

分子 XH ($X = O, S, Se$ 和 Te) 中的正电子能级与正电子原子

朱正和^{1)†} 付依备²⁾

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

(2010年7月21日收到; 2010年10月28日收到修改稿)

基于全对称群的 Dirac 方程, 研究当存在核场时的正电子能级及其与核场的关系, 即计算在分子 OH, SH, SeH 和 TeH 的核场下的正电子能级. 这时正电子的能量约为 $e^+ = -1.022$ MeV. 对于低能级, 当核场强增大时, 其能量有所升高, 而对较高能级, 核场强增大时, 其能量无明显变化. 正负电子的湮没过程为三光子湮没过程 (the three-photon annihilation). 而当生成 $e^+ - e^-$ 束缚系统, 即正电子原子 (positronium) 时, 为 3S 态, 即正态的正电子原子 (orthopositronium), 为激发态, 这是由电荷宇称守恒所确定的.

关键词: Dirac 方程, 三光子湮没过程, 正态的正电子原子, 电荷宇称守恒

PACS: 03.65.Pm, 78.70.bj, 36.10.Dr

1. 引言

量子力学有三个不同水平, 即基于单群的非相对论, 基于双群的相对论和基于全对称群的相对论或简称为全相对论, 目前重点是全相对论, 它体现了相对论中时间与空间的等价性, 一方面使量子力学方程必需复从 Lorentz covariance 协变, 同时有空间反转又有时间反转, 这才是完全的量子力学.

在非相对论中, 哈密顿算符不含自旋, 即自旋与空间的对称性分开, 正如 LS 耦合中, 轨道角动量和自旋角动量是两个独立的运动常数. 而在相对论中, 自旋对称已失去意义. 例如, 在非相对论中, H_2O 是 C_{2v} 群, 而在相对论中, 要由双群 C_{2v}^+ 代替, 并引入新元素 \bar{E} , 对称元素增加一倍, 而不可约表示数增加一个, 这第五个不可约表示称为费密子 (fermion) 不可约表示, 它可由费密函数展开. 而单群 C_{2v} 的不可约表示称为玻色子不可约表示.

非相对论不可能得到正电子能级的解, 只能得到负电子能级的解, 而相对论则可以同时得到负电子和正电子的两组能级的解. Dirac 建立了 fermions 的相对论方程并解出自由电子的 Dirac 方程, 1930 年预计了正电子的存在. 1932 年 Anderson 发现了

正电子. 正反粒子成对存在是普遍现象. 根据 Pauli 不相容原理^[1], 在真空中正能量的负电子不可能跃迁到负能态, 负能态是全部填满的 fermions 海.

在相对论中, 引入时间反转算符 \hat{K} , 而 \hat{K} 是反酉算符, 即由于同时出现酉算符和反酉算符, 这时不可能出现两个算符之积由两个相应的酉矩阵的积来表示, 即得不到群的不可约酉表示; 但是, 仍然可构成一个矩阵的集合, 它称为共表示 (corepresentation), 可以证明, 仍然可能蜕变为不可约表示^[2-4]. 包含了空间的对称性和时间反转对称性的群, 称为全对称群.

本文用基于全对称群的 Dirac 方程解当存在核场时的正电子能级及与核场关系, 即研究在分子 OH, SH, SeH 和 TeH 中的正电子能级及与核场关系. 研究正电子的能级是一项基础工作, 同时, 正负电子的湮没过程有重要实用意义, 例如, 可以研究凝聚态的性质^[5-9].

2. 基本理论

时间反转算符: 时间反转算符或称为 Kramer 算符 \hat{K} 的定义为

†E-mail: zhuxm@scu.edu.cn

$$\hat{K}\psi(r, t) = \psi^*(r, -t), \quad (1)$$

如哈密顿算符 \hat{H} 为 r 的实函数, 则有

$$\begin{aligned} \hat{K}\hat{H}(r)\psi(r, t) &= \hat{H}^*(r)\psi^*(r, -t) \\ &= \hat{H}(r)\psi^*(r, -t) \\ &= \hat{H}\hat{K}\psi(r, t), \end{aligned} \quad (2)$$

即是

$$[\hat{H}, \hat{K}] = 0, \quad (3)$$

这表示态对时间反转不变, 或称为 \hat{K} 与 \hat{H} 有相同的本征函数.

