DOI:10.19789/j.1004-9398.2016.06.006

Ni^{25+} 离子 $1s^2nd-1s^2n'f(n\leqslant 9)$ 偶极跃迁振子强度的理论计算*

王 怡 么思萌 于 爽 张静怡 胡木宏** 刘丽娟**
(辽宁师范大学物理与电子技术学院,辽宁 大连 116029)

摘 要

利用多组态相互作用方法构造了高离化 Ni^{25+} 离子 $1s^2nl$ ($n\leqslant 9$, $l=d,f$) Rydberg 序列的波函数,计算了 $1s^2nd-1s^2n'f(3\leqslant n\leqslant 9;4\leqslant n'\leqslant 9)$ 偶极跃迁在长度、速度和加速度三种规范下的振子强度,得到的计算结果彼此符合的较好. 本文还将振子强度与量子亏损理论相结合,计算了从任一给定初态到末态所有分立态和连续态的振子强度和振子强度密度,实现了全能域光谱特性的理论预言.

关键词: 高离化态,波函数,振子强度,量子亏损理论.
中图分类号: O562.1

0 引 言

众所周知,宇宙中大多数物质都是由原子高离化态组成,但是由于地球大气层对 X 射线的高度吸收限制了对原子高离化态性质、结构和应用等方面的研究. 随着实验设备和技术的发展,原子高离化态能级结构的特点和跃迁行为的属性逐渐成为原子物理学研究的热点之一. 精密计量、量子计算、X 射线天体物理、纳米科学、能源科学和医学等相关领域研究的发展,对原子高离化态的基本理论数据的需求日益强烈[1,2]. 例如,跃迁几率是天体物理中确定原子丰度的重要依据; 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 - 连续态跃迁与受控热核反应中的各种电离与复合过程密切相关; 处于等离子体状态的离化态原子的辐射跃迁是产生 X 射线激光的主要物理机制之一.

原子高离化态异于中性原子的结构和性质导致其辐射和吸收光谱丰富而复杂,这些光谱隐含着原子高离化态各种物理相互作用演变的基本信息. 但是由于相关实验数据非常少,深入了解高离化体系的光谱特性还要依赖准确可靠的理论数据. 众所周知,光谱的基本特性由对应谱线的强度分布描述,通常用振子强度进行定量描述,因此振子强度的理论计算成为了解光谱结构的重要途径之一. 现有的理论方法,如 CI 方法、中心场模型的计算方法、库仑近似法、修正的库仑近似法和核电荷数 1/Z 展开方法,都是计算振子强度的有效方法[3-5]. 验证众多理论方法是否可靠合理的标准之一就是长度、速度、加速度三种规范下的振子强度是否保持高度一致. 上述理论方法在计算高激发态间跃迁的振子强度时并不十分理想,得到的三种规范下的振子强度偏差较大,说明选取的波函数不能全面地描述电子在整个位形空间的行为. 近年来,一种新的多组态相互作用方法成功地完成了核电荷较低的原子体系能级结构的理论计算[6-8],本文将这种方法拓展到高离化 Ni^{25+} 离子的光谱特性的理论研究中. Ni 是一种易提取、较活泼的金属元素,利用电子碰撞产生的高离化 Ni^{25+} 离子束可以应用于纳米技术、工业制造以及医疗等方面. 同时,Ni^{25+} 离子的跃迁行为还为相关物理现象的研究提供重要的参数. 因此,本文利用构造好的波函数计算 Ni^{25+} 离子 $1s^2nd-1s^2n'f(n,n'\leqslant 9)$ 偶极跃迁长度、速度、加速度规范下的振子强度,通过比较三种规范下的计算结果的一致性检验波函数的品质,然后将振子强度与量子数亏损相结合,实行外推完成束缚态 - 束缚态振子强度到束缚态 - 连续态振子强度密度的计算.

