -\frac{1}{2m} (\nabla_{r_2}^2 + \frac{2m}{2m+M} \vec{\nabla}_{r_2} \cdot \vec{\nabla}_{r_3} + (\frac{m}{2m+M})^2 \nabla_{r_3}^2) \\
 &\quad -\frac{1}{2M} (\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2 + (\frac{M}{2m+M})^2 \nabla_{r_3}^2 + 2\vec{\nabla}_{r_1} \cdot \vec{\nabla}_{r_2} - \frac{2M}{2m+M} (\vec{\nabla}_{r_1} + \vec{\nabla}_{r_2}) \cdot \vec{\nabla}_{r_3}) \\
 &\quad -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \\
 &= \sum_i \left( -\frac{1}{2\mu} \vec{\nabla}_{r_i}^2 - \frac{2e^2}{r_i} \right) - \frac{1}{M} \vec{\nabla}_{r_1} \cdot \vec{\nabla}_{r_2} - \frac{1}{2(2m+M)} \nabla_{r_3}^2 + \frac{e^2}{r_{12}}.
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

式中  $\mu = mM/(m+M)$  为电子约化质量。在这个表示式中  $r_3$  作为质心运动不与其它变量耦合，可以直接分离出去。于是我们最终的哈密顿量在质心坐标的表达式为（以下如无特别声明，均采用原子单位制）：

$$H = \sum_i \left( -\frac{1}{2\mu} \vec{\nabla}_{r_i}^2 - \frac{2}{r_i} \right) - \frac{1}{M} \vec{\nabla}_{r_1} \cdot \vec{\nabla}_{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \tag{2.8}$$

## 2.2 变分法与广义本征方程

给定体系的哈密顿量与任意一个满足物理要求的波函数，我们可以得到体系能量的期望值：

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \tag{2.9}$$

这时体系能量的期望值可以看作波函数的泛函，而我们知道每一个体系都有一个能量下限即基态，某一波函数使体系能量取下限的必要条件是这一波函数对应着能量的变分极值，如果我们在波函

数空间选出一组特定的基组，那么空间中任意波函数都可以表达为

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle, \quad (2.10)$$

这里  $c_i$  均为实数。选定基组后，能量期望值可以作为这些系数的函数：

$$\begin{aligned} E(c_1, c_2, \dots) &= \frac{\sum_{i,j} c_i c_j \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle}{\sum_{i,j} c_i c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle} \\ &= \frac{\sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i c_j O_{ij}}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

式中  $H_{ij}, O_{ij}$  分别别称为哈密顿矩阵元和交叠矩阵元。这时可以以系数为自变量， $E$  为函数值，对系数作微分，找到使  $E$  为极值的那些参数：

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(c_1, c_2, \dots)}{\partial c_k} &= \frac{\left( \sum_{i,j} c_i c_j O_{ij} \right) \left( \sum_{i,j} c_i H_{ij} \delta_{jk} \right) - \left( \sum_{i,j} c_i c_j H_{ij} \right) \left( \sum_{i,j} c_i O_{ij} \delta_{jk} \right)}{\left( \sum_{i,j} c_i c_j O_{ij} \right)^2} \\ &= \frac{\sum_{i,j} c_i H_{ij} \delta_{jk}}{\sum_{i,j} c_i c_j O_{ij}} - \frac{\left( \sum_{i,j} c_i c_j H_{ij} \right) \left( \sum_{i,j} c_i O_{ij} \delta_{jk} \right)}{\left( \sum_{i,j} c_i c_j O_{ij} \right)^2} \\ &= \frac{\sum_i c_i H_{ik} - E \sum_i c_i O_{ik}}{\sum_{i,j} c_i c_j O_{ij}} \\ &= \frac{\sum_i c_i (H_{ik} - E O_{ik})}{\sum_{i,j} c_i c_j O_{ij}} \\ &= 0, \end{aligned} \quad (2.12)$$

这样我们可以得到

$$\sum_i c_i (H_{ik} - E O_{ik}) = 0. \quad (2.13)$$

式中  $k$  取遍  $1..N$  中所有值，则可以得到我们所期待的广义本征方程：

$$HC = EOC. \quad (2.14)$$

通过对广义本征方程的求解，我们就可以得到体系定态的能量和相应的波函数。由变分原理，所有本征值中最小的那一个就是真实体系基态能的上限，所以如果我们通过广义本征方程得到的能级越低，那么我们的结果就越接近真实值。通过计算结果和实验中测量的数值相对比，我们可以发现如果基组选的比较，那么通过项数不多的计算就可以使我们得到的定态能量相当的精确。

## 2.3 Hylleraas-B-splines 基失组

自由氢原子不与外界相互作用，体系的总角动量算符为（质心坐标）

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 = -i \sum_i \vec{r}_i \times \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}. \quad (2.15)$$

可以验证这个算符与体系哈密顿量对易，于是体系哈密顿量的波函数可以分离为角项部分和径向部分：

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f(r_1, r_2) \Lambda_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) + (\vec{r}_1 \rightleftharpoons \vec{r}_2). \quad (2.16)$$

其中  $\Lambda_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$  被称为两个电子角动量  $l_1, l_2$  的矢量耦合积：

$$\Lambda_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) = \sum_{m_1, m_2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | LM \rangle Y_{l_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_2 m_2}(\hat{r}_2), \quad (2.17)$$

$\langle l_1 l_2 m_1 m_2 | LM \rangle$  为在角动量耦合表象与非耦合表象之间转换的么正矩阵，被称为 Clebsch-Gordan 系数、Wigner 系数或矢量耦合系数。 $Y_{lm}$  是单电子角动量算符的本征函数，球谐函数。

对于径向的函数处理，我们按照上面变分法的方法，首先构造一组合适的基组，在这个小结里我们展示关联 B-spline 的构建过程。首先我们介绍基组中的 **径向组成部分，B-spline 函数**。

B-splines 函数定义在一个给定的区间内，满足如下递推关系：

$$B_{i,k}(r) = \frac{r - t_i}{t_{i+k-1} - t_i} B_{i,k-1}(r) + \frac{t_{i+k} - r}{t_{i+k} - t_{i+1}} B_{i+1,k-1}(r). \quad (2.18)$$

对于  $k = 1$  的情况，函数取值如下：

$$B_{i,1}(r) = \begin{cases} 1 & (t_i \leq r \leq t_{i+1}), \\ 0 & (otherwise). \end{cases} \quad (2.19)$$

其中函数第一个下标为样条的序数  $i$ ，第二个参数为样条的阶数  $k$ ， $t_i$  为定义样条之前指定的节点序列。对节点序列的要求是非递减，并且为了保证拟合出来函数的连续性，非端点节点的重复度不高于  $k - 1$ 。给定区间  $[a, b]$  后，节点序列影响着 B-spline 基组的整体性质。在做原子分子计算中，节点序列通常有以下几种选择：

$$t_i = r_{min} + \frac{r_{max} - r_{min}}{n - 1} (i - 1). \quad (2.20)$$

这种是最平凡的线性节点序列，每个节点之间间隔相同。

$$t_i = r_{min} + (r_{max} - r_{min}) \frac{e^{\gamma(\frac{i-1}{n-1})} - 1}{e^{\gamma} - 1}. \quad (2.21)$$

指数型节点， $\gamma$  为调节参数。当  $\gamma$  趋于 0 时节点序列趋近于线性节点，当  $\gamma$  趋于无穷大时所有节

点均向区间左端靠拢。

$$t_i = r_{\min} + r_{\max} \sin \left( \frac{\pi}{2} \left[ \frac{i-1}{n-1} \right]^\alpha \right). \quad (2.22)$$

类  $\sin$  型节点,  $\alpha$  为调节参数。当  $\alpha$  趋于 0 或无穷大时, 节点分别向区间左侧或区间右侧靠拢, 当  $\alpha$  在 2 附近时, 节点分别集中在区间两端。

$$\begin{aligned} r_0 &= \frac{r_{\max}(i_0 - 1) + r_{\min}(n - i_0)}{2n - i_0 - 1}, \\ \alpha &= \frac{r_0 - r_{\min}}{(i_0 - 1)^2}, \\ \beta &= \frac{r_{\max} - r_0}{n - i_0}, \\ t_i &= \begin{cases} r_{\min} + \alpha(i - 1)^2 & 1 \leq i < i_0, \\ r_0 + \beta(i - i_0) & i_0 \leq i \leq n. \end{cases} \end{aligned} \quad (2.23)$$

这种被称为线性抛物型节点序列, 这种节点在区间左端较为密集, 在较远处接近线性分布。其它类型的节点分布可见文献 [2, 13, 20]。参数  $i_0$  决定了分隔点的位置。这些节点在计算中要在区间两端添加合适的重复点来满足合适的边界条件。

如果区间  $[a, b]$ , 样条阶数和节点序列都确定下来, 那么整个样条也就确定下来了。由样条的定义可以知道整个样条有如下重要的性质:

- 1、在整个定义域上, 每个样条取值均大于等于 0;
- 2、对于  $k$  阶样条, 每个样条最多在  $k$  个间隔内非零, 这使得我们有如下表达式:

$$B_{i,k}(r) \cdot B_{j,k}(r) = 0, \quad |i - j| \geq k. \quad (2.24)$$

- 3、每个样条在非零区间内, 其在每个不含端点的间隔为多项式函数, 是光滑函数;

4、对于间隔之间的节点, 如果节点重复率为  $\mu$ , 那么  $k$  阶样条在这个节点上的光滑度为  $C^{k-1-\mu}$ , 这导致每个样条在整个区间上的光滑度至少为  $C^{k-1-\mu}$ , 而通常我们为了满足波函数的边界条件而只在区间端点处适当的重复节点的选取, 这就保证了我们拟合出来的波函数在除去端点的区间上的光滑度;

- 5、在任意区间上, 所有样条值相加为 1;
- 6、在节点序列缓慢变化时, 整个样条基也是随之缓慢变化;
- 7、任意定义域在为  $[a, b]$  的函数均可由样条基展开:

$$f(r) = \sum_i c_i B_i(r), \quad (2.25)$$

在每个间隔上, 其截断误差为

$$\epsilon \sim \frac{h_i^k}{k!} |D^k f(\eta_i)|. \quad (2.26)$$

其中  $h_i$  为区间宽度, 并且  $\eta$  为区间内的某一个值。在实际计算中, 考虑到数值稳定性与截断误差



等因素，样条阶数一般取为 7–10。

在做原子分子计算中，我们通常涉及到对函数的求导，关于 B-spline 的微分，一个十分有用的表达式：

$$DB_{i,k}(r) = \frac{k-1}{t_{i+k-1} - t_i} B_{i,k-1}(r) - \frac{k-1}{t_{i+k} - t_{i+1}} B_{i+1,k-1}(r). \quad (2.27)$$

在这个递推的表达式中，对  $k$  阶样条的求导可以转化为上一阶样条值得线性组合，这不仅可以有效减少我们程序的计算量，并且对整个程序的数值稳定性也有很大的提升。

有了 B-spline 的概念来处理波函数的径向部分，我们就可以给出关联 B-spline 基组的定义：

$$\{\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2) r_{12}^c \Lambda_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) + (\vec{r}_1 \rightleftharpoons \vec{r}_2)\} \quad (0, r_{max}). \quad (2.28)$$

$r_{12}$  就是我们要加入的关联项，小括号中是 B-spline 函数的区间。在后面的计算中我们可以看到，由于关联 B-spline 基组中直接包含着对两个电子接近时的描述，我们用这个基组计算得到的能量以及极化率的效率和精度都得到了明显的提升。

在对氦原子进行计算时，为了满足物理上得边界条件，我们的节点序列通常取为：

$$\begin{cases} t_i = 0 & i = 1, 2, \dots, k-1, \\ t_i = r_{max} \frac{e^{\gamma(\frac{i-1}{n-1})} - 1}{e^\gamma - 1} & i = k, k+1, \dots, N, \\ t_i = r_{max} & i = N+1, \dots, N+k-1. \end{cases} \quad (2.29)$$

这里还需要对基组中的关联项幂的取值做一说明，由于关联项本身含有角项的一部分信息：

$$\begin{aligned} r_{12} &= \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta}, \\ \cos \theta &= \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 Y_{1m}^*(\hat{r}_1) Y_{1m}(\hat{r}_2), \end{aligned} \quad (2.30)$$

而我们又知道

$$Y_{lm}(\hat{r}) Y_{l'm'}(\hat{r}) = \sum_{LM} \frac{(l, l', L)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ m & m' & M \end{pmatrix} Y_{LM}^*(\hat{r}). \quad (2.31)$$

这也就是说，如果我们不对基组中的参数  $c$  进行限制，那么如果基组中相差  $r_{12}^2$  的某两项尽管角项不同，最后也可能由于 2.31 式中的递推关系而导致存在相关关系。如果想要保证角项选择的自由

性，则需要对参数  $c$  进行一定的限制。在本文的计算中我们的参数选择如下：

$$\begin{aligned} i &= 1, 2, \dots, j, \\ j &= 1, 2, \dots, N, \\ c &= 0, 1, \\ l_1 &= 0, 1, \dots, l_{max}, \\ l_2 &= 0, 1, \dots, l_{max}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

