

Ru 原子高 Rydberg 态能级的唯象势计算*

卢书城 王松 陈卫超

提 要 将文[4]提出的用于碱金属原子的唯象势推广到一般原子的高 Rydberg 态,并对 Ru 原子 $4d^7(^4F)ns(n=28-45)$ 和 $4d^7(^4F)nd(n=26-48)$ 系列的 Rydberg 能级进行 PWKB 计算. 在理论值与实验数据之间进行比较的基础上,讨论了所得结果的物理意义.

关键词 唯象势;原子;高 Rydberg 态

中图法分类号 O562.1; O413.1; O411.1

0 引 言

从 80 年代始,地质学、地球化学和海洋资源勘探等应用领域对元素痕量分析的需要,强有力地推动了激光共振电离实验技术的发展. 由于该技术以原子中间共振态为阶梯,采用 2 步或多步激光泵浦,可将原子激发到人们所期待的高激发态,因此,原子高 Rydberg 态光谱的研究对象,也很快超出了早期氢元素和碱金属元素的范围,开拓到碱土金属、第 3 族、铂族和其他各族元素中去. 10 余年来,无论在实验方面还是理论方面,原子高 Rydberg 态的研究一直是原子物理学的热门课题.

在理论上处理高 Rydberg 态原子,多采用量子亏损理论(QDT). 该理论本质上是将相互作用的 Rydberg 系列的能级与波函数严格参量化. 由于它用统一的方法处理全部系列,所以与早先的 Slater-Condon 参量法相比,具有更大的通用性,但在计算上也就更加繁复. 此外,在严格的(exact)量子亏损理论中,量子亏损 $\Delta(l)$ 对于一个确定的 l ,准确地为一常数,而与 n 无关,这与实验事实也有所出入^[3]. 在文[4]中,卢书城等提出过一个新的唯象势,并用微扰-WKB(PWKB)法对碱金属原子高激发态的量子亏损进行计算,得到了较好的结果. 考虑到在上述工作中, Δ 与 l, n 之间有符合实验规律的依赖关系,以及碱金属原子高激发态

* 上海市教育委员会科技发展基金项目

收稿日期: 1998-02-16

第一作者卢书城,男,教授,上海师范大学物理系,上海,200234

和原子高 Rydberg 态在物理上的相似性,故拟将该唯象势计算推广到后者中去,并选 Ru 原子^[5]为研究实例.之所以作此选择,是因为文[5]在用激光共振电离技术测量 Ru 原子高 Rydberg 态能谱时,为了有效地抑制高压脉冲前沿所产生的 Stark 效应,在激光泵浦以后,采用迟后脉冲电场引出电离原子,所得的 Rydberg 态能级值比较准确,有利于理论结果与之作出比较.在本文的后一部分,将对所得的结果进行简要的讨论.

1 计算值与实验数据的比较

先对文[4]的理论公式作一简单的回顾:

为了兼顾单电子对原子实的极化效应与轨道贯穿效应,引入原子实有效电荷数

$$z^* = \frac{z + r/d}{1 + \frac{r}{d} \left(\frac{\beta + r/d}{1 + r/d} \right)}. \quad (1)$$

由此得单电子与原子实之间的势能表式为

$$U(r) = -z^* e^2 / r = U_0(r) + U'(r).$$

其中

$$U_0(r) = -\frac{e^2}{r} - \frac{(z-1)(x_1 a_1 + x_2 a_2) d e^2}{r^2}, \quad (2)$$

$$U'(r) = \frac{(z-1)x_1 a_1^2 d^2 e^2}{r^2(r+a_1 d)} + \frac{(z-1)x_2 a_2^2 d^2 e^2}{r^2(r+a_2 d)}, \quad (3)$$

