

类氧离子基态能量的变分计算

马 堃¹, 谢国秋¹, 黄时中²

(1. 黄山学院 信息工程学院, 安徽 黄山 245021; 2. 安徽师范大学 物理与电子信息学院, 安徽 芜湖 241000)

摘 要:利用对角和法则, 导出了类氧离子非相对论基态能量解析表达式, 在考虑了电子间交换相互作用以及内外壳层电子的不同屏蔽效应的基础上, 利用变分原理确定了类氧离子基态各电子的波函数, 并进一步计算了类氧离子基态的不同光谱项的能量值, 计算结果与实验数据, 误差均小于 0.5%。

关键词:氧原子; 基态能量; 变分法

中图分类号: O562.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-447X(2009)03-0048-03

0 引 言

氧是宇宙中的富有元素之一, 在天体物理和地球大气中经常作为观察对象。类氧离子的辐射线在诊断太阳、天体物理和溶解等离子体中是有非常用的, 而这又需要精确的原子数据作为诊断的依据。^[1] 1998 年, A Saleh-Jahromi 和 William Moeds^[2]提出了一种利用变分原理计算锂原子基态能量的近解析方法, 此方法简洁, 物理图象直观, 但由于没有考虑到电子之间的交换相互作用以及内外层电子屏蔽效应的区别, 所得到的理论计算结果与实验值的偏差较大。2000 年, 黄时中^[3-6]等改进了上述计算方法, 提出了进一步考虑电子间交换相互作用以及内外电子屏蔽效应区别的计算方案, 并重新计算了锂原子的基态和低激发态的能量, 计算精度大大提高。本文利用文献^[3]中所提出的计算方法, 用近解析法研究类氧离子的基态能量。即在考虑电子间交换相互作用以及内外壳层电子的不同屏蔽效应的基础上, 利用变分原理确定了类氧离子基态各电子的波函数, 并进一步计算了类氧离子基态的 ³P, ¹D 和 ¹S₃ 个谱项

的非相对论能量值, 并将理论计算结果与实验观测值进行比较, 计算结果与实验数据符合较好, 误差均小于 0.5%, 此结果进一步验证了本文所确定的类氧离子基态波函数是可靠的。

1 类氧离子基态能量解析表达式

类氧离子基态的电子组态为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$, 对应的谱项为 ³P, ¹D 和 ¹S。根据对角和法则,^[4]可以导出这 3 个谱项能量的如下表达式

$$E(^3P) = E_{av} - \frac{3}{25} F^{(2)}(2p, 2p) \quad (1a)$$

$$E(^1D) = E_{av} + \frac{3}{25} F^{(2)}(2p, 2p) \quad (1b)$$

$$E(^1S) = E_{av} + \frac{12}{25} F^{(2)}(2p, 2p) \quad (1c)$$

其中 E_{av} 是组态平均能量, 且

$$\begin{aligned} E_{av} = & 2I(1s) + 2I(2s) + 4I(2p) + F^{(0)}(1s, 1s) + F^{(0)}(2s, 2s) + 4F^{(0)}(1s, 2s) \\ & - 2G^{(0)}(1s, 2s) + 8F^{(0)}(1s, 2p) - \frac{4}{3}G^{(1)}(1s, 2p) + 8F^{(0)}(2s, 2p) - \frac{4}{3}G^{(1)}(2s, 2p) \\ & + 6F^{(0)}(2p, 2p) - \frac{12}{25}F^{(2)}(2p, 2p) \end{aligned} \quad (2)$$

以上各式中的 $I(nl)$ 为单电子积分, $F^{(k)}(n_1l_1, n_2l_2)$ 为双

收稿日期: 2009-03-15

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金资助(KJ2007B029), 黄山学院自然科学基金资助(2008XKJL013)

