

离化态原子的电子结构*

董 骥 李 家 明

(中国科学院物理研究所)

1986 年 3 月 27 日收到

提 要

本文利用相对论性 Dirac-Slater 自洽场方法,系统地分析了原子序数小于等于 95 的所有中性原子和离化态原子的基态电子结构,并讨论了电子组态间存在的竞争,以及轨道屏蔽系数的平滑性和“准”可加性. 本文结果将是进一步系统精确地探讨原子和离子电子结构的基础,同时根据本文结果,能方便地建立有关的原子物理数据库,可满足应用方面的需要.

一、引 言

在探讨实验室或天体中等离子体的微观物理现象时,常常涉及各种离化态原子的能级结构. 近来在大能量放电装置或高功率激光装置上得以产生的高温等离子体^[1-4],一般是由各种高离化度的原子组成,但由于这些离子种类繁多,离化态原子的能级数据很零碎^[5],理论计算的能级数据也不系统^[6],因此有必要对离子的电子结构进行系统的计算和分析,并总结其规律. 另一方面,对于离化态原子的激发能,振子强度和各种碰撞截面,可以在基态离子的自洽势基础上,采用组态相互作用理论方法计算得到^[7]. 因此,确定各种离子的基态电子结构是有意义的.

本文采用 Dirac-Slater 相对论性自洽场理论方法^[8],在独立电子平均自洽场近似下,可以得到各种电子壳层的轨道波函数(以单电子轨道量子数 n, κ 表示)、轨道能和共同感受到的自洽势. 离子的电子组态是说明电子如何分布在各个电子壳层,由顺序填入壳层的电子占有数组 $\{\omega_{n\kappa}\}$ 表示. 关于离子的基态电子组态,有两种极端情况: (1)高度离化原子按照氢原子的壳层次序填充电子,即 $1s2s2p3s3p3d\cdots$ 次序; (2)中性原子则根据门捷列夫填充次序(简称门氏次序),即 $1s2s2p3s3p4s3d\cdots$ 次序. 第二节将作进一步讨论. 介于两者之间则存在电子组态的竞争,我们以自洽理论的总能量决定其基态的电子组态. Dirac-Slater 自洽场理论方法具有求解简单、迅速的特点. 对于其可靠性,根据 Koopmans 型定理,可近似取中性原子最外壳层轨道能为第一电离阈值. 虽然最外壳层的电子关联作用较强,而自洽理论并未考虑,但与实验值比较表明: 在原子序数小于等于 97 范围内,理论与实验值的偏差不超过 27%,随原子序数的变化趋势也始终保持一致^[9]. 说明 Dirac-Slater 自洽理论具有一定的可靠性. 进一步缩小理论和实验值的数值偏差,可采用超越

* 中国科学院科学基金、院长基金资助的课题.

1) 刘全华、赵中新,中国科学院物理研究所工作报告,(1983), ASIP-AM-13.

