

类锂“洞原子” $2s2s2p\ ^2P^0$ 和 $2s2p2p\ ^2D$ 三激发共振系列的能量、 精细结构和寿命^{*}

秉 聪

(北京理工大学应用物理系, 北京 100081)

(1997 年 7 月 8 日收到)

采用多通道鞍点和鞍点复数转动方法, 计算了类锂离子 ($Z=3-10$) $2s2s2p\ ^2P^0$ 和 $2s2p2p\ ^2D$ 三激发共振态系列的能量、精细结构和寿命. Auger 宽度由耦合主要的通道得到, 相对论效应计算到一级微扰, 质量极化效应计算到无穷级.

PACC: 3120T

1 引 言

近年来, 由于同步辐射和计算机技术的发展, 原子三激发态的研究越来越引起了国际上实验和理论工作者的极大兴趣, 已成为此领域的前沿课题. 类锂“洞原子”三激发态中三个电子均在 K 壳层之外, 是考察高三激发的四体 Coulomb 问题的理想系统.

实验上, Kiernan 等^[1]和 Azuma 等^[2]新近分别报道了许多锂原子高三激发态的测量, Journal 等^[3]取得了三激发态能量附近的分光离化截面的测量, 他们分别采用 HF-Cl, MCDF 和 R 矩阵方法进行计算, 彼此的实验结果符合得很好, 但理论结果差别较大. 1996 年, Diehl 等^[4]和 Cubaynes 等^[5]取得了更高精度的 $^2P^0$, 2S 和 2P 等三激发态的能量和宽度的测量.

在理论上, 高三激发态的能量和寿命的计算是一项十分艰巨的工作, 因为三激发态位于两电子离化阈之上, 三电子间量子关联效应复杂, 在很窄的能量区间就有大量态的存在, 每一个态又有无穷多个衰变通道. 除上述的理论方法外, 在早期的工作中, Ahmed 和 Lipsky^[6]采用 CI 方法计算了类 Li 系统的三激发态能量. 新近, Chung 和 Gou^[7-9]采用鞍点复数转动方法计算了部分类锂三激发态, 以及许多更高的 Li 原子三激发态的能量和寿命. Piangos 等^[10]采用 state-specific theory (SST) 方法计算了类 Li 等电子系列的三激发态辐射寿命. 文献[4, 5]中分别列表比较了目前国际上几家主要的理论和实验工作结果. 从中可以看出, 我们采用鞍点复数转动方法计算的能量和宽度与实验符合得最好.

本文采用改进的多通道鞍点复数转动方法计算和研究类锂离子 ($Z=3-10$) $2s2s2p\ ^2P^0$

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

和 $2s2p2p\ ^2D$ 三激发态系列的能量、精细结构和寿命. 据我们所知, 至今对 Be^+ , C^{3+} , O^{5+} 和 Ne^{7+} 等类锂离子三激发态的实验和理论研究均很缺乏, 本文的计算结果为进一步的实验和理论研究提供了有价值的方法和数据.

2 理论与方法

在 LS 耦合表象下, 类 Li 三激发态体系的非相对论哈密顿算符为

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

对洞原子三激发态采用鞍点变分波函数^[11]为

$$\Psi_b = A \sum_{mnk} C_{mnk}^{l_1 l_2 l_3} (1 - P(r_1))(1 - P(r_2))(1 - P(r_3)) \\ \times \Phi_{mnk}(r_1, r_2, r_3) Y_{l_1 l_2 l_3}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) \chi(1, 2, 3), \quad (2)$$

径向基函数为 Slater 型,

$$\Phi_{mnk}(r_1, r_2, r_3) = r_1^m r_2^n r_3^k \exp[-(\alpha_i r_1 + \beta_i r_2 + \gamma_i r_3)]. \quad (3)$$

投影算符为

$$P(r) = |\Phi_0(r)\rangle \langle \Phi_0(r)|, \quad (4)$$

其中空轨道波函数

$$\Phi_0(r) = \frac{q^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \exp(-qr). \quad (5)$$

公式中径向部分非线性参数 α_i , β_i 和 γ_i 以及线性参数 C 通过优化能量极小得到, 空轨道中非线性参数 q 由变分能量极大决定, A 是反对称算符. 由波函数 $\Psi_b(1, 2, 3)$ 得到的能量 E_b 称为共振态鞍点能量.

