

# 原子多體微擾理論

廖思善

中興大學物理系

e-mail: liaw@phys.nchu.edu.tw

## 一、簡介

20 世紀最重要的物理學理論，無庸置疑是量子物理。量子物理為一套微觀世界物質運作的規則。此微觀世界是比光學顯微鏡下的世界還要小的領域，尺寸在  $10^{-7}$  公分以下。所有物質都是由微小的原子所組成，而原子就必須藉由量子物理來了解它。

原子具有一個更微小的中心，稱做原子核，由質子與中子組成。原子核外有電子環繞。質子與中子由於某種強吸引力，一般情況下都束縛於原子核中。電子帶一個單位的負電荷，受到帶一個單位的正電荷的質子吸引力，分佈在原子核外圍的軌域上。電子與質子的數目一樣多，所以原子為中性。電子的分佈可由它的狀態函數  $\psi$  來描述，此狀態函數遵守薛丁格方程式。量子物理說，原子的所有性質都可以從狀態函數  $\psi$  獲得，所以，只要我們能解狀態函數所滿足的薛丁格方程式，就能完全了解原子。

氫原子具有最簡單的原子結構，其原子核之外只有一個電子。描述僅一個電子的狀態函數不會太複雜，其相對應的薛丁格方程式已可完全解出，所以我們可以說已經完全了解氫原子的結構：能階，光譜強度，游離能等等。然而其他原子具有兩個以

上的電子，例如鈉有 11 個電子，鐵有 26 個電子，其狀態函數必須同時描述這些電子的運動與分佈，可想而知必為相當複雜，要從其對應的薛丁格方程式直接解出，幾乎是不可能的事。因此物理學家便紛紛提出各種用來處理多電子的原子的方法，其中之一就是多體微擾理論。

## 二、薛丁格方程式

氫原子中的電子狀態函數  $\psi(\vec{r})$ ，滿足薛丁格方程式

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1)$$

其中漢彌敦作用子為(忽略各項的單位與大小)

$$H = -\nabla^2 - \frac{1}{r} \quad (2)$$

$E$  為方程式的本徵質，代表原子在狀態  $\psi$  時的能階。由於位能項  $-\frac{1}{r}$  只與距離(電子到原子核的距離)

有關，此薛丁格方程式可用球面座標分離變數方式解出，得到一組(無窮多個)狀態函數  $\psi_{nlm}(r, \theta, \psi)$  及其相對應的能量  $E_n$ ，每個狀態函數由三個量子數  $n, \ell, m$  予以分辨。具有相同  $n$  的狀態，其能量相同， $\ell$  代表電子具有的角動量大小， $m$  代表角動量在  $z$  軸的分量大小。有了  $E_n$  與  $\psi_{nlm}$  後，我們就可以計

算原子的光譜的波長與強度等等。

假設將氫原子置於一均勻電場中，則電子除了受到原子核的力外，也受到此外加電場的作用，因此其狀態函數所滿足的薛丁格方程式中的漢彌敦作用子必須有一項源自此外加電場的位能，如式(3)(忽略單位與大小)

$$H = -\nabla^2 - \frac{1}{r} + z \quad (3)$$

其中  $z$  就是因外加電場所造成的作用子。用這個  $H$ ，薛丁格方程式在球面座標就無法得到解析的狀態函數。如果外加電場很小， $z$  項的影響不大，則我們可以使用微擾的方法，將外加電場對能階及狀態函數的影響，逐步加到未有外加電場時的能階與狀態函數上。

### 三、微擾理論

我們把薛丁格方程式中的  $H$  寫成

$$H = H_0 + V \quad (4)$$

其中  $H_0$  滿足的薛丁格方程式為

$$H_0\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (5)$$

我們能解出其狀態函數  $\psi_0$  及對應能階  $E_0$ ，如第二節中自由的氫原子， $\psi_0$  解得為  $\psi_{nlm}(\vec{r})$ ， $E_0$  記做  $E_n$ 。而  $V$  為“微小的擾動”，如氫原子置於外加電場中所得  $z$  項(方程式(3))。我們希望將真正的  $H$  的解  $\psi$  與  $E$ ，用已知的  $\psi_0$  與  $E_0$  來做級數展開

