

内壳层电子激发(电离)诱发的电子波函数的弛豫及其对辐射跃迁概率的影响^{*}

李 杰¹⁾ 董晨钟^{1,2)†} 颌录有¹⁾

1) 西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070)

2) 兰州重离子加速器国家实验室原子核理论研究中心, 兰州 730000))

(2004 年 6 月 14 日收到, 2005 年 6 月 29 日收到修改稿)

利用多组态 Dirac-Fock (MCDF) 理论方法, 通过对 Ar 原子在基组态 $3p^6$ 和激发组态 $1s^{-1}4s$, $2s^{-1}4s$, $2p^{-1}4s$, $3s^{-1}4s$, $3p^{-1}4s$ 情况下电子波函数的计算, 系统地研究了不同内壳层电子激发(或电离)引起的电子波函数的弛豫现象以及由此导致的 k_{α} 和 k_{β} 线的跃迁波长和概率的变化情况, 并与以往的理论结果进行了比较.

关键词: MCDF 方法, 弛豫效应, 电子波函数, 跃迁概率

PACC: 3120, 3330

1. 引 言

近年来, 在多组态 Dirac-Fock (MCDF) 方法^[1,2]基础上发展的考虑弛豫和相关效应的理论方法^[3]已经为从理论上系统研究复杂原子的结构和性质提供了一个难得的机会. 近来, 我们进行的一系列研究表明^[4-6]对于具有稳定闭壳层结构的原子(或离子), 当最外层电子被激发(或电离)时, 其他电子的重排(即弛豫效应)引起的初、末态电子波函数的变化非常明显, 并对跃迁波长、振子强度的精确计算产生重要影响. 我们知道, 在大量复杂的原子物理过程中, 除了原子(或离子)外壳层电子的激发和电离之外, 往往同时伴随内壳层电子的激发和电离, 系统地研究这些过程不仅有助于更深入地理解复杂原子的结构和性质, 而且对于受控热核聚变、天体物理等研究中高温等离子体以及 X 射线等的研究都有重要的意义. 因此, 在对外壳层电子激发引起的弛豫效应研究的基础上, 进一步深入地研究内壳层电子的激发(或电离)诱发的弛豫效应是非常有必要的.

本文将稀有气体元素 Ar 为例, 系统研究不同

内壳层电子激发时诱发的弛豫效应及其变化规律. 具体研究中选取 Ar 原子的基组态以及从不同内壳层 $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ 和 $3p$ 激发一个电子到 $4s$ 壳层时形成的 5 种激发组态, 即: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (简记为 $3p^6$), $1s 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$ ($1s^{-1} 4s$), $1s^2 2s 2p^6 3s^2 3p^6 4s$ ($2s^{-1} 4s$), $1s^2 2s^2 2p^5 3s^2 3p^6 4s$ ($2p^{-1} 4s$), $1s^2 2s^2 2p^6 3s 3p^6 4s$ ($3s^{-1} 4s$) 和 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s$ ($3p^{-1} 4s$). 同时, 为进一步探讨弛豫效应对内壳层辐射跃迁概率的影响, 选取了具有代表意义的 k_{α} 和 k_{β} 线为研究对象, 在考虑和不考虑弛豫效应两种情况下对其波长和跃迁概率进行了计算, 并与 Scofield^[7]等人的理论预言作了比较. 最后, 通过分析和讨论得出了关于内壳层电子激发(或电离)引起的弛豫效应的普遍规律.

