

类氦离子高双激发态电子关联效应的研究*

朱婧晶† 苟秉聪

(北京理工大学物理系, 北京 100081)

(2008 年 11 月 4 日收到, 2009 年 3 月 10 日收到修改稿)

采用超球坐标方法研究了类氦 O^{6+} 高双激发态的电子关联效应、能级结构、辐射跃迁率和 Auger 跃迁率, 并采用新的量子数集 K, T, A 标识这些双激发态的 Rydberg 系列. 研究表明, 在超球方法的框架下, 能级结构、辐射跃迁率和 Auger 跃迁率均显示出规律性的变化.

关键词: 电子关联效应, 高双激发态, Auger 跃迁率

PACC: 3150, 3130, 3130J, 3280D

1. 引言

类氦离子是最简单的多电子原子, 对它的研究是原子物理和量子力学中的基本问题. 对于氦原子的双激发态, 最早的理论研究始于人们试图解释太阳日冕或实验室放电光源中观察到而未能说明的氦光谱线^[1]. 1934 年, 吴大猷^[2]首先提出这些未标识谱线可能是由于氦原子中两个电子同时被激发而产生. 1963 年, Madden 和 Codling^[3]利用同步辐射观察到氦原子双激发态吸收谱, 随后, Cooper, Fano 和 Prats 等^[4,5]成功地解释了这些自电离态. 至今, 已有许多理论方法可以提供准确的高双激发态能级位置和宽度, 如组态相互作用(CI)方法^[6-8]、变分方法^[9,10]、Feshbach 投影(Feshbach projection)技术^[11,12]、密耦(close-coupling)方法^[13]、 R 矩阵方法^[14,15]、复数坐标转动(complex-coordinate rotation)方法^[16]等, 但这些方法均不能很好地解释双激发态的结构规律及电子关联效应. 在实验上, 通过两步激光激发或者通过多电荷离子和多电子靶在碰撞中的双俘获过程等, 人们开展了对两电子的主量子数均很大的双激发态研究. 这些双激发态的去激发过程的研究对理论和应用都很有意义.

对于一个给定的多电子态, 它是许多组态的混合, 电子关联的信息隐含在混合系数中, 这些系数不能直接给出电子是怎样关联的信息. 例如在传统的

独立粒子模型下, 考虑 $3s^2\ ^1S$, $3s3p\ ^3P$, $3p^2\ ^1D$, $3p3d\ ^3F$ 和 $3d^2\ ^1G$ 双激发态, 人们知道这样的表述是不完全正确的, 必须进行组态混杂的运算而获得更准确的波函数. 如果我们在超球坐标系下研究这些态, 这些态的波函数密度图显示这两个电子和核类似于一个线性三原子分子的状态, 两个电子趋于离核同样的距离和在核的相反位置上, 即这些态具有相同的结构和相似的关联模式. 本文采用超球坐标方法^[17]研究了类氦 O^{6+} 高双激发态的电子关联效应、能级结构、辐射跃迁率和 Auger 跃迁率. 超球坐标系特别适合于分析电子间关联. 假设核质量是无限大, 两电子的组态由 6 个坐标描述, 其中 3 个坐标用于描述整个原子的转动, 其余 3 个坐标中, 1 个坐标描述原子的轴, 另外 2 个坐标描述两电子关联——角向关联和径向关联. 另外, 对类氦高双激发态能级结构和光谱的研究, 超球坐标方法还为我们提供了一种新的描述方法.

2. 理论和计算方法

为了描述两电子原子的关联态, 采用超球坐标(图 1)代替通常的球坐标, 即

$$R = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2},$$
$$\alpha = \arctan(r_2/r_1). \quad (1)$$

这里 R 标度原子的尺寸, 并不直接描述电子的关联, 电子间的关联由 α 和 θ_{12} 两个角度进行描述, 其

* 国家自然科学基金(批准号: 10674015)资助的课题.