要注意的是这样选择参数后由于电子的交换而导致某些基的模为 0，这将会导致我们在计算广义本征方程时由于交叠矩阵不正定而使计算进行不下去的情况，这是在计算中是应该避免的。还有值得一提的是，由于样条的高区分度，在我们的计算中并不会出现近线性相关问题，这为我们的计算提供了很大便利。

## 2.4 计算中算符及积分元的处理

### 2.4.1 哈密顿量的处理

在利用关联 B-spline 进行计算时，由于我们的基组中含有  $r_{12} = r_{12}(r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2)$ ，为方便记，我们对哈密顿算符做一些修改。在球坐标下，我们将梯度算符改写如下：

$$\vec{\nabla}_{r_1} = \vec{\nabla}_{r_1}^r + \vec{\nabla}_{r_1}^Y, \quad (2.33)$$

其中

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{r_1}^r &= \vec{e}_{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \vec{e}_{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}}, \\ \vec{\nabla}_{r_1}^Y &= \vec{e}_{\theta_1} \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial \theta_1} + \vec{e}_{\phi_1} \frac{1}{r_1 \sin \theta_1} \frac{\partial}{\partial \phi_1}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

式中的偏微分算符只作用在显含相同角标的函数上。类似的对  $\vec{\nabla}_{r_2}^r$  也做类似处理：

$$\vec{\nabla}_{r_2} = \vec{\nabla}_{r_2}^r + \vec{\nabla}_{r_2}^Y, \quad (2.35)$$

其中

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{r_2}^r &= \vec{e}_{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} + \vec{e}_{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}}, \\ \vec{\nabla}_{r_2}^Y &= \vec{e}_{\theta_2} \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial \theta_2} + \vec{e}_{\phi_2} \frac{1}{r_2 \sin \theta_2} \frac{\partial}{\partial \phi_2}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

按照这种约定, 我们的 Laplace 算符可以被重新表达为:

$$\begin{aligned}\nabla_{r_1}^2 &= \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} \\ &\quad - \frac{l_1(l_1 + 1)}{r_1^2} - \frac{2r_2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \left( \hat{r}_2 \cdot \hat{\nabla}_1^Y \right), \\ \nabla_{r_2}^2 &= \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2}{r_2 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}} \\ &\quad - \frac{l_2(l_2 + 1)}{r_2^2} - \frac{2r_1}{r_2 r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \left( \hat{r}_1 \cdot \hat{\nabla}_2^Y \right).\end{aligned}\quad (2.37)$$

在我们的约化哈密顿量中, 还有一质量修正算符, 我们将其展开如下:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla}_{r_1} \cdot \vec{\nabla}_{r_1} &= - \left( \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right) + \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2}{2r_1 r_2} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} \\ &\quad + \frac{r_2^2 - r_1^2 - r_{12}^2}{2r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} + \frac{r_1^2 - r_2^2 - r_{12}^2}{2r_2 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}} \\ &\quad + \frac{r_1}{r_2} \left( \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{1}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right) \left( \hat{r}_1 \cdot \hat{\nabla}_2^Y \right) + \frac{r_2}{r_1} \left( \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{1}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right) \left( \hat{r}_2 \cdot \hat{\nabla}_1^Y \right) \\ &\quad + \frac{1}{r_1 r_2} \left( \hat{\nabla}_1^Y \cdot \hat{\nabla}_2^Y \right).\end{aligned}\quad (2.38)$$

最终, 我们有限质量的氢原子哈密顿量可以被表达为:

$$\begin{aligned}H &= - \frac{1}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} \right) + \left( \frac{1}{M} - \frac{1}{\mu} \right) \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} - \frac{1}{\mu} \left( \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \right) \\ &\quad + 2 \left( \frac{1}{M} - \frac{1}{\mu} \right) \frac{1}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{M} - \frac{1}{\mu} \right) \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{M} - \frac{1}{\mu} \right) \frac{r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2}{r_2 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}} + \frac{1}{2\mu} l_1(l_1 + 1) \frac{1}{r_1^2} \\ &\quad + \frac{1}{2\mu} l_2(l_2 + 1) \frac{1}{r_2^2} - \frac{1}{2M} \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2}{2r_1 r_2} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} \\ &\quad + \left[ - \frac{1}{Mr_2} \frac{\partial}{\partial r_1} + \left( \frac{1}{\mu} - \frac{1}{M} \right) \frac{r_1}{r_2 r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right] \left( \hat{r}_1 \cdot \hat{\nabla}_2^Y \right) \\ &\quad + \left[ - \frac{1}{Mr_1} \frac{\partial}{\partial r_2} + \left( \frac{1}{\mu} - \frac{1}{M} \right) \frac{r_2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right] \left( \hat{r}_2 \cdot \hat{\nabla}_1^Y \right) \\ &\quad - \frac{1}{Mr_1 r_2} \left( \hat{\nabla}_1^Y \cdot \hat{\nabla}_2^Y \right) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}.\end{aligned}\quad (2.39)$$

从表达式中可以看到哈密顿矩阵元的计算量要远大于交叠矩阵的计算量, 哈密顿量作用到试探波函数上后要通过合并同类项等类似的方法来简化我们的表达式, 从而减少我们构建广义本征矩阵所需要的时间。

## 2.4.2 基本类型积分

在构建广义本征矩阵的时候我们通常会遇到几种基本的积分, 下面我们要对这些积分进行处理, 以达到可以进行数值计算的目的。

我们在计算交叠矩阵元中会出现如下积分：

$$I(i, j, i', j', c) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2) B_{i',k}(r_1) B_{j',k}(r_2) r_{12}^c \Lambda_{l_1 l_2}^{L' M'}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)^* \Lambda_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2). \quad (2.40)$$

在不涉及相对论修正时，我们的积分中不会出现  $c < -1$  的情况，目前我们不予考虑。对于积分中出现的  $r_{12}^c$ ，我们采用如下展开：

$$r_{12}^c = \sum_{q=0}^{L_1} P_q(\cos \theta) \sum_{k=0}^{L_2} C_{cqk} r_{<}^{q+2k} r_{>}^{c-q-2k}, \quad (2.41)$$

其中  $r_{<}, r_{>}$  分别取值为  $r_1, r_2$  中较小与较大者。我们现在的参数  $c \geq -1$ ，当  $c$  取偶数时， $L_1 = c/2$ ， $L_2 = c/2 - q$ ；当  $c$  取奇数时，第一个求和变为无穷级数，而  $L_2 = (c+1)/2$ 。  $P_q$  为勒让德多项式，系数  $C_{cqk}$  的表达式为：

$$C_{cqk} = \frac{2q+1}{c+2} \binom{c+2}{2k+1} \prod_{t=0}^{S_{qc}} \frac{2k+2t-c}{2k+2q-2t+1}, \quad (2.42)$$

其中  $S_{qc} = \min(q-1, (c+1)/2)$ 。利用球谐函数加法定理：

$$P_q(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2q+1} \sum_{m=-q}^q Y_{qm}^*(\hat{r}_1) Y_{qm}(\hat{r}_2) \quad (2.43)$$

那么表达式2.40可以分为径向和角项两部分积分：

$$I(i, j, i', j', c) = \sum_{qk} C_{cqk} G_1 I_R(i, j, i', j', c) \quad (2.44)$$

其中  $I_R$  为径向积分：

$$I_R(i, j, i', j', c) = \int r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2) B_{i',k}(r_1) B_{j',k}(r_2) \frac{r_{<}^{q+2k}}{r_{>}^{q+2k-c}}, \quad (2.45)$$

而角项部分为：

$$G_1 = \frac{4\pi}{2q+1} \int d\Omega_1 d\Omega_2 \Lambda_{l_1 l_2}^{L' M'}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)^* \Lambda_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) Y_{qm}^*(\hat{r}_1) Y_{qm}(\hat{r}_2). \quad (2.46)$$

为了方便后面角项部分的计算，我们要把  $CG$  系数转化为更加对称的  $3j$  和  $6j$  符号。这两套符号之间的联系为：

$$\langle l_1 l_2 m_1 m_2 | LM \rangle = (-1)^{l_1-l_2+M} \sqrt{2L+1} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

在这套符号下，两个角动量的矢量耦合积可以被展开为：

$$\begin{aligned}\Lambda_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) &= \sum_{m_1, m_2} (-1)^{l_1 - l_2 + M} \sqrt{2L+1} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} Y_{l_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_2 m_2}(\hat{r}_2), \\ \Lambda_{l'_1 l'_2}^{L'M'}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)^* &= \sum_{m'_1, m'_2} (-1)^{l'_1 - l'_2 + M'} \sqrt{2L'+1} \begin{pmatrix} l'_1 & l'_2 & L' \\ m'_1 & m'_2 & -M' \end{pmatrix} Y_{l'_1 m'_1}^*(\hat{r}_1) Y_{l'_2 m'_2}^*(\hat{r}_2).\end{aligned}\quad (2.48)$$

这时角项的积分2.46为：

$$\begin{aligned}G_1 &= \frac{4\pi}{2q+1} \sum_{all m} (-1)^{l_1 - l_2 + M + l'_1 - l'_2 + M'} (L, L')^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_1 & l'_2 & L' \\ m'_1 & m'_2 & -M' \end{pmatrix} \int d\Omega_1 d\Omega_2 \\ &\quad Y_{l_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_2 m_2}(\hat{r}_2) Y_{l'_1 m'_1}^*(\hat{r}_1) Y_{l'_2 m'_2}^*(\hat{r}_2) Y_{qm}^*(\hat{r}_1) Y_{qm}(\hat{r}_2),\end{aligned}\quad (2.49)$$

这里  $(L, L') = (2L+1)(2L'+1)$ ，然后利用球谐函数的递推关系以及正交归一性质：

$$\begin{aligned}Y_{lm}^*(\hat{r}) &= (-1)^m Y_{l-m}(\hat{r}), \\ Y_{lm}(\hat{r}) Y_{l'm'}(\hat{r}) &= \sum_{LM} \frac{(l, l', L)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ m & m' & M \end{pmatrix} Y_{LM}^*(\hat{r}), \\ \int d\Omega Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) &= \delta_{l'l} \delta_{m'm},\end{aligned}\quad (2.50)$$

这样我们可以得到：

$$\begin{aligned}\int d\Omega_1 Y_{l_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{l'_1 m'_1}^*(\hat{r}_1) Y_{qm}^*(\hat{r}_1) &= \\ (-1)^{m'_1 + m} \frac{(l'_1, q, l_1)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l'_1 & q & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_1 & q & l_1 \\ -m'_1 & -m & m_1 \end{pmatrix}, \\ \int d\Omega_2 Y_{l_2 m_2}(\hat{r}_2) Y_{l'_2 m'_2}^*(\hat{r}_2) Y_{qm}^*(\hat{r}_2) &= \\ (-1)^{m'_2} \frac{(l'_2, q, l_2)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l'_2 & l_2 & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & l_2 & q \\ -m'_2 & m_2 & m \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (2.51)$$

经过整理，提出公因式，我们可以得到：

$$\begin{aligned}G_1 &= (l_1, l_2, L, l'_1, l'_2, L')^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l'_1 & q & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & l_2 & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad \sum_{all m} (-1)^{l_1 - l_2 + M + l'_1 - l'_2 + M' + m'_2 + m} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \\ &\quad \begin{pmatrix} l'_1 & l'_2 & L' \\ m'_1 & m'_2 & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_1 & q & l_1 \\ m'_1 & m & -m_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & l_2 & q \\ -m'_2 & m_2 & m \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (2.52)$$

这时如果直接对所有  $m$  求和计算量是巨大的，利用图论的方法，我们可以将2.52中四个  $3j$  符号

求和转化为一个  $6j$  符号而大大减少运算量。最后我们角项积分可以表示为:

$$G_1 = (-1)^{L-l'_2+l_2} \delta_{MM'} \delta_{LL'} (l_1, l_2, l'_1, l'_2)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l'_1 & l_1 & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & l_2 & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} L & l_1 & l_2 \\ q & l'_2 & l'_1 \end{matrix} \right\} \quad (2.53)$$

其中花括号即为  $6j$  符号。在上面的表达式中我们可以发现由于  $3j$  符号的特性, 我们的变量  $q$  被限制到了确定的范围:

$$\max(|l_1 - l'_1|, |l_2 - l'_2|) \leq q \leq \min(l_1 + l'_1, l_2 + l'_2) \quad (2.54)$$

