doi:10.3788/gzxb20184709.0902001

相对论效应对 Na 原子激发态 2p 光电离 过程的影响

刘晓斌¹,师应龙¹,邢永忠¹,路飞平¹,李向兵¹,王玉平¹,胡宏伟²

(1 天水师范学院 物理系,甘肃 天水 741001)(2 商丘师范学院 物理系,河南 商丘 476000)

摘 要:在多组态 Dirac-Fock 相对论理论框架下,研究了入射光子能量为 54 eV 时 Na 原子 2p⁶ 3p 激发 态 2p 的光电离过程.结果表明:相对论效应对原子光电离过程有非常明显的影响;虽然相对论效应对相 应电离能的影响有限,但可使光电子的强度分布产生实质性变化,从而使两激发态 2p⁶ 3p(² P_{1/2,3/2})的 光电子谱的结构完全不同;而在非相对论极限下,两初态 2p⁶ 3p(² P_{1/2,3/2})的光电子谱几乎完全相同.该 研究可为获得有关激发态光电离过程的相对论效应信息提供一种方法.

关键词:光电离;相对论效应;截面;光电子谱;电离能

中图分类号:O562.4 文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2018)09-0902001-6

Relativistic Effects in 2p Photoionization from the Excited States of Sodium Atoms

LIU Xiao-bin¹, SHI Ying-long¹, XING Yong-zhong¹, LU Fei-ping¹, LI Xiang-bing¹, WANG Yu-ping¹, HU Hong-wei² (1 Department of Physics, Tianshui Normal University, Tianshui, Gansu 741001, China) (2 Department of Physics, Shangqiu Normal University, Shangqiu, Henan 476000, China)

Abstract: Based on the multi-configuration Dirac-Fock method, 2p photoionization process of sodium atoms from the initial state $2p^6 3p$ were investigated at a photon energy of 54 eV. Usually the relativistic effect has very obvious influence on atomic photoionization process. The influence of relativistic effects on the photoionization thresholds is negligible, but it can produce substantial change in the intensity distribution in photoelectron spectra, so that the spectra structures from the initial states $2p^6 3p(^2P_{1/2,3/2})$ are completely different. In the nonrelativistic limit, as generally expected, the spectra structures from the two states are almost identical. Furthermore, this study demonstrates the information that may be obtained regarding the relativistic effects in the photoionization processes from excited states.

Key words: Photoionization; Relativistic effect; Cross section; Photoelectron spectrum; Threshold OCIS Codes: 020.2930; 020.2070; 020.3690

0 引言

作为原子物理最基本的过程之一,原子的光电离过程在恒星大气、可控核聚变等离子体及激光技术等领 域中非常重要.对处于等离子态的物质,无论是天然的还是实验室环境的,光电离方面的研究对其理论模型 的构建必不可少,原子光电离截面对确定等离子体的不透明度及其诊断非常重要^[1].碱金属原子是在完整 的原子核外只有一个价电子的准单电子体系,其结构相对简单,无论对从头计算理论还是半经验理论均引起

第一作者:刘晓斌(1973-),男,教授,博士,主要研究方向为光与原子的相互作用. Email:liuxb@tsnu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金(Nos.11764035, 11464040, 11665019)资助

收稿日期:2018-04-05;录用日期:2018-05-25

了人们的普遍重视. 作为具有完全满 p 壳层的第二个碱金属元素, Na 原子在元素周期表中具有特殊地位, 是研究光与原子相互作用的重要原子. 人们对 Na 原子基态和激发态 2p 电子的光电离过程进行了大量的理论和实验研究^[2-5]. 利用高分辨率的电子谱仪和高亮度的第三代同步辐射源, 实验上可完全确认光电子谱线的精细结构. 此外 Na 原子可为原子结构的理论计算提供较完整的检验, 尤其对目前人们普遍使用的多电子原子体系的相关程序更是如此.

