

文章编号: 1007-4627(2005)03-0296-04

## 基于 Matlab 的 $N^{5+}$ 和 $O^{6+}$ 基态能量 与波函数的变分计算\*

陈玉红<sup>1</sup>, 何忠芳<sup>2</sup>

(1 兰州理工大学理学院, 甘肃 兰州 730050;  
2 兰州大学第一医院药剂科, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 在研究双电子原子模型的基础上, 提出了一种包含坐标张弛系数的线性试探波函数, 利用 Matlab 语言开发了一个运用变分法对三体问题进行计算的软件程序, 计算得到了  $N^{5+}$  和  $O^{6+}$  离子基态能量的多个近似值及对应的解析波函数。

**关键词:**  $N^{5+}$  离子;  $O^{6+}$  离子; 变分法; 基态能量; 解析波函数

**中图分类号:** O562.1      **文献标识码:** A

### 1 前言

众所周知, 两体问题的薛定谔方程可以精确求解, 而多体问题的薛定谔方程一般不能精确求出, 只能用近似的方法求解。原子波函数和能量的精确计算在结合能的计算、超精细结构及与之相关的性质计算、对定态之间的跃迁几率的计算等方面有特别重要的意义。另外, 由于  $N^{5+}$  和  $O^{6+}$  等双电子原子对天体物理和高温气体的研究十分重要, 所以给出一种比较准确又比较简单, 便于应用的双电子原子波函数是非常有意义的。在过去的 70 多年中, 人们对这一问题进行了广泛的研究<sup>[1-7]</sup>。本文在研究双电子原子模型的基础上, 提出了一种包含坐标张弛系数的线性试探波函数, 利用 Matlab 语言开发了一个运用变分法对三体问题进行计算的软件程序, 计算得到了  $N^{5+}$  和  $O^{6+}$  离子基态能量的多个近似值及对应的解析波函数。

### 2 计算方法

运用变分法, 原子的能量可由下式计算得到<sup>[4]</sup>:

$$E = \min \int \varphi^* H \varphi d\tau, \quad (1)$$

其中,  $H$  为哈密顿算符,  $\varphi$  为归一化试探波函数。

#### 2.1 哈密顿算符

$N^{5+}$  和  $O^{6+}$  离子中, 均有一个原子核和两个电子, 它们都处于运动状态。由于原子核的质量相对于电子非常大, 核的运动比电子的运动要慢得多, 所以我们近似把核看成是固定的。使用原子单位时,  $N^{5+}$  和  $O^{6+}$  离子的哈密顿算符写为

$$H = -(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2Z}{r_1} - \frac{2Z}{r_2} + \frac{2}{r_{12}}, \quad (2)$$

其中,  $Z$  为原子序数,  $r_1$  和  $r_2$  分别为第一、第二个电子到原子核的距离,  $r_{12}$  为两个电子之间的距离。

#### 2.2 试探波函数选择

$N^{5+}$  和  $O^{6+}$  离子是三粒子体系, 如果不考虑两个电子的关联, 其未归一化波函数可写为

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{-Z(r_1+r_2)}. \quad (3)$$

因为每个电子都要对另 1 个电子与核的作用产生一定的屏蔽, 因此, 每个电子将与少于整个核电荷数  $Z$  的 1 个有效核电荷发生作用。如果 1 个电子完全将核屏蔽了, 那么另 1 个电子就只能与  $(Z -$

收稿日期: 2004-12-13; 修改日期: 2005-03-28

\* 基金项目: 甘肃省自然科学基金资助项目(ZS022-A25-016)

作者简介: 陈玉红(1972-), 男(汉族), 甘肃天水人, 副教授, 硕士, 从事原子结构研究; E-mail: chenyh@lut.cn

1) 个有效核电荷的原子核发生作用。因为  $N^{5+}$  和  $O^{6+}$  离子中两个电子是等同的, 因此它们只是相互部分的屏蔽, 有效核电荷数  $Z'$  将在  $(Z-1)$  和  $Z$  之间。根据经验, 考虑电子除了受到核的库仑作用外, 电子之间还有库仑相互作用。而且在  $N^{5+}$  和  $O^{6+}$  等双电子原子中, 原子核带电量为  $+2e$ , 电子电量为  $-e$ , 两者电量值很接近, 所以电子之间的库仑相互作用是很强的, 因此校正多项式中除了含有参数  $r_1$  和  $r_2$  外, 还应该含有两个电子之间的距离  $r_{12}$ 。我们选择试探波函数为一个线性变分函数

$$\varphi(r_1, r_2, r_{12}) = e^{-k(r_1+r_2)} \sum c_i (r_1+r_2)^l (r_2-r_1)^m r_{12}^n, \quad (4)$$

