

# 类锂 $V^{20+}$ 离子的能级结构和偶极跃迁振子强度的理论研究

研究生：韩秋菊

指导教师：王治文 教授

学科专业：理论物理

## 中文摘要：

简要地回顾了原子分子物理学发展的历史及现状，特别阐述了高离化原子，因为高离化原子在实验物理、天体物理以及核物理中经常遇到，所以研究它们的性质可以促进相关的实验物理以及理论物理的发展。类锂原子体系，特别是具有  $1s^2$ -原子实的三电子体系由于其特殊性而具有重要意义。本文利用全实加关联方法计算了类锂  $V^{20+}$  离子  $1s^2nl$  ( $l = s, p, d; n \leq 9$ ) Rydberg 系列的能级结构和偶极跃迁振子强度。非相对论能量及波函数用 Rayleigh-Ritz 变分法确定；相对论修正和质量极化效应用微扰论计算；量子电动力学修正用有效核电荷数方法计算。在能级精细结构的计算中不仅考虑了自旋-轨道相互作用还计及自旋-其它轨道相互作用。

依据单通道量子亏损理论，确定了  $V^{20+}$  离子  $1s^2nl$  ( $l = s, p, d; n \leq 9$ ) 这三个 Rydberg 系列的量子数亏损。用这些作为能量缓变函数的量子亏损，可以实现对任意高激发态 ( $n \geq 10$ ) 能量的可靠预言。用在计算能量过程中确定的波函数，计算了  $V^{20+}$  离子  $1s^2ns-1s^2np$  ( $n \leq 9$ ) 及  $1s^2np-1s^2nd$  ( $n \leq 9$ ) 跃迁的振子强度。将这些分立态振子强度与单通道量子亏损理论相结合，得到在电离域附近束缚态间的偶极跃迁振子强度以及束缚态-连续态跃迁的振子强度密度，从而将  $V^{20+}$  离子的这一重要光谱特性的理论预言外推到整个能域。

## 关键词：

$V^{20+}$  离子；电离势；量子亏损；振子强度

# 1 引 言

## 1.1 原子分子物理学概述

原子分子是物质结构的重要层次，是联系微观世界和宏观世界的桥梁，宏观状态的物质特性、复杂体系的运动规律以及宇观客体的演化无一不与原子分子的结构、性质、相互作用和运动规律密切相关。原子论最早是由古希腊哲学家为了论证唯物主义主张作为哲学观点而提出来的，认为原子是最小的，不可再分的粒子，Atom 这个词本身就是不可分割的意思。到了 17 世纪以后，随着自然科学的发展，自然哲学终于脱离哲学的范畴而分立出来，成为独立的科学。随后又分化为各门学科，特别是化学的发展，才使得原子论建立在实验和理论的基础上。现代的原子分子物理研究的是原子内部组成和结构（特别是能级结构）、原子如何构成分子、分子的能级结构以及动力学问题。尽管光谱数据的积累从 19 世纪末就已经开始，但原子分子物理作为一门科学却是从 20 世纪才开始的。

首先波尔 (N.Bohr) 在 1913 年分析了过去的氢原子光谱数据，提出了原子中的电子处于不同能级状态的量子论。接着弗兰克 (J.Franck) - 赫兹 (G.Hertz) 利用电子束与原子气体碰撞实验证实了原子中电子的能级结构，很快揭示了物质的波粒二象性并建立了量子力学，从而开始了原子物理发展的黄金时期。这一时期理论上主要是发展量子力学，实验上主要利用光谱学方法研究原子的能级结构，利用电子碰撞研究动力学问题。随着光谱仪分辨率的提高，发现了能级精细结构和超精细结构现象。但自从 1932 年发现了中子，1936 年发现裂变现象之后，许多原子物理学家将注意力转移到了原子核物理的研究上来，原子分子物理的研究陷入低潮。直到 1970 年肖洛 (A.L.Schawlow) 等研制成功窄带调频染料激光器，并用来发展激光光谱学方法，由于激光器的高分辨率和高单色亮度的特点，它已经成为研究原子分子价壳层激发态结构，特别是跃迁概率很小的能级的主要手段。与此同时，由塞格巴恩 (K.M.Siegbahn) 发展的用高分辨电子能谱仪测量光电子和俄歇电子的能谱方法，也被用来研究原子的价、内壳层能级结构，发现了化学位移。80 年代后，波长可调且短到真空紫外、软 X 射线和硬 X 射线能区的同步辐射也发展成为研究原子分子高激发态、内壳层和离子激发态以及电离结构的主要手段，再加上 X 激光、受控核聚变和天体物理等需要大量高精度的原子、分子和离子结构及其相互作用的数据，这些使得原子分子物理又重新被人们所重视，并得到很快发展，促成了原子分子物理研究的新高潮。

## 1.2 原子分子的激发态结构

原子分子结构和动力学是原子分子物理学的基本问题, 研究内容包括原子分子结构(包括周围环境的影响)和各种粒子、辐射与原子分子相互作用两个方面。关于这方面的专家学者已经对原子的电子能级、分子的电子、振动和转动能级作了长期研究性工作, 并积累了大量数据, 特别是对基态及低激发态能级结构有了一个基本了解。实际上, 原子能级除内电子形成的内壳层能级, 还包含各种高激发态能级结构, 诸如价电子或内电子激发而形成的里德堡束缚态、近电离阈半线结构、双电子激发态、自电离态和电离连续结构等。

由于经典光源的单色性差、能谱密度低, 且频率固定不可调, 采用光激发的方法很难将原子、分子激发至所需要研究的激发态; 此外, 高激发的寿命通常很长, 而且随着主量子数  $n$  的增大而迅速增大, 自发辐射荧光十分微弱, 一般不能用荧光探测方法来研究; 最为关键的是, 由于高激发态的量子能级非常密集, 受到光谱本身各种增宽机制和光谱分光元件的限制, 因此传统的光谱学方法很难对原子分子的高激发态进行系统研究。随着能谱测量方法和技术的发展(如激光光谱、X 光谱、同步辐射光谱、电子能谱、离子能谱等), 使测量的分辨率大为改善, 以及多通道量子亏损理论、量子化学从头计算方法和大容量高速计算机技术的不断改善和发展, 对于一些较高激发态的光谱已经积累了丰富的数据。当前主要是用新发展的各种高分辨能谱技术将原子分子这些丰富的激发态能级和动力学特性更多地测量出来, 建立、完善和发展处理束缚态和连续态特别是高激发态的量子力学理论。下面简单介绍里德堡态、自电离态和近阈结构。

里德堡态是指原子或分子中的电子(通常是一个)跃迁到主量子数  $n$  较高的轨道上所形成的高激发电子态, 这时, 这个处于外层的电子离离子实(原子核+其它电子)很远, 可以近似地看作一个电子在一个电荷为  $+e$  的库仑场中运动, 不存在轨道贯穿, 即为类氢原子, 只是中心体的质量可能大于质子质量。早期研究里德堡态原子即把原子激发到高激发态多利用气体放电或紫外光子吸收方法, 可调谐激光和同步辐射的应用使里德堡原子的研究工作取得新发展, 使用两束或多束激光分步激发或电离使原子激发、退激发、再激发则可得到高角动量的里德堡原子。

自电离态的激发能超过电离能, 因而不是一个稳态, 它可以通过放出一个正能量电子到达离子的低激发态或者基态, 或者放出一个光子到原子低激发态, 或者分子解离成两个离子。自电离态与天体物理、受控核聚变研究有关, 最常见的一种自电离态是原子的一个内壳层电子被激发到外层轨道形成里德堡态, 另一类自电离态就是双电子激发形成的里德堡态。

对于原子分子内壳层激发态来说, 近阈结构和扩展 X 射线吸收精细结构是一个重要现象。近阈的情况很复杂, 包含的信息涉及原子中内壳层电子被激发形成低激发束缚电子态、里德

堡态、激子态、电离连续区共振态 (自电离态) 以及化学位移等。

### 1.3 原子结构的理论处理方法

自量子力学诞生至今, 原子分子物理学已迅速发展成为一门相对独立且日趋成熟的物理学分支, 而原子结构问题一直是原子分子物理的主要研究对象之一。从最初对实验上观测到的原子能级和谱线强度的成功解释, 以及一些简单情形下的能级和线强的定量计算 (若以现今如今的测量标准来衡量的话, 当时的计算是比较粗略的), 到现在对于类氢和类氦系统精确的理论计算 (计算结果几乎达到光谱学水平), 原子结构理论已经发展成为一门系统完善的学科, 对原子结构和相互作用的研究已经成为检验基本物理定律的重要手段。

一个原子的能级结构是由组成原子的各个粒子之间的相互作用决定的。一般情况下, 相互作用是很复杂的, 不过对于氢原子来说这种作用就比较简单, 就是核外一个电子与原子核的库仑中心力场相互作用, 在非相对论情况下, 通过薛定谔 (Schrödinger) 方程求解。对于相对论情形, Schrödinger 方程不成立, 需要求解狄拉克 (Dirac) 方程。如果考虑多电子原子, 相互库仑作用除考虑各个电子与原子核的吸引外, 还要考虑每一对电子间的静电斥力。各个电子与原子核的吸引力是库仑中心力, 电子之间的排斥力一般情况下却不是, 而且各个电子的运动之间紧密关联, 互相影响, 无法严格求解, 必须用近似方法才能求解多电子原子方程。

在原子物理中, 各种近似方法的基本出发点是中心力场近似, 即多电子原子中各个电子都独立地在一个中心力场中运动。它有两个假设<sup>[1]</sup>: 一是每个电子是在核的中心力场和其他电子所产生的一个平均力场中运动。将多电子问题简化为单电子问题, 每个电子的运动就好像是独立的了, 可以对每一个电子列一个单电子 Schrödinger 方程, 解得一个单电子波函数, 总的波函数是各个电子波函数的乘积。二是假设其它电子所产生的这个平均力场也是一个中心力场。通过这两个假设即中心力场近似下, Schrödinger 方程的求解大为简化。核心问题就是要找出恰当的势能函数和径向波函数, 在此基础上, 再考虑各种非中心力作用, 就可以逐步求出复杂原子能级的细微结构和相应的波函数。这两类问题是原子结构理论计算的基本问题, 几十年来已经发展了许多有效的近似计算方法。

正像 Lindgren 所指出的那样<sup>[1]</sup>, 在原子结构理论中, 所有的计算方法本质上可以分为两大类, 即变分法和微扰法。各种组态相互作用方法 (如 MCHF, MCDF, Hylleraas 方法, 以及本文中使用的 FCPC 方法) 基本上均属于变分法的范畴。而多体微扰论 (MBPT) 和它的相对论形式 (RMBPT) 则属于微扰论的范畴之内。在变分法的框架内, 体系的波函数一般要向

一组尽可能完备的基矢做展开, 基矢的参数和混合系数通过使能量得到最小值的条件来确定。一般对于基矢的选取要耗费大量精力, 因为基矢选取的好坏直接影响到计算结果的稳定性和收敛性。Hylleraas 方法和 FCPC 方法就是两个明显的例子。微扰法在理论计算中的应用是十分广泛的, 因为在原子分子体系中, 除少数几个具有解析解外, 绝大多数体系的状态均需要近似求解 Schrödinger 方程, 其中主要困难在于多电子原子中电子关联作用, 使得体系状态方程不再具有可分离变量的形式  $r_{ij}$ , 由此造成求解上的困难。通常把描述原子体系的中心场近似看成是零级近似, 而把多体效应作为一种微扰来处理。在原子结构理论的研究中, 针对各种具体问题和不同的实际需要, 已经建立了各种各样的理论方法, 下面我们就在原子结构理论框架下, 对一些比较成熟的理论方法做一个简单的回顾。总的来说, 这些方法对于处理电子关联问题是十分有效的。

**Hylleraas 方法:** 1929 年, Hylleraas 首次从理论上计算了 He 原子的基态能量, 得到了令人信服的结果。其成功之处在于将电子间坐标  $r_{ij}$  引入了试探波函数, 合理地对体系的关联效应给出了描述。以后人们又将这种方法加以推广, 用其处理三电子和四电子体系问题。显然, 随着体系的电子数的增加, 用来展开波函数的基函数项会急剧增加, 目前尚难以应用到更多电子的复杂体系。另一方面, 从数学的角度讲, 两电子体系的波函数并不存在幂级数解。在 Bartlett<sup>[2]</sup>和 Fock<sup>[3]</sup>工作的基础上, Wither 在理论上曾证明<sup>[4]</sup>, 两电子波函数也不存在 Frobenius 类型的解 (即  $\Psi(r_1 r_2) = r_1^L r_2^M r_{12}^N \sum_{l,m,n=0}^{\infty} C_{lmn} r_1^l r_2^m r_{12}^n$ )。鉴于此, Frankowski 和 Pekeris 建议在波函数展开式中适当地包含对数项<sup>[5]</sup>。Fock 曾给出了这样的波函数的求解过程, 但却相当复杂。其优点在于对数项的包括可以相当明显地加速收敛。因此, 用比较少的项数就可以得到其它方法要很多项才能得到的结果。

Pekeris 在上个世纪的 50 年代和 60 年代对两电子体系的性质用 Hylleraas 方法做了全面深入的研究<sup>[6]</sup>, 结果在 Hylleraas 基础上又有所改进。目前对于 He 原子基态, 非相对论能量的计算精度可以超过  $10^{-9}$ 。最近报道的理论精确结果可以达到  $10^{-13}$  量级。近年人们将注意力转移到用不断改进的 Hylleraas 方法处理三电子体系问题上来。尽管有很多研究者在这方面做了大量工作, 但对 Li 原子的基态能量精度仍达不到可与 He 原子能量精度相提并论的程度。迄今在 Li 原子基态能量计算方面, 下面的一些工作颇具代表性: Larsson 的用 100 项 Hylleraas 型波函数、Ho 的用 92 项波函数、Pipin 和 Wiznicki 的用 170 项波函数、以及 King 的工作<sup>[7-10]</sup>。特别值得注意的是, 在最近几年里 Drake 的研究集体在 Hylleraas 方法研究方面取得了明显的

进展<sup>[11-12]</sup>。他们在 Hylleraas 坐标展开中使用了多重基矢 (multiple basis sets) 技术。在 Li 的  $2^2S$ ,  $2^2P$  和  $3^2D$  态的非相对论能量计算上, 精度已经达到了  $10^{-11}$ - $10^{-10}$  量级。同时对 Li 的振子强度计算也具有相当高的精度。这也是迄今为止, 对三电子体系理论预言所能达到的最高精度。另一方面, 尽管这种方法在计算非相对论能量, 超精细结构, 同位素位移方面获得了巨大的成功, 但在考虑  $\alpha^2$  (a.u.) 阶的相对论修正时, 却遇到了相当大的困难, 在计算相对论修正的期待值时, 会遇到高次的奇异积分<sup>[13]</sup>。目前仅对一些特殊类型的积分有明确的解析表达式。

**Hartree-Fock (HF) 方法:** 这是一个比较成功的理论方法, 目前在许多情况下该方法已经成为原子结构理论的重要基础, 许多比较简单的理论方法的准确性和可靠性都要依据与 HF 方法的理论结果相比较加以判断, 而一些更精确的理论方法又都往往以 HF 方法为出发点。HF 方法源于自洽场 (SCF) 中的单组态近似, 在早期的 Hartree 近似中没有考虑电子之间的关联效应, HF 方法则在使用反对称化波函数的基础上 (Pauli 原理), 自然引进了自旋相同的电子之间的位置关联, 但是自旋相反的电子之间的关联效应在 HF 方法中仍没有考虑。HF 方法的局限性在于没有能够很好的考虑电子之间的关联效应。这在许多实际问题中会遇到一些困难, 比如说按 HF 方法计算得到的原子能级的精确程度可达百分之几的数量级, 并且在计算多重态的间距方面存在明显的误差。即便如此, 其结果对于多数实际问题来说还是比较好的。这些结果对于了解原子结构的一般特性提供了依据, 而且对于一些能量的计算结果也是相当不错的。

**多组态 HF (MCHF) 方法和多组态 DF (MCDF) 方法:** 多组态相互作用的 Hartree-Fock 方法 (MCHF) 是目前处理原子分子的关联效应的一种比较有效和常用的方法, 它是在单组态 HF 方法的基础上发展起来的: 将基矢扩展, 使之包括多个电子组态的基函数, 从而得到比较准确的理论结果。这种能比较有效地处理电子之间的关联效应方法的最大优点是可以很方便地应用于多电子体系问题的处理。MCHF 方法主要始于 Fischer 在 20 世纪 70 年代的工作。近年来主要由于变分计算上的进展和计算能力的迅速提高, 使得大规模 MCHF 计算成为现实。在 MCHF 方法中, 原子体系的非相对论波函数展开为若干组态基函数的线性组合, 即  $\Psi = \sum_i^m C_i \phi(\gamma, LS)$ , 体系的能级可由变分原理来得到。也就是使  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$  在混合系数  $C_i$  和各组态的径向波函数在任意可能的微小变化下, 应取稳定值。这一条件一般称之为稳定性条件 (stationary condition), 这一过程导致各组态的径向波函数耦合成一个积分微分方程组, 而求解  $C_i$  的过程变成一个熟知的求解久期方程的过程。在实际计算中, 一般要有多个组态被包括进来。为了得到合理的结果, 基函数的选取是至关重要的。在多电子原子体系

中, 电子间的关联效应是准确预言原子性质的一个重要因素。为了充分描述这个效应 (得到更准确的结果), 就要求计及尽可能多的组态, 这必然导致基函数的数目大大增加; 但是另一方面在 MCHF 方法的实际应用中, 基函数的数目又会受到一定的限制, 因为基函数数目的增加会影响收敛性, 有时还会引起数值计算的不稳定性。

MCDF 是 MCHF 的相对论形式, 它不仅计及电子之间的关联效应, 同时也可以有效地处理体系的相对论效应, 因此原则上由其所得到的理论结果是比较精确的。它们可以适用于闭合壳层组态和开壳层组态, 并且可以求解体系的任意一级微扰, 但是与 MCHF 方法一样, 该方法也始终与数值收敛问题纠缠在一起。另外由于现在我们还无法准确地得到整个多电子体系的相对论哈密顿量, 因此这也使该理论方法的精确程度受到一定的影响。