为了获得高精度的能量和波函数, 采用截断变分方法^[12]进一步饱和束缚函数空间, 得到能量改进量 E_{rv} , 展开总波函数为

$$\Psi(1, 2, 3) = D_0 \Psi_b(1, 2, 3) + \Psi_2(1, 2, 3), \quad (6)$$

式中

$$\Psi_2(1, 2, 3) = A \sum_{i=1}^I D_i \Psi_{n(i), l(i)}(1, 2, 3), \quad (7)$$

波函数 Ψ_2 是进一步饱和函数空间的部分, 其中非线性参数由截断变分方法优化能量极小得到.

考虑束缚空间与连续空间的相互作用, 采用鞍点复数转动方法计算 Auger 位移和宽度, 总波函数写作

$$\Psi(1, 2, 3) = \Psi_b(1, 2, 3) + \sum_i A \Phi_i(1, 2) U_i(3), \quad (8)$$

其中 $\Phi_i(1, 2)$ 是开通道的靶态,

$$U_i = \sum_n d_{i,n} r^n \exp(-\alpha_i r) \quad (9)$$

为离化自由电子波函数, r 为复数标度. 计算时 $\Psi_b(1, 2, 3)$ 中的非线性参数保留, 但线性

参数重新计算,从而包括了束缚空间与连续空间的相互作用,从波函数 $\Psi(1,2,3)$ 得到 $E-i\Gamma/2$ 是共振态的能量和宽度,由 $\Psi_b(1,2,3)$ 与连续空间的相互作用所得到的能量称为位移, $E_s = E - E_b$.

考虑相对论效应和质量极化效应,其微扰算符为

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5, \quad (10)$$

其中

$$H_1 = -\frac{1}{8c^2} \sum_{i=1}^N p_i^4 \quad (\text{动能的修正}), \quad (11)$$

$$H_2 = \frac{Z\pi}{2c^2} \sum_{i=1}^N \delta(r_i) \quad (\text{Darwin 项}), \quad (12)$$

$$H_3 = -\frac{\pi}{c^2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \left[1 + \frac{8}{3} s_i \cdot s_j \right] \delta(r_{ij}) \quad (\text{电子与电子相互作用}), \quad (13)$$

$$H_4 = -\frac{1}{M} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \nabla_i \cdot \nabla_j \quad (\text{质量极化}), \quad (14)$$

$$H_5 = -\frac{1}{2c^2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{1}{r_{ij}} \left[p_i \cdot p_j + \frac{r_{ij}(r_{ij} \cdot p_i) \cdot p_j}{r_{ij}^2} \right] \quad (15)$$

(轨道与轨道相互作用).

以上相对论效应计算到一级微扰,质量极化效应计算到无穷级.采用 Rayleigh-Ritz 变分方法,

$$\delta E_0 = \delta \langle H_0 \rangle = \delta \frac{\langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (16)$$

$$\Delta E = \langle \Psi | H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 | \Psi \rangle, \quad (17)$$

总能量为

$$E = E_0 + \Delta E. \quad (18)$$

进一步计算洞原子三激发态的精细结构,微扰算符为

$$H_{so} = \frac{Z}{2c^2} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i}{r_i^3} \quad (\text{自旋与轨道相互作用}), \quad (19)$$

$$H_{soo} = -\frac{1}{2c^2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \left[\frac{1}{r_{ij}^3} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \times \mathbf{p}_i \right] \cdot (\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j) \quad (20)$$

(自旋与其他轨道相互作用),

$$H_{ss} = -\frac{1}{c^2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (21)$$

(自旋与自旋相互作用).

以上精细结构项计算到一级微扰.

3 结果与讨论

表 1 给出了类锂洞原子 ($Z=3-10$) $2s2s2p^2P^0$ 和 $2s2p2p^2D$ 三激发态系列的非相对论能量. 与文献[13]相比, 本文采用了更多的分波和更大的波函数计算能量. 径向波函数采用 Slater 型基函数, 含有线性参数的数目从 660 个到 1086 个, 分波个数从 35 个到 50 个. 三激发态中的三个电子均处在 K 壳层之外, 形成了 $1s^2$ 空轨道, 即形成了“洞”. 利用变分法求其能量时, 需对空轨道用优化能量极大确定非线性参数, 对于实轨道用优化能量极小确定非线性参数和线性参数, 即能量位于鞍点处, 采用鞍点变分方法得到波函数 Ψ_b 和鞍点能量本征值 E_b , 能量值比文献[13](仅有 Li 数据)改进量从 -0.001 到 -0.003 au.

为了进一步改进三激发态能量和波函数的计算, 采用截断变分方法将总波函数写成 (6) 式, 其中 Ψ_2 是进一步饱和束缚函数空间部分, D_i 是线性参数, 计算时 Ψ_b 变为一个单项, Ψ_2 分割成几部分分别计算, 其中非线性参数由截断变分方法优化能量获得, 通过截断变分方法得到能量改进量 ΔE_{rv} , 能量值改进范围从 -60.9×10^{-6} au 到 -151.7×10^{-6} au.

