arXiv:2304.05331v2 [physics.atom-ph] 6 Jul 2023

Lr^+ （Z = 103）在氦中的特定态离子迁移率

Harry Ramanantoanina*, [1,2] Anastasia Borschevsky, [3] Michael Block, [1,2,4] Larry Viehland, [5] 和 Mustapha Laatiaoui†[1,2]

[1] *Department Chemie, Johannes Gutenberg-Universität, Fritz-Strassmann Weg 2, 55128 Mainz, Germany*
[2] *Helmholtz-Institut Mainz, Staudingerweg 18, 55128 Mainz, Germany*
[3] *Van Swinderen Institute for Particle Physics and Gravity, Universityof Groningen, Nijenborgh 4, 9747 Groningen, The Netherlands*[4] *GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Planckstrasse 1, 64291 Darmstadt, Germany*[5] *Science Department, Chatham University, Pittsburgh, Pennsylvania 15232, USA*

（日期：2023年7月7日）

在氦气中计算了 Lr^+ （$Z = 103$）及其较轻的化学同系物 Lu^+ （$Z = 71$）在基态 $^1S_0$ 和最低亚稳态 $^3D_1$ 下的离子迁移率。为此，我们采用多参考组态相互作用（MRCI）方法，计算不同电子态下的离子-原子相互作用势。基于计算得到的相互作用势，使用求解玻尔兹曼方程的格拉姆-夏利耶方法，推导出不同电子态的迁移率。我们发现，Lr^+ 和 Lu^+ 离子的零场离子迁移率相近。此外，在高于 100 K 的温度下，不同电子态的离子迁移率存在显著差异。在室温下，Lu^+ 和 Lr^+ 离子的基态与激发态迁移率之间的相对差异分别约为 15% 和 13%，这应当足够大，从而能够实现对这些离子的激光共振色谱（LRC）。

关键词：重元素和超重元素、电子结构、相对论计算、离子迁移率

I. 引言

铹是一种合成元素，由 A. Ghiorso 及其同事于 1961年首次发现，此后被列入元素周期表第 103 位，成为最重的锕系元素 [1]。自那时起，人们对这一元素的兴趣始终未减，最初是因为其同位素的核结构带来了新的认识 [2], ，尤其是因为一个问题：铹与镥是否和钪、钇互为同族元素 [3, 4]。近年来，铹受到特别关注，这是因为人们首次研究了它的电离势 [5] ，而激光光谱学也已推进到其相邻元素锘 [6, 7], （102 号元素），这反过来又使人们希望能够对铹的原子结构开展实验研究 [8]。相对论效应随原子序数的增加而显著增强，使该元素的基态采用 $7s^27p_{1/2}$ ($^2P^o_{1/2}$)电子组态，这与镥形成对比，后者的价电子占据 d轨道。各种理论预测都以很高的可信度支持 Lr 的这一基态电子组态 [2, 9–13], ，而实验验证仍在等待之中。

为实验做准备，近年来人们开展了大量理论研究，以阐明中性 Lr 的原子结构和电离势 [9–12]„ 并考虑相对论效应（包括许多情况下的量子电动力学修正），同时充分处理电子关联。随着近期提出采用激光共振色谱（LRC）技术对超重离子进行光谱研究的方案[14], , 单电荷离子的电子结构也日益受到关注 [15–17]。

在 LRC 技术中，离子先受到脉冲激光束照射，通过共振光泵浦进入亚稳态，然后被释放到充满氦气的漂移管中。当处于不同电子态的离子与氦原子发生不同相互作用时，它们会在外加均匀电场的作用下，以不同速度穿过漂移管，向粒子探测器移动，从而实现态特异性离子分离和共振探测 [14]。此前，已有研究考察了几种锕系元素离子在惰性气体中的输运性质，见参考文献 [18], , 并证明离子迁移率取决于电子组态。为了利用这一新颖的 LRC 方法，必须确定合适的实验条件，使基态的迁移率与激发态的迁移率有显著差异；这要求事先严格限定理论参数 [19]。迄今为止，仅有关于 Lr^+ 离子基态输运性质的预测，而为优化实验设计，仍需探索其激发态迁移率。

在先前的研究中， [20, 21], 多参考组态相互作用（MRCI）方法能够可靠地预测重金属离子基态和低能激发态的能级，理论不确定度为 5% 至 10%。在本研究中

*通讯作者：harry.ramanantoanina@kit.edu
†通讯作者：mlaatiao@uni-mainz.de

我们使用 MRCI方法处理原子间相互作用；基于获得的相互作用势，计算 Lu^+ 和 Lr^+ 离子处于基态（$^1S_0$）和最低激发态（亚稳态 $^3D_1$）电子态时在氦气中的态特异性迁移率。

II. 方法与计算细节

从头算的多参考组态相互作用计算用于计算相互作用势 ($V(d)$)，采用 DIRAC19代码[22]。计算在四分量 Dirac-Coulomb哈密顿量框架下进行，原子核采用有限核模型通过高斯电荷分布 [23]进行处理。对于所有元素，均采用未收缩的Gaussian 型Dyall基组 [24, 25] ，其质量为单增强三重ζ（s-aug-cv3z）。金属离子和中性氦原子沿笛卡尔坐标系的z轴放置，二者相距核间距离 d；在计算相互作用势时，该距离从 2.0 ˚A变化至 40.0 ˚A。我们采用 Boys-Bernardi 反离子校正来处理基组重叠误差 [26]: $V(d) = E_{M^+-He}(d) - E_{M^+}(d) - E_{He}(d)$，其中 M = 为 Lu和 Lr。 $E_{M^+-He}(d)$是 M^+-氦体系在核间距离 d处的多参考组态相互作用能。 $E_{M^+}(d)$ 和 $E_{He}(d)$ 分别是 M^+-Gh 和 Gh- 氦体系的能量，其中 He 和 M 原子分别被无电荷但携带氦和 M 元素完整基组的幽灵原子（Gh）所替代。

