arXiv:2301.07481v1 [physics.atom-ph] 18 Jan 2023

分子氢基电子态中的最低阶量子电动力学效应

MichałSiłkowski* 和 Krzysztof Pachucki华沙大学物理系，
Pasteura 5，02-093 华沙，波兰

Jacek Komasa 和 Mariusz Puchalski亚当·密茨凯维奇大学化学系，*Uniwersytetu Poznańskiego8，61-614 Poznań，波兰*

我们对分子氢基电子态的最低阶量子电动力学修正进行了高精度计算。计算得到核间距为 $R = 0 - 10$ 原子单位时的一组数值，相对精度约为 10^{-8}。此前量子电动力学结果中的主要数值不确定度 [K. Piszczatowski等，JCTC **5**，3039（2009）] 已被消除。尽管如此，氢氘分子 HD 的测量结果仍存在 1.9 σ 量级的差异。

I. 引言

尽管精确公式早已为人所知，原子和分子光谱中的量子电动力学效应（QED）在计算上仍极难确定 [1]。因此，人们往往只能根据类氢结果对其进行粗略估算 [2]。然而，为了以可与现代光谱测量相媲美的精度获得少电子体系的跃迁能，必须采用能够考虑完整最低阶量子电动力学效应的高精度计算方法。迄今为止，此类计算仅针对最多含四个电子的原子 [3–12], 以及最简单的分子——双电子分子氢（H_2 及其氘代和氚代同位素体） [13]开展过。

近期对氢氘分子基频带和泛频带中若干转动-振动 P 支和 R 支跃迁的测量，已达到前所未有的亚 MHz 不确定度 [14–23]。这比包含相对论和量子电动力学贡献的理论预测精度至少高一个数量级 [24–28]。此外，计算值与实验值之间还存在 1.4-1.9σ 的系统性偏差，其起因目前尚不清楚。要改进理论预测，首先必须更精确地确定最低阶 $m\alpha^5$ 量子电动力学修正[13]。其数值不确定度与未知的有限核质量（非绝热）量子电动力学效应的估算值相当。因此，开发一种能够显著降低此类数值误差的计算方法，是推动当前氢分子理论迈向更高精度不可或缺的一步。

在本研究中，我们采用玻恩–奥本海默（BO）近似，对氢分子基电子态中的主导 $m\alpha^5$ 量子电动力学修正进行高精度计算，因此忽略非绝热效应。我们的目标是将以往结果的精度至少提高两个数量级，其中包括计算量最大的贝特对数项。为此，我们采用显式关联高斯（ECG）基组函数，并对所有非线性参数进行大规模变分优化

* michal.silkowski@fuw.edu.pl

。ECG方法的关键优势在于，得益于非相对论哈密顿量矩阵元的紧凑公式，相关积分易于处理且数值计算速度很快，并且只涉及广为人知的误差函数和初等函数。尽管高斯函数存在短程形式不正确、无法正确描述 Kato尖点的缺点，但通过使用足够大且经过充分优化的 ECG基组，并结合专门的正则化技术来加速奇异算符的收敛，便可克服这一问题。此外，正则化过程中产生的额外 ECG 积分，也可借助专门的数值求积方法高效计算。提高贝特对数的精度，还需要开发高效的优化算法，采用更大的基组，并在Schwartz积分方法中使用更密集的网格 [5]，同时对广泛的核间距范围进行计算。此外，推导主导渐近项也很重要，因为这些渐近项对于数值积分中的曲线拟合至关重要。所有这些大量工作对于奠定未来确定非绝热QED效应的基础都不可或缺；非绝热QED效应是当前限制氢分子同位素体转动振动能级理论预测精度的瓶颈。

II. 量子电动力学的主导阶修正

本文采用绝热近似（固定原子核），因此总分子波函数 Ψ是电子部分与原子核部分的乘积，

$$\Psi = \chi(\vec{R})\,\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R). \tag{1}$$

主导阶 $m\alpha^5$ 量子电动力学修正

$$E^{(5,0)} = \langle\chi|\mathcal{E}^{(5,0)}(R)|\chi\rangle \tag{2}$$

分子能级可通过用原子核波函数 χ对式（3）的势$\mathcal{E}^{(5,0)}(R)$取平均得到；详情见 [28] 。双原子双电子分子的量子电动力学势 $\mathcal{E}^{(5,0)}$ 可简洁地表示为 [1],

$$\mathcal{E}^{(5,0)}(R) = \frac{4}{3}\Big(\frac{19}{30} - 2\ln\alpha - \ln k_0\Big)\sum_{i,X} Z_X \langle\delta^3(\vec{r}_{iX})\rangle$$

$$+\Big(\frac{164}{15}+\frac{14}{3}\ln\alpha\Big)\langle\delta^3(\vec{r}_{12})\rangle-\frac{14}{3}\frac{1}{4\pi}\Big\langle\frac{1}{r_{12}^3}\Big\rangle_\varepsilon \tag{3}$$

其中， R 为核间距， Z_X 为原子核 X的电荷，期望值 $\langle\ldots\rangle$ 表示利用非相对论波函数 ϕ对电子自由度进行积分，$\ln k_0$ 为贝特对数 [29] （见下文式（5）），最后一项为荒木-苏切尔修正 [30, 31]，其中 $\langle r_{ij}^{-3}\rangle_\varepsilon$ 表示以下极限：

$$\Big\langle\frac{1}{r_{ij}^3}\Big\rangle_\varepsilon\equiv\lim_{\varepsilon\to0}\left[\Big\langle\frac{\Theta(r_{ij}-\varepsilon)}{r_{ij}^3}\Big\rangle+(\gamma_E+\ln\varepsilon)\langle4\pi\delta(\vec{r}_{ij})\rangle\right]. \tag{4}$$

符号 γ_E 表示欧拉-马歇罗尼常数，而$\Theta(x)$是 Heaviside 阶跃函数。

III. 贝特对数

在 Born-Oppenheimer 近似下，贝特对数作为依赖于 R的电子量出现，其定义为以下矩阵元之比 [29],

$$\ln k_0\equiv\frac{\langle\vec{\nabla}(\mathcal{H}-\mathcal{E})\ln(2(\mathcal{H}-\mathcal{E}))\vec{\nabla}\rangle}{\langle\vec{\nabla}(\mathcal{H}-\mathcal{E})\vec{\nabla}\rangle}, \tag{5}$$

其中电子哈密顿量为,

$$\mathcal{H}\equiv-\frac{1}{2}\sum_i\nabla_i^2-\sum_{i,X}\frac{Z_X}{r_{iX}}+\frac{1}{r_{12}}+\frac{Z_AZ_B}{R}, \tag{6}$$