这使得我们不用再过多考虑无穷级数的问题。下面我们来处理径向积分的部分。

在我们的处理方法中利用到了2.41式中的展开, 在这个展开中我们对函数表达式引入了  $\max$  和  $\min$  这两个函数。这两个函数的存在使得我们的函数表达式在径向部分的定义域以  $r_1 = r_2$  为界被分为两个部分, 于是我们的径向积分要做如下处理:

$$I_R(i, j, i', j', c) = \int_0^\infty dr_1 \int_0^{r_1} dr_2 B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2) B_{i',k}(r_1) B_{j',k}(r_2) \frac{r_1^{q+2k+2}}{r_2^{q+2k-c-2}} + \int_0^\infty dr_2 \int_0^{r_1} dr_1 B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2) B_{i',k}(r_1) B_{j',k}(r_2) \frac{r_2^{q+2k+2}}{r_1^{q+2k-c-2}}. \quad (2.55)$$

这时候整个平面上的积分化为两个部分, 第一部分  $r_2$  为内部积分,  $r_1$  为外部积分; 第二部分  $r_1$  为内部积分,  $r_2$  为外部积分。需要注意的是在利用程序处理数值积分时, 由于两个内部积分的定义域被限制, 所以整个平面上也应有两套网点, 分别对应上述两个部分的积分。

### 2.4.3 涉及到 $\hat{\nabla}_j^Y$ 的积分

在计算哈密顿矩阵元与质量修正项时我们会遇到下面这种类型的积分:

$$\begin{aligned} J_1(i, j, i', j', c) &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2) B_{i',k}(r_1) B_{j',k}(r_2) r_{12}^c \\ &\quad \Lambda_{l'_1 l'_2}^{L' M'}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)^* (\hat{r}_1 \cdot \hat{\nabla}_2^Y) \Lambda_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2), \\ J_2(i, j, i', j', c) &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2) B_{i',k}(r_1) B_{j',k}(r_2) r_{12}^c \\ &\quad \Lambda_{l'_1 l'_2}^{L' M'}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)^* (\hat{r}_2 \cdot \hat{\nabla}_1^Y) \Lambda_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2), \\ J_3(i, j, i', j', c) &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2) B_{i',k}(r_1) B_{j',k}(r_2) r_{12}^c \\ &\quad \Lambda_{l'_1 l'_2}^{L' M'}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)^* (\hat{\nabla}_1^Y \cdot \hat{\nabla}_2^Y) \Lambda_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2). \end{aligned} \quad (2.56)$$

对于这种积分类型, 利用  $\hat{\nabla}_j^Y$  的特性:

$$\hat{\nabla}_\mu^Y Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_{\lambda\tau} b(\lambda; \tau) (\lambda, \tau)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 & l & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & l & \lambda \\ \mu & m & \tau \end{pmatrix} Y_{\lambda\tau}^*(\hat{r}) \quad (2.57)$$

其中  $\hat{\nabla}_\mu^Y$  是  $\hat{\nabla}^Y$  这一球面张量的三个分量,  $\mu$  的取值为  $-1, 0, 1$ ;  $b(\lambda; \tau)$  在两种情况下取值非零, 被定义为:

$$\begin{aligned} b(\lambda; \lambda - 1) &= \lambda + 1, \\ b(\lambda; \lambda + 1) &= -\lambda. \end{aligned} \quad (2.58)$$

然后我们注意到  $\hat{r}$  也是一个一阶球面张量, 它的三个分量为:

$$\hat{r}_\mu = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1\mu}(\hat{r}), \quad \mu = 0, \pm 1, \quad (2.59)$$

利用球谐函数的递推关系, 我们可以得到:

$$\hat{r}_\mu Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_{\lambda\tau} (\lambda, \tau)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 & l & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & l & \lambda \\ \mu & m & \tau \end{pmatrix} Y_{\lambda\tau}^*(\hat{r}) \quad (2.60)$$

对比2.57和2.60两式, 可以发现对2.52中的三个积分我们可以做出统一的处理。如果要计算2.52中的某一个积分, 那么我们可以先从计算  $\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2$  着手, 然后在最终的求和级数中适当的插入  $b(\lambda; \tau)$  这一函数即可得到我们想要的表达式。这种方法可以使我们方便, 统一的处理这一类型的积分。

于是现在我们考虑如下积分:

$$\begin{aligned} J(i, j, i', j', c) &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2) B_{i',k}(r_1) B_{j',k}(r_2) r_{12}^c \\ &\quad \Lambda_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)^* (\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) \Lambda_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2). \end{aligned} \quad (2.61)$$

按照我们上面的提到的想法, 我们把积分中的  $\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2$  做如下展开:

$$\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2 = \frac{4\pi}{3} \sum_{\mu} Y_{1\mu}(\hat{r}_1) Y_{1\mu}^*(\hat{r}_2). \quad (2.62)$$

对于2.61式中的关联项我们做与处理基本积分时一样的处理, 那么我们关于  $\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2$  的积分可以表达为:

$$J(i, j, i', j', c) = \sum_{qk} C_{cqk} G_{\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2} I_R(i, j, i', j', c). \quad (2.63)$$

这样我们需要重新处理的只有积分中的角项部分  $G_{\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2}$ 。同样的利用球谐函数的递推、正交归一等

关系，角项部分可以表达为：

$$\begin{aligned}
 G_{\hat{r}_1, \hat{r}_2} = & (l_1, l_2, l'_1, l'_2)^{\frac{1}{2}} \sum_{T_1, T_2} (T_1, T_2) \begin{pmatrix} l'_1 & T_1 & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & T_2 & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & l_1 & T_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & l_2 & T_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 & \sum_{all m} (-1)^{l_1 - l_2 + M + l'_1 - l'_2 + M' + \mu + \tau_2 + m'_2} (L, L')^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_1 & l'_2 & L' \\ m'_1 & m'_2 & -M' \end{pmatrix} \\
 & \begin{pmatrix} 1 & l_1 & T_1 \\ \mu & m_1 & \tau_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & l_2 & T_2 \\ -\mu & m_2 & \tau_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_1 & T_1 & q \\ m'_1 & \tau_1 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & T_2 & q \\ -m'_2 & \tau_2 & m \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \quad (2.64)$$

同样通过图论的方法简化化简之后，我们最终得到关于  $G_{\hat{r}_1, \hat{r}_2}$  的积分中角项部分的表达式为：

$$\begin{aligned}
 G_{\hat{r}_1, \hat{r}_2} = & \delta_{LL'} \delta_{MM'} (l_1, l_2, l'_1, l'_2)^{\frac{1}{2}} \sum_{T_1, T_2} (T_1, T_2) \\
 & \begin{pmatrix} l'_1 & T_1 & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & T_2 & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & l_1 & T_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 & \begin{pmatrix} 1 & l_2 & T_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} T_2 & l_2 & 1 \\ l_1 & T_1 & L \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l'_2 & T_2 & q \\ T_1 & l'_1 & L \end{matrix} \right\}.
 \end{aligned} \quad (2.65)$$

其中的花括号为  $6j$  符号。

这里要说明一下关于  $3j$  符号化简的问题。在化简过程中球谐函数的递推次序与最终结果是无关的，但在递推时要尽量保证两组不同宗量的球函数之间的相似性，以方便化简与检查。化简的最终结果必然不含有求和项中的  $m$ ，如果两次化简结果不相同，要考虑到可能是  $3j$ 、 $6j$  符号的对称性而导致的符号与数字位置之间的差异。当然最后还要用程序进行数值检查，以确保推导结果的正确性。

现在我们可以谈及2.56中的几个积分了。在我们的计算中某个积分涉及到  $\hat{\nabla}_j^Y$  时，我们可以通过在求和中插入合适的  $b(\lambda; \tau)$  这一函数来方便的得到我们想要计算的求和式。替换规则如下：

$$\begin{aligned}
 \hat{r}_1 \cdot \hat{\nabla}_2^Y & \rightarrow b(l_2; T_2) \hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2, \\
 \hat{r}_2 \cdot \hat{\nabla}_1^Y & \rightarrow b(l_1; T_1) \hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2, \\
 \hat{\nabla}_1^Y \cdot \hat{\nabla}_2^Y & \rightarrow b(l_1; T_1) b(l_2; T_2) \hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2.
 \end{aligned} \quad (2.66)$$

#### 2.4.4 涉及到 $r_i^l Y_{lm}(\hat{r}_i)$ 的积分

由于我们这篇文章中要通过计算氢原子的极化率来检验关联 B-spline 对中间态求和问题的适用性，我们的计算还要考虑到涉及  $r_i^l Y_{lm}(\hat{r}_i)$  的积分：

$$\begin{aligned}
 Q(i, j, i', j', c) = & \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 B_{i,k}(r_1) B_{j,k}(r_2) B_{i',k}(r_1) B_{j',k}(r_2) r_{12}^c \\
 & \Lambda_{l_1 l_2}^{L' M'}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)^* (r_i^l Y_{lm}(\hat{r}_i)) \Lambda_{l_1 l_2}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2).
 \end{aligned} \quad (2.67)$$



这种类型的积分与前面两种积分是类似的，但是角项部分要重新化简。我们仍然把积分分为径向与角项部分：

$$Q_1(i, j, i', j', c) = \sum_{qk} C_{cqk} G_{r_1 Y} I_R(i, j, i', j', c), Q_2(i, j, i', j', c) = \sum_{qk} C_{cqk} G_{r_2 Y} I_R(i, j, i', j', c). \quad (2.68)$$

采用完全相同的手续，我们可以将角项部分化简为：

$$\begin{aligned} G_{r_1 Y} &= (-1)^{L-M'+l+l'_2} \begin{pmatrix} L' & l & L \\ -M' & m & M \end{pmatrix} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} (l_1, l_2, L, l'_1, l'_2, L')^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \sum_T (2T+1) \begin{pmatrix} l & l_1 & T \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_1 & T & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & l_2 & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ T & L' & l \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l'_2 & l_2 & q \\ T & l'_1 & L' \end{Bmatrix}, \\ G_{r_2 Y} &= (-1)^{L'-M'+l'_1} \begin{pmatrix} L' & l & L \\ -M' & m & M \end{pmatrix} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} (l_1, l_2, L, l'_1, l'_2, L')^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \sum_T (2T+1) \begin{pmatrix} l & l_2 & T \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & T & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_1 & l_1 & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & l_2 & l_1 \\ T & L' & l \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l'_1 & l_1 & q \\ T & l'_2 & L' \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (2.69)$$

这样我们就完成了包括约化哈密顿、处理微分和矩阵元积分的所有必要手续。现在我们把算法转化为计算机程序就可以进行数值计算了。

### 3 氦原子能级与极化率的高精度计算

在我们研究氦原子时，由变分原理，计算能量数值越低，那么我们的数值结果就越接近“真实值”。在众多基矢中，Hylleraas 基组以能量计算效率与高精度著称，目前无论氦原子基态还是激发态 [14]，Hylleraas 基的结果都被当作标准值来看待。对于这种局面，我们为什么还要发展另外的基矢来研究氦原子，我想主要原因可以归结为一下几个方面：第一，在自由氦原子非相对论能量的计算中，Hylleraas 基的确是难以超越的，但是在另外一些常见的情况下，例如研究者想要探究强磁场下的氦原子，由于外部磁场对电子的额外束缚，在原子物理的图像下氦原子电子云受到“压缩”，这时用高斯型的径向函数来进行相关计算就会更加合适。或者如果考虑受限原子的情形，这时原子波函数在只在一个有限范围上非零，亦或是某一体系波函数具有在空间上具有周期性，那么这时用 B-spline 基组就更为自然。第二，在精密计算的少体体系向较多粒子的体系推广时，由于用 Hylleraas 基组在处理矩阵元时十分困难，这导致将 Hylleraas 基组应用在四电子体系的计算发展缓慢，而关联高斯基组由于处理矩阵元时更加方便，在四电子体系的精密计算中，关联高斯基在目前的研究中是一个主流方法 [3, 4, 7, 49]。第三，如我们在绪论中提到的，在氦原子更加精密的测量与计算中，我们还需要考虑来自 QED 对氦原子能级的修正，在这些修正项的计算中，某些修正项由于涉及到氦原子的整个能谱，使得这些修正项处理起来十分棘手。并且由于修正项的值并没有如变分原理那么强力的判据，用一种方法得出的结果往往需要不同类型基组的相互验证。这时考虑到我们上面提到的 B-splines 函数的几个明显的优点，定义空间有限，分段多项式，可微性以及节点连续可调等，我们建立关联 B-spline 基组的意义是十分明显的，另外我们通过计算氦原子的静偶极极化率，表明了我们想法与计算的可靠性。在这个章节中我们会通过氦原子能级与极化率的计算给出我们计算时参数的选择方法，研究分波对原子能级和极化率的影响，探究氦原子一些能级之间的魔幻波长。并且通过这些计算给出氦原子高精度的  $1^1S - 5^1S$  和  $2^3S - 6^3S$  态的静偶极的具体数值，其中对于  $3^1S - 5^1S$  和  $4^3S - 6^3S$  态，我们给出了目前精度最高的推荐值。并利用我们已经计算的振子强度，给出了氦原子一些态的动力学极化率。

#### 3.1 参数的选择

在上面一个章节中我们介绍了关联 B-spline 基组的构建方法，双电子体系原子的哈密顿量的约化方法和在计算中会遇到的矩阵元的积分。通过这些积分计算出交叠矩阵和哈密顿矩阵，我们就可以通过求解广义本征方程得到我们体系的能级和相应的波函数。在具体计算中，我们最终的计算结果的精度与基组大小和基组的参数是息息相关的。在计算量较小的情况下，我们通常可以

