

Be⁺ 离子内壳激发态的能级、精细结构和跃迁波长

邓文生 李前树*

北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081

摘要 采用鞍点和鞍点复数转动方法计算了 Be⁺ 离子双激发共振态的精细结构能级, 用截断变分法进一步饱和函数空间得到更精确的非相对论能量. 并进行了相对论效应和质量极化修正. 得到了相关共振态的跃迁波长. 计算结果较其他理论更符合实验值.

关键词 精细结构 共振态 跃迁波长 Be⁺

对原子和离子的双、三多激发共振态能量、精细结构、跃迁波长等的计算是很富有挑战性的工作, 因为伴随这些共振态有无穷多的开通道, 并存在着很强的电子关联效应, 增加了计算的困难. Rødbro 等^[1]报道了锂离子体系双、三多激发共振态的高解析度的 Auger 谱实验结果, Chung^[2]用鞍点变分法对这些态进行了计算, 能量的计算是用近似的闭通道波函数法. 后来, Piangos 等^[3]利用 SST(state-specific theory)理论方法计算了类锂等电子系列多激发态的辐射跃迁寿命和能量. Kiernan^[4]和 Azuma^[5]采用不同的实验方法同时观察到了许多洞 Li 离子的位于²P⁰ 以上的共振态. Chung 和 Gou^[6-8]采用鞍点复转动技术对类锂离子多激发共振态的能量和宽度进行了计算. Diehl^[9]和 Cubaynes^[10]等针对²P⁰, ²S, ²P 共振态的能量及宽度进行了大量的高精度测量. 与此同时, Hartree - Fock 组态相互作用法(HF-CI)、多通道组态相互作用 Dirac-Fock 法(MCDF)、R-矩阵法也被应用来标识这些共振态, 我们也进行了这方面的计算尝试^[11]. 采用上述不同方法得到的相关计算结果基本上能相互吻合, 但对高位三激发态的标识差别很大, 有待进一步研究.

由于计算机资源的增加和计算方法的改进, 为高精度计算这些共振态的能量、精细结构、跃迁波长等奠定了基础, 本文选用的波函数具有远多于文献[2]的线性参数项和角动量-自旋耦合分波项, 取得了高精度的计算结果, 同时也计算了更多的激发共振态.

1 理论方法

在 LS(总轨道角动量-总自旋角动量)耦合表象下, 类锂离子体系的非相对论 Hamiltonian 为

2000-07-24 收稿, 2000-11-23 收修改稿

* 联系人

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^3 \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{4}{r_i} \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^3 \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1)$$

通常,内壳激发3电子体系的鞍点波函数可以写为^[12]

$$\Psi_b(1,2,3) = A \sum_{m_{nk}} C_{m_{nk}}^{l_1, l_2, l_3} \cdot [1 - P_{1s}(r_1)] \cdot [1 - P_{1s}(r_2)] \cdot [1 - P_{1s}(r_3)] \cdot \phi_{m_{nk}}(r_1, r_2, r_3) \cdot Y_{l_1, l_2, l_3}^{LM}(r_1, r_2, r_3) \cdot X(1,2,3), \quad (2)$$

波函数的径向部分为

$$\phi_{m_{nk}}(r_1, r_2, r_3) = r_1^m r_2^n r_3^k \exp(-\alpha_i r_1 - \beta_i r_2 - \gamma_i r_3), \quad (3)$$

投影算符为

$$P_{1s}(r_i) = |\phi_0(r_i)\rangle \langle \phi_0(r_i)|, \quad (4)$$

并取空轨道为

$$\phi_0(r) = \left(\frac{q^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-qr). \quad (5)$$

在鞍点变分方法中,(5)式的空轨道非线性参数 q 通过优化能量极大确定,(2)式的线性参数 C 和(3)式的非线性参数 $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ 通过优化能量极小获得,于是由波函数 $\Psi_b(1,2,3)$ 得到共振态的鞍点能量 E_b .

为改善鞍点能量 E_b 和共振态波函数,利用截断变分法再获得鞍点能量的截断饱和修正值 E_{RV} . 总波函数展开为

$$\Psi'_b(1,2,3) = D_0 \Psi_b(1,2,3) + \Psi_e(1,2,3), \quad (6)$$

为了尽量饱和波函数空间,在总波函数 $\Psi'_b(1,2,3)$ 中增加了 $\Psi_e(1,2,3)$,一般取与 $\Psi_b(1,2,3)$ 相同的形式,但选用不同的非线性参数,可由截断变分法进行的优化能量极小过程得到.