$$a_1 = \frac{1}{2}(\beta + 1 - \sqrt{(\beta + 1)^2 - 4}), \quad (4)$$

$$a_2 = \frac{1}{2}(\beta + 1 + \sqrt{(\beta + 1)^2 - 4}),$$

$$x_1 = \frac{z\beta - 1 - (z-1)a_1}{(z-1)(a_2 - a_1)}, \quad (5)$$

$$x_2 = 1 - x_1 = -\frac{z\beta - 1 - (z-1)a_2}{(z-1)(a_2 - a_1)}.$$

不难看出,采用这样的唯象势,原子实的有效电荷在 $r \rightarrow 0$ 和 $r \rightarrow \infty$ 时有合理的渐近行为,且原子实的电场可看作由位于原点的 $+e$ 电荷及两个电偶极矩分别为 $p_1 = (z-1)x_1 e a_1 d$, $p_2 = (z-1)x_2 e a_2 d$ 的电偶极子共同产生.上面各式中的 β 与 d 为电偶极子的电荷参量,它们既确定了两个点电荷对内核电荷的分配,也确定了两电荷与原子核的间距及方位.这样就使两电荷模型至少应需的 3 个参量缩并为 2 个.

由于原子处于高 Rydberg 态时 $n \gg \Delta$, 径向量子数 $n_r = n - l - 1 \gg 1$, 同时满足

微扰论与 WKB 近似的适用条件,故可用 PWKB 来处理. 定义有效角量子数 l' 为

$$(l' + 1/2)^2 = (l + 1/2)^2 - 2(z - 1)(x_1 a_1 + x_2 a_2) d/a_0, \quad (6)$$

将式(2)(3)(6)代入 PWKB 确定体系能量的方程式

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!} \left(\frac{d}{dE} \right)^m \int_{r_1}^{r_2} (U')^m \sqrt{E - U_0 - (l + 1/2)^2/r^2} dr = (n_r + 1/2)\pi,$$

在一级近似下,有

$$\int_{r_1}^{r_2} \sqrt{E + \frac{e^2}{r} - \frac{(l' + 1/2)^2}{r^2}} dr - \frac{d}{dE} \int_{r_1}^{r_2} U' \sqrt{E + \frac{e^2}{r} - \frac{(l' + 1/2)^2}{r^2}} dr = (n_r + 1/2)\pi. \quad (7)$$

此处, r_1, r_2 为经典回转点. 引入无量纲量

$$\epsilon = \frac{E}{e^2 a_0}, \quad \xi = \frac{r}{a_0}, \quad b = \frac{d}{a_0}, \quad (8)$$

并完成式(7)的计算. 注意到 $-2\epsilon = 1/(n - \Delta)^2$, 而主量子数 $n = n_r + l + 1$, 遂得确定量子亏损的计算式如下:

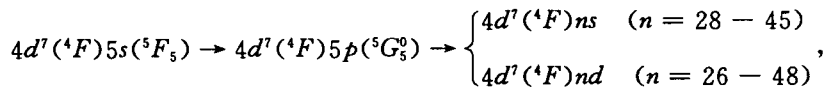
$$\Delta = l - l' - (z - 1)b \times \sum_{i=1}^2 \left[\frac{1}{l' + \frac{1}{2}} - \frac{1}{\sqrt{(l' + \frac{1}{2})^2 + 2a_i b + \left(\frac{a_i b}{n - \Delta}\right)^2}} \right] x_i a_i. \quad (9)$$

原子高 Rydberg 态的能量和量子亏损的关系为

$$E = I. P. - R/(n - \Delta)^2, \quad (10)$$

式中 $I. P.$ 为原子的第一电离阈值, R 为原子的 Rydberg 常数. 将据式(9)得到的 Δ 值代入式(10), 即可得到能量值.

在文[5]中, 用两步激光泵浦, 将基态 Ru 原子 ($z = 44$) 激发到高 Rydberg 态:



并用延迟脉冲场电离法测得 Ru 原子的 Rydberg 能级值(单位为 cm^{-1}). 文[5]给出的 Ru 原子第一电离阈值为 $I. P. = 7.36080 \pm 5 \text{ eV}$. 不难验算, 在实际计算量子亏损的实验值时, 该文所用的 $I. P. = 7.36076 \text{ eV}$ ($\sim 59368.48 \text{ cm}^{-1}$). 为了便于比较, 本文在用式(9)(10)计算 Ru 原子的 Rydberg 能级值时就取用此 $I. P.$ 值, 而 Ru 原子的 Rydberg 常数用 $R = 109736.72 \text{ cm}^{-1}$. 在拟合参数 $\beta = 44.038, b = 2.989(4d^7(^4F)ns)$; $\beta = 43.711, b = 4.422(4d^7(^4F)nd)$ 时, 能级计算值 E_{cal} 如表 1, 2 所示. 表中注以足标 exp 的值为实验值.