**组态相互作用 (CI) 方法:** MCDF 和 MCHF 统称为组态相互作用方法, 它们的共同特点是在基函数中除了考虑电子占据组态的基函数外, 还增加一些电子未占据组态的基函数, 从而使展开基矢尽可能的完备, 然后通过使哈密顿矩阵对角化, 得到体系的能量和波函数。这样在原则上可以大大提高计算的精度。CI 方法已被广泛地用于各种原子体系和分子体系能量和波函数的计算, 已得到大量的理论结果。它们的一个共同问题是: 为提高计算精度, 须计及尽可能多的组态, 而考虑的组态数目越多 (基函数数目越多), 数值收敛性问题的困扰就越大。例如, 传统的 CI 方法对于具有  $1s^2$ -原子实的原子体系就很难得到高精度的理论结果, 这是因为在具有  $1s^2$ -原子实的原子体系中, 电子之间的关联效应比较强, 波函数中高角动量部分的贡献比较显著, 因此使得数值计算的收敛速度非常慢, 计算的精确程度也就受到比较大的影响, 这是传统的 CI 方法共同面临的一个困难。

**多体微扰理论 (MBPT) 方法:** 在众多的原子结构理论方法中, 多体微扰理论是非常引人注意的一种方法。在微扰近似中, 体系的哈密顿量被分成两部分, 即模型哈密顿量和相应的微扰部分 (model and perturbation)。以尽可能好地反映势场的哈密顿量作为模型哈密顿量, 微扰项对体系的影响可以应用 Rayleigh-Schrödinger 理论来完成。值得注意的是, 另一种微扰处理框架 Brillouin-Wigner 理论虽然在形式上非常简单, 但在微扰展开中明显地含有待求的能量, 这就需要一个自洽迭代过程。而 Rayleigh-Schrödinger 框架则不存在这些不足, 对于解决多体问题来说, 目前它应是一个更为合适的理论基础。

在过去的 30 年里, 有很多新的多体理论框架被提出, 试图用来更有效地解决多体问题。这些新思想有很多是来自于场论方法。1957 年场论方法首次被 Hugenholtz 和 Goldstone 应用到多体问题的处理上<sup>[14]</sup>, 一个著名的例子就是将其应用到粒子的散射问题。同年 Brueckner 推断所谓的非连通项 (unlinked terms) 应从 Rayleigh-Schrödinger 展开式中消掉, 这些非连通项

不具有与体系粒子数成正比的系数关系。这一结论随后被 Goldstone 用图表示的方法加以证明, 这就是后来人们熟知的连通图定理。现在它已经被广泛应用于原子分子和核物理的多体问题研究, 在原子分子领域, Kelly 于 1963 年首次将多体微扰理论应用到 Be 原子<sup>[15]</sup>。

在多体微扰论的实际应用中, 计算并不是逐阶进行的, 而是根据被激发的单粒子态的数目来重新排列展开式中的各项。这就意味着我们可以把单粒子, 双粒子, 三粒子等多体效应单独区分开来。例如对于两体效应, 如果将两体效应计算到所有阶的话, 将会导致一个严格的对耦合方程 (pair equation)。这个方程描述的是两个粒子在平均场中的运动, 这一方程已经被广泛应用于原子分子体系的多体计算中<sup>[16]</sup>。

MBPT 是一个比较成功的理论框架, 由于它将计算分成两部分, 即先通过求解体系的非微扰的哈密顿方程得到体系的零级近似波函数, 然后利用微扰论方法得到描述体系各种物理效应的期待值, 所以很多物理性质都可以用这种方法来计算。比如关联能, 极化率, 超精细结构, 散射相移, 光电离截面以及内壳层物理过程 (如 Auger 效应) 等<sup>[17]</sup>。虽然这种方法可以有效地考虑体系的各种物理效应, 并且基函数的数目也不受限制, 也就是说我们可以使展开基矢尽量达到完备, 从而就可以提高计算的精度。但是多体微扰理论对于体系高阶微扰的计算却非常困难, 特别是它的相对论形式还未能很好地建立。

$1/Z$  展开方法: Hylleraas 在 1929 年关于 He 原子的变分计算验证了量子力学对处理多电子原子问题的正确性<sup>[18]</sup>。为了处理类 He 体系的其它离子, Hylleraas 随后又发展了 Rayleigh-Schrödinger (RS) 微扰理论, 来统一处理等电子序列<sup>[19]</sup>。即把所关心的物理量以  $1/Z$  为参数做展开。例如, 原子体系的能级可以写成:  $E(Z) = Z^2(E_0 + E_1 \lambda + E_2 \lambda^2 + E_3 \lambda^3 + \dots)$ , 其中  $\lambda = 1/Z$ 。一般只有前两个展开系数可以严格地确定, 后面的高阶系数需要通过数值计算来完成。一般为了得到满意的结果, 需要有相当多的项被包括进来, 由于  $1/Z$  展开是基于 Schrödinger 方程的变分微扰理论, 所以对较重的体系, 相对论效应和辐射效应 (QED) 的贡献必须加以考虑, 才有可能得到与实验符合较为满意的结果。

$1/Z$  展开方法的一个成功应用就是对振子强度的计算<sup>[20-21]</sup>。Cohen<sup>[22]</sup>, Wiese 及 Weiss<sup>[23]</sup> 分别研究了振子强度随等电子序列的变化规律。Layzer<sup>[24]</sup>, Chisholm 和 Dalgarno<sup>[25]</sup> 对二阶能量修正做了全面的计算。一般地说, 这种方法并不能给出高精度的理论结果, 因而在处理多电子原子的关联问题上并没有被广泛应用。实际上,  $1/Z$  展开方法的优点就在于把等电子序列作为一个整体来考虑, 而不是单独考虑某个原子体系。

模型势方法: 在原子问题的理论处理上, 有很多理论方法是基于“core”电子+“valence”电子这一简单的物理模型而建立的, 并被用于计算原子分子的性质。这些方法的出发点都是



相同的, 即一方面想对关联效应做出准确的描述, 另一方面, 通过简化价电子与原子实电子间的相互作用来降低求解多电子问题的维数。模型势的极限行为 ( $r \rightarrow \infty$ ) 肯定具有非常简单的解析形式。另一方面, 在近核区域, 价电子与原子实电子间的相互作用变得非常复杂, 一般呈现非局域性质, 同时又和能量相关, 这就使得问题的求解变得难以处理。由于非局域势的复杂性, 使得模型势方法只能应用于体系的短程势部分可以被一个有效的局域势来代替的情形<sup>[26]</sup>。

模型势的中心思想在于构造一个描述价电子运动的 Schrödinger 方程, 价电子与内壳层电子间的相互作用通过一个等效势来描写。目前, 大部分关于模型势的工作只是局限于具有一个或两个外层电子, 同时内壳层电子具有球对称性的特殊原子体系; 对于分子体系而言, 尚局限于双原子分子。当然, 做为一个物理思想非常清晰的理论框架, 它的应用范围还是比较广泛的, 它可以比较准确地预言能级结构, 势能曲线, 跃迁几率, 光电离截面以及散射截面等重要的物理信息<sup>[27-32]</sup>。特别是在最近几年, Marinescu, Sadehpour 和 Dalgarno 利用模型势方法研究了碱金属原子间 ( $Li_2, Na_2 \dots$ ) 的长程相互作用, 取得了一定的成果<sup>[33]</sup>。

#### 1.4 处理类锂原子体系的方法及其成果

除了两电子的类氢体系外, 具有  $1s^2nl$  壳层结构的三电子体系是最简单的多电子体系, 对三电子类锂体系性质的计算自然就成为检验各种理论方法的一个标准。在过去的三十年间, 有很多理论框架被提出, 并且广泛地被应用到对多电子原子体系的理论计算。如前所述, 在当今原子理论框架下, 处理多电子原子体系问题必然要面对如何恰当描述电子关联这一重要课题。在这方面, 通常的作法是采用组态相互作用 (CI) 方法 (以下称传统的 CI 方法), 即将体系波函数向多个组态的基函数展开<sup>[34]</sup>。该方法虽然易于应用于多电子原子体系, 但在处理较多组态的混合 (为描述电子关联所必须) 时, 往往受到数值收敛性的困扰而难于得到非常准确的结果。以  $1s^2nl$  体系为例,  $1s^2$ -原子实中电子关联较强, 在传统的 CI 方法中难于得到完全的描述, 由此导致整个体系的理论结果难尽人意, 而且不能区分来自离子实的和其他电子的关联考虑不周所导致的误差, 这或许是传统 CI 方法的一个固有缺陷。Hylleraas 方法由于在原子波函数中直接引入描述电子之间关联效应的坐标  $r_{ij}$ , 因此对于描述电子之间的关联效应是非常有效的, 该方法对氢原子的能级结构的理论计算结果是非常精确的, 可以达到光谱学的精度, 但是将其推广到多电子体系的努力却不尽如人意, 即使是对于三电子的类锂体系, Hylleraas 方法也难以给出令人满意的体系能量的相对论修正的结果。并且 Hylleraas 方法在具

体计算中由于所选取的基函数的数目非常多, 所以其收敛速度非常慢。目前该方法仍然被用来计算简单的原子体系, 因为描述电子之间关联效应的坐标  $r_{ij}$  的数目随着体系中电子的增加而迅速增加, 这是该方法无法回避的一个困难。

具有  $1s^2$ -原子实的类锂原子体系能级结构的高精度计算是目前原子结构理论的富有挑战性的课题之一<sup>[35]</sup>。1991年 Chung 建立了全实加关联 (Full-core plus correlation, 简称 FCPC) 理论方法<sup>[36]</sup>。FCPC 方法的中心思想是: 采用平方可积的 Slater 型基函数; 预先确定足够好的  $1s^2$ -原子实波函数, 将其作为三电子体系波函数中的单独一项, 价电子效应通过将其乘以单电子 Slater 轨道的线性组合予以考虑; 原子实的弛豫和壳层间的电子关联则通过附加另一较大的 CI 波函数加以描述。由于所选取的体系波函数的特殊性, 该方法既充分发挥了 CI 方法在描述电子关联效应方面的潜力, 同时又较好地克服了传统的 CI 方法所受到的数值收敛问题的困扰。由此所得到的体系电离能和激发能具有非常高的精度。FCPC 方法首先被用来计算了锂等电子序列从 Li I 到 Ne VIII 的  $1s^2 2s$  基态电离能<sup>[36]</sup>, 所得理论结果具有非常高的精度, 理论值与实验值的偏差一般都小于  $1\text{cm}^{-1}$ 。从 Na IX 到 Ca XVIII 的基态电离能<sup>[37]</sup>, 用 FCPC 方法得到的理论值与当时已有的实验数据之间的偏差比较大 (从几百  $\text{cm}^{-1}$  到几千  $\text{cm}^{-1}$  不等), Chung 认为如此大的偏差极有可能是由于实验数据的精度不够造成的。最近, 许多实验工作者陆续得到了许多新的实验数据, 这些新的实验数据与 Chung 的计算结果非常一致。

为了检验 FCPC 方法对于具有  $1s^2$ -原子实的类锂体系的激发态是否仍然可以给出高精度的理论结果, Wang 等用该方法计算了锂等电子序列从 Li I 到 Ne VIII 的  $1s^2 ns$  ( $n = 3, 4, 5$ ) 态的激发能<sup>[38]</sup>, 所得到的结果也具有非常高的精度, 理论值与实验值的偏差一般都小于  $1\text{cm}^{-1}$ 。随后 Wang 等又用 FCPC 方法计算了类锂体系从 Li I 到 Ne VIII 的  $1s^2 np$ ,  $1s^2 nd$  和  $1s^2 nf$  态 ( $n \leq 5$ ) 的激发能和精细结构劈裂<sup>[39-40]</sup>。所得到的结果与实验值符合得仍然非常好, 在大部分情形, 理论值与实验值的偏差也都小于  $1\text{cm}^{-1}$ , 并且 Wang 等还根据其计算结果纠正了目前通行的原子数据表的部分实验数据中由于对原始谱线辨认不当导致的错误<sup>[41]</sup>。Wang 等还用 FCPC 方法所得到的能量和波函数计算了锂等电子序列 ( $Z = 3-50$ ) 的基态偶极极化率<sup>[42]</sup>。此外, Chung 等用该方法计算了四电子的类铍体系基态电离能<sup>[43]</sup>, 所得到的理论结果与实验数据符合也非常好。最近 Guan 和 Wang 对类锂原子体系全空间的电荷密度分布、以及类锂原子体系的塞曼效应和超精细结构也进行了系统的研究<sup>[44-47]</sup>, 其结果也是令人满意的。

综上所述, FCPC 方法对于具有  $1s^2$ -原子实体系是非常有效的, 已经得到的理论结果具有非常高的精度。由于它有效地考虑了电子之间的关联效应, 相对论效应, 质量极化效应和量子电动力学 (QED) 效应, 并且还较好地克服了传统的 CI 方法处理具有  $1s^2$ -原子实体系时所

遇到的收敛速度慢这一困难, 从而成为处理具有  $1s^2$ -原子实的原子体系的一个非常有效的理论方法。将该理论方法及其应用的进一步拓展无疑是值得关注的课题。

## 1.5 类锂原子体系激发态的研究状况

在原子结构的研究中发展起来的原理、技术、理论方法、实验装置以及所积累起来的大量数据, 不仅大大促进了物理学以及其他学科分支的发展, 还孕育和开创了许多新的技术和产业。我们知道, 核电荷数较高的离子的能级结构和光谱特性与诸如 X 射线激光、受控核聚变、等离子体科学、天体物理以及大气及环境科学领域中的许多重要的物理过程密切相关, 这些离子的跃迁能和振子强度是倍受关注的物理量。宇宙中就包含了大量的高离化离子 (HIA), X 射线天文学的发展使得我们对高离化离子的性质有了较为深刻的理解, 尤其是当它们在受到 X 射线照射时所呈现出的丰富的物理性质。目前原子与分子物理正处于一个崭新的高峰, 随着光谱技术的发展, 人们对原子结构的认识也会逐渐趋于完善, 尤其是近年来软 X 射线激光和等离子体物理技术的不断发展, 极大地激发了人们对高剥离原子态结构的兴趣。近年来发展的电子束离子阱 (EBIT) 技术由于其所用仪器体积小以及对所用电场或磁场的强度要求不是很高等优点而被广泛用于产生高剥离度的离子 (得到的离子往往带有较高的正电荷)。

与此同时, 关于原子结构的理论也越来越成熟。前面已经说过 FCPC 方法已经成功应用于具有  $1s^2$ -原子实的类锂体系能级结构的计算, 并取得了很好的成果。无疑将该方法的应用拓展到 HIA 会更有意义, 因为关于高离化原子体系的实验数据不是很完备, 尚难满足需求 (存在许多空白, 有些数据还不够精确)。在这种情况下还需依赖于较为准确可靠的理论预言。将该理论方法及其应用的进一步拓展是值得关注的。在已发表文献<sup>[48]</sup>中, Chen 计算了类锂离子 Na IX–Ca XVIII 的跃迁能的 FCPC 计算结果。Wang 等新近发表了高离化类锂离子体系 ( $Z=21-30$ )  $1s^2 3p$  态的能级结构和振子强度<sup>[49]</sup>, 本文将给出类锂  $V^{20+}$  离子 ( $Z=23$ )  $1s^2 ns$  ( $2 \leq n \leq 9$ )、 $1s^2 np$  ( $2 \leq n \leq 9$ )、 $1s^2 nd$  ( $3 \leq n \leq 9$ ) 组态的能级结构以及  $1s^2 ns-1s^2 np$  ( $n \leq 9$ ) 和  $1s^2 np-1s^2 nd$  ( $n \leq 9$ ) 的偶极跃迁振子强度的理论计算结果。

## 2 FCPC 理论简介

### 2.1 FCPC 方法的基本思想

用解析的 Slater 型基函数系, 对于原子体系  $1s^2nl$  组态采用如下形式的有别于传统 CI 的变分波函数

$$\Psi(1,2,3) = A \left[ \Phi_{1s^2}(1,2) \sum_i d_i r_3^i e^{-\beta r_3} Y_{l(i)}(3) \chi(3) + \sum_i C_i \Phi_{n(i)l(i)}(1,2,3) \right] \quad (2.1)$$

其中  $A$  是反对称算符, 右边第一项是预先确定足够好的  $1s^2$ -原子实波函数与单电子 Slater 轨道线性组合的乘积, 描述原子实中的电子关联和价电子效应; 第二项是传统的 CI 展开 (三电子 Slater 型基函数乘积的线性组合), 描述在三电子体系中原子实的弛豫 (relaxation) 以及其他可能的电子关联效应。波函数中的线性参量和非线性参量通过变分法 (即通过使给定状态的原子体系的非相对论能量最低) 来确定。相对论修正 (包括动能修正, Darwin 项, 电子之间的 Contact 项和轨道-轨道相互作用项) 和质量极化修正应用 Pauli-Breit 算符 (作为一级微扰修正) 计算。对于类锂体系的  $1s^2mp$ 、 $1s^2nd$  组态, 其精细结构劈裂通过计算自旋轨道相互作用算符 ( $H_{so}$ ) 和自旋-其他轨道相互作用算符 ( $H_{soo}$ ) 在 LSJ 耦合表象下的期待值加上 QED 效应的修正来确定。

FCPC 方法的一个优越性就是, 由于将预先确定好的原子实波函数作为体系总波函数中单独的一项, 从而可以大大减少具体计算过程中三电子体系久期方程的维数, 有效地提高了计算速度。例如在本文中计算类锂原子体系  $1s^22s$  组态的非相对论能量时,  $1s^2$ -原子实波函数选取 7 个  $l$ -分波共 222 项, 描述价电子效应的  $d_i$  项我们选取了 10 项, 对于  $1s^22s$  描述其他可能的关联效应和原子实弛豫效应的 CI 波函数展开选取了 13 个分波共 658 项, 这样, 如果按照通常的 CI 方法, 三电子系统的久期方程的总维数就是  $2878 \times 2878$ , 但是在 FCPC 方法中, 由于原子实波函数被预先确定好了, 并且在三电子波函数中被冻结而作为单独的一项, 于是久期方程的维数就下降为  $668 \times 668$ , 这样就大大减少了计算量, 使得由于基函数项数过多可能带来的数值计算不稳定的问题得以避免, 同时又可以大大提高运算速度。另外 FCPC 方法还可以非常有效地计算类锂体系的量子跃迁问题, 例如, 对于  $1s^22p-1s^2nd$  的光学跃迁, 由于相消效应 (即由于原子实波函数取有限项而带来的能量计算上的误差在计算跃迁能时可以相互抵消) 这样使得跃迁能的计算结果非常准确, 从而保证计算结果的精确度。