† E-mail: zhuru425@sohu.com

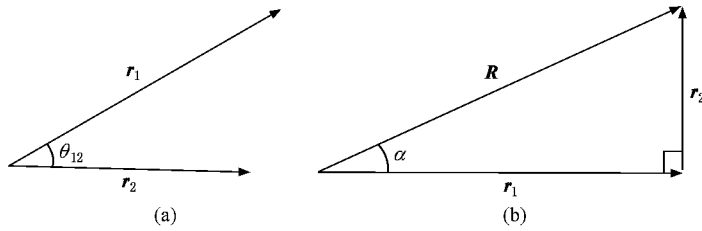


图 1 超球坐标系 (a) 电子的角向关联 (b) 电子的径向关联

中 α 描述电子的径向关联, θ_{12} 描述电子的角向关联. 经过坐标变换, 两电子原子超球坐标的薛定谔方程为

$$\left(-\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\Lambda^2 + 15/4}{R^2} + \frac{2C}{R} - 2E \right) (R^{5/2} \psi) = 0, \quad (2)$$

式中 Λ 是平方梯度角动量算符, C 是有效电荷.

$$\Lambda^2 = -\frac{1}{\sin\alpha \cos^2\alpha} \frac{d}{d\alpha} \left(\sin^2\alpha \cos^2\alpha \frac{d}{d\alpha} \right) + \frac{l_1^2}{\cos^2\alpha} + \frac{l_2^2}{\sin^2\alpha}, \quad (3)$$

$$C = -\frac{Z}{\cos\alpha} - \frac{Z}{\sin\alpha} + \frac{1}{(1 - \sin 2\alpha \cos \theta_{12})^{1/2}}. \quad (4)$$

由(4)式可知, 有效电荷 C 仅依赖于角度 α 和 θ_{12} .

采用绝热近似, 两电子波函数表示为

$$\psi_{\mu}^n(R, \Omega) = F_{\mu}^n(R) \Phi_{\mu}^n(R, \Omega) / (R^{5/2} \sin\alpha \cos\alpha), \quad (5)$$

式中 μ 表示确定的通道, n 表示在此通道中的第 n 个态.

为了描述双激发态的结构性质, 我们采用新的 $N(K, T)_n^{A2S+1} L^{\pi}$ 分类表述来代替独立粒子模型的 $nlnl'$ 表述. 这里的新量子数 K, T, A 由 Herrick 等^[6] 采用群论方法给出, 在文献^[6] 所使用的双激发对称基(doubly-excited symmetry basis, 简记为 DESB)中用来区分双激发态. DESB 波函数表示为

$$|Nn, KTLS\pi\rangle = \sum_{l, l'} |Nl, ml'LS\pi\rangle D_{Nl, ml'}^{KTL\pi}, \quad (6)$$

式中 D 是解析的, 正比于 $9j$ 符号, $|Nl, ml'LS\pi\rangle$ 是耦合的两电子波函数. 在此表述中, L 为总轨道角动量, S 为总自旋角动量, π 为宇称, n 和 N 分别是外部和内部电子的主量子数. 新的量子数 K, T 和 A 有简单的几何意义. 我们注意到 A 的值仅能取 $+1, -1$ 和 0 . 对 $A = +1$ 的态, 两电子有同相位的径向伸展. 对 $A = -1$ 的态, 两电子有相反相位的径向伸展. 对 $A = 0$ 的态, 两电子间径向关联很小, 类似于单激发态. $K \approx -r_1 \cos\theta_{12}$, 其中 r_1 表示内部电子

的半径. 对于 K 取正值的态, 两电子趋向于核的两侧, 而 K 取负值的态中两电子趋向于核的同侧. T 是总角动量在两电子相互作用轴上的投影. 因此, 具有相同的关联量子数 K, T 和 A 的通道具有相同的关联模式. 对于类氦离子双激发态, 可采用 CI 方法计算波函数, 然后将 CI 波函数向 DESB 波函数投影, 确定所有 DESB 有相同 K, T 值的态对归一化的贡献, 从而得出表征这些双激发态的新量子数 K 和 T 的值.

Auger 跃迁率 W_A 由下式给出:

$$W_A(f-i) = 2\pi \left| \langle \psi_f | \sum_{i>j} V_{ij} | \psi_i \rangle \right|^2 \rho(\epsilon), \quad (7)$$

式中 $\rho(\epsilon)$ 是末态态密度, $V_{ij} = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ 是静电相互作用算符, ψ_f 是末态波函数, ψ_i 是初态波函数, 其中一个电子落到更内的壳层, 而另一电子被离解到一个连续轨道.

