

# 原子体系近核区电子波函数振幅 (II)\*

## 离化态原子近核区电子波函数振幅

刘 磊 李家明

中国科学院物理研究所,北京,100080

1991年1月21日收到

本文根据相对论自洽场 (Dirac-Slater) 理论方法, 系统地总结原子序不大于 95 的各离化态原子占有壳层近核区电子波函数振幅(约化归一因数)随电子壳层、原子序和电离度的变化规律.

PACC: 3280F; 3130G; 3190

### 一、引 言

原子体系近核区电子波函数振幅是一个重要物理量, 它对所有发生在近核区域的原子物理过程, 特别是对原子物理和原子核物理互相影响的物理过程<sup>[1]</sup>具有重要意义. 我们已以高能光电离过程为例, 具体地阐述近核区波函数和高能光电离截面的关系; 文献 [2] 根据相对论自洽场理论的计算结果, 不同离化度原子同一壳层高能光电离截面的比值和相应的近核区波函数振幅平方比精度在千分之几的范围内. 因而, 可以根据近核区电子波函数振幅, 在中性原子光电离截面的基础上, 方便地定量计算离化态原子的光电离截面. 本文根据相对论自洽场 (Dirac-Slater) 理论方法, 系统地总结原子序不大于 95 的各离化态原子占有壳层约化归一因数  $N_i^q$  ( $i$  表示壳层,  $q$  表示电离度) 随电子壳层、原子序和电离度的变化规律. 这里  $N_i^q$  定义为该壳层近核区电子波函数振幅  $\mathcal{N}_i^q$  和相应的库仑波函数振幅  $\mathcal{N}_i^c$  之比, 即  $N_i^q = \mathcal{N}_i^q / \mathcal{N}_i^c \cdot \mathcal{N}_i^c$  可解析求解, 因而约化归一因数代表该壳层近核区电子波函数振幅. 由非相对论库仑波函数<sup>[3]</sup>, 对  $n_l$  壳层,

$$(\mathcal{N}_i^c)_{n_l} = [(2l+1)!]^{-1} [(n+l)! / 2n(n-l-1)!]^{1/2} (2Z/n)^{l+3/2}; \quad (1)$$

由相对论库仑波函数<sup>[4]</sup>, 对  $n_k$  壳层,

$$(\mathcal{N}_i^c)_R = [(2\alpha\lambda)^{\gamma+1/2} / \Gamma(2\gamma+1)] \{ [(1+\epsilon\alpha^2)\Gamma(2\gamma+n+k+1)] / [4(Z/\alpha\lambda)((Z/\alpha\lambda)-k)(n+k)!] \}^{1/2} \cdot [(Z/\alpha\lambda)-k-(n-|k|)] \quad (k < 0), \quad (2a)$$

$$(\mathcal{N}_i^c)_R = [(2\alpha\lambda)^{\gamma+3/2} / \Gamma(2\gamma+1)] \{ [(1+\epsilon\alpha^2)\Gamma(2\gamma+n-k+1)] / [4(Z/\alpha\lambda)((Z/\alpha\lambda)-k)(n-k)!] \}^{1/2}$$

\* 国家自然科学基金和中国科学院与美国 NSF 协作项目 (INT-8913043) 资助的课题.

$$\cdot [(n - |k|)/(2\gamma + 1)]((Z/\alpha\lambda) - k + 1 - n + |k|) \quad (k > 0). \quad (2b)$$

当  $\alpha Z \rightarrow 0$  时,  $(\mathcal{N}_i^0)_R \rightarrow (\mathcal{N}_i^0)_{RH}$ . 约化归一因数定量地反映出电子屏蔽对近核区电子波函数振幅的作用; 对类氢离子, 其约化归一因数按定义为 1, 而对多电子原子(离子), 各壳层波函数由于电子的屏蔽作用而向外膨胀, 其约化归一因数小于 1; 即  $0 < N_i^0 \leq 1$ . 当某壳层感受到的屏蔽作用增强时, 则其约化归一因数减小.

## 二、理论方法与计算结果

根据相对论自洽场 (Dirac-Slater) 理论方法, 可以计算出离化态原子的自洽势<sup>[5]</sup>. 求解该自洽势下的 Dirac 方程, 可得到各壳层波函数<sup>[6]</sup>. 然后可进一步求出各占有壳层的约化归一因数<sup>[2]</sup>.

