

锂内壳高激发 $2smd\ ^4D^e\ 2pnd\ ^4D^o$ 系列的能量和辐射跃迁*

王 菲 秉 聪 韩 利 红

(北京理工大学应用物理系, 北京 100081)

(2001 年 3 月 16 日收到, 2001 年 4 月 20 日收到修改稿)

采用鞍点变分方法计算了锂内壳高激发四重态 $1s2smd\ ^4D^e$ ($m = 3-7$) 和 $1s2pnd\ ^4D^o$ ($n = 3-5$) 的能量, 利用截断变分方法得到能量改进量, 并计算了相对论修正、质量极化效应, 从而获得了高精度的能量计算值. 同时还对该系统之间的辐射跃迁波长、振子强度和辐射跃迁率进行了计算. 计算结果与实验符合得很好.

关键词: 内壳高激发态, 鞍点变分方法, 振子强度, 精细结构

PACC: 3150, 3130J

1 引 言

原子内壳高位激发态是当前国际前沿课题, 它是内壳层存在空轨道的多电子体系, 能量位于有无限多个开通道的能量区域, 考察内壳高激发态能量要求实验高分辨率、理论计算高精度. 此课题的研究对于考察高激发态原子与分子理论和电子关联效应等具有重要的学术意义, 对等离子体物理、天体物理、核聚变、软 X 射线激光等领域均有应用前景.

锂原子四重态的研究是随着 20 世纪 60 年代束箔技术的出现^[1,2]及发展而逐步开展起来的, 并很快引起理论工作者的关注^[3-9,15]. 1978 年, Bunge^[4]采用 CI 方法对锂的部分四重态进行了计算. Mannervik^[10,11]和 Cederquist 采用束箔技术对 Li I 四重态进行了较系统的研究, 测量了 $1s2smd\ ^4D$ 和 $1s2pnd\ ^4D^o$ ($m = 3-8, n = 3-5$) 系列的能量. Hsu^[7]和 Chung^[12]等采用满壳加关联方法对锂⁴P^o 系列的辐射跃迁进行了精确的计算, 并考虑 QED 修正, 其结果与实验数据符合得很好. 锂原子四重态系统具有丰富的光谱结构, 但由于内壳高位激发态能量的实验测量和理论计算难度大, 至今这方面的相关数据甚少, 有待今后进一步开展此项工作.

本文采用鞍点变分方法, 系统地计算了锂内壳高位激发四重态 $1s2smd\ ^4D^e$ ($m = 3-7$) 和 $1s2pnd$

$^4D^o$ ($n = 3-5$) 及 $1s2s2p\ ^4P^o$ 态的非相对论能量, 采用截断变分方法饱和函数空间得到能量改进量, 并考虑了相对论修正、质量极化效应等, 获得了高精度的能量计算值. 进一步计算了该系统的跃迁波长、振子强度、辐射跃迁率以及精细结构等. 本文理论计算结果与实验符合得很好. 我们注意到这些态的宇称和角动量组合对 Auger 跃迁是禁戒的, 所以对这些选择态的能量和辐射波长的计算就显得更为重要. 据我们所知, 目前具有这种宇称和角动量对称性态的实验和理论数据甚少, 我们的计算结果对将来的实验和理论工作将是有意義的.

2 理论和方法

在 LS 耦合表象中, 锂原子内壳激发共振态非相对论 Hamiltonian

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^3 \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{3}{r_i} \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^3 \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1)$$

闭通道波函数为

$$\Psi_b(1\ 2\ 3) = A \sum C_{m_1 m_2 m_3}^{l_1 l_2 l_3} \cdot [1 - P_{1s}(r_1)] \cdot [1 - P_{1s}(r_2)] \cdot [1 - P_{1s}(r_3)] \cdot \phi_{m_1 m_2 m_3}(r_1\ r_2\ r_3) \cdot Y_{l_1 l_2 l_3}^{LM}(r_1\ r_2\ r_3) \cdot \chi(1\ 2\ 3), \quad (2)$$

其中投影算符为

* 国家自然科学基金(批准号: 10074006)资助的课题.

$$P_{1s}(\mathbf{r}_i) = |\phi_0(\mathbf{r}_i) \phi_0(\mathbf{r}_i)|, \quad (3)$$

径向部分为

$$\Phi_{mnl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = r_1^m r_2^n r_3^k \exp(-\alpha_i r_1 - \beta_i r_2 - \gamma_i r_3), \quad (4)$$

其中 $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ 是非线性参数, 它们与线性参数 C 可由变分优化能量极小获得.