辐射跃迁率 W_r 由下式给出:

$$W_r(\gamma L, \gamma' L') = \frac{4\omega^2}{3C^3} \frac{1}{2L+1} |\langle \gamma L \| D \| \gamma' L' \rangle|^2, \quad (8)$$

式中 ω 是初态与末态的能量差.

3. 结果和讨论

图 2 给出了分别由 CI 方法和用超球方法描述类氧 O^{6+} 双激发态主要成分的 CI 系数和 DESB 系数随着主量子数 n 增加而变化的规律. 为了便于分析, 本文取每一个 $nlnl'S^{\pi}$ 多重簇所对应的能量最低的态来加以对比说明. 从图 2 可以看出, 对类氦离子, 在基态 $n=1$ 的时候, CI 系数为 0.999, 而 DESB 系数为 1, 两者均能很好地描述这个态; 而从 $n=2$ 的激发态开始, 随着 n 的增大, DESB 的系数几乎维持不变, 且均在 0.990 以上, 其优势逐渐明显, 而 CI 系数迅速下降, 以至于 $n=6$ 时双激发态主要成分的 CI 系数只有 0.605. 这说明对于主量子数均比较

大的双激发态, 不能用某一个 CI 电子组态来描述能量的本征态, 因为一个电子组态并不占绝对优势. 而在采用 DESB 的时候, 可以找到新量子数 $(K, T)_i^j$ 来准确地描述此双激发态, 由此可以看出采用超球坐标系下的 DESB 波函数来描述双激发态的优势.

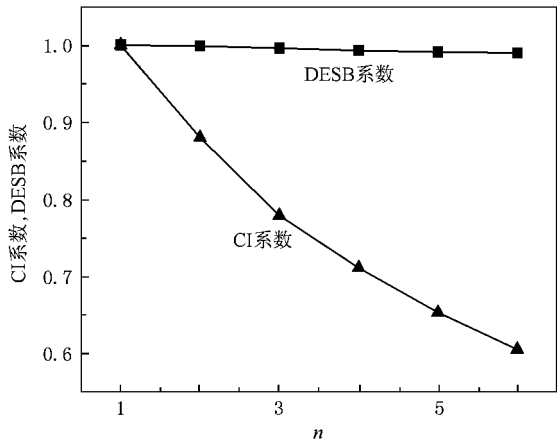


图2 类氦 O^{6+} 双激发态主要成分的 CI 系数和 DESB 系数随主量子数 n 的变化

图 3 给出类氦 O^{6+} 的多重簇 ${}_4(K, 0)_4^1S^e$, ${}_4(K, 0)_4^3P^o$, ${}_4(K, 0)_4^1D^e$ 双激发态的能量 E 随着量子数 K 的变化规律. 从图 3 可以清楚地看出, 对于相同的 T , 其各双激发态的能量 E 随着 K 的增加而减小. 如上所述, 在超球方法中, $K \approx -r_i \cos \theta_{12}$, 它描述电子间的径向关联. K 的取值为 $N - T - 1, N - T - 3, \dots, -(N - T - 1)$. 图 3 为多重簇各态的能量 E 随量子数 K 的变化. 从图 3 可以看出, 对于 K 为正值的状态, 两电子趋向于核的两侧, 而 K 为负值的状态, 两电子趋向于核的同侧. 当 K 取正的最大值时, 表明两个电子位于原子核的两侧且它们之间的距离为最大, 相互间的排斥作用为最小, 此时原子的能量 E 也最小. 当 K 取负的最大值时, 则表明两个电子处于原子核的同侧且相互间距离非常小, 相互间排斥作用非常大, 此时原子的能量 E 很大. 图 3 所示的曲线是在 $T = 0$ 时的情况, 对于 T 为其他值的情况, 也可以得到与上述相同的结果.

