

氦原子 $1snd$ ($n = 4-11$) 组态下 $^1D-^3D$ 谱项 分裂值的计算^{*}

贺黎明[†] 曹 伟 陈学谦 朱云霞

(华东理工大学物理系, 上海 200237)

(2005 年 3 月 4 日收到, 2005 年 4 月 15 日收到修改稿)

利用多体微扰理论(MBPT)计算了氦原子 $1snd$ ($n = 4-11$) 组态的 $^1D-^3D$ 谱项分裂值. 基于两种不同的模型分别计算 Rayleigh-Shrödinger 微扰展开式中仅含束缚态的部分和包含连续态的部分. 对于束缚态, 较严格地通过自洽迭代求解 Hartree 方程构造零级近似波函数, 并利用积分处理方法对无穷项求和中的余项给出了近似算法. 而对于连续态波函数, 则采用简化的氦原子势模型. 按照 Rayleigh-Shrödinger 微扰展开方法, 将 Rydberg 态的微扰论修正计算至三级. 计算表明, 二级和三级微扰对谱项分裂的贡献主要来自于束缚态求和的部分. 单态-三重态精细结构分裂的计算结果与两组实验结果基本符合.

关键词: 氦原子, Rydberg 态, 多体微扰, 组态波函数, 能级分裂

PACC: 3120, 3150

1. 引 言

原子 Rydberg 态的研究有着非常重要的学术价值和广阔的应用前景^[1-4]. 氦原子作为最简单的多体系统, 是检验量子力学及其处理多体问题理论方法的理想场所. 其高激发态的能级分裂结构, 更是许多实验和理论工作者研究的热点^[5].

多体微扰理论(MBPT)^[6-8]是处理这类问题最为常用的方法之一. Kelly^[9]将多体微扰理论用于原子结构的计算. Vidolova-Angelova 等人^[10]利用模型势方法对钇原子高 Rydberg 态 $4f^{14}6s_{1/2}nl_j$ 的精细结构进行了相对论多体微扰计算, 揭示了对于重原子体系, 单态-三重态的能级分裂可以达到同 Rydberg 系列中相邻的能级. Chang 和 Poe^[11, 12]利用 Brueckner-Goldstone(BG)多体微扰理论方法, 计算了氦原子及其等电子系列 D 态、F 态的精细结构. 这里同样是采用了较为粗糙的零级近似模型, 而且计算结果中二级微扰的修正值比较大, 所以只考虑到二级微扰的微扰论计算是远远不够的. 为了解决这一问题, Chang^[13]又给出了将微扰论与组态相互作用相结合

的计算方法, 其中用到了有限的 B 样条基矢组以构成所谓的准完备系^[14].

本文采用多体微扰理论对氦 Rydberg 态 $1snd$ ($n = 4-11$) 组态的 $^1D-^3D$ 谱项分裂值进行了计算. 基于两种不同的模型分别计算多体微扰中仅含束缚态的求和的部分和包含连续态的部分. 按照 Rayleigh-Shrödinger 微扰展开方法, 将 Rydberg 态的微扰论修正计算至三级. 由此得到的计算结果与两组实验测量值基本符合.

2. 理论与方法

选取组态波函数为基矢, 对于 $1snd$ 组态, ^{2S+1}L 谱项的波函数 Ψ 可表示为^[15]

$$\Psi(\gamma LS) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Phi(\gamma_i LS), \quad (1)$$

$i=0$ 对应于实态, 即 $\gamma_0 = 1snd$, 通常取 $c_0 = 1$; γ_i ($i \neq 0$) 表示虚态, 对双电子体系具体可表示为 $p_i q_i$. 如果 c_i ($i \neq 0$) $\ll 1$, 则表示虚态只对 $1snd$ 组态产生组态微扰, 可用微扰论方法来计算.

在多体微扰框架下, 设

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10074014)和华东理工大学校基金资助的课题.

