

一种新的自相互作用修正势

袁建民

(应用物理系)

摘要 本文提出一种对具有相同角量子数的壳层取平均的自相互作用修正势,保证了单电子波函数之间的正交性,计算结果好于 x_0 方法和作者本人及其他作者提出的单一平均自相互作用修正势的计算结果。

关键词: 自相互作用修正, 势函数, x_0 方法

1. 引言

x_0 方法^[1]由于其简单性和实用性,在原子和分子结构,电子和原子、分子碰撞,以及固体物理等领域得到了广泛的应用。但由于 x_0 方法中对交换作用中的自相互作用部分的定域化处理,使得 x_0 方法中单电子运动方程中的势函数具有不正确的渐近行为^[2],这样就不得不进行人为的渐近区的修正^[8],从而影响了 x_0 方法的计算结果和计算的稳定性^[4]。为了克服 x_0 方法的上述缺点,很多作者提出了多种对 x_0 方法进行自相互作用修正的方法^[5]。但是所有这些自相互作用修正都是分别对各个壳层做的,所以不能自动保证具有相同角量子数的单电子本征波函数之间正交。这种非正交性对轻元素虽不带来大的影响,但对重元素则会出现计算出的总能量低于实验值等不合理现象,或在计算过程中不能保证总电子电荷数精确守恒,同样带来势函数在渐近区具有不正确的渐近行为。所以在自洽计算的每一步都要进行一次正交化处理,这样就使得计算工作量增加。为了克服这些不足,袁建民^[6]以及宋昱华等^[7]曾分别提出对所有壳层做一平均自相互作用修正,但他们的计算结果除单电子本征值比 x_0 方法有改进外,总能量并不比 x_0 方法好。本文提出分别对具有相同角量子数的壳层做平均自相互作用修正,这样,具有相同角量子数的壳层具有相同的径向势函数,从而自动保证了具有相同角量子数的单电子本征函数正交,同时又尽可能地计及不同壳层的特殊性,尤其是对外壳层电子。我们的计算结果优于 x_0 方法和^[6,7]的计算结果。

2. 自相互作用修正

在闭壳层体系或开壳层体系在单Slater行列式近似下,取单电子近似,那么电子密度分布 $\rho(\vec{r})$ 和单电子波函数 $\psi_i(\vec{r})$ 所满足的运动方程分别为:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{z}{r_1} + \sum_{j \neq i} \int |\psi_j(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{r}_2 - \frac{1}{|\psi_i(\vec{r}_1)|^2} \cdot \sum_{j \neq i} \int \psi_j^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \delta_{m_i, m_j} \right] \cdot \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (2)$$

这里 z 是核电荷数, m_i 是自旋投影量子数。如果在方程(2)中的两个求和项中包括 i , 并对两项分别按 Slater^[1] 的处理方法, 就得 Hartree-Fock—Slater 势或 x_α 势, 这种势具有引言中所讲的各种缺点。在本文中我们对方程(2)中的第一个求和按如下处理:

$$V_s^i(\vec{r}_1) = \int \rho_i(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} d\vec{r}_2 \quad (3)$$

$$\rho_i(\vec{r}_2) = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\vec{r}_2)|^2 \quad (4)$$

我们不去具体区分同一壳层不同 m_i 的 $V_s^i(\vec{r}_1)$, 就可做如下的平均库仑势:

$$V_s^i(\vec{r}_1) = \sum_n N_{ni} V_s^{ni}(\vec{r}_1) / \sum_n N_{ni} \quad (5)$$

在(5)式中我们用 nl 代替了(4)式中的 i 。关于方程(2)中的第二个求和, 我们按照 Bobel 和 Cortona^[8] 的处理方法:

$$V_E(\vec{r}_1) = \gamma V_E^{\text{Slater}}(\vec{r}_1) \quad (6)$$

这里 γ 是个小于1的数, 它的值和电子总数有关, 可以计算出来。 V_E^{Slater} 是 Slater^[1] 的平均交换势。这样我们就有:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{z}{r_1} + V_s^i(\vec{r}_1) + V_E(\vec{r}_1) \right] \psi_{nl}(\vec{r}_1) = \varepsilon_{nl} \cdot \psi_{nl}(\vec{r}_1) \quad (7)$$

可以把(1)–(7)式的讨论推广到分子体系, 这样(5)式的平均换为按分子对称点群的不可约表示来做, 上标 l 换成点群不可约表示的标号。

3. 计算结果

对于原子, 在中心力场近似下, 单电子波函数以及上面各式可以化成:

$$\psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{r} P_{n_i, l_i}(r) Y_{l_i, m_i}(\hat{r}) \quad (8)$$