表 1 列出了类氦 O^{6+} 双激发 ${}_4(K, T)_5^{2S+1}D^{\pi}$ 态的能量 E 和 Auger 跃迁率 W_A . 由表 1 可知, 当 $A = +1$ 时, 类氦 O^{6+} 各原子态所对应的 Auger 跃迁率 W_A 要比 A 取其他值时的 W_A 大, 并且只有在 $A = +1$ 时才会出现较大值. 计算结果表明, 类氦离子双激发态的 Auger 跃迁率 W_A 一般具有如下规律:

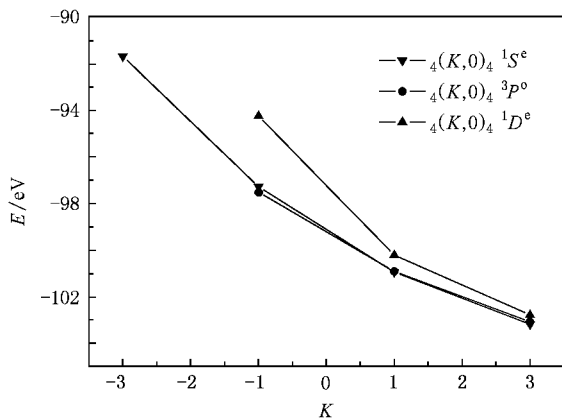


图3 多重簇各态的能量 E 随量子数 K 的变化

$W(A = +1) > W(A = -1) > W(A = 0)$. 对于 $A = +1$ 的态, 两个电子处于径向对称关联位置, 有同相位的径向伸展, 此时 Auger 跃迁率 W_A 为最大, 这说明类氦离子双激发态的 Auger 跃迁率 W_A 与电子的径向关联有密切的关联. 同时我们还发现, 类氦离子的 Auger 跃迁率 W_A 与 K 的变化没有明显的关系, 而 K 描述了两个电子的角向关联, 这表明 Auger 跃迁率 W_A 与角向关联没有太大的联系.

图 4 给出了类氦 O^{6+} 的 ${}_3(K, T)_4^1P^o$ 双激发态的转动平均电荷密度三维图. 在给定超球半径 R 的情况下, 电荷密度是 (α, θ_{12}) 的函数, 反映了电荷在超球面上的分布情况, 也反映了某一确定原子态的关联模式. 从图 4 可以看出, 对于类氦 O^{6+} 的 ${}_3(K, T)_4^1P^o$ 双激发态, 新量子数 T 的值为 0 或 1, 而 K 的值则由 2 递减为 -2, 同时振动量子数 ν ($\nu = N - K - 1$) 从 0 依次增大为 4. 新量子数 K 描述的是两个电子的角向关联, 当 $K > 0$ 时, 两电子趋向于核的两侧, 又因为 $K \approx -r_i \cos \theta_{12}$, 所以 K 越大 θ_{12} 越向 π 趋近; 当 $K < 0$ 时, 两电子趋向于核的同侧, K 越小 θ_{12} 越向零趋近. 如图 4 所示, 当 $K = 2$ 时, 电荷密度主要分布在 $\pi/2 < \theta_{12} < \pi$ 的范围内, 随着 K 值的减小, 电荷密度峰值明显地越过 $\theta_{12} = \pi/2$ 进入到了 θ_{12} 较小的区域, 当 $K = -2$ 时, 电荷密度在 $\theta_{12} = 0$ 附近出现尖峰, 表明此时的两个电子位于核的同侧且相当接近, 两电子之间的相互作用很强. 对于内壳激发 ($N \neq n$) 态, 当 $A = +1$ 时, 核外壳层两电子有同相位的径向伸展, 两个尖峰明显有向 $\pi/4$ 收缩的趋势, 尖峰的 α 向 $\pi/4$ 扩展; 当 $A = -1$ 时, 核外壳层两电子有反相位的径向伸展, 两个尖峰又远离, 尖峰的 α 向 0 和 $\pi/2$ 扩展; 当 $A = 0$ 时, 两电子间径向

