

类锂体系激发态 $1s^2 nd$ ($n = 3, 4, 5$) 精细结构和项能的理论计算

葛自明¹⁾ 吕志伟¹⁾ 王治文^{2)B)} 周雅君²⁾

¹⁾ 哈尔滨工业大学光电子技术研究所 哈尔滨 150001)

²⁾ 吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130023)

³⁾ 辽宁师范大学物理系, 大连 110629)

(2002 年 3 月 11 日收到, 2002 年 4 月 24 日收到修改稿)

使用全实加关联 (full core plus correlation 缩写为 FCPC) 和里兹 (Ritz) 变分方法计算了类锂体系 ($Z = 11-20$) 激发态 $1s^2 nd$ ($n = 3, 4, 5$) 的非相对论能量和波函数, 包括动能修正、电子-电子接触项、轨道-轨道相互作用项以及 Darwin 项的相对论修正和质量极化项由全实加关联波函数的一阶微扰给出, 量子电动力学 (quantum electronic dynamics 缩写为 QED) 修正由有效核电荷方法和类氢公式计算, 给出了高电离类锂体系激发态的激发能、精细结构和项能 (term energy), 并将计算结果与实验数据及其他理论计算结果进行了比较, 表明 FCPC 方法中电子关联波函数很好地反映了具有 $1s^2$ 离子实三电子体系中电子的强关联效应.

关键词: 类锂体系, 全实加关联, 精细结构, 激发能

PACC: 3130, 3110, 3270

1. 引言

原子分子中电子的运动和关联决定着物质的性质, 当代科学技术的发展要求我们在电子的运动水平上对物质结构不断深入的了解, 因此, 原子体系中电子的关联效应一直是原子分子研究领域的前沿课题^[1]. 近年来, 随着软 X 射线激光和等离子体物理技术等学科的发展, 人们迫切需要相关的高电离离子体系原子结构的精确数据^[2-4]; 对于类氢和类氦体系, 理论计算给出了相当准确的结果, 几乎达到了光谱学的精度, 而对类锂体系, 特别是具有 $1s^2$ 离子实的原子结构, 精确的理论计算仍然有很大难度, 原因是其价电子与 $1s^2$ 离子实的关联效应比较大, 关联效应的理论研究比较困难^[5, 6]. 由于来自于高角动量分量对能量的贡献较大, 传统的组态方法 (configuration interaction 缩写为 CI) 使得能量和波函数的收敛比较慢; Hylleraas 方法在波函数中引入了空间的相对坐标 (r_{ij}), 该方法在解决类氦问题上很成功, 但将其推广到三电子及多电子系统还未尽人意, 主要是该方法十分复杂, 解决多电子体系相对论效应问题也很困难; 多体微扰理论由于高阶微扰计算的复杂性和巨大的计算量, 亦难于多电子体系激发态能

量的精确计算和推广.

全实加关联方法 (full core plus correlation 缩写为 FCPC) 是 Chung 首次应用于计算锂等电子序列从 Li I 到 Ne VIII $1s^2 2s$ 基态的电离能, 理论值与实验值的偏差在 1cm^{-1} 以下; Wang 和 Chung 用 FCPC 方法对该系统低激发态进行了精确计算, 理论结果与实验数据符合得相当好, 理论值与实验值的偏差在 1cm^{-1} 左右^[7, 8]. 本文使用 FCPC 方法计算了高电离类锂原子体系 ($Z = 11-20$) 较高激发态 ($1s^2 nd$, $n = 3, 4, 5$) 的非相对论能量、相对论修正以及量子电动力学修正 (quantum electrodynamics 缩写为 QED); 给出了类锂体系原子结构激发态的能量、精细结构和项能.