收稿日期: 2016-01-07
* 国家自然科学青年基金(11204118); 国家自然科学基金(1107410).
**通讯作者

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 理论方法

对于具有 $1s^2$ - 原子实结构的 Ni^{25+} 离子,本文采用多组态相互作用方法构造波函数,主要思想如下: 预先确定 $1s^2$ - 原子实的波函数作为体系波函数中独立的一项,将其与价电子 Slater 轨道线性组合相乘以描述价电子效应,然后引入足够大的多组态相互作用波函数描述体系中原子实弛豫与其他可能的关联效应. Ni^{25+} 离子 $1s^2nl$ ($n \leqslant 9$, l = d, f) Rydberg 序列的波函数可表示如下[9]:

$$\Psi(1,2,3) = A[\Phi_{1s1s}(1,2)\sum_i d_i r_3^i e^{-\beta r_3} Y_{l(i)}(3) \cdot \chi(3) + \sum_i C_i \Phi_{n(i),l(i)}(1,2,3)], \quad (1)$$

其中, $\Phi_{1s1s}(1,2)$ 为原子实的波函数, $Y_{l(i)}(3)$ 表示价电子的轨道角动量函数, $\chi(3)$ 表示价电子的自旋角动量函数, $\Phi_{n(i),l(i)}(1,2,3)$ 描述的是原子实弛豫与其他可能的关联效应. 利用 Rayleigh-Ritz 变分法计算 $1s^2$ - 原子实和 $1s^2nl$ 态的非相对论能量,即:

$$\delta E_0 = \delta \langle \boldsymbol{H}_0 \rangle = \delta \frac{\langle \Psi | \boldsymbol{H}_0 | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (2)$$

其中 $\boldsymbol{H}_0$ 为非相对论 Hamiltonian 算符,表达式如下:

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

在天体物理、激光物理和高温等离子物理等领域的实际研究过程中,很难确定跃迁电子高激发态的精确波函数,也无法进行精确可靠的跃迁矩阵元或振子强度的理论计算. 例如,在处理高激发态跃迁时,传统的 CI 方法构造的波函数基组数目增加导致收敛缓慢无法完成计算工作. 本文采用一种比较有效可靠的理论方法——量子亏损理论(QDT)[10],对 Ni^{25+} 离子高激发态的光谱结构和性质进行理论研究. 对于 $1s^2nl$ 组态而言,从分立态到电离阈附近连续态的能量范围内,原子实激发阈很高,而通道间的相互作用很小,因此可以忽略通道间的相互作用,利用单通道量子亏损理论描述 Rydberg 序列高激发态的行为. 理论上,偶极跃迁振子强度有长度规范、速度规范和加速度规范三种完全等价的表达方式[11]:

$$f_L = \frac{2}{3}(E_j - E_i)\,|\langle \Psi_i | \boldsymbol{r} | \Psi_j \rangle|^2$$

$$f_V = \frac{2}{3}(E_j - E_i)^{-1}\,|\langle \Psi_i | \nabla | \Psi_j \rangle|^2, \quad (4)$$

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

其中 E_i 和 Ψ_i 是偶极跃迁初态能量和波函数, E_j 和 Ψ_j 是末态能量和波函数. 从式(4)可知,三种规范的振子强度对不同 r 处波函数的敏感度不同: 长度规范的振子强度对较大 r 处的波函数比较敏感,速度规范的振子强度需要准确的中等 r 处波函数,加速度规范下的振子强度则受小 r 处的波函数影响显著. 由于目前的理论方法只能用近似的波函数来计算振子强度,得到的三种规范下的振子强度往往并不一致,因此三种规范下的振子强度符合度成为检验所用波函数在整个位形空间是否准确可靠的重要判据之一.

由于体系的吸收截面与振子强度密度成正比,并且能量波函数从分立态到连续态是相接的,因此, Ni^{25+} 离子分立态间的偶极跃迁振子强度密度定义为[12]:

$$\tau(E) = \frac{df_{ij}}{dE} = \frac{(n^*)^3}{Zc^2} f_{ij}. \quad (5)$$

根据单通道量子亏损理论,在电离阈附近($|E| \leqslant I/2$),从任一初态 $1s^2nd$ 到末态 $1s^2n'f$ Rydberg 序列的所有跃迁作统一处理,即[13]:

$$\tau(E) = \frac{(n^*)^3}{Z^2} f_{ij} = \frac{df}{d\varepsilon} = \left(\frac{E_i}{E_i - E_j}\right)^s \left.\frac{df}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon=0}, \quad (6)$$

其中 $df/d\varepsilon|_{\varepsilon=0}$ 是电离阈处的振子强度密度, s 是待定系数,由已经计算得到的分立态能量和振子强度确定.