而 $\mathcal{E}$ 是其最低能量本征值,

$$\mathcal{H}\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2;R)=\mathcal{E}(R)\phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2;R). \tag{7}$$

它可以用积分 [11, 12],表示

$$\ln k_0=\frac{1}{\mathcal{D}}\int_0^1 dt\,\frac{f(t)-f_0-f_2\,t^2}{t^3} \tag{8}$$

with

$$f(t)=-\Big\langle\vec{\nabla}\,\frac{k}{k+\mathcal{H}-\mathcal{E}}\,\vec{\nabla}\Big\rangle,\qquad t=\frac{1}{\sqrt{1+2\,k}}. \tag{9}$$

在 BO 近似中，电流算符完全由电子构成,

$$\vec{\nabla}=\vec{\nabla}_1+\vec{\nabla}_2\,, \tag{10}$$

而分母

$$\mathcal{D}=2\,\pi\sum_{i,X}\langle\delta^3(\vec{r}_{iX})\rangle, \tag{11}$$

其中，指标 i 遍历电子， X 遍历原子核。方程 (8) 中的函数 $f(t)$ 在 $t=0$ 附近展开如下：

$$f(t)=f_0+f_2\,t^2+f_3\,t^3+(f_4^l\ln t+f_4)\,t^4+\mathcal{O}(t^5)\,, \tag{12}$$

其系数为

$$\begin{aligned}f_0&=-\langle\vec{\nabla}^2\rangle,\quad f_2=-2\,\mathcal{D}\,,\quad f_3=8\,\mathcal{D},\quad f_4^l=16\,\mathcal{D},\\ f_4&=4\left[\sum_{i,X}\Big\langle\frac{1}{r_{iX}^4}\Big\rangle_\varepsilon+\sum_{\substack{(i,X),(j,Y)\\(i,X)\neq(j,Y)}}\Big\langle\frac{\vec{r}_{iX}\vec{r}_{jY}}{r_{iX}^3r_{jY}^3}\Big\rangle\right]\\&\quad-2\,\mathcal{D}\Big(1-4(1+\ln4)\Big),\end{aligned} \tag{13}$$

其中

$$\begin{aligned}\Big\langle\frac{1}{r_{ij}^4}\Big\rangle_\varepsilon\equiv\lim_{\varepsilon\to0}\Bigg[&\Big\langle\frac{\Theta(r_{ij}-\varepsilon)}{r_{ij}^4}\Big\rangle-\frac{\langle4\pi\delta(\vec{r}_{ij})\rangle}{\varepsilon}\\&+2\Big\langle4\pi\delta(\vec{r}_{ij})\frac{\partial}{\partial r_{ij}}\Big\rangle(\gamma_E+\ln\varepsilon)\Bigg].\end{aligned} \tag{14}$$

在量子电动力学发展的早期，计算类氢原子以外系统的贝特对数，即使要达到几个百分点的精度，也是一项颇具挑战的任务 [32–34]。在 Schwartz[5, 35, 36] 提出的方法中， $f(t)$ 的求值被改写为一个二阶问题，即求满足下列非齐次微分方程的 ϕ_1 ：

$$(\mathcal{E}-\mathcal{H}-k)\vec{\phi}_1=\vec{\nabla}\phi, \tag{15}$$

因此，态求和 $f(t)$ 可简单表示为 ϕ_1 ，即

$$f(t)=k\langle\vec{\phi}_1|\vec{\nabla}|\phi\rangle. \tag{16}$$

这等价于求下列里兹泛函的驻值

$$w(k)=2\langle\phi|\vec{\nabla}|\vec{\phi}_1\rangle+\langle\vec{\phi}_1|\mathcal{E}-\mathcal{H}-k|\vec{\phi}_1\rangle, \tag{17}$$

根据平稳条件

$$\delta w(k)\equiv2\langle\phi|\vec{\nabla}|\delta\vec{\phi}_1\rangle+2\langle\vec{\phi}_1|\mathcal{E}-\mathcal{H}-k|\delta\vec{\phi}_1\rangle=0 \tag{18}$$

由于变分量 $\delta\phi_1$ 的任意性，恢复了式（15）。这种表述使得可以对 $w(k)$ 进行变分计算。为计算积分（8），必须在 k 的取值网格上最小化矩阵元（16），同时注意到 ϕ_1 对 k 的显式依赖。

IV. 方法

为了对预解式进行变分计算，我们将 $f(t)$ 分解为 $f_\parallel(t)$ 和$f_\perp(t)$，这源自对 $\vec{\nabla}$ 的分解,

$$\vec{\nabla}=\vec{n}\,(\vec{n}\cdot\vec{\nabla})-\vec{n}\times(\vec{n}\times\vec{\nabla}). \tag{19}$$

即,

$$f(t)=f_\parallel(t)+f_\perp(t), \tag{20}$$

$$f_{\parallel}(t) = -\left\langle Q_{\parallel} \frac{k}{k+\mathcal{H}-\mathcal{E}} Q_{\parallel} \right\rangle,$$
$$f_{\perp}(t) = -\left\langle \vec{Q}_{\perp} \frac{k}{k+\mathcal{H}-\mathcal{E}} \vec{Q}_{\perp} \right\rangle, \quad (21)$$

其中

$$Q_{\parallel} = \vec{n} \cdot \vec{\nabla}, \quad (22)$$
$$\vec{Q}_{\perp} = \vec{n} \times (\vec{n} \times \vec{\nabla}). \quad (23)$$

由于基态具有 Σ_g^+ 对称性，因此，在 $f_{\parallel}$ 和 $f_{\perp}$ 中的预解式分别涉及具有 Σ_u^+ 和 Π_u^- 对称性的偶极跃迁中间态。

外部波函数 ϕ 由 ECG 基函数展开；见下文公式 (27)。对于一系列基组大小 $N \in \{64, 128, 256, 512, 768, 1024\}$，以及核间距 R 在 $0.05 - 10$ 原子单位范围内的 55 个取值，我们在均匀网格 ($\Delta t = 0.01$) 上最小化了 $f_{\parallel}(t)$ 和 $f_{\perp}(t)$。我们采用参考文献 [37, 38] 中的启发式方法，并将中间态基组大小设为：当 $t \leq 0.1$ 时为 $N' = 2N$，否则为 $N' = \frac{3}{2}N$。

