

稀土元素 Ac, Th, Pa 和 U 原子的单电子能量本征值以及 X 射线能量的相对论计算

赵永芳 王 振 潘守甫
(吉林大学原子与分子物理研究所)

提 要

本文采用相对论的 Hartree-Fock-Slater (HFSD) 近似方法,对稀土族的 Ac, Th, Pa 和 U 原子的单电子能量本征值和 K_{α} , K_{β} 和 H_{γ} 等八条 X 射线的能量进行了数值计算。同时还使用了交换势的相对论修正重复了上述计算。计算结果同实验数据的比较表明, X 射线能量的 HFSD 值与实验值的相对偏差达到低于 0.3% 的符合程度。

一、引 言

在原子结构的理论研究中,对原子的单电子能量本征值的理论计算已经做过了大量的工作^[1~5]。对于比较重的元素,应当使用相对论的方法。与非相对论的 Hartree-Fock-Slater (HFS) 方法相对应,相对论的 Hartree-Fock-Slater (HFSD) 方法既考虑了相对论效应又继承了计算简单的优点,得到了广泛的应用。最近^[6]应用 HFSD 方法对钼原子的单电子能量本征值和 X 射线的能量做了计算。在计算中使用了 Ellis^[7] 的 Slater 交换势的相对论修正,得到了满意的结果。但是对于稀土族元素,目前还没有人做过这方面的工作。我们的工作主要是在 HFSD 近似的基础上,考虑 Slater 交换势的相对论修正,探讨稀土元素 Ac, Th, Pa 和 U 原子的单电子能量本征值和 X 射线的能量。

其次本文还想讨论有关相对论效应在描述原子内壳层过程中起什么作用的一些问题。直观上相对论影响原子结构的最显著效应是在相对论势的作用下内壳层电子比非相对论的电子更靠近于核。这是因为相对论的电子质量 $m = m_0 / (1 - v^2/c^2)^{1/2}$ 比电子的静止质量 m_0 增加了,从而玻尔轨道半径 $a = n^2 \hbar^2 / m e^2$ 变小了;第二个效应是由于电子靠近于核,核周围的电荷密度增加了,引起了核屏蔽的增加,所以外壳层的电子受核的作用相对地减弱,其轨道增大。相对论的这些效应对原子的内部过程要影响 X 射线的位置和俄歇跃迁,对外壳层要影响极化率和元素的化学性质等等。对于跃迁除了影响跃迁矩阵元中的重叠积分外,在非相对论极限中被强禁戒的跃迁在相对论中出现了。我们的计算结果不仅再现了这些预期的结论,而且还给出了定量的认识。

二、理论和方法

1. 相对论的自洽场方法

对于多电子原子,在一级近似下,哈密顿量(用原子单位)是

收稿日期: 1985年10月7日; 收到修改稿日期: 1986年1月31日

$$H = \sum_i \left[c\alpha_i \cdot \mathbf{p}_i + (\beta_i - 1)c^2 - \frac{z}{r_i} \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1)$$

式中 \mathbf{p} 是电子的动量算符, α 和 β 是狄喇拉矩阵。这里忽略了磁相互作用和迟滞效应。体系的波函数是正交归一化的自旋-轨道 φ_i 的反对称乘积 (Slater 行列式), 这时总能量是

$$E = \sum_i \langle i | f | i \rangle + \sum_{i < j} \langle ij | g | ij \rangle, \quad (2)$$

$$\text{式中} \quad \langle i | f | i \rangle = \int \varphi_i^*(1) \left[c\alpha \cdot \mathbf{p} + (\beta - 1)c^2 - \frac{z}{r} \right] \varphi_i(1) d\tau_1,$$

$$\langle ij | g | ij \rangle = \iint \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1 - P_{12}}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2,$$

其中 P_{12} 是交换算符。应用变分原理, 得到非局域的 HF 势

$$V_i(\mathbf{r}_1) = -\frac{z}{r_1} + \sum_j \int \varphi_j^*(2) \frac{1 - P_{12}}{r_{12}} \varphi_j(2) d\tau_2,$$

