

紧耦合方法研究离子原子碰撞的单俘获过程^{*}

杨 威^{1)†} 蔡晓红¹⁾ 于得洋^{1)‡}

¹⁾中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

²⁾中国科学院研究生院, 北京 100039)

(2004 年 5 月 9 日收到, 2004 年 9 月 7 日收到修改稿)

介绍了双中心原子轨道紧耦合方法计算离子原子碰撞的单俘获截面的基本原理, 对于双中心原子轨道紧耦合方法, 找到一种系统化计算模型参数的方法, 并根据该方法得到有关模型参数, 计算了 O^{6+} 离子与 H 碰撞系统, 所得计算结果在实验误差范围内与实验值很好符合.

关键词: 双中心原子轨道紧耦合, 单俘获截面, 模型势, 半经典碰撞参数模型, Numerov 算法

PACC: 5220H, 3400

1. 引 言

单电子俘获过程是中低能离子与原子发生非弹性碰撞的主要物理过程, 该过程可以用反应式 $A^{q+} + B \rightarrow A^{(q-1)+} + B^+$ 来描述, 其中 A^{q+} 表示入射离子, B 表示靶原子, 在碰撞过程中, 入射离子从靶原子俘获一个电子, 电荷态变为 $(q-1)$, 靶原子丢失一个电子, 电荷态变为 $+1$. 单电子俘获过程是天体和热核等离子体中最主要的物理过程, 对天体物理和等离子体物理的研究有重要的意义. 十几年来, 人们从实验上测量了不同碰撞系统的单、多电子俘获截面, 积累了大量实验数据. 由于有关数据具有重要的应用背景, 国际上已经成立了一些专门的电荷转移数据库, 可供人们方便地查询, 但目前这些数据多集中在较低的入射离子电荷态, 有关高电荷态重离子的数据仍然很少.

在理论上处理离子与原子发生非弹性碰撞需要求解一个复杂的含时多体 Schrödinger 方程, 严格求解的难度很大, 现有的计算方法一般是建立相对简单的经典碰撞模型, 然后用量子力学或经典的方法求解. 计算碰撞反应截面的主要方法有经典过垒模型、经典轨道蒙特卡罗 (CTMC) 模拟和紧耦合方法. 其中, 经典过垒模型使用最广泛, 这种方法的特点是物理图像很直观, 计算非常简单, 而且可以处理多电

子俘获过程, 其缺点是计算精度低. CTMC 以经典力学的多体碰撞问题为出发点, 用蒙特卡罗模拟很多次碰撞, 统计最终结果得到截面. 这种方法适合于入射离子能量比较高的情况. 紧耦合方法以量子力学为出发点, 对碰撞模型进行一定简化, 在计算量许可的情况下可以得到较好的结果, 还可以计算出态选择截面. 最近, 国际上又开发出了用含时密度泛函计算碰撞过程的方法, 它可以精确的求解多体方程. 不过这种方法需要找到比较精确的含时交换相关势, 而且, 由于原子核的存在, 它同样也需要对碰撞过程作经典近似, 计算量也较大. 紧耦合方法是目前应用得最为广泛的量子力学处理方法. 根据所选量子态的不同, 紧耦合方法可分为很多类, 其中分子轨道紧耦合方法适合于入射离子速度较低的系统, 原子轨道紧耦合方法适合于入射离子处于中能态的系统, Bates 双中心原子轨道紧耦合 (TCAO) 方法广泛地用于计算中等入射能量范围内的离子原子碰撞过程^[1], Kuang 提出了原子轨道中用伪态表示电子电离的情况, 并用“even tempered basis”展开原子轨道^[2], Lin 用这种方法计算了 N^{4+} 和 Ar^{4+} 与 H 原子碰撞的系统^[3].

紧耦合方法处理碰撞问题的关键点就是选取合适的参数, 使建立的碰撞模型尽量符合真实物理过程, 这才能以较小的计算量, 获得比较好的结果. 在以往的计算中, 参数的选取主要依靠经验, 从已知的

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10134010, 10375080 和 10304019) 资助的课题.

[†] E-mail: yw@impeas.ac.cn

碰撞系统出发,试探出合适的参数;本工作对于 TCAO 方法找到了一种系统化计算参数的方法,并计算了 $O^{6+} + H$ 的碰撞系统,选择这个系统是因为它有丰富的实验数据,便于和理论值比较.在下面的讨论中,所用的单位都是原子单位.

