

原子的解析波函数

II. 第二周期元素的正常态原子与离子的解析波函数与能量积分的计算*¹⁾

苟清泉 黄树勋
(吉林大学物理系)

提 要

我们在文献 [1] 中设计了一套五个参数的变分波函数用来计算了周期表中前面十个原子的能量, 所得结果比过去一些作者^[2]用四参数波函数所算得的结果为好。我们在过去计算经验的基础上, 另外找到了一套特别简单的解析波函数, 其形式为

$$\begin{aligned} 1s \text{ 电子: } & \psi_1(\mathbf{r}) = N_1 e^{-\mu a r}, \\ 2s \text{ 电子: } & \psi_2(\mathbf{r}) = N_2 [(\mu r) e^{-\mu r} - N e^{-\mu a r}], \\ 2p \text{ 电子: } & \psi_3(\mathbf{r}) = N_3 (\mu r) \cos \theta e^{-\mu r}, \\ & \psi_4(\mathbf{r}) = N_4 (\mu r) \sin \theta e^{i\varphi} e^{-\mu r}, \\ & \psi_5(\mathbf{r}) = N_5 (\mu r) \sin \theta e^{-i\varphi} e^{-\mu r}, \end{aligned}$$

式中的 a 与 μ 为变分参数; N_1, N_2, N_3, N_4, N_5 为归一化因子; N 为正交化系数, μ 可用解析法来决定, 因而只有一个参数 a 要由数值法来决定。我们用这样的波函数算出了第二周期元素的正常态原子和离子 (共有八十几个原子态) 的各电子的各种能量积分值及总能量值, 并确定了波函数的最佳参数值。其结果与五参数波函数的计算结果相比, 一般相差在万分之一至千分之一的范围内, 并比最近有些作者^[3]用一种三参数波函数所算的结果还好。根据这些结果, 我们还讨论了 Slater 近似算法的可靠程度和适用范围。

一、引 言

有很多问题的研究, 例如原子和分子的结构和物理性质及固体的结构和物理性质等, 都需要有适当的解析原子波函数。因为解析波函数使用起来比由哈特利自洽场方法解出来的数值波函数要方便些, 故寻找适当的解析原子波函数, 以适应各种类型问题的需要, 是一项很重要的工作。有些问题需要比较准确的波函数, 有些问题则只需要简单一些的波函数就行了, 而且有些问题只能用简单的波函数才能使问题易于处理。在本文中, 我们将提出一种特别简单而且尚适用的解析波函数。

在文献 [1] 中, 我们曾设计了一套五个参数的变分波函数, 其形式为

* 1964 年 3 月 16 日收到。

1) 本文曾于 1963 年 8 月在北京召开的中国物理学会年会上报告过。

$$\begin{aligned}
 1s \text{ 电子: } & \psi_1(\mathbf{r}) = N_1 e^{-\mu ar} [1 + (\mu br)^2], \\
 2s \text{ 电子: } & \psi_2(\mathbf{r}) = N_2 [(\mu r) e^{-\mu r} - N e^{-\mu cr}], \\
 2p \text{ 电子: } & \psi_3(\mathbf{r}) = N_3 (\mu dr) \cos \theta e^{-\mu dr}, \\
 & \psi_4(\mathbf{r}) = N_4 (\mu dr) \sin \theta e^{i\varphi - \mu dr}, \\
 & \psi_5(\mathbf{r}) = N_5 (\mu dr) \sin \theta e^{-i\varphi - \mu dr}.
 \end{aligned}$$

式中的 a, b, c, d 与 μ 为变分参数; N_1, N_2, N_3, N_4, N_5 为归一化因子; N 为正交化系数。在我们的计算结果中可以看出, ψ_1 中的 $(\mu br)^2$ 项对重原子的影响不大, μd 与 μ 相差很小, μa 与 μc 也相差不十分大。因此可以估计, 若令 $b = 0, c = a, d = 1$, 所得的波函数可能仍不失为较好的近似波函数, 而误差可能不致于很大。这样我们就得到一套特别简单的变分波函数如下:

$$\left. \begin{aligned}
 1s \text{ 电子: } & \psi_1(\mathbf{r}) = N_1 e^{-\mu ar}, \\
 2s \text{ 电子: } & \psi_2(\mathbf{r}) = N_2 [(\mu r) e^{-\mu r} - N e^{-\mu ar}], \\
 2p \text{ 电子: } & \psi_3(\mathbf{r}) = N_3 (\mu r) \cos \theta e^{-\mu r}, \\
 & \psi_4(\mathbf{r}) = N_4 (\mu r) \sin \theta e^{i\varphi - \mu r}, \\
 & \psi_5(\mathbf{r}) = N_5 (\mu r) \sin \theta e^{-i\varphi - \mu r}.
 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