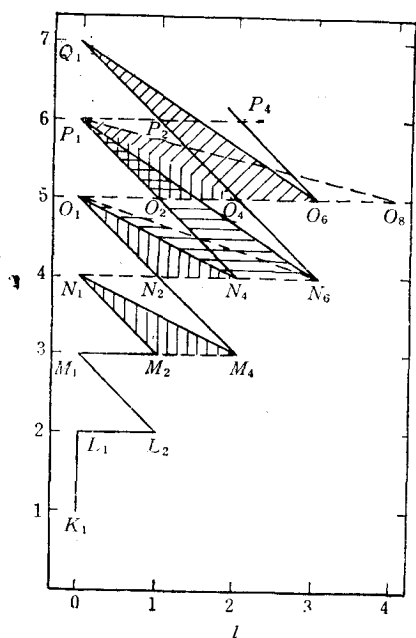


图 1 $l-n$ 平面图 把原子序数 ≤ 95 的原子和离子的基态组态竞争情况初步划分为五个竞争区

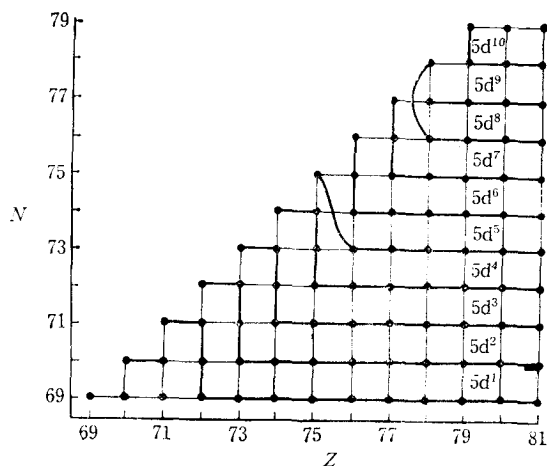


图 2 IV(5d-6s) 电子轨道竞争区的 5d 轨道电子占有数等值线图

自治层次的理论方法^[7].

二、离化态原子的电子结构

在详细讨论各种离子的电子结构之前, 先根据其基态组态的竞争情况进行初步的划分^[10]. 建立以单电子轨道角动量量子数 l 为横轴, 以主量子数 n 为纵轴的平面坐标系 (图 1). 为方便起见, 没有考虑电子 $l-s$ 耦合引起的轨道能级分裂 ($j = l \pm 1/2$). 图 1 中以虚线表示离子按氢原子的壳层次序填充电子 (简称氢原子次序), 即 $K_1 \rightarrow L_1 \rightarrow L_2 \rightarrow M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow M_3 \rightarrow N_1 \rightarrow \dots \rightarrow Q_1 \rightarrow P_1 \rightarrow P_2 \rightarrow P_3 \rightarrow \dots$, 实线表示中性原子的门氏次序, 即 $K_1 \rightarrow L_1 \rightarrow L_2 \rightarrow M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow N_1 \rightarrow M_3 \rightarrow \dots \rightarrow Q_1 \rightarrow O_1 \rightarrow O_2 \rightarrow \dots$. 两种极端次序在填充 K, L, M 壳层的 s, p 轨道时完全相同, 故在 M_2 点以前 (总电子数 $N < 19$), 无电子组态间的竞争; 过 M_2 后, 两种次序分开, 氢原子次序 (虚线) 优先填入 $3d$ 轨道, 而门氏次序 (实线) 则先填入 $4s$ 轨道, 造成离子基态组在 $4s$ 和 $3d$ 轨道间竞争, 对应于图 1 中 $M_2 M_3 N_1$ 三角阴影区. 类似地, 图 1 中 $N_2 N_3 O_1$ 和 $O_2 O_3 P_1$ 两个三角阴影区则分别对应着 $5s-4d$ 和 $6s-5d$ 轨道的竞争. 当填入 $4f$ 轨道时, 与其竞争的三个壳层 ($5s, 5p, 6s$) 可用 O_1, O_2 和 P_1 三点表示, 则其竞争区对应着 $N_4 N_5 O_1$ 和 $N_4 N_5 P_1$ 两个三角区. 涉及 $5f$ 轨道竞争的三个电子壳层 ($6s, 6p, 7s$) 则为 P_1, P_2, Q_1 , 对应着 $O_4 O_5 P_1$ 和 $O_4 O_5 Q_1$ 两个三角形. 因此, 在原子序数小于等于 95 的原子和离子范围内, 大致可划分成五个独立的竞争区: I ($3d-4s$), II ($4d-5s$), III ($4f-5s-5p-6s$), IV ($5d-6s$), V ($5f-6s-6p-7s$). 其中, I, II, III 竞争区已有文献作