## 2.2 类锂原子体系的 Hamiltonian 算符

类锂体系的非相对论哈密顿 (Hamiltonian) 算符通过将单电子算符对全部 3 个电子求和并加上电子之间的静电库仑相互作用势而得到

$$H_0 = \sum_{i=1}^3 \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^3 \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

上式中  $r_i$  是第  $i$  电子与原子核的距离,  $r_{ij}$  是第  $i$  电子与第  $j$  电子之间的距离, 对  $i < j$  的求和遍及所有电子对。

为了得到精确的结果, 必须考虑相对论和质量极化修正。通常相对论效应是通过求解 Dirac 方程得到的, 这比求解 Schrödinger 方程要复杂而且困难得多。但是, 对于我们要讨论的问题 (主要涉及原子的外部电子问题) 来说, 只要考虑定态 Dirac 方程在非相对论极限下的一级近似, 从而确定电子在中心力场中运动时 Hamiltonian 算符的具体形式就足够了。在 LSJ 耦合表象中, 将两电子系统的 Breit 方程和推广的三电子系统的 Breit 方程在 Pauli 近似下只保留大分量, 化简后可得三电子体系的相对论修正算符和质量极化算符<sup>[50]</sup>, 对于本文所讨论的体系, 它们可以作为微扰处理:

$$H' = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 \quad (2.3)$$

其中各项的具体形式如下:

$$H_1 = \frac{1}{8c^2} \sum_{i=1}^3 p_i^4 \quad (2.4)$$

是电子动能的相对论修正, 它是由于电子质量随运动速度的改变而对能量值的修正:

$$H_2 = \frac{Z\pi}{2c^2} \sum_{i=1}^3 \delta(r_i) \quad (2.5)$$

是 Darwin 项, 可以认为该项来源于电子的相对论感生电矩, 或者来源于电子的相对论非定域性;

$$H_3 = -\frac{\pi}{c^2} \sum_{i < j}^3 \left[ 1 + \frac{8}{3} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \right] \delta(r_{ij}) \quad (2.6)$$

是电子-电子接触 (electron-electron contact) 项, 来源于自旋磁矩和自旋磁矩之间的相互作用;

$$H_5 = -\frac{1}{2c^2} \sum_{i < j}^3 \frac{1}{r_{ij}} \left[ \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j + \frac{\mathbf{r}_{ij} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{p}_j}{r_{ij}^2} \right] \quad (2.7)$$

是轨道-轨道相互作用项, 即电子轨道磁矩之间的相互作用。以上四项即为相对论效应导致的能量修正。(4)-(7) 式中的  $c=1/a=137.0359895$ 。

$$H_4 = -\frac{1}{M} \sum_{i < j}^3 \nabla_i \cdot \nabla_j \quad (2.8)$$

是质量极化项。其中  $M$  是原子核质量 (取原子单位), 该项是考虑到体系中原子核具有有限质量而产生的, 由于它的贡献约为动能的  $m/M$  倍 ( $m$  是电子质量), 所以将其视为微扰。

### 2.3 类锂原子体系的波函数

在 FCPC 方法中, 具有  $1s^2$ -原子实的类锂原子体系的波函数如 (2.1) 式所示, 其中  $\Phi_{1s^2}$  是预先确定足够好的  $1s^2$ -原子实波函数, 该波函数为单电子 Slater 波函数乘积的线性叠加, 由下式给出:

$$\Phi_{1s^2}(1,2) = A \sum_{k,n,l} C_{knl} r_1^k r_2^n e^{-\beta r_1 - \rho r_2} Y_l(1,2) \chi(1,2) \quad (2.9)$$

其角度部分为:

$$Y_l(1,2) = \sum_m \langle l, m, l-m | 0, 0 \rangle Y_{l,m}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l,-m}(\theta_2, \varphi_2) \quad (2.10)$$

单重态自旋波函数  $\chi(1,2)$  为:

$$\chi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (2.11)$$

其中  $A$  为反对称化算符;  $C_{knl}$  为线性参数, 通过求解原子实的久期方程确定;  $\beta_l$  和  $\rho_l$  为非线性参数, 通过在求解原子实能量的极值过程中加以优化。在 (2.1) 式中, 与  $\Phi_{1s^2}$  相乘的因子是单电子 Slater 轨道的线性组合。(2.1) 式右边第二项描述三电子体系中原子实的弛豫和其他可能电子壳层间的关联效应, 其基函数选取为:

$$\Phi_{n(i),l(i)}(1,2,3) = \varphi_{n(i)}(R) Y_{l(i)}^{LM}(\hat{R}) \chi_{S_2} \quad (2.12)$$

其中  $R$  表示  $r_1, r_2$  和  $r_3$  的径向部分,  $\hat{R}$  代表它们的角度部分,  $S_2$  是总自旋的  $Z$ -分量。径向基函数为:

$$\varphi_{n(i)}(R) = \prod_{j=1}^3 r_j^{n_j} \exp(-\alpha_j r_j) \quad (2.13)$$

角度函数为:

$$Y_{l(i)}^{LM}(\hat{R}) = \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_{12} m_{12} \rangle \langle l_{12} m_{12} l_3 m_3 | LM \rangle \prod_{j=1}^3 Y_{l_j m_j}(\Omega_j) \quad (2.14)$$

该角度分量可简单地表示为:

$$l(i) = [(l_1, l_2) l_{12}, l_3] \quad (2.15)$$

其中隐含着  $l_{12}$  与  $l_3$  耦合为  $L$ 。同理, 自旋角动量函数可表示为:

$$\chi_{s_2} = [(s_1, s_2) S_{12}, s_3] \quad (2.16)$$

它有两个可能的自旋态:

$$\chi_1 = [(s_1, s_2) 1, s_3] \quad (2.17)$$

$$\chi_2 = [(s_1, s_2) 0, s_3] \quad (2.18)$$

## 2.4 FCPC 方法中的理论计算

类锂原子的  $1s^2$ -原子实和  $1s^2nl$  ( $l = s, p, d$ ) 态的非相对论能量均用 Rayleigh-Ritz 变分法 (即通过求  $H_0$  的期待值的极值) 计算:

$$\delta E_0 = \delta \langle H_0 \rangle = \delta \frac{\langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.19)$$

来自相对论效应和质量极化效应的修正  $\Delta E$  用一级微扰理论计算:

$$\Delta E = \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 | \Psi \rangle \quad (2.20)$$

于是体系  $1s^2nl$  态的总能量为:

$$E_{tot} = E_0 + \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = E_0 + \Delta E \quad (2.21)$$

其中  $H'$  表示微扰算符, 它包括如前面所述的对电子动能的相对论修正、Darwin 项、电子-电子接触项、轨道-轨道相互作用以及质量极化效应。

为了得到更精确的结果需计及 QED 效应, 由于体系的电离势等于体系总能量与原子实总能量之差, 所以我们假定, 在计算体系电离势时,  $1s^2$ -原子实的 QED 效应基本上抵消, 仅需考虑价电子的 QED 修正。根据类氢公式<sup>[50]</sup>, 对于类锂原子的  $1s^2nl$  态来说, 该项修正为:

$$\begin{aligned} \Delta E_{QED} &= \frac{4Z_{eff}^4}{n^3} \frac{\alpha^3}{3\pi} \left\{ \delta_{l,0} \left[ \ln(Z_{eff} \alpha)^2 + \frac{11}{24} - \frac{1}{5} \right] - \ln \left[ \frac{K_0(nl)}{Z_{eff}^2 R_\infty} \right] + \frac{3}{8} \frac{C_b}{(2l+1)} \right\} \\ &= \Delta E_{QED}^s(nl) + \Delta E_{QED}^l(nl) \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\text{其中 } C_{lj} = \begin{cases} (l+1)^{-1}, & j=l+\frac{1}{2} \\ -l^{-1}, & j=l-\frac{1}{2} \end{cases} \quad (2.23)$$

(2.22) 式中的  $n$  是价电子的主量子数,  $\alpha$  是精细结构常数。显然, 由 (2.22) 式可见, QED 修正分为两个部分: 对组态平均能量的修正 (与  $j$  无关) 和对组态精细结构劈裂的修正 (与  $j$  有关)。对于本文讨论的体系,  $K_0(n, l)$  的数值取自文献<sup>[51]</sup>。有效核电荷  $Z_{eff}$  由下式定义:

$$E_{non-rel}(1s^2nl) - E_{non-rel}(1s^2) = -\frac{Z_{eff}^2}{2n^2} \quad (2.24)$$

类锂体系  $1s^2nl$  态的电离能由三电子体系能量与原子实能量之差给出:

$$IP(1s^2nl) = E_{tot}(1s^21S) - E_{tot}(1s^2nl^2L) - \Delta E_{QED}^g(nl) \quad (2.25)$$

由此可以得到体系的激发能:

$$E(1s^2nl) = IP(1s^22s) - IP(1s^2nl) \quad (2.26)$$

对于类锂体系的  $1s^2nl (l \neq 0)$  态, 由于自旋效应可导致能级的精细结构劈裂, 精细结构值可由自旋-轨道相互作用算符 ( $H_{so}$ ) 和自旋-其他轨道相互作用算符 ( $H_{soo}$ ) 在 LSJ 耦合表象下的期待值得到。这些算符的具体形式为:

$$H_{so} = \frac{Z}{2c^2} \sum_{i=1}^3 \frac{\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i}{r_i^3} \quad (2.27)$$

$$H_{soo} = -\frac{1}{2c^2} \sum_{i \neq j}^3 \left[ \frac{1}{r_{ij}^3} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \times \mathbf{p}_i \right] \cdot (\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j) \quad (2.28)$$

在计算精细结构时, 采用 LSJ 耦合图象, 总角动量为  $J$  的波函数可由下式得到:

$$|LSJM_J\rangle = \sum_{M_L, M_S} |LSM_L M_S\rangle \langle LSM_L M_S | JM_J\rangle \quad (2.29)$$

其中  $|LSM_L M_S\rangle$  是 LS 耦合波函数的角度部分,  $\langle LSM_L M_S | JM_J\rangle$  是 Clebsch-Gordan 系数。为了得到更精确的结果, 还要考虑 QED 效应对精细结构的修正, 见 (2.22) 式。

$$\Delta E_{JS}^j = \langle LSJM_J | H_{so} + H_{soo} | LSJM_J \rangle + \Delta E_{QED}^j(nl) \quad (2.30)$$

其中

$$\Delta E_{QED}^j(nl) = \Delta E_{QED}(j=l+\frac{1}{2}) - \Delta E_{QED}(j=l-\frac{1}{2})$$



### 3 类锂 $V^{20+}$ 离子 $1s^2nl$ ( $l = s, p, d$ ) 组态的能级结构

#### 3.1 $V^{20+}$ 离子 $1s^2nl$ ( $l = s, p, d$ ) 体系波函数的选取

针对具有  $1s^2$ -原子实的类锂离子体系, 为了得到较为准确的理论结果, 首先应该构造足够合理精确的波函数以便充分发挥 FCPC 方法的特有优越性。因此, 在波函数的具体计算中要选取多个分波而且要尽量使得每一分波的径向部分达到饱和, 否则将影响计算结果的准确程度。若分波选取的过多或者每一分波即每一组角动量的分量 ( $l, l$ ) 的项数过多则会引起数值计算的不稳定。所以在具体的计算过程中要使得分波数以及每一分波的项数取一合理值, 确保既可以实现高精度的理论计算, 又可以保证计算的稳定性。鉴于已有的 FCPC 理论文献, 结合我们计算精度的要求, 在本文的计算中, 对于 FCPC 方法中原子实的波函数选取 7 个分波仅 222 项, 但这对我们的计算结果不会带来大的偏差。这是因为: 一方面, 项数的进一步增加对能量的贡献不是很显著 (这里的显著是指几十个  $\mu$  a.u.), 相反会带来巨大的计算量; 另一方面, 项数过多可能引起数值计算的不稳定性。特别值得一提的是, 对于电离势和激发能的计算都是计算不同能级间的能量之差, 这时由于原子实带来的误差会在相减时被除去。所以在本文的计算中, 所有能级的计算都是在保持相同的  $1s^2$ -原子实 (相同的波函数和能量) 的情况下得到的。此外, 在我们的计算中除了考虑相对论的贡献外还计算了 QED 修正, 因为随着核电荷数的增大该项的贡献也越来越大, 对于我们所计算的角动量态其能量贡献是不可忽略的。

FCPC 理论的另一优越性就是大大提高了计算速度。因为 FCPC 方法的原子实波函数被预先确定, 并在三电子体系波函数中被冻结而作为单独的一项, 极大减少了三电子体系久期方程的维数, 大大减少了计算量, 有效地提到了计算速度。而且更为重要的是使得由于基函数的项数过多可能带来的数值计算的不稳定得以避免, 这些都是传统的 CI 方法所不具备的。另外我们通过具体计算发现描述价电子效应的部分即 (2.1) 式右边第一项, 对总能量的贡献可达 99.99% 以上, 而描述其他可能关联效应和原子实弛豫部分对总能量的贡献很小, 这再次体现了 FCPC 理论的优越性, 具有清晰的物理图像 (来自于原子体系不同部分的物理效应可由波函数中的不同部分加以描述), 同时又可以得到精确的理论结果。

#### 3.2 外推高阶角动量分波对能量的贡献

在 FCPC 方法中, 由于原子实波函数选取了有限项数, 其最高阶角动量分波  $l = 6$ , 所以

得到的原子实的能量值与精确的理论结果存在一定的偏差, 这种因高阶角动量分波选取有限而造成的偏差在三电子体系中同样存在, 只是由于价电子对原子实的影响比较小, 使得对体系的偏差与对原子实本身的偏差相差不多。为了保证计算的高精度, 我们还考虑了高阶角动量分波在描述其他可能的关联效应和原子实弛豫效应的 CI 波函数中的贡献, 将波函数的收敛情况外推就可得到高阶角动量分波对体系总能量的贡献。

Chung 在文献<sup>[36]</sup>中阐明, 当  $l$  比较大时,  $(0, l, l)$  分波对体系总能量的贡献要比  $(l, l, l)$  分波对原子实能量的贡献小一个数量级, 但它们的收敛速度基本一致, 也就是说:

$$X_l = \frac{\Delta E(l)}{\Delta E(l-1)} \quad (3.1)$$

在原子实和三电子体系中基本相同, 其中  $\Delta E(l)$  是  $(0, l, l)$  分波对原子实能量的贡献。那么高角动量分波对原子实能量的贡献可表示为:

$$\delta E(1s^2) = \sum_{l=1}^{\infty} \Delta E_l(1s^2) = E - E_l(1s^2) \quad (3.2)$$

其中  $E$  是现公认的一类氢体系精确的能量理论值,  $\Delta E(1s^2)$  是角动量  $l$  取到 6 时由 FCPC 方法得到的原子实总能量,  $\Delta E_l(1s^2)$  是每一分波对原子实能量的贡献。由此可定义:

$$R_l = \frac{\delta E(1s^2)}{\Delta E_l(1s^2)} \quad (3.3)$$

由于原子实和三电子体系的收敛速度基本相同, 而且在  $l > 3$  时,  $R_l$  是稳定的, 所以可以认为原子实和三电子体系的  $R_l$  相等, 所以高角动量分波对三电子体系总能量的贡献就可以表示为:

$$\delta E(1s^2 nl) = R_l \Delta E_l(1s^2 nl) \quad (3.4)$$

其中  $\Delta E(1s^2 nl)$  为  $(0, l, l)$  分波对总能量的贡献。

虽然高角动量分波对三电子体系总能量的贡献比较小, 但对类锂体系基态和低激发态能量的计算影响显著。考虑高角动量分波的作用后, 类锂体系的非相对论能量可以表示为:

$$E_{mm}(1s^2 nl) = E_l(1s^2 nl) + \delta E(1s^2) + \delta E(1s^2 nl) \quad (3.5)$$

### 3.3 $V^{20+}$ 离子 $1s^2 nl$ ( $l = s, p, d$ ) 组态能级结构的结果与讨论

具体计算中, 我们将  $1s^2$ -原子实波函数保持不变, 对于  $1s^2 ns$  ( $2 \leq n \leq 9$ ) Rydeberg 系列,

三电子波函数中价电子效应部分选取了 10 项, 描述其他可能的关联效应和原子实弛豫效应的 CI 波函数选取了 13 个分波共 658 项。对于  $1s^2np$  ( $2 \leq n \leq 9$ ) Rydeberg 系列, 三电子波函数中价电子效应部分选取了 10 项, 描述其他可能的关联效应和原子实弛豫效应的 CI 波函数选取了 17 个分波共 969 项。而对于  $1s^2nd$  ( $3 \leq n \leq 9$ ) Rydeberg 系列, 三电子波函数中价电子效应部分选取了 10 项, 描述其他可能的关联效应和原子实弛豫效应的 CI 波函数选取了 18 个分波共 820 项。

表 1-3 给出了  $V^{20+}$  离子的  $1s^2nl$  ( $l = s, p, d$ ) Rydeberg 系列非相对论能量的计算结果 (原子单位) 以及各分波的收敛情况, 从表中可以看到: 我们用 FCPC 方法选取的波函数在能量的计算中的收敛速度非常快, 这是传统的 CI 方法所不能及的; 对于表中的“Core+nl”行 (价电子效应部分), 对能量的贡献达 99.99% 以上, 而描述其他可能关联效应和原子实弛豫部分对能量的贡献很小。这些都充分体现了 FCPC 方法清晰的物理图景。通过对高阶角动量的外推, 更进一步提高了理论结果的计算精度, 尤其是对于低激发态的情形, 高阶角动量分波的贡献很大。表 4-6 给出了  $V^{20+}$  离子  $1s^2nl$  ( $l = s, p, d$ ) Rydberg 系列的总能量和电离能。我们把每一项的能量分别给出, 其中包括非相对论能量、相对论能量修正、质量极化修正以及 QED 效应, 还有高  $l$  角动量分波的贡献。从表中可以直观地看到相对论修正以及质量极化在总能量中所占的比例与非相对论能量比较起来是很小的, 所以我们将相对论及质量极化看成一级微扰是合情合理的。在核电荷数不是很大的情形, 计算体系状态能量时只需考虑相对论的一级修正就可以了, 但是随着核电荷数的增加, 相对论效应在总能量中的比重会越来越大。这里值得强调的是, 虽然 QED 效应对能级的贡献和相对论及质量极化效应相比更小, 但是在计算电离能和激发能时却不能忽略。这是因为二者的计算都涉及到两能级之差, 当两能级比较接近时, QED 效应对能量的贡献会变得重要。当然, 我们在计算体系的 QED 效应时只需要考虑价电子的 QED 效应 (我们认为原子实的 QED 效应在电离能和激发能的计算中可以相消)。可以用有效核电荷方法利用类氢公式计算。QED 效应对激发态能量的贡献随着价电子主量子数的增大而迅速减小。从表 4-6 中还可以看到, 高阶角动量部分对基态以及低激发态的贡献比较大, 随着价电子主量子数的增大而迅速减小。