2 结果与讨论

表 1 为 Ni^{25+} 离子 $1s^23d$ 和 $1s^24f$ 态非相对论能量的计算结果及各分波的收敛情况. 由于篇幅有限,其它激发态的分波构成和收敛情况不再一一列举. 从表中可以看出, $1s^23d$ 态价电子效应部分选取了9 项,原子实弛豫和其他关联效应的描述选取了18 个角动量分波共 845 项; $1s^24f$ 态价电子效应部分选取了 8 项,原子实弛豫和其他关联效应则只选取了 14 个角动量分波 336 项. 这是因为随着轨道角动量 l 的增加,价电子轨道半径增大,原子实弛豫和电子间关联效应对非相对论能量的贡献更加微小,可以适当减少相应的分波项数. 比较表中各分波贡献可以看出,价电子效应部分对非相对论能量的贡献超过了 99.99%,远远大于原子实弛豫以及其他可能关联效应的贡献. 另外,本文构造的波函数收敛非常迅速,这是传统的 CI 方法难以达到的优点.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　Ni^{25+} 离子 $1s^2$3d,4f 态非相对论分波能量　　单位: a. u.

角动量分波	项数	$-\Delta E$	角动量分波	项数	$-\Delta E$
Core + 3d	9	804. 221 407 53	Core + 4f	8	787. 782 177 24
[0,1) 1,3]	125	0. 000 606 88	[0,1) 1,2]	60	0. 000 056 73
[0,1) 1,1]	125	0. 000 547 54	[0,1) 1,4]	60	0. 000 056 48
[0,2) 2,4]	70	0. 000 039 48	[0,1) 1,4]	42	0. 000 005 42
[0,0) 0,2]	60	0. 000 037 81	[0,2) 2,5]	24	0. 000 001 76
[0,2) 2,2]	71	0. 000 028 11	[0,2) 2,1]	30	0. 000 001 49
[0,0) 0,2] *	60	0. 000 021 84	[0,2) 2,3]	23	0. 000 001 24
[0,1) 1,3] *	47	0. 000 007 68	[0,4) 4,1]	15	0. 000 000 80
[0,3) 3,5]	47	0. 000 007 28	[0,0) 0,3]	12	0. 000 000 31
[0,3) 3,3]	44	0. 000 004 97	[0,3) 3,6]	9	0. 000 000 19
[0,2) 2,4] *	31	0. 000 002 60	[0,1) 1,2]	18	0. 000 000 15
[0,4) 4,6]	24	0. 000 001 93	[0,3) 3,2]	15	0. 000 000 13
[0,4) 4,4]	26	0. 000 001 46	[1,0) 1,4]	20	0. 000 000 10
[0,3) 3,5] *	26	0. 000 001 14	[2,0) 2,1]	8	0. 000 000 02
[2,2) 0,2]	23	0. 000 000 80	Total	344	787. 782 302 08
[1,1) 0,2]	23	0. 000 000 73			
[0,2) 2,2] *	20	0. 000 000 31			
[0,1) 1,1] *	23	0. 000 000 25			
Total	854	804. 222 718 33			

* 表示为两个电子耦合而成的三重态

表 2 是本文计算得到的 $1s^2nd-1s^2n'f(3\leqslant n\leqslant 9;4\leqslant n'\leqslant 9)$ 偶极跃迁振子强度,其中 n 和 n' 分别表示跃迁初态、末态的主量子数. 多数情况下,三种规范下的振子强度符合的较好,长度和速度规范下的计算结果彼此符合到 4 ~ 5 位有效数字,加速度规范下的计算结果也符合到 2 ~ 4 位有效数字. 通过公式可以知道长度、速度规范的振子强度分别与 (E_j-E_i)、$(E_j-E_i)^{-1}$ 有关,加速度规范振子强度与 $(E_j-E_i)^{-3}$ 有关,对跃迁能非常敏感,跃迁能的微小变化都会引起加速度规范的振子强度剧烈变化. 因此,三种结果保持 2 ~ 4 位有效数字的一致性,已经很好地证明了本文所构造的波函数不但收敛迅速,而且在整个位形空间是准确可靠的,在此基础上的振子强度实行外推是值得信赖的. 图 1 给出了 Ni^{25+} 离子 $1s^23d-1s^2n'f(4\leqslant n'\leqslant 9)$ 偶极跃迁振子强度. 图中实线部分为外推结果,实心圆点为本文波函数计算得到的结果,可以看到二者在电离阈处平滑相接,在较高激发态符合的较好. 振子强度的外推实现了高离化 Ni^{25+} 离子振子强度在所有分立态和连续态的理论预言.

