

专题: 原子分子和材料物性数据

原子分子和材料物性数据专题编者按

DOI: [10.7498/aps.74.240102](https://doi.org/10.7498/aps.74.240102)CSTR: [32037.14.aps.74.240102](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.240102)

原子分子及极端条件材料物性数据, 在聚变科学、航空航天与天体物理等领域前沿研究中扮演着关键角色. 在聚变科学研究中, 等离子体辐射输运系数以及相关能级、截面等原子分子参数, 直接决定了等离子体内部的物质与能量转化过程; 而聚变装置第一壁材料的热力学与抗辐照性能, 则直接关系到聚变堆未来商业化发展的成败. 在航空航天领域, 超高温大气辐射参数的精度与完备性, 是高超声速飞行器辐射加热设计准确性与可靠性的基础; 材料在高温高超声速服役环境下的热力学及辐射性能, 更是高超飞行器材料选型与热防护设计的核心依据. 随着我国在聚变科学与航空航天等国家重大需求领域的快速发展, 对原子分子与材料物性参数的精确研制及相关前沿基础研究能力提出了日益迫切的需求.

近年来, 我国学者在极端条件原子分子与材料物性参数的研制及相关基础研究中取得了显著进展, 涌现出一批具备国际影响力与实际应用价值的重要成果, 也推动了一大批优秀中青年科学家的迅速成长. 在能力建设方面, 国内已系统建立了涵盖宽状态区间和材料种类的理论模拟方法与实验测量技术, 可系统开展各类原子分子体系的能级、光谱、截面、辐射光谱、粒子能损等原子分子参数, 以及热力学、热弹性、热输运等极端条件材料物性参数的高精度研究. 在研究贡献方面, 相关工作已经在国际上产生重要影响, 所研制的关键参数也有效支撑了我国惯性约束聚变和磁约束聚变等国家重大领域的实际需求.

受《物理学报》编辑部委托, 我们组织了本期“原子分子与材料物性数据”专题, 邀请二十余位国内优秀青年科学家共同撰稿. 本专题内容涵盖典型原子分子体系的精密能级与光谱、电子/离子-原子/分子碰撞截面、等离子体中带电粒子能损及等离子体不透明度研究, 以及材料状态方程、热力学、热弹性、热输运、电导与热导率等极端条件物性研究. 专题以理论与实验数据研究论文为主体, 既呈现了领域最前沿的研究进展, 也包括了典型体系原子分子与材料物性参数的研制与评估工作. 希望本专题能够尽可能全面地反映国内原子分子数据和极端条件材料物性数据领域的近期发展动态, 为原子分子和材料物性数据在我国相关领域应用和相关前沿研究提供有益参考.

(客座编辑: 吴勇, 高兴誉, 宋海峰, 王建国 北京应用物理与计算数学研究所)

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Preface to the special topic: Atomic, molecular and materials properties data

DOI: [10.7498/aps.74.240102](https://doi.org/10.7498/aps.74.240102)CSTR: [32037.14.aps.74.240102](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.240102)

专题: 原子分子和材料物性数据

卷积神经网络辅助无机晶体弹性性质预测*

刘宇杰^{1) #} 王振宇^{1) #} 雷航^{1) #} 张国宇¹⁾ 戚家伟^{2) †}高志斌^{1) ‡} 孙军³⁾ 宋海峰²⁾ 丁向东³⁾

1) (西安交通大学材料科学与工程学院, 金属多孔材料全国重点实验室, 西安 710049)

2) (北京应用物理与计算数学研究所, 计算物理全国重点实验室, 北京 100088)

3) (西安交通大学材料科学与工程学院, 金属材料强度全国重点实验室, 西安 710049)

(2025 年 1 月 25 日收到; 2025 年 3 月 18 日收到修改稿)

无机晶体材料因具有优异的物理和化学特性, 在多个领域展现出广泛的应用潜力. 弹性性质 (如体积模量和剪切模量) 对预测材料的电导率、热导率及力学性能具有重要作用, 然而, 传统实验测量方法存在成本高、周期长等问题. 随着计算方法的进步, 理论模拟逐渐成为独立于实验的研究方法. 近年来, 基于图神经网络的机器学习方法在无机晶体材料的弹性性质预测中取得了显著成果, 尤其是晶体图卷积神经网络 (CGCNN) 在材料数据的预测和扩展方面表现出色. 本研究利用从 Matbench v0.1 数据集中收集的 10987 个材料的体积模量和剪切模量数据, 训练了两个 CGCNN 模型, 基于预训练的模型成功实现了对 80664 个无机晶体结构弹性模量的预测. 为保证数据质量, 筛选了材料电子带隙在 0.1—3.0 eV 之间, 并去除了含有放射性元素的化合物. 预测数据来源于两个主要数据集: 一是从 Materials Project 数据库中筛选出的 54359 个晶体结构, 构成 MPED 弹性数据集; 二是 Merchant 等 (2023 *Nature* **624** 80) 通过深度学习和图神经网络方法发现的 26305 种晶体结构, 构成 NED 弹性数据集. 最终, 本研究预测了 80664 种无机晶体的体积模量和剪切模量, 丰富了现有的材料弹性数据资源, 并为材料设计提供了更多的数据支持. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00104> 中访问获取.

关键词: 无机晶体材料, 弹性模量, 机器学习, 力学性质预测**PACS:** 07.05.Tp, 61.72.-y, 62.20.D-**DOI:** 10.7498/aps.74.20250127**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250127

1 引言

无机晶体材料因具有独特的物理和化学特性, 在电子^[1,2]、光学^[3,4]、热学^[5]和力学^[6,7]等多个领域展现出巨大的应用潜力, 其弹性性质 (如体积模量 (B) 和剪切模量 (G) 等) 对预测电导率^[8]、热导率^[9,10]和力学性能^[11]等物理性质有关键作用. 例如, 自

20 世纪 50 年代 Pugh^[12] 的研究以来, 体积模量与剪切模量之比已成为理解和预测材料延展性的重要指标^[13-17]. 因此, 无机晶体材料弹性数据对预测材料性能至关重要, 且为功能材料 (如热电、压电、铁电材料) 的性能优化提供了重要的基础数据.

然而, 传统实验测量方法在获取无机晶体材料弹性模量方面存在成本高、周期长等局限. 随着算力提升和计算方法的改进, 通过理论模拟的方法可

* 国家自然科学基金 (批准号: 12104356, 52250191)、计算物理全国重点实验室基金和国家重点研发计划 (批准号: 2023YFB4604100) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: xian_jiawei@iapcm.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhibin.gao@xjtu.edu.cn

以缓解实验测量方式的成本问题. 比如, 基于密度泛函理论 (DFT)^[18] 的应力-应变关系分析法^[19], 这种方法通过求解材料的电子结构来精确预测其力学性能. 另一种常见的模拟方法是分子动力学 (MD) 模拟^[20], 即通过经典模型/机器学习势函数对材料的能量、原子位移和原子受力进行模拟, 从而估算出其弹性模量等力学性质. 除此之外, 介观尺度的蒙特卡罗模拟 (MC)^[21] 和宏观尺度的有限元分析 (FEA)^[22] 也可以作为有效的模拟工具, 前者适用于研究系统的统计性质, 后者则能模拟大规模的复杂结构与部件. 这些模拟方法获得的数据与实验测量结果比较接近, 但在处理大规模数据时, 通常会面临较高的计算成本和周期. 因此, 如何在保证预测精度的同时提升计算效率, 已成为当前亟待解决的核心问题. 人工智能 (AI) 和机器学习技术的快速发展, 使得获取更多无机晶体材料的弹性性质数据成为可能^[23,24], 并为传统模拟方法提供了更高效的替代方案.

数据驱动的方式已经成为一种扩大材料空间的有效方式^[25], 但获取高质量的大量数据仍然是一个挑战. 近年来的一些研究发现, 许多机器学习模型在预测晶体结构弹性性质中表现出较好的效果, 其中, Xie 和 Grossman^[26] 提出的晶体图卷积神经网络 (crystal graph convolutional neural networks, CGCNN) 备受瞩目. 这种模型能够有效地将晶体信息转换为图信息, 进一步处理图结构数据, 捕捉节点间复杂映射关系, 提升特征学习能力, 预测材料的性质. 受 CGCNN 启发, 多个图神经网络模型应运而生, 如轨道图卷积神经网络 (orbital graph convolutional neural network, OGCNN)^[27]、原子线图神经网络 (atomic line graph neural network, ALIGNN)^[28]、图注意力图神经网络 (graph attention network graph neural network, GATGNN)^[29]、连接优化晶体图网络 (connection optimized crystal graph network, coGN) 及其扩展版本 (connection optimized next-generation crystal graph network, coNGN)^[30]. 如何在众多图卷积模型框架中选择在训练集之外依然保持较好泛化性的模型呢? 最近的一项研究为我们提供了启示, Omee 等^[31] 评估了 8 种图神经网络 (graph neural network, GNN) 模型在 5 个分布外 (out-of-distribution, OOD) 测试集上的性能, 特别针对弹性数据集的结果表明, CGCNN 模型在 LOCO (leave-one-cluster-out) 和

SparseXsingle (single-point targets with the lowest structure density) 测试中取得了最小的平均绝对误差 (MAE), 在不同数据集上的表现稳定且准确, 这说明 CGCNN 模型在数据集之外具有很好的泛化能力和异常值发现与探索能力.

虽然目前在弹性模量数据库方面取得了一些进展, 2015 年开始, de Jong^[32] 等结合实验数据与第一性原理计算, 设计了一种高通量的第一性原理计算方法, 系统性地研究了数千种无机晶体材料的弹性常数, 并构建了详细的弹性属性数据库. 此外, 国外主流数据库如 Materials Project^[33] 包含了超过 10000 种材料的弹性常数数据; AFLOW^[34] 提供了约 6000 种无机材料的弹性数据; OQMD (open quantum materials database)^[35] 则涵盖了大约 4000 种材料的相关信息. 然而, 国内数据库相对较少, 虽然 Atomly^[36] 数据库包含了大量的材料数据, 但无机晶体的弹性数据仍然占其中较少一部分. 因此, 建立一个富含无机晶体材料弹性性质的数据集显得尤为必要.

本文收集 10987 个体积模量和剪切模量的晶体结构以及对应的性质, 训练了两个弹性模量 CGCNN 模型, 基于预训练的 CGCNN 模型预测了收集的无机晶体结构的弹性模量, 扩大了整个材料空间的弹性模量数据集. 其流程大致如下: 利用 Matbench v0.1 中从 Materials Project 收集的包含 10987 个材料条目的体积模量和剪切模量数据集^[37], 训练了两个从晶体学信息文件 (CIF) 映射到体积模量和剪切模量的 CGCNN 模型. 由于带隙过大会导致较差的电导率, 且放射性元素对人体有害, 我们对收集的未含有模量信息的数据做了进一步筛选, 筛选标准为带隙在 0.1—3.0 eV 之间, 同时剔除包含放射性元素的单质及化合物. 预测的晶体结构数据主要来源于以下两部分: 1) 从 Materials Project^[33] 数据库获取的晶体结构, 共筛选出 54359 个材料, 这些晶体结构组成的数据集记为 Materials Project elastic dataset (MPED) 数据集; 2) Merchant 等^[38] 通过深度学习和图神经网络 (GNN) 发现的晶体结构, 共筛选出 26305 种结构, 这些晶体结构组成的数据集记为 nature elastic dataset (NED) 数据集. 最终, 预测了 80664 种无机晶体结构的体积模量和剪切模量, 一定程度上丰富了现有的弹性数据资源, 还能为功能材料性能设计与优化提供更多的数据支持.

2 方法

2.1 数据获取

Matbench_v1.0 测试集^[37]中包含 13 个不同材料属性, 通过 python 的 matminer 包可以实现数据的下载. 本文使用了该数据集中的两个收集自 Materials Project 数据库的数据集, 它们专门处理弹性属性: “matbench_log_gvrh”(用于从结构预测 DFT $\log_{10}$ vrh 平均剪切模量) 和 “matbench_log_kvrh”(用于从结构预测 DFT $\log_{10}$ vrh 平均体积模量), 这两个数据集包含相同的材料条目, 都是 10987 个, 旨在通过 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 平均方法预测剪切模量 (G) 和体积模量 (B). 由于这些数据标准化和全面性的特点, 它们成为训练机器学习模型、预测关键弹性特性的理想选择.

获取高通量数据集可能具有一定挑战性. 然而, 最近机器学习的进展极大推动了稳定材料的发现. Merchant 等^[38]利用深度学习和图神经网络 (GNN) 来拓展材料发现的范围, 尤其是无机晶体的研究. 他们的工作通过在凸包中添加 381000 个新条目, 扩大了已知材料的范围, 比之前的数据集增加了十倍. 我们通过 GitHub 访问了他们的数据集: https://github.com/google-deepmind/materials_discovery. 该库的 “by_composition” 文件夹中包含了 377221 个有效的 CIF 文件, 这些文件与 CGCNN 兼容. 此外, 还提供了一个汇总的 CSV 文件, 包含带隙、晶体对称性和分解能等数据. 这些材料包括 2—6 种元素, 原子序数范围为 2—106. 我们在其中筛选出带隙在 0.1—3.0 eV 之间的稳定结构, 有 30199 种, 排除掉对人体有害的放射性元素后, 这个数字降低至 26305. 另一方面, 来自 Materials Project 的其他数据进一步补充了这些数据集, 并支持通过开源 API 有针对性地检索材料属性, 具体来说, 通过筛选带隙在 0.1—3.0 eV 之间且无放射性元素的结构, 得到了 54359 种不同的结构. 总体而言, 共获得了 80664 种稳定的结构, 这些资源为高通量计算和分析提供了坚实的基础.

2.2 晶体图卷积神经网络 (crystal graph convolutional neural networks)

如图 1 所示, CGCNN 通过将晶体结构映射为图表示, 其中节点代表原子 (使用 92 维 one-hot 向量编码原子属性), 边表示原子间的化学键 (通过高

斯展开处理原子间距). 对于多体结构信息, 模型直接编码了键长信息, 而键角和二面角虽未显式表示, 但通过多层图卷积的消息传递机制进行隐式学习——每一层卷积层利用非线性函数将当前节点的特征、相邻节点的特征及连接边的特征进行融合, 更新节点表示, 从而逐步捕获更复杂的局部结构信息; 长程相互作用则通过设定合适的截断半径和多层卷积的迭代传递来获取. 对于局部畸变导致的对称性破缺 (如 Jahn-Teller 效应), CGCNN 通过精确记录每个原子的局部配位环境, 结合图卷积层的非线性变换能力, 可以有效捕捉这些结构畸变. 最终, 模型通过全局池化操作将所有原子特征整合为晶体表示, 既保持了局部结构信息的完整性, 又能有效表达全局的结构特征, 这种层级化的特征提取机制使得 CGCNN 能够在保持模型简洁性的同时, 准确描述晶体材料的本质特征.

本文设计了 3 个卷积层. 每个卷积层首先收集邻近原子、中心原子和键的信息, 并将这些特征拼接在一起. 随后, 特征通过一个全连接层, 并应用 Sigmoid 门控机制进行调节, 最后使用 softplus 激活函数进行非线性变换. 接下来, 通过一个池化层将原子级信息聚合到晶体级别, 并接入一个转换层, 将卷积特征转换为全连接层特征. 最终, 模型接入两个全连接隐藏层以进一步提取特征. 由于弹性性能与晶体结构密切相关, CGCNN 模型能够有效捕捉晶体结构的关键特征, 因此可直接用于从晶体结构预测弹性性能. 值得一提的是, 还有一些工作通过更精确的方式预测模量^[39]. 为了提高模型的收敛性, 本文采用自适应矩估计 (adaptive moment estimation, Adam) 优化方法, 初始学习率设置为 0.001. Adam 结合了动量和均方根反向传播 (root mean square propagation, RMSProp) 的优点, 通过计算梯度的一阶矩 (均值) 和二阶矩 (未中心化的方差) 来动态调整学习率, 对初始学习率不敏感. 最终, 模型在测试集上的平均绝对误差 (MAE) 为 $0.0981 \log_{10}(\text{GPa})$ (剪切模量) 和 $0.0790 \log_{10}(\text{GPa})$ (体积模量), 验证了其预测精度. 为了进一步优化模型, 在 Adam 优化器的基础上, 手动调整了训练迭代步数、卷积层数量和隐藏层数量, 并选择验证集上表现最佳的模型. 通过计算训练集、验证集和测试集的 MAE 和 R^2 分数, 确定了最终模型. 最后, 关于该部分的更多信息可以参考补充材料 (online).

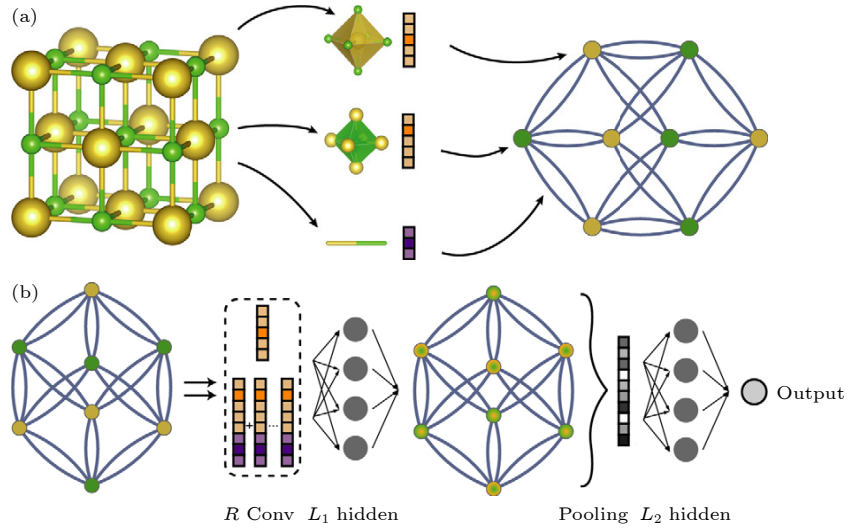


图1 晶体图卷积神经网络 (a) 晶体图的构造: 晶体结构被转换为图形, 其中节点代表单位原胞中的原子, 边缘则表示原子之间的连接. 每个节点和边都用对应于晶体中原子和化学键的向量进行表征; (b) 晶体图顶部的卷积神经网络结构: 在每个节点上构建 R 个卷积层和 L_1 个隐藏层, 从而形成一个新的图, 其中每个节点表示该原子的局部环境. 经过池化操作后, 将代表整个晶体的向量连接到 L_2 隐藏层, 然后连接到输出层, 以进行预测^[26]

Fig. 1. Illustration of the crystal graph convolutional neural networks: (a) Construction of the crystal graph. Crystals are converted to graphs with nodes representing atoms in the unit cell and edges representing atom connections. Nodes and edges are characterized by vectors corresponding to the atoms and bonds in the crystal, respectively. (b) Structure of the convolutional neural network on top of the crystal graph. R convolutional layers and L_1 hidden layers are built on top of each node, resulting in a new graph with each node representing the local environment of each atom. After pooling, a vector representing the entire crystal is connected to L_2 hidden layers, followed by the output layer to provide the prediction^[26].

2.3 弹性性能

Jia 等^[40]提出了一种方法, 通过体积模量 (B) 和剪切模量 (G) 精确估算材料的其他弹性性质 (如泊松比、声速等), 这种方法比实验测量效率更高、周期更短. 因此, 当获得材料的体积模量 (B) 和剪切模量 (G) 时, 就可以估算出其他弹性性质. 而 CGCNN 模型能够较为准确地预测材料的体积模量 (B) 和剪切模量 (G), 所以, 基于 MPED 数据集和 NED 数据集的基本物理量 (如密度等), 结合上述方法, 可以估算出弹性特性和声速等一系列物理量. 具体计算方法如下^[40,41]:

$$v_l = \sqrt{[B + (4/3)G]/\rho}, \quad (1)$$

$$v_t = \sqrt{G/\rho}, \quad (2)$$

$$v_s = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (3)$$

其中 v_l , v_t 和 v_s 分别为纵向声速、横向声速和平均声速, ρ 为材料密度.

另外, 已经证明泊松比 (ν) 可以由下式求得^[42,43]:

$$\nu = \frac{x^2 - 2}{2x^2 - 2}, \quad (4)$$

其中 x 为纵向声速与横向声速之比, 即 $x = v_l/v_t$.

先前的研究表明德拜温度 θ_D 与平均声速 v_s 成正比, 所以德拜温度可以根据弹性模量计算出来^[44]:

$$\theta_D = \frac{\hbar v_s}{k_B} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3}, \quad (5)$$

其中, $\hbar$ 是约化普朗克常数, v_s 为平均声速, k_B 是玻尔兹曼常数, N 表示原胞内的原子数, V 是原胞体积.

2.4 机器学习性能评估指标

在机器学习中, 平均绝对误差 MAE 和决定系数 R^2 是评估回归模型表现的常用指标. MAE 衡量预测误差的平均幅度, 定义如下:

$$\text{MAE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|, \quad (6)$$

其中, y_i 为实际值, $\hat{y}_i$ 为预测值. MAE 值越小, 表示模型的预测精度越高. 此外, 判定系数 R^2 (coefficient of determination) 的具体计算公式为

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}, \quad (7)$$

其中, $\bar{y}$ 表示实际值的平均值. R^2 值越接近 1, 表明模型拟合效果越好.

3 结果

3.1 CGCNN 模型评估

在之前的研究中, Wang 等^[45] 通过将机器学习设计策略用于高强度铝锂合金的开发中发现径向基函数神经网络 (radial basis function neural networks, RBF) 的预测能力优于反向传播神经网络 (back propagation neural networks, BP). 为了说明 CGCNN 模型的优势, 本文对比了 CGCNN 和其他机器学习模型的性能, 例如随机森林 (random forest)、极端梯度提升 (extreme gradient boosting, XGBoost)、支持向量回归 (support vector regression, SVR)、梯度提升 (gradient noosting) 和决策

树 (decision tree). 为了和晶体结构保持相关性, 选取原胞的平均原子序数、平均原子质量、平均电负性、空间群号、密度和每原子体积为特征构建模型. 图 2 展示了六种模型在预测剪切模量 (G) 和体模量 (B) 时的性能对比. 其中, 图 2(a) 与图 2(b) 分别展示了剪切模量模型的平均绝对误差 (MAE) 和决定系数 (R^2), 图 2(c) 和图 2(d) 分别展示了预测体模量模型的平均绝对误差 (MAE) 和决定系数 (R^2). 由于模型在验证集和测试集的性能可以评价其在训练集之外的泛化能力, 因为本文用验证集和测试集的 MAE 和 R^2 均值来评价模型性能的好坏, 图中 MAE 按照均值从小到大, R^2 按照均值从大到小排列. 结果表明, CGCNN 模型在验证集和测试集上均表现出较低的 MAE 和较高的 R^2 , 显示出其在预测剪切模量和体模量方面具有更高的精度和可靠性.

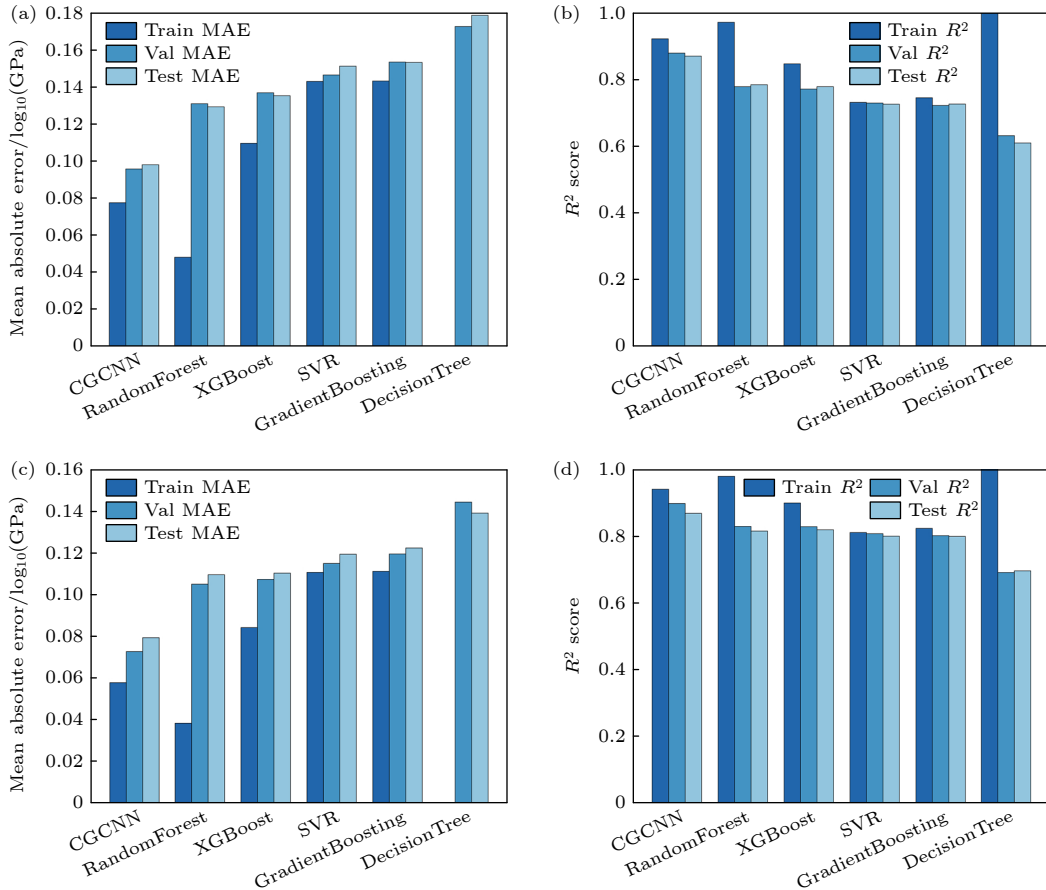


图 2 剪切模量 ((a), (b)) 和体模量 ((c), (d)) 的训练集 (Train)、验证集 (Val) 和测试集 (Test) 在晶体图卷积神经网络 (CGCNN)、随机森林 (random forest)、极限梯度提升 (XGBoost)、支持向量回归 (SVR)、梯度提升 (gradient boosting) 和决策树 (decision tree) 的平均绝对误差 (MAE) 和决定系数 (R^2)

Fig. 2. Mean absolute error (MAE) and coefficient of determination (R^2) for the training set (Train), validation set (Val), and test set (Test) of shear modulus ((a), (b)) and bulk modulus ((c), (d)) in crystal graph convolutional neural network (CGCNN), random forest (RF), extreme gradient boosting (XGBoost), support vector regression (SVR), gradient boosting (GB), and decision tree (DT).

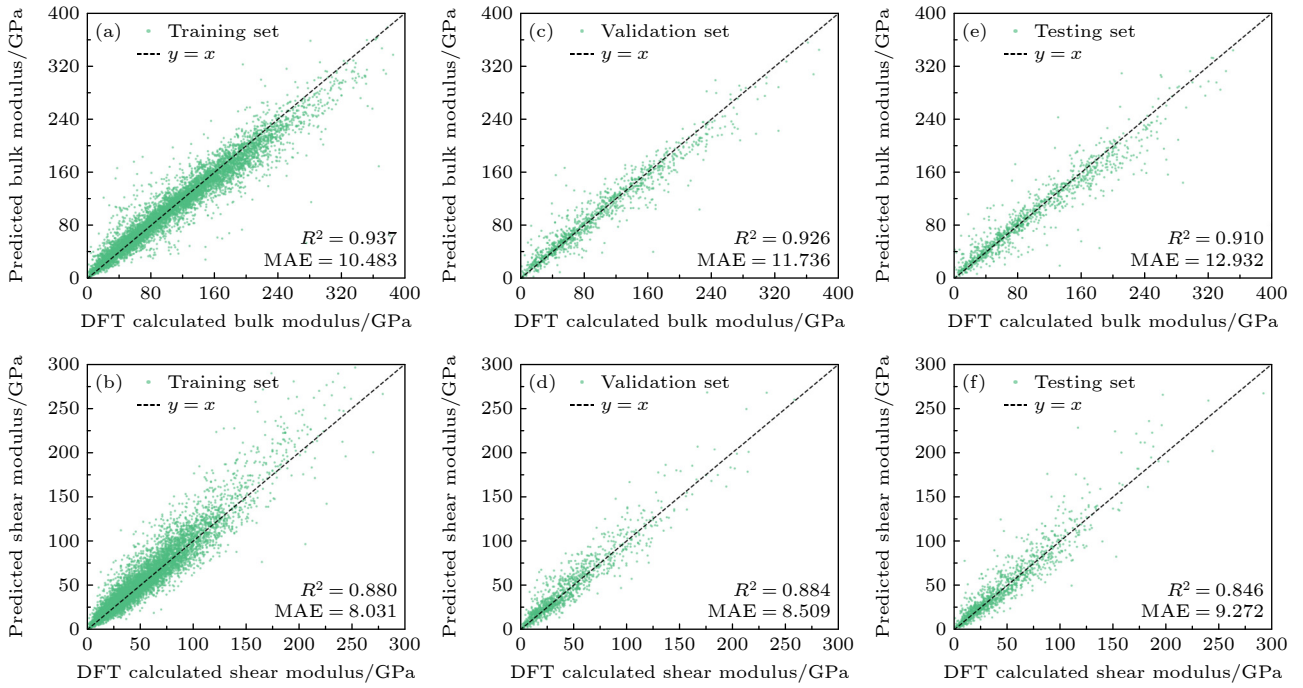


图3 利用CGCNN模型所预测的体积模量与剪切模量结果与DFT计算值对比分析 (a)和(b), (c)和(d)以及(e)和(f)分别为在训练集、验证集和测试集的结果

Fig. 3. Comparison between the volume modulus and shear modulus predicted by CGCNN model and the calculated values of DFT. (a) and (b), (c) and (d), (e) and (f) are the results in the train set, validation set, and test set, respectively.

进一步地, 对本文模型进行了评估, 将 Matbench v0.1^[37] 中的 10987 个数据分为训练集、验证集和测试集训练模型, 图3为训练的 CGCNN 模型的弹性模量的训练集、验证集和测试集的结果. 从图3(a)和图3(b)可以看到, 在训练集上模型表现较好, DFT 计算值和模型的输出结果接近, 说明模型预测结果与 DFT 计算值之间具有较高的线性相关性. 剪切模量和体积模量的 R^2 分别为 0.936 和 0.880, 并且都具有较低的 MAE, 均不超过 11, 表明模型在训练集上的表现良好. 和图3(a)与图3(b)相似, 图3(c)和图3(d)以及图3(e)和图3(f)分别为验证集和测试集的结果, MAE 和 R^2 略逊色于训练集结果且较为合理. 这是因为模型在训练集上更能准确拟合数据, 并且测试集的结果表明模型具备一定的泛化能力, 但在某些样本上存在预测误差. 通过训练集、验证集和测试集的对比分析, 可以看出模型在训练集上的拟合效果较好, 并且在测试集上的表现仍具有较高的预测精度和可靠性.

3.2 预测数据集的信息统计

3.1 节已验证 CGCNN 在预测剪切模量和体积模量方面的出色性能. 基于此, 本文将该模型应

用于更大规模的数据集, 包括来自 MPED 数据集的 54359 种材料以及 NED 数据集筛选的 26305 种材料^[38]. 对所预测的数据集进行了详细的统计分析, 主要目的在于: 通过晶系分布 (含 70+元素、7 大晶系)、原子构型及成分特征验证数据代表性, 发现低对称性晶系 (单斜/三斜) 占比高、氧化物主导等特征符合材料学规律; 揭示一些结构特征, 低对称性晶系 (单斜/三斜) 占比高、氧化物主导等符合材料学规律, 兼具少量复杂结构. 需要说明的是, 尽管该数据集在材料组分与结构表征方面优势显著, 但关键力学参数 (如剪切模量 G 、体积模量 B) 的缺失限制了其深度应用. 为此, 本研究通过建立物性预测模型, 系统补充了缺失参数, 有效拓展了数据集的应用维度. 此外, 本文公开了元素频率表、晶系分布图等统计细节, 研究者可通过这些可视化数据快速定位目标样本 (如特定元素或晶系材料), 显著降低数据筛选成本.

具体来说, 将 MPED 和 NED 两个数据集中的晶系、原胞内的原子数和元素出现次数分布用统计图刻画出来 (如图4和图5). 其中, 图4是来源于 MPED 数据集的晶系、原胞原子数和元素统计结果, 图4(a)展示了数据集中 7 种晶系的分布情况. 单斜晶系 (Monoclinic) 占比最高, 为 29.6%,

对应 16101 个结构; 三斜晶系 (Triclinic) 次之, 占比 26.4%, 对应 14461 个结构; 正交晶系 (Orthorhombic) 占比 19.4%, 包含 10538 个结构; 四方晶系 (Tetragonal) 和三方晶系 (Trigonal) 分别占 7.5% (4100 个) 和 7.5% (4077 个); 立方晶系 (Cubic) 和六方晶系 (Hexagonal) 分别占 6.9% (3721 个) 和 2.5% (1361 个). 图 4(b) 是原胞中原子数量的分布直方图, 总体来看, 原胞中原子数分布较为广泛, 其中原子数量较少 (小于 150) 的结构占据绝大多数. 随着原胞中原子数量的增加, 出现频率显著下降. 特别是当原胞中原子数超过 250 后, 频率显著降低, 但仍有少量复杂的晶体结构原胞原子数接近达到 444 个. 图 4(c) 展示了数据集中 77 种元素的出现频率分布. 横轴包含数据集中所有出现的元素, 按照出现频率从高到低排列, 纵轴为对应的元素出现次数. 其中, 氧 (O) 元素出现频率最高, 显

著高于其他元素, 表明氧化物在数据集中占据主导地位. 其他常见元素包括锂 (Li)、硫 (S)、镁 (Mg)、钠 (Na)、铁 (Fe) 等, 均在材料中多次出现. 稀有气体元素如氙 (Xe)、氪 (Kr) 和铑 (Rh) 等出现频率最低, 表明这些元素仅在极少数材料中存在. 分布呈现出明显的长尾效应, 大多数元素的频率集中在较低范围, 只有少数元素出现次数非常高. 另一方面, 图 5 来源于 NED 数据集. 图 5(a) 数据显示三斜和单斜晶系占据主导地位, 而六方晶系则极为稀少. 由图 5(b) 得知大部分材料的原胞原子数较低, 原子数在 3—40 之间的结构占主要比例. 图 5(c) 中, 氧化物主导了数据集的材料构成, 少数元素 (如氧、硒) 占据显著比例, 而稀土元素则频率较低. 这两组图表直观地展示了材料在晶体结构、原子数量和化学成分等方面的分布特征, 为进一步研究材料的性质提供了重要的统计依据.

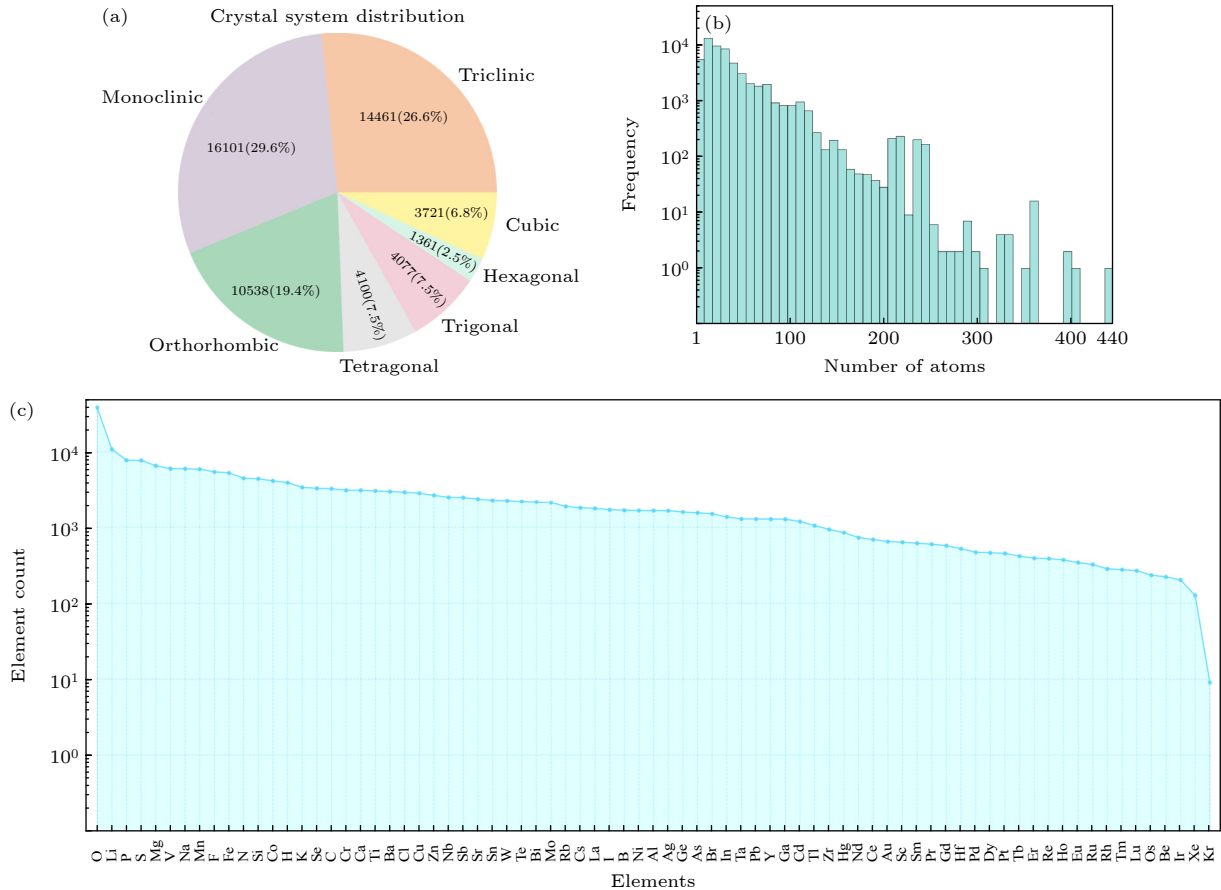


图 4 来自 MPED 数据集的预测数据集的统计分析 (a) 7 种晶系分布, 单斜晶系最常见 (16101 个结构), 其次是三斜晶系 (14461 个结构), 最少的是六方晶系 (1361 个结构); (b) 数据集原胞中的原子数范围 (1—444 个原子) 的分布; (c) 元素分布, 显示了 77 种不同元素的出现频率. 该数据集包括过渡金属、主族元素和稀土元素, 其中氧的出现频率最高

Fig. 4. Statistical analysis of predictive datasets from MPED: (a) The distribution of 7 crystal systems, with monoclinic being the most common (16101 structures), followed by triclinic (14461 structures), while hexagonal is the least one (1361 structures); (b) distribution of range of number of atoms in the primitive cell (1—444 atoms) across the dataset; (c) elemental distribution that illustrates the frequency of 77 distinct elements. The dataset encompasses transition metals, main group elements, and rare earth elements, with oxygen showing the highest frequency.

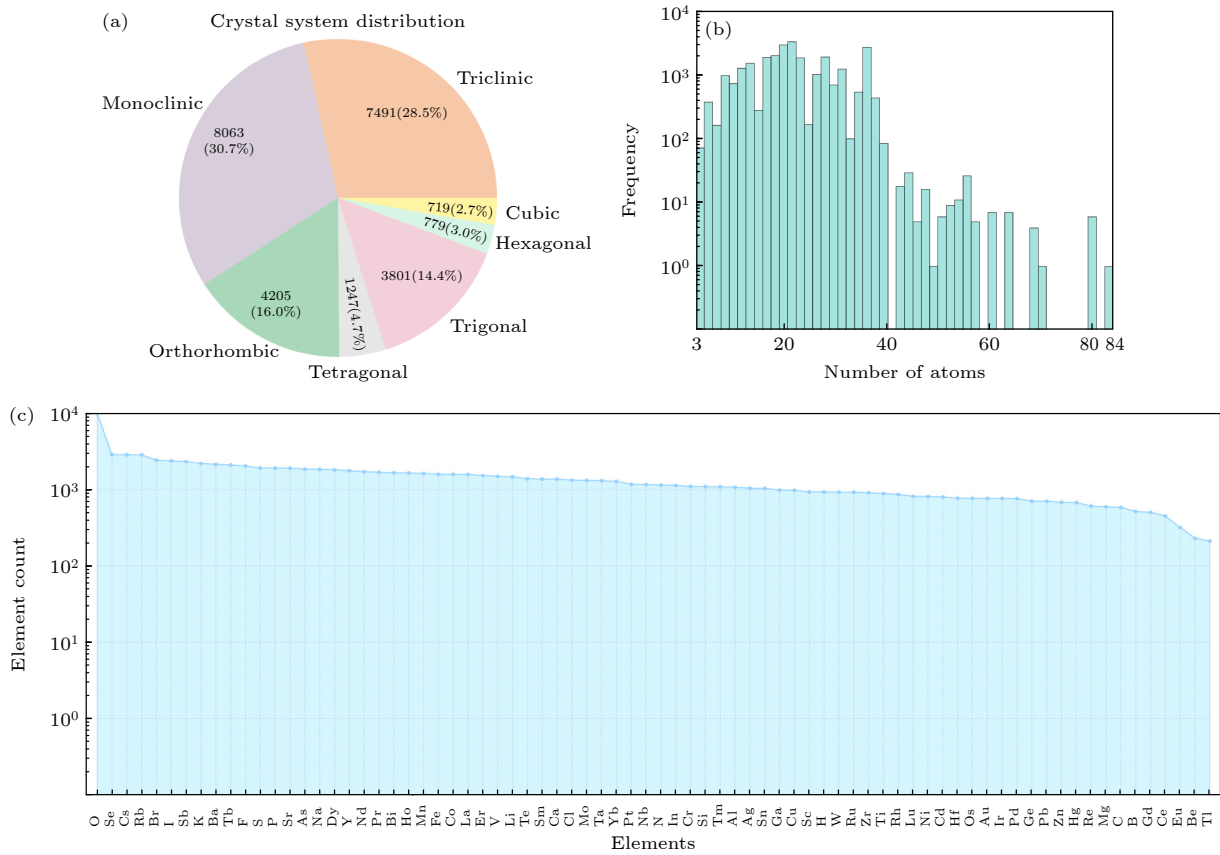


图 5 来自 NED 数据集所预测数据集的统计分析 (a) 7 种晶系分布, 单斜晶系最常见 (8063 个结构), 其次是三斜晶系 (7491 个结构), 最少的是六方晶系 (779 个结构); (b) 数据集原胞内原子数范围 (3—84 个原子) 的分布; (c) 元素分布, 显示了 76 种不同元素的出现频率. 该数据集包括过渡金属、主族元素和稀土元素, 其中氧的出现频率最高

Fig. 5. Statistical analysis of predictive datasets from NED: (a) The distribution of 7 crystal systems, with monoclinic being the most common (8063 structures), followed by triclinic (7491 structures), while hexagonal is the least one (779 structures); (b) distribution of the range of the number of atoms in the primitive cell (3–84 atoms) across the dataset; (c) elemental distribution illustrating the frequency of 76 distinct elements. The dataset encompasses transition metals, main group elements, and rare earth elements, with oxygen showing the highest frequency.

3.3 弹性性质的预测

进一步地, 利用 CGCNN 模型分别预测了 MPED 数据集与来自 NED 数据集中材料的剪切模量和体积模量, 获取了大量弹性性质相关的数据 (结果如表 A1 和表 A2). MPED 数据集和 NED 数据集的剪切模量和体模量统计分布以及相互关系分别如图 6 与图 7 所示, 通过散点图结合边缘直方图的方式直观呈现了数据特征. 通过直观的可视化手段, 将剪切模量与体积模量在两个不同数据集分布特征和关联性清晰呈现, 为进一步分析材料性能之间的关系提供了重要参考. 散点图的横轴为剪切模量, 纵轴为体积模量, 以不同颜色区分不同晶体结构. 具体来说, 图 6(a) 与图 7(a) 是所有材料的剪切模量与体模量分布, 图 6(b)—(h) 和图 7(b)—(h) 分别是三斜晶系、单斜晶系、正交晶系、三方晶系、四方晶系、六方晶系、立方晶系, 对称性由低到

高. 由散点图可以看出, 材料的剪切强度和体积模量存在紧密关联, 当材料剪切强度提高时, 其抵抗压缩的能力也会同步增强. 此外, 图 6 和图 7 还绘制了两条 B/G 比值的线, Pugh 比率 (B/G) 在之前的工作中认为与晶体化合物的延展性相关, 并且进一步与泊松比相关^[12]. 条形图展示了各晶系材料的剪切模量和体模量的统计分布. 分布显示, 大多数材料的剪切模量和体积模量集中在 10—100 GPa 的区域. 同时从各晶系的数据分布可以看出, 高对称性晶系 (如立方晶系和六方晶系) 的数据点更集中分布在图的右上方区域, 表现出更高的剪切模量和体积模量. 这一结果为进一步研究材料性能的关联性提供了重要参考. 最后, 若想查看更多数据, 请访问数据集 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00104>.

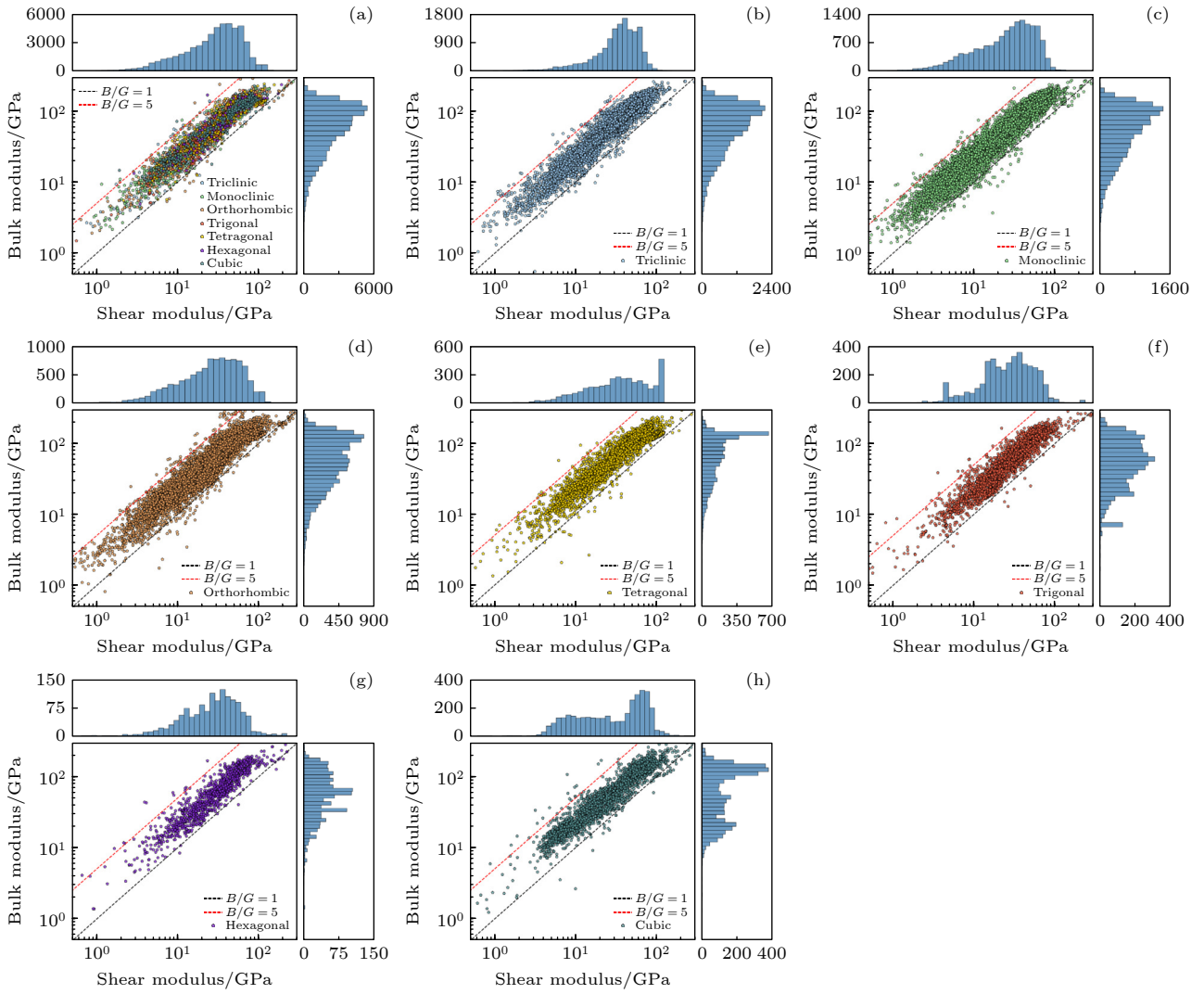


图6 MPED数据集中不同材料的剪切模量与体模量分布 (a) 所有材料的剪切模量与体模量分布, 不同颜色代表不同的晶系; (b) 三斜晶系; (c) 单斜晶系; (d) 正交晶系; (e) 三方晶系; (f) 四方晶系; (g) 六方晶系; (h) 立方晶系. 条形图展示了各晶系材料的剪切模量和体模量的统计分布

Fig. 6. Shear modulus and bulk modulus distributions of different materials in the MPED dataset: (a) Shear modulus vs. bulk modulus distributions for all materials, with different colors representing different crystal systems; (b) triclinic; (c) monoclinic; (d) orthorhombic; (e) trigonal; (f) tetragonal; (g) hexagonal; (h) cubic. The bar graphs show the statistical distribution of shear and bulk moduli for each crystal system material.

4 结论

本研究基于 CGCNN 模型, 对材料的弹性性能进行了系统的训练、预测和分析. 基于 CGCNN 训练了两个弹性模量模型, 同时结合来自 MPED 和 Merchant 等^[38]发现的新材料, 针对新材料的剪切模量和体积模量进行了深入探索, 最终形成了一个包含 80664 种晶体弹性性质的数据集. 结果表明, CGCNN 能够精准捕捉晶体结构中局部化学环境的特征, 对剪切模量和体积模量的预测具有较高的准确性, 其中 MAE 值低于 13, R^2 值接近 1, 充分验证了模型的可靠性和泛化能力.

通过对两个预测数据集的统计分析, 发现低对称性的晶系材料占比更高, 氧化物在化学组成中占据主导地位, 原胞原子数主要集中于较低范围, 稀土元素的出现频率显著低于常见元素. 这些统计结果不仅符合自然界中的材料分布特征, 也为进一步研究提供了重要依据. 弹性模量的可视化结果显示, 剪切模量与体积模量之间具有显著的正相关性, 体现了它们在物理性质上的耦合特征.

为了丰富材料的弹性性能, 基于剪切模量和体积模量计算声速、泊松比及德拜温度等物理参数, 为材料性能的多维度研究提供了基础支持. 对超过 8 万种稳定材料结构的弹性性能预测结果表明,

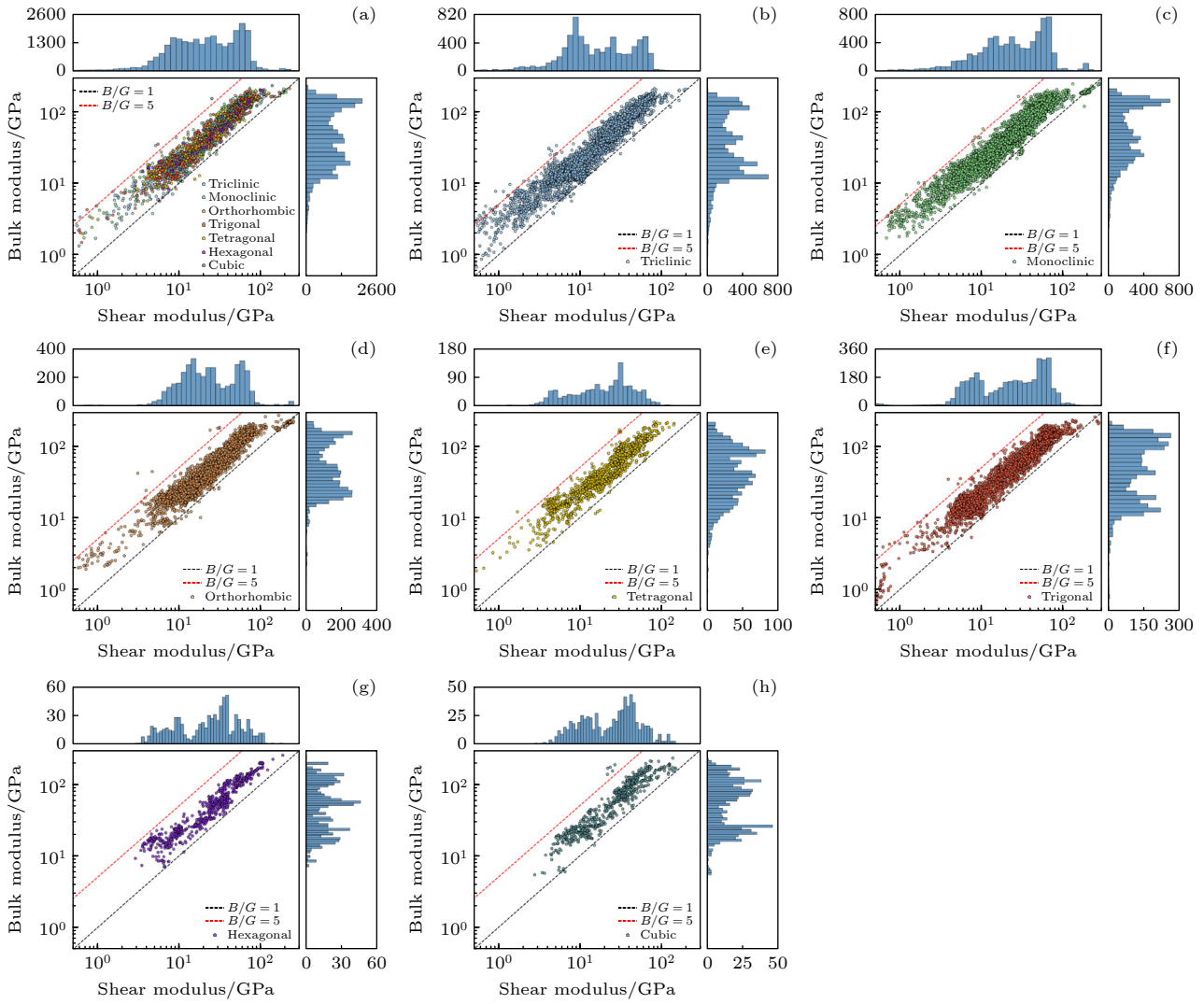


图7 NED数据集中各晶体结构材料的模量分布 (a) 整体剪切模量-体模量分布 (颜色区分晶系); (b) 三斜晶系; (c) 单斜晶系; (d) 正交晶系; (e) 三方晶系; (f) 四方晶系; (g) 六方晶系; (h) 立方晶系. 条形图统计了各晶系材料的剪切模量和体模量分布

Fig. 7. Distribution of moduli for various crystal structure materials in the NED dataset: (a) Overall shear modulus-bulk modulus distribution (color-coded by crystal system); (b) triclinic system; (c) monoclinic system; (d) orthorhombic system; (e) trigonal system; (f) tetragonal system; (g) hexagonal system; (h) cubic system. Bar charts illustrate the distribution of shear modulus and bulk modulus for materials in each crystal system.

CGCNN 在大规模数据集上的适用性和高效性, 为加速新材料发现和优化设计提供了强有力的工具. 因此, 本研究训练了两个弹性模量 CGCNN 模型, 同时证明了 CGCNN 在材料弹性性能预测中的强大能力, 结合大规模数据分析揭示了材料性质的分布规律与物理关联性, 为材料科学领域提供了新的研究思路和方法.

感谢西安交通大学高性能计算平台的支持.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00104> 中访问获取.

附录 MPED 与 NED 数据集中无机晶体材料的结构参数与物理性能摘要表

表 A1 和表 A2 分别是 MPED 和 NED 数据集无机晶体材料基础物理特性及预测值 (部分). 其中, N , ρ , V 和 M 分别是原胞中的原子数、密度、原胞的体积和原子总质量; B 和 G 分别为通过 CGCNN 网络得到的体积模量和剪切模量的预测值; v_l , v_t , v_s , ν 和 θ_D 分别为纵向声速、横向声速、平均声速、泊松比和德拜温度, 并可由 (1)–(5) 式求得. 完整数据可以在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00104> 中下载.

表 A1 MPED 数据集无机晶体材料基础物理特性及预测值 (部分). 这里, ID-number 和 Formula 分别是材料编号和化学式

Table A1. Fundamental physical properties (partial) and predicted values of inorganic crystalline materials from MPED datasets. The CIF files of these materials were obtained from the Materials Project. Here, ID-number and Formula represent the material ID and chemical formula, respectively.

ID-number	Formula	N	ρ	V	M	B	G	v_l	v_t	v_s	ν	θ_D
mp-1000	BaTe	2	4.938	89.094	264.927	31.764	23.469	2180.121	3573.541	2407.744	0.204	160.498
mp-10009	GaTe	8	5.1549	254.251	789.292	24.095	16.757	1802.955	3001.379	1994.276	0.218	93.722
mp-1001012	Sc ₂ ZnSe ₄	14	3.254	289.440	567.162	53.623	32.397	3155.374	5454.806	3502.473	0.249	157.640
mp-1001015	Y ₂ ZnS ₄	14	3.675	335.691	742.961	60.652	25.843	2651.771	5087.157	2967.069	0.314	127.104
mp-1001016	Sc ₂ ZnSe ₄	14	4.687	333.879	942.322	54.940	22.543	2193.172	4258.659	2455.876	0.320	105.395
mp-1001019	MgSc ₂ Se ₄	14	4.086	349.578	860.114	52.875	22.985	2371.850	4521.352	2652.741	0.310	112.113
mp-1001021	Y ₂ ZnSe ₄	14	4.811	385.950	1118.121	55.070	22.939	2183.662	4219.640	2444.462	0.317	99.958
mp-1001023	BeC ₂	6	1.879	58.402	66.067	132.395	102.494	7386.608	11967.830	8148.016	0.192	625.248
mp-1001024	Y ₂ MgS ₄	14	3.173	345.765	660.753	56.994	26.037	2864.435	5375.943	3200.229	0.302	135.747
mp-1001034	MgIn ₂ Se ₄	14	5.031	376.146	1139.562	39.515	21.476	2066.136	3680.578	2299.251	0.270	94.830
mp-1001069	Li ₄₈ P ₁₆ S ₆₁	125	1.743	2652.952	2784.713	19.812	7.267	2041.845	4114.028	2291.557	0.337	49.283
mp-1001079	LiC ₂ N ₂	10	1.505	130.116	117.952	56.823	20.405	3681.742	7471.454	4133.696	0.340	242.869
mp-10013	SnS	2	3.596	69.620	150.775	17.613	5.617	1249.772	2642.016	1406.249	0.356	101.772
mp-1001594	C ₄ O ₃	84	1.656	1155.735	1152.492	19.101	12.904	2791.530	4682.464	3090.023	0.224	87.663
mp-1001604	LuTlS ₂	4	7.377	99.825	443.480	49.490	20.396	1662.754	3224.127	1861.754	0.319	119.486
mp-1001611	LuTlSe ₂	4	8.001	111.508	537.270	43.737	22.793	1687.844	3043.848	1880.122	0.278	116.295
mp-1001780	LuCuS ₂	4	6.522	77.056	302.643	74.239	35.316	2327.021	4313.132	2597.493	0.295	181.731
mp-1001786	LiScS ₂	4	2.700	71.362	116.027	58.972	36.372	3670.409	6309.130	4072.100	0.244	292.285
mp-1001790	LiO ₃	4	2.130	42.828	54.939	46.463	28.415	3652.317	6292.720	4052.874	0.246	344.878
mp-1001831	LiB	4	2.099	28.090	35.504	111.075	134.490	8004.910	11762.661	8727.079	0.069	854.731

表 A2 NED 数据集无机晶体材料基础物理特性及预测值 (部分). 这里, Filename 表示文件名

Table A2. Basic physical properties and predicted values of inorganic crystalline materials (part) from NED datasets. Here, Filename represents the file name.

Filename	N	ρ	V	M	G	B	v_l	v_t	v_s	ν	θ_D
FIrS	3	7.798	51.805	243.280	28.413	54.027	3433.128	1908.824	2125.825	0.276	244.862
AuGeP	3	7.381	67.619	300.580	23.064	55.970	3427.627	1767.655	1979.213	0.319	208.603
GdHO	3	7.384	39.190	174.257	62.945	113.409	5169.778	2919.774	3247.588	0.266	410.537
LiPrPtSn	4	9.285	82.565	461.643	31.112	78.216	3590.578	1830.554	2051.127	0.324	222.617
ErLiPdSn	4	8.792	75.424	399.330	36.874	81.235	3851.257	2047.962	2288.361	0.303	255.968
BaBiHgNa	4	6.817	138.827	569.887	11.187	24.989	2419.500	1281.048	1431.855	0.305	130.688
BeGeHLa	4	5.801	63.421	221.566	49.688	90.981	5206.069	2926.621	3256.448	0.269	385.920
AlHKSb	4	3.004	104.402	188.848	14.352	23.461	3765.877	2185.915	2425.631	0.246	243.454
EuHgNaSb	4	7.135	115.739	497.304	15.654	30.762	2690.122	1481.228	1650.873	0.282	160.097
LiNiSmSn	4	7.617	72.963	334.704	36.441	70.798	3958.873	2187.199	2437.061	0.280	275.632
DyLiPdSn	4	8.557	76.573	394.571	35.786	81.074	3879.627	2045.067	2286.509	0.308	254.475
N ₂ SSe ₂	5	2.175	166.436	217.998	2.459	2.521	1632.981	1063.352	1165.878	0.132	107.904
LiNaSe ₂ Zn	5	3.916	107.396	253.260	17.754	31.924	3767.961	2129.286	2368.236	0.265	253.647
BrGeLa ₂ Rh	5	6.436	137.585	533.260	27.302	50.532	3675.249	2059.620	2292.318	0.271	226.057
CsHgNaS ₂	5	4.774	146.289	420.615	9.852	18.449	2572.057	1436.510	1599.245	0.273	154.518
AlAs ₂ CsMg	5	3.863	143.606	334.035	20.025	28.181	3769.434	2276.944	2517.185	0.213	244.713
Br ₂ GeSmY	5	4.803	163.091	471.714	19.469	32.496	3488.675	2013.383	2235.315	0.250	208.287
As ₂ Ca ₂ Sr	5	3.392	155.481	317.619	28.093	37.392	4697.360	2877.774	3176.871	0.200	300.774
KLiMnTe ₂	5	3.860	153.218	356.177	12.890	26.438	3361.705	1827.331	2038.601	0.290	193.953
Al ₂ C ₂ Yb	5	6.426	64.862	251.024	88.642	125.838	6162.150	3713.927	4106.697	0.215	520.350

参考文献

- [1] Koester S J, Schaub J D, Dehlinger G, Chu J O 2006 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **12** 1489
- [2] Seo D, Gregory J, Feldman L, Tolk N, Cohen P 2011 *Phys. Rev. B* **83** 195203
- [3] Parola S, Julián-López B, Carlos L D, Sanchez C 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 6506
- [4] Sanchez C, Lebeau B, Chaput F, Boilot J P 2003 *Adv. Mater.* **15** 1969
- [5] Beekman M, Cahill D G 2017 *Cryst. Res. Technol.* **52** 1700114
- [6] Tan J C, Cheetham A K 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 1059
- [7] Reddy C M, Krishna G R, Ghosh S 2010 *CrystEngComm* **12** 2296
- [8] Keyes R W 1968 *Solid State Physics.* **20** 37
- [9] Wang X, Shu G, Zhu G, Wang J S, Sun J, Ding X, Li B, Gao Z 2024 *Mater. Today Phys.* **48** 101549
- [10] Chen L, Tran H, Batra R, Kim C, Ramprasad R 2019 *Comput. Mater. Sci.* **170** 109155
- [11] Lake G J, Thomas A G 1967 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **300** 108
- [12] Pugh S 1954 *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **45** 823
- [13] Niu H, Chen X Q, Liu P, Xing W, Cheng X, Li D, Li Y 2012 *Sci. Rep.* **2** 718
- [14] Gschneidner Jr K, Russell A, Pecharsky A, Morris J, Zhang Z, Lograsso T, Hsu D, Chester Lo C, Ye Y, Slager A, Kesse D 2003 *Nat. Mater.* **2** 587
- [15] Greaves G N, Greer A L, Lakes R S, Rouxel T 2011 *Nat. Mater.* **10** 823
- [16] de Jong M, Olmsted D L, van de Walle A, Asta M 2012 *Phys. Rev. B* **86** 224101
- [17] de Jong M, van der Zwaag S, Sluiter M 2012 *Int. J. Mater. Res.* **103** 972
- [18] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [19] Wang J, Yang X, Zeng Z, Zhang X, Zhao X, Wang Z 2017 *Comput. Mater. Sci.* **138** 135
- [20] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [21] Grigoras S, Gusev A, Santos S, Suter U 2002 *Polymer* **43** 489
- [22] Belytschko T, Black T 1999 *Int. J. Numer. Methods Eng.* **45** 601
- [23] Zhao Y, Yuan K, Liu Y, Louis S Y, Hu M, Hu J 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 17262
- [24] Chibani S, Coudert F X 2020 *APL Mater.* **8** 080701
- [25] Chew A K, Sender M, Kaplan Z, Chandrasekaran A, Chief Elk J, Browning A R, Kwak H S, Halls M D, Afzal M A F 2024 *J. Cheminform.* **16** 31
- [26] Xie T, Grossman J C 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 145301
- [27] Karamad M, Magar R, Shi Y, Siahrostami S, Gates I D, Barati Farimani A 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 093801
- [28] Choudhary K, DeCost B 2021 *npj Comput. Mater.* **7** 185
- [29] Louis S Y, Zhao Y, Nasiri A, Wang X, Song Y, Liu F, Hu J 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 18141
- [30] Ruff R, Reiser P, Stühmer J, Friederich P 2024 *Digital Discovery* **3** 594
- [31] Omee S S, Fu N, Dong R, Hu M, Hu J 2024 *npj Comput. Mater.* **10** 144
- [32] de Jong M, Chen W, Angsten T, Jain A, Notestine R, Gamst A, Sluiter M, Ande C K, van der Zwaag S, Plata J J 2015 *Sci. Data* **2** 150009
- [33] Jain A, Ong S P, Hautier G, et al. 2013 *APL Mater.* **1** 011002
- [34] Curtarolo S, Setyawan W, Hart G L, et al. 2012 *Comput. Mater. Sci.* **58** 218
- [35] Saal J E, Kirklin S, Aykol M, Meredig B, Wolverton C 2013 *JOM* **65** 1501
- [36] Atomly 2025 <https://atomly.net> Accessed: 2025-01-13
- [37] Dunn A, Wang Q, Ganose A, Dopp D, Jain A 2020 *npj Comput. Mater.* **6** 138
- [38] Merchant A, Batzner S, Schoenholz S S, Aykol M, Cheon G, Cubuk E D 2023 *Nature* **624** 80
- [39] Shuai C, Liu W, Li H, Wang K, Zhang Y, Xie T, Chen L, Hou H, Zhao Y 2023 *Int. J. Plast.* **170** 103772
- [40] Jia T, Chen G, Zhang Y 2017 *Phys. Rev. B* **95** 155206
- [41] Qin G, Huang A, Liu Y, Wang H, Qin Z, Jiang X, Zhao J, Hu J, Hu M 2022 *Mater. Adv.* **3** 6826
- [42] Belomestnykh V N, Tesleva E P 2004 *Tech. phys.* **49** 1098
- [43] Belomestnykh V N 2004 *Tech. Phys. Lett.* **30** 91
- [44] Toher C, Oses C, Plata J J, Hicks D, Rose F, Levy O, de Jong M, Asta M, Fornari M, Buongiorno Nardelli M, Curtarolo S 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 015401
- [45] Wang H, Duan Z, Guo Q, Zhang Y, Zhao Y 2023 *CMC-Comput. Mater. Continua* **77** 1393

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Machine learning-driven elasticity prediction in advanced inorganic materials via convolutional neural networks*

LIU Yujie^{1) #} WANG Zhenyu^{1) #} LEI Hang^{1) #} ZHANG Guoyu¹⁾XIAN Jiawei^{2) †} GAO Zhibin^{1) ‡} SUN Jun³⁾SONG Haifeng²⁾ DING Xiangdong³⁾¹⁾ (*State Key Laboratory of Porous Metal Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)²⁾ (*National Key Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China*)³⁾ (*State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China*)

(Received 25 January 2025; revised manuscript received 18 March 2025)

Abstract

Inorganic crystal materials have shown extensive application potential in many fields due to their excellent physical and chemical properties. Elastic properties, such as shear modulus and bulk modulus, play an important role in predicting the electrical conductivity, thermal conductivity and mechanical properties of materials. However, the traditional experimental measurement method has some problems such as high cost and low efficiency. With the development of computational methods, theoretical simulation has gradually become an effective alternative to experiments. In recent years, graph neural network-based machine learning methods have achieved remarkable results in predicting the elastic properties of inorganic crystal materials, especially, crystal graph convolutional neural networks (CGCNNs), which perform well in the prediction and expansion of material data.

In this study, two CGCNN models are trained by using the shear modulus and bulk modulus data of 10987 materials collected in the Matbench v0.1 dataset. These models show high accuracy and good generalization ability in predicting shear modulus and bulk modulus. The mean absolute error (MAE) is less than 13 and the coefficient of determination (R^2) is close to 1. Then, two datasets are screened for materials with a band gap between 0.1 and 3.0 eV and the compounds containing radioactive elements are excluded. The dataset consists of two parts: the first part is composed of 54359 crystal structures selected from the Materials Project database, which constitute the MPED dataset; the second part is the 26305 crystal structures discovered by Merchant et al. (2023 *Nature* **624** 80) through deep learning and graph neural network methods, which constitute the NED dataset. Finally, the shear modulus and bulk modulus of 80664 inorganic crystals are predicted in this study. This work enriches the existing material elastic data resources and provides more data support for material design. All the data presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00104>.

Keywords: inorganic crystal materials, elastic modulus, machine learning, data prediction**PACS:** 07.05.Tp, 61.72.-y, 62.20.D-**DOI:** 10.7498/aps.74.20250127**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250127

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12104356, 52250191), the Funding of National Key Laboratory of Computational Physics, China, and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2023YFB4604100).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: xian_jiawei@iapcm.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhibin.gao@xjtu.edu.cn

专题: 原子分子和材料物性数据

CO⁺分子离子 X²Σ⁺, A²Π 和 B²Σ⁺态的不透明度^{*}安斯腰力吐 王佟 肖利丹 刘迪 张夏[†] 闫冰[‡]

(吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

(2025 年 3 月 24 日收到; 2025 年 5 月 12 日收到修改稿)

一氧化碳分子离子 (CO⁺) 在大气及天体物理环境中起着关键作用, 其不透明度的理论研究对辐射输运建模具有重要意义. 本文基于实验观测数据, 采用 Modified-Morse (MMorse) 势函数改进并构建了 CO⁺分子离子 X²Σ⁺, A²Π 和 B²Σ⁺电子态的势能曲线, 进一步提取了振动能级和光谱常数. 同时, 利用考虑 Davidson 修正的多参考组态相互作用 (MRCI+Q) 方法计算了势能曲线和电偶极跃迁矩. 改进获得的 MMorse 势与计算得到的势能曲线非常吻合, 且光谱常数和振动能级与其他理论和实验数据符合较好. 结合 MMorse 势函数和从头计算获得的电偶极跃迁矩, 计算了 CO⁺分子离子在 100 atm (1 atm=1.01×10⁵ Pa) 压强下, 298—15000 K 温度范围内的不透明度, 并探究了不同温度对高温谱的影响. 研究表明, 高温环境 ($T > 5000$ K) 会导致不同能带系统的谱线展宽与边界模糊, 这种混合效应在 $T > 10000$ K 时尤为突出, 揭示了高温下分子离子光谱退化的微观机制. 本研究可以为天体物理领域提供一些理论依据和数据支持. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00136> 中访问获取.

关键词: 一氧化碳分子离子, 光谱常数, 不透明度**PACS:** 31.50.Df, 31.15.ag, 31.15.aj**DOI:** 10.7498/aps.74.20250380**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250380

1 引言

天体物理学中, 辐射不透明度是一种描述物质对辐射吸收能力强弱的量, 通常用来描述光在物质中的传播特性, 其数值主要依靠理论计算得到^[1-5]. 一氧化碳阳离子 (CO⁺) 在双原子分子光谱学研究领域中具有重要的科学意义, 其光谱特征为揭示彗星尾部、星际分子云、恒星大气、太阳外层以及行星空间环境中的光化学过程、分子动力学机制及能量传递规律提供了关键的理论和实验依据^[6-8]. 此外, CO⁺分子离子在环境监测和燃烧化学动力学研究中的应用, 进一步突显了其在科学研究中的广泛意义^[9]. 为此, 研究者们通过实验与理论相结合的方法, 对该阳离子的结构、光谱特征及动力学行为

进行了系统性研究, 从而为其提供了更为精确和全面的分子数据.

大量的研究成果表明, CO⁺分子离子的光谱特征已被深入探讨^[10]. CO⁺分子离子拥有 4 个重要的带系, 这些带系分别对应于 X²Σ⁺, B²Σ⁺, A²Π_i 和 C²Δ_r 电子态之间的跃迁. 具体而言, 研究者们已经观测到并分析了多个跃迁带系, 如彗尾带系 (A²Π_i-X²Σ⁺)、第一负带系 (B²Σ⁺-X²Σ⁺)、Baldet-Johnson 带系 (B²Σ⁺-A²Π_i) 以及 Marchand-D'Incan-Janin 带系 (C²Δ_r-A²Π_i) 等, 这些为研究 CO⁺分子离子在宇宙中的辐射行为和物理特性提供了宝贵数据^[9]. 1990 年, 通过微波光谱学等技术, Huebner^[11] 已对 CO⁺的彗尾带系进行了详细的分析. CO⁺的彗尾带系出现在光谱区域 11765—32468 cm⁻¹ 中, 可用于研究超音速宇宙飞船以逃逸速度飞行时的

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 12274178, 12374230) 资助的课题.[†] 通信作者. E-mail: xiazhang@jlu.edu.cn[‡] 通信作者. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn

辐射光谱及热量传输和金星的大气边缘的气体状态, 其中含有大量 CO_2 , CO^+ 为其中物理和化学过程的产物之一. Haridass 等回顾了早期对 CO^+ 的 4 个电子跃迁谱带及其红外和微波光谱的研究工作^[12], 并于 2000 年重新研究了 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 的彗尾带系 ($\text{A}^2\Pi_i\text{-X}^2\Sigma^+$)^[9].

在这些研究中, 使用了各种实验技术, 如红外激光光谱^[7]、发射光谱^[13]、光外差探测^[14], 速度调制光谱技术^[14,15] 和光电子能谱^[16]. 1966 年, Krupenie^[10] 回顾了当时的实验工作. 1979 年, Huber 和 Herzberg^[17] 编评了 CO^+ 实验光谱参数和分子常数. 1990 年, Reddy 和 Viswanath^[18] 通过改进 RKR 势能重构算法, 计算了 CO^+ 分子离子 $\text{X}^2\Sigma^+$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+$ 电子态的高精度势能曲线和基态解离能 D_0 . 1994 年, Bembenek 等^[13] 识别和记录了 0-2, 1-3 和 2-1 波段并分析了 $\text{B}^2\Sigma^+\text{-A}^2\Pi_i$ 跃迁的 1-2 和 2-0 波段. 2003 年, Кепа 等^[19] 总结了 $\text{B}^2\Sigma^+\text{-X}^2\Sigma^+$ 跃迁. Wu 等^[20] 在 2008 年和 Coxon 等^[21] 在 2010 年总结了当时 CO^+ 阳离子的各种同位素异构体的 $\text{A}^2\Pi_i\text{-X}^2\Sigma^+$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+\text{-X}^2\Sigma^+$ 跃迁.