2. 理论方法

全实加关联方法的核心是首先确定足够好的 $1s^2$ 离子实波函数, 并将其作为三电子体系波函数中单独的一项, 离子实外激发电子的效应通过乘以价电子的 Slater 轨道的线性组合来考虑, 离子实的弛豫及其他可能的电子关联效应由另一项足够大的关联波函数来描述. 在 LS 耦合表象中, 三电子体系的总的波函数选为

$$\Psi(1\ 2\ 3) = A \left[\Phi_{1s1s}(1\ 2) \sum_i d_i r_i^i e^{-\beta r_i} \chi(3) + \sum_i C_i \Phi_{n(i),k(i)}(1\ 2\ 3) \right], \quad (1)$$

式中 A 为波函数反对称化算符 (1) 式中 $\Phi_{1s1s}(1\ 2)$ 表示足够好的全实波函数, $\Phi_{n(i),k(i)}(1\ 2\ 3)$ 表示离子实的弛豫及其他可能的电子关联效应.

在 Pauli 近似下, 分别由 $1s^2$ 离子实和三电子 $1s^2 n(n=3\ 4\ 5)$ 的相对论 Breit 方程, 可导出他们的 Hamiltonian 表达式和相对论的一级微扰, 其中三电子体系的非相对论 Hamiltonian 表达式为^[9] (本文使用原子质量单位 a. u.)

$$H_0 = \sum_{i=1}^3 \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^3 \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2)$$

$1s^2$ 离子实和三电子体系的非相对论能量由里兹 (Ritz) 变分法求得

$$\delta E_0 = \delta H_0 = \delta \frac{\Psi | H_0 | \Psi}{\Psi | \Psi}, \quad (3)$$

同时确定了波函数中的线性分量和非线性分量. 相对论的能量修正包括动能修正, Darwin 项, 电子间轨道与轨道相互作用以及质量极化修正等, 由一级微扰理论给出

$$\Delta E = \Psi | H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 + H_6 | \Psi. \quad (4)$$

总激发态的能量为

$$E = E_0 + \Delta E. \quad (5)$$

相对论的动能修正项为

$$H_1 = -\frac{1}{8c^2} \sum_{i=1}^3 p_i^4, \quad (6)$$

Darwin 项为

$$H_2 = \frac{Z\pi}{2c^2} \sum_{i=1}^3 \delta(r_i), \quad (7)$$

电子-电子的 Contact 项为

$$H_3 = -\frac{\pi}{c^2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^3 \left[1 + \frac{8}{3} s_i \cdot s_j \right] \delta(r_{ij}), \quad (8)$$

轨道-轨道相互作用项为

$$H_4 = -\frac{1}{2c^2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^3 \frac{1}{r_{ij}} \left[\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j + \frac{\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{p}_j}{r_{ij}^2} \right], \quad (9)$$

自旋-轨道相互作用项为

$$H_5 = \frac{Z}{2c^2} \sum_{i=1}^3 \frac{\mathbf{l}_j \cdot \mathbf{s}_i}{r_{ij}}, \quad (10)$$

自旋-其他轨道相互作用项为^[10]

$$H_6 = -\frac{1}{2c^2} \sum_{i \neq j}^3 \left[\frac{1}{r_{ij}} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \times \mathbf{p}_i \right] \cdot (s_i + 2s_j). \quad (11)$$

为了获得高精度的理论计算结果, 本文还使用有效核电荷方法和类氢公式计算了价电子的量子电动力学修正 QED.

3. 计算结果与讨论

在我们的计算中, $1s^2$ 离子实波函数 Φ_{1s1s} 共选了 7 个分波计 222 项, $1s^2 nd$ 三电子体系组态波函数中表示价电子效应的部分选了 8 项, 表示离子实的弛豫以及其他可能的电子关联效应的附加 CI 波函数 $\Phi_{n(i),k(i)}(1\ 2\ 3)$ 选了 13 个分波共 662 项. 为了进行收敛性的比较, 对各离子本文所选 FCPC 波函数的项数相同, 见表 1. 相应的里德堡常量取自文献 [1] 与 Drake 给出的非常接近^[11]. 选基态 $1s^2 2s$ 的能量为零点能, 激发能由激发态 $1s^2 nd$ 与基态 $1s^2 2s$ 的能量差给出, 离子实项数不足引起的偏差在激发能的计算中具有较好的相消效应, 从而给出了高精度的理论计算结果, 同时又大大地减少了计算量.