过详细讨论^{[9]1)}。下面将主要介绍 IV, V 竞争区的情况。

在 $Z-N$ 构成的平面坐标系上,任一点 (Z, N) 代表一种离化态原子。在 $6s-5d$ 轨道竞争区,所有 $5d$ 轨道电子占有数相同的离子的 (Z, N) 点连接起来,构成 $5d$ 电子占有数等值线,如图 2 中粗实线所示。图 2 中十条互不相交的粗实线表示 $5d$ 轨道的各种电子占有数。由此可方便地确定任一种离子的基态电子组态。任一种离子 (Z, N) ($69 \leq N \leq 78$) 具有(内满壳层) $5d^k 6s^n$ 的基态电子组态形式,其中 k, n 分别为 $5d, 6s$ 轨道的电子占有数。它们满足以下关系: $n = N - 68 - k$ 。因为 N 为 68 的离子,所有内壳层($1s, 2s, \dots, 5p$) 正好填满(为了方便,以后书写组态不再注明“内满壳层”)。在 $Z-N$ 坐标上,位于对角线上的是中性原子,门氏次序决定 $6s$ 轨道先填入电子,大 Z 的一边为高离化度原子 (Z, N) 。由于氢原子次序,先依次填入 $5d$ 电子,使 $5d$ 等值线成为一族平行线,而不规则区反映了 $5d$ 和 $6s$ 轨道的竞争。总体上看,随着 $5d$ 电子占有数的增加, $6s$ 轨道被挤向外壳层。因此,对于 $k < 6$ 的中性原子依次电离时,首先剥离一个 $5d$ 电子,接着剥离两个 $6s$ 电子,再剥离剩下的 $5d$ 电子;而 $k \geq 6$,则马上剥离两个 $6s$ 电子,之后才剥离 $5d$ 电子。对比之下,在 $4s-3d$ 竞争区,对 $3d$ 轨道的吸引较强,故在整个 $3d$ 过渡区,都是先剥离 $4s$ 电子。在 $5s-4d$ 区情况又有不同,最初 $4d$ 在 $5s$ 轨道之外,而 $4d$ 轨道占有数增加,对 $4d$ 轨道的吸引就变得非常强。结果是 $k = 1$ 时,先剥离 $4d$ 电子; $1 < k < 8$ 时,则在剥完 $5s$ 电子后,才开始剥离 $4d$ 电子;而当 $k > 8$ 后, $5s$ 轨道已被排挤出占有轨道,直接剥离 $4d$ 电子。在一个等电子系列上,如 TaI 系列 ($N = 73$), $Z < 75$ 时,基态电子组态为 $5d^3 6s^2$; $Z = 75$ 时,组态为 $5d^4 6s^1$; $Z > 75$ 后,则为 $5d^5$ 。原因是, Z 较小时, d 电子感受到位于势阱外沿的势垒。 Z 增大后,由于自洽势随电离度增强,势垒减小,有效势趋向于核电荷为 $Z - N + 1$ 的类氢离子势,离子从而按照氢原子次序填充电子。

在 V 竞争区(图3),给出了 $5f$ 轨道电子占有数等值线。由于涉及四个电子壳层的竞争(与 III 区类似^[9]),总的而不规则区较厚,进而自左上向右下可分成三个亚不规则区,分别对应着 $5f-7s(-6d)$, $5f-6p$, $5f-6s$ 轨道之间的竞争。由于本文只讨论 $Z \leq 95$ 的离子,图 3 只展示了 $5f-7s(-6d)$ 和 $5f-6p$ 不规则区的一部份,其余部分,如 $5f-6s$ 区将出现在 $Z > 95$ 区域。在接近中性原子区,当 $7s$ 轨道填满后, $6d$ 电子紧接着出现,类似于 $6s-5d$ 竞争情况。但是,由于 $5f$ 电子的参与,把 $7s-6d$ 轨道竞争推迟到 $Z \geq 105$ 。然而在 V 区仍留下了 $7s-6d$ 竞争的前兆,形成了涉及两个 $6d$ 电子的“孤岛”。与 III 区比较,这里的“孤岛”多一个 d 电子,且一直延伸到原子序数为 93 处(包括 AcI, ThII, ThI, PaI, UI, NpI),大于 III 区中的“孤岛”(仅有 LaIII, LaII, LaI, CeI^[9])。虽然稀土元素和超铀元素都是涉及 f 电子,然而这些轻稀土元素和轻超铀元素存在着 d 电子方面的不同,预计它们在性质上会有差异。在整个 V 竞争区内,任一种离子 (Z, N) ($79 \leq N \leq 104$) 的基态电子组态可统一地表示为:(内满壳层) $5f^m 6s^2 6p^b 6d^k 7s^c$ 。其中 m, k 分别为 $5f$ 和 $6d$ 轨道电子占有数,可由图上直接得到。其它轨道电子占有数则由 $n = N - 78 - k - m$ 决定

