

非相对论性和相对论性原子组态 相互作用理论

激发能量和辐射跃迁几率

赵 中 新 李 家 明

(中国科学院物理研究所)

1984年8月29日收到

提 要

我们建立的非相对论性和相对论性原子组态相互作用理论计算方法可用来计算低度激发态的激发能量和辐射跃迁几率(包括允许跃迁和禁戒跃迁)。为了检查我们的计算程序,分别用两种方法计算了氢原子 $N=2$ 激发态的激发能和相应的辐射跃迁几率。结果表明: 非相对论性理论和相对论性理论计算结果基本一致。原子激发能量的精度为千分之几, 振子强度的精度为百分之几。上述原子组态相互作用理论方法可用于计算任何原子或离化态原子。

一、引 言

磁约束受控核聚变研究中,较高原子序的杂质(如碳、氧、铁、钨等)对热核等离子体的影响是一个重要的课题。当前,在典型的 Tokamak 实验条件下,高离化态原子的同组态磁偶极跃迁谱线(钪至镍离子的 $n=2$ 壳层,铜至钼离子的 $n=3$ 壳层)一般是在紫外或真空紫外波段。由于技术上的方便,这些谱线可被用来诊断等离子体的离子温度,等离子体转动速度和杂质输运速率^[1-4]。为了系统地识别这些可能作为诊断用的谱线,需要建立能够以1%之内的精度计算出跃迁谱线的理论方法,同时由于涉及较重的元素,需要采用相对论性的理论。天文光谱分析方面也需要能够定量计算原子或离化态原子跃迁谱线的理论方法。所以我们平行建立了非相对论性和相对论性原子组态相互作用理论计算程序。氢原子对于电子关联作用的影响比较敏感,并且具有跃迁光谱数据^[5]和精确的辐射跃迁几率^[6],为了检验我们的计算程序,我们同时用非相对论和相对论性理论方法计算了氢原子由基态 $1'S$ 到低度激发态 $2^3S, 2^1S, 2^3P, 2^1P$ 的激发能和辐射跃迁几率。相对论性理论和非相对论性理论计算结果基本相同。原子激发能的精度一般为千分之几,允许跃迁振子强度的精度一般为百分之几。另外我们也用该理论方法计算了氢原子禁戒跃迁几率,与实验值^[7]相比符合较好。上述理论计算表明: 我们的原子组态相互作用理论方法可推广计算任何原子或离化态原子。对于低度激发的原子或离化态原子,我们的理论计算方法基本上可以满足上述各方面应用的要求。

二、原子组态相互作用理论与辐射跃迁几率

对于原子与电磁场相互作用的量子体系,当电磁场采用库仑规范,哈密顿算符可写为

$$H = H_a + H_{cm} + H_{a,cm}. \quad (1)$$

其中 H_a , H_{cm} 分别是原子和电磁场哈密顿算符, $H_{a,cm}$ 是原子与电磁场相互作用算符. 具体表式如下:

$$H_a = \begin{cases} \sum_i \left(c \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{P}_i + \beta_i m c^2 - \frac{Z e^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} & (\text{相对论性}); \\ \sum_i \left(\mathbf{P}_{i/2m}^2 - \frac{Z e^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} & (\text{非相对论性}). \end{cases} \quad (2)$$

相对论性原子哈密顿算符中我们略去了量子电动力学的一些高阶项,如 Lamb 移位, Breit 相互作用等. 这些高阶项的影响可用微扰理论处理.

$$H_{cm} = \sum_{k,\lambda} \left(a_{k\lambda}^\dagger a_{k\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega. \quad (3)$$

其中 $a_{k\lambda}^\dagger$, $a_{k\lambda}$ 是产生和湮灭算符.

$$H_{a,cm} = \begin{cases} \sum_i - e \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{A} & (\text{相对论性}); \\ \sum_i - e / (m c) \mathbf{P}_i \cdot \mathbf{A} & (\text{非相对论性}). \end{cases} \quad (4)$$

本文中 e 为电子电荷 $e = -|e|$. 非相对论性原子与电磁场相互作用算符中我们略去了 $\frac{e^2}{2m c^2} \mathbf{A}^2$ 和 $\frac{e \hbar}{2m c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \times \mathbf{A}$ 两项. 因为我们将只讨论单光子过程,而单光子过程里主要考虑电偶极跃迁过程. 量子化电磁矢势为

$$\mathbf{A} = \sum_{k,\lambda} \sqrt{\frac{2\pi \hbar c^2}{V \omega}} [a_{k\lambda} \hat{\epsilon}_{k\lambda} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + a_{k\lambda}^\dagger \hat{\epsilon}_{k\lambda}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}]. \quad (5)$$

这里 V 是归一化体积, $\hat{\epsilon}_{k\lambda}$ 是光子偏振矢量.