[†] E-mail: lmhe@ecust.edu.cn

$$H = H_0 + V, \quad (2)$$

其中微扰算符 $V \ll H_0$ 按照 Rayleigh-Schrödinger^[6] 微扰方法, 展开至三级的能级修正公式为

$$E^{(0)} = \epsilon_{1s} + \epsilon_{nd}, \quad (3)$$

$$E^{(1)} = \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle, \quad (4)$$

$$E^{(2)} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\langle \Phi_0 | V | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | V | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_i}, \quad (5)$$

$$E^{(3)} = \sum_{i,j=1}^{\infty} \frac{\langle \Phi_0 | V | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | V | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | V | \Phi_0 \rangle}{(E_0 - E_i)(E_0 - E_j)} - E^{(1)} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\langle \Phi_0 | V | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | V | \Phi_0 \rangle}{(E_0 - E_i)^2}. \quad (6)$$

在上式求和中, Φ_i, Φ_j 对应于所有可能的组态. 当然它们必须满足一定的条件, 如具有相同的宇称, 还有(1)式中每一项波函数都必须具有相同的谱项值 (L 和 S) 及其分量 (M_L 和 M_S). (5) 式中如果 Φ_i 对应于 p, q_i 组态, 而 p, q_i 为两个束缚态 (bound orbitals) 的话, 则这里的 \sum_i 对应于两个单态的双重求和, 简称 BB 型 (BB-type). 如果其中包括连续态 (continuum orbital) 的话, 则应有关于连续轨道的积分. 这里可能的情形有, 一个束缚态和一个连续态 (BC 型), 以及两个连续态 (CC 型) 则对应于双重积分. (6) 式中第一项的计算则更为复杂.

我们把整个微扰展式的计算分成两部分, 即只包括束缚态的求和部分 (BB 型) 和包含连续态积分的部分 (包括 BC 型和 CC 型). 前者应是主要的部分.

2.1. 束缚态波函数的求解

对于束缚态轨道波函数的求解, 我们取

$$H_0 = h_{1s} + h_{nd}, \quad (7)$$

则有微扰项 (Rydberg 单位)

$$V = \frac{2}{r_{12}} - V_{nd}^c - V_{1s}^c, \quad (8)$$

其中 Coulomb 势算符

$$V_{nd}^c \equiv nd | \frac{2}{r_{12}} | nd, \quad V_{1s}^c \equiv 1s | \frac{2}{r_{12}} | 1s \quad (9)$$

分别表示 $nd(1s)$ 电子对 $1s(nd)$ 电子的 Coulomb 势, 而 Hartree 算符为

$$h_{1s} = -\nabla_{1s}^2 - \frac{4}{r_{1s}} + V_{nd}^c, \\ h_{nd} = -\nabla_{nd}^2 - \frac{4}{r_{nd}} + V_{1s}^c. \quad (10)$$

轨道波函数 $\varphi_{1s}, \varphi_{nd}$ 则通过自洽迭代方法求解下列

Hartree 方程获得

$$\begin{cases} h_{1s} \varphi_{1s} = \epsilon_{1s} \varphi_{1s}, \\ h_{nd} \varphi_{nd} = \epsilon_{nd} \varphi_{nd}. \end{cases} \quad (11)$$

虚轨道 (virtual orbital) 波函数的求取与实轨道 ($\varphi_{1s}, \varphi_{nd}$) 方程 (11) 相类似, 即在不同的 pq 组态下分别计算相应的轨道波函数. 但由于 Hamilton 量 h_p, h_q 因组态而异, 同一 l 系列的波函数之间不能保证正交性. 为此, 有必要设计按组态系列计算的步骤以及相应的正交化方案, 既保证基矢的正交性, 又能使那些最重要的组态 (对 $1snd$ 的组态微扰作用较强) 受正交化的影响最小. 在此基础上, 我们采用角动量耦合的方法构造对应谱项的组态波函数, 并可将其表示为空间部分和自旋部分的乘积. 由于 Hamilton 算符中未包含自旋变量, 在计算微扰矩阵元时只需考虑组态波函数的空间部分即可.

需要指出的是, 由于由同科电子构成的组态 (如 mp^2) 受 Pauli 不相容原理的限制, 没有相应的 3D 谱项, 所以计算得到的二级以上单态、三重态的能级修正值是不对称的. 此外, 同科电子组态波函数的归一化, 也与其他组态不同. 注意到这些问题对于本文的计算是十分重要的.

2.2. 连续态径向波函数求解

连续态波函数不能像束缚态那样逐一进行正交化. 另考虑到连续态的最大贡献主要来自于类似 $2p\epsilon p$ 组态, 其中 ϵp 是能量为 ϵ 的 p 态连续态, 它所处的环境和单独氢原子势场非常相似. 采用氢原子势既简便, 又能自然保证连续态波函数的正交性. 对于 BC 型波函数中的束缚态部分, 则相应的采用文献报道^[5,11] 的简单模型, 取作用势为

$$V(r) = -\frac{2Z_e}{r}, \quad (12)$$

其中 Z_e 为有效核电荷数, 分别取为

$$Z_e = \begin{cases} 2, & l = 0, 1, \\ 1, & l = 2, 3, \dots \end{cases} \quad (13)$$

同时应考虑在这种势模型下的微扰算符亦应作相应的调整.

