

原子实极化效应和钠原子 s 系列高 Rydberg 态能级寿命的计算*

贺黎明 杨 樾 陆 慧

(华东理工大学物理系, 上海 200237)

(2002 年 9 月 8 日收到, 2002 年 11 月 8 日收到修改稿)

利用相关效应的模型势方法计算了钠原子 Rydberg 态 s 系列的能级寿命. 此理论方法不依赖于实验参数. 计算结果很好地符合实验值, 并证实了这一理论模型的合理性.

关键词: 原子实极化, Rydberg 态, 跃迁矩阵元, 辐射寿命

PACC: 3110, 3130

1. 引 言

对于 Rydberg 原子的跃迁概率和能级寿命的研究和计算结果在物理学的许多领域, 如天体物理、等离子体物理、气体放电、热核聚变和激光分离同位素等方面都有非常广泛的应用^[1]. 这方面的理论计算可以为实验方法提供检验并且可以弥补实验数据的不足.

原子 Rydberg 态的研究是当今物理学的前沿课题之一^[2,3]. 随着激光光谱学技术和场电离技术等的发展和运用, 实验上的研究已可以达到相当高的激发态^[4-6]. 然而计算方法却主要是以库仑近似(CA)、数值库仑近似(NCA)和各类模型势等一类半经验方法为主^[7].

所谓半经验方法, 势或波函数中包含经验参数, 而这些参数的确定需要利用实验结果. 量子亏损理论是这类算法的典型代表. 依赖于实验结果是这类理论方法的严重缺陷, 为此, 有必要发展基于第一性原理, 不含经验参数的计算原子 Rydberg 态电子性质的较为严格的理论方法.

Spencer 等人^[8]利用低温条件(30K)测量了 Na 原子 Rydberg 态的能级寿命, 并用 CA 的计算结果与实验进行了比较. Theodosiou^[7]在系统地比较了 Rydberg 原子态的各类算法后, 提出了一种代表实际原子实作用势的模型势结构, 并计算了一系列碱金属原子 Rydberg 态能级寿命. 李白文、He 等人^[9-12]提出

了一种具有解析解的原子势模型, 计算了碱金属原子 Rydberg 态的振子强度和能级寿命. Migdalek 和 Kim^[13]利用相对论的模型势方法计算了重碱金属原子(钾、铷、铯)精细结构谱振子强度的相对比值, 指出为了得到与实验相一致的计算结果, 考虑原子实的极化效应是必要的. 李国胜、郑能武等人^[14]利用他们所提出的最弱约束电子势模型下的解析波函数, 计算了钠原子高 Rydberg 态的振子强度和能级寿命. 此外, 我们还注意到最近有关利用极化势的研究工作^[15,16], 但所计算的是较低的能级.

以上有关 Rydberg 态的计算均属半经验算法. 本文采用基于 SIC- X_α 的较严格的计算方法, 对于 Rydberg 电子态的交换参数采用自洽场模型^[17], 得到了优于其他理论方法的能级值计算结果. 整个计算不含经验参数. 在此基础上引入原子实极化修正, 计算了 Na 原子 s 系列高 Rydberg 态的能级寿命. 计算结果很好地符合实验, 并由此证实了原子实极化模型的合理性.

2. 理论与方法

对于碱金属这类原子的 Rydberg 电子态的研究, 在理论上实属较为简单的体系. 我们可以把这类称为单电子原子的体系分解为原子实(由原子核和核外闭壳层的电子组成)和 Rydberg 电子这样两部分. 对于处在原子实势场作用下的 Rydberg 电子满

* 国家自然科学基金(批准号:10074014)资助的课题.

足薛定谔方程

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

此方程在形式上与氢原子或类氢相同,但碱金属原子本质上还是多电子体系,势函数 $V(r)$ 中应包括电子间的相互作用.形式上可以把势分解成两部分,即

$$V(r) = V_c(r) + V_0(r), \quad (2)$$

其中 V_c 为 Coulomb 势,对于 Rydberg 电子来讲是主要的作用势,而把其他相对次要的相互作用归到 V_0 中.这些相互作用主要应包括相对论效应,原子实电子与 Rydberg 电子间的交换相互作用以及关联作用.

对于 Na 原子这类较轻的原子的相对论效应不很显著,本文计算中不予考虑.在原子的高激发态计算中很少采用从头计算法^[17], X_α 方法也不是一个很好的选择方案.在用 X_α 方法计算时,由于电子自相互作用不能很好地消除,需人为地引入尾部修正,导致对 Rydberg 态能级的计算结果会有较大的误差^[18].