在以前的理论工作中, 已经对 CO^+ 分子离子进行了许多电子结构光谱计算, 已经确定了许多电子态的势能曲线 (PECs)^[22,23]. 初步研究始于 1960 年, 当时 Tobias 等^[24] 使用 Rydberg-Klein-Rees (RKR) 方法推导出了 CO 分子的 $\text{X}^1\Sigma^+$, $\text{a}^3\Pi$, $\text{a}^3\Sigma^+$, $\text{d}^3\Delta$, $\text{e}^3\Sigma^-$, $\text{A}^1\Pi$ 和 $\text{B}^1\Sigma^+$ 电子态的势能曲线. 1965 年, Krupenie 和 Weissman^[25] 使用类似的方法, 除了 Tobias 等^[24] 计算的曲线外, 还确定了 CO^+ 双原子阳离子 ($\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+$ 态) 的势能曲线. Singh 和 Rai^[26] 对 CO^+ 阳离子的相关研究中, 结合 RKR 方法和原子分子轨道线性组合自洽场 (LCAO-MO-SCF) 方法获得了比 Krupenie 和 Weissman^[25] 之前的研究更准确的势能曲线. Lochter^[27] 在 1977 年计算了其他电子态, 如 $\text{C}^2\Sigma^+$, $\text{E}^2\Sigma^+$, $\text{F}^2\Sigma^+$ 和 $\text{D}^2\Pi$ 态. 1979 年, Honjou 和 Sasaki^[28] 使用 MO-SCF-CI 方法确定了 CO^+ 分子离子的 5 条解离限. Rosmus 和 Werner^[29] 在 1982 年使用多组态自洽场方法 (multiconfiguration self-consistent field, MCSCF) 计算了 $\text{X}^2\Sigma^+$ 和 $\text{A}^2\Pi$ 电子态之间的电偶极跃迁矩. 2000 年, Okada 和 Iwata^[30] 使用 MRCI 方法与 AVQZ 基组计算了 CO^+ 的基态和低能级的几个二重态和四重态的势能曲线和电偶极跃迁矩. 2015 年, Mezei 等^[31] 研究了 CO^+ 振动激发的解离复合.

尽管 CO^+ 分子离子的光谱特性已在大量实验中被广泛观测, 现有理论研究仍主要集中在 CO^+ 分子离子的光谱常数和分子结构计算上. 值得注意的是, 关于大气光谱诊断中至关重要的辐射特性, 目前仍缺乏系统性的研究. 本研究选定典型的冷星大气参考压强 100 atm ($1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)^[32], 系统地研究了 298—15000 K 温度范围内 CO^+ 分子离子的不透明度. 通过这一研究, 我们期望能够为未来的天文观测和空间探测任务提供更加可靠的分子数据, 进一步推动天体物理学和分子光谱学的交叉发展.

2 计算方法

2.1 电子结构和跃迁性质

本文的计算中使用 Hartree-Fock 方法计算了 CO^+ 分子离子的分子轨道, 然后采用态平均完全活性空间自洽场 (CASSCF) 和考虑 Davidson 修正的多参考组态相互作用 (MRCI+ Q) 方法, 在 aug-cc-pV6Z 基组^[33] 下计算了 CO^+ 分子离子的 $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+$ 电子态的电子结构. 在相同的理论方法下, 分别使用软件包 MOLPRO 2012^[34] 和 LEVEL 程序^[35] 计算了 CO^+ 离子的电子结构和光谱常数.

CO^+ 分子离子的对称点群是 $C_{\infty v}$, 但在 Molpro 2012 程序包中使用的是阿贝尔点群, 所以计算中采用了 C_{2v} 点群对称性. C_{2v} 点群包含 4 个不可约表示 ($\text{A}_1, \text{B}_1, \text{B}_2, \text{A}_2$), 与分子轨道的对应为: $\Sigma^+ = \text{A}_1$, $\Pi = \text{B}_1 + \text{B}_2$, $\Sigma^- = \text{A}_2$. 在 CASSCF 计算中, 选取最外层的 8 个分子轨道作为活性空间, 包括 4 个 A_1 、2 个 B_1 和 2 个 B_2 分子轨道. 因此, C 原子在 2s2p 轨道上的 3 个电子, O 原子 2s2p 轨道上的 6 个电子被放在活性空间, 即这 9 个电子分布在 8 个分子轨道上. 这些态的从头算核间距都选择在 0.8—6 Å 的范围之间.

在 Born-Oppenheimer 近似条件下, 双原子分子离子的电子 Schrödinger 方程可以写成:

$$\hat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e(R) \Psi_e(r, R), \quad (1)$$

其中 $\hat{H}_e$ 是双原子分子 N 个电子的哈密顿量, $\Psi_e(r, R)$ 和 $E_e(R)$ 分别是特征函数和特征能量.

$$\begin{aligned} \hat{H}_e = & \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z_a}{r_{ai}} - \frac{Z_b}{r_{bi}} \right) \\ & + \sum_{i < j=1}^N \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) + \frac{Z_a Z_b}{R}, \end{aligned} \quad (2)$$

(2) 式用 a, b 和 i, j 分别对原子核和电子进行标识; R 和 r 分别代表原子核和电子之间的距离; Z_a 和 Z_b 是原子核 a 和 b 的电荷数; r_{ai} 和 r_{bi} 分别是原子核 a 和第 i 个电子之间的距离、原子核 b 和第 i 个电子之间的距离, r_{ij} 则是第 i 个电子和第 j 个电子之间的距离.

根据计算的电子态能量, 可以通过求解核的 Schrödinger 方程来获得振转态的特征值和波函数:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E_e(R) \right] \chi_{vJ}(R) = E_{vJ} \chi_{vJ}(R), \quad (3)$$

其中 μ 是约化质量, $E_{vJ}(R)$ 是振转能级, χ_{vJ} 是核的波函数.

结合势能曲线 (PECs) 和电偶极跃迁矩 (TDM), 可以获得分子电子态的跃迁性质. Franck-Condon 因子和爱因斯坦系数的描述如下:

$$f_{v'v''} = \left| \int \Psi_{v'J'} \Psi_{v''J''} dr \right|^2, \quad (4)$$

$$A_{v'v''} = 3.136189110^{-7} \frac{S(J', J'')}{2J' + 1} \times \nu^3 \langle \Psi_{v'J'} | M(r) | \Psi_{v''J''} \rangle, \quad (5)$$

其中 $v'J'$ 和 $v''J''$ 代表上能级和下能级, $\Psi_{v'J'}$ 和 $\Psi_{v''J''}$ 分别是上能级和下能级的波函数, ν 是以 cm^{-1} 为单位的发射频率, $M(r)$ 为电偶极跃迁矩, $S(J', J'')$ 是能级的 Hönl-London 因子.

2.2 改进的势能曲线

基于实验观测的振动能级数据, 采用最小二乘法拟合^[36] 结合部分实验振动能级数据改进 (refined) 分子势能曲线. 随后, 基于分子势能曲线确定了光谱参数和振动能级. 我们所使用的 Modified-Morse 势函数的解析表达式如下:

$$V(r) = T_e + (A_e - T_e) \frac{\left[1 - \exp\left(-\sum_{i=0} a_i \xi^{i+1}\right) \right]^2}{\left[1 - \exp\left(-\sum_{i=0} a_i\right) \right]^2}, \quad (6)$$

其中, $\xi = (r - r_e)/(r + r_e)$, r_e 是平衡核间距, a_i 是系数. A_e 是指势函数 $V(r)$ 在 r 趋于无穷大时的渐近线, 与电子最低能态 (T_e) 有关. 渐近线 A_e 可以用来推算出给定电子态的解离能 $D_e = A_e - T_e$.

2.3 配分函数和不透明度

结合改进的势能曲线和计算的电偶极跃迁矩,

通过分子光吸收截面计算获得了 CO^+ 分子离子的配分函数和不透明度^[37]. 用于跃迁 $\lambda_f \leftarrow \lambda_i$ 的吸收线强度 (单位: $\text{cm}/\text{molecule}$) 计算公式为

$$I(f \leftarrow i) = \frac{g_{ns}(2J_f + 1) A_{fi} e^{-c_2 \tilde{E}_i/T} (1 - e^{-c_2 \tilde{\nu}_{fi}/T})}{8\pi c \tilde{\nu}_{fi}^2 Q(T)}, \quad (7)$$

其中, A_{fi} 是爱因斯坦系数 (单位: s^{-1}), g_{ns} 是核统计权重因子, J_f 是 f 电子态的转动量子数, $c_2 = hc/k_B$ 是二阶辐射常数, $\tilde{E}_i = E_i/hc$ 是项值, $\tilde{\nu}_{fi}$ 是跃迁 $f \leftarrow i$ 的波数, T 是环境的温度 (单位: K). 对于异核分子, g_{ns} 是核自旋组合的总数, 计算公式为 $g_{ns} = (2I_a + 1)(2I_b + 1)$, 其中 I_a 和 I_b 分别是相应的核自旋. $Q(T)$ 是配分函数, 其表达式是

$$Q(T) = g_{ns} \sum_i (2J_i + 1) e^{-c_2 \tilde{E}_i/T}. \quad (8)$$

跃迁的吸收截面 $\sigma_{fi}(\tilde{\nu})$ 与相应的积分吸收系数 I_{fi} 之间的关系为

$$I_{fi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{fi}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (9)$$

式中 $\tilde{\nu}$ 是波数. 引入线型谱函数 $f_{\tilde{\nu}_{fi}}(\tilde{\nu})$ 后, 吸收截面 (单位: $\text{cm}^2/\text{molecule}$) 定义为

$$\sigma_{fi}(\tilde{\nu}) = \alpha_{fi} f_{\tilde{\nu}_{fi}}(\tilde{\nu}), \quad (10)$$

其中 $f_{\tilde{\nu}_{fi}}(\tilde{\nu})$ 是面积归一化为 1 的可积函数,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_{\tilde{\nu}_{fi}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1. \quad (11)$$

3 计算结果与分析

3.1 势能曲线、振动能级、光谱常数和电偶极跃迁矩

我们使用上述理论方法计算了两组 CO^+ 的 3 个电子态 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 的势能曲线, 一组为使用 Modified-Morse 势函数结合实验光谱数据拟合的改进的势能曲线, 另一组为使用 MRCI+Q 结合 aug-cc-pV6Z 基组计算的从头计算势能曲线, 如图 1 所示 (从头计算数据在图 1 中用点代表, 改进的数据是以实线表示). 结果表明, 改进后的势能曲线在整体形态上呈现良好的物理光滑性, 并与理论计算值展现出高度一致性. 图 1 中显示, $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 三个电子态都是典型的束缚态, 并且 CO^+ 分子离子的第一和第二解离限分别为 $\text{C}^+ (^2P_u) + \text{O} (^3P_g)$ 和 $\text{C}^+ (^2P_u) + \text{O} (^1D_g)$. 这两条解离限的能量差值为 16015.52 cm^{-1} , 与实验值^[38] 仅有

147.66 cm^{-1} 的偏差 (0.92%). 这为后续光谱分析和分子常数研究提供了理论基础.

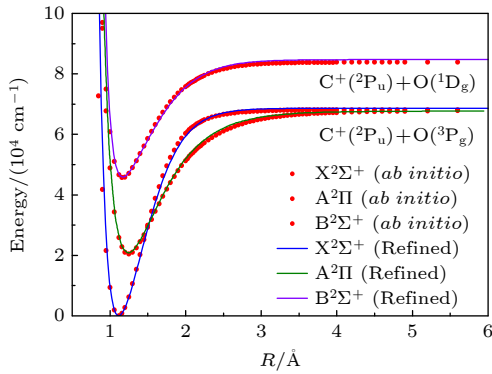


图 1 CO^+ 的 $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+$ 态的势能曲线

Fig. 1. Potential energy curves for the $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi$ and $\text{B}^2\Sigma^+$ states of CO^+ .

本文给出了 CO^+ 分子离子改进的结果与实验的 $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+$ 电子态的振动能级之间误差的绝对值, 如图 2 所示. 由图 2 可知, 与实验结果^[23] 相比, 最大误差仅有 0.15 cm^{-1} . 此外, CO^+ 分子离子的 $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+$ 三个电子态的振动能级间隔数据列于表 1, 与实验结果^[21,39] 相比, 最大误差分别为 0.81%, 0.05% 和 0.15%. CO^+ 离子分子的 3 个电子态的振动能级间隔随振动量子数增大而逐渐减小, 这是由于势能曲线的非谐性而导致的.

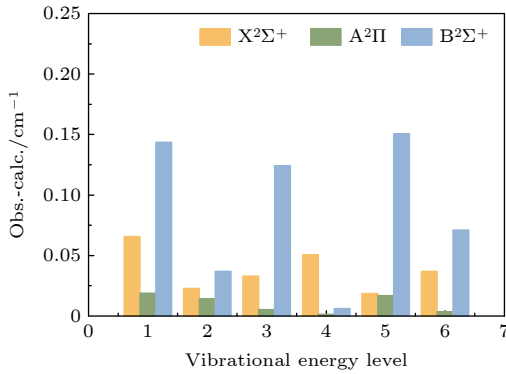


图 2 CO^+ 分子离子 $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+$ 态的改进与实验的振动能级之间误差的绝对值

Fig. 2. Absolute value of errors of the vibrational energy levels between our refined results and those given by experiment for the $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi$ and $\text{B}^2\Sigma^+$ electronic states.

CO^+ 分子离子的 $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+$ 态相应的光谱常数是通过对一维核薛定谔方程进行数值求解而获得^[34]. 如表 2 所列, 计算值涵盖了绝热激发能 T_e 、平衡核间距 R_e 、振动常数 ω_e 和 $\omega_e\chi_e$ 、转动常数 B_e 和解离能 D_e 等关键参数, 并与实验值及

理论结果进行系统性对比. 对于 $\text{X}^2\Sigma^+$ 电子态, R_e 的值为 1.1152 Å, 与其他理论值^[40] 和实验^[30] 符合得很好, ω_e , $\omega_e\chi_e$ 和 B_e 与最新的实验值^[39] 相比仅有微小差异, 偏差分别为 0.12%, 0.53% 和 0.01%, 显著优于采用 aug-cc-pV6Z 基组的近期理论^[39]. 激发态 $\text{A}^2\Pi$ 的 ω_e , $\omega_e\chi_e$ 和 D_e 与实验值^[30] 的偏差分别为 0.05%, 1.55% 和 2.04%, 其中 T_e 和 R_e 值相同, 揭示芯-价电子关联效应的高精度描述能力. 激发态 $\text{B}^2\Sigma^+$ 的 $\omega_e\chi_e$ 与实验值^[39] 存在显著差异 ($\Delta = 7.2485 \text{ cm}^{-1}$), 但其与 aug-cc-pV6Z 理论预测值仅偏离 2.7120 cm^{-1} ; 其余参数 T_e , ω_e , B_e 和 D_e 与实验值的相对偏差均低于 1%, 这验证了我们改进的势能曲线模型的可靠性.

表 1 CO^+ 分子离子 $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+$ 态的振动能级间隔 (单位 cm^{-1})

Table 1. Vibrational energy level intervals for $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi$ and $\text{B}^2\Sigma^+$ state of CO^+ (in cm^{-1}).

v	$\text{X}^2\Sigma^+$		$\text{A}^2\Pi$		$\text{B}^2\Sigma^+$	
	Refined	Exp ^[21]	Refined	Exp ^[21]	Refined	Exp ^[39]
1	2183.96	2183.89	1535.08	1535.05	1679.49	1679.55
2	2153.53	2153.56	1508.02	1508.03	1626.18	1626.61
3	2123.18	2123.24	1481.08	1481.11	1575.66	1575.77
4	2092.87	2092.92	1454.26	1454.29	1527.62	1527.02
5	2062.56	2062.58	1427.55	1427.56	1481.78	1480.36
6	2032.21	2032.20	1400.93	1400.92	1437.90	1435.78
7	2001.79	2001.79	1374.40	1374.40	1395.74	
8	1971.26	1971.33	1347.94	1347.95	1355.11	
9	1940.61	1940.82	1321.56	1321.32	1315.81	
10	1909.80	1910.26	1295.25	1295.09	1277.70	
11	1878.80	1879.68	1269.00	1268.82	1240.61	
12	1847.60	1849.06	1242.80	1242.60	1204.42	
13	1816.18	1818.42	1216.65	1217.00	1169.02	
14	1784.50	1787.79	1190.54	1190.00	1134.28	
15	1752.56	1757.19	1164.47		1100.11	
16	1720.33	1726.60	1138.43		1066.44	
17	1687.79	1695.30	1112.43		1033.17	
18	1654.93	1666.00	1086.45		1000.24	
19	1621.72	1632.00	1060.50		967.57	
20	1588.14	1601.00	1034.56		935.11	

作为本工作的一部分, 计算了 CO^+ 分子离子 $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi$ 和 $\text{B}^2\Sigma^+$ 三个电子态之间的电偶极跃迁矩 ($\text{B}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{B}^2\Sigma^+-\text{A}^2\Pi$ 和 $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$), 如图 3 所示. 由图 3 可知, 各电偶极跃迁矩在平衡核间距附近 (1.05—1.30 Å) 呈现显著极值特征, 其中尤为明显的是 $\text{B}^2\Sigma^+\leftarrow\text{X}^2\Sigma^+$ 跃迁在 $r = 1.15 \text{ Å}$ 处达到

表 2 CO⁺分子离子的光谱常数
Table 2. Spectroscopic constants of the doublet Λ -S states for CO⁺.

Λ -S states		T_e/cm^{-1}	$R_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	D_e/cm^{-1}
$X^2\Sigma^+$	Refined	0	1.1152	2214.72	15.2312	1.9767	67533.4167
	Theory ^[30]	0	1.119	2214.6	14.75		66731
	Theory ^[39]			2212.05	17.74	1.980561	67813.483
	Theory ^[40]	0	1.1153	2214.15	15.15	1.9769	
	Exp ^[30]	0	1.1151	2215.1	15.27		67535
	Exp ^[39]			2214.3904(10)	15.1304(31)	1.976964(12)	
	Exp ^[41]			2214.2219(79)	15.1509(31)	1.976949(26)	
$A^2\Pi$	Refined	20733.0015	1.2437	1561.17	13.3236	1.5895	46186.90
	Theory ^[30]	20594	1.246	1570.0	12.86		46473
	Theory ^[40]	19628.2	1.2438	1562.79	13.93	1.5894	
	Exp ^[30]	20733.3	1.2437	1562.0	13.53		47128
$B^2\Sigma^+$	Refined	45876.6989	1.1689	1712.84	22.3220	1.7989	37988.4876
	Theory ^[30]	45979	1.170	1742.7	25.99		37123
	Theory ^[39]	45868.20		1742.94	19.61	1.805184	37854.825
	Exp ^[30]	45876.7	1.1687	1734.1	27.92		37692
	Exp ^[39]	45878.204(95)		1734.480(98)	28.033(90)	1.799491(21)	
	Exp ^[41]	45876.724(48)		1734.626(86)	28.272(38)	1.799526(20)	

峰值 0.31 a.u. 当核间距 $r > 3 \text{ \AA}$ 时, 所有电偶极跃迁矩均趋近于零, 这与解离产物 $\text{C}^+(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$ 的自旋-轨道对称性约束严格相符, 并与过去的理论结果符合较好^[30]. 这 3 个电偶极跃迁矩中 $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁对总吸收截面的贡献更大.

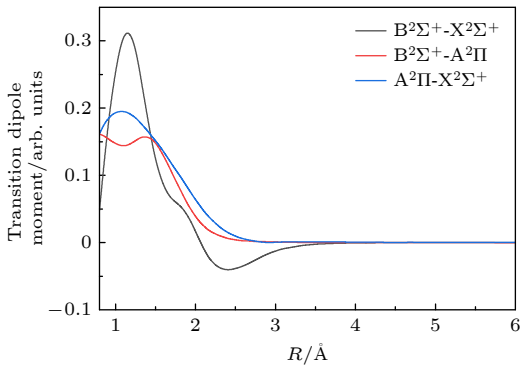


图 3 一氧化碳阳离子的电偶极跃迁矩随核间距 R 的变化
Fig. 3. Transition dipole moments for different states of CO⁺ cation as a function of internuclear distance R .

3.2 配分函数和不透明度

基于 CO⁺分子离子的势能曲线和所有振-转参数, 本研究精确确定了其配分函数和不透明度. 通过拟合实验数据获得的势能曲线和 MRCI+ Q 方法计算的电偶极跃迁矩, 在局域热力学平衡 (LTE) 条件下, 依据 (8) 式系统计算了 15—15000 K 温度

范围内 CO⁺分子离子的配分函数 $Q(T)$ 随温度的变化, 如图 4 所示. 作为光谱分析的重要参数, 配分函数由振转能级、简并度和温度共同决定, 并直接关联吸收或发射截面的计算精度. 计算结果表明: $Q(T)$ 随温度的升高呈单调递增趋势, 在 $T = 15\text{—}15000 \text{ K}$ 范围内增长跨越 4 个数量级, 其物理本质源于高温环境下激发态的布居数增长.

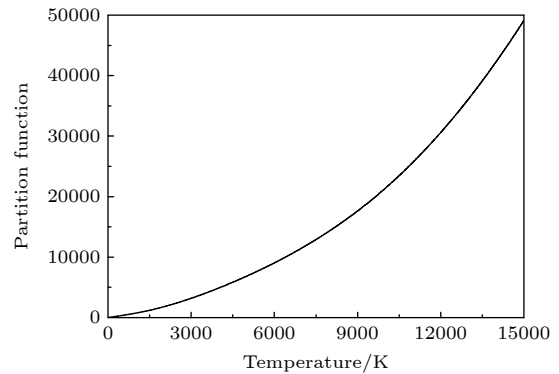


图 4 CO⁺分子离子的配分函数
Fig. 4. Partition functions of CO⁺.

为了证明 CO⁺分子离子的光谱模拟的准确性, 与实验测量结果进行对比. 图 5 给出了 CO⁺分子离子在 100 atm 压强下, 温度为 298 K 和 2000 K 时, 各个电子态之间的跃迁对整体不透明度的贡献. $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 是该体系中最强的电子谱带, 也是实验上观测到的最多、最容易探测的谱带. 此外,

$A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 带系的贡献整体强于 $B^2\Sigma^+-A^2\Pi$, 但根据我们的模型, 后者仍在 $15000-22000\text{ cm}^{-1}$ 区域可探测到, 这与实验^[42]对这些振动带的观测结果一致. 此外, 在 40000 cm^{-1} 以上的区域, $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ 带占主导地位, 这也与 Szajna 等^[43]在这个区域观测的振动带相符.

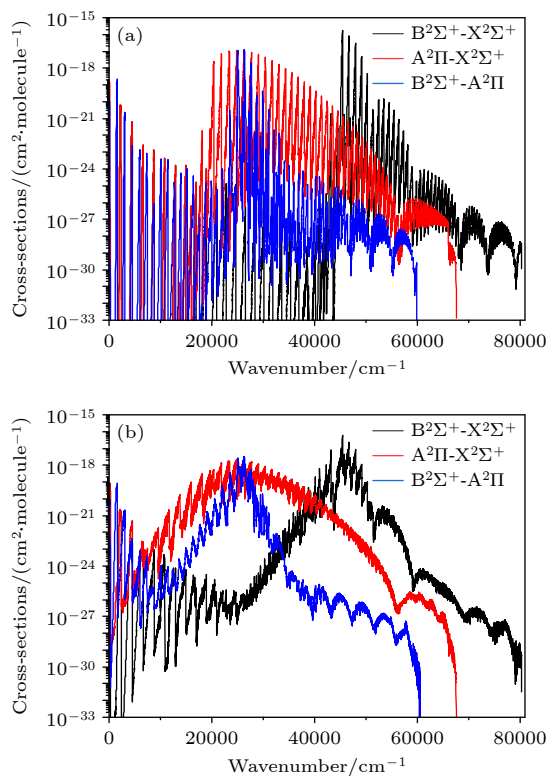


图 5 在 100 atm 压强时, CO^+ 分子离子在不同温度下, 各个电子态之间的跃迁对整体不透明度的贡献 (a) 298 K; (b) 2000 K

Fig. 5. Contributions of electronic state transitions to the total opacity of CO^+ cation at different temperatures under pressure of 100 atm: (a) 298 K; (b) 2000 K.

CO^+ 分子离子不透明度是在上述分子结构数据, 以及电偶极跃迁矩和配分函数的基础上进行计算的. 图 6 显示了在 100 atm 的压强条件下, 不同温度 (298 K, 2000 K, 5000 K, 10000 K 和 15000 K) 对 CO^+ 分子离子 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态的不透明度的影响. 其中最大的截面出现在 $T = 298\text{ K}$ 且波数 ($\tilde{\nu}$) 为 45440 cm^{-1} 的范围, 随着温度的升高, 不透明度的最大峰值逐渐减小. CO^+ 分子离子的不透明度分布在红外波段到紫外波段, 随着温度的升高, 激发态 $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 上的布居数增大, 从而使长波截面增大. 这主要来自于激发态之间的跃迁, 即 $B^2\Sigma^+-A^2\Pi$. 在不透明度中可以看到 3 个明

显的主峰, 波长从大到小, 分别对应 $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$, $B^2\Sigma^+-A^2\Pi$ 和 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 跃迁的贡献. 由图 6 还可以发现, 随着温度的升高, 不同的谱带相互融合. 温度达到 10000 K 时, 3 个主峰对的界限也不再清晰. 这些现象也是由于电子激发态和振转激发态的布局随着温度升高而加强导致的. 正如预期, 光谱在较高温度下变得更加明显和更宽. 该模型成功复现了极端天体物理环境中分子光谱的退分辨特征, 为系外行星大气及恒星风相互作用的辐射传输模拟提供了关键参数集.

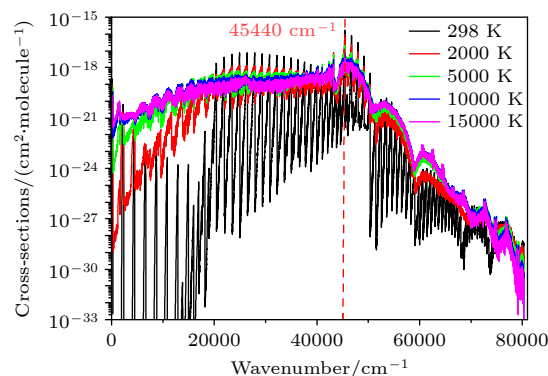


图 6 在 100 atm 压强下, CO^+ 分子离子 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 态的不透明度随温度的变化 ($T = 298, 2000, 5000, 10000, 15000\text{ K}$)

Fig. 6. Opacities of CO^+ cation for temperatures of 298 K, 2000 K, 5000 K, 10000 K and 15000 K at a pressure of 100 atm including transitions of $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$, $B^2\Sigma^+-A^2\Pi$ and $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$.

4 结 论

本文基于实验数据使用 MMorse 解析式改进了 CO^+ 分子离子 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态的势能曲线, 并给出了振动能级、光谱常数、配分函数和不透明度. 振动能级间隔和光谱常数计算结果与理论结果和现有的实验值符合得很好, 可以保证振转能级的准确性; 所计算的配分函数与不透明度包含了文中所提到的 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 三个电子态振动能级的贡献; 根据改进的势能曲线和理论计算的电偶极跃迁矩, 给出了 100 atm 压强条件下, 温度为 298 K, 2000 K, 5000 K, 10000 K 和 15000 K 时的不透明度. 结果表明, CO^+ 分子离子的不透明度分布在红外波段到紫外波段; 随着温度的升高, 激发态的布居数增加, 不透明度的波长分布范围变宽. 当温度大于 10000 K 时, 导致不同能带系统的

谱线展宽与边界模糊化, 揭示了高温中分子离子光谱退化的微观机制. 本文所得数据可应用于大气混合物的不透明度及辐射输运过程研究, 为天体物理学领域提供一些理论依据和数据支持.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00136> 中访问获取.

参考文献

- [1] Liang G Y, Peng Y G, Li R, Wu Y, Wang J G 2020 *Chin. Phys. B* **29** 23101
- [2] Li R, Sang J Q, Lin X H, Li J J, Liang G Y, Wu Y 2022 *Chin. Phys. B* **31** 103101
- [3] Liang G Y, Peng Y G, Li R, Wu Y, Wang J G 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 123101
- [4] Chen C, Zhao G P, Qi Y Y, Wu Y, Wang J G 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 143102 (in Chinese) [陈晨, 赵国鹏, 祁月盈, 吴勇, 王建国 2022 物理学报 **71** 143102]
- [5] Xiao L, An S, Liu D, Minaev B F, Ågren H, Yan B 2025 *Spectrochim. Acta, Part A* **330** 125704
- [6] Herzberg G 1950 *Molecular Spectra and Molecular Structure: I* (New York: Van Nostrand Reinhold Company) pp240–491
- [7] Davies P B, Rothwell W J 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 5450
- [8] Krishna Swamy K S 1986 *Earth Moon Planets* **34** 281
- [9] Haridass C, Prasad C V V, Reddy S P 2000 *J. Mol. Spectrosc.* **199** 180
- [10] Krupenie P H 1966 *The Band Spectrum of Carbon Monoxide* (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology) pp1–37
- [11] Huebner W F 1990 *Physics and Chemistry of Comets* (Berlin Heidelberg: Springer) pp245–303
- [12] Haridass C, Prasad C V V, Reddy S P 1992 *ApJ* **388** 669
- [13] Bembenek Z, Domin U, Kępa R, Porada K, Rytel M, Zachwieja M, Jakubek Z, Janjic J D 1994 *J. Mol. Spectrosc.* **165** 205
- [14] Zhuang H, Yang X H, Wu S H, Bi Z Y, Ma L S, Liu Y Y, Chen Y Q 2001 *Mol. Phys.* **99** 1447
- [15] Yang X H, Wu Y D, Chen Y Q 2007 *J. Mol. Spectrosc.* **245** 84
- [16] Baltzer P, Lundqvist M, Wannberg B, Karlsson L, Larsson M, Hayes M A, West J B, Siggel M R F, Parr A C, Dehmer J L 1994 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 4915
- [17] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure 4: Constants of Diatomic Molecules* (New York: van Nostrand Reinhold Comp)
- [18] Reddy R R, Viswanath R 1990 *J. Astrophys. Astron.* **11** 67
- [19] Kępa R, Malak Z, Szajna W, Zachwieja M 2003 *J. Mol. Spectrosc.* **220** 58
- [20] Wu Y D, Yang X H, Guo Y C, Chen Y Q 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **248** 81
- [21] Coxon J A, Kępa R, Piotrowska I 2010 *J. Mol. Spectrosc.* **262** 107
- [22] Hamilton P A, Hughes A N, Sales K D 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 436
- [23] Araújo J P, Ballester M Y, Lugão I G, Silva R P, Martins M P 2024 *J. Mol. Model* **30** 352
- [24] Tobias I, Fallon R J, Vanderslice J T 1960 *J. Chem. Phys.* **33** 1638
- [25] Krupenie P H, Weissman S 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 1529
- [26] Singh R B, Rai D K 1966 *J. Mol. Spectrosc.* **19** 424
- [27] Loch R 1977 *Chem. Phys.* **22** 13
- [28] Honjou N, Sasaki F 1979 *Mol. Phys.* **37** 1593
- [29] Rosmus P, Werner H J 1982 *Mol. Phys.* **47** 661
- [30] Okada K, Iwata S 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 1804
- [31] Mezei J Z, Backodissa-Kiminou R D, Tudorache D E, Morel V, Chakrabarti K, Motapon O, Dulieu O, Robert J, Tchambrillet W Ü L, Bultel A, Urbain X, Tennyson J, Hassouni K, Schneider I F 2015 *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 035005
- [32] Weck P F, Schweitzer A, Kirby K, Hauschildt P H, Stancil P C 2004 *Astrophys. J.* **613** 567
- [33] Mourik T V, Wilson A K, Dunning Jr T H 1999 *Mol. Phys.* **99** 529
- [34] Werner H, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schütz M 2012 *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2** 242
- [35] Le Roy R J 2017 *J. Quant. Spectrosc. Ra. Transfer* **186** 167
- [36] Yurchenko S N, Lodi L, Tennyson J, Stolyarov A V 2016 *Comput. Phys. Commun.* **202** 262
- [37] Yurchenko S N, Al-Refaie A F, Tennyson J 2018 *Astron. Astrophys.* **614** A131
- [38] https://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/levels_pt.pl [2025-3-11]
- [39] Ventura L R, Da Silva R S, Ballester M Y, Fellows C E 2020 *J. Quant. Spectrosc. Ra. Transfer* **256** 107312
- [40] Reddy R R, Nazeer Ahammed Y, Rama Gopal K, Baba Basha D 2004 *J. Quant. Spectrosc. Ra. Transfer* **85** 105
- [41] Szajna W, Kępa R, Zachwieja M 2004 *Eur. Phys. J. D* **30** 49
- [42] Hakalla R, Szajna W, Piotrowska I, Malicka M I, Zachwieja M, Kępa R 2019 *J. Quant. Spectrosc. Ra. Transfer* **234** 159
- [43] Szajna W, Kępa R, Field R W, Hakalla R 2024 *J. Quant. Spectrosc. Ra. Transfer* **324** 109059

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Opacities of $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma^+$ states of CO^+ molecule ion^{*}

AN Siyaolitu WANG Tong XIAO Lidan LIU Di

ZHANG Xia[†] YAN Bing[‡]*(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)*

(Received 24 March 2025; revised manuscript received 12 May 2025)

Abstract

Carbon monoxide cation (CO^+) plays a dominant role in some astrophysical atmosphere environments, and theoretical research on its opacity is crucial for modeling radiative transport. In this work, based on experimentally observed vibrational energy levels of the $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma^+$ electronic states of CO^+ , the potential energy curves are improved and constructed using a modified Morse (MMorse) potential function, then the vibrational energy levels and spectroscopic constants are extracted. In the meantime, the internally contracted multireference configuration interaction (MRCI) method with Davison size-extensivity correction (+ Q) is used to calculate the potential energy curves and transition dipole moments. The refined MMorse potential shows excellent agreement with the computed potential energy curves, while the spectroscopic constants and vibrational levels indicate strong consistency with existing theoretical and experimental data. The opacities of the CO^+ molecule is computed at different temperatures under the pressure of 100 atm. The result shows that as temperature rises, the opacities of transitions in the long-wavelength range increases because of the larger population on excited electronic states at higher temperatures. All the data presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00136>.

Keywords: carbon monoxide cation, spectroscopic constants, opacities**PACS:** 31.50.Df, 31.15.ag, 31.15.aj**DOI:** [10.7498/aps.74.20250380](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250380)**CSTR:** [32037.14.aps.74.20250380](https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00136)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12274178, 12374230).

[†] Corresponding author. E-mail: xiazhang@jlu.edu.cn[‡] Corresponding author. E-mail: yanbing@jlu.edu.cn

专题: 原子分子和材料物性数据

ICl⁺分子离子激发态的包含自旋-轨道耦合效应的理论研究*

李瑞[†] 窦荣龙 高婷 李奇楠 宋超群

(齐齐哈尔大学理学院物理系, 齐齐哈尔 161006)

(2025 年 4 月 20 日收到; 2025 年 5 月 20 日收到修改稿)

采用高精度的多参考组态相互作用方法研究了 ICl⁺分子离子的电子结构. 在计算过程中, 通过考虑 Davidson 修正、自旋-轨道耦合效应和芯-价电子关联提高计算结果的准确性. 获得了两条能量最低的解离极限相关的 21 个 Λ -S 态和 42 个 Ω 态势能曲线. 在计算的势能曲线基础上, 拟合了束缚态的光谱常数, 这些理论光谱常数与已知的实验结果吻合较好. 研究了 ICl⁺分子离子的偶极矩, 并通过相同对称性电子态 $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Pi/3^2\Pi$ 在交叉区域中主要电子组态成分的变化阐明了偶极矩的变化规律. 计算了与 $2^2\Pi$, $3^2\Pi$, $1^2\Delta$, $2^2\Delta$ 态相关的自旋-轨道耦合矩阵元. 借助于 $2^2\Pi$, $3^2\Pi$, $1^2\Delta$, $2^2\Delta$ 态及邻近电子态的势能曲线, 讨论了相应的预解离通道. 最后对 ICl⁺分子离子激发态至基态的跃迁性质展开了研究. 基于计算所得的跃迁偶极矩和 Franck-Condon 因子, 给出了激发态较低振动能级的自发辐射寿命. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00140> 中访问获取.

关键词: ICl⁺, MRCI+*Q*, 光谱常数, 自旋-轨道耦合, 辐射寿命**PACS:** 31.50.Df, 31.15.aj, 31.15.ag**DOI:** 10.7498/aps.74.20250510**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250510

1 引言

VIIA 族形成的卤素互化物对环境有着不容小觑的影响, 其中 I, Cl 和 Br 元素的含量对大气中臭氧 (O₃) 浓度具有重要影响, 而这也是导致全球变暖的原因之一^[1-3]. 此外, 碘元素具有丰富的超分子化学特性, 在新的有机和无机物质与材料的合成, 以及第三代太阳能电池等电化学器件的主要成分中, 发挥着日益重要的作用^[4]. 鉴于碘在环境和材料等多方面的重要性, 越来越多的研究者开始对碘的卤化物展开研究, 尤其对氯化碘分子离子 (ICl⁺) 的电子结构和光谱性质进行了广泛的探究.

在实验研究方面, Evans 和 Orchard^[5] 观测到了 ICl 分子的分辨率为 50 meV 的光电子能谱, 研究结果表明 ICl⁺分子离子的 X² Π_1 带系解离的自旋-轨道分量带有明显的振动结构. Potts 和 Price^[6] 报道了 ICl 分子的高分辨率光电子能谱, 并对 ICl 分子的电子结构进行了解释, 给出了从每个分子轨道上除去一个电子而产生的电离态的垂直和绝热电离势以及发射光谱. 随后, Eland^[7] 利用光电子-光离子符合技术研究 ICl⁺分子离子的角分布、能量分配和分支比, 发现 ICl⁺分子离子的 A² Π_1 态部分能级具有解离稳定性. Dibeler 等^[8] 记录了 1000—1250 Å 范围的离子产率曲线, 但没有对光谱进行分析. Venkateswarlu^[9] 观测到 ICl 分子的里

* 黑龙江省自然科学基金 (批准号: LH2022A026)、黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目 (批准号: 145409330, 145309621) 和国家自然科学基金 (批准号: 42371113) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: ruili06@mails.jlu.edu.cn

德伯态产生的真空紫外吸收光谱, 并指出在这些里德伯态跃迁产生的光谱带中, 能量处于 $(81362 \pm 80) \text{ cm}^{-1}$ 可能对应于 ICl^+ 分子离子的 $X^2\Pi_{3/2}$ 态. 在另一项研究中 Tuckett 等^[10] 采用光电离-荧光光子符合技术仍未观察到 ICl^+ 分子离子荧光, 并采用玻璃/聚四氟乙烯进气系统和 NeI 激发对 ICl^+ 分子离子进行实验得到 $A^2\Pi$ 态的电子分支比为 0.4. Kaur 等^[11] 研究了 ICl 分子中的离子对形成, 在初始电离区域, 发现正、负离子曲线高度基本相同, 证实了它们在离子对解离中的共同作用. Yenchu 等^[12] 利用同步辐射和穿透场电子能谱仪在分子价电离区对 ICl^+ 分子离子进行了高分辨率 (1—11 meV) 阈值光电子能谱研究, 得到了 ICl^+ 分子离子 $X^2\Pi$ 态的两个自旋-轨道分量的精确振动常数, 发现 ICl^+ 分子离子的 $X^2\Pi_{3/2}$ 和 $X^2\Pi_{1/2}$ 态 $\nu^+ = 0$ 的绝热电离势分别为 $(10.076 \pm 0.002) \text{ eV}$ 和 $(10.655 \pm 0.002) \text{ eV}$, 得到 $A^2\Pi$ 态 $\nu^+ = 0$ 的绝热电离势为 12.5 eV. Ridley 等^[13] 利用 ICl 分子的零动能光谱和 ICl 分子的 (2+1) 共振增强多光子电离光谱的新数据, 重新分析 ICl 分子的真空紫外吸收光谱, 得到 ICl^+ 分子离子基态 $X^2\Pi_{3/2}(\nu^+ = 2)$ 绝热电离势为 $(81246 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$.

相比于实验研究, 截止目前关于 ICl^+ 分子离子电子结构的理论研究相对较少. Straub 和 McLean^[14] 应用自洽场分子轨道方法计算了 ICl 分子及 ICl^+ 分子离子的电子结构, 给出了 ICl 分子的电离能. 随后, Dyke 等^[15] 采用考虑相对论效应修正的 Hartree-Fock 方法给出 ICl^+ 分子离子一系列电子态的垂直电离能. Balasubramanian^[16] 利用相对论组态相互作用计算的方法 (relativistic configuration interaction, RCI) 计算了 ICl^+ 分子离子的能量较低电子态的势能曲线 (potential energy curves, PECs), 得到了 4 个束缚态 $X^2\Pi_{3/2}$, $X^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi(\text{II})$ 和 $^2\Sigma_{1/2}^+$ 的光谱常数, 讨论了 ICl^+ 分子离子低激发态的组态成分. 目前, 仅仅只有 Balasubramanian^[16] 应用考虑相对论效应的组态相互作用方法研究了 ICl^+ 分子离子能量较低的几个电子态的电子结构和光谱常数. 之前的理论研究尚未阐明电子态之间的相互作用、预解离机制和辐射跃迁性质. 在本工作中, 我们使用高精度的多参考组态相互作用 (multi-reference configuration interaction, MRCI) 方法计算了 21 个 Λ -S 态和 42 个 Ω 态的能量本征值. 研究了 ICl^+ 分子离子的电

子结构、光谱常数和跃迁性质. 此外, 对低激发态的预解离机理进行研究, 并对低激发束缚态的辐射寿命进行预测.

2 计算方法

应用 MOLPRO^[17] 程序对 ICl^+ 分子离子的低激发态进行从头计算. 在计算中, I 原子所使用的基组是包含赝势 ECP28MDF 的 aug-cc-pwCVQZ-PP 基组, Cl 原子所使用的基组是 aug-cc-pVQZ 基组^[18,19]. 本文的所有计算在 $C_{\infty v}$ 点群的阿贝尔子群 C_{2v} 点群对称性下进行. C_{2v} 点群包含 4 个不可约表示为 A_1 , B_1 , B_2 和 A_2 . 分子的光谱项与 C_{2v} 点群的不可约表示之间的对应关系如下: $\Sigma^+ \rightarrow A_1$, $\Sigma^- \rightarrow A_2$, $\Pi \rightarrow B_1 + B_2$, $\Delta \rightarrow A_1 + A_2$ 和 $\Phi \rightarrow B_1 + B_2$.

对于该分子结构具体的计算则是通过以下步骤进行的. 在采用 Hartree-Fock (HF) 自洽场方法得到 ICl^+ 分子离子基态的单组态波函数的基础上利用完全活性空间自洽场 (complete active space self-consistent field, CASSCF)^[20,21] 计算多组态波函数. 再应用优化的 CASSCF 波函数进行 MRCI 计算^[22,23], 同时考虑到截断组态空间对电子结构精确度的影响, 引入了 Davidson 修正 (+Q)^[24]. 在 CASSCF 计算中, 活性空间的选取是十分重要的, 经过测试选取了 11 个分子轨道 $5a_1$, $3b_1$ 和 $3b_2$ 作为该分子的活性空间. 在 MRCI+Q 计算时, 将 $4s4p(\text{I})$ 壳层和 $1s2s(\text{Cl})$ 壳层的电子放入冻芯轨道, 将 I 的 $4d$ 轨道作为 5 个非活性轨道纳入芯-价电子关联能计算. 采用自旋-轨道 ECP 算符, 将自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 作为微扰, 对角化自旋-轨道哈密顿矩阵^[25], 得到纳入 SOC 效应的本征能量和本征函数, 并给出了 Ω 态的 PECs. 基于 PECs 计算, 通过 LEVEL 程序^[26] 求解一维核 Schrödinger 方程, 得出 Λ -S 和 Ω 态的光谱常数.

3 结果讨论

3.1 ICl^+ 分子离子 Λ -S 态的势能曲线、光谱常数和偶极矩

应用高精度的 MRCI 方法计算了 ICl^+ 分子离子两个最低解离极限 $\text{I}^+(^3\text{P}_g) + \text{Cl}(^2\text{P}_u)$, $\text{I}^+(^1\text{D}_g) + \text{Cl}(^2\text{P}_u)$ 对应的 21 个 Λ -S 态的本征能量. 前期的理论计算表明, Davidson 修正和芯-价电子关联能对

激发态的势能曲线的形状有明显的影响, 因此我们在 ICl⁺ 分子离子的 MRCI 计算中考虑了 Davidson 修正和芯-价电子关联能^[27–32]. 图 1 给出了 15 个二重态和 6 个四重态的 PECs. 表 1 列出了 ICl⁺ 分子离子的基态和激发态在平衡核间距 ($R_e = 2.25 \text{ \AA}$) 位置处的主要电子组态及其所占百分比和垂直激发能, 并将拟合得到的 10 个束缚态的光谱常数列于表 2 中. 从表 1 可以看出, 激发态 $1^4\Sigma^-$, $2^2\Pi$, $1^2\Delta$, $1^2\Sigma^+$, $3^2\Pi$, $3^2\Sigma$ 电子组态成分均表现出明显的多组态特征, 采用 MRCI 方法来计算能保证激发态电子结构的准确性.

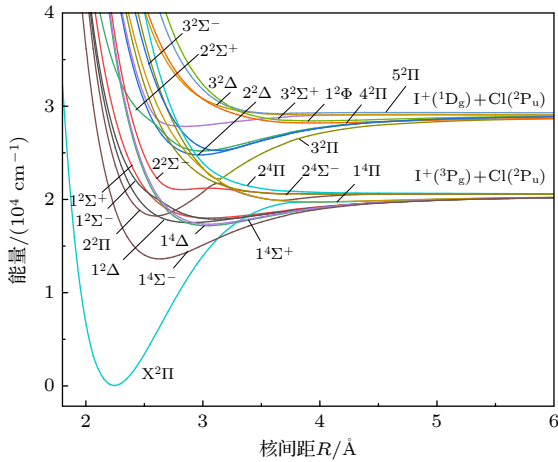


图 1 ICl⁺ 分子离子的 Λ -S 态势能曲线

Fig. 1. Potential energy curves of the Λ -S states of ICl⁺ molecular ion.

表 1 ICl⁺ 分子离子 R_e 附近的组态权重和垂直激发能

Table 1. Electronic configuration and vertical excitation energies of ICl⁺ molecular ion at R_e .

Λ -S 态	R_e 附近的组态权重/%	T/cm^{-1}
$X^2\Pi$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^5 \pi^3$ (91)	0
$1^4\Sigma^-$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^5 \pi^2$ (77) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (20)	18885.3
$2^2\Pi$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^4$ (87) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^5 \pi^3$ (6)	23660.8
$1^2\Delta$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^5 \pi^2$ (67) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (29)	25549.0
$1^2\Sigma^+$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^5 \pi^2$ (59) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (34)	28700.8
$2^2\Sigma^+$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^5 \pi^4$ (94)	33963.0
$1^4\Delta$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (99)	35589.7
$2^2\Delta$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (96)	43617.4
$3^2\Sigma^+$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (95)	44332.0
$3^2\Sigma^-$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (67) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^5 \pi^2$ (22) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$ (9)	52169.3
$3^2\Pi$	$7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^2 3\pi^4 4\pi^5 \pi^1$ (48) $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^2 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^2$ (48)	53534.0

ICl⁺ 分子离子的基态为 $X^2\Pi$, 其主要的电子组态成分是 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^5 \pi^3$. 基态 D_0 在 MRCI 水平下的理论计算值为 2.50 eV, 与实验结果 2.52 eV^[33] 吻合较好. $2^2\Pi$ 态的主要的电子组态为 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^4$ (87%) 和 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^5 \pi^3$ (6%), 分别对应于基态的 $4\pi \rightarrow 5\pi$ 跃迁和 $10\sigma \rightarrow 11\sigma$ 跃迁. $2^2\Pi$ 的简谐振动频率 ω_e 和平衡核间距 R_e 计算结果分别为 259 cm⁻¹ 和 2.59 Å, 与 Balasubramanian^[16] 利用相对论组态相互作用计算的结果 207 cm⁻¹ 和 2.78 Å 一致. $3^2\Pi$ 的主要的电子组态为 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^2 3\pi^4 4\pi^5 \pi^1$ (48%) 和 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^2 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^2$ (48%). 理论计算得到的 $3^2\Pi$ 的态绝热激发能 T_e 为 22122 cm⁻¹, 比实验结果 22420 cm⁻¹^[33] 仅小 298 cm⁻¹(1.3%). $1^4\Delta$, $3^2\Sigma^+$, $2^2\Delta$ 态主要的电子组态是 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$, 即将基态的 4π 的一个电子激发到 11σ . $2^2\Sigma^+$ 态主要的电子组态是 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^1 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^5 \pi^4$ (94%), 即将基态的 10σ 的一个电子激发到外层的 5π .

由于分子的成键特性可以通过偶极矩 (dipole moments, DMs) 体现出来. 因此, 本文在 MRCI 水平上计算出 21 个 Λ -S 态的偶极矩, 其结果列于图 2. 为直观起见, 图 2(a), (b) 分别给出了双重和四重 Λ -S 态的偶极矩曲线. 如图 2 所示, 随着核间距的增大, 所有电子态的偶极矩曲线都逐渐趋于正无穷, 表明最低两个解离极限的解离产物均为离子. 从图 1 可以看出, $2^2\Pi/3^2\Pi$ 和 $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ 分别在核间距 3.05—3.20 Å 和 2.50—2.65 Å 之间发生明显的避免交叉现象. 同时, 从图 2 还可以发现, 在上述区域内, $2^2\Pi/3^2\Pi$ 和 $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ 的 DMs 曲线也发生了显著变化. 为了更清楚地解释这一现象, 图 3 给出了 $2^2\Pi/3^2\Pi$ 和 $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ 的相关权重随着核间距的变化.

图 3(a) 所示为 $2^2\Pi$ 态 (实线) 和 $3^2\Pi$ 态 (划线) 的主要电子组态成分 con-A 和 con-B 的变化曲线. 其中, con-A 为 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^2 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^2$, con-B 为 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^4$. 当核间距较小时, $3^2\Pi$ 态中的 con-A 发挥着关键作用, 但在接近避免交叉点 (R_{ACP}) 时作用迅速减弱; 其主要电子成分 con-B 开始发挥重要作用. 以 R_{ACP} 点为分界点, $2^2\Pi$ 与 $3^2\Pi$ 态的主要电子组态构成呈现出互补的变化趋势.

表 2 ICl⁺分子离子 Λ -S 态的光谱常数
Table 2. Spectroscopic constants of the Λ -S states of ICl⁺ molecular ion.

Λ -S态		T_e/cm^{-1}	D_0/eV	B_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$R_e/\text{\AA}$
$X^2\Pi$	本文	0	2.50	0.1221	432	2.24
	实验 ^{a)}	0	2.52			
$2^2\Pi$	本文	18218	0.27	0.0915	259	2.59
	实验 ^{b)}	19551				
	理论 ^{c)}	14352			207	2.78
$1^2\Delta$	本文	17516	0.35	0.0737	109	2.89
$1^4\Sigma^-$	本文	13617	0.83	0.0889	218	2.63
$1^4\Delta$	本文	17183	0.39	0.0670	138	3.03
$1^2\Sigma^+$	本文	18015	0.28	0.0654	153	3.05
$3^2\Pi$	本文	22122	0.80	0.0628	526	3.14
	实验 ^{a)}	22420				
$2^2\Delta$	本文	24768	0.52	0.0696	171	2.97
$2^2\Sigma^+$	本文	25192	0.47	0.0687	164	2.99
$3^2\Sigma^-$	本文	25241	0.46	0.0630	181	3.13

注: ^{a)}文献[33]; ^{b)}文献[12]; ^{c)}文献[16].

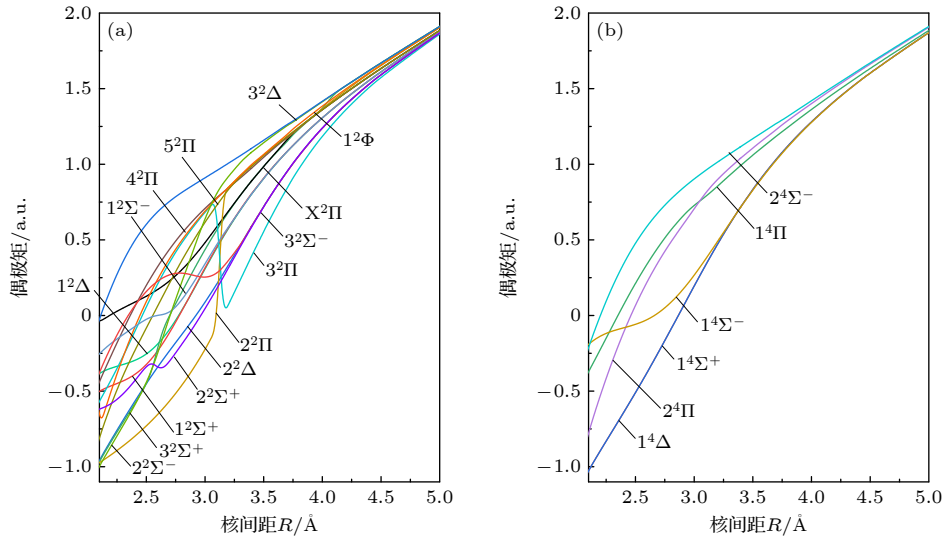


图 2 ICl⁺分子离子的 Λ -S 态偶极矩曲线 (a) 双重态的偶极矩; (b) 四重态的偶极矩

Fig. 2. Dipole moments curves of the Λ -S states of ICl⁺ molecular ion: (a) Dipole moment of the doublet state; (b) dipole moment of the quartet state.

图 3(b) 给出了 $3^2\Sigma^+$ 态 (实线) 和 $2^2\Sigma^+$ 态 (划线) 的主要电子组态成分 con-C 和 con-D 的变化曲线. con-C 为 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^0 3\pi^4 4\pi^4 5\pi^4$, con-D 为 $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^1 3\pi^4 4\pi^3 5\pi^3$. 在核间距较小时, $2^2\Sigma^+$ 态中 con-C 起到了极为重要的作用. 同样在经过 R_{ACP} 点之后, $2^2\Sigma^+$ 态的主要电子组态成分由 con-C 转变为 con-D. $2^2\Sigma^+$ 与 $3^2\Sigma^+$ 态的主要组态成分变化以 R_{ACP} 点为分界点同样呈现出互补的特点.

$2^2\Pi/3^2\Pi$ 与 $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ 的主要组态成分在 R_{ACP}

区域均出现了相互交换的情况. 这一现象充分说明, 具有相同对称性的电子态, 其组态成分在经过 R_{ACP} 点之后会发生互换. 而且, $2^2\Pi/3^2\Pi$ 与 $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ 的主要组态成分的变化会导致 R_{ACP} 区域的 DMs 发生突变.

3.2 ICl⁺分子离子 Λ -S 态的自旋-轨道耦合及预解离

为了研究 Λ -S 态的曲线交叉所导致的电子态之间的相互作用以及这些电子态的耦合导致的预

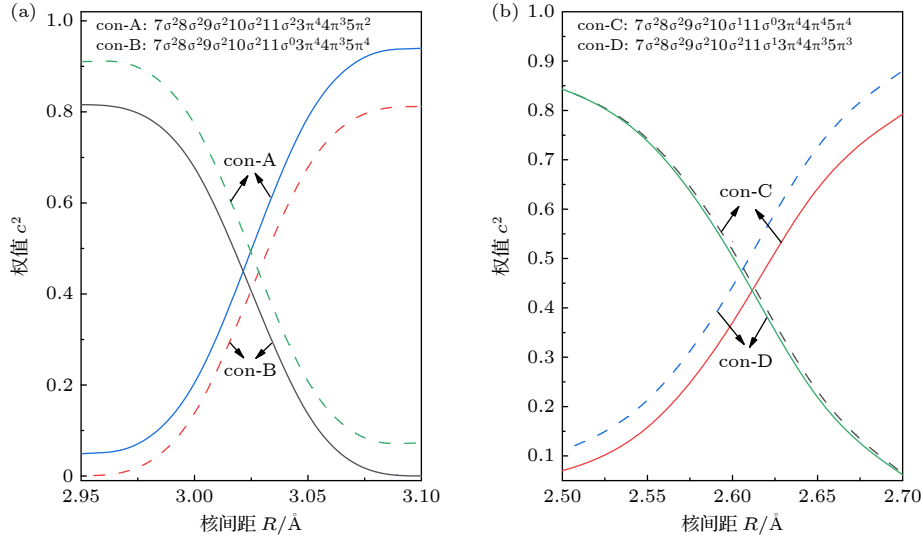
图 3 $2^2\Pi/3^2\Pi$ (a) 和 $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ (b) 的组态权重 (c^2)

Fig. 3. The R -dependent weights (c^2) of the electronic configurations of $2^2\Pi/3^2\Pi$ (a) and $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ (b) states.

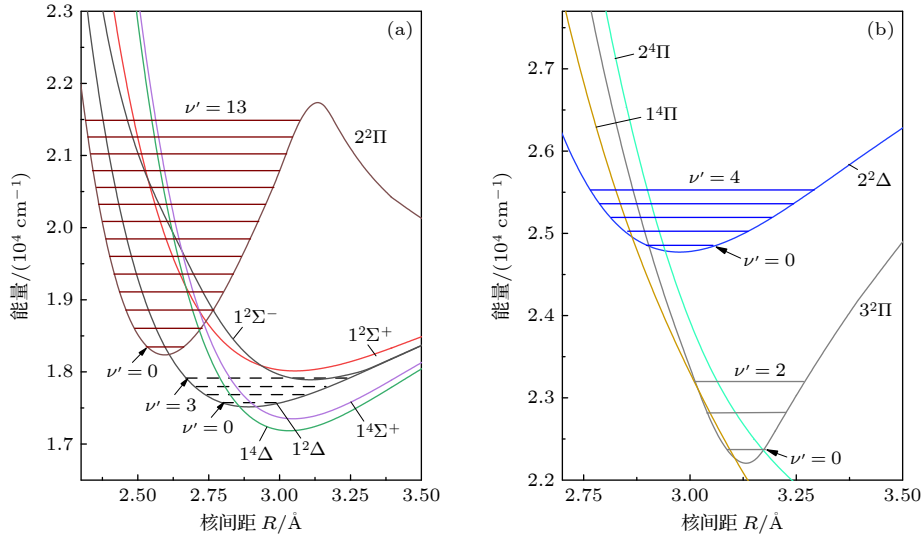


图 4 交叉区域振动能级的放大视图

Fig. 4. An amplified view of crossing region with the corresponding vibrational levels.

解离, 图 4 所示为 4 个交叉区域的放大视图, 并计算了包含交叉区域相关电子态的 SOC 矩阵元. 图 4(a) 中的两个交叉区域位于 $17000\text{--}22000\text{ cm}^{-1}$ 能量范围内. 第 1 个交叉区域在 $R = 2.60\text{--}2.80\text{ \AA}$ 处, 由 $2^2\Pi$ 态和 $1^2\Sigma^-$, $1^2\Sigma^+$, $1^4\Sigma^+$, $1^2\Delta$, $1^4\Delta$ 态交叉引起的. 第 2 个交叉区域在 $R = 2.80\text{--}2.95\text{ \AA}$, 由 $1^2\Delta$ 态和 $1^4\Sigma^+$, $1^4\Delta$ 态交叉引起的. 图 4(b) 中的两个交叉区域位于 $22000\text{--}26000\text{ cm}^{-1}$ 能量范围内. 第 3 个交叉区域在 $R = 2.70\text{--}2.95\text{ \AA}$ 处, 由 $2^2\Delta$ 态和 $1^4\Pi$, $2^4\Pi$, $3^2\Pi$ 态交叉引起的. 第 4 个交叉区域在 $R = 3.00\text{--}3.20\text{ \AA}$, 由 $3^2\Pi$ 态和 $1^4\Pi$, $2^4\Pi$ 态交叉引起的. 为了进一步研究这些交叉态的相互作用, 图 5(a),

(b) 给出了计算得到的涉及 $2^2\Pi/1^2\Delta$ 和 $2^2\Delta/3^2\Pi$ 态的 SOC 矩阵元. 如图 4(a) 所示, 在振动能级 $\nu' = 0$, $\nu' = 1$ 和 $\nu' = 2$ 附近, $2^2\Pi$ 态和 $1^2\Sigma^-$, $1^2\Sigma^+$, $1^4\Sigma^+$, $1^2\Delta$, $1^4\Delta$ 态交叉. 相交点的 SOC 矩阵元在交叉点的绝对值均超过 664 cm^{-1} , 这导致 $2^2\Pi$ 态发生下面的预解离: $2^2\Pi(\nu' \geq 2) \rightarrow 1^2\Sigma^-$, $2^2\Pi(\nu' \geq 1) \rightarrow 1^2\Sigma^+$, $2^2\Pi(\nu' > 1) \rightarrow 1^4\Sigma^+$, $2^2\Pi(\nu' \geq 0) \rightarrow 1^2\Delta$, $2^2\Pi(\nu' \geq 1) \rightarrow 1^4\Delta$. $1^2\Delta$ 态在振动能级 $\nu' = 0$ 附近和 $1^4\Sigma^+$, $1^4\Delta$ 态相交, 相交点的 SOC 矩阵元绝对值均超过 1484 cm^{-1} , 满足发生预解离的条件. $1^2\Delta$ 态 $\nu' \geq 0$ 振动能级会通过 $1^2\Delta \rightarrow 1^4\Sigma^+$, $1^2\Delta \rightarrow 1^4\Delta$ 通道发生预解离. 在振动能级 $\nu' = 0$ 和 $\nu' = 1$

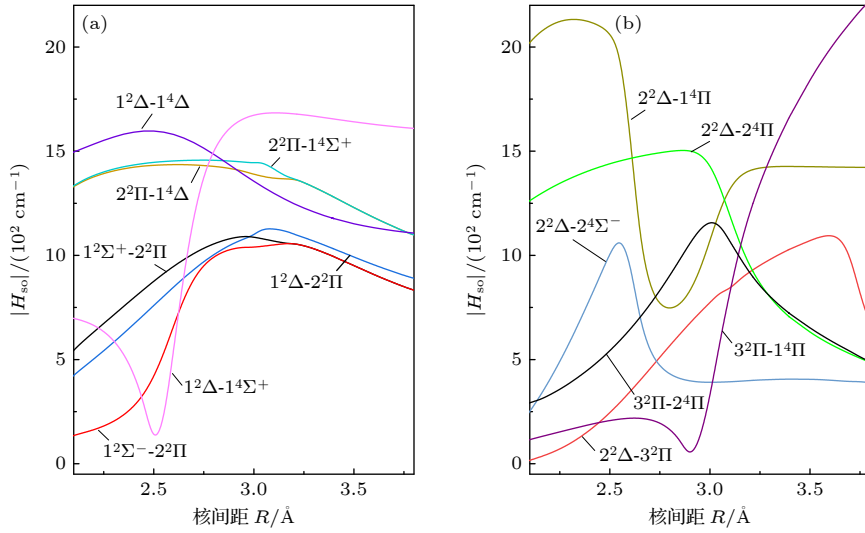
图 5 包含 $2^2\Pi$, $1^2\Delta$ 态 (a) 和 $2^2\Delta$, $3^2\Pi$ 态 (b) 的自旋-轨道耦合矩阵元随核间距的变化

Fig. 5. Variation curves of spin-orbit coupling matrix elements of $2^2\Pi$, $1^2\Delta$ states (a) and $2^2\Delta$, $3^2\Pi$ states (b) with internuclear distance.

附近, $2^2\Delta$ 态与 $1^4\Pi$, $2^4\Pi$, $3^2\Pi$ 相交, 相交点的 SOC 矩阵元绝对值均超过 454 cm^{-1} , 这导致 $2^2\Delta$ 态的振动能级通过 $2^2\Delta(\nu' \geq 1) \rightarrow 1^4\Pi$, $2^2\Delta(\nu' \geq 0) \rightarrow 2^4\Pi$, $2^2\Delta(\nu' \geq 0) \rightarrow 3^2\Pi$ 通道发生预解离. $3^2\Pi$ 态在振动能级 $\nu' = 0$, $\nu' = 1$ 和 $\nu' = 2$ 附近和 $1^4\Pi$, $2^4\Pi$ 态相交, 相交点的 SOC 矩阵元绝对值均超过 321 cm^{-1} , 同样满足发生预解离的条件, $3^2\Pi$ 态 $\nu' \geq 0$ 振动能级通过 $3^2\Pi \rightarrow 1^4\Pi$, $3^2\Pi \rightarrow 2^4\Pi$ 通道预解离.

3.3 ICl^+ 分子离子 Ω 态势能曲线和光谱常数

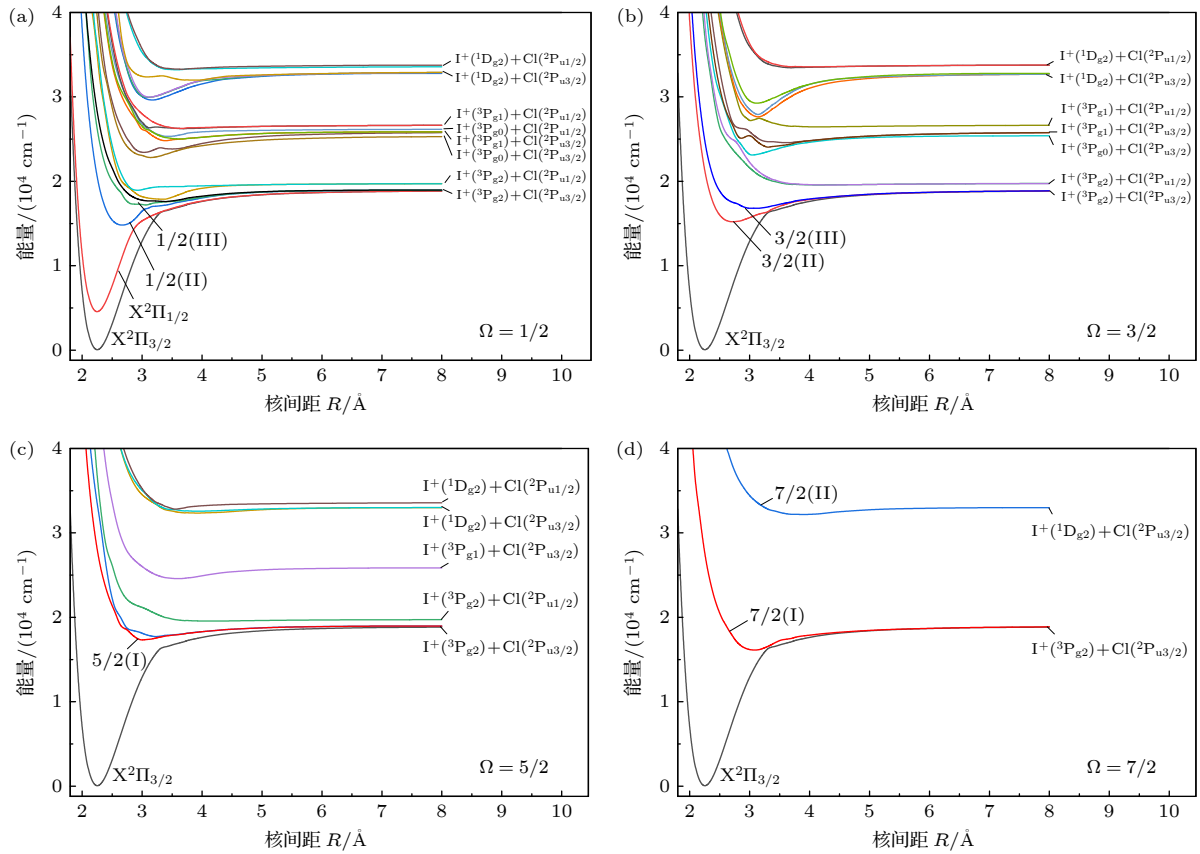
SOC 效应会影响电子态的结构, 使具有相同 Ω 分量的 Λ -S 态在相互交叉处形成避免交叉现象, 进而使得这些避免交叉区域的 PECs 变得极为复杂. 通过对包含 ECP 算符的分子体系哈密顿量求

解其本征值方程, 从而获得了 Ω 态的能量. 表 3 列出了这些 Ω 态的解离关系和解离极限之间的能量. 其他解离极限相对于最低解离极限 $\text{I}^+(^3\text{P}_{g_2}) + \text{Cl}$ ($^2\text{Pu}_{3/2}$) 的能量差分别为 821 , 6433 , 6901 , 7254 , 7722 , 13950 和 14771 cm^{-1} , 与实验结果^[34] 的差值分别为 61 cm^{-1} (6.91%), 15 cm^{-1} (0.23%), 186 cm^{-1} (2.62%), 76 cm^{-1} (1.04%), 247 cm^{-1} (3.10%), 223 cm^{-1} (1.62%) 和 161 cm^{-1} (1.10%). 此外, Cl ($^2\text{P}_{3/2}$)- Cl ($^2\text{P}_{1/2}$) 的 SOC 劈裂计算结果为 821 cm^{-1} , 这与 882 cm^{-1} 的实验测量结果吻合较好^[34]. SOC 效应导致 ICl^+ 分子离子的 21 个 Λ -S 态劈裂成 42 个 Ω 态. 为了清晰可见, 相同对称性 $\Omega = 1/2$, $\Omega = 3/2$, $\Omega = 5/2$ 和 $\Omega = 7/2$ 的 PECs 分别如图 6(a), (d) 所示. 基于理论计算的 Ω 态的势能

表 3 ICl^+ 分子离子 Ω 态的解离关系Table 3. Dissociation relationships of Ω states of ICl^+ molecular ion.

原子态 ($\text{I}^+ + \text{Cl}$)	Ω 态	能量/ cm^{-1}	
		本文	实验 ^{a)}
$\text{I}^+(^3\text{P}_{g_2}) + \text{Cl}(^2\text{Pu}_{3/2})$	$7/2, 5/2(2), 3/2(3), 1/2(4)$	0	0
$\text{I}^+(^3\text{P}_{g_2}) + \text{Cl}(^2\text{Pu}_{1/2})$	$5/2, 3/2(2), 1/2(2)$	821	882
$\text{I}^+(^3\text{P}_{g_0}) + \text{Cl}(^2\text{Pu}_{3/2})$	$3/2, 1/2$	6433	6448
$\text{I}^+(^3\text{P}_{g_1}) + \text{Cl}(^2\text{Pu}_{3/2})$	$5/2, 3/2(2), 1/2(3)$	6901	7087
$\text{I}^+(^3\text{P}_{g_0}) + \text{Cl}(^2\text{Pu}_{1/2})$	$1/2$	7254	7330
$\text{I}^+(^3\text{P}_{g_1}) + \text{Cl}(^2\text{Pu}_{1/2})$	$3/2, 1/2(2)$	7722	7969
$\text{I}^+(^1\text{D}_{g_2}) + \text{Cl}(^2\text{Pu}_{3/2})$	$7/2, 5/2(2), 3/2(3), 1/2(4)$	13950	13727
$\text{I}^+(^1\text{D}_{g_2}) + \text{Cl}(^2\text{Pu}_{1/2})$	$5/2, 3/2(2), 1/2(2)$	14771	14610

注: ^{a)}文献^[34].

图 6 ICl⁺分子离子的 Ω 态势能曲线Fig. 6. Potential energy curves of the Ω states of ICl⁺ molecular ion.表 4 ICl⁺分子离子 Ω 态的光谱常数Table 4. Spectroscopic constants of Ω states of ICl⁺ molecular ion.

Ω 态		T_e/cm^{-1}	D_0/eV	B_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$R_e/\text{\AA}$	R_e 处主要的Λ-S成分/%
$X^2\Pi_{3/2}$	本文	0	2.31	0.1216	419	2.250	
	实验 ^{a)}				390		
	实验 ^{b)}				429	2.240±0.01	$X^2\Pi$ (98.1)
	理论 ^{c)}				311	2.470	
$X^2\Pi_{1/2}$	本文	4501	1.75	0.1217	426	2.248	
	实验 ^{d)}	4680					
	实验 ^{b)}	4670±16			437	2.224±0.001	$X^2\Pi$ (97.7)
	理论 ^{c)}	5424			314	2.460	
1/2(II)	本文	14808	0.50	0.0864	244	2.666	$1^4\Sigma^-$ (79.7) $1^2\Sigma^+$ (12.5)
1/2(III)	本文	17191	0.21	0.0656	78	3.063	$1^2\Sigma^-$ (38.3) $1^4\Sigma^+$ (25.7) $3^2\Pi$ (10.8) $1^2\Pi$ (5.8)
3/2(II)	本文	15202	0.44	0.0831	156	1.518	$1^4\Sigma^-$ (80.7) $1^4\Sigma^+$ (6.7)
3/2(III)	本文	16795	0.21	0.0649	107	3.003	$1^4\Delta$ (58.3) $1^2\Delta$ (34.8)

注: ^{a)}文献[6]; ^{b)}文献[12]; ^{c)}文献[16]; ^{d)}文献[33].

曲线,应用数值积分方法获得了束缚 Ω 态光谱常数,这些结果见表 4. 在 SOC 效应的影响下,基态 $X^2\Pi$ 劈裂成两个 Ω 态 $X^2\Pi_{1/2}$ 和 $X^2\Pi_{3/2}$,四重态 $1^4\Sigma^-$ 分裂为两个 Ω 态 1/2(II) 和 3/2(II), 1/2(II)-3/2(II) 的自旋-轨道分裂为 394 cm^{-1} .

考虑到 SOC 效应后,我们计算的基态 $X^2\Pi_{3/2}$ 的 ω_e 为 419 cm^{-1} ,比实验结果 390 cm^{-1} 高 29 cm^{-1} (7.42%)^[6]. 比 Yench 等^[12] 观测的 ω_e 值 429 cm^{-1} 仅小 10 cm^{-1} (2.33%). 我们计算的 $X^2\Pi_{3/2}$ 的 R_e 为 2.250 $\text{\AA}$ 与实验结果 (2.240 ± 0.01) $\text{\AA}$ ^[12] 一致,相

对之前的理论结果 $2.470 \text{ \AA}$ ^[16], 偏差有较为明显缩小. 对于 $X^2\Pi_{1/2}$, ω_e 和 $\omega_e x_e$ 的计算结果分别为 426 cm^{-1} 和 2.13 cm^{-1} , 与 Yench 等^[12] 实验值 437 cm^{-1} 和 2.08 cm^{-1} 仅仅相差 11 cm^{-1} (2.52%) 和 0.05 cm^{-1} (2.40%). 我们计算的 $X^2\Pi_{1/2}$ 的 R_e 为 $2.248 \text{ \AA}$, 仅仅比实验结果 (2.224 ± 0.001) $\text{\AA}$ ^[12] 高 $0.024 \text{ \AA}$ (1.08%), 与之前的理论结果 $2.460 \text{ \AA}$ ^[16] 相比, 误差有较为明显的减少. 我们计算的 $X^2\Pi_{1/2}$ - $X^2\Pi_{3/2}$ 的自旋-轨道分裂值为 4501 cm^{-1} , 仅比实验值 4680 cm^{-1} 和 $(4670 \pm 16) \text{ cm}^{-1}$ 小 179 cm^{-1} (3.82%)^[33] 和 169 cm^{-1} (3.62%)^[12].

与纯 Λ -S 态 $1^4\Sigma$ 相比, 计算的 $1/2(\text{II})$ 和 $3/2(\text{II})$ 的 T_e 分别增高 1191 和 1585 cm^{-1} . 考虑 SOC 效应的影响, $1^4\Sigma_{1/2}^-(1/2(\text{II}))$ 的 ω_e 值从 218 cm^{-1} 变化到 244 cm^{-1} , 增大了 26 cm^{-1} ; $1^4\Sigma_{3/2}^-(3/2(\text{II}))$ 的 ω_e 值变为 156 cm^{-1} , 减小了 62 cm^{-1} . 理论计算得到的 $1/2(\text{II})$ 和 $3/2(\text{II})$ 的 D_0 分别为 0.50 和 0.44 eV , 这明显小于纯 Λ -S 态 $1^4\Sigma$ 的结果 0.83 eV . 总之, 考虑到 T_e 和 D_0 的明显变化, 可以发现 SOC 效应对 Franck-Condon 区域激发态的 PECs 形状和解离能 D_0 具有显著影响.