由里兹变分法方程 (3) 可求得 $1s^2$ 离子实 222 项波函数、三电子体系的非相对论能量和全实加关联波函数 830 项, 我们选激发态 $1s^2 5d$ 为例, 表 1 给出了 $1s^2$ 离子实和三电子 $1s^2 5d$ 的非相对论能量、各 CI 波函数的项数以及各分波对非相对论能量的贡献. 从表 1 中我们可以看出, 价电子与 $1s^2$ 离子实的关联效应比较大, 来自于高角动量分量对能量的贡献使得能量和波函数收敛比较慢.

由全实加关联波函数的一级微扰得到包括动能修正、Darwin 项、电子-电子接触项、轨道-轨道相互作用项的相对论修正以及质量极化修正, 非相对论能量、相对论的项能以及质量极化项的计算结果分别列于表 2 中. 其中质量极化项的影响相对较小, 且主要由元素决定, 本文取²³Na, ²⁴Mg, ²⁷Al, ²⁸Si, ³¹P, ³²S, ³⁵Cl, ³⁹K, ⁴⁰Ar, ⁴⁰Ca 相对论动能修正, Darwin 项等随离子核电荷 Z 的变化十分明显, 远远超过各态之间的变化, 这是因为高电离离子的相对论动能与有效核电荷 Z 密切相关; 决定精细结构劈裂的自旋-轨道和自旋-其他轨道相互作用项随 Z 的变化和原子态的变化都比较显著. 由非相对论能量、相对论项能进而得到激发态的激发能.

$1s^2 n(n=3\ 4\ 5)$ 激发态的激发能计算结果列

表 1 类锂体系 ($Z=11-20$) $1s^2$ 离子实和 $1s^2 5d$ 全实加关联波函数收敛性及各分波的非相对论能量

角动量各分波 组态及项数		$\Delta E/a. u.$				
		$Z=11$	13	15	18	20
(0 0)	49	114.25082320	161.00074190	215.75068373	312.87562115	387.62558995
(1 1)	42	0.02571810	0.02583883	0.02592956	0.02602081	0.02606763
(2 2)	36	0.00357928	0.00362691	0.00366242	0.00370072	0.00371984
(3 3)	30	0.00095756	0.00097345	0.00098516	0.00099794	0.00100435
(4 4)	25	0.00035081	0.00035718	0.00036189	0.00036703	0.00036962
(5 5)	20	0.00015289	0.00015580	0.00015795	0.00016031	0.00016949
(6 6)	20	0.00007675	0.00007826	0.00007937	0.00008060	0.00008121
总计	222	114.28165857	161.03177231	215.78185708	312.90694855	387.65699406
离子实 + 5d	10	115.90228957	163.45263237	219.16295529	318.02841199	394.13870464
((0 0) 2)	68	0.00001016	0.00001110	0.00001079	0.00001147	0.00001234
((0 0) 2)	68	0.00000396	0.00000440	0.00000473	0.00000510	0.00000529
((0 1) 1)	120	0.00008814	0.00009681	0.00010402	0.00011175	0.00011571
((0 1) 3)	119	0.00009451	0.00010310	0.00010960	0.00011686	0.00012056
((0 2) 4)	82	0.00000679	0.00000757	0.00000817	0.00000885	0.00000919
((0 2) 2)	68	0.00000453	0.00000506	0.00000580	0.00000631	0.00000654
((0 1) 3)	35	0.00000133	0.00000155	0.00000171	0.00000189	0.00000199
((0 3) 5)	35	0.00000123	0.00000140	0.00000153	0.00000167	0.00000174
((0 3) 3)	22	0.00000085	0.00000096	0.00000104	0.00000114	0.00000119
((1 1) 2)	22	0.00000053	0.00000052	0.00000054	0.00000065	0.00000068
((0 4) 6)	35	0.00000035	0.00000041	0.00000045	0.00000049	0.00000052
((0 2) 4)*	33	0.00000045	0.00000053	0.00000058	0.00000056	0.00000055
((0 1) 1)*	22	0.00000015	0.00000037	0.00000009	0.00000011	0.00000011
((0 2) 2)*	22	0.00000017	0.00000023	0.00000003	0.00000003	0.00000006
((0 4) 4)	22	0.00000023	0.00000028	0.00000031	0.00000034	0.00000035
((2 2) 2)*	20	0.00000014	0.00000027	0.00000019	0.00000015	0.00000009
((0 3) 5)*	20	0.00000018	0.00000021	0.00000024	0.00000027	0.00000028
((2 2) 2)	7	0.00000002	0.00000005	0.00000003	0.00000003	0.00000001
总计	830	115.90250330	163.45286719	219.26320514	318.02867964	394.13898184