2. 理论方法

在求解含时 Schrödinger 方程时

$$(H(t) - i\partial/\partial t)\Psi(t) = 0, \quad (1)$$

把波函数用入射离子和靶原子的束缚态原子轨道展开成

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_i} a_i(t) \psi_i^i(\mathbf{r}_i, t) + \sum_{i=N_i+1}^N a_i(t) \psi_i^p(\mathbf{r}_p, t), \quad (2)$$

把(2)式代入(1)式,得到一组耦合微分方程

$$\sum_{k=1}^N N_{jk}(t) \frac{da_k(t)}{dt} = i \sum_{k=1}^N M_{jk}(t) a_k(t), \quad (3)$$

其中

$$N_{jk}(t) = \langle \psi_j | \dot{\psi}_k \rangle, \quad (4)$$

$$M_{jk}(t) = \langle \psi_j | \frac{d}{dt} - H | \psi_k \rangle. \quad (5)$$

求解这组微分方程,得到系统从初态到某一末态之间的跃迁概率

$$P_{ij}(\nu, b) = |a_j(\infty)|^2, \quad (6)$$

和相应的截面

$$\sigma(\nu) = 2\pi \int_0^\infty db P(\nu, b). \quad (7)$$

在处理实际问题时,对碰撞过程进行简化:假定靶原子核静止,入射离子做匀速直线运动,仅将靶原子最外层电子作为活动电子,并把原子核和其他电子的静电势用模型势来代替^[4]

$$-\frac{z_0}{r} + (z_1 + z_2 r) \frac{e^{-z_3 r}}{r}, \quad (8)$$

其中 z_0, z_1, z_2, z_3 均为可调参数.为了计算矩阵元 N_{jk} 和 M_{jk} 方便,把所用的原子态用一组称为“even-tempered basis”的基函数展开^[2]

$$\Psi_{nlm} = \sum_{k=1}^{k=\max} c_k e^{-\xi_k r} r^l Y_{lm}(r), \quad (9)$$

其中 $\xi_k = \alpha\beta^k$.通过调节参数 α, β ,可以使展开函数在展开级数较小的情况下,更接近电子波函数.然后对碰撞参数 b 选定一些离散值,用 Runge-Kutta 方法

求解耦合微分方程组(3)式,在 t 足够大时,求出跃迁概率 $P_{ij}(\nu, b)$,用三次样条函数拟和所得到的离散点,再用所得到的样条函数对 b 积分,可求出截面.

参数的选取是紧耦合计算的关键,因为它直接决定着计算结果.我们找到了一种方法,对于给定的碰撞系统,它可以迅速找到计算所用参数.

对于模型势所用参数,我们要求电子在该势场下的束缚态能级和离子最外层电子的真实能级相符.在模型势中,令 $r \rightarrow 0$,则 $V(r) \rightarrow \frac{-(z_0 + z_1)}{r}$.令

$r \rightarrow \infty$,则 $V(r) \rightarrow \frac{-z_0}{r}$.根据模型势的物理意义,在

电子离原子核非常近时,电子受原子核的作用非常强,受其他电子的作用很小,所以 $(z_0 + z_1)$ 应为原子核所带电荷数;当电子离原子核非常远时,电子受到一个点电荷的作用,所以 z_0 是整个离子所带电荷数.下面,用搜索办法找出 z_2, z_3 的值.先给定 z_2, z_3 的初值,求出定态 Schrödinger 方程的本征值,把它

与离子的真实能级比较,当计算能级值与真实能级符合得比较好时,就得到相应的 z_2, z_3 值.由于参数 z_2, z_3 的范围是 $(-\infty, +\infty)$,必须先找到一种对 z_2, z_3 进行预选的方法,这样,可以减少计算本征值的次数.可以把 $Q(r) = -z_0 - (z_1 + z_2 r)e^{-z_3 r}$ 看作原子实的有效电荷,这样,它的值应该是从 $(z_0 + z_1)$ 单调递减到 z_0 .这样可以先去掉不满足条件的 z_2, z_3 .由于本文的模型势是中心力场,可以分离变量,得到径向本征值方程

$$\frac{d^2 \phi}{dr^2} + \left(\chi E - V(r) \right) - \frac{L(L+1)}{r^2} \phi = 0,$$

接着要找到一种快速计算微分方程本征值的方法.数值求解这个方程的本征值有一个难点,它的边界是无穷远,必须在 r 足够大时,把它截断.为了保证计算精度, r 的步长必须很小,这样,步数 N 就会非常大,计算量也就非常大.我们采用一个技巧来解决这个问题,作一个变换^[5] $\phi(r) = r^{1/2} y(\rho), \rho = \ln(r)$, 方程变为

$$y'' + e^{2\rho} (2E - 2V(e^\rho) - (L(L+1) + \frac{1}{4}) e^{-2\rho}) y = 0, \quad (10)$$