为高效计算积分 (8)，我们将积分区域分为两部分：$t \in \langle 0, t_{\rm crit}\rangle$ 和 $t \in (t_{\rm crit},\ 1\rangle$。高-$t$ 区域没有奇点，因此可以高效地对 $f(t)$ 进行数值积分。为此，我们在均匀的 t 网格上对 $f(t > t_{\rm crit})$ 进行了优化，网格间距为 0.01。由于 f (1) 满足广义 Thomas-Reiche-Kuhn (TRK) 求和规则 [39],

$$\langle \vec{\nabla}(\mathcal{H}-\mathcal{E})^{-1}\vec{\nabla}\rangle = -3, \quad (24)$$

我们在实际计算中利用这一点，推断中间态基组的完备性，并估计 $f(t)$ 的数值不确定度。随后，通过使用高阶多项式（通常为 18 阶）对数值数据进行插值来计算积分。对于所考虑的最大基组，高-t 区域数值积分导致的不确定度约为 10^{-11}，比低-t 区域积分带来的不确定度小几个数量级；后者对于提高 $\ln k_0$ 最终值的精度至关重要。

首先，在低-t 区域，$f(t)$与主导渐近项 f_0 和 $f_2 t^2$ 之间会发生强烈的数值抵消。我们强调，对于高光子动量（$t \to 0$），$\ln k_0$的积分定义中的被积函数（见式（8））由 $\sim t^{-3}$主导，因此必须从 $f(t)$中减去泰勒展开的前两项，才能使其可积。因此，$f(t < t_{\rm crit})$无法像在高-t 区域那样以高精度求值，我们转而对渐近展开（12）逐项进行初等解析积分。尽管如此，为了得到$\ln k_0$的高精度最终值，仅包含已知项（截至 $\sim t^4$）还不够，还必须加入 $f(t)$低-t 渐近展开的高阶系数。这些系数通过对区间（$t_{\rm cut}$，$t_{\rm crit}$）内的数值数据进行拟合来确定，拟合形式如下：

$$\delta f(t) \equiv f(t) - \left(f_0 + f_2\, t^2 + f_3\, t^3 + (f_4^l \ln t + f_4)\, t^4\right), \quad (25)$$

拟合展开的函数形式是根据氢原子 [40, 41],中 $f(t)$的已知行为推导得出的

$$\frac{\delta f(t)}{t^5} = \sum_{m=0}^{M} t^m (f_m + f_m^l \ln t), \quad (26)$$

在固定 $f_m^l = 0$ 的情况下，m 为偶数。对于非常低的 t 值，$t_{\rm cut}$ 截断会舍弃数值点 $f(t < t_{\rm cut})$；由于存在充当权重因子的 t^{-3}，其会大幅提高对 $f(t)$ 数值精度的要求，因为 $t \to 0$。因此，$f(t < t_{\rm cut})$ 的数值必须全部舍弃，甚至不能用于拟合低-t 渐近式中的高阶项。

最终，$t_{\rm cut}$、$t_{\rm crit}$和 M 是可调参数，通过调节它们，旨在使 $\ln k_0$达到最终值，并使其对这些参数的变化不敏感。围绕这些参数最优值的变化所引起的 $\ln k_0$ 波动，可作为不确定度的估计。通常，最优值分别位于 $t_{\rm cut} \in (0.02, 0.06)$、$t_{\rm crit} \in (0.12, 0.23)$ 和 $M \in (2, 6)$ 的范围内；当要求更高的拟合阶数 M 时，往往明显倾向于采用更大的 $t_{\rm crit}$。

A. ECG方法

在我们的计算中，我们采用显式相关高斯（ECG）基组，

$$\phi = \sum_i c_i \phi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2),$$
$$\phi_i = (1 \pm \mathcal{P}_{A\leftrightarrow B})(1 \pm \mathcal{P}_{1\leftrightarrow 2}) \times e^{-a_{12}r_{12}^2 - a_{1A}r_{1A}^2 - a_{1B}r_{1B}^2 - a_{2A}r_{2A}^2 - a_{2B}r_{2B}^2}. \quad (27)$$

将电子间距 r_{12} 直接纳入试探波函数的指数中，使其成为双粒子双中心 geminal、显式相关基组。ECG 基组的主要优点是，计算非相对论能量和 $f(t)$ 所需的所有积分均可非常高效地求得。所有所需的矩阵元都可以表示为以下 ECG 积分的线性组合：

$$I(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5) \equiv \int \frac{d^3 r_1}{\pi^{3/2}} \int \frac{d^3 r_2}{\pi^{3/2}} r_{1A}^{n_1} r_{1B}^{n_2} r_{2A}^{n_3} r_{2B}^{n_4} r_{12}^{n_5} \times e^{-a_{1A}r_{1A}^2 - a_{1B}r_{1B}^2 - a_{2A}r_{2A}^2 - a_{2B}r_{2B}^2 - a_{12}r_{12}^2}, \quad (28)$$

其中 n_i 为整数，a 为实参数。显然，对该积分关于给定的非线性参数 a 求导，会使相应的指标 n_i 增加 2。因此，形成了彼此不同的 ECG 积分族。第一族称为常规 ECG 积分，其定义为 $\Omega_1 = 0$，2，4，..... 以及非负偶整数 n_i，满足$\sum_i n_i \leq \Omega_1$。在这些积分中，以下主积分起着关键作用：

$$I(0, 0, 0, 0, 0) = X^{-3/2}\, e^{-R^2 Y/X}, \quad (29)$$

其中

$$X = (a_{1A} + a_{1B} + a_{12})(a_{2A} + a_{2B} + a_{12}) - a_{12}^2, \quad (30)$$

$$Y = (a_{1A} + a_{1B})\, a_{2A}\, a_{2B} + (a_{2A} + a_{2B})\, a_{1A}\, a_{1B} + a_{12}(a_{1A} + a_{2A})(a_{1B} + a_{2B}). \quad (31)$$

所有其他常规ECG 积分均可通过对 a 参数求 $I(0,\ 0,\ 0,\ 0,\ 0)$ 的微分得到。

另一类库仑ECG 积分允许存在一个奇数指标 $n_i \geq -1$，其中 $\sum_i n_i \leq \Omega_2$ ($\Omega_2 = -1,\ 1,\ 3,$ .....)。与常规ECG 积分类似，所有库仑ECG 积分都可以通过对适当主积分的 a 参数求微分得到，

$$I(-1_i) = \frac{1}{X\sqrt{X_i}}\, e^{-R^2\, Y/X}\, F\left[R^2\left(\frac{Y_i}{X_i} - \frac{Y}{X}\right)\right], \quad (32)$$

其中，$I(-1_i)$ 表示 I，其中 $n_i = -1$ 及其他指标均为零，$X_i \equiv \partial_{a_i} X$，$Y_i \equiv \partial_{a_i} Y$，且 $F(x) \equiv \mathrm{erf}(x)/x$。