$$\left. \begin{aligned} n &\leq 2, 5f^m 6s^n \\ 2 < n &\leq 8, 5f^m 6s^2 6p^{n-2} \\ 8 < n &\leq 10, 5f^m 6s^2 6p^6 6d^k 7s^{n-8} \end{aligned} \right\} k = 0 \quad (1)$$

1) 刘全华,硕士论文,中国科学院物理研究所工作报告,(1984),ASIP-AM-23.

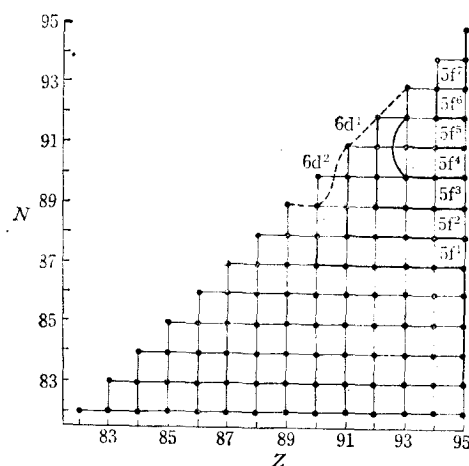
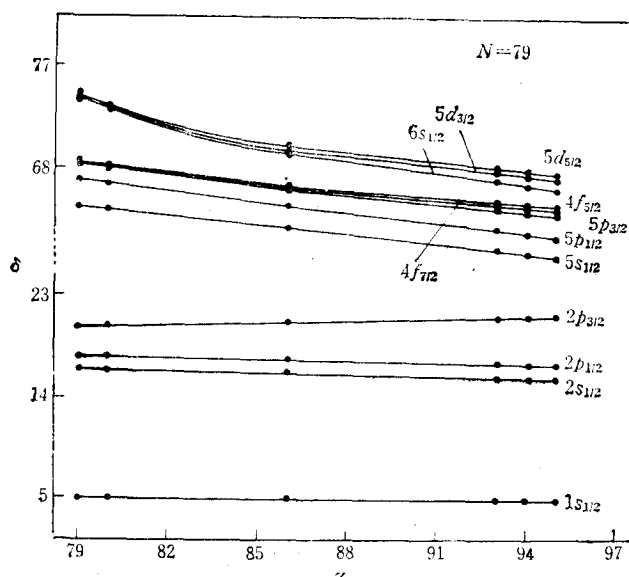
图3 $V(5t-6s-6p-7s)$ 电子轨道竞争区的 $5t$ 轨道电子占有数等值线图

图4 轨道屏蔽系数在 Au 等电子系列上的变化曲线

因为 $N = 78$ 的离子, 刚填满内壳层 ($1s \cdots 5p5d$).

