

全相对论多组态原子结构及物理量的精密计算 ——构建准完备基以及组态相互作用*

青 波¹⁾ 程 诚^{2)†} 高 翔²⁾ 张小乐²⁾ 李家明¹⁾²⁾

1) (清华大学物理系, 原子分子纳米科学教育部重点实验室, 北京 100084)

2) (上海交通大学物理系, 上海 200240)

(2009 年 6 月 19 日收到; 2009 年 10 月 20 日收到修改稿)

从第一原理出发计算原子结构有多种理论方法, 它们都是基于变分原理的, 其关键是构建一组最适合描述真实物理体系的且适用于变分原理的准完备基. 本文阐明了如何利用全相对论计算程序 GRASPVU, 通过单组态 Dirac-Fock 计算以及多组态 Dirac-Fock 自洽场计算建立准完备基. 然后利用该准完备基进行组态相互作用计算以充分考虑关联作用; 在此基础上, 进一步考虑电磁相互作用的延迟效应和量子电动力学等修正. 该准完备基对原子结构和电磁跃迁等物理量可进行精密的理论计算. 最简单的 He 体系的能级和跃迁速率等物理量的计算值与目前最准确的理论计算值以及精密的实验测量值符合很好, 验证了本文提出的方案的适用性. 本文计算是全相对论的, 可推广到相对论效应很重要的高 Z 类 He 体系, 以面向重离子储存环相关实验测量. 同时该方案也适用于其他任何多电子原子体系; 对 Mg 进行了精密理论计算, 阐明了其 $3^3D, 4^3D$ 精细结构次序变化的机理.

关键词: 准完备基, 多组态 Dirac-Fock 自洽场方法, 相对论组态相互作用

PACC: 3120A, 3120T, 3130

1. 引 言

随着计算技术的发展, 高性能计算已经成为研究原子分子物理的重要手段. 精密的原子结构计算能够解释多电子关联作用的机理、精密地检验量子电动力学, 同时还能为相关的重大科学研究领域提供不可或缺的参数, 例如天体物理^[1-3]、核聚变^[4,5]等方面的研究. 真空技术、低温技术、探测技术的进步和大型科学装置储存环^[6-8]的建立为实验的精密测量提供了基础, 同时也对理论计算的精密度提出了更高的要求. 精密的原子计算是基于变分原理的, 其关键是构建一组最适合描述物理体系且适用于变分原理的完备基, 然后利用此完备基求解关心的原子结构和电磁跃迁等问题.

基于第一原理计算原子结构主要有两种方式. 第一种方式是从非相对论的哈密顿量出发, 然

后考虑相对论修正等. 这种方式具体有两类方法: 第一类方法是在 Hylleraas 坐标下严谨地考虑了电子间的关联作用 $1/r_{ij}$ (r_{ij} 表示第 i 个电子和第 j 个电子间的距离), 通过变分法得到精确的非相对论波函数^[9]. 然后在此基础上按照 αZ 的幂次展开逐步考虑相对论修正、电磁相互作用的延迟效应引起的 Breit 修正^[10-12] 和量子电动力学 (quantum electrodynamics, 简称 QED) 修正等. 此方法只适用于少电子体系, Drake 等^[13-15] 用此方法在类氢等少电子原子体系计算中得到了目前最准确的计算结果. 第二类方法是基于 N 个独立电子波函数通过自洽场 (self-consistent field, 简称 SCF) 方法求解单组态近似的 Hartree-Fock (HF) 方程, 或自洽求解多组态 Hartree-Fock (multi-configuration Hartree-Fock, 简称 MCHF) 方程^[16], 得到一组计算原子结构的基. 在此基的基础上, 进行组态相互作用 (configuration interaction, 简称 CI) 计算, 将相对论修正、Breit 修正

* 国家自然科学基金 (批准号: 10734040) 和国家 863 高技术专业委员会惯性约束核聚变主题和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2006CB921408) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: chengcheng_devote@sjtu.edu.cn

以及 QED 修正等用微扰考虑. 第二种方式是直接从量子电动力学出发进行全相对论计算, 哈密顿量分为纵场相互作用和横场相互作用两部分. 纵场部分通过单组态近似的 Dirac-Fock (DF) 计算, 或多组态 Dirac-Fock 自洽场 (multi-configuration Dirac-Fock self-consistent field, 简称 MCDF-SCF) 计算^[17] 求解, 建立相对论原子结构计算的基. 在此计算过程中已经避免了相对论的 Brown-Ravenhall 问题^[18,19]. 然后利用此基在相对论组态相互作用 (relativistic configuration interaction, 简称 RCI) 计算中充分考虑关联作用的影响, 同时在此基础上还能考虑横场相互作用 (Breit 修正和 QED 修正) 等.

本文提出的精密计算方案是通过第二种方式进行的. 我们利用全相对论计算程序 GRASPvU^[20], 通过 DF 计算和 MCDF-SCF 计算, 研究了在原子结构计算中如何构建一组全相对论的准完备基, 并利用此准完备基进行原子结构的计算. GRASPvU 程序能够充分考虑电子关联作用, 还能进一步分别考虑 Breit 修正和 QED 修正等, 研究各种机理对原子结构的影响. 本文以 He 为例, 详细阐明了我们构建准完备基的方案. He 只有两个电子, 关联作用相对容易处理, 并且有目前最准确的理论计算值^[13-15] 和精密的实验值可作比较. 本文在 He 的计算中用三种方法构建了三套不同的准完备基, 它们最终收敛一致, 计算的总能量相互间的差别小于 1 cm^{-1} . 再扩大准完备基组, 相互间的差别还能继续缩小. 我们对 He 的能级计算误差主要来源于关联作用. 根据具体的原子结构问题对计算精度的要求, 通过扩大准完备基组关联作用还能继续收敛. 同时, 可以用 Drake^[13] 的精密理论计算值对我们的关联作用进行校正. 在充分考虑关联作用的基础上, 进一步考虑 Breit 相互作用和 QED 修正等, 得到需要的物理量. 本文得到的 He 的激发能、精细结构分裂、电磁跃迁速率的理论计算值都与实验符合很好, 验证了该方案的有效性. 本文计算是全相对论的, 可以推广到相对论效应重要的高 Z 类 He 体系, 面向储存环等实验的需求. 本文的计算方案也适用于其他多电子原子体系. 我们具体计算了 Mg, 它的价电子之间的关联作用与 He 相似, 但离子实电子之间以及离子实电子与价电子之间关联作用也很重要. 我们计算的 Mg 的精细结构分裂与实验值符合很好, 阐明了其 $3^3D, 4^3D$ 精细结构次序变化的机理. 本文构建准完备基的方案适用于任何原子体系, 可以从理论上

