

钡原子 $6s^2$ 、 $5d^2$ 、 $6p^2$ 组合的电子相关效应 及其组合相互作用

赵力耕 徐至展 张文琦

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

王翼飞 潘仲雄

(上海科技大学应用数学和计算数学研究所)

提 要

用模型势方法和斯莱特-高登(Slater-Condon)理论计算了钡原子偶宇称 $6s^2$ 、 $5d^2$ 、 $6p^2$ 电子组合、角动量 $J=0, 1, 2$ 的双激发能级的激发能和组合相互作用(configuration interaction)。结果表明, $6s^2$ 、 $5d^2$ 和 $6p^2$ 组合在 1S_0 态中强烈地混合, 使常规能级标识符号失去意义。另外, 我们的结果也从理论上证明了曾引起争议的 $6p^2^1S_0$ 能级是位于第一电离势之上的自由离能级。

关键词: 多电子原子, 双激发能级, 组合相互作用。

一、引 言

迄今为止, 许多关于多电子原子的电子结构的问题尚待研究。最简单的原子壳层模型理论认为, 原子中的每个电子在一平均中心势场中独立地运动。然而, 各个电子之间是有关联的, 瞬时库仑相互作用以及自旋—轨道耦合修正了上述简单图像, 导致电子组合的混合和谱项分裂。从理论上和实验上研究多电子原子的电子相关效应及其组合相互作用一直是原子物理学的重点。近年来, 可调谐激光驱动的多光子电离光谱学为实验上研究多电子原子的电子结构提供了强有力的工具^[1], 而多通道量子亏损理论(Multichannel quantum-defect theory)则常用来分析光谱数据^[2]。

碱土金属原子具有封闭的原子实和两个价电子, 这一简单结构使人们能够从理论上不失一般性地研究多电子原子的电子相关效应。Wynne 和 Armstrong^[3] 用具有相同参量的多通道量子亏损理论分析了钙、锶、钡的光电离光谱数据, 指出了钡原子的复杂性。由于多通道量子亏损理论仅使用电子库仑波函数的渐近形式, 所以有必要用更精确的理论方法来研究电子相关效应。本文报道对钡原子偶宇称 $6s^2$ 、 $5d^2$ 、 $6p^2$ 组合、角动量为 0、1、2 的双激发能级的激发能和组合相互作用的模型势的理论计算。由于这些组合都属于紧束缚态组合, 其组合相互作用强烈地依赖于电子轨道波函数的具体形式, 所以多通道量子亏损理论是不适用的。计算结果表明, $6s^2$ 、 $5d^2$ 、 $6p^2$ 组合在 1S_0 态存在强烈的组合相互作用, 使得常规的能级标识符号失去意义。另外, 本文的结果也从理论上证明了 $6p^2^1S_0$ 能级是自电离能级, 这一能级曾在钡原子激发态能级的标识中引起混乱^[4]。

二、计算方法

在原子结构的理论计算中, 哈特里-福克 (Hartree-Fock) 自洽场方法及其在此基础上各种改进方法是目前应用最广泛的一类方法。这些方法的优点是不依赖于实验数据。但对钡这样复杂原子的价电子激发态, 电子相关效应和相对论效应使得这些方法计算量繁杂, 且不能给出满意的结果。在本文计算中, 我们首先使用模型势 (Model Potential) 这样一种半经验方法得到单电子轨道波函数, 再用斯莱特-高登理论计算激发态的激发能和组合相互作用。

我们用 $\Psi^K(r_1, r_2 | nl^2, LSJ)$ 代表钡原子处于 K 态时最外层两个价电子的波函数, 其中参量 nl^2 表示 K 态的电子组合 ($nl^2 = 6s^2, 5d^2, 6p^2$), L, S, J 分别表示两个价电子在态 K 时的总轨道角动量、总自旋角动量和总角动量。本征值方程为

$$H\Psi^K(r_1, r_2 | nl^2, LSJ) = E^K\Psi^K(r_1, r_2 | nl^2, LSJ), \quad (1)$$

其中哈密顿量为

$$H = h(1) + h(2) + V_{12} + \sum_{i=1,2} \xi_i \times (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i), \quad (2)$$