表 1 类锂离子 $2s2s2p^2P^0$ 和 $2s2p2p^2D(10^{-6}$ au) 三激发态系列的能量

Z(离子)	E_b	ΔE_{rv}	E_s	E_{nonrel}	$E_{rel+mass}$	E_{rel}	T/eV		
							本工作	SST 理论	实 验
	$2s2s2p^2P^0$						$2s2s2p^2P^0$		
3	-2250925	-82.6	732.7	-2250275	-227.6	-2250503	142.26	142.37	142.28 (0.03)
4	-4448897	-60.9	963.5	-4447995	-830.0	-4448825	268.78	268.92	
6	-11092062	-170.6	1379.5	-11090853	-4817.1	-11095670	644.71	644.86	
8	-20733587	-123.9	1844.6	-20731866	-17279.6	-20749146	1182.99	1183.71	
10	-33374184	-147.8	2417.7	-33371914	-41439.6	-33413354	1184.69	1186.08	
	$2s2p2p^2D$						$2s2p2p^2D$		
3	-2159128	-99.6	1053.1	-2158175	-179.6	-2158355	144.76	144.83	144.77 (0.05)
4	-4307340	-114.0	1517.2	-4305937	-657.4	-4306595	272.65	272.96	
6	-10850862	-151.7	2203.2	-10848811	-3854.1	-10852665	651.32	651.65	
8	-20392262	-95.9	2361.7	-20389997	-13123.1	-20403119	1224.61	1225.37	
10	-32933502	-115.4	1807.3	-32931811	-33523.7	-32965334	1231.25	1232.64	

注: 实验值引自文献[4, 5], 括号内为误差值.

类锂系统三激发共振态位于两电子离化阈之上, 需考虑束缚空间和连续空间波函数相互作用, 鞍点能量与共振态位置差一个能量位移 E_s . 另外, 此时所有的 $1s\ nl$ 均为开通道靶态, 因此这些三激发态有无穷多个开通道, 但大多数开通道与 $2l2l'\ nl''$ 态有 3 个电子组态的不同, 因为 Coulomb 相互作用是两体算符, 它们对位移和宽度所起的作用不大. 本工作中考虑的主要几个开通道的靶态是 $1s^2\ ^1S, 1s2s\ ^1,^3S, 1s2p\ ^1,^3P$ 和 $1s3p\ ^3P$. 对三激发共振态的宽度和位移分两步进行计算, 首先, 每次计算一个开通道的分宽度和分位移, 然后求出总宽度和总位移. 其次, 考虑到开通道的哈密顿矩阵不严格正交, 我们耦合全部主要

的开通道一次性地计算总 **Auger** 宽度和总位移. 共振态的宽度和位移的收敛性通过复数标角 $\theta(0.3\text{--}0.6\text{ rad})$ 和(9)式中的变分参数 α_i 考察, 在全部情况下, 宽度和位移计算结果随两者变化稳定到 5 位有效数字. 在表 2 中给出了 $2s2s2p^2P^0$ 态对应的主要开通道的分宽度和分位移、耦合的总宽度和总位移. 我们注意到分位移的求和值完全不同于耦合的总位移, 但分宽度的求和值却较好地与耦合的总宽度一致, 计算结果表明不能通过求和分位移来估计总位移. 表 1 中非相对论能量值包括了由多通道耦合方法求出的总位移 E_s 和 ΔE_{rv} , 即总的非相对论能量为 $\Delta E_{\text{nonrel}} = E_b + \Delta E_{rv} + E_s$. 对 Li 原子 $2s2s2p^2P^0$ 态, 我们的 **Auger** 宽度计算结果为 $\Gamma=0.1175\text{ eV}$, 与 Diehl 等^[4]最新实验结果 $\Gamma=0.118(3)\text{ eV}$ 完全符合.