其中  $c_i, k$  为变分参数, 这是一个未归一化的波函数。因为  $N^{5+}$  和  $O^{6+}$  基态是两个自旋反对称、坐标对称的电子, 交换  $r_1$  和  $r_2$ , 波函数的形式应保持不变, 所以  $(r_1-r_2)$  取偶数项。

### 2.3 赫列拉斯 (Hylleraas) 坐标变换

为了便于计算能量积分, 引入赫列拉斯坐标

$$s = r_1 + r_2; \quad t = r_2 - r_1; \quad u = r_{12} \quad (5)$$

将变分函数、哈密顿算符、体积元等全部变换到此坐标下, 再进一步计算变分能量及变分参数。

### 2.4 能量的计算过程

将用赫列拉斯坐标  $s, t$  和  $u$  表示的积分函数、体积元带入能量公式(1), 即可算出能量表达式。因为构造的波函数未归一化, 所以需要利用下式计算<sup>[4]</sup>:

$$E = \frac{\int \varphi^* H \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau}. \quad (6)$$

由上式算出的能量表达式是张弛系数  $k$  和变分参数  $c_i$  的函数。对参数  $k$  和  $c_i$  求其极小值, 即为基态能量值。从能量极小的条件可以确定  $k$  和  $c_i$ , 就可以得到  $N^{5+}$  和  $O^{6+}$  离子的未归一化波函数。

然后引入归一化系数  $C$ , 设归一化波函数为

$$\varphi(s, t, u) = C\varphi(s, t, u), \quad (7)$$

由归一化条件可以确定归一化系数  $C$  值, 从而得到归一化波函数。

## 3 计算结果

上述工作计算量很大, 如果波函数更复杂, 计算量将成倍增加; 而且多参数函数的极值求法也非常复杂, 手工计算一般是无法实现的, 所以只能靠计算机去实现。实际计算中, 我们用 Matlab 语言制作了一个软件包, 该软件包只要输入波函数的形式和原子序数  $Z$ , 就可以得出库仑三体问题的系统能量和波函数的各种参数, 使用非常方便。波函数(3)式取前两项 ( $N=2$ )、前三项 ( $N=3$ )、前四项 ( $N=4$ )、……分别称为波函数的二、三、四、……级近似, 对波函数取二——十一级近似计算得到  $N^{5+}$  和  $O^{6+}$  离子基态能量和波函数的参数值分别见表1和表2。表3给出了本文计算结果与其他文献计算结果和实验值的比较。

表1 二——十一级近似波函数对  $N^{5+}$  离子能量和波函数参数的计算结果

	二级近似 ( $N=2$ )	三级近似 ( $N=3$ )	四级近似 ( $N=4$ )	五级近似 ( $N=5$ )	六级近似 ( $N=6$ )
$c_1$	0.044 312 500 000 00	0.045 284 846 521 24	0.039 021 493 957 50	0.043 875 118 348 11	0.053 698 093 607 88
$c_2$		0.010 602 729 975 52	0.016 461 560 233 35	0.056 926 753 946 47	-0.007 023 808 929 75
$c_3$			0.006 741 561 641 20	0.007 613 710 951 57	0.006 889 941 839 47
$c_5$				0.006 351 979 945 35	0.002 506 574 425 75
$c_4$					-0.003 944 319 388 92
$C$	357.700 822 445 097 5	337.181 397 884 455 1	331.889 244 490 948 0	235.010 171 838 237 3	352.222 761 244 656 0
$k$	6.524 367 991 357 75	6.463 433 742 952 36	6.456 907 349 290 26	6.086 032 840 185 74	6.516 208 702 490 55
$E$	-89.540 121 941 161 60	-89.540 223 262 542 70	-89.557 153 077 019 51	-89.558 716 077 898 79	-89.560 961 702 734 02

