

一价铝离子能级结构的多通道量子 亏损理论分析

杨 力

郑州测绘学院物理系郑州, 450052

1991年1月14日收到

利用多通道量子亏损理论(MQDT)对一价铝离子(AlII)的各受干扰序列: $3sns\ ^1S_0$, $3snp\ ^3P_{0,1,2}^o$, $^1P_1^o$, $3snd\ ^1D_2$ 和 $3snf\ ^3F_{2,3,4}^o$ 的能级结构进行理论分析. 结果表明: 前两个序列所受到的干扰较弱, 后三个序列则受到了来自干扰态 $3p4s\ ^1P_1^o$, $3p^2\ ^1D_2$ 和 $3p3d\ ^3F_{2,3,4}^o$ 的强烈干扰, 而 $3snf\ ^1F_1^o$ 序列则受到来自电离限上方干扰态的影响. 利用获得的 MQDT 参数推算出 $3p3d\ ^1F_1^o$ 干扰态位于电离限上方 5613cm^{-1} 处, 这一结果与其他作者的预言相符合.

PACC: 3120; 3150

一、引 言

铝的一价离子基态的电子组态是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, 价壳层上有两个 $3s$ 电子. 当其中一个被激发到更高的能级轨道上, 构成单激发的 $3snl$ 能级序列. 由于原子实内的另一个 $3s$ 电子所受到的束缚较弱, 并且 $3s$ 轨道与另两个实激发轨道 $3p$, $3d$ 具有相同的主量子数, 能量差别不大. 因此, 该实内电子较容易被激发到 $3p$ 或 $3d$ 轨道上去, 成为实激发态. 这些实激发态与单激发态之间相互混合, 将对单激发 Rydberg 序列的能级结构产生重要影响. 对于这类原子体系, 基于独立电子模型之上的各种自洽场理论方法, 如: Hartree-Fock^[1], Hartree-Slater^[2], Dirac-Slater^[3], Dirac-Fock^[4] 等将不再能很好地予以描述. 需要代之以其它理论方法, 以便更准确地反映原子体系内部电子之间的相互关联作用. 常用的方法有: 多组态自洽场方法^[5-7]、组态相互作用方法^[8-10]、多体微扰理论方法^[11]以及多通道量子亏损理论方法^[12-18].

研究 AlII 及其等电子序列的实激发态与单激发 Rydberg 序列之间的相互作用由来已久. 1933年 Bacher^[19] 用组态相互作用的观点解释了因 $3p^2\ ^1D_2$ 与 $3snd\ ^1D_2$ 能级序列相互作用, 导致 $3s3d\ ^1D$ 与 $3s3d\ ^3D$ 光谱项位置反转的现象. 1974年 Lu^[20] 通过量子数亏损曲线(Lu-Fano图)的方法定性分析了 $3p^2$ 实激发态与 $3sns\ ^1S_0$ 和 $3snd\ ^1D_2$ Rydberg 序列之间的相互作用情况. 除此之外, 1967年 Weiss 对 MgI 等电子序列原子的多重态之间的跃迁振子强度进行了计算^[21], 并在1974年用组态叠加方法计算了 AlII $3snf\ ^3F_{2,3,4}^o$ ($n \leq 8$) 的能级结构, 讨论了激发态 $3p3d\ ^3F_{2,3,4}^o$ 与主序列之间的相互作用情况^[22]. 但是, 由于 $3p3d\ ^3F_{2,3,4}^o$ 与主序列 $3snf\ ^3F_{2,3,4}^o$ 之间的相互作用是非局域(分布

于整个主序列之中)。从 Weiss 的文章尚无法把握整个主序列能级结构的变化情况。在实验方面, Kaufman 和 Hagan^[23] 于 1979 年发表了 Al II 离子最新光谱测量结果, 丰富了能级实验资料, 提高了测量精度, 为进行定量 MQDT 分析提供了基础。

1988 年我们曾用多通道量子亏损理论对 $3p4s\ ^1P^{\circ}$ 实激发态与 $3snp\ ^1P^{\circ}$ Rydberg 序列之间的相互作用情况进行了理论分析^[24]。本文将进一步对 $3p^2\ ^1S_0, ^1D_2, 3p4s\ ^1P^{\circ}_1, ^3P^{\circ}_{0,1,2}$ 和 $3p3d\ ^3F^{\circ}_{3,3,4}$ 与相应的主序列之间的相互作用情况进行系统的理论分析。

