

钪原子的自电离里德伯能级 $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$, $3d4s(^1D_2)nf^2F_{5/2}$ 和 $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$ 的理论研究*

张新峰¹⁾ 范士林²⁾ 贾凤东²⁾ 薛平¹⁾ 许祥源¹⁾³⁾ 钟志萍^{2)†}

1) (教育部原子分子纳米重点实验室, 清华大学物理系, 北京 100084)

2) (中国科学院研究生院物理科学学院, 北京 100049)

3) (首都师范大学物理系, 北京 100037)

(2009 年 6 月 15 日收到; 2009 年 12 月 16 日收到修改稿)

在多通道量子亏损理论框架下, 利用相对论多通道理论, 分别在冻结实近似和考虑偶极极化下计算钪原子的 $J^\pi = (3/2)^-, (5/2)^-$ 的三个收敛于 $[Ar]3d4s(^1D_2)$ 的自电离里德伯系列的能级. 对 $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$ 和 $3d4s(^1D_2)nf^2F_{5/2}$ 这两个系列, 计算结果表明, 考虑偶极极化效应后, 理论计算和实验测量的量子数亏损之差普遍小于 0.01. 而对 $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$ 系列, 考虑偶极极化效应后的结果和仅考虑冻结实的结果比较接近, 理论计算和实验测量的量子数亏损之差普遍在 0.04 左右.

关键词: 相对论多通道理论, 多通道量子亏损理论, 电子-电子关联, 自电离里德伯系列

PACC: 3120A, 3120T, 3280D

1. 引 言

钪原子 Sc 的核电荷数为 21, 基态电子排布式为 $[Ar]3d4s^2D_{5/2}^0$, 有三个价电子. Sc 原子是最简单的具有未填满的子壳层的元素. 由于 4s 轨道和 3d 轨道的近简并, Sc 前 13 个电离阈值的总间隔仅为 1.7 eV (14000 cm^{-1})^[1], 收敛到这些阈值的里德伯系列或自电离里德伯系列的谱线密集, 光谱很复杂^[2]. 这些里德伯系列或自电离里德伯系列之间的相互作用可以展示丰富的电子-电子关联作用. 因此 Sc 原子价电子跃迁光谱是研究电子关联效应和复杂能级结构的理想对象. 同时, 由于其他过渡元素和 Sc 类似, 价电子层都含有 s 和 d 轨道^[3,4], 外层处于激发态的电子都具有 p 或者 f 电子, 因此我们在 Sc 原子能级结构计算的经验也可以应用到这些元素. Sc 原子在高压下还表现出超导的性质^[5], 能促进碳纳米结构的储氢能力^[6].

在实验方面, Sc 原子价电子跃迁光谱数据已经由 Ralchenk. 等^[7] 很好地总结了. 关于钪的自电离里德伯能级, Garton 等^[8] 利用拍照的方法, 实验测量了钪原子处于 1200—3200 Å 之间的单光子吸收谱, 并识别出了八个自电离里德伯系列. Robicheaux 等^[3,4,9] 利用脉冲染料激光激发 Sc 原子束探测荧光的办法, 测量了能级跃迁处于 4600—6000 Å 的能级跃迁, 识别出更多的里德伯系列. 理论方面, Robicheaux 等^[3,4,9] 利用本征通道 R-矩阵的方法计算了 Garton 等测量的吸收光谱, 由此对 Garton 等^[8] 测量的大部分自电离系列能级重新进行了标识, 其计算的能级所对应的量子数亏损和实验测量值之间的差值大部分在 0.03 左右. 但是他们的计算方法只是近乎从头计算, 即对 18 个核电子用带偶极偏振的屏蔽库仑势的赝势代替, 通过 $Ls-jj$ 表象转换引入自旋-轨道相互作用^[10,11]. Robicheaux 等^[3,4,9] 在计算中共考虑了收敛于 30 个阈值的相关通道, 大量通道的引入在取得带来较高精度的同时, 也带来了巨

* 国家自然科学基金(批准号:10574162, 10676014)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zpzhong@gucas.ac.cn

大的计算量, 对计算条件有较高要求. 此外, Robicheaux 等^[3,4,9]的计算对大部分能级没有具体分析哪些通道对电子-电子关联效应起重要作用. 最近, Jia 等^[12]在多通道量子亏损理论框架下, 从第一性原理出发, 利用相对论多通道理论对 Sc 原子自电离里德伯原子系列 $4s^2nf^2F_{7/2}^o$ ($n=4-23$) 作了不同层次的计算: 冻结近似, 考虑偶极极化效应, 考虑高阶极化效应等, 从而确定哪些效应对电子-电子关联效应起主要的作用. 他的计算表明, 偶极极化效应非常重要. 在考虑了偶极极化效应后, 除 $n=20, 22, 23$, 计算的能级位置所对应的量子数亏损与实验测量之差为 $0.01-0.03$.