从两表中可以看出, 我们的理论计算值几乎重现了文[5]用 Dirac-Slater 自洽场方法和

QDT 所得的全部结果. 计算值与实验值的相符程度是可以令人满意的.

表 1 Ru 原子 $4d^7(4F)ns$ 系列能级值

| n | $E_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$ | $E_{\text{cal}}(\text{cm}^{-1})$ | n | $E_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$ | $E_{\text{cal}}(\text{cm}^{-1})$ |
|-----|----------------------------------|----------------------------------|-----|----------------------------------|----------------------------------|
| 28 | 59185.17 | 59186.24 | 37 | 59270.98 | 59270.95 |
| 29 | 59199.38 | 59200.24 | 38 | 59276.87 | 59276.51 |
| 30 | 59212.77 | 59212.69 | 39 | 59281.91 | 59281.62 |
| 31 | 59223.82 | 59223.80 | 40 | 59286.37 | 58286.30 |
| 32 | 59233.80 | 59233.77 | 41 | 59291.09 | 59290.63 |
| 33 | 59243.02 | 59242.73 | 42 | 59294.96 | 59294.61 |
| 34 | 59250.82 | 59250.84 | 43 | 59298.57 | 59298.30 |
| 35 | 59258.13 | 59258.18 | 44 | 59301.86 | 59301.72 |
| 36 | 59264.93 | 59264.86 | 45 | 59304.89 | 59304.89 |

表 2 Ru 原子 $4d^7(4F)nd$ 系列能级值

| n | $E_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$ | $E_{\text{cal}}(\text{cm}^{-1})$ | n | $E_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$ | $E_{\text{cal}}(\text{cm}^{-1})$ |
|-----|----------------------------------|----------------------------------|-----|----------------------------------|----------------------------------|
| 26 | 59177.65 | 59179.03 | 38 | 59284.44 | 59284.15 |
| 27 | 59192.70 | 59193.86 | 39 | 59288.81 | 59288.64 |
| 28 | 59206.07 | 59207.00 | 40 | 59293.36 | 59292.78 |
| 29 | 59218.80 | 59218.72 | 41 | 59296.64 | 59296.61 |
| 30 | 59228.85 | 59229.21 | 42 | 59300.52 | 59300.15 |
| 31 | 59238.41 | 59238.63 | 43 | 59303.21 | 59303.43 |
| 32 | 59246.88 | 59247.13 | 44 | 59306.66 | 59306.49 |
| 33 | 59254.77 | 59254.82 | 45 | 59309.45 | 59309.34 |
| 34 | 59261.57 | 59261.80 | 46 | 59311.64 | 59311.99 |
| 35 | 59268.46 | 59268.15 | 47 | 59313.91 | 59314.47 |
| 36 | 59274.01 | 59273.96 | 48 | 59316.10 | 59316.79 |
| 37 | 59279.47 | 59279.27 | | | |

2 讨论与结语

(1) 先来分析式(2)(3)所示的唯象势及其所揭示结果的物理意义. 对式(4)(5)作不等式分析可知, 当 $\beta > z - 1 + 1/z$ 时, 有

$$a_2 > a_1 > 0, \quad x_1 > 1, \quad x_2 < 0. \quad (11)$$

而当

$$\beta > z - 1 + 1/z + \sqrt[3]{z - 1/z} \quad (12)$$

时, 则必有

$$x_1 a_1^3 + x_2 a_2^3 < 0. \quad (13)$$

在本文中, 两个 Rydberg 系列所采用的 β 值都落在式(12)标出的区间内. 由此可见, 用以模拟 Ru 原子内核电子电场性质的一对电偶极子具有相反的极性.