第一个高分辨率的激发态 Na 原子的 2p 光电子实验谱由 Cubaynes 等通过同步辐射装置实验测得,并 且进行了必要的理论分析^[4],而后人们对 Na 基态和激发态的光电子谱进行了高分辨率的实验研究^[6-7].另 一方面,人们对 Na 原子 2p 电子光电离过程也进行了相关的理论研究,这些研究提供了与实验数据符合程 度较好或着至少合理的理论计算结果.例如 Cubaynes 等在进行相关实验测量的同时,用多组态 Dirac-Fock (Multi-Configuration Dirac-Fock, MCDF)方法计算了激发态 Na 原子 2p 光电子谱的精细结构^[7],两者有较 好的一致性. MCDF 方法可计算包含对光电离截面、电离能等相关参量有重要影响的高阶效应如电子关联、 相对论效应以及 QED 效应等各种效应,并可提供不同谱精细结构的基本特征及其所携带的基本信息,为深 入理解光电离过程提供全新的物理视角,从而使人们进一步解释原子光电离过程的相关动力学机制等^[8].

利用全相对论的光电离程序 Relphoto08,本文研究了 Na 原子 2p⁶3p 激发态 2p 的光电离过程,讨论了 相对论效应对 2p 光电子谱的影响,并对这种影响做了相关的理论说明. Relphoto08 程序基于 MCDF 方法和 相应的程序包 Grasp92 开发^[8-10],并进行了多年的发展及完善^[11-13]. 在本文中,除非特殊说明,均采用了原子 单位(*e*=*m*=*h*=1).

1 理论研究方法

作为量子力学的基本方程,Schrödinger方程深刻地揭示了微观世界物质运动的基本规律,为波动力学的建立奠定了基础.在非相对论领域,Schrödinger方程的正确性是经过实验反复检验的;然而,Schrödinger方程并没有包含微观粒子的自旋,在非相对论量子力学中只能通过实验事实而最终确认电子的自旋性质,即相关实验的观测结果与引入自旋的概念相互自恰从而使电子自旋的概念得以确立.另一方面,相关研究表明高能粒子的行为须用相对论量子力学进行描述,此时相对论效应对相关过程的影响非常明显^[14];然而,正如本文所指出的那样,即使对某些一般能量的情况,相对论效应的影响同样十分突出,而并非人们通常所认为的可忽略不计.作为 Schrödinger 方程的自然推广,Dirac 方程即为符合相对论协变性要求的相对论量子力学方程^[15].在本文中,为更好地研究相对论效应的影响,对 Na 原子 2p⁶3p 激发态 2p 光电子谱的理论模拟采用了多组态 Dirac-Fock(MCDF)方法来获得光电离体系初末态的波函数,并在此基础上得到光电离截面和相应的电离能.在该方法中^[8],核电荷数为 Z、具有 N 个电子的原子或离子的 Dirac-Coulomb 哈密顿量表示为

$$\overset{\wedge}{\boldsymbol{H}}^{\text{DC}} = \sum_{i=1}^{N} \left[c \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{p} + \beta c^2 + V_{\text{nuc}}(\overset{\wedge}{\boldsymbol{r}}) \right] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} \left| \overset{\wedge}{\boldsymbol{r}}_i - \overset{\wedge}{\boldsymbol{r}}_j \right|^{-1}$$
(1)

式中,第一项为单电子动能, $V_{nuc}(\hat{r})$ 为核势能,最后一项为电子-电子的库仑相互作用; α 和 β 为 Dirac 矩阵. 原子态函数 φ_a 由具有相同宇称 P 和总角动量 J 的 jj 耦合的组态函数 γ_r 的线性组合给出

$$\varphi_{\alpha}(PJM) = \sum_{r=1}^{n_{c}} c_{r}(\alpha) \mid \gamma_{r}(PJM) \rangle$$
(2)

这里混合系数 $c_r(\alpha)$ 可通过对电子-电子相互作用矩阵的对角化而获得,通常可通过该系数而考虑电子关联; 另一方面,通过哈密顿量的自治迭代可获得相应的波函数. 在原子单位中,真空中光速为精细结构常数的倒数即 $c=1/\alpha \approx 137$,通过将其增加到一足够大的数值例如 2 000,可得到相应非相对论的计算结果;通过比较相对论和非相对论计算的光电子谱可研究相对论效应对光电离过程的影响.

