

离化态原子的激发态结构*

鲍 敏 琪

漳州师范学院

仝 晓 民 李 家 明

中国科学院物理研究所

1989年1月9日收到

本文根据相对论性自治场理论,计算了原子序数从2到95的各种离化态原子激发态能级,从而总结了s, p, d, f和g通道的量子数亏损.阐明了量子数亏损随着原子序、电离度(或电子占有数)和电子轨道能量变化的规律.在此基础上可以建立离化态原子激发态量子数亏损数据库.

一、引 言

根据离化态原子的基态和激发态能级结构的数据,可以分析实验室中产生的等离子体和天体中的等离子体在热力学平衡状态下所含各种离化态原子的丰度及其激发态能级布居,从而可进一步分析非热力学平衡下等离子体的能级分布.还有,X射线激光一般是由等离子体内的某种离化态原子的辐射跃迁经受激放大而产生,如何选择合适的元素及其相应的离化度作为X射线激光的工作物质,也需要离化态原子激发态能级的数据.因此,探讨离化态原子的基态和激发态能级结构具有重要的意义.离化态原子的基态能级结构已有文献作过详细讨论^[1,2],本文只重点讨论离化态原子的激发态能级结构.

二、离化态原子的激发态结构

离化态原子的激发态能级包括无数个里德堡态、自电离态和连续态.量子数亏损理论^[3,4]提供了统一描述离化态原子的激发态结构的简捷方法.具体地说,激发态轨道能(采用原子单位)可以写成

$$E_{n\kappa} = \frac{1}{\alpha^2 \left\{ 1 + \left[\frac{Z_0 \alpha}{n - \mu_\kappa - |\kappa| + \gamma} \right]^2 \right\}^{1/2}} - \frac{1}{\alpha^2}. \quad (1)$$

这里 μ_κ 是量子数亏损, $Z_0 = Q + 1$, Q 是原子的离化度, α 是精细结构常数, κ

* 国家自然科学基金、中国科学院院长基金资助的课题.

是自旋轨道角动量复合量子数, $\gamma = (\kappa^2 - Z_0^2)^{1/2}$. 相同复合量子数 κ 的里德堡态形成一个通道, 其量子数亏损随着激发态轨道能缓变, 并且在阈值处与电子离子碰撞的短程相移 (δ/π) 连续相接. 因此, 实际上只需求出离化态原子有限的几个能量处的量子数亏损, 其它能量处的量子数亏损就可以通过内插方法得到, 从而得到离化态原子的整个激发态能级结构. 对于高轨道角动量分波通道, 里德堡电子由于离心势排斥在外区而只感受到原子实电荷 Z_0 所产生的库仑势, 则其量子数亏损趋近于零. 所以, 本文只着重讨论 s , p , d , f 和 g 通道的量子数亏损.

应用已经建立的 Dirac-Hartree-Slater 自洽场理论的计算方法^[5,6], 计算了原子序数从 2 到 95 的各种离化态原子 s , p , d , f 和 g 通道的量子数亏损, 研究了这些量子数亏损随着原子序数、电离度(或电子占有数)和电子轨道能量变化的规律. 图 1 展示各种中性原子各个通道量子数亏损随着原子序数和电子轨道能量变化的规律, 图 1 中纵坐标表示量子数亏损 μ , 横坐标表示原子序数 Z ,