2. 理论计算方法

2.1. 波函数及能级的计算

有关多组态 Dirac-Fock (MCDF) 理论方法, 文献 [1, 2] 中已有详细的描述, 这里仅作扼要的介绍. 在多组态 Dirac-Fock 理论中, 一个核电荷数为 Z 、具有

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10274062, 10376026, 10434100) 教育部优秀青年教师资助计划项目、科技部国际合作项目(批准号: CI-2004-07)、西北师范大学科技创新基金(批准号: NWNNU-KJCXGC-214) 和西北师范大学青年教师基金(批准号: NWNNU-QN-2003-28) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: dongcz@nwnu.edu.cn

N 个电子的原子或离子体系的 Dirac-Coulomb Hamiltonian 量为(原子单位)

$$\hat{H}_{\text{DC}} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i + \sum_{i<j}^N |\hat{r}_i - \hat{r}_j|^{-1}. \quad (1)$$

这里 \hat{H}_i 是第 i 个电子的 Dirac Hamiltonian 量,可表示为

$$\hat{H}_i = \hat{c}\hat{\alpha} \cdot \hat{p}_i + (\beta - 1)c^2 + V_{\text{nuc}}(\hat{r}_i), \quad (2)$$

其中 $V_{\text{nuc}}(\hat{r}_i)$ 是核势场, $\hat{\alpha}$ 和 β 分别是 Dirac 矢量和标量矩阵, \hat{p}_i 是第 i 个电子的动量算符, c 是真空中光速.

在中心力场近似下单电子的旋轨波函数可表示为

$$\psi_{nlm} = \frac{1}{r} \begin{bmatrix} P_{nk}(r) \chi_{lm}(\theta, \phi) \\ iQ_{nk}(r) \chi_{-lm}(\theta, \phi) \end{bmatrix}, \quad (3)$$

式中 k 为 Dirac 量子数, $P_{nk}(r)$ 和 $Q_{nk}(r)$ 分别为径向波函数的大小分量, χ_{lm} 为自旋函数.

N 个电子体系的组态波函数 $|\Gamma_r(PJM)\rangle$ 是所有单电子旋轨波函数组成的 N 阶 Slater 行列式波函数 $|\Psi_p\rangle$ 的线性组合,即

$$|\Gamma_r(PJM)\rangle = \sum_p B_{rp} |\Psi_p\rangle. \quad (4)$$

在 MCDF 方法中,任一原子态 α 的波函数 $|\alpha(PJM)\rangle$ 由具有相同 P, J 和 M 量子数的组态波函数 $|\Gamma_r(PJM)\rangle$ 线性组合而成,即

$$|\alpha(PJM)\rangle = \sum_{r=1}^{n_c} C_r(\alpha) |\Gamma_r(PJM)\rangle, \quad (5)$$

式中 n_c 是组态波函数的个数, $C_r(\alpha)$ 为组态混合系数.

将原子态波函数(5)式作用于体系的 Dirac-Coulomb Hamiltonian 量,则可得到相关原子态的能量. 作为微扰,进一步考虑其他效应对这些 Hamiltonian 量的修正,如 Breit 修正^[1,2]和主要的量子电动力学 QED 效应^[1,2](即自能和真空极化),我们可以对能量作进一步的修正.

2.2. 跃迁概率的计算

根据含时微扰理论,单位时间量子体系从激发态 β 波函数为 $|\beta(P_\beta J_\beta M_\beta)\rangle$ 到低能态 α (波函数为 $|\alpha(P_\alpha J_\alpha M_\alpha)\rangle$) 的爱因斯坦自发跃迁概率为

$$A_{\beta\alpha} = \frac{2\pi}{2j_\beta + 1} \sum_{M_\beta} \sum_{M_\alpha} |M_{\beta\alpha}|^2, \quad (6)$$

其中 j_β 是激发态 β 的总角动量, $M_{\beta\alpha}$ 是从激发态 β 到

较低的 α 态的跃迁矩阵元,可表示为

$$\begin{aligned} M_{\beta\alpha} &= \langle \alpha(P_\alpha J_\alpha M_\alpha) | \mathcal{O}^{(L)} | \beta(P_\beta J_\beta M_\beta) \rangle \\ &= \sum_{r,s} C_r(\alpha) C_s(\beta) \Gamma_r(P_r J_r M_r) | \\ &\quad \times \mathcal{O}^{(L)} | \Gamma_s(P_s J_s M_s) \rangle, \end{aligned} \quad (7)$$

上式中 $\mathcal{O}^{(L)}$ 是辐射电磁场的阶数为 L 的张量算符.

