

原子质量的相对论效应和应用

朱正和¹, 傅依备², 蒙大桥², 唐永健²

(1. 四川大学原子分子物理所, 成都 610065; 2. 中国工程物理研究院, 四川绵阳 621900)

[摘要] 应用相对论理论(Dirac)来计算 C、O、S、Se、Te、Sm 和 Pu 原子的相对论和非相对论的电子状态和能量, 比较相对论和非相对论的能量差别后得到; 如果以 O 原子的相对论和非相对论能量差为 1, 则 S、Se、Sm 和 Pu 原子的相对论和非相对论能量差分别为 17.5、479、6 781 和 46 166。就铪和氧相比, 质量的相对论效应增加 46 166 倍。Pu 的相对论的和非相对论的能量的差占总能量的 8.72%, 所以对重元素, 应用相对论的计算是很必要的。

[关键词] Dirac 理论; 质量的相对论效应; 钷和铪原子

[中图分类号] O056 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2011)01-0021-04

1 前言

由于在相对论中, 时间与空间的等价性, 所以, 对于相对论而言, 则有量子力学方程必须服从 Lorentz covariance 协变, 同时, 和空间反转的对称性一样, 也有时间反转的对称性。同时考虑空间和时间的对称操作后的群, 称为全对称群, 所以必须用全对称群的 Dirac 理论^[1-3]。

在非相对论中, 哈密顿算符不含自旋, 即自旋与空间的对称性分开, 正如 LS 耦合中, 轨道角动量和自旋角动量是两个独立的运动常数。而在相对论中, 自旋对称已失去意义。例如, 在非相对论中, H₂O 是 C_{2v} 群, 而在相对论中, 要由双群 C'_{2v} 代替, 并引入新元素 E⁻, 对称元素增加 1 倍, 而不可约表示增加 1 个, 这第五个不可约表示称为费密子不可约表示(fermion 表示), 它可由费密函数展开。而单群 C_{2v} 的不可约表示称为玻色子不可约表示。而对于原子可有 O(n) 和对应的双群 O'(n)。

由于引入时间反转算符 \hat{K} , 而 \hat{K} 是反酉算符, 即由于同时出现酉算符和反酉算符, 这时不可能出现两个酉算符之积由两个相应的矩阵的积来表示; 但

是, 仍然可构成一个矩阵的集合, 它称为共表示(corepresentation), 可以证明, 仍然可能蜕变为不可约表示^[4]。

应用相对论理论(Dirac)来计算 C、O、S、Se、Te、Sm 和 Pu 原子的相对论和非相对论的电子状态和能量, 比较相对论和非相对论的差别, 考查质量的相对论效应。

2 相对论量子力学方法^[5,6]

在相对论 Dirac - Fock (MCDF) 理论中, 相对论轨道即单电子轨道波函数 $|nkm\rangle$ 即角动算符 \hat{j}^2 ($\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$) 和 \hat{j}_z 的本征函数, 也是相对论宇称算符 \hat{P} 的本征函数。在坐标表象中, Dirac 轨道 $|nkm\rangle$ 表示为

$$[r|nkm] = \frac{1}{r} \begin{bmatrix} P_{nk}(r) & \chi_{km}(r/r) \\ iQ_{nk}(r) & \chi_{-km}(r/r) \end{bmatrix} \quad (1)$$

式(1)中, n 代表主量子数; k 代表相对论角量子数, 它是一个复合量子数, 可以同时表示单电子轨道波函数的角动量和宇称性, 即 $k = -1, 1, -2, 2, -3, \dots$, 分别代表 $s_{1/2}, p_{1/2}, p_{3/2}, d_{3/2}, d_{5/2}, \dots$ 。单电子的角动量和 z 分量分别是 $j = |k| - 1/2$ 和 m 。

[收稿日期] 2009-12-20

[作者简介] 朱正和(1932-), 男, 湖北监利县人, 四川大学原子分子物理所教授, 博士生导师, 研究方向为原子分子物理, E-mail: zhuxm@scu.edu.cn; 傅依备(1929-), 男, 湖南岳阳县人, 中国工程院院士, 主要研究方向为核科学技术, E-mail: fuyb@cieb.ac.cn