$1s^2np$  与  $1s^2ns$  比较而言, 体系价电子所感受到的离心势阻止价电子过分地靠近原子实, 即原子实对价电子的屏蔽效应更加明显, 从而导致相对论效应的减弱。例如对  $V^{20+}$  离子来说, 动能修正和 Darwin 修正项对于  $1s^2s$  态的电离能的修正是 0.4686053 a.u., 而对  $1s^2p$  态的电离能的修正减小到 0.1930424 a.u.。但是质量极化效应的变化趋势却正相反, 因为质量极化效应是由价电子与原子核的质子位置偏离原子核的位置而造成的, 而在离心势的作用下,  $1s^2np$

Rydberg 系列中价电子的轨道半径大于  $1s^2ns$  Rydberg 系列中价电子的轨道半径, 所以质量极化效应对  $1s^2np$  Rydberg 系列的影响大于对  $1s^2ns$  Rydberg 系列的影响。同样以  $V^{20+}$  离子为例来说, 质量极化效应对  $1s^2s$  态电离能的贡献是  $0.00018002$  a.u., 而对  $1s^2p$  态的贡献是  $0.01274747$  a.u.。

在 QED 效应的处理中, 我们利用有效核电荷方法和精确的类氢公式, Bethe 对数项的数值取自文献<sup>[51]</sup>, 从 (2.22) 式, 我们看到来自 QED 效应的修正包括两部分: 一部分对能量重心有贡献, 只能引起体系重心能量的移动; 另一部分对精细结构劈裂有贡献。由表 4-6 可以看出, QED 效应随着价电子角量子数的增大而减小。例如, 在  $V^{20+}$  离子的  $1s^2s$  和  $1s^2p$  态, QED 效应对电离能的修正分别是  $0.03148691$  a.u. 和  $0.02511296$  a.u.。

对于  $1s^2nd$  Rydberg 系列, 从表 6 可以看出分波的收敛速度很快, 所以电子间的关联效应和原子实弛豫效应非常小; 而且对于  $1s^2nd$  Rydberg 系列来说, 相对论效应对体系总能量、电离能以及激发能的贡献明显小于它们在  $1s^2np$  和  $1s^2ns$  Rydberg 系列, 也就是说, 上述修正随着价电子的角量子数和主量子数的增加而迅速减小。因为对同一离子来说, 价电子离核越远, 所受到的束缚越小。

表 7 我们给出了  $1s^2ns$ 、 $1s^2np$  和  $1s^2nd$  各态的激发能 (相应于能级重心的能量), 通过与实验数据作以比较, 我们发现除了  $1s^23s$  态外, 迄今尚未见到关于其他  $1s^2ns$  态的实验数据和理论结果的报道。对于  $1s^2np$  和  $1s^2nd$  各态, 实验数据给出的偏差范围大多是几千个  $\text{cm}^{-1}$ , 本文的理论结果在此偏差范围内与实验值符合得非常好。

表 8 给出了  $V^{20+}$  离子精细结构劈裂的间距, 从表中我们看到关于精细结构劈裂的实验数据很少, 原因是大部分实验数据只给出了组态重心的能量, 没有给出分立能级的能量。图 1-2 更加形象直观地给出了  $V^{20+}$  离子的  $1s^2nl$  ( $l = p, d$ ) 的精细结构劈裂图。从图中可以看到, 随着主量子数  $n$  的增大,  $1s^2nl$  ( $l = p, d$ ) Rydberg 系列的精细结构间距变得越来越小, 这与导致精细结构的主要机制—自旋轨道相互作用随着主量子数增大而减小的变化规律相一致。图中的实心黑点表示的是实验数据, 我们发现本文的计算结果与实验数据符合得较好。

本文的计算使用的都是原子单位, 而实验数据都是以  $\text{cm}^{-1}$  为单位的。因此我们采用约化的 Rydberg 常数将原子单位换算成以  $\text{cm}^{-1}$  为单位, 对于本文关于高激发态的理论计算结果尚未见到相应的实验数据及其他理论结果的相关报道, 所以暂时还无法进行比较和分析, 希望本文的理论计算结果对于弥补实验数据的不足能起到积极作用。

表 1.  $V^{20+}$  离子  $1s^2ns$  态全实加关联波函数收敛性及各分波的非相对论能量.

角动量分波	项数	2s	3s	4s	5s
Core+ns	10	572.00250030	539.87245385	528.80797951	523.72624307
[(0,1)1,1]	160	0.00540604	0.00143292	0.00051924	0.00026583
[(0,2)2,2]	124	0.00073037	0.00020178	0.00005806	0.00002887
[(0,0)0,0]	70	0.00033347	0.00015070	0.00021172	0.00012803
[(0,3)3,3]	92	0.00012525	0.00003969	0.00001878	0.00000883
[(0,4)4,4]	41	0.00004426	0.00001507	0.00000687	0.00000314
[(0,5)5,5]	50	0.00002038	0.00000760	0.00000375	0.00000213
[(0,6)6,6]	56	0.00001053	0.00000403	0.00000213	0.00000139
[(0,1)1,1]*	14	0.00000089	0.00000228	0.00000312	0.00000198
[(0,2)2,2]*	10	0.00000066	0.00000111	0.00000040	0.00000025
[(0,0)0,0]*	12	0.00000058	0.00000020	0.00000014	0.00000007
[(1,2)1,1]	12	0.00000064	0.00000014	0.00000006	0.00000010
[(1,0)1,1]	8	0.00000067	0.00000079	0.00000113	0.00000013
[(2,3)1,1]	9	0.00000006	0.00000001	0.00000000	0.00000058
Total	668	572.00917411	539.87431018	528.80880490	523.72668441

角动量分波	项数	6s	7s	8s	9s
Core+ns	10	520.97856345	519.32692875	518.25738056	517.52538040
[(0,1)1,1]	160	0.00015379	0.00009588	0.00006418	0.00004310
[(0,2)2,2]	124	0.00001663	0.00001034	0.00000699	0.00000494
[(0,0)0,0]	70	0.00008122	0.00006906	0.00003657	0.00019866
[(0,3)3,3]	92	0.00000488	0.00000300	0.00000178	0.00000263
[(0,4)4,4]	41	0.00000169	0.00000113	0.00000061	0.00000088
[(0,5)5,5]	50	0.00000085	0.00000053	0.00000029	0.00000058
[(0,6)6,6]	56	0.00000047	0.00000030	0.00000015	0.00000002
[(0,1)1,1]*	14	0.00000148	0.00000078	0.00000081	0.00000295
[(0,2)2,2]*	10	0.00000015	0.00000007	0.00000005	0.00000013
[(0,0)0,0]*	12	0.00000005	0.00000003	0.00000003	0.00000086
[(1,2)1,1]	12	0.00000001	0.00000001	0.00000002	0.00000002
[(1,0)1,1]	8	0.00000006	0.00000004	0.00000001	0.00000012
[(2,3)1,1]	9	0.00000000	0.00000001	0.00000003	0.00000014
Total	668	520.97882474	519.32710994	518.25749207	517.52563544

\*表示在这些组态中，“原子实”的两个电子耦合自旋为 1 的三重态，同样适用于表 2-3 中的\*号.

表 2.  $V^{20+}$  离子  $1s^2np$  态全实加关联波函数收敛性及各分波的非相对论能量.

角动量分波	项数	2p	3p	4p	5p
Core+np	10	570.49171812	539.45314403	528.63510374	523.63868703
[(0,1)1,2]	124	0.00567732	0.00133809	0.00052013	0.00017017
[(0,0)0,1]	100	0.00417421	0.00116135	0.00050487	0.00029408
[(0,0)0,1]*	80	0.00164527	0.00034336	0.00012775	0.00003664
[(1,2)1,0]	80	0.00086284	0.00023060	0.00009465	0.00009635
[(0,2)2,3]	72	0.00056143	0.00012393	0.00004894	0.00002555
[(0,1)1,0]	76	0.00020218	0.00002626	0.00000936	0.00002940
[(0,4)4,5]	35	0.00003917	0.00000969	0.00000385	0.00000193
[(2,3)1,0]	72	0.00020896	0.00005974	0.00002434	0.00001151
[(0,3)3,4]	63	0.00012404	0.00002982	0.00001186	0.00000594
[(0,3)3,4]*	44	0.00007311	0.00001881	0.00000757	0.00000378
[(0,5)5,6]	26	0.00001556	0.00000387	0.00000154	0.00000077
[(0,2)2,1]	29	0.00000517	0.00000472	0.00000551	0.00004337
[(0,2)2,3]*	26	0.00000463	0.00000431	0.00000197	0.00000062
[(2,3)1,0]*	23	0.00000279	0.00000055	0.00000012	0.00000016
[(0,1)1,2]*	48	0.00000105	0.00000196	0.00000118	0.00000057
[(0,2)2,1]*	23	0.00000356	0.00000109	0.00000058	0.00000057
[(0,1)1,0]*	48	0.00000213	0.00000214	0.00000113	0.00000053
Total	979	570.50532154	539.45650434	528.63646910	523.63940897

角动量分波	项数	6p	7p	8p	9p
Core+np	10	520.92816506	519.29528323	518.23618840	517.51048846
[(0,1)1,2]	124	0.00008144	0.00005039	0.00003319	0.00002092
[(0,0)0,1]	100	0.00022622	0.00019275	0.00016131	0.00013051
[(0,0)0,1]*	80	0.00003437	0.00002100	0.00001356	0.00000938
[(1,2)1,0]	80	0.00006300	0.00003970	0.00002661	0.00001973
[(0,2)2,3]	72	0.00001463	0.00000914	0.00000606	0.00000423
[(0,1)1,0]	76	0.00000287	0.00000301	0.00000481	0.00000238
[(0,4)4,5]	35	0.00000112	0.00000070	0.00000047	0.00000019
[(2,3)1,0]	72	0.00000658	0.00000412	0.00000277	0.00000199
[(0,3)3,4]	63	0.00000340	0.00000213	0.00000141	0.00000094
[(0,3)3,4]*	44	0.00000219	0.00000137	0.00000091	0.00000070
[(0,5)5,6]	26	0.00000045	0.00000028	0.00000020	0.00000010
[(0,2)2,1]	29	0.00003229	0.00002042	0.00001379	0.00001091
[(0,2)2,3]*	26	0.00000033	0.00000021	0.00000014	0.00000006
[(2,3)1,0]*	23	0.00000011	0.00000007	0.00000004	0.00000014
[(0,1)1,2]*	48	0.00000043	0.00000025	0.00000019	0.00000009
[(0,2)2,1]*	23	0.00000046	0.00000018	0.00000019	0.00000000
[(0,1)1,0]*	48	0.00000014	0.00000019	0.00000018	0.00000011
Total	979	520.92863511	519.29562913	518.23645422	517.51069084

表 3.  $V^{20+}$  离子  $1s^2nd$  态全实加关联波函数收敛性及各分波的非相对论能量.

角动量分波	项数	3d	4d	5d	6d
Core+nd	10	539.28873709	528.56699214	523.60413629	520.90831663
[(0,0)0,2]	60	0.00003553	0.00001979	0.00001246	0.00000884
[(0,0)0,2]*	60	0.00002072	0.00001015	0.00000549	0.00000326
[(0,1)1,1]	125	0.00052169	0.00023002	0.00011996	0.00007025
[(0,1)1,3]	120	0.00058253	0.00024254	0.00012394	0.00007180
[(0,2)2,2]	64	0.00002642	0.00001268	0.00000678	0.00000402
[(0,2)2,4]	86	0.00003813	0.00001773	0.00000941	0.00000528
[(0,1)1,3]*	30	0.00000738	0.00000386	0.00000213	0.00000128
[(0,3)3,5]	32	0.00000059	0.00000033	0.00000019	0.00000011
[(0,3)3,3]	32	0.00000460	0.00000230	0.00000124	0.00000074
[(0,2)2,4]*	32	0.00000067	0.00000037	0.00000022	0.00000041
[(0,4)4,6]	32	0.00000187	0.00000095	0.00000052	0.00000030
[(1,1)0,2]	23	0.00000077	0.00000068	0.00000000	0.00000005
[(0,3)3,5]*	23	0.00000042	0.00000022	0.00000012	0.00000007
[(0,4)4,4]	26	0.00000134	0.00000069	0.00000038	0.00000022
[(2,2)0,2]	23	0.00000070	0.00000059	0.00000010	0.00000051
[(0,1)1,1]*	20	0.00000014	0.00000024	0.00000053	0.00000026
[(0,2)2,2]*	20	0.00000031	0.00000003	0.00000002	0.00000001
[(2,2)0,2]	12	0.00000006	0.00000002	0.00000001	0.00000002
Total	830	539.28998096	528.56753532	523.60441978	520.90848408
角动量分波	项数	7d	8d	9d	
Core+nd	10	519.28286971	518.22792067	517.50467176	
[(0,0)0,2]	60	0.00000640	0.00000482	0.00000450	
[(0,0)0,2]*	60	0.00000208	0.00000141	0.00000099	
[(0,1)1,1]	125	0.00004455	0.00002999	0.00002114	
[(0,1)1,3]	120	0.00004526	0.00003033	0.00002133	
[(0,2)2,2]	64	0.00000256	0.00000173	0.00000121	
[(0,2)2,4]	86	0.00000352	0.00000237	0.00000168	
[(0,1)1,3]*	30	0.00000082	0.00000056	0.00000041	
[(0,3)3,5]	32	0.00000008	0.00000005	0.00000003	
[(0,3)3,3]	32	0.00000047	0.00000032	0.00000023	
[(0,2)2,4]*	32	0.00000009	0.00000006	0.00000005	
[(0,4)4,6]	32	0.00000020	0.00000013	0.00000008	
[(1,1)0,2]	23	0.00000001	0.00000001	0.00000000	
[(0,3)3,5]*	23	0.00000004	0.00000003	0.00000004	
[(0,4)4,4]	26	0.00000014	0.00000010	0.00000005	
[(2,2)0,2]	23	0.00000003	0.00000002	0.00000001	
[(0,1)1,1]*	20	0.00000003	0.00000002	0.00000002	
[(0,2)2,2]*	20	0.00000001	0.00000001	0.00000001	
[(2,2)0,2]	12	0.00000000	0.00000001	0.00000000	
Total	830	519.28297597	518.22799265	517.50472354	

表 4.  $V^{20+}$  离子  $1s^2ns^2S$  态的电离能. (a.u.)

	$1s1s$	$1s^22s$	$1s^23s$	$1s^24s$	$1s^25s$
Nonrel.	-514.78204983	-572.00917411	-539.87431018	-528.80880490	-523.72668441
$\langle H_1+H_2 \rangle$	-3.50379990	-3.97240520	-3.66564260	-3.57679210	-3.54260720
$\langle H_3 \rangle$	0.07483347	0.08142304	0.07669022	0.07560149	0.07522237
$\langle H_5 \rangle$	0.00004587	0.00005293	0.00004801	0.00004677	0.00004634
$\langle H_4 \rangle$	-0.00214415	-0.00232417	-0.00219781	-0.00216674	-0.00215579
Higher $l$		-0.00003087	-0.00001182	-0.00000624	-0.00000407
QED corr.		0.03148691	0.00913522	0.00381546	0.00194178
Total	-518.21311454	-575.87097147	-543.45628901	-532.30830627	-527.19424042
IP this work		57.65785693	25.24317447	14.09519173	8.98112588
IP (in $cm^{-1}$ )		12654301	5540177	3093504	1971108
Exp.(in $cm^{-1}$ )		12660000	5545600		

	$1s1s$	$1s^26s$	$1s^27s$	$1s^28s$	$1s^29s$
Nonrel.	-514.78204983	-520.97882472	-519.32710995	-518.25749207	-517.52563544
$\langle H_1+H_2 \rangle$	-3.50379990	-3.52682070	-3.51853990	-3.51379260	-3.51091380
$\langle H_3 \rangle$	0.07483347	0.07505704	0.07497342	0.07492734	0.07489762
$\langle H_5 \rangle$	0.00004587	0.00004614	0.00004604	0.00004599	0.00004595
$\langle H_4 \rangle$	-0.00214415	-0.00215081	-0.00214838	-0.00214690	-0.00214630
Higher $l$		-0.00000137	-0.00000089	-0.00000044	-0.00000006
QED corr.		0.00111916	0.00070271	0.00046972	0.00032938
Total	-518.21311454	-524.43157529	-522.77208031	-521.69798478	-520.96329194
IP this work		6.21846075	4.55896577	3.48487024	2.75017740
IP (in $cm^{-1}$ )		1364780	1000567	764832	603588
Exp.(in $cm^{-1}$ )					

其中实验数据取自文献[52].



表 5.  $V^{20+}$  离子  $1s^2np^2P$  态的电离能. (a.u.)