1. 原子组态相互作用理论

处理原子结构问题,我们首先从原子自洽场理论^[8,9]出发. 具体地将原子哈密顿算符写为

$$H_a = H_0 + H'. \quad (6)$$

其中 H_0 和 H' 分别为自洽场理论下的原子哈密顿算符和所谓的“残余相互作用”算符.

$$H_0 = \begin{cases} \sum_i [c \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{P}_i + \beta_i m c^2 + V_{\text{rscf}}^{(i)}] & (\text{相对论性}); \\ \sum_i [\mathbf{P}_{i/(2m)}^2 + V_{\text{nrscf}}^{(i)}] & (\text{非相对论性}). \end{cases} \quad (7)$$

$$H' = \sum_i - \left(V_i + \frac{Z e^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (8)$$

(7) 式中 $V_{\text{rscf}}^{(i)}$, $V_{\text{nrscf}}^{(i)}$ 分别是相对论和非相对论性原子自洽势能^[8,9]. “残余相互作用”

用”算符 H' 中 V_i 对于两种情况分别为 $V_{rsct}^{(i)}$ 和 $V_{nrscf}^{(i)}$. H' 可分为单电子算符 H'_1 和双电子算符 H'_2 :

$$\begin{aligned} H'_1 &= \sum_i - \left(V_i + \frac{Ze^2}{r_i} \right); \\ H'_2 &= \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}. \end{aligned} \quad (9)$$

原子自洽场理论中, 各个单电子轨函数 φ_η 基本上对应于原子壳层模型中各个次壳层. 相对论性和非相对论性单电子轨函数^[8,9]写为

$$\varphi_\eta = \begin{cases} \frac{1}{r} \begin{pmatrix} G_{n\kappa}(r) & Y_{lm} \\ iF_{n\kappa}(r) & Y_{lm} \end{pmatrix} & (\text{相对论性}); \\ \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm} \chi_{sm_i} & (\text{非相对论性}). \end{cases} \quad (10)$$

这里 η 表示量子数组. 相对论时为: $n\kappa jm$, 非相对论时为: $nlm_l m_i$. 原子全部单电子轨函数的集合 $\{\varphi_\eta\}$ (包括全部束缚态和连续态) 展成了单电子 Hilbert 空间 (即正交完备基). 原子全部 k 个次壳层电子占有数组 $(\omega_{\eta_1}, \omega_{\eta_2}, \dots, \omega_{\eta_k})$ 构成原子组态, 其电子总数 $N = \sum_i \omega_{\eta_i}$. 对于一定的原子组态, 耦合全部电子角动量, 从全部单电子轨函数的反对称化乘积可建立原子组态波函数^[10]. 所有组态波函数的集合 $\{\phi_i(\Gamma\gamma)\}$ 展成了多电子体系 Hilbert 空间 (即正交完备基). 原子总波函数可在这组基上线性展开. 这里, 对于相对论性组态波函数, 其耦合量子数组 Γ 为 $\tau J \pi$ (J, π 分别为 N 个电子的总角动量和宇称, τ 为其它量子数组, 如高位数, 旋度等), γ 为 J 的 z 分量 M . 对于非相对论性组态波函数, Γ 为 τSL (S, L 为 N 个电子的总自旋和总轨道角动量, τ 为其它量子数组, 如高位数等), γ 为 S 和 L 的 z 分量 M_S, M_L . 组态波函数中电子角动量耦合次序为: 首先耦合各个次壳层内等价电子的角动量, 然后将所有次壳层等价电子的总角动量耦合得到 N 个电子的总角动量.

文献[8]和[9]中原子自洽场理论是单组态近似图象下的原子结构理论. 严谨的原子总波函数可在多电子 Hilbert 空间 (即组态波函数展成的完备基 $\{\phi_i(\Gamma\gamma)\}$) 线性展开. 即

$$\Psi(\Gamma\gamma) = \sum_i C_i \phi_i(\Gamma\gamma). \quad (11)$$

其中 C_i 为展开系数. 在原子总波函数正交归一条件下采用变分方法,

$$\delta \int \Psi^*(\Gamma\gamma) (H_a - E) \Psi(\Gamma\gamma) d\tau. \quad (12)$$

得到多电子波函数本征方程:

$$\sum_i (H_{ij} - E) C_i = 0 \quad (13)$$

其中原子哈密顿算符矩阵元 H_{ij} 为

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int \phi_i^*(\Gamma\gamma) H_0 \phi_j(\Gamma\gamma) d\tau + \int \phi_i^*(\Gamma\gamma) H' \phi_j(\Gamma\gamma) d\tau \\ &= \langle i | H_0 | j \rangle + \langle i | H'_1 | j \rangle + \langle i | H'_2 | j \rangle \end{aligned} \quad (14)$$