本文参考 Perdew 等人^[19-21]提出的电子自相互作用修正的定域自旋密度函数(SIC-LSD)理论,如果不考虑其中的相关作用势,在 X_α 理论上,则有 SIC- X_α 方法^[17].此外,根据 X_α 方法不太适合于电荷密度较低的情况以及 Rydberg 电子态的特殊性,对于 Rydberg 态的计算不宜采用通常的 X_α 交换参数,而采用一种较为严格的 α 参数理论计算模型.由此得到的钠原子主线系激发态能级的计算结果非常接近实验值,且明显好于通常的 X_α 方法的理论计算值^[17].这种理论算法在模型上达到或接近 Hartree-Fock 方法,然而计算量却要小得多,因而更适合于 Rydberg 态的计算.

电子相关效应的严格计算存在着较大的困难,常用的算法有组态相互作用(CI)^[22]和多体微扰理论(MBPT)^[23]等.然而对于 Rydberg 原子体系则可以用原子实极化模型予以模拟,即采用一等势来近似地表示 Rydberg 电子与原子实之间的相关效应.这一模型的物理图像是,由于 Rydberg 电子的运动使原子实的电荷分布发生变化,由此产生一附加电磁场,从而再进一步影响 Rydberg 电子的运动状态,使体系的能量有一定程度的下降.

本文采用的极化势形式为^[13,24]

$$V_p = - \frac{\alpha r^2}{2(r^2 + r_0^2)^{3/2}}, \quad (3)$$

其中 α 为电偶极极化系数,本文采用 Johnson 和 Kolb^[25]利用相对论随机相(random phase)近似算法的计算结果.而 r_0 根据定义为原子实最外层轨道的半径,可根据实际波函数进行计算.

引入原子实极化效应,还应考虑其对偶极矩的影响,即将跃迁矩阵元中的偶极算符 $d = -r$ 修改为 $d = -r + d_c$.这里 $d_c = \alpha E$ 是由原子实受 Rydberg 电子的扰动所产生的附加偶极矩, E 为附加电场.根据极化势与极化电场的关系^[24]

$$V_p = - \frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (4)$$

可有

$$E = \frac{r}{(r^2 + r_0^2)^{3/2}}, \quad (5)$$

最后可得

$$d = -r + \frac{\alpha r}{(r^2 + r_0^2)^{3/2}} = - \left[1 - \frac{\alpha}{(r^2 + r_0^2)^{3/2}} \right] r. \quad (6)$$

根据带电体多极展开的物理图像,在近核区域采用上述偶极势及偶极算符修正的算法似有不合理之处.所以我们考虑将上述修正的范围设定为从 $2r_0$ 算起.

如果不考虑相对论精细结构能级分裂情况,原子的吸收振子强度(f 值)和自发跃迁概率可由下式计算^[26,27,41]:

$$f(a \rightarrow b) = \frac{2}{3} (E_b - E_a) \frac{l_{>}}{g_a} |s|^2, \quad (7)$$

$$A(b \rightarrow a) = \frac{6.6702 \times 10^{15} g_a}{\lambda^2 g_b} f(a \rightarrow b), \quad (8)$$

其中 $l_{>}$ 取 l_a, l_b 中的较大者, $g = 2l + 1$ 为相应能级的简并度, λ (\AA) 为 $b \rightarrow a$ 态跃迁的波长.偶极跃迁矩阵元 s 为

$$s = n_a l_a |r| n_b l_b = \int_0^\infty P_{n_a l_a}(r) P_{n_b l_b}(r) r dr. \quad (9)$$

由此可得 b 态的能级寿命为

$$\tau_b = \left(\sum_a A_{b \rightarrow a} \right)^{-1}. \quad (10)$$

这里的求和应包括所有的与偶极跃迁相对应的低能态($E_a < E_b$).

此外,根据 Rydberg 电子态的特点,我们采用改进的 Numerov 格式^[28].这样可以提高数值计算的精度,能同时保证数值解波函数(特别是 Rydberg 态波函数)和上述积分计算的可靠性.

