

- [18] S. Amelinckx, W. Luyten, I. Krekels et al., *Journal of Crystal Growth*, **121** (1992), 543.
- [19] M. S. Dresselhaus, *Nature*, **358**(1992), 195.
- [20] D. T. Colbert, J. Zhang, S. M. McClure et al., *Science*, Submitted.
- [21] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1579.
- [22] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus et al., *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2204.
- [23] S. N. Song, X. K. Wang, R. P. H. Chang et al., *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 697.
- [24] L. Langer, L. Stockman, J. P. Heremans, et al., *J. Mater. Res.*, **9**(1994), 1.
- [25] R. S. Ruoff, J. Tersoff, D. C. Lorents et al., *Nature*, **364**(1993), 514.
- [26] P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex et al., *Science*, **265**(1994), 1212.
- [27] M. R. Pederson and J. Q. Broughton, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 2689.
- [28] S. C. Tsang, P. J. F. Harris and M. L. H. Green, *Nature*, **362**(1993), 520.
- [29] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi et al., *Nature*, **362**(1993), 522.
- [30] P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature*, **361**(1993), 333.
- [31] P. M. Ajayan, C. Colliex, J. M. Lambert, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 1722.
- [32] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura et al., *Science*, **265**(1994), 1850.
- [33] X. F. Zhang, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo et al., *Carbon*, **32**(1994), 363.
- [34] S. Iijima, *J. Crystal Growth*, **50**(1980), 675.
- [35] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut et al., *Nature*, **360**(1992), 444.
- [36] L. Margulis, G. Salitra, R. Tenne et al., *Nature*, **365**(1993), 113.
- [37] E. J. M. Hamilton, S. E. Dolan, C. M. Mann et al., *Science*, **260**(1993), 659.
- [38] L. Boulanger, F. Willaime and M. Cauchetier, Proceedings of the 13th International Congress on Electron Microscopy, Vol. 2A, (1994), 315.

原子结构和光谱理论研究进展*

滕华国 范品忠 张正泉 徐至展

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 综述了原子结构和光谱计算的基本理论、计算方法、研究状况和近年来取得的主要进展。

关键词 原子结构和光谱, 微扰理论, 自洽场方法

原子结构和光谱的理论和实验研究是当今原子物理最活跃的领域之一^[1]。自本世纪初量子力学的建立, 以及本世纪 30 年代 B. Edlen 等人对原子结构和光谱所做的开创性实验研究以来, 对原子结构和光谱的研究在实验和理论方面取得了长足的进展^[2], 获得了大量重要的、有意义的研究成果。这不仅因为对原子结构和光谱的研究能为我们提供有关基本物理问题最有兴趣的资料诸如电子相关、关于原子的结构和量子电动力学的相对论效应等, 而且由于原子

结构和光谱数据(尤其是高离化态原子)在天体物理、核聚变以及实验室等离子体诊断方面有非常广泛的应用^[1-6]。本文主要介绍原子结构和光谱计算的基本理论、计算方法、研究状况和近年来取得的主要进展。

1 一般理论

原子结构和光谱理论的开创性工作始于

* 1994 年 9 月 26 日收到。

J. C. Slater 1929 年发表的一篇文章^[7], 在此文中他给出了一种在自洽场近似下计算原子电子组态 LS 耦合下静电相互作用能的方法, 这些相互作用能是原子波函数径向部分积分的线性函数. 通常认为静电能量较组态谱项数目为少. 后来原子(离子)能级的计算在 Condon^[8] 建议包括自旋轨道相互作用的基础上进一步改进, 最后通过 Racah^[9] 的强有力的不可约张量算符技术的发展而臻完备. 自此以后, 很多原子结构问题得到解决, 有效地计算任意电子组态静电和自旋轨道相互作用的能量矩阵成为可能.

根据量子力学原理, 原子序数为 Z , 具有 N 个电子的原子 ($Z > N$) 的哈密顿算符是(非相对论性)^[10]

$$H = H_{\text{kin}} + H_{\text{elec-nucl}} + H_{\text{elec-elec}} + H_{\text{e-o}} \\ = - \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{2Z}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}} \\ + \sum_i \xi_i(r_i)(l_i \cdot s_i), \quad (1)$$

式中, r_i 是第 i 个电子到核的距离, r_{ij} 是第 i 个电子和第 j 个电子之间的距离, 距离单位是玻尔半径 (a_0), 能量的单位是里德伯.

$$\xi_i(r_i) = \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{r_i} \left(\frac{dV}{dr} \right), \quad (2)$$

这里 α 是精细结构常数, V 是势能函数.

理论工作的首要任务就是解原子体系的薛定谔方程

$$H\Psi = E\Psi, \quad (3)$$

以便求出原子体系在每一态下的波函数和能量.

