



PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN PHỔ NĂNG LƯỢNG CHO NGUYÊN TỐ RUBIDI VÀ STRONTI

*Đinh Thị Hạnh**, *Đào Thị Thanh Mai*

Khoa Vật lý - Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài: 12-8-2018; ngày nhận bài sửa: 11-9-2018; ngày duyệt đăng: 21-9-2018

TÓM TẮT

Phổ năng lượng của nguyên tố Rubidi (Rb) và Stronti (Sr) được tính toán bằng cách sử dụng phương pháp Hartree-Fock tương đối tính và phương pháp tương tác cấu hình. Những phương pháp này được kết hợp với lý thuyết nhiễu loạn để xây dựng hàm sóng nhiều electron cho những electron ngoài vỏ và bao gồm sự tương quan lõi-vỏ. Chúng tôi cũng so sánh các kết quả với giá trị thực nghiệm để kiểm soát độ chính xác của phương pháp tính.

Từ khóa: phổ năng lượng, phương pháp Hartree-Fock tương đối tính, tương tác cấu hình.

ABSTRACT

The method of calculations of the spectra of elements Rubidium and Strontium

Energy levels of elements Rubidium (Rb) and Strontium (Sr) are calculated using the relativistic Hartree-Fock method and the configuration interaction technique. These are combined with the perturbation theory to construct the many-electron wave function for valence electrons and to include core-valence correlations. We also compare the results to experimental data to control the accuracy of the calculations.

Keywords: energy levels, relativistic Hartree-Fock, configuration interaction.

1. Giới thiệu

Nghiên cứu về nguyên tố nặng hay tính toán các mức năng lượng của các nguyên tố đang là hướng nghiên cứu thú vị được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Cho đến nay, có nhiều nghiên cứu thực nghiệm liên quan đến việc đo đạc các mức năng lượng cũng như khảo sát tính chất hóa học của các nguyên tố nặng [1], [2]. Tuy nhiên, các tính toán lý thuyết mà đặc biệt là tính toán với độ chính xác cao các mức năng lượng đòi hỏi nhiều nỗ lực, trong đó có việc tìm hiểu các phương pháp tính.

Với sự tìm hiểu của nhóm chúng tôi, thì kết quả tính toán tốt nhất cho những nguyên tố có một electron ngoài cùng đã đạt được bằng cách sử dụng phương pháp Hartree-Fock tương đối tính (RHF) kết hợp với những hiệu chỉnh bậc cao như đã trình bày ở [3]-[7]. Ở đây, chúng tôi áp dụng phương pháp này để tính toán phổ năng lượng cho nguyên tố Rubidi (Rb) và ion Stronti (Sr^+).

* Email: hanhdt@hcmup.edu.vn

Lí thuyết nhiễu loạn cho hệ nhiều hạt (MBPT) kết hợp với phương pháp tương tác cấu hình để bao gồm những tương quan lõi-vỏ trở nên rất hiệu quả cho sự tính toán chính xác cho nhiều nguyên tố có hai electron ở ngoài cùng [5]-[10]. Nguyên tố Stronti (Sr) là một ví dụ nữa được áp dụng để kiểm chứng độ chính xác của phép tính.

Trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày phương pháp Hartree-Fock tương đối tính, phương pháp tương tác cấu hình kết hợp với lí thuyết nhiễu loạn cho hệ nhiều hạt. Chúng tôi cũng trình bày các kết quả tính toán được, so sánh với thực nghiệm, và đưa ra kết luận về những kết quả đã đạt được.

2. Phương pháp tính phổ năng lượng cho Rubidi

2.1. Phương pháp

Chúng tôi tiếp tục áp dụng phương pháp tính phổ năng lượng đã được sử dụng trong các công trình [3]-[7] để tính phổ năng lượng cho nguyên tố Rubidi (Rb) và ion Stronti (Sr^+). Sau đó, kết quả sẽ được so sánh với các giá trị thực nghiệm để kiểm chứng độ tin cậy của phương pháp.

