

用 Hammerling 交换势计算碱金属原子高激发态能级*

赵新闻¹, 李毓成²

(1. 中南大学 物理科学与技术学院, 湖南 长沙 410083; 2. 辽宁大学 物理系, 辽宁 沈阳 110036)

摘要: 考虑了碱金属原子高激发态价电子与原子实电子 coulomb 相互作用、交换相互作用以及极化相互作用(长程关联效应), 计算了碱金属原子 Li, Na, K 高激发态($6 \leq N \leq 15, l \leq 2$) 波函数及能级. 计算结果表明: 交换势取为 GKS 势时, 能级计算值比实验值偏低; 取为 hammerling 势时, 计算值与实验值符合很好.

关键词: 高激发态; X_α 法; hammerling 交换势

中图分类号: O 59; T G 146. 2 **文献标识码:** A

文章编号: 0258-7971(2003)01-0033-04

原子高激发态的研究对天体物理、等离子体物理、大气物理、凝聚态物理、激光化学等相关学科的发展产生了直接的或深远的影响, 并且在航天事业、激光技术、同位素分离以及稀有矿藏探测等众多技术领域获得应用^[1, 2]. 目前, 原子高激发态研究的一个重要方面是要发展精确可靠的理论计算方法, 以便能够获得形式简单、应用方便且具有足够精度的原子波函数及能量, 并由此计算出描述原子里德堡态性质的重要物理量如跃迁振子强度、能级寿命和标量、张量极化率及碰撞截面等.

对于原子的高激发态, 目前一个普遍采用的方法是使用量子亏损理论给出的 Bates-Damgaard 波函数, 即所谓的 coulomb 近似(CA)波函数^[3], 但是, 这种 CA 波函数在原点是发散的, 并且得不到正确的节点数, 用它计算偶极矩阵元存在决定级数在何处截断的困难^[4], 而且由于累积误差的存在, 使得难以计算较高的里德堡态^[5]. 近年来, 何兴虹、李白文等人提出了一种具有解析解的原子唯象势模型^[6], 由这种模型得出的径向波函数的节点数与 H-F 波函数的节点数相同, 波函数在外区与 HFS 波函数以及 CA 波函数十分接近, 但所得到的解析波函数含有由量子亏损决定的待定参数, 量子亏损的精度会影响波函数的精确性, 为了得到较好的波函数应选用精度较高的量子亏损. Szasz 及 McGinn 等人采用 Hellmann 模型势^[7], 以氢原子波

函数为试探波函数, 用变分法计算了碱金属原子能级, Szasz 理论计算结果虽与实验符合较好, 但选用的参数较多, 而且模型势参数值与试探波函数的选择有关.

我们的工作是在 X_α 法基础上, 考虑价电子与原子实极化作用, 计算了碱金属原子 Li, Na, K 高激发态($6 \leq N \leq 15, l \leq 2$) 波函数和能级. 计算结果表明, 当用基态 GKS(Gaspar Kohn sham) 交换势代替高激发态交换势时, 能级计算值比实验值偏低, 若高激发态交换势被 Hammerling 交换势代替时, 能级计算值与实验值符合很好.

1 理论方法

由 X_α 方法可知, 碱金属原子价电子的薛定谔方程为(本文均为原子单位)

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) \right] \Phi(\mathbf{r}) = E \Phi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

其中势函数 $V(r)$ 计及尾部修正后取为

$$\begin{aligned} V(r) &= -\frac{Z}{r} + V_c^S(r) + V_{xx\alpha}(r) \quad r \leq r_0 \\ &= -\frac{Z - N + 1}{r} \quad r > r_0, \quad (2) \end{aligned}$$

$V_c^S(r)$ 为包括价电子自相互作用势在内的 coulomb 势. $V_{xx\alpha}(r)$ 为包括价电子自相互作用势在内的价电子 HF 交换势.

用分离变量法可由式(1)得径向波函数方程

* 收稿日期: 2002-09-18

作者简介: 赵新闻(1963-), 男, 湖南人, 硕士, 讲师, 主要从事原子与分子物理理论研究.

$$\frac{d^2 p_{nl}(r)}{dr^2} + \left[2E - 2V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] p_{nl}(r) = 0, \quad (3)$$

对 $V(r)$ 表达式, 当价电子处于高激发态时, 价电子与原子实中电子相互排斥, 使原子实中正负电荷中心不再重合, 从而产生电矩, 即价电子极化了原子实. 反过来, 极化了的原子实对价电子产生一个偶极矩的作用, 可用极化势 $V_p(r)$ 来表示, 即对碱金属原子高激发态的价电子, 式(3)中 $V(r)$ 表达式在 $r \leq r_0$ 时应为