	$1s1s$	$1s^22p$	$1s^23p$	$1s^24p$	$1s^25p$
Nonrel.	-514.78204983	-570.50532154	-539.45650434	-528.63646910	-523.63940897
$\langle H_1+H_2 \rangle$	-3.50379990	-3.69684230	-3.58558680	-3.54354130	-3.52574660
$\langle H_3 \rangle$	0.07483347	0.07661192	0.07540174	0.07507759	0.07495974
$\langle H_5 \rangle$	0.00004587	-0.00048885	-0.00007788	-0.00000231	0.00002212
$\langle H_4 \rangle$	-0.00214415	0.01060332	0.00118814	-0.00079716	-0.00146771
Higher $l$		-0.00004562	-0.00001135	-0.00000452	-0.00000226
QED corr.		0.02511296	0.00739141	0.00416762	0.00158819
Total	-518.21311454	-574.09037058	-542.95819875	-532.10156901	-527.09005553
IP this work		55.87725604	24.74508421	13.88845447	8.87694099
IP (in $cm^{-1}$ )		12263509	5430860	3048130	1948242
Exp.(in $cm^{-1}$ )		12269163	5435333	3057000	1967000

	$1s1s$	$1s^26p$	$1s^27p$	$1s^28p$	$1s^29p$
Nonrel.	-514.78204983	-520.92863511	-519.29562913	-518.23645422	-517.51069084
$\langle H_1+H_2 \rangle$	-3.50379990	-3.51708120	-3.51243120	-3.50971640	-3.50803120
$\langle H_3 \rangle$	0.07483347	0.07490691	0.07487994	0.07486473	0.07485545
$\langle H_5 \rangle$	0.00004587	0.00003239	0.00003749	0.00004030	0.00004198
$\langle H_4 \rangle$	-0.00214415	-0.00175673	-0.00190168	-0.00198236	-0.00203089
Higher $l$		-0.00000132	-0.00000082	-0.00000059	-0.00000029
QED corr.		0.00091788	0.00057748	0.00038658	0.00027132
Total	-518.21311454	-524.37161718	-522.73446807	-521.67286673	-520.94556126
IP this work		6.15850264	4.52135353	3.45975219	2.73244672
IP (in $cm^{-1}$ )		1351620	992312	759320	599696
Exp.(in $cm^{-1}$ )		1352000	1000000		

其中实验数据取自文献[52].

表 6.  $V^{20+}$  离子  $1s^2nd^2D$  态的电离能. (a.u.)

	$1s1s$	$1s^23d$	$1s^24d$	$1s^25d$	$1s^26d$
Nonrel.	-514.78204983	-539.28998096	-528.56753532	-523.60441978	-520.90848408
$\langle H_1+H_2 \rangle$	-3.50379990	-3.53246450	-3.52096030	-3.51414350	-3.51038560
$\langle H_3 \rangle$	0.07483347	0.07485108	0.07484412	0.07483946	0.07483695
$\langle H_5 \rangle$	0.00004587	0.00004576	0.00004586	0.00004587	0.00004588
$\langle H_4 \rangle$	-0.00214415	-0.00202291	-0.00208062	-0.00210899	-0.00212314
Higher $l$		-0.00000548	-0.00000278	-0.00000152	-0.00000088
QED corr.		0.00724477	0.00305702	0.00156530	0.00090586
Total	-518.21311454	-542.7423322	-532.01263204	-527.04422313	-524.34520499
IP this work		24.52921766	13.79951747	8.83110859	6.13209045
IP (in $cm^{-1}$ )		5383483	3028612	1938183	1345824
Exp.(in $cm^{-1}$ )		5386940	3030520	1939000	1345000

	$1s1s$	$1s^27d$	$1s^28d$	$1s^29d$
Nonrel.	-514.78204983	-519.28297597	-518.22799265	-517.50472250
$\langle H_1+H_2 \rangle$	-3.50379990	-3.50821400	-3.50689280	-3.50604880
$\langle H_3 \rangle$	0.07483347	0.07483587	0.07483511	0.07483474
$\langle H_5 \rangle$	0.00004587	0.00004589	0.00004588	0.00004588
$\langle H_4 \rangle$	-0.00214415	-0.00213053	-0.00213489	-0.00213754
Higher $l$		-0.00000059	-0.00000038	-0.00000024
QED corr.		0.00057045	0.00038215	0.00026839
Total	-518.21311454	-522.71786891	-521.66175784	-520.93776198
IP this work		4.50475437	3.44864327	2.72464744
IP (in $cm^{-1}$ )		988669	756882	597985
Exp.(in $cm^{-1}$ )		985000	754000	

其中实验数据取自文献[52].

表 7.  $V^{20+}$  离子  $1s^2ns$ 、 $1s^2np$ 、 $1s^2nd$  态的激发能.

电子组态	电离能( $cm^{-1}$ )	激发能( $cm^{-1}$ )	实验值( $cm^{-1}$ ) <sup>[52]</sup>
$1s^23s$	5541749	7117998	7114400
$1s^24s$	3093504	9560796	
$1s^25s$	1971108	10683192	
$1s^26s$	1364780	11289520	
$1s^27s$	1000567	11653733	
$1s^28s$	764832	11889468	
$1s^29s$	603588	12050712	
$1s^22p$	12263508	390792	390837
$1s^23p$	5430860	7223440	7224667
$1s^24p$	3048130	9606170	9603000
$1s^25p$	1948242	10706058	10693000
$1s^26p$	1351620	11302680	11308000
$1s^27p$	992312	11661988	11660000
$1s^28p$	759320	11894980	
$1s^29p$	599696	12054604	
$1s^23d$	5383483	7270817	7273060
$1s^24d$	3028611	9625689	9629480
$1s^25d$	1938183	10716117	10721000
$1s^26d$	1345824	11308476	11315000
$1s^27d$	988669	11665631	11675000
$1s^28d$	756882	12056315	11906000
$1s^29d$	597985	12056315	

表 8.  $V^{20+}$  离子的  $1s^2nl$  ( $l = p, d$ ) 态的精细结构劈裂.

States	Rel.1 (a.u.)	Qed.1 (a.u.)	Rel.2 (a.u.)	Qed.2 (a.u.)	This work ( $cm^{-1}$ )	Experiment <sup>[52]</sup> ( $cm^{-1}$ )
$1s^22p$	0.112648	0.000256	-0.225297	-0.000512	74338	75550
$1s^23p$	0.033283	0.000075	-0.066567	-0.000151	21964	22000
$1s^24p$	0.014021	0.000040	-0.028042	-0.000079	9258	
$1s^25p$	0.007172	0.000016	-0.014343	-0.000032	4732	
$1s^26p$	0.004147	0.000009	-0.008294	-0.000019	2737	
$1s^27p$	0.002610	0.000006	-0.005221	-0.000012	1722	
$1s^28p$	0.001748	0.000004	-0.003496	-0.000008	1537	
$1s^29p$	0.001227	0.000003	-0.002454	-0.000005	810	
$1s^23d$	0.012768	0.000030	-0.019152	-0.000045	7022	6600
$1s^24d$	0.005383	0.000013	-0.008074	-0.000019	2960	3800
$1s^25d$	0.002755	0.000006	-0.004133	-0.000010	1515	
$1s^26d$	0.001594	0.000004	-0.002391	-0.000006	877	
$1s^27d$	0.001004	0.000002	-0.001506	-0.000004	552	
$1s^28d$	0.000672	0.000002	-0.001009	-0.000002	370	
$1s^29d$	0.000472	0.000001	-0.000709	-0.000002	260	

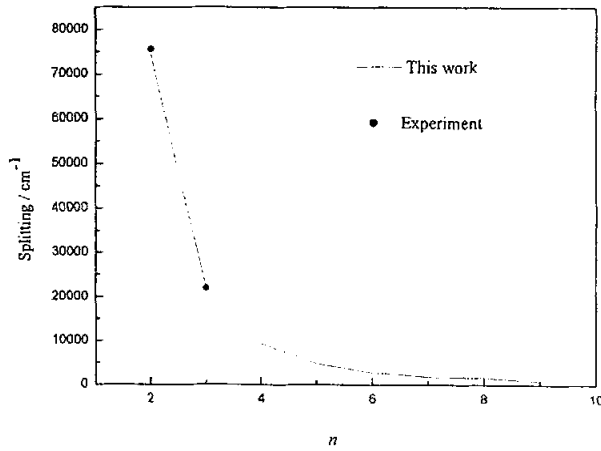


图 1. 类锂  $V^{20+}$  离子  $1s^2np$  态的精细结构 (实验数据取自文献[52]).

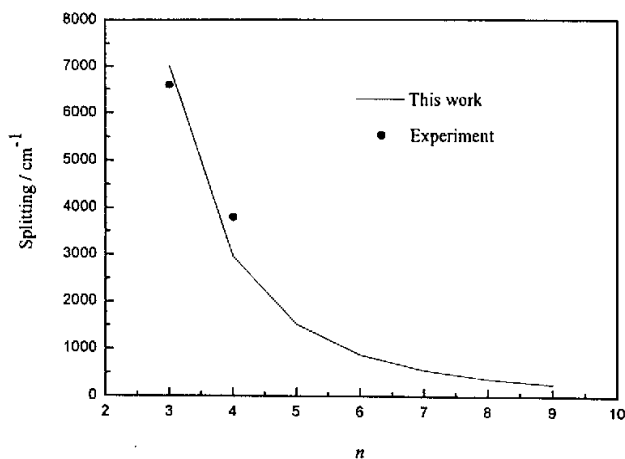


图 2. 类锂  $V^{20+}$  离子  $1s^2nd$  态的精细结构 (实验数据取自文献[52]).

## 4 类锂原子体系的单通道量子亏损理论

### 4.1 里德堡系列量子数亏损理论的提出

我们知道, 如果想要对原子的状态和能量进行精确描述的话, 需要求解多电子体系的薛定谔方程, 一般情况下精确求解是很困难的, 近年来发展的一些较为有效的数值近似方法已经成功用于定性或定量地解释原子结构和光谱特性。但是这些方法都局限于处理低激发态行为, 而当原子中有好几个电子都处于高激发态时原子或离子的结构会变得很复杂, 因此, 关于原子中的多个电子处于较高激发态的研究是一个较为棘手问题。但对于 Rydberg 态 (即原子或离子中只有一个电子处于高激发态, 而其它电子都被束缚在原子核周围) 情形, 对于原子或离子的能级结构和光谱特性可以进行简单而又系统的研究, 即把问题近似看作是处于库仑场中的单电子问题, 量子数亏损就是在研究 Rydberg 系列的过程中发展和成熟起来的。而对于类锂体系进行研究完全可以把价电子看成是在原子核和  $1s^2$ -core 电子所组成的离子实的库仑场中运动, 这样问题就简化成为类氢行为。

### 4.2 单通道量子数亏损理论(QDT)

对于在库仑场中运动的具有  $l$  角动量的单电子来说, 它所受到的库仑势为:

$$V_C(r) = I - \frac{Ze^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad \text{in (ry)} \quad (4.1)$$

这里的  $I$  为连续态时的电离阈。通过求解薛定谔径向方程得到能量的本征值为:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad n = l+1, l+2, \dots \quad (4.2)$$

当价电子离离子实的距离很远的时候属于类氢行为, 可以用 (4.2) 计算, 但是当价电子离离子实较近的时候, 价电子与离子实之间存在短程非库仑作用, 就不能直接用 (4.2) 式进行计算了。这个时候

$$V(r) = V_C(r) + V_{sr}(r), \quad \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 V_{sr}(r) = 0 \quad (4.3)$$

但是我们还可以保持 (4.2) 式的形式不变, 只要稍稍改动一下, 把  $n$  用有效量子数  $n^*$  来表示, 即<sup>[53]</sup>

$$E_n = -\frac{Z^2}{2(n^*)^2} = -\frac{Z^2}{2(n - \mu_n)^2} \quad (4.4)$$

其中  $n^* = n - \mu_n$ , 我们把  $\mu_n$  称为里德堡系列能级的量子数亏损。由于离子实体系内壳层电子不可能起到完全屏蔽的作用, 价电子或多或少的总要贯穿离子实, 这使得价电子结合能的数值总要大于具有相同核电荷数的类氢体系, 所以  $\mu_n$  总是正值。

从图 3-5 中我们可以清楚地看到, 当  $n \rightarrow \infty$  时  $\mu_n$  趋于定值; 对于某一里德堡系列来说, 量子亏损是随能量缓慢变化的函数, 即对于  $n$  趋于无穷的时候量子亏损会趋于一定的数值; 随着  $l$  的增大  $\mu_n$  逐渐减小, 这是因为在近核区域体系的势能在很大程度上偏离库仑势, 随着  $l$  的增加, 价电子离核越来越远, 所以越来越接近于类氢行为, 价电子能有效地被离心势所屏蔽。

从图 6 中我们看到随着主量子数的增大  $\mu_n$  对于能量的依赖性越来越弱, 由此我们可以从分立态情形外推到连续态的情形, 只要令  $\mu(E)$  为量子数亏损函数, 这是因为对于分立态的量子数亏损有  $\mu_n = \mu(E_n)$ , 引入  $\mu(E)$  的目的就是用它来描述短程势  $V_{sr}$  所带来的影响。对于  $E < I$  的束缚态, 我们可以引入一个变量  $\nu$ , 定义为:

$$\nu(E) = \sqrt{\frac{Z^2}{E}}, \quad (4.5)$$

我们把  $\nu$  称为连续态的有效量子数, 用它来替代能量变量  $E$ , 对于真正的库仑势作用的情形,

当对于给定的能量求解薛定谔方程, 所得到的本征值之一就是连续态的有效量子数, 即

$$\nu(E) = n = l + 1, l + 2 \dots$$

但是对于类氢行为, 如 (4.3) 式, 对应有  $\nu(E) + \mu_n = n$ , 或者用量子数亏损函数表示:

$$\nu(E) + \mu(E) = n$$

我们知道, 在电离阈值以下, 我们用量子数亏损, 或者量子数亏损函数来描述价电子与原子实短程非库仑势  $V_{sr}$  的存在, 描述体系的势能与氢原子的偏离, 对于电离阈以上的连续态,  $V_{sr}$  与相移有关. Seaton's Theorem<sup>[53]</sup> 定量地给出了电离阈处 ( $E=I$ ), 量子数亏损与相移的关系:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \mu_n = \mu(E=I) = \frac{1}{\pi} \lim_{E \rightarrow I} \delta(E) \quad (4.6)$$

这种束缚态 (电离阈以下) 与连续态 (电离阈以上) 在电离阈处的准连续状态是具有长程库仑势能类型问题的主要特征. 我们用单通道量子亏损理论 (QDT) 把由  $V_{sr}$  引起的关于束缚态的量子数亏损 (量子数亏损函数) 以及关于连续态的相移统一写成下面的形式:

$$\tan[\pi(\nu + \mu)] = 0 \quad (4.7)$$

### 4.3 $V^{20+}$ 离子能级结构的单通道量子亏损理论的结果分析

在第三章, 我们用 FCPC 方法完成了对  $V^{20+} 1s^2 nl$  Rydberg 系列能级结构的计算, 并与实验数据进行了比较, 本节在此基础上, 结合单通道量子亏损理论, 将由 FCPC 方法算得的结果与半经验方法作以比较, 旨在判断 FCPC 方法计算结果的准确性和可靠性. 由上一节的 (4.4) 式我们算得  $1s^2 nl$  Rydberg 系列的量子数亏损, 并将结果列于表 11 中, 从表中可以看出, 随着主量子数的增加, 量子数亏损变化很小, 在主量子数较大时将趋于常数. 这是因为在类氢近似下, 类锂原子的价电子所受到的有效势为:

$$V_{eff.} = \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} + V_{ee} \quad (\text{in a.u.}) \quad (4.8)$$

对于  $1s^2 nl$  态, 当主量子数  $n$  增大, 价电子的能量也随之增加, 这使得价电子对离心势构筑的势垒的贯穿能力逐渐增强, 即价电子更加容易接近原子实, 这样, 随着价电子贯穿以及原子实极化效应的逐渐增强, 最终使得量子数亏损随着主量子数的增加而逐渐增大. 我们横向比较表 11 发现, 随着角量子数的增大量子数亏损很快变小, 因为随着角量子数的增大, 价电子离原子实越来越远, 即离心势构筑的势垒逐渐增强, 价电子的贯穿能力逐渐减弱, 价电子和原子实之间的短程非库仑相互作用也变得微弱了, 所以量子数亏损减小很快. 图 3-5 更加直观精细地给出了量子数亏损随着主量子数的变化规律.

随着激光光谱技术的发展, 我们可以观测到主量子数很高的高激发态, 对于氢原子已经观测到  $n$  高达 630 的里德堡态。即使这样, 关于高离化的类锂原子体系的高激发态结构的相关信息在理论和实验中还是很难找到的, 因为高离化离子本身的制备在实验室中就已经是很困难的了, 还要对其高激发态进行观测和研究更是难上加难。因此迫切需要一种较为可靠的理论方法来解决关于高激发态的问题。下面就介绍一种较为有效的半经验方法, 其基本思想是: 能量表达式以半经验参数的形式给出, 通过实验已测得的大量精确可靠的实验能级进行拟合, 确定好参数后就得到能级的半经验表达式。利用半经验方法, Goy 等对 Li 的高激发态实验数据进行了检验, 还分析了 Ge 的 Rydberg 系列的能级结构<sup>[54-55]</sup>, 另外, 王永昌<sup>[56]</sup>等计算了 Li-Si XII 能量的半经验计算值与量子亏损的规律性, Zilitis 利用半经验方法还研究了类钾和类铯等电子序列高激发态的能级结构<sup>[57-59]</sup>。上述表明, 由半经验方法得到的理论结果是准确可靠的。

对于类锂原子体系, 我们的 FCPC 方法在计算体系的低激发态能级结构是非常准确的, 具有很高的精度, 对于 Rydberg 系列高激发态的情况, 由于量子数亏损在主量子数较大的时候趋于常数, 因此对于高激发态的量子数亏损可作如下展开<sup>[60]</sup>:

$$\mu_{nk} = \mu_0 + h_1 E + h_2 E^2 \quad (4.9)$$

通常我们选取展开式的前三项, 其中  $\mu_0$ ,  $h_1$ ,  $h_2$  由 FCPC 方法所得到的  $1s^2nl$  Rydberg 系列最低三个组态的能级值确定。利用待定系数  $\mu_0$ ,  $h_1$ ,  $h_2$  和 (4.4) 式得到的量子数亏损, 通过迭代的方法, 我们可以得到  $V^{20+}$  离子  $1s^2nl$  Rydberg 系列任意高激发态的能量值。具体步骤如下: 先将量子数亏损取为  $\mu_0$  ( $\mu_0$  是电离阈处的量子数亏损), 带入 (4.4) 时, 可得到相应的能量值, 然后将该能量带入 (4.9) 式, 可得到量子数亏损  $\mu_{nk}$ , 再将该量子数亏损代入 (4.4) 式又得到一新的能量值, 如此反复迭代几次后就可得到完全一致的能量值, 也就是最终我们所要求的能量值。表 9 给出了 (4.9) 式的展开系数, 为了进一步验证由半经验方法得到的高激发态能量的精度, 我们将其与已有的高精度 FCPC 理论结果进行比较, 表 10 给出了两种方法所得数据的比较, 可以看出二者的结果很接近, 相对误差一般不超过万分之一, 所以我们相信由半经验方法得到的类锂体系的高激发态能级结构具有较高的精度。

综上所述, 利用 FCPC 方法在类锂原子体系激发态能级结构计算中的精确性, 将半经验方法推广到高激发态能级结构的计算, 半经验方法与 FCPC 方法比较起来更加简单易行, 因为半经验方法的精确度完全依赖于 (4.9) 式中系数的确定, 而这些系数的确定又只依赖于低激发态能级, 一旦系数确定好了以后, 我们就可以将能量外推到任一里德堡系列的任意高激发态的情形, 这将极大丰富了高激发态的理论数据, 促进相关实验方面的发展。



表 9. 半经验方法的待定系数.

states	$\mu_0$	$h_1$	$h_2$
$1s^2ns$	0.04550702	-0.00006264	0.00000089
$1s^2np$	0.01628642	-0.00006179	0.00000022
$1s^2nd$	0.00419775	-0.00013017	0.00000131

表 10. 由 FCPC 方法计算得到的  $V^{20+}$  离子  $1s^2nl$  ( $n \geq 6$ ) 态能量与半经验方法结果的比较.