$$\psi = \psi_0 + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \dots \quad (6)$$

$$E = E_0 + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (7)$$

級數中每項對  $\psi$  與  $E$  的貢獻逐項減小，因此只要我

們能計算有限項的和，就能得到很好的近似解。

要求得這些修正項  $\psi^{(1)}, \psi^{(2)}, E^{(1)}, E^{(2)}$  等，我們

首先將薛丁格方程式寫成

$$(E - H_0)\psi = V\psi \quad (8)$$

接著我們將  $H_0$  的所有本徵解記做

$\psi_\alpha$ ， $\alpha = 0, 1, 2, \dots$ ，它們形成一完整向量空間。令  $P$  為投影至  $\psi_0$  子空間的作用子：

$$P\psi = \psi_0 \quad (9)$$

這作用子與  $H_0$  是可交換的。將  $1 - P$  作用到式(8)

的兩邊，我們得到

$$(E - H_0)(1 - P)\psi = (1 - P)V\psi \quad (10)$$

形式上，我們可以解得

$$(1 - P)\psi = (E - H_0)^{-1}(1 - P)V\psi \quad (11)$$

其中  $(E - H_0)^{-1}$  代表  $E - H_0$  的反作用子。那麼狀態

函數  $\psi$  就可以寫成

$$\begin{aligned} \psi &= P\psi + (1 - P)\psi \\ &= \psi_0 + (E - H_0)^{-1}(1 - P)V\psi \\ &= \psi_0 + \frac{1 - P}{E - H_0}V\psi \end{aligned} \quad (12)$$

而能階  $E$  可取式(8)與  $\psi_0$  的內積求得

$$E = (\psi_0, H_0\psi) + (\psi_0, V\psi) = E_0 + (\psi_0, V\psi) \quad (13)$$

注意式(12)，(13)的右邊仍有未知的  $\psi$ ，不過因為我們假設  $V$  很小，式(12)可以展開成無窮級數

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_0 + \frac{1-P}{E-H_0} V \psi_0 \\ &+ \frac{1-P}{E-H_0} V \frac{1-P}{E-H_0} V \psi_0 + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

換句話說，我們得到

$$\psi^{(1)} = \frac{1-P}{E-H_0} V \psi_0 \quad (15)$$

$$\psi^{(2)} = \frac{1-P}{E-H_0} V \frac{1-P}{E-H_0} V \psi_0 \quad (16)$$

將式(14)代入式(13)，也可以將  $E$  展開成無窮級數

$$\begin{aligned} E &= E_0 + (\psi_0, V \psi_0) \\ &+ \left( \psi_0, V \frac{1-P}{E-H_0} V \psi_0 \right) + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

$$\text{定義 } V_{\alpha\beta} = (\psi_\alpha, V \psi_\beta) \quad (18)$$

$$\text{我們得到 } E^{(1)} = (\psi_0, V \psi_0) = V_{00} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \left( \psi_0, V \frac{1-P}{E-H_0} V \psi_0 \right) \\ &= \sum_{\alpha \neq 0} \frac{1}{E-E_\alpha} V_{0\alpha} V_{0\alpha} \end{aligned} \quad (20)$$

因此我們可以如式(6)，(7)以逐步修正的方式來求  $\psi$  與  $E$ 。

以前述氫原子在外加均勻電場為例， $\psi_{200}$  與  $\psi_{210}$  的能階原來是簡併的，其能階為  $-3.4eV$ ，若外加電場強度為  $500,000 \text{ Volt/cm}$ ，依據微擾理論的計算  $E^{(1)} = \pm 0.008eV$ ，亦即能階會分裂為二： $-3.408eV$  及  $-3.392eV$ 。 $E^{(2)}$  則約為  $E^{(1)}$  的

千分之一。

#### 四、哈崔-弗克近似法

具有多電子的原子，其電子除了受到原子核的吸引力外，相互之間存在庫倫排斥力，其漢彌敦為

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^Z \left( -\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ &\equiv \sum_i H_{hy}(\vec{r}_i) + \sum_{i \neq j} V(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \end{aligned} \quad (21)$$