其正交化系数及诸归一化常数与参数的关系为

$$\begin{aligned}
 N &= 24a^3/(1+a)^4, \\
 N_1 &= (\mu^3 a^3/\pi)^{1/2}, \\
 N_2 &= (\mu^3/3\pi)^{1/2}/[1 - 16N/(1+a)^4 + N^2/3a^3]^{1/2}, \\
 N_3 &= (\mu^3/\pi)^{1/2}, \\
 N_4 &= N_5 = (\mu^3/2\pi)^{1/2}.
 \end{aligned}$$

这样得到的一套波函数只有两个参数 μ 和 a , 且 μ 可以用解析法来决定, 只有一个参数 a 要由数值法来决定, 故特别简单。我们用这样的波函数算出了第二周期元素的正常态原子和相应的离子(共有八十八个原子组态)的最佳参数值和各种能量积分值及总能量值。其结果与五参数波函数和四参数波函数的计算结果相比, 一般相差在万分之一至千分之一的范围内, 且比最近有人^[3]用一种三参数波函数算得的结果为好。说明这是一套特别简单而且尚适用的波函数。由于很多问题需要这样简单的解析波函数, 以便大大简化计算过程和减少计算工作量, 而且在准确度上也能达到一定要求。所以这些结果在很多方面将有较大的用途。这种系统的计算结果使我们可以清楚地看出参数值和各种能量积分值随原子序数的变化规律。根据这些结果, 我们可以讨论 Slater 近似计算法的可靠程度和适用范围。在本文中我们还将提出确定最佳参数值和能量积分值的简便方法。

二、计算方法与计算公式

完全与文献[1]中所述的方法一样, 我们仍用变分法来确定各原子波函数的最佳参数与能量值。由上文可以看出, 原子的能量 E 可以表达成各电子的动能积分 $\mu^2 T_i$, 位能积分 $\mu Z V_i$ (Z 为原子序数), 电子与电子间的库伦积分 μV_{ij} 与交换积分 μX_{ij} 的线性组合。这些积分的定义如下

$$\left. \begin{aligned} T_i &= (-1/\mu^2) \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d\tau, \\ V_i &= (2/\mu) \int (|\psi_i|^2/r) d\tau, \\ V_{ij} &= (2/\mu) \int |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 / r_{12}, \\ X_{ij} &= (2/\mu) \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1) d\tau_1 d\tau_2 / r_{12}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

若將(1)式中我們提出的單電子波函數代入上式，則可看出，諸積分 T_i, V_i, V_{ij}, X_{ij} 算出後的結果，只為參數 a 的函數。

用(2)式所定的諸積分，原子某一態的能量表达式可以寫成

$$E = \mu^2 T(a) - \mu [ZU(a) - V(a) + X(a)], \quad (3)$$

其中 $T(a)$ 為諸 T_i 的綫性組合， $U(a)$ 為諸 V_i 的綫性組合， $V(a)$ 為諸 V_{ij} 的綫性組合， $X(a)$ 為諸 X_{ij} 的綫性組合。對各原子態的 T, U, V ，及 X 的組合公式已給在前一文中^[1]。由(3)式算出的 E 為 μ 及 a 兩個參數的函數，變動這兩個參數，求出 E 的極小值，即得原子的能量。因 T, U, V, X 均不含 μ ，故對 μ 求 E 的極小值，顯然可得

$$\mu = [ZU(a) - V(a) + X(a)]/2T(a), \quad (4)$$

$$E = - [ZU(a) - V(a) + X(a)]^2/4T(a). \quad (5)$$

現在只對 a 一個參數來求 E 的極小值，這可由解析法或數值法與作圖法來求。把這樣求得的 a 值代入(4)式，即可求出對應於能量極小的 μ 值。把這樣求得的 a 與 μ 值代入(2)式，即可算出諸電子的各種能量積分數值。

把(1)式中各電子的波函數代入(2)式，即可求出諸 T_i, V_i, V_{ij} ，及 X_{ij} 的計算公式如下：

$$\begin{aligned} T_1 &= a^2, \\ T_2 &= \frac{1}{3M} \left[1 - \frac{16a(2-a)}{(1+a)^4} N + \frac{1}{a} N^2 \right] \quad M = 1 - 192a^3/(1+a)^8, \\ T_3 &= T_4 = T_5 = 1, \\ V_1 &= 2a, \\ V_2 &= \frac{1}{M} \left[1 - \frac{32N}{3(1+a)^3} + \frac{2N^2}{3a^2} \right], \\ V_3 &= V_4 = V_5 = 1, \\ V_{11} &= 1.25a, \\ V_{12} &= \frac{32a^3}{3M} [S_{2a}^2(200) - 2NS_{2a}^{1+a}(100) + N^2S_{2a}^{2a}(000)], \\ V_{13} &= V_{14} = V_{15} = \frac{a^3}{12} [S_a^1(200)], \\ V_{22} &= \frac{32}{9M^2} [S_2^2(220) - 4NS_{1+a}^2(210) + 2N^2S_{2a}^2(200) + 4N^2S_{1+a}^{1+a}(110) - \\ &\quad - 4N^3S_{2a}^{1+a}(100) + N^4S_{2a}^{2a}(000)], \end{aligned}$$