求解本征方程即将原子哈密顿算符矩阵对角线化,可得到本征能量 E^a 及其对应的原子总波函数 $\Psi_a(\Gamma\gamma)$, 其展开系数为本征矢量 (C_i^a) . 本征能量系列 $(E^1, E^2, \dots, E^a, \dots)$ 对应着原子由基态起一系列原子激发态的原子能量. 方程(14)中 H_0 算符矩阵对应着原子自洽场理论,因此 H_0 矩阵元是对角线化的. 本文中原子组态相互作用理论是在自洽场理论基础上进一步考虑了残余相互作用而逼近严谨解. 残余相互作用算符 H' 的矩阵元可分为角度系数和径向积分两个部分. H' 为标量算符,其矩阵元角度系数部分包含了角动量及宇称守恒定律. 矩阵元角度系数是耦合量子数组 Γ 的函数,而与 Γ 的投影量子数组 γ 无关. 矩阵元角度系数可通过解析运算(即 Racah 代数运算)得到,也可通过计算机程序^[11,12]来计算得到. 径向积分可通过数值积分方法计算得到.

应用原子组态相互作用理论进行实际计算时,方程(11)只能采取有限的 N 个束缚组态波函数的线性组合. 因此只能考虑原子由基态起有限的 M 个激发态结构(一般 $M < N$). 而严谨的原子总波函数应为无限个组态波函数的线性组合(包括束缚类和连续组态). 因此如何选取重要的组态保证方程(11)收敛将是一个重要的物理问题,我们将在第三节以氢原子低度激发态结构为例阐明之. 对于高度的激发态结构将涉及无限的束缚组态和连续组态波函数,因此需要进行多通道理论计算,这已超出本文讨论的范畴,将另文报道.

2. 原子与电磁场相互作用——振子强度

采用微扰论方法计算原子由初态 $E^a\Gamma'\gamma'$ 吸收光子跃迁到末态 $E^a\Gamma\gamma$ 的几率时,对于没有极化的原子(其初态 $E^a\Gamma'\gamma'$ 的简并度为 g_β), 跃迁几率可写为

$$W_{\beta a} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{g_\beta} \sum_{\gamma, \gamma'} |\langle (n_{\kappa\lambda} - 1) \otimes \Psi_a(\Gamma\gamma) | H_{a,cm} | \Psi_\beta(\Gamma\gamma) \otimes n_{\kappa\lambda} \rangle|^2 \delta(E^a - E^\beta - \hbar\omega) \quad (15)$$

其中 $|\Psi(\Gamma'\gamma') \otimes n_{\kappa\lambda}\rangle$ 表示原子和辐射场的量子态. 原子与电磁场相互作用算符 $H_{a,cm}$ 可按电磁多极矩 $T_i^{(k)}$ 展开,其跃迁几率为

$$\begin{aligned} W_{\beta a} &= \frac{2\pi}{\hbar g_\beta} \frac{2\pi\hbar e^2}{V\omega} \langle n_{\kappa\lambda} | a_{\kappa\lambda}^\dagger a_{\kappa\lambda} | n_{\kappa\lambda} \rangle \sum_{\gamma, \gamma'} |\langle \Psi_a(\Gamma\gamma) | T_i^{(k)} | \Psi_\beta(\Gamma'\gamma') \rangle|^2 \\ &\quad \cdot \delta(E^a - E^\beta - \hbar\omega). \\ &= \left(\frac{n_{\kappa\lambda} c}{V} \right) \left(\frac{4\pi^2 e^2}{\omega c} \right) \frac{1}{g_\beta} \sum_{\gamma, \gamma'} |\langle \Psi_a(\Gamma\gamma) | T_i^{(k)} | \Psi_\beta(\Gamma'\gamma') \rangle|^2 \delta(E^a - E^\beta - \hbar\omega). \quad (16) \end{aligned}$$

多极矩算符 $T_i^{(k)}$ 为 k 秩不可约张量,根据 Wigner-Eckart 定理,多极矩跃迁矩阵元写为

$$\langle \Psi_a(\Gamma\gamma) | T_i^{(k)} | \Psi_\beta(\Gamma'\gamma') \rangle = (-)^{\Gamma-\gamma} \begin{pmatrix} \Gamma & k & \Gamma' \\ -\gamma & \lambda & \gamma' \end{pmatrix} \langle \Psi_a(\Gamma) \| T^{(k)} \| \Psi_\beta(\Gamma') \rangle \quad (17)$$

这里 Γ, γ 分别表示原子中 N 个电子的总角动量及其 z 分量. 相对论时 Γ, γ 分别为 J 和 M . 非相对论时,电子角动量采取 $L-S$ 耦合表象. 对于非相对论性原子光吸收跃迁,我们只考虑电偶极跃迁(即 $k=1$),其对应的算符 $T^{(1)}$ 与自旋无关(即 $\Delta S=0$). 因此方程(17)中 Γ, γ 分别为 L 和 M_L , 这时只考虑总轨道角动量的简并度,即 $g_\beta = (2L'+1)$. 如果将原子总波函数(11)式代入,约化矩阵元写为

$$\langle \Psi_a(\Gamma) \| T^{(k)} \| \Psi_\beta(\Gamma') \rangle = \sum_i \sum_j C_i^a C_j^\beta \langle \phi_i(\Gamma) \| T^{(k)} \| \phi_j(\Gamma') \rangle. \quad (18)$$