$P_{nk}(r)$ 和 $Q_{nk}(r)$ 分别是径向波函数的大小量,由全部单电子轨道波函数反对称化乘积可以建立多电子总波函数,即所谓的组态波函数(configuration state function, CSF),而组态波函数 $|\gamma PJM\rangle$ 是宇称算符 \hat{P} 、总角动量算符 \hat{j}^2 和 \hat{J}_z 的本征函数:

$$\hat{P}|\gamma PJM\rangle = P|\gamma PJM\rangle \quad (2)$$

$$\hat{j}^2|\gamma PJM\rangle = J(J+1)|\gamma PJM\rangle \quad (3)$$

$$\hat{J}_z|\gamma PJM\rangle = M|\gamma PJM\rangle \quad M = -J, -J+1, \dots, J \quad (4)$$

并且满足归一化条件 $[\gamma PJM|\gamma PJM] = 1$ 。 γ 表示除 P, J 和 M 之外的所有信息,如轨道占据数、耦合方式和高位数等。

原子态波函数(atomic state function, ASF)可在组态波函数的组基上线性展开,即 ASF 是 P, J 和 M 相同的 CSF 的线性叠加:

$$|\Gamma PJM\rangle = \sum_{r=1}^{n_c} c_{r,\Gamma} |\gamma_r PJM\rangle \quad (5)$$

式(5)中, $c_{r,\Gamma}$ 是组态混合系数; N 电子的 Dirac-Coulomb 哈密顿量为

$$\hat{H}^{DC} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i + \sum_{i<j}^N |r_i - r_j|^{-1} \quad (6)$$

式(6)中,第一项 \hat{H}_i 是第 i 个电子单体作用的贡献,它包括除去电子静止能量 c^2 后单电子动能及电子与核的相互作用势能,并由下式给出

$$\hat{H}_i = c\alpha \cdot \hat{P}_i + (\beta - 1)c^2 + V_{\text{nuc.}}(r_i) \quad (7)$$

式(7)中, c 是真空中光速; α 是 Dirac 矢量矩阵, $\alpha = \{\alpha_i, i = 1, 2, 3\}$, 其标准表示为

$$\alpha_i = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{bmatrix} \quad i = 1, 2, 3 \quad (8)$$

σ_i 是 Pauli 矩阵, β 是 Dirac 标量矩阵,其形式为

$$\beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$V_{\text{nuc.}}(r_i)$ 是核势场,在不考虑核的体积效应情况下,取 Coulomb 场形式 $-Z/r_i$ 。

3 计算结果

计算 C、O、S、Se、Sm 和 Pu 原子的相对论和非相对论的电子状态和能量,比较相对论和非相对论的差别,考查质量的相对论效应。

为了比较同族而不同周期的原子的质量的相对论效应,计算了 O、S 和 Se 原子,见表 1 到表 3。其中电子状态分别表示相对论的和非相对论的。已知氧原子基电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 其非相对论的 LS 耦合得到的电子状态为 S_0^1, D_2^1 和 $P_{2,1,0}^3$, 而 $P_{2,1,0}^3$ 有三个光谱支项,相对论的电子只有总角动量有效,例如,对 $(2+, D_2^1)$, 其 2 和 $+$ 分别表示相对论的总角动量为 2 和宇称为偶宇称,而对应的非相对论状态为 D_2^1 。表中给出相对论和非相对论的和两者能量的差,都为原子单位 au。

相对论和非相对论的能量的差,对于 O 原子为 0.0558 到 0.0561 ; 对于 S 原子分别为 0.9754 到 0.9764 ; 对于 Se 原子分别为 26.771 到 26.777 , 如果以 O 原子的能量的差为 1 , 则 S 和 Se 原子的能量差分别为 17.5 和 479 。所计算的光谱支项能量的差,对 O、S 和 Se 原子都与实验值比较相合。