$$V_{23} = V_{24} = V_{25} = \frac{32}{9M} [S_2^2(220) - 2NS_{1+a}^2(210) + N^2S_a^2(200)],$$

$$V_{33} = 501/640 = 0.7828125,$$

$$V_{34} = V_{35} = 447/640 = 0.6984375,$$

$$V_{44} = V_{45} = V_{55} = 474/640 = 0.740625,$$

$$X_{12} = \frac{32a^3}{3M} [S_{a+1}^{a+1}(110) - 2NS_{2a}^{a+1}(100) + N^2S_{2a}^{2a}(000)],$$

$$X_{13} = X_{14} = X_{15} = \frac{32a^3}{9} S_{a+1}^{a+1}(111),$$

$$X_{23} = X_{24} = X_{25} = \frac{32}{27M} [S_2^2(221) - 2NS_{a+1}^2(211) + N^2S_{a+1}^{a+1}(111)],$$

$$X_{34} = X_{35} = 27/640 = 0.0421875,$$

$$X_{45} = 2X_{34} = 54/640 = 0.084375.$$

在以上諸式中所引入的 S 函数, 代表下列积分

$$S_a^\beta(pqn) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_a^n}{r_b^{n+1}} r_1^p r_2^q e^{-\beta r_1} e^{-a r_2} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2, \quad (6)$$

其中 r_a 表 r_1 与 r_2 中之較小者, r_b 为两者中之較大者。根据我們的經驗, 計算时应用下列諸公式較为方便。

(6)式尙可写成

$$S_a^\beta(pqn) = \int_0^\infty e^{-\beta r_1} r_1^2 \left\{ \int_{r_1}^\infty r_1^p r_2^q \left(\frac{r_1^n}{r_2^{n+1}} \right) e^{-a r_2} r_2^2 dr_2 + \int_0^{r_1} r_1^p r_2^q \left(\frac{r_2^n}{r_1^{n+1}} \right) e^{-a r_2} r_2^2 dr_2 \right\} dr_1, \quad (7)$$

或

$$S_a^\beta(pqn) = \int_0^\infty e^{-\beta r_1} r_1^{p+n+2} \left\{ \int_{r_1}^\infty e^{-a r_2} r_2^{q-n+1} dr_2 \right\} dr_1 + \int_0^\infty e^{-a r_1} r_1^{q+n+2} \left\{ \int_{r_1}^\infty e^{-\beta r_2} r_2^{p-n+1} dr_2 \right\} dr_1. \quad (8)$$

若引用符号

$$\left[\begin{matrix} a & b \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right] = \int_0^\infty e^{-a r_1} r_1^\alpha dr_1 \int_{r_1}^\infty e^{-\beta r_2} r_2^\beta dr_2, \quad (9)$$

則(8)可写为

$$S_a^\beta(pqn) = \left[\begin{matrix} p+n+2 & q-n+1 \\ \beta & \alpha \end{matrix} \right] + \left[\begin{matrix} q+n+2 & p-n+1 \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right]. \quad (10)$$

由(9)式所定的积分称为径向积分, 其数值可由苏联約舍士(Jucys)主編的“原子光譜理論中的径向积分表”查到^[4]。因此可以利用这个积分表来計算 S 函数。

S 函数显然有下列重要的熟知特性

$$S_a^\beta(pqn) = S_a^\alpha(qpn), \quad (11)$$

$$S_{\mu a}^\beta(pqn) = (1/\mu^{p+q+5}) S_a^\beta(pqn). \quad (12)$$

这两种特性在計算中常要用到。我們可以証明 S 函数还具有下列重要特性:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} S_{k_2^a}^{k_1^b}(pqn) = -k_1 S_{k_2^a}^{k_1^b}(p+1, q, n), \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} S_{k_2^a}^{k_1^b}(pqn) = -k_2 S_{k_2^a}^{k_1^b}(p, q+1, n), \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha} S_{k_2^a}^{k_1^a}(pqn) = & -k_1 \begin{bmatrix} p+n+3 & q-n+2 \\ k_1\alpha & k_2\alpha \end{bmatrix} - \\ & -k_2 \begin{bmatrix} p+n+2 & q-n+3 \\ k_1\alpha & k_2\alpha \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (15)$$

用解析法求能量的极小值时,需要用上列三式,以求能量 E 对連續参数 α 与 β 的微分.

三、能量极小值与最佳参数值的求法

我們可用下列两种簡便方法来求能量极小值与最佳参数值.