组态波函数的约化矩阵元可进一步简化为跃迁电子的单电子轨函数的约化矩阵元, 即

$$\langle \psi_i(\Gamma) \| T^{(k)} \| \psi_j(\Gamma') \rangle = g_{ij} \langle \varphi_{\eta} \| T^{(k)} \| \varphi_{\eta'} \rangle \delta_{\Gamma_1, \Gamma'_1} \quad (19)$$

这里 η, η' 为初末态单电子轨函数的角动量. Γ_1, Γ'_1 为初末态的 $(N-1)$ 个电子波函数的量子数组. 系数 g_{ij} 基本上由角动量再耦合系数组成. g_{ij} 可解析求解也可用我们的计算机程序计算得到. 因此跃迁几率可写为

$$W_{\beta\alpha} = \left(\frac{n_{\kappa\lambda} c}{V} \right) \left(\frac{4\pi^2 e^2}{\omega c} \right) \frac{1}{g_{\beta}(2k+1)} \left| \sum_{i,j} C_i^{\alpha} C_j^{\beta} g_{ij} \langle \varphi_{\eta} \| T^{(k)} \| \varphi_{\eta'} \rangle \right|^2 \delta(E^{\alpha} - E^{\beta} - \hbar\omega) \quad (20)$$

跃迁几率中 δ 函数表明了能量守恒定律, 当考虑原子激发态自然线宽, 碰撞加宽以及多普勒加宽时, 这 δ 函数应写为吸收光谱的线形函数 $g(\hbar\omega)$.

本文中, 我们采取多极矩展开形式计算相对论性吸收跃迁矩阵元^[13]. 如采取库仑规范, 单电子波函数的磁多极矩约化矩阵元为

$$\begin{aligned} & \langle n\kappa j \| T^{(k)}(m) \| n'\kappa'j' \rangle \\ &= i^{k+1} c \frac{(2k+1)}{\sqrt{2}} \left[\int G_{n\kappa}^{(r)} j_k \left(\frac{\omega r}{c} \right) F_{n'\kappa'}(r) dr \langle \kappa j l \| \chi^{(k,1,k)} \| \kappa'j'l' \rangle \right. \\ & \quad \left. - \int F_{n\kappa}(r) j_k \left(\frac{\omega r}{c} \right) G_{n'\kappa'}(r) dr \langle \kappa j l \| \chi^{(k,1,k)} \| \kappa'j'l' \rangle \right] \quad (21) \end{aligned}$$

为了表达方便以下将省略径向被积函数的自变量符号. 电多极矩约化矩阵元为

$$\begin{aligned} & \langle n\kappa j \| T_i^{(k)}(e) \| n'\kappa'j' \rangle \\ &= i^k c \left[\int G_{n\kappa} j_{k-1} F_{n'\kappa'} dr \left[\frac{(2k-1)(k+1)}{2} \right]^{1/2} \langle \kappa j l \| \chi^{(k-1,1,k)} \| \kappa'j'l' \rangle \right. \\ & \quad - \int G_{n\kappa} j_{k+1} F_{n'\kappa'} dr \left[\frac{(2k+3)k}{2} \right]^{1/2} \langle \kappa j l \| \chi^{(k+1,1,k)} \| \kappa'j'l' \rangle \\ & \quad - \int F_{n\kappa} j_{k-1} G_{n'\kappa'} dr \left[\frac{(2k-1)(k+1)}{2} \right]^{1/2} \langle \kappa j l \| \chi^{(k-1,1,k)} \| \kappa'j'l' \rangle \\ & \quad \left. + \int F_{n\kappa} j_{k+1} G_{n'\kappa'} dr \left[\frac{(2k+3)k}{2} \right]^{1/2} \langle \kappa j l \| \chi^{(k+1,1,k)} \| \kappa'j'l' \rangle \right]. \quad (22) \end{aligned}$$

方程(22)即跃迁矩阵元速度公式. 如采取所谓的“长度规范”, 磁多极矩约化矩阵元和方程(21)一样, 而电多极矩算符为,

$$T_{\lambda}^{(k)}(e) = T_{i\lambda}^{(k)}(e) + \left(\frac{k+1}{k} \right)^{1/2} T_{\lambda\lambda}^{(k)}(e).$$