定量计算原子结构以及电磁跃迁等动力学问题, 为相关重大科学研究领域提供必要的参数; 同时还可以广泛地与实验测量结合, 阐明其中各种有趣的物理机理.

2. 理论方法与计算结果

基于量子电动力学, 原子体系的哈密顿量可分为两部分: 纵场相互作用和横场相互作用. 横场相互作用等可在求解完纵场相互作用的基础上用微扰处理. 纵场相互作用是瞬时的, 包含纵场相互作用的原子哈密顿量 H^{DC} (即 Dirac-Coulomb 哈密顿量) 是全相对论的. 对于 N -电子原子体系, H^{DC} 可写为

$$\hat{H}^{\text{DC}} = \sum_{i=1}^N \left(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}_i + (\boldsymbol{\beta} - 1)c^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1)$$

其中, $\boldsymbol{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$, $\boldsymbol{\sigma}$ 是泡利矩阵, $\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & -\mathbf{I} \end{pmatrix}$, \mathbf{r}_i 是第 i 个电子到原子核的位矢. 基于 Dirac-Coulomb 哈密顿量需要求解的本征值问题为

$$\hat{H}^{\text{DC}} |\Gamma P J M\rangle = E_r^{\text{DC}} |\Gamma P J M\rangle, \quad (2)$$

其中, $|\Gamma P J M\rangle$ 代表原子的第 Γ 个能级的原子态波函数 (atomic state function, 简称 ASF), 它是一个 N -电子波函数, 具有特定的宇称 P 、总角动量 J 和磁量子数 M . 可以展开为如下具有相同 P, J, M 的组态波函数 (configuration state function, 简称 CSF) $|\gamma P J M\rangle$ 的线性组合:

$$|\Gamma P J M\rangle = \sum_{i=1}^{n_c} C_i^{\Gamma} |\gamma P J M\rangle, \quad (3)$$

其中, C_i^{Γ} 是展开系数, γ 表示其他所有使组态波函数唯一的信息, n_c 是 CSF 的数目. 组态波函数是在一定的电子组态下, 由 N 个单电子轨道波函数 (atomic orbital wave function, 简称 AO) 的乘积式经过反对称化及适当的角动量耦合得到的. n_c 个 $|\gamma P J M\rangle$ 构成了 N -电子体系 Hilbert 空间中的一组基. (2) 式对单电子轨道波函数变分, 就得到了关于径向波函数的 DF 方程组, 通过 SCF 方法求解可得 AO 和展开系数 C_i^{Γ} . (2) 式如果是单组态的计算, 则称为 DF 计算; 如果是多组态的计算, 则称为 MCDF-SCF 计算. 值得注意的是, 有限组态的 MCDF-SCF 计算中已经考虑到了一定的关联作用的影响.

具体以计算 $\text{He } 1s2p^3P_{0,1,2}$ 的精细结构分裂为例,我们将系统介绍构建准完备基的方案. 我们通过三种方法建立其单电子轨道波函数的完备基,它们的差别在于决定 $1s2s2p$ 轨道的方式不同. 1) 采用基态组态 $1s^2$ 的 DF 计算得到占据轨道 $1s$ 的波函数; 然后考虑从 $1s^2$ 单电子激发到 $2s2p$ 轨道的 7 个组态, 变分优化 7 个能级, 在固定 $1s$ 轨道的情况下通过 MCDF-SCF 计算决定 $2s2p$ 轨道的波函数, 见表 1. 2) 由 He 离子的 Dirac 方程求得 $1s$ 轨道; 然后固定 $1s$ 轨道, 按照与 1) 相同的方式决定 $2s2p$ 轨道. 3) 考虑从 $1s^2$ 单重和双重激发到 $2s2p$ 轨道的 15 个组态, 变分优化 7 个能级 $1^1S_0, 2^1S_0, 2^3S_1, 2^3P_{0,1,2}, 2^1P_1$, 通过 MCDF-SCF 计算同时决定 $1s2s2p$ 轨道. 在得到 $1s2s2p$ 轨道后, 依次通过 MCDF-SCF 计算决定主量子数 $n \geq 3$ 的轨道. 在 DF 计算和 MCDF-SCF 计算中, 决定轨道 nl 时若径向波函数节点数要求满足 $n-l-1$ 的关系, 则称轨道 nl 为光谱轨道. 对于占据轨道和我们关心的物理问题涉及的激发轨道, 我们采用光谱轨道: 变分优化的能级包含从最外层价电子单重激发到这些轨道上对应的所有能级. 对于 He, 我们关心其 $1s2p^3P_{0,1,2}$ 的精细结构次序, 因此 $1s2s2p$ 轨道都采用光谱轨道. GRASP-VU 程序对于