二、多通道量子亏损理论

MQDT 在许多文献中已有详细地阐述^[12-18]。在此仅把本文要用到的有关内容简述如下。在 MQDT 中, 任一能级 E 是用一组有效量子数 $\{\nu_i\}$ 来表示。即

$$E = I_i - \frac{Z^2 R}{\nu_i^2} \quad (1)$$

其中 I_i 是第 i 个 Rydberg 序列所收敛的电离极限, Z 是有效核电荷数, R 是 Rydberg 常数。同时 ν_i 必须满足相容性条件

$$\det |U_{i\alpha} \sin \pi(\nu_i + \mu_\alpha)| = 0 \quad (i = 1, \dots, N); (\alpha = 1, \dots, N), \quad (2)$$

$U = (U_{i\alpha})$ 是碰撞通道与近偶合本征通道之间的变换矩阵, μ_α 是本征量子数亏损。它们统称为体系的 MQDT 参数。这组参数既可由理论计算确定, 也可通过对实验光谱的拟合得到。有了这组参数就可确定体系的波函数

$$\begin{aligned} \Psi_\alpha = & \sum_i \phi_i \left[f(\nu_i, l_i, r) \sum_{\alpha} U_{i\alpha} \cos \mu_\alpha A_\alpha - g(\nu_i, l_i, r) \sum_{\alpha} U_{i\alpha} \sin \mu_\alpha A_\alpha \right] \\ & - \sum_{\alpha} \Phi_\alpha A_\alpha \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{或} \quad \Psi_\alpha = \sum_i \phi_i P_i Z_i, \quad (4)$$

其中 Φ_α 和 $\phi_i P_i$ 分别为体系本征通道和碰撞通道的本征函数, A_α 和 Z_i 则分别为相应的通道混合系数。它们的模平方反映了两类通道内部通道之间的相互作用强度。

三、结果与讨论

按照量子力学原理, 一个多电子原子体系, 由于电子之间的相互作用, 整个体系中只有总角动量 J , 磁量子数 M 和宇称 π 是好量子数。在进行 MQDT 分析时应当包括所有好量子数为 J, π 的通道。然而, 在实际应用中只需包括对所关心主序列有明显相互作用的通道即可。对于 Al II, 电子的自旋-轨道相互作用很弱; 总轨道角动量 L 和总自旋角动量 S 近似为好量子数。因此, 只需考虑好量子数为 J, π 和光谱项相同的能级序列之间的相互作用。

实验结果表明: 位于第一电离极限以下的实激发电子组态有三个, 对应于 5 个光谱项: $3p^2\ ^1S, ^1D, 3p3d\ ^3F^{\circ}$ 和 $3p4s\ ^1P^{\circ}, ^3P^{\circ}$ 。因此, 本文在对离散谱进行分析时只将这

类干扰态所属的通道计入, 统列如下:

光谱项	主序列	干扰序列	干扰态
1S	$3sns \ ^1S_0$	$3pnp \ ^1S_0$	$3p^2 \ ^1S_0$
1D	$3snd \ ^1D_2$	$3pnp \ ^1D_2$	$3p^2 \ ^1D_2$
$^3P^o$	$3snp \ ^3P_{0,1,2}^o$	$3pns \ ^3P_{0,1,2}^o$	$3p4s \ ^3P_{0,1,2}^o$
$^1P^o$	$3snp \ ^1P_1^o$	$3pns \ ^1P_1^o$	$3p4s \ ^1P_1^o$
$^3F^o$	$3snf \ ^3F_{3,3,4}^o$	$3pnd \ ^3F_{3,3,4}^o$	$3p3d \ ^3F_{3,3,4}^o$