其中纵向电多极矩 $T_{\lambda\lambda}^{(k)}(e)$ 的约化矩阵元为

$$\begin{aligned} & \langle n\kappa j \| T_{\lambda\lambda}^{(k)}(e) \| n'\kappa'j' \rangle \\ &= i^k c \left\{ \left[- \int G_{n\kappa} j_{k-1} F_{n'\kappa'} dr \left[\frac{k(2k-1)}{2} \right]^{1/2} \langle \kappa j l \| \chi^{(k-1,1,k)} \| \kappa'j'l' \rangle \right. \right. \\ & \quad - \int G_{n\kappa} j_{k+1} F_{n'\kappa'} dr \left[\frac{(k+1)(2k+3)}{2} \right]^{1/2} \langle \kappa j l \| \chi^{(k+1,1,k)} \| \kappa'j'l' \rangle \\ & \quad + \int F_{n\kappa} j_{k-1} G_{n'\kappa'} dr \left[\frac{k(2k-1)}{2} \right]^{1/2} \langle \kappa j l \| \chi^{(k-1,1,k)} \| \kappa'j'l' \rangle \\ & \quad \left. \left. + \int F_{n\kappa} j_{k+1} G_{n'\kappa'} dr \left[\frac{(k+1)(2k+3)}{2} \right]^{1/2} \langle \kappa j l \| \chi^{(k+1,1,k)} \| \kappa'j'l' \rangle \right] \right\} \end{aligned}$$

$$+ \frac{(2k+1)}{\sqrt{2}} \left[\int G_{n\kappa} j_k G_{n'\kappa'} dr \langle \kappa j l \| c^k \| \kappa' j' l' \rangle + \int F_{n\kappa} j_k F_{n'\kappa'} dr \langle \kappa j l \| c^k \| \kappa' j' l' \rangle \right] \quad (23)$$

采用长度规范时(跃迁矩阵元为长度公式)矩阵元中含 j_{k-1} 的项将消去。因此,采用速度公式计算跃迁矩阵元,其径向积分的主要部分是在波函数 r 较小的区域,而采用长度公式时其主要部分是在波函数的 r 较大区域。当原子波函数为近似解时两种公式的计算结果可能有偏差,波函数为严谨解时其结果相同。方程中约化矩阵元可写为

$$\langle \kappa j l \| \chi^{(k', l, k)} \| \kappa' j' l' \rangle = [(2j+1)(2j'+1)(2k+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} l' & \frac{1}{2} & j' \\ k' & 1 & k \\ l & \frac{1}{2} & j \end{Bmatrix} (-1)^l [6(2l'+1)(2l+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & k' & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (24)$$

这里 $k' = k+1, k, k-1$.

$$\langle \kappa j l \| c^k \| \kappa' j' l' \rangle = (-1)^{j-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} [(2j+1)(2j'+1)]^{1/2}. \quad (25)$$

非相对论性偶极近似单电子轨道函数约化矩阵元写为

$$\begin{aligned} \langle nl \| \mathbf{P}/m \cdot \hat{\epsilon}_{\kappa\lambda} \| n'l' \rangle &= i\omega_{nl, n'l'} \langle nl \| \mathbf{r} \cdot \hat{\epsilon}_{\kappa\lambda} \| n'l' \rangle \\ &= i\omega_{nl, n'l'} \langle nl \| D \| n'l' \rangle. \end{aligned} \quad (26)$$

其中 $\omega_{nl, n'l'} = (\epsilon_{nl} - \epsilon_{n'l'})/\hbar$; $\epsilon_{nl}, \epsilon_{n'l'}$ 为单电子轨道函数的轨道能。

$$\langle nl \| D \| n'l' \rangle = \int P_{nl}(r) P_{n'l'}(r) r dr [(2l'+1)(2l+1)]^{1/2} (-1)^{l'+1} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (27)$$

方程(26)为跃迁矩阵元速度公式,其长度公式为 $i\omega \langle nl \| D \| n'l' \rangle$, 其中

$$\omega = (E^\alpha - E^\beta)/\hbar.$$

由初态 $E^\beta \Gamma' \gamma'$ 到末态 $E^\alpha \Gamma \gamma$ 的光吸收截面为, $\sigma_{\beta\alpha} = W_{\beta\alpha}/I_{\kappa\lambda}$, 其中 $I_{\kappa\lambda} = n_{\kappa\lambda} c/V$ 为入射光强。吸收截面可写为

$$\begin{aligned} \sigma_{\beta\alpha} &= \left(\frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{mc} \right) \left(\frac{2m}{\hbar \omega g_\beta (2k+1)} \right) |\langle \Psi_\alpha(\Gamma) \| T^{(k)} \| \Psi_\beta(\Gamma) \rangle|^2 \delta(E^\alpha - E^\beta - \hbar\omega) \\ &= \frac{\pi e^2 \hbar}{mc} f_{\beta\alpha} \delta(E^\alpha - E^\beta - \hbar\omega) \\ &= 0.144 f_{\beta\alpha} \delta(E^\alpha - E^\beta - \hbar\omega) \quad (\text{原子单位}). \end{aligned} \quad (28)$$