与 HFS 近似相类似, 用局域的交流势代替非局域的交流势, 得到

$$V(r_1) = -\frac{z}{r_1} + \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} \rho(r_2) dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} \frac{1}{r_2} \rho(r_2) dr_2 + V_{ex}(r_1), \quad (3)$$

式中 $V_{ex}(r_1)$ 是局域的交流势——Slater 交换势:

$$V_{ex}(r_1) = -[81\rho(r_1)/32\pi^2 r^2]^{1/3}, \quad (4a)$$

或者

$$V'_{ex}(r_1) = CV_{ex}(r_1), \quad (4b)$$

以及

$$\rho(r_1) = \sum_j [F_j(r_1)^2 + G_j(r_1)^2].$$

在(4b)式中, C 称为交换参数, 其数值依赖于在推导过程中使用的平均方法^[3]。 $F(r)$ 和 $G(r)$ 分别是径向波函数的大分量和小分量。(4)式在大 r 的地方与库伦势不符合, 需要采用 Latter^[8] 尾部修正。

交换势的这种形式是与非相对论的 Slater 交换势类比写出来的, 不是从相对论的理论推导出来的。Ellis 做了这个工作, 对 Slater 交换势给出如下的相对论修正:

$$V'_{ex}(r_1) = V_{ex}(r_1) \left[1 - \frac{\lambda}{9} - \frac{7\lambda^3}{180} + O(\lambda^3) \right], \quad (5)$$

式中 $\lambda = k^2/(k^2 + C^2)$, $C = 137.037$, $k = [6\pi^2\rho(r_1)]^{1/3}$ 。在正常密度下 $V'_{ex}(r_1)$ 比 $V_{ex}(r_1)$ 稍微小些, 对于较重元素的内壳层电子 $V'_{ex}(r_1)$ 的作用较为显著, 而对于价电子几乎不起作用。在高密度的极限下, 这个修正因子可使 $V_{ex}(r_1)$ 降低到 80%。所以在相对论的计算中, 使用 $V_{ex}(r_1)$ 仍然会得到好的结果, 只是对较重元素的内壳层能级修正才变得重要。

2. 跃迁能量

与单激发态过程有关的跃迁能量是

$$E_{\text{跃迁}} = E_{\text{初态}} - E_{\text{末态}} \quad (6)$$

如果 ε_n 表示在原子中处于第 n 壳层中的电子束缚能, 则在绝热近似下有关系:

$$\varepsilon_n = E_n - E, \quad (7)$$

式中 E 是原子的总能量, E_n 是离子的总能量。根据(6)式和(7)式, 电子从子壳层 n' 跃迁到具有空穴的子壳层 n 发射的 X 射线能量为

$$E_{\varepsilon_{n-n'}} = E_n - E_{n'} \quad (8)$$

和

$$E_{\epsilon_{n,n'}} = \epsilon_n - \epsilon_{n'} \quad (9)$$

通常, 都是应用(9)式计算 X 射线的能量, 这是因为对于复杂的原子, 计算原子的总能量是一件困难的事情, 而且(8)式会出现大数相减的情况。应用 Koopmans 定理,

$$\epsilon_n = -\epsilon_n, \quad \epsilon_{n'} = -\epsilon_{n'} \quad (10)$$

这里 ϵ_n 和 $\epsilon_{n'}$ 分别是在跃迁前和跃迁后的电子组态下从 HF 或 HFD 方程解得的第 n 和第 n' 轨道的能量。但是在 HFS 和 HFSD 近似中, Koopmans 定理不成立, Slater^[10] 提供两条途径解决这个问题。其一是应用过渡态的概念; 其二是取交换参数 $C=1$, 仍然用(9)式和(10)式计算 X 射线的能量也会得到满意的结果。