这样, ρ 只要在 $(-8, 5)$ 之间, r 就非常大(或小)了.由于方程形式的特殊性,计算微分方程本征值有一种非常高效的算法: Numerov 算法^[6].该算法只适用

于具有 $y'' = g(x)y$ 形式的二阶线形常微分方程, 该方法的基本原理为令 $x_n = a + nh$, $y[n] \equiv (x_n)$,

$u[n] \equiv g(x_n)h^2$, a 为边界点, h 为步长. 在 x_n 点将 y 用 Taylor 级数展开可得

$$y[n+1] + y[n-1] - 2y[n] = y''(x_n)h^2 + \frac{1}{12}y^{(4)}(x_n)h^4 + O(h^6). \quad (11)$$

将 $y''(x_n) = g[n]y[n]$ 代入(10)式, 可得

$$y^{(4)}(x_n) = (gy''')|_{x_n} = \frac{g[n+1]y[n+1] + g[n-1]y[n-1] - 2g[n]y[n]}{h^2} + O(h^2). \quad (12)$$

将 $y^{(4)}(x_n)$ 代入(11)式, 可得

$$\begin{aligned} & y[n+1] + y[n-1] - 2y[n] \\ &= u[n]y[n] + \frac{h^2}{12}[g[n+1]y[n+1] \\ &+ g[n-1]y[n-1] - 2g[n]y[n]] + O(h^6). \end{aligned} \quad (13)$$

定义 $d[n] = 1 - u[n]12$, $z[n] = d[n]y[n]$, $p[n] = u[n]d[n]$,

(13)式可变为

$$z[n+1] = z[n] + d[n] - z[n-1] + p[n]z[n] + O(h^6), \quad (14)$$

$$z[n-1] = z[n] + d[n] - z[n+1] + p[n]z[n] + O(h^6), \quad (15)$$

于是得到外向迭代公式

$$z[i+1] = 2z[i] - z[i-1] + p[i]z[i] \quad (16)$$

内向迭代公式

$$z[i-1] = 2z[i] - z[i+1] + p[i]z[i] \quad (17)$$

当 E 是微分方程本征值时, 分别向内, 向外迭代到中间点, 那么它们满足

$$y_{in}y_{out}' = y_{out}y_{in}', \quad (18)$$

这样, 我们很容易判断 z_2, z_3 是否满足条件.

现在还剩下一个问题没有解决, Numerov 算法在迭代过程中需要知道 4 个初值, 内向, 外向各两个, 首先要想办法得到这 4 个值. 我们还得从物理上出发解决. $r \rightarrow \infty$ 时, $V(r) \rightarrow \frac{-z_0}{r}$, 系统的波函数值

应该与电荷态为 z_0 类氢原子逐渐接近, 同理, $r \rightarrow 0$ 时, $V(r) \rightarrow \frac{-(z_0 + z_1)}{r}$, 系统的波函数值应该与电荷态为 $(z_0 + z_1)$ 的类氢原子逐渐接近. 而类氢原子的波函数是知道的, 我们就用类氢原子的波函数在该处的值作为初值. 实际计算时, 只用 s 态能级值就可以计算出合乎要求的 z_2, z_3 .

对于参数 α, β , 把波函数径向本征值方程投影到基函数上, 得到一个代数本征值方程, 可以求出它的本征值, 我们要求本征值和离子的最外层电子的能级相符. 求 α, β 值相对容易, 选定 α, β 初值, 求出本征值, 比较真实能级, 然后接着搜索, 直到找到合适的为止.

这样, 我们可以轻松找到所需的参数.

3. 结果和讨论

对于 $O^{6+} + H$ 的碰撞系统, 我们采用上述方法得到模型势参数为 $z_0 = 6, z_1 = -2, z_2 = -34.18, z_3 = 16.2$. 表 1 给出了 O^{6+} 离子波函数参数及其束缚态能级值与实验值的比较, 表中 N 为主量子数, L 为轨道量子数, 由表 1 可见理论值与实验值符合得很好. 计算结果如图 1 至图 5 所示, 图 1 至图 4 给出了电子被俘获到 $4s, 4p, 4d, 4f$ 亚壳层的俘获截面, 图 5 给出了总俘获截面.