电子结构分两步获得。第一步采用组态平均（AOC）类型的计算进行狄拉克–哈特里–福克计算。AOC 使我们能够表示具有 2 个价电子的开壳层电子结构体系，这些价电子均匀分布在 12 个具有s 和d 原子特征的价自旋轨道（6 对克莱默对）上。所得波函数用作 CI 计算的参考态。第二步，在 DIRAC19 [22, 27–29] 的克莱默限制组态相互作用（KRCI）模块中，采用多参考组态相互作用方法计算能级和光谱性质。在此实现中，KRCI 计算采用广义活性空间（GAS） [30], 概念，可针对不同的 GAS 设置进行单电子和双电子激发的 MRCI 计算 [27]。MRCI 模型先验 考虑了活性电子的动态关联 [31]。

我们在表 I 中报告了广义活性空间（GAS）的设置，以及多参考组态相互作用计算中的重要技术参数。我们总共考虑了 4 个广义活性空间（GAS），并经过选择性设置，以激活 21 个半芯层和价轨道中的 26 个电子，以及能量低于 30 原子单位的虚轨道；对于 Lu^+-He 和 Lr^+-He 体系，虚轨道数分别为 194 和 199。Be-

表 I: Lu^+-He 和 Lr^+-He 体系计算中所用广义活性空间（GAS）方案的说明。详情请参见正文。

GAS 空间	累计字符数[a] 电子 Min[b]	Max	克拉默斯对	
1	8-m	8	4	(n-1)s, (n-1)p
2	24-q	24	8	(n-2)f, 氦 1s
3	24	26	9	ns, (n-1)d, np
4	26	26	≤ 30 原子单位	虚拟

[a]对于Lu^+-氦和Lr^+-氦，n = 6 以及 7，分别[b]m 和 q 是控制归因于选择性广义活性空间（GAS）的电子激发过程的变量

由于构型态函数的总数过大，我们定义了参数 m 和q 来控制在半芯层级发生的电子激发过程。这些参数被设定为 m=2和 q=1，这意味着允许从选择性广义活性空间（GAS）进行双电子和单电子激发。值得指出的是，截断构型相互作用方法并不具有尺寸一致性 [32]。我们没有明确使用 Davidson（+Q）修正 [22] 来解决这一问题。但我们推测，在GAS方案中纳入更高阶激发（见表 I）有助于缓解当前多参考组态相互作用方法中的尺寸一致性问题。此外，我们还采用了尺寸广延的Fock空间有限阶耦合簇（FSCC） [22] 来验证多参考组态相互作用方法（见下文）。

为验证多参考组态相互作用（MRCI）的结果，我们还采用相对论多参考有限阶耦合簇（FSCC）理论进行了计算。相对论 FSCC 方法被认为是处理重原子和小分子体系的强大方法，并且可在 DIRAC19 [22] 中使用；该方法尤其适用于通过 sector(0,2) 算法 [33], 处理具有两个价电子的体系，例如本文研究的 Lu^+-氦和 Lr^+-氦。

FSCC 计算从闭壳层参考电子态开始；在本研究中，该态对应 Lr^{3+}-He 和 Lu^{3+}-He 体系。为便于比较，FSCC 的计算细节（相对论方法、基组、原子核处理方式）与 MRCI 计算中采用的相同（见上文）。Lu^+ 和 Lr^+ 离子分别有 60 个和 74 个芯层及半芯层电子参与相关计算，另有 2 个 He $1s$ 电子也参与相关计算。能量最高达 30 个原子单位的虚轨道也被纳入相关空间。随后，将两个电子加入选定的虚轨道（模型空间），以得到单电离的 Lr^+-He 和 Lu^+-He 体系，并以迭代方式求解相应的耦合簇方程。通过将中间哈密顿量方法 [33] 与 FSCC 方法结合，克服了收敛困难。

我们通过量子数J和Ω描述了重金属离子与中性氦原子之间相互作用势所对应的电子态，其中二者分别表示金属离子的总角动量及其在原子间轴上的投影。具体而言，为与离子迁移率和输运性质计算中的惯例保持一致，我们使用Hund情形（c）记号，即Ω_J^σ，来标记电子态，即σ =+ 或 − 是线性$C_{\infty v}$点群所特有的附加记号，表示波函数相对于 σ_v 对称算符的不变性[18, 19]。因此，自由 Lr^+ 和Lu^+ 离子的基态 $^1S_0$ 分别在 Lr^+-氦和Lu^+-氦体系中产生$\Omega = 0$态，即 $X0^+$。另一方面，亚稳态 $^3D_1$ 态转变为非简并的0_1^-态和二重简并的 1_1 态，因为 $\Omega = 0$ 和 ±1分别。采用相同的记号，下一个激发态 $^3D_2$ 和 $^3D_3$ 转变为单重简并的0_2^+和 0_3^-，以及二重简并的 1_2, 1_3, 2_2,2_3,和 3_3 态。

通过采用格拉姆-夏利耶方法 [34]求解玻尔兹曼方程，根据离子-原子相互作用势计算离子迁移率。为此，我们使用程序PC [35], ，该程序给出了动量传递截面及其他输运截面随碰撞能量变化的关系。然后，我们利用程序 VARY [36]计算约化离子迁移率 K_0 ：在给定电场与气体数密度之比（E/n_0）下，作为温度的函数；或在不同温度下，作为 E/n_0 的函数。此处K_0 是根据 $K_0 = K\frac{P}{P_0}\frac{T_0}{T}$归一化到标准压力 P_0 和标准温度 T_0 的离子迁移率 K 。在 $d = 40$ ˚A以外，相互作用势经过调整，使其在渐近区域模拟由$V_{pol}(d) = e^2\alpha_p/(2(4\pi\epsilon_0)^2d^4)$给出的长程诱导离子-偶极吸引，其中氦的静态平均偶极极化率为 $\alpha_p = 0.205$ ˚A^3 [37]。

