

# 在自旋极化 $X_\alpha$ 交换近似下 Li 原子 振子强度的过渡态计算

宋庆峰 朱顺人 潘守甫

(吉林大学原子与分子物理研究所)

## 提 要

为了考虑自旋极化效应,我们修改了 Ellis 和 Goscinski [Physica Scripta, 9, 104 (1974)] 提出的振子强度的过渡态计算方法。应用该方法修改后的形式算得原子 Li 的基态和(或)低激发间  $s-p$ 、 $p-s$  和  $p-d$  等各类跃迁的振子强度  $f$  值。计算结果进一步表明,对于某些跃迁说来,使用这一方法所得到的数据甚至比诸如 Hartree-Fock 方法等那些较复杂的方法算得的数据更接近于列表值。这一点揭示了过渡态在振子强度计算中的物理意义。

## 一、引 言

振子强度(即  $f$  值)或跃迁几率是定量光谱学的基本常数。精确的  $f$  值可以给出高温气体的发射率,由它还可以估计恒星大气组成、丰度和温度。它也是等离子体光谱诊断方法中的重要参数之一,对在高温气体中发生的一系列过程(离解、复分解、自由基形成等各种化学动力学过程以及燃烧和爆炸过程)的研究,都是重要的物理参量。另外,  $f$  值还通过求和规则与许多原子物理量相联系,如折射率、抗磁性磁化率、原子和快速带电粒子碰撞中的遏止功率以及离子电子碰撞截面、兰姆位移等等。因此,研究  $f$  值在原子和分子物理、化学动力学、高超音速空气动力学、物理力学、等离子体物理学、天体物理学等学科中有着十分重要的意义<sup>[1]</sup>。

从理论上计算原子或离子的  $f$  值有许多方法和模型<sup>[2]</sup>。其中, Ellis 和 Goscinski<sup>[3]</sup> 考虑到过渡态概念<sup>[4]</sup>的自旋非极化  $X_\alpha$  方法是既简单而又有效的。但是,它不适用于多重态振子强度的计算。本文在物理上考虑到自旋极化效应<sup>[4]</sup>,发展了 Ellis 和 Goscinski 的方法;这对用  $X_\alpha$  方法处理闭合壳层外面多于一个电子的原子或离子的多重态振子强度的理论计算开拓了一条新途径<sup>[5]</sup>。

本文第二节描述计算原子振子强度的理论和方法,第三节说明数值计算过程,第四节给出我们用考虑到过渡态概念的自旋极化  $X_\alpha$  方法所得到的结果以及其它理论方法所得到的结果同实验结果的比较,并予以讨论。

## 二、理论与方法

### 1. 振子强度 $f$ 值

对 Li 原子, 在组态  $|I\rangle$  向组态  $|F\rangle$  的电偶极跃迁过程中, 当跃迁始态和终态的各电子旋轨函数均满足正交归一化条件时, 则其振子强度  $f$  值

$$f_{IF}^L = \frac{2}{3} \Delta E_{FI} [l'(2l_F + 1)] \left\{ \begin{matrix} l_I & l_I & 0 \\ l_F & l_F & 1 \end{matrix} \right\}^2 |R^L(n_I l_I, n_F l_F)|^2 \quad (\text{a. u.}), \quad (1)$$

其中,  $\Delta E_{FI}$  为跃迁能, 上角标  $L$  表示该振子强度为长度形式的  $f$  值,  $n_I l_I$  和  $n_F l_F$  分别为始态和终态光学电子的主量子数和角量子数,  $l'$  为  $l_I$  和  $l_F$  中的较大者。

$$\left\{ \begin{matrix} l_I & l_I & 0 \\ l_F & l_F & 1 \end{matrix} \right\} \text{ 为 } 6j \text{ 符号。}$$

$R^L(n_I l_I, n_F l_F)$  为跃迁积分, 其定义为

$$R^L(n_I l_I, n_F l_F) = \int_0^\infty P(n_I l_I | r) r P(n_F l_F | r) dr, \quad (2)$$

其中,  $P(nl | r) = rR(nl | r)$ ,  $R(nl | r)$  为光学电子径向波函数。

### 2. 自旋极化 $X_\alpha$ 方法

在独立粒子模型下, 取形为  $u(\mathbf{r}, \xi) = r^{-1} P_{nlm_s}(r) Y_{lm_s}(\Omega) \mu_s(\xi)$  的电子旋轨函数近似, 且将原子哈密顿量中的交换项写成

$$V_{X_\alpha}(r) = -3\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho'(r) \right]^{1/3} \quad (\text{a. u.}),$$

