

关于最弱受约束电子势模型 理论中势函数物理意义的讨论*

郑能武**, 周涛, 王涛, 马东霞, 杨如义, 林昕

(中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要: 从屏蔽、贯穿和极化作用考虑, 对最弱受约束电子势模型理论(简称 WBEPM 理论)的势函数进行了讨论。通过一系列推导、论证, 得出 WBEPM 理论的有效势的物理意义为: 势函数中的第一项表示最弱受约束电子在有效核电荷 $+Z'e$ 中心场中的势能; 第二项代表最弱受约束电子对非最弱受约束电子和核组成的“实”的极化作用所引起的偶极子场中的势能。

关键词: 最弱受约束电子势模型理论; 有效势; 屏蔽效应; 贯穿效应; 极化效应

中图分类号: O641.12*1 **文献标识码:** A

1 前言

人们在描述原子的电离性质时, 引入了最弱受约束电子的概念^[1]。具体地说, 一个自由的、处在基态的、核电荷为 $+Ze$ 的中性 N 电子原子中有一个可称为最弱受约束电子的电子, 把它移到离核无穷远处, 余下一个有 $(N-1)$ 个电子的正一价离子, 所需的能量称为该原子的第一电离能。而在余下的含 $(N-1)$ 个电子的正一价离子中, 又会有一个可称为最弱受约束电子的电子, 将该电子移至无穷远处, 余下一个含 $(N-2)$ 个电子的正二价离子, 所需的能量称为该原子的第二电离能, 如此类推, 直至包含一个电子的正 $(Z-1)$ 价离子中, 都会各有一个可以被称为最弱受约束电子的电子。分别移走这些最弱受约束电子所需的能量称为该原子的第三、第四……第 N 级电离能。所以电离过程和最弱受约束电子的概念联系在一起。同时我们也看到, 体系中的 N 个电子在不同电离阶段都充当了最弱受约束电子的角色。再者, 量子化学中是这样定义量子化学零能参比点即量子化学标准状态的: 量子化学标准状态是体系中所有电子从原子核附近拉到无限远的状态。以此作为零能参比点, 对于原子体系而言, 其能量的绝对值即简单地等于所有电子的电离能 I_i 之总和^[2], 这也就是说, 关系各种量子化学计算和实验结果优劣的参比点是和最弱受约束电子的概念分不开的。

由本文作者之一首次提出的关于原子的最弱受约束电子势模型理论(Weakest Bound Electron Potential Model Theory, 简称为 WBEPM 理论)^[3,4], 其基本出发点之一正是和电离过程、量子化学标准状态的描述有关。

在 WBEPM 理论中, 最重要的是: ① 引入最弱受约束电子的概念, 并提出体系中所有电子都可作为最弱受约束电子处理。② 通过分离最弱受约束电子和除了最弱受约束电子以外的

* 国家自然科学基金(59872039)和国家科学技术部基础研究资助项目。

** 通讯联系人, Email: nzwzheng@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000-11-09。

其它电子(这些电子被称为非最弱受约束电子),假定每一个最弱受约束电子都是处在由核和非最弱受约束电子所形成的平均势场中独立运动。并建议其单电子势函数 $V(r_i)$ 采取形式为

$$V(r_i) = -\frac{Z'_i e^2}{r_i} + \frac{[d_i(d_i + 1) + 2d_i l_i] h^2}{8\pi^2 \mu r_i^2} \quad (1)$$

式中, Z'_i 和 d_i 为参数; l_i 为角量子数; h 为普朗克常数; μ 为约化质量; r 为最弱受约束电子与核之间的距离。③在所建议的势函数的形式下,最弱受约束电子的单电子薛定谔方程可以严格求解,其解可以用广义拉盖尔函数表示。

