

弛豫与关联效应对 NII 离子 $2s^2 2p 3s \ ^3P_1 - 2s^2 2p^2 \ ^1D_2$ 与 $2s^2 2p 3s \ ^1P_1 - 2s^2 2p^2 \ ^3P_{0,1,2}$ 自旋禁戒跃迁概率的影响*

袁 萍^{1,2)} 刘欣生²⁾ 张义军²⁾ 颀录有¹⁾ 董晨钟¹⁾

¹⁾ 西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070)

²⁾ 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 兰州 730000)

(2002 年 7 月 10 日收到, 2002 年 8 月 10 日收到修改稿)

用多组态 Dirac-Fock 方法, 并系统考虑相对论效应、电子关联、弛豫效应等重要贡献, 计算了 NII 离子 $2s^2 2p 3s \ ^3P_1 - 2s^2 2p^2 \ ^1D_2$ 和 $2s^2 2p 3s \ ^1P_1 - 2s^2 2p^2 \ ^3P_{0,1,2}$ 自旋禁戒跃迁概率和振子强度. 通过比较计算证实, 弛豫和关联效应对禁戒跃迁概率的影响非常大, 考虑了这些效应后, 计算结果有显著的改善. 由跃迁概率和振子强度的计算值推断, $2s^2 2p 3s \ ^3P_1 - 2s^2 2p^2 \ ^1D_2$ 的谱线强度应该比原有的理论预言值小.

关键词: 跃迁概率, 多组态 Dirac-Fock 方法

PACC: 3270F, 3130

1. 引 言

氮是星际和地球大气中含量最丰富的元素之一. NII 离子光谱的基本参数(如跃迁波长、跃迁概率、振子强度等)对了解地球电离层和太阳系其他类似等离子体的特性都有非常重要的意义. 因此, 这方面的研究一直是天体等离子体、大气物理、大气化学以及实验室等离子体等相关领域所关心的课题. NII 离子 $2s^2 2p 3s - 2s^2 2p^2$ 的共振跃迁用于地球和太阳系大气的等离子体诊断, 在天体物理的研究中起着尤为重要的作用. 其中波长为 74.8nm 的 $2s^2 2p 3s \ ^3P_1 - 2s^2 2p^2 \ ^1D_2$ 自旋禁戒跃迁的概率很大, 特别引起人们的注意. Fawcett 曾报道了用 Hartree-Fock 方法计算的 $n \leq 4$ 的组态向 $2s^2 2p^2$ 跃迁的波长和振子强度^[1], 并预言 $2s^2 2p 3s \ ^3P_1 - 2s^2 2p^2 \ ^1D_2$ 跃迁具有异常的强辐射特性; Ellis 用多组态 Hartree-Fock (MCHF) 方法研究了 $2s^2 2p 3s - 2s^2 2p^2$ 紫外光谱的跃迁特性^[2]; 此外, Bell 等人利用组态相互作用程序 (CIV3) 对 NII 离子 $n \leq 4$ 的各组态能级之间的跃迁做了较系统的理论计算^[3], 但关于自旋禁戒跃迁的计算值与 Fawcett 和 Ellis 的结果有较大差别. 从理论

上分析, 由于较强的组态相互作用, $2s 2p^3$ 和 $2s^2 2p 3s$ 的能级顺序沿着等电子序列发生变化, 在 CI 中, $2s 2p^3$ 高于 $2s^2 2p 3s$; 随原子序数的增加, $2s 2p^3$ 的能级逐渐低于 $2s^2 2p 3s$ ^[4]. 它们的 3P_1 和 1P_1 能级分别在 NII 的前、后相交, 形成 NII 离子特殊的能级结构: $2s 2p^3 \ ^3P_1$ 低于 $2s^2 2p 3s \ ^3P_1$, 而 $2s 2p^3 \ ^1P_1$ 仍然高于 $2s^2 2p 3s \ ^1P_1$. 组态相互作用使 $2s^2 2p 3s$ 的 3P_1 升高, 1P_1 降低, 导致这两个能级的间隔缩小, 它们之间的自旋-轨道混合增强, 出现很强的中间耦合谱线, 这些跃迁的概率对弛豫和关联效应的影响较敏感^[5], 使得理论处理较为复杂, 而以往的工作没有具体地计算这些效应的影响. 另外, $2s^2 2p 3s$ 与 $2s 2p^3$ 之间严重的组态混合, 对能级计算值的影响很大, 也会导致跃迁概率的较大误差. 迄今为止, 尚未见这些禁戒跃迁概率和振子强度的实验报道值, 因此, 关于它们特性的研究, 还需要进一步的工作来完善.