表 1 O 原子的质量的相对论效应

Table 1 The relativistic effect of atomic mass for atoms O

	电子状态	相对论能 E/au	非相对论能 E/au	差值 / au
氧原子	$(0+, S_0^1)$	-74.664 752 414	-74.608 919 194	0.055 833 22
	$(2+, D_2^1)$	-74.784 925 809	-74.729 120 810	0.055 804 999
	$(0+, P_0^3)$	-74.864 310 956	-74.809 255 221	0.055 055 735
	$(1+, P_1^3)$	-74.864 674 411	-74.809 255 221	0.055 419 19
	$(2+, P_2^3)$	-74.865 415 147	-74.809 255 220	0.056 159 927
	光谱支项的间距	计算值 / cm^{-1}	实验值 / cm^{-1}	
	$P_0^3 - P_2^3$	242.34	226.5	
	$P_1^3 - P_2^3$	162.6	158.5	

表 2 S 原子的质量的相对论效应

Table 2 The relativistic effect of atomic mass for atoms S

	电子状态	相对论能 E/au	非相对论能 E/au	差值/ au
硫原子	$(0 + , S_0^1)$	-398.352 510 02	-397.377 029 03	0.975 480 99
	$(2 + , D_2^1)$	-398.431 351 90	-397.455 842 73	0.975 509 17
	$(0 + , P_0^3)$	-398.482 178 31	-397.508 385 20	0.973 793 11
	$(1 + , P_1^3)$	-398.483 015 952	-397.508 385 20	0.974 630 752
	$(2 + , P_2^3)$	-398.484 834 96	-397.508 385 21	0.976 449 75
	光谱支项的间距	计算值/ cm^{-1}	实验值/ cm^{-1}	
	$P_0^3 - P_2^3$	583.0	573.6	
	$P_1^3 - P_2^3$	399.2	396.8	

表 3 Se 原子的质量的相对论效应

Table 3 The relativistic effect of atomic mass for atoms Se

	电子状态	相对论能 E/au	非相对论能 E/au	差值/ au
硒原子	$(0 + , S_0^1)$	-2 426.578 195 9	-2 399.807 073 6	26.771 122 3
	$(2 + , D_2^1)$	-2 426.651 980 2	-2 399.880 058 3	26.771 921 9
	$(0 + , P_0^3)$	-2 426.694 361 8	-2 399.928 714 7	26.765 647 1
	$(1 + , P_1^3)$	-2 426.697 250 8	-2 399.928 714 7	26.768 536 1
	$(2 + , P_2^3)$	-2 426.706 102 5	-2 399.928 714 7	26.777 387 8
	光谱支项的间距	计算值/ cm^{-1}	实验值/ cm^{-1}	
	$P_0^3 - P_2^3$	2 576.78	2 534.35	
	$P_1^3 - P_2^3$	1 942.72	1 989.49	

为了比较同周期而不同族的原子的质量的相对论效应,计算了 C 原子,见表 4。其中电子状态分别表示相对论的和非相对论的。已知碳原子基电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^2$,其非相对论的 LS 耦合得到轨道角动量分别为 s 和 d 和 p 的电子状态为 S_0^1, D_2^1 和 $P_{0,1,2}^3$,而 P_0^3, P_1^3, P_2^3 ,其中 S 和 D 状只有一个光谱支项,而 P 状有三个光谱支项,都满足洪特第二规律。所计算的光谱支项的能量的差,都与实验值比较相合。

相对论的和非相对论的能量的差,对于 O 原子为 0.055 8 到 0.056 1;对于 C 原子为 0.012 05 到 0.012 18。两者的相对差约为 4.62:1。

在表 5 中列出了同族而不同周期的重原子钷和铀的质量的相对论效应。与表 1 比较,相对论的和非相对论的能量的差,对于 O 原子为 0.055 8 到 0.056 1;对于 S 原子为 0.975 4 到 0.976 4;对于 Se 原子为 26.771 到 26.777;对于 Sm 原子为 379.054;对于 Pu 原子为 2 580.67。如果以 O 原子的能量的差为 1,则 S、Se、Sm 和 Pu 原子分别为 17.5、

479.6 781 和 46 166。可以看出,就钷和氧比,质量的相对论效应增加 46 166 倍。对于 Pu,相对论的和非相对论的能量的差占总能量的 0.087 2,即 8.72%。所以,对重元素,应用相对论的计算是很必要的。

