VARIATIONAL CALCULATIONS FOR ATOMIC STRUCTURE

By
Gou Qingquan and Huang Shuxun

原子结构的变分计算

苟清泉 黄树勋 著

成都科技大学出版社

原子结构的变分计算

苟清泉　黄树勋　著

成都科技大学出版社

一九八九年二月

内 容 提 要

本专著主要是根据作者几十年来从事原子结构理论与计算研究工作积累起来的成果写成的。第一章介绍了变分法概要，第二章介绍了量子力学中的变分原理与应用。以下几章详细阐述了周期表中前三周期原子结构的变分计算法，列出了变分波函数与能量的计算结果。这些结果很有用，不但研究原子结构的性质需要它，研究光谱、分子结构、固体物理、天体物理及新材料的微观设计等都要以它为基础。

本书可供物理专业、化学专业、光学专业、材料科学专业、天体物理专业高年级学生、研究生及科学工作者参考和学习。

原子结构的变分计算

药清泉　黄树勋　著

责任编辑　赖晓霞

成都科技大学出版社出版

四川省新华书店 经销

成都科技大学印刷厂 印刷

开本850×1168毫米　1/32　印张：7.8125

1989年2月第1版　1989年2月第1次印刷

字数：210千字　　印数：1,000

ISBN 7-5616-0298-7/O·29

定价：8.00元

序　言

本专著主要根据作者几十年来从事原子结构理论与计算研究工作积累起来的成果写成，其中有部分内容是我们的学生和在一起工作过的同志共同完成的。例如李光伟、魏守安等同志参加了第三周期元素的原子结构计算；李伯符、杨恒志同志参加了第二周期元素的激发态原子的计算；宁永立、刘锦超等同志参加了第二周期元素的六参数原子波函数的计算。本书的大部分内容曾编写成讲义，作为物理系高年级学生和研究生的教材使用过多次，培养了不少这方面的人才。学过这门课的研究生，感到对原子结构的理解更加深入，同时掌握了运用量子力学计算原子结构的方法。

近代科学技术的发展，越来越需要原子结构的理论知识和数据作为基础，才能深入进行研究。原子物理也需要向应用方面发展，逐步建立起原子分子工程的理论基础，培养这方面的工程师。本专著的出版，希望能在这一领城中起到一定的推动作用。

原子波函数是表示原子结构的电子云分布状况的函数。不但研究原子结构的性质需要它，研究光谱、分子结构、固体物理、天体物理及新材料的设计等都要以它为基础。因此，大量研究和积累原子波函数是一项重要的基础工作。我国近年来成立了原子分子数据研究联合体，大量开展了这一领域的工作，也需要培养这方面的研究人才。

原子波函数的计算和求法主要有两种。一种是自洽场法，这是一种繁难的数字计算，结果是数据表，逼近成解析式也比较复杂，用起来不方便。我们所从事的另一种方法是变分法，得到的结果是解析表达式，比较简单，用起来比较方便，在很多情况下

也是适用的。我们在其它方面的研究工作中（如固体理论、原子碰撞、高温气体及高压固体等），大量使用了用变分法求得的解析波函数，结果表明，它们是比较简单适用的。因此，本专著中所得到的大量解析波函数是很有用的。

现在国际上出版的原子结构计算著作，论述自洽场法的已比较多，我国赵伊君教授和张志杰教授合作出版了这方面的专著，列出了大量的计算数据，是很宝贵的。但对变分法，尚未见到有这方面的专著出版，本书的出版可以填补这方面的空白。

早在八年前，几位科技界的负责同志就鼓励我们出版这本书，并指定了出版社为我们出版。但因工作一直很忙，未能按原计划整理成书出版，很为抱歉。现在因教学需要，就近由我校出版社出版，以便早与读者见面，供各方面使用。由于时间仓促，还有部分科研成果来不及整理编入书中。本书还可能有不少缺点和错误，请读者及时指出，待修订时加以改正。