3. 计算结果和讨论

根据上述计算方法,首先用自洽场方法计算出原子实的电子结构,并由此构造原子实所产生的库仑势、交换势和极化势.在原子实势场下计算出所需要的 Rydberg 态的各轨道能量和波函数,由此计算相应的跃迁矩阵元、振子强度、跃迁概率和能级寿命.由数值方法计算得到数值化轨道波函数,相应的跃迁矩阵元亦应用数值积分法计算得到.在现有的微机条件下,计算一个能级的辐射寿命值一般仅需几分钟即能完成.

我们认为 Spencer 等人^[8]利用低温条件(30K)下得到的 Na 原子高 Rydberg 态能级寿命的测量结果有一定参考价值.低温条件可使黑体辐射效应降至最小,使测量结果可以直接和理论计算进行比较.此外,高激发态系列能级的测量结果为 Rydberg 态的计算研究提供了一把尺子,可用以检验理论方法和计算结果的可靠性.

表 1 Na 原子 s 系列 Rydberg 能级寿命(μs)的计算结果及其比较

能级	SIC- X_α	Pol.	Pol. + d_c	实验值 ^[8]
19s	8.02	7.86	7.79	7.42
20s	9.46	9.27	9.20	8.9
21s	11.1	10.9	10.8	11.3
22s	12.8	12.6	12.5	12.2
23s	14.8	14.5	14.4	14.5
24s	17.0	16.6	16.5	16.6
25s	19.3	18.9	18.8	18.6
26s	21.9	21.4	21.3	21.2
27s	24.6	24.2	24.0	23.8
28s	27.6	27.1	26.9	24.9

表 1 给出了钠原子 s 系列高 Rydberg 态能级寿命的计算结果以及和 Spencer 等人的实验结果的比较.其中第二列是采用 SIC- X_α 方法得到的计算结果,未考虑原子实的极化效应;第三列在 SIC- X_α 方法的基础上引入了极化势模型,即在求解 Rydberg 态的能量本征方程((1)式)时加入了极化势((3)式);第四列在引入极化势的同时,考虑了极化偶极矩的修正.

这里的原子实极化会产生两种效应.首先,通过引入极化势,会在一定程度上改变 Rydberg 电子的状态,从而改变偶极跃迁积分、跃迁概率和能级寿

命.其次,由极化产生的附加偶极矩则直接影响跃迁矩阵元的计算结果.通过计算发现,这两种效应都会使(10)式中的积分计算值或增大、或减小,结果完全由 a、b 两个状态所决定.

分析表 1 的计算结果可以发现,引入原子实极化效应确能使计算结果有一定的改善.通过比较,最后一列计算结果更接近实验值.考虑到实验本身的不确定性以及不同的文献报道会有较大的差异,本文的计算结果尚可令人满意.同时说明了这里所采用的原子实极化效应的模拟计算方法基本上是合理的.

我们在计算中已尽量避免使用经验参数,但在考虑极化效应时采用从 $2r_0$ 算起的做法却有一定的任意性.这里也反映了极化势模型存在着粗糙的一面.它主要反映了远域的 Rydberg 电子和原子实内电子之间的相关作用,而在近域处的关联则较为复杂,很难用一模型势来表示.同时从多极势展开的物理图像考虑,我们认为不甚明了的相互作用部分还是不考虑为好.由于 Rydberg 电子主要分布在远离原子实的区域,所以这里考虑的极化等效势模型在近似的意义上都是合理的.

本文工作与其他理论方法比较,其特点主要是给出了一种不依赖于实验结果的理论算法.这样得到的理论计算结果可以弥补实验数据的不足,同时亦可为检验实验结果提供一定的依据.

4. 结 论

原子 Rydberg 态的研究是当今物理学的前沿课题之一,有着非常重要的学术价值和广阔的应用前景.自从发展了激光光谱学方法以后,实验上对 Rydberg 电子态的探测已达到相当的水平.另一方面,从理论研究的角度看,Rydberg 原子是一个相对简单的体系,可以作为一些量子力学问题的主要测试场所.然而计算方面的研究却不那么令人满意,主要问题是现有的一些算法必须依赖实验结果.

本文采用基于 SIC- X_α 方法的较为严格的计算模型,不依赖于任何经验参数.对于 Rydberg 电子态的研究,一方面采用了 α 交换参数的理论计算模型,一方面采用改进的 Numerov 格式,既保证了计算精度,又可灵活地掌握计算工作量.

在这些改进算法的基础上,进一步考虑原子实极化对 Rydberg 电子态和偶极矩的修正效应.与其

他文献报道的做法不同,我们扣除了在原子实区域的偶极势及其偶极矩修正.