* 这些组态中“离子实”的两个电子耦合成自旋为 1 的三重态。

于表 3 中,并与实验数据和其他理论方法的计算结果进行了比较.从表 3 中的比较可以看出,对于具有 $1s^2$ 离子实的类锂体系,激发能的 FCPC 理论结果在 $Z < 17$ 时与实验数据符合得较好,与实验数据的偏差一般在 10cm^{-1} — 100cm^{-1} 范围,如 Na IX $1s^2 3d$ 的理论值 1430130.6cm^{-1} 与实验数据 1430125cm^{-1} 的偏差为 5.6cm^{-1} , S X IV $1s^2 3d$ 的理论值 3310267.8cm^{-1} 与实验数据 3310150cm^{-1} 的偏差为 117.8cm^{-1} ; Na IX $1s^2 5d$ 的理论值 2062788.3cm^{-1} 与实验数据 2062881cm^{-1} 的偏差为 93.3cm^{-1} , S XIV $1s^2 5d$ 的理论值 4841296.2cm^{-1} 与实验数据 4841308cm^{-1} 的偏差为 4.6cm^{-1} , 激发能的理论值均在实验误差范围内,相对偏差约为 4×10^{-5} .

当 $Z \geq 17$ 时,理论结果与实验数据的偏差较大,原因是随着 Z 的增大,激发态的能量显著增大,高电离类锂体系的实验测量相对困难,实验数据的误差范围也较大,一般在几百 cm^{-1} . Ar XVI $1s^2 3d$ 的理论值 4282495.8cm^{-1} 与实验数据 4282650cm^{-1} 的偏差为 154.2cm^{-1} , Ca XVIII $1s^2 3d$ 的理论值 5382333.4cm^{-1} 与实验数据 5382426cm^{-1} 的偏差为 80.6cm^{-1} ; Cl XV $1s^2 4d$ 的理论值 4981953.9cm^{-1} 与实验数据 4981187cm^{-1} 的偏差为 766.1cm^{-1} , Ca XVIII $1s^2 4d$ 的理论值 7112712.3cm^{-1} 与实验数据 7112702cm^{-1} 的偏差为 10.3cm^{-1} . 1985 年, Vainshtein^[14] 等用 Z^{-1} 展开方法计算了 $1s^2 nd$ ($n \leq 5; Z \leq 42$) 的激发能,本文结果与 Vainshtein 等的结果符合得很好.

表 2 类锂体系 $1s^2 n\alpha$ ($n = 3, 4, 5$) 的非相对论能量、相对论修正和质量极化项的项能 (单位为 $(\text{a.u.})^{-1}$)