可以证明时间反转算符 \hat{K} 是反酉算符^[10,11], 即

$$\langle \hat{K}\psi | \hat{K}\phi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^* = \langle \phi | \psi \rangle, \quad (4)$$

同也是反线性算符.

Kramer 定理^[10]: 可以证明如, $\hat{K}^2 = -1$, 这对应 J 值为半正数, 即为费密子, 则时间反转至少产生新的双重简并; 如 $\hat{K}^2 = +1$, 这对应 J 值为整数, 玻色子, 时间反转不产生新的双重简并.

对不含时间的 Dirac 方程, 算符为

$$\hat{h}_D\psi = E\psi; \hat{h}_D = \beta' mc^2 + c(\alpha \cdot \hat{p}) + \hat{V}, \quad (5)$$

式中

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \beta' = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2I_2 \end{bmatrix}; I_2 - 2 * 2, \quad (6)$$

单位矩阵, 泡利自旋矩阵为

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}; \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}; \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad (7)$$

如果 $\hat{V} = 0$, 则为自由电子的 Dirac 方程.

时间反转算符的等价方式定义: 我们用另一种, 即由 Kramer 定理来定义时间反转算符, 如 $\hat{K}^2 = -1$, 则有 $\hat{K}^2\phi = -\phi = \bar{\phi}$, 即两次时间反转之后, 状态复原, 但波函数反号; 如 $\hat{K}^2 = +1$, 则有 $\hat{K}^2\phi = \phi$, 即两次时间反转之后, 状态复原, 但波函数不反号. 因而, 可以由 Kramer 对基组, 即 $\{\phi\}$ 和 $\{\bar{\phi}\}$ 来展开算符.

这时, 单电子算符^[12-14]

$$\hat{h}_D = \begin{pmatrix} A & B \\ -B^* & A^* \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \hat{V} & -ic\hat{d}_z & 0 & -ic\hat{d}_- \\ -ic\hat{d}_z & -2mc^2 + \hat{V} & -ic\hat{d}_- & 0 \\ 0 & -ic\hat{d}_+ & \hat{V} & ic\hat{d}_z \\ -ic\hat{d}_+ & 0 & ic\hat{d}_z & -2mc^2 + \hat{V} \end{pmatrix}, \quad (8)$$

式中

$$\hat{d}_z = \frac{\partial}{\partial z}, \hat{d}_\pm = \frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y}. \quad (9)$$

很容易得知

$$A = \begin{pmatrix} \hat{V} & -ic\hat{d}_z \\ -ic\hat{d}_z & -2mc^2 + \hat{V} \end{pmatrix} = A^+, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} B &= \begin{pmatrix} 0 & -ic\hat{d}_- \\ -ic\hat{d}_- & 0 \end{pmatrix} \\ &= -B^+ = \begin{pmatrix} 0 & -ic\hat{d}_+ \\ -ic\hat{d}_+ & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (11)$$

即, A 是厄密的, 即用它作用后, 波函数不反号; B 是反厄密的, 即用它作用后, 波函数反号. 这时, 有两组 Kramer 对基组, Dirac 算符 \hat{h}_D 体现时间反转对称性.

很容易证明, \hat{h}_D 可表示为^[12-14]

$$\begin{aligned} \hat{h}_D &= I_2 \otimes \begin{pmatrix} \hat{V} & 0 \\ 0 & -2mc^2 + \hat{V} \end{pmatrix} - c \check{i} \otimes \begin{pmatrix} 0 & \hat{d}_z \\ \hat{d}_z & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad - c \check{j} \otimes \begin{pmatrix} 0 & \hat{d}_y \\ \hat{d}_y & 0 \end{pmatrix} - c \check{k} \otimes \begin{pmatrix} 0 & \hat{d}_x \\ \hat{d}_x & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (12)$$

这时 Dirac 算符表示为四元数.