本工作是在 Jia 等^[12]的基础上, 利用相对论多通道理论, 分别在冻结近似, 以及考虑偶极极化近似的两个层次下计算了 $J^\pi = (3/2)^-, (5/2)^-$ 的三个实验数据较为完整的铀原子的自电离里德伯能级, 即 $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}, 3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$ 和 $3d4s(^1D_2)nf^2F_{5/2}$ 三个自电离里德伯系列.

2. 理论方法

在多通道量子亏损理论 (MQDT)^[10,11,13-15] 框架下, 可以用一组物理的 MQDT 参数 (本征量子数亏损 μ_α , 转换矩阵 $U_{i\alpha}$), 对无限个里德伯态和与之相应的连续态以及自电离态做统一描述. 相对论多通道量子数亏损理论 (RMCT) 是传统组态相互作用理论的发展, 这一理论是全相对论性的和非微扰的. 传统的组态相互作用方法, 仅包含有限束缚组态的相互作用, 因此也只能计算有限束缚态的能级和波函数. 相对论性多通道理论不仅考虑了有限束缚类组态的相互作用, 同时考虑了无限多的里德伯态和相应的连续态的相互作用^[16-21]. 在此理论框架下可以计算有限束缚态的能级和波函数, 束缚能域和连续能域的多通道量子亏损理论的物理参数 (本征量子数亏损 μ_α , 转换矩阵 $U_{i\alpha}$). 然后在 MQDT 理论框架下计算原子的能级位置、朗道 g 因子以及耦合方式.

下边我们简单介绍一下相对论多通道量子数亏损理论.

根据量子电动力学, 在库仑规范下, 忽略 Breit 相互作用和其他高阶 QED^[22-24] 修正, 可得到原子中电子所满足的狄拉克方程. 为了求解多电子原子体系的狄拉克方程, 可以把哈密顿量 H 分成两部分, 即 (没有特别说明, 均为原子单位)

$$H = H_0 + V, \quad (1)$$

其中

$$H_0 = \sum_i (c\alpha_i \cdot P_i + \beta_i mc^2 + V_{\text{scf}}(r_i)) \quad (2)$$

为相对论性自洽场原子哈密顿量;

$$V = \sum_i \left(-\frac{Ze^2}{r_i} - V_{\text{scf}}(r_i) \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (3)$$

定义它为残余相互作用^[23,24].

根据 Dirac-Slater 自洽场方法 (局域交换近似), 可以得到原子的相对论性自洽势 V_{scf} . 在此基础上可求出所有束缚和连续的单电子波函数 ϕ_a , 其中 a 对于束缚和连续波函数分别代表量子数 nk 和 ϵk . 以这组单电子正交完备基函数 ϕ_a , 在一定的电子排布下, 经过反对称化以及适当的角动量耦合, 就可构造出组态波函数 Φ_n 及 $\Phi_{j\epsilon}$, 形成 N 电子体系的正交完备基函数. 它们满足下式:

$$H_0 \Phi_n = E_n^0 \Phi_n. \quad (4)$$

任意一个能量本征态波函数 $\Psi(E, i)$ 可表示成

$$\Psi(E, i) = \sum_n A_n(E, i) \Phi_n + \sum_j \int_{\epsilon_c} B_{j\epsilon}(E, i) \Phi_{j\epsilon} \cdot d\epsilon, \quad (5)$$

下标 j 表示各电离通道, 所谓电离通道是指由一系列的组态波函数, 具有特定的总角动量和宇称以及角动量耦合方式, 其原子实处于特定状态, 而激发电子轨道能量不同. 能量下限 ϵ_c 是该通道的里德伯态与作为通道处理的连续化高里德伯态的分界能量; 能量积分可在适当的能量格点上进行. 上式中第一项是对较低激发态的展开, 第二项是对各电离通道的求和及通道内连续化高里德伯态和连续态求积分.

