

研究简报

氢原子 $1S^e$ 态的分波分析和强径 ——角关联区*

鲍 诚 光

(中 山 大 学)

1987年1月22日收到

氢原子的哈密顿量在四个空间的并空间内被对角化从而得到诸 $1S^e$ 态的解。对波函数进行了仔细的分析,找出了内部结构的一些特征。

原子结构的核心问题是电子之间的关联。为了对原子世界有深入的了解,有必要对最简单的具有电子关联的系统——即氢原子进行深入的研究。这方面已经有了大量的文献^[1-3];本文则侧重于对波函数的分析,以求从中得知关于内部结构和运动的定性特征。

第一个步骤是选取适当的空间(有限维)把 H 量对角化。令运动于库仑势 $-Ze/r$ 的归一束缚态解为 $\phi_{n,l}^Z$, 可利用它们建立双电子系统的基矢

$$\phi_{[kl]} = (1 \pm P_{12})(\phi_{n_1 l_1}^{Z_1}(\mathbf{r}_1)\phi_{n_2 l_2}^{Z_2}(\mathbf{r}_2))_L, \quad (1)$$

其中 P_{12} 表示电子 e_1 和 e_2 的互换。利用 $\phi_{[kl]}$ 可构造一个有限维的空间 $\Sigma^{(Z_1, Z_2)}$ 。众所周知,这种空间的收敛性很差(即需要大量的基矢以求得较佳的近似解)。为了弥补这一缺陷,我们选择了四组 Z_1, Z_2 ; 它们分别是 $Z_1 = Z_2 = 2$, $Z_1 = Z_2 = 1.5$, $Z_1 = 1, Z_2 = 2$ 和 $Z_1 = Z_2 = 3.2$ 。每一组参数可对应于一个有限维空间。这四个空间并不互相正交但也不互相重合,因此可以弥补彼此的不足。其中第一至第三组参数的选取是由于电子间可能相互屏蔽,使得每一电子受到的等效库仑势的 Z 值在 2 (不受屏蔽)与 1 (完全屏蔽)之间。但由于这些基函数随 r 的分布当 n 增大时迅速远移,不能很好地描写近处的行为;为此我们人为地通过增大 Z 值选取了一套较为靠近中心的基函数以改善对近处行为的描写,这就是第四组基的由来。我们用以把 H 量对角化的空间就选择为这个空间的并。

把 H 量对角化之后,就可得到一系列的本征值和本征解。但由于在我们所选择的模型空间中会混入一部分来自连续谱的成分,因此求得的本征解并不必然是物理上的束缚态解。因此我们引入

$$\eta_i = \frac{\langle \psi_i | H^2 - E_i^2 | \psi_i \rangle}{E_i^2 \langle \psi_i | \psi_i \rangle} \quad (2)$$

作为一个甄别解的精确度的判据,在所求得的解中,一般有 $\eta_i < 0.1$, 但有一部分解的 η_i 显著地大,它们是非物理解,应予删除。

* 国家自然科学基金资助的课题。

以下只给出关于 $1S^e$ 态计算出的结果。

表 1 中给出 $1S^e$ 态最低三个序列的能量, 并与实验值作了比较。 η_i 值也给出了 (η_i 出现负值是因为在我们的数值计算中, η_i 有几个 eV^2 的计算误差)。这三个序列的态按能量从低到高分别记作 (1), (2), $\dots$; (1'), (2'), $\dots$ 和 (1''), (2''), $\dots$ 。

表 1

$1S^e$ 态	能量(理论) eV	能量(实验) eV	η
(1)	-78.794	-79.015	.037
(2)	-58.371	-58.400	.006
(3)	-56.078	-56.095	.001
(4)	-55.328	-55.341	.001
(5)	-54.991	-55.003	.001
(6)	-54.811	-54.823	.001
(7)	-54.704	-54.716	.001
$\vdots$			
$He^+(n=1)$	-54.423		
(1')	-21.163		.100
(2')	-16.844		.031
(3')	-16.054		.059
(4')	-14.903		.007
(5')	-14.826		.020
(6')	-14.354		.005
(7')	-14.330		.002
(8')	-14.094		.004
(9')	-14.083		-.006
(10')	-13.949		.007
(11')	-13.941		-.009
(12')	-13.857		.015
$\vdots$			
$He^+(n=2)$	-13.606		
(1'')	-9.622		
(2'')	-8.494		
(3'')	-7.663		
(4'')	-7.129		
(5'')	-6.975		
(6'')	-6.905		
(7'')	-6.698		
(8'')	-6.640		
(9'')	-6.599		
(10'')	-6.482		
(11'')	-6.455		
(12'')	-6.427		
$\vdots$			
$He^+(n=3)$	-6.047		