文[6]在讨论原子实极化性质时指出, 原子哈密顿量中的 $1/r^4$ 项

$$V_{\text{pol}}(r) = -\frac{1}{2} \alpha_d (1/r^4) \quad (14)$$

为电偶极极化势, 其中 α_d 为有效电偶极极化系数. 若将本文式(3)中的 U' 按 $1/r$ 作幂展开, 有

$$U'(r) = (z-1)e^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (x_1 a_1^n + x_2 a_2^n) d^n}{r^{n+1}}. \quad (15)$$

对照上面两式易知, 在式(15)中, 与有效电偶极极化系数对应的量是

$$\alpha_d = 2(z-1)(x_1 a_1^3 + x_2 a_2^3) b^3 (a_0^3).$$

对于不同的 l 轨道, 原子实极化对量子亏损的贡献, 与 α_d 密切相关. 如果 $b < 0$, 由于式(13)成立, $\alpha_d > 0$. 在此情况下, 原子实极化对量子亏损有贡献(当然并不排斥轨道贯穿的贡献); 如 α_d 足够大, 对量子亏损的贡献将主要来自极化. 相反地, 当 $b > 0$ 时, 两个异性电偶极子的相对配置使 $\alpha_d < 0$. 于是习惯上的原子实极化的概念已无意义, 对量子亏损的贡献来自轨道贯穿. 由此可以判断, 在本文涉及的 Ru 原子的两个 Rydberg 系列中, ns 电子与 nd 电子对原子实的轨道贯穿应是非常强烈的.

(2) 在量子亏损由轨道贯穿引起的情况下, 量子亏损在测量上的特征是 $\partial\Delta/\partial n < 0$, 即对于同一个 l , Δ 随着 n 增大而减小, 并渐趋饱和^[7]. 对此处讨论的 Ru 原子的两个 Rydberg 系列, 用式(9)所作的计算证实了这一点. 用最小二乘方法对文[5]给出的 Δ_{exp} (原文记为 $\mu_{\text{实验}}$) 进行处理, 也可发现这一变化趋势.

(3) 文[4]在讨论碱金属原子高激发态时提出了一种漫渐有心势. 该唯象势是用一对电偶极子来模拟原子内核电子的电场性质, 并使整个原子实的有效电荷在 $r \rightarrow 0$ 和 $r \rightarrow \infty$ 时有合理的渐近行为. 由于两个电偶极子的位置可以相对配置, 故可兼顾单电子对原子实的极化效应与贯穿效应. 鉴于碱金属原子高激发态和一般原子高 Rydberg 态在物理上的相似性, 本文将该唯象势应用于后者. 对 Ru 原子的两个 Rydberg 系列所作的计算表明, 这一推广可以取得一些具有物理意义的结果, 定量计算与实验数据的符合程度也是比较好的.

参 考 文 献

- 1 Greene C, Fono U, Strinati G. General form of the quantum-defect theory. *Phys Rev A*, 1979, 19: 1485
- 2 Aymar M, Debarre A, Robaux O. Highly excited levels of neutral ytterbium II Multichannel quantum defect analysis of odd- and even-parity spectra. *J Phys B: Atom Molec Phys*. 1980, 13: 1089
- 3 Cowan D. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. Berkeley: University of California Press, 1981
- 4 卢书城. 碱金属原子高激发态的唯象势. *上海师范大学学报(自然科学版)*, 1996, 25(1): 34
- 5 许祥源等. Ru 原子高 Rydberg 态研究. *物理学报*, 1989, 38(10): 1665
- 6 Freeman R R et al. Core polarization and quantum defect in high-angular-momentum states of alkali atoms. *Phys Rev A*, 1976, 14: 1614
- 7 王永昌, 王曼英. 碱金属原子量子数亏损的规律性. *大学物理*, 1986, 5(7): 6

A Phenomenological Potential Used to Calculate the Energy Levels of High Rydberg States of Ru

Lu Shucheng Wang Song Chen Weichao

(Department of Physics)

Abstract A phenomenological potential applied to alkali metal atom is generalized to the high Rydberg states of general atoms. On the basis of this potential, the calculation of the Rydberg energy levels of Ru in $4d^7(^4F)ns$ ($n = 28 - 45$) and $4d^7(^4F)nd$ ($n = 26 - 48$) series is presented by using the perturbation - WKB method. The results agree well with those got from the experiment.

Key words phenomenological potential; atom; high Rydberg states