作者简介: 马 堃(1983-), 安徽六安人, 黄山学院信息工程学院教师, 硕士, 研究方向为原子与分子物理及理论物理。

电子直接积分, $G^{(k)}(n_1\ell_1, n_2\ell_2)$ 为双电子间接积分, 它们的具体形式如下:

$$I(n\ell) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} (rR_n) \left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} \right] (rR_n) dr \quad (3)$$

$$F^{(k)}(n_1\ell_1, n_2\ell_2) = \int_0^{\infty} R_{n_1\ell_1}^k(r_1) V_1(r_1) r_1^2 dr_1 \quad (4)$$

$$G^{(k)}(n_1\ell_1, n_2\ell_2) = \int_0^{\infty} R_{n_1\ell_1}(r_1) R_{n_2\ell_2}(r_1) V_2(r_1) r_1^2 dr_1 \quad (5)$$

$$V_1(r_1) = \int_0^{r_1^k} R_{n_2\ell_2}^2(r_2) r_2^2 dr_2 + \int_{r_1^k}^{\infty} R_{n_2\ell_2}^2(r_2) r_2^2 dr_2 \quad (6a)$$

$$V_2(r_1) = \int_0^{r_1^k} R_{n_2\ell_2}^2(r_2) r_2^2 dr_2 + \int_{r_1^k}^{\infty} R_{n_2\ell_2}^2(r_2) r_2^2 dr_2 \quad (6b)$$

在这些表达式中, $\psi_{nlm}(\vec{x}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_m(\sigma)$ 表示单电子波函数。将电子波函数 $R_{nl}(r)$ 中的径向波函数分别取为

$$R_{1s}(r) = 2\sqrt{a^3} e^{-ar}, \quad R_{2s}(r) = \sqrt{\frac{b^3}{8}} (2-br) e^{-\frac{br}{2}},$$

$$R_{2p}(r) = \sqrt{\frac{c^5}{24}} r e^{-\frac{cr}{2}} \quad (7)$$

其中 a, b, c 为待定参数, 可以完成各单电子积分和双电子直接积分, 将积分结果代入(1)和(2)式, 得到谱项能量 $E(^3P)$, $E(^1D)$ 和 $E(^1S)$ 的如下参数表达式

$$E(^3P) = \frac{5a}{8} + \frac{77b}{512} - \frac{32a^3b^3(20a^2 - 30ab + 13b^2)}{(2a+b)^7}$$

$$+ \frac{4ab(8a^4 + 20a^3b + 12a^2b^2 + 10ab^3 + b^4)}{(2a+b)^5}$$

$$+ \frac{531c}{512} - \frac{448a^3c^5}{3(2a+b)^7} - \frac{4b^3c^5(101b^2 - 70bc + 14c^2)}{3(b+c)^9}$$

$$+ \frac{8ac(8a^4 + 20a^3c + 20a^2c^2 + 10ac^3 + c^4)}{(2a+c)^5}$$

$$+ \frac{2bc(b^6 + 7b^5c + 35b^3c^3 + 11b^2c^4 + 7bc^5 + c^6)}{(b+c)^7}$$

$$+ 2\left(\frac{a^2}{2} - aZ\right) + 2\left(\frac{b^2}{8} - \frac{bZ}{4}\right) + 4\left(\frac{c^2}{8} - \frac{cZ}{4}\right) \quad (8a)$$

$$E(^1D) = \frac{5a}{8} + \frac{77b}{512} - \frac{32a^3b^3(20a^2 - 30ab + 13b^2)}{(2a+b)^7}$$

$$+ \frac{4ab(8a^4 + 20a^3b + 12a^2b^2 + 10ab^3 + b^4)}{(2a+b)^5}$$

$$+ \frac{2709c}{2560} - \frac{448a^3c^5}{3(2a+b)^7} - \frac{4b^3c^5(101b^2 - 70bc + 14c^2)}{3(b+c)^9}$$