根据微扰理论, 原子体系的哈密顿算符可分为两部分:

$$H = H^0 + H', \quad (4)$$

式中零级哈密顿 H^0 是单电子哈密顿算符

$$H_i = - \nabla_i^2 + V(r_i) \quad (5)$$

对中心势

$$V(r_i) = - \frac{2Z}{r_i} + V''(r_i) \quad (6)$$

的求和

$$H^0 = \sum_{i=1}^N H_i, \quad (7)$$

微扰项 H' 则变为

$$H' = \sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}} - \sum_i (2Z/r_i + V(r_i)) \\ + \sum_i \xi_i(r_i)(l_i \cdot s_i) \quad (8)$$

这个近似解的准确性强烈地依赖于势函数 $V(r_i)$ 的选择. 从上式看出, 势函数如果选择得好, 则 H' 一项应越小, 从而方程的解也越准确.

在原子的核力场模型中, 第 i 个电子的势 $V(r)$ 一般选作原子核的势加上除第 i 个电子之外的其他电子的势的球面平均. 在实际计算中, $V(r_i)$ 取为对每个电子是相同的, 且只与 r 有关.

原子体系的零级哈密顿产生的薛定谔方程的解为

$$H^0\Psi^{(0)} = E^0\Psi^{(0)}, \quad (9)$$

其中原子体系的能量 E^0 是单电子能量本征值之和, 本征函数是单电子波函数 Slater 行列式的线性求和, 这后一结果源于全同粒子的不可分辨性.

由(5)式可得到单电子薛定谔方程

$$[- \nabla^2 + V(r_i)]u_{nlm_i}(r, \vartheta, \varphi) = \epsilon_{nl}u_{nlm_i}(r, \vartheta, \varphi), \quad (10)$$

式中 u_{nlm_i} 是单电子波函数, ϵ_{nl} 是单电子能量本征值, n, l, m_i 是表征原子状态的量子数.

在中心力场近似下, 单电子波函数解的形式是

$$u_{nlm_i}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm_i}(\vartheta, \varphi), \quad (11)$$

其中 $R_{nl}(r)$ 是单电子径向波函数, $Y_{lm_i}(\vartheta, \varphi)$ 是球谐函数, 它也是角动量算符平方 l_{∞}^2 和角动量的 z 分量 l_z 的本征函数, 而球谐函数是已知的.

因此, 求解原子体系波函数及能量的问题, 最终变为求解单电子径向波函数 $R_{nl}(r)$, 而 $R_{nl}(r)$ 与电子角动量及中心势 $V(r)$ 有关, 这可由自洽场方法圆满解决. 简而言之, 就是: 使根据中心势求得的径向波函数与由波函数决定的中心势比较, 最后两者一致, 是谓达到了“自洽”. 这就是哈特里·福克自洽场方法的中心内容.

知道了原子的单电子径向波函数,就可以按照一定的规则构造原子体系的波函数.根据原子体系的波函数,结合 Racah 不可约张量算符代数技术就可以计算哈密顿矩阵元.然后对角化哈密顿矩阵(解薛定谔方程),从而求出其他反映原子结构特点的物理量,例如能级、波长、振子强度和辐射跃迁几率等.

2 计算方法

早期对于原子结构和光谱的分析,只能借助于解析的或半经验的方法,而且只局限于简单结构的原子^[11].60年代中期,随着巨型计算机的出现,原子结构和光谱的理论计算才有了突飞猛进的发展.一些大型原子结构和光谱计算机程序已被建立.在某些情况下,理论计算的准确性甚至超过了实验结果.这些程序包括 CIV3, MCHF, MZ(1/2 微扰展开方法), Super Structure 以及目前广泛应用的非相对论性的 Cowan 程序库和相对论性的 MCDF 程序库.原理上这些程序的应用可使理论计算达到足够的准确度^[4].

上述计算方法在处理高离化态原子时也有一定的局限性.与中性或弱电离的原子比较,高离化态原子有几个显著的特点:首先,高离化态原子因为核电荷 Z 大大超过电子数 N ,静电吸引力主要是中心力,因此给人造成一种假象,似乎它具有类氢离子的结构.事实上,高 Z 值必然引起所有原子轨道能量较大的相对论移动,轨道是深深贯穿原子实的.磁效应大于静电相互作用效应,也即精细结构间隔超过了静电总的结构分裂.耦合情况也由低 Z 值时的 LS 耦合转向高 Z 值时的 JJ 耦合.其次,随着电离价的增加,跃迁也发生了相应的变化.在中性和低电离价的情况下, E_1 跃迁(偶极跃迁)占主要地位,但因为跃迁速率与 Z 的高次幂成正比,当 Z 增大时, E_2 (电四极)、 M_2 (磁四极)和 M_1 (磁偶极)跃迁可能超过 E_1 跃迁.另外, QED(量子电动力学)效应在高离化态、高 Z 原子中也占有

突出的地位.

因此, MCDF 计算能够以充分相对论的方法来对高电离原子而言是重要的静电和自旋轨道相互作用,但缺点是不能更适当地处理相关效应,对内轨道磁效应只是用微扰方法而非自洽场方法处理.非相对论性的 MCHF 计算能较好地处理相关效应,这常常是重要的,尤其对能级交叉和紧密的地方,但不能以充分相对论性的手法处理磁精细结构效应,当原子序数 Z 增加时,这种效应越来越重要^[11].