表 2 类锂离子 $2s2s2p^2P^0$ 三激发态的 **Auger** 宽度和位移

Z(离子)	自离化通道						总求和	全耦合
	$1s1s^1S$	$1s2s^3S$	$1s2s^1S$	$1s2p^3P$	$1s2p^1P$	$1s3p^3P$		
	Γ_p/meV						$\sum \Gamma_p/\text{meV}$	Γ/meV
3		3.65	22.41	72.79	21.77		120.62	117.47
4		5.88	15.47	90.82	21.76	0.01	133.94	129.53
6	0.01	10.78	34.25	111.56	34.69	0.01	191.32	189.72
8	14.45	13.73	2.73	122.81	38.79	0.00	195.53	195.02
10	0.43	3.93	39.32	127.23	41.53	0.00	212.45	222.85
	$\Delta E_s/10^{-6}\text{au}$						$\sum \Delta E_s/10^{-6}\text{au}$	$E_s/10^{-6}\text{au}$
3		61.18	453.69	327.17	388.11		1230.15	732.70
4		131.97	128.91	128.64	126.90	78.13	594.55	963.58
6	155.50	116.23	612.63	697.25	615.87	103.11	2302.60	1379.50
8	453.80	142.06	162.41	849.01	677.10	116.15	2400.53	1844.64
10	541.01	220.39	679.30	891.34	760.59	123.74	3216.37	2417.67

为了获得更高精度的能量值, 本文还计算了相对论修正到一级微扰和质量极化效应到无穷级, 其中相对论微扰算符包括 P^4 项、Darwin 项、电子与电子相互作用项和轨道与轨道相互作用项, 计算结果列于表 1. 从中可看出质量极化效应不随荷电荷数增加而明显增加, 但相对论效应明显随 Z 增加, 对类锂离子三激发态的相对论效应是不可忽视的. 在各文献中能量表示为 **term energy** 项值, 这是高出基态 $1s^22s$ 的能量. 本文中使用的 $1s^22s$ 基态能量分别是 $E(\text{Li}) = -7.478678\text{ au}$, $E(\text{Be}^+) = -14.327059\text{ au}$, $E(\text{C}^{3+}) = -34.789279\text{ au}$, $E(\text{O}^{5+}) = -64.228540\text{ au}$, $E(\text{Ne}^{7+}) = -102.682229\text{ au}$. 从表 1 可见, 我们的计算结果比文献[10]的 SST 理论计算结果要更低更好, 与文献[4, 5]最新实验结果完全符合. 表 1 中的 T 值即为 **term energy** 项值, 是能量权重中心, 进一步考察自旋与轨道、自旋与其他轨道和自旋与自旋等相互作用, 得到精细结构能级, 精细结构 E_j 能级的劈裂值列于表 3 中, 结果显示 2D 态的精细结构劈裂值比 $^2P^0$ 态的小许多, 并且所取的正负号相反.

表 4 给出类锂离子 $2s2p^2\ ^2D$ 态的由偶极速度 (R_v) 和偶极加速度 (R_a) 公式计算的辐射跃迁率, 计算包括了三激发态的从单光子单电子跃迁到单光子三电子跃迁率. 对单光子多电子跃迁, 不能期望它有很高的精度, 因为我们仅使用了波函数 Ψ_b 来计算振子强度, 而波函数中开通道部分不包括在内, 本工作结果与文献[10]的结果相比较, 有合理的一致性, 甚至更好. $^2P^0$ 和 2D 三激发系列的 **Auger** 宽度、辐射跃迁度、**Auger** 跃迁率、**Auger** 分支率和寿命的计算结果列于表 5. 结果显示, 类锂离子三激发态系列的光辐射跃迁率远远小于 **Auger** 跃迁率, 三激发态的衰变以自离化过程为主, 三激发态的寿命范围在 10^{-14} — 10^{-15} s.

表 3 类锂离子 $2s2s2p\ ^2P^0$ 和 $2s2p2p\ ^2D_J$ 三激发态精细结构能量

Z(离子)	$2s2s2p\ ^2P^0_J$		$2s2p2p\ ^2D_J$	
	$J = L - 1/2$	$J = L + 1/2$	$J = L - 1/2$	$J = L + 1/2$
3	-46.16	23.08	1.97	-1.31
4	-169.90	84.95	7.89	-5.26
6	-989.14	494.57	38.27	-25.51
8	-3208.31	1604.16	104.40	-69.60
10	-8501.70	4250.85	221.94	-147.96