$$+ \frac{8ac(8a^4 + 20a^3c + 20a^2c^2 + 10ac^3 + c^4)}{(2a+c)^5}$$

$$+ \frac{2bc(b^6 + 7b^5c + 35b^3c^3 + 11b^2c^4 + 7bc^5 + c^6)}{(b+c)^7}$$

$$+ 2\left(\frac{a^2}{2} - aZ\right) + 2\left(\frac{b^2}{8} - \frac{bZ}{4}\right) + 4\left(\frac{c^2}{8} - \frac{cZ}{4}\right) \quad (8b)$$

$$E(^1S) = \frac{5a}{8} + \frac{77b}{512} - \frac{32a^3b^3(20a^2 - 30ab + 13b^2)}{(2a+b)^7}$$

$$+ \frac{4ab(8a^4 + 20a^3b + 12a^2b^2 + 10ab^3 + b^4)}{(2a+b)^5}$$

$$+ \frac{279c}{256} - \frac{448a^3c^5}{3(2a+b)^7} - \frac{4b^3c^5(101b^2 - 70bc + 14c^2)}{3(b+c)^9}$$

$$+ \frac{8ac(8a^4 + 20a^3c + 20a^2c^2 + 10ac^3 + c^4)}{(2a+c)^5}$$

$$+ \frac{2bc(b^6 + 7b^5c + 35b^3c^3 + 11b^2c^4 + 7bc^5 + c^6)}{(b+c)^7}$$

$$+ 2\left(\frac{a^2}{2} - aZ\right) + 2\left(\frac{b^2}{8} - \frac{bZ}{4}\right) + 4\left(\frac{c^2}{8} - \frac{cZ}{4}\right) \quad (8c)$$

2 类氧离子基态能量变分计算

对于 3P 态, 按照变分原理, 有 $\frac{\partial E(^3P)}{\partial a} = 0, \frac{\partial E(^1D)}{\partial b} = 0, \frac{\partial E(^1S)}{\partial c} = 0$ (9) 由此得到参数 a, b, c 满足的方程组, 利用 *Mathematica* 命令解此方程组可以方便得到 a, b, c 的值, 将它们代入 $E(^3P)$ 的能量表达式(4a), 即得到类氧离子基态 3P 态的非相对论能量值, 结果列于表 1。利用同样的方法可以得到 1D 和 1S 态的非相对论能量值, 结果列于表 2 和表 3。

表 1 类氧离子基态态非相对论能量

[单位是哈特里: $2 \times 13.605804 \text{eV}$]						
Z	O	F ⁺	Ne ²⁺	Na ³⁺	Mg ⁴⁺	Al ⁵⁺
a	7.65772	8.65032	9.64341	10.6370	11.6312	12.6259
b	4.95513	5.90555	6.87849	7.86330	8.85482	9.85032
c	4.49034	5.54132	6.57648	7.60265	8.62307	9.63954
E _{cal}	-74.8605	-98.9000	-126.449	-157.504	-192.065	-230.130
E _{exp} [9]	-75.1083	-99.1649	-126.750	-157.870	-192.521	-230.702
Error(%)	0.33	0.27	0.24	0.23	0.24	0.25

表 2 类氧离子基态 ¹D 态非相对论能量

(单位是哈特里:2×13.605804eV)

Z	O	F ⁻	Ne ²⁺	Na ³⁺	Mg ⁴⁺	Al ⁵⁺
a	7.65834	8.65090	9.64395	10.6375	11.6317	12.6263
b	4.96383	5.91224	6.88392	7.86785	8.85873	9.85374
c	4.46230	5.51483	6.55095	7.57778	8.59869	9.61553
Ecal	-74.7661	-98.7834	-126.310	-157.344	-191.884	-229.927
Eexp[9]	-75.0363	-99.0706	-126.633	-157.732	-192.361	-230.520
Error(%)	0.36	0.30	0.26	0.25	0.25	0.26

表 3 类氧离子基态 ¹S 态非相对论能量

(单位是哈特里:2×13.605804eV)