其中主序列收敛于第一电离极限 (Al III 的 $3s \ ^2S_{1/2}$); 而干扰序列则分别收敛于第二、第三电离极限 (Al III 的 $3p \ ^2P_{1/2}^o$ 和 $3p \ ^2P_{3/2}^o$), 考虑到第二、三电离极限之间的差别 (234 cm^{-1}), 远小于它们与第一电离极限之间的差别 (约 52800 cm^{-1}). 因此可近似将干扰序列看成收敛于同一电离极限, 从而简化为两电离极限、两通道问题. 在计算中取第一、第二电离极限为^[25]

$$I_1 = 151862.7 \text{ cm}^{-1}, I_2 = 205545.6 \text{ cm}^{-1}.$$

在两通道情况下, U 为两维正交变换矩阵, 可由一旋转角度 θ 表示, 另外本文采用能量相关 MQDT 参数, 即

$$\theta = \theta^0 + \frac{d\theta}{dE} \Delta E, \quad \mu_i = \mu_i^0 + \frac{d\mu_i}{dE} \Delta E, \quad \Delta E = \frac{I_1 - E}{R},$$

其中 θ^0 (弧度) 和 μ_i^0 ($i = 1, 2$) 是第一电离极限处的 MQDT 参数.

1. $3sns \ ^1S_0$ 和 $3snd \ ^1D_2$ 序列

对于 $3sns \ ^1S_0$ 和 $3snd \ ^1D_2$ 两单重态能级序列的干扰均来自实激发电子组态 $3p^2$ 的两个单重态 1S_0 和 1D_2 . 图 1(a), (b) 给出这两个受干扰序列的量子数亏损曲线. 由图 1 可见, 两序列的量子数亏损 ($-\nu_1$, 模为 1) 随有效主量子数 ν_2 呈现出截然不同的变化形式. $3sns \ ^1S_0$ 序列能级的量子数亏损基本上是一个常数, 即使是位于干扰态 $3p^2 \ ^1S_0$ 附近的能级 $3s4s$, $3s5s$ 也是如此. 量子数亏损仅在 $3p^2 \ ^1S_0$ 附近极窄的能域内有一阶跃性突变. 曲线的两支在干扰态附近 ($\nu_2 = 2.162$) 的间隔极小, 这意味着干扰态对主序列的干扰极弱. 通道混合系数很小. 比如: 干扰态 $3p^2 \ ^1S_0$ 在被干扰通道中的混合系数仅为 $Z_1 = -0.019$, 而在其自己所属通道中的混合系数为 $Z_2 = 1.0$ (注 Z_1, Z_2 满足一定的归一化条件^[26]). 这表明: $3p^2 \ ^1S_0$ 基本上是一个纯态, 以 $3p^2 \ ^1S_0$ 作为该能级的标记具有其确实的意义.

与之相反, $3snd \ ^1D_2$ 序列能级的量子数亏损呈现出随 ν_2 迅速上升的趋势. 曲线的两支随 ν_2 均有明显的变化, 并且在干扰态附近曲线的两支间隔很大. 这表明两通道之间存在强烈的相互作用. 而且这种相互作用分布于整个主序列之中. 也就是说这种干扰是非局域的. 两通道之间的混合系数很大^[27]. 其中干扰态 $3p^2 \ ^1D_2$ 在被干扰通道中的混合系数 $Z_1 = 0.775$, 超过了在其自身所属通道中的混合系数 $Z_2 = 0.632$. 因此以 $3p^2 \ ^1D_2$ 作为干扰态的标记仅仅是一种形式, 并无其实在意义. 由于干扰态与主序列 $3snd \ ^1D_2$ 之间的强烈相互作用, 导致 $3s3d \ ^1D$ 与三重态 $3s3d \ ^3D$ 以及 $3snd \ ^1D$ 与 $3snf \ ^1F$ ($4 \leq n \leq 7$) 之间位置颠倒的现象. 这种能级位置的反转现象同样存在于该等电子序列的其它原