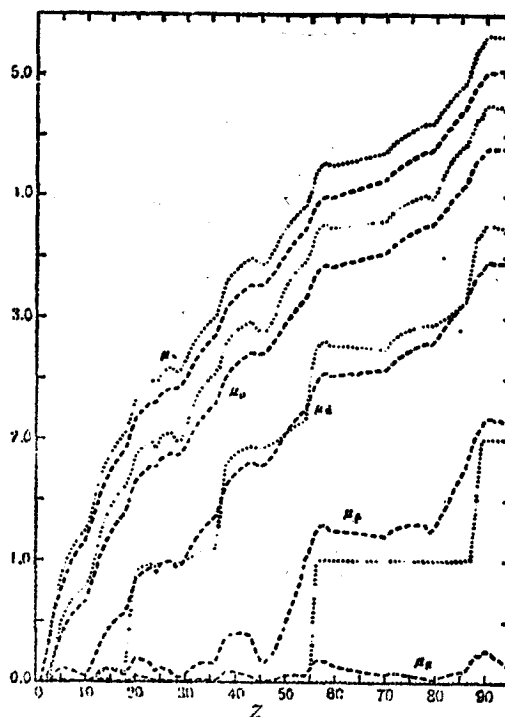


图 1 中性原子的量子数亏损随原子序数、电子轨道能量的变化曲线 粗虚线为 $E = 2.00 \text{ Ry}$; 细虚线为 $E = 0.00 \text{ Ry}$

而两种不同的虚线分别表示电子轨道能 $E = 0.00 \text{ Ry}$ 和 $E = 2.00 \text{ Ry}$ 时的量子数亏损. 为了讨论方便, 对同 l 波的两个 κ 通道的量子数亏损进行了权重平均, 作为 l 波通道的量子数亏损. 从图 1 中清楚看到, 由于离心势的作用, 角动量愈大而其量子数亏损愈小. 当角动量 $l \geq 4$ 时, 其量子数亏损趋于类氢值, 而可忽略. 同时还看到, 在 $Z = 18, 36, 54, 86$ 处, μ_d 都猛增了 1 个单位, 大约在 $Z = 54, 86$ 处, μ_f 也都猛增了 1 个单位: 表示分别开始准备填充 $3d, 4d, 5d, 6d, 4f$ 和 $5f$ 电子. 这准确地反映了门捷列夫电子填充原子壳层的次序. 而且, 在填充这些轨道电子以前的元素, 其相应分波的量子数亏损随着电子轨道能量增加而变大, 呈现出势形共振. 还有, 量子数亏损的绝对值也有其特定的意义. 根据 Levinson 定理^[7], 可理解量子数亏损值和电子占据轨道数的关系. 对于 f 分波通道, 较高原子序数的有效势是由原子势形成的内阱和库仑势形成的外阱构成, 中间存在明显的势垒. 因此, 稀土元素的 $\mu_f = 1$, 表示 $4f$ 电子轨道已被填充. 超铀元素的 $\mu_f = 2$, 表示 $4f$ 和 $5f$ 电子轨道已被占有. 同样地, 对于 d 分波, 第一周期过渡元素的 $\mu_d \approx 1$, 表示 $3d$ 电子轨道已被填充. 第二周期过渡元素的 $\mu_d \approx 2$, 表示 $3d$ 和 $4d$ 电子轨道已被占有. 当原子序数增加, 有效势的外垒逐渐不明显. 因此, 第三周期过渡元素的 μ_d 略小于 3, 而其 $3d, 4d$ 和 $5d$ 电子轨道也已被占有. 对于 s 和 p 分波通道, 其有效势只存在由原子势形成的内阱. 所以, μ_s 和 μ_p 随原子序数的变化趋势很类似, 都没有明显势形

共振。当相应的 s 或 p 电子轨道已被填充时,其量子数亏损 μ_s 或 μ_p 也不是整数值。量子数亏损的相对论效应也是十分有趣的。比较了相对论性量子数亏损和其对应的非相对论值^[8],发现高 Z 元素的低分波通道量子数亏损 μ_s , μ_p 的相对论值比非相对论值大。反映出相对论效应的影响主要发生在内区^[9],而高分波的里德堡电子由于被离心势排斥在外区,所以相对论效应较小,因而其量子数亏损 μ_d , μ_f 和 μ_g 的相对论值与非相对论值趋于一致。