表 4 类锂离子 $2s2p2p\ ^2D$ 三激发态的辐射跃迁率

Z(离子)	跃 迁 ($\rightarrow 2s2p^2\ ^2D$)	本工作		文献[10]	
		R_v	R_a	R_l	R_v
3	$1s^22p\ ^2P^0$	3.50×10^8	2.01×10^8	3.7×10^8	1.3×10^8
	$[1s(2s2p)^3p]\ ^2P^0$	4.33×10^{10}	4.46×10^{10}	4.1×10^{10}	4.4×10^{10}
	$[1s(2s2p)^1p]\ ^2P^0$	4.52×10^9	3.71×10^9		
4	$1s^22p\ ^2P^0$	4.16×10^8	2.38×10^8	1.4×10^9	4.8×10^8
	$[1s(2s2p)^3p]\ ^2P^0$	1.76×10^{11}	1.79×10^{11}	1.7×10^{11}	1.8×10^{11}
	$[1s(2s2p)^1p]\ ^2P^0$	1.75×10^{10}	1.71×10^{10}		
6	$1s^22p\ ^2P^0$	1.33×10^9	7.20×10^8	4.6×10^9	1.7×10^9
	$[1s(2s2p)^3p]\ ^2P^0$	1.07×10^{12}	1.09×10^{12}	1.0×10^{12}	1.0×10^{12}
	$[1s(2s2p)^1p]\ ^2P^0$	1.11×10^{11}	1.09×10^{11}		
8	$1s^22p\ ^2P^0$	2.69×10^9	1.41×10^9	9.1×10^9	3.8×10^9
	$[1s(2s2p)^3p]\ ^2P^0$	3.70×10^{12}	3.75×10^{12}	3.6×10^{12}	3.7×10^{12}
	$[1s(2s2p)^1p]\ ^2P^0$	6.34×10^9	7.63×10^9		
10	$1s^22p\ ^2P^0$	4.53×10^9	2.32×10^9	1.4×10^{10}	6.5×10^9
	$[1s(2s2p)^3p]\ ^2P^0$	9.47×10^{12}	9.57×10^{12}	9.4×10^{12}	9.6×10^{12}
	$[1s(2s2p)^1p]\ ^2P^0$	9.08×10^{12}	9.19×10^{12}		

表 5 类锂离子 $2s2s2p^2P^0$ 和 $2s2p2p^2D$ 三激发态系列的宽度、
辐射跃迁率、Auger 跃迁率、Auger 分支率和寿命的计算

Z(离子)	Γ_A/meV	$W_r(10^{13}\text{s}^{-1})$	$W_A(10^{13}\text{s}^{-1})$	$\eta_A(\%)$	$\tau(10^{-15}\text{s})$
2s2s2p ² P ⁰					
3	117.47	0.00	17.84	99.9	5.6
4	133.93	0.01	20.34	99.9	4.9
6	189.72	0.08	28.82	99.7	3.5
8	195.02	0.25	29.62	99.2	3.3
10	222.85	0.67	33.85	98.0	2.9
2s2p2p ² D					
3	89.99	0.01	13.67	99.9	7.3
4	145.75	0.02	22.14	99.9	4.5
6	185.67	0.12	28.20	99.6	3.5
8	199.45	0.37	30.30	98.8	3.3
10	247.19	1.85	37.55	95.3	2.5

[1] L.M. Kiernan *et al.*, *J. Phys.*, **B28**(1995),L181.
[2] Y. Azuma *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995),3770.
[3] L. Journel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996),30.
[4] S. Diehl *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996),3915.
[5] D.Cubaynes *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996),2194.
[6] M. Ahmed, L Lipsky, *Phys. Rev.*,**A12**(1975),1176.
[7] K.T.Chung, B.C. Gou, *Phys. Rev.*, **A52**(1995),3669.
[8] K.T.Chung, B.C.Gou, *Phys. Rev.*, **A53**(1996),2189.
[9] B.C.Gou, K.T.Chung, *J. Phys. B*, **29**(1996),6103.
[10] N.A.Piangos, C.A. Nicolaides, *Phys. Rev.*,**A48**(1993),4142.
[11] K.T. Chung, *Phys. Rev.*, **A20**(1979),1743.
[12] K.T. Chung, X.W. Zhu, *Phys. Scr.*, **48**(1993),292.
[13] K.T.Chung, *Phys. Rev.*, **A25**(1982),1596.

ENERGIES, FINE STRUCTURES AND LIFETIMES OF THE $2s2s2p\ ^2P^0$ AND $2s2p2p\ ^2D$ HOLLOW LITHIUM-LIKE SYSTEMS

GOU BING-CONG

(*Department of Applied Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081*)

(Received 8 July 1997)

ABSTRACT

The energies, fine structures and lifetimes of the $2s2s2p\ ^2P^0$ and $2s2p2p\ ^2D$ triply excited states of the Li isoelectronic sequence are calculated using multichannel saddle-point and saddle-point complex-rotation methods. A restricted variational method is used to extrapolate a better nonrelativistic energy. The relativistic corrections are calculated with first-order perturbation theory. The shifts and widths are studied with one open channel at a time as well as fully coupled open channels. The radiative transition rates and the fine-structure splittings for the $^2P^0$ and 2D states are also calculated. These results are compared with the existing theoretical and experimental data in the literature.

PACC: 3120T