非相对论能量	$\langle H_1 + H_2 \rangle$	$\langle H_3 \rangle$	$\langle H_4 \rangle$	$\langle H_{\text{MP}} \rangle$	$\langle H_5 + H_6 \rangle_{5/2}$	$\langle H_5 + H_6 \rangle_{3/2}$	
$Z = 11$							
$1s^2 3d$	118.78456537	-0.1725866	0.0074971	-0.0004478	0.0000323	0.0004302	-0.0006453
$1s^2 4d$	116.81442589	-0.1721987	0.0074969	-0.0004524	0.0000324	0.0002245	-0.0002715
$1s^2 5d$	115.90250330	-0.1719726	0.0074968	-0.0004544	0.0000325	0.0000927	-0.0001391
$Z = 12$							
$1s^2 3d$	142.21559847	-0.2470878	0.0098725	-0.0005374	0.0000340	0.0006559	-0.0009838
$1s^2 4d$	139.78346133	-0.2465048	0.0098723	-0.0005435	0.0000341	0.0002763	-0.0004145
$1s^2 5d$	138.65768935	-0.2461550	0.0098721	-0.0005465	0.0000341	0.0001414	-0.0002121
$Z = 13$							
$1s^2 3d$	167.75773401	-0.3434696	0.0144429	-0.0006349	0.0000329	0.0009604	-0.0014406
$1s^2 4d$	164.81498728	-0.3425986	0.0144433	-0.0006432	0.0000330	0.0004047	-0.0006070
$1s^2 5d$	163.45286719	-0.3421061	0.0144438	-0.0006466	0.0000330	0.0002071	-0.0003106
$Z = 14$							
$1s^2 3d$	195.41097433	-0.4656625	0.0160295	-0.0007399	0.0000344	0.0013604	-0.0020405
$1s^2 4d$	191.90900766	-0.4644358	0.0160284	-0.0007510	0.0000345	0.0005733	-0.0008599
$1s^2 5d$	190.28803834	-0.4637099	0.0160282	-0.0007556	0.0000345	0.0002934	-0.0004400
$Z = 15$							
$1s^2 3d$	225.17532068	-0.6178871	0.0198915	-0.0008528	0.0000334	0.0018739	-0.0028109
$1s^2 4d$	221.06552286	-0.6161944	0.0198902	-0.0008667	0.0000335	0.0007898	-0.0011846
$1s^2 5d$	219.16320514	-0.6151965	0.0198895	-0.0008730	0.0000335	0.0004041	-0.0006062
$Z = 16$							
$1s^2 3d$	257.05077401	-0.8047069	0.0243284	-0.0009733	0.0000347	0.0025208	-0.0037812
$1s^2 4d$	252.28453406	-0.8024367	0.0243265	-0.0009908	0.0000347	0.0010625	-0.0015937
$1s^2 5d$	250.07836627	-0.8010889	0.0243259	-0.0009984	0.0000347	0.0005437	-0.0008156
$Z = 17$							
$1s^2 3d$	291.03733548	-1.0310112	0.0293807	-0.0011013	0.0000338	0.0033222	-0.0049833
$1s^2 4d$	285.56604179	-1.0280172	0.0293785	-0.0011222	0.0000338	0.0014003	-0.0021005
$1s^2 5d$	283.03352488	-1.0262430	0.0293774	-0.0011323	0.0000338	0.0007166	-0.0010750
$Z = 18$							
$1s^2 3d$	327.13500467	-1.3020106	0.0350886	-0.0012367	0.0000314	0.0043011	-0.0064516
$1s^2 4d$	320.91004636	-1.2981377	0.0350854	-0.0012627	0.0000315	0.0018130	-0.0027195
$1s^2 5d$	318.02867964	-1.2958409	0.0350838	-0.0012751	0.0000315	0.0009279	-0.0013918
$Z = 19$							
$1s^2 3d$	365.34378283	-1.6232622	0.0414917	-0.0013795	0.0000341	0.0054817	-0.0082228
$1s^2 4d$	358.31654805	-1.6183082	0.0414878	-0.0014106	0.0000342	0.0023109	-0.0034663
$1s^2 5d$	355.06383125	-1.6153785	0.0414862	-0.0014247	0.0000342	0.0011827	-0.0017741
$Z = 20$							
$1s^2 3d$	405.66366963	-2.0005664	0.0486296	-0.0015295	0.0000350	0.0068905	-0.0103358
$1s^2 4d$	397.78554872	-1.9943510	0.0486249	-0.0015666	0.0000351	0.0029048	-0.0043572
$1s^2 5d$	394.13898184	-1.9906792	0.0486225	-0.0015841	0.0000351	0.0014867	-0.0022301