基态原子的电子组态说明了其各个壳层电子占有数的分布。对于离化态原子,有两种极端的电子组态:(1)中性原子电子组态:按照门捷列夫次序(即 $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\cdots$ 次序)填充电子;(2)高度离化原子的电子组态:按照氢原子壳层次序(即 $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 3d\cdots$ 次序)填充电子,介于两者之间的离化态原子则存在电子组态竞争。根据离化态原子的基态组态竞争情况^[1,2],原子序数不大于 95 的离化态原子共形成五个独立的电子组态竞争区: I($3d-4s$), II($4d-5s$), III($4f-5s-5p-6s$), IV($5d-6s$) 和 V($5f-6s-6p-7s$)。离化态原子的激发态组态竞争区也大致可以按照这个方式划分。例如,在第三个竞争区由于 $4f$ 电子的参与以致组态竞争最为丰富。同时,具有 $4f$ 电子的离化态原子包含了稀土元素,它们在超导、磁性材料中起着重要的作用。图 2 展示第三个竞争区中具有 60 个电子的等电子系列。由于电子组态竞争,该等电子系列的基态电子组态随着电离度变大而不断变化。图 2 中纵坐标表示阈值处的量子数亏损 μ ,横坐标表示电离度 Q 。可以看到各个通道的量子数亏损随着电离度的增大而逐渐变小,由于离化态原子各个分波的量子数亏损随能量变化平缓。因此,可根据阈值处的量子数亏损来分析激发态能级次序随着电离度的变化。将图 2 中 f 通道的量子数亏损曲线沿纵轴向上平移 2 个单位,分别与量