这样 Dirac 方程可以写为 Lippmann-Schwinger 积分方程

$$K_{n', iE} = V_{n', iE} + \sum_j \int_{\epsilon_c} \frac{V_{n', j\epsilon} K_{j\epsilon, iE}}{E - \epsilon} \cdot d\epsilon + \sum_a \frac{V_{n'n} K_{n, iE}}{E - E_n^0}, \quad (6)$$

$$K_{j'\epsilon', iE} = V_{j'\epsilon', iE} + \sum_j \int_{\epsilon_c} \frac{V_{j'\epsilon', j\epsilon} K_{j\epsilon, iE}}{E - \epsilon} \cdot d\epsilon + \sum_a \frac{V_{j'\epsilon'n} K_{n, iE}}{E - E_n^0}. \quad (7)$$

这里 $V_{ab} = \langle \Phi_a | V | \Phi_b \rangle$, 其中 a, b 分别代表任意两个不同的本征态. 其中, 微扰势 $V_{v, v'}, V_{n, j\epsilon}, V_{j\epsilon, j'\epsilon'}$ 分别代表分立-分立态, 分立-连续态和连续-连续态相

互作用矩阵元.

通过解积分方程,并利用对角化能壳 K 矩阵的方法,直接得到相对论多通道理论的物理参数(量子数亏损 μ_α ,转换矩阵 $U_{i\alpha}$).从它们出发,就可对高里德伯态,自电离态及连续态作统一处理,从而计算电子的能级结构.激发态的能量 ϵ_i 与本征通道量子数亏损和有效量子数具有以下关系:

$$\epsilon_i = -\frac{1}{2} \frac{1}{(n - \mu_i)^2} = -\frac{1}{2} \frac{1}{\nu_i^2}. \quad (8)$$

在自电离能域, μ_α 和 $U_{i\alpha}$ 具有如下的关系:

$$\begin{aligned} \text{Det} | F_{i\alpha} | &= \text{Det} | U_{i\alpha} \sin[\pi(x_i + \mu_\alpha)] | \\ &= 0 \begin{cases} x_i = \nu_i, & i \in \bar{Q}, \\ x_i = -\tau_\rho, & i \in \bar{P}. \end{cases} \end{aligned} \quad (9)$$

在这里 \bar{Q} 代表所有的闭通道集合, \bar{P} 代表所有的开通道集合. 每个碰撞本征态 ρ , 都是具有相同本征相移 $\pi\rho$ 的开通道 ($i \in \bar{P}$) 的叠加. 从初态到第 ρ 个自电离通道的约化偶极矩阵元可以写成

$$\mathcal{D}_\rho = \sum_\alpha D_\alpha A_\alpha^\rho + D_{cc,\rho}, \quad (10)$$

其中 D_α 是激发通道的偶极矩阵元, $D_{cc,\rho}$ 是核激发的矩阵元. A_α^ρ 是函数 μ_α 和 $U_{i\alpha}$ 的混合系数.

如果光谱远离核激发能区(我们所研究的能区就是远离核激发),这时从初态到第 ρ 个自电离通道的约化偶极矩阵元近似为

$$\mathcal{D}_\rho \sim \sum_\alpha D_\alpha A_\alpha^\rho. \quad (11)$$

散射截面部分可以写成

$$\begin{aligned} \sigma &= 2\pi^2 \alpha (df/d\varepsilon) \\ &= 4\pi^2 \alpha \omega \sum_\rho \mathcal{D}_\rho^2 \\ &= \sum_\rho \left(\sum_\alpha D_\alpha A_\alpha^\rho \right)^2, \end{aligned} \quad (12)$$

其中 $df/d\varepsilon$ 是振子强度密度, α 是精细结构常数, ω 是原子单位下的光子能量.

计算中,我们关注的是哪些组态对研究能级的电子-电子关联效应起主要的作用. 我们计算分为了两个层次:冻结实近似和考虑偶极极化效应. 所谓冻结实近似是指忽略了由于离子实的变化而导致的电子-电子关联效应,例如对铀原子,对收敛于 $[\text{Ar}]3d4s^1D$ 的里德伯系列,冻结实近似认为离子实 $3d4s^1D$ 不受激发电子的影响,计算中只考虑收敛到 $3d4s^1D$ 的有关组态. 实际上,必须考虑激发电子对离子实的影响,比较重要的有动态极化效应^[17,18]. 动态极化效应是指激发电子绕核运动产生的电场使得离子实极化,导致离子实角动量变化同