表 1 类氦 O^{6+} 的 $(K, T)_s^{2S+1}D^{\pi}$ 多重激发态的能量 E 和 Auger 跃迁率 W_A 的比较

初态	E/Ry	K	T	A	$W_A/10^{12} s^{-1}$	DESB 系数	CI 系数
$1D^e$	-6.2129	2	1	-1	9.7039	0.958	0.586
	-6.2022	3	0	+1	156.3030	0.986	0.684
	-6.1118	1	2	+1	366.2247	0.808	0.795
	-6.0970	0	1	-1	14.4011	0.926	0.598
	-6.0741	1	0	+1	459.4426	0.821	0.552
	-5.9763	-1	2	+1	366.3044	0.681	0.849
	-5.8584	-1	0	+1	187.9385	0.606	0.449
	-5.8021	-2	1	0	16.8100	0.827	0.666
$3D^o$	-6.2149	2	1	-1	8.0489	0.992	0.632
	-6.1149	1	2	+1	269.4845	0.826	0.647
	-6.1080	0	1	-1	43.6655	0.815	0.667
	-5.9796	-1	2	+1	112.4366	0.908	0.598
	-5.9150	-2	1	0	0.4672	0.934	0.890
$1D^o$	-6.1852	1	2	-1	12.0384	0.986	0.554
	-6.1608	2	1	+1	121.1212	0.973	0.658
	-6.0709	-1	2	-1	8.1713	0.915	0.481
	-6.0430	0	1	+1	12.6289	0.892	0.706
	-5.9570	-2	1	0	0.0059	0.977	0.836
$3D^e$	-6.2492	3	0	-1	5.7617	0.994	0.657
	-6.1520	2	1	+1	203.7189	0.921	0.585
	-6.1854	1	2	-1	13.9861	0.980	0.720
	-6.1578	1	0	-1	27.6769	0.931	0.594
	-6.0702	-1	2	-1	17.9484	0.911	0.779
	-6.0106	0	1	+1	46.7358	0.752	0.660
	-5.9892	-1	0	-1	7.5432	0.774	0.587
	-5.8775	-2	1	0	7.4946	0.930	0.680

关联很小,类似于单激发态.

表 2 给出了类氦 O^{6+} 双激发态 $2lnl' \ ^3P^e(m)$ 和 $3D^e(m)$ 的非相对论能量 E_b 及其相对论修正 ΔE_{rel} 、质量极化 ΔE_{mp} 和相对论能量 E_{rel} . 对于量子数 K, T 和 A , 从表 2 可以发现以下规律: 首先, 对于波函数中 pp 组态占主要成分的里德伯系列, 如 $2pnp \ ^3P^e$ 和 $2pnp \ ^3D^e$, 其量子数 A 的值为 +1 或 -1, 分别代表两电子有同相位的径向伸展或反相位的径向伸展; 对于波函数中其他组态占主要成分的里德伯系列, 如 $2snd \ ^3D^e$ 和 $2pnf \ ^3D^e$, 其量子数 $A = 0$. 其次, 非相对论能量的质量极化 ΔE_{mp} 可看作是对 $p_1 \cdot p_2$ 的度量. 从表 2 可以看出, 具有相同 n 的 $2pnp \ ^3P^e$ 态的非相

对论能量的质量极化 ΔE_{mp} 比 $2pnp \ ^3D^e$ 态的 ΔE_{mp} 小得多. 这是因为对 $^3P^e$ 态 $K = 0$, 两电子的动量矢量接近于相互垂直. 而对于 $^3D^e$ 态 $K = 1$, 两电子位于核的两侧. 此外, 对于 $K < 0$ 的态, 非相对论能量的质量极化 ΔE_{mp} 均为正; 对于 $K > 0, A = -1$ 的态, 非相对论能量的质量极化 ΔE_{mp} 均为正; 对于 $K = 0, A = +1$ 的态, 非相对论能量的质量极化 ΔE_{mp} 均为正; 当 $A = 0$ 时, 由于两电子间径向关联很小, 类似于单激发态, 非相对论能量的质量极化 ΔE_{mp} 可正可负. 综上所述可知, 由超球坐标方法引出的新量子数 K, T 和 A 在描述里德伯系列的规律性和电子间关联效应方面均具有优越性, 且物理图像清晰.

