

文章编号: 1000-0364(2000)04-0709-06

耦合表象下的原子第一电离能的计算*

谢海芬¹, 贺黎明²

(1. 华东理工大学石油化工学院, 上海 201512 2. 华东理工大学物理系, 上海 200237)

摘要: 以相对论的 X_α 方程为基础, 提出了一种新的计算模型, 即耦合表象下的自旋极化模型。该模型综合地考虑了相对论效应和电子的自旋状态, 把处于自旋混合态的电子并入已有的自旋极化模型中。用此模型计算了第三周期至第六周期的 IIIA~VI A 原子的电离势。计算结果与自旋极化模型, 自旋非极化模型的计算结果以及实验结果进行了比较。该模型在一定程度上优于其它计算模型, 在核电荷数较大的体系中计算结果更接近实验值。

关键词: X_α 方法, 相对论, 耦合表象, 过渡态, 电离势

中图分类号: O413.1 D412 文献标识码: A

1 引言

当 X_α 方法引入相对论修正以后, 相对论修正中含有自旋-轨道耦合项 H_{SO} , 应该在耦合表象下求解这个问题。

在通常的计算中, 在相对论效应不显著的情况下, 采用的模型是非耦合表象自旋极化模型, 在需要考虑相对论效应的情况下, 采用自旋非极化模型。在自旋极化模型中, 电子处于自旋纯态, 有向上、下两种自旋状态, 在同一亚层中, 自旋状况不同的轨道产生分裂。这都是人们很熟悉的情形。自旋极化模型忽略了相对论效应, 而自旋非极化模型忽略了电子自旋状态。这两个模型对系统的描述都不完整, 本文提出了耦合表象下的自旋极化模型, 此模型既考虑了相对论效应, 又考虑了电子的自旋。同时用新模型计算了一系列原子的第一电离势。

2 计算方法

2.1 耦合表象

考虑电子的相对论效应以后, 必须求解 Dirac 方程^[1], 方程有一项 H_{SO} 就是自旋-轨道耦合项^[2]

* 收稿日期 2000-01-11。

作者简介: 谢海芬(1966-), 女, 浙江宁波人, 讲师, 现工作单位: 华东理工大学石油化工学院。

$$H_{SO} = \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (1)$$

$$\xi(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dv}{dr}$$

μ 是电子质量, c 是光速。当计及自旋轨道耦合项后, 轨道角动量 \vec{L} 及自旋角动量 \vec{S} 分别都不是守恒量。引入总角动量 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ 可以选 $\{L^2, J^2, J_z\}$ 为守恒量完全集。因此表示电子的角度和自旋部分的波函数, 称为耦合表象。记为 $|l, j, m_j\rangle$ 。设共同本征态在耦合表象表为

$$\chi(\theta, \varphi, s_z) = \begin{pmatrix} \phi\left(\theta, \varphi, \frac{\hbar}{2}\right) \\ \phi\left(\theta, \varphi, -\frac{\hbar}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (2)$$

电子波函数可以写成:

$$\psi(r, \theta, \varphi, s_z) = R(r) \cdot \chi(\theta, \varphi, s_z) \quad (3)$$

$R(r)$ 为径向波函数。(2)式的物理意义如下:

$$\int \left| \psi\left(\vec{r}, \frac{\hbar}{2}\right) \right|^2 d\vec{r} \quad (4)$$

$$\int \left| \psi\left(\vec{r}, -\frac{\hbar}{2}\right) \right|^2 d\vec{r}$$

表示电子自旋向上 ($s_z = \frac{\hbar}{2}$) 自旋向下 ($s_z = -\frac{\hbar}{2}$) 的几率, 由(4)式^[2]可以得到:

$$j = l + \frac{1}{2}$$

$$\chi(\theta, \varphi, s_z) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} \sqrt{l+m+1} Y_{lm} \\ \sqrt{l-m} Y_{l, m-1} \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$j = l - \frac{1}{2}$$

$$\chi(\theta, \varphi, s_z) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{bmatrix} -\sqrt{l-m} Y_{lm} \\ \sqrt{l+m+1} Y_{l, m+1} \end{bmatrix}$$