Bước đầu, chúng tôi sử dụng phương pháp RHF để tính bộ quỹ đạo một electron, phương trình có dạng:

$$\hat{h}_o \psi_o = \varepsilon_o \psi_o \quad (1)$$

ở đây, $\hat{h}_o = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\boldsymbol{\beta} - 1)mc^2 - \frac{Ze^2}{r} + V^{N-1}$ (2) là Hamiltonian Hartree-Fock tương đối tính,

với $V^{N-1} = V_{\text{dir}} + V_{\text{exch}}$ là tổng của thế Hartree-Fock (HF) trực tiếp và trao đổi. N là số electron, $N-1$ là số electron trong lõi và Ze là điện tích hạt nhân.

Toán tử thế tương quan (CP) $\hat{\Sigma}$ được xây dựng sao cho giá trị trung bình của các electron hóa trị trùng với hiệu chỉnh tương quan đối với năng lượng $\delta\varepsilon = \langle a | \hat{\Sigma} | a \rangle$. Lí thuyết nhiễu loạn cho hệ nhiều hạt mở rộng cho $\hat{\Sigma}$ bắt đầu từ gần đúng bậc 2 trong tương tác Coulomb; chúng tôi đưa vào kí hiệu $\hat{\Sigma}^{(2)}$ đặc trưng cho sự tương quan CP bậc hai. Sau đó, thế tương quan bậc hai này được cộng với ba giản đồ bậc cao đó là: (a) che chắn tương tác Coulomb, (b) tương tác lõi trống-hạt trong toán tử phân cực và (c) chuỗi của thế tương quan $\hat{\Sigma}$.

Trong đó, (a) và (b) được tính bằng kĩ thuật giản đồ Feynman. Đối với giản đồ trao đổi, chúng ta sử dụng các hệ số trong số hạng bậc hai để mô phỏng những ảnh hưởng của che chắn. Những thừa số này là: $f_0 = 0,62$, $f_1 = 0,60$, $f_2 = 0,85$, $f_3 = 0,89$, $f_4 = 0,95$, $f_5 = 0,97$, $f_6 = 1$, chỉ số dưới biểu thị tính đa cực của tương tác Coulomb. Những hệ số này đã được ước tính từ sự tính toán chính xác của bổ chính bậc cao. Chuỗi của thế tương quan (c) được xét đơn thuần bằng cách thêm $\hat{\Sigma}$ vào thế HF. Năng lượng, cùng với sự tương quan được thêm vào lời giải của phương trình cho các electron hóa trị.

$$(\hat{h}_o + \hat{\Sigma})\psi_a = \varepsilon_a \psi_a \quad (3)$$

2.1. Kết quả cho Rb và Sr⁺

Chúng tôi đã tính toán các mức năng lượng cho những trạng thái $s_{1/2}$, $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$ và các kết quả được trình bày trong Bảng 1 và Bảng 2. Chúng tôi trình bày cột RHF với kết quả tính bằng phương pháp gần đúng Hartree-Fock tương đối tính. Bên cạnh đó, cột $\hat{\Sigma}^{(2)}$ và $\hat{\Sigma}^{(\infty)}$ là kết quả khi chúng tôi kết hợp phương pháp gần đúng RHF với sự tương quan bậc 2 và bậc cao của tương tác Coulomb. Các chỉ số trong dấu ngoặc đơn chỉ tỉ lệ phần trăm độ sai lệch của giá trị tương ứng với cột so với thực nghiệm. Các dữ liệu ở cột thực nghiệm được lấy từ [11].

Những kết quả ở cột RHF áp dụng cho Rb và Sr⁺ có độ sai lệch khá cao so với thực nghiệm. Để kết quả chính xác hơn chúng tôi đưa vào thể tương quan bậc hai (cột $\hat{\Sigma}^{(2)}$), nhờ đó kết quả với sai số chỉ từ 0,07 % đến 1,56 % so với thực nghiệm. Độ sai lệch cao nhất là 1,56 % ở trạng thái $5s_{1/2}$ (Rb) và thấp nhất là 0,07 % ở trạng thái $7s_{1/2}$ (Sr⁺).

Kết quả khi chúng tôi tính đến tương quan cho tất cả các bậc $\hat{\Sigma}$ thì độ chính xác so với thực nghiệm được tăng lên với sai số từ 0,02% đến 0,53%. Cụ thể là độ sai lệch cao nhất 0,53% ở trạng thái $6s_{1/2}$ (Rb) và thấp nhất là 0,02% ở trạng thái $5p_{3/2}$ (Rb). Những cấu hình còn lại có độ sai lệch so với thực nghiệm cũng rất nhỏ, điều đó cho thấy rằng sự đóng góp của tương quan bậc cao đem lại kết quả với độ chính xác lớn.