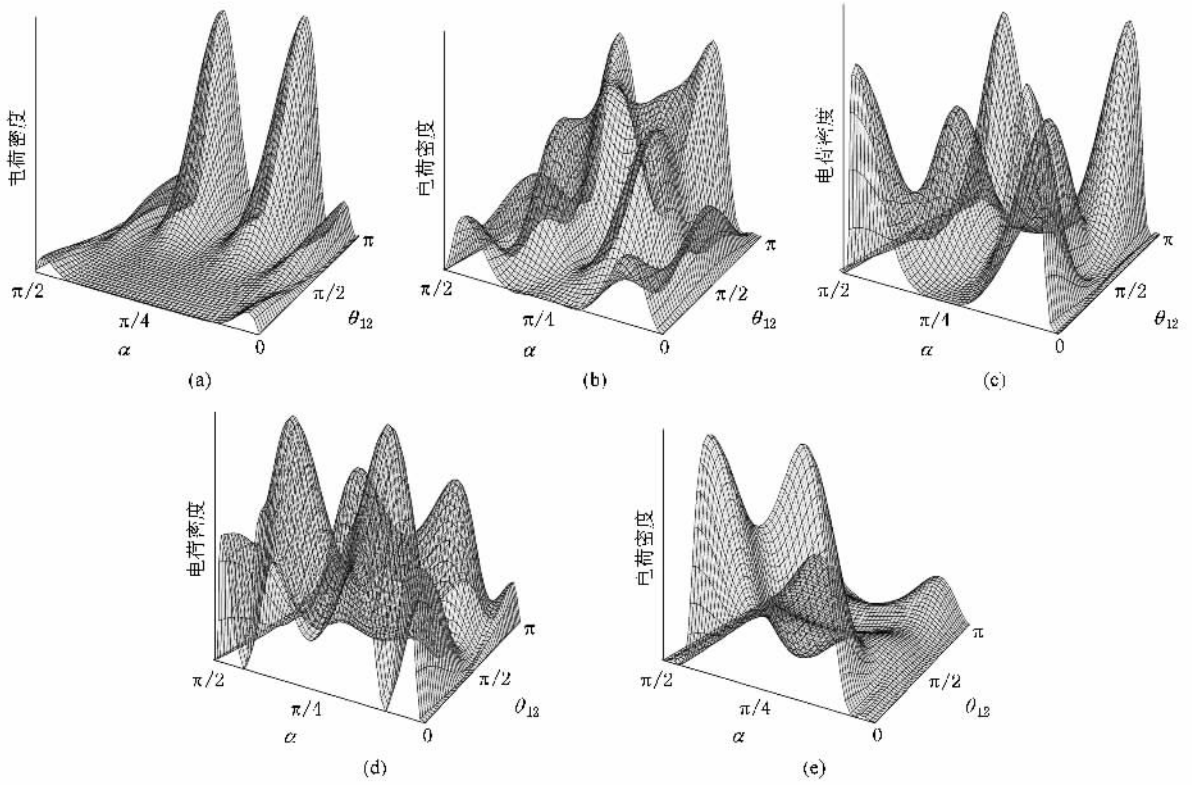


图4 类氦 O^{6+} 的 ${}_3(K, T)_h P^{\nu}$ 双激发态的电荷密度三维图 (a) ${}_3(2, 0)_h P^0, \nu = 0$ (b) ${}_3(1, 1)_h P^0, \nu = 1$ (c) ${}_3(0, 0)_h P^0, \nu = 2$; (d) ${}_3(-1, 1)_h P^0, \nu = 3$ (e) ${}_3(-2, 0)_h P^0, \nu = 4$

表2 类氦 O^{6+} 双激发态 $2nl' \ ^3P^e(m)$ 和 $D^e(m)$ 的能量及其相对论修正和质量极化

原子态 ${}_3(K, T)_h^{2S+1}L^m$	$E_b/10^{-6} \text{ a.u.}$	$\Delta E_{\text{mp}}/10^{-6} \text{ a.u.}$	$\Delta E_{\text{rel}}/10^{-6} \text{ a.u.}$	$E_{\text{rel}}/10^{-6} \text{ a.u.}$	
				本工作	文献 [18]
${}_2(0, 1)_g^+ 2p2p^3 P^e(1)$	-14726644.7	9.05	-6863.45	-14733499.10	
${}_2(0, 1)_g^+ 2p3p^3 P^e(2)$	-10821364.1	2.56	-5065.53	-10826427.07	-10821372.0
${}_2(0, 1)_g^+ 2p4p^3 P^e(3)$	-9574180.5	1.07	-4504.10	-9578683.53	
${}_2(0, 1)_g^+ 2p5p^3 P^e(4)$	-9002071.0	0.53	-4266.21	-9006336.68	
${}_2(1, 0)_g^- 2p3p^3 D^e(1)$	-10929947.3	36.02	-6029.12	-10935940.30	
${}_2(1, 0)_g^- 2p4p^3 D^e(3)$	-9612191.8	11.38	-5591.59	-9617772.01	
${}_2(1, 0)_g^- 2p5p^3 D^e(6)$	-9020246.6	5.19	-5439.41	-9025680.82	
${}_2(0, 1)_g^+ 2s3d^3 D^e(2)$	-10795396.1	-34.46	-7943.90	-10803374.46	
${}_2(0, 1)_g^+ 2s4d^3 D^e(4)$	-9558956.3	-10.37	-7309.34	-9566276.01	
${}_2(0, 1)_g^+ 2s5d^3 D^e(7)$	-8993517.3	-4.57	-7002.37	-9000524.24	
${}_2(-1, 0)_g^+ 2p4f^3 D^e(5)$	-9522868.3	1.83	-4079.38	-9526945.85	
${}_2(-1, 0)_g^+ 2p5f^3 D^e(8)$	-8974021.7	0.85	-4541.67	-8978562.52	