3.4 ICl⁺分子离子的跃迁性质

根据 Franck-Condon 原理, Franck-Condon 因子可以表示 $\nu'-\nu''$ 跃迁光谱带的强度分布. 在 MRCI 水平上计算了其跃迁偶极矩 (transition

dipole moments, TDMs), 阐明了 ICl⁺分子离子的跃迁性质. 计算出的 $2^2\Sigma^+-X^2\Pi$, $3^2\Sigma^+-X^2\Pi$, $1^2\Delta-X^2\Pi$ 和 $2^2\Delta-X^2\Pi$ 的 TDMs 如图 7(a) 所示. 随着核间距的增大, $2^2\Delta-X^2\Pi$ 跃迁的 TDM 逐渐减小, $1^2\Delta-X^2\Pi$ 的跃迁曲线在核间距 2.00 — $2.50 \text{ \AA}$ 之间逐渐减小, 之后增大再减小, 在核间距 $2.90 \text{ \AA}$ 处出现一个峰值为 0.018 a.u. 的波峰. $2^2\Sigma^+-X^2\Pi$ 与 $3^2\Sigma^+-X^2\Pi$ 在核间距 2.50 — $2.75 \text{ \AA}$ 处跃迁曲线发生了变化, 这是由于相同对称性的电子态之间的避免交叉现象所致. 图 7(b) 给出了 $1/2(\text{II})$ - $X^2\Pi_{3/2}$, $1/2(\text{III})$ - $X^2\Pi_{3/2}$ 和 $3/2(\text{III})$ - $X^2\Pi_{3/2}$ 的 TDMs 曲线. 如图 7 所示, 当键长的增大超过 Franck-Condon 区域时, 所有 TDMs 都趋近于零. $1/2(\text{II})$ 主要的 Λ -S 成分是 $1^4\Sigma$ (79.7%), $3/2(\text{III})$ 主要的 Λ -S 成分是 $1^4\Delta$ (58.3%) 和 $1^2\Delta$ (34.8%), $1/2(\text{III})$ 主要的 Λ -S 成分包含了 $1^2\Sigma$ 在内的多个二重态. 根据电偶极跃迁选择规则, 双重态-双重态允许跃迁, 而四重态-双重态禁止跃迁, 所以 $1/2(\text{II})$ 态到基态平衡核间距附近的 TDM 比其他 $1/2(\text{III})$ 态和 $3/2(\text{III})$ 态到基态的跃迁小的多.

应用 LEVEL 程序^[26] 获得了 $2^2\Sigma^+-X^2\Pi$, $3^2\Sigma^+-X^2\Pi$, $1^2\Delta-X^2\Pi$, $2^2\Delta-X^2\Pi$ 和 $1/2(\text{II})$ - $X^2\Pi_{3/2}$, $1/2(\text{III})$ - $X^2\Pi_{3/2}$, $3/2(\text{III})$ - $X^2\Pi_{3/2}$ 跃迁的 Franck-Condon 因子, 相关的计算结果如表 5 所列. 随着振动能级 ν' 和 ν'' 的逐渐增大, 上述两个跃迁状态的 Franck-Condon 因子都在逐渐增大.

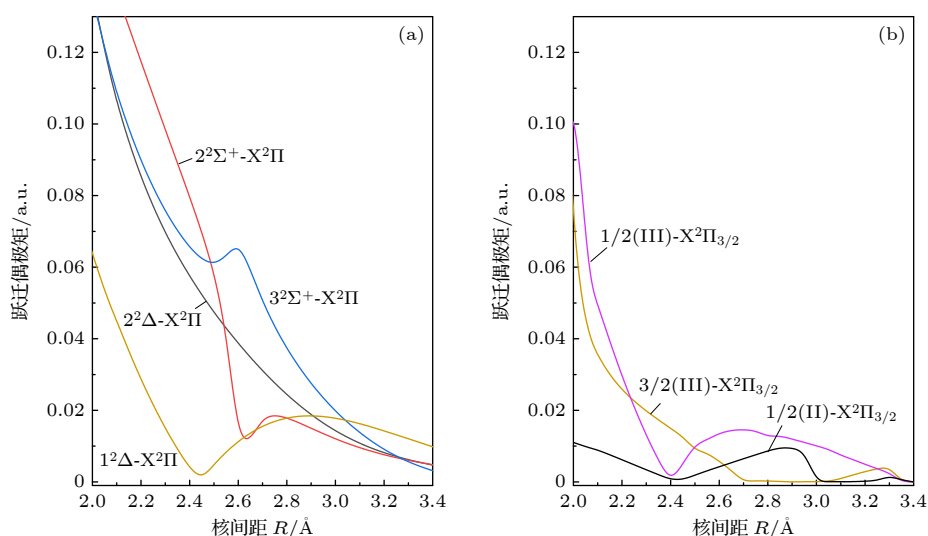


图 7 ICl⁺分子离子跃迁偶极矩曲线

Fig. 7. Transition dipole moments curves of ICl⁺ molecular ion.

表 5 ICl⁺分子离子跃迁的 Frank-Condon 因子
Table 5. Frank-Condon factors for the transition of ICl⁺ molecular ion.

		$\nu'' = 0$	$\nu'' = 1$	$\nu'' = 2$	$\nu'' = 3$	$\nu'' = 4$
$1^2\Delta-X^2\Pi$						
$\nu' = 0$	本文	1.888×10^{-17}	8.612×10^{-16}	1.956×10^{-14}	2.919×10^{-13}	3.193×10^{-12}
$\nu' = 1$	本文	3.271×10^{-16}	1.436×10^{-14}	3.138×10^{-13}	4.501×10^{-12}	4.724×10^{-11}
$\nu' = 2$	本文	2.958×10^{-15}	1.252×10^{-13}	2.635×10^{-12}	3.635×10^{-11}	3.662×10^{-10}
$2^2\Delta-X^2\Pi$						
$\nu' = 0$	本文	4.361×10^{-27}	5.255×10^{-25}	2.996×10^{-23}	1.085×10^{-21}	2.796×10^{-20}
$\nu' = 1$	本文	1.373×10^{-25}	1.547×10^{-23}	8.325×10^{-22}	2.864×10^{-20}	7.046×10^{-19}
$\nu' = 2$	本文	2.081×10^{-24}	2.230×10^{-22}	1.149×10^{-20}	3.797×10^{-19}	8.989×10^{-18}
$2^2\Sigma^+-X^2\Pi$						
$\nu' = 0$	本文	5.553×10^{-27}	5.602×10^{-25}	2.715×10^{-23}	8.439×10^{-22}	1.889×10^{-20}
$\nu' = 1$	本文	2.304×10^{-25}	2.065×10^{-23}	9.017×10^{-22}	2.559×10^{-20}	5.290×10^{-19}
$3^2\Sigma^+-X^2\Pi$						
$\nu' = 0$	本文	4.161×10^{-18}	2.943×10^{-16}	1.010×10^{-14}	2.216×10^{-13}	3.456×10^{-12}
$\nu' = 1$	本文	4.071×10^{-17}	2.814×10^{-15}	9.431×10^{-14}	2.019×10^{-12}	3.067×10^{-11}
$\nu' = 2$	本文	2.033×10^{-16}	1.374×10^{-14}	4.503×10^{-13}	9.412×10^{-12}	1.394×10^{-10}
$1/2(\Pi)-X^2\Pi_{3/2}$						
$\nu' = 0$	本文	1.226×10^{-9}	3.102×10^{-8}	3.870×10^{-7}	3.155×10^{-6}	1.872×10^{-5}
$\nu' = 1$	本文	1.923×10^{-8}	4.431×10^{-7}	4.996×10^{-6}	3.649×10^{-5}	1.921×10^{-4}
$\nu' = 2$	本文	1.679×10^{-7}	3.501×10^{-6}	3.541×10^{-5}	2.296×10^{-4}	1.060×10^{-3}
$1/2(\text{III})-X^2\Pi_{3/2}$						
$\nu' = 0$	本文	1.314×10^{-22}	9.703×10^{-21}	3.517×10^{-19}	8.368×10^{-18}	1.457×10^{-16}
$\nu' = 1$	本文	5.532×10^{-21}	3.879×10^{-19}	1.346×10^{-17}	3.083×10^{-16}	5.184×10^{-15}
$\nu' = 2$	本文	2.944×10^{-20}	1.987×10^{-18}	6.647×10^{-17}	1.468×10^{-15}	2.379×10^{-14}
$3/2(\text{III})-X^2\Pi_{3/2}$						
$\nu' = 0$	本文	1.106×10^{-22}	5.929×10^{-21}	1.542×10^{-19}	2.607×10^{-18}	3.216×10^{-17}
$\nu' = 1$	本文	3.736×10^{-21}	1.836×10^{-19}	4.435×10^{-18}	7.052×10^{-17}	8.256×10^{-16}

表 6 ICl⁺分子离子的辐射寿命
Table 6. Radiative lifetimes of ICl⁺ molecular ion.

跃迁		辐射寿命/s		
		$\nu' = 0$	$\nu' = 1$	$\nu' = 2$
$1^2\Delta$ - $X^2\Pi$	本文	5.69×10^{-3}	4.92×10^{-3}	4.40×10^{-3}
$2^2\Delta$ - $X^2\Pi$	本文	5.83×10^{-5}	6.18×10^{-5}	6.99×10^{-5}
$2^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$	本文	2.91×10^{-5}	3.28×10^{-5}	
$3^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$	本文	1.58×10^{-5}	1.66×10^{-5}	1.83×10^{-5}
$1/2(\text{II})$ - $X^2\Pi_{3/2}$	本文	3.73×10^{-2}	3.42×10^{-2}	3.09×10^{-2}
$1/2(\text{III})$ - $X^2\Pi_{3/2}$	本文	1.38×10^{-2}	5.43×10^{-3}	7.61×10^{-3}
$3/2(\text{III})$ - $X^2\Pi_{3/2}$	本文	3.28×10^{-2}	2.06×10^{-2}	

自发辐射的寿命计算公式为

$$\begin{aligned}
 \tau_{\nu'} &= (A_{\nu'})^{-1} \\
 &= \frac{3h}{64\pi^4 |a_0 e \text{TDM}|^2 \sum_{\nu''} q_{\nu', \nu''} (\Delta E_{\nu', \nu''})^3} \\
 &= \frac{4.936 \times 10^5}{|\text{TDM}|^2 \sum_{\nu''} q_{\nu', \nu''} (\Delta E_{\nu', \nu''})^3} \quad (1)
 \end{aligned}$$

其中, a_0 是玻尔半径, h 是普朗克常数, $q_{\nu', \nu''}$ 是 ν'

和 ν'' 振动态之间的 Franck-Condon 因子, TDM 是以 a.u. 为单位的跃迁偶极矩, $\Delta E_{\nu', \nu''}$ (单位: cm^{-1}) 是振动能级 ν' 与 ν'' 的能量间隔. 束缚态能量较低的振动能级的辐射寿命 $\tau_{\nu'}$ (以 s 为单位) 可以通过应用 (1) 式获得. 表 6 估算了 $2^2\Sigma^+-X^2\Pi$, $3^2\Sigma^+-X^2\Pi$, $1^2\Delta-X^2\Pi$, $2^2\Delta-X^2\Pi$ 和 $1/2(\Pi)-X^2\Pi_{3/2}$, $1/2(\text{III})-X^2\Pi_{3/2}$, $3/2(\text{III})-X^2\Pi_{3/2}$ 跃迁状态的辐射寿命. 其中 $1^2\Delta-X^2\Pi$ 和 $1/2(\Pi)-X^2\Pi_{3/2}$ 跃迁的辐射寿命随

振量子数的增加而明显降低. 由于 $1/2(\text{II})-\text{X}^2\Pi_{3/2}$ 平衡核间距附近的 TDM 比其 $1/2(\text{III})-\text{X}^2\Pi_{3/2}$, $3/2(\text{III})-\text{X}^2\Pi_{3/2}$ 跃迁小的多; 这使得 $1/2(\text{II})$ 态振动能级辐射寿命明显比 $1/2(\text{III})$ 态和 $3/2(\text{III})$ 态的长.

4 结 论

我们应用高精度的 MRCI+Q 方法计算了与 ICl^+ 分子离子两条最低解离极限相关的 21 个 Λ -S 态的电子结构. 计算中考虑了 SOC 效应和芯-价电子关联效应. 确定了 21 个 Λ -S 态和 42 个 Ω 态的 PECs. 在计算的 PECs 基础上, 计算了束缚态的光谱常数, 与实验结果吻合较好. 在避免交叉点附近, $2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Pi/3^2\Pi$ 态的 DMs 突变是起因于相应态组态成分的变化. 借助理论计算的 SOC 矩阵元, 阐明了 $2^2\Pi$, $3^2\Pi$, $1^2\Delta$, $2^2\Delta$ 和邻近态之间复杂的相互作用. $2^2\Pi$ 态通过 $1^2\Delta$ 态在 $\nu' = 0$ 振动能级附近开始预解, $1^2\Delta$ 态通过 $1^4\Delta$ 态在 $\nu' = 0$ 振动能级附近开始预解, $2^2\Delta$ 态和 $3^2\Pi$ 态分别通过 $2^4\Pi$ 态和 $1^4\Pi$ 态在 $\nu' = 0$ 振动能级附近快速预解. 此外, 还计算了 $2^2\Sigma^+-\text{X}^2\Pi$, $3^2\Sigma^+-\text{X}^2\Pi$, $1^2\Delta-\text{X}^2\Pi$, $2^2\Delta-\text{X}^2\Pi$ 和 $1/2(\text{II})-\text{X}^2\Pi_{3/2}$, $1/2(\text{III})-\text{X}^2\Pi_{3/2}$, $3/2(\text{III})-\text{X}^2\Pi_{3/2}$ 跃迁的 TDMs、弗兰克-康登因子和辐射寿命.

数据可用性声明

支撑本研究数据的数据集可在补充材料 (online) 和科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00140> 中访问获取.

参考文献

- [1] Sherwen T, Schmidt J A, Evans M J, Carpenter L J, Großmann K, Eastham S D, Jacob D J, Dix B, Koenig T K, Sinreich R, Ortega I, Volkamer R, Saiz-Lopez A, Prados-Roman C, Mahajan A S, Ordóñez C 2016 *Atmos. Chem. Phys.* **16** 12239
- [2] Vogt R, Sander R, Glasow R V, Crutzen P J 1999 *J. Atmos. Chem.* **32** 375
- [3] Calvert J G, Lindberg S E 2004 *Atmos. Environ.* **38** 5087
- [4] Küpper F C, Feiters M C, Olofsson B, Kaiho T, Yanagida S, Zimmermann M B, Carpenter L J, Luther G W, Lu Z, Jonsson M, Kloo L 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 11598
- [5] Evans S, Orchard A F 1971 *Inorg. Chim. Acta.* **5** 81
- [6] Potts A W, Price W C 1971 *Trans. Faraday Soc.* **67** 1242
- [7] Eland J H D 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 2926
- [8] Dibeler V H, Walker J A, McCulloh K E, Rosenstock H M 1971 *Int. J. Mass Spectro. Ion Phys.* **7** 209
- [9] Venkateswarlu P 1975 *Can. J. Phys.* **53** 812
- [10] Tuckett R P, Castellucci E, Bonneau M 1985 *Chem. Phys.* **92** 43
- [11] Kaur D, Yench A J, Donovan R J, Kvaran A, Hopkirk A 1993 *Org. Mass Spectrom.* **28** 327
- [12] Yench A J, Lopes M C A, King G C 2000 *Chem. Phys. Lett.* **325** 559
- [13] Ridley T, Beattie D A, Cockett M C R, Lawley K P, Donovan R J 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 1398
- [14] Straub P A, McLean A D 1974 *Theoret. Chim. Acta* **32** 227
- [15] Dyke J M, Josland G D, Snijders J G, Boerrigter P M 1984 *Chem. Phys.* **91** 419.
- [16] Balasubramanian K 1985 *Chem. Phys.* **95** 225
- [17] Werner H, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schütz M 2012 *Wires Comput. Mol. Sci.* **2** 242
- [18] Peterson K A, Yousaf K E 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 174116
- [19] Peterson K A, Dunning Jr T H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10548
- [20] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [21] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [22] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [23] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [24] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum. Chem.* **8** 61
- [25] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823
- [26] Le Roy R J 2017 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **186** 167
- [27] Wu D L, Liu B K, Zhou W T, Chen J Y, Lai Z L, Liu B, Yan B 2025 *Chin. Phys. B* **34** 043101
- [28] Liu M J, Tian Y L, Wang Y, Li X X, He X H, Gong T, Sun X C, Guo G Q, Qiu X B, Li C L 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 023101 (in Chinese) [刘铭婕, 田亚莉, 王瑜, 李晓筱, 和小虎, 宫廷, 孙小聪, 郭古青, 邱选兵, 李传亮 2025 物理学报 **74** 023101]
- [29] Zhu Y H, Li R 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 053101 (in Chinese) [朱宇豪, 李瑞 2024 物理学报 **73** 053101]
- [30] Li R, Lv H N, Sang J Q, Liu X H, Liang G Y 2024 *Chin. Phys. B* **33** 053101
- [31] Wu D L, Guo Z Y, Zhou J J, Ruan W, Zeng X F, Xie A D 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 223101 (in Chinese) [伍冬兰, 郭自依, 周俊杰, 阮文, 曾学锋, 谢安东 2022 物理学报 **71** 223101]
- [32] Chen C, Zhao G P, Qi Y Y, Wu Y, Wang J G 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 143102 (in Chinese) [陈晨, 赵国鹏, 祁月盈, 吴勇, 王建国 2022 物理学报 **71** 143102]
- [33] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. IV) (New York: Van Nostrand Reinhold) p342
- [34] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels* (Washington (DC): National Bureau of Standards Publications)

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

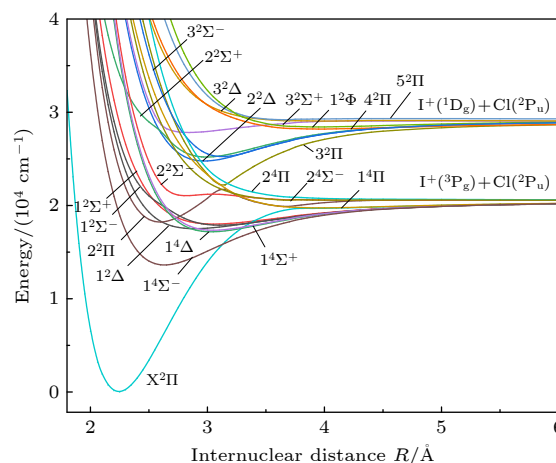
Theoretical study on excited states of ICl^+ molecular ion considering spin-orbit coupling*LI Rui[†] DOU Ronglong GAO Ting LI Qinan SONG Chaoqun

(Department of Physics, College of Science, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

(Received 20 April 2025; revised manuscript received 20 May 2025)

Abstract

The electronic structure of the ICl^+ molecular ion is investigated by using high-level multireference configuration interaction (MRCI) method. To improve computational accuracy, Davidson corrections, spin-orbit coupling (SOC), and core-valence electron correlations effects are incorporated into the calculations. The potential energy curves (PECs) of 21 Λ -S states associated with the two lowest dissociation limits $\text{I}^+(^1\text{D}_g)+\text{Cl}$ ($^2\text{P}_u$) and $\text{I}^+(^3\text{P}_g)+\text{Cl}(^2\text{P}_u)$ are obtained. The dipole moments (DMs) of the 21 Λ -S states of ICl^+ are systematically studied, and the variations of DMs of the identical symmetry state ($2^2\Sigma^+/3^2\Sigma^+$ and $2^2\Pi/3^2\Pi$) in the avoided crossing regions are elucidated by analyzing the dominant electronic configuration. When considering the SOC effect, the Λ -S states with the same Ω components may form new avoided crossing point, making the PECs more complex. With the help of calculated SOC matrix element, the interaction between crossing states can be elucidated. Spin-orbit coupling matrix elements involving the $2^2\Pi$, $3^2\Pi$, $1^2\Delta$ and $2^2\Delta$ states are calculated. By analyzing potential energy curves of these states and the nearby electronic states, the possible predissociation channels for $2^2\Pi$, $3^2\Pi$, $1^2\Delta$ and $2^2\Delta$ states are provided. Based on the computed PECs, the spectroscopic constants of bound Λ -S and Ω states are determined. The comparison of the spectroscopic constants between Λ -S and Ω states indicates that the SOC effect has an obvious correction to the spectroscopic properties of low-lying states. Finally, the transition properties between excited states and the ground state are studied. Based on the computed transition dipole moments and Franck-Condon factors, radiative lifetimes for the low-lying vibrational levels of excited states are evaluated. All the data presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j.00213.00140>.

**Keywords:** ICl^+ , MRCI+ Q method, spectroscopic constants, spin-orbit coupling, radiative lifetimes**PACS:** 31.50.Df, 31.15.aj, 31.15.ag**DOI:** 10.7498/aps.74.20250510**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250510

* Project supported by the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province, China (Grant No. LH2022A026), the Fundamental Research Funds in Heilongjiang Province Universities, China (Grant Nos. 145409330, 145309621), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 42371113).

[†] Corresponding author. E-mail: rui06@mails.jlu.edu.cn

专题: 原子分子和材料物性数据

低密度铝铁金等离子体辐射不透明度数据库*

曾交龙^{1)3)†} 高城³⁾ 袁建民^{2)‡}

1) (浙江工业大学物理学院, 杭州 310023)

2) (吉林大学原子分子物理研究所, 长春 130012)

3) (国防科技大学理学院, 长沙 410073)

(2025 年 3 月 8 日收到; 2025 年 4 月 27 日收到修改稿)

等离子体不透明度在辐射输运和辐射流体力学研究中具有重要的应用, 在实际应用中, 这些参数主要依赖于理论研究获得, 实验提供了对理论计算精度的检验. 在细致能级模型的理论框架下, 对铝、铁和金等离子体的辐射不透明度进行了系统的理论研究, 建立了在密度 $0.001\text{--}0.1\text{ g/cm}^3$ 和温度 $1\text{--}300\text{ eV}$ 范围内光谱分辨的辐射不透明度和 Rosseland 和 Planck 平均不透明度数据库. 不透明度的理论研究涉及到特定等离子体条件下的大量量子态, 在复杂的金等离子体条件下, 量子态的数目可能以亿计, 甚至达到万亿乃至更大, 因而其精确的研究显然具有很大的挑战性. 对于高 Z 的金等离子体, 公开发表的不透明度数据非常少, 本工作提供的数据库为高 Z 不透明度研究提供了参考. 对中低 Z 的铝和铁等离子体, 本课题组以前公开发表的工作很好地解释了实验结果, 表明了理论方法的可靠性. 本文与国际上 ATOMIC 程序得到的理论结果进行比较, 分析两种方法得到结果的异同, 大部分等离子体条件下, 两者符合较好, 对于有差异的部分, 指出了差异的物理根源. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.22232> 中访问获取.

关键词: 不透明度, 铝铁金等离子体, 组态相互作用, 细致能级模型

PACS: 52.25.Os, 31.15.am, 32.30.-r, 31.15.A-

DOI: 10.7498/aps.74.20250301

CSTR: 32037.14.aps.74.20250301

1 引言

等离子体不透明度描述辐射在物质中的吸收特性, 不透明度直接进入辐射输运方程从而成为支配辐射输运过程的基本物理量, 因此是惯性约束聚变和辐射输运研究中必不可少的基本参数. 随着研究的不断深入, 辐射输运的物理建模越来越强烈地依赖于不透明度的计算精度, 特别在天体物理的相关问题研究中, 不透明度的 1% 的误差可能导致结果定量乃至定性上的差异. 同时, 不透明度也是研究等离子体特性的重要途径, 光谱分辨的不透明度与辐射流体力学结合, 可以得到等离子体系统的温

度、密度分布、平均电离度随时间的变化、电离态分布, 乃至系统的平衡与非平衡信息等.

铝、铁、金等离子体的辐射不透明度在惯性约束聚变研究中起着重要的作用^[1]. 在这 3 种材料中, 对中低 Z 的铝和铁等离子体, 不管是实验还是理论研究, 都比高 Z 的金等离子体研究得多. 当然这里还有一个因素, 就是金等离子体的辐射不透明度, 由于其在惯性约束聚变研究中的重要性和特殊性, 有可能有相当一部分实验或者理论研究结果没有发表. 对铝等离子体, 早在 20 世纪 80 年代末就具备了实验定量测量不透明度的能力^[2,3], Davidson 等^[2]测量了等离子体温度为 40 eV 、密度为 0.0135 g/cm^3 的铝等离子体不透明度, 不久之后,

* 国家自然科学基金 (批准号: 12174343, 12274384, 12335015) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jlzeng@zjut.edu.cn‡ 通信作者. E-mail: yuanjianmin@jlu.edu.cn

Perry 等^[3] 测量了温度为 58 eV、密度为 0.02 g/cm³ 的铝等离子体不透明度. 最近, Qiang 等^[4] 在中国 8MA 的 Z-pinch 装置上研究了铝等离子体的电离动力学和不透明度. 实验和理论研究^[4-9] 的不断深入使得对低 Z 的铝等离子体的辐射不透明度研究获得了很高的精度, 足以满足使用铝作为示踪元素诊断实验等离子体的温度、密度等信息, 为等离子体不透明度实验研究提供帮助.

对中 Z 铁等离子体, 1996 年, Winhart 等^[10] 实验测量了温度 22 eV、密度 0.01 g/cm³ 下, 在光子能量范围 70—140 eV 的不透明度, 1992 年, Springer 等^[11] 测量了温度 59 eV、密度 0.0113 g/cm³ 下, 在光子能量范围 80—100 eV 的光谱分辨的以及 Rosseland 和 Planck 群平均不透明度. 使用 Z-pinch 装置, Bailey 等^[12] 测量了温度 156 eV、电子数密度 6.9×10^{21} cm⁻³ 的铁等离子体在光子能量范围 800—1800 eV 的不透明度. Zhang 等^[13] 实验测量了铁等离子体温度为 72 eV 时, 在光子能量范围 150—1200 eV 的不透明度. 对这些等离子体密度在 0.01 g/cm³ 附近的不透明度研究, 使用细致能级模型的理论结果^[14-17] 与实验测量吻合很好, 表明了学界对中 Z 等离子体辐射不透明度精密研究的能力, 甚至使用细致能级模型可以用于等离子体状态的诊断^[14-16]. 然而, 随着等离子体密度的增大, 理论与实验之间出现了比较大的差异^[18,19], 促使研究人员思考在稠密等离子体中的新颖物理效应.

在间接驱动的惯性约束聚变研究中, 一个主要机制是驱动内爆获得高的内爆速度, 这要把装有燃料的球型靶丸放在强 X-射线辐射中, 靶丸烧蚀层吸收 X-射线能量, 通过内爆压缩产生高压 (Mbar 数量级), 使 DT 燃料达到高温高密度状态, 实现聚变点火燃烧. 通常产生 X-射线辐射的材料为高温金等离子体, 精确确定金等离子体的不透明度是实现聚变点火的关键因素之一. 虽然金等离子体的不透明度在惯性约束聚变研究中非常重要, 但是公开发表的实验^[20-22] 和理论^[23-27] 结果有限, 这给研究精度的评估增添了一定的难度. 不过, 即使对于高 Z 的金等离子体, 使用细致能级模型得到的理论不透明度也与实验测量吻合较好^[24], 显示了目前对高 Z 等离子体不透明度研究的能力.

从上述不透明度研究的进展可以看出, 实验和理论的相互促进对这个领域的发展及其重要, 但是, 实验往往只能在有限的等离子体条件下, 对有

限的光子能量范围的不透明度进行测量, 而在实际应用中, 往往需要覆盖等离子体的宽广温度密度范围以及全光子能量范围的不透明度数据, 这一般只能依靠理论来解决这个问题. 能够满足实际应用的不透明度数据库, 需要更进一步的发展. 本文试图利用目前先进的理论工具, 即细致能级模型的方法, 建立铝、铁、金等离子体在密度为 10^{-3} — 10^{-1} g/cm³ 和温度 1—300 eV 范围内的不透明度数据库, 一方面满足应用的需求, 另一方面为其他近似理论方法提供参考.

2 理论方法

2.1 不透明度

本文使用细致能级物理模型计算等离子体的不透明度^[28-30]. 对能量为 $h\nu$ 的光子, 等离子体对辐射的吸收是下列基本吸收过程之和, 即束缚-束缚、束缚-自由、自由-自由和散射过程. 束缚-束缚过程引起的吸收系数为

$$\mu_{bb}(h\nu) = \sum_i \left[\sum_{tt'} N_{it} \sigma_{itt'}(h\nu) \right], \quad (1)$$

式中, N_{it} 为 i 度电离的离子第 t 个能级的电子数密度; $\sigma_{itt'}(h\nu)$ 是电离度为 i 的离子从能级 t 到 t' 的光激发截面, 其可由吸收振子强度 $f_{tt'}$ 得到

$$\sigma_{itt'}(h\nu) = \frac{\pi e^2}{mc} f_{tt'} S(h\nu). \quad (2)$$

这里 e 和 m 分别为电子的电荷和静止质量; $S(h\nu)$ 为光谱线型, 若考虑电子碰撞展宽和自电离展宽, 则线型为 Lorentz 线型, 若只考虑 Doppler 展宽, 则为高斯线型, 本文使用的谱线轮廓是这两种线型的卷积, 即 Voigt 线型:

$$S(h\nu) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \Gamma_d} H(a, \nu), \quad (3)$$

式中 $H(a, \nu)$ 为 Voigt 函数:

$$H(a, \nu) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-x^2}}{a^2 + (\nu - x)^2} dx, \quad (4a)$$

$$a = \sqrt{\ln 2} \Gamma_l / \Gamma_d, \quad (4b)$$

$$\nu = \sqrt{\ln 2} (h\nu - h\nu_0) / \Gamma_d, \quad (4c)$$

其中, Γ_d 和 Γ_l 分别为高斯线型和 Lorentz 线型的半高全宽, 可以使用量子力学方法或者半经典方法计算得到^[31].

束缚-自由吸收可由每个离子的光电离截面的统计求和得到:

$$\mu_{\text{bf}}(h\nu) = \sum_i N_i \sigma_{\text{ibf}}(h\nu), \quad (5)$$

式中, N_i 和 $\sigma_{\text{ibf}}(h\nu)$ 分别为 i 度电离的离子密度和光电离截面, $\sigma_{\text{ibf}}(h\nu)$ 可通过对离子 (考虑了电离能下降以后的束缚态能级的光电离截面) 统计求和得到:

$$\sigma_{\text{ibf}}(h\nu) = \sum_t \frac{g_{it} e^{-E_{it}/kT}}{Z_i} \sigma_{it}(h\nu), \quad (6)$$

其中 E_{it} 是 i 电离度离子第 t 个能级相对于基态的能量, k 为玻尔兹曼常数, T 为等离子体的温度, $\sigma_{it}(h\nu)$ 为 i 离子的第 t 个能级的光电离截面. 连续-连续吸收的不透明度贡献使用 Kramers 截面得到:

$$\sigma_{\text{iff}}(h\nu) = \frac{16\pi^2 e^2 h^2}{3\sqrt{3}c(2\pi m)^{3/2}} \frac{Z_i^3 N_e g_{\text{iff}}}{(kT)^{1/2} (h\nu)^3}, \quad (7)$$

其中, N_e 为等离子体中的自由电子数密度, Z_i 为离子电荷, g_{iff} 称为自由-自由 Gaunt 因子. 散射吸收系数通过 Thompson 散射截面公式获得.

这样, 对能量为 $h\nu$ 的光子, 总的辐射不透明度为

$$\rho\kappa'(h\nu) = [\mu_{\text{bb}}(h\nu) + \mu_{\text{bf}}(h\nu) + \mu_{\text{ff}}(h\nu)] \times \left(1 - e^{-h\nu/kT}\right) + \mu_{\text{scatt}}(h\nu), \quad (8)$$

不透明度上的一撇表示在计算中已考虑受激发射. 这里 $\mu_{\text{ff}}(h\nu)$ 和 $\mu_{\text{scatt}}(h\nu)$ 分别表示自由-自由跃迁 (free-free transition) 和散射过程 (scattering process) 贡献的吸收系数.

Rosseland 和 Planck 平均不透明度定义为

$$\frac{1}{K_R} = \int_0^\infty \frac{W_R(u) du}{k'(u)}, \quad (9)$$

$$K_P = \int_0^\infty [k'(u) - k_{\text{scatt}}(u)] W_P(u) du, \quad (10)$$

其中 $k'(u)$ 和 $k_{\text{scatt}}(u)$ 分别表示考虑了受激发射的总辐射不透明度和散射过程贡献的不透明度, 约化光子能量定义为 $u = h\nu/kT$, Rosseland 和 Planck 权重函数分别为

$$W_R(u) = \frac{15}{4\pi^4} \frac{u^4 \exp(-u)}{[1 - \exp(-u)]^2}, \quad (11)$$

$$W_P(u) = \frac{15}{\pi^4} \frac{u^3 \exp(-u)}{1 - \exp(-u)}. \quad (12)$$

Rosseland 和 Planck 权重函数分别在 $u \approx 3.8$ 和 $u \approx 2.8$ 取极大值, 离开极大值位置处, Rosseland 和 Planck 权重函数越来越小.

2.2 等离子体电离平衡

从上述不透明度的定义可以看出, 不透明度的计算需要等离子体中所有可能的量子态的粒子分布数目, 这要求解等离子体的电离平衡方程. 等离子体的电离平衡, 考虑由自洽场方法得到的等离子体屏蔽势计算得到的电离能下降. 在计算自由电子的配分函数时, 利用整个等离子体物理系统的自由能最小原理, 得到等离子体的电离平衡方程:

$$\frac{N_{i+1}}{N_i} = \frac{Z_{i+1}}{Z_i} \frac{8\pi}{h^3} \frac{1}{N_e} e^{-\varphi_i/kT}, \quad (13)$$

(13) 式表达了 $i+1$ 电离度离子与 i 电离度离子的粒子数目之比取决于配分函数与电离势和温度之间的关系. 对于热平衡的等离子体, 一旦不同电荷态粒子的相对分布确定, 那么根据玻尔兹曼统计, 不同量子态上的粒子数目即可得到. 这里 φ_i 表示 i 电离度离子的电离能.

2.3 原子参数

等离子体不透明度的计算需要大量的基本原子参数, 这些原子参数包括: 原子能级、束缚能级之间的辐射跃迁速率、束缚能级的光电离截面以及连续态之间的吸收截面等. 目前的主流物理模型在处理原子结构特性时, 一般基于自由原子假设, 这在等离子体的密度较小, 环境对离子的屏蔽作用不重要时是适用的. 具体的计算细节参看前面引用的理论文献 [28,29]. 但是在稠密等离子体环境中, 等离子体对其中离子的屏蔽作用很强, 对原子结构有很大的影响, 从而影响辐射不透明度, 因而需要考虑更多的物理效应.

3 结果与数据评估

目前国际上主要的不透明度计算程序见参考文献 [32-37]. 限于篇幅, 这里不展开论述. 这些程序有相当一部分针对天体混合物等离子体, 因而难于进行比较, ATOMIC^[37] 针对低 Z 等离子体, 计算了光谱分辨的不透明度, 在学界被认为计算精度较高, 本文主要与这一程序的计算结果进行比较. 但是, 金等离子体的数据非常缺乏, 难以找到数据

进行系统的检验和评估.

3.1 铝等离子体

首先对铝等离子体, 给出几个示例性的结果, 并与 ATOMIC 计算软件^[37]的结果进行比较. 不透明度理论研究经过多年的发展, 美国核武器试验室开发的 ATOMIC 计算软件采用了细致能级模型的计算方案, 被认为是国际上计算精度最高的程序之一. 相比于其他的程序, 可以明显地发现, 其计算的细节更接近反映等离子体中真实的物理.

图 1 比较了本文计算的铝等离子体不透明度与 ATOMIC 软件的计算结果, 铝等离子体的密度为 0.1 g/cm^3 , 温度为 100 eV , 实线为本工作得到的结果, 红虚线为 ATOMIC 软件的结果. 由图 1 可见, 铝等离子体的吸收主要体现在两个谱线吸收占主导地位的光子能量区域, 以及介于这两个谱线吸收之间的连续吸收区域, 光子能量小于 300 eV 的谱线吸收来自于束缚态从主量子数 $n = 2$ 及其以上的束缚-束缚跃迁, 而光子能量在 $1500\text{--}2100 \text{ eV}$ 之间的谱线来自于束缚态从主量子数 $n = 1$ 的束缚-束缚跃迁. 两个连续不透明度主导的光子能量区域, 一个光子能量范围大约是 $400\text{--}1400 \text{ eV}$, 主要是由 L 壳层的电子电离贡献的, 另一个光子能量大于 2100 eV 的连续不透明度, 是由 K 壳层电子的光电离过程贡献.

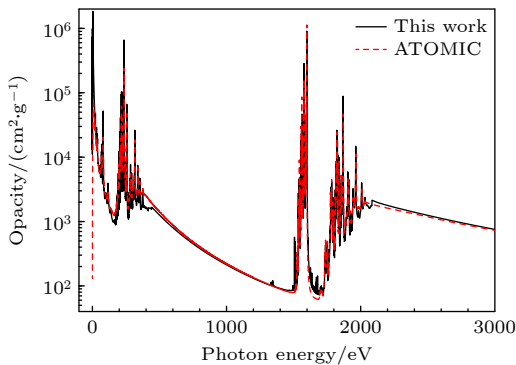


图 1 密度为 0.1 g/cm^3 、温度为 100 eV 的 Al 等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算的结果比较, 其中实线为本工作得到的结果, 红虚线为 ATOMIC 软件得到的结果
Fig. 1. Comparison of opacity obtained by present work and ATOMIC code for Al plasma at a density of 0.1 g/cm^3 and a temperature of 100 eV .

由图 1 可以看出, 在给出的光子能量内, 本文结果与 ATOMIC 软件两者符合较好, 对于没有谱线吸收的光子能量区域, 两者的计算结果具有很好

的一致性. 对于谱线吸收主导的光子能量区域, 也吻合较好. 对于 $1s\text{-}np$ 的跃迁谱线, 特别是 $1s\text{-}2p$ 谱线, 谱线强度与线形具有很好的一致性. 在极低光子能量区域, 两者结果存在差异. 不过, 这些低光子能量区域差异对 Rosseland 和 Planck 平均不透明度影响很小, 这是因为对于温度为 100 eV 的等离子体, Rosseland 和 Planck 权重函数分别在 380 eV 和 280 eV 光子能量处取得极大值, 光子能量离得越远, 权重函数越小, 从而对 Rosseland 和 Planck 平均不透明度的贡献也越小.

图 2 所示为本文计算的密度为 0.1 g/cm^3 , 温度为 10 eV 铝等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算结果的比较. 在给出的光子能量内, 本文结果与 ATOMIC 软件符合较好. 对于没有谱线吸收的光子能量区域, 两者的计算结果具有很好的一致性, 但是, 对于谱线吸收主导的光子能量区域, 与图 1 的差异相比略大. 对于 $1s\text{-}2p$ 谱线吸收, ATOMIC 计算缺失了位于光子能量约为 1700 eV 位置处的强吸收. 虽然对于温度为 10 eV 的铝等离子体, 位于这个位置的强吸收对于计算 Rosseland 和 Planck 平均不透明度的影响不大, 但是本文计算还是很好地展示了这些吸收结构, 这有利于全面理解等离子体对辐射的吸收.

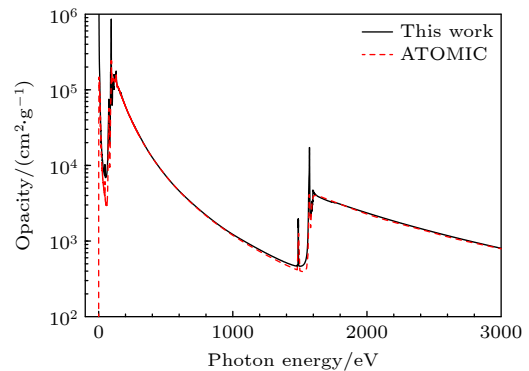


图 2 密度为 0.1 g/cm^3 、温度为 10 eV 的 Al 等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算的结果比较, 其中实线为本工作得到的结果, 红虚线为 ATOMIC 软件得到的结果
Fig. 2. Comparison of opacity obtained by present work and ATOMIC code for Al plasma at a density of 0.1 g/cm^3 and a temperature of 10 eV .

图 3 所示为本文计算的铝等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算结果的比较, 铝等离子体的密度为 0.001 g/cm^3 , 温度为 100 eV . 可以看出基本上可得到与图 1 一致的结论, 本文计算结果与 ATOMIC 软件具有合理的一致性.

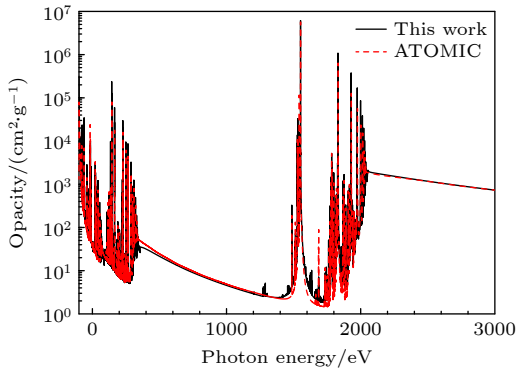


图 3 密度为 0.001 g/cm^3 、温度为 100 eV 的 Al 等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算的结果比较, 其中实线为本工作得到的结果, 红虚线为 ATOMIC 软件得到的结果
Fig. 3. Comparison of opacity obtained by present work and ATOMIC code for Al plasma at a density of 0.001 g/cm^3 and a temperature of 100 eV .

图 4 所示为本文计算的铝等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算结果的比较, 铝等离子体的密度为 0.001 g/cm^3 , 温度为 10 eV . 与图 3 一样, 本工作计算得到的连续不透明度与 ATOMIC 软件的结果符合非常好, 但是, 对于谱线吸收主导的光子能量区域, 两者结果存在一定差异, 主要是 ATOMIC 计算中缺失了部分高能端的 $1s\text{-}np$ 谱线吸收. 对于温度为 10 eV 的铝等离子体, 这些强的谱线吸收对于计算 Rosseland 和 Planck 平均不透明度影响不大, 因而 ATOMIC 计算中可能没有包括, 但是本文计算结果还是很好地展示了这些吸收结构. 这对于辐射运输的研究是不可缺少的.

表 1 列出了铝等离子体在密度为 $0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 \text{ g/cm}^3$ 和温度为 $2, 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300 \text{ eV}$ 条件下的 Rosseland

和 Planck 平均不透明度. 可以看出: 在给定的温度下, Rosseland 和 Planck 平均不透明度都随密度增大而增大; 在给定的密度下, Rosseland 和 Planck 平均不透明度一般随温度增大而减小, 但是在局部温度区域有时会违反这一规律 (如在 10 eV 和 20 eV 温度时).

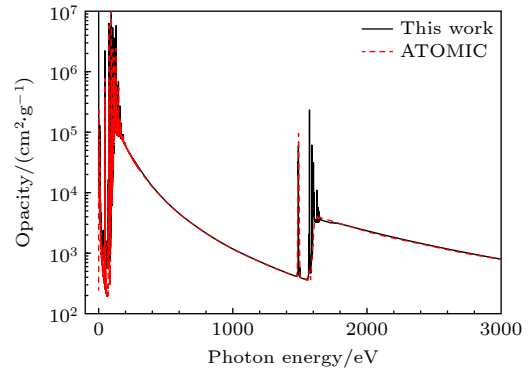


图 4 密度为 0.001 g/cm^3 、温度为 10 eV 的 Al 等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算的结果比较, 其中实线为本工作得到的结果, 红虚线为 ATOMIC 软件的结果
Fig. 4. Comparison of opacity obtained by present work and ATOMIC code for Al plasma at a density of 0.001 g/cm^3 and a temperature of 10 eV .

3.2 铁等离子体

图 5 所示为本工作计算的铁等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算的结果的比较, 铁等离子体的密度为 0.1 g/cm^3 , 温度为 100 eV , 实线为本工作得到的结果, 红虚线为 ATOMIC 软件得到的结果. 由图 5 可见, 铁等离子体的吸收主要体现在 3 个谱线吸收区域以及介于之间的连续吸收区域, 光子能量小于 500 eV 的谱线吸收来自于主量子

表 1 铝等离子体在不同密度和不同温度 T 条件下的 Rosseland 和 Planck 平均不透明度 (cm^2/g)
Table 1. Rosseland and Planck mean opacities (cm^2/g) of Al plasmas at different densities and different temperatures.

T/eV	0.001 g/cm^3		0.005 g/cm^3		0.01 g/cm^3		0.05 g/cm^3		0.1 g/cm^3	
	Rosse.	Planck	Rosse.	Planck	Rosse.	Planck	Rosse.	Planck	Rosse.	Planck
2	74333	500110	87959	474839	110647	474197	177509	402629	180822	359046
5	7551	44620	8766	68329	11913	80658	25790	113542	30749	118019
10	1042	12392	2314	14992	3704.4	17395	9399.6	28422	13504	36801
20	1246	28704	3385	40416	5206.4	45251	14575	56812	22679	62396
50	405.4	5686.7	1711	10153	2826.8	12598	7321.4	18380	9899.5	20553
100	13.35	102.87	70.71	430.02	141.81	748.41	575.15	2409.4	875.08	3486.0
150	1.856	66.030	7.442	102.91	17.045	142.69	75.255	399.56	136.60	626.05
200	1.011	113.10	2.888	208.52	7.2548	254.77	32.294	366.71	68.368	447.57
250	0.632	49.966	1.903	161.38	4.4554	239.37	22.087	461.37	51.632	571.70
300	0.446	15.575	1.180	68.428	2.7127	123.48	15.009	353.16	38.217	499.53

数 $n = 3$ 及其以上的束缚态引起的束缚-束缚跃迁, 光子能量在 700—1400 eV 之间的谱线来自于束缚态主量子数 $n = 2$ 的束缚-束缚跃迁, 而光子能量在 6400—7800 eV 的谱线来自于束缚态主量子数 $n = 1$ 的束缚-束缚跃迁. 与图 1 相比, 铁比铝等离子体展现了更为丰富的吸收结构.

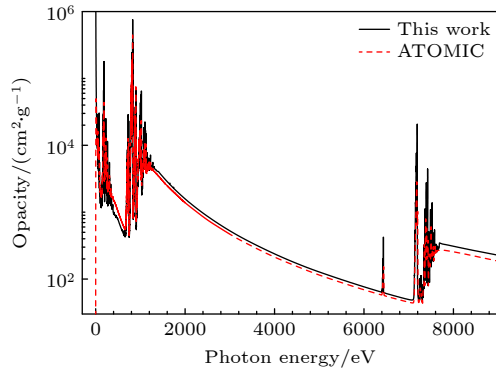


图 5 密度为 0.1 g/cm³、温度为 100 eV 的 Fe 等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算的结果比较, 其中实线为本工作得到的结果, 红虚线为 ATOMIC 软件得到的结果
Fig. 5. Comparison of opacity obtained by present work and ATOMIC code for Fe plasma at a density of 0.1 g/cm³ and a temperature of 100 eV.

为了更清楚地展示谱线的吸收结构, 图 5 在光子能量 0—1500 eV 区域的不透明度放大图如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 本工作位于光子能量在 700—900 eV 区域的吸收结构与 ATOMIC 的计算结果符合很好, 这个区域对 Rosseland 和 Planck 平均不透明度贡献最大. 与铝等离子体相比 (见图 1—图 4), 铁等离子体的连续不透明度主导的区域 (光子能量范围 500—700 eV, 1400—6800 eV), 本工作与 ATOMIC 的计算结果差异略大, 这应该是两者对电离平衡的描述略有不同引起. 对于铝等离子体, 由于最多只有 13 价离子, 而铁有 26 价离子, 越多的离子价态越有可能在电离平衡上反映出来差异.

图 7 所示为本文计算的铁等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算的结果比较, 铁等离子体的密度为 0.1 g/cm³, 温度为 10 eV. 光子能量的范围从较小值增大到 9000 eV, 包括了从价壳层到 K 壳层所有可能的跃迁. 可以看出, 本工作的计算结果与 ATOMIC 软件在光子能量小于 5000 eV 范围内符合比较好, 对于 10 eV 这样的低温等离子体, 这一能量区域对 Rosseland 和 Planck 平均不透明度起主导贡献. 然而, 在光子能量大于 7000 eV 的

区域, ATOMIC 计算得到的连续不透明度明显比本工作得到的大. 同时, 较高能量的谱线吸收在 ATOMIC 的计算中也有缺失, 虽然这部分对 Rosseland 和 Planck 平均不透明度几乎没有什么贡献.

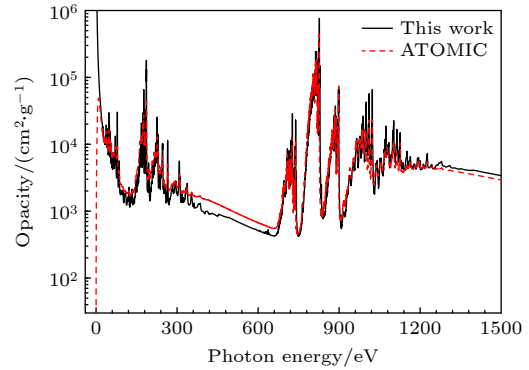


图 6 图 5 在光子能量 0—1500 eV 范围内的放大, 密度为 0.1 g/cm³、温度为 100 eV 的 Fe 等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算的结果比较. 这个光子能量范围决定了 Rosseland 和 Planck 平均不透明度

Fig. 6. Comparison of opacity in photon energy range of 0–1500 eV obtained by present work and ATOMIC code for Fe plasma at a density of 0.1 g/cm³ and a temperature of 100 eV. The Rosseland and Planck mean opacities are largely contributed by this photon energy range.

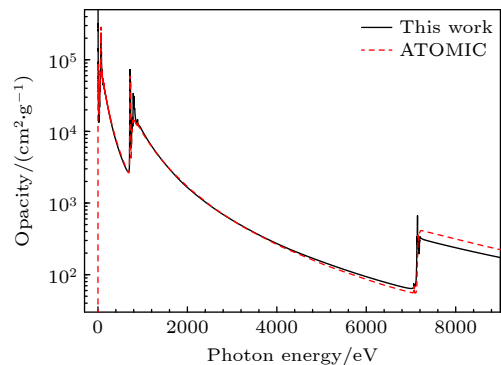


图 7 密度为 0.1 g/cm³、温度为 10 eV 的 Fe 等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算的结果比较, 其中实线为本工作得到的结果, 红虚线为 ATOMIC 软件的结果
Fig. 7. Comparison of opacity obtained by present work and ATOMIC code for Fe plasma at a density of 0.1 g/cm³ and a temperature of 10 eV.

图 8 所示为本工作计算的铁等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算的结果的比较, 铁等离子体的密度为 0.001 g/cm³, 温度为 100 eV. 对这种稀薄的等离子体, 可以看出, 与图 5 (密度 0.1 g/cm³, 温度为 100 eV) 不一样的地方, 本文计算结果与 ATOMIC 软件在连续吸收主导的光子能量区域, 两者符合很好, 但是, 对于谱线吸收主导的光子

能量区域, 谱线强度有一定的差异, 特别是对于 $1s\text{-}np$ 谱线吸收区域.

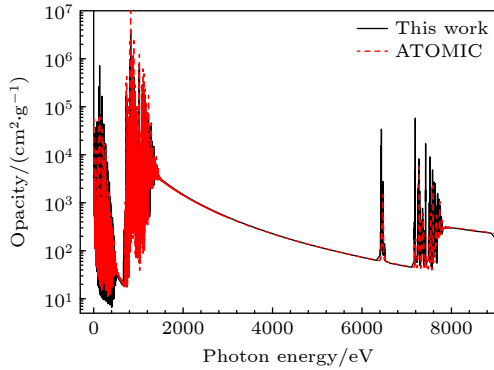


图 8 密度为 0.001 g/cm^3 、温度为 100 eV 的 Fe 等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算的结果比较, 其中实线为本工作得到的结果, 红虚线为 ATOMIC 软件的结果

Fig. 8. Comparison of opacity obtained by present work and ATOMIC code for Fe plasma at a density of 0.001 g/cm^3 and a temperature of 100 eV .

图 9 所示为本文计算的铁等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算的结果的比较, 铁等离子体的密度为 0.001 g/cm^3 , 温度为 10 eV . 总的来说, 两个计算结果基本符合, 特别是光子能量小于 6000 eV 时连续不透明度的计算结果吻合很好, 但是两者之间也存在明显差异, 主要体现在 L-和 K-壳层的跃迁以及光子能量高于 7200 eV 时的连续不透明度. 对于 L-和 K-壳层的谱线跃迁引起的吸收, ATOMIC 明显缺失了一些谱线, 说明 ATOMIC 在计算原子参数方面存在一定的缺陷. 本文计算包括了完整的原子参数, 显示了完整的吸收结构.

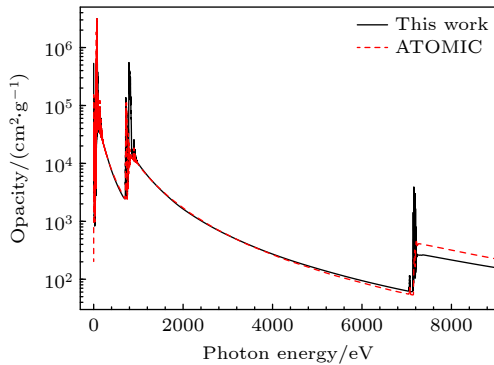


图 9 密度为 0.001 g/cm^3 、温度为 10 eV 的 Fe 等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算的结果比较, 其中实线为本工作得到的结果, 红虚线为 ATOMIC 软件的结果

Fig. 9. Comparison of opacity obtained by present work and ATOMIC code for Fe plasma at a density of 0.001 g/cm^3 and a temperature of 10 eV .

为了更清楚地展示谱线的吸收结构, 图 9 在光子能量 $0\text{--}1200\text{ eV}$ 区域的不透明度放大图见图 10. 可以看出, 位于光子能量在 $700\text{--}1000\text{ eV}$ 区域的吸收结构, 本工作与 ATOMIC 的计算结果部分符合很好, 但是在有些光子能量区域差异很大, 对能量最低的 $2p\text{-}3s$ 吸收 (光子能量在 730 eV 附近), 本工作与 ATOMIC 计算符合极好, 不管是强度还是谱线形状都吻合得很好, 但是对最强的 $2p\text{-}3d$ 跃迁引起的吸收 (光子能量在 820 eV 附近的更宽光子能量范围的吸收), ATOMIC 基本上没有给出, 这导致了在光子能量 $800\text{--}870\text{ eV}$ 区域, 两个理论结果存在很大的差异. 显然, ATOMIC 程序在计算等离子体辐射不透明度的某些方面还存在一定的缺陷.

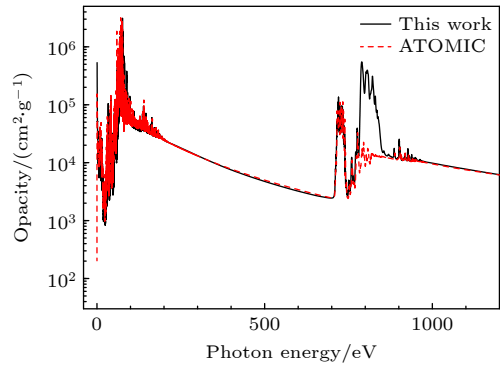


图 10 Fe 等离子体不透明度图 9 在光子能量 $0\text{--}1200\text{ eV}$ 范围内的放大, 密度为 0.001 g/cm^3 、温度为 10 eV 的 Fe 等离子体不透明度与 ATOMIC 软件计算的结果比较, 其中实线为本工作得到的结果, 红虚线为 ATOMIC 软件得到的结果

Fig. 10. Comparison of opacity in a photon energy range of $0\text{--}1200\text{ eV}$ obtained by present work and ATOMIC code for Fe plasma at a density of 0.001 g/cm^3 and a temperature of 10 eV .

通过上述与国际上最为精确的 ATOMIC 计算软件的比较, 可以看出, 本工作计算的不透明度精度至少与 ATOMIC 相当, 在某些方面有所提高, 比如, 本工作计算原子参数的完整性要好于 ATOMIC 软件, 计算中光谱分辨的不透明度展现了更为丰富完整的谱线吸收结构.

从图 1—图 10 可以看出, 对于低 Z 的铝等离子体 (图 1—图 4), 由束缚-自由部分贡献的连续不透明度, 本文计算与 ATOMIC 的结果都符合得很好; 但是, 对于中 Z 的铁等离子体 (图 5—图 10), 对于束缚-自由部分贡献的连续不透明度, 本文计算与 ATOMIC 的结果部分符合很好 (比如图 8 和图 10),

表 2 铁等离子体在不同密度和不同温度 T 条件下的 Rosseland 和 Planck 平均不透明度 (cm^2/g)
Table 2. Rosseland and Planck mean opacities (cm^2/g) of Fe plasmas at different densities and different temperatures.

T/eV	0.001 g/cm^3		0.005 g/cm^3		0.01 g/cm^3		0.05 g/cm^3		0.1 g/cm^3	
	Rosse.	Planck	Rosse.	Planck	Rosse.	Planck	Rosse.	Planck	Rosse.	Planck
2	69215	122715	93585	143915	101029	143805	100652	120432	85765	113541
5	9788	13619	23498	27432	31742	35133	48273	52965	52803	61748
10	5315	29879	12131	32782	16194	34114	26873	38585	31552	42038
20	7161	36974	12584	43595	15700	46071	25757	50931	31150	54002
50	1445	5884.9	4158	12006	5332.3	14315	7820.3	16013	8793	16451
100	28.18	1047.9	103.6	1480.7	191.43	1796.2	698.52	2675.0	1064	3285.1
150	26.39	1153.8	76.25	1883.5	114.02	2283.2	257.79	3101.6	358.9	3324.9
200	9.206	507.14	49.10	1130.5	87.143	1487.9	245.45	2462.3	349.5	2887.7
250	2.560	118.79	15.45	424.09	36.795	661.47	173.29	1455.3	280.1	1878.9
300	1.009	28.096	5.710	127.37	13.817	229.07	79.424	685.91	158.0	1000.9

但是其他如图 5—图 7 和图 9 结果存在差异. 造成这些差异的原因比较复杂, 首先是两种理论方法处理束缚-自由部分的计算方案不尽相同, 从而计算的光电离截面可能存在差异, 其次对等离子体电离平衡的处理也存在不一样的地方, 这样两种方法计算的束缚-自由部分贡献的连续不透明度结果可能存在差异. 自由-自由不透明度存在差异的原因, 与束缚-自由部分贡献的不透明度存在差异的原因类似.

表 2 列出了铁等离子体在密度为 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 g/cm^3 和温度为 2, 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300 eV 条件下的 Rosseland 和 Planck 平均不透明度. 可以得到与铝等离子体类似的规律, 在给定的温度下, Rosseland 和 Planck 平均不透明度都随密度增大而增大, 在给定的密度下, Rosseland 和 Planck 平均不透明度一般随温度增大而减小, 但是在局部温度区域有时会违反这一规律 (如温度为 10 eV 和 20 eV 时).

3.3 金等离子体

对于高 Z 元素, 公开发表的不透明度数据很少, 据文献查询, 在 21 世纪初期发表了一个金等离子体辐射不透明度的实验结果, 等离子体温度只有 20 eV^[20]. 因而金等离子体辐射不透明度的评估, 一般只好依赖比较精确的理论方法.

图 11 所示为 Au 等离子体在密度为 0.01 g/cm^3 , 温度分别为 10, 20, 40, 100, 200 eV 条件下的辐射不透明度, 为了更好地显示不透明度的细节, 光子能量范围被限定为 0—6000 eV, 更高光子能量的不透明度基本上没有显示出明显的谱线吸收结构, 图中未显示. 可以看出, 随着温度的升高, 谱线吸收对不透明度的贡献越来越大, 而在温度较低时,

连续不透明度 (包括光电离和自由-自由的贡献) 起着更为重要的作用. 在等离子体温度为 10 eV 时, 谱线吸收只在光子能量小于 300 eV 时起比较重要的作用, 在光子能量大于 300 eV 时, 连续吸收起着主导的贡献. 在这一等离子体条件下, 主要的离子类型为 $[\text{Xe}]4f^{14}5s^25p^65d^n$, 5d 为开壳层, 分布着 0—5 个电子, 谱线吸收主要起源于电子轨道 4f, 5s, 5p, 5d 上电子的吸收. 在较低温度 10 和 20 eV 的条件下, 较深的电子轨道, 如 3s, 3p, 3d, 2s, 2p, 1s 等引起的谱线吸收被大幅度抑制, 来自于这些深的电子轨道的不透明度主要由连续的光电离过程决定.

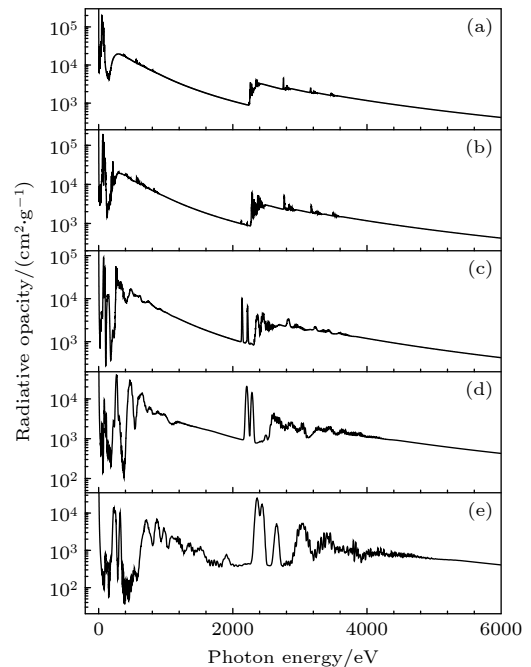


图 11 密度为 0.01 g/cm^3 、温度分别为 10, 20, 40, 100, 200 eV 条件下的 Au 等离子体不透明度

Fig. 11. Opacity of Au plasma at a density of 0.01 g/cm^3 and temperatures of 10, 20, 40, 100, 200 eV.

随着温度的升高, 这些内壳层引起的谱线吸收不断被释放出来, 对不透明度的贡献越来越大, 等离子体温度到 100 eV 时, 线谱的贡献很重要, 这些谱线吸收主要分布在较低光子能量区域 (小于 1200 eV) 和较高光子能量区域 (高于 2000 eV). 为了更清楚地显示这些吸收结构, 这两个主要谱线吸收结构放大图见图 12, 其显示了 Au 等离子体在密度为 0.01 g/cm³、温度为 100 eV 条件下的辐射不透明度, 主要的谱线吸收结构标注在图中. 可以看出, 在较低的光子能量范围, 主要的谱线吸收来自于从主量子数为 4 的辐射跃迁, 其中从 4f 电子跃迁的谱线为最强, 例如 4f-5d, 4f-5g, 4f-6d, 4f-6g, 4f-7d 等类型的谱线.

在较高的光子能量范围, 从图 12(b) 可以看出, 主要的谱线吸收来自于从主量子数为 3 的辐射跃迁, 其中从 3d 电子跃迁的谱线为最强, 例如 3d-4f, 3d-5f, 3d-6f 等类型的谱线, 此外, 3d-4p, 3d-5p, 3p-4d, 3p-5d, 3p-6d 等跃迁类型也有一定的贡献. 在等离子体在密度为 0.01 g/cm³, 温度为 100 eV 条件下, 谱线吸收的峰值已经远大于连续吸收的不透明度, 显示了在 100 eV 的温度下, 等离子体辐射不透明度的特性已经完全不同与在温度为 10 eV 时的特性, 表明了不同离子价态辐射特性的不同.

表 3 列出了金等离子体在密度为 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 g/cm³ 和温度为 2, 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300 eV 条件下的 Rosseland 和 Planck 平均不透明度. 在给定的温度下, 与铝和铁等离子体一样, Rosseland 和 Planck 平均不透明度都随密度增大而增大, 在给定的密度下, 与铝和铁等离子体不同, Rosseland 和 Planck 平均不透明度随温度增加而减小, 没有表现出振荡性.

表 3 金等离子体在不同密度和不同温度 T 条件下的 Rosseland 和 Planck 平均不透明度 (cm²/g)
Table 3. Rosseland and Planck mean opacities (cm²/g) of Au plasmas at different densities and different temperatures.

T/eV	0.001 g/cm ³		0.005 g/cm ³		0.01 g/cm ³		0.05 g/cm ³		0.1 g/cm ³	
	Rosse.	Planck	Rosse.	Planck	Rosse.	Planck	Rosse.	Planck	Rosse.	Planck
2	25768	51205	43857	54878	49268	53670	44582	43170	35752	35122
5	15954	38279	30437	44722	37862	46872	46119	47813	43420	45362
10	14646	43051	21935	48723	26683	51154	36889	55148	39932	55264
20	3779	30135	5571	34903	6315	36553	8716	39240	10146	39855
50	1565	7258	1922	8683	2099	9326	2711	10886	3113	11492
100	594.7	5570	882.9	6501	1041	6926	1648	7894	2108	8307
150	346.7	2781	683.5	3523	922.5	3890	1460	5088	1707	5579
200	181.2	1239	383.6	1830	495.8	2099	874.0	2838	1093	3156
250	57.16	529.3	212.2	932.5	298.4	1127	561.7	1679	699.8	1945
300	11.19	342.6	69.32	573.9	138.7	717.1	349.9	1093	456.5	1284

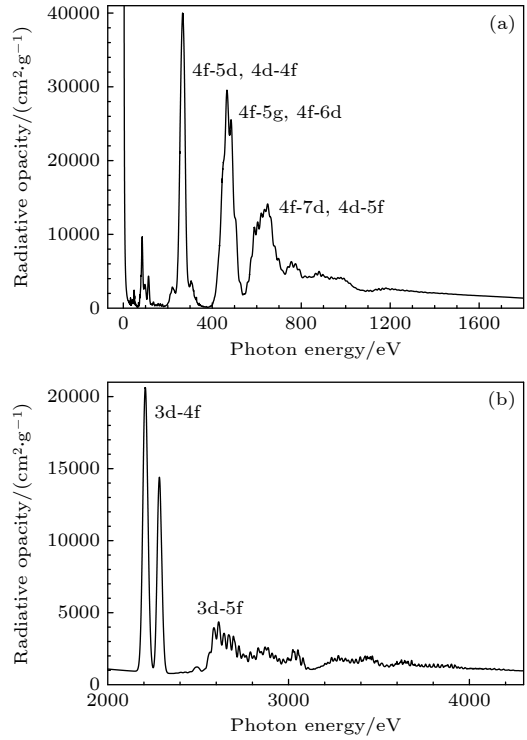


图 12 密度为 0.01 g/cm³、温度为 100 eV 条件下的 Au 等离子体不透明度在两个主要谱线吸收区域的放大

Fig. 12. Opacity of Au plasma at a density of 0.01 g/cm³ and a temperature of 100 eV contributed dominantly by line absorption.

4 讨论部分

不透明度的研究已经取得了很大的进展, 由于其在惯性约束聚变等领域的重要性, 不管是实验^[38-40]还是理论^[41,42]研究, 都还在不断发展和研究中. 随着惯性约束聚变点火的成功, 对不透明度等物理参数的精度需求会进一步提高, 这给实验和理论研究提出了更大的挑战.

本文主要涉及密度范围在 10^{-3} — 10^{-1} g/cm³ 的稀薄等离子体, 对于密度高于 0.1 g/cm³ 的稠密等离子体, 特别是在固体密度及固体密度以上, 不透明度的研究会有一些新颖的物理效应, 我们对其中的物理性质还需要进一步加深理解. 首先对与不透明度紧密相连的电离平衡, 需要进一步考虑等离子体中各种带电粒子之间的复杂多体相互作用, 特别是在 Saha 电离平衡方程中, 目前学界普遍假设自由电子在空间均匀分布, 在稠密等离子体中需要考虑自由电子空间非均匀分布引起的物理效应^[43,44]. 同时, 在稠密等离子体中, 连续电子不断与其他带电粒子之间的频繁碰撞, 导致连续电子不能在全物理空间中自由运动, 而是局限在有限的空间中. 这就是微观原子过程中连续电子的瞬时空间局域化现象^[45], 这一现象通常导致连续原子过程截面的增大^[46-48], 相应地, 也导致不透明度的增大^[49]. 对于非平衡的等离子体, 不同量子态的粒子分布动力学则需要更为复杂的考虑^[50].

5 结 论

通过系统的理论研究, 得到了铝、铁和金等离子体在密度 0.001—0.1 g/cm³ 和温度 1—300 eV 范围光谱分辨的辐射不透明度, 同时也确定了 Rosseland 和 Planck 平均不透明度. 对中低 Z 的铝和铁, 与国际上 ATOMIC 程序得到的结果进行比较, 分析两种方法得到结果的异同. 对于铝等离子体, 在本文研究的大部分等离子体条件下, 两者结果符合较好, 特别是束缚-自由部分贡献的不透明度, 本文计算结果与 ATOMIC 的结果吻合非常好, 对于较低温度的铝等离子体 (比如 10 eV 的温度), 对于内壳层谱线跃迁引起的不透明度, 我们发现 ATOMIC 程序有一些谱线缺失的情况. 对于中 Z 的铁等离子体, 本文计算的不透明度总体上与 ATOMIC 计算结果符合, 特别对于束缚-自由部分贡献的连续不透明度, 我们的结果与 ATOMIC 部分符合较好, 但是有些等离子体条件下有一定差异. 造成这些差异的原因, 首先是两种理论方法处理束缚-自由部分的计算方案不尽相同, 从而计算的光电离截面可能存在差异, 其次对等离子体电离平衡的处理也存在不一样的地方, 这样决定粒子数目的电荷态分布也会不同, 从而导致两种方法计算的束缚-自由部分贡献的连续不透明度结果可能存

在差异. 对于高 Z 的金等离子体, 文献上发表的数据非常有限, 本课题展开了系统性研究, 结果为不透明度研究提供了参考.

国际上 ATOMIC 计算程序被证明是不透明度计算精度比较高的程序之一, 本项目在密度 0.001—0.1 g/cm³ 和温度 1—300 eV 范围内的大量数据研究表明, ATOMIC 计算程序在较低温度时, 计算的不透明度在高光子能量范围内存在谱线丢失的情况, 从而影响 X-射线的辐射输运研究. 本文的计算在原子参数的考虑中, 已经系统地全面包括了所有可能的谱线吸收和光电离通道, 因而杜绝了这种谱线丢失的可能性. 这也进一步表明, 不透明度的计算涉及到特定等离子体条件下的大量量子态, 在复杂的金等离子体条件下, 量子态的数目可能以亿计, 甚至达到万亿乃至更大, 因而其精确的研究显然具有很大的挑战性. 在这种情况下, 一些简化的处理是有其意义的, 比如不可分辨跃迁系模型甚至平均原子模型都有其存在和发展的必要.

数据可用性声明

支撑本研究数据的数据集可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.22232> 中访问获取.

感谢“宽区温度密度条件原子分子数据库”项目对本课题的资助.

参考文献

- [1] Hurricane O A, Patel P K, Betti, R, Froula D H, Regan S P, Slutz S A, Gomez M R, Sweeney M A 2023 *Rev. Mod. Phys.* **95** 025005
- [2] Davidson S J, Foster J M, Smith C C, Warburton K A, Rose S J 1988 *Appl. Phys. Lett.* **52** 847
- [3] Perry T S, Davidson S J, Serduke F J D, Bach D R, Smith C C, Foster J M, Doyas R J, Ward R A, Iglesias C A, Rogers F J, Abdallah Jr J, Stewart R E, Kilkenny J D, Lee R W 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 3784
- [4] Qiang Y, Ye F, Lu J, Yan X S, Yang R H, Jiang S Q, Ning J M, Zhou L, Chen F X, Yang J L, Wang D M, Xu Z P, You H B, Zhang F Q, Li Z H, Wang G Q, Xiao D L, Wu Z Q, Meng S J, Huang X B, Xu Q, Zhou S T, Zhang D Y, Zhang S Q, Ren X D, Ji C, Li Y, Cai P T, Ren J, Chen S, Zhang H Y 2024 *Phys. Rev. E* **110** 065205
- [5] Zeng J L, Jin F T, Yuan J M 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 924
- [6] Zeng J L, Jin F T, Yuan J M, Lu Q S 2000 *Phys. Rev. E* **62** 7251
- [7] Zeng J L, Yuan J L, Lu Q S 2001 *Phys. Rev. E* **64** 066412
- [8] Zeng J L, Yuan J M 2002 *Phys. Rev. E* **66** 016401
- [9] Jin F T, Zeng J L, Yuan J M 2004 *Phys. Plasmas* **11** 4318

- [10] Winhart G, Eidmann K, Iglesias C A, Bar-Shalom A 1996 *Phys. Rev. E* **53** R1332
- [11] Springer P T, Fields D J, Wilson B G, Nash J K, Goldstein W H, Iglesias C A, Rogers F J, Swenson J K, Chen M H, Bar-Shalom A, Stewart R E 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 3735
- [12] Bailey J E, Rochau G A, Iglesias C A, Abdallah Jr J, MacFarlane J J, Golovkin I, Wang P, Mancini R C, Lake P W, Moore T C, Bump M, Garcia O, Mazevet S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 265002
- [13] Zhang J Y, Li H, Zhao Y, Xiong G, Yuan Z, Zhang H Y, Yang G H, Yang J M, Liu S Y, Jiang S E, Ding Y K, Zhang B H, Zheng Z J, Xu Y, Meng X J, Yan J 2012 *Phys. Plasmas* **19** 113302
- [14] Jin F T, Zeng J L, Yuan J M 2003 *Phys. Rev. E* **68** 066401
- [15] Zeng J L, Jin F T, Zhao G, Yuan J M 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 862
- [16] Gao C, Zeng J L 2008 *Phys. Rev. E* **78** 046407
- [17] Jin F T, Zeng J L, Yuan J M 2004 *Chin. J. Comput. Phys.* **21** 121 (in Chinese) [靳奉涛, 曾交龙, 袁建民 2004 计算物理 **21** 121]
- [18] Bailey J E, Nagayama T, Loisel G P, Rochau G A, Blancard C, Colgan J, Cosse Ph, Faussurier G, Fontes C J, Gilleron F, Golovkin I E, Hansen S B, Iglesias C A, Kilcrease D P, MacFarlane J J, Mancini R C, Nahar S N, Orban C, Pain J C, Pradhan A K, Sherrill M E, Wilson B G 2015 *Nature* **517** 56
- [19] Nagayama T, Bailey J E, Loisel G P, Dunham G S, Rochau G A, Blancard C, Colgan J, Cosse Ph, Faussurier G, Fontes C J, Gilleron F, Hansen S B, Iglesias C A, Golovkin I E, Kilcrease D P, MacFarlane J J, Mancini R C, More R M, Orban C, Pain J C, Sherrill M E, Wilson B G 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 235001
- [20] Eidmann K, Bar-Shalom A, Saemann A, Winhart G, 1998 *Europhys. Lett.* **44** 459
- [21] Zhang J Y, Xu Y, Yang J M, Yang G H, Li H, Yuan Z, Zhao Y, Xiong G, Bao L H, Huang C W, Wu Z Q, Yan J, Ding Y K, Zhang B H, Zheng Z J 2011 *Phys. Plasmas* **18** 113301
- [22] Zhang J Y, Yang G H, Yang J M, Ding Y N, Zhang B H, Zheng Z J, Yan J 2007 *Phys. Plasmas* **14** 103301
- [23] Zeng J L, Zhao G, Yuan J M 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 660
- [24] Zeng J L, Yuan J M 2006 *Phys. Rev. E* **74** 025401(R)
- [25] Zeng J L, Yuan J M 2007 *Phys. Rev. E* **76** 026401
- [26] Zeng J L 2008 *J. Phys. B* **41** 125702
- [27] Gao C, Zeng J L, Jin F T, Yuan J M 2013 *High Energy Density Phys.* **9** 419
- [28] Zeng J L 2005 *Detailed Term Accounting Investigation on Opacity of Aluminium Plasmas* (Changsha: National University of Defense Technology Press) (in Chinese) [曾交龙 2005 使用细致谱项模型研究铝等离子体的辐射不透明度 (长沙: 国防科技大学出版社)]
- [29] Zeng J L, Jin F T, Yuan J M 2006 *Front. Phys. China* **1** 468
- [30] Jin F T, Zeng J L, Yuan J M 2005 *Physics* **34** 820 (in Chinese) [靳奉涛, 曾交龙, 袁建民 2005 物理 **34** 820]
- [31] Zeng J L, Yuan J M, Zhao Z X, Lu Q S 2001 *High Power Laser Part.* **13** 60 (in Chinese) [曾交龙, 袁建民, 赵增秀, 陆启生 2001 强激光与粒子束 **13** 60]
- [32] Iglesias C A, Rogers F J 1991 *Astrophys. J.* **371** 408
- [33] Seaton M J, Yan Y, Mihalas D, Pradhan A K 1994 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **266** 805
- [34] Hansen S B, Bauche J, Bauche-Arnoult C, Gu M F 2007 *High Energy Density Phys.* **3** 109
- [35] Porcherot Q, Pain J C, Gilleron F, Blenski T A 2011 *High Energy Density Phys.* **7** 234
- [36] Blancard C, Cosse P, Faussurier G 2012 *Astrophys. J.* **745** 10
- [37] Colgan J, Kilcrease D P, Magee Jr N H, Armstrong G S J, Abdallah Jr J, Sherrill M E, Fontes C J, Zhang H L, Hakel P 2013 *High Energy Density Phys.* **9** 369
- [38] Xiong G, Qing B, Zhang Z Y, Jing L F, Zhao Y, Wei M X, Yang Y M, Hou L F, Huang C W, Zhu T, Song T M, Lv M, Zhao Y, Zhang Y X, Yang G H, Wu Z Q, Yan J, Zou Y M, Zhang J Y, Yang J M 2024 *MRE* **9** 047801
- [39] Qing B, Zhang Z Y, Wei M X, Yang Y M, Yang Z W, Yang G H, Zhao Y, Lv M, Xiong G, Hu Z M, Zhang J Y, Yang J M, Yan J 2018 *Phys. Plasmas* **25** 023301
- [40] Gang X, Yang J M, Zhang J Y, Hu Z M, Zhao Y, Qing B, Yang G H, Wei M X, Yi R Q, Song T M, Li H, Yuan Z, Lv M, Meng X J, Xu Y, Wu Z Q, Yan J 2016 *Astrophys. J.* **816** 36
- [41] Gao C, Liu Y B, Yan G B, Yan J, Chen X Q, Hou Y, Jin F T, Wu J H, Zeng J L, Yuan J M 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 183101 (in Chinese) [高城, 刘彦鹏, 严冠鹏, 闫杰, 陈小棋, 侯永, 靳奉涛, 吴建华, 曾交龙, 袁建民 2023 物理学报 **72** 183101]
- [42] Li R, Lv H N, Sang J Q, Liu X H, Liang G Y, Wu Y 2024 *Chin. Phys. B* **33** 053101
- [43] Zeng J L, Li Y J, Hou Y, Yuan J M, 2023 *Phys. Rev. E* **107** L033201
- [44] Huang Y H, Liang Z H, Zeng J L, Yuan J M 2024 *Phys. Rev. E* **109** 045210
- [45] Liu P F, Gao C, Hou Y, Zeng J L, Yuan J M 2018 *Commun. Phys.* **1** 95
- [46] Zeng J L, Li Y J, Yuan J M 2021 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **272** 107777
- [47] Zeng J L, Jiang X B, Gao C, Wu J H, Yuan J M, 2024 *Results Phys.* **58** 107522
- [48] Zeng J L, Ye C, Liu P F, Gao C, Li Y J, Yuan J M 2022 *Int. J. Mol. Sci.* **23** 6033
- [49] Zeng J L, Gao C, Liu P F, Li Y J, Meng C S, Hou Y, Kang D D, Yuan J M 2022 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **65** 233011
- [50] Gao C, Zeng J L, Li Y Q, Jin F T, Yuan J M 2013 *High Energy Density Phys.* **9** 583

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Database of radiation opacity of low-density aluminum, iron and gold plasmas^{*}

ZENG Jiaolong^{1)3)†} GAO Cheng³⁾ YUAN Jianmin^{2)‡}1) (*School of Physics, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China*)2) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)3) (*College of Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

(Received 8 March 2025; revised manuscript received 27 April 2025)

Abstract

Radiative opacity plays an important role in investigating radiative transfer, radiation hydrodynamics and other relative disciplines. In practical applications, these data are mainly obtained by theoretical calculations. The accuracy of the theories is checked by limited experiments. Within the theoretical framework of detailed level accounting model, systematic theoretical investigations of the radiative opacity of plasmas such as aluminum, iron, and gold plasmas are conducted. A database of spectrally resolved radiative opacities and Rosseland and Planck mean opacities is established for densities ranging from 0.001 to 0.1 g/cm³ and temperatures from 1 to 300 eV. A data base is built based on these theoretical opacities. A huge number of quantum states are involved in the calculation of opacity, especially for high-*Z* gold plasmas. This poses a great challenge for obtaining accurate opacity of gold plasma. For such high-*Z* plasmas, it is necessary to develop other codes such as unresolved transition arrays or even average atom models to quickly obtain the opacity. Accurate opacity data are very lacking for such high-*Z* plasmas and the data presented in this library provides important references for other less detailed opacity codes.