李萍同志对本书的原稿进行整理花了很多功夫；责任编辑赖晓霞同志做了不少工作；凌昌杰，周德本、李萍同志作了认真校对。对他们的帮助十分感谢。

作者

1988年12月于成都科技大学

目　录

第一章　变分学概要

第二章　波力学中的变分法

第三章　双电子原子结构的变分计算

第四章　双电子原子的激发态波函数与能量的变分计算

第五章　复杂原子的斯莱特处理法

第六章　第二周期元素的解析原子波函数 I

第七章　第二周期元素的解析原子波函数Ⅱ

第八章　第二周期元素的解析原子波函数Ⅲ

第九章　第二周期元素的激发态原子和离子的解析波函数与能量的计算

第十章　碱金属原子与类碱金属离子的激发态波函数与跃迁积分的计算

第十一章　第三周期元素正常态原子的解析波函数与能量积分的计算

第十二章　碳、氮、氧、氟和氖原子多重态的六参数波函数与能量计算

第一章　变分学概要

§1.1　δ的定义

令

$$C:\ x_i=F_i(t),\ t_1\leqslant t\leqslant t_2,\ i=1,2,\cdots,n \tag{1.1}$$

及

$$C':\ x_i=G_i(t),\ t_1\leqslant t\leqslant t_2,\ i=1,2,\cdots,n \tag{1.2}$$

是变数为 $(x_1,x_2,\cdots,x_n)$ 的 n 维空间中某一部分 R 内的两条曲线．若采用下列变换

$$x_i=F_i(t)+\varepsilon\{G_i(t)-F_i(t)\},\ t_1\leqslant t\leqslant t_2,\ i=1,2,\cdots,n \tag{1.3}$$

把曲线由C变换到C'，则对应于无穷小变化的参数 ε，x_i 的相应变化称为 x_i 的变分．若把(1.3)式的右边写为

$$x_i(t)+\varepsilon\xi_i(t), \tag{1.4}$$

称$\varepsilon\xi_i(t)$为x_i 的变分，并记为$\delta x_i=\varepsilon\xi_i(t)$．

§1.2　δF的定义

令$F(t,x_1,x_2,\cdots,x_n,x_1',x_2',\cdots,x_n',\cdots,x_1^{(k)},x_2^{(k)},\cdots,x_n^{(k)},\cdots)$为所指变数的函数；$x_i',x_i'',\cdots,x_i^{(k)}$为$x_i$对独立变数 t 的微商。为方便起见，它可写为简化形式 $F(t,x_i,x_i',x_i'',\cdots,x_i^{(k)},\cdots)$。令$x_i+\varepsilon\xi_i$，$x_i'+\varepsilon\xi_i',\cdots,x_i^{(k)}+\varepsilon\xi_i^{(k)},\cdots$等具有 (1.4) 式所示的相同意义，由泰勒定理，有

$$F(t,x_i+\varepsilon\xi_i,x_i'+\varepsilon\xi_i',\cdots,x_i^{(k)}+\varepsilon\xi_i^{(k)},\cdots)$$

$$=F_0+\varepsilon F_1+\frac{\varepsilon^2}{2!}F_2+\cdots+\frac{\varepsilon^k}{k!}F_k+\cdots, \tag{1.5}$$

其中

$$
\left.\begin{aligned}
F_0 &= F(t, x_i, x_i', \cdots, x_i^{(k)}, \cdots),\\
F_1 &= \sum_{i=1}^{n} \xi_i \left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right)_0 + \sum_{i=1}^{n} \xi_i' \left(\frac{\partial F}{\partial x_i'}\right)_0 + \cdots,\\
&\quad + \sum_{i=1}^{n} \xi_i^{(k)} \left(\frac{\partial F}{\partial x_i^{(k)}}\right)_0 + \cdots,\\
F_2 &= \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j}\right)_0 + \sum_i \sum_j \xi_i' \xi_j' \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_i' \partial x_j'}\right)_0\\
&\quad + \cdots + \sum_i \sum_j \xi_i^{(k)} \xi_j^{(k)} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_i^{(k)} \partial x_j^{(k)}}\right)_0 + \cdots\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots,
\end{aligned}\right\} \quad (1.6)
$$