WBEPM 理论提出后,围绕该理论展开了许多研究工作^[5-31],但是关于势函数的物理意义一直没有专门文章详细讨论过。

2 势函数的物理解释

正如前面提到的,最弱受约束电子是在由核和非最弱受约束电子组成的势场中运动。设核电荷为 $+Ze$, 非最弱受约束电子的总的负电荷为 $-Me$ 。如果一个非最弱受约束电子能完全屏蔽一份核电荷对最弱受约束电子的作用,那么由核和 M 个非最弱受约束电子组成的点电荷中心势场的净电荷应当是 $Z_{\text{net}} = +(Z - M)$ 。但如果进一步考虑到可能存在的最弱受约束电子的轨道的贯穿作用,那么最弱受约束电子所感受到的点电荷中心力场应该是一个有效核电荷为 $+Z'e$ 的点电荷中心力场,且 $Z' \neq Z_{\text{net}} = +(Z - M)e$ 。显然势函数中应包含 $-Z'e^2/r$ 项。

其次,由核和 M 个非最弱受约束电子所组成的集体并非刚性。最弱受约束电子对它有一个极化作用。极化而成的电偶极子的电场又作用于最弱受约束电子,使后者感受到除点电荷中心力场以外的另加偶极子场。故势函数中还应该包括偶极子场中的势能项,它等于 $-Ce^2/r^2$, C 是待定参数,具有长度的量纲。

于是,从屏蔽、贯穿和极化作用考虑,我们可以令作用在最弱受约束电子 i 上的势函数为

$$V(r_i) = -\frac{Z'_i e^2}{r_i} - C_i \frac{e^2}{r_i^2} \quad (2)$$

由于最弱受约束电子 i 是在核和非最弱受约束电子组成的中心势场中独立地运动,所以关于最弱受约束电子 i 的单电子薛定谔方程可以写成如下形式:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 \mu} \nabla_i^2 - \frac{Z'_i e^2}{r_i} - C_i \frac{e^2}{r_i^2} \right\} \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (3)$$

把直角坐标变换成极坐标,并暂略去下标之后,(3)式变为:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{\hbar^2} \left(\varepsilon + \frac{Z' e^2}{r} + C_i \frac{e^2}{r^2} \right) \Psi = 0 \quad (4)$$

若 Ψ 为径向函数 $R(r)$ 和角度函数 $Y(\theta, \phi)$ 的乘积:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (5)$$

则跟角度相关的方程和氢原子问题完全相同。而径向方程有所不同。其形式是:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{8\pi^2 \mu}{\hbar^2} \left\{ \varepsilon + \frac{Z' e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 \mu r^2} [l(l+1) - C \frac{8\pi^2 \mu e^2}{\hbar^2}] \right\} R = 0 \quad (6)$$

$$\text{令} \quad l'(l'+1) = l(l+1) - C \frac{8\pi^2 \mu e^2}{\hbar^2} \quad (7)$$

则(6)式变为:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left\{ \varepsilon + \frac{Z'e^2}{r} - \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \frac{l'(l'+1)}{r^2} \right\} R = 0 \quad (8)$$

由(7)式可得

$$l' = -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(2l+1)^2 - C \frac{32\pi^2\mu e^2}{h^2}} \quad (9)$$

用广义拉盖尔多项式法(也可以用 Γ 函数法)求解(8)式,再令

$$k + l' + 1 = n' \quad (10)$$

其中, k 为求解过程中级数中断后所保留的项数; n 为主量子数; l 为角量子数。我们可得如下重要结果:

$$\varepsilon = -R \frac{Z'^2}{n'^2} \quad (R \text{ 是 Rydberg 常数}) \quad (11)$$

和

$$R(r) = A e^{-\frac{Z'r}{n'a_0}} r^l L_{n'-l-1}^{2l+1} \frac{2Z'r}{n'a_0} \quad (12)$$

式(10)~(12)中的 n' 、 A 和 $L_{n'-l-1}^{2l+1} \frac{2Z'r}{n'a_0}$ 分别为有效主量子数、归一化因子和广义拉盖尔函数。