当考虑由于发射光子而引起的辐射跃迁初、末态电子密度的重排时,初、末态的轨道波函数将不再严格正交. 若用 $D_{pq}(kl) = \langle \Psi_p | \Psi_q \rangle = \det\{d_{pq}(kl)\}$ 来表示与辐射跃迁初、末态相联系的两个行列式波函数的重叠积分,其中 $d_{pq}(kl) = \langle \psi_k | \psi_l \rangle$, ψ_k 和 ψ_l 分别表示一系列与初、末态相联系的单电子的旋轨波函数. 则方程(7)中的矩阵元可进一步表示为

$$\begin{aligned} &\Gamma_r(P_r J_r M_r) | \mathcal{O}^{(L)} | \Gamma_s(P_s J_s M_s) \\ &= \sum_{p,q} \sum_{k,l} B_{rp} B_{sq} \langle \psi_k | \mathcal{O}^{(L)} | \psi_l \rangle D_{pq}(kl), \end{aligned} \quad (8)$$

其中矩阵元 $\langle \psi_k | \mathcal{O}^{(L)} | \psi_l \rangle$ 可通过下式计算

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | \mathcal{O}^{(L)} | \psi_l \rangle &= \left(\frac{(2j_l + 1)\omega}{\pi c} \right)^{1/2} (-1)^{j_l - 1/2} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} j_k & L & j_l \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \bar{M}_{kl}, \end{aligned} \quad (9)$$

式中 \bar{M}_{kl} 是径向积分,对于不同的跃迁类型(如,电偶极、磁偶极等)有不同的表达式^[1]. 在具体的计算中,径向积分 \bar{M}_{kl} 可以分别在长度和速度规范下计算并用以检验所用的波函数的精确性.

2.3. 弛豫效应的考虑

为了研究不同内壳层电子激发引起的弛豫效应,具体计算中,我们将选取的组态分为六组,即 $3p^6, 1s^{-1}4s, 2s^{-1}4s, 2p^{-1}4s, 3s^{-1}4s$ 和 $3p^{-1}4s$,利用 GRASP92 程序的扩展能级优化模型(EOL)^[2]分别对其轨道波函数独立进行了计算. 另外,在对 Ar 原子的 k_α 和 k_β 线的波长和跃迁概率的计算中,我们将跃迁初、末态的能级分为三组,一组为 $1s2s^22p^63s^23p^6(1s^{-1})$,共一个能级($^2S_{1/2}$);另两组分别为 $1s^22s^22p^53s^23p^6(2p^{-1})$ 和 $1s^22s^22p^63s^23p^5(3p^{-1})$,各有两个能级($^2P_{1/2}$ 和 $^2P_{3/2}$),并分别独立计算各组态的波函数和能级. 当然,由于对跃迁初、末态电子波函数的分开独立计算,跃迁初、末态的轨道波函数已不再严格正交. 为了进一步考虑这一效应对跃迁概率的影响,在辐射跃迁概率的计算中我们进一步包括了各种重叠积分的贡献^[3].

3. 结果与讨论

3.1. 弛豫效应对平均轨道半径的影响

图1展示了中性Ar原子在其占据轨道 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p$ 上的一个电子被激发到 $4s$ 时,基组态($3p^6$)和各激发组态 $1s^{-1}4s, 2s^{-1}4s, 2p^{-1}4s, 3s^{-1}4s, 3p^{-1}4s$ 各轨道对应的电子平均轨道半径.