空轨道取为

$$\phi_0(r) = \left(\frac{q}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-qr), \quad (5)$$

采用鞍点变分方法, 其中 q 为非线性参数, 通过优化能量极大来确定.

为了获得高精度波函数, 进一步饱和和束缚函数空间, 采用截断变分方法^[13, 14]得到能量改进量 ΔE_{RV} , 总的非相对论能量为 $E_{\text{nonrel}} = E_b + \Delta E_{RV}$.

为进一步获得高精度的能量计算值, 还须考虑相对论修正和质量极化效应. 相对论微扰算符包括动能修正项、Darwin 项、电子与电子相互作用项和轨道与轨道相互作用项, 这些微扰算符在文献 [14] 中已有详尽说明, 这里不再赘述.

精细结构的能量微扰算符为

$$\hat{H}_{FS} = \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_{SOO}, \quad (6)$$

其中电子自旋与轨道、自旋与自旋、自旋与其他轨道相互作用的能量微扰算符分别为

$$\hat{H}_{SO} = \frac{3}{2C^2} \sum_{i=1}^3 \frac{\hat{l}_i \cdot \hat{S}_i}{r_i^3}, \quad (7)$$

$$\hat{H}_{SOO} = -\frac{1}{2C^2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^3 \left[\frac{1}{r_{ij}^3} (\hat{\tau}_i - \hat{\tau}_j) \times \hat{P}_i \right] \cdot [\hat{S}_i + 2\hat{S}_j], \quad (8)$$

表 1 锂内壳高激发态 $1s2smd^4D^o(m=3-7)$ 及 $1s2pnd^4D^o(n=3-5)$ 系列的相对论能量(μ a.u.)

共振态	N_l	N	E_b	ΔE_{RV}	E_{nonrel}	相对论修正值		E_{total}/μ a.u.		E_{total} 项值/ cm^{-1}	
						H_{rel}	H_{mp}	本工作	其他文献	本工作	实验数据 ^b
$1s2s3d^4D^o(1)$	18	521	-5173044	-5.9	-5173050	-611.9	1.2	-5173661	-5172852 ^a	42773.0	42778.3 ± 5
$1s2s4d^4D^o(2)$	18	532	-5144627	-2.3	-5144629	-614.5	1.4	-5145242		49009.8	49014 ± 3 ± 5
$1s2s5d^4D^o(3)$	13	469	-5132028	-5.3	-5132033	-615.3	1.4	-5132647		51773.8	51781 ± 1 ± 5
$1s2s6d^4D^o(4)$	11	462	-5125351	-4.1	-5125355	-615.6	1.4	-5125969		53239.3	53251 ± 2 ± 5
$1s2s7d^4D^o(5)$	11	416	-5121296	-4.3	-5121300	-615.9	1.4	-5121915		54129.1	54125 ± 4 ± 5
$1s2p3d^4D^o(1)$	14	408	-5086573	-1.1	-5086574	-538.2	-21.8	-5087134	-5086408 ^a	61762.0	61763 ± 1 ± 5
$1s2p4d^4D^o(2)$	14	414	-5060196	-4.3	-5060200	-538.8	-23.0	-5060762		67549.5	67547 ± 4 ± 5
$1s2p5d^4D^o(3)$	17	451	-5048286	-5.8	-5048292	-538.7	-23.4	-5048854		70162.8	70161.2 ± 1.9 ± 5
$1s2s2p^4P(1)$	20	587	-5367977	-9.0	-5367986	-594.0	-15.5	-5368596	-5368616 ^c	463043.1	463050 ± 5

a 为引自文献 4 理论值, b 为引自文献 10 实验值, c 为引自文献 12 理论值. H_{rel} 是相对论修正, H_{mp} 是质量极化效应, N_l 是鞍点变分波函数中角度自旋分波个数, N 是线性参数个数.

$$\hat{H}_{SS} = \frac{1}{C^2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^3 \frac{1}{r_{ij}^2} \left[\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j - \frac{\boldsymbol{\alpha} \hat{S}_i \cdot \hat{\tau}_{ij} \boldsymbol{\alpha} \hat{S}_j \cdot \hat{\tau}_{ij}}{r_{ij}^2} \right], \quad (9)$$

式中 l_i, s_i 分别为第 i 个电子的轨道和自旋角动量.