对于 $^1S_0$ 基态，每种离子物种只有一个势，因此每个离子均得到一条唯一的迁移率曲线。对于 $^3D_1$ 激发态，首先使用各向同性平均势计算各向同性离子迁移率 K_0^{iso}，随后将其与平均迁移率 K_0^{av} [18]进行比较。后者是根据下式，按照统计权重对各 Ω 分量相互作用势得到的迁移率进行平均而获得的

$$K_0^{av}(T) = [K_0^{0_1^-}(T) + 2K_0^{1_1}(T)]/3. \quad (1)$$

在补充材料中，图 S1 展示了计算得到的各向同性离子迁移率，以及 Lu^+-氦和 Lr^+-氦体系中对应于 $^3D_1$ 态的平均离子迁移率。

III. 结果与讨论

表 II 列出了通过多参考组态相互作用和有限阶耦合簇计算得到的 Lu^+ 和 Lr^+ 基态（^1S）与亚稳态（^3D）电子态的能量。按照方法部分所述的模型计算这些能量时，我们将金属离子与中性原子之间的距离设为 40.0 ˚A，这一距离足够大，能够确保自由离子多重态各分量之间的能量差可以忽略，因此这些能量可与原子能量相比较。对于 Lu^+，还列出了实验数据以供比较。现有的两种理论模型给出的结果相近，与实验结果和先前的理论数据 [16, 21] 符合良好。与实验值和有限阶耦合簇结果均符合良好，证实了多参考组态相互作用适用于重金属离子的电子结构计算。

表 II：通过 FSCC 和多参考组态相互作用计算得到的 Lu^+-氦和 Lr^+- 氦离子的低能级能量（单位：cm^{-1}）（金属 Lu^+/Lr^+ 离子与氦之间的分离距离设为 40.0 ˚A，给出了金属离子的基态 ^1S 和亚稳态 ^3D 的能量）。对于 Lu^+-氦，还列出了文献报道的 Lu^+ 离子实验能量值，以作比较。

		Lu^+			Lr^+	
$^{2S+1}L_J$	Ω_J^σ	有限阶耦合簇	多参考组态相互作用	多参考组态相互作用	实验[a]	有限阶耦合簇
$^1S_0$	$X0^+$	0	0	0	0	0
$^3D_1$	0_1^-+1_1	12354	12184	11796	20265	21751
$^3D_2$	0_2^++1_2+2_2	12985	12642	12435	21623	22442
$^3D_3$	0_3^-+1_3+2_3+3_3	14702	13881	14199	26210	24708

[a]摘自参考文献 [38]

Lu^+-氦和 Lr^+-氦的基态及亚稳电子态的计算相互作用势如图 1 所示。由于多参考组态相互作用和有限阶耦合簇计算均基于相对论 Dirac-Coulomb 哈密顿量，并采用相同的基组，因此两组计算结果之间的差异可归因于电子相关性的处理方式。对于 Lr^+-氦和 Lu^+-氦体系，基态 $X0^+$ ($^1S_0$) 的有限阶耦合簇与多参考组态相互作用数据吻合良好。对于后者，基态相互作用势也与参考文献 [18, 19]报道的标量相对论势相当。然而，对于亚稳态，即 1_1 ($^3D_1$)，两种方法的计算结果差异较大。

这些 从头算相互作用势通过莫尔斯势能函数拟合 [39],

$$V(d) = D_e(e^{-2\alpha(d-d_{min})} - 2e^{-\alpha(d-d_{min})}) \quad (2)$$

以推导平衡原子间距（d_{min}）、解离能（D_e）及其范围

参数 α。这些数据列于表 III 和表 IV 中。在短程相互作用中，1_1 和 0_1^-($^3D_1$) 亚稳态之间的能级分裂在有限阶耦合簇数据中更大。因此，我们看到平衡距离（d_{min}）从多参考组态相互作用到有限阶耦合簇 1_1 ($^3D_1$) 相互作用势略微向较小值移动：对于 Lu$^+$-He 和 Lr$^+$-He 系统，分别为 0.06 $\mathring{A}$ 和 0.12 $\mathring{A}$。我们还看到，在 Lr$^+$-He 中，该态的有限阶耦合簇解离能略高。

两种模型计算得到的 d_{min} 值在 Lu$^+$-He（表 III）和 Lr$^+$-He（表 IV）体系中呈现相同趋势：与 X0$^+$($^1S_0$) 基态相关的 d_{min} 值大于两个 1_1和 0_1^- ($^3D_1$) 亚稳态的相应值。我们可以将 Lu$^+$-He 在基态和亚稳态下的光谱参数（参见表 III），以及 Lr$^+$-He 在基态下的光谱参数（参见表 IV）与早期的耦合簇研究 [18, 19]进行比较。我们发现，本文的 d_{min}值（包括多参考组态相互作用值和有限阶耦合簇值）比前述参考文献 [18, 19]中报道的基态和亚稳态结果略大（+2.5%）。

在 MRCI 和 FSCC 模型中计算得到的解离能 (D_e) 在这两个体系中也呈现出类似的趋势。亚稳态 0_1^- ($^3D_1$)显示出最弱的相互作用，而其对应的 1_1 ($^3D_1$)态具有最强的相互作用。这与较早的预测（表 III）形成对比，在较早的预测中，对于 Lu$^+$-He 中的 0_1^- 和 1_1 ($^3D_1$)亚稳态，计算得到的 D_e 非常接近（能量差仅为 2.3 cm^{-1} ）。对于本文的 MRCI 和 FSCC 结果，这一能量差分别为 6.94 cm^{-1} 和 13.1 cm^{-1}（表 III）。这一与先前计算结果的不一致，可能源于对相对论效应处理方式的差异。我们以四分量 DCHF 模型为计算基础，而在文献 [19], 中，自旋轨道耦合是在基于标量相对论电子结构的微扰理论框架内处理的。然而，许多不同的计算参数（基组的选择、相关空间以及相关处理方式）使得这些数值之间难以进行直接比较。总体而言，无论采用何种理论方法，金属离子与氦原子之间的成键相互作用都非常弱。

