

文章编号: 1007-4627(2002)02-0253-04

囚禁于巴基球内的原子的里德堡特性

张现周^{1,2}, 焦照勇², 饶建国¹

(1 中国科学院武汉物理与数学研究所, 湖北 武汉 430071;

2 河南师范大学物理与信息工程学院, 河南 新乡 453002)

摘要: 通过非线性变换和特殊设计结点的 B 样条函数研究计算了囚禁于巴基球内的氢原子里德堡能级结构和振子强度. 结果表明, 巴基球等效势阱深度可以有选择的影响和改变里德堡原子的特性; 囚禁原子拥有很多自由原子所没有的奇特性质.

关键词: 巴基球; 里德堡原子; 非线性变换; B 样条函数方法

中图分类号: O562.1 **文献标识码:** A

1 引言

随着 $\text{La}@C_{60}$ ^[1] 在实验上的成功获得, 其他体系如 $\text{K}@C_{60}$ ^[2], $\text{He}@C_{60}$ ^[3] 和 $\text{Ne}@C_{60}$ ^[4] 等也相继在实验室中产生, 囚禁于巴基球内的原子 $\text{M}@C_{60}$ 近年来已成为很热门的课题. 因此研究巴基球环境对囚禁原子的能级结构及谱特性的影响具有重要意义. 然而, 对该课题的众多理论研究则主要集中在计算该体系的离化能 (IPs) 和电子的亲合能 (EAs)^[5] 或其他特性如光离化截面^[6] 等, 只有 Connerade 等^[7] 和 Qiao 等^[8] 研究了囚禁于巴基球中心的氢原子的电子结构. 文献[7]计算了被囚禁氢原子的基态和几个低激发态的能级结构和波函数, 文献[8]还计算了 $1s \rightarrow 2p$ 的振子强度及类氢离子的基态和低激发态特性. 文献[7]和[8]的结果表明, 囚禁的氢原子和类氢离子的基态和低激发态的能级结构和光谱结构与自由原子相比都出现了一些有趣的奇特现象. 就我们所知囚禁原子的里德堡特性(如里德堡能级结构、振子强度等)受囚禁环境的影响有何变化及其特征和规律如何, 至今还未见报道. 另一方面, 随着实验手段和方法的不断改进以及研究内容的不断拓宽, 可以预料实验研究被囚禁原子的里德堡特性在不久的将来将成为可能. 作为研究和窥视这种复杂情况的起点, 本文将采用非线性变换技术和特殊设计的 B 样条函数基方法研究计算囚禁于巴基球中心的氢原子里德堡能级结构和振子

强度随巴基球等效势阱深度的变化. 本文的目的在于强调指出: 尽管被囚禁原子的里德堡态的平均半径远远大于巴基球等效半径, 根据我们的计算, 囚禁原子里德堡能级结构和振子强度仍然受到囚禁环境的重要影响, 并且出现了一些很奇特的现象.

2 理论和方法

囚禁原子的巴基球环境采用内外半径分别为 r_A 和 r_B 的等效球壳势 $V(r)$:

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r_A \leq r \leq r_B \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad (1)$$

类似的模型曾被 Xu 等^[9] 成功地用于解释空心的 C_{60} 笼式分子的实验光离化截面和振子强度. 考虑到本文的目的在于揭示囚禁原子的里德堡特性, 可以利用有效势原子模型, 因此系统的哈密顿可以表示为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{Z}{r} + \frac{L^2}{2r^2} + V(r), \quad (2)$$

其中 Z 是原子实的有效电荷, 对氢原子 $Z=1$; 对其他原子, Z 与主量子数、角量子数和轨道的量子亏损有关.

通常情况下要在 $0 < r < r_A$, $r_A \leq r \leq r_B$ 和 $r > r_B$ 3 个区域分别求解薛定谔方程, 并利用波函数在边界处的标准条件而得到体系的波函数, 求解计算

收稿日期: 2002 - 02 - 28; 修改日期: 2002 - 04 - 18

作者简介: 张现周(1959-), 男(汉族), 河南汝州人, 教授, 从事外场中的原子分子特性的研究.