四元数代数^[15]: 四元数代数由 Hamilton 和 Frobenius 所发展, 但是, 很晚的时间开始有限地应用于量子力学. 四元数可表示为

$$q = \sum_{\lambda=0}^3 V_\lambda e_\lambda = V_0 + V_1 \check{i} + V_2 \check{j} + V_3 \check{k}, \quad (13)$$

式中,

$$e_1 = \check{i} \leftrightarrow i\sigma_z; e_2 = \check{j} \leftrightarrow i\sigma_y; e_3 = \check{k} \leftrightarrow i\sigma_x, \quad (14)$$

式中, $\check{i}, \check{j}, \check{k}$ 为四元数的单位数, i 为虚单位, V_0, V_1, V_2 和 V_3 是实数, σ_z, σ_y 和 σ_x 为(7)式中泡利自旋矩阵. 四元数实为三维复空间和一维实空间所构成的四维向量空间. 由(7)到(11)式可知, 四元数

代数的使用建立了与时间反转对称性的联系. 包含了空间的对称性和时间反转对称性的群, 称为全对称群, 其表示称为它称为共表示 (corepresentation).

(11) 式是 \hat{h}_D 的四元数表示, 即为全对称群的 Dirac 算符.

四元数代数形式的 Dirac 方程

$${}^q \hat{h}_D \psi = E^q \psi. \quad (15)$$

3. 计算结果与讨论

本文用 Dirac08^[16] 程序的 DHF 方法^[17], 基集合为 3—21G, 计算了 OH, SH, SeH 和 TeH 中的正电子的 5 个能级及其与核场强的关系. 因为对于原子 O, S, Se 和 Te 只有基集合 3—21G 才是公共可能的, 以便于对比. 计算结果见表 1 (自由负电子能量 $E/e^- = 0.511032$ MeV).

3.1. 解自由负电子的 DHF 方法

得到负电子的能量为 $e = mc^2$, 即 $e^- = +0.511032$ MeV, 而正电子的能量为 $e^+ = -0.511032$ MeV, 与这个能量相当的光子波长为 0.0242 \AA . 由表 1 可以看出, 而在分子的核场强的作用下, 而正电子的能量约为 $e^+ = -1.022$ MeV, 增大一倍. 如果假设核场强为零, 自由负电子的能量为 $e^- = +0.511032$ MeV, 则将这个数值加在所有正电子的能级上, 得到相当于核场强为零时自由正电子的能级为 e_F^+ , 无论是 e^+ 或 e_F^+ 都与核场强有关. 见表 2, 图 1 与图 2, 对低能级, 即能级 1, 无论是正电子或自由正电子, 核场强增时, 其能量有所升高, 而对较高能级, 即能级 5, 无论是正电子或自由正电子, 核场强增时, 其能量无明显变化.

表 1 OH, SH, SeH 和 TeH 中的正电子能级

E/MeV	能级 1	能级 2	能级 3	能级 4	能级 5
OH: $E(e^+)/\text{MeV}$	-1.022076	-1.022038	-1.022031	-1.022030	-1.022004
$E(e_F^+)/\text{MeV}$	-0.511044	-0.511006	-0.510999	-0.510998	-0.510972
SH: $E(e^+)/\text{MeV}$	-1.022028	-1.022017	-1.022008	-1.022008	-1.022005
$E(e_F^+)/\text{MeV}$	-0.510996	-0.510985	-0.510976	-0.510976	-0.510973
SeH: $E(e^+)/\text{MeV}$	-1.022024	-1.022021	-1.022010	-1.022008	-1.022008
$E(e_F^+)/\text{MeV}$	-0.510992	-0.510989	-0.510978	-0.510976	-0.510976
TeH: $E(e^+)/\text{MeV}$	-1.022016	-1.021999	-1.022004	-1.022004	-1.022003
$E(e_F^+)/\text{MeV}$	-0.510984	-0.510967	-0.510972	-0.510972	-0.510971

