

负离子的相对论性 X_α 法计算

郭毓飞 赵伊君 张志杰

(应用物理系)

摘要 本文用相对论性 X_α 法计算了 N^- 、 O^- 、 F^- 、 S^- 、 Cl^- 等负离子的组态平均能和单电子能量本征值；讨论了相对论性 X_α 法在计算负离子时的不稳定性问题，并且给出了解决这种不稳定性问题的方法。

一、引言

近几年来，许多人利用不同的自洽场方法对一些元素的负离子作过大量计算。如 Clementi^[1]等人利用 Roothaan-Hartree-Fock法，Sen^[2]利用类 X_α 法计算过一些元素的负离子；Schwarz^[3]、^[4]着重讨论过 X_α 法在计算负离子时的不稳定性问题；袁建民^[5]利用非相对论性 X_α 法计算过一些元素的负离子。本文利用按能量极小原理确定交换参数 α 的相对论性 X_α 法(RX_α 法)计算了 N^- 、 O^- 、 F^- 、 S^- 、 Cl^- 等负离子，并讨论了 RX_α 法在计算负离子时的不稳定性问题以及交换参数 α 值对负离子的组态平均能的影响。

二、基本理论和方法

在中心力场近似下，单电子的相对论性Hamilton量为^[6]

$$H = -i\alpha \cdot \nabla + \beta c^2 + V(r), \quad (a, u) \quad (1)$$

其中 $V(r)$ 为电子所经受的中心势， α 、 β 均为Dirac算符，且分别可表示为

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (2)$$

此处 I 为 2×2 阶单位矩阵， σ 为 2×2 阶Pauli矩阵。

利用方程(1)及变分原理可得单电子的相对论性径向波函数所满足的方程为

$$\begin{cases} \frac{dP}{dr} + \frac{\kappa}{r}P + \left(-2c + \frac{V-\varepsilon}{c}\right)Q = 0 \\ \frac{dQ}{dr} - \frac{\kappa}{r}Q - \left(\frac{V-\varepsilon}{c}\right)P = 0 \end{cases} \quad (3)$$

其中

$$\kappa = \begin{cases} -(l+1) & \text{当 } j = l + \frac{1}{2} \text{ 时} \\ l & \text{当 } j = l - \frac{1}{2} \text{ 时} \end{cases}$$

$c=137$ 为原子单位下的光速。

如果采用相对论性 X_α 法^[7], 则势函数取为

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} + \int_0^\infty \frac{1}{r'} \sigma(r') dr' - 3\alpha \left[\frac{3\sigma(r)}{32\pi^2 r^2} \right]^{1/3}, & r \leq r_0 \\ -\frac{Z-N+1}{r}, & r > r_0 \end{cases} \quad (4)$$

$$\text{此处} \quad \sigma(r) = \sum_{i=1}^N [P_i^2 + Q_i^2] \quad (5)$$

对于组态为

$$(n_1 l_1 j_1)^{N_1} (n_2 l_2 j_2)^{N_2} \cdots (n_p l_p j_p)^{N_p} \cdots \quad (6)$$

的原子, 其组态平均能为

$$\begin{aligned} \bar{E} = & \sum_p N_p I(n_p l_p j_p) + \sum_p \frac{N_p(N_p-1)}{2} \times \left[F_0(n_p l_p j_p, n_p l_p j_p) \right. \\ & \left. - \frac{2j_p+1}{2j_p} \sum_{k \neq 0} \begin{pmatrix} j_p & k & j_p \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}^2 \times F_k(n_p l_p j_p, n_p l_p j_p) \right] \\ & + \sum_p N_p \left\{ \sum_{q(q>p)} N_q \times \left[F_0(n_p l_p j_p, n_q l_q j_q) \right. \right. \\ & \left. \left. - \sum_k \begin{pmatrix} j_p & k & j_q \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}^2 \times G_k(n_p l_p j_p, n_q l_q j_q) \right] \right\} \quad (7) \end{aligned}$$

其中 F_k, G_k 为单电子的相对论性径向波函数的Slater积分。

三、不稳定性问题的讨论

我们在用相对论性 X_α 法计算负离子时同样碰到了不稳定性问题。

在自洽过程中, 径向波函数的第 $m+1$ 次 ($m>0$) 迭代计算时所用到的势函数是由第 m 次迭代后的波函数根据式(4)、(5)求得, 而单电子的能量本征值是由第 m 次迭代后所得到的径向波函数 $P^{(mf)}(nlj|r)$ 、 $Q^{(mf)}(nlj|r)$ 和单电子能量本征值 $\varepsilon_n^{(mf)}$ 根据

$$\varepsilon_n^{(m+1)f} = \varepsilon_n^{(mf)} + \Delta\varepsilon_{nlj} \quad (8)$$

求得。其中上标 i, f 分别表示迭代前和迭代后的值。能量修正值 $\Delta\varepsilon_{nlj}$ 为

$$\Delta e_{nlj} = \int_0^\infty \{ [P^{(mf)}(nlj|r)]^2 + [Q^{(mf)}(nlj|r)]^2 \} \times [V^{l(m+1/2)}(r) - V^{(m)}(r)] dr \quad (9)$$

对于负离子,一般说来,最外壳层电子的单电子本征能比中性原子的最外壳层电子的单电子本征能要大得多,即 $|e_{nlj}|$ 往往很小。在我们的计算中发现常常 Δe_{nlj} 修正过量,使得修正后的单电子能量的试探值 $e_{nlj}^{l(m+1/2)}$ 为正值,使得径向波函数方程无法求出束缚态的解。因而我们必须减小修正量 Δe_{nlj} 的值,使得 $e_{nlj}^{l(m+1/2)}$ 为负值。