由(5)式对 a 求能量 E 的极小条件,可得核电荷数 Z 与最佳参数 a 之間具有如下关系:

$$Z = \frac{2T(a)[V'(a) - X'(a)] - T'(a)[V(a) - X(a)]}{2T(a)U'(a) - T'(a)U(a)}, \quad (16)$$

其中 $V'(a)$ 等为 $V(a)$ 等对 a 的微商,这些微商可用(13)–(15)式来推导.对某一原子态,可由有关諸 T_i, V_i, V_{ij} , 及 X_{ij} 按上文所給的組合公式組合成 T, U, V , 及 X , 并用(13)–(15)求出 T', U', V', X' . 对应于一些适当的数值 a , 分別算出这些項的数值, 然后代入(16)式,即可算出对应的諸 Z 值. 这样就可求出 Z 随 a 变化的关系,并可用图綫来表示. 从图綫上可以定出对应于 Z 为某些整数值的最佳参数 a 的数值. 这样就可由图法定出核电荷数为 Z 的某一原子或离子在某一量子組态时的最佳参数 a . 例如,若我們对一个五电子态 $(1s^2 2s^2 2p)^2 P$ 算出了对应于几个 a 值的 Z 值,則在坐标紙上可作出 Z 随 a 变化的曲綫. 若在曲綫上找到了对应于 $Z = 5, 6, 7, 8, 9, 10$ 的 a 值分別为 $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$, 則它們就是分別对应于原子及离子 $B, C^+, N^{++}, O^{+++}, F^{++}$ 及 Ne^{5+} 的 a 参数的最佳数值. 把这些最佳参数值 a_1, a_2, \dots, a_6 分別代入(4)式,即可分別算出这些原子与离子的另一个参数 μ 的最佳数值 $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_6$. 有了这些最佳参数值,即可由(3)式或(5)式算出原子能量 E 的极小值. 这样,仅利用一条曲綫就可同时确定具有同一电子組态的原子与各有关离子的最佳参数值与能量极小值. 因此,这是一种很簡便的方法. 与此类似的方法也曾由其他作者用过^[5].

但是根据我們的計算經驗,应用(5)式来求能量极小值及最佳参数值,則比用上述方法更为簡便,計算效率更高,因为此时不必計算 T, U, V, X 等項的微商,而計算微商是比較复杂的. 我們应用(5)式来求能量极小值和最佳参数值的具体办法如下:

因为根据經驗,對我們所研究的各原子組态, a 的数值約在 2 与 5 之間. 在这个范围内我們以 0.25 为間隔,分成若干数值,例如令 $a = 2.00, 2.25, \dots, 4.75, 5.00$, 来分別計算諸能量积分 T_i, V_i, V_{ij}, X_{ij} 的对应数值,并将这些数值列成一表. 这是一个公用的电子能量积分数值表. 利用这个数值表和公式(5)与(4),我們就可以很快地求出某一原子的电子組态的能量极小值和最佳参数值. 因为对某一原子的一个电子組态,最佳参数 a 可凭經驗估計大約在某一个数值附近,从表上查出在这个数值附近几个 a 值所对应的諸

T_i, V_i, V_{ij}, X_{ij} 的数值, 然后对应这一电子态组合成 T, U, V, X , 代入(5)式与(4)式, 即可算出 E 与 μ 随 a 的变化, 最后用作图法即可定出能量极小值 E 及最佳参数 a 与 μ . 根据我们的计算经验表明, 这种决定能量极小值和最佳参数的方法是非常简便可靠的. 在本文中, 我们就是用这种方法来进行计算的. 把已求出的最佳参数值 a 与 μ 代入诸 T_i, V_i, V_{ij}, X_{ij} 的计算公式中, 即可算出电子的各种能量积分数值. 或者用上述的公用的电子能量积分数值表画出 T_i, V_i, V_{ij}, X_{ij} 随 a 变化的曲线, 从曲线上即可找到对应于最佳参数 a 的 T_i, V_i, V_{ij}, X_{ij} 的数值. 由此即可算出各电子的平均动能 $T'_i = \mu^2 T_i$ 及平均位能 $ZV'_i = Z\mu V_i$, 电子与电子间相互作用的平均库仑能 $V'_{ij} = \mu V_{ij}$ 及平均交换能 $X'_{ij} = \mu X_{ij}$.

四、计算结果与讨论

我们用上述方法求出了第二周期元素的正常态原子与离子的波函数的参数与能量值. 这些数值都列在表 1 中. 这些计算的数值与实验值可以符合到两位至三位数, 误差小于百分之一. 值得注意的是, 我们现在用的波函数只有两个参数, 而准确度与过去我们用五参数波函数算出的结果^[1]和秋比斯 (A. Tubis) 等人用四参数波函数算出的结果^[2]相比, 一般相差在万分之一到千分之一的范围内, 并且一般比最近有些作者^[3]用一种三参数波函数算得的结果还好. 说明这是一套特别简单有效的解析波函数. 这套波函数和表 1 中算出的结果, 在很多方面都会有用处.

我们在前一文^[1]中所设计的波函数虽然比较准确一些, 但因为用了五个参数, 用变分法来定这五个参数的最佳值和能量极小值, 计算量特别大, 故仅对正常态中和原子进行了计算. 而我们现在用的波函数特别简单, 计算量可大大减少, 并没有用电子计算机, 我们就在比较短的时间内, 把有关离子的波函数参数和能量也都算出来, 总共计算了八十八个原子组态(如表 1 所列的). 同时还算出了各电子在这些原子组态中的能量积分数值. 由于这些积分数值表占篇幅很大, 故未刊出.