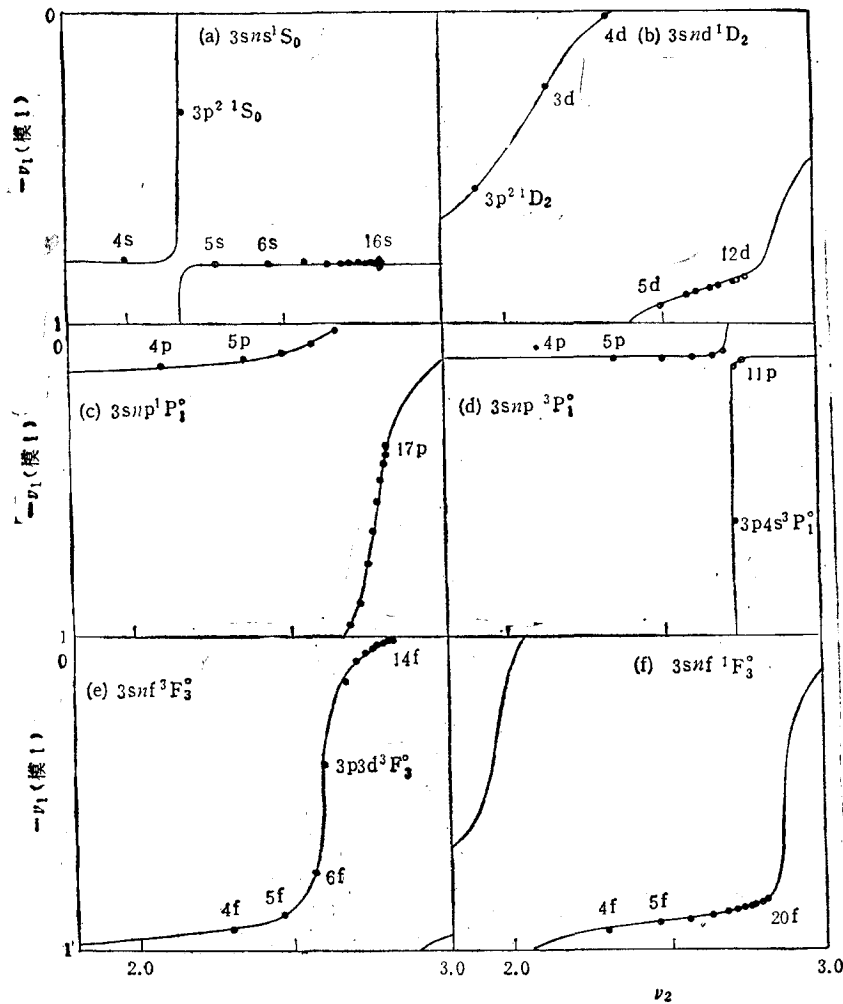


图 1(a)–(f) AL II 离子能级序列的量子数亏损曲线

子,如: Si III^[28] 和 P IV^[29] 的能级结构之中。这说明在这些原子体系中, $3p^2\ ^1D_2$ 与 $3snd\ ^1D_2$ 序列之间的相互作用依然很强。

2. $3snp\ ^1P_1^o$ 和 $3snp\ ^3P_{0,1,2}$ 序列

对 $3snp\ ^1P_1^o$ 和 $3snp\ ^3P_{0,1,2}$ 能级序列的干扰来自于同一电子组态的两个光谱项能级: $3p4s\ ^1P_1^o$, $^3P_{0,1,2}$ 。图 1(c), (d) 是这两组受干扰能级序列的量子数亏损曲线。其中 $3snp\ ^1P_1^o$ 能级序列所对应的量子数亏损随有效量子数 ν_2 的增大而迅速变化。这说明该主序列受到来自 $3p4s\ ^1P_1^o$ 实激发态的强烈干扰。我们曾经对此进行理论分析^[24]。发现: 实激发态与整个主序列的能级之间存在强烈的相互作用, 致使该实激发态弥散到整个主序列之中而不再对应于一条独立的能级。即以 $|3p4s\ ^1P_1^o\rangle$ 为主要特征 ($|Z_2(3p4s\ ^1P_1^o)| > 0.5$) 的能级已不再存在。

相应的三重态能级 $3snp\ ^3P_{0,1,2}$, 目前实验上仅仅得到 $n \leq 11$ 的能级结果, 实验数

据较少尚不能进行准确的数值拟合, 但根据量子数亏损曲线的周期性和连续性(对 ν_1 和 ν_2 的周期均为 1)。仍可绘出相应的量子数亏损曲线(图 1(d) 给出的是 $J = 1$ 的情形, $J = 0, 2$ 的情形完全类似)。从中看出: 主序列能级的量子数亏损基本上是一个定值。只是在实激发态附近的能级 ($n = 9, 10$) 的量子数亏损有明显的改变。因此, 仅仅是位于实激发态附近的主序列能级受到干扰, 更高或更低的主序列能级均未受到明显的干扰。