这里 $f_{\beta\alpha}$ 是无量纲的数,定义为原子由初态 $E^\beta \Gamma' \gamma'$ 吸收光子跃迁到末态 $E^\alpha \Gamma \gamma$ 的光学振子强度^[14]。吸收截面正比于光学振子强度密度(即 $f_{\beta\alpha} \delta(E^\alpha - E^\beta - \hbar\omega)$)。振子强度写为

$$f_{\beta\alpha} = \frac{2m}{\hbar\omega_{\beta}} \frac{1}{(2k+1)} |\langle \Psi_{\alpha}(\Gamma) \| T^{(k)} \| \Psi_{\beta}(\Gamma') \rangle|^2. \quad (29)$$

非相对论偶极跃迁振子强度的长度公式可写为

$$f_{\beta\alpha} = \frac{2m\omega}{3\hbar g_{\beta}} |\langle \Psi_{\alpha}(\Gamma) \| D \| \Psi_{\beta}(\Gamma') \rangle|^2.$$

而

$$\langle \Psi_{\alpha}(\Gamma) \| D \| \Psi_{\beta}(\Gamma') \rangle = \sum_{i,j} C_i^{\alpha} C_j^{\beta} g_{ij} \langle nl \| D \| n'l' \rangle. \quad (30)$$

由细致平衡原理, 原子由初态 $E^{\alpha}\Gamma\gamma$ 发射光子跃迁到末态 $E^{\beta}\Gamma'\gamma$ 的振子强度为 $g_{\alpha}f_{\alpha\beta} = -g_{\beta}f_{\beta\alpha}$. 我们定义吸收跃迁振子强度 $f_{\beta\alpha}$ 为正, 发射跃迁振子强度 $f_{\alpha\beta}$ 为负. 原子激发态的相应辐射寿命 τ 可写为

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{\beta} W_{\alpha\beta} = \sum_{\beta} \frac{2e^2\omega_{\alpha\beta}^2}{mc^3} |f_{\alpha\beta}|, \quad (31)$$

这里对所有可能的末态 β 求和.

三、结果与讨论

为了检验我们建立的非相对论性和相对论性原子组态相互作用理论计算程序, 我们同时用这两种理论方法计算了氮原子由基态 1^1S 到低度激发态 $2^3S, 2^1S, 2^3P, 2^1P$ 的激发能和这些能态之间的辐射跃迁几率(即振子强度). 表 1 展示了计算结果.

由于氮原子相对论效应不显著 ($Z\alpha=2/137 \ll 1$), 所以非相对论和相对论性的理论计算结果基本相同. 我们首先比较了原子激发能(即基态和激发态间的跃迁谱线)的理论计算值和实验光谱数据. 理论值一般在千分之几的精度之内. 对于激发态间的跃迁谱线, 其跃迁能量的相对大小秩序与实验相符合, 而其绝对误差在几十个毫电子伏特之内, 相对精度一般在百分之几. 但由于 2^3P-2^1P 激发能的绝对数值很小(为 254meV), 因此其相对误差比较大, 后面还将进一步讨论. 我们计算的光学振子强度与精确的理论值^[6]比较, 相对误差一般为百分之几.

在我们的理论方法中, 组态波函数是由单电子轨函数的乘积式波函数经过角动量耦合和反对称化构成. 这些单电子轨函数展成正交完备基, 并基本上对应着原子壳层模型的各个壳层(包括了激发的壳层). 因此我们采用的原子激发型的组态波函数主要是在 r 较大的区域. 在计算中增加这种类型的组态波函数对 r 较小区域的原子总波函数影响较小, 所以影响其绝对收敛的速率. Froese-Fischer 的多组态 Hartree-Fock 理论^[15]所采用的单电子波函数不一定对应较真实的单电子激发轨函数, 而是由变分方法得到的, 一般约束在 r 较小的区域. 因此其绝对收敛速率比较快. 例如其计算的氮原子激发能的精度一般在万分之六左右, 而我们的计算值在千分之三左右. 但是在其多组态 Hartree-Fock 理论计算里, 基态采用的单电子波函数和激发态采用的单电子波函数不是正交归一的. 因此在计算跃迁矩阵元时会增加一些困难. 我们的理论方法采用共同的完备基, 因此可方便地用于各种跃迁过程的理论计算.