在 LSJ 表象中, 波函数表示为

$$\Psi_{LSJJ_Z} = \sum_{M_S Z} LSMS_Z |JJ_Z \Psi_b(1 2 3), \quad (10)$$

由一级微扰理论可得精细结构能级

$$(\Delta E_{FS})_J = \Phi_{LSJJ_Z} | \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{SOO} + \hat{H}_{SS} | \Phi_{LSJJ_Z}. \quad (11)$$

3 结果和讨论

本文采用鞍点变分方法计算了锂内壳高位激发态 $1s2smd^4D^o(m=3-7)$, $1s2pnd^4D^o(n=3-5)$ 系列的非相对论能量, 计算结果列于表 1 中. 波函数采用 Slater 型基函数. 由于内壳高激发态的电子关联效应复杂, 各种更高的角动量自旋耦合可形成对束缚能量有明显贡献的不同分波, 因此这些波函数的线性参数数目从 408 到 532, 角度自旋分波数从 11 到 18, 对应不同的角度自旋分波有一组不同的非线性参数集. 实轨道非线性参数 $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ 和线性参数 C_i 由优化能量极小获得, 空轨道的非线性参数 q 由优化能量极大获得. 从鞍点变分波函数 Ψ_b 得到能量 E_b . 为充分饱和波函数空间, 进一步通过截断变分法可得非相对论能量改进量 ΔE_{RV} , 改进范围从 $-1.1\mu\text{a.u.}$ 到 $-5.9\mu\text{a.u.}$.

表 1 还给出该系统相对论能量计算值, 并与其他

文献的结果进行了比较. 我们采用一级微扰理论计算

了相对论修正效应,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.质量极化计算到无穷级. Li I 四重态系统光谱结构丰富,具有较高的研究价值.本工作采用鞍点变分方法计算了 $1s2s2p^4P^e$ 态的能量,以便进一步对该系统的辐射跃迁进行研究.为了便于与 Mannervik 等人^[10]的实验数据进行比较,表 1 中将本工作计算所得的原子单位能量值按照 $T(^4D) = E(^4D) - E(1s^22s^2S) - T(1s2s2p^4P^e)$ 换算为以 cm^{-1} 为单位的能量项值.文献 [10] 中实验能级是相对 $1s2s2p^4P^e$ 的能量项值,并给出了相对 $1s^22s^2S$ 态的 $1s2s2p^4P^e$ 能量项值为 $463050 \pm 5cm^{-1}$ ^[10].为方便比较,在换算时,我们将该系统误差累计至文献 [10] 所给的能量误差上, $1s^22s^2S$ 态的能量取自文献 [11] 的理论结果 $7478540.5\mu a.u.$.通过与 Bunge 等人^[4]的理论数据相比较,可以看出,本文的能量计算结果更低更好,例如我们计算的锂 $1s2s3d^4D^e$, $1s2p3d^4D^e$ 态的能量分别为 $-5173661\mu a.u.$, $-5087134\mu a.u.$, 比 Bunge 等人^[4]的理论计算结果 $-5172852\mu a.u.$ 和 $-5086408\mu a.u.$ 分别改进了 $809\mu a.u.$ 和 $726\mu a.u.$.从表 1 还可以看出,我们的理论计算结果与实验值符合得较好.对于内壳高激发态,例如 $1s2s6d^4D^e$ 和 $1s2s7d^4D^e$ 属于高位激发态,能量非常接近,且位于离化阈附近,理论计算难度大,数值稳定性也差,实验测量要求高分辨率.据我们所知,至今相关数据甚少,我们的计算结果对将来的实验工作将是有意义的.