Na 属于较低 Z 的原子体系,外壳层价电子的轨道-自旋相互作用较弱,其相应态可由 LS 耦合表示.在 MCDF 方法中,光电离截面可通过对所有末态和出射光电子对应的分光电离截面的求和而得到,表示为^[16]

$$\sigma_{if}^{PI} = 4\pi^2 a_0^2 \alpha \, \frac{\mathrm{d}f_{if}}{\mathrm{d}\varepsilon} \tag{3}$$

式中,α为精细结构常数,a。为 Bohr 半径.

$$\frac{\mathrm{d}f_{ij}}{\mathrm{d}\varepsilon} = \frac{\pi c}{(2L+1)\omega^2} \left| \left\langle \alpha_f^{N-1}(P_f'J_f'M_f'), \varepsilon \kappa; \alpha_f^N(P_fJ_fM_f) \right\| \stackrel{\wedge}{\mathbf{O}}{}^{(L)} \| \alpha_i^N(P_iJ_iM_i) \right\rangle \right|^2 \tag{4}$$

是振子强度密度,其中〈 $\alpha_{f}^{N-1}(P_{f}'J_{f}'M_{f}')$, $\epsilon\kappa$; $\alpha_{f}^{N}(P_{f}J_{f}M_{f}) \| \hat{O}^{(L)} \| \alpha_{i}^{N}(P_{i}J_{i}M_{i})\rangle$ 是矩阵元, $P_{i}J_{i}M_{i}$ 为原子的光电离初态,而末离子态 $P_{f}'J_{f}'M'$ 和出射光电子 $\epsilon\kappa$ 将耦合成字称与初态相反的光电离末态 $P_{f}J_{f}M_{f}$.对出射的连续光电子,本文采用相对论角量子数 $\kappa = \pm (j + 1/2)(l = j \pm 1/2)$,该参数可表示光电子的对称性即其角动量 j 和字称(-1)^{l[8]}.在光电离过程中,光电子动能 $\epsilon = E_{i} + \omega - E_{f}$ 最终由入射光子能量 ω 和光电离体系初末态的总能量确定.

2 计算结果及讨论

利用上述理论方法,本文在研究 Na 原子 2p⁶3p 激发态光电离过程的基础上,详细探讨了相对论效应对 光电子谱的影响,并进行了理论分析.

2.1 单组态近似

在理论研究该光电离的过程中,为更好地构建初末态束缚电子波函数,通常从单参考组态2p⁶3p和2p⁵3p 开始.为得到更好结果,参考组态还应包含更高的激发轨道.由于 Coulomb 规范(对应于非相对论极限下偶 极矩阵元的速度形式)在近核区域更依赖相关电子所感受到的势场,而理论上势函数的具体形式在远核区域 更为准确,即 Babushkin 规范(长度规范)的结果通常更为可靠^[17].所以在以下振子强度密度的计算中采用 了 Babushkin 规范.考虑到电子能量分析仪及光子束等引起的光电子谱线的展宽,本文假定在实验的能量范 围内每条谱线形状在考虑半高宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)时均为高斯线型^[6-7].

在实际的理论计算中,通过逐步增加参考电子组态并观察相应光电离截面和电离能等的变化来确定最终理论值^[18];多组态计算与实验测量结果通常有更好的一致性,可对光电子谱的精细结构进行很好的理论解释.另一方面,单组态近似也可给出较好的理论计算结果,对实验测量结果同样可给出令人满意的解释^[19].为使原子光电离初末态波函数有较好的一致性以及更加合理的非相对论极限,在讨论相对论效应对光电离过程的影响时采用单组态近似.图1为入射光子能量为54 eV时光电离过程 $2p^{6}3p(^{2}P_{1/2}) \rightarrow 2p^{5}3p$ 的实验测量和本文理论计算的结果.由于 2p 空穴和 3p 电子的耦合,电子组态 $2p^{5}3p$ 可形成 10 个能级,根据 NIST 数据^[20]及本文理论计算的结果,按电离能从小到大这 10 个态依次为: $^{3}S_{1}$, $^{3}D_{2}$, $^{3}D_{1}$, $^{1}D_{2}$, $^{1}P_{1}$, $^{3}P_{2}$, $^{3}P_{0}$, $^{3}P_{1}$ 和 $^{1}S_{0}$,为论述方便,这些态依次被标记为 1 到 10.通常谱线相对强度即为光电子谱中相应谱线与最强谱线的百分比,很明显图 1 中最强谱线 3 所对应的末态为 $2p^{5}3p(^{3}D_{2})$.这里光电子谱的峰以末精细结构能级 $2p_{1/2}^{5}3p(J = 0,1,2)进行了标记,其中可完全分辨的峰为 7 个;为了与主要的实验峰对齐,理论计算谱移动了-1.53eV.可以看出,在实验误差范围内,单组态计算的光电子谱主要特征非常接近实验谱,两者之间有良好的一致性,光电子谱中几乎所有峰均可被完全分辨;计算结果很好地模拟了实验谱,完全可解释光电离的实验观察结果.$