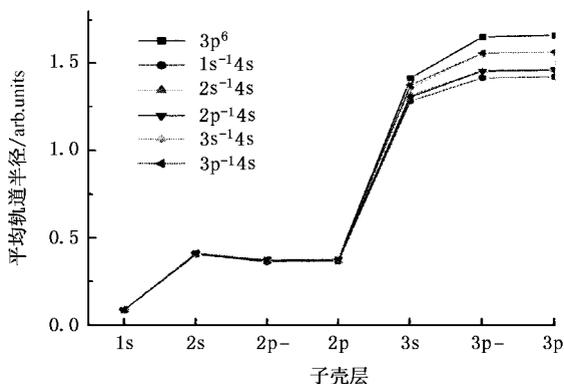


图1 6种组态情况下各壳层电子的平均轨道半径

从图中可以看出,由于对不同组态电子轨道波函数的独立计算(即计算中考虑了弛豫效应),不同组态对应的同一轨道的平均半径明显不同,且在激发组态情况下的结果要小于基组态情况下的结果.这说明,当内壳层电子被激发时,弛豫效应使得电子轨道收缩.另外,以基组态为基准,比较各激发组态情况下同一轨道对应的电子平均轨道半径与基组态情况下的偏差,结果表明越是内壳层电子的激发,上述偏差越大.例如,对于同一电子轨道 $3p_{3/2}$ 的平均轨道半径,在激发组态 $1s^{-1}4s$ 时与基组态 $3p^6$ 时相比,偏差最大,依次是 $2s^{-1}4s, 2p^{-1}4s, 3s^{-1}4s$,而 $3p^{-1}4s$ 时与基组态 $3p^6$ 时相比,偏差最小.这说明越是内部壳层电子的激发,弛豫效应对电子平均轨道半径的影响越大,此外,从图中我们不难发现,弛豫效应对不同的电子轨道,其影响也不同.比如,比较基组态和各激发组态情况下 $1s_{1/2}, 2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 等电子的平均轨道半径的变化情况可以发现, $1s_{1/2}$ 轨道的变化最小,而 $2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, 3s_{1/2}, 3p_{1/2}$ 和 $3p_{3/2}$ 的变化依次增大,在 $3p_{3/2}$ 轨道时这种变化最大.这表明,弛豫效应对较外壳层的电子轨道平均半径的影响要大于较内的壳层.

3.2. 弛豫效应对电子波函数的影响

图2展示了考虑弛豫效应后 $3p^6, 1s^{-1}4s, 2s^{-1}4s, 2p^{-1}4s, 3s^{-1}4s$ 和 $3p^{-1}4s$ 六种组态情况下各壳层轨道上电子概率密度的变化情况.

从图中可以看出,由于在波函数的计算中考虑了弛豫效应,对于同一轨道(如图2.(g)中的 $3p_{3/2}$),不同内壳层电子的激发导致的该电子轨道概率密度最大值的位置与基组态相比都向左移动,但移动程度表现出规律性的不同, $3p^{-1}4s$ 激发组态的主峰与基态情况下的主峰离得最近, $3s^{-1}4s$ 激发组态次之,依次是 $2p^{-1}4s, 2s^{-1}4s$,而 $1s^{-1}4s$ 激发组态的主峰与基态的主峰离得最远.这表明,越是离核近的内壳层电子的激发,弛豫效应对其他电子波函数的影响越大.另外,比较六种组态下弛豫效应对不同轨道的电子概率密度影响,可以发现:对 $1s_{1/2}$ 轨道,其在各种激发组态与基组态情况下的概率密度分布的差别最小,而在 $2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, 3s_{1/2}, 3p_{1/2}, 3p_{3/2}$ 轨道上这种差别依次增大,在 $3p_{3/2}$ 轨道上这种差别最为明显.这说明,弛豫效应对外壳层电子轨道波函数的影响要比内壳层的大.