有关原子精细结构的计算, 近年来有许多新的方法和大量的工作^[6,7]. 其中, 在多组态 Dirac-Fock (MCDF) 方法基础上发展的系统考虑弛豫和关联效应的计算方法^[8,9], 为从理论上处理含 p, d 和 f 等开壳层的复杂原子结构性质提供了良好途径^[5]. 本文

* 国家自然科学基金(批准号: 49975003), 国家自然科学基金“十五”重点项目(批准号: 40135010), 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所创新项目(批准号: 210037), 国家教育部优秀青年教师资助计划项目及西北师范大学科技创新工程项目(批准号: NWNNU-KJXCXG-214)资助的课题.

利用这一方法,系统地计算了 NII 离子 $2s^2 2p 3s^3 P_1 - 2s^2 2p^2 {}^1D_2$ 和 $2s^2 2p 3s^3 P_1 - 2s^2 2p^2 {}^3P_{0,1,2}$ 自旋禁戒跃迁概率和振子强度,并讨论了弛豫和关联效应对禁戒跃迁概率的影响,为相关领域的研究提供了参考数据.

2. 理论计算方法

本文能级和波函数的计算采用程序 GRASP92^[10] (1996 年修改版本),该程序基于完全相对论下的 MCDF 方法.关于 MCDF 方法的基本理论在许多文献中已有详细描述^[8,11],这里只做简要介绍.

在 MCDF 方法中,任一原子态 α 的波函数 $|\Psi_\alpha(PJM)\rangle$ 可近似表示为具有相同宇称和总角动量 (J^P) 的组态波函数 (CSF) 的线性组合,即

$$|\Psi_\alpha(PJM)\rangle = \sum_{r=1}^{n_c} C_r(\alpha) |\Gamma_r(PJM)\rangle, \quad (1)$$

其中 $C_r(\alpha)$ 是组态混合系数, n_c 是 CSF 数目,它反映了计算中考虑电子关联效应的程度.考虑到较强的组态相互作用,目前计算中,奇、偶宇称分别以 $\{2s^2 2p^3 + 2s^2 2p 3s + 2s^2 2p 3d + 2s 2p^2 3p\}$ 和 $\{2s^2 2p^2 + 2s^2 2p 3p + 2p^4 + 2s 2p^2 3s\}$ 为参考组态,首先根据宇称和总角动量,将跃迁初、末态的能级分为 4 组,一组为 $2s^2 2p 3s$ ($J^P = 1^-$),共两个能级;一组为 $2s^2 2p^2$ ($J^P = 1^+$),有一个能级;另外两组为 $2s^2 2p^2$ ($J^P = 0^+, 2^+$),各两个能级.然后用 GRASP92 程序的扩展能级优化模式 (EOL) 分别独立计算跃迁初、末态的波函数和能级.为了有效地考虑关联效应,本工作采用了最早用于量子化学的活动空间方法来产生关联 CSF 列表,通过逐渐扩大所考虑的关联 CSF 的数目,对跃迁初、末态波函数进行分步优化.具体计算中,首先考虑分别将 1—4 (sdtq) 个电子从参考组态激发到 3 ($l = 0-2$) 壳层所构成的关联组态,来优化 $n = 1-3$ 的轨道.然后,固定这些轨道的波函数,在上述 3sdtq 关联模式的基础上,再进一步考虑分别将 1—3 (sdt) 个电子激发到 4 ($l = 0-3$) 壳层所构成的关联组态,来优化 4 l 轨道.依次外推,直到得到理想的能级和波函数值.表 1 列出逐步优化过程中所用的 CSF 数目,目前计算中,波函数展开式中包含的 CSF 数目可达到 2 万多个,可以充分考虑关联效应的影响.从本文计算结果发现,随 CSF 数目的增加,能级和波函数的精度都会得到明显的改善.另外,作