For aluminum and iron plasmas, their opacities are compared with those from the code ATOMIC. It is found that they are in good agreement for most cases of plasma conditions. Yet, discrepancies are still found in a few cases of plasma densities and temperatures, as indicated in the figures shown in the text. At photon energy of approximately 850 eV, however, some strong lines of aluminum plasma are notably absent in Al plasma generated by other codes, which will affect the radiative transfer in the X-ray region. In our code, we avoid such problems by including all possible line absorption and photoionization channels. The present dataset should be helpful in studying inertial confinement fusion, plasma physics and astrophysics. All the data presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.22232>.

Keywords: opacity, aluminum, iron and gold plasma, configuration interaction, detailed level accounting model

PACS: 52.25.Os, 31.15.am, 32.30.-r, 31.15.A-

DOI: [10.7498/aps.74.20250301](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250301)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250301](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250301)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174343, 12274384, 12335015).

[†] Corresponding author. E-mail: jlzeng@zjut.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yuanjianmin@jlu.edu.cn

专题: 原子分子和材料物性数据

高温高压下镁及典型镁铝合金的电热导率*

陈浩¹⁾ 徐远骥¹⁾ 戚家伟^{2)†} 高兴誉²⁾ 田付阳^{1)‡} 宋海峰²⁾¹⁾ (北京科技大学应用物理研究所, 北京 100083)²⁾ (北京应用物理与计算数学研究所, 计算物理全国重点实验室, 北京 100088)

(2025 年 3 月 17 日收到; 2025 年 5 月 18 日收到修改稿)

金属材料因其优异的电输运性能和良好的散热性能, 在工业领域应用广泛. 高温高压条件下, 实验测量金属的电热导率难度大且成本高, 数值模拟则是一种高效的方法. 本研究基于 Kubo-Greenwood (KG) 公式结合第一性原理分子动力学开发了电导率和电子热导率计算软件 TREX (TRansport at EXtremes). 采用该软件计算了镁及镁铝合金 AZ31B 在 300—1200 K 和 0—50 GPa 温压范围内的电导率和电子热导率, 并与玻耳兹曼输运方程的计算结果进行了对比. 应用 Slack 方程计算其晶格热导率, 结合电子热导率得到了其总热导率. TREX 软件的计算结果与实验测试数据高度吻合, 充分验证了其计算电热导率的准确性, 并系统揭示了电热导率随温度与压强的变化规律. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00128> 中访问获取.

关键词: Kubo-Greenwood, 镁及 AZ31B 合金, 电导率, 热导率**PACS:** 71.15.Mb, 72.15.Eb**DOI:** 10.7498/aps.74.20250352**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250352

1 引言

电导率和热导率作为材料的关键输运性质, 直接表征了电荷和能量在材料中的传输效率. 这两个物理量不仅在物理学、化学和材料科学领域具有重要的理论研究意义, 还在实际应用中发挥着不可或缺的作用^[1-4]. 材料的电导率和热导率受多种因素的影响, 包括温度、压强、空位、晶界、晶体结构和载流子浓度等^[5,6]. 其中, 温度和压强是影响材料电导率和热导率的主要外在因素. 研究这些因素对电导率和热导率的影响具有重要的实际应用价值, 尤其是在高温和高压等极端条件下的相关研究, 能够为航天、航海等特殊领域中材料的应用提供重要的理论指导.

材料电导率和热导率随温度与压强的变化较为复杂, 这种复杂行为本质上源于极端条件下材料微观结构的动态演化. 在高温高压环境中, 材料往往经历相变、熔化或电子态重构等结构转变, 导致其输运性质出现显著突变或不连续变化. 非金属材料在高压或高温作用下可能发生金属化转变, 能带间隙的闭合引起电子结构重构, 从而使得电导率和热导率急剧增加^[7]. 与之相反, 金属锂在高压低温条件下表现出反常的金属-非金属转变行为, 高压会导致其形成二聚体并重新打开带隙, 导致电导率和热导率随压强升高而显著降低^[8]. 特别值得注意的是, 研究发现液态金属锂具有三个特定物理性质的不同密度区域: 低密度区的膨胀流体、正常密度区的流体金属以及最高密度区的简并电子液体. 电导率呈现出从非金属行为到金属行为的连续转变,

* 计算物理全国重点实验室基金和国家自然科学基金 (批准号: 52371174, 12204033) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xian_jiawei@iapcm.ac.cn‡ 通信作者. E-mail: fuyang@ustb.edu.cn

随后降至典型高无序金属的数值,并在高密度极限下表现出几乎与温度无关的增长特性^[9].这些研究结果表明,极端条件下材料的输运性质不仅受外部热力学参数的调控,更与材料内部电子结构和原子排列的动态演化过程密切相关.

当前,电导率和热导率的研究主要依赖于实验测量手段,然而在极端高温高压条件下,金属材料的输运性质测量面临重大技术挑战:实验条件难以精确控制、设备成本高昂且实验重复性差.特别是对于高温液态金属体系,其强腐蚀性和高反应活性极易导致测量设备损毁,使得实验数据的获取尤为困难.近年来,随着高性能计算技术的快速发展和多尺度计算方法的不断创新,计算物理学已发展成为一门重要的交叉学科,并在众多领域中得到广泛应用.例如,基于密度泛函理论的第一性原理计算逐步被采用,应用于材料的力学、光学、磁学、腐蚀性以及热力学性质的研究,取得了显著进展^[10].

在第一性原理框架下,计算金属材料电导率和热导率的主要方法包括玻尔兹曼传输方程(BTE)和Kubo-Greenwood(KG)公式.BTE作为一种常用的计算电导率和电子热导率的方法,通过将电子视为准经典粒子来描述其运动.该方法适用于自由程远大于原胞的材料,通常可以应用于固态金属材料^[11].BTE在热电材料的研究中得到广泛应用,其计算过程较为简单,计算量小且效率高,可以有效分析热电性能随温度和载流子浓度的变化关系^[12].然而,对于金属材料,电子弛豫时间的准确性仍然是BTE应用中的一个挑战,通常需要采用常数弛豫时间近似或依赖实验数据外推^[10].KG公式是一种适用范围更广的计算电导率和电子热导率的方法.在自由程较大的情况下,KG公式与BTE的计算结果趋于一致^[12].KG公式在液态金属中得到广泛应用,由于短自由程的特性,电热导率计算结果受尺寸效应的影响较小^[9,13–15].然而,在低温固态金属中,尺寸效应较为显著,KG公式的计算需要消耗较多计算资源^[15].在高温条件下,体系中的热无序作用增强,KG公式在此类条件下的应用前景十分广阔.

目前,据我们了解国内尚未出现基于KG公式的开源电热输运性质计算软件.针对这一技术空白,本文基于第一性原理计算框架,在极端条件材料模拟集成平台(ProMe)上开发了新型电热输运计算软件TRES(Transport at EXtremes),实现了极端条件下金属材料电导率和热导率的高精度

高效计算.为验证TRES软件的计算可靠性,本文选取具有重要工程应用价值的镁及AZ31B镁铝合金作为研究对象.镁及AZ31B合金作为典型的轻质高强度材料,在航空航天、汽车制造和电子器件等领域具有广泛应用^[16,17],研究其在极端条件下的电热输运性质对于优化材料性能、提高能源转换效率以及改善热稳定性具有重要意义^[18].在高温高压条件下使用TRES软件进行计算,在低温区间则采用基于玻尔兹曼输运方程的Boltztrap2软件^[19]进行模拟,同时结合Slack方程^[20]计算晶格热导率.为验证计算结果的准确性,委托四川大学(SCU)高能量密度物理及技术教育部重点实验室和航天材料工艺性能检测与失效分析中心(ATAC)对AZ31B合金开展了系统的实验测试.对比分析表明,在300—1200 K温度区间和0—50 GPa压力范围内,镁及AZ31B合金的计算数据与实验测量结果高会合.该结果不仅验证了TRES计算程序的可靠性,同时为相关材料的工程应用提供了可靠的理论依据和实验数据支撑.

2 理论与模拟

2.1 KG公式理论推导

本节基于量子力学中的电子跃迁理论推导KG公式^[21].电子电荷为 e ,位于长度为 L 的电阻材料的 x 位置,施加一个大小为 $V = V_0 \sin(\omega t)$ 的外部电场.微扰哈密顿量可表示为 $V_0 e \frac{x}{L} \sin(\omega t)$.电子跃迁速率由以下公式描述:

$$\frac{dp_n}{dt} = \frac{1}{2} \frac{\pi e^2 V_0^2}{\hbar} \sum_{m,n} |\langle m|x|n \rangle|^2 \{ \delta[E_m - (E_n + \hbar\omega)] + \delta[E_m - (E_n - \hbar\omega)] \}, \quad (1)$$

其中, E_n 表示能量本征值, $|n\rangle$ 为相应的电子波函数, $\pm\hbar\omega$ 表示电子跃迁过程中吸收或释放的能量.由此,单个电子的能量吸收速率为

$$\frac{dE_n}{dt} = \frac{\pi e^2}{2\hbar} V_0^2 (\hbar\omega) \sum_{m,n} |\langle m|x|n \rangle|^2 \{ \delta[E_m - (E_n + \hbar\omega)] + \delta[E_m - (E_n - \hbar\omega)] \}. \quad (2)$$

(2)式描述了单个电子的能量吸收速率.然而,实际系统中涉及的是大量电子集合,因此必须引入费米-狄拉克分布函数对所有初始态取平均,并结合泡利不相容原理及自旋自由度.考虑到这些因素,体系的平均能量吸收速率为

$$\begin{aligned}
 \langle dE_n/dt \rangle &= \pi e^2 V_0^2 \omega \sum_n \sum_m |\langle m|x|n \rangle|^2 \left\{ f(E_n) \delta[E_m - (E_n + \hbar\omega)] (1 - f(E_m)) - f(E_n) \right. \\
 &\quad \left. \times \delta[E_m - (E_n - \hbar\omega)] (1 - f(E_m)) \right\} \\
 &= \pi e^2 V_0^2 \omega \left\{ \sum_n |\langle n + \hbar\omega|x|n \rangle|^2 \times [f(E_n) - f(E_n) f(E_n + \hbar\omega)] \right. \\
 &\quad \left. - \sum_{n'} |\langle n'|x|n' + \hbar\omega \rangle|^2 \times [f(E_{n'} + \hbar\omega) - f(E_{n'} + \hbar\omega) f(E_{n'})] \right\}, \quad (3)
 \end{aligned}$$

其中, f 是费米-狄拉克分布函数. 设 $n' = n - \hbar\omega$, 则上述表达式可简化为

$$\left\langle \frac{dE_n}{dt} \right\rangle = \pi e^2 V_0^2 \omega \sum_{n,m} |\langle m|x|n \rangle|^2 [f(E_n) - f(E_m)] \delta[E_m - (E_n + \hbar\omega)]. \quad (4)$$

根据量子力学中的动力学公式 $\frac{dx}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, x]$, 对于线性系统, 哈密顿量中高于二阶的项可以忽略, 因此只需保留不含微扰部分 H_0 , 由此可以得到以下结果:

$$|\langle m|\dot{x}|n \rangle| = \frac{i}{\hbar} |\langle m|H_0 x - x H_0|n \rangle| = \frac{i}{\hbar} (E_m |\langle m|x|n \rangle| - E_n |\langle m|x|n \rangle|), \quad (5)$$

$$|\langle m|\dot{x}|n \rangle|^2 = -\frac{1}{\hbar^2} (E_m - E_n)^2 |\langle m|x|n \rangle|^2 = -\omega^2 |\langle m|x|n \rangle|^2, \quad (6)$$

在 x 方向上的平均能量耗散由下式给出:

$$\text{Power} = \frac{1}{2} V_0^2 \sigma_{xx} = \left\langle \frac{dE_n}{dt} \right\rangle. \quad (7)$$

将 (4) 式和 (6) 式代入 (7) 式中, 得到电导率的表达式:

$$\sigma_{xx}(\omega) = -\frac{2\pi e^2}{\omega} \sum_{n,m} |\langle m|v|n \rangle \langle n|v|m \rangle| [f(E_n) - f(E_n + \hbar\omega)] \delta(E_m - E_n - \hbar\omega). \quad (8)$$

在第一性原理计算和线性响应理论框架下, 动态 Onsager 系数用于描述 KG 公式^[22], 其表达式为

$$\begin{aligned}
 L_{lm}(\omega) &= (-1)^{l+m} \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3m_e^2 V \omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 W(\mathbf{k}) [f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}})] |\langle \Psi_{j,\mathbf{k}} | \nabla | \Psi_{i,\mathbf{k}} \rangle|^2 \\
 &\quad \times \left[\frac{\epsilon_{j,\mathbf{k}} + \epsilon_{i,\mathbf{k}}}{2} - \mu \right]^{(l+m-2)} \delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (9)
 \end{aligned}$$

其中, V 为晶胞体积, m_e 为电子质量, μ 表示化学势, $W(\mathbf{k})$ 为 $\mathbf{k}$ 点权重, $|\langle \Psi_{j,\mathbf{k}} | \nabla | \Psi_{i,\mathbf{k}} \rangle|^2$ 是跃迁矩阵的模平方, ϵ 是能量, ω 是频率. 通过 Onsager 系数, 可以计算电导率 σ 和电子热导率 κ_e , 表达式分别为

$$\sigma(\omega) = L_{11}(\omega), \quad (10)$$

$$\kappa_e(\omega) = \frac{1}{e^2 T} \left(L_{22}(\omega) - \frac{L_{12}^2(\omega)}{L_{11}(\omega)} \right). \quad (11)$$

通过 (10) 式和 (11) 式, 得到动态电导率和电子热导率, 通常频率趋近于零时的结果被认为是静态电导率和电子热导率.

2.2 计算细节

理论计算在密度泛函理论 (DFT)^[23,24] 框架下进行, 包括结构优化、电子结构及第一性原理分子动力学模拟. 采用投影缀加波 (PAW) 方法, 该方法在 VASP 工具中实现^[25-27]. 计算中选用 Perdew-Burke-Ernzerhof 交换关联泛函^[28], 平面波截断能设定为 400 eV. AZ31B 是镁-铝系合金, 镁占据主导地位, 铝质量分数约占 3.1%, 金属锌等其他各种元素总计约占 1.5%. 由于第一性原理计算中超胞尺寸的限制, 在 AZ31B 合金的理论建模中, 主要考虑了镁和铝两种关键组元. AZ31B 合金的化学组成采用 $\text{Mg}_{31}\text{Al}_1$, 铝的质量分数约为 3.5%, 比较

接近 AZ31B 合金的成分比例. 利用 KG 公式^[29] 计算了镁及 AZ31B 合金在高温条件下的动态电导率和电子热导率. 计算流程如图 1 所示: 首先使用相似原子环境方法 (SAE)^[30] 构建 AZ31B 合金的初始构型 (如图 2), 金属镁的初始构型可以直接利用 hcp 结构进行扩胞获得. 随后进行第一性原理分子动力学模拟 (AIMD), 并等间隔提取有限温度下的平衡构型. 接着, 计算所有构型的电子能带结构, 并获得每个构型的能级及跃迁矩阵的模平方. 最后, 平均所有构型的 Onsager 系数, 并根据 (10) 式和 (11) 式计算出最终的电导率和电子热导率. 由于 KG 公式结合第一性原理分子动力学模拟在极端条件下的输运性质研究中具有显著优势, 我们特将此计算程序命名为 TREX (TRansport at EXtremes).

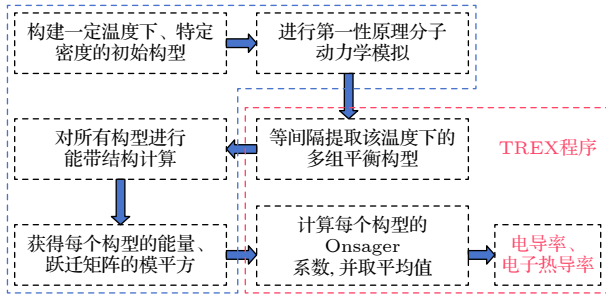


图 1 TREX 程序 (基于 KG 公式与 AIMD 模拟) 计算电导率和电子热导率的流程示意图. 红色虚线框表示 TREX 程序的核心功能 (包括平衡构型提取、电子输运性质计算等); 蓝色框表示与第一性原理计算软件相关的计算内容 (如第一性原理分子动力学、电子结构、跃迁矩阵等).

Fig. 1. Schematic diagram of the workflow for calculating electrical conductivity and electronic thermal conductivity using the TREX code (based on the Kubo-Greenwood formula and AIMD simulations). The red dashed box indicates the core functions of the TREX code (including equilibrium configuration extraction, electronic transport property calculations, etc.). The blue boxes represent calculations related to first-principles software (such as *ab initio* molecular dynamics, electronic structure, and transition matrices).

在第一性原理分子动力学模拟中, 采用 NVT 系综 (恒定原子数、恒定体积、恒定温度) 和 Γ 点的 k 网格进行模拟, 并使用 Nose-Hoover 恒温器来控制系统温度. 每个热力学状态模拟 10000 个时间步, 每步为 1 fs. 在系统达到平衡后, 每 200 个分子动力学步提取一个平衡构型. 对于每个构型, 加密 k 网格进行静态电子密度泛函理论 (DFT) 计算, 并通过 KG 公式计算 Onsager 系数. 在处理 δ 函数的展宽时, 采用费米-狄拉克分布函数, 其电子

温度与系统温度相同. δ 函数的近似表达式在实际计算中至关重要, 尤其是在评估 Onsager 系数时. 在计算时, 应采用尽可能小的高斯展宽, 但需避免因展宽过小导致能带结构离散化而引发振荡^[31].

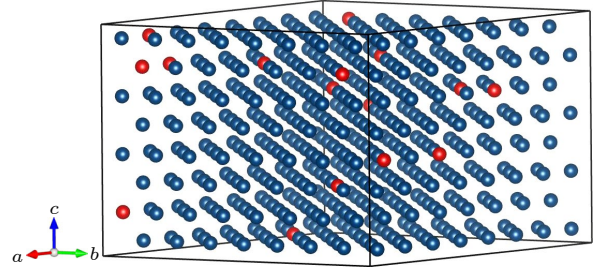


图 2 512 个原子的 AZ31B 合金超胞结构示意图 (蓝色原子表示镁, 红色原子表示铝)

Fig. 2. Schematic diagram of the supercell structure of AZ31B alloy with 512 atoms. Blue atoms represent magnesium, and red atoms represent aluminum.

为了对比验证, 同时利用 VASP 和 BTE 方法程序 BoltzTraP2^[19] 计算了镁及 AZ31B 合金的电导率和电子热导率. 电子弛豫时间通过部分实验结果拟合外推, 采用经验公式 $\tau = AT^{-r}$ ^[32-34], 其中 A 是一个比例常数, r 是缩放因子.

晶格热导率则依据 Slack 方程^[20] 计算, 具体表达式为

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{2.428 \times 10^7}{1 - (0.514/\gamma) + (0.228/\gamma^2)} \frac{\bar{M}\theta_D^3 V^{1/3}}{\gamma^2 n^{2/3} T}, \quad (12)$$

其中, $\bar{M}$ 是平均原子质量, V 是平均原子体积, n 是初基原胞中的原子个数, θ_D 是 Debye 温度, γ 是 Grüneisen 系数. 根据 Debye 模型, θ_D 能够通过材料的体积模量 B 和泊松比 ν 计算得到:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(6\pi^2 V^{1/2} n^{3/2} \right)^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B}{n\bar{M}}}, \quad (13)$$

其中, $f(\nu)$ 定义为

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}. \quad (14)$$

Grüneisen 系数可以通过体积模量 B 、剪切模量 G 和密度 ρ 计算得到:

$$\nu_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2}, \quad \nu_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (15)$$

$$\gamma = \frac{9[v_l^2 - (4/3)v_t^2]}{2(v_l^2 - 2v_t^2)}. \quad (16)$$

3 结果与讨论

3.1 镁及 AZ31B 合金的电导率

电导率的计算可以通过 (10) 式直接获得, 其计算结果以图 3 中的实心散点表示. 从图 3(a) 可以看出, 在常压下, 液态镁在 1000 和 1200 K 时的电导率计算结果与实验值^[35]具有良好的符合度, 在较高温度下, 本文的 KG 公式计算结果与实验有较好的一致性, 而 BTE 方法则不适用于液态金属的电导率计算.

从图 3 的计算结果可以发现, KG 电导率公式在低温体系中的应用受到限制. 这源于低温条件下晶格振动和载流子散射的强关联特性, 即使采用包含数千原子的超胞模型仍难以实现电导率收敛, 其所需的计算资源呈指数级增长. 相比之下, 液态金属体系由于原子无序排列和快速扩散特性, 采用 100—200 原子规模的超胞即可获得较好的收敛结果^[9,13,14,31]. 对于固态金属, 体系的有序度与模拟尺寸需求呈正相关: 当温度降低时, 原子排布趋向有序化, 此时必须通过增大超胞尺寸来准确表征长程关联效应, 这对第一性原理计算提出了更高的计算资源需求^[15].

利用 KG 公式计算了 AZ31B 合金在 700 和 800 K 下不同压强条件下的电导率, 如图 3(b) 所示. 结果表明, 与常压下镁的电导率相比, 铝元素的引

入会降低 AZ31B 合金的电导率. 主要原因是铝原子的引入改变了化学无序度, 加剧了晶格畸变, 导致电子散射概率增加, 降低了电子的平均自由程, 从而使电导率减小. 不同压强下 AZ31B 合金电导率计算结果与实验数据对比表明, 随着压强的增加, 电导率上升, 主要是因为载流子浓度升高, 晶格畸变减小以及缺陷和声子散射效应减弱.

为弥补 KG 公式在低温电导率计算的局限性, 采用了 Boltztrap2 软件中的 BTE 方法, 对镁及 AZ31B 合金在宽温范围内的电导率进行了计算. 结果如图 3(a) 所示, 在 300—900 K 宽温度范围内, BTE 模拟的单质镁的电导率很好地符合了实验测试. 在宽温范围内, BTE 方法计算的镁及 AZ31B 合金的电导率与 KG 公式和实验数据^[35–37]的计算结果对比, 最大误差不超过 20%.

尽管 BTE 方法计算固态金属电导率更为简便且高效, 但 Boltztrap2 直接输出的是 σ/τ , 其中 τ 为电子弛豫时间. 由于电子弛豫时间的计算极为复杂, 通常将其作为常数 (例如 $\tau = 1 \times 10^{-14}$ s) 来简化处理^[38,39]. 然而, 随着温度的升高, 热振动增强, 电子散射作用也随之增强, 因此电子弛豫时间会减小. 为了更合理地估算电子弛豫时间, 常采用实验值拟合的经验公式 $\tau = AT^{-r}$ 并外推到高温区. 参数 A 表示与散射相关内容的比例因子, 与电子结构和缺陷浓度密切相关. 参数 r 表示散射机制的温变指数, 受到不同的散射机制调控. 镁及 AZ31B 合金的电子弛豫时间拟合结果如表 1 所列. 根据不同压力下 AZ31B 合金的电子弛豫时间结果可知,

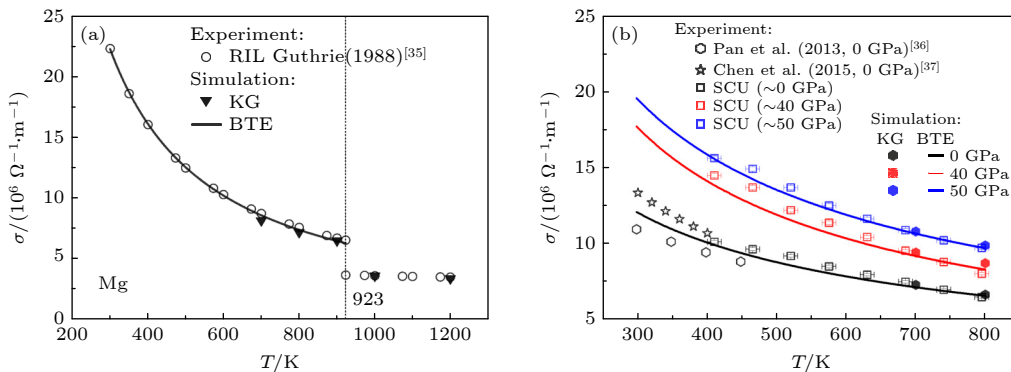


图 3 (a) 镁单质电导率计算结果与实验值对比图, 竖点线表示镁在常压条件下的熔化温度; (b) AZ31B 合金电导率计算结果与实验值对比图, 黑色 (红色、蓝色) 图例表示 0 GPa (40, 50 GPa) 的实验和计算结果

Fig. 3. (a) Comparison between the calculated electrical conductivity of magnesium single crystal and the experimental values, with the vertical dotted line indicating the melting temperature of magnesium under ambient pressure; (b) the comparison between the calculated electrical conductivity of AZ31B alloy and the experimental values, where the black (red, blue) legend represents the experimental and calculated results at 0 GPa (40, 50 GPa).

在 40 GPa 压力下, 电子弛豫时间较 0 GPa 压力下增大, 电导率相应升高, 原因在于加压导致晶格畸变减小, 电子弛豫时间和自由程增大. 40 GPa 与 50 GPa 下的电子弛豫时间接近, 但随着压力的增大, 电导率的提高主要源于电子结构的变化.

表 1 电子弛豫时间 τ (单位: 10^{-14} s) 随温度 T 变化的拟合公式 $\tau = AT^{-r}$

Table 1. Fitting formula for the electron relaxation time τ (unit: 10^{-14} s) as a function of temperature T is given by $\tau = AT^{-r}$.

材料	压强/GPa	参数 A	参数 r	R^2
Mg	0	1306.36	1.12	0.9999
AZ31B	0	52.54	0.58	0.9976
AZ31B	40	230.74	0.76	0.9953
AZ31B	50	182.05	0.73	0.9993

3.2 镁及 AZ31B 合金的热导率

镁及 AZ31B 合金的总热导率 (total thermal conductivity, TTC) 由电子热导率 (electronic thermal conductivity, ETC) 和晶格热导率 (lattice thermal conductivity, LTC) 组成. 电子热导率通过 KG 公式或 BTE 计算获得, 晶格热导率由 Slack 方程计算获得. 电导率和电子热导率二者之间近似满足维德曼-弗兰兹定律 ($L = \kappa_e/(\sigma T)$, L 为洛伦兹常数). 图 4 展示了镁单质和 AZ31B 合金的热导率计算结果. 如图 4(a) 所示, 对于固态镁单质, 电子热导率在总热导率中占主导地位, 晶格热导率的比例不足 10%. 对于液态金属镁, 由于晶格结构被破坏, 因此不再考虑晶格热导率组分, 直接将电子

热导率作为总热导率. 基于这一特性, 图中并未展示液态镁的热导率组分. 我们也注意到, 利用非平衡态的第一性原理分子动力学模拟, 获得室温下镁单质的电子热导率占总热导率的 98.4% [40]. 随着温度的升高, 镁的晶格热导率逐渐减小, 主要原因是温度上升促进了格波间相互作用的增强, 从而导致声子散射增加. 根据 Bloch-Grüneisen 公式 [41], 对于大多数简单金属, 高温 (室温及以上) 电阻率遵循 $\rho \propto T$ 的线性关系. 根据维德曼-弗兰兹定律 $\kappa_e = LT/\rho$, 电子热导率随温度变化趋于稳定.

图 5 展示了镁及 AZ31B 合金总热导率计算结果与实验数据 [42] 的对比. 总热导率 κ_{tot} 已考虑了通过 Slack 方程计算的晶格热导率. 对于液态金属镁, 由于晶格热导率较低, 忽略其晶格热导率后, 由 KG 公式计算的热导率与实验值的最大误差在 5% 以内. 对于高温下的固态镁, KG 公式和 BTE 方法计算的热导率结果接近, 但均高于实验值. 随着温度的降低, BTE 方法计算的镁热导率与实验值的差异略微增大, 但与实验值的最大误差始终在 20% 以内. 从图 5 可以看出, 镁单质的总热导率随温度升高而降低, AZ31B 合金的总热导率随温度升高而升高. 在纯镁的情况下, 缺陷较少, 因此缺陷对电子的散射较弱. 随着温度的升高, 晶格振动变得更加剧烈, 这强烈阻碍了电子和声子的运动, 因此在较高的温度范围内, 电子-声子和声子-声子散射占主导地位, 导致较低的热导率. 对于 AZ31B 合金, Al 作为掺杂元素被引入并作为散射源, 由于其浓度足够高, 使得电子与 Al 原子的散射作用远强

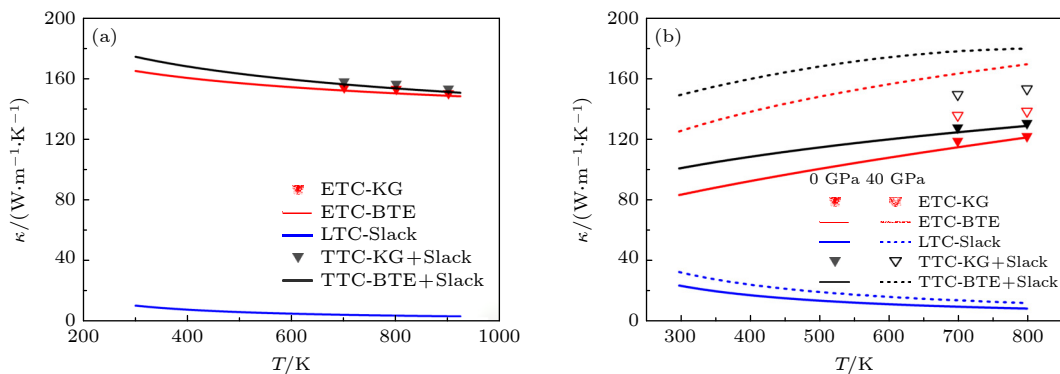


图 4 (a) 镁的热导率各分项贡献的组成; (b) AZ31B 合金的热导率各分项贡献的组成, 实线和实心 (虚线和空心) 图例表示 0 GPa (40 GPa) 的计算结果. ETC 表示电子热导率, LTC 表示晶格热导率, TTC 表示总热导率

Fig. 4. (a) Composition of various contributions to the thermal conductivity of magnesium; (b) the composition of different contributions to the thermal conductivity of AZ31B alloy, where solid lines and solid symbols (dashed lines and hollow symbols) represent the calculated results at 0 GPa (40 GPa). Here, ETC denotes the electronic thermal conductivity, LTC represents the lattice thermal conductivity, and TTC stands for the total thermal conductivity.

于其他散射机, 从而成为电子散射的主要来源. 电子的杂质散射通常是弹性的, 并且对所有电子来说基本一致, 这意味着由杂质引起的电阻与温度无关, 而电子热阻与温度成反比, 热导率随温度升高而增加^[43].

与纯镁相比, 铝元素的引入降低了 AZ31B 合金的总热导率. 如图 5(b) 所示, 在温度范围 300—400 K 内, SCU 测得的 AZ31B 合金热导率几乎保持不变, 根据计算结果, 可能是由于电子热导率的上升与晶格热导率的下降相互抵消. 在 400—500 K 温度范围内, SCU 测得的 AZ31B 热导率与 ATAC 和 Procast 实验数据的变化趋势不一致, 产生该现

象的主要原因是测量方法不同. BTE 方法模拟的热导率变化趋势则较为符合 ATAC 和 Procast 的实验数据. 在高压条件下, AZ31B 合金热导率的测量需借助冲击压缩实验, 实验具有较大难度. SCU 测得 AZ31B 合金在 40 GPa 压力下的热导率不确定度超过 20%, 且随温度变化表现出较大的波动性. 图 5(b) 中的红色虚线表示对实验数据的线性拟合. 在 0 GPa 条件下, KG 方法和 BTE 方法计算的 AZ31B 合金热导率结果接近, 但均高于实验值. 在 40 GPa 压力下, KG 方法和 BTE 方法的计算结果差异较大, BTE 方法计算的热导率较高, 对应的洛伦兹常数 L 值比 KG 方法大 0.47.

4 结 论

基于 KG 公式, 开发了电热导率计算程序 ProMe-TREX, 并利用该程序与 BTE 分别计算了镁及镁铝合金 AZ31B 在 300—1200 K 和 0—50 GPa 温压范围内的电导率和电子热导率. 同时, 使用 Slack 方程估算了晶格热导率. 通过与现有实验数据的对比发现, 计算结果的最大误差均不超过 20%, 验证了 KG 公式在金属电热导率计算中的可行性.

根据计算与实验结果分析, 升温导致镁及 AZ31B 合金的电导率下降; 镁的热导率随温度升高而减小, 而 AZ31B 合金的热导率则呈现随温度升高而增大的趋势. 加压作用使得 AZ31B 合金的电导率和热导率均有所增加. 然而, KG 公式在计算低无序系统时存在尺寸效应, 而 BTE 方法在计算金属电导率的弛豫时间时存在困难, 仍需进一步研究以解决这些挑战. 总体而言, 金属的电热导率理论计算是一项具有挑战性的任务. 基于 KG 公式的计算程序在研究高度无序系统的电导率和热导率方面具有重要意义, 尤其在高熵合金体系中, KG 公式的应用前景广阔.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00128> 中访问获取.

感谢航天材料工艺性能检测和失效分析中心 (ATAC) 和四川大学 (SCU) 高能量密度物理及技术教育部重点实验室提供的实验技术支持.

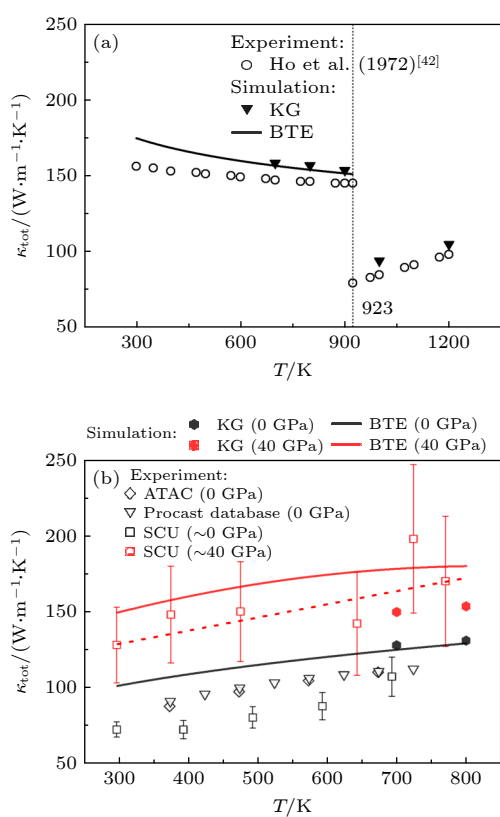


图 5 (a) 镁单质热导率计算结果与实验值对比图, 竖点线表示镁在常压条件下的熔化温度; (b) AZ31B 合金热导率计算结果与实验值对比图, 黑色 (红色) 图例表示 0 GPa (40 GPa) 的实验和计算结果, 红色虚线表示对 40 GPa 实验结果的线性拟合

Fig. 5. (a) A comparison between the calculated and experimental values of thermal conductivity for pure magnesium, with the vertical dotted line indicating the melting temperature of magnesium under ambient pressure; (b) a comparison between the calculated and experimental values of thermal conductivity for AZ31B alloy, where black (red) symbols represent the experimental and computational results at 0 GPa (40 GPa), and the red dashed line denotes the linear fit to the experimental data at 40 GPa.

附录A 实验方法

(a) 四川大学电导率实验测量: 电导率测试采用外加加热金刚石压腔 (BX90 型压机), 结合范德堡四电极法, 利用 Keithley 6200 系列电流源和 2182A 型纳伏表进行数据采集. 样品经切割、压制和激光打孔后装入金刚石压腔, 通过红宝石标压系统标定压力, 在 0—50 GPa 压力范围和 300—800 K 温度范围内循环测量电极电压以消除误差, 最终拟合得到电阻率与压力、温度的关系.

(b) 四川大学热导率实验测量: 热导率测试使用高精度飞秒激光时域热反射法 (TDTR) 系统, 结合 RT-1000 型高温热台和外加热金刚石对顶砧 (EHDAC) 装置. 样品表面抛光并镀铝膜后, 置于热台或 EHDAC 中, 在 0—40 GPa 压力范围和 297—800 K 温度范围内通过 TDTR 系统测量热反射信号, 结合 MATLAB 程序拟合数据, 获得不同温压条件下的热导率结果.

(c) 航天材料工艺性能检测和失效分析中心热导率测量: 利用实验测量热扩散率、比热容和密度, 计算 AZ31B 合金常压下 100—400 °C 的热导率. 热导率 = 热扩散率 × 比热容 × 密度.

参考文献

- [1] Wang A, Shen Y F, Bao H 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 037201 (in Chinese) [王奥, 盛宇飞, 鲍华 2024 物理学报 **73** 037201]
- [2] Ventura G, Perfetti M 2014 *Electrical and Thermal Conductivity* (Dordrecht: Springer Netherlands) pp131–168
- [3] Burger N, Laachachi A, Ferriol M, Lutz M, Toniazio V, Ruch D 2016 *Prog. Polym. Sci.* **61** 1
- [4] Reif-Acherman S 2011 *Revista Brasileira de Ensino de Física* **33** 4602
- [5] Demyanov G S, Knyazev D V, Levashov P R 2022 *Phys. Rev. E* **105** 035307
- [6] Vlček V, De Koker N, Steinle-Neumann G 2012 *Phys. Rev. B* **85** 184201
- [7] Naumov I I, Hemley R J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 156403
- [8] Matsuoka T, Shimizu K 2009 *Nature* **458** 186
- [9] Kietzmann A, Redmer R, Desjarlais M P, Mattsson T R 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 070401
- [10] Yang C, Li S H, Ying T, Bao H, Zeng X Q 2021 *Acta Metallurgica Sinica* **57** 375 (in Chinese) [崔洋, 李寿航, 应韬, 鲍华, 曾小勤 2021 金属学报 **57** 375]
- [11] Reif F 2009 *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (New York: McGraw-Hill) pp483–522
- [12] Bulusu A, Walker D 2008 *Superlattices Microstruct.* **44** 1
- [13] Migdal K, Zhakhovsky V, Yanilkin A, Petrov Y V, Inogamov N 2019 *Appl. Surf. Sci.* **478** 818
- [14] Calderin L, Karasiev V, Trickey S 2017 *Comput. Phys. Commun.* **221** 118
- [15] French M, Mattsson T R 2014 *Phys. Rev. B* **90** 165113
- [16] Kramer D A 2010 *Springer Handbook of Materials Data* (Cham: Springer International Publishing) pp151–159
- [17] Zhang Q, Fu J, Zhou J, Qi L, Li H 2024 *Chem. Eng. J.* **496** 154023
- [18] Xin W, Wang S, Yan Z 2025 *Mater. Today Commun.* **43** 111584
- [19] Madsen G K, Carrete J, Verstraete M J 2018 *Comput. Phys. Commun.* **231** 140
- [20] Slack G A 1973 *J. Phys. Chem. Solids* **34** 321
- [21] Moseley L, Lukes T 1978 *Am. J. Phys.* **46** 676
- [22] Knyazev D V, Levashov P R 2019 *Contrib. Plasma Phys.* **59** 345
- [23] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [24] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [27] Blöchl P 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [29] Kubo R, Yokota M, Nakajima S 1957 *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** 1203
- [30] Tian F, Lin D Y, Gao X, Zhao Y F, Song H F 2020 *J. Chem. Phys.* **153** 034101
- [31] Desjarlais M, Kress J, Collins L 2002 *Phys. Rev. E* **66** 025401
- [32] Choi G, Kim H S, Lee K, Park S H, Cha J, Chung I, Lee W B 2017 *J. Alloys Compd.* **727** 1237
- [33] Ahmad S, Mahanti S D 2010 *Phys. Rev. B* **81** 165203
- [34] Lang H N D, van Kempen H, Wyder P 1978 *J. Phys. F: Met. Phys.* **8** L39
- [35] Iida T, Guthrie R I L 1988 *The Physical Properties of Liquid Metals* (New York: Oxford Clarendon Press) pp266–253
- [36] Pan H, Pan F, Wang X, Peng J, Gou J, She J, Tang A 2013 *Int. J. Thermophys.* **34** 1336
- [37] Chen F, Huang Q, Jiang Z, Zhao J, Sun B, Li Y 2015 *Vacuum* **115** 80
- [38] Motta C, El-Mellouhi F, Sanvito S 2015 *Sci. Rep.* **5** 12746
- [39] Madsen G K, Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 67
- [40] Yue S Y, Zhang X, Stackhouse S, Qin G, Di Napoli E, Hu M 2016 *Phys. Rev. B* **94** 075149
- [41] Blakemore J S 1985 *Solid State Physics* (Cambridge: Cambridge University Press) pp149–292
- [42] Ho C Y, Powell R W, Liley P E 1972 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1** 279
- [43] Ying T, Zheng M, Li Z, Qiao X 2014 *J. Alloys Compd.* **608** 19

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Electrical and thermal conductivity of Mg and typical Mg-Al alloys at high temperature and pressure*

CHEN Hao¹⁾ XU Yuanji¹⁾ XIAN Jiawei^{2)†} GAO Xingyu²⁾
TIAN Fuyang^{1)‡} SONG Haifeng²⁾

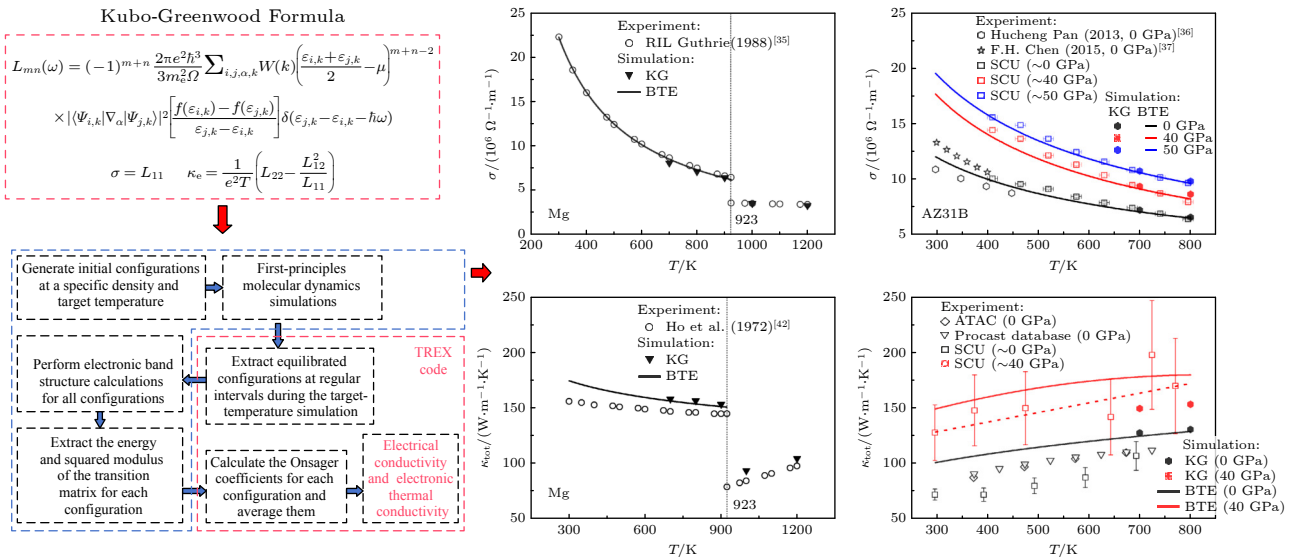
1) (Institute of Applied Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (National Key Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics and
Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

(Received 17 March 2025; revised manuscript received 18 May 2025)

Abstract

Metallic materials are widely used in the industrial field due to their excellent electrical transport properties and superior thermal dissipation performance. However, experimental measurements of electrical and thermal conductivity under high-temperature and high-pressure conditions are challenging and costly. This makes numerical simulation an efficient alternative solution. In this study, we develop a computational software named TREX (TRansport at EXtremes). It is based on the Kubo-Greenwood (KG) formula combined with first-principles molecular dynamics. This software is used to calculate electrical conductivity and electronic thermal conductivity. Using magnesium and magnesium-aluminum alloy AZ31B as research subjects, we systematically investigate their electrical and thermal transport properties. The temperature and pressure are in a range of 300–1200 K and 0–50 GPa, respectively. The method involves using first-principles molecular dynamics simulations to obtain equilibrium configurations of high-temperature disordered structures. Electrical conductivity and electronic thermal conductivity are calculated using the KG formula. Lattice thermal



* Project supported by the Funding of National Key Laboratory of Computational Physics and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52371174, 12204033).

† Corresponding author. E-mail: xian_jiawei@iapcm.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: fuyang@ustb.edu.cn

conductivity is determined by the Slack equation. To validate the reliability of our approach, we perform comparative calculations by using the Boltzmann transport equation. The research results are cross-verified with experimental data from Sichuan University and the Aerospace Materials Test and Analysis Center. The findings demonstrate that the maximum relative error between computational and experimental results is within 20%. This confirms the accuracy of our method. Additionally, we elucidate the variation patterns of electrical and thermal conductivity in magnesium and AZ31B alloy with temperature and pressure. These patterns include the reduction in electrical conductivity due to aluminum doping, the significant enhancement of conductivity under high pressure, and the unique temperature-induced thermal conductivity enhancement in AZ31B alloy. The TREX program developed in this study and the established performance dataset provide essential tools and data support. They are useful for research on electrical and thermal transport mechanisms in metallic materials under extreme conditions, and also for engineering applications. All the data presented in this paper are openly available at <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00128>.

Keywords: Kubo-Greenwood, magnesium and AZ31B alloy, electrical conductivity, thermal conductivity

PACS: 71.15.Mb, 72.15.Eb

DOI: [10.7498/aps.74.20250352](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250352)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250352](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250352)

专题: 原子分子和材料物性数据

低能区 N^{3+} 离子与 He 原子碰撞电荷转移截面研究*林晓贺^{1) #} 林敏娟^{2) #} 王堃⁵⁾ 吴勇³⁾ 任元¹⁾ 王瑜^{4) †} 李婕维⁶⁾

1) (航天工程大学, 北京 101416)

2) (齐齐哈尔大学理学院, 齐齐哈尔 161006)

3) (北京应用物理与计算数学研究所, 计算物理全国重点实验室, 北京 100088)

4) (太原科技大学应用科学学院, 太原 030024)

5) (山西大学环境科学研究所, 太原 030006)

6) (重庆理工职业学院, 重庆 410320)

(2025 年 4 月 30 日收到; 2025 年 5 月 30 日收到修改稿)

N^{3+} 离子与基态 He 原子碰撞过程在天体物理、星际空间和实验室等离子体环境中具有重要研究意义. 本文采用从头算的多参考单双激发组态相互作用方法精确计算了 $[NHe]^{3+}$ 碰撞体系的分子结构参数, 包括势能曲线和耦合矩阵元等. 基于计算得到的结构参数, 采用全量子分子轨道强耦合方法开展了低能 N^{3+} 离子与 He 原子碰撞电荷转移过程研究, 获得了能量在 $3.16 \times 10^{-3} \text{ eV}$ — 24 keV (即 $2.25 \times 10^{-4} \text{ eV/u}$ — 1.73 keV/u) 范围内的总单电荷、双电荷转移截面和态选择截面. 在计算中考虑了电荷平动因子、高角动量态对碰撞过程的影响, 发现高角动量态对电荷转移截面具有显著影响. 与现有实验和理论结果相比, 当前计算的单电荷和双电荷转移截面与实验测量值更为接近. 相较于 Liu 等 (2011 *Phys. Rev. A* **84** 042706) 未考虑高角动量态的研究, 当碰撞能量大于 10 eV/u 时, 其总单电荷转移截面约高出当前计算值 2—3 倍, 表明高角动量态对电荷转移过程具有显著影响. 同时研究表明单电荷转移截面远大于双电荷转移截面, 在碰撞电荷转移过程中占据主导地位. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00165> 中访问获取.

关键词: 电荷转移, 散射截面, 高角动量态

PACS: 25.40.Kv, 25.45.Kk, 25.55.Kr, 13.85.Lg

DOI: 10.7498/aps.74.20250581

CSTR: 32037.14.aps.74.20250581

1 引言

高电荷态离子与原子碰撞过程广泛存在于天体物理和实验室等离子体环境中^[1–5], 碰撞过程中会产生大量的激发态, 涉及复杂的多体关联问题. 碰撞反应的散射截面和速率系数等信息是揭示星际空间的物质分布和演化特性的重要参数. 在天文环境中, 电荷转移过程对低温低密度星际介质中各

种离子电离度分布具有重要影响. H, He 是星际空间中最丰富的中性粒子^[6]. 在实验室等离子体环境中, N 是磁约束聚变反应器中的主要轻杂质之一, He 是聚变反应的主要产物, 两者在等离子体的不同电离阶段以不同的相对能量出现^[7]. He 也是自然界中最简单的多电子原子^[8]. 因此, N^{3+} 离子与 He 原子的碰撞过程研究, 不仅对星际空间化学网络的建模、星际介质演化分布分析具有重要意义, 还可以为托卡马克等离子体的模拟与诊断提供关

* 国家自然科学基金 (批准号: 12203106, 12204288) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: wangy@tyust.edu.cn

键的理论支持.

目前对于 N^{3+} 离子与 He 原子碰撞过程, Kamber 等^[9] 在实验方面使用高分辨率平移能量增益谱测量了碰撞能量为 6, 9, 12 和 15 keV 时的 H_2 , He, Ne, Ar 与 N^{3+} 离子碰撞的单电子捕获截面, 在理论方面基于 LZ(Landau-Zener) 方法、AS(absorbing sphere) 模型、MS(Müller-Salzborn) 标度定律和经典过垒模型 (COB) 计算了在这 4 种能量下的单电子捕获截面. 但是, 他们的实验结果和理论结果之间存在很大差异, 理论结果将总截面高估了至少 3 倍. 2004 年, Ishii 等^[10] 在实验方面采用微型电子束离子源装置和八极离子束导向器, 测量了入射能量为 (1.0—1800) q eV 时, C^{q+} , N^{q+} 和 O^{q+} ($q = 2-6$) 离子与 He 碰撞的单电子和双电子捕获 (DEC) 截面. 在理论方面, 他们利用 COB 和多通道 LZ 模型对该碰撞过程进行模拟, 但是理论结果与实验结果依然存在很大的差异. 1979 年, Gardner 等^[11] 利用标准束气靶法测量了能量为 242 keV 时, N^{3+} 离子与 He 碰撞电荷转移截面. 2011 年, Liu 等^[7] 采用全量子分子轨道强耦合 (QMOCC) 方法, 考虑 18 个反应通道 (包含 10 个 $^1\Sigma$ 态和 8 个 $^1\Pi$ 态, 忽略了高角动量 $^1\Delta$ 态和三重态的影响), 对低能区的 N^{3+} 离子与 He 原子碰撞单-双电荷转移截面进行了研究. 在能量重叠区域, 双电子捕获截面与实验符合得很好, 但是单电子捕获截面依然存在较大差距, 约是实验值的 2—3 倍. 2019 年 Xu 等^[12] 采用冷靶反冲离子动量谱开展了 N^{3+} 离子与 He 原子碰撞的单电荷转移过程的研究. 研究表明当碰撞能量为 30 keV 时, 基态 $N^{3+}(1s^2)$ 离子与 He 原子碰撞时, 电荷转移形成 $N^{2+}(2s^2 2p^2 P)$ 态占据主导地位. 2024 年, Lin 等^[13] 采用光学势和半经典方法进一步研究了 N^{3+} 与 He 碰撞的低能区特性, 计算了辐射衰变截面, 发现其值较小 (小于 $4 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$), 为理解该碰撞体系的次要过程提供了补充.

本文采用从头算的多参考单双激发组态相互作用 (MRD-CI) 方法^[14-17] 精确计算 $[N\text{He}]^{3+}$ 碰撞体系的分子结构参数, 包括势能曲线、径向耦合矩阵元以及转动耦合矩阵元等. 基于计算得到的高精度结构参数, 采用 QMOCC 方法^[17-20] 开展了低能区 N^{3+} 离子与 He 原子碰撞单、双电荷转移过程的理论研究. 在计算过程中考虑了高角动量 $^1\Delta$ 态的影响, 获得了能量范围在 $2.25 \times 10^{-4} \text{ eV/u}$ — 1.73 keV/u 的总的单、双电荷转移截面和态选择截面.

2 理论方法

2.1 全量子分子轨道强耦合方法 (QMOCC)

QMOCC 方法^[17-20] 可以有效地处理重粒子碰撞过程中的电子-电子关联及电子-核关联效应, 是目前处理低能区重粒子碰撞过程最准确的方法. 该方法在质心坐标系下, 基于玻恩-奥本海默近似, 将体系的总波函数展开为核绝热波函数 $F_i(\mathbf{R})$ 与电子绝热波函数 $\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 的乘积:

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_i F_i(\mathbf{R}) \psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (1)$$

式中, $\mathbf{R}$ 和 $\mathbf{r}$ 分别表示为分子核间距和电子的坐标, ψ_i 对应通道态. 则薛定谔方程可写为

$$[\nabla_{\mathbf{R}}^2 \mathbf{I} - 2\mu(\mathbf{u} - E\mathbf{I})]F(\mathbf{R}) = (\mathbf{M}(\mathbf{R}) + \mathbf{P}(\mathbf{R}) \cdot \nabla_{\mathbf{R}})F(\mathbf{R}), \quad (2)$$

式中, μ 表示约化质量; $\mathbf{u}$ 为对角的绝热势矩阵, $u_{ij} = \varepsilon_j \delta_{ij}$, ε_j 是绝热态的本征能量; E 为碰撞能量; $\mathbf{I}$, $\mathbf{M}$, $\mathbf{P}$ 分别表示单位矩阵和耦合矩阵. 对 $F(\mathbf{R})$ 进行分波展开, 再将 (1) 式代入 (2) 中, 可得

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1) - \lambda^2}{R^2} - 2\mu(u(R) - E) \right] f^J(R) = (V^R(R) + V^C(R))f^J(R), \quad (3)$$

式中, λ 是对角矩阵, J 为总角动量; V^R 和 V^C 分别表示为径向耦合矩阵和转动耦合矩阵, 具体形式如下:

$$V_{ij}^R(R) = \left[\langle i | -\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{L_x^2 + L_y^2}{R^2} | j \rangle - 2 \langle i | \frac{\partial}{\partial R} | j \rangle \frac{\partial}{\partial R} \right] \delta_{\lambda_i \lambda_j}, \quad (4)$$

$$V_{ij}^C(R) = -2\delta_{\lambda_i, \lambda_j+1} [(J - \lambda_i)(J + \lambda_i + 1)]^{1/2} \frac{\langle i | iL_y | j \rangle}{R^2}, \quad (5)$$

其中, i, j 为波函数 ψ_i 和 ψ_j 的简写, 且 $\langle \psi_i | L_z^2 | \psi_j \rangle = \lambda_j^2 \delta_{ij}$; L_x , L_y , L_z 分别表示角动量在 x , y , z 方向的分量; λ_i 是对角矩阵元. 为了计算方便, 将势矩阵和耦合矩阵元变换到非绝热表象上. 令 $f^J = Cg^J$, f 与 g 分别为耦合方程的解, C 为正交变换矩阵.

当 $\lim R \rightarrow \infty, C(R) \rightarrow \mathbf{I}$ 且 $\frac{dC}{dR} + AC = 0$. 则非绝热表象下径向耦合方程 (3) 式可表示为

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1) - \lambda^2}{R^2} + 2\mu E \right] g_\gamma^J - 2\mu \sum_{\gamma'} U_{\gamma, \gamma'}(R) g_{\gamma'}^J = 0, \quad (6)$$

$$U_{\gamma, \gamma'}(R) \equiv [C(u - P)C^{-1}]_{\gamma\gamma'}, \quad (7)$$

式中, u 和 U 分别表示对角的绝热势与非绝热势矩阵, P 为转动耦合矩阵元. (6) 式满足如下边界条件:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} g_\gamma^J(R) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{k_\gamma}} [\delta_{\gamma, \gamma'} j_J(k_\gamma R) + K_{\gamma, \gamma'}^J \gamma \eta_J(k_\gamma R)],$$

$$k_\gamma = \sqrt{2\mu[E - \varepsilon_\gamma(\infty)]}, \quad (8)$$

其中 j_J 和 η_J 分别为规则和非规则的 Bessel-Ricatti 函数解, 与平面波的边界条件匹配, 或者对于库仑通道, 指规则和非规则 Coulomb 函数解. 采用 Johnson 的对数求导方法求解 (6) 式即可得到 K 矩阵, 进而获得碰撞散射 S 矩阵:

$$S_J = [I + iK_J]^{-1} [I - iK_J], \quad (9)$$

则从一个通道 i 到另一个通道 j 的非弹性散射截面为

$$\sigma_{(i \rightarrow j)} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_J (2J+1) |S_{J, i, j}|^2. \quad (10)$$

其中 k_i 是质心运动的初始动量.

2.2 分子结构计算

本文采用 MRD-CI 方法^[14-16] 计算了 $[\text{NHe}]^{3+}$

体系的势能曲线、偶极跃迁矩阵元、径向耦合矩阵元和转动耦合矩阵元. 在计算过程中, 采用 aug-cc-pVQZ 型基组以及弥散基来描述 He 原子与 N 原子. 对于 N 原子, 基组由 (28s, 10p, 4d, 3f, 2g) 收缩到 (22s, 7p, 4d, 3f, 2g). 对于 He 原子, 基组由 (11s, 3p, 3d, 2f) 收缩到 (7s, 3p, 3d). 在组态相互作用计算中, 组态阈值选取为 10^{-8} hartree, 作为判断计算收敛的依据. 在参考组态选择中, 对 1A1 对称类取 368 个主组态, 对 1B1 对称类取 266 个主组态. 对主组态考虑电子的单-双激发, 共计算了 NHe^{3+} 分子离子 1A1 对称类的 11 个 $^1\Sigma$ 态和 4 个 $^1\Delta$ 分子态, 1B1 对称类的 10 个 $^1\Pi$ 态. 计算的分子核间距为 1.00—100.00 a.u. 表 1 列出了所有分子态在渐近区对应的原子态 (其中 $\text{N}^{3+}(1s^2 2s^2 \ ^1S) + \text{He}(1s^2)$ 为入射通道, 其他为出射通道) 以及各能级大小, 并与 NIST^[21] 实验原子能级进行比较, 可以发现理论计算误差均在 0.06 eV 之内, 满足散射计算对分子结构精确度的要求. 基于计算得到的电子波函数, 即可得到散射计算所需要的径向以及转动耦合矩阵元. 当碰撞能量大于 1 keV/u 时, 电荷平动因子 (ETF) 对碰撞过程有着非常最重要的影响, 需要对径向耦合矩阵元和转动耦合矩阵元进行修正^[22-26]:

$$\langle \psi_i | \partial/\partial R - (\varepsilon_i - \varepsilon_j) \mathbf{z}^2 / 2R | \psi_j \rangle,$$

$$\langle \psi_i | iL_y + (\varepsilon_i - \varepsilon_j) \mathbf{z}x | \psi_j \rangle, \quad (11)$$

式中, ε_i 和 ε_j 表示两个态的电子能级, $\mathbf{z}^2$ 与 $\mathbf{z}x$ 表示电四极矩.

表 1 NHe^{3+} 单重态渐近区各能级与 NIST 表^[21] 中结果的对比

Table 1. Compared the energy levels in the asymptotic region of the singlet state of NHe^{3+} with the results in NIST^[21].

渐近原子态	分子态	Energy/eV		
		MRD-CI	NIST ^[21]	Errors
$\text{N}^{2+}(2s^2 2p \ ^2P^o) + \text{He}^+(1s)$	$1^1\Sigma, 1^1\Pi$	0.0000	0.0000	0.0000
$\text{N}^{2+}(2s \ 2p^2 \ ^2D) + \text{He}^+(1s)$	$2^1\Sigma, 1^1\Delta, 2^1\Pi$	12.5087	12.5254	0.0167
$\text{N}^{2+}(2s 2p^2 \ ^2P) + \text{He}^+(1s)$	$3^1\Pi$	18.0958	18.0863	0.0095
$\text{N}^{2+}(2s 2p^2 \ ^2S) + \text{He}^+(1s)$	$3^1\Sigma$	16.2564	16.2425	0.0139
$\text{N}^{3+}(2s^2 \ ^1S) + \text{He}(1s^2)$	$4^1\Sigma$	22.8803	22.8579	0.0224
$\text{N}^{2+}((2p^3 \ ^2D^o) + \text{He}^+(1s)$	$4^1\Pi, 2^1\Delta$	25.1239	25.1780	0.0541
$\text{N}^+(2s^2 2p^2 \ ^1D) + \text{He}^{2+}$	$5^1\Sigma, 5^1\Pi, 3^1\Delta$	26.7503	26.7150	0.0353
$\text{N}^{2+}(2s^2 3s \ ^2S) + \text{He}^+(1s)$	$6^1\Sigma$	27.4341	37.4380	0.0039
$\text{N}^{2+}(2p^3 \ ^2P^o) + \text{He}^+(1s)$	$7^1\Sigma, 6^1\Pi$	28.5454	28.5665	0.0211
$\text{N}^+(2s^2 2p^2 \ ^1S) + \text{He}^{2+}$	$8^1\Sigma$	28.9204	28.8690	0.0514
$\text{N}^{2+}(2s^2 3p \ ^2P^o) + \text{He}^+(1s)$	$9^1\Sigma, 7^1\Pi$	30.4405	30.4586	0.0181
$\text{N}^{2+}(2s^2 3d \ ^2D) + \text{He}^+(1s)$	$10^1\Sigma, 8^1\Pi, 4^1\Delta$	33.1233	33.1333	0.0100
$\text{N}^{2+}(2s 2p 3s \ ^2P^o) + \text{He}^+(1s)$	$11^1\Sigma, 9^1\Pi$	36.8428	36.8421	0.0007
$\text{N}^{2+}(2s 2p 3p \ ^2P) + \text{He}^+(1s)$	$10^1\Pi$	38.2795	38.3274	0.0479

3 结果与讨论

3.1 分子结构

基于 MRD-CI 方法精确计算了 NHe^{3+} 分子离子的势能曲线、径向耦合矩阵元和转动耦合矩阵元等. 图 1 所示为 NHe^{3+} 碰撞体系分子核间距 $R = 1.00\text{--}50.00$ a.u. 之间的单重态绝热势能曲线, 图中实线表示 $^1\Sigma$ 态, 长虚线表示 $^1\Pi$ 态, 虚线表示 $^1\Delta$ 态. 其中 $4^1\Sigma$ 态为初始通道, 其他通道为出射通道. 可以看出当 $R = 5.22$ a.u. 和 8.08 a.u. 时, $4^1\Sigma$ 态与 $3^1\Sigma$ 态、 $3^1\Sigma$ 态与 $2^1\Sigma$ 态之间存在明显的可避免交叉点. 在这些抗交叉区域, 发生电荷转移的概率非常大. 利用有限差分方法计算得到了具有相同对称性的所有态之间的径向耦合矩阵元. 图 2—图 4 分别给出了 Σ 态、 Π 态、 Δ 态相邻两通道之间的径向耦合矩阵元, 这决定了具有相同自旋和相同角动量 λ 的态之间的转移概率. 从图 2—图 4 可以

清楚地观察到, 各径向耦合矩阵元的极值位置都与图 1 中相应的绝热势能曲线之间的抗交叉点的位置一一对应. 在渐近区径向耦合矩阵元的大小趋近于零. 图 5 所示为 Σ 态与 Π 态、 Δ 态与 Π 态之间部分重要转动耦合矩阵元. 这些矩阵元都已经将 ETF 效应考虑在内, 决定了具有相同自旋但角动量 λ 相差 1 的态之间的转移概率. 从图 5 可以发现, 当 $R < 10.00$ a.u. 时, 转动耦合矩阵元存在一些比较明显的结构. 在 QMOCC 计算中, 转动耦合矩阵元需要除以 R^2 , 因此在渐进区转动耦合矩阵元也会逐渐趋近于零.

3.2 散射截面

基于 QMOCC 方法, 开展了碰撞能量范围在 3.16×10^{-3} eV—24 keV (即 2.25×10^{-4} eV/u—1.73 keV/u) 之间的 N^{3+} 离子与基态 He 原子碰撞非辐射电荷转移过程的研究. 在计算过程中考虑了 10 个 $^1\Sigma$ 态、8 个 $^1\Pi$ 态, 特别包含了 4 个高角动量

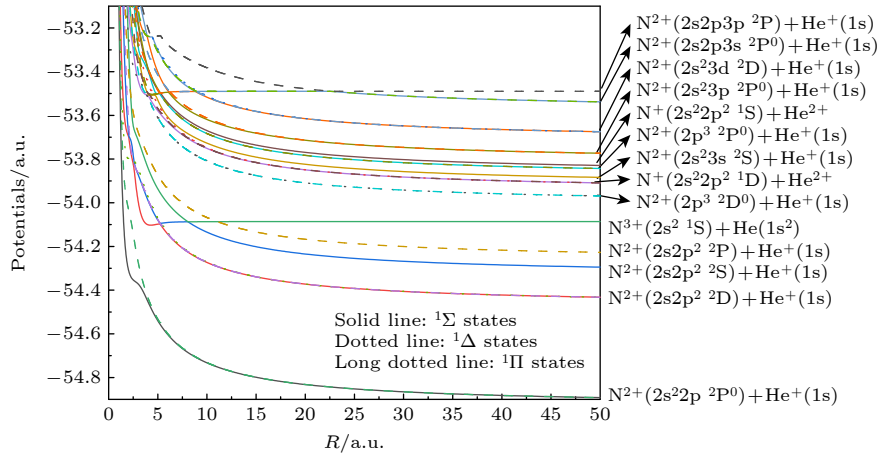


图 1 NHe^{3+} 碰撞体系单重态的绝热势能曲线

Fig. 1. Adiabatic potential curves of the singlet of NHe^{3+} collision system.

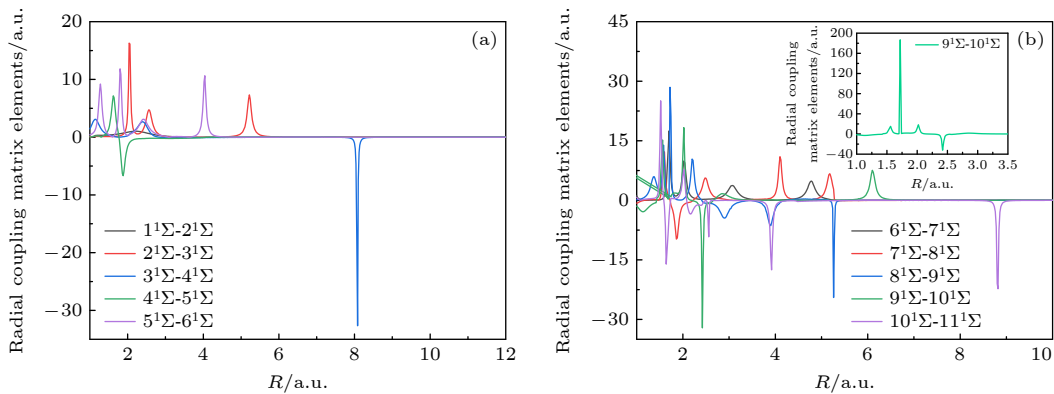


图 2 NHe^{3+} 碰撞体系单重态相邻两 $^1\Sigma$ 态间的径向耦合矩阵元

Fig. 2. Radial coupling matrix elements between the adjacent $^1\Sigma$ states for NHe^{3+} collision system.

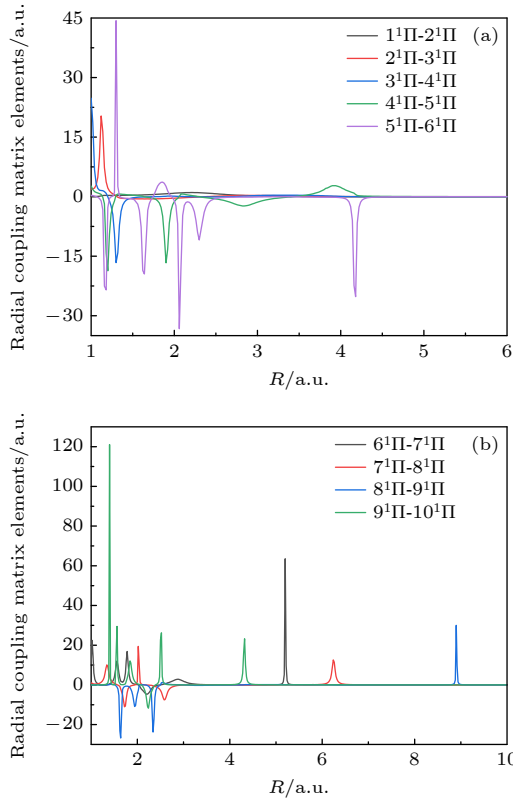


图 3 NHe³⁺碰撞体系单重态相邻两¹Π态间的径向耦合矩阵元

Fig. 3. Radial coupling matrix elements between the adjacent ¹Π states for NHe³⁺ collision system.

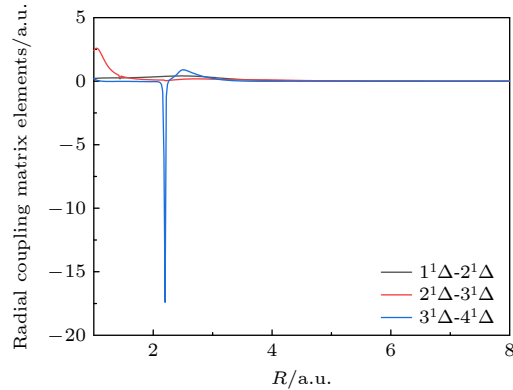


图 4 NHe³⁺碰撞体系单重态相邻两¹Δ态间的径向耦合矩阵元

Fig. 4. Radial coupling matrix elements between the adjacent ¹Δ states for NHe³⁺ collision system.

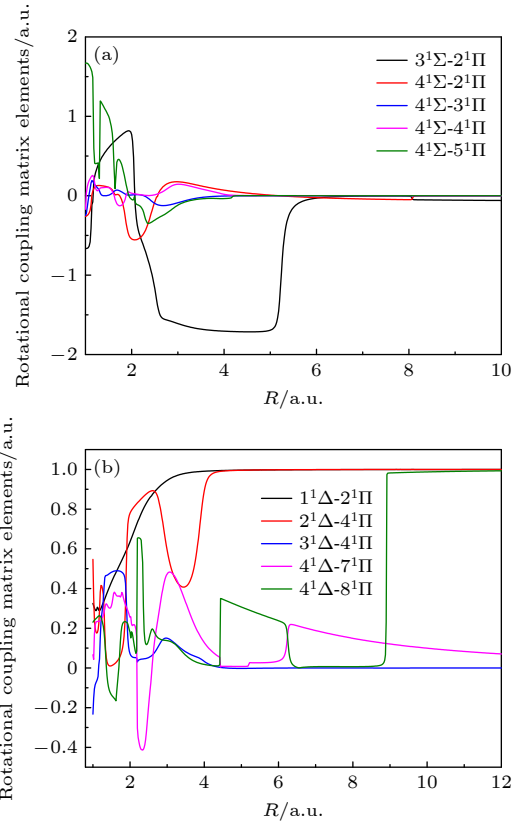


图 5 NHe³⁺碰撞体系单重态部分重要的转动耦合矩阵元

Fig. 5. Some important singlet rotational coupling matrix elements for NHe³⁺ collision system.

