第 36 卷 第 8 期　　物 理 学 报　　Vol. 36, No. 8
1987 年 8 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Aug., 1987

Na 原子高里德伯态的波函数和振子强度

李白文 陈暖球 张学荣[1] 张承修
(中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理开放研究实验室)

1986 年 8 月 16 日收到

提　　要

用我们提出的一种具有解析解的原子唯象势模型,计算了 Na 原子里德伯态 ($10 \leqslant n \leqslant 40$) 的波函数和 ns—n'p, np—n'd, nd—$n'f$ 高里德伯态间的振子强度,与 CA 方法得到的结果很接近. 计算结果表明,上述振子强度满足某种标度律.

一、引　　言

里德伯原子是目前原子物理研究中的一个重要课题. 由于里德伯原子的一系列特别性质,它不仅对基础研究很有意义,而且在应用技术方面也有实用前景[1]. 里德伯原子理论研究的基本问题是如何求得各态的波函数. 在高激发态情形下,用 Hartree-Fock 方法求波函数计算量较大,而且因为是数值解,应用不大方便. 目前一个普遍采用的方法是使用库仑近似波函数[2](简称 CA 方法). 但是,这种 CA 波函数在原点是发散的,并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[3]. 在文献[4]中,我们提出了一种具有解析解的原子唯象势模型. 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. 因此这种模型能给出适用于里德伯态的解析波函数.

在里德伯原子的研究中,振子强度的计算是一个很重要的问题. 不少人用 CA 波函数计算过一些原子的振子强度,但都限于较低的激发态 ($n \sim 10$)[5]. Anderson 和 Zilitis[6] 用参数势的方法,也计算了碱原子的一些振子强度,但也仅限于 $n \leqslant 18$ 的情形. Gounand[7] 在 CA 方法的基础上,使用改进的级数截断判别方法,系统地计算了碱原子诸态 ($n \leqslant 28$) 间的径向矩阵元和振子强度. 据我们所知,这是迄今已发表的用 CA 波函数直接算出的 n 值最高的里德伯态间振子强度的数据. 对于更高的激发态,直接用 CA 波函数计算径向矩阵元,会出现计算精度的问题[7]. Edmonds 等人[8]用扩展了的Naccache 半经典近似方法, Fonck 等人[9]用半经典的 WKB 量子亏损波函数取代原来的 CA 波函数的方法,分别讨论了更高激发态间的径向积分问题. 但他们的结果仅限于应用到初态和末态的主量子数相差不大的情形.

本文用我们提出的原子势模型[4],系统地计算了 Na 原子里德伯态 ($10 \leqslant n \leqslant 40$) 的

---

1) 武汉大学物理系.

波函数，并且利用得出的原子解析波函数，计算了 Na 原子的 s—p，p—d，和 d—f 的振子强度，还与 CA 方法得到的结果进行了比较和讨论．计算结果表明，Na 原子高里德伯态间跃迁的振子强度满足某种标度律，利用这种标度律可外推得到更高里德伯态间跃迁的振子强度值．

二、Na 原子高里德伯态的波函数

在文献[4]中，详细讨论了我们提出的一种原子势模型．在这个原子势模型中，设碱原子价电子的势能为

$$V(r) = -\frac{z_p(r)e^2}{r}, \tag{1}$$

$$z_p(r) = \Delta + \frac{\alpha'}{r+\gamma'} + \frac{\beta'}{(r+\gamma')^2}, \tag{2}$$

$$\Delta = 1 + \delta, \tag{3}$$

式中 $z_p(r)$ 是价电子在 r 处感受的有效核电荷；δ 是离化度，对本文计算的中性原子 $\delta = 0$；α'，β'，γ' 是依赖于态的参数．从物理上考虑，当 $r \to \infty$ 时，碱原子中价电子的势能应趋于纯库仑势能；而当 $r \to 0$ 时，应等于原子核产生的势能．因此 $z_p(r)$ 应具有以下渐近形式：

$$z_p(r)_{r\to\infty} = 1 + \delta, \tag{4}$$

$$z_p(r)_{r\to 0} = z = 1 + \delta + \frac{\alpha'}{\gamma'} + \frac{\beta'}{\gamma'^2}. \tag{5}$$