式中 ξ 是自旋-轨道参量。相互作用项 V_{12} 由下式给出^[5]:

$$V_{12}(r_1, r_2) = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{\alpha_d}{r_1^3 r_2^3} P_1(\cos \theta_{12}) W_3\left(\frac{r_1}{r_0}\right) W_3\left(\frac{r_2}{r_0}\right) - \frac{\alpha_q}{r_1^3 r_2^3} P_2(\cos \theta_{12}) W_4\left(\frac{r_1}{r_0}\right) W_4\left(\frac{r_2}{r_0}\right), \quad (3)$$

式中 $P_1(\cos \theta_{12})$ 是勒让德多项式, θ_{12} 是两价电子位矢 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ 间夹角, α_d, α_q 分别是钡原子实 Ba^{2+} 的偶极极化率和四极极化率。 r_0 是原子实半径。函数 $W_n(x)$ 形式为

$$W_n(x) = 1 - \exp(-x^n).$$

(3) 式中的后两项是原子实极化对电子间库仑相互作用的修正。单价电子模型哈密顿量为:

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i). \quad (4)$$

这里 $V(r)$ 表示价电子-原子实相互作用。我们将它取为(具有任意性)

$$V(r) = -\frac{z}{r} + 2 \sum_{j=1}^{N_s} (2l_j + 1) \int_0^\infty \frac{1}{r_m} p_j^2(r_2) dr_2 + (A + B_r) \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) - \frac{C}{2r^4} W_6\left(\frac{r}{r_0}\right) - \frac{D}{2r^6} W_8\left(\frac{r}{r_0}\right) \quad (5)$$

式中 r 是单价电子的位矢, r_2 是积分变量, r_m 代表 r 和 r_2 中较大者, z 是钡原子序数, $p_j(r)$ 是钡原子实内各轨道波函数, A, B, C, D 是待定的可调整参量。式中求和是对原子实内各轨道进行。(5) 式中的头两项代表价电子与原子实的经典相互作用^[6], 我们包含它是为了给出势函数 $V(r)$ 一个合理的初始值。第三项用来模拟价电子与原子实的近程相互作用, 后两项分别用来模拟原子实偶极和四极极化的影响。至于 $p_j(r)$, 我们采用哈特里-福克-斯莱特数值解^[7]。

(4) 式所代表的单个价电子模型哈密顿量的本征值方程为

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + 2V(r) \right] \phi_{nl}(r) = 2E_{nl}^0 \phi_{nl}(r). \quad (6)$$

式中 E_{nl}^0 代表钡离子 Ba^+ 价电子各激发能级的能量 ε_{nl}^0 对角动量 $j \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right)$ 的平均值, ϕ_{nl} 代表与之对应的单电子轨道波函数。在计算中, 通过逐步调节参数 A, B, C, D , 使得由 (6) 式得到的 E_{nl}^0 与实验值在较大范围内精确地吻合。由于实验值本身包含着各种效应的影响, 所以与之对应的单电子轨道波函数是比较合理的。表 1 中给出最后确定的模型势参数。表 2 列出了 E_{nl}^0 的模拟值与实验值, 以便于比较。

Table 1 Potential parameters(a.u.)

parameter	value
A	-0.65618
B	-0.05924
C	156.49386
D	23.25694
α_d	11.35*
α_p	0
ξ_{6p}	0.00514*
ξ_{5d}	0.00146*
r_0	1.98

* Derived from exptl value of Ba^+

* ref table of common use data in physics

Table 2 Calculated and experimental value of E_{nl}^0

energy level	$-E_{nl}^0$ calculation	$-E_{nl}^0$ experiment ^[8]
6s	0.3675435	0.3675430
5d	0.3431389	0.3431360
6p	0.2700748	0.2700770
7s	0.1745449	0.1745449