Bảng 1. Các mức năng lượng cho các trạng thái của Rb. Các giá trị trong dấu ngoặc đơn chỉ tỉ lệ phần trăm độ sai lệch giữa giá trị tính toán so với thực nghiệm.

Đơn vị: cm⁻¹

Trạng thái	RHF	$\hat{\Sigma}^{(2)}$	$\hat{\Sigma}^{(\infty)}$	Thực nghiệm [11]
$5s_{1/2}$	30.571	34.217 (1,56)	33.566 (0,37)	33.691
$6s_{1/2}$	12.884	13.624 (0,49)	13.487 (0,52)	13.558
$7s_{1/2}$	7120	7400 (0,27)	7348 (0,43)	7380
$5p_{1/2}$	19.932	21.253 (0,67)	21.120 (0,04)	21.112
$6p_{1/2}$	9633	10.003 (0,27)	9965 (0,11)	9976
$7p_{1/2}$	5706	5866 (0,17)	5849 (0,12)	5856
$5p_{3/2}$	19.750	21.003 (0,62)	20.879 (0,02)	20.874
$6p_{3/2}$	9569	9923 (0,25)	9887 (0,11)	9898
$7p_{3/2}$	5676	5829 (0,14)	5814 (0,12)	5821
$4d_{3/2}$	13.100	14.494 (1,11)	14.324 (0,08)	14.335
$5d_{3/2}$	7405	8045 (0,69)	7971 (0,24)	7990
$6d_{3/2}$	4705	5026 (0,44)	4991 (0,26)	5004
$4d_{5/2}$	13.113	14.488 (1,06)	14.323 (0,09)	14.336
$5d_{5/2}$	7411	8039 (0,64)	7967 (0,26)	7988
$6d_{5/2}$	4708	5023 (0,42)	4988 (0,28)	5002

Bảng 2. Các mức năng lượng cho các trạng thái của Sr+. Các giá trị trong dấu ngoặc đơn chỉ tỉ lệ phần trăm độ sai lệch giữa giá trị tính toán so với thực nghiệm.

Đơn vị: cm⁻¹

Trạng thái	RHF	$\hat{\Sigma}^{(2)}$	$\hat{\Sigma}^{(\infty)}$	Thực nghiệm [11]
5s _{1/2}	84.042	89.915 (1,07)	88.819 (0,16)	88.965
6s _{1/2}	39.906	41.318 (0,22)	41.036 (0,47)	41.228
7s _{1/2}	23.442	24.019 (0,07)	23.902 (0,41)	24.001
5p _{1/2}	62.512	65.665 (0,63)	65.295 (0,07)	65.250
6p _{1/2}	32.302	33.246 (0,15)	33.125 (0,21)	33.195
7p _{1/2}	19.870	20.295 (0,04)	20.239 (0,23)	20.286
5p _{3/2}	61.828	64.829 (0,59)	64.481 (0,05)	64.448
6p _{3/2}	32.044	32.951 (0,13)	32.838 (0,21)	32.907
7p _{3/2}	19.745	20.155 (0,03)	20.102 (0,22)	20.148
4d _{3/2}	67.385	75.393 (1,32)	74.474 (0,09)	74.409
5d _{3/2}	34.247	35.679 (0,00)	35.514 (0,46)	35.679
6d _{3/2}	20.835	21.418 (0,11)	21.350 (0,43)	21.442
4d _{5/2}	67.242	75.059 (1,25)	74.177 (0,06)	74.129
5d _{5/2}	34.177	35.586 (0,02)	35.427 (0,46)	35.592
6d _{5/2}	20.800	21.376 (0,12)	21.310 (0,43)	21.402

3. Phương pháp tính phổ năng lượng cho Stronti

3.1. Phương pháp

Ở đây, chúng tôi sẽ trình bày sự kết hợp phương pháp tương tác cấu hình (CI) với lý thuyết nhiễu loạn cho hệ nhiều hạt [5]-[10] để tính phổ năng lượng cho nguyên tố Stronti (Sr). Sự tính toán được thực hiện trong gần đúng V^{N-2} [12]. Các kết quả đã được so sánh với các giá trị thực nghiệm.