在对波函数的分析中, 我们侧重于两个方面:

1. 分波分析

对于总角动量为零的态,若 e_1 的角动量为 l , e_2 的角动量亦必需为 l , 故可将解 ψ_i 分解为

$$\psi_i = \sum_l \phi_l^i \quad (l = 0, 1, 2, 3), \quad (3)$$

其中 ϕ_l^i 为 l 分波的成分. 令

$$B_l^i = \int |\phi_l^i|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (4)$$

其中 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ 分别为 e_1, e_2 的位置矢径. 显然 B_l^i 为 l 分波的权重, 将对各个态的 B_l^i 进行仔细的考查.

2. 对形状几率密度的分析

由于内部运动实质上就是该系统的形状(两个电子和原子核共同构成一个三角形)随时间的变化. 为了研究内部运动, 有必要定义和研究形状密度. 为此引进三角尤拉角以描述系统的取向, 又引进

$$u = \sqrt{r_1^2 + r_2^2} \quad (5)$$

以描写系统的大小, 引进

$$\alpha = \arctan(r_1/r_2) \quad (6)$$

以及 $\theta(\mathbf{r}_1$ 和 $\mathbf{r}_2$ 的夹角)以描写系统的形变, 据此可将归一化条件重新写为

$$1 = \int |\psi_i|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int |\psi_i|^2 |J| du d\alpha d\theta d\mathcal{R}, \quad (7)$$

其中 $|J|$ 为来自变量替换的雅可比安. 由(7)式可定义形状密度为

$$\rho_s^i = |\psi_i|^2 \cdot |J|. \quad (8)$$

它是系统处于特定形状和特定取向的几率密度. 对各个态的 ρ_s^i 亦将进行仔细的考察和分析. 所得的主要结果如下: (只给出 $^1S^e$ 态最低三个序列的结果)

1) (1)(基态)和(1'), (1'')态的最可几形状分别为顶角(即 θ)为 102° , 135° 和 142° 的等腰三角形, 其腰长分别为 $0.41 \text{ \AA}$, $1.61 \text{ \AA}$ 和 $3.85 \text{ \AA}$. 这说明对于 e_1 和 e_2 有同等激发程度的态, 当激发能增加时, 除了电子更靠外之外, 其结构逐渐趋向于线结构.

2) 除了第一序列的态为纯 S 波之外, 各个态内部均存在着强烈的分波干涉. 由于这种干涉的存在, 在第二序列中发现了配偶结构, 除了(1'), (2'), 和(3')之外, 其它两两相邻的态形成一对(例如(4')和(5'), (6')和(7'), ...), 若称能量较低的态为第一态, 能量较高的态为第二态, 则对所有的配偶结构, 均有

i) 第一态以 S 波为主, 但含有不可忽略的 P 波成分,

第二态以 P 波为主, 但含有不可忽略的 S 波成分.

若令 i 和 i' 分别表示同一配偶中的第一态和第二态, 我们发现 $B_l^i \approx B_l^{i'}$, $B_l^{i'} \approx B_l^i$, 表 2 给出两对配偶态作为例子.

ii) 同一配偶结构内的两个态在能量上十分接近, 例如(8')与(9')的能量差仅为

表 2

	$B_i^{\downarrow}$	$B_i^{\uparrow}$	$B_i^{\downarrow}$	$B_i^{\uparrow}$
(8')	0.55	0.44		
(9')			0.44	0.55
(10')	0.55	0.45		
(11)			0.45	0.55

0.011eV, 而(9')与(10')的能量差为 0.134eV,

iii) 若令 $\tilde{\theta}$, $\tilde{r}$, $\tilde{R}$ 为最优化值, 在其处 ρ_s^s 达到了极大值; 那么对于所有第一态均有 $\tilde{\theta} = 45^\circ$, 而对于所有第二态, 均有 $\tilde{\theta} = 135^\circ$, 即在第一态内, 两个电子喜欢呆在同一边, 而在第二态内则喜欢各呆一边. 这验证了从群论得到的 $(K, T)^A$ 分类法则^[4]的正确性. 第一态和第二态分别有 $K = -1$ 和 $+1$. 这一结果和基于准绝热近似得到的结果一致^[3].