这里 P_{n_i, l_i} 是单电子径向波函数, n_i 和 l_i 分别是主量子数和角量子数, $Y_{l_i, m_i}(\hat{r})$ 是球谐函数, 表示单电子波函数的角向部分。对角向平均或对于闭壳层结构, 有

$$\rho(\vec{r}) = \rho(r) = \sum_{n_i} N_{n_i} P_{n_i}^2(r) / 4\pi r^2 \quad (9)$$

$$\rho_{nl}(\vec{r}) = \rho_{nl}(r) = \left[\sum_{n_j, l_j} N_{n_j, l_j} P_{n_j, l_j}^2(r) - P_{n_i}^2(r) \right] / 4\pi r^2 \quad (10)$$

$$\begin{aligned} V_s^{n_i}(\vec{r}) = V_s^{n_i}(r) &= \int \rho_{nl}(r) \frac{1}{r_{12}} d\vec{r}_2 \\ &= \frac{1}{r} \int_0^r \rho'_{n_i}(t) dt + \int_r^\infty \frac{1}{t} \rho'_{n_i}(t) dt \end{aligned} \quad (11)$$

这里 $\rho'_{nl}(r) = \rho_{nl}(r) \cdot 4\pi r^2$ 。

$$V'_s(\vec{r}) = V'_s(r) = \frac{\sum_n N_{nl} V_s^{nl}(r)}{\sum_n N_{nl}} \quad (12)$$

可以注意到，在(12)式的求和中，我们把角量子数 l 固定，求和只对具有相同 l ，而不同主量子数 n 的壳层进行。

$$V_E(\vec{r}) = V_E(r) = -\gamma \cdot 3 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (13)$$

$$V^l(r) = -\frac{Z}{r} + V'_s(r) + V_E(r) \quad (14)$$

$P_{nl}(r)$ 所满足的 Schrödinger 径向方程：

$$\frac{d^2 P_{nl}(r)}{dr^2} + \left[2\epsilon_{nl} - 2V^l(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{nl}(r) = 0 \quad (15)$$

我们在表 1 中给出了利用本文所述方法得到的单电子波函数计算的部分原子和离子的

表 1 原子能量 (Hartree)

原 子	HF 方法 ^a	x_α 方法 ^b	单一平均自相互作用修正 ^c	本文结果
H_c	-2.86168	-2.85923	-2.85883	-2.86168
Ne	-128.547	-128.509	-128.501	-128.523
Ar	-526.817	-526.768	-526.759	-526.761
Kr	-2752.05	-2751.92	-2751.02	-2751.96
X_e	-7232.14	-7231.88	-7231.78	-7231.98
$B\bar{r}$		-2572.39 ^d	-2572.35 ^e	-2572.44

a: 引自[11]; b: 引自[10]; c: 引自[7]; d: 引自[12]; e: 引自[6].

表 2 各壳层单电子本征值 (Hartree)

原 子	壳 层	HF 方法 ^a	x_α 方法 ^b	单一平均自相互作用修正 ^c	本文结果
H_e	1s	-0.9179	-0.8520	-0.9179	-0.9179
Ne	1s	-32.77	-30.79	-29.88	-31.77
	2s	-1.930	-1.632	-1.769	-1.881
	2p	-0.8504	-0.5974	-0.8027	-0.8102

A_r	1 s	-118.6	-114.3	-113.8	-114.9
	2 s	-12.32	-10.93	-10.62	-11.42
	2 p	-9.571	-8.584	-8.574	-8.567
	3 s	-1.277	-0.9219	-0.9222	-1.191
	3 p	-0.5910	-0.4224	-0.5994	-0.5970
K_r	1 s	-520.2	-510.6	-508.4	-511.3
	2 s	-69.90	-66.46	-65.72	-67.24
	2 p	-63.01	-60.21	-59.74	-60.00
	3 s	-10.85	-9.387	-9.095	-9.765
	3 p	-8.332	-7.157	-7.140	-7.296
	3 d	-3.825	-3.137	-3.140	-3.489
	4 p	-1.153	-0.8414	-0.8520	-1.093
X_e	1 s	-1224	-1210	-1207	-1210
	2 s	-189.3	-183.6	-182.4	-184.4
	2 p	-177.8	-172.9	-171.8	-172.4
	3 s	-40.18	-37.51	-36.88	-38.01
	3 p	-35.22	-32.96	-32.24	-33.07
	3 d	-26.12	-24.48	-24.40	-24.64
	4 s	-7.856	-6.716	-6.720	-7.031
	4 p	-6.008	-5.100	-5.112	-5.291
	4 d	-2.778	-2.318	-2.424	-2.620
	5 s	-0.9444	-0.8614	-0.8886	-0.9017
	5 p	-0.4573	-0.3224	-0.5038	-0.4997