其中  $z$  為原子序， $\vec{r}_i$  為第  $i$  個電子的座標。狀態函

數  $\psi$  顯然必須是  $z$  個電子的座標  $\vec{r}_i$  的函數。如果將

電子間的庫倫排斥力視為微擾，可以用如上節所敘的微擾理論來處理，例如氫原子的基態的能階可以求得為

$$E_0 = -108.8eV \quad (22)$$

$$E^{(1)} = 34.0eV \quad (23)$$

$E_0 + E^{(1)} = -74.8eV$  與實驗值  $-78.9eV$  還蠻符

合的。不過對具更多電子的原子，誤差就會增加，將庫倫排斥力視為微擾就得不到滿意的結果。

多電子原子的薛丁格方程式具有  $z$  個電子的座標，若不將之分離是解不出來的，但把電子間交互作用項完全去掉，得不到好的近似狀態函數，甚至用它來做微擾，結果都無法令人滿意。解決辦法就是，仍然將每個電子分離出來(因為只有這樣我們才有能力解其方程式)，但是不完全丟掉電子間的交互作用，而是計算其平均效用作用在單一電子上。當

然這平均作用力跟每個電子的狀態函數有關，所以這樣的方法會得到一個自洽方程式。一般可以用變分的方法得到此自洽方程式的形式，此方法就稱為哈崔近似法。如果再考慮包立不相容原理，方程式會多一項交叉項，通稱哈崔-弗克方程式。

令  $\psi_s(\vec{r})$  為電子  $s$  的狀態函數，其能階為  $E_s$ ，則哈崔-弗克方程式為

$$(H_{hy}(\vec{r}) - E_s)\psi_s(\vec{r}) = \sum_{a=1}^{\infty} [(\psi_a(\vec{r}), V(\vec{r}, \vec{r}')\psi_a(\vec{r}'))\psi_s(\vec{r}) - (\psi_a(\vec{r}), V(\vec{r}, \vec{r}')\psi_s(\vec{r}'))\psi_a(\vec{r})] \quad (24)$$

這個自洽方程式其實是很困難的，因為雖然只有一個座標  $\vec{r}$ ，但它是三維座標，如果用球座標解

方程式，就會有三個變數： $r, \theta, \psi$ ，而且等號右邊又牽扯到未知的狀態函數的積分。不過早期的原子物理學家已經努力了幾十年，克服了其中各種困難，現在現成的程式碼隨處可得，哈崔-弗克近似已是所有準確計算的起步，任何做理論原子研究的人，一定得先熟悉哈崔-弗克近似法。（哈崔-弗克近似法為一廣義名稱，它包含許多為特定系統而加以修正的近似法，本篇文章不予分別之。）

哈崔-弗克近似法用在原子結構的計算上有多好呢？我們列舉鹼金屬能階的一些結果於表一。

表一 鹼金屬軌域能階的哈崔-弗克計算值 ( $E^{HF}$ ) 及其 2 階修正量 ( $E^{(2)}$ )							
鹼金屬	軌域	能階(實驗值 $au$ )	$E^{HF}$	誤差(%)	$E^{(2)}$	$E^{HF} + E^{(2)}$	誤差(%)
Na	3s	-0.18890	-0.18203	3.8	-0.00588	-0.18791	0.52
	3p	-0.11155	-0.10942	1.9	-0.00177	-0.11119	0.32
	3d	-0.05595	-0.05567	0.5	-0.00023	-0.05590	0.55
K	4s	-0.15955	-0.14749	8.2	-0.01245	-0.15994	0.24
	4p	-0.10011	-0.09550	4.8	-0.00455	-0.10005	0.06
	3d	-0.06141	-0.05808	5.7	-0.00277	-0.06084	0.99
Rb	5s	-0.15351	-0.13929	10.2	-0.01501	-0.15430	0.51
	5p	-0.09511	-0.08999	5.7	-0.00519	-0.09518	0.07
	4d	-0.06532	-0.05974	9.3	-0.00476	-0.06450	1.26
Cs	6s	-0.14310	-0.12737	13.9	-0.01774	-0.14511	1.40
	6p	-0.08964	-0.08379	7.4	-0.00618	-0.09253	3.22
	5d	-0.07659	-0.06453	16.8	-0.1084	-0.07537	1.59