表 3 类锂体系 ($Z=11-20$) 激发态 $1s^2 nd (n=3, 4, 5)$ 的能量及其他实验和理论结果(单位为 cm^{-1})

Z	本文计算结果	实验及其他	本文计算结果	实验及其他	本文计算结果	实验及其他
		理论结果		理论结果		理论结果
		$1s^2 3d$		$1s^2 4d$		$1s^2 5d$
11	1430130.6	1430114 ^a	1862600.0	1862432 ^a	2062788.3	2062881 ^a
		1430125 ^b		1862450 ^b		2062895 ^b
		1430153.6 ^c		1862680.0 ^c		2062860.6 ^c
12	1743791.5	1743892 ^a	2277698.4	2277498 ^a	2524847.0	2524525 ^a
		1743743 ^d		2277580 ^d		2524525 ^d
		1743803.0 ^e		2277781.2 ^e		2524906.8 ^e
13	2088562.7	2088316 ^a	2734559.0	2734084 ^a	3033611.0	3033560 ^a
		2088368 ^d		2734316 ^d		3033428 ^d
		2088524.8 ^e		2734623.8 ^e		3033688.4 ^e
14	2464417.4	2464134 ^a	3233261.7	3232920 ^a	3589174.6	3588980 ^a
		2464221 ^e		3232875 ^e		3588993 ^e
		2464430.8 ^e		3233349.6 ^e		3589237.2 ^e
15	2871622.5	2871100 ^a	3773971.1	3774360 ^a	4191691.2	4192100 ^a
		2871158 ^f		3773812 ^f		4192300 ^f
		2871644.6 ^e		3774071.0 ^e		4191763.8 ^e
16	3310267.8	3309778 ^a	4356812.6	4361500 ^a	4841296.2	4841308 ^a
		3310150 ^g		4356970 ^g		4841308 ^g
		3310303.2 ^e		4356851.0 ^e		4841390.0 ^e
17	3780510.5	3778600 ^a	4981953.9	4981140 ^a	5538155.3	5519800 ^a
		3780553.4 ^e		4981187 ^h		5538257.0 ^e
				4982083.2 ^e		
18	4282495.8	4282650 ^h	5649511.0	5649680.0 ^e	6282420.2	6282527.2 ^e
		4282550.4 ^e				
19	4816363.0	4816424 ^a	6359720.7	6365046 ^a	7074238.9	7071958 ^a
		4816800 ^h		6364750 ^h		7072050 ^h
		4816463.6 ^e		6360105.0 ^e		7074391.8 ^e
20	5382333.4	5382426 ^a	7112712.3	7112702 ^a	7913831.7	7912580 ^a
		5382875 ^h		7114500 ^h		7912625 ^h
		5382476.8 ^e		7112941.8 ^e		7914022.6 ^e

a 为文献 [12]; b 为文献 [13]; c 为文献 [14]; d 为文献 [15]; e 为文献 [16]; f 为文献 [17]; g 为文献 [18]; h 为文献 [19].

$1s^2 nd (n=3, 4, 5)$ 精细结构劈裂 $\Delta E (^2D_{3/2} - ^2D_{5/2})$ 的理论计算结果列于表 4 中, 不同文献中精细结构劈裂 ΔE 的实验数据之间存在较大的差异. 对于同一离子的不同激发态, 如 $\text{Na} \text{IX } 1s^2 nd$, 当 $n=3, 4, 5$ 时, Kelly^[12] 的精细结构劈裂实验数据 ΔE 分别为 224, 350 和 76cm^{-1} , 其中 $1s^2 4d$ 的精细结构劈裂 350cm^{-1} 比 $1s^2 3d$ 的 224cm^{-1} 的还大很多, 这不符合原子结构的物理规律. 对于同一激发态的不同离子, 如 Mg X , Al XI , Si XII 的 $1s^2 4d$ 态, Kelly^[12] 的数据 ΔE 分别为 512, 140 和 700cm^{-1} , 其中 Al XI 精细结构劈