表 2　Ni^{25+} 离子 $1s^2nd-1s^2n'f(3\leqslant n\leqslant 9;4\leqslant n'\leqslant 9)$ 偶极跃迁振子强度

Transitions	f_L	f_V	f_A
$1s^23d-1s^24f$	1. 016 562	1. 016 410	1. 017 952
$1s^23d-1s^25f$	0. 156 648	0. 156 635	0. 156 456
$1s^23d-1s^26f$	0. 053 881	0. 053 919	0. 053 985
$1s^23d-1s^27f$	0. 025 589	0. 025 597	0. 025 546
$1s^23d-1s^28f$	0. 014 424	0. 014 427	0. 014 397
$1s^23d-1s^29f$	0. 009 039	0. 009 040	0. 009 023
$1s^24d-1s^25f$	0. 888 880	0. 888 749	0. 893 915
$1s^24d-1s^26f$	0. 186 096	0. 186 017	0. 188 154
$1s^24d-1s^27f$	0. 072 256	0. 072 220	0. 073 137
$1s^24d-1s^28f$	0. 036 610	0. 036 585	0. 037 037
$1s^24d-1s^29f$	0. 021 503	0. 021 489	0. 021 777
$1s^25d-1s^26f$	0. 842 512	0. 842 415	0. 850 624
$1s^25d-1s^27f$	0. 196 636	0. 196 635	0. 203 653
$1s^25d-1s^28f$	0. 080 800	0. 080 805	0. 083 973
$1s^25d-1s^29f$	0. 042 415	0. 042 410	0. 043 818
$1s^26d-1s^27f$	0. 830 865	0. 830 928	0. 829 474
$1s^26d-1s^28f$	0. 203 560	0. 203 555	0. 208 276
$1s^26d-1s^29f$	0. 086 142	0. 086 195	0. 088 468
$1s^27d-1s^28f$	0. 836 815	0. 836 988	0. 809 162
$1s^27d-1s^29f$	0. 210 326	0. 210 013	0. 209 953
$1s^28d-1s^29f$	0. 853 228	0. 853 236	0. 892 249

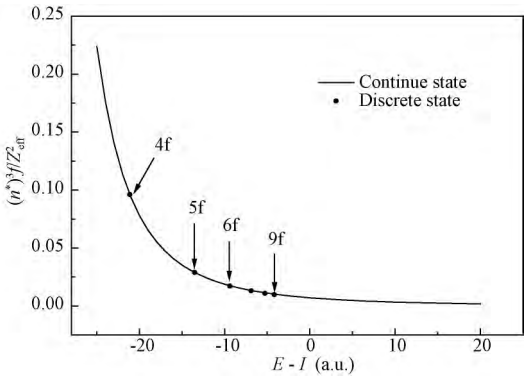


图 1　Ni^{25+} 离子 $1s^23d-1s^2n'f$ 的偶极跃迁振子强度外推,图中实心圆点为本文计算得到分立态振子强度,实线为初态 3d 到末态 $n'f$ 的所有分立态和连续态的振子强度外推结果

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 总 结

本文利用多组态相互作用方法构造了高离化 Ni^{25+} 离子的波函数,计算了 $1s^2nd-1s^2n'f$($3\leqslant n\leqslant 9$;$4\leqslant n'\leqslant 9$)偶极跃迁长度、速度和加速度三种规范下的振子强度.本文得到的三种规范下振子强度的结果比较令人满意,多数情况下三者能够符合到 3 ~ 4 位有效数字.将计算得到的低激发态($n\leqslant 9$)的振子强度与量子亏损理论相结合实行外推,不但很好地重复前文直接计算的结果,而且获得了从给定初态 $1s^23d$ 到末态 $1s^2n'f$ Rydberg 序列所有分立态和连续态的偶极跃迁振子强度和振子强度密度,实现了 Ni^{25+} 离子 $1s^23d-1s^2n'f$ 偶极跃迁性质的全能域研究.希望这些数据不但能填补理论数据的空白,还能为相关研究领域提供有益的参考.

参 考 文 献

[1] Gillaspy J D. Highly charged ions [J]. J Phys B: At Mol Opt Phys,2001,34(19): R93 - R130.

[2] Beyer H F,Shevelko V P. Introduction to the physics of highly charged ions [M]. London: Taylor & Francis CRC Press, 2002.

[3] Wiese W L,Smith M W,Glennon B M. Atomic transition probabilities [J]. NSRDS-NBS - 4,1966,1.

[4] Ali M A,Schaad L J. Hartree-Fock multiplet strengths of $1s^2\ 4l^2L-1s^24l'^2L'$ transitions of the lithium isoelectronic sequence [J]. J Phys B: At Mol Phys, 1969,2(12): 1304 - 1308.