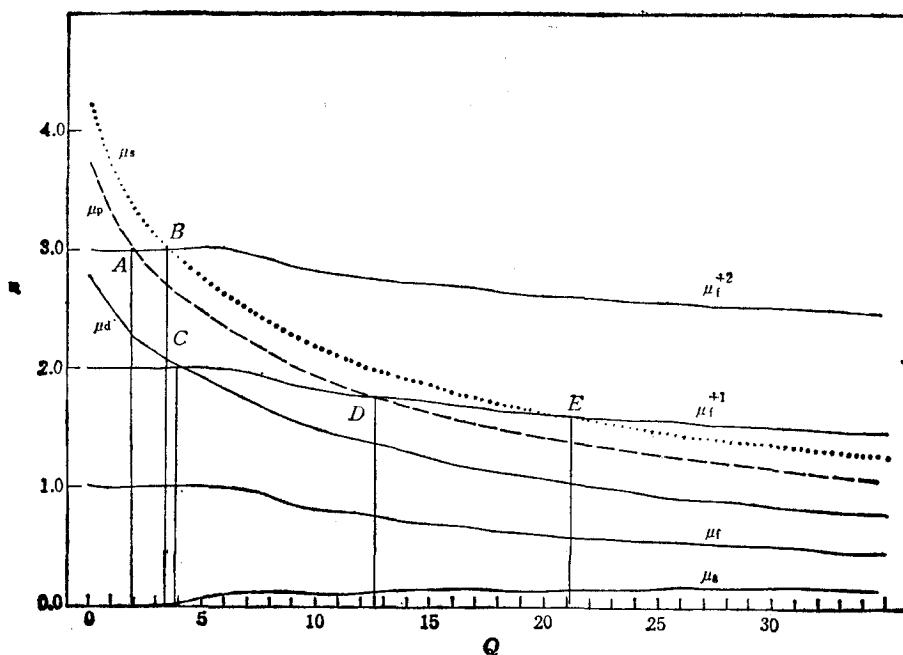


图 2 60 个电子的等电子系列的组态竞争情况 $E = 0.000\text{ au}$

子数亏损曲线 μ_p, μ_s 交于 A, B 两点: 如将 d 通道的量子数亏损曲线沿纵坐标向上平移 1 个单位(为了使图线清楚, 未在图中画出), 则在 B 点之前、 A 点之后和量子数亏损曲线 μ_s 相交. 在 A 点之前, 有 Nd 和 Pm^{1+} . 基态 Nd 的电子组态是[(类氫组态) $4d^{10}$] $4f^4 5s^2 5p^6 6s^2$, 其各个通道量子数亏损的次序是 $\mu_s > (\mu_f + 3) > (\mu_d + 1) > \mu_p > (\mu_s - 1)$, 则其各个通道激发态能级间的次序是 $6s < 5d < 6p < 7s < 6d < 7p < 8s < 5f < 7d < 8p < \dots (n+3)s < nf < (n+2)d < (n+3)p < (n+4)s \dots$, 这里 $n \geq 6$ (以下皆同). 基态 Pm^{1+} 的电子组态是[(类氫组态) $4d^{10}$] $4f^3 5s^2 5p^6 6s^1$, 其各个通道量子数亏损的次序是 $(\mu_f + 3) > \mu_s > (\mu_d + 1) > \mu_p > (\mu_f + 2)$, 则其各个通道激发态能级间的次序是 $6s < 5d < 6p < 7s < 6d < 7p < 5f < \dots (n+2)s < (n+1)d < (n+2)p < nf < (n+3)s \dots$. A 点之后, 在 $2 \leq Q \leq 6$ 范围内, 基态离子的电子组态都是[(类氫组态) $4d^{10}$] $4f^6 5s^2 5p^6$. Sm^{2+} 离子的量子数亏损的次序是 $\mu_s > (\mu_d + 1) > (\mu_f + 2) > \mu_p > (\mu_s - 1)$, 则其激发态能级间的次序是 $6s < 5d < 6p < 7s < 6d < 5f < 7p < \dots (n+2)s < (n+1)d < nf < (n+2)p < (n+3)s \dots$. 由于 $\mu_f + 1$ 曲线和 μ_d 曲线在 C 点相交, B 和 C 点之前的基态 Eu^{3+} 离子的量子数亏损的次序是 $(\mu_d + 1) > \mu_s > (\mu_f + 2) > \mu_p > \mu_d$, 则其激发态能级间的次序是 $5d < 6s < 6p < 6d < 7s < 5f < 7p < 7d < \dots (n+2)s < nf < (n+2)p < (n+2)d < (n+3)s \dots$. 因为阈值下的量子数亏损 μ_d 比阈值处大一些, 而 μ_f 的曲线较平缓. 实际上 μ_d, μ_f 在阈值下的交点 C 应向右移一点, 所以 Gd^{4+} 离子应位于 B 和 C 点之间, 其量子数亏损的次序是 $(\mu_d + 1) > (\mu_f + 2) > \mu_s > \mu_p > \mu_d$, 相应地, 其激发态能级间的次序是 $5d < 6s < 6p < 6d < 5f < 7s < 7p < 7d < 6f < \dots (n+2)s < (n+2)p < (n+2)d < (n+1)f < (n+3)s \dots$. 又 Tb^{5+}, Dy^{6+} 离子的量子数亏损的次序是 $(\mu_f + 2) > (\mu_d + 1) > \mu_s > \mu_p > (\mu_f + 1)$, 相应地, 其激发态能级间的次序是 $5d < 6s < 6p < 5f < 6d < \dots (n+1)s < (n+1)p < nf < (n+1)d < (n+2)s \dots$. 当电离度大于 7 时, 基态 Ho^{7+} 离子的电子组态是[(类氫组态) $4d^{10}$] $4f^7 5s^2 5p^5 4f$ 电子占有数随着电离度增大而逐渐增多, 而 $5p$ 电子占有数减少, 电离度为 12 的离子 Hf^{12+} (位于 D 点之前) 的基态电子组态是[(类氫组态) $4d^{10}$] $4f^{12} 5s^2$. 其量子数亏损的次序是 $(\mu_p + 1) > (\mu_f + 2) > (\mu_d + 1) > \mu_s > \mu_p$, 则其激发态能级间的次序相应为 $5p < 5d < 6s < 6p < 5f < 6d < \dots (n+1)s < (n+1)p < nf < (n+1)d < (n+2)s \dots$. 在 D, E 点之间, $13 \leq Q \leq 17$ 范围内, 离子的基态电子组态仍是[(类氫组态) $4d^{10}$] $4f^{12} 5s^2$. 然而, 电离度 $Q \geq 18$ 的离子的基态电子组态是[(类氫组态)