为获得更高精度的共振态能量计算值,必须考虑相对论效应修正(包括 Kinetic 能量(P^4)项 \hat{H}_{KE} 、Darwin 项 \hat{H}_{DT} 、电子-电子相关 \hat{H}_{EECT} 和轨道-轨道相互作用 \hat{H}_{OO})和质量极化修正(\hat{H}_{MP}). 相对论效应修正计算到一级微扰,质量极化修正精确到无穷级,文献[13]给出了这些微扰算符的详细表达式. 相对论效应和质量极化修正能量为

$$E_{REL} = \langle \Psi_b | \hat{H}_{KE} + \hat{H}_{DT} + \hat{H}_{EECT} + \hat{H}_{OO} + \hat{H}_{MP} | \Psi_b \rangle. \quad (7)$$

共振态的总能量可描述为

$$E_{total} = E_b + E_{RV} + E_{REL} + E_s, \quad (8)$$

式中的 E_s 是共振态的能量位移,它反映了束缚空间与连续空间之间的相互作用,利用鞍点复数转动方法^[14]可得到.

精细结构的能量微扰算符为

$$\hat{H}_{FS} = \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_{SOO}, \quad (9)$$

在 Pauli-Breit 相对论近似下,电子自旋与轨道 \hat{H}_{SO} 、自旋与自旋 \hat{H}_{SS} 和自旋与其他轨道 \hat{H}_{SOO} 相互作用的能量微扰算符可由文献[13]查出,在 LSJ 表象中,精细结构波函数表示为

$$\Psi_{LSJJ_z} = \sum_{M_{S_z}} \langle LSMS_z | JJ_z \rangle \Psi_b(1,2,3), \quad (10)$$

通过一级微扰原理可得到相对于重心能量

$$E_{CC} = \frac{\sum_J (2J+1) E_J}{\sum_J (2J+1)}, \quad (11)$$

的精细结构能级

$$(\Delta E_{FS})_J = \langle \Psi_{LSJJ_z} | \hat{H}_{FS} | \Psi_{LSJJ_z} \rangle, \quad (12)$$

从 J 到 $J-1$ 的精细结构能级间隔可表示为

$$v_{J \rightarrow J-1} = [(\Delta E_{FS})_J - (\Delta E_{FS})_{J-1}] / hc. \quad (13)$$

电偶极跃迁中, 辐射谱线的波长为选择规则所允许的两能级之间跃迁所对应的波长

$$\lambda_{ki} = \frac{hc}{E_k - E_i} = \frac{1}{2R\Delta E_{ki}}, \quad (14)$$

其中 R 为对应共振态粒子的 Rydberg 常数.

2 结果分析及讨论

本文研究了 Be^+ 离子内壳激发体系的 13 个态, 它们是一个最低的 $4P^0$ 态、4 个最低的 $2S^e$ 态、5 个 $2P^0$ 态、3 个 $2D^e$ 态.

由于计算资源的改善, 使用了更多的角动量-自旋分波数, 其分波数范围为 20 ~ 36; 基波函数中的线性参数个数也远大于文献[2], 其个数范围为 384 ~ 820. 得到的鞍点能量 E_b 绝对值相对于文献[2]有显著增加, 幅度为 $-0.002 \sim -0.005$ a.u. 为了进一步改进这些能量, 运用截断变分法, 改进的能量部分 E_{RV} 幅度范围为 $-0.0000187 \sim -0.0000996$ a.u.

鞍点能量 E_b 由波函数闭通道部分计算得到. 为获得更高精度的共振态能量计算值, 需考虑位于 Be^+ 离子离化阈之上的闭通道与开通道相互作用而引起的共振态能量位移 E_s . 对产生自电离的共振态, 用多通道鞍点复数转动方法, 得到了共振态的能量位移 E_s , 幅度范围为 $-0.0000478 \sim 0.0005698$ a.u. 体系的非相对论部分能量是截断饱和修正 E_{RV} 、位移 E_s 和鞍点能量 E_b 之和.

要获得更精确的共振态能量, 除去考虑截断饱和修正 E_{RV} 和位移修正 E_s 之外, 还需进一步通过质量极化和相对论微扰来修正, 相对论微扰算符包括: Kinetic 能量(P^4)项、Darwin 项、电子-电子相关和轨道-轨道相互作用项. 相对论修正采用一级微扰原理, 质量极化修正精确到无穷级.