3.3. 弛豫效应对辐射跃迁能和跃迁概率的影响

为了进一步研究弛豫效应对辐射跃迁能以及跃迁概率的影响,表1列出了在考虑弛豫效应和不考虑弛豫效应两种情况下Ar原子 k_{α} 线和 k_{β} 线的跃迁波长和概率.另外,作为对计算跃迁概率时所用波函数精确性的一种判据,这里进一步列出了其在速度和长度两种规范下的结果.

首先,比较表中不考虑弛豫效应和考虑时 k_{α} 和 k_{β} 线跃迁波长和概率的计算结果.考虑弛豫效应后跃迁波长和概率都增大,但跃迁波长的变化不大,而跃迁概率的变化比较大.这说明,弛豫效应对跃迁能的影响并不十分明显,而对跃迁概率有较大的影响.比如,对于长度规范下的 $k_{\alpha 1}$ 线而言,不考虑弛豫效应和考虑弛豫效应两种情况下波长的偏差为0.14%,而跃迁概率的偏差为4.59%;其次,就跃迁概率而言,弛豫效应引起的 k_{β} 线的变化比 k_{α} 线更大.比如,在长度规范下 $k_{\alpha 1}$ 线的概率的变化为4.59%,而 $k_{\beta 1}$ 线的变化却为16.39%.这从另一方面反映出弛豫效应对外壳层电子波函数的影响要比内壳层大,最后,我们可以进一步通过比较不同规范下计算结果的一致性来说明考虑弛豫效应的重要性.