非常麻烦和困难. 本文采用特殊设计结点的 B 样条函数作为基函数展开波函数, 波函数在边界上的标准条件自动得以满足, 使计算方便易行. 对给定的结点序列 $\{t_i\}$, $i=1, 2, \dots, K$ 阶 B 样条函数定义为^[10]

$$B_{i,1}(x) = \begin{cases} 1 & i = 1 \\ 0 & i \neq 1 \end{cases}, \quad (3)$$

$$B_{i,K}(x) = \frac{x-t_i}{t_{i+K-1}-t_i} B_{i,K-1}(x) + \frac{t_{i+K}-x}{t_{i+K}-t_{i+1}} B_{i+1,K-1}(x). \quad (4)$$

当用 B 样条函数作为基函数在径向半无限大空间 $(0, \infty)$ 展开时, 实际计算中必须在某一个很大的数值 R_{\max} 处截断, R_{\max} 的数值由所计算的物理量的精度确定. 为了方便有效地调节结点和保证精度, 本文采用如下的非线性变换:

$$r = r(x) = R_0 \frac{1+x}{1+(2R_0/R_{\max})-x}, \quad (5)$$

其中 R_0 是变换参数. 明显的通过以上变换可将半无限空间 $[0, \infty)$ 或 $[0, R_{\max}]$ 变换到有限的空间 $[-1, 1]$.

本文采用 7 阶 B 样条函数作为基函数展开波函数. 根据势场特点其结点设计为

$$t_1 = t_2 = \Lambda = t_7 = -1.0, \quad (6)$$

$$t_8 < t_9 < \Lambda < t_{12} = t_{13} = t_{14} = t_{15} = x_A, \quad (7)$$

$$x_A < t_{16} < \Lambda < t_{20} = t_{21} = t_{22} = t_{23} = x_B, \quad (8)$$

$$x_B < t_{24} < \Lambda < t_{413} = t_{414} = \Lambda = t_{419} = 1.0, \quad (9)$$

其中 x_A 和 x_B 分别为

$$x_A = \frac{R_{\max}(r_A - R_0) + 2R_0 r_A}{R_{\max}(r_A + R_0)},$$

$$x_B = \frac{R_{\max}(r_B - R_0) + 2R_0 r_B}{R_{\max}(r_B + R_0)}. \quad (10)$$

结点在 3 个区域 $[-1, x_A]$, $[x_A, x_B]$ 和 $[x_B, 1]$ 中的分布是均匀的. 等效势阱边界参数 r_A 和 r_B 根据文献[7]分别取为 5.75 和 7.64 atomic unit, 系统波函数用基函数

$$\phi_{i,m}^l = B_{i,K}(x) Y_{l,m}(\Omega). \quad (11)$$

由(7)和(8)式可以看出在 r_A 和 r_B 处, 结点为 4 阶重结点. 根据 7 阶 B 样条函数的特性, 每个 B 样条函数仅其函数本身和它的 1 阶导数在 r_A 和 r_B 连续, 因此每个基函数自动满足边界条件, 使得计算简单方便.

根据(5)式将波函数和哈密顿量也作相应非线性变换, 可由薛定谔方程得到如下矩阵方程:

$$HC = EMC, \quad (12)$$

求解矩阵薛定谔方程可得各能态的波函数及能量.

3 结果和讨论

考虑到巴基球的等效势参数可以有很多方法加以调节和改变(如改变巴基球中碳原子的数目), 为了更一般的研究该系统, 假定 V_0 可在 0 到 6 Hartree 范围内变化, 并在此范围内研究计算了里德堡氢原子的能级结构($n=10-15$)和 $ns \rightarrow n'p$ 振子强度随 V_0 的变化曲线.

