中 国 科 学

1991 年 7 月　　A 辑　　第 7 期

双电子原子系统内电子云的变化*

鲍 诚 光

(中山大学物理系，广州 510275；中国科学院理论物理研究所，北京 100080)

摘　　要

本文主要通过对形状密度的分析，研究了双电子原子系统的内电子云如何随外电子的运动而变化，考虑了外电子远离内电子云和靠近内电子云的情况．探讨了氦原子具有不同 K-量子数的 $^1S^e$ 态的几何特征和内部运动特征，探讨了能量转移机制和径-径 (radial-radial) 关联的细节．发现内电子云作为一个整体的运动和外电子的运动之间有强烈的关联．

关键词：双电子原子，电子-电子关联，氦原子双激发态

一、引　　言

双电子原子系统是具有电子-电子关联的最简单的系统．在这样的系统中，当电子之间彼此不靠近时，它们各自的行为主要由 Coulomb 场决定（由于内电子的屏蔽效应，外电子感受到的是一个有效电荷，而不是真实的核电荷；再者，虽然总角动量守恒，但每一个电子的角动量是不守恒和可变的）．反之，当电子彼此靠近时，Coulomb 排斥会起重要的作用，电子之间的关联也相应地变得很复杂．在文献[1]中曾主要利用分波分析的方法对这一复杂情况进行了研究，发现了强径-径关联区 (SRRCR) 的存在．当使用 $_m(K,T=0)_N^{d=+}$ 分类法则时[2,3]，对于 K 等于正的态，该文发现当外电子进入 $N+1$ 壳时就会和处于 K 壳的内电子发生强烈的反位相的径-径关联(即一个电子进来，另一个电子出去)．对于 K 等于负的态，该文发现仅当两个电子同时处在一个加宽了的 N 壳时，强的径-径关联才会发生．当电子之间发生强的径-径关联时，能量转移会随之而发生(显然，若内电子得不到额外的能量，它肯定不可能走到外区去)．在文献[1]中还发现了两种类型的能量转移机制：一种是“背推”，即外电子是从原子核的另一侧进入，从内电子的背后把它推向外面；另一种是“对撞”，当外电子进入 N 壳后，两个电子同时做高速的反方向的转动，形成对头的碰撞．前一种机制存在于 K 等于正的态之中；而后一种机制存在于 K 等于负的态之中．本文将从另一角度提出一些直观的证据来支持以上的发现的可靠性．

在双电子原子系统内，原子核和两个电子构成一个三角形，每一个粒子处在一个顶点上．

本文 1990 年 6 月 2 日收到．

* 国家自然科学基金资助项目．

由于这一系统的内部运动表现为三角形方位和形状的变化，因此在本文中我们将主要对形状密度进行仔细的研究．根据文献[4]和[5]，形状密度 ρ_s 由下式定义：

$$1=\int|\Psi|^2 d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \equiv \int \rho_s ds d\mathrm{R}, \tag{1}$$

其中 Ψ 是 Schrödinger 方程的某一本征态解，$\boldsymbol{r}_i$ 是第 i 个电子 $e_i(i=1,2)$ 的位置矢量，$d\mathrm{R}=\sin\beta d\beta d\alpha d\gamma$（$\alpha,\beta,\gamma$ 是 3 个 Euler 角用以确定三角形的方位）是方位角的一个无穷小改变元，$dS=dr_1dr_2d\theta$（θ 是 $\boldsymbol{r}_1$ 与 $\boldsymbol{r}_2$ 之间的夹角）是形状的一个无穷小改变元．(1) 式明显地给出 ρ_s 是系统处于某一给定形状和给定方位的几率密度．令

$$d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = |J| ds d\mathrm{R}, \tag{2}$$

其中 Jacobi $|J|$ 来自宗量的变换．由此得

$$\rho_s = |\Psi|^2 \cdot |J|, \tag{3}$$

其中来自相空间的贡献被包含在后一个因子 $|J|$ 内．来自动力学的贡献包含在前一个因子（即 $|\Psi|^2$）内，它可从文献[4]和[1]中求得的本征波函数解得到．我们将通过 ρ_s 研究内电子云的分布．