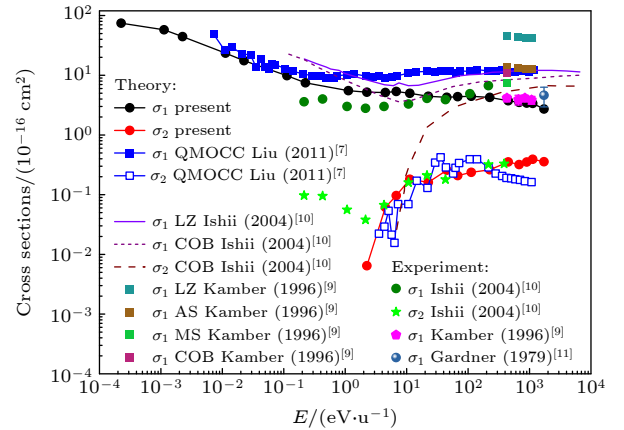


图 6 N³⁺离子与基态 He 原子碰撞总的单、双电荷转移截面

Fig. 6. Total single and double charge transfer cross sections in N³⁺-He collisions.

¹Δ 态, 得到了总的单电荷转移截面、总的双电荷转移截面和态选择截面. 图 6 所示为基于 QMOCC 方法计算得到的碰撞能量在 2.25×10^{-4} eV/u—1.73 keV/u 之间的总的单电荷转移截面和总的双电荷转移截面与其他理论 (Liu 等^[7]采用 QMOCC 方法计算得到的结果, Ishii 等^[10]采用 LZ, COB 方

法计算得到的结果, Kamber 等^[9]采用 LZ, AS, MS, COB 方法计算得到的理论结果) 和实验测量值 (Ishii 等^[10]、Kamber 等^[9]以及 Gardner 等^[11]的实验测量值) 之间的对比. 图中 σ_1 表示总的单电荷转移截面, σ_2 表示总的双电荷转移截面. 从图 6 可以看出, 总的单电荷转移截面要比总的双电荷转移截

面大得多,所以在碰撞电荷转移过程中,单电荷转移过程占据主导地位.随着能量的增大,总的单电荷转移截面逐渐降低,总的双电荷转移截面逐渐增大.在能量重叠区域,对于总的双电荷转移截面,本文计算结果与 Ishii 等^[10]的实验值符合得很好.对于总的单电荷转移截面,当碰撞能量小于 0.2 eV/u 时,本文计算结果与 Liu 等^[7]采用 QMOCC 方法计算得到的结果符合得很好.当碰撞能量在 0.2—22 eV/u 时,本文计算结果与其他理论结果相比更接近实验值,比 Ishii 等^[10]的实验结果略高但趋势保持一致.当碰撞能量在 22 eV/u—1.73 keV/u 时,本文计算结果与 Ishii 等^[10]、Kamber 等^[9]以及 Gardner 等^[11]的实验测量结果在误差范围内符合得很好.需要说明的是,本工作和 Liu 等^[7]虽然都采用 QMOCC 方法来计算电荷转移截面,但是 Liu 等^[7]在计算过程中只考虑了 10 个 $^1\Sigma$ 态和 8 个 $^1\Pi$ 态,忽略了 $^1\Delta$ 态的作用,其计算结果高于 Ishii 等^[10]、Kamber 等^[9]的实验测量值,约是实验值的 2—3 倍.而我们在计算过程中考虑这些态的同时还考虑了高角动量态 $^1\Delta$ 态的作用,并且对于基组进行优化,因此计算结果更接近实验值.尤其在能量大于 22 eV/u 时,本文计算结果与现有实验值符合得很好.可以发现高角动量态对电荷转移截面的影响显著.

图 7 所示为 N^{3+} 离子与基态 He 原子碰撞电荷转移形成 N^+ 离子的双电荷转移态选择截面.对于双电荷转移过程来说,随着能量的增大,电荷转移形成 $N^+(2s^22p^2\ ^1D)$ 占据主导地位.图 7 还显示了本文 QMOCC 理论计算结果与 Liu 等^[7]的 QMOCC

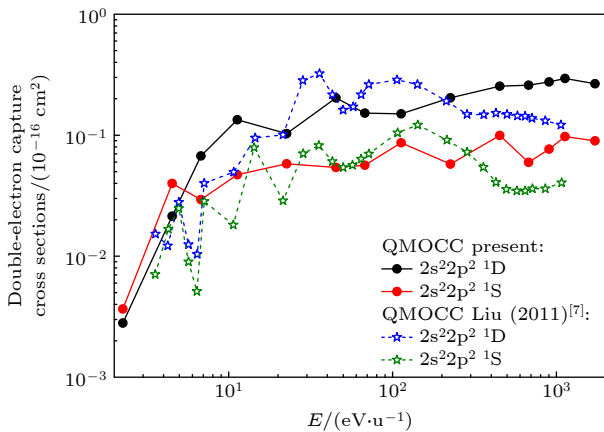


图 7 N^{3+} 离子与基态 He 原子碰撞电荷转移形成 N^+ 离子的态选择截面

Fig. 7. State selective cross sections for charge transfer to N^+ ion in N^{3+} -He collisions.

的理论计算结果.可以发现,本文计算结果与 Liu 等^[7]的计算结果存在明显差异,这种差异在低能区 ($E < 57$ eV/u),没有反映到总的双电荷转移截面上,但是当碰撞能量高于 57 eV/u 时,对总的双电荷转移截面有明显的影 响.这种差异存在的原因主要来源于计算过程中对组态优化的不同和考虑高角动量态的影响.

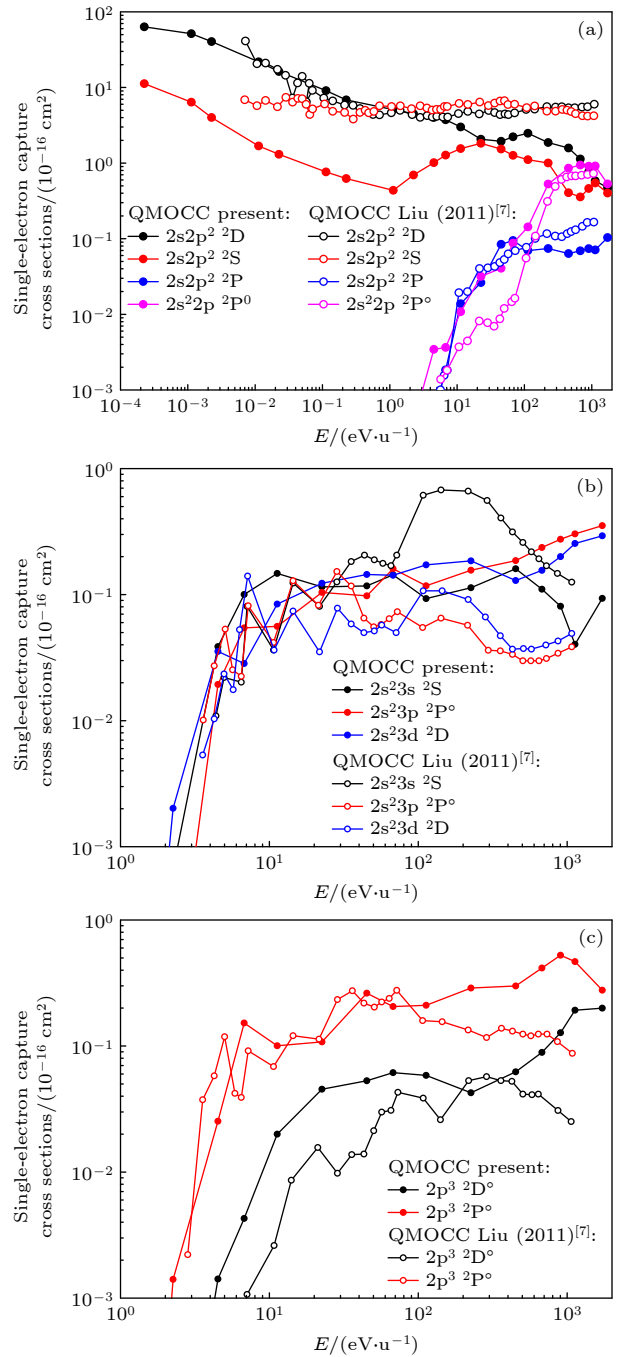


图 8 N^{3+} 离子与基态 He 原子碰撞电荷转移形成 N^{2+} 离子的态选择截面

Fig. 8. State selective cross sections for charge transfer to N^{2+} ion in N^{3+} -He collisions.

图 8 为 N^{3+} 离子与基态 He 原子碰撞电荷转移形成 N^{2+} 离子的单电荷转移态选择截面. 当碰撞能量低于 677 eV/u 时, 电荷转移形成 $N^{2+}(2s2p^2\ ^2D)$ 占据主导地位. 当碰撞能量为 677 eV/u—1.73 keV/u 时, 电荷转移形成 $N^{2+}(2s^22p\ ^2P^\circ)$ 占据主导地位. 还可以发现, 对于电荷转移形成 $N^{2+}(2s2p^2\ ^2D)$ 的散射截面, 当能量低于 7 eV/u 时, 本文计算结果与 Liu 等^[7]的计算结果符合得很好, 当能量高于 7 eV/u 时, 本文计算结果小于 Liu 等^[7]的计算结果. 对于电荷转移形成 $N^{2+}(2s2p^2\ ^2S)$ 的散射截面, 本文计算结果明显小于 Liu 等^[7]的计算结果. 对于电荷转移形成其他态的单电荷转移截面, 本文计算结果与 Liu 等^[7]的计算结果也存在一定的差异, 所以高角动量态对碰撞电荷转移过程具有重要的影响.

4 结 论

本文基于 QMOCC 方法开展了低能区 N^{3+} 离子与基态 He 原子碰撞单、双电荷转移过程研究. 采用 MRD-CI 量化程序包计算得到了 $[NHe]^{3+}$ 碰撞体系的势能曲线、径向耦合矩阵元和转动耦合矩阵元. MRD-CI 方法集合了 HF-SCF 计算和 MRCI 计算的功能, 可以有效地处理电子关联问题, 获得高精度的分子离子激发态. 对于径向和转动耦合矩阵元, 对其进行 ETF 因子修正. 在当前的 QMOCC 计算中, 考虑 10 个 $^1\Sigma$ 态、8 个 $^1\Pi$ 态和 4 个 $^1\Delta$ 态, 得到了能量范围在 2.25×10^{-4} eV/u—1.73 keV/u 的总的单、双电荷转移截面和态选择截面. 计算结果与现有理论和实验结果进行比较, 可以发现对于总的双电荷转移截面, 我们计算值与实验值符合得很好. 对于总的单电荷转移截面, 当碰撞能量为 0.2—11 eV/u 时, 当前的 QMOCC 结果略高于实验结果. 当碰撞能量高于 11 eV/u 时, 当前的 QMOCC 结果与实验结果符合得很好. 总的单电荷转移截面明显大于总的双电荷转移截面, 并占据主导地位. 对于单电荷转移过程, 可以发现电荷转移形成 $N^{2+}(2s2p^2\ ^2D)$ 和 $N^{2+}(2s^22p\ ^2P^\circ)$ 至关重要. 当前的 QMOCC 计算结果与 Liu 等^[7]的计算结果相比较, 可以发现存在明显的差异, 所以高角动量态对电荷转移过程有着非常重要的影响. 后续将进一步开展 ETF 因子、多通道耦合效应、高角动量态对高离化度离子与原子碰撞过程的影响.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00165> 中访问获取.

参考文献

- [1] Zhu Y H, Yuan X, Wu Y, Wang J G 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 163401 (in Chinese) [朱宇豪, 袁翔, 吴勇, 王建国 2023 物理学报 **72** 163401]
- [2] Liu C H 2009 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: University of the Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [刘春华 2009 博士学位论文 (北京: 中国科学院大学)]
- [3] Gao Z M, Chen X M, Liu Z Y, Ding B W, Lu Y X, Fu H B, Liu Y W, Du J, Cui Y, Shao J X, Zhang H Q, Sun G Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2079 (in Chinese) [高志民, 陈熙萌, 刘兆远, 丁宝卫, 鲁彦霞, 付宏斌, 刘玉文, 杜娟, 崔莹, 邵剑雄, 张红强, 孙光智 2007 物理学报 **56** 2079]
- [4] Lin X H 2019 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Beijing Institute of Technology) (in Chinese) [林晓贺 2019 博士学位论文 (北京: 北京理工大学)]
- [5] Rice J E, Marmar E S, Terry J L, Källne E, Källne J 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 50
- [6] Steigman G 1975 *Astrophys. J.* **199** 642
- [7] Liu X J, Wang J G, Qu Y Z, Buenker R J 2011 *Phys. Rev. A* **84** 042706
- [8] Mondal M, Mandal B, Mistry T, Jana D, Purkait M 2024 *Chin. Phys. B* **33** 113401
- [9] Kamber E Y, Akgüngör K, Leather C, Brenton A G 1996 *Phys. Rev. A* **54** 1452
- [10] Ishii K, Itoh A, Okuno K 2004 *Phys. Rev. A* **70** 042716
- [11] Gardner L D, Bayfield J E, Koch P M, et al. 1979 *Phys. Rev. A* **20** 766
- [12] Xu J W, Zhu X L, Feng W T, et al. 2019 *X-Ray Spectrometry* **49** 85
- [13] Lin M J, Li R, Lin X H, Ren X H 2024 *IEEE Academic International Symposium on Optoelectronics and Microelectronics Technology (AISOMT)* Harbin, China, November 21–22, 2024 p139
- [14] Buenker R J, Liebermann H P, Izgorodina E I 2003 *Chem. Phys.* **291** 115
- [15] Buenker R J, Peyerimhoff S D 1974 *Theoret. Chim. Acta* **35** 33
- [16] Krebs S, Buenker R J 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 5613
- [17] Wu Y, Liu L, Wang J G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 947 (in Chinese) [吴勇, 刘玲, 王建国 2008 物理学报 **57** 947]
- [18] Nolte J L, Stancil P C, Liebermann H P, Buenker R J, Hui Y, Schultz D R 2012 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45** 245202
- [19] Zygelman B, Cooper D L, Ford M J, Dalgarno A, Gerratt J, Raimondi M 1992 *Phys. Rev. A* **46** 3846
- [20] Wu Y, Stancil P C, Liebermann H P, et al. 2011 *Phys. Rev. A* **84** 022711
- [21] Kramida, A, Ralchenko Y, Reader J, NIST ASD Team 2024 *NIST Atomic Spectra Database (Ver. 5.12)* [2025-4-29]
- [22] Errea L F, Mendez L, Riera A 1982 *J. Phys. B* **15** 101
- [23] Bacchus M C, Ceyzeriat P 1998 *Phys. Rev. A* **58** 1162
- [24] Errea L F, Harel C, Jouini H, et al. 1994 *J. Phys. B* **27** 3603
- [25] Wang K, Dong C, Qu Y Z, et al. 2023 *Chin. Phys. B* **32** 083103
- [26] Wang K, Wang X X, Qu Y Z, Liu C H, Liu L, Wu Y, Buenker R J 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 023401

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Charge transfer cross sections of collisions of N^{3+} ions with He atoms in low energy region^{*}

LIN Xiaohe^{1) #} LIN Minjuan^{2) #} WANG Kun⁵⁾ WU Yong³⁾REN Yuan¹⁾ WANG Yu^{4) †} LI Jiewei⁶⁾¹⁾ (*Space Engineering University, Beijing 101416, China*)²⁾ (*College of Science, College of Science, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China*)³⁾ (*National Key Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China*)⁴⁾ (*School of Applied Science, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*)⁵⁾ (*Institute of Environmental Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)⁶⁾ (*Chongqing Polytechnic Institute, Chongqing 410320, China*)

(Received 30 April 2025; revised manuscript received 30 May 2025)

Abstract

The collision process between N^{3+} ions and He atoms is of great significance in astrophysics, interstellar space and laboratory plasma environment. The single- and double-charge transfer processes for the collisions of N^{3+} with He atoms are studied by using the quantum-mechanical molecular-orbital close-coupling (QMOCC) method. The *ab initio* multireference single- and double-excitation configuration interaction (MRD-CI) methods are employed to obtain the adiabatic potentials and the radial and rotational coupling matrix elements that are required in the QMOCC calculation. In the present QMOCC calculations, 10 $^1\Sigma$ states, 8 $^1\Pi$ states and 4 $^1\Delta$ states are considered, and total single- and double-charge transfer cross sections and state selection cross sections are calculated in an energy region from 3.16×10^{-3} eV–24 keV (i.e., 2.25×10^{-4} eV/u–1.73 keV/u). Comparison of our results with the previous theoretical and experimental results shows that our results agree well with the experimental values for the total double-charge transfer (DCT) cross sections. For the total single-charge transfer (SCT) cross sections, our QMOCC results are slightly higher than the experimental results in an energy region of 0.2–11 eV/u. When the energy is higher than 11 eV/u, the present QMOCC results are in good agreement with the experimental results. The total SCT cross section is significantly larger than the total DCT cross section, so SCT process is a dominant reaction process. For the SCT process, it can be observed that the charge transfer to $\text{N}^{2+}(2s2p^2\ ^2D)$ and $\text{N}^{2+}(2s2p^2\ ^2P^\circ)$ is very important. It should be noted that although we and Liu et al. (*Phys. Rev. A* 2011 **84** 042706) both used the QMOCC method to study the charge transfer cross section, our calculation results are still significantly different from their calculation results. It is due to the fact that Liu et al.'s calculations only considered 10 $^1\Sigma$ states and 8 $^1\Pi$ states, and ignored the effect of $^1\Delta$ states.

The datasets presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00165>.

Keywords: charge transfer, cross sections, high angular momentum states

PACS: 25.40.Kv, 25.45.Kk, 25.55.Kr, 13.85.Lg

DOI: 10.7498/aps.74.20250581

CSTR: 32037.14.aps.74.20250581

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12203106, 12204288).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: wangy@tyust.edu.cn

专题: 原子分子和材料物性数据

$Z = 6—51$ 间类锂离子等电子序列 激发能及辐射跃迁速率*

赵嘉勋 武晨晟[†] 宋庆和[‡]

(昆明理工大学理学院物理系, 昆明 650500)

(2025 年 5 月 8 日收到; 2025 年 7 月 14 日收到修改稿)

本文基于多组态 Dirac-Fock 方法 (multi-configuration Dirac-Fock, MCDF) 和组态相互作用方法 (configuration interaction, CI) 系统计算了类锂等电子序列 $Z = 6—51$ 间 C^{3+} , F^{6+} , Mg^{9+} , P^{12+} , Ar^{15+} , Sc^{18+} , Cr^{21+} , Co^{24+} , Zn^{27+} , As^{30+} , Kr^{33+} , Y^{36+} , Mo^{39+} , Rh^{42+} , Cd^{45+} , Sn^{37+} , Sb^{38+} 共 17 种离子 $1s^2nl$ ($n \leq 4$, $l \leq 3$) 对应的 15 个能级激发能以及能级间的所有电偶极 (E1)、磁偶极 (M1) 和电四极 (E2) 跃迁速率. 将所得计算结果与 NIST 数据库及先前的一些理论结果进行对比, 当前的绝大部分激发能计算结果与 NIST 数据的差异在 0.02% 以内, 且显著优于先前同样采用 MCDF+CI 方法得到的理论结果. 而大部分跃迁速率计算结果与 NIST 数据的差异亦在 5% 以内, 部分与 NIST 数据差异较大的激发能以及跃迁速率数据, 当前的结果与先前同样采用 MCDF+CI 方法得到的理论结果相符, 这一结果提示未来需对这些跃迁进行更加深入的理论和实验研究. 本研究可为未来天体和实验室等离子体的实验诊断和理论模拟提供了精确的数据支撑. 本文数据集可在 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00154> 中访问获取.

关键词: 类锂离子, 原子结构, 多组态 Dirac-Fock 方法, 辐射跃迁速率**PACS:** 31.15.ag, 31.15.am, 32.30.-r**DOI:** 10.7498/aps.74.20250611**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250611

1 引言

类锂离子由于具有在多电子离子中较简单的电子结构, 方便进行高精度的理论计算, 并用于研究诸如 Breit 效应等阶相对论和量子电动力学 (quantum electrodynamics, QED) 修正的影响及标度规律^[1-3]. 此外, 类锂离子及其特征谱线广泛存在于诸如惯性约束聚变、太阳日冕、X 射线自由电子激光实验等各类天体和实验等离子体中^[4,5], 这些谱线可作为诊断诸如元素丰度、温度、密度等等离子体参数的关键探针^[6,7]. 然而, 精确解读天体和

实验室等离子体光谱需要完备而准确的原子数据支持, 包括能级、辐射跃迁速率等. 其中, 电偶极 (E1) 跃迁主导大多数光谱, 但随着核电荷数增大, 电四极 (E2) 和磁偶极 (M1) 跃迁在特定场景下具有不可忽视的作用^[8].

数十年来, 理论和实验上已有很多关于类锂离子等电子序列能级和跃迁速率的工作^[3,9-23]. 在理论计算领域, 诸如多体微扰 (many-body perturbation-theory, MBPT)、全实加关联 (full-core plus correlation, FCPC)、多组态 Dirac-Fock (multi-configuration Dirac-Fock, MCDF) 和组态相互作用 (configuration interaction, CI) 等方法在以往均被

* 国家自然科学基金 (批准号: 12204057)、云南省基础研究计划 (批准号: 202401CF070090) 和计算物理全国重点实验室资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: 20220209@kust.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: songqinghe@kust.edu.cn

用于类锂离子等电子序列计算. 例如早在 1988 年, Johnson 等^[3]即使用 MBPT 方法计算了核电荷数 $Z = 3-92$ 类锂离子基态 $[1s^2s]_{1/2}$ 以及最低两个激发态 $[1s^2p]_{1/2, 3/2}$ 的能量; 之后在 2005 年, Gu^[15]使用 MBPT 结合 CI 方法, 进一步计算了核电荷数 $Z \leq 60$ 的离子 (包括类锂离子等电子序列) $1s^22l^q$ ($q \leq 8$) 对应能级的能量; 2011 年, Sapirstein 和 Cheng^[16]使用 S 矩阵 (S-matrix) 方法进一步计算了 $Z = 10-100$ 间类锂离子的基态及最低两个激发态的能量, 并在计算中更为细致地考虑了 QED 修正的影响; 2017 年, Yerokhin 等^[17]使用 CI 方法研究了 $Z = 6-17$ 间类锂离子 $1s^22l$ 和 $1s^22l'$ 对应能级的能量. 而对于更高激发态的能量、能级间跃迁速率及振子强度, 1992—1993 年, Wang 等^[19,21,22]使用 FCPC 方法并考虑相对论微扰修正计算了类锂离子等电子序列 $Z = 3-10$ 之间 $1s^2nl$ ($n \leq 5, l \leq 3$) 对应能级的非相对论能级能量以及精细结构劈裂. 这一方法后来也被国内研究组广泛用于计算类锂离子等电子序列的计算, 并将核电荷数 Z 进一步拓展到了 11—30 之间^[18,20,24]. 2002 年, Nahar^[25]使用 Breit-Pauli R 矩阵 (Breit-Pauli R-matrix, BPRM) 方法系统计算了 $Z = 6-28$ 间 15 种离子 $1s^2nl$ ($n \leq 10, l \leq 9$) 对应能级的能量及能级间 E1 跃迁的跃迁速率及振子强度. 在 2010—2013 年间, Aggarwal 等^[9-11]基于 MCDF 和 CI 方法, 系统计算了 $Z = 7-28$ 间离子 $1s^2nl$ ($n \leq 5, l \leq 4$) 对应能级的能量以及能级间的 E1 跃迁的跃迁速率及振子强度, 并计算了能级间 E2, M1 和磁四极跃迁 (M2) 的跃迁速率. 而在 2017 年, 同样使用 MCDF 和 CI 方法, Khatri 等^[12]计算了 $Z = 32-56$ 间 7 种离子 $1s^2nl$ ($n \leq 3, l \leq 2$) 对应能级的能量及能级间的 E1 跃迁的跃迁速率和振子强度.

然而, 总结先前关于类锂离子结构计算的工作可以发现, 过去的工作多集中于对类锂离子基态 $[1s^2s]_{1/2}$ 以及最低两个激发态 $[1s^2p]_{1/2, 3/2}$ 能级能量及能级间 E1 跃迁速率和振子强度的精密计算^[3,14-17,23]; 对于更高激发态的能量以及能级间跃迁速率和振子强度的计算, 则主要集中于较低离化度离子 ($Z \leq 30$)^[9-11,18-22,24,25], 而对于更高离化度离子的计算较少, 关于跃迁的计算也集中于 E1 跃迁^[12,13], 且现有数据库 (如 NIST^[26] 等) 对高离化态类锂离子 ($Z \geq 30$) 跃迁速率的收录亦极为有限, 极少关于 E2/M1 等禁戒跃迁的数据收录^[26]. 因此当前类锂离子等

电子序列相关的数据难以满足高 Z 离子在天体与实验室等离子体中的光谱诊断和应用需求.

相比于先前使用的诸如 BPRM, FCPC 等方法, 在 MCDF 方法中, 由于直接基于 Dirac 方程, 相对论效应可被天然包含. 而相比于 MBPT 方法和 S 矩阵方法, MCDF 方法更擅于处理关联效应较强的体系. 同时, MCDF 方法又可以通过逐渐扩大基组规模以充分考虑电子间关联效应的影响, 提高计算精度. 因此, 当前 MCDF 方法已经成为多电子原子结构计算中最常用的方法之一, 亦被广泛用于类锂离子等电子序列原子结构及原子参数的计算^[9-14].

本研究使用当前广泛应用的原子结构计算程序包 GRASP2018^[27,28], 基于 MCDF 和 CI 方法^[29], 并充分考虑 Breit 效应与真空极化等阶相对论和 QED 修正的影响, 系统计算了类锂离子等电子序列 $Z = 6-51$ 的 C^{3+} , F^{6+} , Mg^{9+} , P^{12+} , Ar^{15+} , Sc^{18+} , Cr^{21+} , Co^{24+} , Zn^{27+} , As^{30+} , Kr^{33+} , Y^{36+} , Mo^{39+} , Rh^{42+} , Cd^{45+} , Sn^{37+} , Sb^{38+} 共 17 种离子 $1s^2nl$ ($n \leq 4, l \leq 3$) 对应的 15 个能级的能量以及能级间的 E1, M1 和 E2 跃迁速率. 通过与 NIST 数据库数据和先前理论数据进行比较^[9-13,15,16,25,26], 与 NIST 数据的相对差异显著小于先前同样采用 MCDF+CI 方法的计算结果. 本工作可为未来天体和实验室等离子体的实验诊断和理论模拟提供精确数据支撑.

2 理论方法

N 电子-原子 (离子) 体系的径向 Dirac-Coulomb 哈密顿量表示为

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

式中 $\mathbf{p}_i$ 是第 i 个电子的动量算符; c 是真空中光速; $\boldsymbol{\alpha}$ 和 β 是 4×4 的 Dirac 矩阵, $\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$, $\boldsymbol{\sigma}$ 是泡利矩阵, $\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$, I 是 2×2 的单位矩阵. 第 2 个求和项是电子间的相互作用项, $\mathbf{r}_i$ 和 $\mathbf{r}_j$ 是第 i 个电子和第 j 个电子的位置矢量. 基于 Dirac-Coulomb 哈密顿量需要求解的本征值问题为

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

其中, $|\Gamma P J M\rangle$ 代表原子的第 Γ 个态的原子态波

函数 (atomic state function, ASF), 其是一个 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 states function, CSF) $|ΓPJM\rangle$ 的线性组合:

$$|ΓPJM\rangle = \sum_{i=1}^{n_c} C_i^Γ |\gamma PJM\rangle, \quad (3)$$

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 $|\gamma PJM\rangle$ 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, AO) 的 Slater 行列式通过线性组合得到. $\hat{H}^{DC}$ 为哈密顿量以组态波函数为基展开得到的哈密顿矩阵. 对单电子轨道波函数变分就得到了关于径向波函数的多组态 Dirac-Fock 方程组, 然后通过多组态自洽场 (multi configuration self-consistent field, MCSCF) 方法求解就可得到单电子轨道波函数, 此即为 MCDF 方法. 在获得单电子轨道波函数后, 可根据单电子轨道波函数构建组态波函数, 然后选取适当的组态波函数构建 Hilbert 空间中的一组基矢, 充分考虑电子间关联效应的影响, 在这一组基矢下获得哈密顿矩阵并求解本征值问题 (2), 从而获得不同能级对应的原子态波函数以及本征能量, 此即为 CI 方法. 在构建哈密顿矩阵并对角化的过程中, 可将高阶相对论和 QED 修正, 如 Breit 效应、真空极化、自能修正等项加入哈密顿量中, 从而充分考虑其对波函数和能量的影响.

利用 MCDF+CI 方法获得原子态波函数后, 可以使用初末态的波函数计算两个态之间的跃迁速率, 具体计算式如下 [29]:

$$A_{\beta\alpha}^\gamma = \frac{2\omega}{c} \frac{(2J_\alpha+1)}{(2L+1)(2J_\beta+1)} |\langle \Gamma_\alpha P_\alpha J_\alpha \| O^L \| \Gamma_\beta P_\beta J_\beta \rangle|^2, \quad (4)$$

式中下标 α 和 β 分别表示较低能级和较高能级, ω 为跃迁能量, $\langle \Gamma_\alpha P_\alpha J_\alpha \| O^L \| \Gamma_\beta P_\beta J_\beta \rangle$ 为两能级间的约化跃迁矩阵元, O^L 为电磁跃迁多极矩算符, L 为跃迁阶数.

本文使用 GRASP2018 程序包进行相应 MCDF 和 CI 计算. 在具体计算时, 选取恰当的计算方案是 MCDF 和 CI 计算中最先需要仔细考量的问题. 通常而言, 我们称达到计算所需精度的一组由组态波函数构成的函数基为准完备基. 准完备基中, 构

成组态波函数的单电子轨道波函数同时包含了一系列锁节点的光谱轨道和不锁节点的臆轨道. 选取占据轨道及问题所涉及的激发轨道为锁节点的光谱轨道. 然后对这些光谱轨道使用 MCSCF 方法进行优化, 由这些优化后的单电子轨道波函数组合得到一组组态波函数. 之后逐层加入臆轨道及臆轨道涉及的组态以充分考虑电子间关联效应的影响, 进一步通过 MCSCF 方法优化目标能级及新增臆轨道. 臆轨道可看作其他束缚轨道及连续轨道的一组线性组合, 将其他束缚轨道及连续轨道的贡献用一个波包来代替. 臆轨道完全由 MCDF 方法变分并由 MCSCF 方法得到, 且不锁节点数. 随着更多的臆轨道和组态加入, 进一步扩展计算的基组规模, 当计算精度达到所需精度时, 称此时所用的基组为准完备基. 在准完备基确定后, 固定所有原子轨道波函数, 并基于由这些原子轨道波函数构成的组态波函数, 通过 CI 方法对角化哈密顿矩阵, 从而最终获得所需原子态波函数及能级能量. 使用准完备基方法可在使用有限的计算量的情况下得到尽可能可靠的结果, 且由于基组是逐步扩大的, 有利于对计算误差进行逐层分析.

3 计算结果

具体而言, 本文计算 $Z = 6-51$ 中共 17 个元素基态及最低 14 个激发态的能量及能级间的 E1, M1 和 E2 跃迁的跃迁速率. 在波函数准备阶段: 首先, 使用 MCSCF 方法, 选取 1s, 2s, 2p 轨道为光谱轨道, 利用 $1s^2 2s$, $1s^2 2p$ 两个参考组态对应的 3 个细致组态, 优化所有 3 个对应能级及 1s, 2s, 2p 轨道, 从而得到基组 ($n \leq 2$). 在此基础上固定 1s, 2s, 2p 轨道, 添加 3s, 3p, 3d 轨道作为光谱轨道, 增加 $1s^2 3s$, $1s^2 3p$, $1s^2 3d$ 三个参考组态对应的 5 个细致组态, 并优化所有 8 个能级及 3s, 3p, 3d 轨道, 进一步扩大基组规模得到基组 ($n \leq 3$). 之后, 进一步固定已优化轨道, 添加 4s, 4p, 4d, 4f 轨道作为光谱轨道, 增加 $1s^2 4s$, $1s^2 4p$, $1s^2 4d$, $1s^2 4f$ 四个参考组态对应的 7 个细致组态, 优化所有 15 个能级及 4s, 4p, 4d, 4f 轨道, 从而得到基组 ($n \leq 4$). 随后, 固定上述所有光谱轨道, 进一步加入 $n = 5$ 的轨道作为臆轨道, 以 $1s^2 2s$, $1s^2 2p$, $1s^2 3s$, $1s^2 3p$, $1s^2 3d$, $1s^2 4s$, $1s^2 4p$, $1s^2 4d$, $1s^2 4f$ 为参考组态, 允许电子通过单双激发到达更高轨道, 从而产生包含

$n = 5$ 轨道的新的组态列表, 优化能量最低的 15 个能级以及 $n = 5$ 的所有轨道, 从而得到基组 ($n \leq 5$). 最后, 重复上一步过程, 固定已优化的所有轨道, 并逐步加入 $n = 6$ 及更高的轨道作为赝轨道, 通过逐步扩大基组规模提高计算精度. 随着基组规模增大, 计算结果逐渐趋于收敛, 当计算结果达到所需精度时, 即认为获得所需准完备基. 本工作中准完备基的构筑方案如表 1 所列.

表 1 准完备基组的构建

Table 1. Construction of the quasi-complete basis.

	要优化的轨道 ^{a)}	参考组态选取 ^{b)}	优化的能级 ^{c)}
基组 ($n \leq 2$)	1s2s2p	[1s ² 2s, 1s ² 2p]	[1s ² 2s] _{1/2} , [1s ² 2p] _{1/2, 3/2}
基组 ($n \leq 3$)	3s3p3d	[1s ² 2s, 1s ² 2p, 1s ² 3s, 1s ² 3p, 1s ² 3d]	[1s ² 2s] _{1/2} , [1s ² 2p] _{1/2, 3/2} , [1s ² 3s] _{1/2} , [1s ² 3p] _{1/2, 3/2} , [1s ² 3d] _{3/2, 5/2}
基组 ($n \leq 4$)	4s4p4d4f	[1s ² 2s, 1s ² 2p, 1s ² 3s, 1s ² 3p, 1s ² 3d, 1s ² 4s, 1s ² 4p, 1s ² 4d, 1s ² 4f]	[1s ² 2s] _{1/2} , [1s ² 2p] _{1/2, 3/2} , [1s ² 3s] _{1/2} , [1s ² 3p] _{1/2, 3/2} , [1s ² 3d] _{3/2, 5/2} , [1s ² 4s] _{1/2} , [1s ² 4p] _{1/2, 3/2} , [1s ² 4d] _{3/2, 5/2} , [1s ² 4f] _{5/2, 7/2}
基组 ($n \leq 5$)	5s5p5d5f5g	[1s ² 2s, 1s ² 2p, 1s ² 3s, 1s ² 3p, 1s ² 3d, 1s ² 4s, 1s ² 4p, 1s ² 4d, 1s ² 4f $\rightarrow$ 5s5p5d5f5g] ^{S, D}	同上
基组 ($n \leq 6$)	6s6p6d6f6g6h	[1s ² 2s, 1s ² 2p, 1s ² 3s, 1s ² 3p, 1s ² 3d, 1s ² 4s, 1s ² 4p, 1s ² 4d, 1s ² 4f $\rightarrow$ 6s6p6d6f6g6h] ^{S, D}	同上
基组 ($n \leq 7$)	7s7p7d7f7g7h7i	[1s ² 2s, 1s ² 2p, 1s ² 3s, 1s ² 3p, 1s ² 3d, 1s ² 4s, 1s ² 4p, 1s ² 4d, 1s ² 4f $\rightarrow$ 7s7p7d7f7g7h7i] ^{S, D}	同上
基组 ($n \leq 8$)	8s8p8d8f8g8h8i8k	[1s ² 2s, 1s ² 2p, 1s ² 3s, 1s ² 3p, 1s ² 3d, 1s ² 4s, 1s ² 4p, 1s ² 4d, 1s ² 4f $\rightarrow$ 8s8p8d8f8g8h8i8k] ^{S, D}	同上
基组 ($n \leq 9$)	9s9p9d9f9g9h9i9k	[1s ² 2s, 1s ² 2p, 1s ² 3s, 1s ² 3p, 1s ² 3d, 1s ² 4s, 1s ² 4p, 1s ² 4d, 1s ² 4f $\rightarrow$ 9s9p9d9f9g9h9i9k] ^{S, D}	同上

注: ^{a)} $n = 1, 2, 3, 4$ 的轨道为光谱轨道, $n \geq 5$ 的轨道为赝轨道; ^{b)}1s²2s, 1s²2p 等为非相对论参考组态, “S”, “D” 分别表示单、双重激发产生组态; ^{c)}MCSCF 计算时优化的能级.

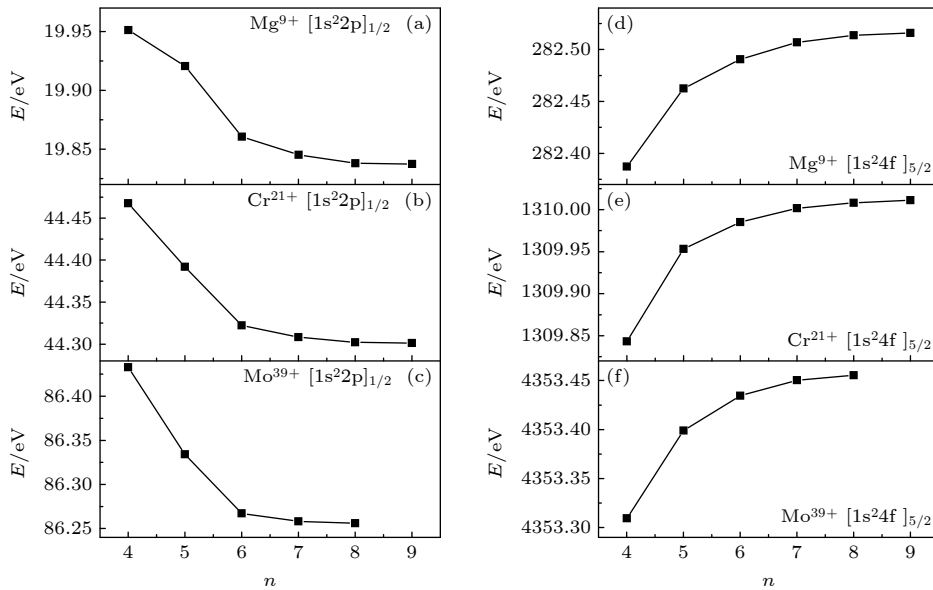
图 1 Mg^{9+} , Cr^{21+} , Mo^{39+} 三种离子两个激发态 $[1s^2 2p]_{1/2}$ 和 $[1s^2 4f]_{5/2}$ 的激发能随着基组扩大的收敛情况

Fig. 1. Convergence of the excitation energy for two excited states $[1s^2 2p]_{1/2}$ and $[1s^2 4f]_{5/2}$ of Mg^{9+} , Cr^{21+} and Mo^{39+} ions with basis set expansion.

入 $n \leq 9, l \leq 7$ 的所有轨道, 即使用基组 ($n \leq 9$) 以达成收敛. 而对于 Mo 之后的元素, 由于电子与核间库仑相互作用较强, 电子间关联效应相对较弱, 故只需加入 $n \leq 8, l \leq 7$ 的轨道, 即使用基组 ($n \leq 8$) 即可达成收敛.

在获得准完备基后, 使用 CI 方法, 计算所需原子态波函数以及对应的本征能量, 在进行 CI 计算的过程中, 加入 Breit 效应、自能修正、真空极化等阶相对论和 QED 修正以及一般和特殊质量修正以进一步提高计算精度. 不同离子激发能及与 NIST^[26] 数据和其他一些理论计算结果^[10–12,15,16] 的比较如表 2—表 4 所列. 这里我们同样选取 Mg^{9+} , Cr^{21+} , Mo^{39+} 三种离子作为代表, 本文所有离子的计算结果及与 NIST^[26] 数据和其他理论结果^[9–12,15,16,25,30] 的比较均以 csv 以及 xlsx 格式在补充材料 (online) 中给出.

如表 2—表 4 所列, 当前计算结果整体与 NIST^[26] 数据的差异在 0.02% 以内, 大部分激发能与 NIST^[26] 数据的差异甚至小于 0.01%. 得益于合理的基组构建方案以及更大的基组规模, 当前计算结果显著优于先前同样使用 MCDF+CI 方法得到的计算结果^[10–12]. 尤其对于 $[1s^2 2p]_{1/2, 3/2}$ 两个最低激发态,

由于电子间关联效应较强, 计算收敛较慢, 因此也获得了更多的关注, 被用不同理论方法进行了大量计算^[3,9–11,15–17,23]. 对于这两个最低激发态, 当前计算结果与 NIST^[26] 数据的相对差异比先前同样使用 MCDF+CI 方法得到的结果小 1—2 个量级, 甚至优于文献^[15] 中使用 MBPT 方法对基态及两个最低激发态进行的高精度计算, 而接近于文献^[16] 中使用 S 矩阵方法对基态及两个最低激发态进行的高精度计算. 考虑到使用 S 矩阵方法进行的计算中, 对 QED 效应进行了更加细致地考虑, 且只需优化基态及两个最低激发态, 而当前工作中需要同时优化基态及 14 个最低激发态, 当前计算结果已经达到了很高的计算精度. 对于少部分激发能与 NIST^[26] 数据差异较大的情况 (例如补充材料 (online) 中 Sc^{18+} 离子 $[1s^2 3s]_{1/2}$ 激发能, 与 NIST^[26] 数据差异达到 0.183%), 此时我们的计算结果与其他理论组的计算结果差异更小, 该结果提示我们需对这些能级进行更为细致的理论和实验研究.

在准备好准完备基和所需的原子态波函数后, 即可利用原子态波函数计算不同能级间的跃迁速率. 本工作计算了所有 15 个能级间共 116 个 E1, E2, M1 跃迁的跃迁速率, 并对计算结果进行相对不确

表 2 Mg^{9+} 激发能 (单位: eV) 计算结果及其与 NIST^[26] 和其他理论计算结果^[11, 15, 16] 的比较

Table 2. Excitation energy (in eV) data for Mg^{9+} and its comparison with NIST^[26] and other theoretical computational results^[11,15,16].

编号	能级	当前计算	NIST ^{a)}	其他理论结果			与 NIST 的相对差异/%			
				MCDF ^{b)}	MBPT ^{c)}	S-Matrix ^{d)}	当前计算	MCDF	MBPT	S-Matrix
1	$[1s^2 2s]_{1/2}$	0	0	0	—	—	—	—	—	—
2	$[1s^2 2p]_{1/2}$	19.8405	19.83922	19.9758	19.8297	19.8382	0.007	0.688	−0.048	−0.005
3	$[1s^2 2p]_{3/2}$	20.3343	20.33202	20.4655	20.3242	20.3315	0.011	0.656	−0.038	−0.003
4	$[1s^2 3s]_{1/2}$	208.6336	208.628	208.5291	—	—	0.003	−0.047	—	—
5	$[1s^2 3p]_{1/2}$	214.0728	214.061	214.0012	—	—	0.006	−0.028	—	—
6	$[1s^2 3p]_{3/2}$	214.2184	214.224	214.1457	—	—	−0.003	−0.037	—	—
7	$[1s^2 3d]_{3/2}$	216.1664	216.17	216.0475	—	—	−0.002	−0.057	—	—
8	$[1s^2 3d]_{5/2}$	216.2115	216.215	216.0921	—	—	−0.002	−0.057	—	—
9	$[1s^2 4s]_{1/2}$	279.2771	279.29	279.1520	—	—	−0.005	−0.049	—	—
10	$[1s^2 4p]_{1/2}$	281.5067	281.463	281.3948	—	—	0.016	−0.024	—	—
11	$[1s^2 4p]_{3/2}$	281.5680	281.463	281.4556	—	—	0.037	−0.003	—	—
12	$[1s^2 4d]_{3/2}$	282.3775	282.359	282.2479	—	—	0.007	−0.039	—	—
13	$[1s^2 4d]_{5/2}$	282.3965	282.40	282.2667	—	—	−0.001	−0.047	—	—
14	$[1s^2 4f]_{5/2}$	282.4407	282.443	282.3021	—	—	−0.001	−0.050	—	—
15	$[1s^2 4f]_{7/2}$	282.4510	282.453	282.3114	—	—	−0.001	−0.050	—	—

注: a) NIST^[26] 数据库收录数据; b) 文献^[11] 使用 MCDF+CI 方法的计算结果; c) 文献^[15] 使用 MBPT 方法的计算结果; d) 文献^[16] 使用 S 矩阵方法的计算结果.

表 3 Cr^{21+} 激发能 (单位: eV) 计算结果及其与 NIST^[26] 和其他理论计算结果^[10,15,16] 的比较Table 3. Excitation energy (in eV) data for Cr^{21+} and its comparison with NIST^[26] and other theoretical computational results^[10,15,16].

编号	能级	当前计算	NIST ^{a)}	其他理论结果			与NIST的相对差异/%			
				MCDF ^{b)}	MBPT ^{c)}	S-Matrix ^{d)}	当前计算	MCDF	MBPT	S-Matrix
1	$[1s^2s]_{1/2}$	0	0	0	—	—	—	—	—	—
2	$[1s^2p]_{1/2}$	44.3259	44.3322	44.4933	44.3417	44.3209	-0.014	0.363	0.021	-0.025
3	$[1s^2p]_{3/2}$	55.6001	55.5958	55.7466	55.6222	55.5918	0.008	0.271	0.047	-0.007
4	$[1s^2s]_{1/2}$	967.4110	967.40	967.2840	—	—	0.001	-0.012	—	—
5	$[1s^2p]_{1/2}$	979.7019	979.68	979.6261	—	—	0.002	-0.005	—	—
6	$[1s^2p]_{3/2}$	983.0371	983.02	982.9546	—	—	0.002	-0.007	—	—
7	$[1s^2d]_{3/2}$	987.7139	987.70	987.5784	—	—	0.001	-0.012	—	—
8	$[1s^2d]_{5/2}$	988.7666	988.75	988.6288	—	—	0.002	-0.012	—	—
9	$[1s^2s]_{1/2}$	1300.2631	1300.12	1300.1223	—	—	0.011	0.000	—	—
10	$[1s^2p]_{1/2}$	1305.3243	1305.28	1305.2034	—	—	0.003	-0.006	—	—
11	$[1s^2p]_{3/2}$	1306.7288	1306.69	1306.6053	—	—	0.003	-0.006	—	—
12	$[1s^2d]_{3/2}$	1308.6689	1308.66	1308.5255	—	—	0.001	-0.010	—	—
13	$[1s^2d]_{5/2}$	1309.1131	1309.10	1308.9686	—	—	0.001	-0.010	—	—
14	$[1s^2f]_{5/2}$	1309.2268	—	1309.0709	—	—	—	—	—	—
15	$[1s^2f]_{7/2}$	1309.4480	—	1309.2923	—	—	—	—	—	—

注: ^{a)} NIST^[26]数据库收录数据; ^{b)} 文献^[10]使用MCDF+CI方法的计算结果; ^{c)} 文献^[15]使用MBPT方法的计算结果; ^{d)} 文献^[16]使用S矩阵方法的计算结果.表 4 Mo^{39+} 激发能 (单位 eV) 计算结果及其与 NIST^[26] 和其他理论计算结果^[12,15,16] 的比较Table 4. Excitation energy (in eV) data for Mo^{39+} and its comparison with NIST^[26] and other theoretical computational results^[12,15,16].

编号	能级	当前计算	NIST ^{a)}	其他理论结果			与NIST的相对差异/%			
				MCDF ^{b)}	MBPT ^{c)}	S-Matrix ^{d)}	当前计算	MCDF	MBPT	S-Matrix
1	$[1s^2s]_{1/2}$	0	0	—	—	—	—	—	—	—
2	$[1s^2p]_{1/2}$	86.1124	86.108	86.2085	86.1764	86.1041	0.005	0.117	0.079	-0.005
3	$[1s^2p]_{3/2}$	212.0023	211.9956	212.1476	212.1689	211.982	0.003	0.072	0.082	-0.006
4	$[1s^2s]_{1/2}$	3206.9762	3207.1	3206.7966	—	—	-0.004	-0.009	—	—
5	$[1s^2p]_{1/2}$	3230.8215	3230.8	3230.8328	—	—	0.001	0.001	—	—
6	$[1s^2p]_{3/2}$	3268.1729	3268.1	3268.1355	—	—	0.002	0.001	—	—
7	$[1s^2d]_{3/2}$	3276.6290	3276.5	3276.5429	—	—	0.004	0.001	—	—
8	$[1s^2d]_{5/2}$	3288.2659	3288.1	3288.1599	—	—	0.005	0.002	—	—
9	$[1s^2s]_{1/2}$	4314.1977	4313.9	—	—	—	0.007	—	—	—
10	$[1s^2p]_{1/2}$	4323.9937	4323.8	—	—	—	0.004	—	—	—
11	$[1s^2p]_{3/2}$	4339.7142	4339.5	—	—	—	0.005	—	—	—
12	$[1s^2d]_{3/2}$	4343.2364	4343.1	—	—	—	0.003	—	—	—
13	$[1s^2d]_{5/2}$	4348.1528	4348.0	—	—	—	0.004	—	—	—
14	$[1s^2f]_{5/2}$	4348.3516	—	—	—	—	—	—	—	—
15	$[1s^2f]_{7/2}$	4350.7885	—	—	—	—	—	—	—	—

注: ^{a)} NIST^[26]数据库收录数据; ^{b)} 文献^[12]使用MCDF+CI方法的计算结果; ^{c)} 文献^[15]使用MBPT方法的计算结果; ^{d)} 文献^[16]使用S矩阵方法的计算结果.

定度的分析. 对于 E1, E2 跃迁, 计算结果同时包含长度规范和速度规范的计算结果, 在波函数绝对精确的情况下, 两种规范是完全等价的, 而在波函数

无法绝对精确的情况下, 两者之间的差异大小可用于衡量原子态波函数的准确程度以及跃迁速率的计算精确度. 另一方面, 准完备基下的计算结果与

上一级基组的计算结果的差异也可以用于反映当前计算结果的收敛程度, 因此, 本工作同时考虑准完备基下长度规范和速度规范差异, 以及准完备基计算结果与上一级基组计算结果差异两方面因素对相对不确定度的影响, 给出当前相对不确定度的计算方式为

$$U_r = \frac{1}{A_{ij}} \sqrt{(A_{ij}^l - A_{ij}^v)^2 + (A_{ij} - A_{ij}^{\text{pre}})^2}, \quad (5)$$

式中 A_{ij}^l, A_{ij}^v 分别为长度规范和速度规范下的计算结果, A_{ij}^{pre} 为上一级基组的跃迁速率计算结果. 对于 Mo^{39+} 以前的元素, 基组 ($n \leq 9$) 为准完备基, 因此上一级基组即为基组 ($n \leq 8$). 而对于 Mo^{39+} 之后的元素, 由于在基组 ($n \leq 8$) 时计算结果已经趋于收敛, 即此时基组 ($n \leq 8$) 为准完备基, 因此 Mo^{39+} 之后的元素上一级基组为基组 ($n \leq 7$). 不同离子不同跃迁的跃迁速率与相对不确定度间的关系如图 2 所示. 这里同样选取 $\text{Mg}^{9+}, \text{Cr}^{21+}, \text{Mo}^{39+}$ 三种离子作为低离化度、中等离化度和高离化度离子的代表进行展示.

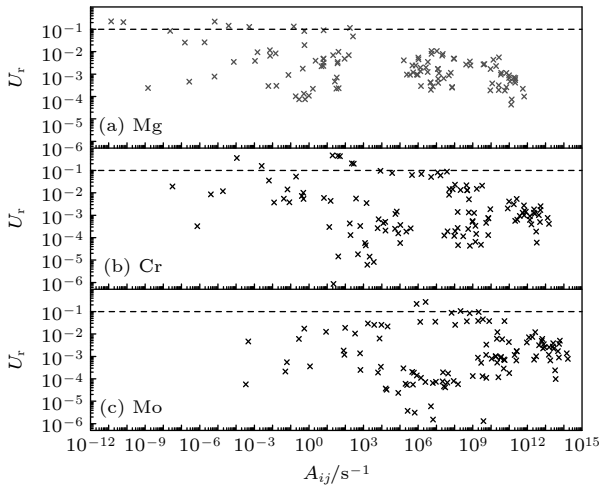


图 2 $\text{Mg}^{9+}, \text{Cr}^{21+}, \text{Mo}^{39+}$ 三种离子能级间 E1, M1, E2 跃迁的跃迁速率与相对不确定度之间的关系

Fig. 2. Relationship between the calculated transition rates (E1, M1, E2) and the relative uncertainties of the results for level transitions in the $\text{Mg}^{9+}, \text{Cr}^{21+}$ and Mo^{39+} ions.

如图 2 所示, 整体上跃迁速率与相对不确定性有一定相关性, 跃迁速率较大的跃迁相对不确定度会更小. 除了少数跃迁速率在 10^3 s^{-1} 以内的弱跃迁外, 大部分跃迁计算结果的相对不确定度都在 10% 以内; 同时对于跃迁速率在 10^8 s^{-1} 以上的强跃迁, 绝大部分的相对不确定度都小于 1%, 这一结果显示当前计算中跃迁速率在 10^8 s^{-1} 以上的强

跃迁计算结果是较为精确的. 而对于本工作中计算的少部分跃迁速率在 10^3 s^{-1} 以内的弱跃迁, 跃迁速率的相对不确定度甚至可能会超过 50%. 相比强跃迁, 弱跃迁对于波函数质量更加敏感, 从而对波函数质量提出了更高的要求, 计算时需要更大的基组规模, 因此弱跃迁的精确计算在当前的原子结构计算中是更为困难的.

表 5—表 7 列出了 $\text{Mg}^{9+}, \text{Cr}^{21+}, \text{Mo}^{39+}$ 三种离子 E1, E2, M1 跃迁的计算结果以及与其他理论计算结果和 NIST^[26] 数据的比较情况. 由于两套规范下计算结果与真实值之间都可能因为波函数精确程度问题存在差异, 而两套规范计算结果的平均值可能更为接近真实值, 故在本工作中取准完备基下同一跃迁长度规范和速度规范计算结果的均值作为理论推荐值在表 5—表 7 中展示, 并与 NIST^[26] 数据及其他理论计算结果^[10–12] 进行比较. 本文所有离子的计算结果及与 NIST^[26] 数据和其他理论结果^[9–12,30] 的比较均以 csv 以及 xlsx 格式在补充材料 (online) 中给出, 在补充材料中, 进一步给出了长度规范和速度规范的计算结果, 以方便读者自行取用.

从表 5—表 7 可发现, 相比于激发能, NIST^[26] 中跃迁速率的数据极为有限, 与 NIST^[26] 数据相比较, 本文大部分计算结果与 NIST^[26] 数据的差异在 5% 以内; 同时除少部分跃迁速率小于 10^3 s^{-1} 的弱跃迁外, 大部分当前计算结果与先前采用 MCDF+CI 方法的计算结果差异在 1% 以内^[10–12]. 对极少部分跃迁速率大于 10^8 s^{-1} 的强跃迁, 本文计算结果与 NIST^[26] 差异较大 (如表 6 所列跃迁编号 9 的 $[1s^2 4p]_{3/2}$ 到基态的 E1 跃迁, 与 NIST^[26] 数据相对差异大于 8%), 但在这些跃迁中, 本工作计算结果又与先前 MCDF+CI 方法的计算结果相符. 当前 NIST^[26] 中的这些数据往往来自一些较早期的文献^[31], 本文计算结果以及与其他理论结果的比较提示需对这些跃迁进行更为细致的理论和实验研究. 当前 NIST^[26] 数据对于 E1 跃迁的跃迁速率数据收录不全, 亦极为缺乏 E2 和 M1 跃迁的数据. 当 $Z \geq 30$ 时, NIST^[26] 往往没有相关跃迁数据, 而先前的理论工作对于高离化态离子 E1, M1 和 E2 跃迁数据的计算和整理亦极为缺乏, 因此本工作所获得的数据可为未来更高核电荷数离子的相关模拟提供精确数据支持.

表 5 Mg^{9+} 跃迁速率 (单位: s^{-1}) 计算结果及其与 NIST^[26] 数据及其他理论计算结果^[11] 的比较
 Table 5. Comparison of transition rates (in s^{-1}) calculations for Mg^{9+} with NIST^[26] data and other Ref. [11].

跃迁编号	上能级编号	下能级编号	跃迁类型	当前计算	NIST ^{a)}	其他理论结果 ^{b)}	与NIST的相对差异/%	
							当前计算	其他理论结果
1	2	1	E1	6.982×10^8	6.95×10^8	7.176×10^8	0.45	3.25
2	5	1	E1	2.149×10^{11}	2.17×10^{11}	2.136×10^{11}	-0.96	-1.55
3	10	1	E1	9.744×10^{10}	9.93×10^{10}	9.700×10^{10}	-1.88	-2.31
4	5	4	E1	8.870×10^7	8.85×10^7	9.023×10^7	0.23	1.95
5	10	4	E1	2.678×10^{10}	2.69×10^{10}	2.672×10^{10}	-0.44	-0.67
6	10	9	E1	2.060×10^7	1.91×10^7	2.090×10^7	7.84	9.40
7	3	1	E1	7.530×10^8	7.51×10^8	7.736×10^8	0.27	3.01
8	6	1	E1	2.135×10^{11}	2.16×10^{11}	2.122×10^{11}	-1.18	-1.76
9	11	1	E1	9.693×10^{10}	9.88×10^{10}	9.651×10^{10}	-1.89	-2.31
10	6	4	E1	9.616×10^7	9.67×10^7	9.771×10^7	-0.56	1.04
11	11	4	E1	2.656×10^{10}	2.68×10^{10}	2.651×10^{10}	-0.89	-1.10
12	11	9	E1	2.238×10^7	1.91×10^7	2.267×10^7	17.17	18.66
13	4	2	E1	3.456×10^{10}	3.39×10^{10}	3.428×10^{10}	1.96	1.12
14	9	2	E1	1.353×10^{10}	1.34×10^{10}	1.340×10^{10}	0.95	0.00
15	9	5	E1	9.319×10^9	9.47×10^9	9.324×10^9	-1.60	-1.54
16	7	2	E1	5.569×10^{11}	5.48×10^{11}	5.580×10^{11}	1.62	1.83
17	12	2	E1	1.826×10^{11}	1.85×10^{11}	1.835×10^{11}	-1.28	-0.79
18	7	5	E1	3.315×10^6	3.38×10^6	3.096×10^6	-1.92	-8.42
19	12	5	E1	5.791×10^{10}	5.83×10^{10}	5.795×10^{10}	-0.66	-0.60
20	12	10	E1	1.018×10^6	1.11×10^6	9.542×10^5	-8.28	-14.04
21	10	7	E1	4.340×10^9	4.26×10^9	4.323×10^9	1.88	1.48
22	11	7	E1	4.278×10^8	4.26×10^8	4.262×10^8	0.41	0.04
23	14	7	E1	1.289×10^{11}	—	1.290×10^{11}	—	—
24	14	12	E1	2.635×10^2	—	1.704×10^2	—	—
25	4	3	E1	6.967×10^{10}	6.81×10^{10}	6.909×10^{10}	2.31	1.45
26	9	3	E1	2.724×10^{10}	2.67×10^{10}	2.694×10^{10}	2.02	0.90
27	9	6	E1	1.878×10^{10}	1.88×10^{10}	1.878×10^{10}	-0.12	-0.11
28	7	3	E1	1.111×10^{11}	1.09×10^{11}	1.113×10^{11}	1.94	2.11
29	12	3	E1	3.637×10^{10}	3.66×10^{10}	3.654×10^{10}	-0.64	-0.16
30	7	6	E1	5.339×10^5	5.31×10^5	4.968×10^5	0.54	-6.44
31	12	6	E1	1.160×10^{10}	1.16×10^{10}	1.160×10^{10}	-0.04	0.00
32	12	11	E1	1.634×10^5	2.21×10^5	1.528×10^5	-26.04	-30.86
33	8	3	E1	6.666×10^{11}	6.55×10^{11}	6.680×10^{11}	1.77	1.98
34	13	3	E1	2.183×10^{11}	2.21×10^{11}	2.194×10^{11}	-1.20	-0.71
35	8	6	E1	3.432×10^6	3.43×10^6	3.198×10^6	0.05	-6.77
36	13	6	E1	6.950×10^{10}	6.96×10^{10}	6.955×10^{10}	-0.14	-0.08
37	13	11	E1	1.052×10^6	1.51×10^6	9.843×10^5	-30.36	-34.81
38	11	8	E1	3.865×10^9	3.82×10^9	3.851×10^9	1.18	0.81
39	14	8	E1	9.201×10^9	—	9.202×10^9	—	—
40	14	13	E1	6.379	—	3.394	—	—
41	15	8	E1	1.380×10^{11}	—	1.381×10^{11}	—	—
42	15	13	E1	1.786×10^2	—	1.035×10^2	—	—

表 5 (续) Mg^{9+} 跃迁速率 (单位: s^{-1}) 计算结果及其与 NIST^[26] 数据及其他理论计算结果^[11] 的比较
Table 5 (continued). Comparison of transition rates (in s^{-1}) calculations for Mg^{9+} with NIST^[26] data and other Ref. [11].

跃迁编号	上能级编号	下能级编号	跃迁类型	当前计算	NIST ^{a)}	其他理论结果 ^{b)}	与NIST的相对差异/%	
							当前计算	其他理论结果
43	7	1	E2	7.367×10^7	—	7.356×10^7	—	—
44	12	1	E2	1.208×10^7	—	1.208×10^7	—	—
45	7	4	E2	36.65	—	36.27	—	—
46	12	4	E2	4.721×10^6	—	4.718×10^6	—	—
47	12	9	E2	6.189	—	6.128	—	—
48	8	1	E2	7.372×10^7	—	7.361×10^7	—	—
49	13	1	E2	1.212×10^7	—	1.212×10^7	—	—
50	8	4	E2	37.81	—	37.40	—	—
51	13	4	E2	4.722×10^6	—	4.720×10^6	—	—
52	13	9	E2	6.386	—	6.321	—	—
53	3	2	E2	1.824×10^{-6}	—	1.755×10^{-6}	—	—
54	6	2	E2	1.263×10^7	—	1.261×10^7	—	—
55	11	2	E2	5.390×10^6	—	5.420×10^6	—	—
56	6	5	E2	1.544×10^{-7}	—	1.468×10^{-7}	—	—
57	11	5	E2	1.329×10^6	—	1.328×10^6	—	—
58	11	10	E2	2.373×10^{-8}	—	2.187×10^{-8}	—	—
59	14	2	E2	4.816×10^7	—	4.180×10^7	—	—
60	14	5	E2	5.013×10^6	—	4.997×10^6	—	—
61	14	10	E2	7.343×10^{-3}	—	6.368×10^{-3}	—	—
62	9	7	E2	4.852×10^5	—	4.852×10^5	—	—
63	12	7	E2	8.342×10^5	—	8.342×10^5	—	—
64	8	7	E2	6.385×10^{-11}	—	6.073×10^{-11}	—	—
65	13	7	E2	2.383×10^5	—	2.383×10^5	—	—
66	13	12	E2	1.368×10^{-11}	—	1.291×10^{-11}	—	—
67	5	3	E2	2.521×10^7	—	2.517×10^7	—	—
68	10	3	E2	1.071×10^7	—	1.076×10^7	—	—
69	10	6	E2	2.655×10^6	—	2.654×10^6	—	—
70	6	3	E2	1.259×10^7	—	1.257×10^7	—	—
71	11	3	E2	5.359×10^6	—	5.384×10^6	—	—
72	11	6	E2	1.326×10^6	—	1.326×10^6	—	—
73	14	3	E2	1.376×10^7	—	1.374×10^7	—	—
74	14	6	E2	1.422×10^6	—	1.418×10^6	—	—
75	14	11	E2	1.491×10^{-3}	—	1.286×10^{-3}	—	—
76	15	3	E2	6.186×10^7	—	6.180×10^7	—	—
77	15	6	E2	6.405×10^6	—	6.384×10^6	—	—
78	15	11	E2	7.114×10^{-3}	—	6.118×10^{-3}	—	—
79	9	8	E2	7.277×10^5	—	7.278×10^5	—	—
80	12	8	E2	3.572×10^5	—	3.572×10^5	—	—
81	13	8	E2	9.526×10^5	—	9.526×10^5	—	—
82	15	14	E2	1.519×10^{-13}	—	1.057×10^{-13}	—	—
83	4	1	M1	31.71	—	29.21	—	—
84	9	1	M1	26.58	—	24.18	—	—

表 5 (续) Mg^{9+} 跃迁速率 (单位: s^{-1}) 计算结果及其与 NIST^[26] 数据及其他理论计算结果^[11] 的比较
 Table 5 (continued). Comparison of transition rates (in s^{-1}) calculations for Mg^{9+} with NIST^[26] data and other Ref. [11].

跃迁编号	上能级编号	下能级编号	跃迁类型	当前计算	NIST ^{a)}	其他理论结果 ^{b)}	与NIST的相对差异/%	
							当前计算	其他理论结果
85	9	4	M1	2.899×10^{-1}	—	2.728×10^{-1}	—	—
86	7	1	M1	1.639	—	1.625	—	—
87	12	1	M1	9.801×10^{-1}	—	9.693×10^{-1}	—	—
88	7	4	M1	6.509×10^{-6}	—	6.565×10^{-6}	—	—
89	12	4	M1	5.915×10^{-3}	—	5.842×10^{-3}	—	—
90	12	9	M1	2.665×10^{-7}	—	2.683×10^{-7}	—	—
91	5	2	M1	6.256	—	5.847	—	—
92	10	2	M1	4.903	—	4.585	—	—
93	10	5	M1	7.465×10^{-2}	—	7.429×10^{-2}	—	—
94	3	2	M1	5.674×10^{-1}	—	5.534×10^{-1}	—	—
95	6	2	M1	41.41	—	39.89	—	—
96	11	2	M1	21.22	—	20.35	—	—
97	6	5	M1	1.456×10^{-2}	—	1.421×10^{-2}	—	—
98	11	5	M1	2.307	—	2.258	—	—
99	11	10	M1	1.084×10^{-3}	—	1.060×10^{-3}	—	—
100	9	7	M1	7.338×10^{-5}	—	8.191×10^{-5}	—	—
101	12	7	M1	1.849×10^{-1}	—	1.841×10^{-1}	—	—
102	8	7	M1	5.203×10^{-4}	—	5.012×10^{-4}	—	—
103	13	7	M1	1.458×10^{-1}	—	1.410×10^{-1}	—	—
104	13	12	M1	3.887×10^{-5}	—	3.748×10^{-5}	—	—
105	5	3	M1	1.550×10^2	—	1.543×10^2	—	—
106	10	3	M1	90.07	—	89.89	—	—
107	10	6	M1	6.361	—	6.287	—	—
108	6	3	M1	42.40	—	43.34	—	—
109	11	3	M1	33.34	—	34.06	—	—
110	11	6	M1	5.226×10^{-1}	—	5.291×10^{-1}	—	—
111	14	3	M1	4.582×10^{-1}	—	4.541×10^{-1}	—	—
112	14	6	M1	1.620×10^{-2}	—	1.619×10^{-2}	—	—
113	14	11	M1	1.431×10^{-9}	—	1.290×10^{-9}	—	—
114	12	8	M1	5.510×10^{-1}	—	5.408×10^{-1}	—	—
115	13	8	M1	6.109×10^{-1}	—	6.116×10^{-1}	—	—
116	15	14	M1	6.636×10^{-6}	—	5.095×10^{-6}	—	—

注: a) NIST^[26]数据库收录数据; b) 文献^[11]使用MCDF+CI方法的计算结果.

表 6 Cr^{21+} 跃迁速率 (单位: s^{-1}) 计算结果及其与 NIST^[26] 数据及其他理论计算结果^[10] 的比较
 Table 6. Comparison of transition rates (in s^{-1}) calculations for Cr^{21+} with NIST^[26] data and other Ref. [10].

跃迁编号	上能级编号	下能级编号	跃迁类型	当前计算	NIST ^{a)}	其他理论结果 ^{b)}	与NIST的相对差异/%	
							当前计算	其他理论结果
1	2	1	E1	1.642×10^9	1.65×10^9	1.660×10^9	-0.51	0.61
2	5	1	E1	5.277×10^{12}	5.28×10^{12}	5.260×10^{12}	-0.06	-0.38
3	10	1	E1	2.325×10^{12}	2.5×10^{12}	2.319×10^{12}	-7.00	-7.24
4	5	4	E1	2.142×10^8	—	2.160×10^8	—	—
5	10	4	E1	6.891×10^{11}	7.100×10^{11}	6.880×10^{11}	-2.95	-3.10

表 6 (续) Cr^{21+} 跃迁速率 (单位: s^{-1}) 计算结果及其与 NIST^[26] 数据及其他理论计算结果^[10] 的比较
 Table 6 (continued). Comparison of transition rates (in s^{-1}) calculations for Cr^{21+} with NIST^[26] data and other Ref. [10].

跃迁编号	上能级编号	下能级编号	跃迁类型	当前计算	NIST ^{a)}	其他理论结果 ^{b)}	与NIST的相对差异/%	
							当前计算	其他理论结果
6	10	9	E1	5.015×10^7	—	5.060×10^7	—	—
7	3	1	E1	3.270×10^9	3.29×10^9	3.300×10^9	-0.62	0.30
8	6	1	E1	5.129×10^{12}	5.13×10^{12}	5.110×10^{12}	-0.02	-0.39
9	11	1	E1	2.279×10^{12}	2.5×10^{12}	2.270×10^{12}	-8.83	-9.20
10	6	4	E1	4.428×10^8	—	4.450×10^8	—	—
11	11	4	E1	6.661×10^{11}	7.100×10^{11}	6.650×10^{11}	-6.18	-6.34
12	11	9	E1	1.054×10^8	—	1.060×10^8	—	—
13	4	2	E1	6.456×10^{11}	$6. \times 10^{11}$	6.427×10^{11}	7.60	7.12
14	9	2	E1	2.585×10^{11}	—	2.576×10^{11}	—	—
15	9	5	E1	1.800×10^{11}	—	1.801×10^{11}	—	—
16	7	2	E1	1.296×10^{13}	1.29×10^{13}	1.300×10^{13}	0.50	0.78
17	12	2	E1	4.220×10^{12}	4.1×10^{12}	4.230×10^{12}	2.93	3.17
18	7	5	E1	3.793×10^7	—	3.730×10^7	—	—
19	12	5	E1	1.366×10^{12}	1.4×10^{12}	1.370×10^{12}	-2.43	-2.14
20	12	10	E1	1.183×10^7	—	1.160×10^7	—	—
21	10	7	E1	9.770×10^{10}	—	9.759×10^{10}	—	—
22	11	7	E1	9.101×10^9	—	9.090×10^9	—	—
23	14	7	E1	3.027×10^{12}	—	3.030×10^{12}	—	—
24	14	12	E1	3.741×10^4	—	3.590×10^4	—	—
25	4	3	E1	1.350×10^{12}	1.3×10^{12}	1.344×10^{12}	3.88	3.38
26	9	3	E1	5.386×10^{11}	—	5.353×10^{11}	—	—
27	9	6	E1	3.754×10^{11}	—	3.754×10^{11}	—	—
28	7	3	E1	2.562×10^{12}	2.6×10^{12}	2.320×10^{12}	-1.48	-10.77
29	12	3	E1	8.256×10^{11}	7.9×10^{11}	8.030×10^{11}	4.51	1.65
30	7	6	E1	1.502×10^6	—	1.461×10^6	—	—
31	12	6	E1	2.745×10^{11}	2.7×10^{11}	2.745×10^{11}	1.65	1.67
32	12	11	E1	4.591×10^5	—	4.466×10^5	—	—
33	8	3	E1	1.537×10^{13}	1.54×10^{13}	1.540×10^{13}	-0.19	0.00
34	13	3	E1	4.974×10^{12}	4.9×10^{12}	4.990×10^{12}	1.52	1.84
35	8	6	E1	1.662×10^7	—	1.630×10^7	—	—
36	13	6	E1	1.639×10^{12}	1.7×10^{12}	1.640×10^{12}	-3.58	-3.53
37	13	11	E1	5.139×10^6	—	5.010×10^6	—	—
38	11	8	E1	8.356×10^{10}	—	8.349×10^{10}	—	—
39	14	8	E1	2.152×10^{11}	—	2.152×10^{11}	—	—
40	14	13	E1	19.64	—	16.90	—	—
41	15	8	E1	3.231×10^{12}	—	3.230×10^{12}	—	—
42	15	13	E1	8.590×10^3	—	8.040×10^3	—	—
43	7	1	E2	7.117×10^9	—	7.113×10^9	—	—
44	12	1	E2	9.610×10^8	—	9.618×10^8	—	—
45	7	4	E2	2.242×10^2	—	2.224×10^2	—	—
46	12	4	E2	4.891×10^8	—	4.890×10^8	—	—

表 6 (续) Cr^{21+} 跃迁速率 (单位: s^{-1}) 计算结果及其与 NIST^[26] 数据及其他理论计算结果^[10] 的比较
Table 6 (continued). Comparison of transition rates (in s^{-1}) calculations for Cr^{21+} with NIST^[26] data and other Ref. [10].

跃迁编号	上能级编号	下能级编号	跃迁类型	当前计算	NIST ^{a)}	其他理论结果 ^{b)}	与NIST的相对差异/%	
							当前计算	其他理论结果
47	12	9	E2	39.00	—	38.65	—	—
48	8	1	E2	7.144×10^9	—	7.140×10^9	—	—
49	13	1	E2	9.797×10^8	—	9.806×10^8	—	—
50	8	4	E2	2.902×10^2	—	2.879×10^2	—	—
51	13	4	E2	4.900×10^8	—	4.899×10^8	—	—
52	13	9	E2	50.64	—	50.17	—	—
53	3	2	E2	4.938×10^{-1}	—	4.917×10^{-1}	—	—
54	6	2	E2	1.408×10^9	—	1.408×10^9	—	—
55	11	2	E2	6.093×10^8	—	6.122×10^8	—	—
56	6	5	E2	4.167×10^{-2}	—	4.114×10^{-2}	—	—
57	11	5	E2	1.493×10^8	—	1.493×10^8	—	—
58	11	10	E2	6.296×10^{-3}	—	6.130×10^{-3}	—	—
59	14	2	E2	5.450×10^9	—	5.446×10^9	—	—
60	14	5	E2	5.589×10^8	—	5.585×10^8	—	—
61	14	10	E2	3.995×10^{-1}	—	3.805×10^{-1}	—	—
62	9	7	E2	5.199×10^7	—	5.199×10^7	—	—
63	12	7	E2	9.476×10^7	—	9.476×10^7	—	—
64	8	7	E2	1.884×10^{-5}	—	1.872×10^{-5}	—	—
65	13	7	E2	2.707×10^7	—	2.707×10^7	—	—
66	13	12	E2	4.064×10^{-6}	—	4.010×10^{-6}	—	—
67	5	3	E2	2.795×10^9	—	2.794×10^9	—	—
68	10	3	E2	1.183×10^9	—	1.186×10^9	—	—
69	10	6	E2	2.974×10^8	—	2.973×10^8	—	—
70	6	3	E2	1.390×10^9	—	1.390×10^9	—	—
71	11	3	E2	5.952×10^8	—	5.965×10^8	—	—
72	11	6	E2	1.480×10^8	—	1.480×10^8	—	—
73	14	3	E2	1.555×10^9	—	1.554×10^9	—	—
74	14	6	E2	1.545×10^8	—	1.544×10^8	—	—
75	14	11	E2	1.221×10^{-2}	—	1.142×10^{-2}	—	—
76	15	3	E2	6.974×10^9	—	6.972×10^9	—	—
77	15	6	E2	6.973×10^8	—	6.968×10^8	—	—
78	15	11	E2	8.422×10^{-2}	—	7.921×10^{-2}	—	—
79	9	8	E2	7.807×10^7	—	7.806×10^7	—	—
80	12	8	E2	4.045×10^7	—	4.045×10^7	—	—
81	13	8	E2	1.079×10^8	—	1.078×10^8	—	—
82	15	14	E2	3.185×10^{-8}	—	3.199×10^{-8}	—	—
83	4	1	M1	6.556×10^4	—	6.418×10^4	—	—
84	9	1	M1	5.548×10^4	—	5.416×10^4	—	—
85	9	4	M1	6.576×10^2	—	6.488×10^2	—	—
86	7	1	M1	3.608×10^3	—	3.594×10^3	—	—
87	12	1	M1	2.117×10^3	—	2.106×10^3	—	—
88	7	4	M1	2.540×10^{-3}	—	2.558×10^{-3}	—	—

表 6 (续) Cr^{21+} 跃迁速率 (单位: s^{-1}) 计算结果及其与 NIST^[26] 数据及其他理论计算结果^[10] 的比较
Table 6 (continued). Comparison of transition rates (in s^{-1}) calculations for Cr^{21+} with NIST^[26] data and other Ref. [10].