这样，三个参数 α'，β'，γ' 实际上只有两个是独立的．含有这一势能 $V(r)$ 的薛定谔方程有解析解，束缚态解为

$$\phi_{nlm} = R_{nl}(\rho)Y_l^m(\theta, \varphi), \tag{6}$$

$$R_{nl}(\rho) = Ne^{-\rho/2}\rho^l(\rho+\gamma)^{-\delta_{nl}}\sum_{\nu=0}^{\bar{\nu}} a_\nu \rho^\nu, \quad a_0 = 1, \tag{7}$$

其中 $\rho = \alpha r$，$\gamma = \alpha\gamma'$，$\alpha = \dfrac{2\Delta}{n-\delta_{nl}} = (-4E_{nl})^{1/2}$，$N$ 是波函数的归一化系数．对于给定的 $|nl\rangle$ 态，以实验确定的 δ_{nl} 为输入，所有参数 α'，β'，γ' 和 $\bar{\nu}$ 个系数 a_ν，可由求解一组 $\bar{\nu}+3$ 个非线性联立方程唯一确定．这样求得的解析波函数 $R_{nl}(r)$ 具有正确的节点数，并且和 HFS 波函数有类似的行为．我们曾对 Na 原子 8s 态比较了这两类波函数，在 0—$100a_0$ 的整个区域，波函数的各对相应峰值位置相差小于 $1a_0$．因此这种波函数能较方便地用于计算各种以外区贡献为主的物理问题．

在波函数计算中值得注意的几个问题是：

1. 关于量子亏损的取值

在我们的计算中，唯一的输入参数是量子亏损 δ_{nl}，它将直接影响计算的结果．δ_{nl} 可由实验能量值算出，但当 n 很大时，已有的实验能量值(例如，Moore 能级表)并不完全，并且精度不高．因此得出的量子亏损值有较大的不确定性．对 Na 原子高里德伯态的量

子亏损，我们采用了 Martin 的半经验方法[10]，即认为量子亏损满足推广的里兹公式

$$\delta_{nl} = a + bm^{-2} + cm^{-4} + dm^{-6}, \tag{8}$$

式中 $m = n - \delta_0$，其中 δ_0 是各能级系列基态舍入到 0.1 的量子亏损. 不同 l 值相应于不同的一组系数 a, b, c, d，这些系数可以通过拟合低 n 时的实验能量值（这时实验值的精度较高）得到，然后利用(8)式即可求出任意态 $|nl\rangle$ 的 δ_{nl} 值. 与最新的实验值比较，结果表明这样确定的量子亏损值具有很高的精度.

2. 对 a_ν 计算精度的要求

在计算波函数时，需要通过解一组非线性方程来确定波函数中各项的系数 a_ν 以及势参数 γ. 当 n 很大时，由于波函数多项式中含 r 高次方的项（ν 大的项）在 r 大时贡献重要；多项式各项的系数 a_ν 又是正负相间的；且当 r 大时，各项 $a_\nu r^\nu$ 的绝对值彼此相差很小. 因此就要求在求解非线性方程组时，系数 a_ν（尤其是 ν 大时）的求解精度必须很高. 根据我们的计算，当 $n \leqslant 20$ 时，用双精度（32 位电子计算机）可满足要求；但当 $n > 20$ 时，必须采用四精度才能得到正确的波函数归一化因子和偶极矩阵元的数值. 实际计算表明，采用四精度计算，用拟牛顿法仍可使解迅速收敛到所需要的精度. 例如在 M-340S 计算机上，求解一个高里德伯态的波函数系数 a_ν 和势参数 γ，一般仅需 5 秒 CPU 时间.

3. 在波函数的计算中，归一化常数 N、势参数 γ 以及波函数中各项的系数 a_ν 都随 n 呈现出有规律的变化，可以对这些变化曲线作出数学拟合，从而对更高激发态的波函数计算提供帮助和判断. 对 N, γ 以及 ν 值较小时的波函数系数 a_ν 的精度很高. 例如，a_1 随 n 呈直线关系，a_2, a_3, a_4 可用一个三次多项式

$$a_\nu = A_\nu + B_\nu n + C_\nu n^2 + D_\nu n^3$$

作出精确拟合（可准确到 7 位有效数字）. 但当 ν 增大时，a_ν 随 n 变化越来越迅速，因此拟合精度也随之降低.