$n$	$1s^2ns$		$1s^2np$		$1s^2nd$	
	FCPC	Semi-Emp.	FCPC	Semi-Emp.	FCPC	Semi-Emp.
6	6.218461	6.218236	6.158503	6.157621	6.132090	6.132047
7	4.558966	4.558734	4.521353	4.520657	4.504754	4.504681
8	3.484870	3.484664	3.459752	3.459200	3.448643	3.448557
9	2.750177	2.749860	2.732447	2.732000	2.724647	2.724555

表 11.  $V^{20+}$  离子  $1s^2nl$  ( $l = s, p, d; n \leq 9$ ) 态的量子数亏损  $\mu$ .

	$\mu$		$\mu$		$\mu$
2s	0.04442	2p	0.01351	3d	0.00179
3s	0.04449	3p	0.01489	4d	0.00265
4s	0.04480	4p	0.01547	5d	0.00315
5s	0.04505	5p	0.01606	6d	0.00347
6s	0.04526	6p	0.01634	7d	0.00369
7s	0.04542	7p	0.01655	8d	0.00386
8s	0.04553	8p	0.01671	9d	0.00401
9s	0.04586	9p	0.01685		

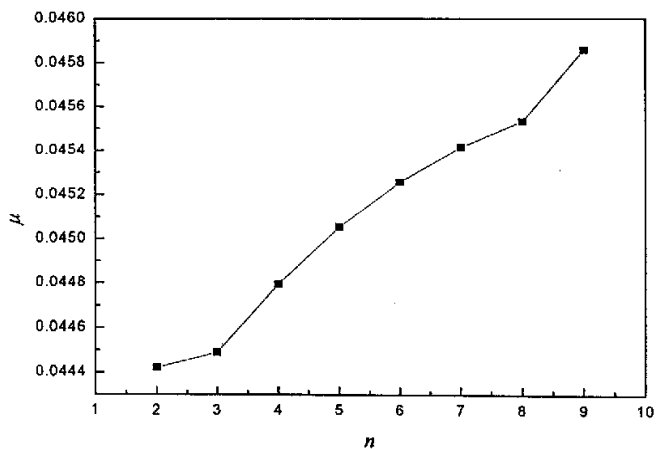


图 3.  $V^{20+}$  离子  $1s^2 ns$  ( $2 \leq n \leq 9$ ) 态的量子数亏损.

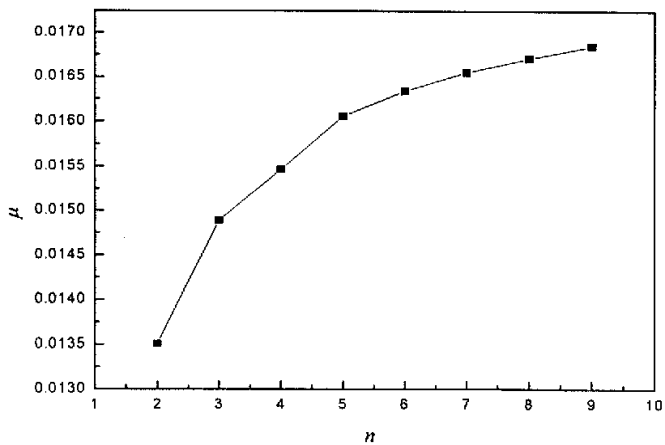


图 4.  $V^{20+}$  离子  $1s^2 np$  ( $2 \leq n \leq 9$ ) 态的量子数亏损.

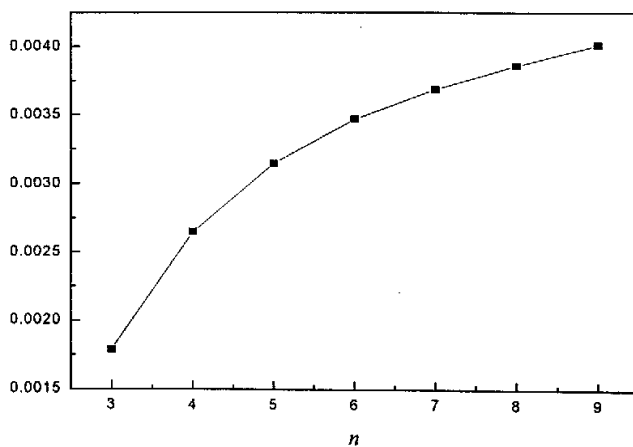


图 5.  $V^{20+}$  离子  $1s^2nd$  ( $3 \leq n \leq 9$ ) 态的量子数亏损.

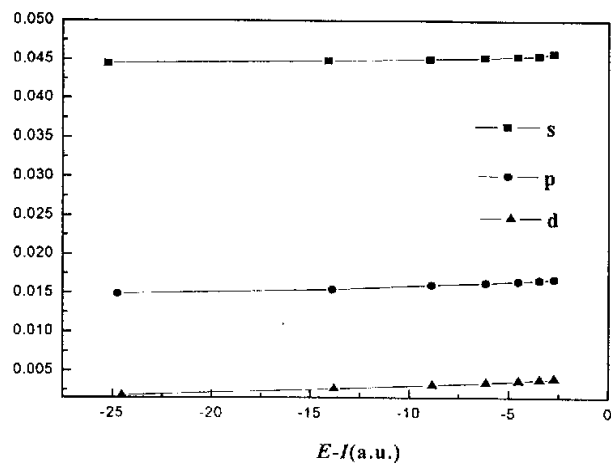


图 6.  $V^{20+}$  离子  $1s^2nl$  ( $l = s, p, d; n \leq 9$ ) 态的量子数亏损随能量的变化规律.

## 5 类锂体系振子强度的研究

### 5.1 振子强度的理论计算公式

原子分子及它们的离子的光谱特性与它们的辐射和吸收性质密切相关, 因此原子分子辐射理论对于各种科技领域, 诸如核爆炸、核聚变、激光物理、天体物理和空间科学等方面的研究都有重要意义。例如, 原子及其各种电离程度的离子 (尤其是高离化体系) 的跃迁几率在天体物理中是确定天体中原子丰度的重要依据; 在受控热核反应中包含了丰富的原子过程, 涉及到原子和离子的各种电离与复合过程, 这些过程与原子和相应离子的束缚态—束缚态、束缚态—连续态以及连续态—连续态的跃迁密切相关。另外, 原子和离子的辐射也是导致能量损失的主要机制之一, 我们所熟悉的激光的产生及应用与原子分子过程更是密不可分的。近年来 X 射线激光的研究十分引人注目, 产生 X 射线激光的一个主要物理机制就是某些处于等离子体状态的离化态原子的辐射跃迁。

我们知道, 物质对电磁辐射的吸收系数与辐射在物质中的穿透率和辐射与物质中的原子分子的相互作用有关, 如果辐射频率比较低, 吸收系数与相关原子跃迁的振子强度成正比; 如果辐射频率很高, 入射光子的能量超过几千电子伏特时, 就会导致其他的物理过程, 如光电离、内壳层电子的 Auger 过程等。我们所涉及的是辐射频率比较低的情况, 所对应的是单电子光激发过程, 在这种过程下, 振子强度是其中最重要的物理量。

对于偶极跃迁振子强度, 在理论上可以证明有以下三种完全等价的表达方式<sup>[61]</sup>:

$$f_L = \frac{2}{3}(E_j - E_i) \left| \langle \Psi_i | r | \Psi_j \rangle \right|^2 \quad (5.1)$$

$$f_V = \frac{2}{3}(E_j - E_i)^{-1} \left| \langle \Psi_i | \nabla | \Psi_j \rangle \right|^2 \quad (5.2)$$

$$f_A = \frac{2}{3}(E_j - E_i)^{-3} \left| \langle \Psi_i | \frac{\mathbf{r}}{r^3} | \Psi_j \rangle \right|^2 \quad (5.3)$$

它们分别称为长度规范、速度规范和加速度规范下的振子强度, 其中  $E_i$ 、 $E_j$  分别对应的是偶极跃迁初态和末态的能量,  $\Psi_i$  和  $\Psi_j$  分别是相应的初态和末态的波函数。虽然三种规范下的振子强度公式在理论上是等价的, 但是在目前的理论框架下, 对除氢原子以外的原子体系只能用近似的波函数来描述, 由上面的表达式我们不难看出, 三种规范下的振子强度表达式中的矩阵元对体系初态和末态波函数在组态空间不同区域的敏感程度是不同的: 长度规范下的振子强度对体系波函数的长程部分, 既  $r$  较大区域的行为比较敏感, 速度和加速度规范下的振

子强度对中等  $r$  和近核区域的行为比较敏感。只要选取从小  $r$  到大  $r$  在整个电子组态空间都足够准确的波函数, 三种规范下的振子强度的计算结果就会趋于一致; 反之, 三者之间将会存在较大的偏差。因此, 三种规范下的振子强度的理论计算结果是否一致就成为检验所用波函数在整个电子组态空间是否准确可靠的一个重要判据。

对于类锂体系, 由于外壳层电子感受到的有效势不再是纯的库仑势, 电子之间的交换效应和关联效应必须予以考虑, 所以简单的类氢模型不再成立。CI 方法是计算振子强度的有效方法之一, Weiss<sup>[62]</sup>和 Doschek<sup>[63]</sup>等利用该方法进行了一系列理论计算。另外, 中心场模型在振子强度的计算中也是较为有效的。对于锂等电子序列也有一些报道<sup>[64-65]</sup>。库仑近似法和修正的库仑近似法是计算振子强度的半经验方法<sup>[66]</sup>。此外, 核电荷数 ( $1/Z$ ) 展开方法也被用于类锂体系振子强度的计算<sup>[67-69]</sup>。上述方法对于类锂离子体系的研究并不十分完善, 所得到的理论数据的精度也不够理想。在理论计算中, 长度规范和速度规范下的振子强度一般可以符合到 10% 左右, 而加速度规范下的结果往往与前两者相比却有较大的偏差, 有时可能甚至相差几个数量级。这说明一般理论方法选取的波函数不能很好地描述近核区域电子的行为。一般地说, 用 HF 方法得到的波函数能够较好地描述电子在大  $r$  处的行为, 所以长度规范下振子强度的计算结果比较好; 通常的变分波函数在中等  $r$  处比较准确, 所以可以得到比较准确的速度规范下的振子强度。只是由于长度规范下的振子强度的计算相对比较简单 (参见 (5.1) 式), 所以在一般的理论工作中经常采用。在许多报道振子强度理论研究的文献中, 往往也只给出长度规范的计算结果。

对于较高核电荷离子的高激发态之间的跃迁振子强度的计算中存在较大的误差<sup>[67]</sup>, 并且长度、速度和加速度三种规范下的振子强度的理论结果之间符合的不理想, 偏差比较大。另外, 目前相关的实验数据非常少见, 对于许多高离化体系光谱特性的了解还须依赖于准确可靠的理论预言。因此, 如何选择一种好的理论方法得到在整个组态空间都足够准确的电子波函数, 以便得到准确可靠的振子强度, 无疑是很有意义的。

## 5.2 振子强度的理论计算结果及分析

我们在第三章中得到类锂  $V^{20+}$  离子  $1s^2nl$  态的能量, 在计算能量的同时也得到了体系相应激发态的波函数, 由 (5.1-5.3) 式, 我们可以得到  $V^{20+}$  三种规范下的偶极跃迁振子强度, 计算结果分别在表 12-13 中给出。由这些数表可以看出, 在大多数情况下, 本文得到的三种规范下的振子强度之间彼此符合的很好。长度和速度规范的振子强度的计算结果相互符合到 4-5

位有效数字, 加速度规范下振子强度的计算结果与相应的长度、速度规范结果的符合程度也很令人满意。应当指出的是, 在初、末态主量子数差别较大时, 三种规范下的振子强度的计算结果符合的非常好, 通常只有 1-2 位有效数字不同。这是因为速度规范, 特别是加速度规范的振子强度对跃迁能的准确性非常敏感 (参见 (5.2) 和 (5.3) 式), 当初、末态主量子数相近时, 跃迁能很小, 由于能量计算结果的误差 (尽管很小) 导致跃迁能的相对误差变大。尽管如此, 本文关于  $V^{20+}$  离子的振子强度的计算结果充分说明, 我们在第三章得到的类锂  $V^{20+}$  离子  $1s^2nl$  态的 FCPC 波函数在整个电子的位形空间区域都是相当准确可靠的, 不但能够准确地预言这些离子激发态的能级结构 (前两章所述), 而且应当能够给出它们的准确可靠的偶极跃迁振子强度的理论结果。下面具体分析  $V^{20+}$  的各种偶极跃迁振子强度随着末态价电子主量子数增大的变化规律。

对于  $2s-mp$  的偶极跃迁过程来说, 随着末态价电子主量子数  $n$  的增大,  $mp$  态波函数不断向  $r$  较大的区域转移, 而  $2s$  态 (初态) 的波函数则集中在近核区, 初态与末态波函数的重叠积分越来越小, 使得跃迁振子强度随着末态主量子数的增大而减小。这表明, 随着末态价电子主量子数  $n$  的增大, 体系对光子的吸收率越来越小。例如  $V^{20+}$  离子  $2s-3p$  跃迁的振子强度是 0.05943, 而  $2s-9p$  跃迁的振子强度则减小到 0.00530。

综上所述, 对于  $V^{20+}$  离子, 用 FCPC 方法得到的能量和波函数计算它们各种偶极跃迁振子强度是非常有效的, 得到的三种规范下的理论值彼此符合的非常好, 并且与现有的实验数据符合得也比较好, 见表 12-13。说明本文得到的  $V^{20+}$  离子激发态的 FCPC 波函数在整个位形空间都是足够准确可靠的。

### 5.3 类锂原子高激发态的振子强度和连续态的振子强度密度

如前面所述, 原子体系高激发态以及连续态 (尤其电离阈附近) 的结构和光谱特性对于许多相关领域都有重要作用。但是迄今为止, 关于高激发态振子强度及连续态振子强度密度的数据非常少, 而且由于一些理论方法在处理高激发态、连续态能量和波函数问题中存在局限性, 因此从理论上准确可靠地预言高激发态振子强度及连续态振子强度密度是很有意义的。

在类锂体系中,  $1s^2$ -原子实的激发阈 (即三电子体系的第二电离阈) 非常高, 三电子体系中收敛于不同电离阈的通道之间的作用可以忽略, 因此在我们研究的能量范围内类锂原子的光吸收过程是单通道物理过程。根据 QDT<sup>[53]</sup>, 体系具有相同角动量特征的分立态和相应的连续态构成一个通道, 从给定初态到一个通道中无数个分立态的跃迁 (束缚态—束缚态跃迁) 和

到该通道中相应连续态的跃迁 (束缚态-连续态跃迁) 可以统一加以处理<sup>[70]</sup>: 体系的光吸收截面与振子强度密度成正比, 振子强度密度作为能量的函数在电离阈处连续相接。

类锂体系分立态间的偶极跃迁振子强度定义为<sup>[71]</sup>:

$$\tau(E) = \frac{(n^*)^3}{Z^2} f_{ij} \quad (\text{in a.u.}) \quad (5.4)$$

其中  $n^*$  是有效量子数, 它与量子数亏损的关系如本文第四章所述。分立的高激发态波函数在能量归一化时与相应的连续态波函数有如下的对应关系:

$$\Phi_{l_f}^{(E)} = (n^*)^{3/2} \Phi_{n_f l_f} \quad (\text{in a.u.}) \quad (5.5)$$

相应地, 分立的高激发态的振子强度和连续态的振子强度密度有如下式所示的对应关系:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (n^*)^3 f_{n_f l_f, n_i l_i} = \lim_{E \rightarrow I} \frac{df}{dE} \quad (5.6)$$

根据量子亏损理论, 在电离阈附近 ( $|E| \leq I/2$ ), 束缚态-束缚态跃迁的振子强度与束缚态-连续态跃迁的振子强度密度的关系是<sup>[72]</sup>:

$$\tau(E) = \frac{df}{dE} = \left( \frac{E_i}{E_i - E_j} \right)^s \frac{df}{d\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0} \quad (5.7)$$

其中  $E_i$  和  $E_j$  分别是初态和末态 (包含分立态和连续态) 的能量,  $df/d\varepsilon|_{\varepsilon=0}$  是电离阈处振子强度密度,  $s$  是待定系数。

在上一节我们用在本文第三章得到的能量和 FCPC 波函数, 系统地计算了类锂  $V^{20+}$  离子各种偶极跃迁的振子强度, 得到了三种规范下的振子强度的准确可靠的理论结果。现将这些较低激发态之间的偶极跃迁振子强度的结果与量子亏损理论相结合, 便可得到由某一给定初态到 Rydberg 系列所有高激发态的振子强度和相应连续态的振子强度密度。

对于类锂体系  $n \geq 10$  的高激发态, 体系能量基本满足近阈条件 ( $|E| \leq I/2$ ), 于是根据 (5.4) 和 (5.7) 式, 可得到由一给定初态到 Rydberg 系列所有可能的分立态的振子强度和一定能域范围内的连续态的振子强度密度, 其中电离阈处振子强度密度  $df/d\varepsilon|_{\varepsilon=0}$  和待定系数  $s$  由低激发态之间的偶极跃迁振子强度和能量确定。

图 7-14 给出了由 FCPC 方法和量子亏损理论相结合外推得到的  $V^{20+}$  离子的各种可能的偶极跃迁的振子强度随体系能量的变化规律。这些图中的实线表示用本节的理论方法得到的结果, 黑点代表用 FCPC 波函数直接计算得到的结果。我们可以清楚地看到, 外推得到的振子强度与 FCPC 方法直接计算得到的振子强度符合得很好, 二者在电离阈处光滑相接。由此我

们便完全定量地确定了从任一给定初态跃迁到某一 Rydberg 系列的所有末态 (包括分立态和连续态) 的振子强度和振子强度密度, 从而实现了具有较高核电荷数的类锂原子的振子强度在全能阈 (包括所有分立态和连续态) 范围的理论研究。



表 12.  $V^{20+} 1s^2 ns (2 \leq n \leq 9) - 1s^2 np (2 \leq n \leq 9)$  态的偶极跃迁振子强度.