近年来,新的更精细的计算机程序已出现,例如 P. L. Hagelstein 的 YODE 程序库^[12],基于相对论多体微扰理论的相对论性随机因子近似(RRPA)^[13],它能够以相对论的手法处理相对论效应和相关效应.另外,一个用于快速产生大量原子能级结构数据的相对论性 Dirac-Fock-Slater 程序已由 Sampson 等作者编制并成功地应用^[14].

3 研究状况和进展

原子结构和光谱的研究经历了两个飞速发展的阶段.第一次是本世纪 30 年代,随着量子力学理论的建立,物理学家能够解释观察到的来自太阳耀斑和其他天体辐射的原子光谱.开创性工作是 B. Edlen 所做的一个真空电火花实验^[11].在那次实验中,他观察到了多于 10 次电离的原子光谱,这些光谱可用半经验外推的方法加以归类和辨认.当时的主要研究中心是 Uppsala 大学的 Siegbahn's 实验室,并有大量的工作报告,其中大部分工作由 B. Edlen 概括在他的评论中.在当时,甚至人们认为那样高电离的离子未必确定存在于自然界,进一步的研究似乎已没有意义.后来,从太阳冕区光谱中发现存在有 Ca, Fe 和 Ni 等多于 10—15 次电离的元素,这一惊人的发现确定了冕区温度是 2×10^6 K, 这比以前确定的要高.这意味着继续进行高电离原子的光谱研究非常有必要^[11].

40 年代后期,带有摄谱仪的火箭和卫星的物理

升空极大地推动了原子光谱的研究,从摄谱仪可以拍摄到来自太阳和其他星体的 VUV 和软 X 射线光谱,这为分析恒星温度、密度和成分提供了丰富的资料。

60 年代中期至 70 年代是原子结构与光谱研究发展的第二个阶段^[1]。60 年代中期随着几种强有力光源的问世,如重离子加速器,高功率激光,托卡马克装置,束箔光谱技术,以及巨型电子计算机的研制成功,原子结构和光谱的理论与实验研究取得了迅速、长足的进展,尤其是激光等离子体光源由于其亮度高,光谱纯度高而引人注目,大量以前的工作被重新评价,理论和实验更加符合,理论模型由于实验技术的改进而进一步完善。总的来说,从元素周期表来看,原子序数比 Ni(镍)轻的中性的、弱电离的和电离原子的光谱和结构已得到较好的研究。

80 年代初,对原子结构和光谱的研究已转向重金属元素结构以及他们的禁戒跃迁方面,如元素 Mo, W, Au 等,其主要原因是上述元素在核聚变装置中可作为容器涂层,或者作为杂质用于等离子体温度密度诊断。

80 年代后期,随着 X 射线激光器的研究,对各种原子物理参数的需要大大增强。实际上,基于碰撞激发机制和三体复合机制,对类氦、类镍等电子数序列和类锂、类钠等电子数序列离子的结构和光谱的研究已成了一个热点^[4],X 射线激光理论模拟需要原子各种电离度各种激发态下的原子结构参数,以前的工作仍然不能满足这一需要,因此这方面进一步的理论工作是必要的。

当前,原子结构和光谱理论主要着重点在两个方面:一是发展精度更高、计算速度更快的

原子结构和光谱计算机程序,以便能快速产生大量原子结构和光谱数据,以满足核聚变和 X 射线激光理论模拟的需要;一是运用高精度的变分技术和其他方法如多体微扰理论来考虑高级量子电动力学(QED)效应和原子核的有限大小对原子能级结构的影响,以考察原子内部相互作用的详细情况。这两方面已有不少结果发表,但仍有很多工作等待广大理论物理学工作者去做。

参 考 文 献

- [1] J. Dubau and S. Volonte, *Rep. Prog. Phys.*, **43**(1980), 199.
- [2] H. W. Drawin and K. Katsonis (Ed.), *Phys. Scr.* 23-2 (1981).
- [3] B. C. Fawcett, *Physica Scripta*, **24**(1981), 663.
- [4] I. Martinson, *Rep. Prog. Phys.*, **52**(1989)157.
- [5] C. De Michelis and M. Mattioli, *Nuclear Fusion*, **21** (1981), 677.
- [6] B. C. Fawcett, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1**(1984), 195.
- [7] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, McGRAW-HILL, New York, (1960).
- [8] E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, University press, Cambridge, (1935).
- [9] G. Racah, *Phys. Rev.*, **62**(1942), 438, **63**(1943), 367.
- [10] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California press, California, Berkeley, (1981).
- [11] I. Martinson and L. J. Curtis, *Contemp. Phys.*, **30** (1989), 173.
- [12] P. L. Hagelstein, *Phys. Rev. A*, **34**(1986), 874.
- [13] W. R. Johnson and C. D. Lin, *Phys. Rev. A*, **20**(1979), 964.
- [14] D. H. Sampson, H. L. Zhang and A. K. Mohany, *Phys. Rev. A*, **40**(1989), 604.