时为保持原子总角动量和宇称不变,激发电子状态发生相应变化. 其中有 $|\Delta l| = 1, 2, \dots$, 这里 l 是离子实的角动量量子数, $|\Delta l| = 1$ 称为偶极极化, $|\Delta l| = 2$ 成为四极极化,依次类推. 一般来说偶极极化作用会比较大. 对铀原子,离子实 $[\text{Ar}]3d4s$, $|\Delta l| = 1$ 对应的离子实有 $3d4p, 3d5p, \dots$, $|\Delta l| = 2$ 对应 $3d^2, 4s^2, \dots$. 表 1 列出了能级 $[\text{Ar}]3d4s^1D$ 附近的 Sc^+ 能级结构实验值. 注意从表 1 可以看到,对 $3d4s(^1D_2)$ nl 能级,偶极极化效应对应的 $3d4p n'l'$ 通道的能级比 $3d4s(^1D_2)$ nl 的能级高,甚至比高阶极化效应 $|\Delta l| = 2$ 对应 $3d^2 n''l'', 4s^2 n'''l'''$ 通道能级都高. 但我们计算 $4s^2 nf$ 的经验表明^[8],即使偶极极化效应对应的能级远远高于高阶极化效应对应的能级,但偶极极化效应对电子-电子关联作用贡献更大. 因此本文只考虑了冻结实近似和考虑偶极极化效应两个层次的计算.

对于自电离谱峰的标识,在理论上是确定哪个本征通道对该自电离谱峰起主要作用. 一般地,如果感兴趣的自电离谱所跨的能区比较小,我们可以认为偶极跃迁矩阵元是常数. 可以令 $D_{\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'}$, 从而计算出特定的本征通道谱,如图 1 所示. 通过对比实验谱和计算得到的本征通道谱,可以确定自电离峰的标识. 具体说如果实验谱峰和计算的本征通道谱的峰的位置比较接近,就可以把实验峰标识为属于这个本征通道. 但是本征通道谱不能准确的反映某个自电离峰的峰形,尤其是对于那些被强烈干扰的共振态. 事实上,准确描述自电离谱峰的峰形可以用只考虑一个共振态和一个连续通道相互作用的 Fano 线形^[22-24],或反映多个共振态和多个连续通道相互作用的 Shore 参数描述^[25,26]. 但在通常情况

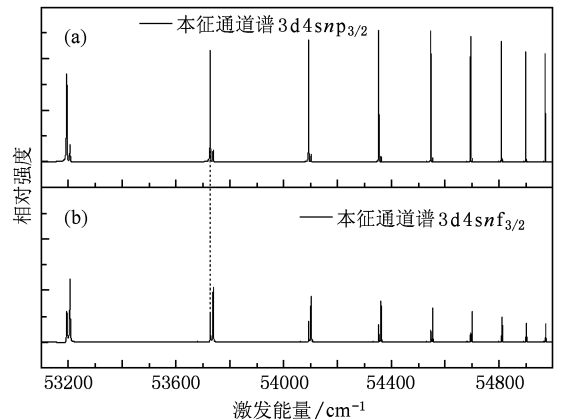


图 1 计算得本征通道谱 (a) 本征通道谱 $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$; (b) 本征通道谱 $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$

下,我们这样的标识方法可以满足标识自电离谱峰的目的^[27-29]. 注意由于组态相互作用,一个本征通道谱中可能出现两个或多个自电离里德伯系列,见图 1(a)和(b). 将强的里德伯系列即展开系数比较大的系列归属为该本征通道.

关于自电离峰的峰值的确定,众所周知,在共振态能级附近,碰撞本征相移 $\pi\tau_p$ 会突然改变 π 相位. 一般在相位跳变最大处对应的跃迁截面最大,对应为该共振态的峰值,当然这只是一种粗略确定峰位的办法.

表 1 Se^+ 能级结构实验值

组态	谱项	J	能级/ cm^{-1}	组态	谱项	J	能级/ cm^{-1}
3d4s	3D	1	0.00	3d4p	3F ^o	2	27443.71
	3D	2	67.72		3F ^o	3	27602.45
	3D	3	177.76		3F ^o	4	27841.35
	1D	2	2540.95	3d4p	3D ^o	1	27917.78
3d ²	3F	2	4802.87		3D ^o	2	28021.29
	3F	3	4883.57	3D ^o	3	28161.17	
	3F	4	4987.79	3d4p	3P ^o	0	29736.27
	1D	2	10944.56		3P ^o	1	29742.16
4s ²	1S	0	11736.36	3P ^o	2	29823.93	
3d ²	3P	1	12074.10	3d4p	1P ^o	1	30815.70
	3P	2	12101.50	3d4p	3F ^o	3	32349.98
	3P	3	12154.42	4s4p	3P ^o	0	39002.20
	1G	4	14261.32	3P ^o	1	39115.04	
	1S	0	25955.20	3P ^o	2	39345.52	
3d4p	1D ^o	2	26081.34	4s4p	1P ^o	1	55715.36