我们的 Dirac-Slater 自洽场计算方法得到的基态电子组态并未考虑光谱项的分裂, 其能级为该组态展成的光谱项能级的权重平均. 尽管如此, 在绝大多数情况下, 理论计算的基态组态与实验基态光谱项所对应的组态是一致的. 根据目前已有的实验光谱项数据, 在 IV, V 竞争区, 不一致的情况只有 TaII, WII, ReII 和 PtI. 如 TaII 离子, 理论决定的基态组态为 $5d^2 6s^2$, 而光谱项判断, 则为 $5d^3 6s^1$. 然而考虑到光谱项的能级分裂, 取其统计权重平均, 平均能量最低的电子组态与理论上确定的组态一致. 还有, 对于 PtI 原子 ($Z =$

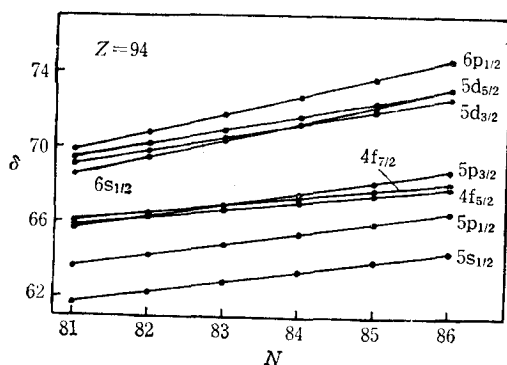


图5 较外壳层屏蔽系数在 Pu 离子依次填入 6p 电子时的变化曲线

78), 实验上给出的基态光谱项虽然标出属于 $5d^9 6s$ 电子组态, 但该光谱项是由 $5d^9 6s$ 和 $5d^8 6s^2$ 两个电子组态强烈相互作用混合而成的, 因此, 在比较实验光谱项和理论结果时, 需要考虑电子组态间的相互作用, 即在我们目前的理论计算结果上, 应用组态相互作用理论进行阐述^[7]. 另外, 前面提到的高离化度原子是按氢原子轨道次序填充电子, 但考虑到电子间的关联相互作用也会引起光谱项分裂, 能级结构亦极为丰富, 有待进一步探讨.

由 Dirac-Slater 自洽场理论方法, 可计算得到离子基态组态各电子占有壳层轨道能 $\epsilon_{n\kappa}$. 通过相对论性类氢离子的能级公式(在原子单位下),

$$\epsilon_{n\kappa} = \frac{1}{\alpha^2 \left\{ 1 + \left[\frac{Z_{n\kappa} \cdot \alpha}{n - (j + 1/2) + r} \right]^2 \right\}^{1/2}} - \frac{1}{\alpha^2} \quad (2)$$

其中 $r = [(j + 1/2)^2 - (Z_{n\kappa} \cdot \alpha)^2]^{1/2}$, 可以得到 (n, κ) 电子壳层的有效电荷数 $Z_{n\kappa}$, 它反映了 (n, κ) 壳层电子感受到的等效中心库仑势的电荷数. 相对于原子核电荷数 Z , 减少的部分是由其它电子屏蔽作用引起, 从而定义为 (n, κ) 电子壳层的轨道屏蔽系数

$$\delta_{n\kappa} = Z - Z_{n\kappa} \quad (3)$$

下面主要讨论屏蔽系数的性质.

图4给出了类 Au 离子 ($N = 79$) 的屏蔽系数随 Z 的变化曲线. 各壳层的屏蔽系数都表现为平缓变化, 说明随 Z 的增大, 电子轨道同步地收缩, 相互间的屏蔽作用基本保持不变. 这种具有相同电子组态的离化态原子的轨道屏蔽系数随原子序数平缓变化的性质称为屏蔽系数的平滑性. 从图4上可以看出: 主量子数 n 较大的电子壳层, 由于位于半径较大处, 其屏蔽系数较大, 如 $1s$ 到 $5s$ 轨道的屏蔽系数依次增大为 5, 16, 32, 48 和 63. 在同一主量子数内, 总角动量量子数 j 大, 屏蔽系数也较大. 并且, 当 $n > 4$ 后, 出现不同主量子数的轨道的重叠. 如 $4f$ 轨道嵌入 $n = 5$ 的轨道中. 由于相对论效应, 使轨道波函数随 Z 增大而收缩, 其对应的轨道屏蔽系数则随 Z 增大而出现下降趋势. 但是, 当外壳层轨道收缩时, 使内壳层感受到更多的屏蔽作用, 屏蔽系数下降减缓, 有些还略有上升, 如 $2p_{3/2}$ 壳层. 需要说明, $2p_{3/2}$ 的屏蔽系数略有上升还有内壳层 ($1s_{1/2}$, $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$) 对其屏蔽作用增加的影响, 因这些内壳层还在向内收缩.