Z	O	F ⁻	Ne ²⁺	Na ³⁺	Mg ⁴⁺	Al ⁵⁺
a	7.65926	8.65176	9.64476	10.6383	11.6324	12.6270
b	4.97690	5.92229	6.89206	7.87468	8.86460	9.85887
c	4.42018	5.47507	6.51264	7.54046	8.56210	9.57950
Ecal	-74.6256	-98.6095	-126.104	-157.105	-191.612	-229.623
Eexp[9]	-74.9546	-98.9610	-126.497	-157.570	-192.173	-230.306
Error(%)	0.44	0.36	0.31	0.30	0.30	0.30

3 结果分析

上述计算结果表明,在考虑了电子间交换相互作用以及内外壳层电子的不同屏蔽效应的基础上,利用变分法计算出的类氧离子(Z=8-13)的基态能量与实验值是相当接近的,误差均小于 0.5%。考察参数 a, b, c 的计算结果表明外壳层电子所感受到的屏蔽效应大于内壳层电子所感受到的屏蔽效应,同一

壳层的电子所感受到的屏蔽效应随着核电荷数的增加,差别不大。

另外,确定了参数 a, b, c 的值,实际上就是确定了原子波函数。这为我们进一步计算类氧离子基态能量的相对论修正、精细结构劈裂、振子强度等问题奠定了基础。

参考文献:

[1]GeorgioTachiev, Charlotte Froese Fischer. Breit-Pauli Energy Levels and Transition Rates for the Carbon-like Sequence[J]. Can. J. Phys., 2001, 79:955-976.
 [2]A Saleh-Jahromi, William Moebis. Energy levels of the lithiumatom[J]. Eur. J. Phys., 1998, 19(5):335-360.
 [3]黄时中·锂原子第一激发态能量的变分计算[J].安徽师范大学学报(自然科学版),1999,22(4):300-302.
 [4]黄时中,郑贤锋.The effects of exchange inter action and screen parameter on the energy of the Lithium-like atom [J].安徽师范大学学报(自然科学版),2000,23(2):112-118.
 [5]李敬生,王大理,黄时中.铍原子基态能量和波函数的变分计算[J].安徽师范大学学报(自然科学版),2002,25:339-342.
 [6]马堃,胡健,倪秀波,等.氮原子和类氮离子基态能量的变分计算[J].安徽师范大学学报(自然科学版),2007,30(1):41-44.
 [7]斯莱特 JC.原子结构的量子理论(第二卷)[M].上海:上海科学技术出版社,1983:191.
 [8]黄时中.原子结构理论[D].合肥:中国科学技术大学,2005: 91
 [9]NIST Atomic Spectra Database. Energy Levels Data[DB]. National Institute of Standards and Technology.2001.09.09. <http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/display.ksh>

责任编辑:胡德明

Variational Calculation of the Ground State Energy in the Oxygen-Like Atom

Ma Kun¹, Xie Guoqi¹,Huang Shizhong²

(1.School of Information Engineering, Huangshan University, Huangshan 245021, China;

2.College of Physics and Electrical Information, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China)

Abstract: Based on the diagonal sum rule, the non-relativistic energy levels of ground state of the oxygen-like atoms are given analytically. Taking the exchange interaction between the inner shell and outer shell electrons and the dissimilar screening parameters for the different shells into consideration, this paper obtains electronic wave function of Oxygen-like atom of ground state by variational method, and then calculates the energy levels of ground state of the oxygen-like atoms. The calculating results are in good agreement with the experimental data with only a difference of less than 0.5%.