式(9)不是能量修正值的精确结果,原因是在式(9)的推导过程中忽略了二级小量。在负离子的计算中,由于忽略了二级小量而使得修正后的单电子能量的试探值 $e_{nlj}^{l(m+1/2)}$ 可能为正值。为了使单电子径向波函数方程具有束缚态的解,我们将式(8)改写为

$$e_{nlj}^{l(m+1/2)} = e_{nlj}^{(mf)} + \lambda \cdot \Delta e_{nlj} \quad (10)$$

其中 λ 为一数值因子,其变化区间为 $(0, 1]$ 。当

$$e_{nlj}^{(mf)} + \Delta e_{nlj} \geq 0 \quad (11)$$

时,我们取 $\lambda = 0.618$ 。如果在(10)式中取 $\lambda = 0.618$ 时,其右边仍大于零,则我们取 $\lambda = 0.618^2$, 此时一般就能满足(10)式的右边为负值。否则我们取 λ 为 $0.618^3, 0.618^4, \dots$, 直至使式(10)的右边为负值为止。

表 1 部分元素的负离子能量 (单位: Hartree)

Z	a RX_α			b X_α			c RHF
	$-E(a=1)$	能量极小		$-E(a=1)$	能量极小		$-E$
		a	$-E(\min)$		a	$-E(\min)$	
N ⁻	54.274	0.79	54.286	54.242	0.85	54.259	54.295
O ⁻	74.780	0.84	74.806	74.726	0.85	74.749	74.790
F ⁻	99.473	0.82	99.505	99.383	0.85	99.413	99.459
S ⁻	398.522	0.78	398.622	397.407	0.75	397.487	397.538
Cl ⁻	460.890	0.77	460.994	459.258	0.75	459.521	459.577

a. 本文结果 b. 选自[5] c. 选自[1]

表 2 部分负离子的单电子本征值* (单位: Hartree)

Z	$-E$						
	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$
N ⁻	14.410a	0.44369	0.028367	0.027695			
	14.400b	0.4428	0.02815				
O ⁻	19.197	0.59851	0.057516	0.056202			
	19.182	0.5968	0.05698				
F ⁻	24.676	0.77730	0.095299	0.092985			
	24.649	0.7741	0.09392				
S ⁻	89.874	7.9347	5.9777	5.9281	0.43521	0.062459	0.069453
	89.569	7.8860	5.9444		0.4309	0.06092	
Cl ⁻	102.657	9.4369	7.2834	7.2171	0.53736	0.098089	0.093567
	102.235	9.3533	7.2186		0.5307	0.06979	

* 此表各数据均取自 $\alpha=1$ a 本文结果 b 选自[5]

在调整交换参数 α 值的过程中, 对于负离子的最外壳层来说, 当 α 的改变量较大时, 径向波函数方程的求解也出现不稳定现象。因而在调整 α 的过程中, 我们应当慢慢改变 α 的值, 直至找出最佳的 α 。

四、结果和讨论

我们利用按能量极小方法确定交换参数 α [8] 的相对论性 X_α 法计算了 N^- 、 O^- 、 F^- 、 S^- 、 Cl^- 等五种负离子的组态平均能及单电子本征能。

表 1 列出了 N^- 、 O^- 、 F^- 、 S^- 、 Cl^- 等五种负离子的能量及由能量极小所得出的 α 值。从表中可以看出, α 值对相对论性负离子能量的影响约为万分之三左右, 而相对论性结果同非相对论性结果比较可以看到, 随着负离子原子序数 Z 的增大, 其相对论效应变得更加强烈。如当原子序数 $Z=7$ 时, 负离子的相对论效应对能量的影响约为万分之五, 而当原子序数 $Z=17$ 时, 负离子相对论效应对能量的影响可达千分之四。将相对论性 X_α 法所得到的负离子的结果同 Roothaan-Hartree-Fock (RHF) 方法的结果比较可以看到, 当原子序数较大时, RX_α 法的负离子能量优于 RHF 法的结果。

表 2 列出了 N^- 、 O^- 、 F^- 、 S^- 、 Cl^- 等五种负离子的相对论性和非相对论性单电子的能量本征值。由表可以看出, 由于考虑了其相对论效应, 负离子的单电子本征能有明显的改进。

参 考 文 献

- [1] E. Clementi and C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Table*, 14(1974), 177.
- [2] K. D. Sen, *Chem. Phys. Letters*, 74(1980), 201.
- [3] K. Schwarz, *J. Phys. BII*(1978), 1339.
- [4] K. Schwarz, *Chem. Phys. Letters*, 57(1978), 605.
- [5] 袁建民, 利用 X_α 法计算负离子时的不稳定问题, 私人通讯。
- [6] I. P. Grant, *Proc. Roy. Soc. A*262(1961), 555.
- [7] 赵伊君, *国防科技大学学报*, 4(1980), 19.
- [8] 赵伊君, 张志杰, 原子结构计算, 科学出版社 (1987)。

The Calculation of Negative Ions by Using Relativistic X_α Method

Guo Yufei Zhao Yijun Zhang Zhijie

Abstract

The average energy of configurations and the one-electron energy eigenvalues of negative ions N^- , O^- , F^- , S^- , Cl^- are calculated by using relativistic X_α method. The unstability problem for the calculation of negative ions with relativistic X_α method is discussed, and the method of solving the unstability problem is given in this paper.