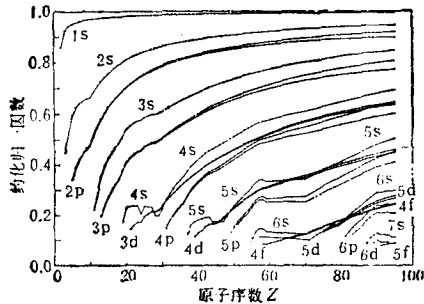


图 1 中性原子各占有壳层约化归一因数随原子序的变化

图 1 给出原子序  $Z = 2-95$  的中性原子的各占有壳层的约化归一因数. 对于类氢离子, 按定义约化归一因数为 1. 对于多电子原子(离子), 存在电子的屏蔽作用. 一般而言, 电子对某一壳层的屏蔽作用可分为外屏蔽作用和内屏蔽作用. 产生外屏蔽作用的电子云分布在该壳层的外部. 由高斯定理可知, 它对该壳层的作用表现为一常数势, 因此不影响该壳层波函数; 产生内屏蔽作用的电子云则分布在该壳层的内部, 它有效地减弱了在该壳层中运动的电子所感受到的吸引势, 使

该壳层电子波函数向外膨胀, 以致约化归一因数减小. 如图 1 所示, 由于电子的内屏蔽作用, 各壳层约化归一因数小于相应的类氢离子值 1. 显然, 对于一特定壳层, 在其里面的壳层电子主要产生内屏蔽作用, 在其外面的壳层电子主要产生外屏蔽作用, 而在其自身壳层的其它电子或在其邻近壳层的电子则产生部分内屏蔽作用和部分外屏蔽作用; 也就是说, 在从内到外各壳层中运动的电子对该壳层的内屏蔽作用越来越弱, 对该壳层约化归一因数的影响也就越来越小. 根据图 1 可阐明如下几点: 1) 对于一个特定的原子, 1) 对于具有相同角动量的壳层, 主量子数大的壳层感受到的内屏蔽作用较强, 因而其约化归一因数较小; 2) 对于具有相同主量子数的壳层, 角动量大的壳层电子波函数由于离心势较向外扩展而感受较强的内屏蔽, 因此其约化归一因数较小; 3) 随着原子序的增大, 相对论效应逐渐显著,  $J = l \pm 1/2$  的两个次壳层的约化归一因数逐渐分开, 其中  $J = l + 1/2$  壳层的约化归一因数小于  $J = l - 1/2$  壳层的约化归一因数. (为整洁起见, 图中未对  $J = l \pm 1/2$  的两个次壳层分别标明.) 2. 对于不同的原子, 随着原子序的增大, 增加的电子按门捷列夫次序填充到原子的价壳层上. 影响某一个特定壳层的约化归一因数随原子序变化的因素有两个, 即原子核吸引势和该壳层所受到的内屏蔽作用. 当该壳层所感受到的内屏蔽作用的增强不能抵消原子核吸引势的增强时, 该壳层约化归一因数随原子序上升. 当两者大致相当时, 约化归一因数基本不随原子序改变. 当该壳层所感受到的内