它们是 (L^2, J^2, J_z) 的共同本征态, 对应的本征值为 $l(l+1)\hbar^2, j(j+1)\hbar^2, j = l \pm \frac{1}{2}$,

$$m_j \hbar = \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar。$$

由(3)~(4)得到:

$$\int |\psi(\vec{r}, s_z)|^2 d\vec{r} = \int |R(r)|^2 \cdot |Y_{lm}|^2 \cdot \alpha^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \quad (6)$$

其中:

$$j = l + \frac{1}{2} \text{ 时 } \alpha = \frac{\sqrt{l+m+1}}{\sqrt{2l+1}} \quad (7)$$

$$j = l - \frac{1}{2} \text{ 时 } \alpha = \frac{\sqrt{l-m}}{\sqrt{2l+1}} \quad (8)$$

如果径向波函数是正交归一的, 则(3.2-13)式等于 α^2 , 即: 电子自旋向上几率为 α^2 。同理, 电子自旋向下几率为 β^2 , 有

$$j = l + \frac{1}{2}, \beta = \frac{\sqrt{l - m}}{\sqrt{2l + 1}} \tag{9}$$

$$j = l - \frac{1}{2} \text{ 时 } \beta = \frac{\sqrt{l + m + 1}}{\sqrt{2l + 1}} \tag{10}$$

如果把 (7)~(10) 写成 j, m_j 量子数的形式, 即电子自旋向上的几率表示为 $\alpha_{jm_j}^2$, 自旋向下的几率表示为 $\beta_{jm_j}^2$, 则有以下表:

表 1 电子自旋几率

j	$\alpha_{jm_j}^2$	$\beta_{jm_j}^2$
$j = l + \frac{1}{2}$	$\frac{j + m_j}{2j}$	$\frac{j - m_j}{2j}$
$j = l - \frac{1}{2}$	$\frac{j - m_j + 1}{2j + 2}$	$\frac{j + m_j + 1}{2j + 1}$

则对 p 态 6 个轨道, 在耦合表象下, 自旋向上、向下的几率分别为:

$$j = \frac{3}{2} \begin{pmatrix} 1 & 2/3 & 1/3 \\ 0 & 1/3 & 2/3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{11}$$

$$j = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2/3 & 1/3 \\ 1/3 & 2/3 \end{pmatrix} \tag{12}$$

2.2 耦合表象下的自旋极化方程

在耦合表象下, 若电荷密度仍然采用自旋极化电荷密度, 自旋向上的电荷密度为 $\rho \uparrow$, 自旋向下的电荷密度为 $\rho \downarrow$ 。电子分别以 α^2 几率同自旋向上的电子产生作用, β^2 的几率同自旋向下的电子产生作用。这时的电荷密度, 交换作用, 相关作用得重新修正。

耦合表象中, 由于所有轨道都不简并, 每个占据轨道的电子数为 1。设第 i 个电子在半径为 r 处出现的概率密度为 $P^2(i | r)$, 则自旋向上电荷密度及自旋向下电荷密度分别用 $\rho \uparrow$, $\rho \downarrow$ 表示。则在 r 处, 自旋向上、自旋向下的电荷密度分别为

$$\rho \uparrow = \sum_i \alpha_i^2 P^2(i | r) \tag{13}$$

$$\rho \downarrow = \sum_i \beta_i^2 P^2(i | r)$$

耦合表象下的交换作用: 自旋混合态的电子有 α^2 几率自旋向上, β^2 几率自旋向下, 该电子和其余自旋向上电子之间有交换作用 $E_{x \uparrow}$, 和其余自旋向下电子有交换作用 $E_{x \downarrow}$, 总的交换作用 $E_x = E_{x \uparrow} + E_{x \downarrow}$ 。

自旋极化模型中, 如果电子自旋向上, 则它受到的交换势 $V_{x \uparrow}$ 为^[3]:

$$V_{x \uparrow} = -6\alpha \left[\frac{3}{16\pi^2 r^2} \rho \uparrow(r) \right]^{1/3} \tag{14}$$

$\rho \uparrow$ 是自旋向上的电荷密度, α 是交换参数。

$$V_{x \downarrow} = -6\alpha \left[\frac{3}{16\pi^2 r^2} \rho \downarrow(r) \right]^{1/3} \tag{15}$$