3. 结果和讨论

在多通道量子亏损理论框架下,利用相对论多通道理论,分别在冻结实近似和考虑偶极极化效应下,计算了实验数据较为完整, $J^\pi = (3/2)^-, (5/2)^-$ 的三个收敛于 $3d4s(^1D_2)$ 的自电离里德伯系列(分别称为为系列 1, 2 和 3). 表 2 至表 4 分别给出了铱原子自电离里德伯能级 $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$, $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$, $3d4s(^1D_2)nf^2F_{5/2}$, 的计算结果以及与实验值的比较. 如前所述, Robicheaux 等^[3,4,7] 对 Garton 等测量的大部分自电离系列能级重新进行了整理和标识,由于他们计算的量子数亏损和实验能级量子数亏损之差大多在 0.03 以下,而且计算的谱形和实验所得到的谱形比较符合. 因此我们采用 Robicheaux 等^[3,4,7] 整理后的实验能级系列,但组态的标识可能不同,主要是因为计算中包含的组态数不同. 注意 Robicheaux 等^[3,4,7] 计算是通过 LS - jj 表象转换引入自旋-轨道相互作用法,给出的能级标识是 LS 耦合的,而我们是相对论性的计算,给出的是

jj 耦合的标识.

关于三个系列的标识,系列 1, 2 我们给出的组态的标识和 Robicheaux 等^[3,4,7] 正好对调. 对于系列 1(表 2)的实验能级, Robicheaux 等^[3,4,7] 的标识是 $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$, 我们把这个系列标识为 $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$. 对系列 2(表 3) Robincheaux 等^[3,4,7] 标识为 $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$, 而我们的标识是 $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$. 这个差异的原因可见图 1. 图 1(a)和(b)是计算的 $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$ 和 $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$ 两个本征通道谱. 可以看出,这两个本征通道谱都出现了 $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$ 和 $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$ 这两个自电离里德伯系列,这是由于组态相互作用引起. 这两个里德伯系列正是表 2, 3 研究的能级. 它们出现在在一个同本征通道谱中,说明这两个里德伯系列相互作用比较强. 同时由于计算中采用的组态数不同等原因,展开系数可能有差别,因此我们和 Robincheaux 等^[3,4,7] 标识不同,这是可以理解的. 对系列 3, 我们的和 Robicheaux 等^[3,4,7] 是相同的,都是 $3d4s(^1D_2)nf^2F_{5/2}$.

表 2 系列 1 的理论和数据比较. 我们的标识为 $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$, Robicheaux 等^[3,4,8] 标识为 $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$

n	Garton ^[6] /cm ⁻¹	Robicheaux 等 ^[3,4,7] /cm ⁻¹	我们的理论结果			
			冻结实/cm ⁻¹	$\Delta\mu_1^*$	偶极极化/cm ⁻¹	$\Delta\mu_2^*$
7		53160.3	53197.7	-0.057	53192.9	-0.049
8	53707.1	53707.3	53730.8	-0.053	53725.2	-0.041
9		54091.6	54096.0	-0.014	54091.0	0.002
10		54350.7	54356.6	-0.026	54352.4	-0.008
11		54543.9	54549.2	-0.032	54546.0	-0.012
12		54691.3	54695.6	-0.033	54693.0	-0.013
13		54807.3	54809.6	-0.023	54807.5	-0.002
14		54897.9	54899.8	-0.023	54898.4	-0.006
15	54970.8	54970.5	54972.5	-0.03	54971.4	-0.014
16	55030.7	55030.3	55032.1	-0.033	55031.0	-0.013
17		55080.0	55081.4	-0.031	55080.2	-0.004
18		55121.5	55122.7	-0.032	55121.6	-0.003
19		55156.7	55157.7	-0.031	55156.7	0.000
20		55186.8	55187.5	-0.025	55186.7	0.004
21		55212.5	55213.1	-0.025	55212.6	-0.004

* $\Delta\mu_i = \mu_{\text{expt.}} - \mu_{\text{theo.}}$, 即量子数亏损差值 $\Delta\mu$ 为实验能级得到的量子数亏损 $\mu_{\text{expt.}}$ 与理论能级得到的量子数亏损 $\mu_{\text{theo.}}$ 之差.