4. 由于本模型的势能 $V(r)$ 随态而异，故 l 相同 n 不同的各态不严格正交. 但是，当 n 较大时（例如 $n \geqslant 10$），α', β', γ' 的值随 n 的变化很小，并且最后渐渐趋于同一组数值. 因此对于高激发态，波函数是很好地近似正交的，数值计算也证明了这一点（见表1）.

三、Na 原子里德伯态间振子强度的计算

对 Na 原子的态 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$，若原子能量 $E_b > E_a$，则 $|a\rangle \to |b\rangle$ 的吸收振子强度（采用原子单位制）为[11]

$$f(b, a) = \frac{2}{3} |\langle n_a l_a | r | n_b l_b \rangle|^2 (E_b - E_a) \frac{\max(l_a, l_b)}{2l_a + 1}. \tag{9}$$

因此，问题的中心是计算矩阵元 $\langle n_a l_a | r | n_b l_b \rangle$. 将原子势模型的解析波函数代入，进行数值积分，即可求得矩阵元，从而得到 f 值.

我们计算了 Na 原子 $nl \to n'(l+1)$ 跃迁的振子强度，$10 \leqslant n(n') \leqslant 40$，$l = 0, 1, 2$. 限于篇幅，在表 2 中我们只列出了部份计算结果1)，以及 Gounand 用 CA 方法算出

1) 对于其它态间跃迁 f 值感兴趣的读者，可来函索取结果.

表 1　l 相同 n 不同的各态波函数的正交性

$l=0$			$l=1$			$l=2$			$l=3$		
n	n'		n	n'		n	n'		n	n'	
11	8	0.567×10^{-3}	18	27	0.704×10^{-3}	28	36	0.722×10^{-4}	28	36	0.997×10^{-6}
11	9	0.467×10^{-3}	19	27	0.321×10^{-4}						
12	9	0.399×10^{-3}	20	27	0.290×10^{-4}						
15	16	0.106×10^{-3}	27	36	0.120×10^{-4}						
23	27	0.927×10^{-4}									
27	36	0.465×10^{-4}									

表 2　Na 原子里德伯态间的振子强度值

n	n'	s—p		p—d			d—f	
		本工作	Gounand	本工作：用 δ_{nl} 为输入参数	本工作：用 δ'_{nl} 为输入参数	Gounand	本工作	Gounand
10	10	0.392+01	0.397+01	0.194+01	0.164+01	0.164+01	0.106+00	0.107+00
12	12	0.473+01	0.480+01	0.216+01	0.187+01	0.188+01	0.132+00	0.135+00
14	13	0.159+01	0.155+01	0.107+01	0.110+01	0.110+01	0.238+00	0.240+00
14	12	0.873−01	0.857−01	0.109−01	0.230−01	0.207−01	0.445−01	0.449−01
23	23	0.923+01	0.932+01	0.346+01	0.320+01	0.320+01	0.269+00	0.282+00
25	25	0.101+02	0.101+02	0.370+01	0.346+01	0.345+01	0.294+00	0.300+00
26	27	0.501+00	0.499+00	0.675+00		0.629+00	0.138+01	0.136+01
26	28	0.141+00	0.133+00	0.258+00		0.242+00	0.353+00	0.345+00
36	36	0.145+02		0.500+01			0.427+00	
36	37	0.702+00		0.880+00			0.173+01	
36	38	0.188+00		0.338+00			0.440+00	
36	39	0.812−01		0.174+00			0.192+00	
36	40	0.438−01		0.103+00			0.105+00	
38	38	0.153+02		0.527+01			0.451+00	
38	39	0.741+00		0.929+00			0.182+01	
38	40	0.199+00		0.352+00			0.461+00	
40	40	0.162+02		0.550+01			0.474+00	