为什么我们现在用的这一套二参数波函数反而比其他作者采用一种三参数波函数还好呢? 这原因可由下面的讨论看出来. 在我们现在所用的波函数中, 参数 μa 表示 $1s$ 电子的有效核电荷, 2μ 表示 $2p$ 电子的有效核电荷. $2s$ 电子的波函数由 $\mu r e^{-\mu r}$ 及 $N e^{-\mu a r}$ 两部分组成; 当 r 大时, 第一部分重要, 当 r 小时第二部分重要; 故第一部分表示电子在外部运动时的波函数, 具有与 $2p$ 电子相同的有效核电荷 2μ , 而第二部分表示电子在内部运动时的波函数, 具有与 $1s$ 电子相同的有效核电荷 μa . 即我们选取的 $2s$ 电子波函数的有

表 1. 原子的波函数参数与能量(以里德伯为单位)

原子:	类 Li 原子的 $(1s^2 2s) ^3S$ 态							
	Li	Bc ⁺	B ⁺⁺	C ²⁺	N ⁴⁺	O ⁵⁺	F ⁶⁺	Ne ⁷⁺
a	4.25	3.40	3.08	2.93	2.79	2.75	2.68	2.66
μa	2.69	3.69	4.69	5.68	6.67	7.67	8.66	9.66
μ	0.632	1.09	1.52	1.94	2.39	2.79	3.32	3.63
2μ	1.26	2.18	3.04	3.88	4.78	5.58	6.46	7.26
E (计算)	-14.84	-28.52	-46.70	-69.38	-96.56	-128.23	-164.40	-205.08
E (实验)	-14.96	-28.65	-46.85	-69.55	-96.76	-128.46	-164.67	

类 Be 原子的 $(1s^2 2s^2)^1S$ 态

原子:	Be	B ⁺	C ⁺⁺	N ³⁺	O ⁴⁺	F ⁵⁺	Ne ⁶⁺
<i>a</i>	3.86	3.37	3.12	2.95	2.86	2.82	2.73
μa	3.69	4.68	5.68	6.67	7.67	8.66	9.64
μ	0.955	1.39	1.82	2.26	2.68	3.07	3.53
2μ	1.91	2.78	3.64	4.52	5.36	6.14	7.06
<i>E</i> (计算)	-29.11	-48.43	-72.74	-102.05	-136.34	-175.66	-219.91
<i>E</i> (实验)	-29.33	-48.69	-73.07	-102.45	-136.83	-176.22	

类 B 原子的 $(1s^2 2s^2 2p)^3P$ 态

原子	B	C ⁺	N ⁺⁺	O ³⁺	F ⁴⁺	Ne ⁵⁺
<i>a</i>	3.71	3.30	3.07	2.92	2.81	2.74
μa	4.68	5.68	6.66	7.65	8.65	9.62
μ	1.26	1.72	2.17	2.62	3.08	3.51
2μ	2.52	3.44	4.34	5.24	6.16	7.02
<i>E</i> (计算)	-48.99	-74.51	-105.51	-141.99	-183.99	-231.44
<i>E</i> (实验)	-49.32	-74.88	-105.98	-142.60	-184.75	

类 C 原子的 $(1s^2 2s^2 2p^2)^3P$ 态

原子	B ⁻	C	N ⁺	O ⁺⁺	F ³⁺	Ne ⁴⁺
<i>a</i>	4.16	3.60	3.24	3.09	2.89	2.84
μa	4.70	5.69	6.67	7.66	8.64	9.64
μ	1.13	1.58	2.06	2.48	2.99	3.40
2μ	2.26	3.16	4.12	4.96	5.98	6.80
<i>E</i> (计算)	-48.89	-75.25	-107.62	-146.01	-190.37	-240.75
<i>E</i> (实验)		-75.71	-108.15	-146.63	-191.17	

类 C 原子的 $(1s^2 2s^2 2p^2)^1D$ 态

原子	B ⁻	C	N ⁺	O ⁺⁺	F ³⁺	Ne ⁴⁺
<i>a</i>	4.25	3.61	3.29	3.06	2.90	2.84
μa	4.69	5.67	6.65	7.65	8.65	9.65
μ	1.103	1.57	2.02	2.50	2.98	3.40
2μ	2.21	3.14	4.04	5.00	5.96	6.80
<i>E</i> (计算)	-48.79	-75.12	-107.45	-145.79	-190.11	-240.43
<i>E</i> (实验)		-75.62	-108.02	-146.45	-190.94	