得到单电子轨道波函数后, 再用斯莱特-高登理论计算钡原子 $6s^2, 6p^2, 5d^2$ 电子组合各激发能级的激发能和组合相互作用。由于对钡原子, 因为库仑相互作用和自旋-轨道相互作用都不可忽略, 所以常用的 LS 耦合或 jj 耦合表象均不适用。本文采用中间耦合 (intermediate coupling)。具体做法是用表象变换矩阵将 jj 耦合表象中的自旋-轨道矩阵变换到 LS 耦合表象中。将波函数 $\Psi^K(r_1, r_2 | nl^2, LSJ)$ 用 LS 耦合波函数做基矢在 LS 耦合表象中展开:

$$\Psi^K(r_1, r_2 | nl^2, LSJ) = \sum_{\nu} y_{\nu}^K \Phi_{\nu} \quad (7)$$

因为角动量 J 是运动常数, 因此对某一角动量为 J 的波函数 Ψ^K , 在上面的展开式中只包含对应于相同量子数 J 的基矢 Φ_{ν} 的展开项。这样, 总的哈密顿矩阵就分裂成三个子矩阵, 每一子矩阵对应一量子数 $J (J=0, 1, 2)$ 。哈密顿矩阵元可通过数值计算斯莱特积分获得:

$$R^{\lambda}(n_1 l_1^2, n_2 l_2^2) = \iint \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \phi_{n_1 l_1}(r_1) \phi_{n_2 l_2}(r_1) \phi_{n_1 l_1}(r_2) \phi_{n_2 l_2}(r_2) dr_1 dr_2$$

最后, 将哈密顿矩阵对角化, 就得到激发能和组合混合。

三、结果及其讨论

表3中列出了激发能的计算值,并与存在的实验值^[8]进行了比较。除了个别能级外(后面将讨论),计算值与实验值较好地吻合。

$6p^2\ ^1S_0$ 能级曾在钡原子能级标识中引起混乱。Moore指出此能级位于 34370cm^{-1} 处^[8]。但Aymar等人的MQDT分析表明^[9], $6p^2\ ^1S_0$ 似乎应位于第一电离限之上($I_{6s}=42035\text{cm}^{-1}$)。最近,Aymar等人在两步光电流光谱中^[4],将位于 44800cm^{-1} 处的一个宽的自电离共振线型标识为 $6p^2\ ^1S_0$ 。我们的计算结果虽然与Aymar等人的实验值有差异,但证明了 $6p^2\ ^1S_0$ 是位于第一电离限之上的自电离能级($E_{6p^2\ ^1S_0} > I_{6s}$)。

Table 3 Excitation energies of Ba(a.u.)

energy level	excitation energy (exp.) ^[8]		excitation energy (calculation)
	(cm^{-1})	(a.u.)	
$6s^2\ ^1S_0$	0	0	0
$5d^2\ ^3F_2$			0.06404
1D_2	23062.06	0.10508	0.08969
3P_0	23209.11	0.10575	0.10032
3P_1	23480.01	0.10698	0.10137
3P_2	23918.94	0.10898	0.10252
1S_0			0.13463
$6p^2\ ^1S_0$	34370.78	0.15661	0.21984
3P_0	34493.90	0.15717	0.15784
3P_1	34823.42	0.15867	0.16297
3P_2	35616.95	0.16229	0.16471
1D_2	35374.92	0.16104	0.18282

从表3中可注意到, $6p^2\ ^1D_2$ 和 $5d^2\ ^1D_2$ 的计算值分别比实验值高或低了大约0.017原子单位,超出了计算误差。在本文的计算过程中,只考虑 $6s^2$ 、 $5d^2$ 和 $6p^2$ 组合之间的相互作用,而没有包含 $6snd$ 谱系,尤其是 $6s5d$ 组合。Nesbet和Jones对钙原子组合相互作用的计算表明^[10], $4s3d$ 组合(对应于钡原子中的 $6s5d$ 组合)对 $4p^2$ 和 $3d^2$ (对应于钡原子中的 $6p^2$ 和 $5d^2$)组合具有强烈的扰动。因此,根据我们的计算结果,作者认为 $6s5d$ 组合与 $6p^2$ 和 $5d^2$ 组合在 1D_2 态存在强烈的相互作用。