表 2 给出了锂内壳激发态 $1s2smd^4D^e \rightarrow 1s2pnd^4D^e$ ($m, n = 3-5$) 及 $1s2s2p^4P^e \rightarrow 1s2smd^4D^e$ ($m = 3-7$) 的辐射跃迁波长、振子强度和辐射跃迁率.本文计算所得跃迁波长与 Mannervik 等人^[10]的实验数据符合得很

好.由于本工作仅使用了束缚波函数 Ψ_b 来计算振子强度,没有考虑束缚空间与连续空间相互作用,从表 2 可见,用三种规范计算的振子强度 f_i , f_v 和 f_a 也显示出合理的一致性.由于这些态受选择定则限制, Auger 跃迁是禁戒的,所以实验和理论对此系统的辐射跃迁光谱的研究就显得更为重要.图 1 所示是锂内壳高激发四重态 $4D^e$ 系统的阈值和光谱结构.

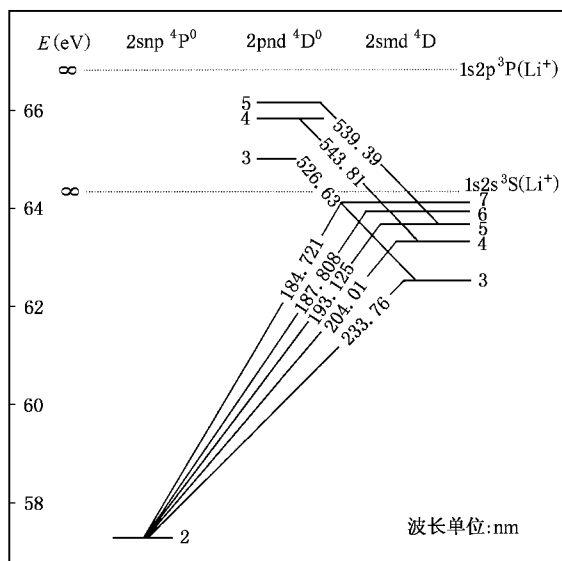


图 1 锂内壳高位激发四重态 $4D^e$ 系统的阈值结构和光谱结构

表 3 给出对此系统考虑自旋-轨道、自旋与其他轨道相互作用以及轨道-轨道相互作用后所得精细结构的能量值.从中可以看出各 J 能级能量相对重心能量的变化.

表 2 锂内壳高激发态的振子强度 (f_i, f_v, f_a), 辐射跃迁率 (s^{-1}), 跃迁波长 λ (nm) 及寿命 τ ($10^{-8}s$)

跃迁	f_i	f_v	f_a	A_l	A_v	A_a	τ	λ	
								本工作	其他文献 ^a
$1s2s3d^4D^e \rightarrow 1s2p3d^4D^e$	1.40[-1]	1.40[-1]	2.01[-1]	3.37[7]	3.38[7]	4.83[7]	2.956	526.63	526.6
$1s2s4d^4D^e \rightarrow 1s2p4d^4D^e$	1.09[-1]	1.10[-1]	2.86[-1]	2.51[7]	2.52[7]	6.52[7]	3.962	539.39	539.4
$1s2s5d^4D^e \rightarrow 1s2p5d^4D^e$	1.02[-1]	1.03[-1]	1.85[-1]	2.29[7]	2.33[7]	4.17[7]	4.279	543.81	543.93 ± 0.04
$1s2s2p^4P^e \rightarrow 1s2s3d^4D^e$	2.00[-1]	2.01[-1]	2.04[-1]	2.44[8]	2.45[8]	2.50[8]	0.407	233.76	233.7
$1s2s4d^4D^e$	6.17[-2]	6.13[-2]	6.33[-1]	9.89[7]	9.83[7]	1.01[8]	1.017	204.01	204.0
$1s2s5d^4D^e$	2.74[-2]	2.72[-2]	2.73[-2]	4.91[7]	4.88[7]	4.88[7]	2.049	193.125	193.119 ± 0.005
$1s2s6d^4D^e$	1.46[-2]	1.45[-2]	1.56[-2]	2.77[7]	2.75[7]	2.96[7]	3.625	187.808	187.790 ± 0.008
$1s2s7d^4D^e$	8.85[-3]	8.87[-3]	9.35[-3]	1.75[7]	1.73[7]	1.82[7]	5.767	184.721	184.757 ± 0.013

a 为引自文献 [10] 实验值,括号内数据为 10 的幂级数,如 $1.40[-1] = 1.406 \times 10^{-1}$.