原子组态相互作用理论方法中, 其主要的物理问题是如何选取重要的组态以保证计

表 1 He 原子的激发能级和振子强度

能级跃迁	激发能量 ^[1] (实验值) (eV)	振子强度 (文献值)	非相对论性组态相互作用理论		相对论性组态相互作用理论	
			能 量 (eV)	振子强度	能 量 (eV)	振子强度
1'S 阈能(IP)	24.585	-----	24.620(0.16)*	-----	24.623(0.17)	-----
1'S-2'S	19.811	$3.04 \times 10^{-14}(\text{M}^1)[18]$	19.839(0.14)	-----	19.836(0.13)	1.30×10^{-14}
		$(5.6 \times 10^3)s^1$				$(13.0 \times 10^3)s$
		$2.24 \times 10^{-14}(\text{M}^1)[19]$				
		$(7.5 \times 10^3)s^1$				
1'S-2'S	20.606	-----**	20.670(0.31)	-----	20.670(0.31)	-----
1'S-2'S ⁰	20.955	$3.58 \times 10^{-8}(\text{E}^1)[18]$	20.989(0.16)	-----	20.988(0.16)	$4.05 \times 10^{-9}(\text{E}^1)\nu$
		$2.83 \times 10^{-8}(\text{E}^1)[20]$				
		$1.03 \times 10^{-10}(\text{M}^2)[18]$				
		$1.05 \times 10^{-10}(\text{M}^2)[19]$				$6.92 \times 10^{-11}(\text{M}^2)$
1'S-2'S ⁰	21.208	$0.2762(\text{E}^1)[21]$	21.306(0.46)	0.282V	21.306(0.46)	0.282v
		$0.252(\text{E}^1)[18]$		0.294L		0.294L
2'S-2'S	0.796	$1.65 \times 10^{-14}(\text{M}^1)[18]$	0.831(4.40)	-----	0.834(4.77)	5.5×10^{-16}
2'S-2'S ⁰	1.144	$0.539(\text{E}^1)[21]$	1.150(0.52)	0.693V	1.152(0.69)	0.693v
		$0.609(\text{E}^1)[18]$		0.522L		0.522L
2'S-2'S ⁰	1.398	$1.57 \times 10^{-8}(\text{E}^1)[18]$	1.467(4.94)	-----	1.470(5.15)	$2.92 \times 10^{-9}\nu$
		$1.83 \times 10^{-8}(\text{E}^1)[22]$				
2'S-2'S ⁰	0.348	$1.5 \times 10^{-8}(\text{E}^1)[22]$	0.319(-8.33)	-----	0.318(-8.62)	$1.7 \times 10^{-9}(\text{E}^1)\nu$
		----- (M^2)				$8.8 \times 10^{-11}(\text{M}^2)$
2'S-2'S ⁰	0.602	$0.3764(\text{E}^1)[21]$	0.636(5.65)	0.360V	0.636(5.65)	0.361v
		$0.392(\text{E}^1)[18]$		0.401L		0.401L
2'S-2'S ⁰	0.254	-----	0.317(24.8)	-----	0.318(25.2)	$(2^3\text{P}^0-2^1\text{P}^0):3.80 \times 10^{-12}(\text{M}^1)$
						$(2^3\text{P}^0-2^1\text{P}^0):1.58 \times 10^{-12}(\text{M}^1)$
						$(2^3\text{P}^0-2^1\text{P}^0):4.17 \times 10^{-17}(\text{M}^1)$

*: 误差之百分比. **: 无单光子跃迁. t: 寿命(单位为秒). L: 长度公式值. v: 速度公式值. E¹, M¹, M²: 分别为电偶极, 磁偶极, 磁四极跃迁.

算收敛。由于电子-电子之间的静电相互作用,当其中一个电子被激发而伸张到外区,另一个电子则感受较小的电荷屏蔽而收缩到内区。由于有效地增强了对激发电子的电荷屏蔽进一步促使激发电子向外伸张。描述这样“伸缩”变化模式的组态是氦原子单激发态理论计算中需要考虑的主要组态。对于氦原子基态和激发态以同样程度分别选取了这类组态后,激发能的计算很快收敛。表 1 中的理论计算一般选取十几个组态。

前面作为标准的振子强度值是 Pekeris 等人的理论计算结果^[6]。Pekeris 等人在六维空间选取了比较灵活的尝试波函数,并应用变分方法有效地考虑了电子关联作用^[16,17]。对于低度激发的氦原子,其计算的原子总能量基本上达到绝对收敛,相应的原子激发能也收敛为精确值,长度公式和速度公式的振子强度值相同。Johnson 等人采用的相对论无规相近似理论 (RRPA)^[18],虽然长度和速度公式计算的振子强度值相同,但是其激发能有偏差,例如其 1^1S-2^1P 的振子强度为 0.252, 低于 Pekeris 值 8.8%。Froese-Fischer 计算的振子强度^[15],长度公式值为 0.2753,速度公式值为 0.2744,分别比 Pekeris 的值小 0.4% 和 0.7%。