三、计算结果和讨论

在计算中, 我们使用了 HFSD 计算程序, 对 Ac, Th, Pa 和 U 原子进行了自治场计算。

Table 1 Single-electron energy eigenvalues^a (in a.u.)
of Ac, Th, Pa and U atoms, orbit^b

orbit ^b	Ac	Th	Pa	U
1s	-3947.34	-4052.37	-4162.83	-4273.84
2s	-780.735	-753.601	-777.642	-801.325
2p*	-704.777	-727.169	-750.331	-773.682
2p	-583.727	-599.519	-615.475	-631.392
3s	-183.111	-189.802	-196.308	-203.226
3p*	-171.176	-177.648	-183.969	-190.494
3p	-143.443	-148.274	-152.839	-157.559
3d*	-124.213	-128.684	-132.762	-137.295
3d	-118.403	-122.640	-126.390	-130.586
4s	-45.9891	-48.2380	-50.1184	-52.2635
4p*	-40.6341	-42.7339	-44.5001	-46.4777
4p	-33.4705	-35.1078	-36.3535	-37.8314
4d*	-24.8213	-26.2552	-27.3055	-28.5766
4d	-23.4639	-24.6333	-25.7964	-26.9715
4f*	-12.0676	-13.1500	-13.8365	-14.7388
4f	-11.7247	-12.7808	-13.4405	-14.3142
5s	-10.0919	-10.8448	-11.2253	-11.7950
5p*	-8.04262	-8.72354	-9.03619	-9.52450
5p	-6.40617	-6.94309	-7.11534	-7.45002
5d*	-3.39901	-3.81707	-3.88365	-4.11008
5d	-3.15787	-3.54903	-3.59327	-3.79775
6s	-1.65863	-1.85236	-1.83480	-1.91213
6p*	-1.07285	-1.22356	-1.19208	-1.24315
6p	-0.800237	-0.908605	-0.866828	-0.891351
7s	-0.197115	-0.216300	-0.207097	-0.209583
6d*	-0.161016	-0.199838	-0.168172	-0.168689
5f*			-0.267595	-0.311060

a. Values in this table were obtained by using HFSD ($C=1$) method.

b. Values with '*' are for $j=l-1/2$, and values without '*' are for $j=l+1/2$.

Table 2 X-ray energies (in a.u.) of Ac, Th, Pa and U atoms

atom	spectral line	transiton orbit	experimental value*	present work (HFSD values)		
				c=1.0	c=2/3	(corrected Slater potential)
Ac	$K_{\alpha 1}$	1s-2p	3339.94	3363.61	3347.65	3345.19
	$K_{\alpha 2}$	1s-2p*	3221.90	3242.56	3228.05	3225.85
	$K_{\beta 1}$	1s-3p	3779.20	3803.90	3784.39	3781.78
	$K_{\beta 3}$	1s-3p*	3752.00	3776.16	3756.96	3754.61
	$K_{\beta 2}$	2s-3p	585.375	587.292	583.023	582.599
	$K_{\beta 4}$	2s-3p*	558.181	559.559	555.588	555.429
	$H_{\beta 3}$	2p-3s	517.463	521.666	517.010	516.637
	$H_{\beta 4}$	2p*-3s	399.425	400.616	397.411	397.300
Th	$K_{\alpha 1}$	1s-2p	3430.56	3452.85	3439.15	3436.23
	$K_{\alpha 2}$	1s-2p*	3305.87	3325.20	3312.96	3310.25
	$K_{\beta 1}$	1s-3p	3880.88	3904.10	3887.01	3883.87
	$K_{\beta 3}$	1s-3p*	3852.07	3874.72	3858.07	3854.97
	$K_{\beta 2}$	2s-3p	603.640	605.327	601.223	600.772
	$K_{\beta 4}$	2s-3p*	574.829	575.953	572.287	571.872
	$H_{\beta 3}$	2p-3s	533.265	537.367	532.762	532.381
	$H_{\beta 4}$	2p*-3s	408.575	409.717	406.573	406.400
Pa	$K_{\alpha 1}$	1s-2p	3523.10	3547.35	3533.08	3530.88
	$K_{\alpha 2}$	1s-2p*	3391.42	3412.50	3399.57	3397.55
	$K_{\beta 1}$	1s-3p	3984.55	4009.99	3992.08	3989.63
	$K_{\beta 3}$	1s-3p*	3954.05	3978.86	3961.34	3958.92
	$K_{\beta 2}$	2s-3p	622.308	624.803	620.229	619.764
	$K_{\beta 4}$	2s-3p*	591.806	593.673	589.486	589.058
	$H_{\beta 3}$	2p-3s	549.398	554.023	549.286	548.889
	$H_{\beta 4}$	2p*-3s	417.726	419.167	415.773	415.561
U	$K_{\alpha 1}$	1s-2p	3617.57	3642.45	3629.11	3626.54
	$K_{\alpha 2}$	1s-2p*	3478.59	3500.16	3488.11	3485.77
	$K_{\beta 1}$	1s-3p	4090.28	4116.28	4099.36	4096.54
	$K_{\beta 3}$	1s-3p*	4057.97	4083.35	4066.80	4064.03
	$K_{\beta 2}$	2s-3p	641.427	643.766	639.584	639.089
	$K_{\beta 4}$	2s-3p*	609.125	610.831	607.030	606.577
	$H_{\beta 3}$	2p-3s	565.934	570.456	565.903	565.474
	$H_{\beta 4}$	2p*-3s	426.950	428.166	424.906	424.708