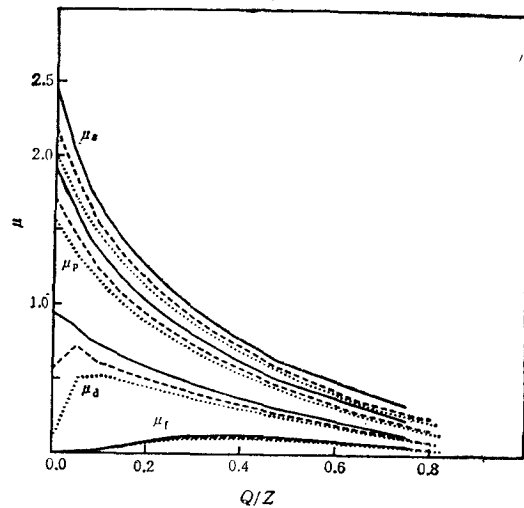


图3 第一 (3d-4s) 组态竞争区 $E = 0.000 a.u.$;
.....为 17; ---为 19; ——为 24

$4d^{10}] 4f^4$, 其量子数亏损的次序变成 $(\mu_s + 1) > (\mu_f + 2) > (\mu_p + 1) > (\mu_d + 1) > \mu_s$, 相应地, 其激发态能级间的次序变成 $5s < 5p < 5d < 6s < 5f < 6p < 6d < \dots < (n+1)s < nf < (n+1)p < (n+1)d < (n+2)s \dots$. E 点之后, 电离度 $Q \geq 21$ 的离子的基态电子组态仍是 [(类氦组态) $4d^{10}] 4f^4$, 其量子数亏损的次序是 $(\mu_f + 2) > (\mu_s + 1) > (\mu_p + 1) > (\mu_d + 1) > (\mu_f + 1)$, 则其激发态能级间的次序是 $5s < 5p < 5d < 5f < \dots ns < np < nd < nf < (n+1)s \dots$, 趋于类氢的情形. 然而, 主量子数相同的激发态能级是非简并的. 因此, 等电子系列的各种激发态能级次序与其基态组态竞争有较密切关系, 具体地说, D 点是 $\mu_f + 1$ 曲线和 μ_p 曲线的交点, 则其附近 ($Q \geq 12$), 基态离子 $5p$ 电子全部转移到 $4f$ 轨道上. E 点是 $\mu_f + 1$ 曲线和 μ_s 曲线的交点, 则其附近 ($Q \geq 18$), 基态离子 $5s$ 电子全部转移到 $4f$ 轨道上.

在图 3 至图 7 中, 展示五个组态竞争区内的离化态原子, 其各个通道量子数亏损在阈值处随着电离度的变化规律. 诸图中纵坐标表示阈值处量子数亏损 μ , 横坐标表示电离度和原子序数的比值 (Q/Z), 各个图中的三种不同虚线分别对应于同一竞争区中三个不同的等电子系列. 图 3 展示第一个组态竞争区, $3d$ 电子参与组态竞争的情形. 可以看到, 对于开始出现组态竞争的等电子系列, 新加入组态竞争的 d 通道的量子数亏损随着电离度发生变化. 这与 d 波的势形共振有密切关系. 如图 1 所展示, 在 $3d$ 电子填充之前, 中性原子的 μ_d 随着原子序数的增大而突然增加 1 左右. 由于随着电离度的增加, d 波因其有效势的势垒减弱而易透入内阱, 则其 μ_d 随着电离度的增加而增大, 到达极值后逐渐