离子迁移率基于多参考组态相互作用计算获得的相互作用势进行计算。图2展示了所获得的氦中Lu$^+$ 和 Lr$^+$ 零场迁移率随气体温度变化的概览。我们还基于有限阶耦合簇相互作用势计算了离子迁移率。在补充材料（图S2）中，还展示了使用多参考组态相互作用和有限阶耦合簇相互作用势获得的迁移率之间的比较。总体而言，基于不同 从头算方法获得的两个离子基态迁移率彼此吻合良好。此外，Lu$^+$-氦和 Lr$^+$-氦之间也具有良好的一致性

表 III：计算得到的光谱学解离能 D_e（单位为 cm^{-1}）、平衡距离 d_{min} （单位为 $^\circ$A）以及范围参数 α （单位为 1/$^\circ$A），即通过对方程2进行数学拟合得到的、与 Lu$^+$-氦的Lu$^+$ $^1S_0$ 和 $^3D_1$ 电子态相对应的相互作用势，并与先前的计算结果（参考文献）进行比较。

Lu$^+$-氦		MRCI			FSCC			参考文献[a]	
		D_e	d_{min}	α	D_e	d_{min}	α	D_e	d_{min}
$^1S_0$	X0$^+$	45.23	4.224	1.213	42.71	4.264	1.197	47.3	4.17
$^3D_1$	0_1^-	42.13	4.171	1.133	39.16	4.187	1.123	49.9	4.11
	1_1	49.07	4.006	1.114	52.26	3.948	1.075	52.2	3.91

[a]取自参考文献 [19]

表 IV：通过对方程 2 进行数学拟合得到的 Lr$^+$-氦相互作用势对应于 Lr$^+$ $^1S_0$ 和 $^3D_1$ 电子态的光谱解离能 D_e（单位：cm^{-1}）、平衡距离 d_{min} （单位： $^\circ$A）以及范围参数 α （单位：1/$^\circ$A），并与先前的计算结果（参考文献）进行了比较。

Lr$^+$-氦		MRCI			FSCC			参考文献[a]	
		D_e	d_{min}	α	D_e	d_{min}	α	D_e	d_{min}
$^1S_0$	X0$^+$	46.78	4.134	1.192	48.59	4.179	1.205	52	4.08
$^3D_1$	0_1^-	39.49	4.177	1.118	43.92	4.108	1.174		
	1_1	51.84	3.880	1.094	72.37	3.756	1.111		

[a]取自文献 [18]

基态迁移率与文献中报告的结果一致。 [18, 19]

两种方法的主要差异涉及$\Omega = 1$ 组分；MRCI 计算在较大的平衡距离下得到较小的解离能（见表III和表IV），因此与基于有限阶耦合簇的预测相比，得到的态特异性约化迁移率也较小，另见补充材料图 S2。为简洁起见，这里我们仅讨论基于MRCI 相互作用势的预测所得到的迁移率结果；MRCI与有限阶耦合簇结果之间的细微差异意味着，本研究的结论并不取决于所采用的计算方法。

在很宽的温度范围内，对于不同的离子态，这两个体系的迁移率各不相同，并在毫开尔文温度范围内约为 15.5 cm^2/Vs 时趋近于极化极限 K_{pol} =(13.876/$\alpha_p^{1/2}$)[(M_{He} + M_{ion})/$M_{He}M_{ion}$]$^{1/2}$ 。此处，当 α_p 以 $^\circ$A^3 为单位、质量 M 以原子质量单位表示时，可得到数值 13.876。对于处于 $^1S_0$ 基态（X0$^+$）的离子，迁移率随温度升高而增加，并在 100 K 时达到局部最大值；随后在超过 1000K 的温度下，迁移率降至 13 cm^2/Vs 以下。研究发现，基态 Lu$^+$的预测迁移率与目前唯一可获得的实验数据高度一致，该数据报道于