能量为 ϵ , 角动量为 l 的连续态电子满足径向波动方程

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z_e}{r} \right] P_\epsilon(r) = \epsilon P_\epsilon(r), \quad (14)$$

对所有的连续态, Z_e 均取 1. Cowart^[16] 经过理论推导,

得出满足上式的归一化连续态波函数应有渐进形式

$$P_d(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{\pi k}} \cos(kr + \delta_0), \quad (15)$$

其中 $k = \sqrt{\epsilon}$, 为该连续态的波矢.

连续态的严格归一化过程需要将 (14) 式的微分方程计算到无穷远处, 但这是不可能做到的. 所以就建立起这样的算法, 以使我们能够只计算到一个很大但是有限的位置 $r = r_0$, 而得到 $r \rightarrow \infty$ 处的近似行为(主要是振幅), 然后再根据 (15) 式进行归一化. 对此我们进行了细致的研究, 详细结果将另文发表.

3. 计算结果与讨论

根据上述计算方法, 分别对 sd, pp, pf, dd 等组态系列进行自洽场计算, 求取各个组态下的轨道能量和轨道波函数, 并利用正交化的轨道波函数构造对应的组态波函数. 以各组态波函数为基, 便可逐级计算微扰能. 对于各级微扰计算, 我们所关心的是对 $^1D-^3D$ 谱项分裂有贡献的项, 称为交换项(exchange term). 原则上多体微扰计算应当考虑所有可能束缚态的无穷项求和及连续态的无穷积分, 但实际上只能计算相对主要的组态系列, 并利用积分处理方法^[17]求解各个组态系列无穷项求和的修正问题.

表 1 给出了氦 Rydberg 态 $1sn\zeta$ ($n=4-11$) 组态二级微扰中各 BB 型组态系列对二级交换项的计算

结果. 计算表明, pp 组态系列的贡献最大, sd 系列次之, 然后是 pf 系列, 而 dd 系列对谱项分裂的贡献与 pp 系列相比, 大至小四个数量级. 考虑到在计算结果中只保留四位有效数字, dd 系列的影响几乎可以忽略. 至于 ff 等其他组态系列, 则更可以不予考虑.

表 1 各 BB 型组态系列对二级交换项的计算结果(GHz)

n	pp 系列	sd 系列	pf 系列	dd 系列	总计
4	-53.03	5.193(-2)	2.391(-2)	-7.250(-3)	-52.96
5	-30.26	3.252(-2)	1.633(-2)	-4.141(-3)	-30.22
6	-18.49	2.079(-2)	1.026(-2)	-2.506(-3)	-18.46
7	-12.03	1.384(-2)	6.639(-3)	-1.613(-3)	-12.01
8	-8.221	9.587(-3)	4.482(-3)	-1.094(-3)	-8.208
9	-5.854	6.882(-3)	3.149(-3)	-7.738(-4)	-5.845
10	-4.310	5.092(-3)	2.290(-3)	-5.694(-4)	-4.303
11	-3.262	3.867(-3)	1.714(-3)	-4.306(-4)	-3.257

在涉及到连续态的计算中, 首先考虑了上述四个组态系列的 BC 型组态对二级交换项的贡献, 计算结果列于表 2 的第二至第五列. 结果表明, 这里的 pp, pf 系列的计算值大致相当, 符号却相反. 所以这两个组态系列的影响相互抵消, 而 sd 和 dd 系列的结果又相对较小. 对于 CC 型组态, 我们只计算了 pp 组态系列, 计算结果列于表 2 第六列. 与同组态系列的 BC 型计算值相比, CC 型组态的贡献小了 5 个数量级. 由此可见, 整个 CC 型组态系列的影响都是很小的, 可以忽略不计.