所得到的结果如下．

二、K 为正的态的内电子云的变化

作为 K 为正的态的例子，我们将仔细观察氦原子的 $^1S^e{}_3(2,0)_3^+$ 态（即第三序列中具有 $K=2$ 的第三个态）．在总轨道角动量为零的情况下，ρ_s 的取向是各向同性的，它只是 r_1, r_2 和 θ 的函数．我们把 r_1 从大到小固定在一串给定的值上，在每种情况下把 ρ_s 作为 r_2 和 θ 的函数，并把它的等位线图画在 X-Z 平面上（此时 e_1 被放置在 $+Z$ 轴从远到近的一串位置上）．对这些图进行系统的观察，从中选出 4 个图分别由图 1 (a)，(b)，(c) 和 (d) 给出．在本文所有的图中沿径向的距离均等于 $Cr_2^{2/3}$（其中 r 的单位是 Å），在图 1 和图 2 中均有 $C=0.855$．再者在图 1 和图 2 中在外边的等位线具有 $\rho_s=1/20\rho_s^M$，ρ_s^M 是该图内形状密度的最大值．在中间的等位线具有 $\rho_s=1/4\,\rho_s^M$，而在里边的等位线（用实线表出）具有 $\rho_s=1/2\cdot\rho_s^M$．ρ_s^M 出现的位置记为 $\boldsymbol{r}_2^M(r_1)$，它是 r_1 的函数，在图中用交叉号（×号）标明．当 r_1 的取值被规定以后，体系的最可几形状可从 $\boldsymbol{r}_2^M(r_1)$ 得知．这些等位线图和内电子云的分布相联系；再者，从 r_2^M（连同环绕着这一位置的等位线）随 r_1 的变化可得知 e_2 的运动是如何对 r_1 的变化作出反应的．

图 1 (a)—(d) 具有一个共同的特点，即两个电子总是各处在原子核的不同侧．所有 K 为正的态都具有这一几何特征[1-4,6]．

当 $r_1=13.3$ Å 时（此时 e_1 正远离原子核并位于单体密度的最外峰之内），内电子的行为由图 1 (a) 给出；其中交叉号的位置（对应于 ρ_s 的条件极大值）为 $\theta=\theta^M=145°$，$r_2=r_2^M=3.2$ Å（这个值说明内电子处于 $N=3$ 壳）．可以看出 ρ_s 的分布比较尖锐，因此这一个态的几何特征也是明显的．图 1 (a) 的 3 个峰表明内电子 e_2 具有一个 $n=3$ 的振荡，但不是一个纯 s 波的振荡（否则 $|\Psi|^2$ 将与 θ 无关，而这个态将失去几何特征）．在大多数情况下，内电子 e_2 是位于 e_1 的反侧，但当 e_2 偶尔靠近中心时它会跑到同侧，这可以从图 1 (a) 中看到．这一点很重要，它说明 e_2 并不是做直线振动，而是绕到原子核背后去，这类似于一个近日点很