表 3 系列 2 的理论和数据比较. 我们的标识为 $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$, Robicheaux 等^[3,4,8] 标识为 $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$

n	实验结果		我们的理论结果			
	Garton ^[6] /cm ⁻¹	Robicheaux 等 ^[3,4,7] /cm ⁻¹	冻结实/cm ⁻¹	$\Delta\mu_1^*$	偶极极化/cm ⁻¹	$\Delta\mu_2^*$
12	54365.6	54366	54361.4	0.021	54360.4	0.026
13	54556.2	54556	54552.8	0.019	54552.3	0.022
14	—	—	54698.3	—	54698.0	—
15	—	54813.7	54811.6	0.021	54811.4	0.023
16	54906.2	54906.1	54901.4	0.059	54901.3	0.060
17	—	54987.7	54973.9	0.216	54973.7	0.219
18	55036.4	55036.6	55033.2	0.064	55033.1	0.066
19	55084.2	55083.9	55082.3	0.036	55082.2	0.038
20	55125	55124.9	55123.4	0.040	55123.0	0.050
21	55159.2	55159.2	55158.3	0.028	55158.2	0.031
22		55189	55188.0	0.036	55188.0	0.036
23		55214.4	55213.6	0.033	55213.6	0.033

* $\Delta\mu_i = \mu_{\text{expt.}} - \mu_{\text{theo.}}$, 即量子数亏损差值 $\Delta\mu$ 为实验能级得到的量子数亏损 $\mu_{\text{expt.}}$ 与理论能级得到的有效量子数 $\mu_{\text{theo.}}$ 之差.

下面我们讨论计算的量子数亏损与实验的差异原因. 我们先分析表 2 和表 4 的结果, 它们的规律比较类似: 从表 2 (系列 1, $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$) 可以看出, 冻结实近似的计算与实验得到的量子数亏损之差均为负, 在 0.06 左右. 对表 4 (系列 3, $3d4s(^1D_2)nf^2F_{5/2}$) 在冻结实近似下的量子数亏损之差也均为负, 在 0.06—0.07 之间. 即计算能级能量比

实验值高, 这个物理原因可以用二级微扰修正的图像说明: 有能级较高的组态与研究能级相互作用未考虑, 如果考虑进来, 则将使能级低的能级降低, 能级高的能级增加. 事实上, 在考虑偶极极化效应后, 对表 2 (系列 1, $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$) 除 $n=7, 8$ 外, 其余能级对应量子数亏损差值有正有负, 在 0.002—0.01 之间. 对表 4 (系列 3, $3d4s(^1D_2)nf^2F_{5/2}$) 也从

原来的全为负值,改善到有正有负,在 0.01 左右. 这说明对于系列 1($3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$) 和系列 3($3d4s(^1D_2)nf^2F_{5/2}$), 偶极极化效应比较重要. 且只要考

虑偶极极化效应,计算的精度已经很高,与该系列能级较为接近的高阶极化效应通道对该系列能级影响可以忽略.

表 4 系列 3 的理论和数据比较. 我们的标识为 $3d4s(^1D_2)nf^2F_{5/2}$, 同 Robicheaux 等^[3,4,8] 的相同

n	实验结果		我们的理论结果			
	Garton ^[6] /cm ⁻¹	Robicheaux 等 ^[3,4,7] /cm ⁻¹	冻结实/cm ⁻¹	$\Delta\mu_1^*$	偶极极化/cm ⁻¹	$\Delta\mu_2^*$
7	53162.7	53163	53210.9	-0.073	53170.3	-0.011
8		53710.1	53738.4	-0.065	53713.1	-0.007
9	54079.5	54079	54100.8	-0.071	54079.1	-0.0003
10	54343.6	54343.6	54360.0	-0.073	54343.1	0.0022
11	54539.3	54539.1	54551.7	-0.075	54540.7	-0.009
12	54687.5	54687.4	54697.5	-0.078	54690.1	-0.021
13	54803.6	54803.8	54810.9	-0.070	54803.9	-0.001
14	54895.3	54896.4	54900.9	-0.056	54895.6	0.010
15		54969.1	54973.4	-0.065	54968.7	0.006
16		55029.1	55032.8	-0.068	55029.3	-0.004
17		55079	55082.0	-0.066	55078.9	0.002
18		55120.6	55123.2	-0.068	55120.4	0.005
19		55155.8	55158.1	-0.071	55155.6	0.006
20		55186.1	55187.8	-0.061	53713.1	-0.02
21		55211.9	55213.4	-0.063	55211.8	0.008

* $\Delta\mu_i = \mu_{\text{expt.}} - \mu_{\text{theo.}}$, 即量子数亏损差值 $\Delta\mu_i$ 为实验能级得到的量子数亏损 $\mu_{\text{expt.}}$ 与理论能级得到的量子数亏损 $\mu_{\text{theo.}}$ 之差.