裂 140cm^{-1} 比 Mg X 的 512cm^{-1} 大很多, 这不满足等电子序列所遵循的物理规律; 同时从表 4 中的比较还可以看出, 精细结构劈裂的 FCPC 理论值与部分实验数据的偏差不具有单调性而含有涨落的性质, 而且本文精细结构劈裂的结果与 Vainshtein 等人用 Z^{-1} 展开方法的计算结果符合得很好. 这几方面说明了精细结构劈裂的部分实验数据还有待重新辨认. $1s^2 nd (n=3, 4, 5)$ 精细结构劈裂随核电荷 Z 的变化曲线绘于图 1 并与实验数据(文献见图 1 中的注释)进行了比较.

表 4 类锂体系 ($Z = 11-20$) 激发态 $1s^2 n d$ ($n = 3, 4, 5$) 精细结构劈裂 (单位为 cm^{-1})

Z		11	12	13	14	15
$1s^2 3d$	本文计算结果	236.6	360.7	528.2	748.1	1030.6
	Kelly 的结果 ^[12]	224	470	516	990	1000
	其他实验结果	200 ^a	390 ^b	430 ^b	690 ^c	990 ^d
	Vainshtein 等的结果 ^[14]	236	360	528	748	1031
$1s^2 4d$	本文计算结果	99.4	152.0	222.6	315.3	434.0
	Kelly 的结果 ^[12]	350	512	140	700	600
	其他实验结果	320 ^a	320 ^b	330 ^b	300 ^c	500 ^d
	Vainshtein 等的结果 ^[14]	100	152	223	316	435
$1s^2 5d$	本文计算结果	51.0	77.8	113.9	161.3	222.2
	Kelly 的结果 ^[12]	76	300	100	300	500
	其他实验结果	50 ^a	200 ^b	110 ^b	150 ^c	
	Vainshtein 等的结果 ^[14]	51	78	114	162	223
Z		16	17	18	19	20
$1s^2 3d$	本文计算结果	1386.3	1827.0	2365.4	3014.8	3789.5
	Kelly 的结果 ^[12]	3230	1000		2369	3850
	其他实验结果	1420 ^e	1000 ^f	3600 ^f	3200 ^f	3000 ^f
	Vainshtein 等的结果 ^[14]	1381	1829	2369	3021	3789
$1s^2 4d$	本文计算结果	584.3	770.1	997.1	1270.9	1597.5
	Kelly 的结果 ^[12]		1900		6710	1520
	其他实验结果	640 ^e	1900 ^f		6000 ^f	4000 ^f
	Vainshtein 等的结果 ^[14]	585	772	1000	1275	1608
$1s^2 5d$	本文计算结果	299.0	394.1	510.1	650.4	817.7
	Kelly 的结果 ^[12]				4480	1300
	其他实验结果	300 ^e			4400 ^f	1000 ^f
	Vainshtein 等的结果 ^[14]	300	395	512	653	821

a 为文献 [13]; b 为文献 [15]; c 为文献 [16]; d 为文献 [17]; e 为文献 [18]; f 为文献 [19].

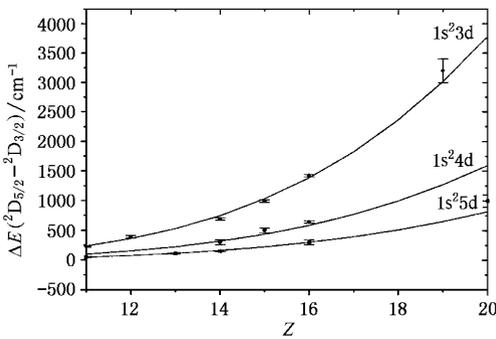


图 1 类锂体系 ($Z = 11-20$) 激发态 $1s^2 n d$ ($n = 3, 4, 5$) 精细结构劈裂随核电荷 Z 的变化规律. 实线为 FCPC 方法的理论计算结果, 实验数据 $Z = 11$ (文献 [12]); 12 , 13 (文献 [15]); 14 (文献 [16]); 15 (文献 [17]); 16 (文献 [17]); 19 , 20 (文献 [19]).