与原子 ECG 积分不同，只要有两个或更多指标为奇数，分子 ECG 积分就没有已知的解析形式。然而，此类扩展ECG 积分既可因对期望值进行正则化而产生（如下一小节所述），也可作为 $f(t)$ 的高动量渐近展开系数的矩阵元。幸运的是，此类扩展积分可通过数值求积高效计算。当被积函数中不含对数时，求积采用以下高斯积分变换，

$$\frac{1}{r^n} = \frac{2}{\Gamma(n/2)} \int_0^\infty dt\, t^{n-1}\, e^{-r^2 t^2},\ n > 0. \quad (33)$$

在这种情况下，积分 (28) 可以表示为

$$I(n_1 - n, n_2, n_3, n_4, n_5) = \frac{2}{\Gamma(n/2)} \int_0^\infty \mathrm{d}y\, y^{n-1}\, I(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5)\Big|_{a_{1A} \to a_{1A} + y^2}. \quad (34)$$

借助变量变换 $y = -1 + 1/x$，扩展 ECG 积分的积分域可缩减为 (0，1) 内的有限区间，因此可以利用具有对数型端点奇点的广义扩展高斯求积轻松计算该积分 [42],

$$\int_0^1 dx \big[W_1(x) + \ln(x) W_2(x)\big] = \sum_i^m w_i \big[W_1(x_i) + \ln(x_i) W_2(x_i)\big]; \quad (35)$$

因此，

$$I(n_1 - n, n_2, n_3, n_4, n_5) = \frac{2}{\Gamma(n/2)} \sum_{i=1}^m w_i \frac{(1 - x_i)^{n-1}}{x_i^{n+1}}\, I(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5)\Big|_{a_{1A} \to a_{1A} + y_i^2}. \quad (36)$$

对于涉及对数的积分，我们采用以下变换:

$$\frac{\ln r}{r} = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dt\, (2\ln t + \gamma_E + \ln 4)\, e^{-r^2 t^2}, \quad (37)$$

$$\frac{\ln r}{r^2} = -\int_0^\infty dt\, t\, (2\ln t + \gamma_E)\, e^{-r^2 t^2}. \quad (38)$$

这种方法可以直接推广到对两个不同非线性参数上的库仑 ECG 积分进行双重求积，从而使我们能够计算具有三个奇数指标的积分。这类积分会出现在计算 $f(t)$ 的大光子动量渐近系数时。

B. 正则化

根据 (3)，$\mathcal{E}^{(5,0)}$ 修正看起来只是期望值的简单求和，实则不然。然而，这些期望值对应的算符相当复杂。它们探测波函数在库仑奇点附近的行为，如荒木-苏切尔修正的情形；对于狄拉克δ函数，则是在这些奇点处对波函数进行精确的点态探测。

众所周知，ECG 基组无法再现波函数在电子-电子和电子-原子核聚合点附近的正确渐近行为（尖点条件），因此，对于积分核非常局域的奇异算符，其期望值收敛缓慢。通过利用强有力的算符恒等式，可以克服 ECG 基组的这一缺陷；这些恒等式能够在更大范围内探测波函数，从而使期望值对波函数的局部缺陷不那么敏感 [37, 43–45]。本文介绍了三个此类恒等式，其中前两个对量子电动力学势的高精度至关重要，因为它们直接进入 $\mathcal{E}^{(5,0)}$；最后一个则可用于准确计算渐近系数 f_4,

$$\begin{aligned}
\langle 4\pi\delta^3(\vec{r}_{ab})\rangle &= 2\mu_{ab}\left[2V_{ab}^{(1)} - R_{ab}^{(1)}\right], \\
\left\langle \frac{1}{r_{ab}^3} \right\rangle_\varepsilon &= (1 + \gamma_E)\, \langle 4\pi\delta^3(\vec{r}_{ab})\rangle + 2\mu_{ab}\left[2\tilde{V}_{ab}^{(1)} - \tilde{R}_{ab}^{(1)}\right], \\
\left\langle \frac{1}{r_{ab}^4} \right\rangle_\varepsilon &= \mu_{ab}\left[-2V_{ab}^{(2)} + R_{ab}^{(2)} \pm \langle 12\pi\delta^3(\vec{r}_{ab})\rangle\right]. \quad (39)
\end{aligned}$$

其中，$\mu_{ab} = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$ 是粒子对 a 和 b的约化质量；在最后一个公式中，对于电荷相同的粒子应分别取“+”，对于电荷相反的粒子则取“–”。此外，

$$V_{ab}^{(n)} \equiv \left\langle \frac{1}{r_{ab}^n}(E - V) \right\rangle, \quad (40)$$

$$\tilde{V}_{ab}^{(n)} \equiv \left\langle \frac{\ln r_{ab}}{r_{ab}^n}(E - V) \right\rangle, \quad (41)$$

$$R_{ab}^{(n)} \equiv -\sum_{i=1,2} \left\langle \vec{\nabla}_i \frac{1}{r_{ab}^n} \vec{\nabla}_i \right\rangle, \quad (42)$$

$$\tilde{R}^{(n)}_{ab} \equiv -\sum_{i=1,2}\left\langle \vec{\nabla}_i \frac{\ln r_{ab}}{r^n_{ab}} \vec{\nabla}_i \right\rangle, \tag{43}$$

其中， r_{ab} 对应电子-电子或电子-原子核坐标。该正则化过程对于利用显式相关高斯函数 [27, 38]获得收敛良好、高精度的奇异算符期望值至关重要。

V. 结果

氢分子的基态解离为 H(1s)+H(1s)。因此，在计算中，我们利用了这样一个事实： $f(t)$的解析形式可以精确得知；它是 $\ln k_0$积分表示中被积函数的关键部分，适用于类氢原子 [40, 41]:

$$f^{\mathrm{H}}(t) \equiv -384\frac{t^5}{(1+t)^8(2-t)}\,{}_2F_1(4, 2-t, 3-t; \xi), \tag{44}$$

其中， ${}_2F_1$ 是标准记号下的超几何函数[48] ，且

$$\xi = [(1-t)/(1+t)]^2, \qquad t = Z/\sqrt{-2(\mathcal{E}-k)}. \tag{45}$$

氢原子基态的贝特对数数值（$Z = 1$， $\mathcal{E} = -1/2$）已知，且精度达到多位有效数字 [49],

$$\ln k_0(\mathrm{H}) = 2.984\,128\,555\,765\,498\,\ldots \tag{46}$$

贝特对数的主要贡献来自光子激发的高动量区域 [50], ，因而涉及高度激发的连续态。因此，它对另一个氢原子存在所引起的电子结构扰动细节极不敏感。由此我们预期，不仅 $f(t)$，其泰勒展开的各个单独项也应与 $f^{\mathrm{H}}(t)$ 的相应项相当接近，除非 R 的取值非常小。