## 五、多體微擾

以哈崔-弗克的狀態函數為出發點，我們如何用微擾理論來得到更好的狀態函數與能階？依據第三節的微擾理論，我們必須把漢彌敦分解成可解的  $H_0$  與微擾作用子。我們把哈崔-弗克的有效漢彌敦寫成

$$H^{HF} = H_0 = H_{hy} + \sum^{(1)} \quad (25)$$

其中  $\sum^{(1)}$  定義為當它作用於  $\psi_s(\vec{r})$  時，等於式(24)的等號右邊。那麼微擾項， $H - H_0$  的形式是如何呢？這時就必須利用“二次量化”的技巧，將狀態函數視為電子“生成”與“消滅”的作用子，再利用“傳播子”的概念將  $H$  展開成無窮級數，依  $V$  的

次方逐項遞減其貢獻：

$$H = H_{hy} + \sum^{(1)} + \sum^{(2)} + \sum^{(3)} + \dots \quad (26)$$

$\sum^{(i)}$  稱為第  $i$  階的不可化約的“自我能量”，這些

理論的細節請參考相關文獻[6]及[7]。

$\sum^{(i)}$  的詳細形式可從許多參考文獻查得。不

過最簡單的記憶方式，莫過用類似費因曼圖的圖解方式。用實線代表電子的傳播子，虛線代表  $V$ ，則  $V$  的一次方不可化約圖形為(所謂不可化約，在費因曼圖表現上，表示切斷一條實線，圖形仍然連在一起，不會分成兩部分)

$$\sum^{(1)} = \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} \quad (27)$$

而  $\sum^{(2)}, \sum^{(3)}$  分別為

$$\sum^{(2)} = \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \sum^{(3)} = & \text{Diagram 5} + \text{Diagram 6} + \text{Diagram 7} \\ & + \text{Diagram 8} + \text{Diagram 9} + \text{Diagram 10} \\ & + \text{Diagram 11} + \text{Diagram 12} + \text{Diagram 13} \\ & + \text{Diagram 14} \end{aligned} \quad (29)$$

利用這些費因曼圖及一些固定規則，就很容易寫出  $\sum^{(i)}$  的形式。

有了  $\sum^{(i)}$ ，我們就很容易計算能階的修正量。例如在哈崔-弗克近似下， $H_0 = H_{hy} + \sum^{(1)}$ ，狀態函

數  $\psi_s$  的本徵值為  $E^{HF}$  其微擾修正量為

$$E^{(2)} = (\psi_s, \sum^{(2)} \psi_s) \quad (30)$$

$$E^{(3)} = (\psi_s, \sum^{(3)} \psi_s) \quad (31)$$

對鹼金屬一些能階的計算結果如表一的第六行。

## 六、躍昇機率

第四、五兩節我們介紹了哈崔-弗克近似法及其微擾修正，也由表一知道了它們對原子能階計算的準確程度。那麼哈崔-弗克的狀態函數及其修正，究竟有多準確？跟能階的準確程度一樣嗎？原子結構中另外一個主要的物理量是不同能階的躍昇機率，它的理論值決定在狀態函數，狀態函數的準確程度

直接影響躍昇機率的準確度。

原子光譜最主要源自電子在能階間“電偶躍昇”，由於光可以透過不同的規範場來表示，所以我們可以用不同的規範場來計算躍昇機率。詳細的躍昇機率計算公式請參考量子力學或原子物理的書籍。表二列出一些計算結果。

表二 躍昇振幅的哈崔-弗克近似值及其修正量。 $\ell$ 與 $V$ 分別代表兩種不同規範的計算；GI 代表規範不變值。							
原子	躍昇	哈崔-弗克近似值	一階修正	二階修正	和	實驗值	誤差(%)
Li	2s→2p <sub>1/2</sub>	$\ell$ 3.365	-0.012	0.0006	3.354		1.5
		$V$ 3.430	-0.059	-0.0004	3.370		2.0
		GI 3.351				3.305	1.4
Cs	6s→6p <sub>1/2</sub>	$\ell$ 5.278	-0.334	0.044	4.988		10
		$V$ 5.037	-0.056	0.062	5.043		12
		GI 4.975				4.52	10