原子的基态和低激发态能够进行精密的计算, 但是不能处理连续态的问题. 我们将剩余的束缚轨道和连续轨道的影响用赝轨道代替^[21]. 赝轨道相当于把剩余的束缚轨道以及连续轨道的贡献用一个波包来代替, 它是这些轨道的一组线性组合, 完全通过 MCDF-SCF 变分决定, 且不锁定节点数. 我们对于 He 主量子数 $n \geq 3$ 的激发轨道采用赝轨道: MCDF-SCF 计算时选取的组态包括所有单重和双重激发的组态, 变分优化的能级为我们关心的物理问题涉及的 7 个能级 $1^1S_0, 2^1S_0, 2^3S_1, 2^3P_{0,1,2}, 2^1P_1$. 通过逐步加入更多的赝轨道扩大基组, 当基组扩大到满足原子结构计算的要求时, 称为准完备基, 具体的构建准完备基过程见表 1. 其中, 赝轨道符号用波浪线区分. 在用 MCDF-SCF 方法决定轨道时, 考虑到电子之间的关联作用 $1/r_{ij}$ 按多极矩展开时各不同幂次项对轨道角动量的要求, 适当加入一些高角动量的轨道以充分考虑关联作用的影响, 可以加快计算收敛速度. 这对于等电子序列中高 Z 体系很重要, 因为 $1/r_{ij}$ 随着原子序是按 Z 标度变化的^[22]. 计算过程中, 对于径向波函数在原子实附近震荡强烈的情形, 锁定节点时要注意径向波函数振幅阈值的设定, 以免节点数出错.

表 1 He 单轨道波函数准完备基的构建

	要优化的轨道 ^{a)}	组态选取 ^{b)}	能级的优化 ^{c)}
基组 (DF 计算)	1s	[1s ²]	1 ¹ S ₀
基组 ($n \leq 2$)	2s2p	[1s ² —2s2p]S	1 ¹ S ₀ , 2 ¹ S ₀ , 2 ³ S ₁ , 2 ³ P _{0,1,2} , 2 ¹ P ₁
基组 ($n \leq 3$)	3s̄3p̄3d̄	[1s ² —3s3p3d]S, D	1 ¹ S ₀ , 2 ¹ S ₀ , 2 ³ S ₁ , 2 ³ P _{0,1,2} , 2 ¹ P ₁
基组 ($n \leq 4$)	4s̄4p̄4d̄4f̄	[1s ² —4s4p4d4f]S, D	1 ¹ S ₀ , 2 ¹ S ₀ , 2 ³ S ₁ , 2 ³ P _{0,1,2} , 2 ¹ P ₁
基组 ($n \leq 5$)	5s̄5p̄5d̄5f̄5ḡ	[1s ² —5s5p5d5f]S, D	1 ¹ S ₀ , 2 ¹ S ₀ , 2 ³ S ₁ , 2 ³ P _{0,1,2} , 2 ¹ P ₁
基组 ($n \leq 6$)	6s̄6p̄6d̄6f̄6ḡ6h̄	[1s ² —6s6p6d6f6g6h]S, D	1 ¹ S ₀ , 2 ¹ S ₀ , 2 ³ S ₁ , 2 ³ P _{0,1,2} , 2 ¹ P ₁
基组 ($n \leq 7$)	7s̄7p̄7d̄7f̄7ḡ7h̄7ī	[1s ² —7s7p7d7f7g7h7i]S, D	1 ¹ S ₀ , 2 ¹ S ₀ , 2 ³ S ₁ , 2 ³ P _{0,1,2} , 2 ¹ P ₁
基组 ($n \leq 8$)	8s̄8p̄8d̄8f̄8ḡ8h̄8ī8k̄	[1s ² —8s8p8d8f8g8h8i8k]S, D	1 ¹ S ₀ , 2 ¹ S ₀ , 2 ³ S ₁ , 2 ³ P _{0,1,2} , 2 ¹ P ₁
准完备基组 ($n \leq 9$)	9s̄9p̄9d̄9f̄9ḡ9h̄9ī9k̄	[1s ² —9s9p9d9f9g9h9i9k]S, D	1 ¹ S ₀ , 2 ¹ S ₀ , 2 ³ S ₁ , 2 ³ P _{0,1,2} , 2 ¹ P ₁

a) $1s$ 轨道由 $1s^2$ 的 DF 计算决定, 基组扩大过程中待定的轨道用 MCDF-SCF 优化决定. $n=1, 2$ 的轨道为光谱轨道, 锁节点; $n \geq 3$ 的轨道为赝轨道, 不锁节点, 用波浪线标记.

b) $1s^2$ 为参考组态, “S”, “D” 分别表示单重、双重激发产生组态; 如基组 ($n \leq 2$) 时有 7 个组态, 基组 ($n \leq 3$) 时有 67 个组态.

c) DF 或 MCDF-SCF 计算时优化的能级; DF 计算时为基态能级, MCDF-SCF 计算为关心的 7 个能级.

在每一步 MCDF-SCF 计算得到 AO 后, 固定所有 AO 进行 RCI 计算. 此时可以选取比 MCDF-SCF 计算更多的组态, 尽量考虑关联作用的影响. 由于原子核质量有限而引起的核反冲效应很重要 (尤其是对质量相对较轻的 He), 我们在计算中考虑了其

影响^[23]. 它包含普通质量修正 (normal-mass-shift, 简称 NMS) 项 (由于采用约化质量引起的) 和特殊质量修正 (specific-mass-shift, 简称 SMS) 项, 或叫做质量极化修正 (mass-polarization) 项. 在处理好纵场相互作用 (主要是关联作用) 的基础上, 进一步考虑 Breit

修正和 QED 修正^[24,25] (自能和真空极化)等横场相互作用. 这些修正可以分别考虑, 因此我们可以研究它们对 He 原子结构的影响. 考虑单重和双重激发产生组态, 并考虑 NMS 做 RCI 计算, 我们将第一种方法计算的基态总能量与 Drake^[13] 非相对论的计算结果在表 2 中进行了比较. 可见, 随着基组的扩大, 我们的关联计算逐渐收敛. 在准完备基组 $n \leq 9$ 时, 我们的 RCI 值比 Drake 的非相对论值更低. 这表明在计算精度到 1 cm^{-1} 时, He 体系中相对论效应的影响也很重要. 在关联作用充分考虑的基础上, Breit 相互作用的计算值也逐渐收敛. 我们比较了在相同的 RCI 计算下三种准完备基计算的总能量的收敛情况. 在基组 $n \leq 2$ 时, 第一种方法的基态总能量最低, 第三种方法次之, 第二种方法最高; 当基组 $n \geq 3$ 时, 第二、三种方法的基态总能量更低. 随着基