3. $3snf \ ^3F_{2,3,4}^{\circ}$ 和 $3snf \ ^1F_3^{\circ}$ 序列

对 $3snf \ ^3F_{2,3,4}^{\circ}$ 三重态的能级序列的干扰来自 $3p3d \ ^1F_{2,3,4}^{\circ}$ 实激发态。它们之间存在着强烈的相互作用。表现为主序列能级的量子数亏损随有效主量子数 ν_2 的增大而迅速上升。即使远离干扰态的高激发态的量子数亏损曲线亦不趋于水平。这表明两者之间发生了强烈的相互作用, 而且这种相互作用分布于整个主序列之中。这也同时表现为干扰态在被干扰通道中的混合系数很大, $Z_1(3p3d \ ^1F_3^{\circ}) = -0.784$ 。而该态在其自身所属通道中的混合系数为 $Z_2(3p3d \ ^1F_3^{\circ}) = 0.621$ 。可见该态在被干扰通道中的贡献超过了在它自身通道中的贡献 ($3snf \ ^3F_{2,3,4}^{\circ}$ 序列 $J = 2, 4$ 的情形与 $J = 3$ 相类似, 此处仅以此为例)。

表 1 Al II 受干扰序列的 MQDT 参数

能级序列	θ°	$d\theta/dE$	μ_1°	$d\mu_1/dE$	μ_2°	$d\mu_2/dE$
$3sns \ ^1S_0$	1.515	0.057	0.836	0.067	0.200	0.024
$3snp \ ^1P_1^{\circ}$	0.367	0.0	0.838	0.095	0.242	0.224
$3snd \ ^1D_2$	0.559	0.254	0.168	0.135	0.761	0.160
$3snf \ ^3F_2^{\circ}$	1.247	0.0	0.389	0.254	0.018	0.039
$3snf \ ^3F_3^{\circ}$	1.246	-0.074	0.395	0.162	0.017	0.032
$3snf \ ^3F_4^{\circ}$	1.243	-0.060	0.394	0.161	0.017	0.033
$3snf \ ^1F_3^{\circ}$	0.486	0.515	0.177	-0.445	-0.022	0.395

如图 1(f) 所示, 单重态 $3snf \ ^1F_3^{\circ}$ 能级序列的量子数亏损呈现出随有效主量子数 ν_2 明显变化, 而且这种趋势随 ν_2 的增大而加剧。这表明该序列可能受到来自上方干扰态的影响。其中最可能的干扰态是实激发态 $3p3d \ ^1F_3^{\circ}$, 遗憾的是目前实验上尚未观察到这一能级。然而, 实验上已掌握了丰富的主序列能级结果 ($3snf \ ^1F_3^{\circ} \ 4 \leq n \leq 20$), 因此我们对该序列进行了尝试性的数字拟合过程, 并且利用所得到的干扰通道的量子数亏损, 估算出实激发态 $3p3d \ ^1F_3^{\circ}$ 位于第一电离极限上方约 5613cm^{-1} 处, 这与 Vleck 和 Whitelaw^[30] 预言(第一电离极限上方 $5000-15000\text{cm}^{-1}$ 之间)相符合。

四、结 论

采用两通道 QDT 模型分析了 Al II 原子受干扰序列的能级结构。其中 $3sns \ ^1S_0$ 和 $3snp \ ^3P_{0,1,2}^{\circ}$ 序列所受的干扰较弱。而 $3snp \ ^1P_1^{\circ}$, $3snd \ ^1D_2$ 和 $3snf \ ^3F_{2,3,4}^{\circ}$ 受到的干扰很强。而 $3snf \ ^1F_3^{\circ}$ 序列则受到来自电离限上方干扰态的影响。表 1 列出相应的 MQDT 参数。利用上述参数计算了这些序列的能级 ($n \leq 50$), 理论计算结果与实验值符合得很好^[27]。