$\ln k_0$ 在平衡位置附近更高的精度，是有意将计算重点放在通过使用更大的基组（N=768，1024）来优化 $f(t)$的结果。此外，对于 $R > 5$ 原子单位，$\ln k_0(R)$变化相当缓慢；鉴于需要与原子核波函数求平均，该区域的重要性低得多，因此在那里使用的外部基组最大规模仅为 $N = 512$。当 $R \to 0$ 时，$\ln k_0$的不确定度增大，这是因为低-t 区域中拟合展开的不确定度较大，而该区域对拟合参数高度敏感。

尽管$\ln k_0$ 作为 R 的函数，从其聚并原子氦值过渡到类氢值时变化迅速，且呈现出类似指数衰减的特征，但它在平衡位置附近的核间距区域表现出非平凡的行为，见图 1。因此，常用的贝特对数关于 R行为的单参数近似为，

$$\ln k_0(\mathrm{H}) + \big[\ln k_0(\mathrm{He}) - \ln k_0(\mathrm{H})\big] e^{-aR}, \tag{47}$$

而当统一原子极限和解离极限通常已知得更加精确时（H_2 即属此类），这种做法远不足以满足高精度理论预测的要求。

表 I 展示了基组大小的收敛情况，以及与文献中 $R = 1.4$ 原子单位下狄拉克δ函数、荒木-苏切尔项和贝特对数结果的比较。 $\mathcal{E}^{(5,0)}$ 及其主要组成部分的最终数值列于表 II，其 R 行为则绘于图 2。

最终，我们认为所得 Bethe 对数的绝对精度为 3×10^{-8}，且 $N \sim 1000$，是令人满意的；尤其考虑到其精度与荒木-苏切尔项的绝对精度相近，而后者的量级也相似（约为10^{-8}）。

A. 荒木-苏切尔修正的长程渐近行为

在解离极限下，式 (3) 中只有第一项保留下来，因此

$$\mathcal{E}^{(5,0)}(\infty) = \frac{4}{3}\Big(\frac{19}{30} - 2\ln\alpha - \ln k_0(\mathrm{H})\Big)\frac{2}{\pi} \tag{48}$$

$$= 6.357\,448\,103\,05(2), \tag{49}$$

其中 $1/\alpha = 137.035\,999\,206(11)$ [51]，而 $\ln k_0$(H) 的值由式 (46) 给出。

我们发现，按照式 (39) 并使用式 (37) 的变换进行单次求积计算得到的 $\langle r_{12}^{-3}\rangle_\varepsilon$，表现出非常明显的 $\sim m^{-6}$ 收敛，其中 m 为式 (35) 中的求积节点数。因此，可以进行非常精确的 Richardson外推，从而轻松将精度提高约两个数量级。尽管这些算符通常即使在 $m = 40$时也已足够精确，但我们发现，这种加速收敛的方法非常有用且必不可少，以便尽可能精确地与 $\langle r_{12}^{-3}\rangle_\varepsilon$ 的解析长程渐近展开进行比较，该展开为 [52],

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}^3} \right\rangle_\varepsilon = \frac{1}{R^3} + \frac{6}{R^5} + \frac{75}{R^7} - C_6\,\frac{10}{R^8} + \frac{1575}{R^9} + \mathcal{O}(R^{-10}), \tag{50}$$

其中， $C_6 = 6.499026705405\ldots$是色散能长程渐近行为的首阶系数（偶极-偶极）。

鉴于我们的数据具有很高的精度，我们尝试通过减去截至 R^{-9} 阶的渐近项，并拟合关于 $1/R$ 的幂级数，来拟合高阶项。我们发现，此类拟合对展开阶数和所用数据点的数量都很敏感。我们注意到，展开阶数每增加一阶，拟合的首项系数便会围绕式 (50) 给出的数值振荡。这一现象强烈表明存在系数较大的高阶项；我们估计下一项为 $-3400/R^{10}$，不确定度为 50%。若要与更高阶项进行有意义的比较，就需要 $R > 20$ 原子单位的数据，或者将我们的大-R 结果精度提高到 10^{-12} 以上（更优），这意味着需要耗费大量资源优化更大的基组，实际意义不大。

表 I. 随着基组大小 N 增大，电子玻恩-奥本海默能量（$\mathcal{E}$）及对 $\mathcal{E}^{(5,0)}$ 有贡献的项在 $R = 1.4$ 原子单位下的收敛情况。对于固定的 N，$\ln\, k_0$ 的不确定度源于 $f_{i>4}$ 的不确定度。此处以及其他所有 R 的值中，这种不确定度均大于外推至完备基组极限所导致的不确定度。狄拉克δ期望值和 $\langle r_{12}^{-3}\rangle_\varepsilon$ 所列出的所有位数均准确。

N	$\mathcal{E}$	$\sum_{i,X}\langle\delta^3(\vec{r}_{iX})\rangle$	$\langle\delta^3(\vec{r}_{12})\rangle$	$\langle r_{12}^{-3}\rangle_\varepsilon$	$\ln\, k_0$
64	−1.174 474 384 972 363	0.919 300 2223	0.016 739 9980	0.414 497 7238	3.018 421(77)
128	−1.174 475 663 522 751	0.919 333 4195	0.016 742 9651	0.414 364 3945	3。018 549 0(37)
256	−1.174 475 712 366 731	0.919 335 9183	0.016 743 2525	0。414 346 7147	3.018 561 00(43)
512	−1.174 475 714 135 081	0.919 336 1813	0。016 743 2745	0.414 345 0950	3.018 563 264(40)
768	−1.174 475 714 210 245	0.919 336 2021	0.016 743 2769	0。414 344 8871	3.018 563 400(20)
1024	−1.174 475 714 218 617	0.919 336 2099	0.016 743 2776	0.414 344 8224	3.018 563 453(28)
∞	−1.174 475 714 221(1)	0.919 336 214(3)	0.016 743 2780(4)	0。414 344 79(3)	3.018 563 480(38)
参考文献 [13]	–	0。919 34(1)	0.016 74(1)	0.414 30(1)	3.018 55(1)
参考文献 [46]	−1.174 475 714(1)	–	–	–	3。018 55(3)
参考文献 [27]a	−1.174 475 714 203	0.919 336 206(7)	0.016 743 2783(5)	–	–
参考文献 [27, 47]b	−1.174 475 714 220 443 4(5)	0.919 336 211(2)	0.016 743 2783(3)	–	–

a 使用 1024 项 rECG基组计算，$\mathcal{E}$ 未外推至完备基组 b 使用 James-Coolidge波函数计算

B. 贝特对数的长程渐近行为

已知 H_2 中的贝特对数渐近行为为

$$\ln k_0(R) = \ln k_0(\mathrm{H}) + \frac{L_6}{R^6} + \mathcal{O}(R^{-8}) \quad \text{as} \quad R \to \infty, \tag{51}$$