表4给出了对应于角动量为零的各态的波函数展开式。由表4中可看到, $6s^2$ 、 $5d^2$ 和 $6p^2$ 组合在 1S_0 态强烈地混合。尽管在基态 $6s^2\ ^1S_0$ 中 $6s^2$ 组合占优势(0.970),但在 $6p^2\ ^1S_0$ 态中, $5d^2$ 和 $6s^2$ 组合占有相当大的比例(分别为0.445和0.228)。同样,在 $5d^2\ ^1S_0$ 态中, $6p^2$ 组合亦不可忽略。因此,我们的计算结果表明,不能将 $6p^2\ ^1S_0$ 和 $5d^2\ ^1S_0$ (按照惯用的能级标识符号)理解为分别纯粹属于 $6p^2$ 组合和 $5d^2$ 组合;电子相关效应引起的组合相互作用使常规的标识符号失去意义。

对角动量为1和2的各态,计算结果表明, $6p^2$ 组合和 $5d^2$ 组合分别在 3P_1 和 3P_2 态中存在组合相互作用,但作用较弱,在波函数展开式中,单个组合占优势地位(大约占96%)。

Table 4 Configuration admixture for $J=0$ states

y_6^K Ψ^K	Φ_0	$6p^2\ ^3P_0$	$6p^2\ ^1S_0$	$6s^2\ ^1S_0$	$5d^2\ ^3P_0$	$5d^2\ ^1S_0$
$6p^2\ ^3P_0$		0.963	0.011	-0.035	-0.232	-0.134
$6p^2\ ^1S_0$		-0.077	0.856	-0.228	0.019	-0.455
$6s^2\ ^1S_0$		0.007	0.162	0.970	0.005	-0.108
$5d^2\ ^3P_0$		0.245	0.053	0.012	0.963	0.095
$5d^2\ ^1S_0$		0.083	0.486	0.078	-0.134	0.856

在这种情况下,常用能级标识符号 $6p^2\ ^3P_1$ 或 $5d^2\ ^3P_1$ 具有意义。

感谢上海科技大学刘昕、李斌同志在数值计算工作方面的大力协助。感谢王之江教授对本研究的支持与建议。

参 考 文 献

- [1] J. J. Wynne, J. P. Hermann; *Opt. Lett.*, 1979, **4**, No. 4 (Apr), 106~108.
- [2] C M. Lee, K T. Lu; *Phys. Rev. (A)*, 1978, **8**, No. 3 (Sep), 1241~1257, U. Fano; *J. Opt. Soc. Amer.*, 1975, **65**, No. 9 (Sep), 979~987.
- [3] J. J. Wynne, J. A. Armstrong; *IBM J. Res. Dev.*, 1979, **23**, No. 5 (Sep), 490~503.
- [4] M. Aymar *et al.*; *J. Phys. (B): At. Mol. Phys.*, 1982, **15**, No. 21 (Nov), L759~763.
- [5] G. A. Victor, C. Laughlin; *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **14**, No. 11 (May), 74~76.
- [6] R. D. Cowan; *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, (University of California Press, Los Angeles, 1981), Chapter 7.
- [7] F. Herman, S. Skillman; *Atomic Structure Calculations*, (Printice-Hall Inc., New Jersey, 1963), Chapter 7.
- [8] C. E. Moore; *Atomic Energy Levels NBS Circular No. 467*, Vol. 3, (US Govt. Printing Office, Washington D. C., 1958).
- [9] M. Aymar *et al.*; *Phys. Rev. (A)*, 1978, **18**, No. 5 (Nov), 2173~2183.
- [10] B. K. Nesbet, H. W. Jonea; *Phys. Rev. (A)*, 1977, **16**, No. 3 (Sep), 1161~1164.

Calculations of configuration interactions and excitation energies for valent states of Ba

ZHAO LIGENG, XU ZHIZHAN, ZHANG WENQI

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics)

WANG YEFEI AND PAN ZHONGXIONG

(Institute of Applied & Computing Mathematics Shanghai University of Science & Technology)

(Received 12 January 1987)

Abstract

Configuration admixture and excitation energies are computed for the even-parity $J=0, 1, 2$ valent states of $6s^2$, $5d^2$ and $6p^2$ configurations of Ba. We employ a model potential method to obtain the one-electron spin-orbitals. The computed excitation energies are generally in good agreement with available experimental data, and the three configurations are found to admix heavily in the 1S_0 states. The results also identify theoretically $6p^2\ ^1S_0$ autoionizing state which gave rise to controversy in assignments of the levels of Ba.

Key Words: multielectron atom; double-excited state; configuration interaction.