由(10)式得:

$$\begin{aligned} n' &= k + l' + 1 \\ &= k + l' + l + 1 - l \\ &= n + l' - l \end{aligned} \quad (13)$$

将(9)式取正号后代入(13)式,并移项,可得

$$2n' - 2n + 2l + 1 = \sqrt{(2l+1)^2 - C \frac{32\pi^2\mu e^2}{h^2}} \quad (14)$$

将(14)式两边平方,并整理可得:

$$-Ce^2 = \frac{[(n' - n)^2 + (n' - n)(2l + 1)]h^2}{8\pi^2\mu} \quad (15)$$

令 $n' - n = d$, 则(15)式变为:

$$\begin{aligned} -Ce^2 &= \frac{[d^2 + d(2l + 1)]h^2}{8\pi^2\mu} \\ &= \frac{[d(d + 1) + 2dl]h^2}{8\pi^2\mu} \end{aligned} \quad (16)$$

将(16)式代入(2)式,可得

$$\begin{aligned} V(r_i) &= -\frac{Z_i'e^2}{r_i} - C_i \frac{e^2}{r_i^2} \\ &= -\frac{Z_i'e^2}{r_i} + \frac{[d_i(d_i + 1) + 2d_i l_i]h^2}{8\pi^2\mu r_i^2} \end{aligned} \quad (17)$$

比较(17)式和(1)式,可见两式相同。故(1)式的物理意义可解释如下:(1)式中的第一项表示最弱受约束电子在点电荷 $+Z'e$ 中心场中的势能(即由非最弱受约束电子对核的屏蔽作用和最弱受约束电子的轨道贯穿作用综合形成的有效核电荷为 $+Z'e$ 的点电荷中心势场中的势能);第二项代表最弱受约束电子对非最弱受约束电子和核组成的“实”的极化作用所引起的偶极子场中的势能。