整个电子受到的交换势 V_x 为:

$$V_x = \alpha^2 V_{x \uparrow} + \beta^2 V_{x \downarrow} \tag{15}$$

同样, 自旋混合态电子受到的相关势为

$$V_{\text{corr}} = \alpha^2 V_{\text{corr}\uparrow} + \beta^2 V_{\text{corr}\downarrow} \quad (16)$$

$$V_{\text{corr}\uparrow, \downarrow} = -\frac{1}{3} \left(\frac{1}{4\pi r^2} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}\uparrow} \left(C_{\uparrow\downarrow} \left(\frac{\sigma_{\downarrow\uparrow}}{\sigma_{\uparrow\downarrow}} \right)^{\frac{2}{3}} + 3C_{\downarrow\uparrow} \right) \quad (17)$$

$$C_{\uparrow\downarrow} = 0.07692 \left(1 + \frac{3.7723}{N_{\uparrow\downarrow}} \right)^{-\frac{2}{3}}$$

则在耦合表象下的自旋极化方程为

$$\frac{d^2 P_i}{dr^2} = \left(-\epsilon + \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} + V \right) P_i$$

$$V = V_c + V_x + V_r$$

$$V_{c\uparrow\downarrow} = -\frac{2Z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r \rho_{\uparrow\downarrow}(t) dt + 2 \int_r^\infty \frac{\rho_{\uparrow\downarrow}(t)}{t} dt$$

$$V_{x\uparrow\downarrow} = -6\alpha \left[\frac{3}{16\pi^2 r^2} \rho_{\uparrow\downarrow}(r) \right]^{\frac{1}{3}}$$

α 为交换参数

$$V_r = H_m + H_D + H_{SO}$$

$$H_m = -K(\epsilon - V_c)^2$$

$$H_D = \frac{KB}{2} \frac{1}{r} \frac{d^2(rV)}{dr^2} + \frac{3}{4} (KB)^2 \left(\frac{dV}{dr} \right)^2$$

$$H_{SO} = -KB \frac{dV}{dr} \left(\frac{k}{r} + \frac{1}{r} \right)$$

$$k = \begin{cases} l & j = l - \frac{1}{2} \\ -l - 1 & j = l + \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$\rho_{\uparrow}(r) = \sum_i \alpha_i^2 P^2(n_i | r)$$

$$\rho_{\downarrow}(r) = \sum_i \beta_i^2 P^2(n_i | r)$$

i 对所有占据轨道求和

$$K = \frac{1}{4} \alpha^2$$

K 和 B 中的 α 为精细结构常数

$$B = \left[1 + \frac{1}{4} \alpha^2 (\epsilon - V_c) \right]^{-1} \quad (18)$$

其中 H_D 、 H_m 分别为达尔文项和质量速度项

3 结果

3.1 计算模型的选择

相对论(准相对论)框架:

(1) 忽略 H_{SO} 可有非耦合表象下的自旋极化模型。原子实以及价电子的势函数包括了相关势、库仑势、交换势、 H_m 、 H_D 。

(2) 考虑 H_{SO} 自旋非极化模型。由于 $j = l \pm \frac{1}{2}$ 时, H_{SO} 不同, 对于 $l \geq 1$, 可设二套能级和波函数。原子实以及价电子都采用自旋非极化模型, 相应的势函数都考虑了相关势, 库仑势, 交换势, H_m 、 H_D 、 H_{SO} 。

(3) 耦合表象下的自旋极化模型。简并完全消除。原子实采用准相对论框架下的自旋极化模型, 原子实的势函数中: 相关势, 库仑势, 交换势, H_m 、 H_D 。价电子用耦合表象的自旋极化模型, 考虑了相关势, 库仑势, 交换势, H_m 、 H_D 、 H_{SO} 。