图5给出了 Pu 离子 ($Z = 94$) 在填充 $6p$ 轨道时, 较外壳层屏蔽系数的变化. 随着

6p 电子的填入, 屏蔽系数都近似线性地增大. 这说明了填入同一壳层的电子, 不论先后, 对其它壳层的屏蔽作用近似相等——屏蔽系数的“准”可加性. 由于 6p 是外壳层, 对内部壳层的屏蔽作用较弱, 所以 n 越小, 屏蔽系数上升斜率越小.

三、小 结

本文给出了原子序数 $Z \leq 95$ 的所有中性原子和离化态原子的基态电子组态, 讨论了这些基态组态间的轨道竞争, 并分析了原子和离子基态组态电子占有壳层屏蔽系数所具有的平滑性和“准”可加性. 利用屏蔽系数的这两种性质我们建立了 $Z \leq 95$ 的原子和离子基态电子结构数据库.

需要指出, 该数据库是建立在相对论性独立电子平均自洽场模型基础上的, 忽略了电子间的关联相互作用和高阶量子电动力学效应. 本文结果可作为进一步理论计算的基础, 如组态相互作用理论计算和高阶量子电动力学效应的微扰理论处理. 然而在实际应用中, 如果有适当的实验数据, 利用屏蔽系数的平滑性和“准”可加性, 可方便地对库中现有数据更新和校正, 从而提高数据精度. 该库的建立也有助于涉及各种原子、离子电子结构的研究工作, 如探讨各种离子的 K_α 射线的移位规律^[10].

参 考 文 献

- [1] 例如: E. Hinnov, *Phys. Rev.*, **A14**(1976), 1533; K. W. Hill *et al.*, Princeton Plasma Phys. Laboratory Report (PPPL-1457), (1977).
- [2] 例如: E. V. Aglitskii, V. A. Boiko, O. N. Krohkin, S. A. Pikuz and A. Ya. Faenov, *Sov. J. Quantum Electron.*, **4**(1975), 1152.
- [3] 例如: P. G. Burkhalter, J. Reader and R. D. Cowan, *J. Opt. Soc. Am.*, **67**(1977), 1521.
- [4] 例如: 卢仁祥、丁丽明、顾援, *光学学报*, **3**(1983), 400.
- [5] C. M. Moore, Atomic Energy Levels, Vol. I, II, III (National Bureau of Standard, U. S. A. NSRDS, 35, 1971); W. C. Martin, Romuald Zalubas and Lucy Hagan, Atomic Energy Levels—The Rare-Earth Elements, (National Bureau of Standard, U. S. A. NSRDS, 60, 1978).
- [6] R. D. Cowan, The Theory of Atomic Structure and Spectra, University of California Press, (1981).
- [7] 例如: 赵中新、李家明, *物理学报*, **34**(1985), 1470.
- [8] 例如: 李家明、赵中新, *物理学报*, **31**(1982), 97.
- [9] Zhao Zhong-xin and Li Jia-ming, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 449.
- [10] 李家明、赵中新, *物理学报*, **30**(1981), 105.

ELECTRONIC STRUCTURES OF ATOMIC IONS

DONG QI LI JIA-MING

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

We have systematically analysed the ground electronic structures of atomic ions up to the atomic number 95 by the Dirac-Slater relativistic self-consistent field approximation method. The different electronic configuration competitions of atomic ions are discussed and will become the foundation for further theoretical studies. Basing on the smooth variation and the quasi-addition properties of the occupied orbital screening constants, we have established the atomic data base of the ground electronic structures of all the atomic ions.