的形式, 则可得到径向波方程组

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r^2} + V_0(r) \right] P_{nlm_s}(r) = \varepsilon_{nlm_s} P_{nlm_s}(r), \quad (3)$$

其中, 交换项中的  $\rho'$  是与方程(3)中的  $P_{nlm_s}(r)$  自旋方向相同的电子密度,  $\alpha$  为交换参数。方程(3)中的  $V_0(r)$  是库仑势和交换势之和。

由于上面的基于自由电子交换近似的交换势  $V_{X_\alpha}(r)$  使得  $V_0(r)$  不能正确地反映电子势函数的渐近行为, 而跃迁积分(2)中起着主要作用的恰是波函数在  $r$  较大的那部分。因此, 我们采用 Latter<sup>[5]</sup> 的尾部修正

$$\begin{cases} V(r) = V_0(r), & r < r_0, \\ V(r) = -(Z - N + 1)/r, & r \geq r_0, \end{cases} \quad (\text{a. u.}) \quad (4)$$

其中,  $Z$  为原子核电荷,  $N$  为原子内的电子数。

### 3. 跃迁能

在自旋非极化情况下, Ellis 和 Goscinski 运用了由 Slater<sup>[4]</sup> 过渡态计算跃迁能的方法。我们将证明, 他们的结论同样适用于自旋极化的情况。

在自旋极化情况下, 我们将过渡态中的各个旋轨函数按两个自旋方向加以分类: 设一过渡态内共有  $m$  种旋轨函数, 前  $m_1$  种的自旋方向是向上的, 后  $m - m_1$  种的自旋方向是向下的。用  $q_i$  和  $q_j$  分别表示电子对第  $i$  和第  $j$  个旋轨函数的占据数。于是, 在自旋极化情况下, 过渡态的  $X_\alpha$  形式的平均能量应为<sup>[4]</sup>

$$\langle E \rangle_0 = \sum_{i=1}^m q_i I(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m q_i q_j F^0(i, j) - \frac{9}{4} \alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left\{ \left[ \left( \sum_{j=1}^{m_1} q_j \rho_j(1) \right)^{4/3} dv_1 + \left[ \left( \sum_{j=m_1+1}^m q_j \rho_j(1) \right)^{4/3} dv_1 \right] \right\}, \quad (\text{a. u.}), \quad (5)$$

其中,  $\rho_j$  为第  $j$  个旋轨函数的球平均电荷密度。

将跃迁的动态能量  $\langle E \rangle_I$  和终态能量  $\langle E \rangle_F$  分别在过渡态能量  $\langle E \rangle_0$  附近对旋轨函数的占据数作泰勒展开(取到二次导数项):

$$\langle E \rangle_I \simeq \langle E \rangle_0 + \sum_i (q_{iI} - q_{i0}) \frac{\partial \langle E \rangle_0}{\partial q_i} + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} (q_{iI} - q_{i0})(q_{jI} - q_{j0}) \frac{\partial^2 \langle E \rangle_0}{\partial q_i \partial q_j}, \quad (6)$$

$$\langle E \rangle_F \simeq \langle E \rangle_0 + \sum_i (q_{iF} - q_{i0}) \frac{\partial \langle E \rangle_0}{\partial q_i} + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} (q_{iF} - q_{i0})(q_{jF} - q_{j0}) \frac{\partial^2 \langle E \rangle_0}{\partial q_i \partial q_j}, \quad (7)$$

令过渡态对跃迁始态和终态两旋轨函数的占据数分别为  $q_{I1}$  和  $q_{F1}$ , 那末,  $q_{I1} = q_{F1} = 1/2$ ; 令初态对该两旋轨函数的占据数分别为  $q_{I0}$  和  $q_{F0}$ , 那末,  $q_{I0} = 1, q_{F0} = 0$ ; 令终态对该两旋轨函数的占据数分别为  $q_{IF}$  和  $q_{FF}$ , 那末,  $q_{IF} = 0, q_{FF} = 1$ 。所以, 原子的跃迁能

$$\begin{aligned} \Delta E_{FI} &= \langle E \rangle_F - \langle E \rangle_I \\ &= \frac{\partial \langle E \rangle_0}{\partial q_I} [(q_{IF} - q_{I1}) - (q_{I0} - q_{I1})] + \frac{\partial \langle E \rangle_0}{\partial q_F} [(q_{FF} - q_{F1}) - (q_{FI} - q_{F1})] \\ &= \frac{\partial \langle E \rangle_0}{\partial q_F} - \frac{\partial \langle E \rangle_0}{\partial q_I}. \end{aligned} \quad (8)$$