采取牛顿法, 模拟退火法以及单纯形法等优化方法来得到在当前基组下合适的参数。随着研究对结果精度要求的提升, 我们通常要在我们的计算能力范围内使我们的基组中的基矢量尽可能的多, 原则上来说, 对于不同的基组大小, 我们要选择的参数通常也不尽相同。怎么在较大基组中选择合适的参数, 这往往依赖于研究者丰富的经验。对样条来说, 由于我们基组中只有一个参数, 并且这个参数只影响径向节点分布, 跟角项部分展开无关, 所以我们在计算中通常在较少的角项展开中用某种优化方法得到径向节点分布, 然后通过增加分波展开来扩大基组。计算结果表明, 这种方法是切实可行的。

与 B-spline 基组相同, 关联 B-spline 基组在计算之前也需要先确定样条定义域的大小, 以下为简便, 称为盒子的大小。盒子的大小影响着计算结果的精度。计算自由原子时, 理想来说, 盒子当然越大越好。如果盒子过小, 但我们要模拟的态在空间上扩散的比较大, 那么无论如何我们也得不到精确的数值解。如果盒子取得过大, 而样条取得较少, 那么我们这些样条对波函数的模拟在整体上可能就会比较粗糙, 一些波函数的细节不能体现出来, 这也会导致我们的结果精度较差。依据 B-spline 基组计算中的经验, 盒子大小  $R_{max}$  取为 150-200 a.u., 对计算氢原子的低激发态来说是足够的, 在以下能级的计算中, 我们将盒子大小固定为 200 a.u.。

选定盒子大小之后, 我们接下来要考虑的是节点分布, 在各类节点类型中, 我们选取指数型节点, 考虑到波函数的边界条件, 我们节点序列选取如下:

$$\begin{cases} t_i = 0 & i = 1, 2, \dots, k-1, \\ t_i = r_{max} \frac{e^{\gamma(\frac{i-k}{N-k+1})} - 1}{e^{\gamma} - 1} & i = k, k+1, \dots, N, \\ t_i = r_{max} & i = N+1, \dots, N+k-1. \end{cases} \quad (3.1)$$

为方便计, 我们通常令  $\gamma = r_{max} \times \tau$ , 那么  $\tau$  就是我们要优化的用来调节节点分布的参数。

表 3.1 是我们固定盒子大小为 200 a.u.,  $l_{max} = 1, N = 50$ , 用不同的节点给出的无限质量氢原子的  $1^1S$  态能级。在这个表中我们可以看到在我们计算氢原子能级时, 参数  $\tau$  取值在 0.03 到 0.04 之间都是合理的选择。并且我们还可以看出我们的计算结果的精度对参数选择并不是十分的敏感。为了便于比较 H-B-spline 与传统样条基组之间的差别, 我们在计算无限质量氢原子能量和极化率时径向采用相同的节点分布, 即参数  $\tau$  取为 0.038。

### 3.2 分波对氢原子能级影响的研究

氢原子处于不同的能级, 其电子云也有不同的分布。对于高激发态的氢原子, 两个电子之间的影响不那么强。此时用组态相互作用的方法就可以得到不错的结果 [8]。但对于基态, 两个电子之间关联比较强, 电子云比较密集的集中在原子核附近, 这时如果不考虑两个电子的渐进行为, 我们就难以高效的得到精确的基态波函数。在关联 B-spline 中, 我们以  $r_{12}^c$  来描述电子与电子之间的关联, 以  $l_1, l_2$  来描述单个电子的运动状态。直接看来, 似乎参数  $c$  与  $l_{max}$  取得越多越好, 但是

表 3.1: 不同参数对应的氦原子基态不同能量, 其中  $l_{max} = 1, N = 50$ . 表中单位均为原子单位

$\tau$	$E$	$\tau$	$E$	$\tau$	$E$
0.026	-2.903724266912217	0.033	-2.903724268389464	0.040	-2.903724268289478
0.027	-2.903724267360957	0.034	-2.903724268426067	0.041	-2.903724268213211
0.028	-2.903724267690234	0.035	-2.903724268442676	0.042	-2.903724268119208
0.029	-2.903724267932498	0.036	-2.903724268442035	0.043	-2.903724268005072
0.030	-2.903724268109978	0.037	-2.903724268425857	0.044	-2.903724267867623
0.031	-2.903724268238342	0.038	-2.903724268395027	0.045	-2.903724267702774
0.032	-2.903724268328813	0.039	-2.903724268349722		

注意到  $r_{12} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta}$ , 也就是说关联部分与角项部分并不是完全的独立。如果我们不注意  $r_{12}$  的高次项与角项的递推关系, 那么我们的计算程序就由于不正定而引入不必要的麻烦。这里的问题是我们对哪个参数限制比较合适呢? 对于低角动量态, 两种选取方法对计算量上的结果影响不大。由于让角项部分选择自由一方面是图像明晰一些, 另一方面是便于我们与 B-spline 进行比较, 这里我们就限制了参数  $c$  小于等于 1, 而角项部分自由选取。

分波的总数对基组来说是重要的。类组态相互作用基组不包含电子之间的关联项, 为了得到精度比较高的结果, 通常需要大量的分波 [24, 44] (见表 3.2)。

表 3.2: 不同方法在不同分波下氦原子基态能量收敛, 表中单位均为原子单位。

Natural orbital		MCI	B-spline
$l_{max}$	E	E	E
1	-2.900516	-2.903320776	-2.903331134
2	-2.902767	-2.903687982	-2.903688149
3	-2.903321	-2.903718403	-2.903718435
4	-2.903518	-2.903722701	-2.903722747
5	-2.903600	-2.903723671	-2.903723696
$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$
16		-2.903724368	-2.903724268

表 3.2 中所列的基组虽然是完备的, 但都不能很好的反映两电子之间的渐进行为, 这给基组拟合氦原子波函数带来了很大的阻碍。我们通过引入关联项, 在较小的分波展开  $l_{max} = 2$  时就能得到氦原子基态能量  $E = -2.90372437687$  a.u., 这个结果要好于表 3.2 中基组在分波展开到  $l_{max} = 16$  的情形。这说明我们构建的关联样条基组能够很好的反映两电子之间的渐进行为。在关联样条基

组中，我们引入的关联项  $r_{12}$  本身包含了角项的一些信息，这时我们改变一下对基组中的角项部分的叫法，即分波最大值  $l_{max}$  现在被称为分波展开长度。

在表 3.3 中我们给出了氦原子基态能量在不同分波展开下的随样条数收敛的情况。从表中我们可以看出，对于组态相互作用方法 (CI) 最难以精确计算的基态来说，在我们的计算中，氦原子基态的能量在分波展开  $l_{max} = 4$  时就迅速收敛到了  $E=-2.90372437699$  a.u.，有 9 位有效数。对于氦原子的低激发态，例如  $2^3S$  这个态（见表 3.4），这个态的能量收敛更加迅速，在分波展开  $l_{max} = 2$  时就直接收敛到了  $E=-2.17522937821$  a.u.，有 11 位有效数。我们的基组继承着样条基组的另一个明显的优点，即在一次对角化中可以同时得到数个有足够精确的结果。在我们的计算中，我们给出了氦原子  $1^1S - 5^1S$  和  $2^3S - 6^3S$  态的能量。这些能量的收敛样式与我们给出的表相似，并且都是在分波展开  $l_{max} = 2$  时就已经给出了相当好的结果。

表 3.3: 氦原子基态能量在不同分波展开下的随样条数收敛的研究。表格中单位为原子单位。

$N \backslash l_{max}$	1	2	3	4
20	-2.9036	-2.90371	-2.90371	-2.90371
25	-2.903723	-2.903723	-2.903723	-2.9037240
30	-2.9037241	-2.90372430	-2.90372434	-2.90372435
35	-2.90372425	-2.90372436	-2.903724371	-2.903724373
40	-2.903724265	-2.903724375	-2.903724375	-2.9037243764
45	-2.903724267	-2.9037243766	-2.9037243767	-2.90372437690
50	-2.9037242683	-2.90372437687	-2.90372437696	-2.903724376999

表 3.4: 氦原子  $2^3S$  态能量在不同分波展开下的随样条数收敛的研究。表格中单位为原子单位。

$N \backslash l_{max}$	1	2	3	4
20	-2.17521	-2.17521	-2.175220	-2.175220
25	-2.175228	-2.1752290	-2.1752291	-2.1752291
30	-2.17522934	-2.17522935	-2.17522936	-2.17522936
35	-2.175229372	-2.175229375	-2.175229376	-2.175229376
40	-2.175229375	-2.175229377	-2.175229377	-2.1752293780
45	-2.17522937601	-2.1752293781	-2.1752293781	-2.1752293781
50	-2.175229376092	-2.17522937821	-2.17522937822	-2.175229378226

接下来我们要考虑外推方法。按原理来讲，当然我们的结果会随着样条数  $N$  和分波展开的长度无限增大而无限接近“真实值”，但在实际计算中这是不可能的。我们只能通过有限的计算来给出有限的精度，但具体我们的精度到底到达了哪一位，这其实是不好回答的。由于在类似的收敛

研究中，收敛表通常都是相当稳定。研究者们经常采用较为简单的假设，来给出一个外推值 [15]。这个外推值与收敛表中的最后一个值的差被认为是不确定度。这里要特别说明的是这个不确定度的值通常是足够大的，这会保证更精确的结果都会落在我们的不确定度范围内。这里我们沿用精密谱计算中常用的等差数列拟合，在固定分波展开  $l_{max}$  下，给出我们的沿样条数  $N$  的外推值。这个外推方法叙述如下。

首先我们定义关于两次计算之间收敛率  $R$ ：

$$R(N) = \frac{E(N - 5) - E(N - 10)}{E(N) - E(N - 5)} \tag{3.2}$$

然后列出不同  $N$  的收敛率，如果这个收敛率是稳定的，那么我们就认为这个差值是在  $N$  较大时随  $N$  增加是不变的。最后我们可以给出我们的外推值  $E(\infty)$ ：

$$E(\infty) = E(N_{max}) + \frac{E(N_{max}) - E(N_{max} - 5)}{R(N_{max}) - 1} \tag{3.3}$$

最后我们的不确定度就是外推值与  $E(N_{max})$  的差。

按照这个方法我们给出氢原子基态的外推表，即表 3.5。从表 3.5 中我们可以看到，我们计

表 3.5: 关于氢原子基态能量的收敛研究，外推值括号中的数字代表不确定度，单位为原子单位

$N$	Number of terms	$E(N)$	$R(N)$
20	2100	-2.9037176344643	
25	3250	-2.9037240799982	
30	4650	-2.9037243503318	23.842
35	6300	-2.9037243734819	11.677
40	8200	-2.9037243764457	7.8110
45	10350	-2.9037243769088	6.3989
50	12750	-2.9037243769997	5.0961
Extrap.		-2.9037243771(2)	

算结果的收敛率的数值是随着  $N$  的增大而稳定减小的。最后我们的外推结果增加了一个有效位数，并且与更高精度的结果  $E=-2.903724377034...$  相符，这说明我们的外推结果是可靠的。按照这种外推的方法，我们给出了氢原子  $1^1S - 5^1S$  和  $2^3S - 5^3S$  态的能量，列在了表 3.6 中。在其中我们也列出了其它基组的结果，用来进行比照。在表 3.6 中可以看到，在样条数  $N=50$ ，分波展开  $l_{max} = 4$  时，我们的外推结果至少达到了 10 位有效数，与第二列的 B-spline 基组相比较，我们的精度得到了明显得提升；值得一提的是在相同原子总自旋的情形下，我们仅需一次对角化的手续就可以得到我们表中列出的 5 个态的结果，这可以节省相当的计算量；另外一点是我们这十个态的结果用的是一套参数，这也正好说明了我们基组的另外一个明显的优点：计算结果对参数不敏

表 3.6: 氦原子  $1^1S - 5^1S$  和  $2^3S - 5^3S$  态的能量值及与其它基组结果的比较, 括号中为不确定度, 单位为原子单位

State	This work	Ref. [9]	Ref. [6]	Ref. [15]
$1^1S$	-2.9037243771(2)	-2.9035774		-2.9037243770341195
$2^1S$	-2.14597404608(4)	-2.1459649	-2.1459740292	-2.145974046054419(6)
$3^1S$	-2.06127198976(3)	-2.0612681	-2.0612719720	-2.061271989740911(5)
$4^1S$	-2.03358671705(3)	-2.0335850	-2.0335866995	-2.03358671703072(1)
$5^1S$	-2.02117685159(3)	-2.021175	-2.0211768309	-2.021176851574363(5)
$2^3S$	-2.17522937826(4)	-2.1752288	-2.175229378176	-2.17522937823679130
$3^3S$	-2.068689067469(3)	-2.0686888	-2.068689067283	-2.06868906747245719
$4^3S$	-2.0365120831(1)	-2.0365120	-2.036512082933	-2.03651208309823630(2)
$5^3S$	-2.0226188723(1)	-2.0226188	-2.022618871382	-2.02261887230231227(1)
$6^3S$	-2.0153774530(1)		-2.015377452422	-2.01537745299286219(3)