图 1 入射光子能量为 hv=54 eV 时 Na 原子初态 2p⁶3p(²P_{1/2})实验测量谱和理论计算结果 Fig.1 Experimental and theoretical photoelectron spectra of Na atoms from the initial state 2p⁶3p(²P_{1/2}) at a photon energy of hv=54 eV

2.2 初态 2p⁶3p(²P_{3/2})的光电子谱

由于 2p_{1/2.3/2}次壳层电子自旋-轨道相互作用, 2p 的光电离过程实际上分为两个相对论通道;虽然 从 NIST 数据库^[20]或本文计算的结果可肯定其能 量差仅为 0.002eV,但对光电子谱精细结构的影响 却非常显著.与初态 2p⁶3p(²P_{1/2})的情况类似,对态 2p⁶3p(²P_{3/2})的光电离过程同样进行了单组态计算. 在图 2 中,谱线标记和图 1 相同;可以看出:除峰 6 和 7(即¹P₁和³P₂)、峰 8 和 9(³P₀和³P₁)严重重叠 外,其余峰均可进行有效分辨,尽管由于相对强度较 小峰3不是很明显.通常在相对论情形中场的概念



图 2 与图 1 的理论计算谱相同,但初态为 2p⁶ 3p(² P_{3/2}) Fig.2 Same as theoretical spectrum in Fig.1 but for the initial state

不可避免,然而作为 Schrödinger 方程的相对论推广,Dirac 方程的单粒子理论仍然具有很大的理论优势:非 相对论量子力学是通过实验事实确认了电子自旋的存在,而相对论量子力学则通过理论自身揭示了电子自 旋及其基本性质,即 Dirac-Coulomb 哈密顿量自然而然地隐含了电子自旋及相应的内秉磁矩;从这个意义上 讲,电子自旋也可认为是相对论效应的一种表现形式.通过比较图 1 和 2,尽管谱线的绝对位置几乎相同,但 光电子谱的相对强度分布却完全不同:例如图 1 中峰 3 和 4 较高而峰 2 则不存在(其相应高度为 0),但在图 2 中峰 3 和 4 的相对高度较小且彼此相差不大,而峰 2 的相对高度却最大.

2.3 相对论效应的影响

将真空中光速增加到 2 000 可获得非相对论的 光电子谱.在具体的理论计算过程中,为使初末态 波函数有较好的一致性、避免不必要的复杂因素,并 确保适当的非相对论极限,相关计算均采用了单组 态近似.图 3 为入射光子能量为 hv = 54 eV 时单组 态近似下相对论和非相对论理论计算的初态 2p⁶ 3p (²P_{1/2})的光电子谱.可以看出:尽管光电子谱相对 论和非相对论峰的能量位置差别不大,即相对论效 应对电离能的影响相对有限,却对谱线相对强度分 布影响很大;除峰 6 即¹P₁外,其他峰非相对论计算 的相对强度比相对论的结果偏大,如相对论计算的 峰 5(¹D₂)的相对强度非常小,而其非相对论的相对 值却很大.