Key words: Oxygen atom; ground state energy; variational method

类氧离子基态能量的变分计算

作者: [马堃](#), [谢国秋](#), [黄时中](#), [Ma Kun](#), [Xie Guoqiu](#), [Huang Shizhong](#)
 作者单位: [马堃, 谢国秋, Ma Kun, Xie Guoqiu \(黄山学院信息工程学院, 安徽, 黄山, 245021\)](#), [黄时中, Huang Shizhong \(安徽师范大学物理与电子信息学院, 安徽, 芜湖, 241000\)](#)
 刊名: [黄山学院学报](#)
 英文刊名: [JOURNAL OF HUANGSHAN UNIVERSITY](#)
 年, 卷(期): 2009, 11(3)
 引用次数: 0次

相似文献(3条)

1. 期刊论文 [马二俊](#) 原子系统基态能量和波函数的自洽场计算 -河南师范大学学报(自然科学版)2003, 31(2)

本文利用Hartree-Fock自洽场方法计算了原子序数 $Z=2$ 到 $Z=9$ 的原子以及对应各价离子的基态能量, 计算结果与实验结果符合的较好, 同时给出了处于基态的氧原子的各个价电子的波函数。

2. 期刊论文 [马二俊](#), [MA Er-jun](#) 小原子系统基态能量的自洽场计算 -常熟高专学报2002, 16(2)

利用Hartree-Fock自洽场方法计算了碳、氮、氧原子以及碳元素的各价离子的基态能量, 并与实验结果进行了比较。其计算过程展示了自洽场方法的基本特征, 因而有助于理解此类方法。

3. 学位论文 [王春芳](#) $Ph<3>PX<2>$ 类分子构型研究和膦酰基氧化膦与丙烯腈反应机理研究 2007

量子化学经过近百年的发展, 形成了许多科学理论和多种计算方法。其中目前广泛应用的计算方法包括第一性原理的从头计算法, 半经验方法和密度泛函理论。为了解决传统的从头计算方法中被忽略的库仑相关问题, 密度泛函理论把着眼点放到了电子密度上, 而不是多体波函数上, 进而把体系的基态能量等性质表示为电子密度的泛函。本文利用密度泛函理论做了两方面的计算工作, 一方面是分子优化和溶剂效应的研究, 另一方面则是化学反应机理和过渡态方面的研究。具体的研究内容如下: 第一章主要概括了本文工作的理论背景、理论依据, 为我们的研究提供了可靠的量子化学方法。

第二章用deMon软件中的PW91/DZVP基组和方法对 $Ph<3>PCl<2>$ 分子进行了优化和频率分析。结果得到两种没有虚频的稳定结构, 即三角双锥结构和离子结构。同时计算出这两种稳定结构的主要几何参数和电荷分布情况。接着用超分子模型和SCRF模型研究了 $Ph<3>PCl<2>$ 分子的溶剂效应。结果表明水分子中的氧原子可以进攻磷原子形成磷氧双键, 生成了 $Ph<3>PO$ 中分子, 所以不能在水中存在。并且表明苯和乙腈都能使 $Ph<3>PCl<2>$ 更加稳定。

第三章分别采用高斯软件中的B3LYP/6-31g和B3LYP/3-21g方法和基组分别对 $Ph<3>PF<2>$ 和 $Ph<3>P<2>$ 进行优化。结果得到 $Ph<3>PF<2>$ 两种稳定的结构形式, 一种是三角双锥的结构形式, 一种是离子的结构形式。得到 $Ph<3>P<2>$ 离子形式, 三角双锥形式, 尖塔状三种结构形式。最后对 $Ph<3>PX<2>$ 型分子结构进行总结得出规律。

第四章用高斯软件研究了膦酰基氧化膦和丙烯腈的反应机理。为了简化计算模型, 用甲基代替了膦酰基氧化膦中的异丙基进行模拟计算。首先猜测了该反应可能的过渡态, 然后采用TS方法寻找反应的过渡态。振动分析和ITRC分析结果证实了中间体和过渡态的真实性。结果表明该反应有两个过渡态, 整个反应分两步完成。同时在B3LYP/6-31G(d, p)计算水平上对反应物、产物、中间体和过渡态的结构进行了全优化和频率计算, 得到各个构型的能量值。最后通过零点能校正计算了反应的活化能。

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hsxyxb200903012.aspx

下载时间: 2009年10月23日