感, 这对我们计算其它物理量时来说是重要的。

在我们通过广义本征矩阵的对角化得到体系的本征能量后, 可以顺带给出相应于这些态的波函数。由于实验上是不直接观测一个原子的定态波函数的, 那么我们的变分波函数的精度就很难给出直接的定义。但通过波函数我们可以计算这个态下的其它物理量的期待值, 例如  $r, \frac{1}{r}, \nabla^2$  等, 这些量虽然也很难直接确定, 但我们知道一些算符的期望值之间必然满足一些精确的关系, 如果我们用变分波函数计算得到的结果也能较好的满足这些关系的话, 那么我们就认为我们得到的波函数是足够精确的。显然这些判据并不是证明, 变分波函数满足越多的判据越能说明这个数值结果的合理性。

在对于单一波函数的众多的判据中, 利用 Hellmann 定理是简单易行的。Hellmann 定理是说如果一个量子体系处于某一束缚态, 其本征能量和波函数分别为  $E_n, \psi_n$ , 那么对于哈密顿中任意一个参数  $\lambda$ , 有下式成立:

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \psi_n \right\rangle. \quad (3.4)$$

把氦原子中的普朗克常数作为参数, 那么我们可以得到如下恒等式:

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle = -E. \quad (3.5)$$

于是我们可以定义下面一个量  $\eta$  来作为波函数精度的判据:

$$\eta = \left| 1 + \frac{\langle V \rangle}{2 \langle T \rangle} \right|. \quad (3.6)$$

对于一个变分得到的波函数来讲,  $\eta$  越接近 0, 则代表这个波函数越精确。

表 3.7 中是我们用氢原子基态的波函数计算的  $\frac{1}{r_1}, \frac{1}{r_{12}}, r_1, r_{12}, r_1^2, r_{12}^2$  的数据。这个表中我们也引用了一些其它基组的结果，用来进行比较。在表 3.7 中我们可以看到我们的结果与第四组中高精

表 3.7: 一些算符在氢原子基态下的期望值的比较，括号中为计算不确定度，单位为原子单位。

X	this work	Ref. [9]	Ref. [11]	Ref. [23]
$\langle r_1^{-1} \rangle$	1.6883168006(1)	1.688276	1.688271	1.68831680071704059755
$\langle r_{12}^{-1} \rangle$	0.9458184488(1)	——	——	0.94581844879992319357
$\langle r_1 \rangle$	0.929472294(1)	0.929517	0.929452	0.9294722948736779608
$\langle r_{12} \rangle$	1.422070255(1)	——	——	1.42207025555658619525
$\langle r_1^2 \rangle$	1.193482995(1)	1.193196	11.46441	1.1934829950189352763
$\langle r_{12}^2 \rangle$	2.51643931(1)	——	——	2.5164393128334396268

度的结果完全相符，并且我们这些算符的期望值只比能量的有效位数少两位。通过这个表中的数值，我们可以容易计算出对于氢原子基态，我们的  $\eta = 6 \times 10^{-11}$ ，这很好的说明了我们基组能够很好的刻画原子波函数。

3.3 静偶极极化率

原子极化率的直接计算涉及到对整个原子能谱的求和，这要求我们的基组不仅能够对分离态进行较好的刻画，还要对连续谱部分做适当的处理。正如我们所知道的，原子的哈密顿算子的定义域如果被限制在有限域内，则它的谱将不会包含连续部分。关联样条基组正是要利用原子分子谱的这一特性，将连续态部分转化为分离态的求和，来对涉及到连续态的问题进行合适的处理。考虑到自由原子模型认为原子所在空间是无穷大的，这使得我们在定义基组的盒子大小时要足够大，以致于我们在有限域内得到的结果会有足够多的有效位数。

至于把盒子限制在多大的范围比较合适，这其实是不太清楚的。这通常可以先利用较小的基组在不同的盒子内计算，随着盒子增大，我们可以看到我们所算物理量也会有相应的变化趋势。如果物理量变化随盒子增大变化不大时，我们就可以在一个更大一点的盒子中增大基组，得出我们的物理量的数值。

图 3.1 就是我们固定了样条数  $N=50$ ，分波展开长度  $l_{max} = 1$ ，参数  $\tau = 0.038$  这几个参数，然后在不同的盒子大小中计算氢原子  $2^3S$  态的极化率所给出的结果。在这个图中我们可以看出，对于氢原子较低的激发态来说，我们盒子大小取 50 个原子单位就很充足了。但由于我们计算中涉及到的  $5^1S$  和  $6^3S$  态的波函数在空间上扩散的相当开，在计算中我们就把盒子大小固定为 200 个原子单位，对氢原子的极化率进行了计算。

以上的分析只能说明我的计算是合理的，下面我们给出一个合理的判据，来判断我们计算结果的有效性。



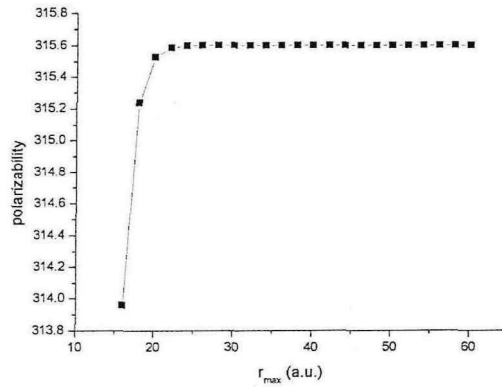


图 3.1: 氦原子  $2^3S$  态的极化率随盒子增大的变化趋势, 在计算中我们固定样条数  $N=50$ , 分波展开长度  $l_{\max}=1$ , 参数  $\tau=0.038$ 。实心点是我们实际计算的数值, 单位为原子单位

我们在第一章第二节1.2中给出的关于振子强度的表达式被称为长度规范下的振子强度的表达式, 利用如下对易关系:

$$(E_n - E_0) \langle 0 | \vec{r}_i | n \rangle = \langle 0 | [\vec{r}_i, H] | n \rangle = -i \langle 0 | \vec{p}_i | n \rangle, \quad (3.7)$$

我们可以得到速度规范下的振子强度的表达式:

$$\overline{f_{n0}^{(1)}} = \frac{2}{3(2L_0 + 1)(E_n - E_0)} \left\| \left\langle \psi_0 \left| \sum_i \mathbf{p}_i \right| \psi_n \right\rangle \right\|^2. \quad (3.8)$$

从长度形式和速度形式的计算公式可以看出, 这两个表达式对波函数不同范围的精度有着不同的强调。长度形式较多的依赖于远端波函数的行为, 而速度形式则较多的依赖于中间部分波函数的精度。如果我们的波函数是完全精确的, 那么通过两种形式计算出的振子强度在数值上应该是完全一致的。如果我们的波函数与真实的波函数有些差异, 那么通过两种形式的计算结果会有稍许的差别, 这里认为如果我们设定了足够大的盒子, 那么在有限域内计算带来的对精度的影响应该不会体现在计算结果前几位, 也就是说这个差别可以用来衡量我们基组在一个有限域内的充足性。这里我们给出相对差异  $\eta$  的定义:

$$\eta = 2 \frac{|a - b|}{a + b}, \quad (3.9)$$

式子中的  $a$  和  $b$  分别代表这长度和速度规范下计算的数值结果。明显的, 在我们的计算中  $\eta$  如果足够小, 那么就可以说明我们在这个盒子下计算是充分的, 也就是如果我们计算所采用的盒子足够大, 计算结果的  $\eta$  越小, 那么我们的计算结果也就越可靠。

表 3.8 和表 3.9 是我们在不同分波展开长度下用不同的  $N$  在长度和速度规范下分别计算得到的氦原子基态的静偶极极化率的结果。从这两个表中我们可以看出, 随着分波展开长度  $l_{\max}$  的增大到 3 时, 我们的结果迅速收敛到小数点后的第 9 位, 也就是有 10 位有效位数。当分波展开长度

$l_{max}$  的增大到 4 时, 结果已经不再有明显得改变。我们在前面的表 3.6 中给出的氢原子基态能量结果  $E=-2.9037243771(2)$  a.u., 有 10 位有效位, 这个能量是出现在我们极化率的计算中的。由于我们的能量有 10 位有效位, 两种规范在前 10 位一致, 这说明我们的基组对中间拟合是足够好的。

表 3.8: 长度规范下计算氢原子基态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{max}$	1	2	3	4
20	1.38305	1.3832	1.3832	1.3832
25	1.38301	1.383194	1.383193	1.3831929
30	1.38300838	1.3831922	1.3831922	1.38319224
35	1.38300836	1.3831921	1.38319218	1.38319218
40	1.38300841	1.383192085	1.383192177	1.383192175
45	1.38300844	1.383192083	1.3831921750	1.3831921747
50	1.383008455	1.3831920827	1.38319217455	1.38319217454

表 3.9: 速度规范下计算氢原子基态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{max}$	1	2	3	4
20	1.3825	1.38317	1.38318	1.38318
25	1.382620	1.38319191	1.383191	1.38319217
30	1.382621	1.3831919	1.383192170	1.38319219
35	1.3826220	1.383191867	1.383192178	1.383192176
40	1.3826222	1.3831918650	1.383192175	1.3831921746
45	1.3826223	1.38319186573	1.3831921745	1.3831921745
50	1.38262240	1.38319186664	1.38319217427	1.38319217448

下面我们给出表 3.8 和 3.9 的相对误差  $\eta$  在不同的  $N$  和分波展开长度  $l_{max}$  时的数值, 这些数值被列在表 3.10 中。从表 3.10 中我们可以看到: 随着分波展开长度  $l_{max}$  和样条数  $N$  的增大, 两种规范下的相对差异迅速的减少到  $4 \times 10^{-11}$ , 这显示出我们的计算结果在两种规范下很好的趋于一致, 也就是说在 200 个原子单位的盒子内, 我们的基组展开的已经足够充分。通过外推法, 我们可以得到氢原子基态的静偶极极化率数值结果在长度形式下为  $1.3831921742(2)$  a.u., 这与目前最精确的计算结果  $1.38319217330(5)$  a.u. 相符的很好 [51]。

在表 3.11 中我们给出了两种规范下氢原子  $1^1S - 5^1S$  和  $2^3S - 6^3S$  态静偶极极化率的外推结果, 以及与其它基组结果的比较。这个表中的第二列和第三列是我们的长度形式和速度形式的计算结果, 两种结果一致相符, 并且对于不同的态至少有 8 位有效数字。从我们的结果中可以看出,

表 3.10: 氦原子基态的静偶极极化率在两种规范下计算结果的相对差异。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	$3 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$
25	$2 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-6}$	$9 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-7}$
30	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{-8}$
35	$2 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-7}$	$8 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-9}$
40	$2 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-9}$	$9 \times 10^{-10}$
45	$2 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-10}$
50	$2 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-10}$	$4 \times 10^{-11}$

随着主量子数的增加，我们的结果的精度并没有明显的下降，这表明关联样条基组对于类氦原子里德堡态的计算也将会是有效的。由此，对于实验上十分感兴趣的里的堡态，我们提供了另外一套有效的基组，用来与其它基组的结果相互检验。表中的第五列是目前关于氦原子静偶极极化率最精确的计算结果。通过对比我们可以发现，在  $1^1S$ ,  $2^1S$ ,  $3^1S$  和  $2^3S$ ,  $3^3S$  态上，我们的结果一致相符，但对于剩余的态，我们的结果稍有不同。由于我们是在 200 个原子单位的盒子中进行的计算，这对氦原子前几个态来说是足够大的，并且这些态的结果按收敛来看是稳定的（关于这些态的计算数据我们列在了附录中，以供参考），还有在两种形式下我们的结果也是一致相符的，由此我们认为我们的结果应该是可靠的。

表 3.11: 两种规范下氦原子  $1^1S - 5^1S$  和  $2^3S - 5^3S$  态静偶极极化率的外推结果，以及与其它基组结果的比较。括号中的数值为计算不确定度，单位为原子单位

State	This work (length gauge)	This work (velocity gauge)	Ref. [10]	Ref. [51]
$1^1S$	1.3831921742(3)	1.3831921744(1)	1.38328	1.38319217440(5) <sup>1</sup>
$2^1S$	800.3162331(1)	800.3162332(1)	800.306	800.31633(7)
$3^1S$	16887.18563(1)	16887.18564(1)		16887.17(1)
$4^1S$	135851.5811(1)	135851.5812(1)		135851.430(1)
$5^1S$	669586.064(1)	669586.0653(1)		669585.8982(2)
$2^3S$	315.63147233(5)	315.63147236(1)	315.630	315.63147(1)
$3^3S$	7937.585923(3)	7937.5859256(5)		7937.58(1)
$4^3S$	68650.20892(2)	68650.20897(4)		68650.061(2)
$5^3S$	351796.228(1)	351796.2291(1)		351796.060(2)
$6^3S$	1314954.976(1)	1314954.979(3)		1314954.806(3)