类 C 原子的 $(1s^2 2s^2 2p^2)^1S$ 态

原子	B ⁻	C	N ⁺	O ⁺⁺	F ³⁺	Ne ⁴⁺
<i>a</i>	4.29	3.62	3.29	3.09	2.92	2.84
μa	4.68	5.68	6.68	7.67	8.67	9.66
μ	1.09	1.57	2.03	2.48	2.97	3.40
2μ	2.18	3.14	4.06	4.96	5.94	6.80
<i>E</i> (计算)	-48.64	-74.91	-107.19	-145.48	-189.74	-240.06
<i>E</i> (实验)		-75.51	-107.86	-146.24	-190.68	

类 N 原子的 $(1s^2 2s^2 2p^3)^4S$ 态

原子	C ⁻	N	O ⁺	F ⁺⁺	Ne ³⁺	Na ⁴⁺
<i>a</i>	3.96	3.47	3.21	3.02	2.88	2.78
μa	5.68	6.68	7.67	8.64	9.62	10.59
μ	1.435	1.925	2.39	2.86	3.34	3.81
2μ	2.87	3.85	4.78	5.72	6.68	7.62
<i>E</i> (计算)	-75.13	-108.54	-148.45	-194.86	-247.71	-307.12
<i>E</i> (实验)		-109.22	-149.22	-195.77		

类N原子的 $(1s^2 2s^2 2p^3)$ 3D 态

原子	C ⁻	N	O ⁺	F ⁺⁺	Ne ⁸⁺	Na ⁴⁺
<i>a</i>	3.99	3.48	3.23	3.02	2.90	2.78
μa	5.68	6.68	7.66	8.64	9.63	10.59
μ	1.423	1.92	2.37	2.86	3.32	3.81
2μ	2.85	3.84	4.74	5.72	6.64	7.62
<i>E</i> (计算)	-74.94	-108.30	-148.15	-194.50	-247.29	-306.66
<i>E</i> (实验)		-109.05	-148.97	-195.46		

类N原子的 $(1s^2 2s^2 2p^3)$ 3P 态

原子	C ⁻	N	O ⁺	F ⁺⁺	Ne ⁸⁺	Na ⁴⁺
<i>a</i>	4.00	3.52	3.24	3.07	2.92	2.83
μa	5.68	6.68	7.68	8.66	9.64	10.61
μ	1.42	1.90	2.37	2.82	3.30	3.75
2μ	2.84	3.80	4.74	5.64	6.60	7.50
<i>E</i> (计算)	-74.83	-108.14	-147.95	-194.27	-247.03	-306.35
<i>E</i> (实验)		-108.96	-148.85	-195.30		

类O原子的 $(1s^2 2s^2 2p^4)$ 3P 态

原子	N ⁻	O	F ⁺	Ne ⁺⁺	Na ⁸⁺	Mg ⁴⁺
<i>a</i>	3.80	3.44	3.19	3.05	2.89	2.81
μa	6.69	7.67	8.66	9.65	10.61	11.61
μ	1.76	2.23	2.715	3.165	3.67	4.13
2μ	3.52	4.46	5.43	6.33	7.34	8.26
<i>E</i> (计算)	-108.06	-149.07	-197.10	-252.13	-314.14	-383.11
<i>E</i> (实验)		-150.22	-198.34			

类O原子的 $(1s^2 2s^2 2p^4)$ 1D 态

原子	N ⁻	O	F ⁺	Ne ⁺⁺	Na ⁸⁺	Mg ⁴⁺
<i>a</i>	3.81	3.45	3.21	3.06	2.90	2.81
μa	6.68	7.67	8.67	9.65	10.61	11.58
μ	1.754	2.223	2.70	3.155	3.66	4.12
2μ	3.51	2.45	5.40	6.31	7.32	8.24
<i>E</i> (计算)	-107.91	-148.89	-196.87	-251.86	-313.83	-382.76
<i>E</i> (实验)		-150.08	-198.15			

类O原子的 $(1s^2 2s^2 2p^4)$ 1S 态

原子	N ⁻	O	F ⁺	Ne ⁺⁺	Na ⁸⁺	Mg ⁴⁺
<i>a</i>	3.85	3.47	3.23	3.05	2.91	2.83
μa	6.68	7.67	8.66	9.64	10.62	11.60
μ	1.735	2.21	2.68	3.16	3.65	4.10
2μ	3.47	4.42	5.36	6.32	7.30	8.20
<i>E</i> (计算)	-107.69	-148.61	-196.52	-251.45	-313.31	-382.15
<i>E</i> (实验)		-149.91	-197.94			

类F原子的 $(1s^2 2s^2 2p^5)$ 3P 态

原子	O ⁻	F	Ne ⁺	Na ⁺⁺	Mg ⁸⁺	Al ⁴⁺
<i>a</i>	3.73	3.40	3.18	3.04	2.90	2.84
μa	7.68	8.67	9.65	10.64	11.60	12.58
μ	2.06	2.55	3.035	3.50	4.00	4.43
2μ	4.12	5.10	6.07	7.00	8.00	8.86
<i>E</i> (计算)	-148.58	-197.86	-254.71	-318.99	-390.76	-470.09
<i>E</i> (实验)						