表 4 C 原子的质量的相对论效应

Table 4 The relativistic effect of atomic mass for carbon

电子状态	相对论能 E/au	非相对论能 E/au	差值/ au
$(0 + , S_0^1)$	-37.557 166 304	-37.545 115 639	0.012 050 665
$(2 + , D_2^1)$	-37.643 116 719	-37.631 049 821	0.012 066 898
碳原子			
$(2 + , P_2^3)$	-37.700 325 660	-37.688 339 276	0.011 986 384
$(1 + , P_1^3)$	-37.700 449 102	-37.688 339 276	0.012 109 826
$(0 + , P_0^3)$	-37.700 523 891	-37.688 339 276	0.012 184 615
光谱支项间距	计算值/ cm^{-1}	实验值/ cm^{-1}	
	$P_2^3 - P_0^3$	43.5	43.5
	$P_1^3 - P_0^3$	16.4	16.4

表 5 重原子钐和钚的质量的相对论效应

Table 5 The relativistic effect of atomic mass for Samarium and Plutonium

电子状态	相对论能 E/au	非相对论能 E/au	差值/ au
钐原子 ($0 +, ^7F_0$)	-10 414.326 044	-10 035.271 996	379.054 048
钚原子 ($0 +, ^7F_0$)	-29 590.664 843	-27 009.987 964	2 580.676 879

4 结语

1) 比较相对论和非相对论的光谱项和光谱支项可以看出。以碳原子和氧原子为例,非相对论只能给出光谱项 P^3 ,而不能给出光谱支项,更谈不上光谱支项的间距。对光谱支项的能级顺序也是不同的,如碳原子为 $P_{0,1,2}^3$,其能级顺序为对碳原子为 P_0^3, P_1^3 和 P_2^3 ;氧原子为 $P_{2,1,0}^3$,的能级顺序正好相反,即为 P_2^3, P_1^3 和 P_0^3 。在实验上,这些都由洪特第一规则 and 洪特第二规则所确定。然而,由相对论效应就自然给出了,并且计算的光谱支项的能量的差,都与实验值比较相合。

2) 质量的相对论效应是一种重要的相对论效

应,它与系统的能级、光谱结构和电子状态表述等有关。正如钱学森院士所指出,要从认识客观世界转向改造客观世界,提倡“从理论力学转向应用力学”和“从原子与分子物理转向原子与分子工程”^[7]。基于相对论效应的重要性,需要发展相对论工程,即是说对重元素,要开展相对论量子力学研究和应用。

参考文献

- [1] Lu Ding, W Falter C. Symmetries in Physics [M]. Heidelberg Berlin: Springer - Verlag, 1996.
- [2] 朱正和. 原子分子反应静力学[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [3] Cornwell J F. Group Theory in Physics [M]. London: Academic Press, 1994.
- [4] Saue T, Jensen H J Aa. Quaternion symmetry in relativistic molecular calculations: The Dirac - Hartree - Fock method [J]. Chem Phys, 1999, 111: 6211 - 6222.
- [5] Grant I P, McKenzie B J. The transverse electron - electron interaction in atomic structure calculations [J]. J Phys B, 1980, 13: 2671 - 2681.
- [6] Dylla K G. A general purpose relativistic atomic structure program [J]. Comput Phys Commun, 1989, 55: 425 - 456.
- [7] 朱正和. 学习和继承钱森思想 [J]. 原子与分子物理学报, 2009, 26(6): 988.

The relativistic effect and application of atomic mass

Zhu Zhenghe¹, Fu Yibei², Meng Daqiao², Tang Yongjian²

(1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China)

[Abstract] The present work devotes to the calculation of relativistic and non-relativistic electronic state and energy for atoms C, O, S, Se, Te, Sm and Pu. In comparison between the relativistic and non-relativistic electronic energy, it is concluded that if energy difference of relativistic and non-relativistic electronic energy for O atom is supposed as unit, then there will be 17.5, 479, 6 781 and 46 166 for S, Se, Sm and Pu, respectively. The energy difference of relativistic and non-relativistic electronic energy for Pu is about 8.72 % of its total energy. Therefore, it is quite necessary to calculate heavy atoms using relativistic theory.

[Key words] Dirac theory; relativistic effect of atomic mass; samarium and plutonium