假设该两跃迁旋轨函数的自旋方向均是向上的(不失一般性), 那末, 由公式(5), 我们有

$$\frac{\partial \langle E \rangle_0}{\partial q_F} = I(F) + \sum_{j=1}^m q_j F^0(F, j) - 3\alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left[ \left[ \sum_{j=1}^{m_1} q_j \rho_j(1) \right]^{1/3} \rho_F(1) dv_1 + \varepsilon_F, \quad (9)$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle_0}{\partial q_I} = I(I) + \sum_{j=1}^m q_j F^0(I, j) - 3\alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left[ \left[ \sum_{j=1}^{m_1} q_j \rho_j(1) \right]^{1/3} \rho_I(1) dv_1 + \varepsilon_I, \quad (10)$$

将(9)和(10)代入(8)得

$$\Delta E_{FI} = \varepsilon_F - \varepsilon_I. \quad (11)$$

这就是说, 在自旋极化情况下, 跟自旋非极化的情况一样, 仍然等于由过渡态  $X_a$  方程所求得的跃迁两旋轨函数的本征能量差。

### 三、数值计算

我们对  $X_a$  方程的求解系采用 Herman-Skillman<sup>[6]</sup> 程序的 BCY 语言副本, 并稍加修改, 使之适用于过渡态概念下的电子对跃迁两旋轨函数的半占据数; 关于交换参数  $\alpha$  的优化方案, 系采用张志杰、赵伊君<sup>[16]</sup> 的优选法, 并稍加改动, 使之适用于过渡态。积分网点取 641, 自洽判据仍照 Herman-Skillman 原程序未动。

计算机型为国产机 TQ-16, 每个  $f$  值的平均计算时间约为 10 分钟。

### 四、结果与讨论

将我们算得的原子 Li 的振子强度值与其它理论和实验的数据一并比较于表 1。

表 1 各种计算方法的结果比较

Table 1 The comparison of results from various calculations

跃迁	过渡态 $X_\alpha$ 方法		HF 方法 <sup>[3]</sup>	自旋优化 SCF 方法 <sup>[7]</sup>	伪势方法 <sup>[8]</sup>	含时 HF 方法 <sup>[9]</sup>	*Coulomb 近似 <sup>[10]</sup>	Wiese 列 表值 <sup>[11]</sup>	实验值 <sup>[3]</sup>
	本文	Ellis 等 <sup>[3]</sup>							
2s-2p	0.7618	0.7629	0.7678	0.7689	0.768	0.7575	0.7542	0.753	0.75
-3p	0.0051	0.0048	0.0027	0.0033	0.0032	0.0041	0.0035	0.0055	0.0055
2p-3s	0.1081	0.1090	0.1153	0.1142	0.116	—	0.1088	0.115	0.115
-4s	0.0123	—	—	—	—	—	0.0127	0.0125	—
-3d	0.6176	—	0.668	—	0.668	—	0.6440	0.67	—
-4i	0.1226	—	0.124	—	0.125	—	0.1244	0.12	—
-5j	0.0474	—	—	—	—	—	0.0469	0.045	—
3p-5s	0.0245	—	—	—	—	—	0.0261	0.0254	—
-5d	0.1035	—	—	—	—	—	0.1315	0.128	—

\* 表 1 中所列“Coulomb 近似”数据系由我们自编的不经插值的一次程序算得。

由表 1 可知,一般地说,过渡态  $X_\alpha$  方法的结果完全可以跟其它各种较复杂的方法算得的结果相比拟。尤其是对于强关联轨道 2s-3p 间的跃迁,这种方法的准确性更为突出;我们引入自旋极化之后,又有了明显的改进,从而取得表中所列各种方法计算这条谱线强度的最佳值:对于 2s-3p 跃迁, HF 方法的结果为 0.0027, 我们的计算结果为 0.0051, 实验值为 0.0055。这清楚地表明,振子强度的过渡态计算常常能够将关联效应的很大部分考虑进去。注意到关联效应均是通过组态相互作用引入的,而过渡态既然作为组态混合的一种特定的形式(跃迁始态和终态的混合),那末,它就必然能够在独立粒子模型的理论框架之内部分地引入关联。我们认为,这应当是过渡态的振子强度计算取得很好结果的基本原因。

计算结果表明,  $f$  值对于交换参数  $\alpha$  的变动是很不敏感的。因此,为节省机时起见,可删去  $\alpha$  优化程序而直接代入 Schwarz<sup>[12]</sup>  $\alpha$  值。这样,在 TQ-16 机上计算,得到一个  $f$  值的平均机时仅需 1 分钟。