4. 结 论

用 CI 方法计算了类氦 O^{6+} 双激发态的能量和波函数, 并向 DESB 做投影求出表征这些双激发态的新量子数 K, T, A 和 DESB 系数, 将 DESB 系数和

CI 系数进行了比较. 结果表明, 新量子数 K, T, A 能很好地描述双激发态. 双激发态的能量 E 、Auger 跃迁率 W_A 、非相对论能量的质量极化 ΔE_{mp} 和电荷密度都随新量子数 K, T, A 的变化呈现一定的规律性.

- [1] Compton K T , Boyce J C 1928 *J. Franklin Inst.* **205** 497
- [2] Wu T 1934 *Phys. Rev.* **46** 239
- [3] Madden R P , Codling K 1963 *Phys. Rev. Lett.* **10** 516
- [4] Cooper J W , Fano U , Prats F 1963 *Phys. Rev. Lett.* **10** 518
- [5] Fano U , Cooper J W 1965 *Phys. Rev.* **137** A1364
- [6] Herrick D R , Sinanoglu O 1975 *Phys. Rev. A* **11** 97
- [7] Kamta G L , Piraux B , Scrinzi A 2001 *Phys. Rev. A* **63** 040502
- [8] Wu X L , Gou B C , Liu Y D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 48 (in Chinese) [吴晓丽、苟秉聪、刘义东 2004 *物理学报* **53** 48]
- [9] Bhatia A K 1970 *Phys. Rev. A* **2** 1667
- [10] Nicolaides C A , Adamides E 1983 *Phys. Rev. A* **27** 1691
- [11] Macias A , Martin F , Riera A , Yanez M 1987 *Phys. Rev. A* **36** 4187
- [12] Seminario J M 1990 *Phys. Rev. A* **42** 2562
- [13] Oza D H 1986 *Phys. Rev. A* **33** 824
- [14] Hamacher P , Hinzer J 1989 *J. Phys. B* **22** 3397
- [15] Yan J , Qu Y Z , Voky V , Li J M 1998 *Phys. Rev. A* **57** 997
- [16] Ho Y K 1991 *Phys. Rev. A* **44** 4154
- [17] Gou B C , Chen Z , Lin C D 1991 *Phys. Rev. A* **43** 3260
- [18] Doyle H , Oppenheimer M , Drake G W F 1972 *Phys. Rev. A* **5** 26

Electron correlation effects of the highly-doubly-excited resonances for He-like ions^{*}

Zhu Jing-Jing[†] Gou Bing-Cong

(Department of Physics , Beijing Institute of Technology , Beijing 100081 , China)

(Received 4 November 2008 ; revised manuscript received 10 March 2009)

Abstract

The hyperspherical method is used to study the electron correlation energy ϵ radiative transition rate and Auger transition rate of the highly-doubly-excited states of He-like oxygen. All these doubly-excited Rydberg states are designated by quantum numbers K, T, A . The results show that properties such as the energy ϵ radiative and Auger transition rate regularly change along with the quantum numbers K, T, A .

Keywords : electron correlation effect , high-doubly-excited state , Auger transition rate

PACC : 3150 , 3130 , 3130J , 3280D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674015).

[†] E-mail : zhuru425@sohu.com