		2p	3p	4p	5p	6p	7p	8p	9p
2s	$f_L$	0.05943	0.37925	0.09436	0.03914	0.02035	0.01204	0.00775	0.00530
	$f_V$	0.05943	0.37921	0.09435	0.03915	0.02035	0.01204	0.00775	0.00530
	$f_A$	0.06830	0.37960	0.09434	0.03912	0.02034	0.01203	0.00775	0.00529
Exp. [73]		0.0699	0.37	0.098	0.039	0.02121	0.01241		
3s	$f_L$	0.01756	0.10039	0.41613	0.10940	0.04729	0.02541	0.01544	0.01017
	$f_V$	0.01756	0.10083	0.41627	0.10941	0.04731	0.02541	0.01545	0.01017
	$f_A$	0.01759	0.55664	0.42188	0.10959	0.04743	0.02544	0.01546	0.01019
Exp. [73]			0.4284	0.10746	0.04612	0.02481			
4s	$f_L$	0.00379	0.04060	0.13871	0.46279	0.12380	0.05430	0.02966	0.01830
	$f_V$	0.00379	0.04057	0.14152	0.46262	0.12363	0.05438	0.02970	0.01832
	$f_A$	0.00379	0.04121		0.46788	0.12466	0.05471	0.02983	0.01841
Exp. [73]				0.471	0.127	0.056			
5s	$f_L$	0.00149	0.00901	0.06579	0.17617	0.51372	0.13795	0.06092	0.03356
	$f_V$	0.00149	0.00899	0.06587	0.17490	0.51384	0.13778	0.06104	0.03362
	$f_A$	0.00149	0.00908	0.06714		0.50560	0.03739	0.06092	0.03357
Exp. [73]		0.0017							
6s	$f_L$	0.00076	0.00362	0.01476	0.09201	0.21315	0.56690	0.15197	0.06742
	$f_V$	0.00076	0.00363	0.01477	0.09200	0.21292	0.56697	0.15191	0.06750
	$f_A$	0.00076	0.00365	0.01540	0.08967		0.51957	0.14707	0.06676
Exp. [73]		0.00084	0.0038	0.0146					
7s	$f_L$	0.00044	0.00188	0.00601	0.02074	0.11880	0.24990	0.62126	0.16752
	$f_V$	0.00044	0.00188	0.00602	0.02076	0.11881	0.24971	0.62143	0.16590
	$f_A$	0.00044	0.00189	0.00630	0.02001	0.10220		0.53403	0.15495
Exp. [73]		0.00048	0.0018	0.0060					
8s	$f_L$	0.00028	0.00112	0.00315	0.00852	0.02693	0.14597	0.28640	0.67599
	$f_V$	0.00028	0.00112	0.00315	0.00852	0.02687	0.14594	0.28611	0.67679
	$f_A$	0.00028	0.00112	0.00330	0.00835	0.02480	0.11607		0.54735
Exp.									
9s	$f_L$	0.00019	0.00072	0.00189	0.00448	0.01101	0.03296	0.17318	0.32462
	$f_V$	0.00019	0.00072	0.00189	0.00447	0.01103	0.03300	0.17310	0.31917
	$f_A$	0.00019	0.00074	0.00191	0.00425	0.01002	0.02756	0.11993	
Exp.									

表 13.  $V^{20+} 1s^2 np (2 \leq n \leq 9) - 1s^2 nd (3 \leq n \leq 9)$  态的偶极跃迁振子强度.

		3d	4d	5d	6d	7d	8d	9d
2p	$f_L$	0.68094	0.12209	0.04483	0.02194	0.01253	0.00789	0.00532
	$f_V$	0.68073	0.12209	0.04484	0.02194	0.01254	0.00790	0.00532
	$f_A$	0.68218	0.12206	0.04480	0.02192	0.01252	0.00789	0.00531
	Exp. <sup>[73]</sup>	0.668	0.12184	0.04492	0.02197	0.01258		
3p	$f_L$	0.01706	0.59557	0.13740	0.05580	0.02896	0.01723	0.01119
	$f_V$	0.01708	0.59546	0.13734	0.05585	0.02899	0.01724	0.01119
	$f_A$	0.35301	0.60056	0.13763	0.05585	0.02894	0.01719	0.01115
	Exp. <sup>[73]</sup>		0.60749	0.13785	0.05612	0.02886		
4p	$f_L$	0.01246	0.03009	0.58176	0.14511	0.06161	0.03297	0.02007
	$f_V$	0.01246	0.02830	0.58166	0.14502	0.06166	0.03298	0.02007
	$f_A$	0.01297		0.58979	0.14753	0.06391	0.03418	0.02078
	Exp. <sup>[73]</sup>			0.5805	0.14234	0.06234		
5p	$f_L$	0.00248	0.03110	0.04168	0.59317	0.15247	0.06620	0.03600
	$f_V$	0.00247	0.03110	0.04007	0.59267	0.15227	0.06610	0.03594
	$f_A$	0.00250	0.03224		0.67903	0.17226	0.07429	0.04007
	Exp.							
6p	$f_L$	0.00094	0.00645	0.05324	0.05263	0.61613	0.16053	0.07026
	$f_V$	0.00094	0.00644	0.05315	0.05518	0.61537	0.16014	0.07027
	$f_A$	0.00095	0.00655	0.04370		0.73792	0.18451	0.07902
	Exp.							
7p	$f_L$	0.00047	0.00250	0.01132	0.07755	0.06324	0.64551	0.16851
	$f_V$	0.00047	0.00250	0.01128	0.07776	0.06574	0.64485	0.16861
	$f_A$	0.00047	0.00253	0.00935	0.11444		0.75111	0.19037
	Exp.							
8p	$f_L$	0.00027	0.00127	0.00445	0.01674	0.10324	0.07367	0.67814
	$f_V$	0.00027	0.00127	0.00444	0.01681	0.10349	0.07561	0.67827
	$f_A$	0.00027	0.00128	0.00367	0.02427	0.13662		0.75714
	Exp.							
9p	$f_L$	0.00017	0.00075	0.00228	0.00666	0.02261	0.12994	0.08395
	$f_V$	0.00017	0.00075	0.00227	0.00669	0.02262	0.13012	0.08491
	$f_A$	0.00017	0.00075	0.00192	0.01002	0.02983	0.15027	
	Exp.							

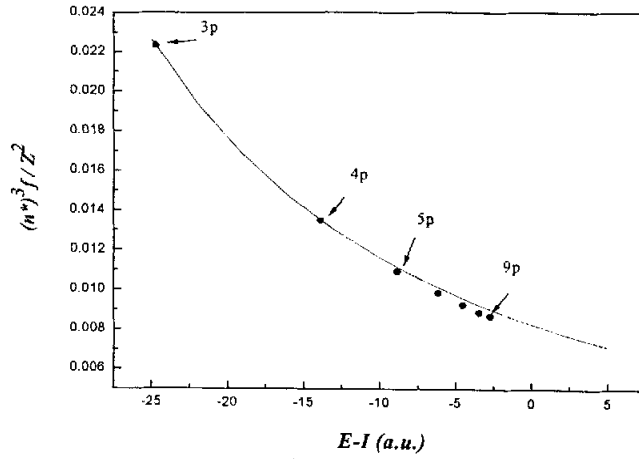


图 7.  $V^{20+}$  的  $1s^2 2s-1s^2 np$  的偶极跃迁振子强度, 图中实线是根据 (5.4) 和 (5.7) 式得到的, 实心黑点代表将 FCPC 方法计算的振子强度代入 (5.4) 式得到的分立态振子强度, 将其乘以  $(n^*)^3/Z^2$  因子; 与连续态振子强度密度  $df/d\varepsilon$  在电离阈处平滑相接。

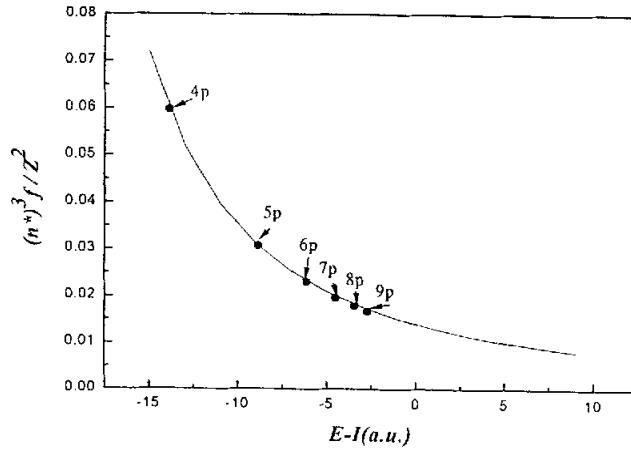


图 8.  $V^{20+}$  的  $1s^2 3s-1s^2 np$  的偶极跃迁振子强度, 图中实线是根据 (5.4) 和 (5.7) 式得到的, 实心黑点代表将 FCPC 方法计算的振子强度代入 (5.4) 式得到的分立态振子强度, 将其乘以  $(n^*)^3/Z^2$  因子; 与连续态振子强度密度  $df/d\varepsilon$  在电离阈处平滑相接。

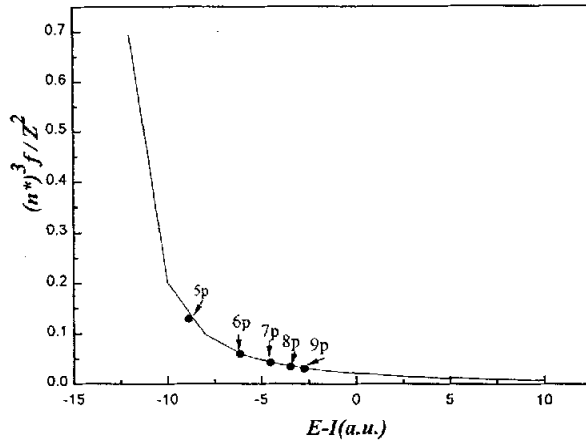


图 9.  $V^{20+}$  的  $1s^2 4s-1s^2 np$  的偶极跃迁振子强度, 图中实线是根据 (5.4) 和 (5.7) 式得到的, 实心黑点代表将 FCPC 方法计算的振子强度代入 (5.4) 式得到的分立态振子强度, 将其乘以  $(n^*)^3/Z^2$  因子; 与连续态振子强度密度  $df/d\epsilon$  在电离阈处平滑相接。

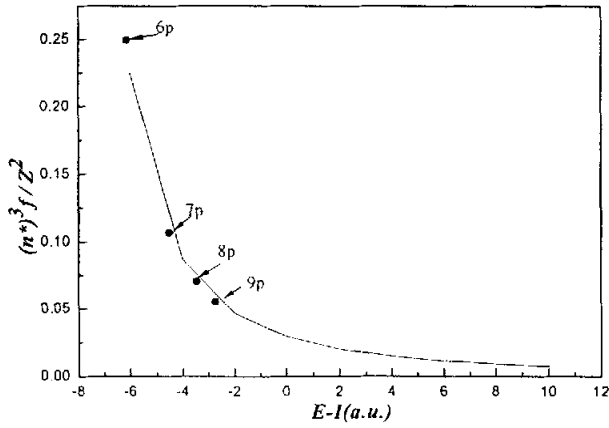


图 10.  $V^{20+}$  的  $1s^2 5s-1s^2 np$  的偶极跃迁振子强度, 图中实线是根据 (5.4) 和 (5.7) 式得到的, 实心黑点代表将 FCPC 方法计算的振子强度代入 (5.4) 式得到的分立态振子强度, 将其乘以  $(n^*)^3/Z^2$  因子; 与连续态振子强度密度  $df/d\epsilon$  在电离阈处平滑相接。

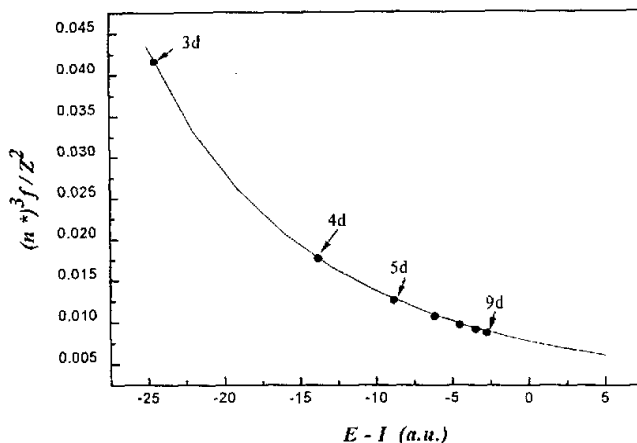


图 11.  $V^{20+}$  的  $1s^2p-1s^2nd$  的偶极跃迁振子强度, 实线是根据 (5.4) 和 (5.7) 式得到的, 实心黑点代表将 FCPC 方法计算的振子强度代入 (5.4) 式得到的分立态振子强度, 将其乘以  $(n^*)^3/Z^2$  因子, 与连续态振子强度密度  $df/d\varepsilon$  在电离阈处平滑相接。

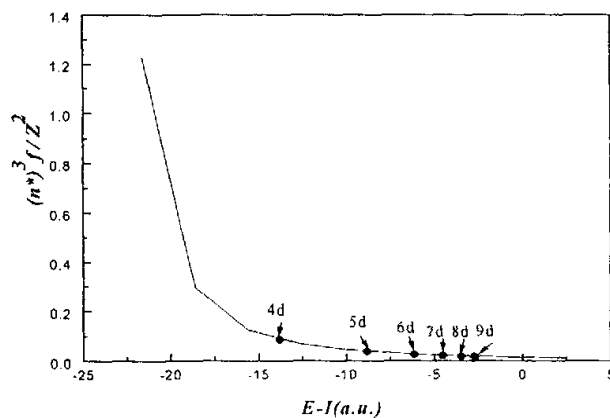


图 12.  $V^{20+}$  的  $1s^23p-1s^2nd$  的偶极跃迁振子强度, 实线是根据 (5.4) 和 (5.7) 式得到的, 实心黑点代表将 FCPC 方法计算的振子强度代入 (5.4) 式得到的分立态振子强度, 将其乘以  $(n^*)^3/Z^2$  因子, 与连续态振子强度密度  $df/d\varepsilon$  在电离阈处平滑相接。

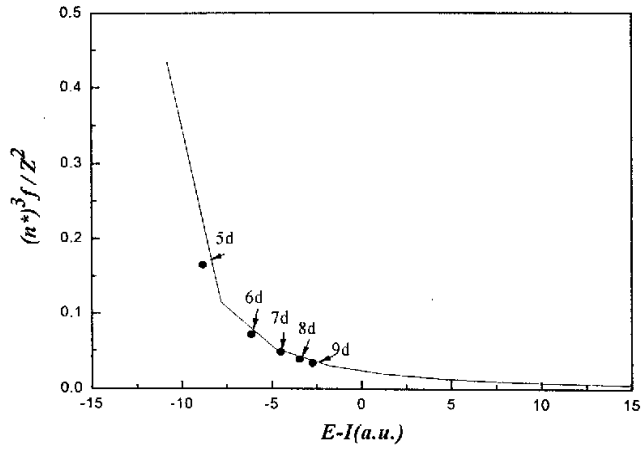


图 13.  $V^{20+}$  的  $1s^2 4p-1s^2 nd$  的偶极跃迁振子强度, 实线是根据 (5.4) 和 (5.7) 式得到的, 实心黑点代表将 FCPC 方法计算的振子强度代入 (5.4) 式得到的分立态振子强度, 将其乘以  $(n^*)^3/Z^2$  因子, 与连续态振子强度密度  $df/d\varepsilon$  在电离阈处平滑相接。

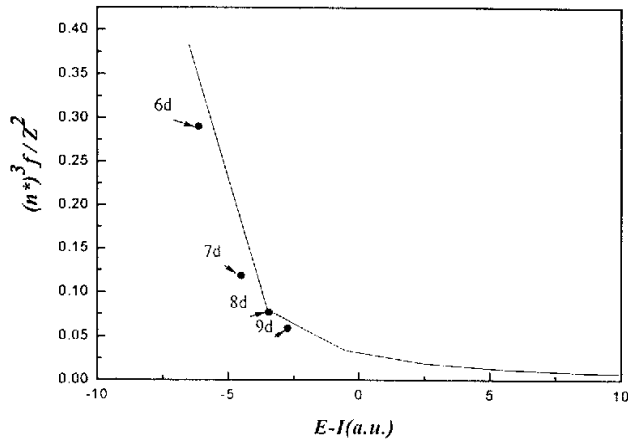


图 14.  $V^{20+}$  的  $1s^2 5p-1s^2 nd$  的偶极跃迁振子强度, 实线是根据 (5.4) 和 (5.7) 式得到的, 实心黑点代表将 FCPC 方法计算的振子强度代入 (5.4) 式得到的分立态振子强度, 将其乘以  $(n^*)^3/Z^2$  因子, 与连续态振子强度密度  $df/d\varepsilon$  在电离阈处平滑相接。