的结果[7](他只计算了 $n\leqslant28$ 的情形)以资比较．比较表明：s—p，d—f 和 CA 法的结果很接近．在 $n\geqslant10$，$n\leqslant28$ 范围内，绝大多数相差在 5% 以内，个别最大相差约 60%．但 p—d 的结果和 CA 的有较大差别，在 n 和 n' 相近时，一般相差 10% 以内；当 $n'>n$ 时，一般相差 15% 左右；但当 $n'<n$ 时，个别相差一个量级(表 2 中未列出)．其原因可能是由于 s 态和 p 态波函数同时偏外，d 态和 f 态波函数都无穿透，故 s—p 和 d—f 的矩阵元的值较正确，但对于 p—d 跃迁，p 态波函数偏外，而 d 态不偏外，故此矩阵元的值与 CA 法的结果有较大差别．此外，对于 np—n'd 跃迁，当 n 和 n' 都较小且 $n>n'$ 时，振子强度值随 n' 呈现出不规则的起伏．这种不规则的起伏现象在 Gounand 的计算中对 Na 原子不出现，但却出现在 K 原子的 np—n'd 跃迁中．这一有趣的现象产生的原因有待进一步研究．

在我们的波函数计算中，输入参数是与实验能量值相联系的量子亏损 δ_{nl}. 在文献[4]中已指出，这样得到的波函数对 s 态和 p 态峰值，一般较 HFS 波函数偏外 $1a_0$ 左右. 如果不用由能量实验值定出的 δ_{nl} 作为输入来确定波函数，可用 r 平均值的表示式

$$\langle r\rangle = \frac{1}{2}\left[3n^2 - l(l+1)\right]$$

对 δ_{nl} 作修正. 此式虽是H原子 $\langle r\rangle$ 的表示式，但只要将 n 改为 $n-\delta_{nl}$，也可以很好地适用于碱原子. 于是得到

$$\delta'_{nl} = \delta_{nl} - \frac{\langle r\rangle - \langle r\rangle_{\mathrm{APM}}}{3(n-\delta_{nl})},$$

式中 $\langle r\rangle_{\mathrm{APM}}$ 是用此原子势模型和 δ_{nl} 定出的波函数算得的 r 平均值. 例如，对于 20p 态 δ_{nl} 的修正约为 2%，由 δ'_{nl} 定出的能量和实验能量只差约 0.2%. 用 δ'_{nl} 作输入参数时求得的波函数，在远区与 HFS 波函数的偏离明显减小，但在近区改变不明显. 用这种波函数计算振子强度时，原来 np—n'd 中当 $n > n'$ 时出现的 f 随 n' 的不规则起伏，现在不再出现；且当 $n = n'$ 时，f 值与 Gounand 得到的 f 值几乎一致，当 $n \approx n'$ 时，f 值与 Gounand 的更趋一致(见表 2)，但当 n 与 n' 相差大时，两种 f 值仍有较大差别.

为了比较起见，我们还计算了H原子相应的里德伯态的跃迁矩阵元. 结果表明：在 s—p 以及 p—d 的情形，两者数值相差很大. 例如 24s—28p 的偶极矩阵元，对H原子为 26.7；对 Na 原子则为 12.1. 这说明即使在很高激发态，电子对原子实的穿透效应仍十分重要，不能简单地用H原子波函数代替碱原子波函数. 但当 l 较大时，即近于无穿透时，例如在 d—f 的情形，H原子和 Na 原子的跃迁矩阵元的值十分接近，例如 24d—28f 的偶极矩阵元，对H原子为 30.5；对 Na 原子为 29.7. 因此，对 Na 原子，当 $l \geqslant 2$ 时，可用H原子波函数代替它的波函数.

四、标 度 律

Menzel[12] 在计算H原子高激发态间跃迁振子强度时指出：当 n 很大且 c 很小时，$n \to n+c$ 的吸收振子强度(各种可能 l 态之间的振子强度乘上相应的权重因子之和)有如下渐近关系：

$$f_{n+c,n} = \frac{4n}{3c^2} J_c(c) J'_c(c) \equiv nM(c),$$

式中 $c = 1, 2, 3, \cdots$；$J_c(c)$ 和 $J'_c(c)$ 分别是 Bessel 函数及其导数. $M(c)$ 的某些值列在表 3 中.