* see Ref. [11]

表 1 给出了原子的单电子能量本征值,取 $C=1$ 。表 2 给出了原子的 X 射线能量,这些能量是根据(9)式和(10)式计算的。

首先,我们比较在一个原子中随着主量子数 n 的增加相对论效应对轨道能量的影响。如果我们用 $\Delta\epsilon_{nl}$ 表示 nl 轨道能量的相对论效应,那么

$$\Delta\epsilon_{nl} = \epsilon_{nl}^{\text{HFS}} - \epsilon_{nl}^{\text{HFSD}}, \quad (11)$$

式中 $\epsilon_{nl}^{\text{HFS}}$ 和 $\epsilon_{nl}^{\text{HFSD}}$ 分别是 nl 轨道能量的 HFS 值和 HFSD 值。 $\epsilon_{nl}^{\text{HFS}}$ 的值可从 Herman 和 Skillman^[2] 的著作中得到。例如,对于 U 原子:

$n\bar{l}$	1s	3s	5s	7s	6d	5f
$\Delta\epsilon_{n\bar{l}}$	569.24	39.91	2.55	0.03	-0.06	-0.28

从这些数据我们看到, 随着 n 的增加, $\Delta\epsilon_{n\bar{l}}$ 迅速地减少, 但是对于外壳层的 6d 和 5f 电子, 相应的差出现相反的符号。这些说明相对论的内壳层电子的能量低于非相对论的能量, 而相对论的外壳层电子的能量却高于非相对论的能量, 这些与我们预期的结论是一致的。从这些数据我们还看到, 与外壳层相比内壳层电子的相对论效应是显著的, 不可忽略的。

其次, 我们比较相对论效应随着原子序数 z 的变化情况。我们只比较各个原子相对论效应最为显著的 1s 轨道的能量。仿照上面的讨论, 我们能够给出下表:

z	89	90	91	92
$\Delta\epsilon_{1s}$	489.84	513.47	541.43	569.24
$\Delta\epsilon_{1s}/\epsilon_{1s}$	0.124	0.127	0.130	0.133

从表中的数值, 我们看到相对论效应随着 z 的增加而明显地增加。例如对于 Ac 原子, 1s 轨道的能量相对论效应是 489.84 a.u., 它占 1s 轨道能量 12.4%, 而对于 U 原子, 相应的量增加到 569.24 a.u. 和 13.3%。在微扰论的一级近似处理中, 相对论项引起的能量移动 $\Delta E \propto z^4$ 。在我们的计算中, 虽然相对论项从开始就包含在狄喇克方程中, 但是我们得到的结果也近似地有

$$\frac{\Delta\epsilon_{1s}(z)}{\Delta\epsilon_{1s}(z+1)} \approx \frac{z^4}{(z+1)^4}, \quad (12)$$