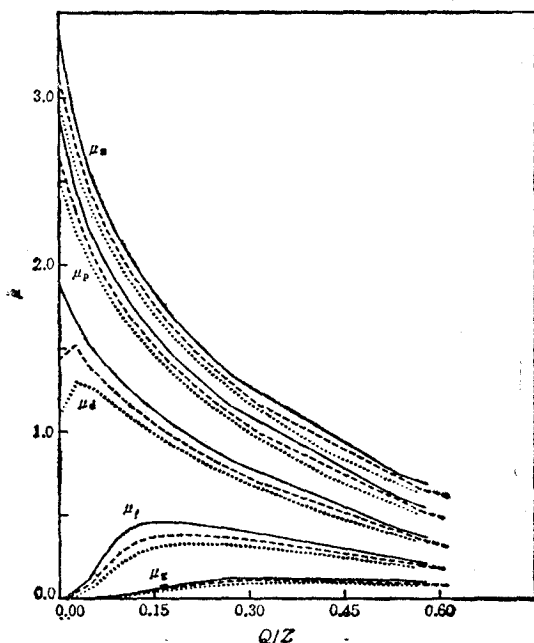


图 4 第二 ($4d-5s$) 组态竞争区 $E = 0.000 \text{ au}$;
——为 35; ---为 37;为 40

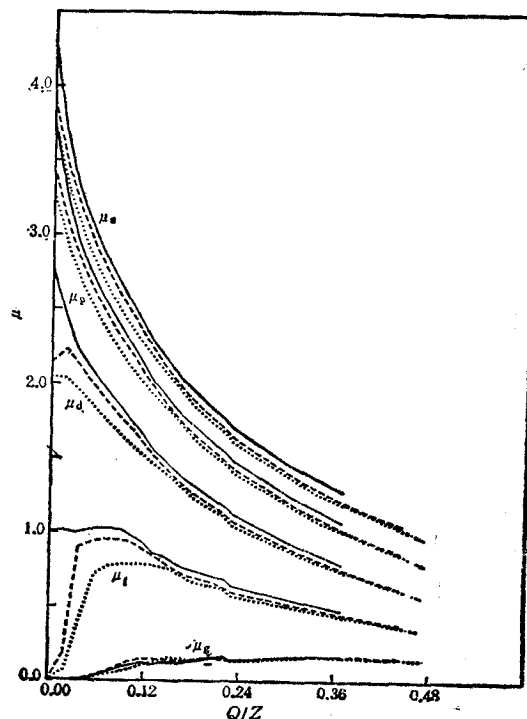


图 5 第三 ($4f-5s-5p-6s$) 组态竞争区 $E = 0.000 \text{ au}$;
——为 50; ---为 53;为 60

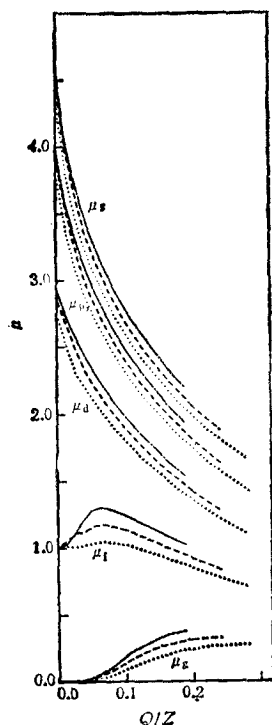


图6 第四 (5d-6s) 组态竞争区 $E = 0.000\text{au}$;
.....为 68; ---为 72; ——为 77

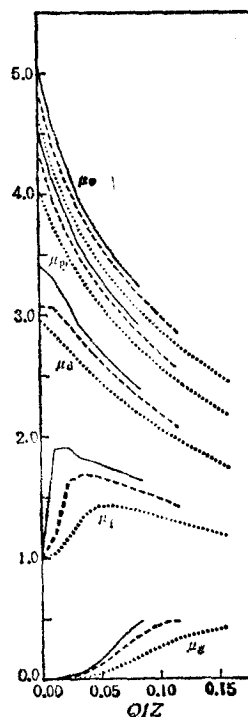


图7 第五 (5f-6s-6p-7s) 组态竞争区 $E = 0.000\text{au}$;
.....为 80; ---为 84; ——为 87

减小,趋于类氢,对于还未参与组态竞争的高分波通道,由于电离度的增加而较易透入原子实,量子数亏损(如 μ_f) 从 0 开始稍微有所增加,其它通道的量子数亏损随着电离度的增加而逐渐单调减小,趋于类氢,根据这些量子数亏损随着电离度的变化,可定量地阐明离化态原子激发态能级次序随电离度演化和基态组态竞争的关系。图 4 展示第二个组态竞争区,4d 电子参与组态竞争的情形。可以看到,和第一个组态竞争区类似,新加入组态竞争的 d 通道的量子数亏损,呈现势形共振的特征。对于未参与组态竞争的高分波通道,其量子数亏损(如 μ_f) 也较强烈地表现出随着电离度的增加而增大,预示着在下一个组态竞争区,4f 电子将参与组态竞争。图 5 展示第三个组态竞争区。这个区由于离化态原子开始填入 4f, 5p, 5d, 6s 电子而显得最为丰富。前面已经以 60 个电子的等电子系列为例,对该竞争区进行了详尽的分析。图 6 展示第四个组态竞争区,这时,4f 电子已填满,开始填 6s, 5d 电子而不是 6p 电子。对于参与竞争的 d 波,由于已填满了 3d 和 4d 电子,则其 d 波有效势具有较深的内阱而其外的势垒不明显。因此, μ_d 皆随电离度的增加而逐渐减小而并未呈现势形共振的特征;对于还未参与竞争 f 分波,由于 4f 电子已填满,则当 $Q = 0$ 时, $\mu_f = 1$ 。当电离度增大时, f 波因其有效势的势垒减弱而易透入内阱,则其 μ_f 随着电离度的增加而增大,到达极值后逐渐减小,趋于类氢。图 7 展示第五个组态竞争区,5f 电子参与组态竞争,则 f 通道的量子数亏损呈现出势形共振的特征。综合以上五个组态竞争区的情况,能够可靠地描述各种离化态原子激发态结构的性质。

三、结 论