跃迁编号	上能级编号	下能级编号	跃迁类型	当前计算	NIST ^{a)}	其他理论结果 ^{b)}	与NIST的相对差异/%	
							当前计算	其他理论结果
89	12	4	M1	15.42	—	15.34	—	—
90	12	9	M1	1.094×10^{-4}	—	1.099×10^{-4}	—	—
91	5	2	M1	1.541×10^4	—	1.484×10^4	—	—
92	10	2	M1	1.210×10^4	—	1.164×10^4	—	—
93	10	5	M1	1.910×10^2	—	1.877×10^2	—	—
94	3	2	M1	6.737×10^3	6.76×10^3	6.699×10^3	-0.33	-0.90
95	6	2	M1	1.044×10^5	—	1.029×10^5	—	—
96	11	2	M1	5.354×10^4	—	5.263×10^4	—	—
97	6	5	M1	1.747×10^2	—	1.737×10^2	—	—
98	11	5	M1	5.859×10^3	—	5.820×10^3	—	—
99	11	10	M1	13.06	—	12.98	—	—
100	9	7	M1	1.938×10^{-1}	—	2.052×10^{-1}	—	—
101	12	7	M1	4.925×10^2	—	4.915×10^2	—	—
102	8	7	M1	6.596	—	6.552	—	—
103	13	7	M1	3.830×10^2	—	3.821×10^2	—	—
104	13	12	M1	4.957×10^{-1}	—	4.921×10^{-1}	—	—
105	5	3	M1	3.847×10^5	—	3.855×10^5	—	—
106	10	3	M1	2.239×10^5	—	2.248×10^5	—	—
107	10	6	M1	1.598×10^4	—	1.595×10^4	—	—
108	6	3	M1	1.033×10^5	—	1.045×10^5	—	—
109	11	3	M1	8.104×10^4	—	8.197×10^4	—	—
110	11	6	M1	1.318×10^3	—	1.325×10^3	—	—
111	14	3	M1	1.198×10^3	—	1.193×10^3	—	—
112	14	6	M1	41.17	—	41.19	—	—
113	14	11	M1	7.411×10^{-7}	—	7.092×10^{-7}	—	—
114	12	8	M1	1.449×10^3	—	1.449×10^3	—	—
115	13	8	M1	1.620×10^3	—	1.622×10^3	—	—
116	15	14	M1	6.561×10^{-2}	—	6.579×10^{-2}	—	—

注: ^{a)} NIST^[26]数据库收录数据; ^{b)}文献^[10]使用MCDF+CI方法的计算结果.

表 7 Mo^{39+} 跃迁速率 (单位: s^{-1}) 计算结果及其与其他理论结果^[12] 的比较
Table 7. Comparison of transition rates (in s^{-1}) calculations for Mo^{39+} with other Ref. [12].

跃迁编号	上能级编号	下能级编号	跃迁类型	当前计算	NIST ^{a)}	其他理论结果 ^{b)}	与NIST的相对差异	
							当前计算	其他理论结果
1	2	1	E1	3.549×10^9	—	3.54×10^9	—	—
2	5	1	E1	6.057×10^{13}	—	6.06×10^{13}	—	—
3	10	1	E1	2.625×10^{13}	—	—	—	—
4	5	4	E1	4.656×10^8	—	—	—	—
5	10	4	E1	8.009×10^{12}	—	—	—	—
6	10	9	E1	1.085×10^8	—	—	—	—
7	3	1	E1	5.448×10^{10}	—	5.48×10^{10}	—	—
8	6	1	E1	5.520×10^{13}	—	5.52×10^{13}	—	—
9	11	1	E1	2.466×10^{13}	—	—	—	—

表 7 (续) Mo³⁹⁺跃迁速率 (单位: s⁻¹) 计算结果及其与其他理论结果^[12] 的比较
 Table 7 (continued). Comparison of transition rates (in s⁻¹) calculations for Mo³⁹⁺ with other Ref. [12].

跃迁编号	上能级编号	下能级编号	跃迁类型	当前计算	NIST ^{a)}	其他理论结果 ^{b)}	与NIST的相对差异	
							当前计算	其他理论结果
10	6	4	E1	7.999×10^9	—	—	—	—
11	11	4	E1	7.165×10^{12}	—	—	—	—
12	11	9	E1	1.949×10^9	—	—	—	—
13	4	2	E1	6.644×10^{12}	—	6.64×10^{12}	—	—
14	9	2	E1	2.681×10^{12}	—	—	—	—
15	9	5	E1	1.867×10^{12}	—	—	—	—
16	7	2	E1	1.442×10^{14}	—	1.44×10^{14}	—	—
17	12	2	E1	4.742×10^{13}	—	—	—	—
18	7	5	E1	2.118×10^9	—	—	—	—
19	12	5	E1	1.493×10^{13}	—	—	—	—
20	12	10	E1	6.753×10^8	—	—	—	—
21	10	7	E1	1.211×10^{12}	—	—	—	—
22	11	7	E1	9.602×10^{10}	—	—	—	—
23	14	7	E1	3.331×10^{13}	—	—	—	—
24	14	12	E1	8.822×10^6	—	—	—	—
25	4	3	E1	1.547×10^{13}	—	1.55×10^{13}	—	—
26	9	3	E1	6.168×10^{12}	—	—	—	—
27	9	6	E1	4.307×10^{12}	—	—	—	—
28	7	3	E1	2.770×10^{13}	—	—	—	—
29	12	3	E1	8.805×10^{12}	—	—	—	—
30	7	6	E1	2.566×10^6	—	—	—	—
31	12	6	E1	3.034×10^{12}	—	—	—	—
32	12	11	E1	8.156×10^5	—	—	—	—
33	8	3	E1	1.663×10^{14}	—	1.66×10^{14}	—	—
34	13	3	E1	5.364×10^{13}	—	—	—	—
35	8	6	E1	2.143×10^8	—	—	—	—
36	13	6	E1	1.794×10^{13}	—	—	—	—
37	13	11	E1	6.846×10^7	—	—	—	—
38	11	8	E1	9.245×10^{11}	—	—	—	—
39	14	8	E1	2.344×10^{12}	—	—	—	—
40	14	13	E1	22.52	—	—	—	—
41	15	8	E1	3.528×10^{13}	—	—	—	—
42	15	13	E1	1.295×10^6	—	—	—	—
43	7	1	E2	2.551×10^{11}	—	—	—	—
44	12	1	E2	3.348×10^{10}	—	—	—	—
45	7	4	E2	9.550×10^3	—	—	—	—
46	12	4	E2	1.786×10^{10}	—	—	—	—
47	12	9	E2	1.729×10^3	—	—	—	—
48	8	1	E2	2.584×10^{11}	—	—	—	—
49	13	1	E2	3.573×10^{10}	—	—	—	—
50	8	4	E2	2.102×10^4	—	—	—	—

表 7 (续) Mo³⁹⁺跃迁速率 (单位: s⁻¹) 计算结果及其与其他理论结果^[12] 的比较
 Table 7 (continued). Comparison of transition rates (in s⁻¹) calculations for Mo³⁹⁺ with other Ref. [12].

跃迁编号	上能级编号	下能级编号	跃迁类型	当前计算	NIST ^{a)}	其他理论结果 ^{b)}	与NIST的相对差异	
							当前计算	其他理论结果
51	13	4	E2	1.797×10^{10}	—	—	—	—
52	13	9	E2	3.821×10^3	—	—	—	—
53	3	2	E2	7.513×10^3	—	—	—	—
54	6	2	E2	5.155×10^{10}	—	—	—	—
55	11	2	E2	2.269×10^{10}	—	—	—	—
56	6	5	E2	6.462×10^2	—	—	—	—
57	11	5	E2	5.488×10^9	—	—	—	—
58	11	10	E2	97.35	—	—	—	—
59	14	2	E2	1.960×10^{11}	—	—	—	—
60	14	5	E2	2.172×10^{10}	—	—	—	—
61	14	10	E2	3.443×10^2	—	—	—	—
62	9	7	E2	1.898×10^9	—	—	—	—
63	12	7	E2	3.444×10^9	—	—	—	—
64	8	7	E2	2.786×10^{-1}	—	—	—	—
65	13	7	E2	9.830×10^8	—	—	—	—
66	13	12	E2	6.059×10^{-2}	—	—	—	—
67	5	3	E2	1.003×10^{11}	—	—	—	—
68	10	3	E2	4.105×10^{10}	—	—	—	—
69	10	6	E2	1.083×10^{10}	—	—	—	—
70	6	3	E2	4.946×10^{10}	—	—	—	—
71	11	3	E2	2.108×10^{10}	—	—	—	—
72	11	6	E2	5.347×10^9	—	—	—	—
73	14	3	E2	5.576×10^{10}	—	—	—	—
74	14	6	E2	5.558×10^9	—	—	—	—
75	14	11	E2	5.488×10^{-1}	—	—	—	—
76	15	3	E2	2.483×10^{11}	—	—	—	—
77	15	6	E2	2.528×10^{10}	—	—	—	—
78	15	11	E2	8.617	—	—	—	—
79	9	8	E2	2.856×10^9	—	—	—	—
80	12	8	E2	1.457×10^9	—	—	—	—
81	13	8	E2	3.883×10^9	—	—	—	—
82	15	14	E2	4.660×10^{-4}	—	—	—	—
83	4	1	M1	2.594×10^7	—	—	—	—
84	9	1	M1	2.189×10^7	—	—	—	—
85	9	4	M1	2.650×10^5	—	—	—	—
86	7	1	M1	1.438×10^6	—	—	—	—
87	12	1	M1	8.373×10^5	—	—	—	—
88	7	4	M1	1.138	—	—	—	—
89	12	4	M1	6.242×10^3	—	—	—	—
90	12	9	M1	5.005×10^{-2}	—	—	—	—
91	5	2	M1	6.440×10^6	—	—	—	—
92	10	2	M1	5.038×10^6	—	—	—	—

表 7 (续) Mo³⁹⁺跃迁速率 (单位: s⁻¹) 计算结果及其与其他理论结果^[12] 的比较
 Table 7 (continued). Comparison of transition rates (in s⁻¹) calculations for Mo³⁹⁺ with other Ref. [12].

跃迁编号	上能级编号	下能级编号	跃迁类型	当前计算	NIST ^{a)}	其他理论结果 ^{b)}	与NIST的相对差异	
							当前计算	其他理论结果
93	10	5	M1	8.012×10^4	—	—	—	—
94	3	2	M1	9.297×10^6	—	—	—	—
95	6	2	M1	4.442×10^7	—	—	—	—
96	11	2	M1	2.269×10^7	—	—	—	—
97	6	5	M1	2.443×10^5	—	—	—	—
98	11	5	M1	2.493×10^6	—	—	—	—
99	11	10	M1	1.825×10^4	—	—	—	—
100	9	7	M1	80.40	—	—	—	—
101	12	7	M1	1.985×10^5	—	—	—	—
102	8	7	M1	8.877×10^3	—	—	—	—
103	13	7	M1	1.564×10^5	—	—	—	—
104	13	12	M1	6.709×10^2	—	—	—	—
105	5	3	M1	1.540×10^8	—	—	—	—
106	10	3	M1	8.971×10^7	—	—	—	—
107	10	6	M1	6.495×10^6	—	—	—	—
108	6	3	M1	3.961×10^7	—	—	—	—
109	11	3	M1	3.100×10^7	—	—	—	—
110	11	6	M1	5.186×10^5	—	—	—	—
111	14	3	M1	4.714×10^5	—	—	—	—
112	14	6	M1	1.633×10^4	—	—	—	—
113	14	11	M1	3.355×10^{-4}	—	—	—	—
114	12	8	M1	5.801×10^5	—	—	—	—
115	13	8	M1	6.412×10^5	—	—	—	—
116	15	14	M1	87.54	—	—	—	—

注: ^{a)} NIST^[26]数据库当前对该元素跃迁速率数据无收录; ^{b)} 文献^[12]使用MCDF+CI方法的计算结果.

4 结 论

本文使用 GRASP2018 程序包, 基于 MCDF 和 CI 方法, 并充分考虑 Breit 效应、自能修正、真空极化等高阶相对论和 QED 修正的影响, 系统计算了类锂等电子序列 $Z = 6-51$ 共 15 种类锂离子的 $1s^2nl$ ($n \leq 4$, $l \leq 3$) 对应的 15 个能级的能量以及这 15 个能级间的所有 116 个 E1, M1, E2 跃迁的跃迁速率, 并将之与 NIST 数据库及先前的一些理论结果进行比较. 对于激发能, 我们的计算结果能够很好地与 NIST 数据及已有的理论计算结果相符, 大部分能级数据与 NIST 数据的差异在 0.02% 以内. 得益于合理的基组构建方案以及更大的基组规模, 当前计算结果显著优于先前同样使用 MCDF+CI 方法得到的计算结果, 尤其对于收

敛较慢的 $[1s^22p]_{1/2, 3/2}$ 两个最低激发态, 当前计算结果与 NIST 数据的相对差异小于先前同样采用 MCDF+CI 方法的计算结果 1—2 个量级, 甚至接近于使用 S 矩阵方法专门针对基态及最低两个激发态进行优化的结果. 而对于跃迁速率, 除少部分跃迁速率小于 10^3 s^{-1} 的弱跃迁外, 我们的计算结果与先前同样采用 MCDF+CI 方法的理论结果相对差异在 1% 以内; 同时对于大部分跃迁本文计算结果与 NIST 数据的相对差异也在 5% 以内. 通过与 NIST 数据以及先前其他理论结果的比较, 研究发现对于少部分激发能以及跃迁速率数据, 本文计算结果与 NIST 存在较大差异, 而与其他理论计算结果相吻合, 这一结果提示需对这些能级以及跃迁进行更为细致的理论和实验研究. 当前对于高离化态类锂离子的能级能量和跃迁速率, 尤其是 E2 和 M1 等非电偶极跃迁的跃迁速率数据仍然十分缺

乏,而这些数据对于未来的等离子体模拟和诊断是必不可少的,本工作所提供的数据可为未来的天体和实验室等离子体的实验诊断和理论模拟提供精确数值支撑.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00154> 和补充材料 (online) 中访问获取.

参考文献

- [1] Hu Z M, Xiong G, He Z C, Yang Z H, Numadate N, Huang C W, Yang J M, Yao K, Wei B R, Zou Y M, Wu C S, Ma Y L, Wu Y, Gao X, Nakamura N 2022 *Phys. Rev. A* **105** L030801
- [2] Wu C S, Xie L Y, Hu Z M, Gao X 2020 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **246** 106912
- [3] Johnson W R, Blundell S A, Sapirstein J 1988 *Phys. Rev. A* **37** 2764
- [4] Doschek G A, Feldman U 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 232001
- [5] Fujioka S, Takabe H, Yamamoto N, Salzmann D, Wang F, Nishimura H, Li Y, Dong Q, Wang S, Zhang Y, Rhee Y, Lee Y, Han J, Tanabe M, Fujiwara T, Nakabayashi Y, Zhao G, Zhang J, Mima K 2009 *Nat. Phys.* **5** 821
- [6] Del Zanna G, Mason H E 2018 *Living Rev. Sol. Phys.* **15** 5
- [7] Griem H R 1986 *Principles of Plasma Spectroscopy* (Dordrecht: Springer Netherlands) pp885–910
- [8] Foot C J 2005 *Atomic physics* (New York: Oxford University Press)
- [9] Aggarwal K M, Keenan F P, Heeter R F 2010 *Phys. Scripta* **81** 015303
- [10] Aggarwal K M, Keenan F P 2012 *Atom. Data Nucl. Data* **98** 1003
- [11] Aggarwal K M, Keenan F P 2013 *Atom. Data Nucl. Data* **99** 156
- [12] Khatri I, Goyal A, Aggarwal S, Singh A K, Mohan M 2016 *Radiat. Phys. Chem.* **123** 46
- [13] Liu S Z, Xie L Y, Ding X B, Dong C Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 093106 (in Chinese) [刘尚宗, 颜录有, 丁晓彬, 董晨钟 2012 物理学报 **61** 093106]
- [14] Hu M H, Liu B W, Xu E H, Ma Y L, Wu Y 2020 *J. Atomic Mol. Phys.* **37** 819 (in Chinese) [胡木宏, 刘博文, 徐恩慧, 马玉龙, 吴勇 2020 原子与分子物理学报 **37** 819]
- [15] Gu M F 2005 *Atom. Data Nucl. Data* **89** 267
- [16] Sapirstein J, Cheng K T 2011 *Phys. Rev. A* **83** 012504
- [17] Yerokhin V A, Surzhykov A, Müller A 2017 *Phys. Rev. A* **96** 042505
- [18] Ge Z M, Wang Z W, Zhou Y J, He L M, Liu G G 2003 *Chin. Phys. B* **12** 488
- [19] Wang Z W, Zhu X W, Chung K T 1992 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** 3915
- [20] Hu M H, Wang Z W, Zeng F, Wang T, Wang J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 083101
- [21] Wang Z W, Zhu X W, Chung K T 1992 *Phys. Rev. A* **46** 6914
- [22] Wang Z W, Zhu X W, Chung K T 1993 *Phys. Scripta* **47** 65
- [23] Wang L M, Liu T T, Yang W Q, Yan Z C 2023 *Chin. Phys. B* **32** 033102
- [24] Cai J, Yu W W, Zhang N 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 093101
- [25] Nahar S N 2002 *Astron. Astrophys.* **389** 716
- [26] NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.12), Kramida A, Ralchenko Y, Reader J, NIST ASD Team (2024) <https://physics.nist.gov/asd> [2025-4-11]
- [27] Dylla K G, Grant I P, Johnson C T, Parpia F A, Plummer E P 1989 *Comput. Phys. Commun.* **55** 425
- [28] Froese Fischer C, Gaigalas G, Jönsson P, Bieroń J 2019 *Comput. Phys. Commun.* **237** 184
- [29] Grant I P 2007 *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules* (New York: Springer-Verlag)
- [30] Liu B W 2021 *M. S. Thesis* (Dalian: Liaoning Normal University) (in Chinese) [刘博文 2021 硕士学位论文 (大连: 辽宁师范大学)]
- [31] Martin G A, Wiese W L 1976 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **5** 537

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Excitation energies and radiative transition rates of isoelectronic sequences of Li-like ions with $Z = 6-51$ *ZHAO Jiaxun WU Chensheng[†] SONG Qinghe[‡]

(Department of Physics, Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

(Received 8 May 2025; revised manuscript received 14 July 2025)

Abstract

Li-like ions widely exist in astrophysical and laboratory plasmas, and their precise atomic parameters (e.g. excitation energies and transition rates) are very important for plasma diagnostics and spectral analysis. In this work, we employ the GRASP2018 software package, which is widely used in atomic structure calculations, to systematically compute the lowest 15 energy levels and the electric dipole (E1), magnetic dipole (M1), and electric quadrupole (E2) transition rates between them of 17 Li-like ions across the isoelectronic sequence ($Z = 6-51$: C^{3+} , F^{6+} , Mg^{9+} , P^{12+} , Ar^{15+} , Sc^{18+} , Cr^{21+} , Co^{24+} , Zn^{27+} , As^{30+} , Kr^{33+} , Y^{36+} , Mo^{39+} , Rh^{42+} , Cd^{45+} , Sn^{37+} , Sb^{38+}). The calculations are based on the multi-configuration Dirac-Fock (MCDF) and configuration interaction (CI) method combined with high-order relativistic corrections and quantum electrodynamics effects such as Breit interaction, self-energy correction and vacuum polarization. The computational convergence is achieved. The calculated excitation energies and transition rates are compared with the NIST database and previous theoretical results. Due to the reasonable construction and larger scale of baseset, the current computational results show evident improvement compared with the results obtained using the same MCDF+CI method previously. Particularly for the two lowest excited states, $[1s^2 2p]_{1/2}$ and $[1s^2 2p]_{3/2}$, which exhibit slower convergence, the relative difference between current results and the NIST data is reduced by one to two orders of magnitude compared with previous MCDF+CI calculations. This accuracy even approaches that achieved by S-matrix methods specifically optimized for the ground state and these two lowest excited states. For transition rates, except for certain weak transitions with rates below 10^3 s^{-1} , the difference between our calculations and previous theoretical results obtained using the MCDF+CI method is still within 1%. Furthermore, our calculations accord with the NIST data within 5% for the majority of transitions. A comparison of NIST data with other previous theoretical results shows evident discrepancies between our calculations and the NIST data for some excitation energies and transition rates. Our results are consistent with other theoretical results for these specific values, indicating that these particular energy levels and transitions need more detailed theoretical and experimental investigation. This work provides highly accurate data for supporting experimental diagnostics and theoretical modeling of astrophysical and laboratory plasmas in future research. The datasets presented in this paper are openly available at <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00154>.

Keywords: Li-like ions, atomic structure, multi-configuration Dirac-Fock method, radiative transition rates**PACS:** 31.15.ag, 31.15.am, 32.30.-r**DOI:** 10.7498/aps.74.20250611**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250611

* Project supported by the the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12204057), the Applied Basic Research Program of Yunnan Province, China (Grant No. 202401CF070090), and the National Key Laboratory of Computational Physics.

[†] Corresponding author. E-mail: 20220209@kust.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: songqinghe@kust.edu.cn

专题: 原子分子和材料物性数据

类碳离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s^2 2p^2$ 和 $1s^2 2s 2p^3$ 组态的能级和电偶极跃迁*胡木宏[†] 何纪铮

(辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连 116029)

(2025 年 4 月 28 日收到; 2025 年 7 月 14 日收到修改稿)

利用多组态 Dirac-Hartree-Fock 方法对类碳等电子序列 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s^2 2p^2$ 和 $1s^2 2s 2p^3$ 组态的能级结构和电偶极跃迁行为进行理论研究. 在构建充分包含电子关联效应、规模适当的波函数后, 考虑 Breit 相互作用、量子电动力学效应和原子核质量效应, 比较分析了价-价关联效应、实-价关联效应和实-实关联效应对原子态激发能的影响, 完成了原子态激发能的高精度理论计算. 与其他理论结果相比, 本文计算的 Ne V 离子的激发能结果与 NIST (National Institute of Standards and Technology) 数据最为接近; 其他离子的激发能也具有较好的精度. 在此基础上, 结合 LS 耦合的原子态混合成分和 NIST 数据, 对出现的原子态命名情况进行分析, 推测了相应的原子态命名. 本文还计算了组态间电偶极跃迁的谱线波长、跃迁速率、线强和加权振子强度, Ne V 和 Si IX 离子的谱线波长与 NIST 数据符合得很好, 相对误差小于 0.62%; 跃迁速率与其他理论结果比较一致. 另外, 本文计算得到的 Babushkin 和 Coulomb 两种规范的电偶极跃迁参数具有良好的-致性, 进一步证明了本文采用的理论方法的准确性和可靠性. 本文数据集可在 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00145> 中访问获取.

关键词: 类碳离子, 多组态 Dirac-Hartree-Fock 方法, 能级, 电偶极跃迁**PACS:** 31.10.+z, 31.15.ac, 31.15.ag, 32.70.Cs**DOI:** 10.7498/aps.74.20250568**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250568

1 引言

高精度的原子数据在天体物理学和聚变等离子体研究中具有重要的意义^[1-5], 准确可靠的原子态能级、多极电磁辐射跃迁速率、波长和加权振子强度等跃迁参数是分析光谱结构、识别和量化宇宙中元素的有效手段之一, 也是推断等离子体温度、密度、电离状态和化学丰度、构建聚变等离子体模型的理论基础^[6-10]. 碳元素是宇宙中含量比较丰富的元素, 在天体的演化过程中具有重要作用. 目前, 在太阳日冕、星际介质、极端紫外和等离子体 X 射

线的光谱中发现了大量的类碳离子的谱线^[11,12], 高分辨率的光谱数据揭示了类碳离子在紫外线、远紫外线、极端紫外线和 X 射线范围内的光谱特征, 需要进一步的理论解释和验证. 因此, 类碳离子能级结构和光谱特性的理论研究对于推动相关学科和实验研究的发展具有积极作用.

近年来, 类碳离子的相关理论研究发展比较迅速, 不同的理论方法获得了丰富的理论结果. 1996 年 Vilkas 等^[13]利用多体微扰理论 (many-body perturbation theory, MBPT) 方法计算了类碳离子 ($Z = 8-30$) $1s^2 2s^2 2p^2$, $1s^2 2s 2p^3$ 和 $1s^2 2p^4$ 组态间的电四极跃迁 (electric quadrupole, E2) 和

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 12204214) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: huhuhong@163.com

磁偶极跃迁 (magnetic dipole, M1) 的跃迁参数. 1999 年, Safronova 和 Shlyaptseva^[14] 采用 $1/Z$ 方法计算了类碳等电子序列 ($Z = 6-54$) 的自电离态和非自电离态的激发能. 2003 年, Aggarwal 等^[15] 采用多组态 Dirac-Hartree-Fock 方法 (multi-configuration Dirac-Hartree-Fock, MCDHF) 计算了类碳 K XIV, Sc XVI, Ti XVII, V XVIII, Cr XIX 和 Mn XX 离子的 $1s^2 2s^2 2p^2$, $1s^2 2s 2p^3$, $1s^2 2p^4$, $1s^2 2s^2 2p 3s$, $1s^2 2s^2 2p 3p$ 和 $1s^2 2s^2 2p 3d$ 组态的能级和电偶极 (electric dipole, E1) 跃迁振子强度. 2001 年和 2004 年 Tachiev 和 Fischer^[16,17] 利用 MCHF+ Breit-Pauli 方法计算了类碳离子 $Z = 6-15$ 的 $1s^2 2s^2 2p^2$, $1s^2 2s 2p^3$ 组态的能级、寿命和跃迁参数, 得到的结果与 NIST 符合得较好; 2005 年 Gu^[18] 采用多组态相互作用和 MBPT 方法, 计算了类碳离子 $Z = 6-60$ 之间的 $1s^2 2l^q$ ($1 \leq q \leq 8$) 态的能级, 获得了丰富的理论结果, 与 NIST 数据比较一致. 2006 年 Safronova 等^[19] 利用相对论 Hartree-Fock 方法计算了类碳 O^{2+} 离子 $1s^2 2s^2 2pnl$, $1s^2 2s 2p^2 nl$ 和 $1s^2 2p^3 nl$ ($n = 2-8$, $l \leq n-1$) 组态的能级和辐射跃迁参数. 2008 年 Aggarwal 等^[20] 采用 MCDHF 方法计算了类碳 Kr 离子 $1s^2 2s^2 2p^2$, $1s^2 2s 2p^3$, $1s^2 2p^4$, $1s^2 2s^2 2p 3l$, $1s^2 2s 2p^2 3l$ 和 $1s^2 2p^3 3l$ 组态的能级、寿命以及 E1, E2, M1 和磁四极 (magnetic quadrupole, M2) 跃迁的跃迁速率、振子强度、线强等跃迁参数. 2010 年 Jönsson 和 Bieroń^[21] 利用 MCDHF 计算了类碳离子 $Z = 7-22$ 的 $1s^2 2s^2 2p^2$, $1s^2 2s 2p^3$ 组态的能级、同位素位移、超精细结构常数、朗德 g 因子和 E1 跃迁参数, 为小 Z 的类碳离子体系的研究提供了准确的超精细和同位素位移参数, 2011 年 Jönsson 等^[22] 又计算了类碳离子 $Z = 9-28$ 的 $1s^2 2s^2 2p^2$, $1s^2 2s 2p^3$ 和 $1s^2 2p^4$ 组态的能级、同位素位移、超精细结构常数、朗德 g 因子和 E1 跃迁参数, 获得了高精度的类碳离子能级结构和跃迁参数的理论结果. 2013 年 Liu 等^[23] 采用 MCDHF 方法计算了类碳等电子序列 ($Z = 7-92$) 的 $1s^2 2s^2 2p^2 {}^3P_{1,2}$ 和 $1s^2 2s 2p^3 {}^5S_2$ 三个原子态的能级、E1 跃迁波长、跃迁速率和寿命. 2014 年 Ekman 等^[24] 利用 MCDHF 方法对类碳离子 $Z = 18-30$ 的 15 个组态 262 个能级和 E1 参数进行了计算, 计算结果具有足够的精度, 有效提高了实验测得谱线的识别率. 2014 年 Nazé 等^[25] 利用 MCDHF 方法计算了类碳离子 $Z = 7-28$ 的 3 个组态的能级、正常和特殊质量位

移, 计算结果与实验值和其他理论值比较接近. 2014 年 Wang 等^[26] 利用 MBPT 方法计算了类碳离子 $13 \leq Z \leq 36$ 的 6 个组态的能级和 E1 跃迁速率, 计算结果具有较高的精度. 2020 年 Alwadie 等^[27] 利用 Hartree-Fock pseudo-relativistic (HFR) 计算了包含 Ca XV 离子的能级和振子强度. 2021 年 Almodlej 等^[28] 基于 HFR 和 Thomas-Fermi-Dirac-Amaldi (TFDA) 方法计算了 Na VI 到 Ar XIII 离子 $n \leq 5$ 的激发组态的能级、E1 跃迁振子强度和跃迁速率, 给出了未有数据的拟合结果, 计算结果和已有的 NIST 数据符合得较好. 2025 年 Tang 等^[29] 基于 MCDHF 方法计算了类碳离子 $Z = 21-30$ 的 4 个组态的能级、寿命和 E1 跃迁的跃迁参数, 与其他理论方法和实验观察结果对比具有较好的可靠性.

现有的理论研究大多集中于核电荷数较小 ($Z \leq 30$) 的类碳离子, 高电荷态类碳体系的能级结构和跃迁参数的理论研究相对较少, 有些离子的基本数据还存在空白. 另外, 类碳离子的光谱参数在相关学科研究中应用广泛, Si IX 的谱线存在于太阳日冕、极端紫外和 X 射线范围内; Kr XXXI 因其在等离子体中不会引入污染而广泛应用于托卡马克核聚变等离子的诊断^[20]. 因此, 本文利用 MCDHF 方法^[30-32], 以全相对论理论框架下的 GRASP^[33] 程序为计算基础, 充分考虑相对论效应和电子关联效应, 对类碳等电子序列 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s^2 2p^2$ 和 $1s^2 2s 2p^3$ 组态的能级结构、E1 跃迁参数进行高精度的理论计算. 与现有的理论结果相比, 本文计算得到的 Ne V 离子原子态激发能最接近 NIST 数据, 具有较高的精度; Si IX, Ge XXVII, Kr XXXI 和 Sn XLV 离子的激发能结果与其他理论结果的精度相当. 另外, 本文还计算了 Ge XXVII, Kr XXXI 和 Sn XLV 离子的 E1 跃迁参数, 利用两种规范下跃迁参数的一致性检验了本文计算结果的可靠性, 获得类碳 Sn XLV 离子 E1 跃迁的基本数据. 本文原子态能级计算采用原子单位.

2 理论方法

N -电子原子 (离子) 体系的哈密顿量由纵场相互作用和横场相互作用组成, 描述瞬时纵场相互作用的 Dirac-Coulomb 哈密顿量表达式为^[34]

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

式中 $\mathbf{p}_i$ 是第 i 个电子的动量算符; c 是真空中光速; $\boldsymbol{\alpha}$ 和 β 是 4×4 的 Dirac 矩阵, $\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$, $\boldsymbol{\sigma}$ 是泡利矩阵, $\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$, I 是 2×2 的单位矩阵. 第 2 个求和项是电子间的相互作用项, $\mathbf{r}_i$ 和 $\mathbf{r}_j$ 是第 i 个电子和第 j 个电子的位置矢量.

单电子相对论原子轨道 $|n\kappa m\rangle$ 是角动量平方算符 $\hat{j}^2$ ($\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$)、角动量算符在 z 轴方向的分量 $\hat{j}_z$ 和相对论宇称算符 $\hat{p}$ 的共同本征函数, 可表示为

$$\langle r | n\kappa m \rangle = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{n\kappa}(r) & \chi_{\kappa m}(\mathbf{r}/r) \\ iQ_{n\kappa}(r) & \chi_{-\kappa m}(\mathbf{r}/r) \end{pmatrix}. \quad (2)$$

式中, $P_{n\kappa}(r)$ 和 $Q_{n\kappa}(r)$ 分别为径向波函数的大分量和分量, $\chi_{\kappa m}(\mathbf{r}/r)$ 是自旋球谐函数.

单电子自旋-轨道波函数的乘积反对称化后, 采取适当的耦合方式构成组态波函数 (configuration state function, CSF), 将具有相同宇称 P 、总角动量量子数 J 和磁量子数 M_J 的组态波函数进行线性叠加后得到原子波函数 (atomic state wavefunction, ASF):

$$\Psi(PJM_J) = \sum_{i=1}^{n_c} c_i \Phi(\gamma_i PJM_J), \quad (3)$$

式中, $\Phi(\gamma_i PJM_J)$ 为组态波函数, n_c 为组态波函数的数目, γ_i 表示除 P , J 和 M_J 之外的其他量子数, c_i 为组态混合系数, 满足正交归一化条件:

$$\sum_{i,j} c_i^* c_j = \delta_{ij}. \quad (4)$$

由此得到中心场近似的 Dirac-Coulomb 哈密顿量的期望值:

$$E^{\text{DC}} = \langle \Psi(PJM_J) | \hat{H}^{\text{DC}} | \Psi(PJM_J) \rangle = (C^{\text{DC}})^* H^{\text{DC}} C^{\text{DC}} \quad (5)$$

式中, $C^{\text{DC}} = \{c_i(\alpha), i = 1, 2, \dots, n_c\}$ 为组态混合系数矩阵; 哈密顿量的矩阵元表示为

$$H_{ij}^{\text{DC}} = \langle \Phi(\gamma_i PJM_J) | \hat{H}^{\text{DC}} | \Phi(\gamma_j PJM_J) \rangle. \quad (6)$$

将哈密顿矩阵进行对角化, 可以确定对应原子

态的本征能量和本征矢的混合系数^[35]. 在此基础上, 利用微扰法处理 Breit 相互作用、量子电动力学 (quantum electrodynamics, QED) 效应和原子核质量效应^[36-38], 以进一步提高理论计算的精度.

在状态 J 到状态 J' 的多极辐射跃迁中, 跃迁速率、加权振子强度、线强等辐射跃迁参数可以用跃迁算符的约化矩阵元表示^[39]:

$$\langle \Psi(PJ) | \hat{O}^{(L)} | \Psi(P'J') \rangle, \quad (7)$$

式中, $\hat{O}^{(L)}$ 为电磁跃迁多极矩算符, $L = 1$ 为电偶极跃迁; $\Psi(PJ)$ 和 $\Psi(P'J')$ 为跃迁初、末态波函数.

从初态 i 到末态 j 跃迁的线强 S 可表示为

$$S = |\langle \alpha_i P_i J_i | \hat{O}^{(L)} | \alpha_j P_j J_j \rangle|^2, \quad (8)$$

自发辐射跃迁速率 A_{ij} 和振子强度 f_{ij} 分别表示为

$$A_{ij} = \frac{4e^2 \omega_{ij}^3}{3\hbar c^3} |\langle \alpha_i P_i J_i M_i | \hat{O}^{(L)} | \alpha_j P_j J_j M_j \rangle|^2, \quad (9)$$

$$f_{ij} = \frac{\pi c}{(2L+1)\omega_{ij}^2} |\langle \alpha_i P_i J_i | \hat{O}^{(L)} | \alpha_j P_j J_j \rangle|^2, \quad (10)$$

式中, ω_{ij} 为辐射跃迁的光子频率. 加权振子强度 gf_{ij} 与跃迁速率满足如下关系:

$$gf_{ij} = \frac{mc}{8\pi^2 e^2} \lambda_{ji}^2 \frac{g_j}{g_i} A_{ji} = 1.49 \times 10^{-14} \lambda_{ji}^2 \frac{g_j}{g_i} A_{ji}. \quad (11)$$

式中, λ_{ji} 为跃迁波长, 单位是 Å; g_i 和 g_j 分别为跃迁初、末态的统计权重.

3 结果与讨论

为了充分并准确地描述类碳离子 $1s^2 2s^2 2p^2$ 和 $1s^2 2s 2p^3$ 组态的电子关联效应, 本文采用双电子激发, 优化后的组态活性空间 (active space, AS) 表示为

$$\begin{aligned} \text{AS1} &= \{2s, 2p\}, \\ \text{AS2} &= \text{AS1} + \{3s, 3p, 3d\}, \\ \text{AS3} &= \text{AS2} + \{4s, 4p, 4d, 4f\}, \\ \text{AS4} &= \text{AS3} + \{5s, 5p, 5d, 5f, 5g\}, \\ \text{AS5} &= \text{AS4} + \{6s, 6p, 6d, 6f, 6g, 6h\}, \\ \text{AS6} &= \text{AS5} + \{7s, 7p, 7d, 7f, 7g, 7h, 7i\}, \\ \text{AS7} &= \text{AS6} + \{8s, 8p, 8d, 8f, 8g, 8h, 8i, 8k\}. \end{aligned}$$

图 1 所示为分别考虑 VV 关联 (valence-valence correlation), VV+CV 关联 (core-valence correlation), VV+CV+CC 关联 (core-core correlation) 时 Ne V ($Z = 10$) 和 Si IX ($Z = 14$) 离子 $1s^2 2s^2 2p^2$

基组态和 $1s^2 2s 2p^3$ 激发组态的原子态激发能与 NIST(National Institute of Standards and Technology) 数据^[40] 的相对误差, 图中横坐标的数字对应于 15 个原子态, 其中 1—5 为基组态的 5 个原子态, 6—15 为激发组态的 10 个原子态 (具体对应详见表 1). 从图 1 可以看出, 不同的电子关联效应对原子态激发能的影响大不相同, VV+CV 与 VV+CV+CC 关联比较充分地考虑了原子实内电子与价电子之间的关联效应, 绝大多数的激发能结果与 NIST 数据最为接近, 相对误差范围集中于 0.05%—0.10% 之间. VV 关联主要侧重于价电子之间的关联效应, 忽略了原子实内电子对价电子的

屏蔽效应, 得到的激发能结果与 NIST 数据有所偏差. 但是在两个离子的原子态 4, 5, 6($1D_2$, $1S_0$ 和 $5S_2$) 中, 考虑 VV 关联的激发能结果更接近 NIST 数据, 相对而言, 少数低能级的 VV 关联的激发能结果较好, 而绝大多数的较高能级, VV+CV+CC 关联的激发能结果具有更好的精度. 由此可见, 细致考虑复杂原子或离子体系中价电子与原子实之间、价电子之间的关联效应, 是实现高精度能级结构计算的基础, 本文后续的相关计算以 VV+CV+CC 关联为理论基础.

在考虑 VV+CV+CC 关联的基础上, 补充材料中表 S1—表 S5 (online) 列出了类碳离子 ($Z = 10$,

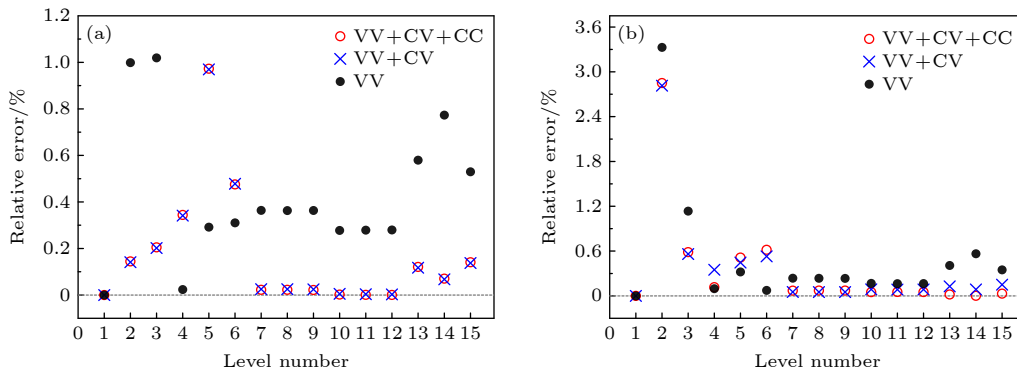


图 1 VV 关联、VV+CV 关联和 VV+CV+CC 关联对 Ne V 和 Si IX 离子 $1s^2 2s^2 2p^2$, $1s^2 2s 2p^3$ 组态原子态激发能的影响 (a) Ne V 离子; (b) Si IX 离子

Fig. 1. Effects of VV, VV+CV and VV+CV+CC correlations on the excitation energies of atomic states for $1s^2 2s^2 2p^2$ and $1s^2 2s 2p^3$ configurations in Ne V and Si IX ions: (a) Ne V ion; (b) Si IX ion.

表 1 Ne V 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s^2 2p^2$ 和 $1s^2 2s 2p^3$ 组态原子态的激发能

Table 1. Excitation energies of states for $1s^2 2s^2 2p^2$ and $1s^2 2s 2p^3$ configurations in Ne V ions ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$).

Lv. No.	State	E_{cal} /cm ⁻¹	$E_{\text{MBPT}}^{[18]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{HFR}}^{[27]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{TFDA}}^{[28]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCHF}}^{[31]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCDHF1}}^{[22]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCDHF2}}^{[23]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{NIST}}^{[40]}$ /cm ⁻¹	$\delta/\%$	δ/cm^{-1}
1	$1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_0$	0	0	—	—	0	0	—	0	0	0
2	$1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_1$	411.82	410.6660	—	—	413.52	411.4	412	411.227	0.1442	0.593
3	$1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_2$	1111.74	1105.544	—	—	1109.89	1108.6	1112	1109.467	0.2049	2.273
4	$1s^2 2s^2 2p^2 \ ^1D_2$	30394.93	29963.98	—	—	30388.87	30428.1	—	30290.67	0.3442	104.26
5	$1s^2 2s^2 2p^2 \ ^1S_0$	64537.13	64660.65	—	—	63932.41	64141.3	—	63915.4	0.9727	621.73
6	$1s^2 2s 2p^3 \ ^5S_2$	87979.45	89949.36	—	—	89417.23	88176.6	87782	88399.5	0.4752	420.05
7	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3D_3$	175793.08	175362.7	—	—	177091.78	175906.6	—	175832.3	0.0223	39.22
8	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3D_2$	175863.71	175431.2	—	—	177161.79	175976.7	—	175902.7	0.0222	38.99
9	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3D_1$	175887.35	175453.0	—	—	177184.54	176000.3	—	175925.0	0.0214	37.65
10	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3P_2$	208147.27	208283.8	—	—	209479.97	208347.0	—	208151.3	0.0019	4.03
11	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3P_1$	208151.98	208288.6	—	—	209485.10	208351.9	—	208153.3	0.0006	1.32
12	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3P_0$	208185.58	208321.7	—	—	209519.18	208388.7	—	208185	0.0003	0.58
13	$1s^2 2s 2p^3 \ ^1D_2$	270878.89	269549.6	—	—	271972.52	270855.6	—	270552.9	0.1205	325.99
14	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3S_1$	279567.62	278211.2	—	—	280689.94	279582.4	—	279371.2	0.0703	196.42
15	$1s^2 2s 2p^3 \ ^1P_1$	304246.43	302434.5	—	—	305326.16	304289.6	—	303819.2	0.1406	427.23

14, 32, 38, 50) $1s^22s^22p^2$, $1s^22s^2p^3$ 组态对应的 15 个原子态在 AS2—AS7 活性空间的能级. 可以看出, 活性空间扩展到 AS3 时, 各原子态能级迅速减小; 活性空间由 AS3 扩展至 AS7 时, 原子态能级缓慢减小, 趋于稳定.

表 1—表 5 为本文计算的类碳离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^22s^22p^2$ 和 $1s^22s^2p^3$ 组态的原子态激发能, E_{cal} 是本文考虑 VV+CV+CC 关联、包含了 Breit 效应、QED 效应和原子核质量效应的计算结果, 表中还给出了其他理论结果 [18,22,23,27,28,31] 和 NIST^[40] 数据, 表中最后一列为本文的激发能结果与 NIST 数据的相对误差. 本文计算的所有离子体系的激发能结果中, Breit 效应和 QED 效应贡献的数量级相当, 对能级的影响范围分别为 33.5090 — $77774.7532 \text{ cm}^{-1}$, 1.0400 — $34093.9904 \text{ cm}^{-1}$; 原子核质量效应的贡献相对比较小, 为 0.1221 — 376.9990 cm^{-1} . 与文献 [18,22,23] 的计算结果相比, 除了原子态 5, 本文计算的 Ne V 离子原子态激发能与 NIST 数据最为接近, 绝对误差小于 430 cm^{-1} , 相对误差范围为 0.0003% — 0.48% . 现有的 Si IX 离子的理论计算结果比较丰富, 相对而言, 文献 [22] 的绝大多数的激发能结果精度最好, 与 NIST 数据最为接近, 相对误差小于 0.43% ; 本文计算结果比较接近 NIST 数据, 除了原子态 2, 其他原子态激发能的绝对误差在 1000 cm^{-1} 以内, 相对误差小于

0.62% , 与文献 [22] 的精度相当. 对于 Ge XXVII 离子, 本文的激发能结果、其他理论结果与有限的 NIST 数据都符合得很好, 与文献 [18] 的结果有效数字符合到 3—4 位. Kr XXXI 离子中, 除去原子态 4, 绝大多数激发能与 NIST 数据较为接近, 相对误差范围为 0.001% — 0.070% . 目前尚未有 Sn XLV 离子的 NIST 数据, 与现有的其他理论结果相比, 本文与文献 [23] 的 3 个激发能结果比较一致, 分别相差 193 cm^{-1} , 81 cm^{-1} , 245 cm^{-1} ; 与文献 [18] 的激发能结果也很接近, 二者的最小和最大差值分别为 71 cm^{-1} 和 1469 cm^{-1} .

对于 Kr XXXI 离子原子态 $4(^3P_2)$, 本文和文献 [18] 的激发能分别为 $935443.18 \text{ cm}^{-1}$, $934400.51 \text{ cm}^{-1}$, 相对误差分别高达 95.62% 和 95.59% ; 文献 [23] 的结果为 478950 cm^{-1} , 与 NIST 数据符合得较好. 而本文计算的原子态 $3(^1D_2)$ 的激发能为 478893 cm^{-1} , 更接近 NIST 数据, 相对误差为 0.14% . 另外, Kr XXXI 离子原子态 12 和 14 出现了相同的原子态命名 (表中分别标识为 $^1D_2^a$ 态和 $^1D_2^b$ 态), 二者的激发能结果分别为 $2064345.2 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2431024.8 \text{ cm}^{-1}$, 而 LS 耦合预期的 $1s^22s2p^3\ ^3P_2$ 态原子态却“消失”了. 与 NIST 数据相比, 本文的原子态 12($^1D_2^a$) 的激发能与 NIST 的 $1s^22s2p^3\ ^3P_2$ 态激发能结果 2062900 cm^{-1} 比较接近, 相对误差为 0.07% .

表 2 Si IX 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^22s^22p^2$ 和 $1s^22s2p^3$ 组态原子态的激发能
Table 2. Excitation energies of states for $1s^22s^22p^2$ and $1s^22s2p^3$ configurations in Si IX ions ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$).

Lv. No.	State	E_{cal} / cm^{-1}	$E_{\text{MBPT}}^{[18]}$ / cm^{-1}	$E_{\text{HFR}}^{[27]}$ / cm^{-1}	$E_{\text{TFDA}}^{[28]}$ / cm^{-1}	$E_{\text{MCHF}}^{[31]}$ / cm^{-1}	$E_{\text{MCDHF1}}^{[22]}$ / cm^{-1}	$E_{\text{MCDHF2}}^{[23]}$ / cm^{-1}	$E_{\text{NIST}}^{[40]}$ / cm^{-1}	$\delta/\%$	δ/cm^{-1}
1	$1s^22s^22p^2\ ^3P_0$	0	0	0	0	0	0	—	0	0	0
2	$1s^22s^22p^2\ ^3P_1$	2472	2539.017	2533	2637	2582	2540	2473	2545.0	2.8684	73
3	$1s^22s^22p^2\ ^3P_2$	6376	6404.025	6721	6753	6452	6411	6377	6414	0.5925	38
4	$1s^22s^22p^2\ ^1D_2$	52987	52731.80	50726	56291	53076	53070	—	52925.9	0.1154	61.1
5	$1s^22s^22p^2\ ^1S_0$	108352	108410.6	119027	132263	107826	108017	—	107799	0.5130	553
6	$1s^22s2p^3\ ^5S_2$	149841	151487.8	146529	128561	154077	150120	149624	150770	0.6162	929
7	$1s^22s2p^3\ ^3D_3$	292026	292093.6	286103	285832	296224	292323	—	292232	0.0705	206
8	$1s^22s2p^3\ ^3D_2$	292089	292151.7	285850	286020	296405	292384	—	292296	0.0708	207
9	$1s^22s2p^3\ ^3D_1$	292231	292290.4	285798	285866	296274	292525	—	292441	0.0718	210
10	$1s^22s2p^3\ ^3P_1$	343838	344277.7	332017	337703	348047	344313	—	344009	0.0497	171
11	$1s^22s2p^3\ ^3P_0$	343895	344330.1	332217	337800	348157	344202	—	344075	0.0523	180
12	$1s^22s2p^3\ ^3P_2$	343941	344390.6	331907	337756	348103	344256	—	344118	0.0514	177
13	$1s^22s2p^3\ ^1D_2$	440482	439823.7	431290	449098	444583	440751	—	440403	0.0179	79
14	$1s^22s2p^3\ ^3S_1$	446940	446248.8	436901	454797	451039	447194	—	446942	0.0004	2
15	$1s^22s2p^3\ ^1P_1$	492902	491959.4	477444	500967	497004	493218	—	492755	0.0298	147

表 3 Ge XXVII 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2s^2p^2$ 和 $1s^2s2p^3$ 组态原子态的激发能Table 3. Excitation energies of states for $1s^2s^2p^2$ and $1s^2s2p^3$ configurations in Ge XXVII ions ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$).

Lv. No.	State	E_{cal} /cm ⁻¹	$E_{\text{MBPT}}^{[18]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{HFR}}^{[27]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{TFDA}}^{[28]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCHF}}^{[31]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCDHF1}}^{[22]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCDHF2}}^{[23]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{NIST}}^{[40]}$ /cm ⁻¹	$\delta/\%$	δ/cm^{-1}
1	$1s^2s^2p^2\ ^3P_0$	0	0	—	—	—	—	—	0	0	0
2	$1s^2s^2p^2\ ^3P_1$	219998	220040.9	—	—	—	—	219953	219880	0.0537	118
3	$1s^2s^2p^2\ ^3P_2$	288064	288046.4	—	—	—	—	288122	287736	0.1140	328
4	$1s^2s^2p^2\ ^1D_2$	562851	562703.1	—	—	—	—	—	—	—	—
5	$1s^2s^2p^2\ ^1S_0$	729240	729004.9	—	—	—	—	—	—	—	—
6	$1s^2s2p^3\ ^5S_2$	840329	841558.8	—	—	—	—	840075	—	—	—
7	$1s^2s2p^3\ ^3D_1$	1175235	1175835	—	—	—	—	—	—	—	—
8	$1s^2s2p^3\ ^3D_2$	1212157	1212816	—	—	—	—	—	—	—	—
9	$1s^2s2p^3\ ^3D_3$	1294534	1295181	—	—	—	—	—	—	—	—
10	$1s^2s2p^3\ ^3P_0$	1440794	1441490	—	—	—	—	—	—	—	—
11	$1s^2s2p^3\ ^3P_1$	1468812	1469518	—	—	—	—	—	—	—	—
12	$1s^2s2p^3\ ^3P_2$	1515861	1516612	—	—	—	—	—	1516690	0.0547	829
13	$1s^2s2p^3\ ^3S_1$	1634306	1634571	—	—	—	—	—	1633620	0.0420	686
14	$1s^2s2p^3\ ^1D_2$	1767417	1767693	—	—	—	—	—	—	—	—
15	$1s^2s2p^3\ ^1P_1$	1975301	1975518	—	—	—	—	—	—	—	—

表 4 Kr XXXI 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2s^2p^2$ 和 $1s^2s2p^3$ 组态原子态的激发能Table 4. Excitation energies of states for $1s^2s^2p^2$ and $1s^2s2p^3$ configurations in Kr XXXI ions ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$).

Lv. No.	State	E_{cal} /cm ⁻¹	$E_{\text{MBPT}}^{[18]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{HFR}}^{[27]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{TFDA}}^{[28]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCHF}}^{[31]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCDHF1}}^{[22]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCDHF2}}^{[23]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{NIST}}^{[40]}$ /cm ⁻¹	$\delta/\%$	δ/cm^{-1}
1	$1s^2s^2p^2\ ^3P_0$	0	0	—	—	—	—	—	0	0	0
2	$1s^2s^2p^2\ ^3P_1$	397033	397090.1	—	—	—	—	396962	396820	0.0537	213
3	$1s^2s^2p^2\ ^1D_2$	478893	478885.2	—	—	—	—	—	—	—	—
4	$1s^2s^2p^2\ ^3P_2$	935443	935288.5	—	—	—	—	478950	478200	95.6175	457243
5	$1s^2s^2p^2\ ^1S_0$	1128073	1127837	—	—	—	—	—	—	—	—
6	$1s^2s2p^3\ ^5S_2$	1175162	1176400	—	—	—	—	1174960	—	—	—
7	$1s^2s2p^3\ ^3D_1$	1530587	1531276	—	—	—	—	—	1530200	0.0253	387
8	$1s^2s2p^3\ ^3D_2$	1653780	1654590	—	—	—	—	—	1653800	0.0012	20
9	$1s^2s2p^3\ ^3D_3$	1784435	1785211	—	—	—	—	—	1783500	0.0524	935
10	$1s^2s2p^3\ ^3P_0$	1954591	1955386	—	—	—	—	—	1955900	0.0669	1309
11	$1s^2s2p^3\ ^3P_1$	2000162	2000973	—	—	—	—	—	1999100	0.0531	1062
12	$1s^2s2p^3\ ^1D_2^a$ ($1s^2s2p^3\ ^3P_2$)	2064345	2065150	—	—	—	—	—	2062900	0.0700	1445
13	$1s^2s2p^3\ ^3S_1$	2151587	2152024	—	—	—	—	—	2151900	0.0145	313
14	$1s^2s2p^3\ ^1D_2^b$ ($1s^2s2p^3\ ^1D_2$)	2431025	2431535	—	—	—	—	—	—	—	—
15	$1s^2s2p^3\ ^1P_1$	2691220	2691625	—	—	—	—	—	—	—	—

表 5 Sn XLV 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2s^2p^2$ 和 $1s^2s2p^3$ 组态原子态的激发能Table 5. Excitation energies of states for $1s^2s^2p^2$ and $1s^2s2p^3$ configurations in Sn XLV ions ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$).

Lv. No.	State	E_{cal} /cm ⁻¹	$E_{\text{MBPT}}^{[18]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{HFR}}^{[27]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{TFDA}}^{[28]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCHF}}^{[31]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCDHF1}}^{[22]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCDHF2}}^{[23]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{NIST}}^{[40]}$ /cm ⁻¹	$\delta/\%$	δ/cm^{-1}
1	$1s^2s^2p^2\ ^3P_0$	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
2	$1s^2s^2p^2\ ^3P_1$	1885654	1885837	—	—	—	—	1885461	—	—	—
3	$1s^2s^2p^2\ ^1D_2$	2004135	2004255	—	—	—	—	—	—	—	—

表 5 (续) Sn XLV 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s^2 2p^2$ 和 $1s^2 2s 2p^3$ 组态原子态的激发能Table 5 (continued). Excitation energies of states for $1s^2 2s^2 2p^2$ and $1s^2 2s 2p^3$ configurations in Sn XLV ions ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$)

Lv. No.	State	E_{cal} /cm ⁻¹	$E_{\text{MBPT}}^{[18]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{HFR}}^{[27]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{TFDA}}^{[28]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCHF}}^{[31]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCDHF1}}^{[22]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{MCDHF2}}^{[23]}$ /cm ⁻¹	$E_{\text{NIST}}^{[40]}$ /cm ⁻¹	$\delta/\%$	δ/cm^{-1}
4	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3P_2^a$ ($1s^2 2s 2p^3 \ ^5S_2$)	3220891	3222265	—	—	—	—	3220810	—	—	—
5	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3D_1$	3674549	3675597	—	—	—	—	—	—	—	—
6	$1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_2$	3979255	3979184	—	—	—	—	3979010	—	—	—
7	$1s^2 2s^2 2p^2 \ ^1S_0$	4273686	4273568	—	—	—	—	—	—	—	—
8	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3D_2$	5008169	5009638	—	—	—	—	—	—	—	—
9	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3D_3$	5265644	5266985	—	—	—	—	—	—	—	—
10	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3P_0$	5532862	5534116	—	—	—	—	—	—	—	—
11	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3S_1$	5638071	5639355	—	—	—	—	—	—	—	—
12	$1s^2 2s 2p^3 \ ^1D_2$	5719867	5721043	—	—	—	—	—	—	—	—
13	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3P_1$	5751679	5752781	—	—	—	—	—	—	—	—
14	$1s^2 2s 2p^3 \ ^3P_2^b$ ($1s^2 2s 2p^3 \ ^3P_2$)	7434367	7435689	—	—	—	—	—	—	—	—
15	$1s^2 2s 2p^3 \ ^1P_1$	7851752	7852863	—	—	—	—	—	—	—	—

为了分析上述原子态激发能差异较大问题, 补充材料中表 S6—表 S10 ([online](#)) 列出了本文计算的类碳离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s^2 2p^2$ 和 $1s^2 2s 2p^3$ 组态中原子态的混合成分及寿命 τ . 从表中原子态的混合成分可以看出, Kr XXXI 离子原子态 3, 4($1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_2 \ ^1D_2$) 和 12, 14($1s^2 2s 2p^3 \ ^1D_2^{a,b}$) 都存在原子态高度混合现象. 在 GRASP 程序中, 通常以混合成分中贡献最大的原子态进行命名, 同一原子态在组态混合中贡献最大时, 极易出现原子态命名重复现象, 例如, $1s^2 2s 2p^3 \ ^1D_2$ 在原子态 12 和 14 中的混合系数分别为 0.46 和 0.51, 对二者的贡献都是最大的, 导致原子态 12 和 14 命名重复. 与 NIST 数据和文献 [23] 的结果相比, 可以发现 Kr XXXI 离子的原子态 4 (3P_2) 应为 1D_2 态, 而原子态 3 (1D_2) 应为 3P_2 态; 原子态 12 ($^1D_2^a$) 应为“消失”的 3P_2 态, 原子态 14 ($^1D_2^b$) 应为 1D_2 态. 类似地, Sn XLV 离子的原子态 4 和 14($^3P_2^a$ 和 $^3P_2^b$) 也出现了命名重复的现象, 由于没有 NIST 数据, 本文分析 Sn XLV 离子的原子态 4($^3P_2^a$) 可能为 5S_2 态, 原子态 14($^3P_2^b$) 可能为 3P_2 态, 上述可能的原子态命名分别标识在表 1—表 5 中对应的原子态下方的括号内. 原子态命名重复现象大多出现于原子态高度混合的情形, 随着等电子序列核电荷数的增大, LS 耦合逐渐向 JJ 耦合过渡, 延用 LSJ 耦合的命名方式不再合适, JJ 耦合的命名形式更适于高 Z 离子的原子态命名.

表 6—表 10 列出了本文计算的类碳离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s 2p^3$ — $1s^2 2s^2 2p^2$ 间 E1 跃迁的谱线波长 λ 、Coulomb 和 Babushkin 规范下的跃迁速率 A 、加权振子强度 gf 、线强 S 以及现有的其他理论结果 [22,26-28,31] 和 NIST 数据 [40]. 对于 Ne V 和 Si IX 离子, 本文计算的 E1 跃迁波长与现有的 NIST 结果符合得较好, 相对误差范围分别为 0.00021%—0.48%, 0.001%—0.62%; 跃迁速率与精度较好的文献 [22] 结果比较一致, 二者的 Ne V 离子跃迁速率都小于 NIST 数据, Si IX 离子的跃迁速率与 NIST 数据比较接近. Coulomb 和 Babushkin 两种规范下的 E1 跃迁参数的一致性检验波函数品质的方法之一 [41], 因此表 6—表 10 列出了两种规范下跃迁速率的比值 A_C/A_B 以检验未有可比较数据的其他离子的 E1 跃迁结果. 从表中数据可以看出, 本文计算的绝大多数的强跃迁的 A_C/A_B 结果非常接近 1, 数值分布集中于 0.9—1.1 之间; 极少数的跃迁速率较小的弱跃迁 A_C/A_B 结果明显偏离于 1. 事实上, 弱跃迁中的负连续态对 Babushkin 规范 (速度规范) 的跃迁速率有重要贡献, 而对 Coulomb 规范 (长度规范) 的跃迁速率影响极为微小 [42,43], 导致两种规范下跃迁速率的比值严重偏离于 1, 失去检验原子态波函数品质的能力. 整体而言, 弱跃迁中两种规范下跃迁速率的差异性并不影响跃迁结果的总体准确性.

表 6 Ne V 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s 2p^3$ – $1s^2 2s^2 2p^2$ 间 E1 跃迁谱线波长、跃迁速率、加权振子强度和线强
 Table 6. The E1 transition wavelength, rate, weighted oscillator strength, and line strength between the $1s^2 2s 2p^3$ and $1s^2 2s^2 2p^2$ configurations in Ne V ions with $Z = 10, 14, 32, 36, 50$.

Transition A—B	$\lambda/\text{\AA}$	A_C/s^{-1}	A_B/s^{-1}	gf_C	gf_B	$S_C/\text{a.u.}$	$S_B/\text{a.u.}$	A_C/A_B
3D_1 — 3P_0	568.53	6.721 ⁸	6.729 ⁸	9.770 ⁻²	9.782 ⁻²	1.829 ⁻¹	1.831 ⁻¹	1.00
	—	6.620 ⁸ [22]	6.615 ⁸ [22]	—	—	—	—	—
	568.424 [40]	—	7.70 ⁸ [40]	—	—	—	2.10 ⁻¹ [40]	—
3P_1 — 3P_0	480.40	1.032 ⁹	1.029 ⁹	1.072 ⁻¹	1.068 ⁻¹	1.695 ⁻¹	1.689 ⁻¹	1.00
	—	1.027 ⁹ [22]	1.031 ⁹ [22]	—	—	—	—	—
	480.415 [40]	—	1.39 ⁹ [40]	—	—	—	2.10 ⁻¹ [40]	—
3S_1 — 3P_0	357.68	2.347 ⁹	2.410 ⁹	1.351 ⁻¹	1.387 ⁻¹	1.590 ⁻¹	1.633 ⁻¹	0.97
	—	2.378 ⁹ [22]	2.385 ⁹ [22]	—	—	—	—	—
	357.947 [40]	—	2.50 ⁹ [40]	—	—	—	1.70 ⁻¹ [40]	—
1P_1 — 3P_0	328.67	8.756 ⁴	8.510 ⁴	4.254 ⁻⁶	4.135 ⁻⁶	4.603 ⁻⁶	4.474 ⁻⁶	1.03
	—	9.087 ⁴ [22]	8.488 ⁴ [22]	—	—	—	—	—
3D_1 — 1S_0	898.04	1.779 ⁴	1.679 ⁴	6.452 ⁻⁶	6.090 ⁻⁶	1.908 ⁻⁵	1.801 ⁻⁵	1.06
	—	1.758 ⁴ [22]	1.730 ⁴ [22]	—	—	—	—	—
3P_1 — 1S_0	696.29	1.083 ⁵	9.244 ⁴	2.361 ⁻⁵	2.016 ⁻⁵	5.411 ⁻⁵	4.620 ⁻⁵	1.17
	—	1.114 ⁵ [22]	9.474 ⁴ [22]	—	—	—	—	—
3S_1 — 1S_0	465.04	4.082 ⁵	4.136 ⁵	3.971 ⁻⁵	4.023 ⁻⁵	6.079 ⁻⁵	6.159 ⁻⁵	0.99
	—	3.941 ⁵ [22]	3.908 ⁵ [22]	—	—	—	—	—
1P_1 — 1S_0	417.16	3.080 ⁹	3.136 ⁹	2.411 ⁻¹	2.455 ⁻¹	3.311 ⁻¹	3.371 ⁻¹	0.98
	416.834 [40]	3.071 ⁹ [22]	3.064 ⁹ [22]	—	—	—	—	—
3P_0 — 3P_1	481.28	3.144 ⁹	3.134 ⁹	1.092 ⁻¹	1.088 ⁻¹	1.730 ⁻¹	1.725 ⁻¹	1.00
	—	3.124 ⁹ [22]	3.140 ⁹ [22]	—	—	—	—	—
	481.293 [40]	—	4.00 ⁹ [40]	—	—	—	2.20 ⁻¹ [40]	—
3D_1 — 3P_1	569.86	4.700 ⁸	4.711 ⁸	6.864 ⁻²	6.881 ⁻²	1.288 ⁻¹	1.291 ⁻¹	1.00
	—	4.629 ⁸ [22]	4.630 ⁸ [22]	—	—	—	—	—
	569.756 [40]	—	5.80 ⁸ [40]	—	—	—	1.60 ⁻¹ [40]	—
3P_1 — 3P_1	481.36	8.289 ⁸	8.264 ⁸	8.638 ⁻²	8.612 ⁻²	1.369 ⁻¹	1.365 ⁻¹	1.00
	—	8.238 ⁸ [22]	8.275 ⁸ [22]	—	—	—	—	—
	481.366 [40]	—	1.00 ⁹ [40]	—	—	—	1.70 ⁻¹ [40]	—
3S_1 — 3P_1	358.21	7.047 ⁹	7.235 ⁹	4.067 ⁻¹	4.175 ⁻¹	4.796 ⁻¹	4.924 ⁻¹	0.97
	—	7.142 ⁹ [22]	7.159 ⁹ [22]	—	—	—	—	—
	358.474 [40]	—	7.30 ⁹ [40]	—	—	—	5.00 ⁻¹ [40]	—
1P_1 — 3P_1	329.12	4.731 ⁶	4.908 ⁶	2.305 ⁻⁴	2.391 ⁻⁴	2.497 ⁻⁴	2.591 ⁻⁴	0.96
	—	4.793 ⁶ [22]	4.851 ⁶ [22]	—	—	—	—	—
5S_2 — 3P_1	1141.94	3.518 ³	2.329 ³	3.439 ⁻⁶	2.277 ⁻⁶	1.293 ⁻⁵	8.558 ⁻⁶	1.51
	—	3.485 ³ [22]	2.340 ³ [22]	—	—	—	—	—
	1136.515 [40]	—	—	—	—	—	—	—
3D_2 — 3P_1	569.94	9.000 ⁸	9.002 ⁸	2.191 ⁻¹	2.192 ⁻¹	4.112 ⁻¹	4.113 ⁻¹	1.00
	—	8.866 ⁸ [22]	8.850 ⁸ [22]	—	—	—	—	—
	569.828 [40]	—	1.00 ⁹ [40]	—	—	—	4.60 ⁻¹ [40]	—
3P_2 — 3P_1	481.37	7.414 ⁸	7.379 ⁸	1.288 ⁻¹	1.282 ⁻¹	2.041 ⁻¹	2.031 ⁻¹	1.00
	—	7.373 ⁸ [22]	7.397 ⁸ [22]	—	—	—	—	—
	481.371 [40]	—	1.00 ⁹ [40]	—	—	—	2.80 ⁻¹ [40]	—
1D_2 — 3P_1	369.72	1.173 ⁵	1.274 ⁵	1.202 ⁻⁵	1.306 ⁻⁵	1.463 ⁻⁵	1.589 ⁻⁵	0.92
	—	1.159 ⁵ [22]	1.273 ⁵ [22]	—	—	—	—	—

表 6 (续) Ne V 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^22s2p^3$ - $1s^22s^22p^2$ 间 E1 跃迁谱线波长、跃迁速率、加权振子强度和线强
 Table 6 (continued). The E1 transition wavelength, rate, weighted oscillator strength, and line strength between the $1s^22s2p^3$ and $1s^22s^22p^2$ configurations in Ne V ions with $Z = 10, 14, 32, 36, 50$.

Transition A—B	$\lambda/\text{\AA}$	A_C/s^{-1}	A_B/s^{-1}	gf_C	gf_B	$S_C/\text{a.u.}$	$S_B/\text{a.u.}$	A_C/A_B
3D_1 — 3P_2	572.15	2.736^7	2.750^7	4.029^{-3}	4.049^{-3}	7.589^{-3}	7.626^{-3}	1.00
	—	2.694^7 [22]	2.700^7 [22]	—	—	—	—	—
3P_1 — 3P_2	482.98	1.273^9	1.270^9	1.336^{-1}	1.332^{-1}	2.124^{-1}	2.118^{-1}	1.00
	—	1.265^9 [22]	1.272^9 [22]	—	—	—	—	—
	482.990 [40]	—	1.70^9 [40]	—	—	—	2.80^{-1} [40]	—
3S_1 — 3P_2	359.11	1.180^{10}	1.211^{10}	6.842^{-1}	7.021^{-1}	8.089^{-1}	8.301^{-1}	0.97
	—	1.196^{10} [22]	1.198^{10} [22]	—	—	—	—	—
	359.374 [40]	—	1.20^{10} [40]	—	—	—	8.25^{-1} [40]	—
1P_1 — 3P_2	329.88	5.077^5	5.506^5	2.485^{-5}	2.695^{-5}	2.699^{-5}	2.927^{-5}	0.92
	—	1.265^9 [22]	1.272^9 [22]	—	—	—	—	—
3D_1 — 1D_2	687.30	3.189^4	2.338^4	6.776^{-6}	4.966^{-6}	1.533^{-5}	1.124^{-5}	1.36
	—	3.377^4 [22]	2.398^4 [22]	—	—	—	—	—
3P_1 — 1D_2	562.55	2.923^5	2.795^5	4.161^{-5}	3.979^{-5}	7.706^{-5}	7.368^{-5}	1.05
	—	2.887^5 [22]	2.789^5 [22]	—	—	—	—	—
3S_1 — 1D_2	401.32	6.659^5	6.588^5	4.823^{-5}	4.772^{-5}	6.372^{-5}	6.304^{-5}	1.01
	—	6.765^5 [22]	6.891^5 [22]	—	—	—	—	—
1P_1 — 1D_2	365.15	1.303^{10}	1.326^{10}	7.815^{-1}	7.951^{-1}	9.394^{-1}	9.558^{-1}	0.98
	—	1.320^{10} [22]	1.330^{10} [22]	—	—	—	—	—
	365.593 [40]	—	1.35^{10} [40]	—	—	—	9.77^{-1} [40]	—
5S_2 — 3P_2	1151.14	9.075^3	5.839^3	9.014^{-6}	5.800^{-6}	3.416^{-5}	2.198^{-5}	1.55
	1145.606 [40]	9.207^3 [22]	5.877^3 [22]	—	—	—	—	—
3D_2 — 3P_2	572.22	2.613^8	2.620^8	6.413^{-2}	6.431^{-2}	1.208^{-1}	1.212^{-1}	1.00
	—	2.573^8 [22]	2.574^8 [22]	—	—	—	—	—
	572.105 [40]	—	3.50^8 [40]	—	—	—	1.60^{-1} [40]	—
3P_2 — 3P_2	482.99	2.376^9	2.368^9	4.155^{-1}	4.140^{-1}	6.607^{-1}	6.584^{-1}	1.00
	—	2.361^9 [22]	2.372^9 [22]	—	—	—	—	—
	482.994 [40]	—	3.00^9 [40]	—	—	—	8.30^{-1} [40]	—
1D_2 — 3P_2	370.68	2.673^6	2.815^6	2.753^{-4}	2.899^{-4}	3.360^{-4}	3.538^{-4}	0.95
	—	2.733^6 [22]	2.733^6 [22]	—	—	—	—	—
5S_2 — 1D_2	1736.53	6.487^{-1}	3.006^{-1}	1.466^{-9}	6.796^{-10}	8.383^{-9}	3.885^{-9}	2.16
	—	9.084^{-1} [22]	3.080^{-1} [22]	—	—	—	—	—
3D_2 — 1D_2	687.41	5.119^4	4.699^4	1.813^{-5}	1.664^{-5}	4.103^{-5}	3.766^{-5}	1.09
	—	5.048^4 [22]	4.563^4 [22]	—	—	—	—	—
3P_2 — 1D_2	562.56	4.720^4	4.852^4	1.120^{-5}	1.151^{-5}	2.074^{-5}	2.132^{-5}	0.97
	—	4.214^4 [22]	4.864^4 [22]	—	—	—	—	—
1D_2 — 1D_2	415.82	9.471^9	9.671^9	1.228	1.253	1.680	1.716	0.98
	—	9.507^9 [22]	9.523^9 [22]	—	—	—	—	—
	416.212 [40]	—	1.10^{10} [40]	—	—	—	1.96 [40]	—
3D_3 — 3P_2	572.45	1.148^9	1.148^9	3.949^{-1}	3.946^{-1}	7.442^{-1}	7.437^{-1}	1.00
	—	1.131^9 [22]	1.128^9 [22]	—	—	—	—	—
	572.335 [40]	—	1.40^9 [40]	—	—	—	9.10^{-1} [40]	—
3D_3 — 1D_2	687.75	2.422^5	2.242^5	1.202^{-4}	1.113^{-4}	2.722^{-4}	2.520^{-4}	1.08
	—	2.392^5 [22]	2.182^5 [22]	—	—	—	—	—

注: 表中 A , B 分别为 $1s^22s2p^3$ 和 $1s^22s^22p^2$ 组态; $a \times 10^b$ 表示为 a^b .

表 7 Si IX 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s 2p^3$ – $1s^2 2s^2 2p^2$ 间 E1 跃迁谱线波长、跃迁速率、加权振子强度和线强
 Table 7. The E1 transition wavelength, rate, weighted oscillator strength, and line strength between the $1s^2 2s 2p^3$ and $1s^2 2s^2 2p^2$ configurations in Si IX ions with $Z = 10, 14, 32, 36, 50$.