	七级近似( $N = 7$ )	八级近似( $N = 8$ )	九级近似( $N = 9$ )	十级近似( $N = 10$ )	十一级近似( $N = 11$ )
$c_1$	0.048 134 080 896 14	0.047 094 157 613 97	0.054 342 700 950 44	0.056 682 108 922 10	0.054 345 427 259 61
$c_2$	0.045 825 753 436 68	0.031 839 751 434 53	0.038 940 586 386 71	-0.003 124 718 160 61	0.094 449 235 390 93
$c_3$	0.007 809 276 349 81	0.009 401 392 744 81	0.009 901 053 222 17	0.009 843 090 927 28	0.008 452 974 846 11
$c_4$	0.003 546 527 747 25	0.002 197 570 241 62	0.002 521 719 592 30	0.002 965 477 185 99	0.006 036 475 655 41
$c_5$	-0.007 062 003 075 40	-0.006 143 935 092 21	-0.009 690 578 274 73	-0.009 552 348 407 76	-0.010 305 789 025 99
$c_6$	0.007 162 175 745 78	0.005 921 317 243 98	0.006 087 502 247 68	0.003 585 666 216 50	0.008 547 125 629 87
$c_7$		-0.000 536 016 692 73	-0.000 630 425 005 78	-0.000 796 161 608 60	-0.001 521 903 988 38
$c_8$			0.000 471 701 773 76	0.000 573 996 271 57	0.000 571 076 841 56
$c_9$				-0.000 203 259 698 57	0.000 385 317 156 09
$c_{10}$					0.001 397 754 436 66
$C$	251.259 216 451 226 7	278.981 476 233 687 8	266.842 772 595 543 6	340.042 014 862 817 3	185.350 001 420 081 3
$k$	6.156 274 216 403 15	6.266 480 749 607 34	6.225 420 931 685 21	6.479 780 235 512 94	5.858 626 815 286 32
$E$	-89.561 825 291 587 01	-89.562 036 809 623 41	-89.562 425 369 786 25	-89.562 483 741 986 60	-89.562 669 810 021 96

表 2 二——十一级近似波函数对  $O^{6+}$  离子能量和波函数参数的计算结果

	二级近似( $N = 2$ )	三级近似( $N = 3$ )	四级近似( $N = 4$ )	五级近似( $N = 5$ )	六级近似( $N = 6$ )
$c_1$	0.038 312 500 000 00	0.039 212 544 068 34	0.033 804 130 650 95	0.038 120 861 673 54	0.046 889 929 190 46
$c_2$		0.011 214 170 318 14	0.016 528 977 328 46	0.059 334 476 276 82	-0.003 663 274 801 66
$c_3$			0.005 749 395 889 64	0.006 520 808 525 40	0.005 908 837 150 72
$c_5$				0.005 997 298 062 93	0.002 218 490 159 96
$c_4$					-0.003 468 363 512 00
$C$	555.061 853 824 459 4	521.221 683 796 436 3	513.359 559 601 453 2	361.833 175 770 338 4	539.334 424 304 144 5
$k$	7.522 625 771 221 08	7.447 451 014 568 26	7.438 813 481 962 99	7.007 518 222 985 11	7.495 498 628 678 26
$E$	-118.290 425 076 996 9	-118.290 549 258 308 5	-118.307 223 667 606 7	-118.308 850 915 976 2	-118.311 193 293 945 3
	七级近似( $N = 7$ )	八级近似( $N = 8$ )	九级近似( $N = 9$ )	十级近似( $N = 10$ )	十一级近似( $N = 11$ )
$c_1$	0.042 112 227 493 31	0.041 088 254 859 76	0.047 463 044 313 32	0.049 451 022 695 83	0.047 439 220 880 85
$c_2$	0.047 897 900 795 92	0.034 449 745 162 81	0.043 074 735 077 31	0.001 875 298 149 65	0.096 327 058 479 13
$c_3$	0.006 689 729 105 10	0.008 135 998 040 38	0.008 572 987 351 33	0.008 516 830 623 79	0.007 361 853 455 64
$c_4$	0.003 404 941 752 48	0.002 121 628 188 86	0.002 599 482 015 29	0.002 642 042 587 89	0.005 981 492 528 18
$c_5$	-0.006 202 238 276 12	-0.005 395 518 930 22	-0.008 583 077 474 03	-0.008 429 239 119 07	-0.009 038 193 988 99
$c_6$	0.006 212 160 157 22	0.005 181 325 254 55	0.005 427 678 647 61	0.003 250 391 278 62	0.007 439 291 922 67
$c_7$		-0.000 480 698 615 74	-0.000 556 893 771 67	-0.000 697 248 696 94	-0.001 323 966 719 26
$c_8$			0.000 419 014 449 65	0.000 503 231 190 06	0.000 497 326 363 10
$c_9$				-0.000 177 578 983 10	0.000 371 273 341 01
$c_{10}$					0.001 183 805 946 85
$C$	387.926 614 085 628 8	428.561 349 501 533 6	405.447 437 706 608 4	516.178 991 251 418 4	286.417 758 639 374 6
$k$	7.091 593 085 403 39	7.212 226 775 184 97	7.151 038 472 221 09	7.442 579 020 705 55	6.748 916 952 014 51
$E$	-118.312 084 400 565 7	-118.312 316 413 310 1	-118.312 721 067 555 0	-118.312 773 989 664 8	-118.312 961 571 611 5