续表

B_r	1 s		-480.4 ^d	-477.3 ^e	-481.1
	2 s		-61.53	-61.32	-62.27
	2 p		-55.51	-55.28	-55.28
	3 s		-8.153	-8.277	-8.478
	3 p		-6.042	-6.182	-6.122
	3 d		-2.259	-2.448	-2.547
	4 s		-0.4436	-0.5958	-0.6365
	4 p		-0.0363	-0.1724	-0.1664

a: 引自[11]; b: 引自[10]; c: 引自[7]; d: 引自[12]; e: 引自[6];

Hartree-Fock组态平均能量,并同时给出了利用Hartree-Fock单电子波函数, x_0 单电子波函数和单一平均自相互作用修正单电子波函数计算的Hartree-Fock组态平均能量。从中可以看出:本文的计算结果,除 A_r 原子和单一平均自相互作用修正相当外,其余的都好于单一平均自相互作用修正和 x_0 方法的计算结果。表2中给出了我们计算的各壳层单电子本征值,都好于单一自相互作用修正和 x_0 方法的计算结果。所以本文提出的自相互作用修正方法克服了 x_0 方法中势函数的不足,给出了和Hartree-Fock方法相当接近的单电子本征值,尤其是对外壳层的单电子本征值比 x_0 方法有明显改进。这样我们求出的原子中电子密度分布,特别是外壳层电子的分布,比 x_0 方法有明显改进。外壳层电子的分布则决定了原子中电子分布范围,也即原子的大小。准确地确定外壳层电子的分布对慢电子和原子的碰撞、原子和原子的碰撞以及原子间相互作用势的研究都有重要意义,对计算的结果有显著影响^[6, 9]。从表1和表2还可以看到,本文提出的自相互作用修正在一定程度上克服了 x_0 方法和单一平均自相互作用修正方法具有一个平均势的不足,计及各壳层的特殊性。

在 x_0 计算中,通常通过满足维里定理或选取能量极小等办法来调节交换参数 α ,从而改善计算结果。在本文中我们也完全可以用类似 x_0 方法,把(6)和(13)式中的 γ 作为可调参数。但是我们发现:因为本文中的交换势不包含自相互作用部分,所以它在势函数 $V'(r)$ 中占的比重很小,因而调 γ 对组态平均能影响不大。

参 考 文 献

- [1] J. C. Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4, McGraw-Hill, New York, 1974
- [2] F. Herman, S. Skillman: Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, N. J., 1963

- [3] R. Latter; *Phys. Rev.*, 99 (1955), 510
- [4] H. B. Shore, J. H. Rose and E. Zaremba; *Phys. Rev.*, B15 (1977), 2858; K. Schwarz; *Chem. Phys. Lett.*, 57(1978), 605
- [5] M. S. Gopinathan; *Phys. Rev.*, A15(1977), 2135; J. P. Perdew and Alex Zunger; *Phys. Rev.*, B23(1981), 5048
- [6] 袁建民; 硕士学位论文, 国防科大, 1984
- [7] 宋昱华等; 第二届全国物理力学学术会议论文集, 成都, 1986
- [8] G. Böbel and P. Cortona, *J. Phys. B*, 16(1983), 349
- [9] 袁建民; 第二届全国物理力学学术会议论文集, 成都, 1986
- [10] 张志杰和赵伊君; 原子的 $x\alpha$ 波函数, 原子能出版社, 1983
- [11] C. F. Fischer; *The Hartree-Fock Method for Atoms*, John Wiley & Sons, Inc., 1977; E. Clementi and C. Roetti; *At. Data Nucl. Data Tables*, 14 (1974), 177

A New Scheme For the Self-Interaction-Correction

Yuan Jianmin

Abstract

A new self-interaction-correction method is presented in which the shells of the same angular quantum number l share one self-interaction-corrected potential. The described method keeps the one-electron eigenfunctions of the same l in orthogonal to each other. The results of the practical calculations are better than that of the x_α method and the single averaged self-interaction-correction method.

Key words Self-interaction-correction, Potential function, X_α method.