等等. εF_1, $\varepsilon^2 F_2, \cdots, \varepsilon^k F_k$称为$F$ 的一次，二次，…， k次变分，并记为

$$
\varepsilon F_1 = \delta F,\ \varepsilon^2 F_2 = \delta^2 F,\ \cdots,\ \varepsilon^k F_k = \delta^k F \quad (1.7)
$$

若令F分别先后等于x_i, x_i', …, $x_i^{(k)}$, 得：

$$
\left.\begin{aligned}
&\delta x_i = \varepsilon \xi_i,\ \delta^2 x_i = \delta^3 x_i = \cdots = 0\\
&\delta x_i' = \varepsilon \xi_i',\ \delta^2 x_i' = \delta^3 x_i' = \cdots = 0\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\delta x_i^{(k)} = \varepsilon \xi_i^k,\ \delta^2 x_i^{(k)} = \delta^3 x_i^{(k)} = \cdots = 0
\end{aligned}\right\} \quad (1.8)
$$

把F当成是ε的函数，由泰勒展开式(1.5)可得

$$
F_k = \left(\frac{\partial^k F}{\partial \varepsilon^k}\right)_{\varepsilon=0} \quad (1.9)
$$

故有

$$
\delta^k F = \varepsilon^k \left(\frac{\partial^k F}{\partial \varepsilon^k}\right)_{\varepsilon=0} \quad (1.10)
$$

§ 1.3 $\frac{d}{dt}$与δ的对易性

由(1.8)式可以看出，对诸 x_i 取变分的运算与其对独立变数 t 求微分的运算是可以对易的. 因为

$$\delta\left(\frac{d^k x_i}{dt^k}\right)=\varepsilon\left(\frac{d^k \xi_i}{dt^k}\right),$$

参数ε是一常数，可写为

$$\delta\left(\frac{d^k x_i}{dt^k}\right)=\frac{d^k}{dt^k}(\varepsilon\xi_i)=\frac{d^k}{dt^k}(\delta x_i), \tag{1.11}$$

因为其中 $\varepsilon\xi_i$ 是x_i 的变分，故$\frac{d^k}{dt^k}$与δ这两种运算是可以对易的.

$\frac{d}{dt}$与δ的对易性可由其他的观点看出. 现在分别用广义坐标 q_i和q_i'来表示§ 1.1中讨论的两曲线C及C'的坐标，则有

$$\delta q_i=q_i'-q_i,$$

因此

$$\frac{d}{dt}\delta q_i=\frac{d}{dt}q_i'-\frac{d}{dt}q_i=\dot{q}_i'-\dot{q}_i,$$

其中对 t 的微商用一点来表示. 由于

$$\delta\dot{q}_i=\delta\left(\frac{dq_i}{dt}\right)=\dot{q}_i'-\dot{q}_i,$$

故

$$\delta\dot{q}_i=\frac{d}{dt}\delta q_i, \tag{1.12}$$

与(1.11)式一致.

可以证明，对任意函数，$\frac{d}{dt}$与δ也对易. 讨论§1.2中所举的同一函数F，有

$$\frac{\partial^l}{\partial t^l}\left(\frac{\partial^k F}{\partial \varepsilon^k}\right)=\frac{\partial^k}{\partial \varepsilon^k}\left(\frac{\partial^l F}{\partial t^l}\right),$$

微分后，令$\varepsilon=0$，并乘以ε^k，由(1.9)与(1.10)式，上式变为

$$\frac{\partial^l}{\partial t^l}(\delta^k F)=\delta^k\left(\frac{\partial^l F}{\partial t^l}\right), \qquad (1.13)$$

故$\frac{\partial^l}{\partial t^l}$与$\delta^k$对任意函数是对易的.