由于自旋-轨道相互作用^[21-23], 2p 光电离过程 可分为两个相对论通道即 2p⁶3p(²P_{1/2,3/2})→2p⁵3p. 根据以上论述可设想:在非相对论情况下,三重态³ P_{0,1,2}和³D_{1,2,3}可简化为两个能级 P₁和 D₂,两个相对 论通道应简化为一个 2p⁶3p(²P)→2p⁵3p.为进一步 验证此理论设想,图 4 给出了单组态近似的非相对 论极限下两初态 2p⁶3p(²P_{1/2,3/2})的理论计算谱,其 中,能量被平移了一1.53 eV,实线为非相对论极限 下计算的初态 2p⁶3p(2P_{1/2})的谱,虚线则为 2p⁶3p (2P_{3/2})的结果.正如理论所预期的,由于态³D_{1,2,3}的 能量彼此非常接近,其所对应的峰2,3和4几乎完





Fig.3 The calculated $2p^6 3p (^2 P_{1/2})$ photoelectron spectra with wave functions from the single-configuration approximation at a photon energy of $h\nu = 54$ eV, the corresponding calculated energies are shifted by -1.53 eV



图 4 单组态近似下计算的光电子谱 Fig.4 The calculated photoelectron spectra with wave functions from the single-configuration approximation

全重叠,对源自态³P_{0,1,2}的峰7,8和9也有类似情况;值得说明的是虽然7,8和9三个峰和峰6重叠,但这纯 属偶然,没有进一步的物理原因.这表明在 Na 原子激发态 2p⁶3p 的 2p 光电离过程中,相对论效应有非常显 著的作用.此外从图 4 可看出:两个相对论通道即 2p⁶3p(²P_{1/2,3/2})→2p⁵3p 出射的光电子谱几乎完全重叠, 这说明在非相对论极限下此两个相对论通道确实可简化为一个光电离过程 2p⁶3p(²P)→2p⁵3p,与前面的理 论期望完全一致,也充分说明电子自旋确实可认为是相对论效应的另一种表现形式.

3 结论

利用多组态 Dirac-Fock 方法研究了激发态 Na 原子的 2p 光电离过程,讨论了相对论效应对其相应光电 子谱的影响.即使初末态采用单组态展开,实验测量和理论模拟谱之间仍有良好的一致性,从而可采用光电 离末离子态 2p⁵3p 对光电子谱线进行辨认.为更好地理解相对论效应,对光电子谱在单组态近似下进行了相 对论和非相对论的理论计算,结果显示相对论效应对电离能的影响尽管可忽略不计,但却使光电子谱的强度 分布发生了实质性变化,这与人们通常的理论设想有所不同.正如理论所期望的那样,在非相对论极限下, 两初态 2p⁶3p(²P_{1/2,3/2})的光电子谱几乎完全一样.本文的研究结果不应仅局限于激发态 Na 原子,而对其他 碱金属原子也应有类似结论.