Hamiltonian hiệu dụng của CI cho nguyên tử trung hòa có hai electron hóa trị có dạng:

$$\hat{H}^{CI} = \hat{h}_1(r_1) + \hat{h}_1(r_2) + \hat{h}_2(r_1, r_2), \quad (4)$$

với \hat{h}_1 là toán tử của một electron hóa trị và \hat{h}_2 là toán tử của hai electron hóa trị. Toán tử \hat{h}_1 là tổng của toán tử RHF và $\hat{\Sigma}_1$:

$$\hat{h}_1 = \hat{h}_0 + \hat{\Sigma}_1, \quad (5)$$

trong đó, \hat{h}_0 là Hamiltonian Hartree-Fock tương đối tính:

$$\hat{h}_0 = \alpha \mathbf{p} + (\beta - 1)mc^2 - \frac{Ze^2}{r} + V^{N-2} \quad (6)$$

và $\hat{\Sigma}_1$ là toán tử thế tương quan đặc trưng cho tương tác của các electron hóa trị với lõi.

Sự tương tác giữa các electron hóa trị được tính bằng tổng của tương tác Coulomb và toán tử thế tương quan $\hat{\Sigma}_2$, thế này đặc trưng cho sự che chắn tương tác Coulomb giữa các electron hóa trị bởi các electron bên trong lõi.

$$\hat{h}_2 = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \hat{\Sigma}_2(r_1, r_2). \quad (7)$$

Hàm sóng hai electron cho những electron hóa trị có dạng tổng quát như sau:

$$\psi = \sum_i c_i \Phi_i(r_1, r_2), \quad (8)$$

trong đó, Φ_i được xây dựng từ trạng thái cơ bản của electron hóa trị đã tính trong thể V^{N-2}

$$\Phi_i(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)], \quad (9)$$

ở đây, ψ_a là hàm riêng của Hamiltonian Hartree-Fock (6).

Hệ số c_i cũng như năng lượng của hai electron được tìm ra từ kết quả bài toán trị riêng của ma trận

$$(H^{\text{eff}} - E)X = 0, \quad (10)$$

với $H_{ij}^{\text{eff}} = \langle \Phi_i | H^{\text{eff}} | \Phi_j \rangle$ và $X = \{c_1, c_2, \dots, c_n\}$.

3.2. Kết quả cho Sr

Chúng tôi đã trình bày kết quả tính toán của cho nguyên tố nặng Sr trong Bảng 3. Trong đó, cột CI với kết quả tính bằng phương pháp tương tác cấu hình CI kết hợp với MBPT, cột $\hat{\Sigma}^{(2)}$ là kết quả khi chúng tôi có tính đến thế tương quan bậc hai, cột $\hat{\Sigma}$ thể hiện kết quả khi xét đến tương quan bậc cao.

Đối với nguyên tố nặng Sr, phương pháp tương tác cấu hình CI cho ta độ sai lệch khá cao từ 3,4% đến 11,7% so với thực nghiệm. Khi xét đến thế tương quan bậc hai thì kết quả đã được cải thiện, độ sai lệch giảm đi. Ví dụ như độ sai lệch cao nhất là 3,3% ở các trạng thái 5s5p và thấp nhất là 1,1% ứng với trạng thái 5s6s (J=0) khi so sánh với thực nghiệm.

Cuối cùng, khi chúng tôi tính đến tương quan bậc cao thì độ chính xác khá cao so với thực nghiệm. Cụ thể, độ sai lệch cao nhất là 2,5% ở trạng thái 5s4d (J=1, J=2) và thấp nhất là 0,4% ở những trạng thái 5s5p.

Bảng 3. Các mức năng lượng cho các cấu hình của Sr. Các chỉ số trong dấu ngoặc đơn chỉ tỉ lệ phần trăm độ sai lệch giữa giá trị tính toán so với thực nghiệm.