这说明 $\Delta\epsilon_{1s}$ 也近似地正比于 z^4 。因此对于较重的元素相对论效应是不可忽略的, 尤其是内壳层过程更为重要。

第三, 表 3 给出了根据表 2 计算的各种方法的 X 射线能量相对于实验值的偏差。对于 X 射线的能量, $C=2/3$ 的结果明显地好于 $C=1$ 的结果。这是我们与 Slater 的经验规律不同的地方。在计算中发现, 对于较轻和中等重的原子, Slater 的经验是满足的, 但是对于重原子, 取交换参数的另一极端值 $C=2/3$ 结果反而好。

Table 3 Deviations of calculated X-ray energies from experimental data

deviation	approximation method	Ac	Th	Pa	U
mean absolute deviation (a.u.)	HFSD ($C=1$)	12.73	11.94	13.25	13.45
	HFSD ($C=2/3$)	3.93	4.41	4.93	5.62
	HFSD (corrected Slater potential)	2.86	3.10	3.98	4.50
mean relative deviation (%)	HFSD ($C=1$)	0.54	0.49	0.56	0.54
	HFSD ($C=2/3$)	0.27	0.28	0.26	0.27
	(corrected Slater potential)	0.26	0.27	0.26	0.27

第四, 从表 3 中我们还可以看到, 考虑了 Slater 交换势的相对论修正, 对结果稍有改进。例如对 Ac 原子, 绝对误差从 3.93 a.u. 降到 2.86 a.u., 相对误差从 0.27% 降到 0.26%。

总之, 从我们的计算结果可以看出, HFSD 方法对于计算 X 射线能量是一种可行的办

法,与实验值的相对误差在 0.3% 范围内,计算值是十分接近于实验值的。尽管这种方法不能计算项能,只能计算组态的平均能量,但是对于内壳层过程它仍然是一个简单可行的近似方法。

我们对张志杰副教授向我们提供 HFSD 程序表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] C. Froese Fischer; *«The Hartree-Fock Method for Atoms»*. (Wiley, New York, 1977), 23.
- [2] F. Herman and S. Skillman; *«Atomic Structure Calculations»*, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1963), 6.
J. P. Grant; *Adv. Phys.*, 1970, **19**, No. 82 (Nov), 747.
- [4] J. P. Desclaux; *Atom Data and Nucl. Data Tabl.*, 1973, **12**, No. 4 (Nov), 311.
- [5] 张志杰, 赵伊君; *«原子的 α_n 波函数»*, (原子能出版社, 1983), 53.
- [6] С. Г. Гарарин и И. Г. Фадеев; *Оптом. Спектр.*, 1982, **53**, Вып. 1, 160.
- [7] D. E. Ellis; *J. Phys.*, 1977, **10**, No. 1 (Jan), 1.
- [8] B. Latter; *Phys Rev.*, 1955, **99**, No. 2 (Jul), 510.
- [9] K. Schwarz; *Phys. Rev.*, 1972, **B5**, No. 7 (Apr), 2466.
- [10] J. C. Slater; *«The Self-Consistent Field for Molecules and Solids»*, (McGraw-Hill, New York, 1974), Vol. 4, 1.
- [11] T. A. 长尔森; *«光电子和俄歇能谱学»*, (科学出版社, 1983), 327.

Relativistic calculations of single-electron energy eigenvalues and X-ray energies of rare earth elements Ac, Th, Pa and U

ZHAO YONGFANG, WANG ZHEN AND PAN SHOUFU

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun)

(Received 7 October 1985; revised 31 January 1986)

Abstract

The relativistic Hartree-Fock-Slater (HFSD) approximate method was used in calculating the single-electron energy eigenvalues and the energies of K_{α} , K_{β} and H_{β} X-rays of rare earth elements Ac, Th, Pa and U. Calculations were also carried out by taking account of the relativistic correction to the exchange potential. Our results are in good agreement with experiments (with an accuracy of 0.3%).