表 1 O^{6+} 离子波函数参数及其束缚态能级值^[7]

	$L=0$		$L=1$		$L=2$		$L=3$	
	理论值	实验值	理论值	实验值	理论值	实验值	理论值	实验值
α	0.3875		0.4175		0.445		0.4975	
β	1.365		1.38		1.425		1.465	
$N=2$	-5.06517	-5.075800	-4.57124	-4.635470				
$N=3$	-2.15846	-2.159564	-2.02329	-2.040408	-2.00047	-2.001863		
$N=4$	-1.19074	-1.190631	-1.13508	-1.142016	-1.12527	-1.125955	-1.12499	-1.125082
$N=5$	-0.75280	-0.753250	-0.72484	-0.728700	-0.71927	-0.720610	-0.71959	-0.720050
$N=6$	-0.51489	-0.519100	-0.50053	-0.505205	-0.49724	-0.500433	-0.49899	-0.500010

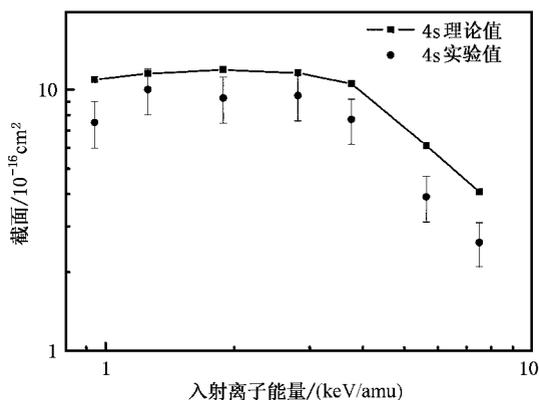


图 1 电子被俘获到 4s 亚壳层俘获截面随入射离子能量的变化 (理论值:本计算结果;实验值:Dijkkamp 等^[8])

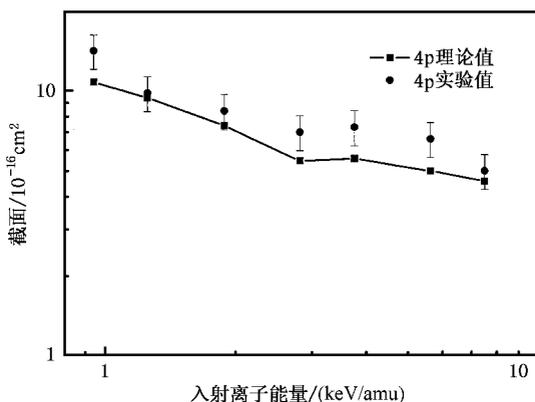


图 2 电子被俘获到 4p 亚壳层俘获截面随入射离子能量的变化 (理论值:本计算结果;实验值:Dijkkamp 等^[8])

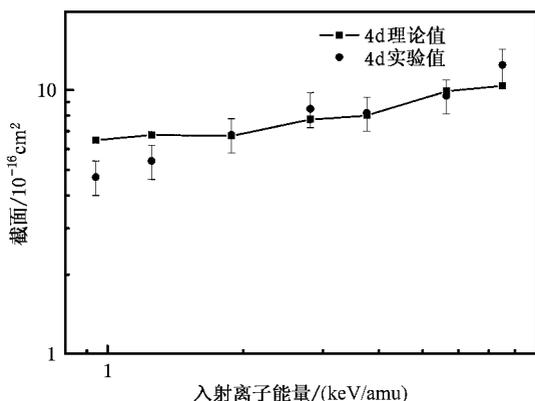


图 3 电子被俘获到 4d 亚壳层俘获截面随入射离子能量的变化 (理论值:本计算结果;实验值:Dijkkamp 等^[8])

从图 1 至图 4 可以看到,在所计算的能区 $4s$ 和 $4p$ 亚壳层电子俘获截面随能量增加而逐渐减小, $4d$ 和 $4f$ 亚壳层电子俘获截面随能量增加而逐渐增加,

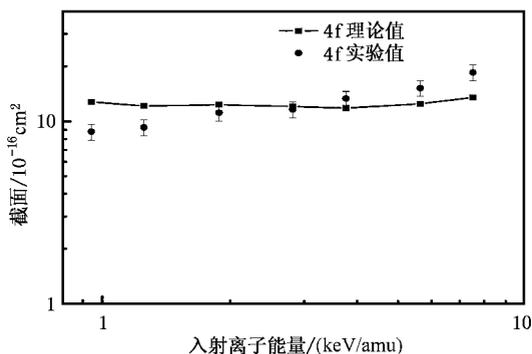


图 4 电子被俘获到 4f 亚壳层俘获截面随入射离子能量的变化 (理论值:本计算结果;实验值:Dijkkamp 等^[8])