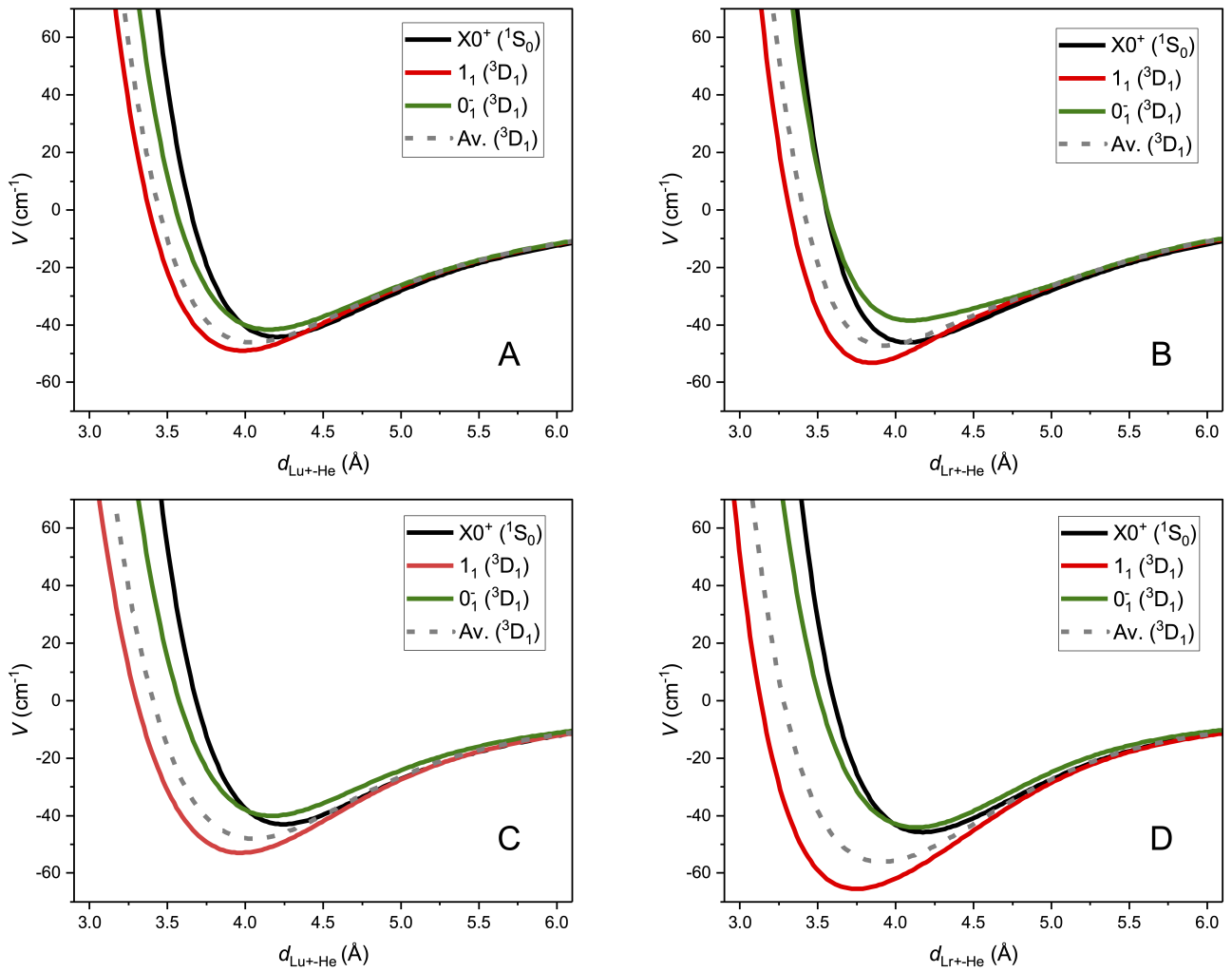

图1：Lu^+-He (A) 和 Lr^+-He (B) 系统的 MRCI 相互作用势图示，并与 Lu^+-He (C) 和 Lr^+-He (D) 的有限阶耦合簇相互作用势进行比较。每个面板中均展示了基态 XO^+ ($^1S_0$)（黑色实线）以及两个低能亚稳态 1_1 ($^3D_1$)（红色）和 0_1^- ($^3D_1$)（绿色），并同时展示了计算得到的亚稳态平均相互作用势（灰色虚线）。请注意，为清晰起见，所有势均归一化至相同的解离极限。

温度为 295 K [40]。

对于处于 $^3D_1$ 态的离子，我们计算了每个 Ω 分量（0_1^-和 1_1,）的迁移率，并根据方程 1 推导出平均迁移率 K_0^{av}。所得曲线在图 2 中以虚线表示。尽管这些平均迁移率被认为比各向同性迁移率 [18] 更准确，但我们发现，对于处于 $^3D_1$态的两种离子 Lu^+ 和 Lr^+ ，两种迁移率彼此高度一致，见补充材料图 S1。与基态迁移率类似，平均激发态迁移率随温度升高而增加，并在两种离子中均于约 105 K 时达到最大值，随后在更高温度下逐渐降低。然而，值得注意的是，基态与激发态平均迁移率之间的零场迁移率存在差异：例如，在室温下分别为 14.8% 和 13%，对于 Lu^+-氦和Lr^+-氦体系分别表现出相对差异随温度升高而增大的趋势。

图3展示了基于MRCI相互作用势得到的Lu^+ 和Lr^+不同态的约化迁移率随电场与气体数密度之比 E/n_0 的变化情况（即所谓的约化电场，单位为Townsend，1 Td= 10^{-17} Vcm^2），并比较了不同气体温度下的结果。补充材料中的图S3比较了采用MRCI和FSCC相互作用势计算得到的离子迁移率。总体而言，在约化电场低于 10 Td时，迁移率大致保持恒定，因此主要取决于气体温度，并且温度越低（最低至100 K）迁移率越大的趋势越明显。随着约化电场增大，离子迁移率几乎呈指数下降，降至12cm^2/Vs以下