组的扩大, 三种方法计算的总能量趋于一致, 在准完备基组 $n \leq 9$ 时相互间的差别小于 1 cm^{-1} . 继续扩大准完备基组, 该差别将继续缩小. Drake 按照 αZ 的幂次展开逐步考虑相对论修正、Breit 修正和 QED 修正. 其 ΔJ_{rel} 修正值^[13] 包含了 Breit 相互作用以及相对论效应的贡献, 从中扣掉我们计算的 Breit 作用的值, 就估算出 Drake 考虑的相对论校正值. 我们的 RCI 计算值与 Drake 考虑了相对论修正的计算值之差是关联作用的校正值. 基态关联校正值在准完备基组时为 $-3.277 - (-22.806 - 6.849) = 26.378 \text{ cm}^{-1}$. 从表 2 最后一列可知基态关联随着基组的扩大逐渐收敛, 但收敛速度越来越慢. 这是所有量子多体问题收敛的难点. 将基组扩大到 $n \leq 10$, 基态的关联校正约为 21 cm^{-1} . 利用我们的准完备基组 ($n \leq 9$) 计算的各能级关联作用的校正值见表 3.

表 2 He 基态总能量

(单位: cm^{-1})

	RCI 值 ^{a)}	Drake 非相对论值 ^{b)}	RCI 值减去 Drake 非相对论值	Drake ΔJ_{rel} 修正值 ^{c)}	Breit 作用计算值 ^{d)}	关联作用的校正 ^{e)}
基组 (DF 计算)	-628009.306		9111.058		27.995	9161.859
基组 ($n \leq 2$)	-628135.792		9070.688		13.908	9107.403
基组 ($n \leq 3$)	-635327.469		1879.011		9.390	1911.207
基组 ($n \leq 4$)	-636241.184		965.296		8.626	996.728
基组 ($n \leq 5$)	-636943.085	-637206.480	263.395	-22.806	7.728	293.930
基组 ($n \leq 6$)	-637057.152		149.328		7.443	179.577
基组 ($n \leq 7$)	-637162.690		43.790		7.121	73.717
基组 ($n \leq 8$)	-637198.221		8.259		6.933	37.998
准完备基组 ($n \leq 9$)	-637209.757		-3.277		6.849	26.378

a) 我们 RCI 计算的相对论总能量 (包含 NMS).

b) Drake 的值已包含 NMS.

c) 包含了 Breit 作用和相对论效应的贡献.

d) 我们计算的 Breit 修正值.

e) 我们计算的关联作用的校正值: RCI 值减去 Drake 考虑了相对论校正的值.

表 3 我们的计算中各能级关联作用校正值

(单位: cm^{-1})

ΔE	$1^1 S$	$2^3 S$	$2^1 S$	$2^3 P^a)$	$2^1 P$
准完备基组 ($n \leq 9$)	26.378	0.377	2.381	0.384	2.641

a) $2^3 P$ 的值是对 $2^3 P_{0,1,2}$ 的校正值按照统计权重求得的平均值.

从表 3 可以看出, 我们计算的关联作用基态与 Drake 的差别较大, 激发态较小, 且我们的值都比 Drake 的值高, 这些都是满足变分原理的. 而从表 2 可知, 我们计算的关联作用是随着我们基组的扩大逐渐收敛的. 根据需要计算的原子结构问题对计算精度的要求, 进一步扩大准完备基组, 我们计算的关联作用将进一步收敛. 根据表 3, 我们利用 Drake

的计算值对我们的关联作用进行校正, 校正后的 He 最初几个能级的激发能见表 4. 其中绝对误差的来源主要是 GRASP VU 程序对电子自能的处理不够精确, 需要进一步研究. 对于等电子序列, 关联作用对能级的贡献是按 Z^{-1} 标度的. 因此对于类 He 等电子序列中相对论效应重要的高 Z 离子, 关联作用所占的百分比更小, 我们计算的相对精度会更高.

表 4 He 的激发能与实验值的比较

(单位: cm^{-1})

能级	实验值 ^[26]	RCI ^{a)}	RCI + Breit ^{b)}	RCI + all ^{c)}	绝对误差 ^{d)}
$1s2s\ ^3S_1$	159855.9726	159868.635	159861.767	159855.604	-0.369
$1s2s\ ^1S_0$	166277.4384	166289.483	166283.214	166277.114	-0.324
$1s2p\ ^3P_2$	169086.7647	169101.690	169094.902	169086.443	-0.322
$1s2p\ ^3P_1$	169086.8412	169101.281	169094.980	169086.520	-0.321
$1s2p\ ^3P_0$	169087.8291	169101.078	169095.968	169087.507	-0.322
$1s2p\ ^1P_1$	171134.8951	171146.689	171139.664	171134.531	-0.364

a) RCI 计算结果, 关联作用用 Drake 的值进行了校正.

b) 考虑了 Breit 修正的 RCI 计算结果.

c) 考虑了 Breit 修正和 QED 修正(电子自能、真空极化)的 RCI 计算结果.

d) 第 5 列值减去第 2 列值.

表 5 He $1s2p\ ^3P_{0,1,2}$ 精细结构分裂计算值与实验值的比较(单位: cm^{-1})

精细结构分裂 ^{a)}	实验值 ^[27]	理论值	RCI ^{b)}	RCI + Breit ^{c)}	RCI + all ^{d)}	
ν_{20}	-1.0643392(5)	-1.064341 ^[14]	-1.066 ^[13]	0.616	-1.066	-1.065
ν_{10}	-0.9879153(1)	-0.987915	-0.989	0.206	-0.988	-0.988

a) ν_{10}, ν_{20} 分别代表 $^3P_1 - ^3P_0$ 和 $^3P_2 - ^3P_0$ 之间的精细结构分裂.

b) RCI 计算的精细结构分裂(自旋-轨道相互作用引起的).

c) 考虑了 Breit 修正的 RCI 计算的精细结构分裂.

d) 考虑了 Breit 修正、QED 修正(电子自能、真空极化)的精细结构分裂.