利用 $(1s^2 2s^2)^1S$ 基态能量 $E_{BeI} = -14.669675$ a.u., 计算得到这些共振态的能量项值(eV), 图 1 绘出了我们的计算值和报道的实验结果, 显然, 两者能很好地吻合.

图 1 的相对论能量是重心能量, 如果再考虑自旋-轨道、自旋-其他轨道和自旋-自旋相互作用, 可以得到 J 精细结构能量.

相对于重心能量的不同 J 的位移和精细结构分裂值列于表 1.

图 2 标绘出了这些共振态的辐射跃迁波长, 与文献[3]的结果对比, 本文中的相关计算值与之相一致. 关于 Be^+ 体系的内壳激发态的这些计算结果预期对今后的实验有一定参考价值.

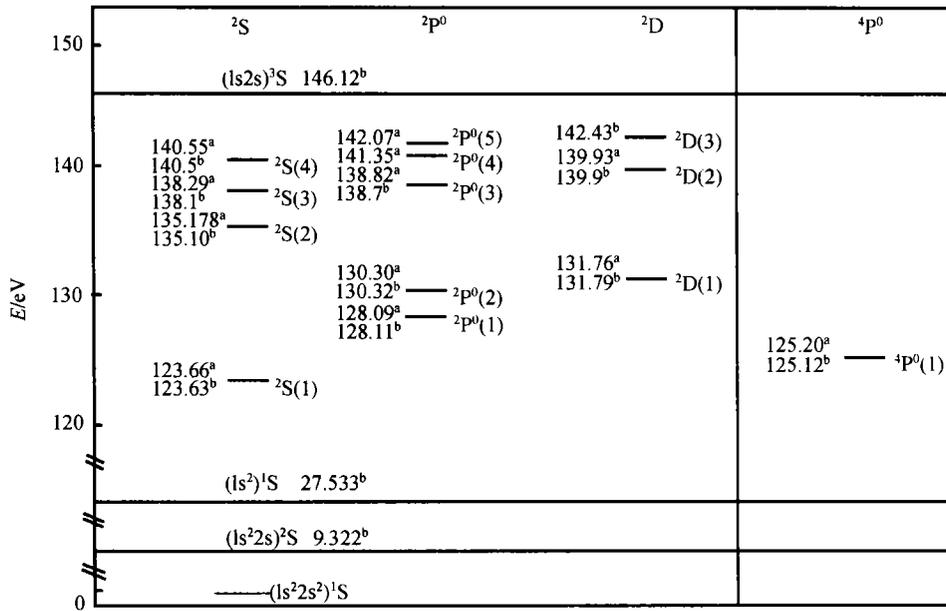


图 1 类锂 Be⁺ 离子内壳激发自离化 1s2l2l' 组态的能级 (eV)

a 为本工作; b 为文献[1]

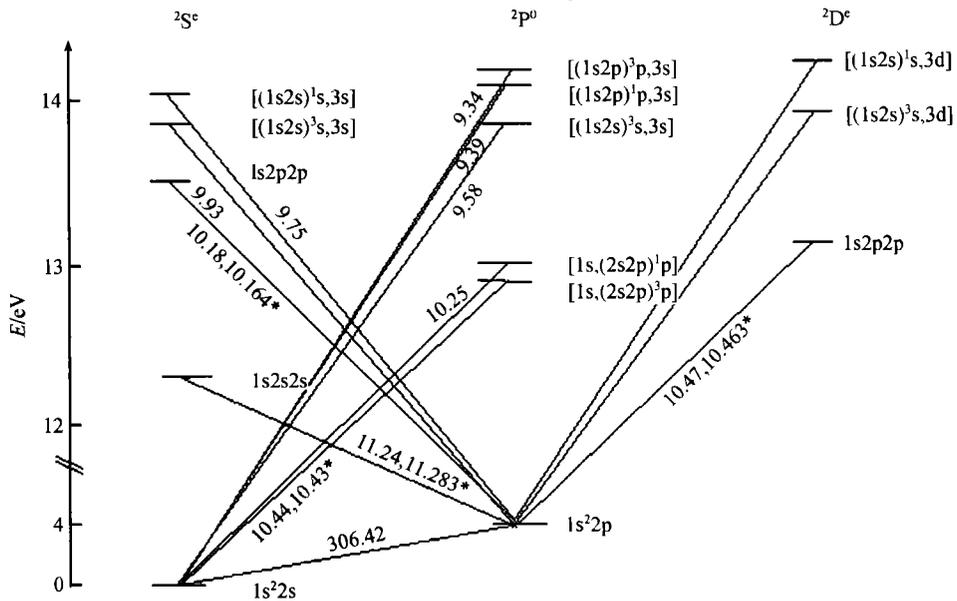


图 2 类锂 Be⁺ 离子内壳双激发态的跃迁波长 (nm)