我们在 Na 原子振子强度的计算中发现：当 n 大（例如 $n \geqslant 15$）c 小时，Na 原子 s—p，p—d，d—f 的振子强度，存在和H原子类似的标度律，且对 s—p 跃迁，这种标度律当 n 小（$n > 4$）时也存在. 即

$$f_{(n+c)(l+1),nl} = nM_l(c),$$

式中 $M_l(c)$ 的某些值列于表 3 中.

显然，利用这种大 n 时的标度关系，可以外推求得更高激发态间的 f 值. 关于 Na 原

表 3　Na 原子的 $M_l(c)$ 值和 H 原子的 $M(c)$ 值

c	$M_l(c)$			$M(c)$
	$ns-(n+c)p$	$np-(n+c)d$	$nd-(n+c)f$	$n-n+c$
0	4.077×10^{-1}	1.200×10^{-1}	1.221×10^{-2}	—
1	2.003×10^{-2}	2.095×10^{-2}	3.628×10^{-2}	1.907749×10^{-1}
2	5.386×10^{-3}	7.966×10^{-3}	8.750×10^{-3}	2.633210×10^{-2}
3	2.329×10^{-3}	4.091×10^{-3}	3.750×10^{-3}	8.10562×10^{-3}
4	1.265×10^{-3}	2.410×10^{-3}	1.940×10^{-3}	3.49168×10^{-3}
5	7.823×10^{-4}	1.596×10^{-3}	1.207×10^{-3}	1.81185×10^{-3}

子振子强度标度律，我们将结合对其它碱原子高里德伯态间振子强度的计算另作详细讨论.

本文的工作得到中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理开放研究实验室基金的资助；计算工作在武汉大学计算中心 M-340S 计算机上进行，得到该中心的支持和帮助；中国科学院物理研究所李家明教授提供了非相对论性的原子自洽场波函数；Gounand 教授提供了他用 CA 方法计算的碱原子振子强度数据，在此一并谨致谢意.

参　考　文　献

[1] T. F. Gallagher *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **35**(1975), 644; *Phys. Rev.*, **A15**(1977), 1945; C. Fabre *et al.*, *Phys. Rev.*, **A18**(1978), 229.
[2] D. R. Bates and A. Damgaard, *Phil. Trans. R. Soc.*, **A242**(1949), 101.
[3] H. B. Bebb, *Phys. Rev.*, **149**(1966), 25.
[4] 刘炳模、陈暖球、刘金廷、梅平安、李名生、胡鸿彬、李白文、张承修，一种简单的原子唯象模型，中国科学院武汉物理研究所研究报告 (83—14).
[5] A. Lindgard and S. E. Nielsen, *Atom. Data. Nucl. Data Table*, **19**(1977), 534.
[6] E. M. Anderson and V. A. Zilitis, *Opt. Spektrosk*, **16**(1964), 177., *ibid.*, **16**(1964), 382.
[7] F. Gounand, *Journal de Physique*, **40**(1979), 457.
[8] A. R. Edmonds *et al.*, *J. Phys. B.* **12**(1979), 2781.
[9] R. J. Fonck and D. H. Tracy, *J. Phys. B*, **13**(1980), L101.
[10] W. C. Martin, *J. Opt. Soc. Am.*, **70**(1980), 784.
[11] I. Sobelmam, Atomic Spectra and Radiative Transitions, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1979).
[12] D. H. Menzel, *Ap. J. Suppl*, **18**(1969), 221.

WAVE FUNCTIONS FOR AND OSCILLATOR STRENGTHS BETWEEN HIGH RYDBERG STATES OF Na ATOM

Li Bai-wen　Chen Ai-qiu　Zhang Xue-rong[1)]　Zhang Cheng-xiu

(Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica)

Abstract

The phenomenological atomic potential model with analytical solutions[4] is employed to obtain the wave functions of the Rydberg states ($10\leqslant n\leqslant 40$) and the oscillator strengths of the ns—$n'p$, np—$n'd$ and nd—$n'f$ transitions between them. The results are very close to those obtained by the CA method. These results show that there exists a kind of scaling law for the above oscillator strengths.

1) Department of Physics, Wuhan University.