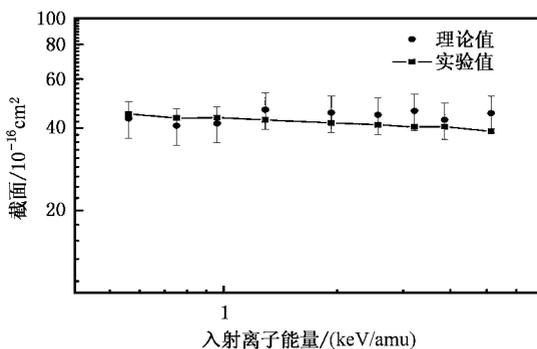


图 5 $O^{6+} + H$ 碰撞的单电子俘获总截面随入射离子能量的变化 (理论值:本计算结果;实验值:Dijkkamp 等^[8])

亚壳层电子俘获截面的计算结果与实验值符合较好.对于 O^{6+} 与 H 的碰撞,电子主要被俘获到 $n = 4$ 的态,这一点理论计算与实验数据完全相符.图 5 给出的 $O^{6+} + H$ 碰撞的单电子俘获总截面计算值与实验结果很好符合,说明本工作选取的模型参数是合理的.碰撞过程是一个很复杂的多体含时量子力学过程,通过建立一个相对简单的碰撞模型,把它简化为一个单电子在含时势场中运动的问题.我们可以分析出这种方法的适用范围,由于只考虑一个电子作为活动电子,这种方法不能计算多电子俘获过程.只有当碰撞模型与真实的碰撞过程很接近时,计算结果才是准确的.我们首先假定入射离子作匀速直线运动,这就要求入射离子的速度不能很低.我们也没考虑相对论和量子电动力学效应,这就要求入射离子的速度不能高,所带电荷数也不能太高,入射离子的能量范围为 1—100keV/amu.我们只把离子最外层电子作为活动电子,把其他电子和原子核的作用势用一个模型势代替,没有考虑到电子之间的自旋等复杂相互作用.所以这种方法对闭壳层离子(C^{4+}

或 O^{6+} 等结果会更好一些.

4. 结 论

我们找到了一种系统化方法,计算出紧耦合计算所用的各种参数,使这种方法的实用性大大增强.用紧耦合方法计算离子与原子碰撞的单俘获截面是一种非常有效的方法,在可接受的计算量前提下,它可得出比较精确的结果.

对于给定的碰撞系统,我们可以系统地找到计算所用参数.计算误差主要来自模型与真实物理过程之间的差别,对于上述的计算,误差主要来源于以下两个方面:

1) 只把离子最外层电子作为活动电子,把其他电子和原子核的作用势用一个模型势代替.

2) 假设靶原子核静止不动,入射离子作匀速直线运动.所以,这个碰撞模型适用于入射离子能量较低(入射离子的能量范围为 $1-100\text{keV/amu}$) 的情况.

- | | |
|--|---|
| [1] Bates D R and McCarroll R 1958 <i>Proc. R. Soc. A</i> 245 175 | [5] Payne M G and Edwards M 1993 <i>Computers in Physics</i> 7 465 |
| [2] Kuang J Y and Lin C D 1996 <i>J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.</i> 29 1207 | [6] Hamming R W 1986 <i>Numerical Methods for Scientists and Engineers</i> (New York: Dover Publications, Inc.) p215 |
| [3] Lin J T, Jiang T F, Kuang J Y and Lin C D 1997 <i>Phys. Rev. A</i> 56 2020 | [7] Moore C E 1993 <i>CRC Handbook of Chemistry and Physics</i> 76th ed. Gallagher J W (Boca Raton: CRC Press) p336 |
| [4] Kuang J Y, Chen Z and Lin C D 1995 <i>J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.</i> 28 2173 | [8] Dijkamp D, Ciric D, Vlieg E, de Boer A and de Heer F J 1985 <i>J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.</i> 18 4763 |

Single electron capture process of ion-atom collisions by means of close-coupling method *

Yang Wei^{1,2†} Cai Xiao-Hong¹⁾ Yu De-Yang^{1,2)}

¹⁾ (Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

²⁾ (Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

(Received 9 May 2004; revised manuscript received 7 September 2004)

Abstract

The basic idea of two-centre atomic orbital close coupling method is introduced in ion-atom collision process. We have found a systematic procedure to obtain the parameter in close coupling calculation. We calculate the single electron capture cross sections for the collision of the multiply charged O^{6+} ions with hydrogen atoms. The present calculations are in good agreement with experimental data.

Keywords: two-centre atomic orbital close coupling method, single electron capture cross section, model potential, semiclassical impact parameter model, Numerov algorithm

PACC: 5220H, 3400

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10134010, 10375080, and 10304019).

† E-mail: yw@impcas.ac.cn