取 $L_6 = 2.082\,773\,197$ [13]。与我们的数据比较后发现，这种渐近展开不足以准确描述当 R 高达 6–10 原子单位时 $\ln k_0(R)$ 的变化，尽管其数值迅速趋近氢原子的数值。具体而言，当 $R = 10$、8 和 6 原子单位时，这个两项渐近展开与数值数据的偏差分别高达 27%、157% 和 568%。这说明高阶项具有重要意义。我们的拟合尝试初步证实了这些项的系数绝对值很大。

VI. 结论

我们对分子氢基态中的量子电动力学效应进行了高精度计算。计算精度达到 10^{-8}，比此前的计算 [13], 高出 2 至 3 个数量级，因此主要的数值不确定度已被消除。然而，相对于文献 [13] ，约 0.03 MHz 的频移仍低于氢氘分子中跃迁能测量值现有差异的水平（1.4-1.9 $\sigma \approx$ 2MHz）。我们对 H_2 ($\nu = 0$, $J = 0$) 的最低能级进行了完整的非绝热量子电动力学计算 [37, 38] ，将量子电动力学贡献的不确定度降低至 5 kHz。结合本研究所得结果，这表明非绝热量子电动力学效应对于氢分子及其同位素体具有重要意义。这些效应可借助非绝热微扰理论（NAPT） [53], 计算，相关工作计划在不久的将来开展；本研究可视为实现这一目标的第一步。

所得结果已纳入公开发布的计算机代码 H2SPECTRE [28] 的更新版本（v7.4）中。

致谢

MP 和 MS 感谢波兰国家科学中心通过项目编号 2019/34/E/ST4/00451 提供资助。MS 感谢项目编号 2020/36/T/ST2/00605 提供的资助，以及 PL-Grid基础设施提供的计算资源资助。

[1] H. A. Bethe 和 E. E. Salpeter，《一电子和二电子原子的量子力学》（Springer Berlin Heidelberg，1957）。[2] M. I. Eides、H. Grotch 和 V. A. Shelyuto，《物理报告》**342**，63（2001）。[3] S. P. Goldman 和 G. W. F. Drake，《物理评论快报》**68**，1683（1992）。

[4] G. Drake 和 S. P. Goldman，《加拿大物理学杂志》**77**，835（2000）。[5] C. Schwartz，《物理评论》**123**，1700（1961）。[6] V. I. Korobov 和 S. V. Korobov，《物理评论 A》**59**，3394（1999）。[7] V. I. Korobov，《物理评论 A》**85**，042514（2012）。[8] V. I. Korobov，《物理评论 A》**100**，012517（2019）。

[9] V. A. Yerokhin 和 K. Pachucki, 《物理评论 A》81, 022507 (2010)。[10] Z.-C. Yan 和 G. W. F. Drake, 《物理评论快报》91, 113004 (2003)。[11] K. Pachucki 和 J. Komasa, 《物理评论 A》68, 042507 (2003)。[12] K. Pachucki 和 J. Komasa, 《物理评论快报》92, 213001 (2004)。[13] K. Piszczatowski、G. Łach、M. Przybytek、J. Komasa、K. Pachucki 和 B. Jeziorski, 《化学理论与计算杂志》5, 3039 2009( )。[14] A. Fast 和 S. A. Meek, 《物理评论快报》125, 023001 (2020)。[15] F. M. J. Cozijn、P. Dupré、E. J. Salumbides、K. S. E. Eikema 和 W. Ubachs, 《物理评论快报》120, 153002 (2018)。[16] M. L. Diouf、F. M. J. Cozijn、B. Darquié、E. J. Salumbides 和 W. Ubachs, 《光学快报》44, 4733 (2019)。[17] M. L. Diouf、F. M. J. Cozijn、K.-F. Lai、E. J. Salumbides 和 W. Ubachs, 《物理评论研究》2, 023209 (2020)。[18] F. M. J. Cozijn、M. L. Diouf、V. Hermann、E. J. Salumbides、M. Schlösser 和 W. Ubachs, 《物理评论 A》105, 062823 (2022)。[19] T.-P. Hua、Y. R. Sun 和 S.-M. Hu, 《光学快报》45, 4863 (2020)。[20] M.-Y. Yu、Q.-H. Liu、C.-F. Cheng 和 S.-M. Hu, 《分子物理学》, e2127382 (2022)。[21] S. Kassi、C. Lauzin、J. Chaillot 和 A. Campargue, 《物理化学与化学物理》24, 23164 (2022)。[22] A. Castrillo、E. Fasci 和 L. Gianfrani, 《物理评论 A》103, 022828 2021( )。[23] S. Kassi、C. Lauzin、J. Chaillot 和 A. Campargue, 《物理化学与化学物理》24, 23164 (2022)。[24] K. Pachucki 和 J. Komasa, 《化学物理学杂志》141, 224103 (2014)。[25] K. Pachucki 和 J. Komasa, 《化学物理学杂志》143, 034111 (2015)。[26] P. Czachorowski、M. Puchalski、J. Komasa 和 K. Pachucki, 《物理评论 A》98, 052506 (2018)。[27] M. Puchalski、J. Komasa 和 K. Pachucki, 《物理评论 A》95, 052506 2017( )。[28] J. Komasa、M. Puchalski、P. Czachorowski、G. Łach 和 K. Pachucki, 《物理评论 A》100, 032519 (2019)。[29] H. A. Bethe, 《物理评论》72, 339 (1947)。[30] H. Araki, 《理论物理进展》17, 619 (1957)。[31] J. Sucher, 《物理评论》109, 1010 (1958)。[32] C. L. Pekeris, 《物理评论》115, 1216 (1959)。[33] P. K. Kabir 和 E. E. Salpeter, 《物理评论》108, 1256 (1957)。[34] E. E. Salpeter 和 M. H. Zaidi, 《物理评论》125, 248 (1962)。[35] C. Schwartz, 《物理年鉴》（纽约）6, 156 (1959)。[36] C. Schwartz 和 J. Tiemann, 《物理年鉴》（纽约）6, 178 (1959)。[37] M. Puchalski、J. Komasa、A. Spyszkiewicz 和 K. Pachucki, 《物理评论 A》100, 020503 (2019)。[38] M. Puchalski、J. Komasa、P. Czachorowski 和 K. Pachucki, 《物理评论快报》122, 103003 (2019)。[39] B.-L. Zhou、J.-M. Zhu 和 Z.-C. Yan, 《物理评论 A》73, 014501 (2006)。[40] K. Pachucki, 《物理年鉴》（纽约）226, 1 (1993)。[41] M. Gavrila 和 A. Costescu, 《物理评论 A》2, 1752 (1970)。[42] K. Pachucki、M. Puchalski 和 V. Yerokhin, 《计算物理通信》185, 2913 (2014)。[43] R. J. Drachman, 《物理学杂志 B：原子与分子物理》14, 2733 (1981)。[44] K. Pachucki、W. Cencek 和 J. Komasa, 《化学物理学杂志》122, 184101 2005( )。[45] M. Puchalski、J. Komasa、P. Czachorowski 和 K. Pachucki, 《物理评论快报》122, 103003 (2019)。[46] D. Ferenc 和 E. Mátyus, arXiv:2208.03033。[47] K. Pachucki, 《物理评论 A》82, 032509 (2010)。