对于原子序数更高的 Mg I 等电子序列的原子,如 Si III, P IV, Cl VI 等。随着原子核电荷数的增加,核库仑势逐渐增强,一些实激发态,例如: $3p3d\ ^1P_1^o$ 下降到第一电离极限以下,从而对 $3snp\ ^1P_1^o$ 序列的能级结构产生明显的干扰作用,形成多个干扰态同时存在的情形。在进行 MQDT 分析时,必须计入这类通道的贡献。这方面的工作我们将另文报道。

- [1] C. F. Fisher, *The Hartree-Fock Method for Atoms*, Wiley, New York, (1977).
- [2] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81**(1955), 385.
- [3] D. A. Liberman, D. T. Comer and J. T. Waber, *Comp. Phys. Commun.*, **2**(1971), 107.
- [4] I. P. Grant, *Adv. Phys.*, **19**(1970), 747.
- [5] I. P. Grant, *Comp. Phys. Commun.*, **21**(1980), 207.
- [6] J. P. Desclaux, *Comp. Phys. Commun.*, **7**(1975), 131.
- [7] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, (1981).
- [8] C. F. Fisher, *Comp. Phys. Commun.*, **1**(1969), 151.
- [9] 赵中新、李家明, *物理学报*, **34**(1985), 1469.
- [10] L. Yang, L. Liu and J. M. Li, *Chin. Phys. Lett.*, **7**(1990), 121.
- [11] I. Lindgren and J. Morrison, *Atomic Many-Body Theory*, Springer, Berlin, (1982).
- [12] M. J. Seaton, *Proc. R. Soc. Lond.*, **88**(1966), 801.
- [13] U. Fono, *Phys. Rev.*, **A2**(1970), 353.
- [14] K. T. Lu, *Phys. Rev.*, **A4**(1971), 579.
- [15] C. M. Lee and K. T. Lu, *Phys. Rev.*, **A8**(1973), 1241.
- [16] C. M. Lee, *Phys. Rev.*, **A10**(1974), 584.
- [17] 李家明, *物理学报*, **29**(1980), 419; **32**(1983), 84.
- [18] C. M. Lee and W. R. Johnson, *Phys. Rev.*, **A22**(1980), 979.
- [19] R. F. Bacher, *Phys. Rev.*, **43**(1933), 264.
- [20] K. T. Lu, *J. Opt. Soc. Am.*, **64**(1974), 706.
- [21] A. Weiss, *J. Chem. Phys.*, **47**(1967), 3573.
- [22] A. Weiss, *Phys. Rev.*, **A9**(1974), 1524.
- [23] V. Kaufman and L. Hagan, *J. Opt. Soc. Am.*, **69**(1979), 232.
- [24] 杨力、赵伊君、张志杰, *物理学报*, **37**(1988), 1341.
- [25] W. C. Martin and R. Zabulas, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**(1979), 817.
- [26] K. T. Lu, *Proc. R. Soc. Lond.*, **A353**(1977), 431.
- [27] 杨力, 硕士论文, 国防科技大学应用物理系, (1987). 3月.
- [28] W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **12**(1983), 323.
- [29] S. Bashkin and J. O. Stoner, Jr., *Atomic Energy-level and Gortrian Diagram*, North-Holland Pub. Com., (1978).
- [30] J. H. Van Veleck and N. G. Writelaw, *Phys. Rev.*, **44**(1933), 5.

AN ANALYSIS OF ENERGY LEVEL STRUCTURES FOR SINGLE-IONIZED ALUMINUM BY MQDT

YANG LI

Department of Physics, Zhengzhou Institute of Surveying and Mapping, Zhengzhou, 450052

(Received 14 January 1991)

ABSTRACT

All the perturbed Rydberg series, i. e., $3sns\ ^1S_0$, $3snp\ ^1P_1^o$, $^3P_{0,1,2}^o$, $3snd\ ^1D_2$ and $3snf\ ^3F_{3,4}^o$, have been studied by the multichannel quantum defect theory (MQDT). The analysis show that, the first two series are weakly disturbed, the rest, however, are strongly perturbed by the core-excited states: $3p4s\ ^1P_1^o$, $3p^2\ ^1D_2$ and $3p3d\ ^3F_{3,4}^o$, respectively and $3snf\ ^1F_3^o$ by $3p3d\ ^1F_3^o$ which may be located 5613 cm^{-1} above the first ionizing potential according to our estimation. This prediction agrees with those made by other authors.

PACC: 3120; 3150