必须指出，若x也经历一变分，一般$\frac{d}{dx}$与δ不可对易. 若t是一个未经历变分的独立变数，则可写出

$$\frac{dy}{dx}=\frac{dy/dt}{dx/dt}=\frac{y'}{x'},$$

因此

$$\delta\left(\frac{dy}{dx}\right)=\delta\left(\frac{y'}{x'}\right)=\frac{\delta y'}{x'}-\frac{y'\delta x'}{x'^2},$$

但

$$\delta y'=\delta\left(\frac{dy}{dt}\right)=\frac{d}{dt}(\delta y),$$

$$\delta x'=\delta\left(\frac{dx}{dt}\right)=\frac{d}{dt}(\delta x),$$

此处引用了$\frac{d}{dt}$与δ之间的对易律，因已假设t是没有经历变分的独立变数．故

$$\delta\left(\frac{dy}{dx}\right)=\frac{\frac{d}{dt}(\delta y)}{\frac{dx}{dt}}-\frac{\frac{dy}{dt}\frac{d}{dt}(\delta x)}{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}.$$

或

$$\delta\left(\frac{dy}{dx}\right)=\frac{d}{dx}(\delta y)-\frac{dy}{dx}\frac{d}{dx}(\delta x). \tag{1.14}$$

可见，只有当$\delta x=0$，即只有当x不经历变分时，$\frac{d}{dx}$与δ才能对易．

§1.4 一个积分的变分

现研究下列积分：

$$I=\int_{t_1}^{t_2}F(t,x_i,x_i',\cdots,x_i^{(k)})dt,\ \ i=1\cdots n, \tag{1.15}$$

这个积分是沿$[(k+1)n+1]$维空间中的一个途径Γ来求积的．由(1.5)与(1.7)，可以看出，由于变分δx_i，$\delta x_i'$，…，$\delta x_i^{(k)}$，积分(1.15)相应的变分可按下式来求：

$$I+\delta I+\frac{1}{2!}\delta^2 I+\cdots=\int_{t_1}^{t_2}\left(F+\delta F+\frac{1}{2!}\delta^2 F+\cdots\right)dt, \tag{1.16}$$

由此可得

$$\delta I=\int_{t_1}^{t_2}\delta F dt,\cdots,\delta^k I=\int_{t_1}^{t_2}\delta^k F dt, \tag{1.17}$$

δI，$\delta^2 I$，…，$\delta^k I$是I的1次，2次，…，k次变分.

由(1.16)与(1.17)两式，我们可以清楚地看出：

$$\delta\int_{t_1}^{t_2} \mathrm{F}dt = \int_{t_1}^{t_2} \delta \mathrm{F}dt,\cdots,\delta^k\int_{t_1}^{t_2} \mathrm{F}dt = \int_{t_1}^{t_2} \delta^k F dt\ , \tag{1.18}$$

即积分与变分的运算是可对易的.

若沿一特定的路径Γ，对任何函数$\delta x_i = \epsilon \xi_i(t)$，积分(1.15)都具有下列特性

$$\delta\int_{t_1}^{t_2} \mathrm{F}dt = 0\ , \tag{1.19}$$

则我们称积分(1.15)为稳定的.

若积分对某变数来积分时，此变数也受到变化，则引入独立参数t后，我们有

$$\delta\int \mathrm{F}dx = \delta\int \mathrm{F}x'dt = \int\delta(\mathrm{F}x')dt = \int(\delta \mathrm{F}x' + \mathrm{F}\delta x')dt\ ,$$

但

$$\delta x'dt = \delta\left(\frac{dx}{dt}\right)dt = \frac{d}{dt}(\delta x)dt = d(\delta x)\ ,$$

$$x'dt = \frac{dx}{dt}dt = dx,$$

$$\delta\int \mathrm{F}dx = \int(\delta \mathrm{F}dx + \mathrm{F}d\delta x)\ , \tag{1.20}$$

由此可见，只有当x不经历变分时，δ与$\int$才能对易.

若积分限亦经历变分，则有

$$\left.\begin{aligned}\delta_2 I &= \int_{t_1}^{t_2+\delta t_2}\mathrm{F}dt - \int_{t_1}^{t_2}\mathrm{F}dt = \int_{t_2}^{t_2+\delta t_2}\mathrm{F}dt = \mathrm{F}(t_2,\cdots)\delta t_2,\\ \delta_1 I &= \int_{t_1+\delta t_1}^{t_2}\mathrm{F}dt - \int_{t_1}^{t_2}\mathrm{F}dt = -\int_{t_1}^{t_1+\delta t_1}\mathrm{F}dt = -\mathrm{F}(t_1,\cdots)\delta t_1,\end{aligned}\right\} \tag{1.21}$$