表3 锂内壳高激发态系列的精细结构, E_{CC} 是重心能量 (μ a. u.), ν 是能级劈裂 (cm^{-1})

共振态	E_{CC}	$\Delta E_J/\mu$ a. u.				$\nu_{3/2-1/2}$	$\nu_{5/2-3/2}$	$\nu_{7/2-5/2}$
		$J = L - 3/2$	$J = L - 1/2$	$J = L + 1/2$	$J = L + 3/2$			
1s2s3d $^4D^{\circ}(1)$	-5173660	0.74	0.25	-0.23	-0.14	-0.11	-0.10	0.02
1s2s4d $^4D^{\circ}(2)$	-5145242	0.27	0.08	-0.09	-0.04	-0.04	-0.04	0.01
1s2s5d $^4D^{\circ}(3)$	-5132648	0.14	0.04	-0.05	-0.02	-0.02	-0.02	0.01
1s2s6d $^4D^{\circ}(4)$	-5125969	0.08	0.02	-0.03	-0.01	-0.01	-0.01	0.01
1s2s7d $^4D^{\circ}(5)$	-5121914	0.06	0.01	-0.02	-0.01	-0.01	-0.01	0.01
1s2p3d $^4D^{\circ}(1)$	-5087134	-5.48	0.18	4.14	-1.82	1.24	0.87	-1.31
1s2p4d $^4D^{\circ}(2)$	-5060762	-5.39	0.08	3.94	-1.65	1.20	0.85	-1.23
1s2p5d $^4D^{\circ}(3)$	-5048854	-5.45	0.06	3.96	-1.64	1.21	0.86	-1.23

- [1] L. Kay, *Phys. Lett.*, **5**(1963), 36.
 [2] S. Bashkin, *Nucl. Instr. and Meth.*, **28**(1964), 88.
 [3] E. Holþien, S. Geltman, *Phys. Rev.*, **153**(1967), 81.
 [4] C. F. Bunge, A. V. Bunge, *Phys. Rev.*, **A17**(1978), 822.
 [5] J. Bromander, S. Hultberg, B. Jelenkovic, L. Liljeby, S. Mannervik, *J. Physique, Colloque CI, Suppl.* **40**(1979), CI-10.
 [6] C. F. Bunge, *Phys. Rev.*, **A23**(1980), 2060.
 [7] J. J. Hsu, K. T. Chung, K. N. Huang, *Phys. Rev.*, **A49**(1993), 4466.
 [8] W. S. Deng, B. C. Gou, L. H. Han, Q. S. Li, *Int. J. Quan. Chem.*, **76**(2000), 656.
 [9] B. C. Gou, W. S. Deng, *Phys. Rev.*, **A62**(2000), 032705.
 [10] S. Mannervik, H. Cederisk, *Phys. Scrip.*, **27**(1983), 175.
 [11] S. Mannervik, *Phys. Scrip.*, **40**(1989), 28.
 [12] K. T. Chung, *Phys. Rev.*, **A44**(1991), 5421.
 [13] B. C. Gou, K. T. Chung, *J. Phys.*, **B29**(1996), 6103.
 [14] K. T. Chung, *Phys. Rev.*, **A25**(1982), 1596.
 [15] L. H. Han, B. C. Gou, F. Wang, *Acta Physica Sinica*, **49**(2000), 2139 [in Chinese] 韩利红等, *物理学报*, **49**(2000), 2139.]

RADIATIVE TRANSITION OF CORE-EXCITED $2smd$ $^4D^{\circ}$ STATES TO THE $2pnd$ $^4D^{\circ}$ STATES IN LITHIUM*

WANG FEI GOU BING-CONG HAN LI-HONG

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

(Received 16 March 2001; revised manuscript received 20 April 2001)

ABSTRACT

The saddle-point variational method is used with restricted variation method to obtain the energies of the core-excited states $1s2smd$ $^4D^{\circ}$ ($m = 3-7$) and $1s2pnd$ $^4D^{\circ}$ ($n = 3-5$) for lithium, including the mass polarization and relativistic corrections. Oscillator strengths, transition rates, lifetimes and wavelengths are also calculated. The results are compared with other theoretical and experiment data in the literature.

Keywords: core-excited state, saddle-point variational method, oscillator strength, fine structure

PACC: 3150, 3130J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10074006).