屏蔽作用的增强大于原子核吸引势的增强时, 该壳层约化归一因数则随原子序下降。具体地可按增加的电子所填充的价壳层的性质分为两类。1) 增加的电子填充于  $s$  或  $p$  价壳层(对应于主族元素)。 $s$  和  $p$  价壳层的波函数的特征是比较扩散, 增加到这类价壳层上的电子, 对于它的自身壳层, 邻近壳层和内壳层只起部分内屏蔽作用或仅起外屏蔽作用, 不能抵消原子核吸引势的增强, 因此各壳层约化归一因数均随原子序上升, 如图 1 所示。非常有趣的是, 各价壳层约化归一因数在  $Z = 10, 18, 36, 54, 84$  时呈现出一定的结构。这是与元素的周期性相联系的, 以  $Z = 10$  时  $2s$  壳层为例具体说明。因为  $Z \leq 10$  时电子填充在  $2s$  的邻近壳层即  $2p$  壳层, 它对  $2s$  壳层的内屏蔽作用较大, 部分抵消了原子核吸引势的增强; 而  $Z > 10$  时电子填充在  $2s$  的外壳层即  $3s$  壳层, 它对  $2s$  壳层的内屏蔽作用很小, 基本不能抵消原子核吸引势的增强。因此在  $Z = 10$  附近,  $Z \leq 10$  的约化归一因数随原子序的增长幅度小于  $Z > 10$  的增长幅度, 从而形成一定的结构。2) 增加的电子填充于  $d$  价壳层(对应于过渡元素)或  $f$  价壳层(对应于镧系元素或锕系元素)。 $d$  和  $f$  价壳层的波函数的特征是比较局域, 增加这类价壳层上的电子(主量子数为  $n$ , 角动量为  $l$ ) 对于其它价壳层(主量子数  $> n$ , 角动量  $< l$ ) 的内屏蔽作用和原子核吸引势的增强大致相当, 所以这些主量子数  $> n$ , 角动量  $< l$  的价壳层的约化归一因数基本不随原子序改变, 而它的自身壳层和内壳层的约化归一因数则随原子序上升。在填充  $d$  或  $f$  价壳层时, 还伴随着原子的基态组态竞争。对原子序数不大于 95 的原子, 共存在 5 个独立的电子组态竞争区, 分别涉及如下  $d$  或  $f$  价壳层(及相关的  $s$  和  $p$  价壳层): I( $3d-4s$ ), II( $4d-5s$ ), III( $4f-5s-5p-6s$ ), IV( $5d-6s$ ), V( $5f-6s-6p-7s$ )<sup>[7]</sup>。我们具体以第一竞争区为例, 阐明电子填充于这类较局域的价壳层(伴随着组态竞争)时, 约化归一因数随原子序的变化。 $Z = 21$  时开始填充  $3d$  电子, 电子组态为  $Ar3d^14s^2$ 。在  $Z = 22, 23$  时, 增加的电子也依次填充于  $3d$  壳层, 电子组态分别为  $Ar3d^24s^2, Ar3d^34s^2$ 。 $3d$  壳层波函数局域于  $4s$  壳层的内部, 对  $4s$  壳层它的内屏蔽作用抵消了原子核吸引势的增强, 因此  $4s$  壳层的约化归一因数基本不随原子序改变, 而它的自身壳层  $3d$  和内壳层  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p$  的约化归一因数则随原子序上升。在  $Z = 24$  时, 增加的电子填充于  $3d$  壳层, 同时由于组态竞争, 有一个  $4s$  电子跃迁到  $3d$  壳层, 其电子组态为  $Ar3d^34s$ 。这样, 对  $4s$  壳层, 它所感受到的内屏蔽作用的增强大于原子核吸引势的增强, 该壳层约化归一因数随原子序下降; 对于  $3d$  壳层两者大致相当, 约化归一因数基本不随原子序改变; 而各内壳层的约化归一因数则随原子序上升。在  $Z = 25$  时, 增加的电子填充于  $4s$  壳层(电子组态为  $Ar3d^34s^2$ ), 各壳层约化归一因数均随原子序上升。在  $Z = 26, 27$  时, 增加的电子依次填充于  $3d$  壳层, 电子组态分别为  $Ar3d^64s^2, Ar3d^74s^2$ , 所以  $4s$  壳层约化归一因数基本不随原子序改变, 而  $3d$  壳层约化归一因数则随原子序上升。在  $Z = 28$  时, 增加的电子填充于  $3d$  壳层, 同时一个  $4s$  电子跃迁到  $3d$  壳层, 其电子组态为  $Ar3d^94s$ , 因此  $4s$  壳层约化归一因数随原子序下降, 而  $3d$  壳层约化归一因数基本不随原子序改变。在  $Z = 29$  时, 增加的电子填充于  $3d$  壳层, 电子组态为  $Ar3d^{10}4s$ , 所以  $4s$  壳层约化归一因数基本不随原子序改变, 而  $3d$  壳层约化归一因数则随原子序上升。在  $Z = 30$  时, 增加的电子填充于  $4s$  壳层(电子组态为  $Ar3d^{10}4s^2$ ), 所以  $3d$  和  $4s$  壳层约化归一因数均随原子序上升。总之, 约化归一因数随原子序的变化, 反映了门捷列夫周期性和电子填充次序。