表 2 图 1 与图 2 中的正电子能级和自由正电子能级与核场强的关系

	正电子能级 1 (虚线)	正电子能级 5 (实线)	自由正电子能级 1 (虚线)	自由正电子能级 5 (实线)
OH	-1.022076	-1.022004	-0.511044	-0.510972
SH	-1.022028	-1.022005	-0.510996	-0.510973
SeH	-1.022024	-1.022008	-0.510992	-0.510976
TeH	-1.022016	-1.022003	-0.510984	-0.510971

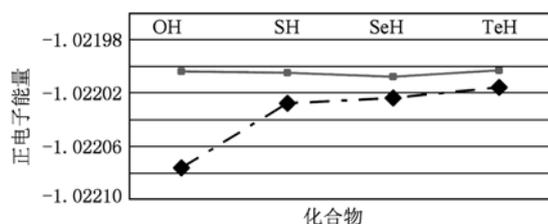


图 1 正电子能量与核场强的关系 (实线为能级 5, 虚线为能级 1)

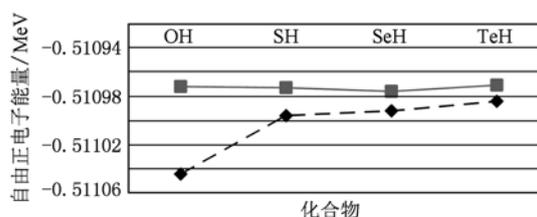


图 2 自由正电子能量与核场强的关系 (实线为能级 5, 虚线为能级 1)

3. 2. 正电子与负电子的相互作用有三种通道

直接的弹性或非弹性碰撞^[18-20], 正电子与靶原子或分子碰撞, 可以激发或电离靶, 这属于此种通道. 其次是正负电子的湮没过程, 如果电子对 $e^+ - e^-$ 处于相同的空间, 并且入射能量达到其阈值, 即 $e = 2mc^2 = 1.02206$ MeV 时, 正负电子湮没, 同时产生 γ 光子对, 即

$$e^+ + e^- \longrightarrow \text{光子对}$$

所对应的正负电子产生的能量分别为 -0.511032 和 $+0.511032$ MeV. 相反的过程也观察到. 在所述核场强下, 因为正电子的能量为 $e^+ = -1.022$ MeV, 则湮没过程会产生三个 γ 光子, 即

$$e^+ + e^- \longrightarrow \text{三光子}$$

正如 Feynmann 所述的三光子湮没过程 (the three-photon annihilation).

自由正电子与定态负电子的两光子湮没过程的截面^[21], 1930 年由 Dirac 给出为

$$\sigma_{(2)} = \frac{\pi r_0^2}{\gamma + 1} \left\{ \frac{\gamma^2 + 4\gamma + 1}{\gamma^2 - 1} \ln[\gamma + \sqrt{(\gamma^2 - 1)}] - \frac{\gamma + 3}{(\gamma^2 - 1)} \right\}.$$

式中 $\gamma = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2}$, $r_0 = \frac{e^2}{m_0 c^2}$ 为经典电子半径.

在低能下 ($\frac{v}{c} \leq \alpha$), 两光子湮没过程的截面反比于正电子的速度 v ,

$$\sigma_{(2)} = \frac{\pi r_0^2}{v},$$

因而湮没概率独立于正电子的速度 v 并比例于电子密度 n_e .

$$\Gamma_{(2)} = \sigma_{(2)} v n_e = \pi r_0^2 c n_e,$$

现将经典电子半径和某些电子密度 n_e 下的湮没概率计算如表 3.

表 3 正电子的双光子湮没概率和寿命

经典电子半径 $r_0 = 0.281218 \times 10^{-4}$ Å			
n_e/cm^{-3}	对应系统	$\Gamma_{(2)}/\text{s}^{-1}$	正电子的寿命 /s
1	星际气体	0.745×10^{-14}	1.342×10^{14}
10^6	日冕	0.745×10^{-8}	1.342×10^8
10^{20}	非理想等离子体	0.745×10^8	1.342×10^{-8}
	NaCl	1.5×10^9	0.667×10^{-9}
	KCl	1.6×10^9	0.625×10^{-9}
	Na		300×10^{-12}
	Ga		230×10^{-12}
	Hg		180×10^{-12}
10^{30}	量子等离子体	0.745×10^{16}	1.342×10^{-16}

例如, 钠 (AN = 11), 镓 (AN = 31) 和汞 (AN = 80) 的正电子的寿命分别^[21] 约为 300, 230 和 180×10^{-12} s. 如果已知正电子的寿命, 则可估计电子密度.