Transition A—B	$\lambda/\text{\AA}$	A_C/s^{-1}	A_B/s^{-1}	gf_C	gf_B	$S_C/\text{a.u.}$	$S_B/\text{a.u.}$	A_C/A_B
3D_1 — 3P_0	342.19	1.493 ⁹	1.502 ⁹	7.861 ⁻²	7.910 ⁻²	8.855 ⁻²	8.911 ⁻²	0.99
	—	1.494 ⁹ [22]	1.494 ⁹ [22]	—	—	—	—	—
	342.36 [26]	—	1.468 ⁹ [26]	—	—	—	8.724 ⁻² [26]	—
	341.949 [40]	—	1.49 ⁹ [40]	—	—	—	8.81 ⁻² [40]	—
3P_1 — 3P_0	290.83	1.916 ⁹	1.907 ⁹	7.29 ⁻²	7.255 ⁻²	6.980 ⁻²	6.947 ⁻²	1.00
	—	1.917 ⁹ [22]	1.919 ⁹ [22]	—	6.35 ⁻² [27]	—	—	—
	290.93 [26]	—	1.885 ⁹ [26]	—	6.27 ⁻² [28]	—	6.871 ⁻² [26]	—
	290.69 [40]	—	1.94 ⁹ [40]	—	7.37 ⁻² [31]	—	7.05 ⁻² [40]	—
3S_1 — 3P_0	223.74	3.975 ⁹	4.037 ⁹	8.950 ⁻²	9.089 ⁻²	6.592 ⁻²	6.695 ⁻²	0.98
	—	4.008 ⁹ [22]	4.015 ⁹ [22]	—	1.22 ⁻¹ [27]	—	—	—
	223.93 [26]	—	3.954 ⁹ [26]	—	1.23 ⁻¹ [28]	—	6.574 ⁻² [26]	—
	223.743 [40]	—	4.04 ⁹ [40]	—	9.12 ⁻² [31]	—	6.70 ⁻² [40]	—
1P_1 — 3P_0	202.88	4.495 ⁵	4.114 ⁵	8.320 ⁻⁶	7.616 ⁻⁶	5.557 ⁻⁶	5.086 ⁻⁶	1.09
	—	4.300 ⁵ [22]	3.941 ⁵ [22]	—	—	—	—	—
	203.22 [26]	—	4.477 ⁵ [26]	—	—	—	5.563 ⁻⁶ [26]	—
	202.941 [40]	—	3.52 ⁵ [40]	—	—	—	4.36 ⁻⁶ [40]	—
3D_1 — 1S_0	543.82	4.079 ⁵	3.957 ⁵	5.426 ⁻⁵	5.263 ⁻⁵	9.714 ⁻⁵	9.423 ⁻⁵	1.03
	—	4.079 ⁵ [22]	4.029 ⁵ [22]	—	—	—	—	—
	542.99 [26]	—	3.944 ⁵ [26]	—	—	—	9.349 ⁻⁵ [26]	—
	541.589 [40]	—	3.64 ⁵ [40]	—	—	—	8.56 ⁻⁵ [40]	—
3P_1 — 1S_0	424.65	2.190 ⁶	1.977 ⁶	1.776 ⁻⁴	1.603 ⁻⁴	2.483 ⁻⁴	2.242 ⁻⁴	1.11
	—	2.216 ⁶ [22]	2.005 ⁶ [22]	—	—	—	—	—
	424.08 [26]	—	1.970 ⁶ [26]	—	—	—	2.225 ⁻⁴ [26]	—
	423.352 [40]	—	1.87 ⁶ [40]	—	—	—	2.10 ⁻⁴ [40]	—
3S_1 — 1S_0	295.34	5.957 ⁶	6.053 ⁶	2.337 ⁻⁴	2.375 ⁻⁴	2.272 ⁻⁴	2.309 ⁻⁴	0.98
	—	5.874 ⁶ [22]	5.828 ⁶ [22]	—	—	—	—	—
	295.3 [26]	—	6.030 ⁶ [26]	—	—	—	2.299 ⁻⁴ [26]	—
	294.861 [40]	—	5.15 ⁶ [40]	—	—	—	1.95 ⁻⁴ [40]	—
1P_1 — 1S_0	260.04	5.801 ⁹	5.889 ⁹	1.764 ⁻¹	1.791 ⁻¹	1.510 ⁻¹	1.533 ⁻¹	0.99
	—	5.839 ⁹ [22]	5.829 ⁹ [22]	—	2.96 ⁻¹ [27]	—	—	—
	260.31 [26]	—	5.722 ⁹ [26]	—	2.92 ⁻¹ [28]	—	1.494 ⁻¹ [26]	—
	259.770 [40]	—	5.80 ⁹ [40]	—	1.79 ⁻¹ [31]	—	1.51 ⁻¹ [40]	—
3P_0 — 3P_1	292.89	6.069 ⁹	6.054 ⁹	7.804 ⁻²	7.785 ⁻²	7.525 ⁻²	7.506 ⁻²	1.00
	—	6.064 ⁹ [22]	6.083 ⁹ [22]	—	7.01 ⁻² [27]	—	—	—
	292.99 [26]	—	1.196 ⁹ [26]	—	6.89 ⁻² [28]	—	7.422 ⁻² [26]	—
	292.800 [40]	—	6.07 ⁹ [40]	—	7.90 ⁻² [31]	—	7.53 ⁻² [40]	—
3D_1 — 3P_1	345.11	8.744 ⁸	8.830 ⁸	4.684 ⁻²	4.730 ⁻²	5.321 ⁻²	5.374 ⁻²	0.99
	—	8.744 ⁸ [22]	8.766 ⁸ [22]	—	—	—	—	—
	345.37 [26]	—	8.606 ⁸ [26]	—	—	—	5.249 ⁻² [26]	—
	344.951 [40]	—	8.77 ⁸ [40]	—	—	—	5.33 ⁻² [40]	—
3P_1 — 3P_1	292.94	1.835 ⁹	1.832 ⁹	7.084 ⁻²	7.069 ⁻²	6.831 ⁻²	6.817 ⁻²	1.00
	—	1.834 ⁹ [22]	1.838 ⁹ [22]	—	6.71 ⁻² [27]	—	—	—
	293.1 [26]	—	1.806 ⁹ [26]	—	6.51 ⁻² [28]	—	6.733 ⁻² [26]	—
	292.857 [40]	—	1.84 ⁹ [40]	—	7.16 ⁻² [31]	—	6.85 ⁻² [40]	—

表 7 (续) Si IX 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^22s2p^3$ - $1s^22s^22p^2$ 间 E1 跃迁谱线波长、跃迁速率、加权振子强度和线强
 Table 7 (continued). The E1 transition wavelength, rate, weighted oscillator strength, and line strength between the $1s^22s2p^3$ and $1s^22s^22p^2$ configurations in Si IX ions with $Z = 10, 14, 32, 36, 50$.

Transition A—B	$\lambda/\text{\AA}$	A_C/s^{-1}	A_B/s^{-1}	gf_C	gf_B	$S_C/\text{a.u.}$	$S_B/\text{a.u.}$	A_C/A_B
$^3S_1\text{—}^3P_1$	224.98	1.194^{10}	1.212^{10}	2.719^{-1}	2.760^{-1}	2.014^{-1}	2.044^{-1}	0.99
	—	1.204^{10} [22]	1.206^{10} [22]	—	3.70^{-1} [27]	—	—	—
	225.21 [26]	—	1.187^{10} [26]	—	3.72^{-1} [28]	—	2.008^{-1} [26]	—
	225.024 [40]	—	1.21^{10} [40]	—	2.77^{-1} [31]	—	2.05^{-1} [40]	—
$^1P_1\text{—}^3P_1$	203.90	7.233^7	7.396^7	1.352^{-3}	1.383^{-3}	9.078^{-4}	9.284^{-4}	0.98
	—	7.236^7 [22]	7.298^7 [22]	—	—	—	—	—
	204.27 [26]	—	7.371^7 [26]	—	—	—	9.302^{-4} [26]	—
	203.994 [40]	—	6.70^7 [40]	—	—	—	8.43^{-4} [40]	—
$^5S_2\text{—}^3P_1$	678.56	7.914^4	6.199^4	2.731^{-5}	2.139^{-5}	6.102^{-5}	4.779^{-5}	1.28
	—	8.052^4 [22]	6.330^4 [22]	—	—	—	—	—
	673.72 [26]	—	6.481^4 [26]	—	—	—	4.891^{-5} [26]	—
	674.65 [40]	—	6.19^4 [40]	—	—	—	4.69^{-5} [40]	—
$^3D_2\text{—}^3P_1$	345.28	1.950^9	1.959^9	1.743^{-1}	1.751^{-1}	1.981^{-1}	1.990^{-1}	1.00
	—	1.951^9 [22]	1.947^9 [22]	—	—	—	—	—
	345.5 [26]	—	1.914^9 [26]	—	—	—	1.948^{-1} [26]	—
	345.124 [40]	—	1.94^9 [40]	—	—	—	1.97^{-1} [40]	—
$^3P_2\text{—}^3P_1$	292.85	1.219^9	1.210^9	7.834^{-2}	7.778^{-2}	7.553^{-2}	7.499^{-2}	1.01
	—	1.219^9 [22]	1.219^9 [22]	—	6.47^{-2} [27]	—	—	—
	293.04 [26]	—	5.974^9 [26]	—	6.46^{-2} [28]	—	7.420^{-2} [26]	—
	292.763 [40]	—	1.23^9 [40]	—	7.91^{-2} [31]	—	7.64^{-2} [40]	—
$^1D_2\text{—}^3P_1$	228.30	2.834^6	2.958^6	1.107^{-4}	1.156^{-4}	8.323^{-5}	8.685^{-5}	0.96
	—	2.820^6 [22]	2.964^6 [22]	—	—	—	—	—
	228.73 [26]	—	2.947^6 [26]	—	—	—	8.703^{-5} [26]	—
	228.385 [40]	—	2.88^6 [40]	—	—	—	8.48^{-5} [40]	—
$^3D_1\text{—}^3P_2$	349.82	3.588^7	3.654^7	1.9745^{-3}	2.011^{-3}	2.274^{-3}	2.316^{-3}	0.98
	—	3.625^7 [22]	3.644^7 [22]	—	—	—	—	—
	350.05 [26]	—	3.571^7 [26]	—	—	—	2.268^{-3} [26]	—
	349.617 [40]	—	3.69^7 [40]	—	—	—	2.34^{-3} [40]	—
$^3P_1\text{—}^3P_2$	296.32	2.261^9	2.256^9	8.930^{-2}	8.909^{-2}	8.712^{-2}	8.691^{-2}	1.00
	—	2.259^9 [22]	2.269^9 [22]	—	7.90^{-2} [27]	—	—	—
	296.46 [26]	—	2.227^9 [26]	—	7.80^{-2} [28]	—	8.592^{-2} [26]	—
	296.213 [40]	—	2.28^9 [40]	—	9.04^{-2} [31]	—	8.79^{-2} [40]	—
$^3S_1\text{—}^3P_2$	226.98	2.040^{10}	2.068^{10}	4.726^{-1}	4.792^{-1}	3.532^{-1}	3.581^{-1}	0.99
	—	2.057^{10} [22]	2.058^{10} [22]	—	—	—	—	—
	227.19 [26]	—	2.026^{10} [26]	—	—	—	3.517^{-1} [26]	—
	227.000 [40]	—	2.07^{10} [40]	—	—	—	3.58^{-1} [40]	—
$^1P_1\text{—}^3P_2$	205.53	2.576^6	2.866^6	4.895^{-5}	5.446^{-5}	3.312^{-5}	3.685^{-5}	0.90
	—	2.560^6 [22]	2.645^6 [22]	—	—	—	—	—
	205.9 [26]	—	2.948^6 [26]	—	—	—	3.811^{-5} [26]	—
	205.617 [40]	—	2.06^6 [40]	—	—	—	2.66^{-5} [40]	—
$^3D_1\text{—}^1D_2$	417.97	8.632^5	7.114^5	6.782^{-5}	5.590^{-5}	9.332^{-5}	7.692^{-5}	1.21
	—	8.676^5 [22]	7.157^5 [22]	—	—	—	—	—
	417.85 [26]	—	7.123^5 [26]	—	—	—	7.694^{-5} [26]	—
	417.510 [40]	—	7.11^5 [40]	—	—	—	7.66^{-5} [40]	—

表 7 (续) Si IX 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^22s2p^3$ - $1s^22s^2p^2$ 间 E1 跃迁谱线波长、跃迁速率、加权振子强度和线强
 Table 7 (continued). The E1 transition wavelength, rate, weighted oscillator strength, and line strength between the $1s^22s2p^3$ and $1s^22s^2p^2$ configurations in Si IX ions with $Z = 10, 14, 32, 36, 50$.

Transition A—B	$\lambda/\text{\AA}$	A_C/s^{-1}	A_B/s^{-1}	gf_C	gf_B	$S_C/\text{a.u.}$	$S_B/\text{a.u.}$	A_C/A_B
3P_1 — 1D_2	343.81	6.293 ⁶	6.123 ⁶	3.346 ⁻⁴	3.255 ⁻⁴	3.787 ⁻⁴	3.684 ⁻⁴	1.03
	—	6.211 ⁶ [22]	6.107 ⁶ [22]	—	—	—	—	—
	343.7 [26]	—	6.114 ⁶ [26]	—	—	—	3.675 ⁻⁴ [26]	—
	343.545 [40]	—	5.76 ⁶ [40]	—	—	—	3.46 ⁻⁴ [40]	—
3S_1 — 1D_2	253.83	3.793 ⁶	3.647 ⁶	1.099 ⁻⁴	1.057 ⁻⁴	9.186 ⁻⁵	8.832 ⁻⁵	1.04
	—	3.734 ⁶ [22]	3.795 ⁶ [22]	—	—	—	—	—
	253.94 [26]	—	3.986 ⁶ [26]	—	—	—	9.664 ⁻⁵ [26]	—
	253.797 [40]	—	3.30 ⁶ [40]	—	—	—	8.00 ⁻⁵ [40]	—
1P_1 — 1D_2	227.31	2.260 ¹⁰	2.273 ¹⁰	5.251 ⁻¹	5.281 ⁻¹	3.930 ⁻¹	3.952 ⁻¹	0.99
	—	2.276 ¹⁰ [22]	2.284 ¹⁰ [22]	—	4.78 ⁻¹ [27]	—	—	—
	227.63 [26]	—	2.235 ¹⁰ [26]	—	4.83 ⁻¹ [28]	—	3.902 ⁻¹ [26]	—
	227.361 [40]	—	2.31 ¹⁰ [40]	—	5.36 ⁻¹ [31]	—	4.02 ⁻¹ [40]	—
5S_2 — 3P_2	697.02	1.943 ⁵	1.473 ⁵	7.077 ⁻⁵	5.363 ⁻⁵	1.624 ⁻⁴	1.231 ⁻⁴	1.32
	—	1.915 ⁵ [22]	1.466 ⁵ [22]	—	—	—	—	—
	691.75 [26]	—	1.505 ⁵ [26]	—	—	—	1.229 ⁻⁴ [26]	—
	692.73 [40]	—	1.43 ⁵ [40]	—	—	—	1.18 ⁻⁴ [40]	—
3D_2 — 3P_2	350.00	3.949 ⁸	3.999 ⁸	3.626 ⁻²	3.672 ⁻²	4.178 ⁻²	4.231 ⁻²	0.99
	—	3.961 ⁸ [22]	3.972 ⁸ [22]	—	—	—	—	—
	350.18 [26]	—	3.895 ⁸ [26]	—	—	—	4.128 ⁻² [26]	—
	349.795 [40]	—	4.00 ⁸ [40]	—	—	—	4.23 ⁻² [40]	—
3P_2 — 3P_2	296.23	4.685 ⁹	4.669 ⁹	3.082 ⁻¹	3.071 ⁻¹	3.005 ⁻¹	2.995 ⁻¹	1.00
	—	4.682 ⁹ [22]	4.691 ⁹ [22]	—	2.83 ⁻¹ [27]	—	—	—
	296.35 [26]	—	4.608 ⁹ [26]	—	2.76 ⁻¹ [28]	—	2.959 ⁻¹ [26]	—
	296.117 [40]	—	4.71 ⁹ [40]	—	3.12 ⁻¹ [31]	—	3.02 ⁻¹ [40]	—
1D_2 — 3P_2	230.35	5.812 ⁷	6.002 ⁷	2.312 ⁻³	2.388 ⁻³	1.753 ⁻³	1.811 ⁻³	0.97
	—	5.807 ⁷ [22]	5.911 ⁷ [22]	—	—	—	—	—
	230.78 [26]	—	5.874 ⁷ [26]	—	—	—	1.782 ⁻³ [26]	—
	230.421 [40]	—	5.46 ⁷ [40]	—	—	—	1.65 ⁻³ [40]	—
5S_2 — 1D_2	1032.47	2.584 ²	1.338 ²	2.065 ⁻⁷	1.069 ⁻⁷	7.018 ⁻⁷	3.633 ⁻⁷	1.93
	—	1.681 ² [22]	1.080 ² [22]	—	—	—	—	—
	1018.31 [26]	—	1.197 ² [26]	—	—	—	3.120 ⁻⁷ [26]	—
3D_2 — 1D_2	418.22	1.118 ⁶	1.074 ⁶	1.466 ⁻⁴	1.408 ⁻⁴	2.019 ⁻⁴	1.939 ⁻⁴	1.04
	—	1.124 ⁶ [22]	1.059 ⁶ [22]	—	—	—	—	—
	418.05 [26]	—	1.052 ⁶ [26]	—	—	—	1.897 ⁻⁴ [26]	—
	417.763 [40]	—	9.82 ⁵ [40]	—	—	—	1.77 ⁻⁴ [40]	—
3P_2 — 1D_2	343.69	9.537 ⁵	9.669 ⁵	8.445 ⁻⁵	8.561 ⁻⁵	9.555 ⁻⁵	9.686 ⁻⁵	0.99
	—	9.018 ⁵ [22]	9.857 ⁵ [22]	—	—	—	—	—
	343.55 [26]	—	9.677 ⁵ [26]	—	—	—	9.683 ⁻⁵ [26]	—
	343.416 [40]	—	8.27 ⁵ [40]	—	—	—	8.26 ⁻⁵ [40]	—
1D_2 — 1D_2	258.06	1.759 ¹⁰	1.781 ¹⁰	8.781 ⁻¹	8.891 ⁻¹	7.460 ⁻¹	7.554 ⁻¹	0.99
	—	1.770 ¹⁰ [22]	1.770 ¹⁰ [22]	—	1.21 [27]	—	—	—
	258.42 [26]	—	1.738 ¹⁰ [26]	—	1.20 [28]	—	7.403 ⁻¹ [26]	—
	258.08 [40]	—	1.77 ¹⁰ [40]	—	8.93 ⁻¹ [31]	—	7.52 ⁻¹ [40]	—

表 7 (续) Si IX 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s 2p^3$ - $1s^2 2s^2 2p^2$ 间 E1 跃迁谱线波长、跃迁速率、加权振子强度和线强
 Table 7 (continued). The E1 transition wavelength, rate, weighted oscillator strength, and line strength between the $1s^2 2s 2p^3$ and $1s^2 2s^2 2p^2$ configurations in Si IX ions with $Z = 10, 14, 32, 36, 50$.

Transition A—B	$\lambda/\text{\AA}$	A_C/s^{-1}	A_B/s^{-1}	gf_C	gf_B	$S_C/\text{a.u.}$	$S_B/\text{a.u.}$	A_C/A_B
3D_3 — 3P_2	350.07	2.247 ⁹	2.255 ⁹	2.890 ⁻¹	2.900 ⁻¹	3.331 ⁻¹	3.342 ⁻¹	1
	—	2.250 ⁹ [22]	2.241 ⁹ [22]	—	—	—	—	—
	350.25 [26]	—	2.201 ⁹ [26]	—	—	—	3.268 ⁻¹ [26]	—
	349.873 [40]	—	2.24 ⁹ [40]	—	—	—	3.31 ⁻¹ [40]	—
3D_3 — 1D_2	418.33	5.808 ⁶	5.575 ⁶	1.067 ⁻³	1.024 ⁻³	1.469 ⁻³	1.410 ⁻³	1.04
	—	5.799 ⁶ [22]	5.492 ⁶ [22]	—	—	—	—	—
	418.15 [26]	—	5.483 ⁶ [26]	—	—	—	1.385 ⁻³ [26]	—
	417.875 [40]	—	5.19 ⁶ [40]	—	—	—	1.31 ⁻³ [40]	—

注: 表中A, B分别为 $1s^2 2s 2p^3$ 和 $1s^2 2s^2 2p^2$ 组态; $a \times 10^b$ 表示为 a^b .

表 8 Ge XXVII 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s 2p^3$ - $1s^2 2s^2 2p^2$ 间 E1 跃迁谱线波长、跃迁速率、加权振子强度和线强
 Table 8. The E1 transition wavelength, rate, weighted oscillator strength, and line strength between the $1s^2 2s 2p^3$ and $1s^2 2s^2 2p^2$ configurations in Ge XXVII ions with $Z = 10, 14, 32, 36, 50$.

Transition A—B	$\lambda/\text{\AA}$	A_C/s^{-1}	A_B/s^{-1}	gf_C	gf_B	$S_C/\text{a.u.}$	$S_B/\text{a.u.}$	A_C/A_B
3D_1 — 3P_0	85.09	3.145 ¹⁰	3.148 ¹⁰	1.024 ⁻¹	1.025 ⁻¹	2.869 ⁻²	2.872 ⁻²	1.00
	85.07 [26]	—	3.143 ¹⁰ [26]	—	—	—	2.865 ⁻² [26]	—
3P_1 — 3P_0	68.08	5.270 ⁹	5.255 ⁹	1.099 ⁻²	1.095 ⁻²	2.462 ⁻³	2.455 ⁻³	1.00
	68.07 [26]	—	5.260 ⁹ [26]	—	—	—	2.456 ⁻³ [26]	—
3S_1 — 3P_0	61.19	1.122 ¹⁰	1.129 ¹⁰	1.890 ⁻²	1.902 ⁻²	3.806 ⁻³	3.831 ⁻³	0.99
	61.18 [26]	—	1.125 ¹⁰ [26]	—	—	—	3.813 ⁻³ [26]	—
1P_1 — 3P_0	50.62	4.671 ⁷	4.619 ⁷	5.384 ⁻⁵	5.324 ⁻⁵	8.973 ⁻⁶	8.873 ⁻⁶	1.01
	50.62 [26]	—	4.636 ⁷ [26]	—	—	—	8.902 ⁻⁶ [26]	—
3D_1 — 1S_0	224.22	5.647 ⁷	5.274 ⁷	1.277 ⁻³	1.193 ⁻³	9.424 ⁻⁴	8.803 ⁻⁴	1.07
	223.88 [26]	—	5.329 ⁷ [26]	—	—	—	8.854 ⁻⁴ [26]	—
3P_1 — 1S_0	135.21	4.114 ⁸	3.848 ⁸	3.383 ⁻³	3.164 ⁻³	1.506 ⁻³	1.408 ⁻³	1.07
	135.08 [26]	—	3.851 ⁸ [26]	—	—	—	1.405 ⁻³ [26]	—
3S_1 — 1S_0	110.49	1.901 ⁹	1.858 ⁹	1.044 ⁻²	1.020 ⁻²	3.796 ⁻³	3.710 ⁻³	1.02
	110.41 [26]	—	1.850 ⁹ [26]	—	—	—	3.688 ⁻³ [26]	—
1P_1 — 1S_0	80.25	2.852 ¹⁰	2.849 ¹⁰	8.260 ⁻²	8.253 ⁻²	2.182 ⁻²	2.180 ⁻²	1.00
	80.21 [26]	—	2.839 ¹⁰ [26]	—	—	—	2.169 ⁻² [26]	—
3P_0 — 3P_1	81.91	4.173 ¹⁰	4.173 ¹⁰	4.198 ⁻²	4.198 ⁻²	1.132 ⁻²	1.132 ⁻²	1.00
	81.89 [26]	—	4.174 ¹⁰ [26]	—	—	—	1.131 ⁻² [26]	—
3D_1 — 3P_1	104.69	2.621 ⁷	3.133 ⁷	1.292 ⁻⁴	1.544 ⁻⁴	4.452 ⁻⁵	5.322 ⁻⁵	0.84
	104.66 [26]	—	3.056 ⁷ [26]	—	—	—	5.188 ⁻⁵ [26]	—
3P_1 — 3P_1	80.08	4.486 ¹⁰	4.491 ¹⁰	1.294 ⁻¹	1.295 ⁻¹	3.411 ⁻²	3.414 ⁻²	1.00
	80.06 [26]	—	4.485 ¹⁰ [26]	—	—	—	3.408 ⁻² [26]	—
3S_1 — 3P_1	70.71	2.941 ¹⁰	2.945 ¹⁰	6.613 ⁻²	6.621 ⁻²	1.539 ⁻²	1.541 ⁻²	1.00
	70.70 [26]	—	2.935 ¹⁰ [26]	—	—	—	1.535 ⁻² [26]	—
1P_1 — 3P_1	56.97	1.054 ¹⁰	1.060 ¹⁰	1.539 ⁻²	1.547 ⁻²	2.886 ⁻³	2.902 ⁻³	0.99
	56.96 [26]	—	1.058 ¹⁰ [26]	—	—	—	2.895 ⁻³ [26]	—
5S_2 — 3P_1	161.20	4.005 ⁸	3.772 ⁸	7.802 ⁻³	7.348 ⁻³	4.1405 ⁻³	3.900 ⁻³	1.06
	161.01 [26]	—	3.792 ⁸ [26]	—	—	—	3.906 ⁻³ [26]	—
3D_2 — 3P_1	100.79	1.580 ¹⁰	1.567 ¹⁰	1.203 ⁻¹	1.193 ⁻¹	3.991 ⁻²	3.958 ⁻²	1.01
	100.75 [26]	—	1.564 ¹⁰ [26]	—	—	—	3.948 ⁻² [26]	—

表 8 (续) Ge XXVII 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s 2p^3$ - $1s^2 2s^2 2p^2$ 间 E1 跃迁谱线波长、跃迁速率、加权振子强度和线强
 Table 8 (continued). The E1 transition wavelength, rate, weighted oscillator strength, and line strength between the $1s^2 2s 2p^3$ and $1s^2 2s^2 2p^2$ configurations in Ge XXVII ions with $Z = 10, 14, 32, 36, 50$.

Transition A—B	$\lambda/\text{\AA}$	A_C/s^{-1}	A_B/s^{-1}	gf_C	gf_B	$S_C/\text{a.u.}$	$S_B/\text{a.u.}$	A_C/A_B
3P_2 — 3P_1	77.17	9.914 ⁷	1.070 ⁸	4.425 ⁻⁴	4.774 ⁻⁴	1.124 ⁻⁴	1.213 ⁻⁴	0.93
	77.15 [26]	—	1.054 ⁸ [26]	—	—	—	1.194 ⁻⁴ [26]	—
1D_2 — 3P_1	64.62	1.154 ⁹	1.159 ⁹	3.611 ⁻³	3.629 ⁻³	7.683 ⁻⁴	7.721 ⁻⁴	0.99
	64.62 [26]	—	1.163 ⁹ [26]	—	—	—	7.741 ⁻⁴ [26]	—
3D_1 — 3P_2	112.72	1.104 ⁹	1.059 ⁹	6.310 ⁻³	6.050 ⁻³	2.341 ⁻³	2.245 ⁻³	1.04
	112.68 [26]	—	1.058 ⁹ [26]	—	—	—	2.241 ⁻³ [26]	—
3P_1 — 3P_2	84.69	1.577 ⁹	1.593 ⁹	5.087 ⁻³	5.140 ⁻³	1.418 ⁻³	1.433 ⁻³	0.99
	84.67 [26]	—	1.599 ⁹ [26]	—	—	—	1.437 ⁻³ [26]	—
3S_1 — 3P_2	74.28	9.934 ¹⁰	9.919 ¹⁰	2.465 ⁻¹	2.462 ⁻¹	6.029 ⁻²	6.020 ⁻²	1.00
	74.27 [26]	—	9.905 ¹⁰ [26]	—	—	—	6.007 ⁻² [26]	—
1P_1 — 3P_2	59.27	1.106 ⁹	1.095 ⁹	1.748 ⁻³	1.730 ⁻³	3.410 ⁻⁴	3.376 ⁻⁴	1.01
	59.26 [26]	—	1.104 ⁹ [26]	—	—	—	3.403 ⁻⁴ [26]	—
3D_1 — 1D_2	163.29	3.214 ⁸	2.990 ⁸	3.855 ⁻³	3.586 ⁻³	2.072 ⁻³	1.928 ⁻³	1.07
	163.19 [26]	—	3.010 ⁸ [26]	—	—	—	1.937 ⁻³ [26]	—
3P_1 — 1D_2	110.38	8.624 ⁶	1.125 ⁷	4.726 ⁻⁵	6.167 ⁻⁵	1.717 ⁻⁵	2.241 ⁻⁵	0.77
	110.33 [26]	—	1.168 ⁷ [26]	—	—	—	2.322 ⁻⁵ [26]	—
3S_1 — 1D_2	93.33	1.971 ⁹	1.940 ⁹	7.721 ⁻³	7.599 ⁻³	2.372 ⁻³	2.335 ⁻³	1.02
	93.30 [26]	—	1.921 ⁹ [26]	—	—	—	2.310 ⁻³ [26]	—
1P_1 — 1D_2	70.80	1.109 ¹¹	1.110 ¹¹	2.501 ⁻¹	2.503 ⁻¹	5.829 ⁻²	5.835 ⁻²	1.00
	70.78 [26]	—	1.109 ¹¹ [26]	—	—	—	5.826 ⁻² [26]	—
5S_2 — 3P_2	181.07	2.329 ⁸	2.139 ⁸	5.723 ⁻³	5.258 ⁻³	3.412 ⁻³	3.134 ⁻³	1.09
	180.81 [26]	—	2.153 ⁸ [26]	—	—	—	3.140 ⁻³ [26]	—
3D_2 — 3P_2	108.21	4.069 ⁸	3.891 ⁸	3.572 ⁻³	3.416 ⁻³	1.273 ⁻³	1.217 ⁻³	1.05
	108.17 [26]	—	3.907 ⁸ [26]	—	—	—	1.220 ⁻³ [26]	—
3P_2 — 3P_2	81.45	5.192 ¹⁰	5.195 ¹⁰	2.582 ⁻¹	2.583 ⁻¹	6.922 ⁻²	6.927 ⁻²	1.00
	81.42 [26]	—	5.191 ¹⁰ [26]	—	—	—	6.915 ⁻² [26]	—
1D_2 — 3P_2	67.60	1.421 ¹⁰	1.430 ¹⁰	4.866 ⁻²	4.898 ⁻²	1.083 ⁻²	1.090 ⁻²	0.99
	67.59 [26]	—	1.422 ¹⁰ [26]	—	—	—	1.083 ⁻² [26]	—
5S_2 — 1D_2	360.39	6.547 ⁶	5.349 ⁶	6.374 ⁻⁴	5.207 ⁻⁴	7.563 ⁻⁴	6.178 ⁻⁴	1.22
	359.24 [26]	—	5.433 ⁶ [26]	—	—	—	6.215 ⁻⁴ [26]	—
3D_2 — 1D_2	154.01	6.581 ⁷	6.230 ⁷	1.170 ⁻³	1.108 ⁻³	5.933 ⁻⁴	5.616 ⁻⁴	1.06
	153.89 [26]	—	6.150 ⁷ [26]	—	—	—	5.531 ⁻⁴ [26]	—
3P_2 — 1D_2	104.93	7.721 ⁷	6.977 ⁷	6.372 ⁻⁴	5.758 ⁻⁴	2.201 ⁻⁴	1.989 ⁻⁴	1.11
	104.88 [26]	—	6.908 ⁷ [26]	—	—	—	1.967 ⁻⁴ [26]	—
1D_2 — 1D_2	83.02	6.362 ¹⁰	6.340 ¹⁰	3.287 ⁻¹	3.275 ⁻¹	8.982 ⁻²	8.951 ⁻²	1.00
	82.99 [26]	—	6.325 ¹⁰ [26]	—	—	—	8.923 ⁻² [26]	—
3D_3 — 3P_2	99.36	9.492 ⁹	9.441 ⁹	9.833 ⁻²	9.781 ⁻²	3.216 ⁻²	3.199 ⁻²	1.01
	99.31 [26]	—	9.418 ⁹ [26]	—	—	—	3.187 ⁻² [26]	—
3D_3 — 1D_2	136.67	2.640 ⁹	2.545 ⁹	5.174 ⁻²	4.988 ⁻²	2.328 ⁻²	2.244 ⁻²	1.04
	136.58 [26]	—	2.539 ⁹ [26]	—	—	—	2.235 ⁻² [26]	—

注: 表中A, B分别为 $1s^2 2s 2p^3$ 和 $1s^2 2s^2 2p^2$ 组态; $a \times 10^b$ 表示为 a^b .

表 9 Kr XXXI 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s 2p^3$ - $1s^2 2s^2 2p^2$ 间 E1 跃迁谱线波长、跃迁速率、加权振子强度和线强
 Table 9. The E1 transition wavelength, rate, weighted oscillator strength, and line strength between the $1s^2 2s 2p^3$ and $1s^2 2s^2 2p^2$ configurations in Kr XXXI ions with $Z = 10, 14, 32, 36, 50$.

Transition A—B	$\lambda/\text{\AA}$	A_C/s^{-1}	A_B/s^{-1}	gf_C	gf_B	$S_C/\text{a.u.}$	$S_B/\text{a.u.}$	A_C/A_B
$^3D_1\text{—}^3P_0$	65.33	5.900^{10}	5.900^{10}	1.133^{-1}	1.133^{-1}	2.436^{-2}	2.436^{-2}	1.00
	65.32 [26]	—	5.894^{10} [26]	—	—	—	2.432^{-2} [26]	—
$^3P_1\text{—}^3P_0$	50.00	6.467^9	6.459^9	7.270^{-3}	7.261^{-3}	1.197^{-3}	1.195^{-3}	1.00
	49.98 [26]	—	6.468^9 [26]	—	—	—	1.196^{-3} [26]	—
$^3S_1\text{—}^3P_0$	46.48	1.130^{10}	1.136^{10}	1.098^{-2}	1.103^{-2}	1.680^{-3}	1.688^{-3}	0.99
	46.47 [26]	—	1.132^{10} [26]	—	—	—	1.681^{-3} [26]	—
$^1P_1\text{—}^3P_0$	37.16	4.272^7	4.262^7	2.653^{-5}	2.646^{-5}	3.245^{-6}	3.237^{-6}	1.00
	37.15 [26]	—	4.272^7 [26]	—	—	—	3.244^{-6} [26]	—
$^3D_1\text{—}^1S_0$	248.44	3.215^7	2.908^7	8.925^{-4}	8.073^{-4}	7.300^{-4}	6.603^{-4}	1.11
	248.00 [26]	—	2.943^7 [26]	—	—	—	6.646^{-4} [26]	—
$^3P_1\text{—}^1S_0$	114.67	6.304^8	5.878^8	3.728^{-3}	3.476^{-3}	1.407^{-3}	1.312^{-3}	1.07
	114.57 [26]	—	5.880^8 [26]	—	—	—	1.309^{-3} [26]	—
$^3S_1\text{—}^1S_0$	97.70	3.061^9	2.960^9	1.314^{-2}	1.271^{-2}	4.227^{-3}	4.087^{-3}	1.03
	97.63 [26]	—	2.952^9 [26]	—	—	—	4.067^{-3} [26]	—
$^1P_1\text{—}^1S_0$	63.97	4.190^{10}	4.178^{10}	7.712^{-2}	7.691^{-2}	1.624^{-2}	1.620^{-2}	1.00
	63.94 [26]	—	4.168^{10} [26]	—	—	—	1.614^{-2} [26]	—
$^3P_0\text{—}^3P_1$	64.20	6.625^{10}	6.625^{10}	4.094^{-2}	4.094^{-2}	8.654^{-3}	8.653^{-3}	1.00
	64.19 [26]	—	6.627^{10} [26]	—	—	—	8.650^{-3} [26]	—
$^3D_1\text{—}^3P_1$	88.22	1.640^8	1.482^8	5.741^{-4}	5.187^{-4}	1.667^{-4}	1.506^{-4}	1.11
	88.19 [26]	—	1.493^8 [26]	—	—	—	1.516^{-4} [26]	—
$^3P_1\text{—}^3P_1$	62.38	8.557^{10}	8.560^{10}	1.498^{-1}	1.498^{-1}	3.075^{-2}	3.076^{-2}	1.00
	62.36 [26]	—	8.553^{10} [26]	—	—	—	3.072^{-2} [26]	—
$^3S_1\text{—}^3P_1$	56.99	3.109^{10}	3.107^{10}	4.542^{-2}	4.539^{-2}	8.522^{-3}	8.517^{-3}	1.00
	56.98 [26]	—	3.100^{10} [26]	—	—	—	8.494^{-3} [26]	—
$^1P_1\text{—}^3P_1$	43.59	1.409^{10}	1.415^{10}	1.204^{-2}	1.209^{-2}	1.727^{-3}	1.735^{-3}	1.00
	43.58 [26]	—	1.412^{10} [26]	—	—	—	1.731^{-3} [26]	—
$^5S_2\text{—}^3P_1$	128.51	1.266^9	1.199^9	1.567^{-2}	1.483^{-2}	6.629^{-3}	6.276^{-3}	1.06
	128.39 [26]	—	1.202^9 [26]	—	—	—	6.280^{-3} [26]	—
$^3D_2\text{—}^3P_1$	79.57	2.200^{10}	2.179^{10}	1.044^{-1}	1.034^{-1}	2.735^{-2}	2.709^{-2}	1.01
	79.54 [26]	—	2.177^{10} [26]	—	—	—	2.703^{-2} [26]	—
$^3P_2\text{—}^3P_1$	59.98	1.408^9	1.435^9	3.795^{-3}	3.870^{-3}	7.494^{-4}	7.641^{-4}	0.98
	59.96 [26]	—	1.430^9 [26]	—	—	—	7.607^{-4} [26]	—
$^1D_2\text{—}^3P_1$	49.16	1.576^9	1.581^9	2.856^{-3}	2.865^{-3}	4.622^{-4}	4.637^{-4}	1.00
	49.16 [26]	—	1.587^9 [26]	—	—	—	4.650^{-4} [26]	—
$^3D_1\text{—}^3P_2$	95.08	3.241^9	3.111^9	1.318^{-2}	1.265^{-2}	4.125^{-3}	3.960^{-3}	1.04
	95.05 [26]	—	3.111^9 [26]	—	—	—	3.955^{-3} [26]	—
$^3P_1\text{—}^3P_2$	65.73	7.946^8	8.086^8	1.544^{-3}	1.571^{-3}	3.342^{-4}	3.401^{-4}	0.98
	65.72 [26]	—	8.139^8 [26]	—	—	—	3.420^{-4} [26]	—
$^3S_1\text{—}^3P_2$	59.78	1.402^{11}	1.399^{11}	2.254^{-1}	2.250^{-1}	4.437^{-2}	4.423^{-2}	1.00
	59.77 [26]	—	1.398^{11} [26]	—	—	—	4.421^{-2} [26]	—
$^1P_1\text{—}^3P_2$	45.20	1.678^9	1.672^9	1.542^{-3}	1.537^{-3}	2.295^{-4}	2.287^{-4}	1.00
	45.19 [26]	—	1.684^9 [26]	—	—	—	2.302^{-4} [26]	—

表 9 (续) Kr XXXI 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s 2p^3$ - $1s^2 2s^2 2p^2$ 间 E1 跃迁谱线波长、跃迁速率、加权振子强度和线强
 Table 9 (continued). The E1 transition wavelength, rate, weighted oscillator strength, and line strength between the $1s^2 2s 2p^3$ and $1s^2 2s^2 2p^2$ configurations in Kr XXXI ions with $Z = 10, 14, 32, 36, 50$.

Transition A—B	$\lambda/\text{\AA}$	A_C/s^{-1}	A_B/s^{-1}	gf_C	gf_B	$S_C/\text{a.u.}$	$S_B/\text{a.u.}$	A_C/A_B
3D_1 — 1D_2	168.03	2.255^8	2.073^8	2.863^{-3}	2.632^{-3}	1.584^{-3}	1.456^{-3}	1.09
	167.89 [26]	—	2.090^8 [26]	—	—	—	1.465^{-3} [26]	—
3P_1 — 1D_2	93.92	2.223^8	1.997^8	8.821^{-4}	7.921^{-4}	2.728^{-4}	2.449^{-4}	1.11
	93.88 [26]	—	1.975^8 [26]	—	—	—	2.419^{-4} [26]	—
3S_1 — 1D_2	82.23	3.119^9	3.043^9	9.483^{-3}	9.254^{-3}	2.567^{-3}	2.505^{-3}	1.02
	82.20 [26]	—	3.025^9 [26]	—	—	—	2.487^{-3} [26]	—
1P_1 — 1D_2	56.95	1.634^{11}	1.635^{11}	2.384^{-1}	2.385^{-1}	4.469^{-2}	4.473^{-2}	1.00
	56.94 [26]	—	1.634^{11} [26]	—	—	—	4.466^{-2} [26]	—
5S_2 — 3P_2	143.62	6.392^8	5.928^8	9.884^{-3}	9.166^{-3}	4.673^{-3}	4.334^{-3}	1.08
	143.46 [26]	—	5.955^8 [26]	—	—	—	4.339^{-3} [26]	—
3D_2 — 3P_2	85.11	8.367^8	8.096^8	4.544^{-3}	4.396^{-3}	1.273^{-3}	1.232^{-3}	1.03
	85.07 [26]	—	8.106^8 [26]	—	—	—	1.232^{-3} [26]	—
3P_2 — 3P_2	63.07	9.779^{10}	9.780^{10}	2.916^{-1}	2.916^{-1}	6.055^{-2}	6.056^{-2}	1.00
	63.06 [26]	—	9.773^{10} [26]	—	—	—	6.047^{-2} [26]	—
1D_2 — 3P_2	51.23	1.282^{10}	1.288^{10}	2.522^{-2}	2.534^{-2}	4.253^{-3}	4.274^{-3}	1.00
	51.21 [26]	—	1.282^{10} [26]	—	—	—	4.249^{-3} [26]	—
5S_2 — 1D_2	417.15	5.022^6	3.888^6	6.550^{-4}	5.072^{-4}	8.996^{-4}	6.966^{-4}	1.29
	415.63 [26]	—	3.957^6 [26]	—	—	—	7.011^{-4} [26]	—
3D_2 — 1D_2	139.21	1.265^8	1.169^8	1.838^{-3}	1.699^{-3}	8.422^{-4}	7.785^{-4}	1.08
	139.08 [26]	—	1.160^8 [26]	—	—	—	7.705^{-4} [26]	—
3P_2 — 1D_2	88.58	1.371^9	1.308^9	8.066^{-3}	7.691^{-3}	2.352^{-3}	2.243^{-3}	1.05
	88.54 [26]	—	1.303^9 [26]	—	—	—	2.232^{-3} [26]	—
1D_2 — 1D_2	66.86	8.530^{10}	8.490^{10}	2.859^{-1}	2.845^{-1}	6.293^{-2}	6.263^{-2}	1.00
	66.84 [26]	—	8.479^{10} [26]	—	—	—	6.249^{-2} [26]	—
3D_3 — 3P_2	76.60	1.420^{10}	1.411^{10}	8.740^{-2}	8.686^{-2}	2.204^{-2}	2.190^{-2}	1.01
	76.57 [26]	—	1.409^{10} [26]	—	—	—	2.184^{-2} [26]	—
3D_3 — 1D_2	117.79	3.796^9	3.627^9	5.527^{-2}	5.280^{-2}	2.143^{-2}	2.048^{-2}	1.05
	117.70 [26]	—	3.621^9 [26]	—	—	—	2.040^{-2} [26]	—

注: 表中A, B分别为 $1s^2 2s 2p^3$ 和 $1s^2 2s^2 2p^2$ 组态; $a \times 10^b$ 表示为 a^b .

表 10 Sn XLV 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s 2p^3$ - $1s^2 2s^2 2p^2$ 间 E1 跃迁谱线波长、跃迁速率、加权振子强度和线强
 Table 10. The E1 transition wavelength, rate, weighted oscillator strength, and line strength between the $1s^2 2s 2p^3$ and $1s^2 2s^2 2p^2$ configurations in Sn XLV ions with $Z = 10, 14, 32, 36, 50$.

Transition A—B	$\lambda/\text{\AA}$	A_C/s^{-1}	A_B/s^{-1}	gf_C	gf_B	$S_C/\text{a.u.}$	$S_B/\text{a.u.}$	A_C/A_B
3D_1 — 3P_0	27.21	4.589^{11}	4.572^{11}	1.529^{-1}	1.523^{-1}	1.370^{-2}	1.364^{-2}	1.00
3S_1 — 3P_0	17.74	1.646^{10}	1.648^{10}	2.329^{-3}	2.332^{-3}	1.360^{-4}	1.362^{-4}	1.00
3P_1 — 3P_0	17.39	8.023^9	8.042^9	1.091^{-3}	1.093^{-3}	6.243^{-5}	6.258^{-5}	1.00
1P_1 — 3P_0	12.74	1.502^7	1.520^7	1.096^{-6}	1.109^{-6}	4.595^{-8}	4.650^{-8}	0.99
3D_1 — 1S_0	166.91	6.374^7	7.398^7	2.662^{-4}	3.090^{-4}	1.463^{-4}	1.698^{-4}	0.86
3S_1 — 1S_0	73.29	9.952^8	8.878^8	2.404^{-3}	2.145^{-3}	5.802^{-4}	5.175^{-4}	1.12
3P_1 — 1S_0	67.66	9.011^9	8.265^9	1.855^{-2}	1.702^{-2}	4.133^{-3}	3.790^{-3}	1.09
1P_1 — 1S_0	27.95	2.277^{11}	2.262^{11}	7.999^{-2}	7.945^{-2}	7.360^{-3}	7.310^{-3}	1.01
3P_0 — 3P_1	27.42	3.992^{11}	3.984^{11}	4.499^{-2}	4.490^{-2}	4.061^{-3}	4.053^{-3}	1.00

表 10 (续) Sn XLV 离子 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s 2p^3$ - $1s^2 2s^2 2p^2$ 间 E1 跃迁谱线波长、跃迁速率、加权振子强度和线强
 Table 10 (continued). The E1 transition wavelength, rate, weighted oscillator strength, and line strength between the $1s^2 2s 2p^3$ and $1s^2 2s^2 2p^2$ configurations in Sn XLV ions with $Z = 10, 14, 32, 36, 50$.

Transition A—B	$\lambda/\text{\AA}$	A_C/s^{-1}	A_B/s^{-1}	gf_C	gf_B	$S_C/\text{a.u.}$	$S_B/\text{a.u.}$	A_C/A_B
$^3D_1\text{—}^3P_1$	55.90	3.966 ⁹	3.703 ⁹	5.574 ⁻³	5.204 ⁻³	1.026 ⁻³	9.578 ⁻⁴	1.07
$^3S_1\text{—}^3P_1$	26.65	6.922 ¹¹	6.902 ¹¹	2.211 ⁻¹	2.205 ⁻¹	1.940 ⁻²	1.934 ⁻²	1.00
$^3P_1\text{—}^3P_1$	25.87	1.943 ¹⁰	1.928 ¹⁰	5.845 ⁻³	5.801 ⁻³	4.978 ⁻⁴	4.940 ⁻⁴	1.01
$^1P_1\text{—}^3P_1$	16.76	2.738 ¹⁰	2.746 ¹⁰	3.460 ⁻³	3.469 ⁻³	1.909 ⁻⁴	1.914 ⁻⁴	1.00
$^5S_2\text{—}^3P_1$	74.89	7.647 ⁹	7.011 ⁹	3.215 ⁻²	2.948 ⁻²	7.927 ⁻³	7.268 ⁻³	1.09
$^3D_2\text{—}^3P_1$	32.03	1.034 ¹¹	1.023 ¹¹	7.951 ⁻²	7.864 ⁻²	8.383 ⁻³	8.291 ⁻³	1.01
$^1D_2\text{—}^3P_1$	26.08	3.706 ¹⁰	3.709 ¹⁰	1.890 ⁻²	1.891 ⁻²	1.623 ⁻³	1.624 ⁻³	1.00
$^3P_2\text{—}^3P_1$	18.02	2.765 ⁹	2.771 ⁹	6.731 ⁻⁴	6.747 ⁻⁴	3.993 ⁻⁵	4.003 ⁻⁵	1.00
$^3D_1\text{—}^1D_2$	59.86	1.907 ¹⁰	1.786 ¹⁰	3.074 ⁻²	2.878 ⁻²	6.059 ⁻³	5.673 ⁻³	1.07
$^3S_1\text{—}^1D_2$	27.52	1.069 ¹⁰	1.055 ¹⁰	3.641 ⁻³	3.593 ⁻³	3.298 ⁻⁴	3.255 ⁻⁴	1.01
$^3P_1\text{—}^1D_2$	26.68	5.999 ¹¹	5.982 ¹¹	1.921 ⁻¹	1.916 ⁻¹	1.688 ⁻²	1.683 ⁻²	1.00
$^1P_1\text{—}^1D_2$	17.10	4.191 ⁹	4.207 ⁹	5.513 ⁻⁴	5.534 ⁻⁴	3.104 ⁻⁵	3.115 ⁻⁵	1.00
$^3D_1\text{—}^3P_2$	328.18	3.276 ⁶	4.387 ⁶	2.645 ⁻⁴	3.542 ⁻⁴	2.858 ⁻⁴	3.826 ⁻⁴	0.75
$^3S_1\text{—}^3P_2$	60.28	7.776 ⁹	7.141 ⁹	1.271 ⁻²	1.167 ⁻²	2.522 ⁻³	2.316 ⁻³	1.09
$^3P_1\text{—}^3P_2$	56.42	4.052 ⁹	3.808 ⁹	5.801 ⁻³	5.452 ⁻³	1.077 ⁻³	1.013 ⁻³	1.06
$^1P_1\text{—}^3P_2$	25.82	8.045 ¹¹	8.032 ¹¹	2.413 ⁻¹	2.409 ⁻¹	2.051 ⁻²	2.048 ⁻²	1.00
$^5S_2\text{—}^1D_2$	82.19	4.328 ⁹	3.907 ⁹	2.191 ⁻²	1.978 ⁻²	5.929 ⁻³	5.352 ⁻³	1.11
$^3D_2\text{—}^1D_2$	33.29	2.982 ⁹	2.920 ⁹	2.477 ⁻³	2.425 ⁻³	2.715 ⁻⁴	2.658 ⁻⁴	1.02
$^1D_2\text{—}^1D_2$	26.91	6.889 ¹¹	6.866 ¹¹	3.740 ⁻¹	3.728 ⁻¹	3.314 ⁻²	3.303 ⁻²	1.00
$^3P_2\text{—}^1D_2$	18.42	7.738 ⁹	7.754 ⁹	1.967 ⁻³	1.971 ⁻³	1.193 ⁻⁴	1.195 ⁻⁴	1.00
$^5S_2\text{—}^3P_2$	131.86	4.797 ⁷	5.472 ⁷	6.252 ⁻⁴	7.133 ⁻⁴	2.714 ⁻⁴	3.096 ⁻⁴	0.88
$^3D_2\text{—}^3P_2$	97.19	7.292 ⁸	6.276 ⁸	5.163 ⁻³	4.443 ⁻³	1.652 ⁻³	1.422 ⁻³	1.16
$^1D_2\text{—}^3P_2$	57.45	1.102 ¹⁰	1.024 ¹⁰	2.725 ⁻²	2.534 ⁻²	5.155 ⁻³	4.793 ⁻³	1.08
$^3P_2\text{—}^3P_2$	28.94	3.875 ¹¹	3.850 ¹¹	2.433 ⁻¹	2.418 ⁻¹	2.318 ⁻²	2.303 ⁻²	1.01
$^3D_3\text{—}^1D_2$	30.66	9.152 ¹⁰	9.068 ¹⁰	9.028 ⁻²	8.946 ⁻²	9.113 ⁻³	9.030 ⁻³	1.01
$^3D_3\text{—}^3P_2$	77.74	8.168 ⁹	7.370 ⁹	5.180 ⁻²	4.674 ⁻²	1.326 ⁻²	1.196 ⁻²	1.11

注: 表中A, B分别为 $1s^2 2s 2p^3$ 和 $1s^2 2s^2 2p^2$ 组态; $a \times 10^b$ 表示为 a^b .

4 结 论

本文利用 MCDHF 方法计算了类碳等电子序列 ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$) $1s^2 2s^2 2p^2$ 基组态和 $1s^2 2s 2p^3$ 激发组态的能级结构和 E1 辐射跃迁参数. 在构建了规模适当、充分包含电子关联效应的相对论原子态波函数的基础上, 利用微扰法处理 Breit 相互作用、QED 效应和原子核质量效应, 本文系统地分析了 VV 关联、CV 关联和 CC 关联三种电子关联效应对能级结构的影响, 完成了 Ne V, Si IX, Ge XXVII, Kr XXXI 和 Sn XLV 离子 $1s^2 2s^2 2p^2$ 和 $1s^2 2s 2p^3$ 组态能级结构的高精度理论计算. 与现有的其他理论结果相比, 本文计算的 Ne V 离子

原子态激发能更接近 NIST 数据; 其他离子的激发能具有相当的精度, 与有限的 NIST 数据符合得较好. 对于程序计算中出现的原子态命名混乱现象, 本文结合 LS 耦合的混合成分、其他理论结果和 NIST 数据, 比较分析后推测了原子态的实际命名.

本文还精确地计算了类碳离子 $1s^2 2s^2 2p^2$ 和 $1s^2 2s 2p^3$ 组态间的 E1 跃迁谱线波长、跃迁速率、加权振子强度、线强等跃迁参数. 本文计算的跃迁谱线波长与有限的 NIST 数据符合得很好, 相对误差小于 0.62%, 跃迁速率与其他理论结果比较一致. 本文还分析了 Coulomb 和 Babushkin 两种规范下跃迁参数的一致性, 进一步检验了跃迁速率的准确性. 对于缺乏可比较数据的 Sn XLV 离子, 希望本

文的结果能够获得进一步的检验, 以此促进对原子结构与辐射跃迁之间的内在联系的理解, 为相关学科的研究提供准确的光谱特性的信息.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00145> 中访问获取.

参考文献

- [1] Arav N, Edmonds D, Borguet B, Kriss G A, Kaastra J S, Behar E, Bianchi S, Cappi M, Costantini E, Detmers R G, Ebrero J, Mehdipour M, Paltani S, Petrucci P O, Pinto C, Ponti G, Steenbrugge K C, De Vries C P 2012 *Astron. Astrophys.* **544** A33
- [2] Mao J, Kaastra J S, Mehdipour M, Raassen A J J, Gu L, Miller J M 2017 *Astron. Astrophys.* **607** A100
- [3] Feldman U, Doschek G A 2007 *At. Data Nucl. Data Tables* **93** 779
- [4] Zatsarinny O, Gorczyca T W, Korista K T, Badnell N R, Savin D W 2004 *Astron. Astrophys.* **417** 1173
- [5] Curdt W, Landi E, Feldman U 2004 *Astron. Astrophys.* **427** 1045
- [6] Si R, Li S, Wang K, Guo X L, Chen Z B, Yan J, Chen, C Y, Brage T, Zou Y M 2017 *Astron. Astrophys.* **600** A85
- [7] Ramsbottom C, Ballance C, Smyth R, Conroy A, Fernández-Menchero L, Turkington M, Keenan F 2018 *Galaxies* **6** 90
- [8] Belmonte M T, Pickering J C, Clear C P, Concepción Mairey F, Liggins F 2018 *Galaxies* **6** 109
- [9] Raju P K, Dwivedi B N, Gupta A K 1994 *Sol. Phys.* **149** 289
- [10] Lyubimkov L S 2013 *Astrophysics* **56** 472
- [11] Koutchmy S, Baudin F, Abdi S, Golub L, Sèvre F 2019 *Astron. Astrophys.* **632** A86
- [12] Feldman U, Doschek G A, Mariska J T, Bhatia A K, Mason H E 1978 *Astrophys. J.* **226** 674
- [13] Vilkas M J, Martinson I, Merkelis G, Gaigalas G, Kisieličius R 1996 *Phys. Scr.* **54** 281
- [14] Safronova U I, Shlyaptseva A S 1999 *Phys. Scr.* **60** 36
- [15] Aggarwal K M, Keenan F P, Msezane A Z 2003 *Astron. Astrophys.* **401** 377
- [16] Tachiev G, Froese Fischer C 2001 *Can. J. Phys.* **79** 955
- [17] Froese Fischer C, Tachiev G 2004 *At. Data Nucl. Data Tables* **87** 1
- [18] Gu M F 2005 *At. Data Nucl. Data Tables* **89** 267
- [19] Safronova U I, Ralchenko Y, Murakami I, Kato T, Kato D 2006 *Phys. Scr.* **73** 143
- [20] Aggarwal K M, Keenan F P, Lawson K D 2008 *At. Data Nucl. Data Tables* **94** 323
- [21] Jönsson P, Bieroń J 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 074023
- [22] Jönsson P, Rynkun P, Gaigalas G 2011 *At. Data Nucl. Data Tables* **97** 648
- [23] Liu H, Jiang G, Hu F, Wang C K, Wang Z B, Yang J M 2013 *Chin. Phys. B* **22** 073202
- [24] Ekman J, Jönsson P, Gustafsson S, Hartman H, Gaigalas G, Godefroid M R, Froese Fischer C 2014 *Astron. Astrophys.* **564** A24
- [25] Nazé C, Verdebout S, Rynkun P, Gaigalas G, Godefroid M, Jönsson P 2014 *At. Data Nucl. Data Tables* **100** 1197
- [26] Wang K, Li D F, Liu H T, Han X Y, Duan B, Li C Y, Li J G, Guo X L, Chen C Y, Yan J 2014 *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **215** 26
- [27] Alwadie N, Almodlej A, Ben Nessib N, Dimitrijević M S 2020 *Contrib. Astron. Obs. Skalná Pleso* **50** 86
- [28] Almodlej A, Alrashed H, Ben Nessib N, Dimitrijević M S 2021 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **507** 3228
- [29] Tang W, Deng B L, Zhang G S, Meng B, Yang R, Wang S 2025 *Indian J. Phys.* **99** 793
- [30] Fricke B 1984 *Phys. Scr.* **1984** 129
- [31] Fritzsche S 2002 *Phys. Scr.* **2002** 37
- [32] Grant I P 2007 *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules: Theory and Computation* (New York: Springer) pp384–431
- [33] Froese Fischer C, Gaigalas G, Jönsson P, Bieroń J 2019 *Comput. Phys. Commun.* **237** 184
- [34] Zeng J Y 1981 *Advanced Quantum Mechanics VI* (Beijing: Science Press) pp389–407
- [35] Cao M X 2019 *M. S. Thesis* (Lanzhou: Northwest Normal University) (in Chinese) [曹铭欣 2019 硕士学位论文 (兰州: 西北师范大学)]
- [36] Borschevsky A, Pašteka L F, Pershina V, Eliav E, Kaldor U 2015 *Phys. Rev. A* **91** 020501
- [37] Gaston N, Schwerdtfeger P, Nazarewicz W 2002 *Phys. Rev. A* **66** 062505
- [38] Glushkov A V, Ambrosov S V, Loboda A, Chernyakova Y G, Khetseličius O Y, Svinarenko A A 2004 *Nucl. Phys. A* **734** E21
- [39] Grant I P 1974 *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **7** 1458
- [40] Kramida A, Ralchenko Y, Reader J, NIST ASD Team (2024) <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> [2024-6-5]
- [41] Kramida A 2024 *Eur. Phys. J. D* **78** 36
- [42] Goyal A, Khatri I, Aggarwal S, Singh A K, Mohan M 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **161** 157
- [43] Chen M H, Reed K J, McWilliams D M, Guo D S, Barlow L, Lee M, Walker V 1997 *At. Data Nucl. Data Tables* **65** 289

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Energy levels and electric dipole transitions of $1s^22s^22p^2$ and $1s^22s2p^3$ configurations in carbon-like ions ($Z = 10, 14, 32, 36, 50$)*

HU Muhong[†] HE Jizheng

(School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

(Received 28 April 2025; revised manuscript received 14 July 2025)

Abstract

The atomic energy level structures and transition properties of $1s^22s^22p^2$ ground configuration and $1s^22s2p^3$ excited configuration in carbon-like ions with $Z = 10, 14, 32, 36, 50$ are investigated theoretically using the fully relativistic multi-configuration Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) method.

Based on the wavefunction constructed with careful consideration of electron correlations, the theoretical calculations are completed by taking into account the Breit interaction, quantum electrodynamic effect and nuclear mass effect. Then the effects of three types of electron correlations, namely valence-valence, core-valence, and core-core correlations, on energy levels are studied in detail, and high-precision excitation energies are obtained. Compared with other theoretical results, the calculated excitation energies for Ne V ion are the closest to the NIST (National Institute of Standards and Technology) data, and the excitation energies of other ions also possess relatively high precision. Additionally, by combining the NIST data and the LS coupled atomic state compositions, the fuzziness in identifying atomic states generated from the code is analyzed, and the corresponding renamed atomic states are presented.

For electric dipole transitions, the transition wavelengths of Ne V and Si IX ions reported in this work are in good agreement with the available NIST data, with the relative errors being less than 0.62%. Their transition rates accord well with other theoretical results. And for majority of electric dipole transitions, the electric dipole transition parameters calculated in Babushkin and Coulomb gauges are well consistent with each other, which demonstrates the feasibility and reliability of the MCDHF method for theoretically calculating the energy structures and spectral properties of $1s^22s^22p^2$ and $1s^22s2p^3$ configurations in carbon-like ions. The results cover a wide range of levels and transitions for carbon-like ions, and the data are expected to enrich the fundamental database for carbon-like ions and provide valuable theoretical references for relevant studies. The datasets presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00145>.

Keywords: carbon-like ion, multi-configuration Dirac-Hartree-Fock method, energy level, electric dipole transition

PACS: 31.10.+z, 31.15.ac, 31.15.ag, 32.70.Cs

DOI: [10.7498/aps.74.20250568](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250568)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250568](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250568)

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12204214).

[†] Corresponding author. E-mail: huhuhong@163.com

专题: 原子分子和材料物性数据

高电荷态 N^{6+} 离子与 H 原子碰撞中态选择
电荷交换过程理论研究*牛佳洁¹⁾ 张唯唯¹⁾ 祁月盈^{2)†} 高俊文^{1)‡}

1) (杭州师范大学物理学院, 杭州 311121)

2) (嘉兴大学机械工程学院, 嘉兴 314001)

(2025 年 4 月 24 日收到; 2025 年 5 月 15 日收到修改稿)

本研究采用双电子半经典渐近态强耦合方法, 系统研究了 $N^{6+}(1s)$ 离子与 $H(1s)$ 原子碰撞体系在 0.25—225 keV/u 能区内的单电子俘获过程. 计算得到了自旋平均与自旋分辨的总截面、主量子数 n 分辨以及轨道量子数 $n\ell$ 分辨的截面数据, 并与现有实验结果及多种理论方法的计算结果进行系统对比分析. 计算结果表明, 总截面在低能区对能量依赖性较弱, 而在高能区则呈现单调递减趋势. 态分辨截面分析显示, 低能区各子壳层之间存在显著的多通道耦合效应; 而在中高能区, 截面在轨道量子数 ℓ 上的分布趋近于统计规律, 即电子更倾向于被俘获至具有较高 ℓ 值的轨道. 研究结果进一步表明, 对高电荷态离子碰撞体系的准确建模需同时考虑高激发态通道间的耦合效应及电子关联作用. 然而, 不同理论方法在低能区表现出显著差异, 说明对进一步开展具备态分辨能力的实验测量有迫切需求. 本工作提供的截面数据, 对天体物理和实验室等离子的诊断建模研究具有重要参考意义. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00143> 中访问获取.

关键词: 电荷转移, 离子-原子碰撞, 电子关联

PACS: 34.70.+e, 34.10.+x

DOI: 10.7498/aps.74.20250541

CSTR: 32037.14.aps.74.20250541

1 引言

电荷交换 (charge exchange, CX), 亦称电子俘获, 指带电离子与中性原子或分子发生碰撞时, 离子从中性粒子中俘获一个或多个电子并形成高激发态的过程. 在特定碰撞速度区间内, 该过程可呈现量级达 10^{-15} cm^2 的显著截面值^[1-3], 使其成为等离子体环境中的主导反应之一. 值得注意的是, 此类截面值会随入射离子的电荷态、碰撞能量乃至靶物质种类的变化而改变. 电荷交换形成激发态离子的辐射是等离子体诊断的重要探针: 在实验室

磁约束等离子体中, 中性束注入作为常规加热与诊断手段^[4,5], 其核心原理正是基于电荷交换复合光谱技术 (charge exchange recombination spectroscopy)^[6,7]. 该技术通过分析中性束与等离子体杂质间的电荷交换光谱, 被广泛应用于托卡马克 (Tokamak) 等离子体的离子温度、等离子体旋转速度及杂质密度测量^[7-9].

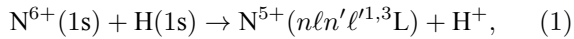
在天体物理领域, 电荷交换的重要性始于彗星 C/Hyakutake X 射线辐射的突破性发现^[10]. 研究表明, 此类辐射源于太阳风离子与彗星中性大气间的电荷交换碰撞过程^[11]. 此后, 针对电荷交换诱导 X 射线辐射的研究迅速扩展至太阳风离子与彗星、

* 国家自然科学基金 (批准号: 12374229) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yying_qi@zjxu.edu.cn‡ 通信作者. E-mail: gaojunwen@hznu.edu.cn

行星大气中性成分相互作用的界面区域^[12–20]. 太阳风作为日冕持续释放的带电粒子流, 主要包含电子、质子、 α 粒子及 $C^{(5,6)+}$, $N^{(5-7)+}$, $O^{(5-8)+}$, $S^{(5-11)+}$, $Ne^{(4-8)+}$, $Mg^{(3-10)+}$, $Si^{(5-10)+}$, $Fe^{(7-13)+}$ 等高电荷态离子^[21–23]. 不同天体物理环境中中性粒子的种类显著影响电荷交换过程: 例如彗星大气以水分子 (H_2O)、一氧化碳 (CO) 及其解离产物 (如 H_2 , H , O) 为主^[3,24]; 太阳风圈以氢、氦占优^[25]; 地冕以氢为主^[26,27]; 而火星晕则富含氢、氧成分^[28–30]. 因此, 研究高电荷态太阳风离子与各类中性粒子的碰撞过程, 对精确模拟天体物理等离子体环境的 X 射线辐射谱、诊断中性/离子密度分布、离子温度及电荷态分布等关键参数具有重要价值.

本工作开展了 $N^{6+}(1s)$ 离子与 $H(1s)$ 原子碰撞中的单电子俘获过程:



针对该碰撞系统, 已有多个研究团队开展了实验研究. Panov 等^[31] 基于氢炉气室靶技术, 在 0.43—5.09 keV/u 能区内若干能量点测量了单电子俘获总截面; Meyer 等^[32] 将总截面测量进一步拓展至 0.2—7.5 keV/u 宽域碰撞能区; 此外, Kearns 等^[33] 通过平移能谱技术 (translational energy spectroscopy, TES) 在 0.94 keV/u 单能点获取了能量转移谱. 但迄今为止, 由于实验技术存在的巨大挑战, 尚未见态分辨截面 (state-resolved cross sections) 及自旋分辨截面 (spin-resolved cross sections) 的实验报道. 在理论研究方面, 除了基于简单的朗道-齐纳 (Landau-Zener, LZ) 模型的计算^[31,33,34], Olson 与 Salop^[35] 采用经典轨迹蒙特卡罗 (classical trajectory Monte Carlo, CTMC) 方法计算了 30—150 keV/u 能区内 6 个能量点的截面值. Wu 等^[36] 通过全量子分子轨道强耦合 (quantum molecular orbital close-coupling, QMOCC) 方法, 系统计算了 10 meV/u—10 keV/u 能区的单电子俘获总截面及态选择截面, 并联合原子轨道强耦合 (atomic orbital close-coupling, AOCC) 与 CTMC 方法将总截面计算范围延伸至 160 keV/u; Igenbergs 等^[37] 进一步通过 AOCC 方法将理论预测上限提升至 500 keV/u. 最近, Zhang 等^[38] 基于尺度定律 (scaling law)^[3] 计算了 0.06—50 keV/u 的总截面. 尽管关于 $N^{6+}(1s)$ 离子与 $H(1s)$ 原子碰撞中电子俘获过程的总截面测量实验与理论研究已较为丰富, 现有

实验结果与理论计算, 以及不同的理论研究之间仍存在着显著差异, 这表明该碰撞体系尚未被充分理解, 需进一步深入探索.

在 0.25—225 keV/u 能区范围内, 本文对 $N^{6+}(1s)$ 离子与 $H(1s)$ 原子碰撞中电子俘获过程开展系统的研究. 该能区覆盖了许多天体物理等离子体与实验室磁约束等离子体的典型能量特征. 研究采用双电子半经典渐近态强耦合 (semiclassical asymptotic-state close-coupling, SCASCC) 方法, 并引入组态相互作用 (configuration interaction, CI) 处理电子关联效应, 突破了传统单电子近似的理论局限. 我们系统地给出了自旋平均 (spin-averaged) 与自旋分辨 (spin-resolved) 两种情形下的总截面及 $n\ell$ 态分辨截面, 并在可能的情况下与已有的实验测量和理论计算结果进行比较, 同时讨论了与现有数据不一致的可能原因. 我们提供了一套完整且一致的 $N^{6+}(1s)$ 离子与 $H(1s)$ 原子碰撞电荷交换过程的截面数据, 这些数据对于解释天体物理等离子体与实验室磁约束等离子体环境中的发射光谱至关重要.

2 理论方法

在本工作中, 采用双电子 SCASCC 方法计算了 $N^{6+}(1s)$ 离子与 $H(1s)$ 原子碰撞中的电子俘获过程的截面. 该方法已有详细描述 (参见文献^[39–42]), 此处仅简要概述其主要特点. 双电子含时薛定谔方程 (time-dependent Schrödinger equation, TDSE) 表示为

$$\left[H - i \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = 0. \quad (2)$$

这里, 电子哈密顿量为

$$H = \sum_{i=1,2} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_T(r_i) + V_P(r_i^p) \right] + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (3)$$

式中, $\mathbf{r}_i$ 和 $\mathbf{r}_i^p = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}(t)$ 分别为电子相对于靶核和入射核的位置矢量, 相对位置 $\mathbf{R}(t)$ 采用直线恒定速度近似 $\mathbf{R}(t) = \mathbf{b} + \mathbf{v}t$, 其中 $\mathbf{b}$ 和 $\mathbf{v}$ 分别表示碰撞参数和相对速度矢量; V_T 和 V_P 分别为电子与靶核和入射粒子核的相互作用势,

$$V_T(r_i) = -\frac{1}{r_i}, \quad V_P(r_i^p) = -\frac{7}{r_i^p}. \quad (4)$$

通过将波函数展开到由孤立靶和入射粒子的渐近态构成的基组上求解薛定谔方程:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) &= \sum_{k=1}^{N_T} \sum_{l=1}^{N_P} a_{kl}^{\text{TP}}(t) [\phi_k^{\text{T}}(\mathbf{r}_1) \phi_l^{\text{P}}(\mathbf{r}_2, t) \\ &\quad \pm \phi_k^{\text{T}}(\mathbf{r}_2) \phi_l^{\text{P}}(\mathbf{r}_1, t)] e^{-i(E_k^{\text{T}} + E_l^{\text{P}})t} \\ &\quad + \sum_{j=1}^{N_{\text{PP}}} a_j^{\text{PP}}(t) \Phi_j^{\text{PP}, \pm}(\mathbf{r}_{11}, \mathbf{r}_2, t) e^{-iE_j^{\text{PP}}t}, \quad (5) \end{aligned}$$

式中, 上标 T(P) 和 PP 的变量 ϕ 和 E 分别表示单、双电子处于靶核 (入射核) 的态及对应的能量, $N_T(N_P)$ 和 N_{PP} 为相应态的数量. 需指出, 当前计算未包含靶 (H) 的双电子态, 因其形成概率远低于电子俘获过程, 即 (1) 式所述过程. (5) 式中 $\pm$ 号分别对应单重态与三重态自旋对称性, 波函数 $\Phi_j^{\text{PP}, \pm}$ 与相应自旋对称性相关联. 入射核态包含平面波电子平动因子 (electron translation factors, ETFs), $e^{i\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_i - i\frac{1}{2}v^2t}$, 以保证伽利略不变性.

将 (5) 式代入 (2) 式可得一阶耦合微分方程组:

$$i \frac{d}{dt} \mathbf{a}(t) = \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{b}, \mathbf{v}, t) \mathbf{M}(\mathbf{b}, \mathbf{v}, t) \mathbf{a}(t), \quad (6)$$

其中 $\mathbf{a}(t)$ 为含时展开系数列向量 (即 (5) 式中 a^{PP} 和 a^{TP}), $\mathbf{S}$ 和 $\mathbf{M}$ 分别为重叠矩阵与耦合矩阵. $\mathbf{M}$ 中包含所有双电子耦合项 (尤其是含双电子 ETF 的双中心的复杂的耦合项), 且在双电子态 (PP) 对角化过程中未采用任何近似 (远超 Hartree-Fock 方法), 形成严格的组态相互作用 (configuration interaction, CI) 框架.

采用预测-校正变步长 Adams-Bashford-Moulton 方法求解耦合方程组 (初始条件为初态 i 、碰撞参数 b 和速度 v). 特定跃迁过程的态-态积分截面通过下式计算:

$$\sigma_{fi}(v) = 2\pi \int_0^{+\infty} b |a_f(+\infty)|^2 db. \quad (7)$$

由于总自旋守恒, 需分别求解单重态与三重态对应的耦合方程组. 最终截面通过统计权重 (单重态 $\frac{1}{4}$, 三重态 $\frac{3}{4}$) 加权求和, 得到可与实验直接比较的自旋平均截面.

在当前计算中, 采用高斯型轨道基组来描述孤立的靶和入射粒子的渐近态, 其中 N^{7+} 中心采用 92 个高斯型轨道基组 (其中 $\ell = 0$ 轨道 12 个, $\ell = 1$ 轨道按 m 分量展开为 7×3 个, $\ell = 2$ 轨道 4×5 个, $\ell = 3$ 轨道 3×7 个, $\ell = 4$ 轨道 2×9 个), H 中心布置 19 个高斯型轨道 ($\ell = 0$ 轨道 7 个, $\ell = 1$

轨道 4×3 个). 该基组体系允许在单重态对称性计算中纳入 3126 个物理态与赝态 [包含 H 和 N^{6+} 的 1340 个态、 N^{5+} 的 1786 个态], 在三重态对称性中则为 3107 个态 [包含 H 和 N^{6+} 的 1340 个态、 N^{5+} 的 1767 个态]. 这些电子态可有效描述弹性散射、单电子俘获、碰撞激发及电离等过程. 需指出, 本文是通过基组内电子哈密顿量的对角化计算得到电离阈值以上的赝连续态来近似描述电离过程.

3 结果与讨论

3.1 单电子俘获过程总截面

本工作系统地计算了 $\text{N}^{6+} + \text{H}$ 碰撞体系在 0.25—225 keV/u 能区内的自旋态平均单电子俘获总截面, 结果与已有的实验数据 [31,32,43] 和理论计算 [35–38] 对比如图 1 所示. 为便于数据应用, 将自旋态平均和自旋态分辨的总截面及态选择截面值分别整理于表 1—表 3. 在 0.1—10 keV/u 的低能区内, 截面随能量变化较为平缓; 而在 10 keV/u 以上, 截面随能量升高呈明显的单调递减趋势. 在高能区 (>100 keV/u), 本工作的计算结果与 AOCC 方法 [36,37] 和 CTMC 方法 [35,36] 得到的理论值高度一致. 在中间能区 (2—85 keV/u), 虽然与 Igenbergs 等 [37] 基于 AOCC 方法计算的结果在能量依赖趋势上具有一致性, 但其截面值整体略高于本工作, 最大偏差约为 25%. Wu 等 [36] 基于 AOCC 方法的

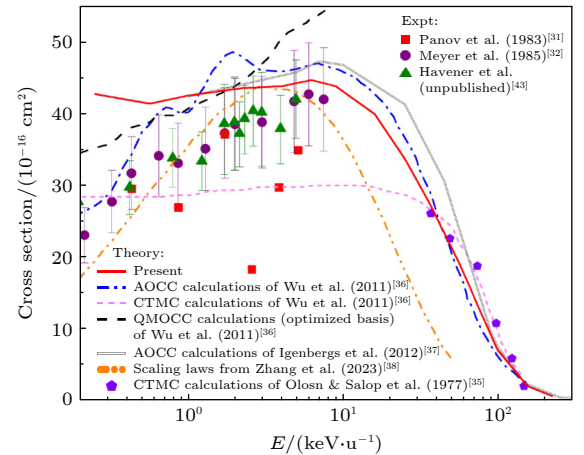


图 1 $\text{N}^{6+}(1s)$ 与 $\text{H}(1s)$ 碰撞自旋态平均单电子俘获总截面随碰撞能量的变化, 以及当前结果同已有的实验数据 [31,32,43] 和理论计算 [35–38] 的对比

Fig. 1. Spin-averaged total single-electron capture cross sections as a function of collision energy for $\text{N}^{6+}(1s) + \text{H}(1s)$ collisions. Present results are compared with experimental data [31,32,43] and theoretical calculations [35–38].