参 考 文 献

- [1] Thewlis J. *Encyclopaedic Dictionary of Physics*, Vol. 4, Oxford, London, New York and Paris: Pergamon Press, 1961: 60
- [2] Liao Muzhen (廖沐真), Wu Guoshi (吴国是), Liu Honglin (刘洪霖). *Ab initio Calculations in Quantum Chemistry (量子化学从头计算法)*, Tsinghua University Press (清华大学出版社), Beijing (北京), 1984: 130
- [3] Zheng Nengwu (郑能武). *Chin. Sci. Bull. (科学通报)*, 1977, **22**: 531; 1985, **30**: 1801; 1986, **31**: 1316; 1987, **32**: 354
- [4] Zheng Nengwu (郑能武). *A New Outline of Atom (原子新概论)*, Jiangsu Education Press (江苏教育出版社), Nanjing (南京), 1988
- [5] Zheng Nengwu, Wang Tao, et al. . *J. Chem. Phys.* , 2000, **112**: 7042
- [6] Zheng Nengwu, Ma Dongxia, et al. . *J. Chem. Phys.* , 2000, **113**: 1681
- [7] Zheng Nengwu, Wang Tao, et al. . *J. Chem. Phys.* , 2000, **113**: 6169
- [8] Zheng Nengwu, Sun Yujie, et al. . *Int. J. Quantum Chem.* , 2000, **76**: 51; Zheng Nengwu, Sun Yujie, et al. . *Int. J. Quantum Chem.* , 2001, **81**: 232
- [9] Zheng Nengwu, Wang Tao, et al. . *J. Phys. Soc. Jpn.* , 1999, **68**: 3859
- [10] Zheng Nengwu, Zhou Tao, et al. . *Chem. Phys.* , 2000, **258**: 37
- [11] Zheng Nengwu, Sun Yujie. *Science in China*, 2000, **B43**: 113
- [12] Zheng Nengwu, Li Guosheng. *J. Phys. Chem.* , 1994, **98**: 3964
- [13] Zheng Nengwu, Xin Houwen. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* , 1991, **24**: 1187
- [14] Zheng Nengwu (郑能武), Li GuoSheng (李国胜). *Acta Physica Sinica (物理学报)*, 1993, **42**: 727; 1993, **42**: 735
- [15] Li Guosheng (李国胜), Zheng Nengwu (郑能武). *Chin. Sci. Bull. (科学通报)*, 1994, **39**: 2067
- [16] Li Guosheng (李国胜), Zheng Nengwu (郑能武). *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 1994, **52**: 448; 1994, **52**: 529
- [17] Li Guosheng (李国胜), Zheng Nengwu (郑能武), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 1996, **12**: 879
- [18] Li Guosheng (李国胜), Zheng Nengwu (郑能武), et al. *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics (原子与分子物理学报)*, 1997, **14**: 119
- [19] Li Guosheng (李国胜), Zheng Nengwu (郑能武), et al. . *Chem. J. Chin. Univ. (高等学校化学学报)*, 1997, **18**: 454
- [20] Zheng Nengwu (郑能武), Sun Yujie (孙育杰), et al. . *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 1999, **15**: 443
- [21] Zheng Nengwu (郑能武). *University Chemistry (大学化学)*, 1992, **7**: 22
- [22] Chen Changyuan (陈昌远), Shen Honglan (沈宏兰) and Sun Guoyao (孙国耀). *Acta Physica Sinica (物理学报)*, 1997, **46**: 1055
- [23] Chen Changyuan (陈昌远), Zhou Rongqiu (周荣秋), Sun Guoyao (孙国耀). *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics (原子与分子物理学报)*, 1995, **12**: 336
- [24] Wen Genwang (文根旺), Wang Luya (王麓雅), Wang Ruidan(王瑞旦). *Chin. Sci. Bull. (科学通报)*, 1990, **35**: 1231
- [25] Wen Genwang (文根旺), Wang Ruidan(王瑞旦), Wang Luya (王麓雅). *Chin. Sci. Bull. (科学通报)*, 1991, **36**: 1137

- [26] Wang Luya (王麓雅), Wen Genwang (文根旺). *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 1992, 37: 708
- [27] Zhou Guanghui (周光辉), Wen Genwang (文根旺), Wang Luya (王麓雅), et al. . *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* (原子与分子物理学报), 1994, 11: 276
- [28] Yang Zhihu (杨治虎). *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* (原子与分子物理学报), 1994, 11: 330; 1994, 11: 445
- [29] Huang Xintang (黄新堂), Shen Guoquan (沈国全), Qi Shouren (祁守仁), et al. . *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* (原子与分子物理学报), 1995, 12: 407
- [30] Zhang Yonghe. *Inorg. Chem.*, 1982, 21: 3886; 1982, 21: 3889
- [31] Ponomarev D A, Takhistov V V. *J. Mol. Struct.*, 1999, 477: 91

Discussion about the Physical Meaning of Potential Function in the Weakest Bound Electron Potential Model Theory *

Zheng Nengwu **, Zhou Tao, Wang Tao, Ma Dongxia, Yang Ruyi, Lin Xin

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract From the viewpoint of screen effect, penetration effect and polarization effect, the potential function of the Weakest Bound Electron Potential Model theory (abbreviated as WBEPM theory) is discussed. After deducing, the physical meaning of the effective potential suggested in the theory is concluded that the first term in the potential function is the potential felt by the weakest bound electron in the central field of effective nuclear charge $+Z'e$, and the second term is the potential felt by the weakest bound electron in the dipole field produced by the polarization of the core composed of non - weakest bound electrons and nucleus.

Key words Weakest bound electron potential model theory, Effective potential, Screen effect, Penetration effect, Polarization effect

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (59872039) and the research Foundation of State Science & Technology of China.

** To whom correspondence should be addressed, Email: nwzheng@ustc.edu.cn