在充分考虑关联作用的基础上, 我们计算了 $1s2p\ ^3P_{0,1,2}$ 的精细结构, 结果列于表 5. 从表 5 中第 4 列我们可以看到自旋-轨道相互作用引起的精细结构分裂是正常的, 即总角动量大的能级能量高 (ν_{10}, ν_{20} 为正值). Breit 修正对精细结构分裂的贡献是负值, 它和自旋-轨道相互作用之间的竞争会影响精细结构的次序, 而 QED 修正不会影响精细结构的次序^[22]. 我们计算的精细结构分裂值与实验值符合在 1% 的精度范围内. 需要注意的是, 我们对关联作用的修正不会影响 $1s2p\ ^3P_{0,1,2}$ 的精细结构分裂. 利用

此准完备基, 我们还能计算各能级之间的电磁跃迁速率. 在 RCI 层次, 我们长度规范和速度规范计算值间的差别小于 0.5%, 表明在关联作用下我们波函数的质量已经很好. He 的 $1s2p\ ^3P_1, ^1P_1 \rightarrow 1s^2\ ^1S_0$ 电偶极跃迁(长度规范)的爱因斯坦系数 A 见表 6. 从表 6 可以看出, 我们计算的速率与实验测量符合很好, Breit 效应对 $L-S$ 禁戒的 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 的跃迁有至关重要的影响^[28]. 同时我们还计算了 ^3He 和 $^4\text{He}\ 2\ ^3P_{0,1,2} \rightarrow 2\ ^3S_1$ 跃迁的同位素效应中由原子核质量有限而引起的能级移动, 结果见表 7.

表 6 He $1s2p\ ^3P_1, ^1P_1 \rightarrow 1s^2\ ^1S_0$ 电偶极跃迁的爱因斯坦系数 A (单位: s^{-1})

A	实验值	理论值	RCI	RCI + Breit
$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$	177 ± 8 ^[29]	176.4 ^[31] 177.5771 ^[32]	40.4	177.4
$^1P_1 \rightarrow ^1S_0$	$(1.796 \pm 0.005) \times 10^9$ ^[30]	1.799×10^9 ^[31,33]	1.800×10^9	1.800×10^9

表 7 ^3He 和 $^4\text{He}\ 2\ ^3P_{0,1,2} \rightarrow 2\ ^3S_1$ 跃迁的同位素效应中质量效应引起的能级移动 (单位: cm^{-1})

	实验值 ^[34]	理论值 ^[35]	计算值
$2\ ^3P_0 \rightarrow 2\ ^3S_1$	1.12304	1.12300	1.1
$2\ ^3P_1 \rightarrow 2\ ^3S_1$	1.12303	1.12299	1.1
$2\ ^3P_2 \rightarrow 2\ ^3S_1$	1.12307	1.12303	1.1

我们通过 DF 计算和 MCDF-SCF 计算得到了 He 原子体系的准完备基, 进而求得高精度的能级和精细结构分裂值, 对于电磁跃迁和同位素效应的计算同样能给出合理的值. 我们的计算精度可以根据需求通过扩大准完备基组进一步提高. 同时我们的方案也适用于其他任何多电子原子体系. 具体地, 我们计算了 Mg. Mg 的最外层也是两

个 s 价电子,因此它的价电子间的关联作用与 He 类似.但是由于离子实的存在, Mg 的关联作用比 He 更复杂.

Mg 的 $3snd\ ^3D_{1,2,3}$ 的精细结构很微妙,其精细结构的次序在 $3^3D - 4^3D$ 之间有变化.我们通过理论计算阐明其精细结构次序变化的机理,在计算中我们关心的能级为 $3^1S_0, 3, 4^1D_1, 3, 4^3D_{1,2,3}$. 我们按照在 He 的计算中介绍的方案构建 Mg 体系的准完备基.对于 $n \leq 4$ 的轨道我们采用光谱轨道.首先通过

基组态 $1s^22s^22p^63s^2$ 的 DF 计算决定 $1s2s2p3s$ 轨道,然后分别通过考虑单电子激发产生组态的 MCDF-SCF 计算决定 $3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f$ 轨道. $n \geq 5$ 的轨道采用膺轨道,具有不同角动量的轨道分别通过 MCDF-SCF 计算决定,变分优化的能级均为 $3^1S_0, 3, 4^1D_1, 3, 4^3D_{1,2,3}$, 以保证 $3s3d$ 和 $3s4d$ 的精细结构不受其他态的影响.将具有不同角动量的轨道分别优化可以有效减少自洽迭代的计算量,准完备基组的构建过程见表 8.