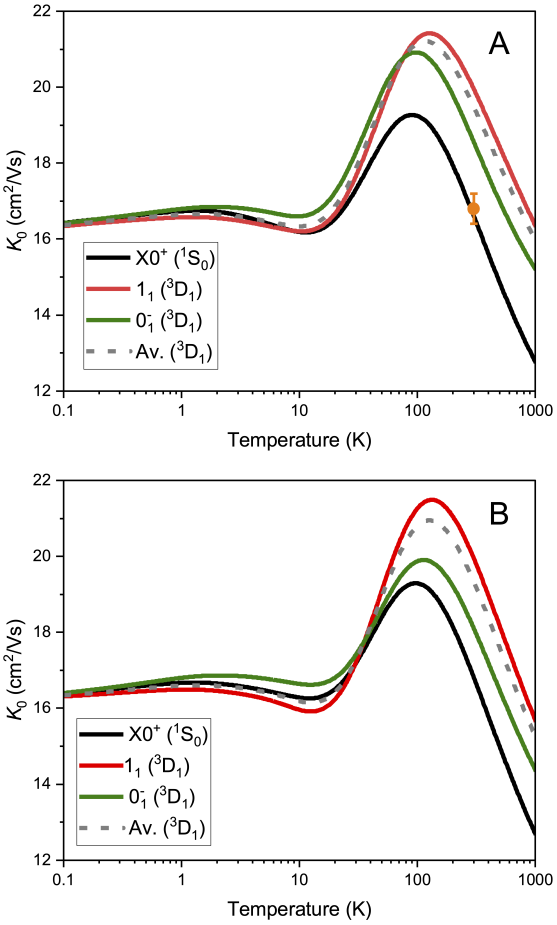

图2：根据MRCI相互作用势得出的Lu^+-氦（A）和Lr^+-氦（B）体系在基态$X0^+$ ($^1S_0$)（黑色）、亚稳态 1_1 ($^3D_1$)（红色）以及 0_1^- ($^3D_1$)（绿色）下的零场约化迁移率随温度的变化。图中还展示了亚稳态($^3D_1$)的计算平均迁移率（灰色）；同时标出了 Lu^+ 离子基态实验结果的数据点（橙色圆点和误差线） [40]。

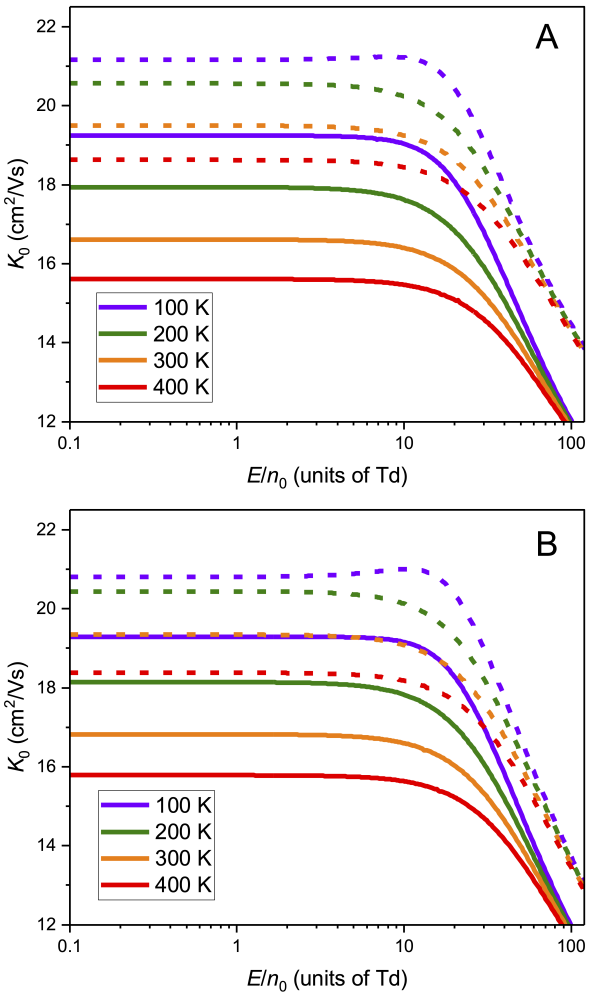

图3：根据MRCI相互作用势得出的Lu^+-氦（A）和Lr^+-氦（B）体系的约化迁移率随E/n_0和所选温度的变化，对应于基态$X0^+$ ($^1S_0$)（实线）和亚稳态 $^3D_1$ （虚线）。对于亚稳态，图中迁移率曲线表示使用方程1计算得到的 1_1 和 0_1^- 电子态的平均迁移率（另见补充材料，图S4）。

在 $E/n_0 \geq 100$Td时，基态离子的迁移率如此。极高的 E/n_0 值下，电场获得的能量主导有效离子温度，因此迁移率几乎不再受温度影响。激发态的平均迁移率随约化电场的变化也呈现类似行为。尽管0轨道投影分量的迁移率相当低，接近基态的迁移率，但激发态的平均迁移率主要由$\Omega = 1$ 分量决定，这是由于该分量的多重度较高（方程1）；另见补充材料图S4。对于所研究的两种离子物种Lu^+ 和Lr^+，在 $^3D_1$ 态下获得的约化迁移率相似，如图3所示。

为使未来的LRC应用达到显著的时间分辨率，相关的漂移时间差.....

相对迁移率差必须最大化 [19]。我们的结果表明，所研究的两种离子物种都呈现类似趋势，见图 4。在气体温度高于 100 K 时，基态与激发态的相对迁移率差在约化电场低于 200 Td 时为 7% 至 17%，并且随着温度升高有增大的趋势。在室温下，这些差异保持在 12% 以上；在 400 K 时，它们对约化电场则不太敏感。

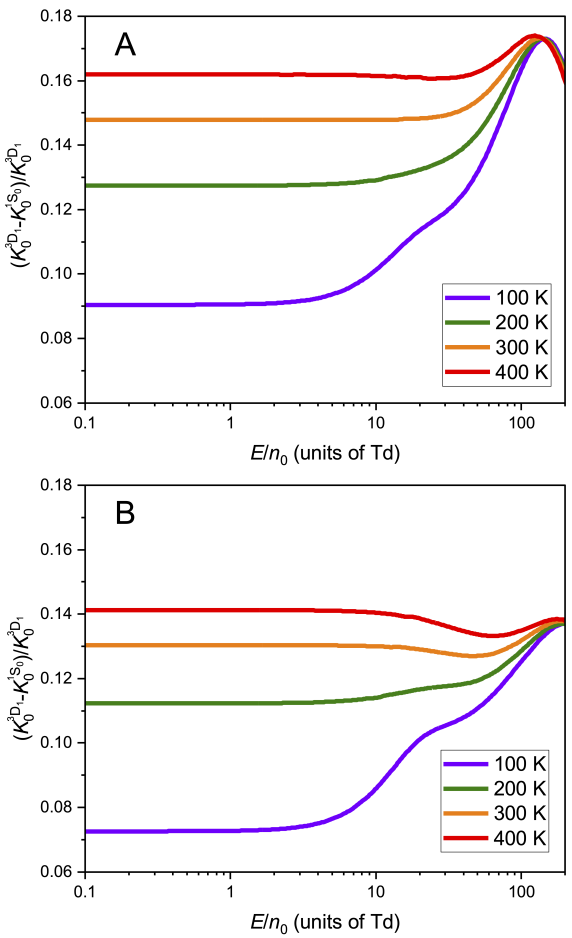

图4：根据 MRCI 相互作用势得出的 Lu^+-He (A) 和 Lr^+-He (B) 系统中基态与平均亚稳态的约化迁移率相对差异，随 E/n_0 变化，在选定温度下给出。