3.2 计算结果

表 2 24 种元素第一电离能的计算结果

原子	过渡态	耦合表象 自旋极化	非耦合表象 自旋极化	自旋非极化	实验值 ^[4]
Al	(3p ¹)	6.240	5.713	5.587	5.896
Si	(3p ²)	8.186	7.894	7.529	8.151
P	(3p ³)	10.237	10.101	9.453	10.486
S	(3p ⁴)	11.456	10.313	11.472	10.360
Cl	(3p ⁵)	13.353	12.913	13.563	12.967
Ar	(3p ⁶)	15.123	15.508	15.720	15.759
Ga	(4p ¹)	6.067	5.678	5.637	5.999
Ge	(4p ²)	7.995	7.619	7.331	7.899
As	(4p ³)	9.448	9.448	8.802	9.810
Se	(4p ⁴)	10.415	9.631	10.436	9.752
Br	(4p ⁵)	11.939	11.757	12.088	11.814
Kr	(4p ⁶)	13.341	13.830	13.767	13.990
In	(5p ¹)	6.075	5.572	5.482	5.786
Sn	(5p ²)	7.540	7.0142	7.005	7.543
Sb	(5p ³)	8.360	8.584	7.840	8.641
Te	(5p ⁴)	9.121	8.741	9.157	9.009
I	(5p ⁵)	10.359	10.468	10.468	10.451
Xe	(5p ⁶)	11.487	12.124	11.777	12.934
Ti	(6p ¹)	6.538	5.122	5.970	6.108
Pb	(6p ²)	7.923	6.706	7.560	7.418
Bi	(6p ³)	7.200	8.172	7.039	7.289
Po	(6p ⁴)	7.920	8.304	8.173	8.480
At	(6p ⁵)	9.048	9.891	9.282	9.500
Rn	(6p ⁶)	10.067	11.400	10.378	10.7484 ^[5]

3.3 计算结果分析

为了更好地比较计算结果, 特别列出电离能计算与实验值的差的平均值, 见表 3。

表 3 计算值与实验值的比较

周期	耦合表象的自旋极化 平均误差(eV)	非耦合表象的自旋 极化平均化误差(eV)	自旋非极化 平均误差(eV)
第三	0.458	0.196	0.619
第四	0.327	0.217	0.520
第五	0.204	0.316	0.494
第六	0.453	0.633	0.238

从以上的计算结果可知,其平均误差都小于 0.5 eV 结果比较理想。在第三至第五周期耦合表象的自旋极化模型都优于自旋非极化模型,但不如非耦合表象,但在第六周期其结果明显好于非耦合表象,即随着核电荷数的增加,此模型更加合理。但在第六周期其核电荷数增加其半径也增加,交换势的表达式在 ρ 较大时,它的表达式出入就较大,引起的误差也较大。

4 结论

本文在耦合表象下,得到了该模型下的 X_α 方程。用此模型计算了第三周期至第六周期的 III A 至 VIII A 主族共 24 个原子的第一电离能,获得较满意的结果。新模型的计算比较适合于核电荷数较大的体系。

参考文献

- [1] R. D. Cowan, d. C. Griffin. Approximate relativistic corrections to atomic radial wave function[J]. J. Opt. Soc. Am., 1976, 66: 1010~1014.
- [2] 曾谨言. 量子力学(上册)[M]. 科学出版社, 1981: 268~270.
- [3] 赵伊君, 张志杰. 原子结构的计算[M]. 科学出版社, 1987: 255~267, 505~514.
- [4] Joel. F. Liebman. Regularities and relations among ionization potentials of nontransition elements[J]. 1973, 50: 831~834.
- [5] 林美荣. 原子光谱导论[M]. 科学出版社, 1990.

Calculation of the first ionization potential of atoms in coupling presentation

XIE Hai-feng¹, HE Li-ming²

(1. Petrochemical Institute, Physics department, East China University of Science and Technology, Sshanghai 201512; 2. Shanghai 200237)

Abstract: we discuss a new calculation model—Spin Polarized model in coupling Presentation (SPCP), which is based on spin polarized X_α method, involving the relativistic effect and the electron spin at the same time. It can merge the electrons in spin-mixed state into spin-polarized model. We calculate the first ionization potential of atoms from III A – VIII A group in second, third, fourth, fifth and sixth period with SPCP, Spin Polarized model in Noncoupling Presentation and Nonspin Polarized model. The new model is more reasonable than the other two models for large atomic number system.

Keywords: X_α method; coupling presentation; relativity; transition-state; ionization potential