## 4 结果讨论

(1) 从表 1 和表 2 对离子能量的计算结果可以看出, 本文所选波函数(3)式的收敛性是比较好的。

(2) 从能量的计算结果与近几年其它文献研究

结果的比较看, 本文计算精度相对较高(见表 3)。计算结果与实验值之间的差别也较小(见表 3)。

(3) 本文所用模型简单, 物理意义明确, 而且所采用的是符号运算, 其运算的中间结果是完全准确的, 所以计算结果数据的精度和可靠性较高。

表 3 本文计算出的能量值与其他文献计算值及实验值的比较表

单位: Rydberg

	微扰论 <sup>[6]</sup>	文献[5]	文献[7]	本 文		实验值 <sup>[8]</sup>
				能量( $N=11$ )	误差/(%)	
$N^{5+}$ 基态能量	-89.243	-89.458	-89.458 8	-89.562 669 810 021 96	0.46	-89.603 483 925 5
$O^{6+}$ 基态能量	-117.991	-118.205	-118.208 8	-118.312 961 571 611 5	0.60	-118.384 245 164 1

## 参 考 文 献:

- [1] Duan D, Gu X Y, Ma Z Q. Eur Phys J D, 2002, **19**: 9.  
 [2] Korobov V I. Phys Rev, 2000, **A61**: 064503.  
 [3] Erkoc S. International Journal of Modern Physics, 2000, **C11** (6): 1 167.  
 [4] 陈玉红, 赵书城, 计算物理, 2004, **21**(2): 143.  
 [5] 杨铜锁. 陕西师大学报(自然科学版), 2002, **30**(2): 45.  
 [6] 李继平, 李青仁, 高延令等. 辽宁师大学报(自然科学版), 1991, **14**(4): 335.  
 [7] 王新强. 重庆大学学报(自然科学版), 1998, **21**(4): 131.  
 [8] 徐克尊. 高等原子分子物理学. 北京: 科学出版社, 2000, 466.

# Variational Calculations of Ground State Energy and Wave Function of $N^{5+}$ and $O^{6+}$ Ion Using Matlab \*

CHEN Yu-hong<sup>1</sup>, HE Zhong-fang<sup>2</sup>

(1 School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2 Department of Pharmacy, The First Hospital of Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** A testing wave function which includes a elastic coordinate coefficient is proposed for double electron atoms. A program which can solve three body problem with variational method is developed by using Matlab language. Ground state energies and analytic wave functions of  $N^{5+}$  and  $O^{6+}$  ions are obtained by using the program.

**Key words:**  $N^{5+}$  ion;  $O^{6+}$  ion; variational method; ground state energy; analytic wave function

\* Foundation item: Natural Science Foundation of Gansu Province (ZS022-A25-016)