而从表 3 (系列 2, $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$) 的结果, 可以看到, 理论计算的量子数亏损和实验得到的量子数亏损之差, 对冻结实和考虑偶极极化效应的基本一样. 除 $n = 17$ 外, 这个差值均在 0.02—0.07 之间. 而 $n = 17$ 的能级, 理论和实验的量子数亏损之差高达 0.2, 这有可能是由于与 $n = 17$ 邻近的与高阶极化效应有关的能级与之相互作用导致的. 这个系列考虑偶极极化效应后, 计算结果并没有如表 2 和表 4 所示的两个系列那样有明显改善, 原因可能是: 虽然铀原子有三个价电子, 且前 13 个电离阈密集, 使得其在第一电离阈值附近的光谱非常复杂, 但是我们组以前的工作^[8] 和本文的结果均表明: 仅考虑冻结实近似, 理论计算的量子数亏损和实验值得到的量子数亏损之差一般已经小于 0.1, 足以满足对实验谱峰的标识. 而文献[27]没有考虑偶极极化效应, 只考虑冻结实近似和高阶极化效应, 重构了 52625—54046 cm⁻¹ 的复杂光谱, 和实验谱符合较好, 计算的量子数亏损和实验值之差也普遍小于 0.1. 虽然一般而言偶极极化效应比高阶极化效应重要, 这一点, 文献[8]的结果就是一个典型的例子.

但是, 若与所研究的能级邻近的是与高阶极化效应有关的能级, 而与偶极极化效应有关的能级远离所研究能级, 根据微扰理论, 对这所研究的能级, 高阶极化效应可能比偶极极化效应更重要. 事实上, 本文研究的能区, 与偶极极化效应有关的能级位置远远高于我们研究的能区, 而与高阶极化效应有关的能级却镶嵌在我们所研究的能区中. 一旦与高阶极化效应有关的能级位置接近我们所研究的能级, 如表 3 系列 2 $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$ $n = 17$, 则它们之间的组态相互作用会比较显著, 高阶极化效应可能比偶极极化效应更显著. 这样对不同的系列, 偶极极化效应和高阶极化效应的重要性可能不同. 如本文研究的系列 1 $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$ 和系列 3 $3d4s(^1D_2)nf^2F_{5/2}$, 考虑偶极极化效应后, 计算精度大为提高, 理论计算的量子数亏损和实验得到的量子数亏损之差普遍小于 0.01; 而系列 2 $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$ 考虑偶极极化效应的结果和冻结实近似结果比较接近, 理论计算的量子数亏损和实验得到的量子数亏损之差普遍在 0.02—0.07 之间. 对该系列, 应该进一步考虑高阶极化效应, 并标示与 $n = 17$ 有强组态

相互作用的能级,这是我们下一步工作.

4. 结 论

在多通道量子亏损理论框架下,利用相对论多通道理论,分别在了冻结实近似和考虑偶极极化效应下计算了铀原子的 $J^\pi = (3/2)^-, (5/2)^-$ 的三个收敛于 $[\text{Ar}]3d4s(^1D_2)$ 的自电离里德伯系列的能级. 对于 $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$ 和 $3d4s(^1D_2)nf^2F_{5/2}$ 这两个系列,偶极极化效应明显. 其中系列 1 $3d4s$

$(^1D_2)np^2D_{3/2}$ (见表 2),考虑偶极极化效应的理论计算的量子数亏损和实验得到的量子数亏损之差从冻结实的 0.03 改善到 0.01 左右. 系列 3 $3d4s(^1D_2)nf^2F_{5/2}$ (见表 4),从冻结实近似的 0.07 改善到 0.01. 但系列 2 $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$ (见表 3),考虑偶极极化效应的结果和冻结实结果比较接近. 理论计算的量子数亏损和实验得到的量子数亏损之差普遍在 0.04 左右,偶极极化效应不明显. 这可能是由于与高阶极化效应有关的能级与该系列 $n = 17$ 的能级接近,必须考虑高阶极化效应.