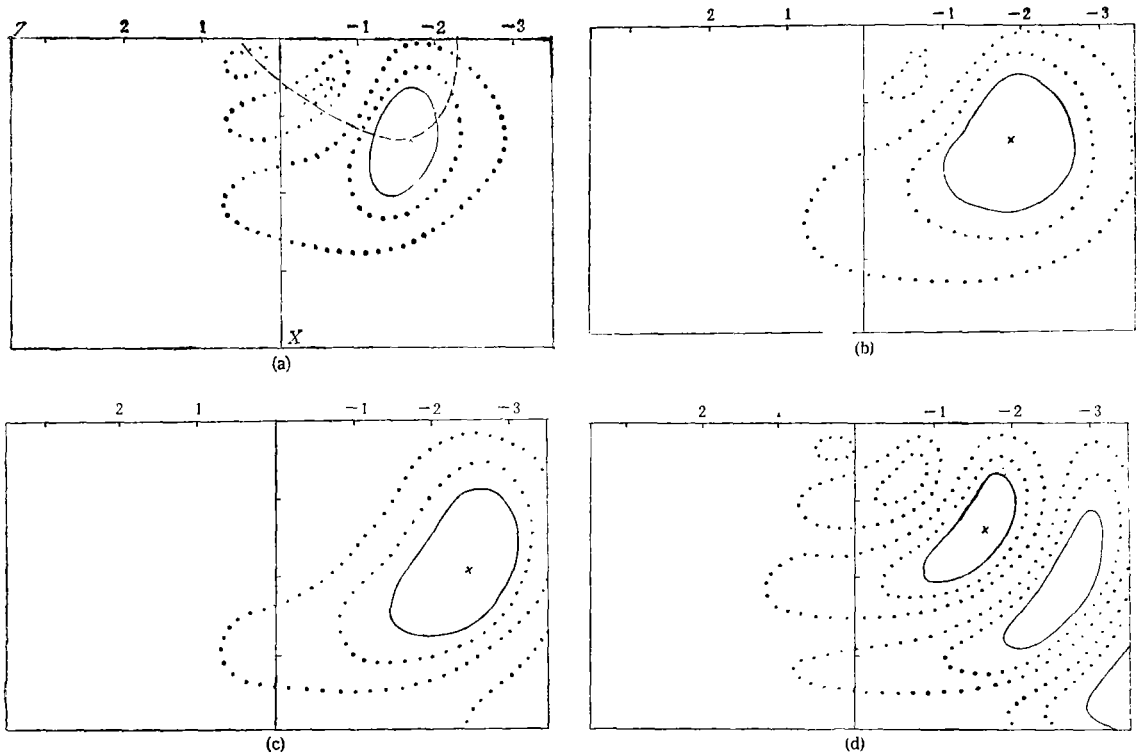

图 1 氦原子 $^1S^e_3(2,0)^+_3$ 态的形状密度 ρ_s 的等位线图
(其中 r_1 分别给定在 4 个沿 $+Z$ 轴由远而近的位置上，(a) $r_1=13.3$ Å，(b) $r_1=7.0$ Å，(c) $r_1=5.5$ Å，(d) $r_1=3.0$ Å)

靠近中心的椭圆轨道运动. 当 r_1 在 13.3 Å左右一个很宽阔的区域内变化时，图 1 (a) 的诸等位线保持不变. 这意味着在这宽阔区域内移动的 e_1 还没有对内电子构成扰动，相应地这时 e_1,e_2 之间的径-径和径-角 (radial-angular) 关联都是很小的.

当 r_1 减少并处于 8.3—5.2 Å 之间的区域时 (这大致是一个有效电荷 Z_{eff} 比 2 略小的 Coulomb 场的 $N=4$ 壳的区域)，e_1 将进入一个 SRRCR 区[1,7]，这时 e_1 和处于 $N=3$ 壳的内电子 e_2 (大体在 2.0—5.2 Å 之间)将发生强烈的作用并出现很强的反位相径-径关联. 图 1 (b) 和 (c) 是出现在这一区域内的两个例子. 以图 1 (a) 和图 1 (b),(c) 相比较，可见图 1 (a) 中的大岛变得更宽大，同时还明显地向外移(在图 1 (a) 中，$r_2^M=3.2$ Å，在图 1 (b)中为 4.2 Å，而在图 1 (c) 中为 5.9 Å)，与此同时，两个较小的岛却逐渐消失. 这意味着 e_2 放弃了它原有的运动方式并被连续地从 $N=3$ 壳的区域推到 $N=4$ 的区域内. 另外，在图 1 (c) 的右下角出现了一个新的岛，这意味着当 e_1 靠近时，e_2 会有愈来愈大的外出的几率，这是因为不断有能量转移给它的缘故.

当 r_1 从 ~5.2 Å进一步减小时，发现在内区产生了新的节线，这些新出现的节线可随 r_1 的变化而移动，这无疑是一个有趣的新现象. 相应地，图 1 (c) 中的大岛逐渐变窄，同时在它的里边出现了三个新的岛，这一情况可从图 1 (d) 中看出. 新节线的出现和移动是一个能量继续转移的讯号，在这个过程中正在往外走的 e_2 会变得更富于能量. 以图 1 (d) 和 (c) 相

比较，我们发现当 e_2 处在第 3 壳和第 4 壳之间时，它的去向有两种可能性．随着 r_1 的减少，大多数的情况下它会出去，但偶尔它也会往回走．若是后一种情况，两个电子就会同时处于 $N=3$ 壳，情况就会复杂一些．从图 1 (d) 中看到发生后一种情况的几率并非太小．