[5] Onello J S. $(1s)^2 2s^2S$, $(1s)^2 3s^2P$, and $(1s)^2 3d^2D$ states of the lithium isoelectronic sequence [J]. Phys Rev A,1975, 11(3): 743 - 748.

[6] Hu M H, Wang Z W. Oscillator strengths for 2^2S-n^2P transitions of the lithium isoelectronic sequence from $Z=11$ to 20 [J]. Chin Phys B,2009,18(6): 2244 - 2249.

[7] Hu M H,Wang Z W,Zeng F W,et al. Energy levels of $1s^2nd$($n\leqslant 9$) states for lithium-like ions [J]. Chin Phys B,2011, 20(8): 083101.

[8] 韩雪飞,王硕,邵琳,等. 类锂离子体系高角动量态 $1s^2ng$($n=5\sim 9$) 的精细结构的理论计算 [J]. 原子与分子物理学报,2014,31(6): 893 - 896.

[9] Chung K T. Ionization potential of the lithiumlike $1s^22s$ states from lithium to neon [J]. Phys Rev A,1991, 44(9): 5421 - 5433.

[10] Seaton M J. The quantum defect method [J]. Mon Not R Astron Soc,1958,118: 504 - 518.

[11] Cowan R D. The Theory of Atomic Structure and Spectra [M]. London: Univeisity of California Press Berkeley, 1981: 395.

[12] Johnson W R,Cheng K T. Quantum defects for highly stripped ions [J]. J Phys B: At Mol Phys, 1979, 12(6): 863 - 879.

[13] Zilitis V A. Theoretical determination of oscillator strengths for the principal series of Rubidium -like ions by the Dirac-Fock method [J]. Opt Spectrosc,2009,107(1): 54 - 57.

(下转第 24 页)

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Applications,2007,6:45 - 60.
[5] Shaw W T, Buckley Ian R C. The alchemy of probability distributions: beyond Gram-Charlier expansions, and a skew-kurtotic-normal distrition from a rank transmutation map [OL]. (2009-01-05). http://arxiv.org/pdf/0901.0434v1.pdf.
[6] 汤银才. R 语言与统计分析 [M]. 北京: 高等教育出版社,2008.
[7] Coles S G. An introduction to statistical modelling of extreme values [M]. London: Springer,2001.
[8] 茆诗松,王静龙,濮晓龙. 高等数理统计 [M]. 北京: 高等教育出版社,2006.
[9] 史道济. 实用极值统计分析 [M]. 天津: 天津科学技术出版社,2006.
[10] Stuart Coles. 极值统计建模导论 [M]. 北京: 世界图书出版公司北京公司,2008.

Parameter Estimation and Case Analysis of Generalized Extreme Value Distribution

Fan Lili

(Department of Mathematics, Lyuliang University, Lyuliang Shanxi 033000)

Abstract

Based on the generalized extreme value (GEV) distribution, using the quadratic Rank Transmutation Map, we derive the probability distribution function and probability density function of the transmuted generalized extreme value (TGEV) distribution, and provide MLE and the moment estimator from TGEV distribution. The optim function of R language is used to do MLE of TGEV distribution and to simulate for bias and mean square error of MLE methods. The MLE method is better for the TGEV distribution. Finally, the transmuted generalized extreme valus distribution is applied in a case study, giving the TGEV distribution fitting results, obtaining estimation of quantile and confidence intervals, and discussing the practical significance of the results.

Key words: Quadratic rank transmutation map, transmuted generalized extreme value distribution, parameter estimation, nonparametric estimation.

(上接第 28 页)

Theoretical Calculations on Oscillator Strengths of $1s^2nd-1s^2n'f$ ($n\leqslant 9$) Dipole Transitions for Ni^{25+} Ion

Wang Yi Yao Simeng Yu Shuang Zhang Jingyi Hu Muhong Liu Lijuan

(School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning 116029)

Abstract

The wave function of $1s^2nl$ ($n\leqslant 9$, $l=d,f$) states for highly charged Ni^{25+} ion is constructed with multi-configuration interaction method. The oscillator strengths in length, velocity and acceleration expressions for $1s^2nd-1s^2n'f$ ($n,n'\leqslant 9$) dipole transitions are calculated, the agreement among them is satisfying. Combining the oscillator strength with the single channel quantum defect theory, the discreet oscillator strengths and oscillator strength density corresponding to the bounding-free transition from a certain initial state to all the final states are obtained.

Key words: highly ionized state, wavefunction, oscillator strengths, quantum defect theory.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net