[48] M. Abramowitz、I. A. Stegun 和 R. H. Romer，美国物理学杂志 **56**，958（1988）。[49] G. W. F. Drake 和 R. A. Swainson, 《物理评论 A》**41**，1243（1990）。[50] H. A. Bethe、L. M. Brown 和 J. R. Stehn, 《物理评论》**77**，370（1950）。[51] E. Tiesinga、P. J. Mohr、D. B. Newell 和 B. N. Taylor，现代物理评论 **93**，025010（2021）。[52] G. Łach，轻原子和分子性质中的量子电动力学效应，博士论文，华沙大学（2007）。[53] K. Pachucki 和 J. Komasa, 《化学物理学杂志》**129**，034102（2008）。[54] A. M. Frolov, 《化学物理学杂志》**126**，104302（2007）。

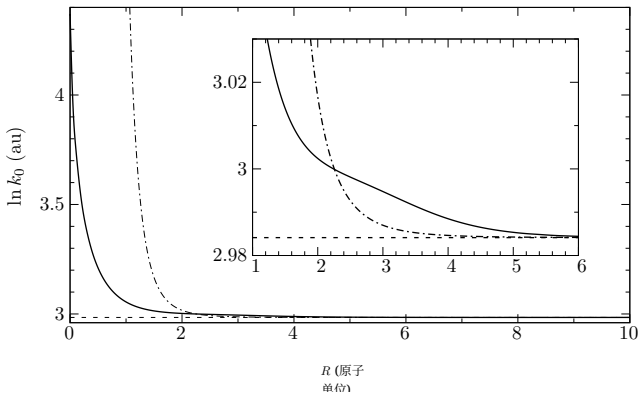

图 1. 黑色实线表示 $\ln k_0(R)$，见方程（8）。可以观察到，从联合原子（氦）极限开始急剧下降。插图显示了 $\ln k_0$ 随 R 变化时，在 $R = 1 - 6$ 原子单位区域内呈现的非平凡依赖关系，因此无法采用简单的指数衰减拟合。点划线表示唯一已知的长程主阶渐近行为，见方程（51）。虚线对应渐近类氢极限。