表 8 Mg 准完备基的构建

	要优化的轨道 ^{a)}	组态选取 ^{b)}	能级的优化 ^{c)}
基组 (DF 计算)	$1s2s2p3s$	$[3s^2]$	3^1S_0
基组 ($n \leq 3$)	$3p$	$[3s^2-3p]S$	$3^1P_1, 3^3P_{0,1,2}$
	$3d$	$[3s^2-3d]S$	$3^1D_1, 3^3D_{1,2,3}$
基组 ($n \leq 4$)	$4s$	$[3s^2-4s]S$	$3, 4^1S_0, 4^1S_1$
	$4p$	$[3s^2-4p]S$	$3, 4^1P_1, 3, 4^3P_{0,1,2}$
	$4d$	$[3s^2-4d]S$	$3, 4^1D_1, 3, 4^3D_{1,2,3}$
	$4f$	$[3s^2-4f]S$	$4^1F_2, 4^3F_{2,3,4}$
基组 ($n \leq 5$)	$5\bar{s}; 5\bar{p}; 5\bar{d}; 5\bar{f}; 5\bar{g}$	$[2s^22p^63s^2-4s4p4d4f5l]S, D, T$	$3^1S_0, 3, 4^1D_1, 3, 4^3D_{1,2,3}$
基组 ($n \leq 6$)	$6\bar{s}; 6\bar{p}; 6\bar{d}; 6\bar{f}; 6\bar{g}; 6\bar{h}$	$[2s^22p^63s^2-4s4p4d4f5l6l]S, D, T$	$3^1S_0, 3, 4^1D_1, 3, 4^3D_{1,2,3}$
基组 ($n \leq 7$)	$7\bar{s}; 7\bar{p}; 7\bar{d}; 7\bar{f}; 7\bar{g}; 7\bar{h}; 7\bar{i}$	$[2s^22p^63s^2-4s4p4d4f5l6l7l]S, D, T$	$3^1S_0, 3, 4^1D_1, 3, 4^3D_{1,2,3}$
准完备基组 ($n \leq 8$)	$8\bar{s}; 8\bar{p}; 8\bar{d}; 8\bar{f}; 8\bar{g}; 8\bar{h}; 8\bar{i}; 8\bar{k}$	$[2s^22p^63s^2-4s4p4d4f5l6l7l8l]S, D$	$3^1S_0, 3, 4^1D_1, 3, 4^3D_{1,2,3}$

a) $1s2s2p3s$ 轨道由基态 DF 计算决定,基组扩大过程中待定的轨道用 MCDF-SCF 优化决定. $n \leq 4$ 的轨道为光谱轨道,锁节点; $n \geq 5$ 的轨道为膺轨道,不锁节点,用波浪线标记,按不同角动量 l 分别优化.

b) 参考组态中始终占满的轨道未写出, S, D, T 分别表示单重、双重以及部分三重激发产生组态; $n \geq 5$ 产生组态时 $2s2p$ 上最多可激发一个电子, $3s$ 上的两个电子都可以激发.

c) DF 或 MCDF-SCF 计算时优化的能级.

当基组的轨道决定后,进行 RCI 计算.基组 $n \leq 4$ 时 RCI 计算考虑的是从 $3s^2$ 单电子激发产生的组态,基组 $n \geq 5$ 时 RCI 计算选取组态时离子实轨道 $2s2p$ 上最多可激发一个电子,而 $3s$ 轨道上的两个电子都可以激发,包含了部分三重激发的组态.这样关联作用就包含了价电子之间的关联以及重要的价电子与离子实之间的关联,且计算量合适. $3, 4^1D_1$ 和 $3, 4^3D_{1,2,3}$ 激发能与精细结构的计算结果见表 9. 以精细结构分裂 $\nu_{32}(3^3D_3 - 3^3D_2)$ 为例,如表 9 中第 7 行所示,阐明精细结构变化的机理.基组 $n \leq 4$ 时 RCI 计算的关联作用考虑不充分,激发能与实验值差别约为 -12% ; 此时计算考虑到的影响精细结构的机理主要有两种:自旋轨道作用对 3^3D 的精细结构 ν_{32} 的贡献是正值,由相对论效应引起的交换作用的差别——交换作用的相对论校正对 ν_{32} 贡献

是负值^[36],二者竞争使得 ν_{32} 为 -0.070 ; 而 Breit 作用对精细结构 ν_{32} 的贡献为负值,使得 ν_{32} 变为 -0.125 . 与实验值 0.018 差别很大,甚至分裂的次序都与实验相反.在基组 $n \leq 5$ 时,RCI 计算的关联作用考虑更充分,激发能与实验值的差别约为 -2% ; 此时 ν_{32} 为 0.033 ,表明关联作用对精细结构也有很大影响,且对 ν_{32} 的贡献为正值;考虑 Breit 效应后, ν_{32} 变为 -0.022 ,更接近实验值.当基组扩大到准完备基组 $n \leq 8$ 时,RCI 计算的激发能与实验值的差别为 0.4% ,表明关联作用已经充分考虑;此时 RCI 计算的分裂值 ν_{32} 进一步增大,变为 0.065 ;考虑了 Breit 效应后为 0.011 ,与实验值 0.018 符合很好.与之类似,对于 $3^3D \nu_{31}$,在准完备基组 $n \leq 8$ 时考虑了 Breit 效应后为 -0.026 ,也与实验值 -0.013 符合.对于 4^3D ,激发能的收敛情况与 3^3D 一致; 4^3D 精细结构的贡献中关联作用

占的权重比 3^3D 小,在准完备基组 $n \leq 8$ 时 RCI 计算的精细结构仍为负值;在考虑了 Breit 效应后精细结构分裂也与实验值符合良好. 以上结果表明自旋-轨道相互作用、关联作用、Breit 作用、交换作

用的相对论校正四种机理之间的竞争决定了 3^3D , 4^3D 精细结构的变化. Mg 的计算结果表明我们构建准完备基的方案能够满足阐明精细结构次序的要求.

表 9 不同基组计算的 Mg 3snd 系列激发能与精细结构

(单位: cm^{-1})