表 2 BC 型、CC 型组态系列对二级交换项的贡献(GHz)

n	pp 系列 BC 型	pf 系列 BC 型	sd 系列 BC 型	dd 系列 BC 型	pp 系列 CC 型	总计
4	-5.751	6.385	-1.685(-3)	-7.091(-3)	-7.711(-5)	6.251(-1)
5	-3.609	3.695	1.059(-3)	-3.819(-3)	-4.505(-5)	8.319(-2)
6	-2.314	2.273	1.484(-3)	-2.256(-3)	-2.786(-5)	-4.180(-2)
7	-1.547	1.483	1.292(-3)	-1.435(-3)	1.515(-5)	-6.413(-2)
8	-1.076	1.016	1.024(-3)	-9.672(-4)	-1.252(-5)	-5.996(-2)
9	-7.747(-1)	7.240(-1)	7.951(-4)	-6.818(-4)	-8.937(-6)	-5.060(-2)
10	-5.748(-1)	5.334(-1)	6.193(-4)	-4.983(-4)	-6.592(-6)	-4.129(-2)
11	-4.374(-1)	4.039(-1)	4.872(-4)	-3.750(-4)	-4.995(-6)	-3.339(-2)

表 2 最后一列给出了含连续态的二级微扰项的贡献值. 与表 1 中的结果比较, 连续态的贡献要小得多(差二个数量级). 其中主要的原因是 BC 型中的 pp, pf 组态系列相互抵消的缘故. 以上二级微扰的计算结果, 对于三级微扰中如何选择主要的组态系列

是一个参考依据.

表 3 给出了三级微扰的计算结果. 首先 (6) 式中第二项与二级微扰的算式相类似, 所以在二级微扰中所有计算过的组态系列在这里都同样计算一遍, 包括余项的处理. 计算结果列于表 3 中第四、第

五列.其中第四列是只考虑束缚态(BB型)的计算值,第五列为包含连续态(主要是BC型)的计算值.这里看出二者竟相差9个数量级.

表3 三级微扰的计算结果(GHz)

n	第一项 束缚态求和	第一项 连续态部分	第二项 束缚态求和	第二项 连续态部分	总 计
4	11.93	5.43(-4)	2.133	-4.165(-9)	14.06
5	6.626	3.138(-4)	7.689(-1)	-1.362(-9)	7.395
6	3.982	1.929(-4)	3.242(-1)	-5.102(-10)	4.306
7	2.558	1.258(-4)	1.542(-1)	-2.159(-10)	2.712
8	1.733	8.617(-5)	8.050(-2)	-1.010(-10)	1.814
9	1.225	6.143(-5)	4.520(-2)	-5.123(-11)	1.270
10	0.897	4.526(-5)	2.692(-2)	-2.777(-11)	0.924
11	0.676	3.427(-5)	1.681(-2)	-1.591(-11)	0.693

(6)式等号右第一项实际包含了对四个单态的求和或积分,所以计算非常复杂.为了简化计算,在选择BB型组态时只考虑了pp和sd两个组态系列,在选择BC型组态时只考虑了pp和pf组态系列.计算结果列于表3的第二、第三列.比较结果再次表明主要的贡献还是来自于束缚态部分.而(6)式等号右第一项与第二项比较,三级微扰中第一项的贡献要大一些.

表4给出了本文的最后计算结果及其与实验的比较.第二至第四列给出了各级微扰对 $^1D-^3D$ 谱项分裂的贡献值,其中二、三级微扰的计算都已考虑了连续态的影响.第五列为包含了一至三级微扰的总的计算结果.最后三列给出了三组实验测量值,其中第六列是由传统光谱学方法得到的测量结果,而后两列是分别采用了微波光学技术和与快原子束(fast atomic beams)结合的微波光学测量手段.这两种较新的测量方法分辨率应更高,测量结果更准确.本文的计算结果较好地符合了这后两组测量值.

表4 $^1D-^3D$ 谱项分裂值总的计算结果及其与实验值的比较(GHz)

n	一级 微扰	二级 微扰	三级 微扰	总 计	实验 值 ^[18]	实验 值 ^[19]	实验 值 ^[20]
4	99.49	-52.33	14.06	61.22	59.20	58.89	59.14
5	57.48	-30.14	7.395	34.74	34.41	34.05	34.13
6	35.34	-18.50	4.306	21.15	20.81	20.919	20.95
7	23.05	-12.07	2.712	13.69	14.78	13.6333	13.6577
8	15.790	-8.268	1.814	9.336	10.79	9.33267	
9	11.260	-5.896	1.270	6.634	7.196	6.65048	6.66200
10	8.294	-4.344	0.924	4.874	5.687	4.89813	4.89
11	6.280	-3.290	0.693	3.683	4.498	3.70777	

4. 结 论

微扰论计算中零级近似解的选取往往是至关重要的.本文基于两种不同的模型分别计算多体微扰中仅含束缚态的求和部分和包含连续态的部分.对于束缚态部分,我们基于第一性原理,较严格地通过求解Hartree方程构造零级近似波函数,并利用积分处理方法对无穷项求和中的余项进行了近似计算.而对于连续态波函数,则采用了简化的氢原子势模型.这样不仅可以很方便地计算得到所有的连续态波函数,而且还避免了正交化的困难.通过选择相对较大的积分限以尽量使无限积分中的余项可忽略不计.计算结果表明,二至三级微扰对谱项分裂的贡献主要是来自于束缚态的求和部分.