利用这种电子关联的简单化模型,计算了 Na

原子 s 系列 Rydberg 能级的辐射寿命,得到了基本符合实验值的计算结果.通过比较,说明这种简化模型是基本合理的.

- [1] Wiese W L 1978 in *Progress in Atomic Spectroscopy* Part B(New York and London :Plenum Press)p1101
- [2] Gallagher T 1994 *Rydberg Atoms*(Cambridge :Cambridge University Press)
- [3] Connerade J P 1998 *Highly Excited Atoms* (Cambridge :Cambridge University Press)
- [4] Huang C M and Wang C C 1981 *Phys. Rev. Lett.* **46** 1195
- [5] Hugow M ,Gounaud F and Fourrier P R 1984 *Phys. Rev. A* **30** 2881
- [6] Jones R R and Gallagher T F 1989 *J. Opt. Soc. Am. B* **6** 1467
- [7] Theodosiou C E 1984 *Phys. Rev. A* **30** 2881
- [8] Spencer W P , Vaidyanathan A G and Klepper D 1981 *Phys. Rev. A* **24** 2513
- [9] Li B W *et al* 1987 *Acta Phys. Sin.* **36** 998 [in Chinese] 李白文等 1987 *物理学报* **36** 998]
- [10] Li B W *et al* 1998 *J. Phys. B* **21** 2205
- [11] He X H ,Li B W *et al* 1990 *J. Phys. B* **23** 661
- [12] Gu S H and Li B W 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 1025 [in Chinese] 顾思洪、李白文 1991 *物理学报* **40** 1025]
- [13] Migdalek J and Kim Y K 1998 *J. Phys B* **31** 1947
- [14] Li G S ,Zheng N W *et al* 1997 *Chin J. At. Mol. Phys.* **14** 119 [in Chinese] 李国胜、郑能武等 1997 *原子与分子物理学报* **14** 119]
- [15] Sheng Y *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 505
- [16] Yi Y G *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 37 [in Chinese] 易有根等 2001 *物理学报* **50** 37]
- [17] He L M ,Wang B K and Jin Q Y 1994 *J. East. Chin. Uni. Sci. Tech.* **20** 390 [in Chinese] 贺黎明、王炳奎、金乾元 1994 *华东理工大学学报* **20** 390]
- [18] Wang W J and Jiang R B 1991 *Chin. J. At. Mol. Phys.* **8** 1871 [in Chinese] 王宛钰、姜仁滨 1991 *原子与分子物理学报* **8** 1871]
- [19] Perdew J P 1979 *Chem. Phys. Lett.* **64** 127
- [20] Perdew J P and Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [21] Cole L A and Perdew J P 1982 *Phys. Rev. A* **25** 1265
- [22] Goldman S P 1999 *Phys. Scr. T* **83** 61
- [23] Lindgren I and Morrison J 1982 *Atomic Many-Body Theory* (Berlin Heidelberg :Springer-Verlag)
- [24] Migdalek J and Baylis W E 1978 *J. Phys. B* **11** 1497
- [25] Johnson W R and Kolb D 1983 *At. Data Nucl. Data Tables* **28** 333
- [26] Sobelman I I 1992 *Atomic Spectra and Radiative Transitions 2nd* (Berlin Heidelberg :Springer-Verlag)
- [27] Lindgard A and Neilsen S E 1977 *At. Data Nucl. Data Tables* **19** 533
- [28] He L M ,Lu H and Yang Y 2002 *Chin. J. At. Mol. Phys.* **19** 316 [in Chinese] 贺黎明、陆 慧、杨 樾 2002 *原子与分子物理学报* **19** 316]

Core polarization and the calculation of lifetimes of high s series Rydberg states of Na atom^{*}

He Li-Ming Yang Yue Lu Hui

(*Department of Physics ,East China University of Science and Technology ,Shanghai 200237 ,China*)

(Received 8 September 2002 ; revised manuscript received 8 November 2002)

Abstract

The model-potential method including correlation effects is applied to the computation of lifetimes of high s series Rydberg states of Na atom. This theoretical model does not depend on the experimental results. In comparison ,the results agree well with experiments and provide the evidence of the validity of this theoretical method.

Keywords : atomic core polarization , Rydberg states , transition moment , radiative lifetime

PACC : 3110 , 3130

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10074014).