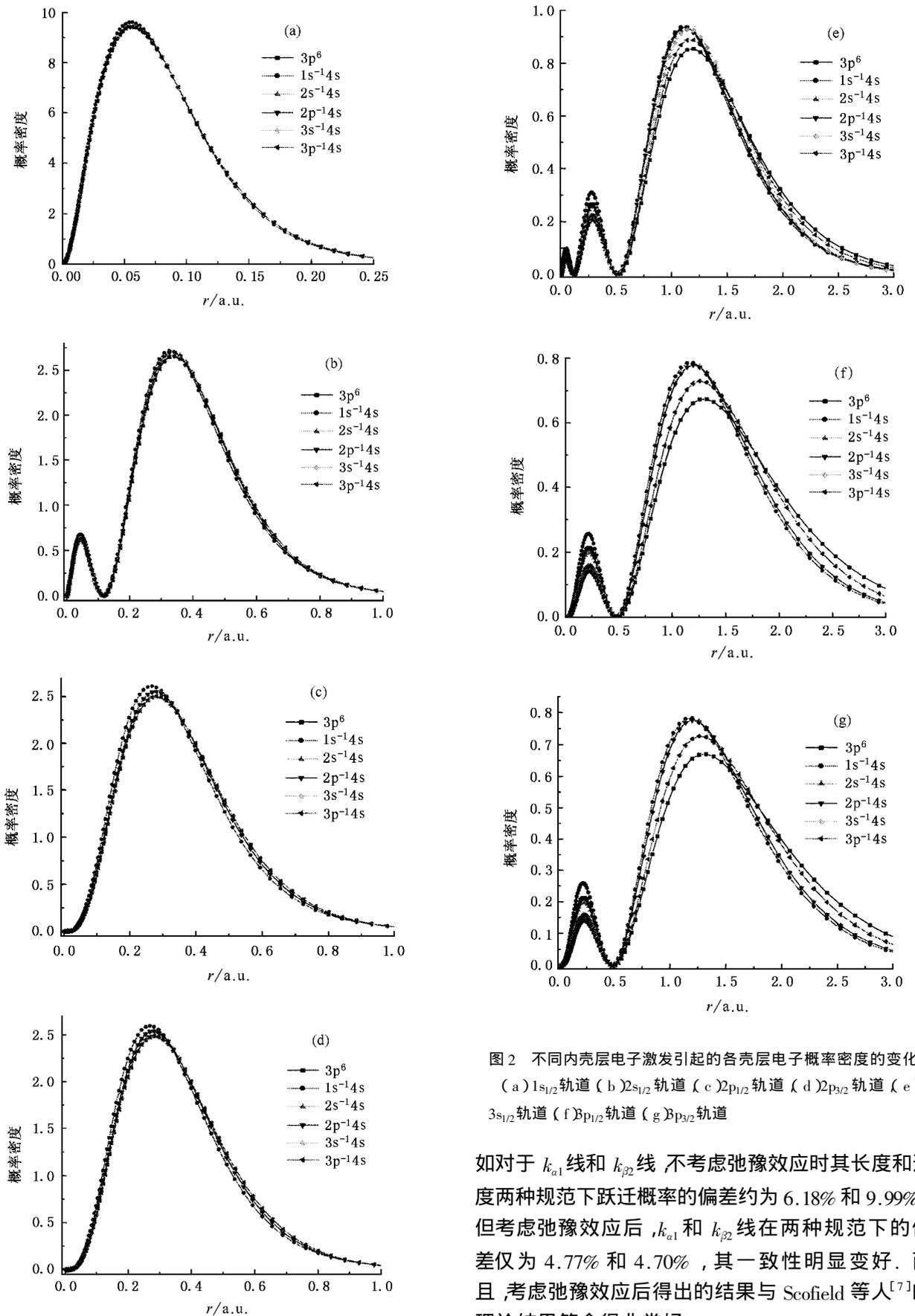


图2 不同内壳层电子激发引起的各壳层电子概率密度的变化
(a) $1s_{1/2}$ 轨道 (b) $2s_{1/2}$ 轨道 (c) $2p_{1/2}$ 轨道 (d) $2p_{3/2}$ 轨道 (e) $3s_{1/2}$ 轨道 (f) $3p_{1/2}$ 轨道 (g) $3p_{3/2}$ 轨道

如对于 k_{a1} 线和 $k_{\beta2}$ 线, 不考虑弛豫效应时其长度和速度两种规范下跃迁概率的偏差约为 6.18% 和 9.99%, 但考虑弛豫效应后, k_{a1} 和 $k_{\beta2}$ 线在两种规范下的偏差仅为 4.77% 和 4.70%, 其一致性明显变好. 而且, 考虑弛豫效应后得出的结果与 Scofield 等人^[7] 的理论结果符合得非常好.

表 1 考虑和不考虑弛豫效应情况下计算的 Ar 原子的 k_{α} 和 k_{β} 线的波长和跃迁概率

跃 迁	规 范	不 考 虑 弛 豫		考 虑 弛 豫		Scofield ^[7] A/s^{-1}
		$\lambda/\text{\AA}$	A/s^{-1}	$\lambda/\text{\AA}$	A/s^{-1}	
$k_{\alpha 1} : 2p^{-1} 2p_{3/2} - 1s^{-1} 2s_{1/2}$	B	4.18156	6.85613(13)	4.18737	7.18602(13)	7.16968(13)
	C		7.2799(13)		7.5285(13)	
$k_{\alpha 2} : 2p^{-1} 2p_{1/2} - 1s^{-1} 2s_{1/2}$	B	4.18469	3.46694(13)	4.19051	3.63418(13)	3.61522(13)
	C		3.6800(13)		3.74119(13)	
$k_{\beta 1} : 3p^{-1} 3p_{3/2} - 1s^{-1} 3s_{1/2}$	B	3.86662	6.15405(12)	3.88121	7.36075(12)	7.29120(12)
	C		6.76538(12)		7.85848(12)	
$k_{\beta 2} : 3p^{-1} 3p_{1/2} - 1s^{-1} 3s_{1/2}$	B	3.86683	3.10903(12)	3.88143	3.72422(12)	3.70636(12)
	C		3.41963(12)		3.89922(12)	