我们采用改进的Numerov格式^[21,22],双精度浮点运算,有效地保证了Rydberg态和连续态的数值计算精度.最后得到的氢原子 $1sn$ ($n=4-11$)组态下 $^1D-^3D$ 谱项分裂值的计算结果与两组较新的实验测量值基本符合.

[1] Zhang J Z 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 043002

[2] Fan X W et al 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 65

[3] Sheng Y, Jiang G and Zhu Z H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 501 (in Chinese) [盛勇、蒋刚、朱正和 2002 物理学报 **51** 501]

[4] Zhang L M, Chen J, Xu H F, Dai J H, Liu S L, Chen C X and Ma X X 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1204 (in Chinese) [张立敏、陈军、徐海峰、戴静华、刘世林、陈从香、马兴孝 1999 物理学报 **48** 1204]

[5] Gallagher T 1994 *Rydberg Atoms* (Cambridge: Cambridge University Press)

[6] Lindgren I I and Morrison J 1986 *Atomic many-body theory* (Berlin · New York: Springer-Verlag)

[7] Chang T N 1993 *Many-body theory of atomic structure and photoionization* (Singapore: World Scientific)

[8] Boyle J J and Pindzola M S 1998 *Many-body atomic physics: lecture on the application of many-body theory to atomic physics* (Cambridge: Cambridge University Press)

- [9] Kelly H P 1964 *Phys. Rev. B* **136** 3896
- [10] Vidolova-Angelova E P Ivanov L N and Letodhov V S 1981 *J. Opt. Soc. Am.* **71** 6699
- [11] Chang T N and Poe R T 1974 *Phys. Rev. A* **10** 1981
- [12] Chang T N and Poe R T 1976 *Phys. Rev. A* **14** 11
- [13] Chang T N 1989 *Phys. Rev. A* **39** 4946
- [14] Johnson W R Blundell S A and Sapirstein J 1988 *Phys. Rev. A* **37** 307
- [15] Fischer C F 1997 *Computational atomic structure: an MCHF approach* (Bristol Institute of Physics Pub.)
- [16] Cowan R D 1981 *The theory of atomic structure and spectra* (Berkeley: Los Angeles; London: University of California Press)
- [17] Cao W, He L M, Chen X Q and Zhu Y X 2004 *Chin. J. At. Mol. Phys.* **21** 691 (in Chinese) [曹伟、贺黎明、陈学谦、朱云霞 2004 原子与分子物理学报 **21** 691]
- [18] Martin W C 1973 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2** 257
- [19] Farley J W, MacAdam K B and Wing W H 1979 *Phys. Rev. A* **20** 1754
- [20] Cok D R and Lundeen S R 1979 *Phys. Rev. A* **19** 1830
- [21] 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]
- [22] He L M, Yang Y and Lu H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1385 (in Chinese) [贺黎明、杨樾、陆慧 2003 物理学报 **52** 1385]

Calculation of helium $^1D-^3D$ term intervals for $1snd$ ($n = 4-11$) states *

He Li-Ming Cao Wei Chen Xue-Qian Zhu Yun-Xia

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

(Received 4 March 2005; revised manuscript received 15 April 2005)

Abstract

With many-body perturbation theory (MBPT), $^1D-^3D$ term intervals of helium $1snd$ ($n = 4-11$) configurations have been calculated. Based on two different models, Rayleigh-Schrödinger perturbation expansion terms only consisting of bound states and those of continua are calculated respectively. For bound states, the zeroth-order wave functions are strictly generated from self-iteration solutions of Hartree equation and residues of infinite perturbation series are dealt with by integral processing method. For continuum parts, a simplified hydrogen potential model is adopted. According to Rayleigh-Schrödinger expansion, the perturbation corrections to Rydberg states have been evaluated up to the third-order terms. From the calculation, the energy splittings are mainly attributed to bound parts. Singlet-triplet level splittings yielded here are found to agree quite well with two sets of experimental results.

Keywords: helium, Rydberg state, many-body perturbation theory (MBPT), configuration wave function, term interval

PACC: 3120, 3150

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