为微扰,考虑了其他效应,如 Breit 相互作用、QED 修正以及核效应等因素对哈密顿量的贡献^[10],对能级作了进一步的修正.

表 1 不同关联模式下的 CSF 数目

J^P	CSFs				
	sc	3sdtq	4sdt	5sd	6sd
1^-	9	310	4268	9000	22404
0^+	4	144	1430	2558	4502
1^+	5	292	3629	6631	11955
2^+	5	374	4846	9003	16705

注: sc 代表单组态模式; 3sdtq 代表分别将 1—4 (single, double, triple, quadruple) 个电子从参考组态激发到 3 l 壳层的关联模式; 4sdt 代表在 3sdtq 基础上,分别将一个、两个、三个电子从参考组态激发到 4 l 壳层的关联模式; 5sd 代表在 4sdt 基础上,分别将一个、两个电子从参考组态激发到 5 l 壳层的关联模式; 6sd 代表在 5sd 基础上,分别将一个、两个电子从参考组态激发到 6 l 壳层的关联模式.

根据含时微扰理论,单位时间量子体系从初态 i 到末态 f 的爱因斯坦自发辐射跃迁概率为

$$A_{fi} = \frac{2\pi}{2j_i + 1} \sum_{M_i} \sum_{M_f} |M_{fi}^{(L)}|^2, \quad (2)$$

其中 j_i 是激发态 i 的总角动量, M_{fi} 是从激发态 i 到较低的 f 态的跃迁矩阵元,可表示为

$$\begin{aligned} M_{fi}^{(L)} &= \langle \Psi_f(P_f J_f M_f) | O^{(L)} | \Psi_i(P_i J_i M_i) \rangle \\ &= \sum_{r,s} C_r(f) C_s(i) \\ &\quad \times \langle \Gamma_r(P_f J_f M_f) | O^{(L)} | \Gamma_s(P_i J_i M_i) \rangle \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $O^{(L)}$ 是辐射电磁场的 L 阶张量算符.

当考虑了由于发射光子而引起的辐射跃迁初、末态电子密度的重排 (即弛豫效应) 后,跃迁初、末态的轨道波函数不再严格正交.为了考虑这一效应对跃迁概率的影响,本文采用程序 REOS99^[9],它可以在辐射跃迁概率的计算中进一步包括各种重叠积分的贡献.若用 $D_{pq}(kl) = \langle \Psi_p | \Psi_q \rangle = \det\{d_{pq}(kl)\}$ 表示与辐射跃迁初、末态相联系的两个行列式波函数的重叠积分 (其中 $d_{pq}(kl) = \langle \psi_k | \psi_l \rangle$, ψ_k 和 ψ_l 分别是初、末态的单电子轨道波函数),则方程 (3) 中的矩阵元可进一步表示为

$$\begin{aligned} &\langle \Gamma_r(P_f J_f M_f) | O^{(L)} | \Gamma_s(P_i J_i M_i) \rangle \\ &= \sum_{p,q} \sum_{k,l} B_{rp} B_{sq} \langle \psi_k | O^{(L)} | \psi_l \rangle D_{pq}(kl), \end{aligned} \quad (4)$$

其中

$$\psi_k \parallel O^{(L)} \parallel \psi_l = \left(\frac{(2j_l + 1)\omega}{\pi c} \right)^{1/2} (-1)^{l-1/2} \times \begin{pmatrix} j_k & L & j_l \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \bar{M}_{kl}, \quad (5)$$

其中 \bar{M}_{kl} 是径向积分, 对于不同的跃迁类型(如电偶极、磁偶极等), 有不同的表达式. 在具体的计算中, 径向积分 \bar{M}_{kl} 可以分别在长度和速度规范下计算, 并用以检验所采用波函数的精确性.