§1.5 一个积分的极值

现在讨论下列积分

$$I=\int_{t_1}^{t_2}\mathrm{F}(t,x_i,x_i')dt \tag{1.22}$$

具有一极值的问题．其中F为独立变数 t，n 个依赖变数 $x_i(i=1,\cdots,n)$ 及n个x_i对 t 的一次微商的函数．F的函数已给定，它与其一次和二次偏微 商 都是连续的．现在的问 题就是求 x_i 使积分具有一极大或极小．为了使 I 具有一极值，必须有

$$\delta I=\delta\int_{t_1}^{t_2}\mathrm{F}(t,x_i,x_i')dt=0\ , \tag{1.23}$$

即积分 I 必须是稳定的．若 t 不经历变分，我们有

$$\delta I=\int_{t_1}^{t_2}\delta\mathrm{F}dt=\int_{t_1}^{t_2}\sum_i\left(\frac{\partial\mathrm{F}}{\partial x_i}\delta x_i+\frac{\partial\mathrm{F}}{\partial x_i'}\delta x_i'\right)dt=0, \tag{1.24}$$

使第二项进行部分积分后，得

$$\int_{t_1}^{t_2}\sum_i\left(\frac{\partial\mathrm{F}}{\partial x_i}\delta x_i+\frac{\partial\mathrm{F}}{\partial x_i'}\delta x_i'\right)dt=\int_{t_1}^{t_2}\sum_i\left(\frac{\partial\mathrm{F}}{\partial x_i}-\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathrm{F}}{\partial x_i'}\right)\delta x_i dt$$

$$+\left[\sum_i\frac{\partial\mathrm{F}}{\partial x_i'}\delta x_i\right]_{t_1}^{t_2}=0,$$

当限制在$t=t_1$及$t=t_2$时$\delta x_i=0$的情形下，已积分的部分等于零．在此种情况下

$$\delta I=\int_{t_1}^{t_2}\sum_i^n\left[\frac{\partial\mathrm{F}}{\partial x_i}-\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathrm{F}}{\partial x_i'}\right]\delta x_i dt=0, \tag{1.25}$$

因为 δx_i 是完全任意的，很易看出上式中每个括号必须等于零，即：

$$\frac{\partial\mathrm{F}}{\partial x_i}-\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial\mathrm{F}}{\partial x_i'}\right)=0,\ \ i=1,2,\cdots,n, \tag{1.26}$$

这些公式常被称为尤拉方程式．这就是为了使I具有一极值时x_i所必须遵守的方程式．

若F等于多元力学问题中的拉格郎日函数$L(q_i, \dot{q}_i, t)$，则上面的尤拉方程式就变为经典力学中的拉格郎日方程式，即：

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) = 0, \quad i = 1, 2, \cdots, n, \tag{1.27}$$

由此我们可以得出这样的结论：若引入适当的函数$L(q_i, \dot{q}_i, t)$使一系统的运动方程可以写成拉格郎日形式(1.27)，则系统完成它的自然运动所遵循的途径必须遵守下列原则：

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L(q_i, \dot{q}_i, t)\, dt = 0, \tag{1.28}$$

这就是哈密顿原则．在这个原则中，容许相邻的各途径，在相同的时间t_1、t_2内，起于一个共同的初状态A，到达于一个共同的末状态B．即t与积分限t_1及t_2都不经历变分．

(1.26)式的特殊情形

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx}\frac{\partial F}{\partial y'} = 0 \tag{1.29}$$

可以作为一个例子．F为一个独立变数x，依赖变数$y(x)$及$y(x)$的微商的函数．这样我们就得到了伯努力 (Bernaulli) 的最速落迹问题所遵守的方程．即物体在重力作用下的最速降落曲线所遵守的方程．这个曲线就是一个倒圆滚线．

§1.6 双重积分的极值

上节所述的方法可以推广到双重积分的情形：

$$I = \iint_G F(x, y, u, u_x, u_y)\, dx dy\ , \tag{1.30}$$

这个积分延申到x-y平面中某一区域G，未定函数$u(x, y)$在这个区域G的边界上要求有预定的值，u_x与u_y是u相对于x与y的偏微