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + V_c^S(r) + V_{xx\alpha}(r) + V_p(r), \quad (4)$$

Coulomb 势 $V_c^S(r)$ 表达式为^[8]

$$V_c^S(r) = \frac{1}{r} \int_0^r \sum_p N_p P_{n_l}^2(t) dt + \int_r^\infty \frac{1}{t} \sum_p N_p P_{n_l}^2(t) dt. \quad (5)$$

对碱金属原子高激发态, 价电子与原子实相距比较远, 且原子实中电子处在闭壳层上, 核心电子与核作用比较强, 而价电子与原子实作用比较弱, 其极化势 $V_p(r)$ 可看成微扰, 当忽略价电子在不同态的运动对原子实的影响时, 则原子实可以近似看成是一个离子, 相当于价电子在一个冻结核心下运动, 此时 Coulomb 势内壳层波函数可用相应离子解析波函数代替^[9], 计算如下

$$V_c^S(r) = V_{c_1}^S(r) + V_{c_2}^S(r), \quad (6)$$

$$V_{c_1}^S(r) = \frac{1}{r} \sum_p N_p \int_0^r P_{n_l}^2(t) dt = \frac{1}{r} \sum_\lambda q_\lambda \int_0^r \left[t \sum_p N_p t^{(n_p-1)} e^{-\xi_p t} c_p \right]^2 dt = \sum_\lambda q_\lambda \sum_{p=1} N_p c_p \sum_{p'=1} N_{p'} c_{p'} \cdot \frac{(n_p + n_{p'})!}{(\xi_p + \xi_{p'})^{n_p + n_{p'} + 1}} \cdot \frac{1}{r} \cdot \left[1 - e^{-(\xi_p + \xi_{p'})r} \sum_{k=0}^{(n_p + n_{p'})} \frac{(\xi_p + \xi_{p'})^k}{k!} r^k \right], \quad (7)$$

$$V_{c_2}^S(r) = \int_r^\infty \frac{1}{t} \sum_p N_p P_{n_l}^2(t) dt = \int_r^\infty \frac{1}{t} \sum_\lambda q_\lambda \left[t \sum_p N_p t^{(n_p-1)} e^{-\xi_p t} c_p \right]^2 dt = \sum_\lambda q_\lambda \sum_{p=1} N_p c_p \sum_{p'=1} N_{p'} c_{p'} \cdot$$

$$\frac{(n_p + n_{p'} - 1)!}{(\xi_p + \xi_{p'})^{(n_p + n_{p'})}} \cdot \sum_{k=0}^{(n_p + n_{p'} - 1)} \frac{(\xi_p + \xi_{p'})^k}{k!} r^k e^{-(\xi_p + \xi_{p'})r}, \quad (8)$$

其中 $N_p = [(2n_p)!]^{-\frac{1}{2}} (2\xi_p)^{n_p + \frac{1}{2}}$ 为归一化系数, n_p, ξ_p, c_p 为已知常数, λ 代表壳层, $q_\lambda = N_p$ 为壳层电子数.

交换势 $V_{xx\alpha}(r)$ 表达式为^[8]

$$V_{xx\alpha}(r) = -3\alpha \left[\frac{3}{32\pi^2 r^2} \sum_p N_p P_{n_l}^2(r) \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (9)$$

同理内壳层波函数用相应离子解析波函数代替得

$$V_{xx\alpha}(r) = -3\alpha \left[\frac{3}{32\pi^2 r^2} \sum_\lambda q_\lambda \cdot \left[r \sum_p N_p r^{(n_p-1)} e^{-\xi_p r} c_p \right]^2 \right]^{\frac{1}{3}} = -3\alpha \left[\frac{3}{32\pi^2 r^2} \sum_\lambda q_\lambda \sum_{p=1} N_p c_p \cdot \sum_{p'=1} N_{p'} c_{p'} r^{(n_p + n_{p'} - 2)} \cdot e^{-(\xi_p + \xi_{p'})r} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (10)$$

外壳层波函数用迭代法确定. 其中 α 是个数值因子, 称为交换参数, 如果取 $\alpha = 1$, $V_{xx\alpha}(r)$ 就是 Slater 交换势; 如果取 $\alpha = 2/3$, 就是 GKS 交换势, 实际计算时, 可在 $1 \sim 2/3$ 之间选取适当的数值, 以便获得最优结果. 而对于高激发态价电子, 交换参数 α 可调得比 $2/3$ 更少, 此时交换势称为 hammerling 交换势^[10].