IV. 总结与结论

我们采用多参考组态相互作用和有限阶耦合簇方法，计算了 Lr^+-He 和 Lu^+-He 系统的相互作用势。基于这些势，我们预测了氦气中 Lu^+ 和 Lr^+ 离子的离子迁移率，并发现这两种方法的结果高度一致，这证明了——促进未来研究中使用任一方法。特别是，基于多参考组态相互作用的方法对于计算相互作用势和离子迁移率将具有重要意义，这将适用于研究 Rf^+-氦体系，并成为我们理论工作的下一步。

Lu^+ 基态的预测离子迁移率值与实验报告值 [42]在室温下惊人地吻合。鉴于两者电子结构相似，Lr^+的室温迁移率也有望达到类似的精度，至少对于其基态而言。只要约化电场低于 200 Td，我们预计相对漂移时间差将超过 7%；气体温度越高，这些差异就越大。因此，就时间分辨率而言，在室温下对这两种离子物种进行激光共振色谱应当已可行，即无需使用复杂的低温离子迁移率谱仪。由于在有效离子温度升高时，态猝灭可能会变得显著 [19]，因此在预期的 LRC 实验中 [43]，或许宜采用低于 40 Td 的适中约化电场及室温气体环境，以维持态布居数。在这种情况下，我们预计 Lu^+ 和 Lr^+的基态与亚稳态之间的相对漂移时间差分别约为 15% 和 13%，这应有助于在共振激发后区分不同的漂移行为。

V. 致谢

本项目获得了欧洲研究理事会（ERC）根据欧盟地平线2020研究与创新计划提供的资助（资助协议编号：819957）。我们还衷心感谢以下机构提供的高性能计算（HPC）支持、计算时间和基础设施：通过HPC-Europa3计划提供支持的Snel-lius的SURFsara 高性能计算中心、格罗宁根大学的信息技术中心（Peregrine）、美因茨约翰内斯·古腾堡大学（Mogon）以及GSI的HPC小组。我们感谢Alexei Buchachenko提供的有益讨论。

[1] A. Ghiorso、T. Sikkeland、A. Larsh 和 R. Latimer，《物理评论快报》**6**，473（1961年）。[2] M. Asai、F. P.Heßberger 和 A. Lopez-Martens，《核物理》**A944**，308（2015）。[3] W. Jensen，《化学教育杂志》**59**，634（1982年）。[4] E. Scerri，《化学教育杂志》**86**，1188（2009年）。[5] T. Sato、M. Asai、A. Borschevsky、T. Stora、N. Sato、Y. Kaneya、K. Tsukada、C.E. D¨ullmann、K. Eberhardt、E. Eliav等，《自然》**520**，209（2015年）。

[6] M. Laatiaoui、W. Lauth、H. Backe、M. Block、D. Ackermann、B. Cheal、P. Chhetri、C. E. D¨ullmann、P. Van Duppen、J. Even 等，《自然》**538**，495（2016年）。[7] P. Chhetri、D. Ackermann、H. Backe、M. Block、B. Cheal、C. Droese、C. E. D¨ullmann、J. Even、R. Ferrer、F. Gia- coppo 等，《物理评论快报》**120**（2018年）。[8] M. Laatiaoui 和 S. Raeder，Nucl. Phys. News **29**，21（2019年）。[9] A. Borschevsky、E. Eliav、M. J. Vilkas、Y. Ishikawa 和 U. Kaldor，Eur. Phys. J. D **45**，115（2007年）。