理论计算结果与较新的实验数据符合得相对较好, 如对于 $S\text{XIV}$, 无论是激发能还是精细结构劈裂的理论计算结果, 与 1993 年的实验数据均符合较好, 明显比 $P\text{XIII}$ (1985) 和 SiXII (1981) 相应的偏差要小. 由此可以得出结论: 对于中高电离类锂体系激发态结构的理论计算, FCPC 方法仍然能够给出高精度的理论计算结果.

作者向美国北卡州立大学物理系 K. T. Chung 博士给予的支持和帮助表示衷心的感谢!

[1] Chung K T 1991 *Phys. Rev. A* **44** 5421
 [2] Li X D, Tan M L, Yi Y G *et al* 2000 *Chin. Phys.* **9** 742
 [3] Sheng Y, Zhu Z H, Wang R *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 505
 [4] Zhao L M and Wang L J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** (6) (in Chinese)
 [赵鹭明、王立军 2002 物理学报 **51** (6)]
 [5] Wang Z W, Zhu X W and Chung K T 1992 *Phys. Rev. A* **46** 6914

- [6] Chung K T 1992 *Phys. Rev. A* **45** 7766
- [7] Wang Z W , Zhu X W and Chung K T 1993 *Phys. Scr.* **47** 65
- [8] Wang Z W and Chung K T 1994 *J. Phys. B* **27** 855
- [9] Bethe H A and Salpeter E E 1957 *Quantum and Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Berlin : Springer-Verlag)
- [10] Wang Z W and Ge Z M 1997 *Phys. Scr.* **T 73** 53
- [11] Drake G W 1988 *Can. J. Phys.* **66** 586
- [12] Kelly R L 1987 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16** S 1
- [13] Martin W C and Zalubas R 1981 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10** 531
- [14] Vainshtein L A and Sofronova V I 1985 *Phys. Scr.* **31** 519
- [15] Kaufman T V and Martin W C 1991 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20** 83 ; **20** 775
- [16] Martin W C and Zalubas R 1983 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **12** 323
- [17] Martin W C , Zalubas R and Musgrove A 1985 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** 751
- [18] Kaufman T V and Martin W C 1993 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **22** 279
- [19] Bashkin S and Stone J O 1978 *Atomic Energy Level and Grotrian Diagrams* Vol II (New York : Elsevier)

Theoretical calculation of the fine-structure and term energy of the excited states $1s^2 nd$ ($n = 3, 4, 5$) of lithium-like systems

Ge Zi-Ming¹⁾ Lu Zhi-Wei¹⁾ Wang Zhi-Wen²⁾ Zhou Ya-Jun²⁾

¹⁾*Institute of Opto-electronics , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China)*

²⁾*Institute of Atomic and Molecular Physics , Jilin University , Changchun 130023 , China)*

³⁾*Department of Physics , Liaoning Normal University , Dalian 110628 , China)*

(Received 11 March 2002 ; revised manuscript received 24 April 2002)

Abstract

The full-core plus correlation (FCPC) and the minimization of the expectation value of the Hamiltonian method is extended to calculate the non-relativistic energies and the wave functions of $1s^2 nd$ ($n = 3, 4, 5$) states for the lithium-like systems from $Z = 11$ to 20. The mass-polarization and the relativistic correction including the kinetic-energy correction , the Darwin term , the electron-electron contact term , and the orbit-orbit interaction are calculated perturbatively as the first-order correction. The contribution from quantum electrodynamics (QED) is also included by using the effective nuclear charge formula. The excited energies , fine-structure , and the term-energy are given and compared with other theoretical calculation and experimental results. It is shown that the correlative wave in the FCPC method embodies very well the strong correlation effect between the $1s^2$ core and the valence electron.

Keywords : lithium-like systems , full core plus correlation , fine-structure , excited states

PACC : 3130 , 3110 , 3270