虽然价电子对原子实影响很小, 但还是存在, 可以看成微扰, 其极化势的表达式为

$$V_p(r) = -\frac{\alpha d}{2(r^2 + r_0^2)^2}, \quad (11)$$

对 Li^+ $\alpha_d = 0.1894$, $r_0 = 0.6667$,

对 Na^+ $\alpha_d = 0.9457$, $r_0 = 0.9091$,

对 K^+ $\alpha_d = 5.457$, $r_0 = 0.9471$.

通过求解式(3), 可得碱金属原子高激发态波函数及能量本征值.

2 计算结果分析与讨论

利用式(3)~(11), 用数值方法, 我们计算了 Li, Na, K 原子主量子数 $N = 6 \sim 15$, 轨道量子数 $l = 0, 1, 2$ 的波函数和能量, 其能量数据见表 1~3.

计算值^[1]取的是 GKS 交换势, 交换参数 α 取为 2/3, 能级计算值比实验值偏低, 这是因为当价电子处于基态时, 电子离原子实近, 交换作用强, GKS 交换势能较好描述这一相互作用, 而当价电子处于高激发态时, 价电子离原子实远, 交换作用

弱, 故 GKS 交换势不适用于高激发态交换势, 计算值^[2]中把 GKS 交换势换为 hammerling 交换势时, 计算结果与实验数据符合很好, 比文献[11]计算值更接近实验值. 因此, 我们预期 hammerling 交换势是精确计算所有碱金属原子高激发态的较好方法.

表 1 锂原子能级
Tab. 1 Energy of Li atom

状态	S			P			D		
	α	2/3	0.249	2/3	0.114	2/3	0.088		
N	实验值	计算值[1]	计算值[2]	实验值	计算值[1]	计算值[2]	实验值	计算值[1]	计算值[2]
6	-0.015 95	-0.016 39	-0.015 95	-0.014 12	-0.014 68	-0.014 12	-0.013 90	-0.013 91	-0.013 90
7	-0.011 48	-0.011 77	-0.011 48	-0.010 35	-0.010 73	-0.010 35	-0.010 21	-0.010 26	-0.010 22
8	-0.008 66	-0.008 86	-0.008 66	-0.007 91	-0.008 18	-0.007 91	-0.007 82	-0.007 87	-0.007 82
9		-0.006 91	-0.006 76	-0.006 24	-0.006 44	-0.006 24	-0.006 17	-0.006 22	-0.006 18
10	-0.005 43	-0.005 54	-0.005 42	-0.005 05	-0.005 20	-0.005 05	-0.005 00	-0.005 04	-0.005 00
11	-0.004 45	-0.004 54	-0.004 45		-0.004 29	-0.004 17		-0.004 16	-0.004 14
12		-0.003 78	-0.003 71		-0.003 59	-0.003 50		-0.003 50	-0.003 47
13		-0.003 20	-0.003 15		-0.003 06	-0.002 98		-0.002 98	-0.002 96
14		-0.002 75	-0.002 70		-0.002 63	-0.002 57		-0.002 57	-0.002 55
15		-0.002 38	-0.002 34		-0.002 29	-0.002 24		-0.002 24	-0.002 22

表 2 钠原子能级
Tab. 2 Energy of Na atom

状态	S			P			D		
	α	2/3	0.261 7	2/3	0.253	2/3	0.077		
N	实验值	计算值[1]	计算值[2]	实验值	计算值[1]	计算值[2]	实验值	计算值[1]	计算值[2]
6	-0.023 14	-0.024 22	-0.023 16	-0.018 93	-0.019 79	-0.018 93	-0.013 96	-0.014 08	-0.013 96
7	-0.015 67	-0.016 34	-0.015 68	-0.013 26	-0.013 84	-0.013 26	-0.010 25	-0.010 38	-0.010 25
8	-0.011 31	-0.011 74	-0.011 31	-0.009 81	-0.010 20	-0.009 80	-0.007 84	-0.007 95	-0.007 84
9	-0.008 55	-0.008 84	-0.008 55	-0.007 54	-0.007 82	-0.007 54	-0.006 20	-0.006 28	-0.006 19
10	-0.006 69	-0.006 90	-0.006 68	-0.005 98	-0.006 19	-0.005 98	-0.005 02	-0.005 08	-0.005 02
11	-0.005 36	-0.005 33	-0.005 37	-0.004 86	-0.005 02	-0.004 86	-0.004 15	-0.004 20	-0.004 14
12		-0.004 53	-0.004 41		-0.004 15	-0.004 03		-0.003 53	-0.003 48
13		-0.003 78	-0.003 68		-0.003 49	-0.003 39		-0.003 00	-0.002 96
14		-0.003 20	-0.003 12		-0.002 97	-0.002 89		-0.002 59	-0.002 56
15		-0.002 75	-0.002 68		-0.002 56	-0.002 50		-0.002 25	-0.002 23