- [1] Kaufman V, Sugar J 1988 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** 1679
- [2] Russell H N, Ward J F 1927 *Scient. Pap. U. S. Bur. Stand.* **22** 329
- [3] Robicheaux F, Greene C H 1993 *Phys. Rev. A* **48** 4429
- [4] Robicheaux F, Greene C H 1993 *Phys. Rev. A* **48** 4441
- [5] Lane W N, Papaconstantopoulos D A, Michael J M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 134512
- [6] Durgun E, Ciraci S, Yildirim T *Phys. Rev. B* **77** 085405
- [7] Ralchenko Y, Kramida A E, Reader J, NIST ASD Team <http://physics.nist.gov/asd3> [2008, December 20].
- [8] Garton W R S, Reeves E M, Tomkins F S, B Ercoli 1973 *Proc. R. Soc. London. Ser. A* **333** 1
- [9] Robicheaux F, Greene C H 1993 *Phys. Rev. A* **48** 4450
- [10] Lee C M (Li J M), Johnson W R 1980 *Phys. Rev. A* **22** 979
- [11] Lee C M, Lu K T 1973 *Phys. Rev. A* **8** 1241
- [12] Jia F D, Wang J Y, Zhong Z P 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2027
- [13] Seaton M J 1983 *Rep. Prog. Phys.* **46** 167
- [14] Li J M 1980 *Acta Phys. Sin.* **29** 419 (in Chinese) [李家明 1980 物理学报 **29** 419]
- [15] Li J M 1983 *Acta Phys. Sin.* **32** 84 (in Chinese) [李家明 1983 物理学报 **32** 84]
- [16] Zou Y, Tong X M, Li J M 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 50 (in Chinese) [邹宇、全晓民、李家明 1995 物理学报 **44** 50]
- [17] Huang W, Zou Y, Tong X M, Li J M 1995 *Phys. Rev. A* **52** 2770
- [18] Li J M, Wu Y J, Pratt R H 1989 *Phys. Rev. A* **40** 3036
- [19] Yan J, Zhang P H, Tong X M, Li J M 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1978 (in Chinese) [颜君、张培鸿、全晓民、李家明 1996 物理学报 **45** 1978]
- [20] Xia D, Li J M 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 1334
- [21] Xia D, Zhang S Z, Peng Y L, Li J M 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 56
- [22] Sossah A M, Zhou H L, Manson S T 2008 *Phys. Rev. A* **78** 053405
- [23] Shi Y L, Dong C Z *Acta Phys. Sin.* 2009 **58** 2350 (in Chinese) [师应龙、董晨钟 2009 物理学报 **58** 2350]
- [24] Libermann D A, Comer D T, Waber J T 1971 *Comp. Phys. Commun.* **2** 107
- [25] Li J M, Zhao Z X 1981 *Acta Phys. Sin.* **30** 105 (in Chinese) [李家明、赵中新 1981 物理学报 **30** 105]
- [26] Fano U 1961 *Phys. Rev.* **124** 1866
- [27] Fano U, Cooper J W 1965 *Phys. Rev.* **137** A1364
- [28] Ma Y P, He L M, Zhang M, Zhu Y X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7621 (in Chinese) [马怡培、贺黎明、张孟、朱云霞 2009 物理学报 **58** 7621]
- [29] Qin W J, Dai C J, Zhao H Y, Xiao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 209 (in Chinese) [秦文杰、戴长建、赵洪英、肖颖 2009 物理学报 **58** 209]
- [30] Shore B W 1968 *Phys. Rev.* **171** 43
- [31] Mies F H 1968 *Phys. Rev.* **175** 164
- [32] Wang J Y, Zhong Z P, Jia F D, Qu Y Z, Zhong Y P 2008 *J. Phys. B* **11** 085002
- [33] Jia F D, Zhong Z P, Sun W, Xue P, Xu X Y 2009 *Phys. Rev. A* **79** 032505

Theoretical study of autoionization Rydberg series $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$, $3d4s(^1D_2)nf^2F_{5/2}$ and $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$ of Sc*

Zhang Xin-Feng¹⁾ Fan Shi-Lin²⁾ Jia Feng-Dong²⁾ Xue Ping¹⁾ Xu Xiang-Yuan¹⁾³⁾ Zhong Zhi-Ping^{2)†}

1) (Department of Physics, The Key Laboratory of Atomic and Molecular Nanosciences of the Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2) (College of Physics, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China)

(Received 15 June 2009; revised manuscript received 16 December 2009)

Abstract

In the frame work of multi-channel quantum defect theory, the energy levels of three autoionization Rydberg series converging to Sc + [Ar]3d4s(1D_2) with $J^\pi = (3/2)^-, (5/2)^-$ are calculated from first principles by relativistic multi-channel theory at two levels of approximation, i. e., frozen core approximation and that with consideration of dipole polarization. Considering dipole polarization effect, the difference between calculated and experimental quantum defects for the $3d4s(^1D_2)np^2D_{3/2}$ and $3d4s(^1D_2)nf^2F_{5/2}$ series are smaller than 0.01, thus the dipole polarization effects are important for the two autoionization Rydberg series. While for $3d4s(^1D_2)nf^2D_{3/2}$ series, the calculated data by frozen core approximation are close to those by considering dipole polarization effects, and the difference between calculated and experimental quantum defects are generally about 0.04.

Keywords: relativistic multichannel theory, multichannel quantum defect theory, electron-electron correlations, autoionization Rydberg series

PACC: 3120A, 3120T, 3280D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10574162 and 10676014).

† Corresponding author. E-mail: zpzhang@gucas.ac.cn