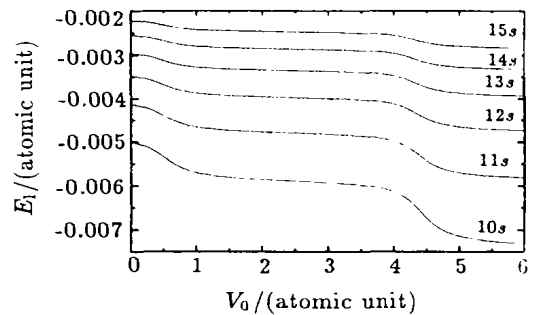


图 1 巴基球内氢原子里德堡(10s—15s)态能级随巴基球等效势参数 V_0 的变化曲线

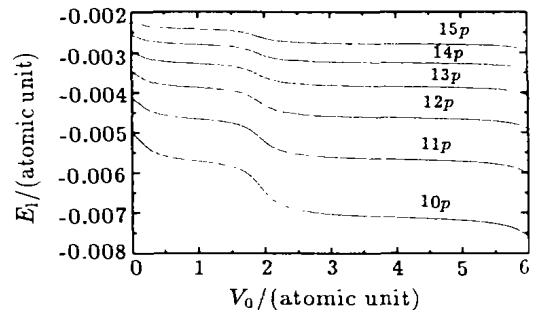


图 2 巴基球内氢原子里德堡(10p—15p)态能级巴基球等效势参数 V_0 的变化曲线

图 1、图 2 和图 3 分别展示了囚禁的氢原子里德堡 s 能级, p 能级和 s, p, d 和 f 的混合比较图.

由图 1 和图 2 可以看出, 囚禁原子对称性相同的里德堡态在 1.5 和 5 Ryd 附近由于相临态的近兼并而出现相临态的部分相混合, 从而导致能级的反交叉现象. 图 3 展示了主量子 $n=10$ 和 $n=11$ 时 s, p, d 和 f 态的能级随 V_0 的变化曲线. 由图可以看出 s 态和 p 态分别在 1.2 和 5.5 Ryd 附近出现偶然兼并; 而 d 态和 f 态则分别在 1.5 和 5.7 Ryd 附近出现偶然兼并现象, 值得注意的是主量子数相同而角量子数不同的各态的能级排序随 V_0 的变化而变化; 在一些特殊的 V_0 处, 不同态的能级有交叉现象.

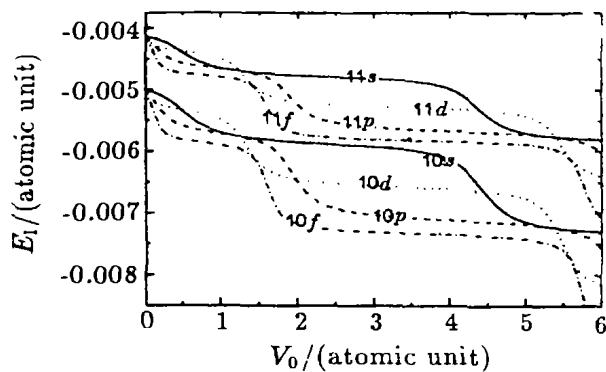


图 3 巴基球内氢原子里德堡 ($n=10, 11; l=0, 1, 2, 3$) 态能级随巴基球等效势参数 V_0 的变化的比较

图 4 示出 $10s$ 态到 $10p$ 态和 $11p$ 态振子强度随 V_0 的变化曲线. 对于 $10s \rightarrow 10p$ 的振子强度, 当 V_0 等于 0 时, 即对应于自由氢原子, 由于 $10s$ 和 $10p$ 态兼并, 其振子强度等于 0. 当 $V_0 \neq 0$ 时, 一般由于兼并解除, 且 $10p$ 的能级低于 $10s$ 的能级, 故其振子强度小于 0. 但在一些特殊的点, 如当 $V_0=1.2$ 或 5.5 时, 由于两能态出现偶然兼并, 其振子强度仍然为 0. 而对于 $10s \rightarrow 11p$ 的振子强度, 当 $V_0=$

1.2 或 5.5 时则由于 $10s$ 和 $10p$ 或 $11s$ 与 $11p$ 出现偶然兼并, $10s$ 态和 $11p$ 态的能级差及波函数在空间的相对重叠程度均与自由原子时无异, 故此时的振子强度数值与自由原子时相同. 一般情况下, 由图可以看出, 振子强度随外场势阱深度变化, 变化关系复杂. 由于振子强度主要取决于两能态的能级差和波函数的分布及重叠等因素, 能级差及波函数随势阱深度的复杂变化关系, 导致了振子强度等谱特性在囚禁势场中的奇特现象.