Đơn vị: cm^{-1}

Trạng thái	Cấu hình	J	CI	$\hat{\Sigma}^{(2)}$	$\hat{\Sigma}$	Thực nghiệm [11]
$5s^2$	1S	0	0	0	0	0
$5s5p$	$^3P^0$	0	12.680 (11,4)	14.792 (3,3)	14.264 (0,4)	14.318
$5s5p$	$^3P^0$	1	12.834 (11,5)	14.983 (3,3)	14.450 (0,4)	14.504
$5s5p$	$^3P^0$	2	13.158 (11,7)	15.387 (3,3)	14.843 (0,4)	14.899
$4d5s$	3D	1	18.890 (4,0)	17.916 (1,3)	17.709 (2,5)	18.159
$4d5s$	3D	2	18.907 (3,8)	17.987 (1,3)	17.770 (2,5)	18.219
$4d5s$	3D	3	18.936 (3,4)	18.107 (1,2)	17.875 (2,4)	18.319
$5s6s$	3S	1	26.434 (8,9)	29.404 (1,3)	28.906 (0,5)	29.039
$5s6s$	1S	0	28.015 (8,4)	30.928 (1,1)	30.423 (0,6)	30.592
$5s6p$	$^3P^0$	0	31.126 (8,1)	34.274 (1,2)	33.690 (0,5)	33.853
$5s6p$	$^3P^0$	1	31.148 (8,0)	34.286 (1,2)	33.698 (0,5)	33.868

4. Kết luận

Chúng tôi đã trình bày phương pháp và các kết quả tính toán phổ năng lượng cho các nguyên tố Rb, ion Sr^+ và nguyên tố Sr với độ sai lệch khoảng 1% so với thực nghiệm. Kết quả tính toán này có thể có ích cho thực nghiệm và việc nghiên cứu tính chất hóa học của các nguyên tố này.

❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.

❖ **Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh qua đề tài cấp Trường với mã số CS 2017.19.52.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. B. Sanders, "Spectroscopic calculation of energy levels of some Tin isotopes," *Nuc. Phys.* **23**, pp. 305-311, 1961.
- [2] H. Shin, J. B. KIM, "Ground state energy levels of Indium arsenide quantum dots calculated by a single band effective mass model using representative strained input properties," *Mod. Phys. Lett. B* **27**, 16, pp. 1350120-1350130, 2013.
- [3] T. H. Dinh, V. A. Dzuba, V. V. Flambaum and J. S. M. Ginges, "Calculations of the spectra of superheavy elements $Z=119$ and $Z=120^+$," *Phys. Rev. A* **78**, 2, pp. 022507-022513, 2008.

- [4] Đinh Thị Hạnh, Thiều Thị Hương, “Tính toán phổ năng lượng cho nguyên tố siêu nặng E113 I và E114 II,” *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh*, 2(67), tr. 50-56, 2015.
- [5] T. H. Dinh, and V. A. Dzuba, “All-order calculations of the spectra of superheavy elements 113 and 114,” *Phys. Rev. A* **94**, 5, pp. 052501-052504, 2016.
- [6] Đinh Thị Hạnh, “All-order calculations of the energy levels of heavy elements Indium (In) and Tin (Sn),” *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh*, 9(14), tr. 34-42, 2017.
- [7] Đinh Thị Hạnh, Ngô Thị Hoàng Lộc, “Phương pháp Hartree-Fock tương đối tính và tính toán phổ năng lượng cho nguyên tố Kali và Canxi,” *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh*, 12(14), tr. 5-11, 2017.
- [8] T. H. Dinh, V. A. Dzuba, V. V. Flambaum and J. S. M. Ginges, “Calculation of the spectrum of the superheavy element $Z=120$,” *Phys. Rev. A* **78**, 5, pp. 054501-054504, 2008.
- [9] T. H. Dinh, V. A. Dzuba and V. V. Flambaum, “Calculation of the spectra for the superheavy element $Z=112$,” *Phys. Rev. A* **78**, 6, pp. 062502-062506, 2008.
- [10] Đinh Thị Hạnh, Trần Thanh Tâm, “Tính toán phổ năng lượng cho nguyên tố siêu nặng $Z=114$,” *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh*, 12(78), tr. 41-45, 2015.
- [11] https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html Hoặc C. E. Moore, “Atomic Energy Levels,” *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. No. 467*, U.S. GPO, Washington, D.C., 1958.
- [12] V. A. Dzuba, “ V^{N-M} approximation for atomic calculations,” *Phys. Rev. A* **71**, 3, pp. 032512-032517, 2005.