类 Ne 原子的 ($1s^2 2s^2 2p^6$) 1S 态						
原子	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Al ⁺⁺	Si ⁺⁺
a	3.61	3.35	3.16	3.03	2.92	2.85
μa	8.66	9.65	10.63	11.61	12.59	13.59
μ	2.40	2.88	3.364	3.83	4.31	4.77
2μ	4.80	5.76	6.73	7.66	8.62	9.54
E (计算)	-197.36	-255.62	-321.87	-396.14	-478.32	-568.66
E (实验)						

效核电荷有两个,在内部运动时为 μa , 与 $1s$ 电子的相同,在外部运动时为 2μ , 与 $2p$ 电子的相同. 因 $2s$ 电子波函数有两个峰,一个在内部,靠近 $1s$ 电子的波峰,一个在外部,靠近 $2p$ 电子的波峰. 因此,可以近似地把 $2s$ 电子波函数分成内外两部分,使内部的有效核电荷与 $1s$ 电子的相同,而使外部的有效核电荷与 $2p$ 电子的相同. 这对电子运动的描述更接近实际情况,因而计算结果应当比把 $2s$ 电子波函数选作类氩原子的 $2s$ 电子波函数要好些,因为类氩原子的 $2s$ 电子波函数只有一个有效核电荷,内外不分. 在文献[3]中所用的 $2s$ 电子波函数就是类氩原子的,其所用的一套波函数形式可写为

$$\begin{aligned}
 1s \text{ 电子: } & \psi_1(\mathbf{r}) = N_1 e^{-\mu a r}, \\
 2s \text{ 电子: } & \psi_2(\mathbf{r}) = N_2 [(\mu b r) - N] e^{-\mu b r}, \\
 2p \text{ 电子: } & \psi_3(\mathbf{r}) = N_3 (\mu r) \cos \theta e^{-\mu r}, \\
 & \psi_4(\mathbf{r}) = N_4 (\mu r) \sin \theta e^{i\varphi} e^{-\mu r}, \\
 & \psi_5(\mathbf{r}) = N_5 (\mu r) \sin \theta e^{-i\varphi} e^{-\mu r}.
 \end{aligned}$$

这套波函数有三个参数,即 a , b 及 μ . μa 为 $1s$ 电子的有效核电荷, $2\mu b$ 为 $2s$ 电子的有效核电荷, 2μ 为 $2p$ 电子的有效核电荷. 这样的波函数, $2s$ 电子只有一个有效核电荷 $2\mu b$, 使电子在内层和外层运动的有效核电荷一样,而不能加以区别,故是一种比较粗的近似,并不能令其等于 $2\mu a$ 或 2μ , 因此整套波函数需要用三个参数. 这说明了虽多用一个参数,但并不比我们所选用的二参数波函数好的原因何在.

本文系统的计算结果,使我们清楚地看出各电子的运动规律及各参数和各种能量积分值随原子序数的变化规律. 从计算过程及表 1 所列的计算结果,我们可以看出下列规律:

1. 对一定的原子态, $1s$ 电子的有效核电荷 μa 和 $2p$ 电子的有效核电荷 2μ 与原子序数 Z 基本上成线性关系,但与由 Slater 屏蔽规则算出的有效核电荷并不一致. 这可由表 2 所举的例子看出, Z 愈大时,相差愈大,只对中和原子和一价负离子比较接近. 因此,用本文提出的波函数时,一般不能用 Slater 屏蔽规则来定有效核电荷.

表 2 类 C 原子的 ($1s^2 2s^2 2p^2$) 3P 态的有效核电荷

原子:	B ⁻	C	N ⁺	O ⁺⁺	F ³⁺	N ⁴⁺
Z	5	6	7	8	9	10
μa (本文算的)	4.70	5.69	6.67	7.66	8.64	9.64
μa (Slater)	4.70	5.70	6.70	7.70	8.70	9.70
2μ (本文算的)	2.26	3.16	4.12	5.00	5.98	6.80
2μ (Slater)	2.25	3.25	4.25	5.25	6.25	7.25

2. T_1 等于 a^2 , 随 a 变化较快; T_2 随 a 有较缓慢的变化, 当 a 由 4.25 变到 2.70 时,

T_2 約由 1 变到 1.4; $T_3 = T_4 = T_5 = 1$, 不随 a 而变. $1s$ 电子的动能等于 $T'_1 = (\mu a)^2$, 即等于它的有效核电荷 μa 的平方. $2p$ 电子的动能等于 $T'_3 = T'_4 = T'_5 = \mu^2$, 即等于其有效核电荷 2μ 除以 2 后的平方. 而 $2s$ 电子的动能 T'_2 則与 a 和 μ 都有关系, 当 a 由 4.25 变到 2.7 时, 則 T'_2 由 μ^2 变到 $1.4\mu^2$. 因此, 一般 $2s$ 电子的动能并不与 $2p$ 电子的动能相同, 由計算表明, 只有当 a 在 4 的附近时, 即只有对少数中和原子和一价負离子, $2s$ 电子和 $2p$ 电子的动能才近似相等. 在 Slater 的能量近似計算法中, 就是令 $2s$ 电子与 $2p$ 电子的动能相等, 这只有对少数中和原子和一价負离子才近似适用, 对高价正离子就不适用了.