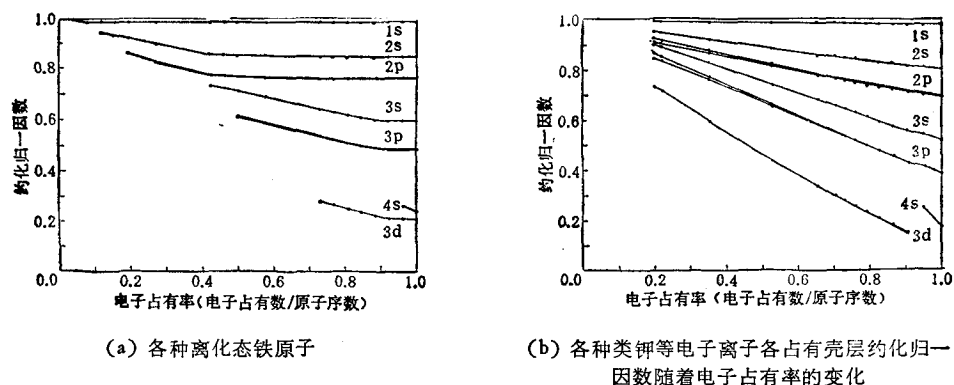


图 2

图 2(a) 给出对于固定的原子序(以  $Z = 26$  为例), 各壳层约化归一因数随电子占有率(即占有电子数与原子序数的比值)的变化。从图 2(a) 中可以看出, 对于一个固定的壳层, 约化归一因数随着电离度的增大(电子占有率的减小)可分为两个不同的变化区域: 1) 当被剥离的电子为外壳层电子时, 它对该壳层的内屏蔽作用很弱, 因此该壳层的约化归一因数基本不变; 2) 当被剥离的电子为邻近壳层和自身壳层电子时, 它对该壳层的内屏蔽作用较大, 因此该壳层的约化归一因数随着电离度的增大而减小。有趣的是在每个区域内, 约化归一因数均随电离度呈准线性变化。图 2(b) 给出等电子系列(以电子数  $N = 19$  为例)的约化归一因数随电子占有率的变化。随着原子序的增大(电子占有率的减小), 原子核吸引势的逐步增强, 约化归一因数逐步增大。对等电子系列, 各壳层约化归一因数随电子占有率的变化也是准线性的。

### 三、讨 论

我们在独立电子近似和原子壳层结构的物理图象下, 根据 Dirac-Slater 自洽场理论方法, 系统地计算了原子序不大于 95 的各离化态原子占有壳层的约化归一因数, 阐明其随电子壳层、原子序和电离度的变化规律。掌握离化态原子的约化归一因数, 对于理解近核区电子波函数起主要作用的原子物理过程, 如电子俘获, 内转换, 同位素位移和高能光电离过程等都是有帮助的。如采用其它自洽场理论方法, 所得到的约化归一因数在定量上会有一些不同, 但其定性的规律不会改变。将另文总结根据不同自洽场理论方法计算的约化归一因数; 阐述其相对论效应, 电子交换作用的局域近似以及不同耦合项的影响。对于我们感兴趣的不同离化度原子与一壳层约化归一因数之比(其平方等于相应的离化态原子高能光电离截面之比<sup>[2]</sup>), Dirac-Slater 计算结果与 Dirac-Fock 计算结果符合得很好。另一方面, 在强激光打靶, 惯性约束聚变和对星体内部物质的研究中, 需要定量了解在高温高密度状态下的有关物理过程(例如光电离过程)。在这些领域中, 约化归一因数随高温高密度环境的变化, 将能够定量地反映出近核区波函数起主要作用的物理过程的环境效应。这些方面的定量结果值得进一步探索和研究。

- [1] Eric B. Norman, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B43**(1989),374.  
[2] 刘磊、李家明,本刊本期.  
[3] Robert D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, California, (1981).  
[4] V.B. Beresletskii, E.M. Lifshitz and L. P. Pilaevskii, *Relativistic Quantum Theory (Part 1)*, Pergamen Press, New Oxford, (1971).  
[5] 李家明、赵中新,物理学报, **31**(1982),97.  
[6] 刘磊、李家明,物理学报, **37**(1988),2053.  
[7] 董骥、李家明,物理学报,**35**(1986),1634; Zhong-Xin Zhao and Jia-Ming Li, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985),449.

## AMPLITUDES OF ELECTRONIC WAVEFUNCTIONS AT NUCLEI FOR ATOMS (II)

### AMPLITUDES OF ELECTRONIC WAVEFUNCTIONS AT NUCLEI FOR ATOMIC IONS

LIU LEI LI JIA-MING

*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*

(Received 21 January 1991)

#### ABSTRACT

Based on the atomic self-consistent-field theory, we have performed relativistic calculations for reduced normalization factors of occupied shell wavefunctions of all atomic ions up to  $Z=95$ . Their dependence on the atomic number and the degree of ionization are elucidated.

**PACC:** 3280F; 3130G; 3190