## 6 结 论

本文简要评述了作为物理学的主要分支之一的原子分子物理学,特别是该领域的主流研究方向—原子结构方面的发展状况。通过简要分析比较各种理论计算方法,体现了我们采用的 FCPC 理论方法的优越性。近年来,全实加关联 (FCPC) 方法已成功地应用于计算具有  $1s^2$ -原子实的原子体系基态和低激发态的电离能、激发能、精细结构以及其他性质的理论计算,均已取得了令人满意的结果。继而,FCPC 方法又被用来系统地研究了类锂体系的径向电子密度,超精细结构和  $g$ -朗德因子,也取得了很好的成果。作为一种新的组态相互作用 (CI) 方法,FCPC 方法能够得到较高精度的计算结果的主要原因在于:它不仅有效地考虑和处理体系中电子之间的关联效应、相对论效应、质量极化效应和量子电动力学效应,还有效地克服了传统 CI 方法在处理具有  $1s^2$ -原子实体系时难以摆脱的数值收敛性问题的困扰。FCPC 方法也因此成为处理具有  $1s^2$ -原子实体系的有效理论方法之一。

高离化态原子体系和高激发态原子体系的结构和光谱特性对于等离子体物理、激光物理、天体物理等诸多领域的研究都具有重要意义,因而成为当今原子物理的重要研究领域。由于迄今在该领域的实验数据还很有限,而且现有的实验数据的精确度尚难尽如人意,所以在很多情况下还有赖于准确的理论预言。本文在上述理论工作的基础上,将 FCPC 方法的应用进一步拓展到中等较高核电荷的类锂原子,并与单通道量子亏损理论相结合,对较高离化态的  $V^{20+}$  离子的激发态结构和光谱特性进行了全能域的系统理论研究。

本文的理论计算结果表明,将 FCPC 方法应用于核电荷数为 23 的  $V^{20+}$  离子的激发态和光谱特性的研究是成功的。鉴于高离化态原子体系结构和性质的重要性,进一步用其对具有更高核电荷的类锂离子体系进行系统研究,不仅可以在更宽的核电荷变化范围定量地考察体系中各种基本相互作用相互竞争的演变规律,而且还能为相关研究领域提供重要的理论数据,因而是很有意义的。Wang 和 Chung 曾用 FCPC 方法计算了  $Z = 3-50$  的类锂体系基态的偶极极化率并取得了很好的结果<sup>[42]</sup>;最近葛自明和王治文等用 FCPC 方法计算了  $Z = 21-30$  的类锂离子基态能量<sup>[74]</sup>;王治文,何明等还计算了高离化类锂原子体系 ( $Z = 21-30$ )  $1s^2 3p$  态的能级结构和振子强度<sup>[49]</sup>,也都取得了很好的结果。这表明,将 FCPC 方法的应用拓展到更高的核电荷范围内是可行的。

FCPC 方法的要点是全实 (full) 和关联 (correlation)。在计算过程中,全实和关联部分起着相消和补偿的作用,我们相信,随着 FCPC 方法的不断完善及其应用的不断拓展,可以将其推广到多电子体系以及核电荷数更高的类锂离子,无疑会使人们对原子 (离子) 结构和性质

的认识得到加深和完善。希望本文的理论工作能为实验物理及相关理论物理的发展提供有益参考。

## 致 谢

在本文完成之际，我衷心感谢我的导师王治文教授，本文是在他的亲自指导下完成的，从论文的选题到具体的计算都倾注了导师的心血和汗水。回顾在攻读硕士学位的三年里，导师不仅在学术上给我以指导，还给我做人上的示范，使我受益匪浅。王老师严谨求实的科研作风，渊博精辟的物理思想以及耐心细致的教学风范都将使我受益终生。同时还要感谢胡木宏老师，在论文的编写过程中，她无论在学习上还是在生活上都给了我很大帮助，在此表示衷心的感谢。另外还要感谢何明师兄，张志华和蔡娟师姐以及原子分子物理教研室的所有同学，谢谢大家的关怀和鼓励。

最后衷心感谢我的家人和朋友，感谢他们在物质上和精神上给予我的支持和鼓励，使得我能够顺利地完成学业。

本文的工作是在王治文教授主持的国家自然科学基金项目 (批准号: 10474029) 的资助下完成的。

## Theoretical Research on the Energy Level Structure and Oscillator Strength of Lithium-like $V^{20+}$ ion

### Abstract:

The history and the present conditions of the atomic physics are synoptically reviewed; highly ionized atomic systems are frequently met in the study of the experiment physics, astrophysics and nuclear physics, the study of them is of great benefit of the development of the related experiment and theoretic physics. The property of the Lithium-like atoms, especially, the ions of three electrons with  $1s^2$ -core is important because of their particularity. In this paper, FCPC method is extended to calculated the energy structures and oscillator strengths of  $1s^2nl$  ( $l = s, p, d; n \leq 9$ ) states for  $V^{20+}$  ion. The non-relativistic energies and wave functions are calculated by using Rayleigh-Ritz's variation method. Relativistic and mass-polarization effects on the energies are included as the



first-order perturbation. The quantum-electrodynamics contributions are evaluated by using effective nuclear charges. The fine structure is calculated by using the spin-orbit and the spin-other-orbit interaction operators.

The quantum defects of  $1s^2nl$  ( $l = s, p, d; n \leq 9$ ) three Rydberg series for  $V^{20+}$  ion are determined by the single-channel quantum defect theory. The energies of any highly excited states with  $n \geq 10$  also can be reliably predicted by using the quantum defects which are function of energy. The dipole oscillator strengths for the  $1s^2ns-1s^2np$  ( $n \leq 9$ ) and  $1s^2np-1s^2nd$  ( $n \leq 9$ ) transitions of  $V^{20+}$  ion are calculated with the energies and FCPC wave functions obtained above. Combining the quantum defect theory with the discrete oscillator strengths, the discrete oscillator strengths for the transitions from the given initial state to highly excited states ( $n \geq 10$ ) and the oscillator strengths density corresponding to the bound-free transitions are obtained.

**Key words:**

$V^{20+}$  ion; Ionization potential; Quantum defect ; Oscillator strength

**参考文献:**

- [1] I.Lindgren and J.Morrison, *Atomic Many-Body Theory*, Springer-Verlag,Berlin, 1982
- [2] J.H.Bartlett, J.J.Gibbons and C.G.Dunn, *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 679
- [3] V.A.Fock, *IZV. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Fiz.*, 1954, **18**, 161
- [4] C.S.Wither, *Phys. Rev.*, 1958, **A30**, 1506
- [5] K.Frankowski and Z.L.Pekeris, *Phys. Rev.*, 1966, **146**, 40
- [6] C.L.Pekeris, *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 1649, *ibid*, 1961, **126**, 143
- [7] S.Larsson, *Phys. Rev.*, 1968, **169**, 49
- [8] Y.K.Ho, *Int. J. Quantum. Chem.*, 1981, **20**, 1077
- [9] J.Pipin and W.Woznicki, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **95**, 392
- [10] F.W.King and U.Shoup, Calculations on the  $s^2$  ground state of the lithium atom, *Phys. Rev.*, 1986, **A33**, 2940
- [11] G.W.F.Drake and Z.C.Yan, Asymptotic-expansion method for the evaluation of correlated three-electron integrals, *Phys. Rev.*, 1995, **A52**, 3681
- [12] Z.X.Yan and G.W.F.Drake, Theoretical lithium  $2S^2 \rightarrow 2P^2$  and  $2P^2 \rightarrow 3D^2$  oscillator strengths, 1995, **A52**, 4316
- [13] Z.C.Yan, D.K. McKenzie and G.W.F. Drake, Variational calculations of the Fermi contact term for the  $2S^2, 2P^2$  and  $3D^2$  states of Li and the  $2S^2$  state of  $Be^+$ , *Phys.Rev.*, 1996, **A54**, 1322

- [14] N.M.Hughenoltz, *Physica*, 1957, **23**,481; J. Goldstone, *Proc.Roy.Soc.*, 1957, **A239**,267
- [15] H.F. Kelly, *Phys. Rev.*, 1963, **131**, 684
- [16] W.Kutzelnigg, *Methods in Electronic Structure Theory*, edited by H.F.Schafer, Plenum, New York, 1975
- [17] H.P.Kelly, *Atomic Inner-Shell Processes 1*, edited by B.Crasemann, Academic, New York, 1975
- [18] E.A.Hylleraas, *Z. Physik.*, 1929, **54**, 347
- [19] E.A.Hylleraas, *Z. Physik.*, 1930, **65**,209
- [20] M.Cohen and A.Dalgarno, *Proc. Roy. Soc.*, 1966, **A293**, 359
- [21] R.J.S.Crosley and A.Dalgarno, *Proc. Roy. Soc.*, 1965, **A286**, 510
- [22] M.Cohen, *Can. J. Phys.*, 1967, **45**, 2009
- [23] W.L.Wiese and A.E.Weiss, *Phys. Rev.*, 1968, **175**, 50
- [24] D.Layzer, Z.Horak, M.N.Lewis and D.P.Thompson, *Ann. Phys.*, 1964, **29**, 101
- [25] C.H.D.Chisolm and A.Dalgarno, *Proc. Roy. Soc. Ser.*, 1966, **A290**, 264,
- [26] C.Laughlin and G.Q.Victor, *Advanced in Atomic and Molecular Physics*, 1988, **25**,163
- [27] T.C.Caves and A.Dalgarno, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 1972, **12**, 1539
- [28] D.W.Norcross, *Phys. Rev.*, 1973, **A7**, 606
- [29] G.Laplanche, M.Jaen and A.Rachman, Atomic core polarisation in fluence on single and multiphoton processes in atomic caesium, *J. Phys.*, 1983, **B16**, 415
- [30] C.Laughlin, *J. Phys.*, 1978, **B11**, 1399
- [31] K.Butler and C.Mendoza, Photoionisation cross section of the ground state of neutral sodium, *J. Phys.*, 1983, **B16**, L707
- [32] H.E.Saraph, OIV:bound states, oscillator strengths,and photoionisation cross sections, *J. Phys.*, 1980, **B13**, 3129
- [33] M.Marinescu, H.R.Sadeghpour and A.Dalgarno, Dispersion coefficients for alkali-metal dimers, *Phys. Rev.*, 1994, **A49**, 982
- [34] R.D.Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, Berkeley: University of California Press, 1981,358
- [35] Future Research Opportunities in Atomic, Molecular and Optical Phys., LBL,USA, 1991
- [36] K.T.Chung, Ionization potential of the Lithiumlike  $1s^22s$  States from lithium to Neon *J. Phys Rev.*, 1991, **A44**, 5421
- [37] K.T.Chung, Ionization potential for the lithiumlike  $1s^2ns$  states from NaIX to CaXVIII, *Phys. Rev.*, 1992, **A45**, 7766
- [38] Z.W.Wang, X.W.Zhu, K.T.Chung, Energy of  $1s^2ns$  ( $n = 3, 4, \text{ and } 5$ ) states for the lithium isoelectronic sequence *J. Phys Rev.*, 1992, **A46**, 6914
- [39] Z.W.Wang, X.W.Zhu and K.T.Chung, Energy and fine structure of  $1s^2nd$  and  $1s^2nf$  states for the lithium isoelectronic sequence *J. Phys.*, 1992, **B25**, 3915
- [40] Z.W.Wang, X.W.Zhu and K.T.Chung, Energy and fine structure of  $1s^2np$  states ( $n = 2, 3, 4, \text{ and } 5$ ) for the lithium isoelectronic sequence, *Physica Scripta*, 1993, **47**, 64
- [41] Z.W.Wang, X.W.Zhu and K.T.Chung, On the  $1s^24d$  fine structures of BIII and NeVIII, *Chin.*

- Phys. Lett., 1995, **12**, 8
- [42] Z.W.Wang and K.T.Chung, Dipole polarizabilities for the ground states of lithium-like systems from  $Z=3$  to 50, J. Phys., 1994, **B27**, 855
- [43] K.T.Chung, Ionization potential for ground states of berylliumlike systems, Phys. Rev., 1993, **A47**, 1740
- [44] X.X.Guan and Z.W.Wang, The hyperfine structure of the  $1s^2ns^2S$  and  $1s^2np^2P$  states ( $n = 2, 3, 4$  and 5) for the lithium isoelectronic sequence, J.Euro. Phys., 1998, **D2**, 21
- [45] X.X.Guan and Z.W.Wang, Calculation of the Zeeman effect in the  $n^2S_{1/2}$ ,  $n^2P_{1/2}$ , and  $n^2P_{2/2}$  ( $n = 2, 3, 4$  and 5) states of lithium atom, Phys. Lett., 1998, **A244**, 120
- [46] X.X.Guan and Z.W.Wang, Radial electronic density for the ground state of the lithium isoelectronic sequence, Chin. Phys. Lett., 1998, **15**, 489
- [47] L.H.Qu, Z.W.Wang and X.X.Guan, Energy and oscillator strength for lithium atom, Chin. Phys. Lett., 1997, **14**, 732
- [48] C.Chen, Z.W. Wang, Calculation of  $2s^2S_{1/2} - 2p^2P$  Transition energies for the lithium-like systems from Na IX to Ca XVIII, J. Chin. Phys. Lett., 2002, **19** (10), 1439-1442.
- [49] 王治文, 何明, 张志华, 高离化类锂原子体系 ( $Z=21-30$ )  $1s^23p$  态的能级结构和振子强度, 原子与分子物理学报, 2004, **21**(2), 181-186
- [50] H.A.Bethe and E.E.Salpeter, *Quantum Mechanics of One-and Two-electron Atoms* Springer-Verlag Berlin, 1957, 103
- [51] G.W.F.Drake and R.A.Swainson, Bethe logarithms for hydrogen up to  $n=20$ , and approximations for two-electron atoms, Phys.Rev., 1990, **A41**(3), 1243
- [52] J.Sugar, C.Corriss, Atomic energy levels of the iron period elements: Potassium through Nickel J. Phys. Chem. Ref. Data, 1985, **14** (Suppl. 2)
- [53] H.Friendrich, *Theoretical atomic physics*, Berlin: Springer-Verlag, 1991, 123
- [54] P.Goy et al, Millimeter-wave spectroscopy in cesium Rydberg states, quantum defects, fine- and hyperfine-structure measurements, Phys.Rev., 1982, **A26**(5), 2733
- [55] P.Goy et al , Quantum defects and specific-isotopic-shift measurements in  $ns$  and  $np$  highly excited states of lithium: exchange effects between Rydberg and core electrons, Phys.Rev., 1986, **A34**(4), 2889
- [56] 王永昌, 类锂等电子系列离子 LiI-SiXII 能量的半经验计算值与量子数亏损的规律性, 原子与分子物理学报, 1985, **2**, 67
- [57] V.A.Zilitis, Opt.Spec, 1991, **69**, 298
- [58] V.A.Zilitis, Theoretical evaluation of the oscillator strengths for the principal series of potassium-like ions by the Dirac-Fock method, Opt.Spec., 1992, **72**, 427
- [59] V.A.Zilitis, Theoretical determination of Rydberg energy levels for lithiumlike ions, Opt.Spec., 1993, **5**(74), 477
- [60] 胡木宏, 吉林大学博士学位论文, 2004
- [61] R.D.Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, Berkeley: University of California Press, 1981, 401

- [62] A.W.Weiss, Wave functions and oscillator strengths for the lithium isoelectronic sequence ,  
Astrophys.J., 1963, **138**,1262
- [63] G.A.Doschek et al, Further iron-line observations during solar Flares,Astrophys. J., 1972, **177**,  
261
- [64] R.K.Moitra et al, Self-consistent calculation of dynamic multipole polarizabilities and excited  
state wave functions of open shell ions, Int. J.Quantum Chem., 1972, **6**(2), 211
- [65] S.Lunell, Hyperfine structure of the  $2^2P$ ,  $3^2P$  and  $4^2P$  states of lithium,Phys.Rev., 1973,**A7**,1229
- [66] M.Druetta et al, Some transitions of NeVIII and ArVIII between levels of Principal quantum  
numbers 3, 4 and 5, Astrophys.J., 1972, **174**, 215
- [67] W.L.Wiese, M.W.Smith, B.M.Glennon, Atomic transition probabilities, Natl. Stand. Ref.  
Data,Ser4, 1966, **1**
- [68] M.A.Ali and L.J.Shaad, Hartree-Fock multiplet strengths of  $1s^24l^2L-1s^24l' \ ^2L'$  transitions of  
the lithium, J.Phys., 1969, **B2**(12), 1304
- [69] J.S.Onell ,(1s)<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>S, (1s)<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>P, and (1s)<sup>2</sup>3d<sup>2</sup>D state of the lithium isoelectronic sequence,  
Phys.Rev., 1975, **A11**(3), 743
- [70] U.Fano and A.R.P.Rao, *Atomic collision and Spectra*, Academic Press, New York, 1986
- [71] W.R.Johson, K.T.Cheng, Quantum defects for highly stripped ions, J.Phys., 1979, **B12**(6), 863
- [72] V.A.zilitis, Theoretical determination of oscillator strengths for the principal series of lithium-  
like ions J. Opt. Spec., 1984, **55**, 127-129.
- [73] G.A.Martin and W.L.Wiese, Tables of critically evaluated oscillator strenghts for the lithium  
isoelectronic sequence J. Phys. Chem. Ref. Data , 1976, **5**, 537-566.
- [74] 葛自明, 王治文, 周雅军, 类锂体系 ( $Z=21-30$ ) 基态  $1s^2S$  电离能和相对论项能的理论  
计算, 物理学报, 2004, **53**(1), 42-46

## 学位论文独创性声明

本人承诺：所呈交的学位论文是本人在导师指导下所取得的研究成果。论文中除特别加以标注和致谢的地方外，不包含他人和其他机构已经撰写或发表过的研究成果，其他同志的研究成果对本人的启示和所提供的帮助，均已在论文中做了明确的声明并表示谢意。

学位论文作者签名：

日 期：

## 学位论文版权的使用授权书

本学位论文作者完全了解辽宁师范大学有关保留、使用学位论文的规定，及学校有权保留并向国家有关部门或机构送交复印件或磁盘，允许论文被查阅和借阅。本文授权辽宁师范大学，可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库并进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。保密的学位论文在解密后使用本授权书。

学位论文作者签名：

指导教师签名：

日 期：