表 3 钾原子能级
Tab. 3 Energy of K atom

状态 α	S			P			D		
	2/3	0.063		2/3	0.041		2/3	0.011	
N	实验值	计算值[1]	计算值[2]	实验值	计算值[1]	计算值[2]	实验值	计算值[1]	计算值[2]
6	-0.034 66	-0.038 77	-0.034 68	-0.027 40	-0.030 91	-0.027 40	-0.015 11	-0.020 25	-0.015 12
7	-0.021 59	-0.023 88	-0.021 60	-0.017 96	-0.020 03	-0.017 97	-0.010 99	-0.014 18	-0.010 99
8	-0.014 79	-0.016 12	-0.014 81	-0.012 68	-0.013 97	-0.012 69	-0.008 35	-0.010 46	-0.008 34
9	-0.010 77	-0.011 61	-0.010 80	-0.009 43	-0.010 27	-0.009 43	-0.006 55	-0.008 01	-0.006 55
10	-0.008 18	-0.008 76	-0.008 21	-0.007 29	-0.007 87	-0.007 29	-0.005 28	-0.006 33	-0.005 29
11	-0.006 44	-0.006 84	-0.006 45	-0.005 80	-0.006 23	-0.005 80	-0.004 34	-0.005 12	-0.004 34
12	-0.005 20	-0.005 49	-0.005 20		-0.005 04	-0.004 74		-0.004 23	-0.003 63
13		-0.004 50	-0.004 28		-0.004 17	-0.003 94		-0.003 55	-0.003 08
14		-0.003 76	-0.003 59		-0.003 50	-0.003 32		-0.003 02	-0.002 65
15		-0.003 18	-0.003 05		-0.002 98	-0.002 85		-0.002 60	-0.002 31

参考文献:

- [1] GALLAGHER T F, EDELSTEIN S A. Collisional angular momentum mixing in Rydberg states of sodium [J]. Phys Rev Lett, 1975, 35(10): 644—648.
- [2] GALLAGHER T F. Collisional angular momentum mixing of Rydberg states of Na by He, Ne, and Ar⁺ [J]. Phys Rev, 1977, A15(5): 1945—1949.
- [3] LI Yur cheng, REGEMORTER H V. Semiclassical and quantum form factors in Rydberg neutral collisions [J]. J Phys, 1981, 14(3): 4025—4040.
- [4] BARRY BEBB H. Quantitative theory of the two photon ionization of the alkali atoms [J]. Phys Rev, 1966, 149(1): 25—32.
- [5] CONSTANTINE E, Theodosiou. Lifetimes of alkali metal atom rydberg states [J]. Phys Rev, 1984, A30(5): 2881—2889.
- [6] HE Xing hong, LI Bai wen. Model potential calculation of lifetimes of rydberg states of alkali atoms [J]. J Phys, 1990, 23(8): 661—667.
- [7] LEVENTE S, GEORGE M. Energy-term calculations with hellmanr type pseudopotential [J]. J Chem Phys, 1965, 42(7): 2363—2367.
- [8] 赵伊君, 张志杰. 原子结构的计算 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [9] ENRICO C, CARLA R. Roothaan hartree fock atomic wavefunctions [J]. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1974, 14(3): 177—183.
- [10] 苟清泉, 杨向东. 慢电子对甲烷分子的弹性散射截面计算 [J]. 原子与分子物理学报, 1985, 2: 1—13.
- [11] 林在昆, 千文甲. 用 Hellman 模型势的 Hypervirial-Pade 方法计算碱金属原子能级 [J]. 原子与分子物理学报, 1989, 6(2): 974—978.

Calculation of energy levels of alkali metal atoms highly excited states by using Hammerling exchange potential

ZHAO Xir wen¹, LI Yur cheng²

(1. College of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: Considering the electron coulomb interaction and exchange interaction and polarization interaction (electron correlation effect) between the highly excited state electron of the alkali metal atom and the ion core electrons, we calculated the wave function and energy levels of alkali metal atom Li, Na, K highly excited states ($6 \leq N \leq 15, l \leq 2$). The calculated results indicate that our energy levels values are lower than experimental data when the highly excited states exchange potential is replaced by GKS potential; If the highly excited states exchange potential is replaced by the hammerling potential our theoretical results are in good agreement with the experiment.

Key words: highly excited state; X_α method; hammerling exchange potential