* 文献[3]

表 1 类锂 Be⁺ 离子双激发态相对于重心能量 (E_{CC}) 的精细结构能量修正 (ΔE_J) 和分裂值 ($\nu_{J \rightarrow J-1}$)

$\tilde{\nu}$	$E_{CC}/(\text{a.u.})$	ΔE_J		ΔE_J	$\nu_{3/2-1/2}$ /cm ⁻¹	$\nu_{5/2-3/2}$ /cm ⁻¹
		$J = L - 1/2/\text{au}$	$J = L + 1/2/\text{au}$	$J = L + 3/2/\text{au}$		
$[1s, (2s2p)^3p]^2P^0$	-9.962354	-0.0000394	0.0000197		13.0	
$[1s, (2s2p)^1p]^2P^0$	-9.881158	0.0000195	-0.0000097		-6.4	
$[(1s2s)^3s, 3p]^2P^0$	-9.568031	0.0000160	-0.0000080		-5.3	
$[(1s2s)^1s, 3p]^2P^0$	-9.474980	0.0000049	-0.0000025		-1.6	
$[(1s2p)^3p, 3s]^2P^0$	-9.448378	-0.0000275	0.0000138		9.1	
$(1s2p2p)^2D$	-9.827540	0.0000605	-0.0000403			-22.1
$[(1s2s)^3s, 3d]^2D$	-9.527338	0.0000040	-0.0000027			-1.5
$[(1s2s)^1s, 3d]^2D$	-9.435846	-0.0000158	0.0000105			5.8
$(1s2s2p)^4P^0$	-10.068618	0.0000029	-0.0000251	0.0000158	-6.12	9.0

参 考 文 献

- 1 Rfdbro M, et al. High-resolution projective Auger spectroscopy for Li, Be, B, and C excited in single gas collisions. I. Line energies for prompt decays. J Phys, 1979, B12: 2413
- 2 Chung K T. Saddle-point technique for autoionizing states of the lithium atom. III. Low-lying triply excited resonances, Phys Rev, 1982, A25: 1596
- 3 Piaongos N A, et al. Radiative lifetimes of triply excited states of the Li isoelectronic sequence. Phys Rev, 1993, A48: 4142
- 4 Kiernan L M, et al. High-resolution photoion yield measurements of 'Hollow' atomic lithium. J Phys, 1995, B28, L161
- 5 Azuma Y, et al. New photon-induced triply excited hollow atom states of lithium. Phys Rev Lett, 1995, 74: 3768
- 6 Chung K T, et al. Energies and lifetimes of triply excited states of lithium. Phys Rev, 1995, A52: 3669
- 7 Chung K T, et al. High ²P^o resonances of a triply excited lithium atom. Phys Rev, 1996, A53: 2189
- 8 Gou B C, et al. Energy and lifetime of triply excited states of lithium-like beryllium and carbon. J Phys, 1996, B29: 6103
- 9 Diehl S, et al. High resolution measurements of partial photoionization cross sections in hollow lithium: A critical comparison with advanced many-body calculations. Phys Rev Lett, 1996, 76: 3915
- 10 Cubaynes D, et al. First photoexcitation measurements and R-matrix calculations of even-parity hollow states in laser-excited lithium atoms. Phys Rev Lett, 1996, 77: 2194
- 11 Deng Wensheng, et al. Energies, Fine structures, and transition rates of the core-excited states in hell. International Journal of Quantum Chemistry, 2000, 76: 656
- 12 Davis B F, et al. Identification of doubly- and triply-excited Be⁺ resonances in a high-resolution Auger spectrum. J Phys, 1982, B15: 3113
- 13 Yang Han Y, et al. Energy, Fine-structure, and hyperfine-structure studies of the core-excited states $1s2s2p^2(^3P)$ and $1s2p^3(^5S)$ for Be-like systems. Phys Rev, 1995, A51: 3621
- 14 Chung K T, et al. Saddle-point complex-rotation method for resonances. Phys Rev, 1982, A26: 3278