3. 结果与讨论

弛豫和关联效应是影响跃迁概率理论计算准确度的一个重要因素, 对于低电离态离子的禁戒跃迁, 其作用更为突出. 本文以 $2s^2 2p3s^3 P_1-2s^2 2p^2 {}^1 D_2$ 和 $2s^2 2p3s^3 P_1-2s^2 2p^2 {}^3 P_2$ 两组跃迁为例, 在不同的关联模式下进行了比较计算, 结果列于表 2. 由于考虑电子关联的程度不同时, 得到的激发态能级值差别很大, 计算中采用实验能级^[4], 只讨论关联效应对跃迁概率的直接影响. 分析表 2 列出的数据可知, 随 CSF 数目的增加, 波函数的计算精度逐渐提高, 不同规范下跃迁概率的一致性有明显改善. 以 ${}^1 P_1-{}^3 P_2$ 跃迁为例, 单组态和 3sdtq 关联模式下, 长度和速度规范下得到的跃迁概率相差两倍多, 4sdt 模式下的一致性为 2.08%, 而 6sd 模式下的一致性为 0.696%; 另外, 随关联态的增加, 跃迁概率的准确度也有显著的提高, 在 sc 3sdtq 关联模式下, 波函数的展开式中所包括的 CSF 数目非常少, 得到的跃迁概率与 4sdt 模式下的结果相差一个数量级, 与有效地考虑了关联效应的 6sd 模式下的结果相差两个数量级; 当考虑的 CSF 数目足够多时, 已包括了最主要的关联效应, 对于本文所讨论的跃迁, 5sd 和 6sd 模式下的跃迁概率已相差很小, 考虑到能级和波函数的计算精度, 6sd 模式下的结果更理想. 表 3 列出波长和跃迁概率的计算结果. 由于发射光子而引起的辐射跃迁初、末态的电子密度重排对跃迁概率理论计算值的影响早已被人们所认识^[12], 但对这一效应的贡献做具体计算的工作仍然非常少. 为了讨论弛豫效应对 $2s^2 2p3s-2s^2 2p^2$ 自旋禁戒跃迁概率的影响, 表 3 还列出不考虑弛豫效应的结果, 也列出文献 [2-3] 的报道值作为比较. 可以看出, 对本文所讨论的跃迁概率, 这一效应的作用非常明显, 不考虑弛豫效应时, 计算值大多数偏大: 对于 ${}^3 P_1-{}^1 S_0$ 和 ${}^1 P_1-$