总的来说,本文的理论结果表明,振子强度的过渡态  $X_\alpha$  计算是一个相当简便却又较为准确的方法,尤其适于作大规模的工程计算。考虑到自旋极化,这个方法便立即可以用于多重态振子强度的计算上。

但是,值得特别提及的是,  $X_\alpha$  方法本身存在着一些固有的缺点<sup>[13]</sup>。其中,最主要的有两点:

(1) 平均交换势在  $r \rightarrow \infty$  时的渐近行为是不正确的。为此,引入了 Latter 尾部修正势来强制地克服这一缺陷。但是,引入该修正势以后,却造成了平均交换势与 Latter 尾部修正势接头处的非光滑衔接,于是,该接头处产生了一个非消失的表面电荷密度。这显然是非物理的。其后果,就是使得平均交换势一般来讲要小于正确的交换势。也就是说,在  $X_\alpha$  方法中,使用 Latter 尾部势导致原子的非物理的收缩,这表现在振子强度上就使得  $X_\alpha$  方法的计算值要比真值变得小了。而且,跃迁始态和终态的主量子数越大,这种失真越厉害。

(2) 由于其交换势具有平均性质。因此,它平滑掉了在  $r$  的一个固定值处对各种自旋轨道来说相对于 Hartree-Fock 交换势的幅度在两倍范围内的变化。

近来, Tseng 和 Whitehead<sup>[14, 15]</sup> 利用 Gopinathan 的理论<sup>[13]</sup>, 在平均交换势中扣去了

自作用势,把  $X_0$  方法发展成  $E_0$  方法。该方法在原则上克服了  $X_0$  方法的上述困难。我们将另文报告  $E_0$  方法的振子强度的计算结果。

本文部分地使用了吉林大学计算中心冯果忱、于维舟、张明瑜等编译的 Herman-Skillman 程序的 BOY 语言副本,在此,向他们致谢;向悉心帮助我们计算的赵永芳、丁培柱老师致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 傅宏郎;《物理》,1981, **11**, No. 7, 402.
- [2] P. G. Burke *et al.*; «*Atomic Processes and Applications*», (North-Holland, Amsterdam, 1976), 249.
- [3] P. Gwyn Ellis *et al.*; *Phys. Scripta*, 1974, **9**, No. 2 (Feb), 104.
- [4] J. C. Slater; «*Quantum Theory of Molecules and Solids*», (McGraw-Hill, New York, 1974), 35.
- [5] R. Latter; *Phys. Rev.*, 1955, **99**, No. 2 (Jul), 510.
- [6] F. Herman, S. Skillman; «*Atomic Structure Calculations*», (Prenticehall, Englewood Cliffs, 1963), 7.
- [7] S. Lunell; *Phys. Rev. (A)*, 1973, **A7**, No. 4 (Apr), 1229.
- [8] G. McGinn; *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, No. 3 (1 Feb), 1404.
- [9] R. F. Stewart; *J. Phys.*, 1975, **B8**, No. 1 (Jan), 1.
- [10] D. R. Bates *et al.*; *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1949~1950, **A242**, 101.
- [11] W. L. Wiese *et al.*; «*Critic Tables Atom Trans. Prob.*», Vol. 1, (Nat. Bur. Stand. NSRDS4, Washington D. C., 1966), 17.
- [12] K. Schwarz; *Phys. Rev. (B)*, 1972, **B5**, No. 7 (Apr), 2466.
- [13] M. S. Gopinathan; *Phys. Rev. (A)*, 1977, **A15**, No. 6 (Jun), 2125.
- [14] T. J. Tseng *et al.*; *Phys. Rev. (A)*, 1981, **A24**, No. 1 (Jul), 16.
- [15] T. J. Tseng *et al.*; *Phys. Rev. (A)*, 1981, **A24**, No. 1 (Jul), 21.
- [16] 张志杰,赵伊君;《国防科学技术大学工学报》,1979, **8**, No. 1 (Mar), 21.

## Transition state calculations of oscillator strengths of atom Li in spin polarization exchange approximation

SONG QINGFENG ZHU QIREN AND PAN SHOUFU

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun*)

(Received 19 March 1982, revised 20 December 1982)

### Abstract

The calculation method for transition state of oscillator strength suggested by Ellis and Goscinski [*Physica Scripta*, **9**, 104 (1974)] has been modified for considering spin polarization. By means of this version,  $f$ -values for  $s$ - $p$ ,  $p$ - $s$  and  $p$ - $d$  transitions between the ground and/or lower excited states in atom Li are obtained. It is further shown that the data obtained by using this method approach the tabulated values better than ones by using some more complex methods such as Hartree-Fock method for some transitions. This may reveal the physical meaning of the transition state in calculation of oscillator strength.