3. 3. 第三种通道是生成正电子原子 (positronium)^[22]

如果能量超过阈值^[23], 即

$$E(\text{threshold}) = I - \frac{6.8}{n^2} (\text{eV}),$$

则正电子 e^+ 会俘获负电子而行成对 $e^+ - e^-$ 束缚系统, 称为正电子原子 (positronium), 处类氢态 (n, l), 这时原子核不是质子, 而是正电子. 正电子原子中, 无论是正电子或负电子, 其轨道角动量的量子数 $l=0$, 故总轨道角动量为 0, 即 S 态, 而自旋角动量的量子数, 对正电子或负电子都为 1/2, 所以, 总自旋则可为 1 或 0. 当总自旋 1 时, 则为 3S 态, 可以称为正态的正电子原子 (orthopositronium); 而总自旋则可为 0 时, 则为 1S 态, 可以称为仲态的正电子原子 (parapositronium). 单重态 1S 更稳定^[24], 处于三重态 3S 之下 8×10^{-4} eV (对氢原子, 正态为 $J=1$, 仲态为 $J=0$). 如上所述, 因为正电子的能量为 $e^+ = -1.022$ MeV, 则湮没过程会产生三个 γ 光子, 即

$$e^+ + e^- \longrightarrow \text{三光子}.$$

如果, 入射碰撞能量达不到阈值, 不会产生湮没过程, 而是产生上述正电子 e^+ 与负电子 e^- 对, 即 $e^+ - e^-$ 束缚系统, 即正电子原子 (positronium). 在所述情形下, 这个正电子原子是处于 3S 态, 为激发态, 即正态的正电子原子 (orthopositronium). 这是由电荷宇称守恒所确定的^[25]. 因为光子的电荷宇称为 $C = (-1)^n$, 三光子时, 为奇宇称 (odd); 而正态的正电子原子 (orthopositronium) 的电荷宇称亦为奇宇称 (odd). 同理, 由高能双光子产生的正电子原子 (positronium), 是处于仲态 1S 态的正电子原子 (parapositronium).

正电子原子 (positronium) 的寿命^[26] 约为 10^{-10} s, (其中正态的为 1.42047×10^{-7} s; 仲态的为 1.2516×10^{-10} s), 它湮没后, 也可以再生成, 处于某种平衡中.

文献[27]用局域密度理论基于非相对论的 Schrodinger 方程计算了 ZnO 等五种半导体的寿命, 文献[28, 29]测定了 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 的长寿命为 1.77 到 11.0×10^{-9} s.

总之, 在分子的核场强的作用下, 而正电子的

能量约为 $e^+ = -1.022$ MeV, 增加一倍. 对低能级, 即能级 1, 无论是正电子或自由正电子, 核场强增时, 其能量有所升高, 而对较高能级, 即能级 5, 无论是正电子或自由正电子, 核场强增时, 其能量无明显变化. 湮没过程为三个 γ 光子, 即三光子

湮没过程 (the three-photon annihilation). 当生成 $e^+ - e^-$ 束缚系统, 即正电子原子 (positronium) 时, 这个正电子原子是 3S 态, 为激发态, 即正态的正电子原子 (orthopositronium). 这是由电荷宇称守恒所确定的.