[10] S. Fritzsche、C. Z. Dong、F.Koike 和 A. Uvarov，《Eur. Phys. J. D》**45**，107（2007年）。[11] V.A. Dzuba、M. S. Safronova 和 U. I. Safronova，《Phys. Rev.》**A90**，012504（2014年）。[12] E. V. Kahl、S. Raeder、E. Eliav、A. Borschevsky和 J. C. Berengut，《Phys.Rev. A》**104**，052810（2021年），网址 https: // link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.104.052810。[13] W.-H.Xu 和 P. Pyykk¨o，《Phys. Chem. Chem.Phys.》**18**，17351（2016年），网址 http://dx.doi.org/10.1039/ C6CP02706G。[14] M.Laatiaoui、A. A. Buchachenko 和L. A. Viehland，《Phys. Rev.Lett.》**125**，023002（2020年）。[15] E. Paez、K. J.Arnold、E. Hajiyev、S. G. Porsev、V. A. Dzuba、U. I. Safronova、M. S. Safronova和 M. D. Bar- rett，《Phys.Rev. A》**93**，042112（2016年）。[16] E. V. Kahl、J. C. Berengut、M.Laatiaoui、E. Eliav 和 A.Borschevsky，《Physical Review A》**100**（2019年）。[17] B. Lackenby、V. Dzuba 和 V. Flambaum，《Phys. Rev. A》**101**，012514（2020年）。[18] G. Visentin、M. Laatiaoui、L. Viehland 和 A. Buchachenko，《Frontier in Chemistry》**8**，438（2020年）。[19] M.Laatiaoui、A. Buchachenko和 L. A. Viehland，《Phys. Rev. A》**102**，013106（2020年）。[20] H.Ramanantoanina、A. Borschevsky、M.Block 和 M. Laatiaoui，《Phys. Rev. A》**104**，022813（2021年），网址 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA. 104.022813。[21] H.Ramanantoanina、A. Borschevsky、M. Block 和 M. Laatiaoui，《原子》**10**（2022年），ISSN 2218-2004，网址 https://www.mdpi.com/2218-2004/10/2/48。[22]DIRAC，一种相对论从头算电子结构程序，DIRAC19 发行版（2019年），由 A.S. P. Gomes、T. Saue、L. Visscher、H.J.Aa. Jensen 和 R. Bast 编写，并由 I.A. Aucar 、 V.Bakken 、 K.G.Dyall 、 S. Dubillard 、 U. Ekstr¨om、E.Eliav、T.Enevoldsen、E. Faßhauer、T.Fleig、O. Fossgaard、L. Halbert、E. D.Hedeg˚ard、B. Heimlich–Paris、T.Helgaker、J. Henriksson、M.Ilia˘s、Ch.R. Jacob、S. Knecht、S. Komorovsk´y、O. Kullie、J. K.Lærdahl、C. V.Larsen、Y. S.Lee、H. S.Nataraj、M. K.Nayak、P.Norman、G. Olejniczak、J.Olsen、J. M. H.Olsen、Y. C. Park、J. K. Pedersen、M. Pernpointner、R. diRemi- gio、K. Ruud、P.Sa lek、B. Schimmelpfennig、B.Senjean、A. Shee、J. Sikkema、A. J. Thorvaldsen、J. Thyssen、J. vanStralen、M.L. Vidal、S. Villaume、O.Visser、T. Winther 和 S.Yamamoto（可访问 http:// dx.doi.org/10.5281/zenodo.3572669，另见http:// www.diracprogram.org）。[23] L. Visscher 和 K. G. Dyall，《Atom. Data Nucl. DataTabl.》**67**，207（1997年），网址 http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.60.4439。[24] K. G. Dyall，《理论化学报告》**112**，403（2004年），网址 https://doi.org/10.1007/ s00214-004-0607-y。[25]K. G. Dyall，《理论化学报告》**129**，603（2011年），网址 https://doi.org/10.1007/ s00214-011-0906-z。[26]S. Boys 和 F. Bernardi，《分子物理学》**19**，553 (1970)，网址 https://doi.org/10.1080/ 00268977000101561。[27]T. Saue、R. Bast、A. S. P. Gomes、H. J. A. Jensen、L. Visscher、I. A. Aucar、R. Di Remigio、K. G. Dyall、E. Eliav、E. Fasshauer 等，《化学物理学杂志》**152**，204104 (2020)，https://doi.org/10.1063/5.0004844，网址 https://doi. org/10.1063/5.0004844。[28]J. Thyssen、T. Fleig 和 H. J. A. Jensen，《化学物理学杂志》**129**，034109 (2008)，https://doi.org/10.1063/1.2943670，网址 https://doi. org/10.1063/1.2943670。[29]S. Knecht、H. J. A. Jensen 和 T. Fleig，《化学物理学杂志》**132**，014108 (2010)，https://doi.org/10.1063/1.3276157，网址 https://doi. org/10.1063/1.3276157。[30]T. Fleig、J. Olsen 和 L. Visscher，《化学物理学杂志》**119**，2963 (2003)，https://doi.org/10.1063/1.1590636，网址 https: // doi.org/10.1063/1.1590636。[31]T. Fleig，《化学物理》**395**，2 (2012)，ISSN 0301-0104，《相对论量子化学的最新进展与应用》，网址 https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0301010411002710。[32] P. G. Szalay、T. M¨uller、G. Gidofalvi、H. Lischka 和 R. Shepard，《化学评论》**112**，108 (2012)，PMID：22204633，https://doi.org/10.1021/cr200137a，网址 https://doi.org/10.1021/cr200137a。[33] A. Landau、E. Eliav、Y. Ishikawa 和 U. Kaldor，《化学物理学杂志》**121**，6634 (2004)，https://doi.org/10.1063/1.1788652，网址 https://doi. org/10.1063/1.1788652。[34] L. A. Viehland，*Gaseous Ion Mobility Diffusion and Reaction*，2018（Springer，）。[35] L. A. Viehland 和 Y. Chang，《计算物理通讯》**181**，1687 (2010)。[36] L. A. Viehland，《国际离子迁移率谱学杂志》**15**，21 (2012)。[37] R. C. Weast 和 D. R. Lide，*CRC Handbook of Chemistry and Physics* 1989 70（CRC Press，），第 th 版。[38] A. Kramida、Yu. Ralchenko、J. Reader 和 NIST ASD 团队，NIST 原子光谱数据库（版本 5.10），[在线]。可访问：https://physics.nist.gov/asd [2023, 4月 10]。美国国家标准与技术研究院，马里兰州盖瑟斯堡。（2022）。[39] P. M. Morse，《物理评论》**34**，57 (1929)，网址 https: // link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.34.57。[40] M. J. Manard 和 P. R. Kemper，《国际质谱学杂志》**412**，14 (2017)。[41] L. Viehland、E. Mason、W. Morrison 和 M. Flannery，《原子数据与核数据表》**16**，495 (1975)。[42] M. J. Manard 和 P. R. Kemper，《国际质谱学杂志》**423**，54 (2017)。[43] E. Romero-Romero、M. Block、B. Jana、E. Kim、S. Nothhelfer、S. Raeder、H. Ramanantoanina、E. Rickert、J. Schneider、P. Sikora 等，《原子》**10**，87 (2022)。