如果 e_1 向中心更加靠近，就会进入位于里边的那个 SRACR 区，并从而引起电子之间的强的径-角关联[1,4]，这一情况的细节将不在这里讨论．

值得一提的是当 e_1 入侵时，e_2 基本上把它自己保持在原子核的后面．换言之，当它被推向外时，它是被从另一侧来的电子从背部推向外的．因此本文所给出的一组图（图 1 (a)—(d)）以很直观的方式形象地表明了能量转移的"背推"机制．

虽然以上的讨论只是关于 ${}_3(2,0)_3^+$ 态的，但如果我们改变 K（但保持为正），N 或 m 等量子数，以上的定性结果并不改变．唯一改变的只是各图形中峰的数目和位置会有所不同而已．

三、K 为负的态的内电子云的变化

作为 K 为负的态的例子，我们将仔细观察氦原子的 ${}^1S^e$，${}_2(-2,0)_3^+$ 态．当 r_1 分别给定为 15.6 Å，7.0 Å，5.0 Å 和 1.6 Å 时，作为 e_2 位置的函数，ρ_s 的等位线图画在 X-Z 平面上，如图 2 (a)—(d) 所示（这些图形的标记和度规和图 1 一致）．图 2 (a)—(c) 表明两个电子在大多数情况下是保持在原子核同侧的，这一几何特征对所有 K 为负的态是共同的[1-4,6]．

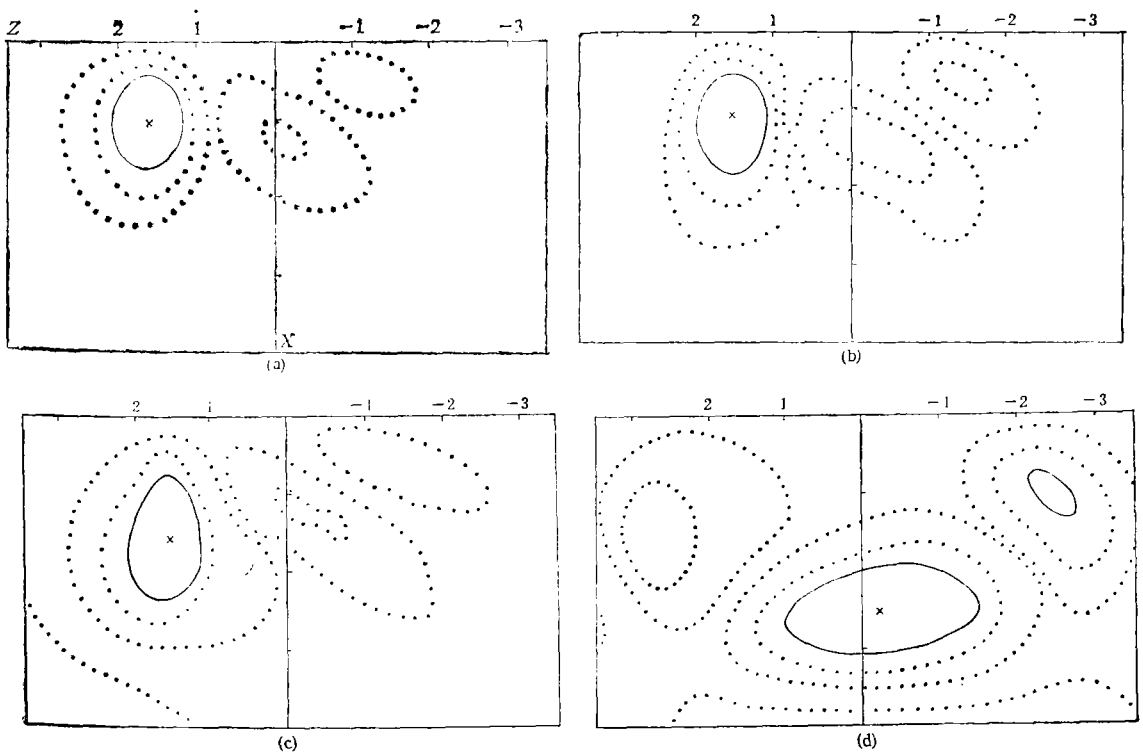

图 2　氦原子 ${}^1S^e$，${}_2(-2,0)_3^+$ 态的 ρ_s 的等位线图

（其中 r_1 的位置沿 $+Z$ 轴分别给定，(a) $r_1=15.6$ Å，(b) $r_1=7.0$ Å，(c) $r_1=5.0$ Å，(d) $r_1=1.6$ Å）