在第三序列中存在着 S, P, D 波之间的互相干涉. 通过分波分析发现干涉的方式有三种, 相应地这个序列可再划分为三个子序列. 其一以 S 和 P 波的成分为主; 其二以 S 和 D 波的成分为主; 其三以 P 和 D 波的成分为主. 这与 $(k, T)^A$ 分类法则中将这序列分为三类态是一致的. 详细的情况将另文报道.

3) 为了研究两个电子之间的动态关联, 我们把 r_1 固定在一系列给定的值上, 这时 ρ_s^s 作为 r_2 和 θ 的函数给出 e_2 的分布. 观察这一分布随 r_1 的变化可得知 e_2 对 e_1 的运动所作出的反应, 这就是动态关联. 具体地说, 对于给定的 r_1 , 可找到相应的一对值 $\tilde{r}_2(r_1)$, $\tilde{\theta}(r_1)$ 使得 ρ_s^s 达到它的条件极大值; 函数 $\tilde{r}_2(r_1)$ 反映了 e_2 和 e_1 的“径-径”关联, 计算结果表明径-径关联都是反位相的, 即当 r_1 减少时, $\tilde{r}_2(r_1)$ 缓慢地增加, 反之亦然, 换言之, 在 $1S^{\circ}$ 态中, 观察不到呼吸模式的存在. 另一方面, 函数 $\tilde{\theta}(r_1)$ 反映了“径-角”关联. 计算结果表明, 在广大的区域内“径-角”关联甚不明显, 但在某些区域内, “径-角”关联极为显著. 以(6')态为例, 当 r_1 从 $+\infty$ 减至 $10 \text{ \AA}$ 时, $\tilde{\theta}$ 基本上保持在 45° . 当 r_1 从 $10 \text{ \AA}$ 减至 $7 \text{ \AA}$ 时, $\tilde{\theta}$ 从 45° 迅速增至 135° 又返回到 45° . 这样一个 $\tilde{\theta}$ 迅速变化的区域称为强径角关联区. 当 $\tilde{\theta}$ 从 $7 \text{ \AA}$ 减至 $0.65 \text{ \AA}$ 时, $\tilde{\theta}$ 基本上又保持在 45° . 但当 $\tilde{\theta}$ 从 $0.65 \text{ \AA}$ 减至零时, $\tilde{\theta}$ 又发生了迅速的变化, 它从 45° 迅速增至 135° 又返回到 90° . 这表明在(6')中存在着两个强径角关联区. 再以(8')态为例. 除具有上述两个区之外, 发现当 r_1 为 $17 \text{ \AA} \rightarrow 13 \text{ \AA}$ 时, 又出现另一个强径角关联区. 事实上, 除第一序列的态以外, 都发现了强径角关联区的存在. 能量愈高的态, 这样的区域愈多, 这也说明电子围绕核心的转动(注意: 当一个电子转动时, 另一电子必需逆向而转, 否则总角动量不可能为零)在某些区域内发生显著变化.

只有彻底搞清楚电子关联, 才能彻底了解原子系统的结构和内部运动, 这方面是仍有许多工作要深入做下去的.

[1] U. Fano, *Rep. Prog. Phys.*, **46**(1983), 97.

[2] A. R. P. Rau, *Atomic Physics*, R. S. Van Dyck 和 E. N. Fortson 编, 世界科学出版社, (1984) 9 页.

- [3] C. D. Lin, 少体方法: 原理和应用, 林德佳、鲍诚光、侯德彭和 H. S. Huber 合编, 世界科学出版社, (1986), 507 页; M. I. Haftel, 同上, 793 页.
- [4] D. R. Herrick and O. Sinanoglu, *Phys. Rev.*, **A11** (1975), 97.

PARTIAL-WAVE ANALYSIS OF $1S^e$ STATES OF HELIUM ATOM AND STRONG RADIAL-ANGULAR CORRELATION REGIONS

BAO CHENG-GUANG

(Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

The $1S^e$ states of the helium atom have been calculated by diagonalizing the hamiltonian in a model space which is a union of four subspaces. The eigenwavefunctions have been analysed in detail and some features of internal structure have been found.