- [1] Landu L D, Lifshitz FM 1997 *Quantum Mechanics*, Butterworth
- [2] Luding W, Falter C 1996 *Symmetries in Physics* (Berlin: Springer-Verlag Heidelberg)
- [3] Tinkham M 1964 *Group Theory and Quantum Mechanics*. (New York; McGraw-Hill)
- [4] Berengut J C, Flambaum V V, Kozlov M G 2006 *Physical Review A* **73** 012504
- [5] Animalu A O E 1977 *Intermediate Quantum Theory of Crystalline Solids*, Prentice-Hall, INC.
- [6] Seeger A 1972 *Physics Lett. A* **40** 135
- [7] Luiz Guilherme M de Macedo, Julio R Sambrano, Aguinaldo R de Souza, Antonio Carlos Borin 2007 *Chem. Phys. Lett.* **440** 376
- [8] Bieron J, Fischer C F, Indelicato P, Jonsson P, pykko P 2009 *Phys. Rev. A* **79** 052502
- [9] Saue T, Helgaker T 2002 *J. Comput. Chem.* **23** 814
- [10] Zhu Z H 2007 *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和 2007 原子分子反应静力学(北京:科学出版社)]
- [11] Cornwell J F 1994 *Group Theory in Physics* (London: Academic Press)
- [12] Saue T, Jensen H J Aa 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 6211
- [13] Saue T, Jensen H J Aa 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 5
- [14] Fleig T, Visscher L 2005 *Chemical Physics* **311** 113
- [15] Charlie H 1976 *Introduction to Mathematical Physics* (Prentice-Hall, INC. Englewood Cliffs, New Jersey)
- [16] Jensen H J A, Saue T, Visscher L, DIRAC08
- [17] Saue T, Helgaker T 2002 *J. Comput. Chem.* **23** 814
- [18] Akinori Igarashi, Mineo Kimura, Isao Shimamura 2002 *Phys. Rev. Lett.* **12** 123201
- [19] Ryzhikh G G, Mitroy J 2000 *J. Phys. B* **33** 2229
- [20] Ivanov I A, Mitroy J 2000 *J. Phys. B* **33** L831
- [21] West R N 1974 *Positron Studies of Condensed Matter* Taylor and Francis Lid.
- [22] Jean Y C, Mallon P E, Schrader D M 2003 *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*, World Scientific
- [23] Johnson C S, Pedersen L G 1986 *Problems and Solutions in Quantum Chemistry and Physics*, Dover Publication, Inc., New York
- [24] Dicke R H, Wittke J P 1980 *Introduction to Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, INC.
- [25] Berestetskii V B, Lifshitz, E M, Pitaevskii LP 1994 *Relativistic Quantum Theory*, oxford: Pergamon,
- [26] Al-Ramadhan A H, Gidley D W 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 1632
- [27] Chen X L, Zhang J, Du H J, Zhou X Y, Ye B J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 0603 (in Chinese) [陈祥磊、张杰、杜淮江、周先意、叶邦角 2010 物理学报 **59** 0603]
- [28] Zhang H J, Wang D, Chen Z Q, Wang S J, Xu Y M, Luo X H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7333 (in Chinese) [张宏俊、王栋、陈志权、王少阶、徐友明、罗锡辉 2010 物理学报 **59** 7333]
- [29] Zhou K, Li H, Wang Z 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** (in Chinese) [周凯、李辉、王柱 2010 物理学报 **59** 5116]

The energy levels of positron under molecules XH ($X = O, S, Se$ and Te) and positronium

Zhu Zheng-He^{1)†} Fu Yi-Bei²⁾

1) (*Institute of Atomic and Molecular Physic, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

2) (*China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 21 July 2010; revised manuscript received 28 October 2010)

Abstract

The present work devotes to the energy levels of positron under molecules XH ($X = O, S, Se$ and Te) and the relations with nuclear field using Dirac equation based on the full symmetry group. Under these nuclear fields, the energy of positron is about $e^+ = -1.022$ MeV. For the lower energy level, the energy of positron is increased with nuclear field; for the higher energy level, the energy of positron is nearly invariant with nuclear field. In this case, it is the three-photon annihilation. The formation of the positronium is in orthopositronium 3S , excited state, followed the conservation of charge parity.

Keywords: Dirac equation, three-photon annihilation, orthopositronium, conservation of charge parity

PACS: 03.65.Pm, 78.70.bj, 36.10.Dr

[†] E-mail: zhuxm@scu.edu.cn