当 $r_1 = 15.6$ Å 时(此时 e_1 位于单体密度最外峰之内),内电子的行为由图 2 (a) 所示,其中交叉号出现在 $\theta = \theta^M = 28°$ 和 $r_2 = r_2^M = 2.9$ Å 的地方. 由图中的等位线所给出的分布表明内电子的运动以转动而不是以直线振荡为主,这是 K 为负的态和 K 为正的态的一个重要区别(在量子力学中,当一个运动所具有的能量是充沛时,会出现很多节线. 在图 2 (a) 中可清楚地看到当 θ 发生变化时,有好几根节线会相继出现). 当 r_1 在 15.6 Å左右的一个宽阔的区域变化时,图 2 (a) 的诸等位线保持不变. 当 r_1 进一步从 7.4 Å减至 2.0 Å时,图 2 (a) 的诸峰均有所变宽和向外移. 图 2 (b) 和(c)表明了这一情况. 这两个图表明当 e_1 入侵时 e_2 并不放弃它原有的转动运动(从文献[1]所用的分波分析来看,这一点更为清楚). 值得提醒注意的是当总轨道角动量为零时,若一个电子发生转动,另一电子必须同时做反方向的转动以保持总角动量守恒. 如果 e_1 位于远处,那么它的转动是缓慢的,但是当它离中心的远近和 e_2 相仿时,它们角速度的大小也相仿. 在图 2 (c) 中 r_1 为 5.0 Å, 而 r_2^M 为 4.4 Å, 它们是在同一壳层内,因而由图 2 (c) 所表明的转动运动的存在,实际上意味着一种对头碰撞的机制. 经过碰撞之后,它们之间的一个将会离去,图 2 (c) 左下角出现的新的等位线表明了这种可能性. 当 r_1 进一步从 ~2 Å减少时, e_1 将进入里边的"强径-角关联区",由此而产生的混乱情况如图 2 (d) 所示.

四、对 K 为零的态的分波分析

前两节的讨论是较为直观的,下面我们将从另一角度来对电子-电子关联进行观察.

由于电子间的角关联是通过不同分波之间的干涉来实现的,为了对角向运动有一个较为深入的了解,有必要对有关态的分波结构有一个了解. 为此,对于总轨道角动量为零的态 Ψ,进行如下的分波分解:

$$\Psi = \sum_l \left|(ll)_0\right\rangle \frac{(-)^l F^{(l)}(r_1, r_2)}{r_1 r_2} = \sum_l \frac{\sqrt{2l+1}}{4\pi} P_l(\cos\theta) \frac{F^{(l)}(r_1, r_2)}{r_1 r_2}, \tag{4}$$

其中 l 是一个电子相对于原子核的角动量. $F^{(l)}(r_1, r_2)$ 被称为分波径向函数[1]. 作为一个例子,我们将对氦原子的 $^1S^e, {}_3(0, 0)_3^+$ 态的 $F^{(l)}$ 的行为进行考察. 令 r_1 分别给定为 7.0 Å, 6.0 Å, 4.4 Å和 3.8 Å, 相应的 $F^{(l)}$ 作为 r_2 的函数由图 3 (a)—(d) 给出. 在这些图中纵坐标为任意单位,横坐标等于 $0.9615\, r_2^{2/3}$; S 波(即 $F^{(l=0)}$)由实线给出, P 波由折线给出, D 波由点线给出, F 波由折-点线给出.

在图 3 (a) 中 S 波的最高峰位于 4.0 Å处, 在图 3 (b) 中外移至 5.0 Å处;另一方面若 e_1 在远处时, 这个峰仅位于 3.4 Å处. 由此可见随着 r_1 的减少, e_2 在向外移. 再者当 e_1 在远处时,图 3 (a) 中最外面的那 3 个节点并不出现,相应地 $F^{(l)}$ 在那 3 个节点外面的分布也是没有的. 这些节点是在 r_1 减至 ~7.4 Å时才相继出现的. 它们的出现意味着内电子开始有外出的机会. 在图 3 (c) 中, 处于最外面的那几个峰显著地要比图 3 (a), (b) 相应的峰高,这意味着随着 r_1 的减少, e_2 跑到外面的几率也愈来愈大. 以图 3 (c) 和(b)相比, 我们发现在内区产生了 3 个新的节点. 它们是在 r_1 从 ~5.5 Å减至 4.0 Å之间相继地产生出来的,并会随 r_1 的变化而移动. 由于这些节点的移动,使得图中诸曲线靠里边的那一部分随 r_1 的变化呈鞭状运动,如前所述,内节点的产生和移动意味着一个对外出电子的加速过程. 这些现象已在第二节中提到了. 图 3 还具有一个不显眼然而重要的性质,那就是 F 波的出现. 假如