通过上述讨论,把所有离化态原子的激发态能级结构归结为一组简明扼要的参数即量子数亏损.目前,我们的计算和讨论只是在自洽层次上的,而且忽略了电子间的关联相互作用,所以得到结果只对应于其各种光谱项的平均值.但是,如前所述,这些量子数亏损数据已经足以说明离化态原子激发态能级次序随电离度演化的规律,以及其相应基态组态竞争的关系.运用这些量子数亏损数据及其随着原子序数、电离度(或电子占有数)和电子轨道能量变化的规律,可以建立离化态原子的量子数亏损数据库.通过方程(1),可得到任何激发态轨道能量.根据已有离化态原子的基态能级数据库^[1,2],可得到相应的电离阈值,就能计算离化态原子激发态能级位置.因此,可以方便地分析等离子体在热力学平衡状态下所含各种离化态原子的丰度及其激发态能级布局.如果进一步考虑激发态能级间的反应速率,还可分析非热力学平衡下等离子体的能级分布.还有,当需要产生某特定X射线波段的激光时,可以根据这个数据库,选择合适的离化态原子作为X射线激光的工作物质.

感谢刘磊有益的讨论.

- [1] 董骥、李家明,物理学报, **35**(1986),1634.
- [2] Zhong-xin Zhao and Jia-ming Li, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 449.
- [3] 李家明,物理学报, **29**(1980),319.
- [4] C. M. Lee (Jia-ming Li) and W. R. Johnson, *Phys. Rev.*, **A22**(1980), 979.
- [5] 李家明、赵中新,物理学报, **31**(1982),97.
- [6] 赵中新、李家明,物理学报, **34**(1985),1469.
- [7] U.Fano and A.R.P. Rau, *Atomic Collisions and Spectra*, Academic Press, Inc., U.S.A., (1986).
- [8] S. T. Manson, *Phys. Rev.*, **182**(1969), 97.
- [9] 刘磊、李家明,物理学报, **37**(1988),2053.

EXCITED STRUCTURE OF ATOMIC IONS

BAO MIN-QI

TONG XIAO-MIN LI JIA-MING

Zhangzhou Teachers College, Fujian

Institute of Physics, Academia Sinica

(Received 9 January 1989)

ABSTRACT

We apply atomic relativistic self-consistent-field theory to calculate the quantum defects for s, p, d, f and g partial waves for atomic ions with atomic number $2 \leq Z \leq 95$. The dependence of the quantum defects on the atomic number, ionicity and orbital energy is analyzed. Electronic structure of atomic ions is investigated. Based on this work, the corresponding data base of quantum defects for atomic ions can then be constructed.