${}^3 P_1$ 跃迁, 同一规范下不考虑弛豫效应与考虑弛豫效应的结果相差一个数量级, 其他跃迁的值相差 2—5 倍; 并且, 长度和速度两种不同规范下跃迁概率的一致性也很差, 从 30% 左右到相差几倍. 考虑弛豫效应后, 结果得到显著优化, 长度和速度两种不同规范下跃迁概率的一致性较好, 均在 4% 以内, 而文献 [3] 报道的一致性为 10% 左右. 比较计算结果还可以看出, 不同的理论工作得到的跃迁概率差别很大. 系统考虑了弛豫和关联效应后, 本工作关于 ${}^3 P_1-{}^1 S_0$ 跃迁的结果与 Bell^[3] 给出的值符合较好, 其他跃迁概率都小于以往的理论结果, 与 Ellis 的报道值^[2] 相差 2—4 倍、与 Bell 的结果相差 37% 左右. 表 4 列出跃迁振子强度的计算值, 目前计算的结果与原有的理论值也有较大差别, 与 Ellis 和 Fawcett^[1] 的数据相差两倍到一个数量级, 与 Bell 的报道值相差 35% 左右. 波长为 74.837nm 的 $2s^2 2p3s^3 P_1-2s^2 2p^2 {}^1 D_2$ 跃迁是 Fawcett 预言的一条异常强的谱线, 在辐射冷却过程以及地球和太阳系上层大气的温度诊断中都有很重要的意义. 本文得到的这个跃迁的振子强度只是文献 [1] 的 1/3.6、文献 [2] 的 1/2.8, 与文献 [3] 的偏差为 43%. 从弛豫和关联效应对跃迁概率产生的影响来分析, 早期 Fawcett 的工作对这两种效应的考虑都不够, 因此, 结果与文献 [3] 和本文的差别都较大; Bell 等人用组态相互作用程序 (CIV3) 所做的工作, 对关联效应的考虑较全面, 但没有对弛豫效应做具体计算. 强禁戒跃迁概率直接影响激发态寿命理论计算的准确度, $2s^2 2p3s^3 P_1-2s^2 2p^2 {}^1 D_2$ 的跃迁概率对 ${}^3 P_1$ 的寿命有很大贡献, 由本工作提供的跃迁概率得到的激发态寿命比 Bell 等人的计算结果更接近最新实验值^[13]. 从计算结果推断, $2s^2 2p3s^3 P_1-2s^2 2p^2 {}^1 D_2$ 谱线的强度应该比 Fawcett 预言的弱. 关于这些禁戒跃迁概率, 目前还没有实验报道值, 有关理论计算的精度, 有待于进一步的工作给予验证.

表 2 不同关联模式对 $2s^2 2p3s^3 P_1-2s^2 2p^2 {}^1 D_2$ 和 $2s^2 2p3s^3 P_1-2s^2 2p^2 {}^3 P_2$ 自旋禁戒跃迁概率 (s^{-1}) 的影响

关联模式	${}^3 P_1-{}^1 D_2$		${}^1 P_1-{}^3 P_2$	
	A_l	A_v	A_l	A_v
sc*	3.3494(6)	3.2822(6)	1.1594(5)	4.3954(5)
3sdtq	3.2027(6)	3.0634(6)	4.4318(5)	1.4284(5)
4sdt	3.4034(7)	3.4953(7)	1.8833(6)	1.8441(6)
5sd	1.3591(8)	1.3603(8)	1.1505(7)	1.1601(7)
6sd	1.4063(8)	1.4122(8)	1.1313(7)	1.1235(7)

注: A_l 表示长度规范下的跃迁概率值, A_v 表示速度规范下的跃迁概率值.

表 3 $2s^2 2p3s-2s^2 2p^2$ 自旋禁戒跃迁波长和跃迁概率(ns^{-1})的计算值

跃 迁	λ/nm	考虑弛豫效应		不考虑弛豫效应		其他理论	
		A_1	A_v	A_1	A_v	$A^{[3]}$	$A^{[2]}$
$^3P_1-^1S_0$	86.021	0.001423	0.001466	0.017748	0.033770	0.00139	0.003
$^3P_1-^1D_2$	74.837	0.140630	0.141225	0.564281	0.738992	0.19220	0.374
$^1P_1-^3P_0$	67.029	0.013607	0.013752	0.034394	0.008744	0.01849	0.035
$^1P_1-^3P_1$	67.052	0.011228	0.011399	0.170883	0.255128	0.01507	0.025
$^1P_1-^3P_2$	67.088	0.011314	0.011235	0.033245	0.022483	0.01602	0.044

表 4 $2s^2 2p3s-2s^2 2p^2$ 自旋禁戒跃迁振子强度的计算值

跃 迁	λ/nm	本工作	其他理论		
			文献 [3]	文献 [2]	文献 [1]
$^3P_1-^1S_0$	86.021	0.00047	0.0005	0.001	0.005
$^3P_1-^1D_2$	74.837	0.03398	0.0485	0.094	0.121
$^1P_1-^3P_0$	67.029	0.00275	0.0037	0.007	0.010
$^1P_1-^3P_1$	67.052	0.00225	0.0030	0.005	0.008
$^1P_1-^3P_2$	67.088	0.00229	0.0030	0.009	0.011