### 3.4 动力学偶极极化率

通过上节计算氢原子静偶极极化率的中间过程给出的跃迁矩阵元，我们可以得到不同的态之间的跃迁振子强度。这些跃迁振子强度可以用来计算氢原子的动力学偶极极化率。通过动力学偶极极化率，我们可以计算出氢原子某个态的魔幻波长和幻零波长这两个有趣的物理量。动力学极化率的物理图像是原子处于外界的交变电场中，在这种情况下原子的电子云受到外界影响在空间上会扩散的比较开，这就要求我们的盒子范围取得要相对大一点来保证我们计算结果的精确性。由于我们在计算氢原子静偶极极化率时盒子大小只取到了 200 a.u.，利用这些数据，这里只给出氢原子  $1^1S$  和  $2^1S$  态的动力学极化率，并通过这些数据分析氢原子  $1^1S$  和  $2^1S$  态之间的魔幻波长以及  $2^1S$  态的幻零波长。由于我们对魔幻波长和幻零波长的结果要求精度不高，在这一节中我们考虑到计算效率，程序里采用了双精度的广义本征方程程序。这样我们的计算速度会大大加快，并且我们的计算能量结果为  $E=-2.903724377(1)$  和  $E=-2.14597404(1)$ ，均有 9 位左右的有效数字，这对我们分析物理效应不会有太大的影响。

首先我们分别给出氢原子这两个态的动力学偶极极化率。这里我们让外场频率从 0 a.u. 到 1 a.u. 变化，步长取 0.05 a.u.，计算结果见表 3.12 和 3.13。在第一张表中，我们在第 2 列到第 4 列分别列出了三种规范下的氢原子基态动力学极化率。第 5 列是与其它基组的结果相比较。从表中可以看出，我们的结果在三种规范下有非常好的自洽，这说明在 200 个原子单位的盒子中我们的基组展开式充分的，但是与其他结果相比，两种基组的结果随着  $\omega$  增大而渐渐不同，这说明对于外场频率较高时，我们设定盒子大小为 200 个原子单位可能已经会比较明显的影响到我们计算的精度了。虽然我们对于高电场频率的计算结果精度不高，但从表中我们仍然可以看到，氢原子基态的偶极极化率与  $x$  轴在  $\omega = 0.8$  原子单位附近附近相交。对于氢原子来说，其基态的离化能在 -2.9037 a.u. 附近，如果外电场频率太高，氢原子就不能稳定存在。另外，其实 0.8 个原子单位的电场频率对氢原子的哈密顿量已经不能算是小量。所以这里我们不再讨论氢原子基态是否存在稳定的幻零波长。表 3.13 中给出的结果与表 3.12 中的结果情形类似。从这个表中可以看到，当光子能量增加到 0.075 个原子单位左右，氢原子  $2^1S$  的动力学极化率应该与  $x$  轴相交，即出现幻零波长。另外我们考虑到表 2.12 中的数据，即氢原子基态在外场频率为 0.075 个原子单位时，其极化率约为 1.38 a.u.，十分接近于  $x$  轴，这表明氢原子  $1^1S$  和  $2^1S$  态的魔幻波长应该也出现在外电场频率  $\omega = 0.075$  个原子单位处。

如果要进一步追踪氢原子这两个态的魔幻波长和  $2^1S$  态的幻零波长，我们需要用更大的盒子，更多的收敛验证来给出相应的结论。如果要求给出的结果能被实验验证，那么我们就要考虑有限核质量，相对论效应对这些结果的影响。而这些都是后续要开展的工作。

表 3.12: 不同电场频率下氦原子基态的动力学极化率以及与其他计算结果的比较 (续)。表中单位均为原子单位

$\omega$	length gauge	velocity gauge	acceleration gauge	Ref. [10]
0	1.383195182	1.383195192	1.383195199	1.38332
0.05	1.387063331	1.387063341	1.387063348	1.38718
0.10	1.398823616	1.398823626	1.398823633	1.39895
0.15	1.418960911	1.418960921	1.418960928	1.41909
0.20	1.448345110	1.448345120	1.448345127	1.44848
0.25	1.488338882	1.488338893	1.488338900	1.48849
0.30	1.540985079	1.540985090	1.540985097	1.54115
0.35	1.609329141	1.609329152	1.609329160	1.60951
0.40	1.697989421	1.697989433	1.697989441	1.69820
0.45	1.814220160	1.814220172	1.814220181	1.81448
0.50	1.970046593	1.970046606	1.970046616	1.97037
0.55	2.187016252	2.187016267	2.187016278	2.18745
0.60	2.508401720	2.508401736	2.508401749	2.50904
0.65	3.038013293	3.038013312	3.038013328	3.03910
0.70	4.117495241	4.117495264	4.117495286	4.12000
0.75	8.211147130	8.211147170	8.211147210	8.22672
0.80	-5.629642146	-5.629642154	-5.629642163	-5.59393
0.85	-29.34335179	-29.34335195	-29.34335233	
0.90	-3.064695325	-3.064684707	-3.064684827	
0.95	37.80953297	37.80960424	37.80960305	
1.00	0.6208581675	0.6208604474	0.620860241	

表 3.13: 不同电场频率下氦原子  $2^1S$  的动力学极化率以及与其他计算结果的比较 (续)。表中单位均为原子单位

$\omega$	length gauge	velocity gauge	acceleration gauge	Ref. [10]
0	800.3164503	800.3168613	800.3173313	800.3
0.005	841.7301138	841.7305470	841.7310422	841.743
0.010	997.7928369	997.7933538	997.7939439	997.78
0.015	1454.100035	1454.100797	1454.101665	1453.9
0.020	4225.883621	4225.885871	4225.888427	4221.90
0.025	-2750.243897	-2750.245394	-2750.247088	-2752.513
0.030	-883.0687286	-883.0692236	-883.0697807	-883.446
0.035	-476.2345495	-476.2348268	-476.2351367	-476.402
0.040	-301.7893178	-301.7895024	-301.7897069	-301.890
0.045	-206.0250341	-206.0251686	-206.0253158	-206.094
0.050	-145.6659001	-145.6660038	-145.6661157	-145.719
0.055	-103.7530373	-103.7531206	-103.7532088	-103.796
0.060	-72.13668144	-72.13675060	-72.13682195	-72.174
0.065	-46.13019067	-46.13024984	-46.13030870	-46.165
0.070	-22.27983924	-22.27989149	-22.27994075	-22.319
0.075	3.292562579	3.292514514	3.292472879	3.231
0.080	38.36915320	38.36910579	38.36907048	38.305
0.085	113.7267060	113.7266502	113.7266207	112.791
0.090	985.8819810	985.8817624	985.8817486	900.77
0.095	-211.9571350	-211.9571177	-211.9571440	
1.000	-93.76956044	-93.76956120	-93.76958287	

### 3.5 小结和讨论

在少体原子分子计算领域中，一般常见的基组在无穷大的展开中都是完备的。对于不同问题的不同侧重点，不同的基组有着它特有便捷之处。对于多电子原子来讲，怎么合理的表达电子与电子之间的关联，这对于多电子原子的能谱计算以及后续的波函数拟合是极其重要的。通过前面章节，我们通过分析引入了关联样条基组，并且在第二章给出了这个基组的构建与推导。在第三章，我们通过对氦原子能级和氦原子极化率的计算来说明和验证了我们在开始构建基组时的设想。通过引入关联项  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ ，我们构建的关联样条基组不仅良好的继承了传统样条诸多优点，并且也包含了目前在能级计算中精度最高的 Hylleraas 基组明显的特点。在关联样条基组中，我们用 B-splines 替换了多项式基组中径向的泰勒展开的形式，使得我们的基组对于震荡剧烈或者远端占比重较大的态都有良好的模拟能力。并且由于 B-splines 一开始就定义在有限域内，这令我们在关联样条基组下利用赝态的想法去处理整个氦原子能谱的问题显得十分自然。

在这一章第二节中，我们在很小的分波展开长度的情况下给出了足够精度的氦原子的能级。通过第三节，我们展示了在关联样条的基组下，利用赝态求和对氦原子极化率直接计算的一般步骤。并且通过这些计算，我们给出了相当精确的氦原子的极化率。通过我们的结果可以看到，不论对于能量还是极化率的计算，我们的结果的精度随着主量子数的升高并没有明显的衰退，这暗示我们的基组有着很好的潜力去计算类氦原子的高里的堡态的相关性质。在这一章的第四节，我们讨论的氦原子动力学极化率的计算问题，并通过利用第三节中的中间结果计算出了一些有意义的数值结果，分析了氦原子单重态前两个态的动力学极化率的特点。并分析了这两个态的魔幻波长和  $2^1S$  的幻零波长。氦原子动力学极化率由于分母中出现与外场频率相关的因子，这导致了我们在计算动力学极化率时对中间态的拟合要更加仔细对待。我们在这一章的最后一节给出的结果只能认为是定性的分析，如果想要对氦原子的魔幻波长或幻零波长有更加确切的了解，更多详细的收敛研究，更高阶的修正和更加详细的数值结果分析都是必不可少的。

## 4 总结与展望

原子光谱的精密测量与计算是现代物理中一个十分重要的子课题。原子光谱的测量给物理学带来了一系列的变革。从黑体辐射到原子光谱的劈裂，这为人们认识自然界提供了丰富的资料。但是由于 QED 并不能解析给出自由原子的能级，精密的数值计算就是人们连接理论与实验的重要桥梁。由于少体原子体系结构相对简单，并且也能够比较容易的显示出高阶修正项对能级的影响，所以对少体原子的精密测量与计算一直吸引着人们的目光。

少体原子分子精密计算这一领域历史悠久，物理内容丰富，兼具新颖与广博。随着实验精度的进一步提高，我们在计算中也要更多的考虑高次项的贡献。这些高次项对能级带来的影响必须要精确的计算出来，才能与实验结果结合，给出足够精度的物理学常数。在较低阶的修正中，修正项通常只与初态波函数有关，这样只要我们能够保证我们初态波函数的精度，就能保证我们结果的可靠性。但对于一些高阶项的计算，我们通常要考虑整个原子谱对修正项的贡献。在考虑整个原子谱时，赝态的概念对于计算来说是方便有效的。由于修正项并没有变分原理的保证，如果考虑原子的整个能谱，我们就要对我们的计算给出的结果多加小心。为了保证计算结果的可靠性，我们通常要用两种不同的方法来相互验证。针对上述问题，本文通过结合少体原子分子精密计算领域中常用的两种基组，构造了一个新且有效的基组，Hylleraas-B-spline 基组。这个基组不仅对于传统的样条类 CI 方法难以精确计算氢原子基态的问题有着较好的改善，并且对涉及到整个原子能谱的物理项的计算也有着良好的表现。

本文通过对氢原子的能级的计算验证了我们构造基组时的想法，并且通过对氢原子静偶极极化率的计算验证了利用 Hylleraas-B-spline 基组通过赝态求和给出物理量的足够精确的期待值是可行的。通过我们的计算，我们给出了目前精度最高的氢原子  $4^1S$ 、 $5^1S$ 、 $4^3S$ 、 $5^3S$  和  $6^3S$  态的静偶极极化率。并且利用计算过程中输出的数据，对氢原子的单重态  $1^1S$  和  $2^1S$  和魔幻波长和幻零波长进行了初步的分析。如果要求氢原子的魔幻波长和幻零波长进行进一步的分析，质量修正和相对论低阶修正是必不可少的，这是我们下一步工作要做的地方。

在通过结合氢原子的能谱测定精细结构常数的过程中，计算方面我们要考虑较高阶的相对论修正和 QED 修正，在这些修正项中有些修正项对氢原子极高能的连续态响应敏感，有些则会因为数值上的奇异而变得难以处理。第一种情况我们可以通过对样条分布节点的调节而进行探索，对于第二种情况，如果发散的问题不能被很好的处理，那么我们的基组就不能对氢原子的能谱进行有效的计算，虽然对于这些问题的处理并不是十分容易，但这将会是我们下一步工作的首要目标。





5 附录 氢原子极化率收敛表

表 5.1: 长度规范和速度规范下计算氢原子  $1^1S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	1.383052071121797	1.383222293080487	1.383211584071724	1.383205971276561
25	1.383010499711389	1.383194388452744	1.383193312013179	1.383192912399772
30	1.383008389858877	1.383192281430208	1.383192269326912	1.383192243206309
35	1.383008369682651	1.383192106433670	1.383192189487404	1.383192183625104
40	1.383008416250284	1.383192085942416	1.383192177477481	1.383192175940780
45	1.383008442115736	1.383192083079223	1.383192175074506	1.383192174768883
50	1.383008455206600	1.383192082774076	1.383192174550199	1.383192174541789