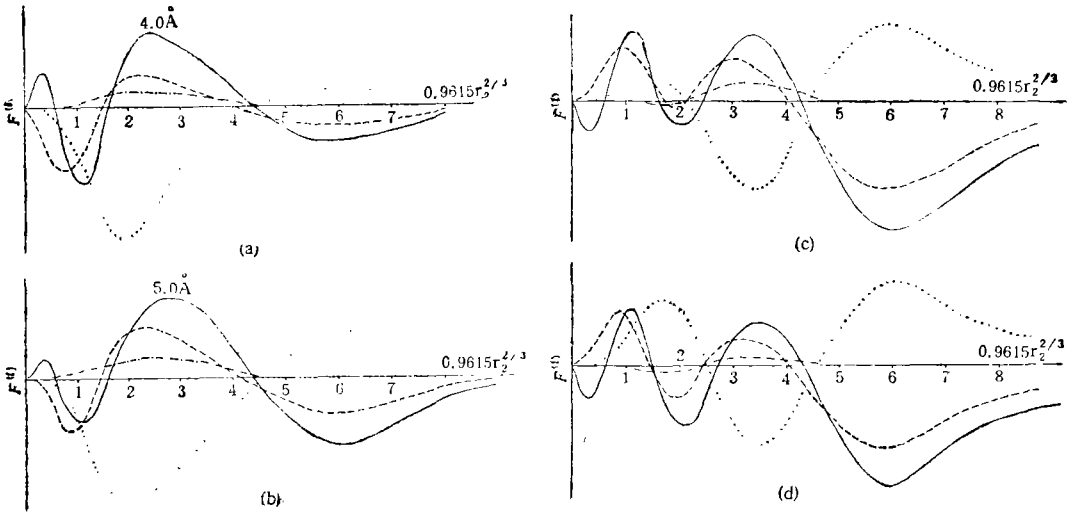

图 3　氦原子 $^1S^e_3(0,0)_3^+$ 态的分波径向函数 $F^{(l)}(r_1,r_2)$

(其中 r_1 分别给定在 4 个由大到小的值上，(a) $r_1=7.0$ Å，(b) $r_1=6.0$ Å，(c) $r_1=4.4$ Å，(d) $r_1=3.8$ Å)

e_1 是远离中心或是十分靠近中心，F 波都会消失；仅当 e_1 和处于 $N=3$ 壳的 e_2 相距不远时 F 波才会出现．它的出现显然意味着转动的加强，这和第三节中谈到的“对碰”机制相联系．在图 3 (d) 中 e_1 已经进入到 $N=3$ 壳，图中的曲线表明 e_2 的运动已经接近于一个 Coulomb 场内的 $n=5$ 的单电子态，不过它不具有单一角动量，而是几种分波的特定的混合．

在图 3 的一组图内，当 r_2 不太小时波函数的分波构成主要包括一个 S 波和一个反位相的 D 波．这两种波互相干涉的结果，使得两个电子主要是保持在互相垂直的方位上 (即 $\theta^M\approx 90°$，这一点来自 $P_l(\cos\theta)$ 的性质)．这一几何特征为所有 $K=0$ 的态所共有[1-4,6]．

在第二节中我们发现内电子 e_2 是被入侵的 e_1 从背部向外推出的．现在，在 $K=0$ 的情况下，e_2 也是被推出的(但不是从背部，而是从垂直方向)．在第三节中我们提到了电子的对碰，对碰的出现来自转动运动的加强；现在我们找到了肯定的证据说明转动是有所加强的．因而我们认为 K 为零的态的能量转移机制兼有 K 为正和 K 为负的态的特征．虽然如此，但是图 3 表明 F 波的增强是不显眼的，而 e_2 被往外推却是显而易见的，因此 K 为零态与 K 为正态的能量转移机制互相更为接近．