在我们的理论计算中,原子激发能的精度为千分之几,但由于原子总波函数没有完全趋近严谨解,所以振子强度的长度公式值和速度公式值有偏差。由于采用速度公式计算振子强度时,其径向积分的主要部分是在原子总波函数 r 较小的区域。而采用长度公式计算时,其径向积分的主要部分是在 r 较大的区域。因此可以进一步分析两种公式计算得到的振子强度。对于氦原子三重态,由于原子总能量收敛较好,其原子总波函数在 r 的中程和长程区域趋近严谨解较好。因此用长度公式计算振子强度的结果较好。反之对于氦原子单重态,由于原子总能量收敛较差,其原子总波函数在长程区域较差。所以用长度公式计算振子强度的结果较差,这时应采用速度公式。我们的振子强度理论计算值的精度一般为百分之几。Pekeris 的理论计算结果虽然精度比较高,但对于计算多电子原子则有一定困难。我们的理论方法可方便地推广计算任何原子或离化态原子。这里我们还计算了氦原子禁戒跃迁振子强度,结果列在表 1。对于 1^1S-2^3S 磁偶极跃迁,振子强度为 1.30×10^{-4} , 2^3S 的寿命为 13.0×10^3s , 而实验测量寿命为 $9 \pm 3 \times 10^3s$ ^[7]。一般原子亚稳态寿命的理论值可能要大于实验值。

采用组态相互作用理论计算不同的原子或离化态原子的各种激发态时,如何选取主要的组态以保证计算尽快收敛是一个重要的物理问题,以后我们还将作进一步的探讨。本文中原子组态相互作用理论方法是采用变分方法建立的,因此计算原子高度激发态间的激发能时误差比较大。例如表 1 所列的 $N=2$ 激发态间的激发能,误差增加到百分之几。因此需要更进一步精确的理论能够考虑无限的束缚组态和连续组态,即多通道理论计算方法,这已超出本文范畴。但对于低度激发的原子或离化态原子,目前我们建立的非相对论性和相对论性原子组态相互作用理论方法可做为光谱分析的基础,并且也可受控核聚变研究方面以及天文物理方面提供有关的原子数据。

中国科学院物理研究所对本课题组的支持,本所计算机应用研究组和中国科学院计算中心同志们提供的帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] K. H. Burell *et al.*, *Phys. Rev. A* **29**(1984), 1343.
- [2] R. C. Isler *et al.*, *Nucl. Fusion*, **23**(1983), 1017.
- [3] J. R. Roberts *et al.*, *Phys. Rev. A* **27**(1983), 1721.
- [4] B. Denne *et al.*, *Phys. Rev. A* **28**(1983), 206.
- [5] C. E. Moore, Atomic Energy Level NSRDS-NBS 35, Vol. I (1971).
- [6] B. Schiff, C. L. Pekeris, and Y. Accad, *Phys. Rev. A* **4**(1971), 885.
- [7] J. R. Woodworth, H. W. Moos, *Phys. Rev.*, **A12**(1975), 2455.
- [8] 李家明, 赵中新, 物理学报, **30**(1981), 105.
- [9] 李家明, 赵中新, 物理学报, **31**(1982), 97.
- [10] I. I. Sobel'men, Introduction to The Theory of Atomic Spectra, New York, (1972), 5.
- [11] A. Hibbert, *Computer Phys. Commun.*, **2**(1971), 180.
- [12] I. P. Grant, *Computer Phys. Commun.*, **4**(1973), 263.
- [13] I. P. Grant, *J. Phys.*, **B7**(1974), 1458.
- [14] U. Fano, *Rev. Modern Phys.*, **40**(1968), 441.
- [15] C. Froese Fischer, The Hartree-Fock Method For Atoms, New York, (1977).
- [16] B. Schiff, H. Lifson, C. L. Pekeris, and P. Rabinowitz, *Phys. Rev.*, **140**(1965), A1104.
- [17] C. L. Pekeris, *Phys. Rev.*, **112**(1958), 1649; **115**(1959), 1216; **126** (1962), 143; **126** (1962), 1470; **127** (1962) 509.
- [18] W. R. Johnson, C. D. Line, A. Dalgarno, *Phys. Rev.*, **A15**(1977), 154.
- [19] G. W. F. Darke, *Phys. Rev.*, **A3**(1971), 908.
- [20] G. W. F. Darke, *J. Astrophys.*, **172**(1972), 205; **163**(1971), 439; **156**(1969), 1199.
- [21] W. L. Wiese, M. W. Smith, B. M. Glennon, Atomic Transition Probabilities NSRDS-NBS 4 Vol. I (1966).
- [22] G. W. F. Darke, A. Dalgarno, *J. Astrophys.*, **157**(1969), 459.

NON- RELATIVISTIC AND RELATIVISTIC ATOMIC CONFIGURATION INTERACTION THEORY

EXCITATION ENERGY AND RADIATIVE TRANSITION PROBABILITY

ZHAO ZHONG-XIN LI JIA-MING

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

We have established the non-relativistic and relativistic atomic configuration interaction methods to calculate excitation energies of low excited states as well as radiative transition probabilities for allowed and forbidden transitions. In order to check our computer codes, we have calculated the excitation energies for $N=2$ states and the corresponding radiative transition rates for the atomic helium. The results of our non-relativistic and relativistic calculations agree with each other. The excitation energies are accurate within a few thousandths, the corresponding radiative transition probabilities within a few percents. Our methods can be readily applied to other atoms as well as ionized atoms.