本工作在给出 $2s^2 2p3s-2s^2 2p^2$ 自旋禁戒跃迁概率和振子强度的同时,作为一个特例,证实了弛豫和关联效应对跃迁概率的影响,可用于比较不同理论方法对这些效应的处理,为相关领域的研究提供了参考数据。

- [1] Fawcett B C 1987 *At. Data Nucl. Data Table* **37** 367
Fawcett B C 1987 *At. Data Nucl. Data Table* **37** 411
- [2] Ellis D G 1993 *Phys. Rev. A* **47** 161
- [3] Bell K L, Hibbert A and Stafford R P 1995 *Phys. Scr.* **52** 240
- [4] Bashkin S and Stoner J O Jr 1975 *Atomic Energy Levels and Grottrian Diagrams* (New York : North-Holland) p116
- [5] Dong C Z, Fritzsche S, Fricke B and Sepp W D 2001 *Phys. Scr.* **T 92** 294
- [6] Gou B C, Deng W S and Zhang J P 1998 *Acta Phys. Sin.* (Overseas Edition) **7** 561
- [7] Yi Y G, Wang R, Li X D, Wang H Y and Zhu Z H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1953 (in Chinese) 易有根、汪蓉、李向东、王

红艳、朱正和 2000 物理学报 **49** 1953]

- [8] Biemont E 1997 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **30** 4207
- [9] Fritzsche S, Fischer C F and Dong C Z 2000 *Comput. Phys. Commun.* **124** 340
- [10] Parpia F A, Fischer C F and Grant I P 1996 *Comput. Phys. Commun.* **94** 249
- [11] Fricke B 1984 *Phys. Scr.* **T 8** 129
- [12] Fritzsche S and Grant I P 1994 *Phys. Lett. A* **186** 152
- [13] Yuan P, Liu X S, Zhang Y J, Xie L Y and Dong C Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2495 (in Chinese) 袁萍、刘欣生、张义军、颜录有、董晨钟 2002 物理学报 **51** 2495]

Influence of relaxation and correlation effects on probabilities of the $2s^2 2p 3s^3 P_1—2s^2 2p^2^1 D_2$ and $2s^2 2p 3s^1 P_1—2s^2 2p^2^3 P_{0,1,2}$ intercombination transitions in NII *

Yuan Ping^{1,2)} Liu Xin-Sheng²⁾ Zhang Yi-Jun²⁾ Xie Lu-You¹⁾ Dong Chen-Zhong¹⁾

¹⁾(College of Physics and Electronic Engineering , Northwest Normal University , Lanzhou 730070 , China)

²⁾(Cold and Arid regions Environmental and Engineering Research Institute , Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000 , China)

(Received 10 July 2002 ; revised manuscript received 10 August 2002)

Abstract

The transition probabilities for the intercombination lines of $2s^2 2p 3s^3 P_1—2s^2 2p^2^1 D_2$ and $2s^2 2p 3s^1 P_1—2s^2 2p^2^3 P_{0,1,2}$ in NII have been calculated by using a large-scale multi-configuration Dirac-Fock method. In the calculation the most important effects of relativity , correlation , and relaxation are considered. The strong influence of correlation and relaxation effects on the transition probabilities have been confirmed by a compared calculation. When taking into account these effects in calculations , a remarkable improvement is found. From the results , the intensity of the $2s^2 2p 3s^3 P_1—2s^2 2p^2^1 D_2$ line is supposed to be smaller than the previous theoretical prediction.

Keywords : transition probability , multi-configuration Dirac-Fock method

PACC : 3270F , 3130

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 49975003) , ' the Tenth Five-Year Plan ' Important Items of the National Natural Science Foundation of China(Grant No.40135010) , the Innovation Project of Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute , Chinese Academy of Science(Grant No. 210037) , the Foundation for Excellent Young Teachers by the Ministry of Education of China , and the Foundation of Northwest Normal University ,China(Grant No. NWNNU-KJCXGC-214).