從表二我們看出哈崔-弗克近似法下的躍昇機率，即使加入一、二階的修正，其結果仍有 2% 至 10% 的誤差。更麻煩的是，用不同的規範場來計算，所得的結果並不相等。這樣的結果表示，躍昇機率的計算若只考慮狀態函數的修正，並不會得到好的結

果。換句話說，在使用多體微擾的方法，為求得好的結果，必須考慮所計算物理量的特性。例如躍昇機率，物理學家已知道從格林函數的觀點推導出，在哈崔-弗克的近似法下，如何得到規範不變的理論值，我們將其結果也列在表二，以 GI 標示之。有了

這個規範不變值後，我們才放心繼續計算其修正量，也可以得到如能量修正量一樣好的結果。不過這部分較為複雜，本文不予討論，有興趣的讀者請參考相關文獻[7]，[11]。

## 七、結論

原子結構的理論計算，方法與技巧很多，目標都是要得到與實驗值相符合的準確值，早期發展可分為兩類方法，一類將狀態函數以多組態基底展開，直接求解。另一類即本文所述的微擾方法，逐步得到可靠的答案。兩類方法其實常常交互使用，相輔相成，唯第一類較偏重技術面，原則上我們知道原子的狀態函數一定能由完備基底展開，只是它是無窮級數，我們必須想辦法選取適當的基底做有限項的展開，針對系統考慮如何加速計算，諸如此類的問題；微擾的方法，則比較強調系統化，如何逐步建立穩固的理論基礎，再往更準確的數值推算。以躍昇機率的計算為例，純組態展開的計算，除非得到很準確的值，通常無法滿足規範不變的要求，而微擾的方法則有系統化的修正方法，使得計算的結果在每一階的修正量，都能保證規範不變，不過因為系統化的要求，基底的選擇與增減，較不具彈性，要得到很準確的值也並非容易。

事實上，朝向精確計算結果的目標，這兩類方法也必須相互折衷，相互擷取優點，所以漸漸地已融合成混合的方法，沒有明顯的區隔了。

原子多體微擾理論當然可以用來計算超精細結構，相對論效應，以及各種外加作用力的影響等等，而且也都能得到不錯的結果。另一方面，針對某一些特定系統，若有其他適合的理論或近似方式，物理學家也常用多體微擾理論的計算結果做為檢驗該

理論或近似方法的優劣，因此多體微擾理論為原子物理中相當重要且不可或缺的理論。

## 八、相關文獻

- 基本的微擾理論幾乎所有的量子力學教科書都會介紹，我們舉其中一本為例：

[1] *Quantum Mechanics*, Eugen Merzbacher, John Wiley & Sons, Inc. N.Y. (1970).

- 原子物理中的哈崔-弗克近似法的推導與含義，在哈崔的書中敘述地最詳盡。

[2] *The Calculation of atomic structures*, D.R. Hartree (1956).

- 從二次量子化的觀點，用傳播子的格林函數的方法給予哈崔-弗克近似法一個穩固系統化基礎，請見

[3] Gy. Csanak, H.S. Taylor, and R. Yaris, *Adv. At. Mol. I*, 287 (1971).

- 哈崔-弗克近似法下的一些計算結果與分析，可參考

[4] S.S. Liaw, G. Feldman, and T. Fulton, *Phys. Rev. A* **38**, 1126 (1988).

- 多體微擾理論，請參考：

[5] I. Lindgren and J. Morrison, *Atomic Many-Body Theory*, Springer-Verlag (1986).

[6] 相關文獻[3]。

[7] S.S. Liaw and F.Y. Chiou, *Phys. Rev. A* **49**, 2435 (1994).

[8] S.S. Liaw, *Chin. J. Phys.* **32**, 835 (1994).

- 多體微擾理論的一些代表性計算結果請參考：

[9] W.R. Johnson, M. Idrees, and J. Sapirstein, *Phys. Rev. A* **35**, 3218 (1987).

[10] V.A. Dzaba, V.V. Flambaum, and O.P. Sushkov, *J. Phys.* **B16**, 715 (1983).

[11] S.S. Liaw, *Phys. Rev. A* **47**, 1726 (1993).

[12] S.S. Liaw, *Phys. Rev. A* **51**, R1723 (1995).