表 5.2: 速度规范下计算氢原子  $1^1S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	1.382589790598807	1.383171170259628	1.383187043048567	1.383188281775581
25	1.382620473918209	1.383191911884606	1.383191974099476	1.383192170508294
30	1.382621550540181	1.383191900329050	1.383192170061284	1.383192191845405
35	1.382622037318665	1.383191867749341	1.383192178354848	1.383192176568323
40	1.382622257330675	1.383191865013400	1.383192175501204	1.383192174693536
45	1.382622356449760	1.383191865733547	1.383192174525025	1.383192174514766
50	1.382622404328138	1.383191866640930	1.383192174278620	1.383192174481673

表 5.3: 长度规范下计算氦原子  $2^1S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	799.6262654190596	800.2173158227657	800.2860942570884	800.3092003179754
25	799.8860288369728	800.3140699828174	800.3160813213941	800.3164691474904
30	799.8874546248768	800.3159148867756	800.3162321289478	800.3162583945440
35	799.8876897705256	800.3159384898355	800.3162320659433	800.3162370219093
40	799.8878077841418	800.3159333726643	800.3162330386955	800.3162340013259
45	799.8878647828395	800.3159326989711	800.3162330717428	800.3162334187838
50	799.8878931029499	800.3159331843920	800.3162329761595	800.3162332905265

表 5.4: 速度规范下计算氦原子  $2^1S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	798.7330354774916	799.9742080138544	800.1703745734532	800.2294473167179
25	799.5798963795857	800.3094850910742	800.3140330230425	800.3150118545807
30	799.5887597720787	800.3154735527983	800.3161231429636	800.3161888223569
35	799.5893208518903	800.3157060215891	800.3162183850278	800.3162312224266
40	799.5894946523328	800.3157151012142	800.3162303558058	800.3162332952877
45	799.5895747107988	800.3157160697059	800.3162323039800	800.3162332871415
50	799.5896146081365	800.3157171422929	800.3162325981076	800.3162332536191

表 5.5: 长度规范下计算氦原子  $3^1S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	16858.05610748090	16879.04668366879	16886.54147651052	16886.90059535644
25	16874.91946479996	16887.07446450757	16887.18327834588	16887.21536489910
30	16875.71183367135	16887.17529339443	16887.18453101390	16887.18785869103
35	16875.75900911038	16887.17781373445	16887.18547610207	16887.18586552607
40	16875.76517612625	16887.17793354527	16887.18561183735	16887.18567271802
45	16875.76708247885	16887.17797559897	16887.18563036897	16887.18564686194
50	16875.76793086629	16887.17800275848	16887.18563248115	16887.18564207455

表 5.6: 长度规范和速度规范下计算氮原子  $3^1S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	16836.90224808088	16856.59091196559	16880.36173858584	16879.35327510246
25	16870.38047840533	16886.77390448228	16887.05068207194	16887.12032840133
30	16873.14638696629	16887.16394863986	16887.17449356117	16887.18405721459
35	16873.30616788120	16887.17555645021	16887.18434485688	16887.18552237179
40	16873.32043009793	16887.17624978471	16887.18544080989	16887.18562067025
45	16873.32327000024	16887.17637466687	16887.18559631386	16887.18563629749
50	16873.32431853865	16887.17642245380	16887.18562350776	16887.18563944842

表 5.7: 长度规范下计算氮原子  $4^1S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	135419.9830185035	135694.0459569615	135840.3178419444	135823.6066125531
25	135700.5582310554	135849.4350652720	135851.6084248985	135851.4927751433
30	135746.7196377326	135851.4497801978	135851.5686751402	135851.5901292306
35	135750.7046334271	135851.5112626471	135851.5774890368	135851.5829242752
40	135751.0521200333	135851.5140182242	135851.5804296591	135851.5814951209
45	135751.0974457290	135851.5146694370	135851.5810178362	135851.5812640763
50	135751.1085869147	135851.5150287073	135851.5811162922	135851.5812217786

表 5.8: 速度规范下计算氮原子  $4^1S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	135510.3604286226	135266.1932845277	135739.3940266458	135653.3092871450
25	135620.9179316869	135843.2818008070	135850.1022195341	135849.1750731809
30	135727.6093841423	135851.2066843678	135851.4497904303	135851.4997752967
35	135739.3782084629	135851.4903027187	135851.5598859119	135851.5767293866
40	135740.4279349674	135851.5058057491	135851.5772933667	135851.5807563273
45	135740.5435650362	135851.5077079765	135851.5803842581	135851.5811250495
50	135740.5640183435	135851.5083591199	135851.5809621831	135851.5811873622

表 5.9: 长度规范下计算氦原子  $5^1S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \setminus l_{\max}$	1	2	3	4
20	664412.6812985384	668292.6760289385	669669.0658579226	669460.0640732254
25	668136.3337538377	669566.0808655015	669590.6218872709	669586.9310740654
30	668912.8022927073	669584.9128241373	669586.2791804850	669586.2397045106
35	669049.5433009322	669585.6593581737	669586.0668389138	669586.0922218862
40	669063.9198614343	669585.7134120929	669586.0617483226	669586.0702211474
45	669065.4813856005	669585.7214143526	669586.0639322048	669586.0662921770
50	669065.7098682988	669585.7242988864	669586.0646378557	669586.0654943872

表 5.10: 速度规范下计算氦原子  $5^1S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \setminus l_{\max}$	1	2	3	4
20	667337.5943384398	664301.2223888646	668817.0401287225	667789.8376420831
25	667283.3967072370	669503.8582365829	669582.2114618679	669563.2790542279
30	668614.4716723090	669582.0272900997	669585.6668110921	669585.2118699810
35	668986.9701566140	669585.4143679579	669585.9555197559	669586.0172835528
40	669028.0488377836	669585.6686457326	669586.0361437209	669586.0624049168
45	669032.4893358023	669585.6969108718	669586.0578402229	669586.0651008793
50	669033.0927752083	669585.7030337688	669586.0630747824	669586.0652398271

表 5.11: 长度规范下计算氦原子  $2^3S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \setminus l_{\max}$	1	2	3	4
20	315.3468022360184	315.5569065692164	315.6101458805345	315.6279530484556
25	315.5550408245751	315.6296794801920	315.6311002572881	315.6313730461455
30	315.5559122867974	315.6314026424501	315.6314357052638	315.6314650476460
35	315.5559069188671	315.6314558392383	315.6314667554753	315.6314723997527
40	315.5559131005962	315.6314521296100	315.6314714417051	315.6314724362821
45	315.5559169294264	315.6314508642841	315.6314722120177	315.6314723641013
50	315.5559186553798	315.6314506482361	315.6314723531541	315.6314723636866

表 5.12: 速度规范下计算氮原子  $2^3S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	315.5416944122694	315.6120411747370	315.6311606311789	315.6374377240914
25	315.6011715272233	315.6311554478279	315.6315954024153	315.6316765411054
30	315.6004048971512	315.6314825516400	315.6314756470080	315.6314841118543
35	315.6003360844801	315.6314719396444	315.6314722766475	315.6314739741527
40	315.6003313900140	315.6314657513636	315.6314723797248	315.6314726565039
45	315.6003316093375	315.6314644515706	315.6314724051914	315.6314724245774
50	315.6003319434152	315.6314642091900	315.6314723976183	315.6314723847822

表 5.13: 长度规范下计算氮原子  $3^3S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	7931.058436827197	7936.043022681629	7938.045590756848	7938.292776672614
25	7936.410656613210	7937.565192881369	7937.598382318730	7937.607836943787
30	7936.620453373547	7937.585498184223	7937.586115276002	7937.587104390091
35	7936.629890168572	7937.585750176882	7937.585903877519	7937.586042491650
40	7936.630528017694	7937.585697556623	7937.585920819044	7937.585942563820
45	7936.630606790565	7937.585684269502	7937.585925268059	7937.585928592631
50	7936.630625818111	7937.585682106213	7937.585925761808	7937.585926167024

表 5.14: 速度规范下计算氮原子  $3^3S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	7931.058436827197	7936.043022681629	7938.045590756848	7938.292776672614
25	7936.410656613210	7937.565192881369	7937.598382318730	7937.607836943787
30	7936.620453373547	7937.585498184223	7937.586115276002	7937.587104390091
35	7936.629890168572	7937.585750176882	7937.585903877519	7937.586042491650
40	7936.630528017694	7937.585697556623	7937.585920819044	7937.585942563820
45	7936.630606790565	7937.585684269502	7937.585925268059	7937.585928592631
50	7936.630625818111	7937.585682106213	7937.585925761808	7937.585926167024

表 5.15: 长度规范下计算氦原子  $4^3S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	68477.58086844243	68614.69102725411	68658.22458073923	68655.68522931768
25	68624.29890262873	68649.69665366191	68650.35774784651	68650.36857176305
30	68639.92450974715	68650.19402252049	68650.20962921073	68650.21894694661
35	68641.09943714657	68650.20691469219	68650.20816510578	68650.21001350661
40	68641.19288488363	68650.20668078698	68650.20875767010	68650.20909241590
45	68641.20203977823	68650.20663492091	68650.20890645521	68650.20896804249
50	68641.20326442644	68650.20665665633	68650.20893712372	68650.20894864746

表 5.16: 速度规范下计算氦原子  $4^3S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	68477.58086844243	68614.69102725411	68658.22458073923	68655.68522931768
25	68624.29890262873	68649.69665366191	68650.35774784651	68650.36857176305
30	68639.92450974715	68650.19402252049	68650.20962921073	68650.21894694661
35	68641.09943714657	68650.20691469219	68650.20816510578	68650.21001350661
40	68641.19288488363	68650.20668078698	68650.20875767010	68650.20909241590
45	68641.20203977823	68650.20663492091	68650.20890645521	68650.20896804249
50	68641.20326442644	68650.20665665633	68650.20893712372	68650.20894864746

表 5.17: 长度规范下计算氦原子  $5^3S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \backslash l_{\max}$	1	2	3	4
20	348179.9073067441	351518.0369059321	351959.9231317178	351921.2258895427
25	351379.6768353254	351791.3620036302	351799.1404499926	351798.4600269449
30	351699.4683690097	351796.0295617736	351796.3607892353	351796.3703824086
35	351742.3863325327	351796.2064733128	351796.2352048372	351796.2454809691
40	351746.9198300183	351796.2152480646	351796.2288399770	351796.2317264330
45	351747.3927455150	351796.2161472895	351796.2289496474	351796.2296299189
50	351747.4535749731	351796.2165714311	351796.2290816581	351796.2292422179

表 5.18: 速度规范下计算氮原子  $5^3S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \setminus l_{\max}$	1	2	3	4
20	344963.2352678923	350203.5476258473	351673.4350754499	351366.3159532708
25	350954.6538478521	351770.1190471982	351795.4846741669	351789.7377688465
30	351613.3583605584	351795.0272443524	351796.0976681045	351795.9706292151
35	351728.0055532448	351796.1270640996	351796.1917830351	351796.2147315504
40	351741.1205292808	351796.2050915014	351796.2194369528	351796.2282220785
45	351742.5189548690	351796.2130176544	351796.2267716301	351796.2290448786
50	351742.6993319933	351796.2146094321	351796.2285318339	351796.2291112181

表 5.19: 长度规范下计算氮原子  $6^3S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \setminus l_{\max}$	1	2	3	4
20	1242061.967326617	1313166.991864517	1316043.859279042	1315607.076568574
25	1310869.165908997	1314912.738823361	1314962.831079714	1314954.975545260
30	1313927.633366178	1314953.014260222	1314955.313122483	1314955.177296576
35	1314645.464292685	1314954.773296586	1314954.987280520	1314955.018071455
40	1314750.813913409	1314954.908990139	1314954.973536711	1314954.985695615
45	1314763.417798193	1314954.924170226	1314954.975654883	1314954.979228219
50	1314765.133541657	1314954.927511579	1314954.976859443	1314954.977856802

表 5.20: 速度规范下计算氮原子  $6^3S$  态的静偶极极化率的结果, 单位为原子单位。

$N \setminus l_{\max}$	1	2	3	4
20	1162385.133553788	1303786.669215932	1313698.734167409	1311278.159643038
25	1308031.170473941	1314765.778035593	1314937.169389904	1314894.755066345
30	1312669.925280564	1314945.799937122	1314953.532939040	1314952.289273180
35	1314436.502421633	1314954.118869819	1314954.729678585	1314954.767195481
40	1314713.712273273	1314954.823617108	1314954.917731912	1314954.954026450
45	1314747.807804321	1314954.906527396	1314954.961454761	1314954.973878222
50	1314752.532094715	1314954.920096255	1314954.972964176	1314954.976665900





## 参考文献

- [1] S. Boys. The integral formulae for the variational solution of the molecular many-electron wave equations in terms of gaussian functions with direct electronic correlation. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 258, pages 402–411. The Royal Society, 1960.
- [2] T. Brage, C. F. Fischer, and G. Miecnik. Non-variational, spline-galerkin calculations of resonance positions and widths, and photodetachment and photo-ionization cross sections for h-and he. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 25(24):5289, 1992.
- [3] S. Bubin and L. Adamowicz. Energy and energy gradient matrix elements with n-particle explicitly correlated complex gaussian basis functions with  $l=1$ . *The Journal of chemical physics*, 128(11):114107, 2008.
- [4] S. Bubin, M. Pavanello, W.-C. Tung, K. L. Sharkey, and L. Adamowicz. Born–oppenheimer and non-born–oppenheimer, atomic and molecular calculations with explicitly correlated gaussians. *Chemical reviews*, 113(1):36–79, 2012.
- [5] E. Burke. Variational calculation of the ground state of the lithium atom. *Physical Review*, 130(5):1871, 1963.
- [6] N. M. Cann and A. J. Thakkar. Oscillator strengths for s-p and p-d transitions in heliumlike ions. *Physical Review A*, 46(9):5397, 1992.
- [7] W. Cencek and J. Rychlewski. Many-electron explicitly correlated gaussian functions. i. general theory and test results. *The Journal of chemical physics*, 98(2):1252–1261, 1993.
- [8] M.-K. Chen. 1sns rydberg states of the he atom. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 26(18):3025, 1993.
- [9] M.-K. Chen. Accurate oscillator strengths for sp transitions in the he atom. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 27(5):865, 1994.
- [10] M.-K. Chen. Dispersion coefficients for 1, 21s and 23s helium dimers. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 28(18):4189, 1995.
- [11] B. F. Davis and K. T. Chung. Mass-polarization effect and oscillator strengths for s,p,d states of helium. *Physical Review A*, 25(3):1328–1333, 1982.
- [12] C. De Boor, C. De Boor, E.-U. Mathématicien, C. De Boor, and C. De Boor. *A practical guide to splines*, volume 27. Springer-Verlag New York, 1978.