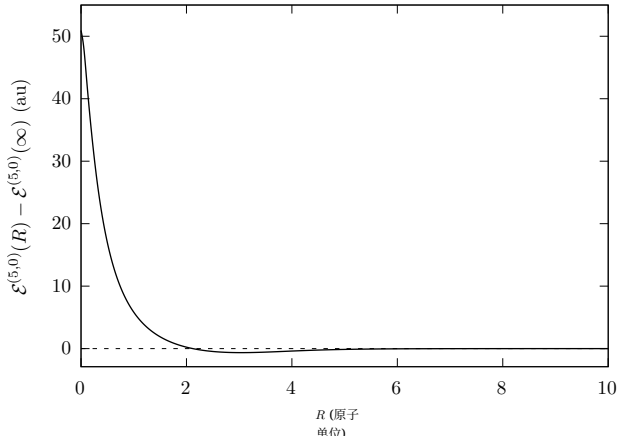

图 2. 黑色实线表示方程（3）中的 $\mathcal{E}^{(5,0)}$ 随 R 的变化，并已减去渐近类氢极限。

表 II. 随 R 变化的 $\mathcal{E}^{(5,0)}$ 贡献项。不确定度源于向完备基组的外推。

R	$\sum_{i,X}\langle\delta^3(\vec{r}_{iX})\rangle$	$\langle\delta^3(\vec{r}_{12})\rangle$	$\langle r_{12}^{-3}\rangle_\varepsilon$	$\ln\ k_0$	$\mathcal{E}^{(5,0)}(R)\ -\mathcal{E}^{(5,0)}(\infty)$
0.0	7.24171727400(4)[a]	0.106345370635(1)[a]	0.989273545024(1)[a]	4.3701602230703(3)[b]	50.9307167241 36(3)
0.05	6.4890437210(4)	0.105003821909(7)	0.9881318794(5)	3.9610(2)	48。362(2)
0.1	5.770597278(3)	0.10157055016(10)	0.98432455(2)	3.7616(2)	43。700(2)
0.2	4.568931914(3)	0.09136818987(9)	0.96590419(2)	3.52291(5)	34.5292(3)
0.3	3。671598383(2)	0.0798419070(2)	0.93232441(2)	3.37749(2)	27。07582(5)
0.4	3.007974280(3)	0.0688732774(1)	0.88704623(2)	3.279584(5)	21.33818(2)
0.5	2.512087713(3)	0.0591374522(2)	0.83484011(4)	3.210230(2)	16.950265(6)
0.6	2.135554242(4)	0.0507632372(2)	0.77971886(2)	3.1595728(9)	13.569055(3)
0.7	1.844767256(4)	0.0436605313(2)	0.72449332(2)	3.1218242(4)	10.9319924(9)
0.8	1.616559028(4)	0.0376678752(4)	0.67093263(4)	3。0933129(2)	8.8483668(4)
0.9	1。434821980(8)	0.0326147204(4)	0.62004755(4)	3。07157925(5)	7.18120486(9)
1.0	1.288195834(4)	0.0283452755(4)	0.57234019(4)	3.05490864(6)	5.8317574(1)
1.1	1。168538455(4)	0.0247256344(4)	0.52798840(4)	3.04206959(5)	4。72813145(7)
1.2	1.069918931(4)	0.0216439932(3)	0.48697212(3)	3.03215694(6)	3.81734866(9)
1.3	0.987949457(3)	0.0190083084(3)	0.44915639(3)	3.02449314(6)	3.05986972(9)
1.4	0.919336214(3)	0.0167432780(4)	0.41434479(3)	3.01856348(4)	2。42581252(4)
1.4011	0.918645801(5)	0.0167201832(4)	0.41397774(4)	3。01850633(3)	2.41943366(4)
1.5	0.861572961(6)	0.0147874126(5)	0.38231287(4)	3.01397237(6)	1。89232027(8)
1.6	0.812728773(5)	0.0130904713(5)	0.35282881(5)	3.01041312(6)	1.44170996(7)
1.7	0.771298712(4)	0.0116113186(4)	0.32566573(3)	3.00764631(6)	1.06015438(6)
1.8	0.736097174(4)	0.0103161797(3)	0.30060873(3)	3.00548408(5)	0.73673165(5)
1.9	0.706180622(4)	0.0091772346(2)	0.27745861(2)	3.00377871(6)	0。46273095(6)
2.0	0.680790767(4)	0.0081714960(4)	0.25603365(4)	3.00241335(9)	0.23113917(9)
2.1	0。659312208(4)	0.0072799102(4)	0.23617006(3)	3.00129678(5)	0.03625438(5)
2.2	0.641240392(4)	0.0064866435(2)	0.21772165(3)	3.0003573(2)	−0.1266062(1)
2.3	0.626157038(4)	0.0057785088(3)	0.20055918(3)	2.9995393(3)	−0.2613324(2)
2.4	0.613711019(4)	0.0051445018(2)	0.18456954(2)	2.99880014(8)	−0.37119725(7)
2.5	0.603603308(5)	0.0045754299(3)	0。16965457(3)	2.9981078(3)	−0.4589970(2)
2.6	0.595575025(6)	0.0040636043(3)	0.15573008(2)	2.9974395(2)	−0.5271620(2)
2.7	0.589397878(6)	0.0036025887(9)	0.14272450(8)	2.99677927(9)	−0.57784529(8)
2.8	0.584866587(6)	0。0031869850(9)	0.13057766(9)	2.99611714(9)	−0.61299348(7)
2.9	0.581792978(6)	0.0028122509(3)	0.11923957(3)	2.9954475(3)	−0.6344010(2)
3.0	0.580001468(5)	0.0024745485(2)	0.10866836(2)	2.9947706(3)	−0.6437534(2)
3.2	0.579608561(5)	0.0018975786(7)	0.08969278(6)	2.9933998(2)	−0.6326256(1)
3.4	0.582448355(5)	0.0014346013(5)	0.07342502(5)	2.9920403(2)	−0.5916362(1)
3.6	0.587399916(3)	0.0010683465(2)	0.05967099(2)	2.9907405(2)	−0.5317100(2)
3.8	0.593491441(3)	0.0007837408(3)	0.04822793(3)	2.9895459(4)	−0.4623141(4)
4.0	0.599942218(4)	0.0005669019(3)	0.03886333(2)	2.9884879(1)	−0.3910095(7)
4.2	0.606187475(4)	0。0004049339(2)	0.03131461(2)	2.9875819(9)	−0.3231954(8)
4.4	0.611872454(2)	0.0002861635(2)	0。025304362(9)	2.9868296(3)	−0.2621756(8)
4.6	0.616819342(2)	0.00020046794(8)	0.020560798(7)	2.9862180(4)	−0.2094973(3)
4.8	0.620980474(2)	0.00013946740(5)	0.016835178(4)	2.9857306(2)	−0.1654339(2)
5.0	0.624391499(3)	0.00009651477(4)	0.013912356(3)	2.9853497(3)	−0.1294587(3)
5.2	0.627132992(2)	0.00006652495(4)	0.011614267(3)	2.9850545(5)	−0.1006249(4)
5.4	0.629303303(2)	0.00004571971(2)	0.009798327(2)	2.9848280(5)	−0.0778397(4)
5.6	0。631001614(2)	0.00003135473(3)	0.008353048(2)	2.9846557(3)	−0.0600270(3)
5.8	0.632318799(2)	0.00002147077(1)	0.007192666(1)	2.9845254(3)	−0.0462145(2)
6.0	0.633333462(2)	0.00001468696(3)	0.006251868(2)	2.9844270(3)	−0.0355683(3)
6.5	0。634946115(2)	0.000005668122(8)	0.0045649148(5)	2。9842755(4)	−0.0186014(4)
7.0	0.635760799(2)	0.000002183104(3)	0.0034749552(2)	2.9842020(5)	−0.0099569(4)
7.5	0。636169868(2)	0.000000840032(2)	0.00272930901(9)	2.9841664(4)	−0.0055487(5)
8.0	0。636376357(2)	0.0000003230160(9)	0.00219493423(5)	2.9841490(4)	−0.0032671(6)
8.5	0.636482278(2)	0.0000001241243(5)	0.00179784702(2)	2.9841401(4)	−0.0020520(6)
9.0	0.636538096(2)	0.0000000476605(5)	0.001494408972(5)	2.9841350(3)	−0.0013766(3)
9.5	0.636568630(2)	0.0000000182846(2)	0.001257399493(6)	2。9841331(4)	−0.0009818(6)
10.0	0.636586108(2)	0.0000000070084(2)	0.001068988784(2)	2.9841314(4)	−0.0007357(6)
11.0	0.636603270(2)	0.00000000102659(2)	0.000792906742(2)		
12.0	0.636610686(2)	0.000000000014980(1)	0.000605092990(2)		
13.0	0.636614385(2)	0.00000000002177(1)	0.000472597263(2)		
14.0	0.636616412(2)	0.00000000000315(1)	0.000376332776(2)		
15.0	0.636617594(2)	0.00000000000045(2)	0.000304652082(2)		
16.0	0.636618315(2)	0.00000000000006(1)	0.000250149428(2)		
17.0	0.636618771(2)	0.00000000000001(1)	0.000207953638(2)		
18.0	0.636619068(2)	0.00000000000000(1)	0.000174767149(2)		
19.0	0。636619267(2)	0.00000000000000(1)	0.000148301511(2)		
20.0	0.636619402(2)	0.00000000000000(1)	0。000126933698(2)		
∞	0.63661977236	0.0	0.0	2.984128555765	0.0

a 参考文献 [54]
b 参考文献 [8]