参考文献

- [1] ALNA'WASHI G A, LU M, HABIBI M, et al. Valence-shell photoionization of the chlorinelike Ca³⁺ ion[J]. Physical Review A, 2010, 81(5): 053416.
- [2] CUBAYNES D, BIZAU J M, WUILLEUMIER F J, et al. Inner-shell photoionization in an excited atom: many-electron effects and partial cross sections in 2p⁶ 3p² P_{3/2} sodium atoms[J]. Physical Review Letters, 1989,63(22): 2460-2463.
- [3] CUBAYNES D, BIZAU J M, RICHTER M, *et al.* Resonant ionization of atomic Na in the 2p subshell: strong enhancement of the conjugate shake-up channel in the vicinity of the 2s ionization threshold[J]. *Europhysics Letters*, 1991, **14**(8): 747-753.
- [4] CUBAYNES D, MEYER M, GRUM-GRZHIMAILO A N, et al. Dynamically and quasiforbidden transitions in photoionization of open-shell atoms: a combined experimental and theoretical study[J]. Physical Review Letters, 2004, 92(23): 233002.
- [5] CUBAYNES D, ZHOU H L, BERRAH N, et al. Dynamical and relativistic effects in experimental and theoretical studies of inner-shell photoionization of sodium[J]. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2007, 40(6): F121- F129.
- [6] GRUM-GRZHIMAILO A N, GRYZLOVA E V, CUBAYNES D, et al. The generalized geometrical model for the photoionization of polarized atoms: application to linear dichroism in the 2p photoemission from Na 3² S and Na^{*} 3² P initial states[J]. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2009, 42(17): 171002.
- [7] CUBAYNES D, GUILBAUD S, WUILLEUMIER F J, et al. Photoionization from the 2p subshell of the laser-excited aligned Na* 2p⁶ 3p ²P_{3/2} state[J]. Physical Review A, 2009, 80(2): 023410.
- [8] DYALL K G, GRANT I P, JOHNSON C T, et al. GRASP: a general-purpose relativistic atomic structure program[J]. Computer Physics Communications, 1989, 55(3): 425-456.
- [9] PARPIA F A, FISCHER C F, GRANT I P. GRASP92: a package for large-scale relativistic atomic structure calculations
 [J]. Computer Physics Communications, 1996, 94(2-3): 249-271.
- [10] FRITZSCHE S. Large-scale accurate structure calculations for open-shell atoms and ions[J]. *Physica Scripta*, 2002, 2002 (T100): 37-46.
- [11] WAN J J, DONG C Z, DING X B, et al. Radiative electron capture and subsequent radiative decay in collisions of U⁸⁹⁺ ions with N₂[J]. Physical Review A, 2009, 79(2): 022707.
- [12] LIU X B, DONG C Z, DING X B, et al. Theory of conjugate shake-up resonances adjacent to the sub-valence 2p photoionization of sodium atoms[J]. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2011, 44(11): 115001.
- [13] LIU X B, DING X B. Relaxation effects in 2p photoionization of Ar isonuclear sequence[J]. European Physical Journal D, 2013, 67(7): 152.
- [14] WANG Xia, MA Kun, JIANG Jun, *et al.* Theoretical study on the ionization process from neutral atomic K shell electron collided by fully stripped ion[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2016, **33**(5): 841-848. 王霞,马堃,蒋军,等. 裸核离子与中性原子碰撞电离过程的理论研究[J]. 原子与分子物理学报, 2016, **33**(5): 841-848.
- [15] 柯善哲,蔡建华.量子力学(下)[M].北京:高等教育出版社,1992:346-356.
- [16] COWAN R D. The Theory of Atomic Structure and Spectra[M]. Berkeley: University of California Press, 1981: 525.
- [17] DONG C Z, FRITZSCHE S. Relativistic, relaxation, and correlation effects in spectra of CuII[J]. Physical Review A, 2005, 72(1): 012507.
- [18] ROOS B O, TAYLOR P R, SIEGBAHN P E M. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density

matrix formulated super-CI approach[J]. Chemical Physics, 1980, 48(2): 157-173.

- [19] LIU Xiao-bin, SHI Ying-long, XING Yong-zhong, *et al*. Theoretical study on the valence-shell photoionization of Na atoms and Na-like Fe¹⁵⁺ ions[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(12): 1202001.
 刘晓斌,师应龙,邢永忠,等. Na 原子及类 Na 离子 Fe¹⁵⁺ 价壳层光电离过程的理论研究[J]. 光子学报, 2016, **45**(12): 1202001.
- [20] KRAMIDA A, RALCHENKO Y, READER J. NIST ASD Team, NIST atomic spectra database (ver. 5.5.2)[DB]. http://physics.nist.gov/asd (accessed 23 January 2018).
- [21] HAQUE N, CHAKRABORTY H S, DESHMUKH P C, et al. Relativistic effects in the photoionization of Ne-like iron
 [J]. Physical Review A, 1999, 60(6): 4577-4581.
- [22] PATANEN M, URPELAINEN S, KANTIA T, et al. 4f photoionization and subsequent Auger decay in atomic Pb: Relativistic effects[J]. Physical Review A, 2011, 83(5): 053408.
- [23] IVANOV I A, KHEIFETS A S. Relativistic effects in time delay of atomic photoionization[J]. Physical Review A, 2014, 89(4): 043405.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (Nos. 11764035, 11464040, 11665019) 引用格式: LIU Xiao-bin, SHI Ying-long, XING Yong-zhong, *et al.* Relativistic Effects in 2p Photoionization from the Excited States of Sodium Atoms[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(9): 0902001

刘晓斌,师应龙,邢永忠,等.相对论效应对 Na 原子激发态 2p 光电离过程的影响[J].光子学报,2018,47(9):0902001