- [13] P. Decleva, A. Lisini, and M. Venuti. Accurate ci expansion in a spline basis of the helium ground-state wave function. *International Journal of Quantum Chemistry*, 56(1):27–42, 1995.
- [14] G. Drake. High precision variational calculations for the 1s21s state of h- and the 1s21s, 1s2s 1s and 1s2s 3s states of helium. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 31(1-2):7–13, 1988.
- [15] G. Drake and Z.-C. Van. Variational eigenvalues for the s states of helium. *Chemical physics letters*, 229(4-5):486–490, 1994.
- [16] G. W. Drake. Progress in helium fine-structure calculations and the fine-structure constant. *Canadian journal of physics*, 80(11):1195–1212, 2002.
- [17] G. W. Drake. *Springer handbook of atomic, molecular, and optical physics*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [18] G. W. Drake, M. M. Cassar, and R. A. Nistor. Ground-state energies for helium, h-, and ps-. *Physical Review A*, 65(5):054501, 2002.
- [19] G. W. Drake and Z.-C. Yan. Asymptotic-expansion method for the evaluation of correlated three-electron integrals. *Physical Review A*, 52(5):3681, 1995.
- [20] C. F. Fischer and F. A. Parpia. Accurate spline solutions of the radial dirac equation. *Physics Letters A*, 179(3):198–204, 1993.
- [21] K. Frankowski and C. Pekeris. Logarithmic terms in the wave functions of the ground state of two-electron atoms. *Physical Review*, 146(1):46, 1966.
- [22] D. E. Freund, B. D. Huxtable, and J. D. Morgan III. Variational calculations on the helium isoelectronic sequence. *Physical Review A*, 29(2):980, 1984.
- [23] A. M. Frolov. Field shifts and lowest order qed corrections for the ground 1 sup 1s and 2 sup 3s states of the helium atoms. *Journal of Chemical Physics*, 126(10):104302, 2007.
- [24] S. Goldman. Modified configuration-interaction method. *Physical Review A*, 52(5):3718, 1995.
- [25] S. Goldman. Uncoupling correlated calculations in atomic physics: Very high accuracy and ease. *Physical Review A*, 57(2):R677, 1998.
- [26] E. A. Hylleraas. Über den grundzustand des heliumatoms. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 48(7):469–494, 1928.
- [27] E. A. Hylleraas. Neue berechnung der energie des heliums im grundzustande, sowie des tiefsten terms von ortho-helium. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 54(5):347–366, 1929.
- [28] W. Johnson and J. Sapirstein. Computation of second-order many-body corrections in relativistic atomic systems. *Physical review letters*, 57(9):1126, 1986.

- [29] F. W. King and V. Shoup. Calculations on the  $s^2$  ground state of the lithium atom. *Physical Review A*, 33(5):2940, 1986.
- [30] T. Kinoshita. Ground state of the helium atom. *Physical Review*, 105(5):1490, 1957.
- [31] V. Korobov. Coulomb three-body bound-state problem: Variational calculations of nonrelativistic energies. *Physical Review A*, 61(6):064503, 2000.
- [32] V. I. Korobov. Nonrelativistic ionization energy for the helium ground state. *Physical Review A*, 66(2):024501, 2002.
- [33] S. Larsson. Calculations on the  $s^2$  ground state of the lithium atom using wave functions of hylleraas type. *Physical Review*, 169(1):49, 1968.
- [34] L. LeBlanc and J. Thywissen. Species-specific optical lattices. *Physical Review A*, 75(5):053612, 2007.
- [35] H. Li, J. Wu, B.-L. Zhou, J.-M. Zhu, and Z.-C. Yan. Calculations of energies of the hydrogen molecular ion. *Physical Review A*, 75(1):012504, 2007.
- [36] D. McKenzie and G. W. Drake. Variational calculation for the ground state of lithium and the qed corrections for li-like ions. *Physical Review A*, 44(11):R6973, 1991.
- [37] J. Mitroy, S. Bubin, W. Horiuchi, Y. Suzuki, L. Adamowicz, W. Cencek, K. Szalewicz, J. Komasa, D. Blume, and K. Varga. Theory and application of explicitly correlated gaussians. *Reviews of Modern Physics*, 85(2):693, 2013.
- [38] J. Mitroy and L.-Y. Tang. Tune-out wavelengths for metastable helium. *Physical Review A*, 88(5):052515, 2013.
- [39] K. Pachucki. Improved theory of helium fine structure. *Physical review letters*, 97(1):013002, 2006.
- [40] K. Pachucki and J. Sapirstein. Determination of the fine structure constant from helium spectroscopy. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 35(7):1783, 2002.
- [41] K. Pachucki and J. Sapirstein. Higher-order recoil corrections to helium fine structure. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 36(5):803, 2003.
- [42] K. Pachucki and V. A. Yerokhin. Fine structure of heliumlike ions and determination of the fine structure constant. *Physical review letters*, 104(7):070403, 2010.
- [43] J. Perkins. Atomic integrals containing  $r^{23}\lambda r^{31}\mu r^{12}\nu$ . *The Journal of Chemical Physics*, 48(5):1985–1988, 1968.
- [44] J. Rao, Y. Li, H. Qiao, and B. Li. Method to calculate correlated energy of double-electron systems. *Physical Review A*, 55(3):2439, 1997.
- [45] M. Safronova, U. Safronova, and C. W. Clark. Magic wavelengths for optical cooling and

- trapping of potassium. *Physical Review A*, 87(5):052504, 2013.
- [46] C. Schwartz. Fine structure of helium. *Physical Review*, 134(5A):A1181, 1964.
- [47] C. Schwartz. Experiment and theory in computations of the he atom ground state. *International Journal of Modern Physics E*, 15(04):877–888, 2006.
- [48] K. Singer. The use of gaussian (exponential quadratic) wave functions in molecular problems. i. general formulae for the evaluation of integrals. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 258, pages 412–420. The Royal Society, 1960.
- [49] K. Varga and Y. Suzuki. Precise solution of few-body problems with the stochastic variational method on a correlated gaussian basis. *Physical Review C*, 52(6):2885, 1995.
- [50] X. Wang and H. Qiao. Configuration-interaction method with hylleraas-gaussian-type basis functions in cylindrical coordinates: Helium atom in a strong magnetic field. *Physical Review A*, 77(4):043414, 2008.
- [51] Z.-C. Yan. Polarizabilities of the rydberg states of helium. *Physical Review A*, 62(5):052502, 2000.
- [52] Z.-C. Yan, J. F. Babb, A. Dalgarno, and G. Drake. Variational calculations of dispersion coefficients for interactions among h, he, and li atoms. *Physical Review A*, 54(4):2824, 1996.
- [53] Z.-C. Yan and G. Drake. General methods for evaluating matrix elements of singular operators in two-electron systems. *Canadian Journal of Physics*, 72(11-12):822–844, 1994.
- [54] Z.-C. Yan and G. Drake. High precision calculation of fine structure splittings in helium and he-like ions. *Physical review letters*, 74(24):4791, 1995.
- [55] Z.-C. Yan, J.-Y. Zhang, and Y. Li. Energies and polarizabilities of the hydrogen molecular ions. *Physical Review A*, 67(6):062504, 2003.
- [56] J. Ye, D. Vernooy, and H. Kimble. Trapping of single atoms in cavity qed. *Physical Review Letters*, 83(24):4987, 1999.
- [57] T. Zelevinsky, D. Farkas, and G. Gabrielse. Precision measurement of the three 2 3 p j helium fine structure intervals. *Physical review letters*, 95(20):203001, 2005.
- [58] T. Zhang and G. Drake. Corrections to o ( $\alpha^7 m c^2$ ) fine-structure splittings in helium. *Physical Review A*, 54(6):4882, 1996.
- [59] T. Zhang, Z.-C. Yan, and G. Drake. Qed corrections of o ( $m c^2 \alpha^7 \ln \alpha$ ) to the fine structure splittings of helium and he-like ions. *Physical review letters*, 77(9):1715, 1996.
- [60] X. Zheng, Y. Sun, J.-J. Chen, W. Jiang, K. Pachucki, and S.-M. Hu. Laser spectroscopy of the fine-structure splitting in the 2 p j 3 levels of he 4. *Physical Review Letters*, 118(6):063001, 2017.

## 致 谢

首先我想对我的指导老师乔老师教授表达我最诚挚的谢意。在这三年的研究生阶段，乔老师无论从科研还是生活上都对我提供了很大的帮助。犹记得当年我第一次讲组会时，乔老师的提醒使我很快的了解了本领域中的主要目的与方法。在后来的学习与研究过程中，乔老师总会在我困难的时候给予我巨大的帮助与支持。乔老师不仅在科研上功力深厚，而且在社会人文等领域也有着独到的见解。在与乔老师的接触中，我也渐渐了解到了许多课外有趣的知识。乔老师领导的课题组科研环境比较宽松活泼，使我有充分的时间与自由进行学习与探索。

同时我还要特别感谢武汉物理与数学研究所的史庭云研究员和严宗朝教授。史老师是我的联合指导老师，史老师为人谦逊，治学严谨，执着工作，始终站在本领域科学研究的前沿，每每与史老师交谈都使我受益匪浅。通过史老师的耐心指导与讲解，使我慢慢了解到领域内的前沿。同时感谢史老师对我的理解与支持，在我科研停滞不前时，给我充足的时间来探索与试错，使我能够对自己工作中的问题有更好的理解。严宗朝教授在少体原子分子精密计算领域中享有国际声誉，但严老师对待学生却十分友好。感谢严老师对我问题的答疑解惑，并且感谢严老师对我科研上的悉心指导。

然后我十分感谢唐永波师兄和方帅师兄，唐永波师兄也是乔老师和史老师联合培养的学生。这篇论文中所利用的关联样条这个基组最初是唐师兄所设想的，唐师兄博士毕业后继续指导方帅师兄做这件事情。虽然方帅师兄由于采用了不恰当的推导方法而没有完成，但在一次组会上乔老师把这个任务交给我之后，方师兄便把相关的资料都毫无保留的交给了我。

当然我还要感谢乔老师组里的王晓峰师兄，项少辉师兄，张硕师兄以及西北师范大学来乔老师组里的访问学者万建杰老师对我程序编写上的交流与指导。王师兄和项师兄深厚的编程功底给我带来了许多有意义的启发，张硕师兄强调的编程思想和查错技巧使我受益，与万老师的交流，使我了解到了编写程序所应有的规范。感谢积极上进卢金军师兄给予我生活上的建议以及英语学习上的帮助，感谢学术功底深厚的周挽平师兄予我诸多有益的讨论，使我了解到许多有趣的方法与思想，感谢见闻广博梅雪松师兄予我的交流使我开拓眼界。祝你们都有一个美好的前程。同时我还要感谢乔豪学老师组里的朱小石师弟，芦昌灏师弟和陈加幸师妹给我们组里带来的新的活力。感谢史老师组里的各位老师，师兄师姐以及申路军同学，吴芳菲同学，戚晓秋师弟和张屹师弟，感谢与你们平日里的交流与探讨，使我得以了解不同研究方法之间的差异带来的新的视角。

最后我要感谢我的父亲母亲以及女友李闪闪，感谢你们平日里在生活上对我的关心和爱护，感谢你们在我遇到困难时候的鼓励，帮助与支持，为我前行提供了强大的后盾。感谢你们的陪伴，使我在独自一人时依然能够享有愉悦的时光。