注: λ 为跃迁波长; A 为跃迁概率; B 表示长度规范; C 表示速度规范

4. 结 论

本文利用多组态 Dirac-Fock(MCDF) 理论方法, 通过对 Ar 原子基组态 $3p^6$ 和 $1s^{-1} 4s 2s^{-1} 4s 2p^{-1} 4s$, $3s^{-1} 4s$ 以及 $3p^{-1} 4s$ 激发组态情况下电子波函数的计算, 系统地研究了内壳层电子激发(或电离) 引起的电子轨道波函数的弛豫效应及其变化规律. 结果

表明: 内壳层电子激发引起的外层电子的弛豫最大, 而不论是内壳层还是外壳层电子激发对内壳层的影响都不显著; 基于这些已经考虑了弛豫效应后获得的初末态的波函数, 进一步研究了弛豫效应对 Ar 原子的 k_{α} 和 k_{β} 线的波长和跃迁概率的影响. 正如我们所期望的那样, 弛豫效应对与外壳层有关的跃迁性质的影响明显大于对与内壳层有关的跃迁性质的影响.

- [1] Grant I P 1974 *J. Phys.* B **7** 1458 ;
Grant I P, Mckenzie B J, Norrington P H 1980 *Compt. Phys. Commun.* **21** 207
- [2] Parpia F A, Froese Fischer C, Grant I P 1996 *Compt. Phys. Commun.* **94** 249
- [3] Fritzsche S, Froese Fischer C, Dong C Z 2000 *Compt. Phys. Commun.* **124** 340
- [4] Dong C Z, Xie L Y, Fritzsche S 2002 *Nucl. Phys. Rev.* **19** 81 (in Chinese) [董晨钟、颌录有、Fritzsche S 2002 原子核物理评论 **19** 81]
- [5] Xie L Y, Dong C Z, Zhou X X 2002 *J. At. Mol. Phys.* **19** 54 (in Chinese) [颌录有、董晨钟、周效信 2002 原子与分子物理学报 **19** 54]
- [6] Dong C Z, Fritzsche S, Fricke B 2001 *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **157** 114
- [7] Scofield J H 1974 *Phys. Rev. A* **9** 1041

Effects of relaxation induced by excitation (or ionization) of inner subshell electrons on the wave functions and transition probabilities ^{*}

Li Jie¹⁾ Dong Chen-Zhong^{1,2)†} Xie Lu-You¹⁾

¹⁾ College of Physics and Electronic Engineering , Northwest Normal University , Lanzhou 730070 , China)

²⁾ Center of Theoretical Nuclear Physics , National Laboratory of Heavy Ion Accelerator of Lanzhou , Lanzhou 730000 , China)

(Received 14 June 2004 ; revised manuscript received 29 June 2005)

Abstract

The relaxation effects induced by excitation (or ionization) of inner subshell electrons and their influences on the electronic wave functions of the ground configuration $3p^6$ and five excited configurations $1s^{-1}4s$, $2s^{-1}4s$, $2p^{-1}4s$, $3s^{-1}4s$, and $3p^{-1}4s$ in Argon have been systematically studied by using the Multi-configuration Dirac-Fock method (MCDF). Furthermore , the transition energies and probabilities of argon from k_α and k_β lines have been presented and discussed in cases with and without relaxation , and also a comparison has been made with some existing theoretical calculations .

Keywords : MCDF method , relaxation effects , electronic wave functions , transition probabilities

PACC : 3120 , 3330

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10274062 , 10376026 , 10434100) , the Foundation for Excellence Young Teacher by the Ministry of Education , the Foundation of International Cooperating for Ministry of Science and Technology (Grant No. CI-2004-01) the Foundation of Northwest Normal University (Grant No. NWNNU-KJXGCG-214) and the Foundation for Young Teacher of Northwest Normal University (Grant No. NWNNU-QN-2003-28) .

[†] Corresponding author . E-mail : dongcz@nwnu.edu.cn