能级	实验值 ^[26]	计算值					
		基组 ($n \leq 4$)		基组 ($n \leq 5$)		准完备基组 ($n \leq 8$)	
		RCI	RCI + Breit	RCI	RCI + Breit	RCI	RCI + Breit
$3s3d^3D_1$	47957.058	42331.484	42317.880	47163.006	47156.565	48169.237	48166.612
$3s3d^3D_2$	47957.027	42331.437	42317.749	47163.029	47156.509	48169.281	48166.575
$3s3d^3D_3$	47957.045	42331.367	42317.624	47163.062	47156.487	48169.346	48166.586
$3s3d^1D_2$	46403.065	43801.218	43787.510	45942.135	45935.832	46618.647	46616.181
$v_{31}(3^3D_3 - 3^3D_1)$	-0.013 ^[37]	-0.117	-0.256	0.056	-0.078	0.109	-0.026
$v_{32}(3^3D_3 - 3^3D_2)$	0.018 ^[37]	-0.070	-0.125	0.033	-0.022	0.065	0.011
$3s4d^3D_1$	54192.335	48266.594	48252.960	53367.878	53361.640	54398.433	54395.880
$3s4d^3D_2$	54192.294	48266.568	48252.851	53367.837	53361.574	54398.416	54395.836
$3s4d^3D_3$	54192.256	48266.530	48252.793	53367.776	53361.496	54398.391	54395.793
$3s4d^1D_2$	53134.642	49048.849	48252.851	52802.096	52795.958	53358.880	53356.437
$v_{31}(4^3D_3 - 4^3D_1)$	-0.079 ^[37]	-0.064	-0.167	-0.102	-0.144	-0.042	-0.087
$v_{32}(4^3D_3 - 4^3D_2)$	-0.038 ^[37]	-0.038	-0.058	-0.061	-0.078	-0.025	-0.043

3. 讨 论

在原子结构计算中,本文提出构建全相对论准完备基的方案.具体地,利用 GRASP VU 程序通过 DF 计算和 MCDF-SCF 计算构建准完备基.我们通过三种方法建立准完备基,其差别在于占据轨道和最初激发轨道的决定方式不同. 1) 由基组态的 DF 计算得到占据轨道的波函数,然后固定占据轨道,通过有限组态 MCDF-SCF 计算逐步决定激发轨道; 2) 由离子实的基态 DF 计算决定占据轨道的波函数并固定,然后通过有限组态 MCDF-SCF 计算逐步决定激发轨道; 3) 靠外层的占据轨道和最初的激发轨道通过有限组态的 MCDF-SCF 计算同时决定. 占据轨道和关心的物理问题涉及的激发轨道,我们采用光谱轨道.在决定光谱轨道时要锁定轨道径向波函数的节点数,变分优化的能级为最外层价电子单重激发对应的所有能级. MCDF-SCF 计算时,考虑电子之间的关联作用 $1/r_{ij}$ 按多极矩展开时各不同幂次项对轨道角动量的要求,要注意加入高轨道角动量的轨道以充分考虑关联作用的影响,这对于高 Z 原子体系很重要^[22]. 由于 GRASP VU 程序不能处理连续态,因此我们将剩余的束缚轨道和连续轨道的影响

用赝轨道代替.赝轨道是剩余的束缚轨道和连续轨道的特殊线性组合,根据具体物理问题选择适当的组态和关键的能级通过 MCDF-SCF 变分得到,且不锁定节点数.根据原子结构对计算精度的要求,逐步加入赝轨道扩大基组,当基组满足原子结构计算的要求时,称为准完备基.值得注意的是,三种方法构建的准完备基最终收敛一致.对于具体的原子体系,用哪种方法构建准完备基更合适需要进一步研究.在该准完备基的基础上,根据具体的原子体系和物理问题全面地选择组态进行 RCI 计算.此时可以选取比 MCDF-SCF 计算多得多的组态,尽可能地充分考虑关联作用.在充分考虑关联作用的基础上,可进一步分别考虑 Breit 相互作用、QED 修正等,研究各种机理对原子结构的影响.

本文首先具体计算了 He $1s2p^3P_{0,1,2}$ 的精细结构分裂. He 只有两个电子,关联作用相对容易处理,且有 Drake 等非相对论的精密理论计算值以及实验值作比较,以验证我们构建的准完备基的有效性.我们的准完备基组 ($n \leq 9$) 收敛到 1 cm^{-1} 范围内,RCI 计算的基态总能量比 Drake 的非相对论值更低,展示出相对论效应对 He 的影响,见表 2. 本文对 He 的能级计算误差主要来源于关联作用,根据具体物理问题对精度的要求,通过扩大准完备基组关联

作用还能继续收敛. 在目前的计算精度下, 足以阐明 He $1s2p\ ^3P_{0,1,2}$ 精细结构反常的机理. 由于有 Drake 精密的非相对论计算值, 我们可以按第二节讨论的方式对关联作用进行校正, 见表 3. 在此基础上进一步阐明 Breit 作用、QED 作用等对计算精度的影响. 关联校正后得到的激发能与实验值误差小于 0.5 cm^{-1} , 见表 4. 这主要是由于 GRASPVU 程序对自能的处理不够准确, 对于更高精度的计算需要进一步研究. 关联作用的贡献在等电子序列中按 Z^{-1} 标度, 因此我们的计算方案可推广到相对论效应重要的高 Z 类 He 体系. 在充分考虑关联作用的基础上, 其他物理量的计算结果 (如精细结构分裂 (见表 5) 和电磁跃迁速率 (见表 6) 等) 也与实验符合很好. 本文构建准完备基的方案也适用于任何多电子体系. 以 Mg 为例, 我们用准完备基准确计算出了它的 $3\ ^3D, 4\ ^3D$ 精细结构, 与实验测量符合很好, 见表 9. 阐明了其精细结构次序是自旋-轨道相互作用、关联作用、Breit 作用、交换作用的相对论校正这

四种相互抵消的机理竞争的结果.

4. 结 论

我们提出的构建准完备基的方案是全相对论的, 适用于各种原子体系, 可以广泛地满足实验的需求. 储存环可以把各种不同离化度的原子进行长时间存储, 为精密的测量提供了很好的物理环境. 对于高离化度的原子体系, 相对论效应重要, 在等电子序列中关联作用对其能级的贡献相对百分比更小. 我们的计算可以很好地处理关联作用, 准确地计算各种离化度原子的结构及电磁跃迁等物理量, 阐明储存环实验测量中的各个物理效应. 我们的计算提供的理论参数还可以满足天体物理、惯性约束核聚变等方面的研究需要.

感谢银河超级计算中心和北京应用物理与计算数学研究所对本工作的大力支持!