3. V_1 等于 $2a$, 随 a 成正比变化; V_2 随 a 有緩慢变化; $V_3 = V_4 = V_5 = 1$, 不随 a 变. $1s$ 电子的位能絕对值等于 $2\mu aZ$, 即等于其有效核电荷 μa 的 $2Z$ 倍. $2p$ 电子的位能絕对值等于 μZ , 即等于其有效核电荷 2μ 的 $0.5Z$ 倍. $2s$ 电子的位能絕对值与 a 及 μ 都有关系, 当 a 由 4.25 变到 2.5 时, 它的数值由 $1.07\mu Z$ 变到 $1.21\mu Z$. 即在一般情况下, $2s$ 电子的位能也不与 $2p$ 电子的位能相等.

4. 因 $V_{11} = 1.25a$, 故 $1s$ 电子之間的相互排斥能等于 $V'_{11} = \mu V_{11} = 1.25(\mu a)$, 即等于其有效核电荷 μa 的 1.25 倍. 由計算可以看出 V_{12}, V_{13}, V_{14} 及 V_{15} 都近似等于 1. 即 $1s$ 电子与 $2s$ 电子的相互排斥能及与 $2p$ 电子的相互排斥能基本上相等, 并近似等于 $2p$ 电子的有效核电荷 2μ 的一半. 由計算还可看出 V_{22}, V_{23}, V_{24} , 及 V_{25} 都近似等于 0.7. 故 $2s$ 电子与 $2s$ 电子的相互作用能近似等于 $2s$ 电子与 $2p$ 电子間的相互作用能, 并約等于 0.7μ . 因 μa 与 μ 基本上与原子序数 Z 成綫性关系, 故各电子間的相互排斥能也基本上与原子序数 Z 成綫性关系变化.

5. 由計算还可以看出, 在一般情况下, $2s$ 电子与 $2p$ 电子間的交換作用能比 $1s$ 电子与 $2s$ 电子或 $2p$ 电子間的交換作用能大, 这是因为 $2s$ 电子与 $2p$ 电子間的电子云重叠得較多的緣故.

张素琴同志曾帮助进行一部分数值計算, 謹在此致謝.

参 考 文 献

- [1] 芮清泉、黄树勋, 物理学报, **18** (1962), 63.
- [2] Morse, P. M., Young, L. A. and Haurwitz, E. S., *Phys. Rev.*, **48** (1935), 948. Goldberg, L. and Clogston, A. M., *Phys. Rev.*, **56** (1936), 696. Tubis, A., *Phys. Rev.*, **102** (1956), 1049.
- [3] Кириллова, И. В., Веселов, М. Г. и Братцев, В. Ф., *Опт. и спектр.*, **15** (1963), 4.
- [4] Ванагас, В. В., Глембоцкий, И. И. и Ушпалис, К. К., Таблицы радиальных интегралов теории атомных спектров, под редакцией Юциса, А. П., Вычислительный центр АН СССР, Москва, 1960.
- [5] Веселов, М. Г., Антонова, И. М., Братцев, В. Ф. и Кириллова, И. В., *Опт. и спектр.*, **10** (1961), 693.

THE ANALYTIC WAVE FUNCTIONS FOR ATOMS

II. THE ANALYTIC WAVE FUNCTIONS AND ENERGIES FOR THE ATOMS AND IONS OF ELEMENTS OF THE SECOND PERIOD

KOU TSING-TSUAN HUANG SHU-SHUN

(Department of Physics, Kirin University)

ABSTRACT

The energies of the atoms and ions of the elements of the second period in the periodic table are calculated with a set of simple variational wave functions. The form of the wave functions used is as follows:

$$\begin{aligned} 1s: \psi_1(\mathbf{r}) &= N_1 e^{-\mu r}, \\ 2s: \psi_2(\mathbf{r}) &= N_2 [(\mu r) e^{-\mu r} - N e^{-\mu a r}], \\ 2p: \psi_3(\mathbf{r}) &= N_3 (\mu r) \cos \theta e^{-\mu r}, \\ &\psi_4(\mathbf{r}) = N_4 (\mu r) \sin \theta e^{i\varphi - \mu r}, \\ &\psi_5(\mathbf{r}) = N_5 (\mu r) \sin \theta e^{-i\varphi - \mu r}. \end{aligned}$$

There are only two parameters in all. The parameter μ is a scale factor, the best value of which can be determined analytically, leaving but only one parameter a to be determined numerically. N_1 , N_2 , N_3 , N_4 , and N_5 are normalization factors. The constant N is fixed so that ψ_2 is orthogonal to ψ_1 . The results of this calculation are better than those calculated by Кириллова, Веселов и Братцев with their wave functions containing three parameters and are very close to those calculated in a previous paper by us with wave functions containing five parameters.