本文用特殊设计结点的 B 样条函数作为基函数, 并利用非线性变换技术计算了囚禁于巴基球内的氢原子的里德堡能级和振子强度. 采用这种方法和技术使得边界条件自动满足, 使计算简单易行. 计算结果表明, 巴基球等效势阱深度可以有选择的改变囚禁氢原子的特性; 囚禁原子可以拥有和显现一些在自由原子情况下所没有的能级结构和谱特性. 因此, 进一步开展囚禁原子的计算和研究具有重要意义.

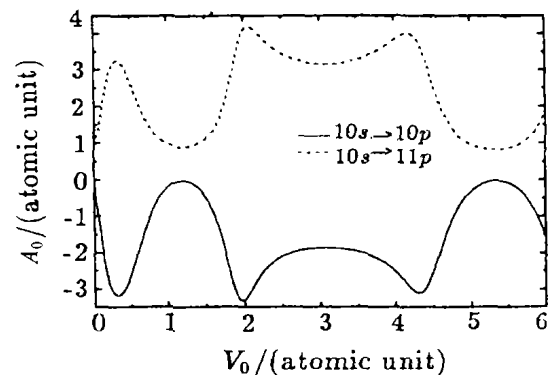


图 4 巴基球内的氢原子 $10s \rightarrow 11p$ 和 $10s \rightarrow 10p$ 跃迁的振子强度随巴基球等效势参数 V_0 的变化曲线

参 考 文 献:

- [1] Kroto H W, Allaf A W, Balm S P. C_{60} : Buckminsterfullerene [J]. Chem Rev, 1991, 91: 1 213.
- [2] Kroto H W, Mackay A L, Turner G, et al. [J]. Phil Trans Roy Soc, 1993, A343: 1
- [3] Whitehouse D B, Buckingham A D. The Vibrational Contribution to the Polarisability of Endohedral $[C_{60}M]_n$ + Complexes (where M = metal atom) [J]. Chem Phys Lett, 1993, 207: 332.
- [4] Cioslowski J, Nanayakkara A. Endohedral Fullerenes: A new class of ferroelectric materials [J]. Phys Rev Lett, 1992, 69: 2 871.
- [5] Broclawik E, Eilmers A. Photodissociation of Cas-phase polycyclic Atomic Hydrocarbon Cation [J]. J Phys Chem, 1998, A108: 3 489.
- [6] Declava P, Alti G, Fronzoni G, et al. Theoretical Study of Resonances in the Metal Core Photoionization of $M@C_{60}$ ($M=Li, Na, K$) [J]. J Phys B: At Mol Phys, 1999, 32: 4 523.
- [7] Connerade J P, Dolmatov V K, lakshmi P A, et al. Electron Structure of Endohedrally Confined Atoms: Atomic hydrogen in an attractive shell [J]. J Phys B: At Mol Phys, 1999, 32:

- L239.
- [8] Qiao H X, Li B W. Calculations of Electron Structure of Endohedrally Confined Helium Atom with B-spline Type Functions [J]. *Commun Theor Phys*, 2002, 37(2):
- [9] Xu Y B, Tan M Q, Becker U. Oscillations in the Photoionization Cross Section of C_{60} [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 76: 3 538.
- [10] de Boor C. *A Practical Guide to Spline*[M]. New York: Springer, 1978.

Rydberg Spectral Properties of Endohedrally Confined H Atoms Obtained by B-spline Basis Set

ZHANG Xian-zhou^{1,2}, JIAO Zhao-yong², RAO Jian-guo¹

(1 *Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of science, Wuhan 430071, China;*

2 *Department of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453002, China*)

Abstract: Rydberg energy levels and oscillator strength of endohedrally confined H atom have been calculated by using a nonlinear algebraic mapping technique and B-spline method. The boundary conditions are conveniently satisfied with a specially designing knot sequence. Our results show that endohedral can selectively alter the properties and energy levels of Rydberg atoms, and such atoms possess some properties and behaviours which are not previously met or studied in free systems.

Key words: endohedrally; Rydberg atom; nonlinear algebraic mapping; B-spline