- [1] Eidelsberg M, Crifo-Magnant F, Zeippen C J 1981 *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **43** 455
- [2] Dalgarno A 1979 *Adv. At. Mol. Phys.* **15** 37
- [3] Kallman T R, Palmeri P 2007 *Rev. Mod. Phys.* **79** 79
- [4] Clark R E H, Reiter D H 2005 *Nuclear Fusion Research: Understanding Plasma-Surface Interactions* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag) Volume **78**
- [5] Lindl J D, Amendt P, Berger R L, Glendinning S G, Glenzer S H, Haan S W, Kauffman R L, Landen O L, Suter L J 2004 *Phys. Plasmas* **11** 339
- [6] Larsson M 1995 *Rep. Prog. Phys.* **58** 1267
- [7] Xia J W, Zhan W L, Wei B W, Yuan Y J, Song M T, Zhang W Z, Yang X D, Yuan P, Gao D Q, Zhao H W, Yang X T, Xiao G Q, Man K T, Dang J R, Cai X H, Wang Y F, Tang J Y, Qiao W M, Rao Y N, He Y, Mao L Z, Zhou Z Z 2002 *Nucl. Instrum. Meth. A* **488** 11
- [8] Augustin I 2007 *Nucl. Instrum. Meth. B* **261** 1014
- [9] Drake G W F, Yan Z C 1992 *Phys. Rev. A* **46** 2378
- [10] Mann J B, Johnson W R 1971 *Phys. Rev. A* **4** 41
- [11] Grant I P, McKenzie B J 1980 *J. Phys. B* **13** 2671
- [12] Grant I P 2006 *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules* (New York: Springer) pp222—228, 562—568
- [13] Drake G W F 1988 *Can. J. Phys.* **66** 586
- [14] Zhang T, Yan Z C, Drake G W F 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1715
- [15] Drake G W F, Martin W C 1998 *Can. J. Phys.* **76** 679
- [16] Fischer C F 1986 *Comput. Phys. Rep.* **3** 273
- [17] Grant I P 1970 *Adv. Phys.* **19** 747
- [18] Brown G E, Ravenhall D G 1951 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **208** 552
- [19] Sucher J 1980 *Phys. Rev. A* **22** 348
- [20] Parpia F A, Fischer C F, Grant I P 1996 *Comput. Phys. Commun.* **94** 249
- [21] Peng Y L, Han X Y, Wang M S, Li J M 2005 *J. Phys. B* **38** 3825
- [22] Qing B, Chen S H, Gao X, Li J M 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2448
- [23] Parpia F A, Tong M, Fischer C F 1992 *Phys. Rev. A* **46** 3717
- [24] Mohr P J, Plunien G, Soff G 1998 *Phys. Rep.* **293** 227
- [25] Fullerton L W, Rinker Jr G A 1976 *Phys. Rev. A* **13** 1283
- [26] NIST Atomic Spectra Database Levels Form (http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html)
- [27] Pastor P C, Giusfredi G, Natale P D, Hagel G, Mauro C D, Inguscio M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 023001
- [28] Xie L Y, Dong C Z, Ma X W, Yuan P, Yan J, Qu Y Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1965 (in Chinese) [颜录有、董晨钟、马新文、袁萍、颜君、曲一至 2002 物理学报 **51** 1965]
- [29] Dall R G, Baldwin K G H, Byron L J, Truscott A G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 023001
- [30] Burger J M, Lurio A 1971 *Phys. Rev. A* **3** 76
- [31] Drake G W F 1979 *Phys. Rev. A* **19** 1387
- [32] Łach G, Pachucki K 2001 *Phys. Rev. A* **64** 042510
- [33] Schiff B, Pekeris C L 1964 *Phys. Rev.* **134** A638
- [34] Zhao P, Lawall J R, Pipkin F M 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 592

- [35] Drake G W F, Nörtershäuser W, Yan Z C 2005 *Can. J. Phys.* **83** 311 *Lett.* **25** 4244
- [36] Wang X L, Liu L T, Gao X, Shen C, Li J M 2008 *Chin. Phys. Phys. B* **12** 893
- [37] Isaksen S, Anderson A, Anderson T, Ramanujam P S 1979 *J. Phys. B* **12** 893

Full-relativistic multi-configuration self-consistent calculation of atomic structures and physical properties ——Construction of “quasi-complete basis sets” and configuration interaction calculations*

Qing Bo¹⁾ Cheng Cheng^{2)†} Gao Xiang²⁾ Zhang Xiao-Le²⁾ Li Jia-Ming¹⁾²⁾

1) (*Key Laboratory of Atomic and Molecular Nano Sciences of Ministry of Education, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*Department of Physics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

(Received 19 June 2009; revised manuscript received 20 October 2009)

Abstract

Based on the variation principle, many methods have been developed in atomic structure calculations. A high quality complete basis set is essential to the calculation of atomic structures. We present how to construct quasi-complete basis sets through Dirac-Fock calculations and multi-configuration Dirac-Fock self-consistent field calculations by using the full-relativistic GRASP-VU program package, which is based on the multi-configuration Dirac-Fock method. The relativistic configuration interaction calculations are carried out by using the quasi-complete basis sets to adequately consider correlations. The relativistic retardation effect of electromagnetic interactions and the quantum electron dynamic corrections are also taken into account. Our calculation results of He agree well with other theoretical results and experimental results, which validates the feasibility of our calculation scenario. Our calculations are full-relativistic, and can be extended to high Z helium-like ions in which the relativistic effect is important. Our scenario of constructing quasi-complete basis sets can be used in any many-electron atomic system. We calculated the energy levels of Mg and elucidated the mechanism of its interesting fine-structure splittings of 3^3D and 4^3D levels.

Keywords: quasi-complete basis set, multi-configuration Dirac-Fock self-consistent field method, relativistic configuration interaction

PACC: 3120A, 3120T, 3130

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10734040), the National High-Tech ICF Committee of China, and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2006CB921408).

† Corresponding author. E-mail: chengcheng_devote@sjtu.edu.cn