五、结　束　语

以上在取得了 Schrödinger 方程波函数解的基础上，主要通过对形状密度 ρ_s 的观察研究了双电子系统的结构和内部运动，其中 ρ_s 来自量子力学的计算．在量子力学中并没有严格的轨道的概念，只给出几率密度的分布．在文献[8—10]中发现少体系统的形状密度通常是较为集中地沿着某些轨道进行分布，每一条轨道和一种运动模式相联系，沿着轨道的分布又往往呈现峰谷的结构，其中节点的数目是衡量运动的激烈程度的标志．因而从 ρ_s 在相空间内的分布情况可以了解少体系统的内部运动的奥秘．在本文中，我们发现了 ρ_s 的分布也是较为集中的．当一个电子在远处时，内电子云的分布由图 1 (a) 和图 2 (a) 给出．那是画在半个

X-Z 平面内的，如果把另一半平面(即 $(-X)$-Z 平面)也考虑在内的话则好像是沿着一根类似于椭圆的闭合曲线进行分布(见图 1 (a) 的折线，当然那不是严格的椭圆曲线)。我们把这条曲线称为轨道(当然，它不是经典力学意义下的轨道)。在图 1 (a) 中，这条轨道的近日点和中心十分靠近，这意味着和这一轨道相联系的角动量是很小的。换言之，K 为正的态是以线性振动而不是以转动为主。再者，图 1 (a) 轨道的远日点总是保持着和外电子处于反侧；由于外电子除了做线性振动之外也会有一些转动(但比内电子慢)，因此内电子云作为一个整体也必须整体转动以便和外电子保持同步(内电子云的整体转动和内电子的转动是两个概念)。由于远日点和外电子反侧，在大多数情况下，内电子也是和外电子反侧的。另一方面，在图 2 (a) 中近日点离中心较远，这意味着 K 为负的态旋转运动是较强的；再者，远日点是和外电子保持同侧的，这使得 K 为负的态和 K 为正的态有完全不同的几何特征。而几何特征的由来是内电子云的整体运动和外电子运动之间的强烈的关联。

当外电子在远处时，虽然内电子的运动是由 Coulomb 场所决定，但却与单电子系统的情况很不相同。如果外电子不存在，那么内电子的角动量是守恒的，且只能取断续值，而整个电子云的整体取向是随意的。反之，当外电子存在时，每一电子的角动量都是不守恒的，而是几种分波的组合，其组合系数随 r_1，r_2 的变化而变化，且电子云的整体取向与外电子的位置有关。当外电子进入时，我们发现 K 不同的态具有不同的能量转移机制即"背推"机制和"对碰"机制。伴随着能量的转移总是有强的反相的径-径关联发生。

在本文中虽然只提供了几个具体例子，但实际上我们已经对氦原子 $^1S^e$ 态的几个不同(子)序列的波函数进行了系统的观察。我们的定性结论是来自系统观察的结果，因此它们是可靠的且具有一定的普遍性。可是我们仅仅研究了总轨道角动量为零的态，对于不为零的态，预期集体转动将会和内部运动耦合起来而导致更复杂和更引人入胜的情况。下一步，我们将研究总轨道角动量不为零的态。

参 考 文 献

[1] Bao Chengguang, *Phys. Rev.*, **A40**(1989), 4849.

[2] Herrick, D. R. & Sinanoglu, D., *ibid.*, **A11**(1975), 97.

[3] Lin, C., *ibid.*, **A12**(1975), 493; **A14**(1976), 30; **A23**(1981), 1585; **A25**(1982), 76; **A25**(1982), 1535; **A27**(1983) 22; **A29**(1984), 1019.

[4] Bao Chengguang, *ibid.*, **A38**(1988), 591.

[5] 鲍诚光，物理学报，**37**(1988)，9: 1494.

[6] Bao Chengguang, *Phys. Rev.*, **A39**(1989), 9.

[7] 鲍诚光，物理学报，**39**(1990)，1: 163.

[8] Bao Chengguang, et al., *Nucl. Phys.*, **A439** (1985), 456; Bao Chengguang, *Nucl. Phys.*, **A373**(1982), 1.

[9] ———, *Few-Body Methods: Principles & Applications* (Eds. Lim, T.K. et al.), World Scientific, Singapore, 1986, 581.

[10] ———, et al., *Few-Body Systems*, **2**(1987), 81.