计算结果在 1—40 keV/u 范围内亦普遍高于本工作,而在 1 keV/u 以下则明显低于本文计算,最大相对差异超过 36%. 这些差异可能源于文献 [36,37] 中采用的 AOCC 方法基于单电子近似,使用模型势描述 $N^{6+}(1s)$ 同电子间的相互作用,未考虑电子关联效应和自旋态对俘获过程的影响. 此外, Wu 等 [36] 基于 CTMC 方法得到的截面在低于 40 keV/u 的能区明显低于本工作结果. 这种差异可归因于

CTMC 方法在低能区的已知局限性——无论采用何种初始分布,其均难以准确描述低能俘获过程,主要由于其在处理分子特征(如伪交叉, pseudo-crossings)方面存在明显不足 [44]. 对于 Wu 等 [36] 基于 QMOCC 方法得到的截面,其在 2 keV/u 以上高于本工作,并在 8 keV/u 附近达到最大偏差(约 22%). 这一差异可能是由于 QMOCC 计算未引入 ETF 因子,而该因子的影响在较高能区更为显著.

表 1 不同碰撞能量 E (单位: keV/u) 下, $N^{6+}(1s)$ 离子与 $H(1s)$ 原子碰撞自旋平均的单电子俘获总截面和俘获至 $N^{5+}(1s n\ell)$ 态分辨截面 (单位: 10^{-16} cm^2)

Table 1. Spin-averaged total single-electron capture cross sections and state-resolved cross sections for capture into $N^{5+}(1s n\ell)$ states in $N^{6+}(1s) + H(1s)$ collisions at various collision energies E (unit: keV/u). All cross sections are given in units of 10^{-16} cm^2 .

E	1s3s	1s3p	1s3d	1s4s	1s4p	1s4d	1s4f	1s5s	1s5p	1s5d	1s5f	1s5g	总截面
0.25	0.0002	0.0002	0.0002	3.7648	12.7027	8.5685	13.3494	0.1747	0.6930	0.9648	0.4290	2.0774	42.7323
0.56	0.0002	0.0007	0.0013	6.4063	10.4408	5.2656	13.6226	0.2466	1.9896	0.9673	1.0273	1.4035	41.4063
1.00	0.0023	0.0054	0.0108	9.2673	9.5404	5.9963	11.9886	0.8304	0.9395	1.0427	1.9539	0.9143	42.5571
2.25	0.0273	0.0799	0.1115	7.5560	8.9939	7.4811	12.8323	0.6563	0.4619	0.4968	2.3590	2.3944	43.5764
4.00	0.0927	0.4714	0.2950	5.7645	8.3648	9.1302	12.2192	0.3532	0.4350	0.7830	2.5118	3.1321	43.8349
6.25	0.2357	0.6419	0.4629	3.3885	6.5808	10.4578	13.2696	0.4157	0.8553	0.9404	2.9255	4.2443	44.7038
9.00	0.3394	0.6624	0.5941	1.8598	4.7615	9.9354	14.5785	0.2967	0.7135	1.1683	2.7464	5.8699	43.8333
16.00	0.3529	0.9129	1.1518	0.6615	2.6646	7.6238	14.9072	0.1737	0.5804	1.4345	2.9620	5.9363	39.9444
25.00	0.3508	1.0430	1.6138	0.3115	1.5698	4.7657	12.1202	0.1464	0.5298	1.3658	3.1366	5.4187	33.7083
36.00	0.2659	0.9920	1.7688	0.1915	0.9180	2.7773	8.3503	0.1050	0.4919	1.1551	2.9266	4.6950	27.5872
56.25	0.1245	0.5889	1.5077	0.0920	0.4132	1.1599	4.1918	0.0741	0.4061	0.7697	2.0000	2.7565	19.0517
100.00	0.0250	0.1622	0.6719	0.0243	0.1261	0.4415	0.9926	0.0292	0.1383	0.3505	0.7732	0.6489	6.8768
156.25	0.0103	0.0393	0.2537	0.0096	0.0326	0.1687	0.1934	0.0105	0.0340	0.1390	0.2303	0.1001	1.8768
225.00	0.0035	0.0209	0.0742	0.0026	0.0170	0.0480	0.0392	0.0022	0.0130	0.0392	0.0594	0.0148	0.5114

表 2 不同碰撞能量 E (单位: keV/u) 下, $N^{6+}(1s)$ 离子与 $H(1s)$ 原子碰撞自旋单重态下的单电子俘获总截面和俘获至 $N^{5+}(1s n\ell {}^1L)$ 态分辨截面 (单位: 10^{-16} cm^2)

Table 2. Spin-singlet total single-electron capture cross sections and state-resolved cross sections for capture into $N^{5+}(1s n\ell {}^1L)$ states in $N^{6+}(1s) + H(1s)$ collisions at various collision energies E (unit: keV/u). All cross sections are given in units of 10^{-16} cm^2 .

E	1s3s 1S	1s3p 1P	1s3d 1D	1s4s 1S	1s4p 1P	1s4d 1D	1s4f 1F	1s5s 1S	1s5p 1P	1s5d 1D	1s5f 1F	1s5g 1G	总截面 1L
0.25	0.0001	0.0002	0.0002	4.9841	4.1948	6.0168	13.7765	0.1364	1.1173	0.7492	0.4985	3.0177	34.5024
0.56	0.0003	0.0010	0.0013	6.6345	3.7956	8.0072	13.0620	0.3696	1.9096	1.1744	1.0736	1.6679	37.7347
1.00	0.0023	0.0073	0.0076	8.8291	4.8926	9.4065	12.8317	0.9635	1.1060	0.8840	1.9907	0.9559	41.9406
2.25	0.0314	0.0879	0.0599	6.6027	5.3151	11.9836	14.0620	0.6144	0.5642	0.4328	2.4516	2.4166	44.7399
4.00	0.1416	0.4313	0.2924	5.0184	5.9133	12.5596	13.2306	0.2941	0.4484	0.7915	2.4992	3.1441	45.0342
6.25	0.3049	0.6447	0.4420	2.8775	5.0788	12.7611	14.0163	0.3535	0.7570	0.9597	2.8547	4.2684	45.5828
9.00	0.3949	0.7666	0.6046	1.5960	3.9072	11.1796	15.1420	0.2527	0.6901	1.1460	2.6755	5.7122	44.3560
16.00	0.3889	1.0895	1.2582	0.5916	2.5040	7.9453	14.9587	0.1480	0.6129	1.3966	2.9507	5.7149	40.1231
25.00	0.3696	1.1997	1.7008	0.2885	1.6088	4.8367	11.9200	0.1366	0.5699	1.3379	3.0703	5.4103	33.7599
36.00	0.2757	1.1118	1.8295	0.1861	0.9715	2.7831	8.2105	0.0998	0.5225	1.1366	2.8470	4.7282	27.6453
56.25	0.1240	0.6285	1.5212	0.0906	0.4484	1.1474	4.1679	0.0700	0.4274	0.7624	1.9865	2.7557	19.0999
100.00	0.0249	0.1684	0.6648	0.0245	0.1309	0.4330	0.9952	0.0297	0.1417	0.3476	0.7773	0.6477	6.8638
156.25	0.0101	0.0413	0.2503	0.0092	0.0340	0.1657	0.1940	0.0101	0.0347	0.1368	0.2312	0.1003	1.8767
225.00	0.0033	0.0222	0.0735	0.0024	0.0180	0.0474	0.0392	0.0021	0.0136	0.0387	0.0594	0.0148	0.5149

表 3 不同碰撞能量 E (单位: keV/u) 下, $N^{6+}(1s)$ 离子与 $H(1s)$ 原子碰撞自旋三重态下的单电子俘获总截面和俘获至 $N^{5+}(1s\ n\ell\ ^3L)$ 态分辨截面 (单位: 10^{-16} cm^2)

Table 3. Spin-triplet total single-electron capture cross sections and state-resolved cross sections for capture into $N^{5+}(1s\ n\ell\ ^3L)$ states in $N^{6+}(1s) + H(1s)$ collisions at various collision energies E (unit: keV/u). All cross sections are given in units of 10^{-16} cm^2 .

E	1s3s 3S	1s3p 3P	1s3d 3D	1s4s 3S	1s4p 3P	1s4d 3D	1s4f 3F	1s5s 3S	1s5p 3P	1s5d 3D	1s5f 3F	1s5g 3G	总截面 3L
0.25	0.0002	0.0002	0.0002	3.3584	15.5386	9.4191	13.2070	0.1875	0.5515	1.0366	0.4058	1.7640	45.4756
0.56	0.0002	0.0006	0.0013	6.3302	12.6558	4.3517	13.8094	0.2056	2.0162	0.8983	1.0119	1.3154	42.6301
1.00	0.0022	0.0048	0.0119	9.4133	11.0897	4.8596	11.7075	0.7860	0.8840	1.0955	1.9416	0.9004	42.7626
2.25	0.0260	0.0772	0.1287	7.8738	10.2202	5.9803	12.4224	0.6703	0.4279	0.5181	2.3282	2.3870	43.1886
4.00	0.0764	0.4847	0.2958	6.0132	9.1819	7.9870	11.8821	0.3729	0.4305	0.7801	2.5160	3.1281	43.4352
6.25	0.2126	0.6409	0.4699	3.5588	7.0815	9.6901	13.0207	0.4365	0.8881	0.9340	2.9492	4.2362	44.4108
9.00	0.3208	0.6277	0.5906	1.9477	5.0463	9.5207	14.3906	0.3114	0.7213	1.1757	2.7700	5.9224	43.6591
16.00	0.3409	0.8540	1.1163	0.6848	2.7181	7.5166	14.8900	0.1822	0.5696	1.4472	2.9658	6.0101	39.8848
25.00	0.3445	0.9908	1.5849	0.3192	1.5568	4.7420	12.1870	0.1497	0.5165	1.3750	3.1587	5.4216	33.6911
36.00	0.2626	0.9520	1.7486	0.1933	0.9002	2.7754	8.3969	0.1067	0.4817	1.1613	2.9532	4.6839	27.5678
56.25	0.1247	0.5757	1.5031	0.0924	0.4014	1.1641	4.1998	0.0755	0.3991	0.7721	2.0045	2.7568	19.0356
100.00	0.0250	0.1601	0.6743	0.0243	0.1245	0.4443	0.9917	0.0290	0.1372	0.3515	0.7718	0.6493	6.8811
156.25	0.0104	0.0387	0.2549	0.0098	0.0321	0.1697	0.1932	0.0106	0.0338	0.1398	0.2300	0.1001	1.8769
225.00	0.0036	0.0204	0.0745	0.0027	0.0167	0.0482	0.0392	0.0023	0.0127	0.0394	0.0595	0.0148	0.5102

在能量低于 2 keV/u 时, QMOCC 结果则低于本工作. 进一步分析 $n\ell$ 分辨的态选择截面发现 (见图 3), 这种差异主要源于 QMOCC 方法对俘获至 4f 态的截面预测显著偏低. 因此, 进一步开展具有态分辨能力的实验测量对于验证低能区不同理论方法的可靠性具有重要意义.

与现有实验数据进行对比显示, 本工作的截面值与 Meyer 等 [32] 和 Havener 等 [43] (数据取自文献 [36]) 实验数据在 1.5—8 keV/u 范围内基本一致, 均落在实验误差范围内. 然而在低于 1.5 keV/u 的能区, 这两组实验数据均低于本工作和 QMOCC 方法的预测值. 这一低能区的差异尚无明确定论, 可能受到多种因素的影响. 一方面, 对于高电荷态离子与氢原子的碰撞体系, 在电荷交换发生后, 生成的质子可能受到残余 N^{6+} 离子束以及生成的 N^{5+} 离子的强库仑斥力影响, 从而产生较大角度的散射. 实验中可能由于信号采集过程中对大角度散射事件的遗漏, 导致截面被低估. 另一方面, 理论计算也可能存在一定偏差, 例如本工作在低能区采用的直线轨迹近似可能带来误差; 而 QMOCC 计算中则可能存在势能 (尤其是在避免交叉区域)、非绝热耦合以及耦合相位等方面的计算不确定性 [36]. 此外, 需要指出的是, Panov 等 [31] 所测得的实验数据在能量变化趋势上表现出较强的波动性, 且与其他实验及理论结果存在较大偏差, 其可靠性仍需进一步验证.

3.2 单电子俘获过程态选择截面

本工作进一步开展了主量子数 n 及轨道量子数 $n\ell$ 分辨的电子俘获过程研究, 以揭示终态分布特征. 该分布直接影响跃迁过程中特征辐射谱线性质, 对天体物理等离子体辐射输运过程的建模和实验室等离子体诊断具有重要价值.

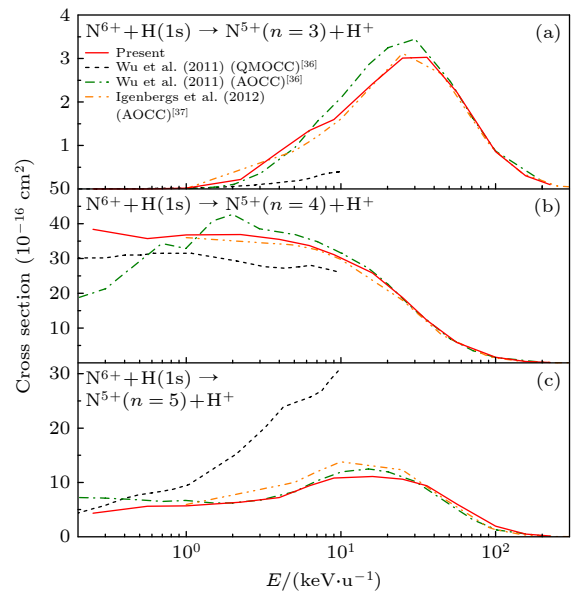


图 2 $N^{6+}(1s)$ 与 $H(1s)$ 碰撞自旋平均的主量子数 n 分辨单电子俘获截面随碰撞能量的变化, 以及当前结果同已有理论计算 [36,37] 对比 (a) $n=3$; (b) $n=4$; (c) $n=5$

Fig. 2. Spin-averaged n -resolved single-electron capture cross sections as a function of collision energy for $N^{6+}(1s) + H(1s)$ collisions: (a) $n=3$, (b) $n=4$, (c) $n=5$. Present results are compared with theoretical calculations [36,37].

图2展示了 $N^{6+} + H$ 碰撞体系中自旋平均的主量子数 n 分辨单电子俘获截面与现有理论计算^[36,37]的对比分析. 本文计算结果表明, 40 keV/u 以下能区俘获主要分布于 $n = 4$ 通道, 高于 40 keV/u 时 $n = 4$ 与 $n = 5$ 通道截面趋于接近. 与 Igenbergs 等^[37]的 AOCC 计算结果相比, $n = 3, 4, 5$ 三个主要通道整体趋势一致, 但低于 30 keV/u 时其 $n = 5$ 通道截面略高于当前计算. Wu 等^[36]的 AOCC 计算结果在低能区 (尤其 <1 keV/u) 对最重要 $n = 4$ 通道截面的预测存在着明显偏离, 最大偏差约 50%; 而在 1—10 keV/u 范围内, 其结果亦略高于本文计算值. QMOCC 方法计算得到的 $n = 3, 4$ 和 5 通道的俘获截面与本文结果均存在较大差异, 相关讨论将在后续 nl 分辨截面对比中展开.

图3所示为自旋平均的轨道量子数 nl 分辨单电子俘获截面的对比分析. 当前的计算结果表明, 低能区相同主量子数 n 的不同轨道量子数 l 子壳层

间存在显著耦合效应; 而在中高能区, 截面相对角动量 (l) 分布均近似遵循统计角动量分布, 即电子更倾向于被俘获至具有较大 l 值的子壳层中. 在 3ℓ , $5s$ 以及主导的 $4f$ 通道上, 本工作与 Igenbergs 等^[37]的 AOCC 结果在整个重叠能区呈现良好一致性. 然而, Igenbergs 等^[37]在 10 keV/u 下计算的 $4s$ 与 $4p$ 通道的截面略低于当前结果, 而 $4d$ 及 5ℓ (除 $5s$ 外) 通道在中低能区计算值则相对偏高. 这些差异可能源于其 AOCC 方法采用了单电子近似, 利用模型势描述 $N^{6+}(1s)$ -电子相互作用, 未考虑电子关联效应和自旋态对电子俘获过程的影响. Wu 等^[36]基于 QM-OCC 方法的结果与本文的计算在整体上存在显著差异, 尤其是以主导的 $4f$ 通道最为明显, 最大差异达 3—4 倍. 该差异可能来自于多通道耦合效应, QMOCC 仅包含 A_1 对称性下的 16 个 $^1\Sigma^+$ 态、15 个 $^3\Sigma^+$ 态, 以及 B_1 对称性下的 10 个 $^1\Pi$ 和 10 个 $^3\Pi$ 态, 而本工作的计算包含了

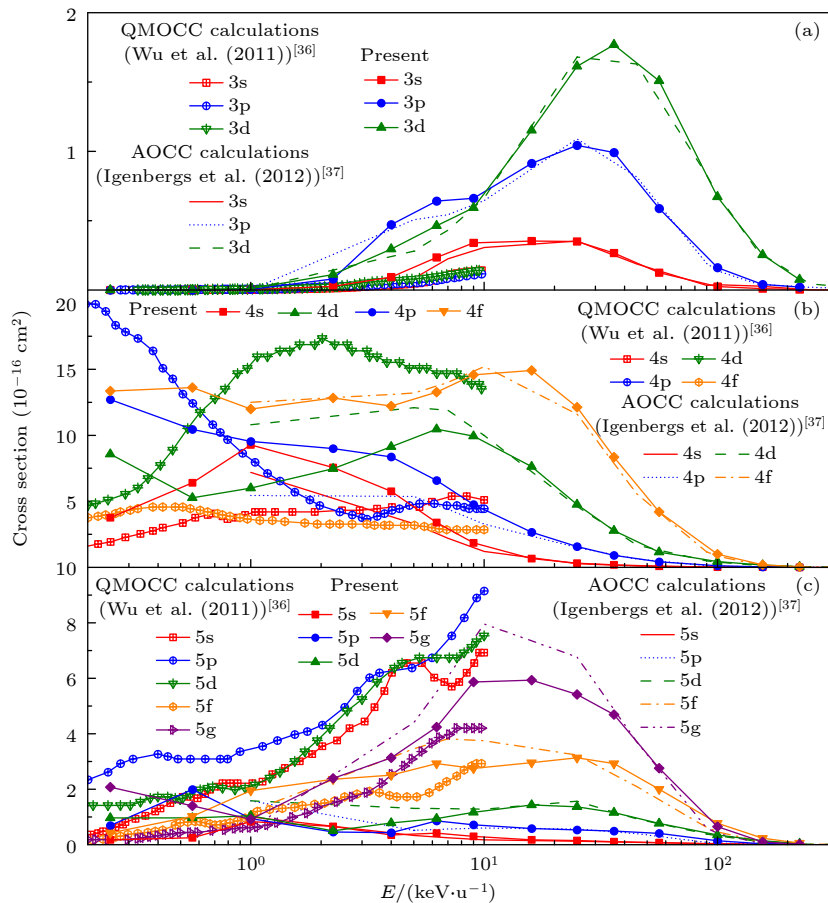


图3 $N^{6+}(1s)$ 与 $H(1s)$ 碰撞中自旋平均的轨道量子数 nl 分辨单电子俘获截面随碰撞能量的变化, 以及本工作计算结果同已有的理论计算^[36,37]对比 (a) 3ℓ 态; (b) 4ℓ 态; (c) 5ℓ 态

Fig. 3. Spin-averaged nl -resolved single-electron capture cross sections as a function of collision energy for $N^{6+}(1s) + H(1s)$ collisions: (a) 3ℓ ; (b) 4ℓ ; (c) 5ℓ . Present results are compared with theoretical calculations^[36,37].

3126 个单重态和 3107 个三重态通道. 需指出, 本工作采用的直线轨迹近似在低能区可能引入误差, 未来通过具有态分辨能力的实验测量, 如冷靶反冲离子动量谱仪 (COLTRIMS)^[45–49], 可有效验证低能区不同理论方法的准确性.

4 结 论

本研究基于双电子半经典渐近态强耦合方法, 结合组态相互作用处理电子关联效应, 对 N^{6+} 离子和 H 原子碰撞体系的电子俘获过程进行了全面研究. 在 0.25—225 keV/u 能区范围内, 系统地获得了自旋平均与自旋分辨的总截面、主量子数 n 及轨道量子数 nl 态分辨截面, 并与现有实验数据和理论计算结果进行对比. 研究结果表明, 高电荷态离子碰撞体系的精确描述必须同时考虑高激发态通道耦合效应和电子关联效应. 对于自旋平均的单电子俘获总截面, 其在低能区对能量依赖性较弱, 而在高能区则呈现单调递减趋势. 对于自旋平均的态分辨截面, 其在中高能区, 截面相对角动量 (ℓ) 分布均近似遵循统计角动量分布, 即电子更倾向于被俘获至具有较大 ℓ 值的子壳层中. 而在低能区, 不同理论方法间的显著差异突显了对该碰撞体系进一步开展态分辨实验测量的必要性. 本工作提供的丰富截面数据将为天体物理等离子体辐射建模与实验室等离子体诊断研究提供重要的理论参考.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00143> 中访问获取.

参考文献

- [1] Fritsch W, Lin C D 1991 *Phys. Rep.* **202** 1
- [2] Fogle M, Wulf D, Morgan K, McCammon D, Seely D G, Draganić I N, Havener C C 2014 *Phys. Rev. A* **89** 042705
- [3] Gu L, Kaastra J, Raassen A J J 2016 *A&A* **588** A52
- [4] Anderson H, von Hellermann M G, Hoekstra R, Horton L D, Howman A C, König R W T, Martin R, Olson R E, Summers H P 2000 *Plasma Phys. Control. Fusion* **42** 781
- [5] Delabie E, Brix M, Giroud C, Jaspers R J E, Marchuk O, O'Mullane M G, Ralchenko Y, Surrey E, von Hellermann M G, Zastrow K D, Contributors J E 2010 *Plasma Phys. Control. Fusion* **52** 125008
- [6] Isler R C 1977 *Phys. Rev. Lett.* **38** 1359
- [7] Isler R C 1994 *Plasma Phys. Control. Fusion* **36** 171
- [8] von Hellermann M G, Bertschinger G, Biel W, Giroud C, Jaspers R, Jupen C, Marchuk O, Mullane M O, Summers H P, Whiteford A, Zastrow K D 2005 *Phys. Scr.* **2005** 19
- [9] McDermott R M, Dux R, Pütterich T, Geiger B, Kappatou A, Lebschy A, Bruhn C, Cavedon M, Frank A, Harder N D, Viezzer E, the A U T 2018 *Plasma Phys. Control. Fusion* **60** 095007
- [10] Lisse C M, Dennerl K, Enghauser J, Harden M, Marshall F E, Mumma M J, Petre R, Pye J P, Ricketts M J, Schmitt J, Trümper J, West R G 1996 *Science* **274** 205
- [11] Cravens T E 1997 *Geophys. Res. Lett.* **24** 105
- [12] Hoekstra R, Anderson H, Blik F W, Hellermann M v, Maggi C F, Olson R E, Summers H P 1998 *Plasma Phys. Control. Fusion* **40** 1541
- [13] Cravens T E 2000 *Astrophys. J.* **532** L153
- [14] Cravens T E 2002 *Science* **296** 1042
- [15] Holmstrom M, Barabash S, Kallio E 2001 *Geophys. Res. Lett.* **28** 1287
- [16] Beiersdorfer P, Boyce K R, Brown G V, Chen H, Kahn S M, Kelley R L, May M, Olson R E, Porter F S, Stahle C K, Tillotson W A 2003 *Science* **300** 1558
- [17] Lallement R 2004 *A&A* **418** 143
- [18] Branduardi-Raymont G, Bhardwaj A, Elsner R F, Gladstone G R, Ramsay G, Rodriguez P, Soria R, Waite Jr J H, Cravens T E 2007 *A&A* **463** 761
- [19] Robertson I P, Kuntz K D, Collier M R, Cravens T E, Snowden S L 2009 *AIP Conference Proceedings* **1156** 52
- [20] Wargelin B J, Kornbleuth M, Martin P L, Juda M 2014 *Astrophys. J.* **796** 28
- [21] Audard M, Behar E, Güdel M, Raassen A J J, Porquet D, Mewe R, Foley C R, Bromage G E 2001 *A&A* **365** L329
- [22] Schwadron N A, Cravens T E 2000 *Astrophys. J.* **544** 558
- [23] Mawhorter R J, Chutjian A, Cravens T E, Djurić N, Hossain S, Lisse C M, MacAskill J A, Smith S J, Simicic J, Williams I D 2007 *Phys. Rev. A* **75** 032704
- [24] Bodewits D, Hoekstra R, Sereduk B, McCullough R W, Jones G H, Tielens A G G M 2006 *Astrophys. J.* **642** 593
- [25] Galeazzi M, Chiao M, Collier M R, Cravens T, Koutroumpa D, Kuntz K D, Lallement R, Lepri S T, McCammon D, Morgan K, Porter F S, Robertson I P, Snowden S L, Thomas N E, Upreti Y, Ursino E, Walsh B M 2014 *Nature* **512** 171
- [26] Carruthers G R, Page T, Meier R R 1976 *J. Geophys. Res.* **81** 1664
- [27] Rairden R L, Frank L A, Craven J D 1986 *J. Geophys. Res.* **91** 13613
- [28] Dennerl K, Lisse C M, Bhardwaj A, Burwitz V, Enghauser J, Gunell H, Holmström M, Jansen F, Kharchenko V, Rodríguez-Pascual P M 2006 *A&A* **451** 709
- [29] Koutroumpa D, Modolo R, Chanteur G, Chaufray J Y, Kharchenko V, Lallement R 2012 *A&A* **545** A153
- [30] Liang G Y, Sun T R, Lu H Y, Zhu X L, Wu Y, Li S B, Wei H G, Yuan D W, Zhong J Y, Cui W, Ma X W, Zhao G 2023 *Astrophys. J.* **943** 85
- [31] Panov M N, Basalaev A A, Lozhkin K O 1983 *Phys. Scr.* **1983** 124
- [32] Meyer F W, Howald A M, Havener C C, Phaneuf R A 1985 *Phys. Rev. A* **32** 3310
- [33] Kearns D M, McCullough R W, Trassl R, Gilbody H B 2003 *J. Phys. B* **36** 3653
- [34] Cumbee R S, Mullen P D, Lyons D, Shelton R L, Fogle M, Schultz D R, Stancil P C 2018 *Astrophys. J.* **852** 7
- [35] Olson R E, Salop A 1977 *Phys. Rev. A* **16** 531
- [36] Wu Y, Stancil P C, Liebermann H P, Funke P, Rai S N, Buenker R J, Schultz D R, Hui Y, Draganić I N, Havener C C 2011 *Phys. Rev. A* **84** 022711

- [37] Igenbergs K, Schweinzer J, Veiter A, Perneczky L, Fröhlich E, Wallerberger M, Olson R E, Aumayr F 2012 *J. Phys. B* **45** 065203
- [38] Zhang R T, Liao T, Zhang C J, Zou L P, Guo D L, Gao Y, Gu L Y, Zhu X L, Zhang S F, Ma X 2023 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **520** 1417
- [39] Sisourat N, Piskog I, Dubois A 2011 *Phys. Rev. A* **84** 052722
- [40] Gao J W, Wu Y, Sisourat N, Wang J G, Dubois A 2017 *Phys. Rev. A* **96** 052703
- [41] Gao J W, Qi Y Y, Wu Y, Wang J G 2023 *Astrophys. J.* **944** 167
- [42] Gao J W, Qi Y Y, Wu Y, Wang J G, Sisourat N, Dubois A 2024 *Phys. Rev. A* **109** 012801
- [43] Havener C C D I N, Schultz D R, Wu Y, Stancil P C (unpublished, the data is taken from Ref. [36].)
- [44] Errea L F, Guzmán F, Illescas C, Méndez L, Pons B, Riera A, Suárez J 2006 *Plasma Phys. Control. Fusion* **48** 1585
- [45] Ullrich J, Moshammer R, Dorn A, Dörner R, Schmidt L P H, Schmidt-Böcking H 2003 *Rep. Prog. Phys.* **66** 1463
- [46] Wei B, Zhang R 2025 *Sci. Sin. Phys. Mech. Astron.* **55** 250008 (in Chinese) [魏宝仁, 张瑞田 2025 中国科学: 物理学 力学 天文学 **55** 250008]
- [47] Wu Y J, Meng T M, Zhang X W, Tan X, Ma P F, Yin H, Ren B H, Tu B S, Zhang R T, Xiao J, Ma X W, Zou Y M, Wei B R 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 240701 (in Chinese) [吴怡娇, 孟天鸣, 张献文, 谭旭, 马蒲芳, 殷浩, 任百惠, 屠秉晟, 张瑞田, 肖君, 马新文, 邹亚明, 魏宝仁 2024 物理学报 **73** 240701]
- [48] Zhu X L, Cui S C, Xing D D, Xu J W, Najjari B, Zhao D M, Guo D L, Gao Y, Zhang R T, Su M G, Zhang S F, Ma X W 2024 *Chin. Phys. B* **33** 023401
- [49] Ma X W, Zhang S F, Wen W Q, Huang Z K, Hu Z M, Guo D L, Gao J W, Najjari B, Xu S Y, Yan S C, Yao K, Zhang R T, Gao Y, Zhu X L 2022 *Chin. Phys. B* **31** 093401

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Theoretical study of state-selective charge exchange processes in collisions between highly charged N^{6+} ions and H atoms^{*}NIU Jiajie¹⁾ ZHANG Weiwei¹⁾ QI Yueying^{2)†} GAO Junwen^{1)‡}¹⁾ (*School of Physics, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China*)²⁾ (*College of Mechanical Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China*)

(Received 24 April 2025; revised manuscript received 15 May 2025)

Abstract

In this work, we systematically investigate single-electron capture process in the collision between $\text{N}^{6+}(1s)$ ions and $\text{H}(1s)$ atoms in a wide energy range from 0.25 to 225 keV/u by using a two-electron semiclassical asymptotic-state close-coupling method. Spin-averaged and spin-resolved total cross sections, as well as n -resolved and $n\ell$ -resolved partial cross sections, are calculated and comprehensively compared with existing experimental measurements and theoretical predictions. The results show at low energies (<10 keV/u), energy dependence of the total cross section is weak, and it follows a monotonically decreasing trend at higher energies. The analysis of $n\ell$ -resolved cross sections reveals the strong coupling effects between various channels at low energies, while at high energies the relative ℓ distributions in each $n\ell$ -resolved cross section approximately follow the statistical ℓ distribution, for which the electrons are therefore mainly captured into subshells of the maximum ℓ . The present study demonstrates the importance of a two-electron treatment taking into account electronic correlation and the use of extended basis sets in the close-coupling scheme. However, substantial discrepancies exist among theoretical approaches at low energies. It is clear that further experimental and theoretical efforts are required to draw definite conclusions. Our work provides a complete and consistent set of cross sections in a broad range of collision energies, which can be used for various plasma diagnosis and modeling. The datasets presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00143>.

Keywords: charge transfer, ion-atom collisions, electron correlations**PACS:** 34.70.+e, 34.10.+x**DOI:** 10.7498/aps.74.20250541**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250541^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12374229).[†] Corresponding author. E-mail: yying_qi@zjxu.edu.cn[‡] Corresponding author. E-mail: gaojunwen@hznu.edu.cn

专题: 原子分子和材料物性数据

基于神光 III 原型装置的辐射加热碳等离子体
辐射不透明度实验研究*赵阳 青波 熊刚 张志宇 孙奥 杨国洪 赵妍 张玉雪
黄成武 朱托 宋天明 李丽灵 李晋 车兴森
詹夏宇 张继彦[†] 董云松 杨家敏

(中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 等离子体物理全国重点实验室, 绵阳 621900)

(2025 年 5 月 7 日收到; 2025 年 6 月 2 日收到修改稿)

辐射不透明度实验数据用于评估不透明度理论模型及其计算精度. 针对惯性约束聚变点火靶壳层材料碳的辐射不透明度数据研究需求, 本工作在神光 III 原型大型激光装置上开展了辐射加热碳等离子体的辐射不透明度实验研究. 实验中采用 8 路纳秒激光注入锥柱型金黑腔产生高温 X 光辐射场, 通过辐射场加热黑腔中心的 CH 薄膜产生高温等离子体, 并利用 multi-1D 程序模拟了等离子体的温度和密度时间演化过程. 采用空间分辨门控平焦场光栅谱仪结合第 9 路束匀滑面背光技术, 在同一发次中对背光经过 CH 半样品的吸收光谱和背光源谱进行测量. 最后, 将实验获得的碳离子 (温度 65 eV, 密度 0.003 g/cm^3) 在 300—500 eV 能区的透过率谱与 DCA/UTA 光谱理论计算结果进行比较. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00153> 中访问获取.

关键词: 辐射不透明度, 惯性约束聚变, 吸收光谱**PACS:** 52.70.La, 52.50.Jm, 32.30.Rj**DOI:** 10.7498/aps.74.20250600**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250600

1 引言

辐射不透明度 (radiative opacity) 是描述等离子体对光子吸收能力的物理参数, 在高温等离子体中对辐射能量的输运起支配作用, 在惯性约束聚变、天体物理等高能密度物理研究领域具有基础科学意义^[1-6]. 美国劳伦斯-利弗莫尔国家实验室 (LLNL)、洛斯-阿拉莫斯国家实验室 (LANL) 和桑迪亚国家实验室 (SNL) 等研究机构将辐射不透明度实验研究作为强激光和 Z-pinch 等大科学装置上的重要研究内容之一.

在惯性约束聚变研究的点火靶设计中, 碳基材料如辉光放电聚合物 (glow discharge polymer, GDP) 和高密度碳 (high density carbon, HDC) 是靶丸外壳的主要烧蚀材料^[7], 其辐射性质对黑腔辐射到内爆流体的耦合效率以及后续的内爆过程都具有关键作用^[8]. 在现有实验典型黑腔辐射温度下, 由于高温碳等离子体的 K 壳层辐射跃迁能量与黑腔 Planck 辐射场的峰值辐射光子能量相当, 其 X 光吸收特性或辐射不透明度参数在能量分配方面扮演重要角色. 因此, 作为影响点火靶理论设计可靠性的关键变量, 有必要建立碳基烧蚀材料的辐射不透明度实验测量能力, 以用于对点火靶烧蚀行

* 国防基础科研核科学挑战专题 (批准号: TZ2018005, TZ2018001) 和国家自然科学基金 (批准号: 12374261, 12335015, 12375238, U2430206) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhangjiyanzjy@163.com

为的精确理论模拟与预测.

针对低 Z 材料碳, 目前主要开展了基于辐射烧蚀的平均辐射不透明度综合检验实验^[9], 通过烧穿辐射流的变化来考察包含所有光子能量的平均辐射不透明度, 但针对不同 X 射线光子能量的细致分频辐射不透明度测量的实验较少. 由于高温辐射不透明度实验对驱动器能力与诊断精度的要求非常苛刻, 目前国内主要有中国工程物理研究院激光聚变研究中心开展了基于激光装置的高温等离子体的产生与分频辐射不透明度实验的综合测量工作. 通过发展晶体谱仪定量测谱技术^[10], 点背光时间分辨^[11]与门控时间分辨测量技术^[12,13], 掌握了强度、波长定量和时间分辨的光谱测量方法, 获得了中低 Z 材料的 X 射线吸收光谱和辐射不透明度实验数据^[14–18]. Yang 等^[19]在星光 II 装置上利用单路纳秒激光的实验条件开展了初步的 CHO 材料的 K 壳层辐射吸收谱测量, 实验中采用平焦场光栅配 X 光胶片进行了初步的吸收光谱测量, 但由于无法测量背光源谱未得到透过率谱. 后来, Zhang 等^[20]在神光 II 装置上利用黑腔辐射驱动产生了热平衡的样品, 通过在不同发次中分别测量 CH 全样品的吸收谱和背光源谱, 得到了初步的透过率光谱. 针对全样品吸收谱测量发次中的背光源强度与背光源测量发次中的背光源强度差异, 本工作在神光 III 原型装置上进一步开展基于 CH 半样品的吸收光谱和背光源谱同时测量, 通过在同一发次中同时获得 CH 的吸收谱与背光源谱, 避免了不同发次背光源强度差异的影响, 获得了可靠的透过率光谱, 实验数据可以为辐射不透明度理论模型校验提供参考.

2 实验方法及排布

实验在神光 III 原型激光装置上开展, 实验排布如图 1 所示. 采用 8 路束匀滑 (焦斑直径 $\Phi 500\ \mu\text{m}$) 纳秒激光 (每路能量 300 J, 脉宽 1 ns, 三倍频) 注入长度为 3000 μm 、激光注入直径 $\Phi 800\ \mu\text{m}$ 的锥柱型黑腔. 8 路激光通过与金腔壁相互作用产生高温等离子体以及 X 射线发射, 最终在黑腔内形成高温 X 光辐射场^[21]. 本实验采用锥柱型黑腔构型可以避免激光打靶点的散射激光对黑腔中心样品的非均匀加热, 以及光子能量在 2–4 keV 能区的金 M 带发射对样品的预热, 因此黑腔中心样

品感受到的是近似黑体的 Plank 辐射场. 厚度为 0.5 μm 的 CH 膜样品 (密度 1.0 g/cm³) 位于黑腔中心, 辐射将加热 CH 样品至高温平衡状态. 实验中采用平响应 X 光探测器 (flat-response X-ray detector, FXRD)^[22] 测量黑腔注入口的辐射温度.

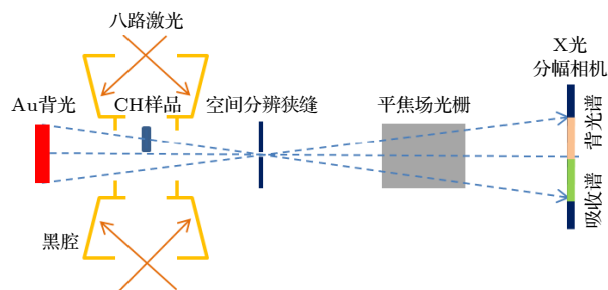


图 1 实验排布示意图

Fig. 1. Schematic of the experimental setup.

第 9 路束匀滑激光 (600 $\mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$, 脉宽 1 ns, 能量 1000 J, 三倍频) 烧蚀 Au 平面靶产生亚 keV 能区准连续的 600 $\mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ 的 X 射线面背光源, 第 9 路激光与 8 路激光时间同步. 如图 1 所示, 600 μm 宽的面背光穿过黑腔中心的 300 μm 宽 CH 样品, 经过 50 μm 宽的空间分辨狭缝进行空间成像, 再通过 2400 line/mm 的变栅距平场光栅进行色散, 最后由门控 X 射线分幅相机 (时间分辨 150 ps) 进行时间分辨记录. 由于我们采用的是半样品, 600 μm 宽的面背光通过空间分辨狭缝可以在记录面上同时获得经过 CH 样品的吸收谱区域, 以及不经过 CH 样品的背光源谱区域. 通过上述实验设计, 可以在同一发次中测量时间分辨 (150 ps)、空间分辨 (50 μm) 和谱分辨 ($E/\Delta E > 100$) 的吸收光谱与背光源谱.

3 流体力学模拟

由于注入口测量的辐射温度不能直接表征黑腔中心的辐射温度, 前期我们通过视角因子结合再发射辐射流方法, 已经研究了锥柱腔注入口辐射温度与黑腔中心辐射温度的关系^[23]. 因此, 本实验中通过 FXRD 测量的注入口辐射温度可以得到黑腔中心样品位置感受到的辐射温度, 如图 2(a) 所示. 采用 Multi-1D 辐射流体力学模拟程序^[24]计算了在峰值辐射温度约 80 eV 的辐射场加热条件下, 0.5 μm CH 样品的平均温度和密度演化时间过程, 如图 2(b) 所示. 与图 2 中辐射温度时间波形类似,

在 0.4 ns 之后样品的温度进入平缓演化区. 实验中采用 X 射线分幅相机进行约 150 ps 时间分辨的 X 光谱记录, 在 0.65 ns 时刻附近, 样品的温度为 (65 ± 5) eV, 密度为 (0.003 ± 0.002) g/cm³, 选取该时刻进行 X 射线光谱诊断测量. 图 3 给出了 0.65 ns 时刻的样品温度密度空间分布, 由于辐射加热的 CH 样品会发生膨胀稀疏, 空间上的温度和密度状态存在不均匀分布, 中心温度和密度略高而两侧略低.

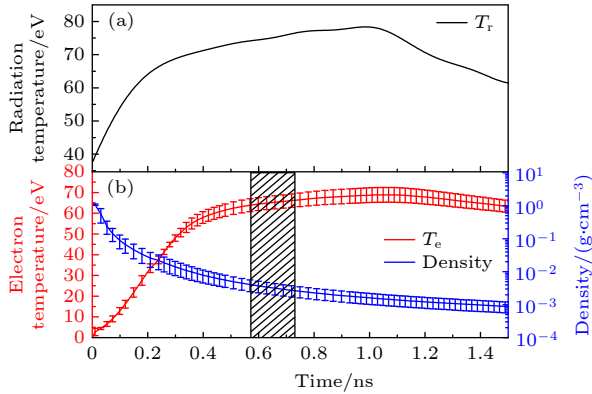


图 2 CH 样品的辐射流体力学模拟 (a) 辐射温度时间演化; (b) 温度和密度时间演化

Fig. 2. Hydrodynamic simulation of the CH sample: (a) The temporal evolution of radiation temperature at the sample; (b) the temporal evolutions of temperature and density.

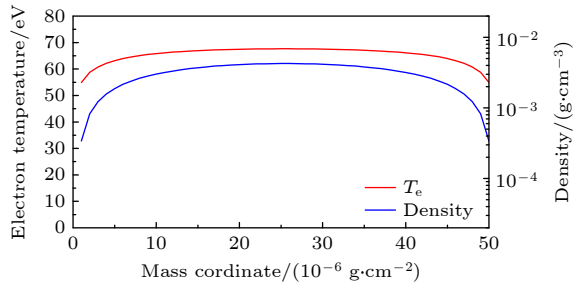


图 3 0.65 ns 时刻 CH 样品的温度密度空间分布

Fig. 3. Temperature and density profile of the CH sample at 0.65 ns.

4 光谱实验结果

实验中采用第 9 路长脉冲激光 (脉宽 1 ns, 三倍频能量 1000 J) 烧蚀 Au 平面靶获得了同样脉宽为 1 ns 的亚 keV 能区 X 射线背光源. 由于第 9 路激光与 8 路激光时间同步, 为了获得 0.65 ns 时刻的 X 光谱数据, 将门控 X 光分幅相机的测量窗口中心时刻设置在 0.65 ns. 在平焦场光栅谱仪的谱分辨与运行状态检测实验中, 已通过测量碳的

K 壳层发射光谱线作为参考谱线, 并结合平焦场光栅谱仪的定标公式进行波长定标, 通过测量发射光谱线的半高宽确定在 300—500 eV 能区的谱分辨 $(E/\Delta E)$ 约为 150.

实验在同一打靶发次中测量得到了空间与时间分辨光谱图像, 如图 4 所示. 空间方向分为背光源区和吸收谱区, 在吸收谱区存在较明显的 C⁴⁺和 C⁵⁺离子吸收线.

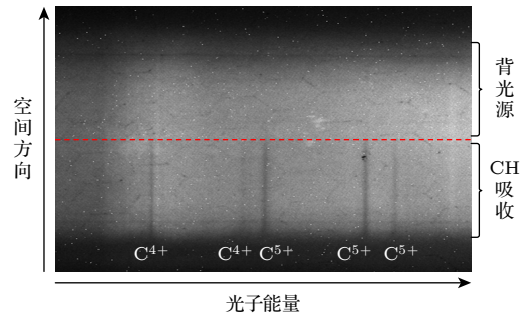


图 4 空间分辨的 X 光吸收与背光源谱图像

Fig. 4. Space-resolved X-ray absorption and backlighter spectra.

为了获得能够与理论模拟直接比较的透过率光谱, 在实验中需要获得 X 射线背光源谱强度, 该背光源经过 CH 样品吸收后的吸收谱强度, 以及吸收谱中包含的 CH 样品自发射谱, 最后通过背光源谱、吸收谱和自发射谱可以处理得到透光率光谱:

$$T(v) = e^{-\mu(v) \cdot \rho l} = \frac{I_{\text{absorption}} - I_{\text{emission}}}{I_{\text{backlighter}}}, \quad (1)$$

其中 $\mu(v)$ 为分频辐射不透明度; ρl 为样品的面密度; $I_{\text{absorption}}$, I_{emission} 和 $I_{\text{backlighter}}$ 分别为吸收谱强度、自发射谱强度和背光源谱强度. 实验在不同的发次中, 测量了样品的自发射光谱, 发现自发射的强度远小于背光源和吸收谱的强度, 因此在数据处理中忽略自发射的影响. 本实验中认为样品在加热过程中是一维膨胀, 所以在 0.65 ns 时刻的面密度为样品的初始面密度 ($50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).

实验得到 300—500 eV 区间的背光源谱和吸收谱, 以及处理得到的透过率光谱, 如图 5 所示. 图 5(b) 给出了温度 65 eV、密度 $0.003 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、面密度 $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 条件下的 DCA/UTA 光谱理论模拟^[25], 以及与实验透过率光谱的比较. 理论模拟显示 C⁴⁺离子占比为 10%, C⁵⁺离子占比为 55%, 平均离化度为 5.2. 理论实验光谱对比结果显示, 在 308 eV 和 355 eV 的两条谱线分别为 C⁴⁺离子的

1s-2p 和 1s-3p 吸收线, 理论模拟结果相对于实验测量结果存在 8 eV 的蓝移. 367 eV, 436 eV, 460 eV 和 470 eV 的 4 条谱线分别为 C^{5+} 离子的 1s-2p, 1s-3p, 1s-4p 和 1s-5p 吸收线, 且理论和实验谱线基本符合. 总体来说, 实验与理论模拟谱线整体比较一致, 谱线强度分布的偏差主要来源于在 150ps 时间窗口内样品状态的时间演化以及厚度方向上的空间不均匀.

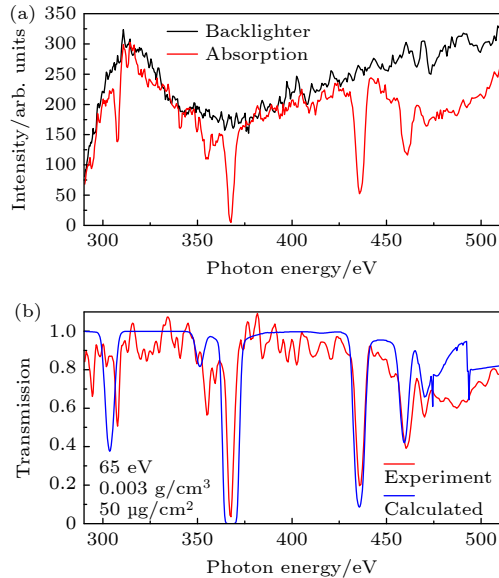


图 5 (a) 实验背光源谱与吸收谱; (b) 实验与理论透过率光谱的比较

Fig. 5. (a) Experimental backlighter and absorption spectra; (b) the comparison of the measured transmission spectrum with the calculated result.

5 结 论

在神光 III 原型装置上, 开展了高温碳等离子体的辐射不透明度实验测量. 实验采用 CH 半样品, 结合 2400 line/mm 平焦场光栅配空间分辨狭缝, 以及 X 光分幅相机记录, 实现了在同一发次同一时刻中背光源谱和吸收谱的同时测量, 避免了以前自背光实验无法测量背光源, 以及全样品实验中不同发次背光源强度差异的影响, 获得了可靠的透过率光谱. 采用 Multi-1D 辐射流体力学模拟得到 0.65 ns 延迟时刻样品的温度为 (65 ± 5) eV, 密度为 (0.003 ± 0.002) g/cm³. 将实验得到的透过率光谱与 DCA/UTA 光谱模拟进行比较, 理论与实验光谱整体符合较好. 本项实验得到的样品温度为 65 eV、平均离化度为 5.2, 与惯性约束聚变靶丸预

脉冲烧蚀阶段的状态相当, 对相关理论模型具有借鉴意义. 通过本工作的亚 keV 能区碳等离子体辐射不透明度实验的成功测量, 可以为高能量密度物理和天体物理研究中更多低 Z 元素 (如氧、氮等) 的辐射不透明度与光谱特性研究奠定实验基础, 并促进理论模型发展.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00153> 中访问获取.

参考文献

- [1] Rogers F J, Iglesias C A, 1994 *Science* **263** 50
- [2] Perry T S, Davidson S J, Serduke F J D, Bach D R, Smith C C, Foster J M, Doyas R J, Ward R A, Iglesias C A, Rogers F J, Abdallah J, Stewart R E, Kilkenny J D, Lee R W 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 3784
- [3] Springer P T, Fields D J, Wilson B G, Nash J K, Goldstein W H, Iglesias C A, Rogers F J, Swenson J K, Chen M H, Bar-Shalom A, Stewart R E 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 3735
- [4] Bailey J E, Nagayama T, Loisel G P, Rochau G A, Blancard C, Colgan J, Cosse P, Faussurier G, Fontes C J, Gilleron F, Golovkin I, Hansen S B, Iglesias C A, Kilcrease D P, MacFarlane J J, Mancini R C, Nahar S N, Orban C, Pain J C, Pradhan A K, Sherrill M, Wilson B G 2015 *Nature* **517** 56
- [5] Nagayama T, Bailey J E, Loisel G P, Dunham G S, Rochau G A, Blancard C, Colgan J, Cosse P, Faussurier G, Fontes C J, Gilleron F, Hansen S B, Iglesias C A, Golovkin I E, Kilcrease D P, MacFarlane J J, Mancini R C, More R M, Orban C, Pain J C, Sherrill M E, Wilson B G 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 235001
- [6] Gao C, Liu Y P, Yan G P, Yan J, Chen X Q, Hou Y, Jin F T, Wu J H, Zeng J L, Yuan J M 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 183101 (in Chinese) [高城, 刘彦鹏, 严冠鹏, 闫杰, 陈小棋, 侯永, 靳奉涛, 吴建华, 曾交龙, 袁建民 2023 *物理学报* **72** 183101]
- [7] MacKinnon A J, Meezan N B, Ross J S, Pape S L, Hopkins L B, Divol L, Ho D, Milovich J, Pak A, Ralph J, Döppner T, Patel P K, Thomas C, Tommasini R, Haan S, MacPhee A G, McNaney J, Caggiano J, Hatarik R, Bionta R, Ma T, Spears B, Rygg J R, Benedetti L R, Town R P J, Bradley D K, Dewald E L, Fittinghoff D, Jones O S, Robey H R, Moody J D, Khan S, Callahan D A, Hamza A, Biener J, Celliers P M, Braun D G, Erskine D J, Prisdrey S T, Wallace R J, Kozioziemski B, Dylla-Spears R, Sater J, Collins G, Storm E, Hsing W, Landen O, Atherton J L, Lindl J D, Edwards M J, Frenje J A, Gatu-Johnson M, Li C K, Petrasso R, Rinderknecht H, Rosenberg M, Séguin F H, Zylstra A, Knauer J P, Grim G, Guler N, Merrill F, Olson R, Kyrala G A, Kilkenny J D, Nikroo A, Moreno K, Hoover D E, Wild C, Werner E 2014 *Phys. Plasmas* **21** 056318
- [8] Zylstra A B, Kritcher A L, Hurricane O A, Callahan D A, Baker K, Braun T, Casey D T, Clark D, Clark K, Döppner T, Divol L, Hinkel D E, Hohenberger M, Kong C, Landen O L, Nikroo A, Pak A, Patel P, Ralph J E, Rice N, Tommasini R, Schöff M, Stadermann M, Strozzi D, Weber C, Young C,

- Wild C, Town R P J, Edward M J 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 025001
- [9] Olson R E, Rochau G A, Landen O L, Leeper R J 2011 *Phys. Plasmas* **18** 032706
- [10] Zhao Y, Wei M X, Deng B, Zhu T, Hu Z M, Xiong G, Shang W L, Kuang L Y, Yang G H, Zhang J Y, Yang J M 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 060701
- [11] Zhao Y, Zhang J Y, Liu J S, Yuan X, Jin F T 2009 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 043505.
- [12] Xiong G, Yang G H, Li H, Zhang J Y, Zhao Y, Hu Z M, Wei M X, Qing B, Yang J M, Liu S Y, Jiang S N 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 43104
- [13] Qing B, Wei M X, Yang G H, Zhang Z Y, Zhao Y, Xiong G, Lv M, Hu Z M, Zhang J Y, Liu S Y, Yang J M 2018 *Rev. Sci. Instrum.* **89** 083108
- [14] Zhang J Y, Yang J M, Xu Y, Yang G H, Ding Y N, Yan J, Yuan J M, Ding Y K, Zheng Z J, Zhao Y, Hu Z M 2009 *Phys. Rev. E* **79** 016401
- [15] Zhao Y, Shang W L, Xiong G, Jin F T, Hu Z M, Wei M X, Yang G H, Zhang J Y, Yang J M 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 113202
- [16] Xiong G, Yang J M, Zhang J Y, Hu Z M, Zhao Y, Qing B, Yang G H, Wei M X, Yi R Q, Song T M, Li H, Yuan Z, Lv M, Meng X J, Xu Y, Wu Z Q, Yan J 2016 *Astrophys. J.* **816** 36
- [17] Qing B, Zhang Z Y, Wei M X, Yang Y M, Yang Z W, Yang G H, Zhao Y, Lv M, Xiong G, Hu Z M, Zhang J Y, Yang J M, Yan J 2018 *Phys. Plasma* **25** 023301
- [18] Xiong G, Qing B, Zhang Z Y, Jing L F, Zhao Y, Wei M X, Yang Y M, Hou L F, Huang C W, Zhu T, Song T M, Lv M, Zhao Y, Zhang Y X, Yang G H, Wu Z Q, Yan J, Zou Y M, Zhang J Y, Yang J M 2024 *Matter Radiat. Extremes* **9** 047801
- [19] Yang J M, Ding Y N, Yan J, Li J M, Zhang B H, Yang G H, Zhang W H, Wang Y M 2002 *Phys. Plasmas* **9** 678
- [20] Zhang J Y, Yang J M, Xiong G, Meng X J, Yang G H, Zhao Y, Qing B, Li H, Yuan Z, Yang Y M, Wu Z Q, Yan J, Liu S Y, Jiang S E, Ding Y K 2015 *Science and Technology of High Energy Density* **1** 1
- [21] Zhao Y, Yang J M, Zhang J Y, Yang G H, Wei M X, Xiong G, Song T M, Zhang Z Y, Bao L H, Deng B, Li Y K, He X A, Li C G, Mei Y, Yu R Z, Jiang S E, Liu S Y, Ding Y K Zhang B H 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 155003
- [22] Li Z C, Jiang X H, Liu S Y, Huang T X, Zheng J, Yang J M, Li S W, Guo L, Zhao X F, Du H B, Song T M, Yi R Q, Liu Y G, Jiang S E, Ding Y K 2010 *Rev. Sci. Instrum.* **81** 073504
- [23] Zhang Z Y, Zhao Y, Zhang J Y, Hu Z M, Jing L F, Qing B, Xiong G, Lv M, Du H B, Yang Y M, Zhan X Y, Yu R Z, Mei Y, Yang J M 2019 *Phys. Plasmas* **26** 072704
- [24] Ramis R, Schmalz R, Meyer-Ter-Vehn J 1988 *Comput. Phys. Commun.* **49** 475
- [25] Yan J, Qiu Y B 2001 *Phys. Rev. E* **64** 056401

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Experimental study on radiative opacity of radiatively heated carbon plasma at SGIII prototype laser facility^{*}

ZHAO Yang QING Bo XIONG Gang ZHANG Zhiyu SUN Ao
 YANG Guohong ZHAO Yan ZHANG Yuxue HUANG Chengwu
 ZHU Tuo SONG Tianming LI Liling LI Jin CHE Xingsen
 ZHAN Xiayu ZHANG Jiyang[†] DONG Yunsong YANG Jiamin

(*National Key Laboratory of Plasma Physics, Research Center of Laser Fusion,*

China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 7 May 2025; revised manuscript received 2 June 2025)

Abstract

Experimental opacity data are used to evaluate the opacity models and their accuracy of the calculated results. In order to study the opacity of carbon material in the shell of the inertial confinement fusion ignition target, the experimental study of the spectrally-resolved opacity of radiatively heated carbon plasma is carried out on the Shenguang III prototype laser facility. Eight nanosecond lasers are injected into a conical-cylindrical gold hohlraum and converted into intense X-ray radiation, the high-temperature plasma is obtained by radiatively heating the CH film in the center of the hohlraum. Temporal evolutions of temperature and density of carbon plasma are simulated with the Multi-1D code. By using a spatially-resolved flat-field grating spectrometer combined with the ninth beam smoothing surface backlight technology, the absorption spectra of CH sample and the backlighter spectra are measured in one shot. Finally, the experimental transmission spectra of carbon plasma (with a temperature of 65 eV and density of 0.003 g/cm³) in a range of 300–500 eV are obtained and compared with the calculated results of a DCA/UTA opacity code. The datasets presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00153>.

Keywords: radiative opacity, inertial confinement fusion, absorption spectra

PACS: 52.70.La, 52.50.Jm, 32.30.Rj

DOI: [10.7498/aps.74.20250600](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250600)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250600](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250600)

^{*} Project supported by the Science Challenge Project (Grant Nos. TZ2018005, TZ2018001) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12374261, 12335015, 12375238, U2430206).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangjiyanzjy@163.com

专题: 原子分子和材料物性数据

金属铅的宽区多相物态方程*

方俊# 赵艳红#† 高兴誉 张其黎 王越超 孙博 刘海凤 宋海峰

(北京应用物理与计算数学研究所, 计算物理全国重点实验室, 北京 100094)

(2025 年 4 月 28 日收到; 2025 年 6 月 3 日收到修改稿)

本文从 Helmholtz 自由能出发构建了铅的宽区多相物态方程, 覆盖从常温到 10 MK、从常压到 10^7 GPa 的温压范围, 计算了冲击雨贡纽线、300 K 等温线、熔化线及温稠密过渡区热力学物性, 并与实验值、铅已有的宽区物态方程数据库 SESAME-3200 以及第一性原理模拟结果进行了对比分析. 一方面, 本文的模型能较好地再现各类实验数据; 另一方面, 在温稠密过渡区, 本文的模型获得了扩展的第一性原理分子动力学模拟结果的验证, 相比 SESAME-3200 更符合第一性原理的模拟结果. 本文数据集可在 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00166> 中访问获取.

关键词: 宽区物态方程, 铅, 多相, 温稠密物质**PACS:** 64.30.-t, 05.70.Ce, 65.20.De**DOI:** 10.7498/aps.74.20250569**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250569

1 引言

物态方程通常是指物质的 PVT (压强、体积、温度)、 EVT (内能、体积、温度) 关系, 其中 $P = P(V, T)$ 称为压强方程, $E = E(V, T)$ 称为能量方程. 根据热力学理论, 基于以上两个方程, 物质的热力学性质就可全部得到. 因此, 从广义上讲, 物态方程理论就是物质热力学物性的理论^[1]. 物态方程在天体物理、地球物理、可控核聚变、高速碰撞 (如航天器和陨星撞击保护) 等领域都有着广泛应用.

物态方程研究的核心任务是定量、准确地描述物质 $P-V-T$ (压强-体积-温度) 空间曲面. 国内外对此开展了大量的研究^[2-7], 但由于关注的问题不同, 研究的区间也不同, 为保证精度, 多数研究只关注有限的范围. 某些工程上所需物态方程的压强温度范围非常宽 (从常压、常温至亿大气压、亿开尔文)、

涉及的物质形态多 (固、液、气及等离子体态等)、粒子间相互作用复杂 (电子完全或部分简并、离子强耦合等), 单一的理论模型难以对其进行精确描述. 对于这一难题, 目前采用的主要方法是在不同区域采用不同的模型, 并在这些区域间进行光滑插值, 从而构造全局物态方程模型, 比较有代表性的是美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的 SESAME 数据库^[3].

温稠密过渡区是宽区物态方程建模的关键难点之一. 温稠密物质是介于凝聚态物质与理想等离子体之间的一种特殊状态, 具有离子强耦合和电子部分简并的特点^[8,9]. 虽然凝聚态物质和理想等离子体都有较为成熟的物态方程模型, 但这些模型不能直接延伸至温稠密物质区间使用. 实验上, 现有加载和诊断技术还难以获得温稠密物质的高精度物态方程数据^[9]. 模拟上, 基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT)^[10-12] 的第一性原理分子动力学方法的计算量随温度立方增长, 难以实

* 计算物理全国重点实验室基金 (批准号: 6142A05230302)、国家自然科学基金 (批准号: U23A20537, U2230401) 和科学挑战专题 (批准号: TZ2025013) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: zhao_yanhong@iapcm.ac.cn

现温稠密区模拟^[13]; 量子蒙特卡罗方法由于计算量大、计算方法复杂等原因, 目前主要用于低 Z 元素的物态方程计算^[14]. 近年来, 温稠密物质研究领域发展出了一批新的模拟方法, 包括扩展的第一性原理方法 (extended first-principles method, ext-FP 方法)^[15,16]、混合随机-确定性密度泛函理论方法^[13,17,18]、面向高温计算的 Korringa-Kohn-Rostoker 格林函数方法等^[19,20].

金属铅在军事、工业和日常生活中具有广泛的应用, 相关研究积累了丰富的热力学物性及物态方程数据. 实验方面, 20 世纪已开展铅的冲击雨贡组测量实验^[21–30], 相关研究获得了高达 55 TPa 的雨贡组数据; 1989 年, Mao 等^[31] 采用 X 射线衍射获得了 238 GPa 范围内的 300 K 等温压缩线; 2005 年, Partouche-Sebban 和 Pélissier^[32] 在冲击波实验中采用高温反射测定法测量了 50 GPa 附近的熔化温度; 2007 年, Dewaele 等^[33] 在激光加热的静高压实验中采用 X 射线衍射测量了高达 80 GPa 的熔化线. 数值模拟方面, Smirnov^[34] 采用全势第一性原理模拟方法研究了 4 TPa 范围内铅的相图; Zhang 和 Morales^[35] 采用第一性原理软件 VASP 模拟了 500 GPa 范围内液态铅的物态方程; Yang 等^[36] 采用分子动力学模拟研究了数百 GPa 压强范围内的 Mie-Grüneisen 物态方程. 物态方程模型方面, 1991 年, Mitchell 等^[28] 结合雨贡组实验数据构建了铅的宏观物态方程模型; 2014 年, Strässle 等^[37] 基于低温中子衍射实验数据研究了 0–10 GPa 压强范围内铅的物态方程; 2022 年, Kozyrev 和 Gordeev^[38] 建立铅的固液两相物态方程, 并与已有实验数据系统对比分析. 此外, 还有一些研究工作关注特定温度密度区域内的物态方程建模^[39–42]. 上述建模和数值模拟工作关注较低的温度压强范围, 只有 Los Alamos 国家实验室给出铅的宽区物态方程数据库 SESAME^[3], 但在温稠密过渡区域缺乏有效的验证.

本文研究了铅的宽区多相物态方程, 按照物质状态分为固、液、气、等离子体等多个相态, 各自区域精细化建模, 通过自由能实现多相态的统一描述. 对于温稠密过渡区, 采用 ext-FP 方法模拟了铅的热力学物性, 模拟温度范围为 0.05–0.4 MK、密度从常态到 5 倍压缩比 (常态密度 $\rho_0 = 11.34 \text{ g/cm}^3$). 本文介绍了宽区物态方程模型及定参方法, 综合利用实验与模拟数据构建了铅的宽区物态方程, 在此

基础上计算了冲击雨贡组线、300 K 等温线、熔化线及温稠密过渡区热力学量, 与实验值、SESAME 数据库和第一性原理模拟结果对比分析. 结果表明, 本文模型不仅能较好地再现各类实验数据, 且相比于 SESAME-3200, 在温稠密过渡区能更好地与第一性原理模拟结果相符.

2 第一性原理模拟

本文采用第一性原理软件 CESSP 模拟了铅的冷压曲线和温稠密过渡区物性. CESSP 软件是一款基于投影缀加波 (projector augmented-wave, PAW) 方法和平面波基底计算电子结构的自主第一性原理软件^[43–45]. 在铅的测试和模拟中, 选用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函和 22 个价电子的 PAW 势文件, 未考虑相对论效应.

2.1 高温 DFT 模拟和 ext-FP 方法

标准 DFT 方法用于高温模拟需要设置较大的单电子轨道数 (单电子轨道即 Kohn-Sham 轨道, 简称 KS 轨道). 这是由于电子占据的 Fermi-Dirac 分布函数随着温度升高变得越来越扁平, 导致电子占据更高的能级, 需计算的占据态轨道个数 N_{occ} 增加. 已有研究显示, 为使压强结果收敛, DFT 计算中的最高电子能级的占据数 (last-level occupancy, LLO) 需要低至 10^{-5} ^[46]; 结合 Fermi 气体模型, 可以推导出轨道数 N_{occ} 随模拟温度呈 1.5 次方增长, 导致高温 DFT 计算的复杂度达 $O(N^3 T^3)$, 其中 N 代表体系中的电子个数^[13]. 实际模拟采用第一性原理分子动力学 (first-principles molecular dynamics, FPMD) 方法, 需要在每个动力学时间步针对瞬时原子构型求解占据态 KS 轨道, 伴随的计算量在 $O(N^3 T^3)$ 基础上还需乘以动力学时间步数. 因此, 标准的 FPMD 模拟能够达到的温度上限通常为数万开尔文^[47,48].

与标准 DFT 方法不同, ext-FP 方法只求解一部分低能级的 KS 轨道 (个数记为 N_{cut}), 而将 $(N_{\text{cut}} + 1)$ 以上的高能级轨道采用 Fermi 气体模型解析近似^[15,16], 具体公式参见附录 A. 若将 ext-FP 方法与标准的 FPMD 方法结合, 在每个动力学时间步采用 ext-FP 方法替代标准 DFT 方法求解 KS 方程, 则称为扩展的第一性原理分子动力学方法 (ext-FPMD 方法). Ext-FPMD 方法避免了直

接求解大量的高能级 KS 轨道, 相比标准 FPMD 方法能够获得计算量的大幅节省, 使得第一性原理分子动力学模拟的温度范围拓展至温稠密区 [15,49].

2.2 铅的适用性测试

为考察 ext-FP 方法对于重元素铅的物态方程计算的适用性, 选择常态密度下仅含单个原子的面心立方原胞和不同的电子温度, 将 ext-FP 方法的计算结果与采用标准 DFT 方法直接计算进行对比, 见表 1. Ext-FP 方法在 3 种电子温度下的压强结果, 与采用标准 DFT 方法直接计算所得结果的相对偏差小于 0.5%. 另一方面, ext-FP 方法所需计算的 KS 轨道数较标准 DFT 方法成倍减少, 且节省倍数随着电子温度的升高而增大.

表 1 Ext-FP 方法与标准 DFT 方法下铅的计算结果比较
Table 1. Comparison of results from the ext-FP method and the DFT method.

电子温度/MK	Ext-FP方法			标准DFT方法	
	N_{cut}	P/GPa	$\Delta P/\%$	N_{occ}	P/GPa
0.1	40	134.654	-0.01	100	134.670
0.2	60	414.783	-0.03	200	414.890
0.3	80	791.144	-0.23	350	792.977

2.3 参数设置及结果讨论

在适用性考察基础上, 本文将 ext-FPMD 方法应用于铅的温稠密过渡区物态方程研究, 计算了温度密度范围 0.05—0.5 MK, ρ_0 — $5\rho_0$ 内 30 个状态点的内能、压强等物理量. 每个温度密度状态之下均采用 NVT 系综模拟 5000 个分子动力学时间步, 其中前 1000 步用于弛豫平衡, 后 4000 步用于结果统计. 模拟选取面心立方超胞, 超胞所含原子个数在 0.05 MK 和 0.1 MK 温度下为 64, 0.2—0.5 MK 温度之下为 32; 布里渊区 k 点采样均采用单一 Γ 点. 分子动力学时间步长结合经验公式 $\Delta t = (1/60)(3/4\pi n_1)^{1/3}/\sqrt{T/m_1}$ 确定, 其中 n_1 和 m_1 分别是原子数密度和原子质量. 在各个动力学时间步, 低能级的 N_{cut} 个 KS 轨道的求解仍采用 PAW 方法和 PBE 交换关联泛函. 模拟相关数值参数均经过收敛性测试, 包括不同温度密度条件下的 KS 轨道数 N_{cut} 、平面波能量截断、布里渊区 k 点采样网格, 以及分子动力学模拟的超胞大小和时间步长等.

计算中选取的赝势文件是铅的含 22 个价电子的

PAW-PBE 势文件 (价电子排布为 $5s^25p^65d^{10}6s^26p^2$), 下文从两方面讨论该赝势对于本文模拟的温度密度范围的适用性. 一方面, 针对高密高温模拟中原子距离过近导致的赝势芯区交叠问题, 采用赝势计算一定密度范围内铅的冷压, 与全势软件 WIEN2k [50] 的结果对比检验. 另一方面, 针对高温可能导致芯电子激发的问题, 分析各温度密度条件下计算的最低价态是否被明显激发, 判断赝势模拟结果的可靠程度.

理论上, 赝势芯区交叠将影响计算精度, 但实际中通常允许一定程度的交叠, 具体失效位置需要测试确定. 本文模拟的最高密度为 $5\rho_0$, 对应最近邻原子距离 2.05 Å (用面心立方晶格计算). 考虑到高温模拟将令原子间距更小, 在分析各温度密度下 ext-FPMD 模拟的径向分布函数基础上, 计算了最近邻原子距离低至 1.78 Å 的面心立方铅的冷压, 对应约 7.6 倍压缩密度. 计算中采用含单个原子的面心立方原胞和 $12 \times 12 \times 12$ 的 Monkhorst-Pack k 点采样网格. 图 1 给出了赝势计算得到的冷压曲线与全势 WIEN2k 结果的对比, 可见赝势在所测试的密度范围内具有较高的置信度. 事实上, 该赝势芯区截断半径为 2.3 Bohr (约 1.2 Å), 在测试的最近邻原子距离 1.78 Å 之下显然已经出现较大交叠, 只是冷压结果仍然可信. 这与 Benedict 等 [51] 在碳的宽区物态方程研究工作中的赝势测试结果类似, 碳的截断半径 1.1 Bohr 的 PAW 势可用于 100 g/cm^3 高密度下的冷压计算 (该密度对应最近邻原子距离 1.1 Bohr).

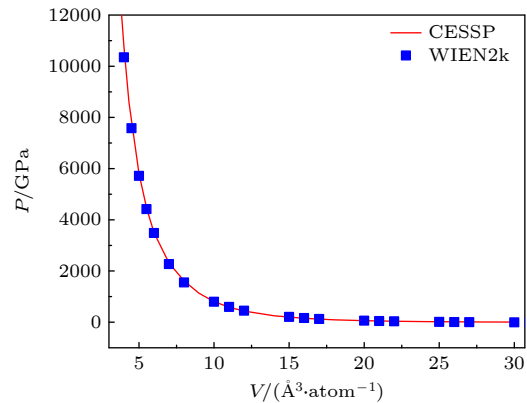


图 1 面心立方铅的冷压线 (压强-体积) 22 个价电子的 PAW 势计算结果与 WIEN2k 全势结果的对比

Fig. 1. Cold pressure results of face-centered-cubic lead calculated by CESSP with the 22 electron PAW potential, compared with full-potential results from WIEN2k.

赝势失效的另一情形是高温可能导致芯电子激发. 由于计算中无法直接获取芯态的激发情况, 通过分析各温度密度下计算出的最低价态是否被明显激发, 判断模拟结果的可靠程度, 具体指标是最低价态的占据数是否严重偏离满占据 [52]. 表 2 列出了本文模拟的全部温度密度点之下最低价态 (即铅的 5s 态) 的占据数结果. 从表 2 可见: 在同一密度下, 随着温度升高, 最低价态的激发情况越来越明显; 在同一温度下, 密度较低时激发更严重, 这是因为此时约化温度更高 [46]. 若以占据数大于 0.99 为满占据标准, 可以判断 0.3 MK 及更低温度下的模拟结果是可信的; 0.4 MK 温度下最低价态占据数略低于 0.99 (在 0.98 附近), 其压强等物态方程模拟数据还是可用的; 然而, 0.5 MK 温度下占据数低至 0.94—0.97 之间, 表明置信度可能存在问题, 应该采用更多价电子的赝势开展模拟测试. 综上, 后续的物态方程模型校验将采用 0.05—0.4 MK, ρ_0 — $5\rho_0$ 范围内 25 个状态点的模拟数据.

表 2 不同温度密度条件下最低价态 (铅的 5s 态) 的占据数

Table 2. Occupation numbers of the lowest energy valence state (5s state of lead) at the different temperatures and densities.

	ρ_0	$2\rho_0$	$3\rho_0$	$4\rho_0$	$5\rho_0$
$T = 0.05$ MK	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
$T = 0.1$ MK	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
$T = 0.2$ MK	0.99973	0.99977	0.99981	0.99984	0.99988
$T = 0.3$ MK	0.99492	0.99576	0.99640	0.99701	0.99746
$T = 0.4$ MK	0.97704	0.98074	0.98364	0.98612	0.98821
$T = 0.5$ MK	0.94243	0.95155	0.95881	0.96504	0.96917

3 宽区多相物态方程模型

根据绝热近似假设, 凝聚态物质可解耦为两个子系统: 电子系统和离子系统. 这两个系统又可分别分为零温项 (与温度无关, 只是体积的函数) 和热贡献项 (温度和体积的函数), 为了方便起见, 零温项一般不再区分电子和离子的贡献, 而是将离子之间、电子之间、电子与离子之间三部分相互作用贡献放在一起. 这样系统总的自由能 F 可以表示为

$$F(V, T) = F_c(V) + F_n(V, T) + F_e(V, T), \quad (1)$$

其中, $F_c(V)$, $F_n(T, V)$, $F_e(T, V)$ 分别表示零温自由能项、离子热贡献项和电子热贡献项. 此方程一旦确定, 其他热力学量根据热力学关系均可求

出. 下面分 4 个小节对其建模进行介绍.

3.1 零温项

零温自由能按照压缩比 ($\sigma_c = V_{0c}/V$) 分为压缩区 ($\sigma_c \geq 1$) 和膨胀区 ($\sigma_c < 1$). 压缩区模型采用如下多项式形式 [53]:

$$F_c(\sigma_c \geq 1) = 3V_{0c} \sum_{i=1}^5 \frac{a_i}{i} (\sigma_c^{i/3} - 1), \quad (2)$$

其中, V_{0c} 为 0 K 时的平衡体积, a_i 为拟合参数. 为确定参数取值, 低压段 (ρ_0 — $5\rho_0$) 采用 2.3 节的第一性原理计算结果, 高压段采用零温 Thomas-Fermi-Kirzhnits (TFK) [4] 计算结果拟合.

对于膨胀区, 基于经典的 Lennard-Jones 势给出一个能较好地描述长程吸引、短程排斥的自由能表达式 [53]:

$$F_c(\sigma_c < 1) = V_{0c} \left[A \left(\frac{1}{k} \sigma_c^k - \frac{1}{l} \sigma_c^l \right) + B \left(\frac{1}{n} \sigma_c^n - \frac{1}{l} \sigma_c^l \right) \right] + E_{\text{sub}}, \quad (3)$$

其中, E_{sub} 为结合能; A , B , k , l , n 为待定参数. 待定参数除了满足如下约束条件:

$$F_c(\sigma_c = 0) = E_{\text{sub}}, \quad (4)$$

$$P_c(\sigma_c = 1) = 0, \quad (5)$$

还需保证在 $\sigma_c = 1$ 处 (2) 式和 (3) 式的冷能函数连续、光滑衔接, 剩余自由度由密度泛函第一性原理计算结果约束.

3.2 离子项

离子项也分为固相区和流体区两个区域. 固相区采用德拜模型 [54]:

$$F_n^{(S)}(V, T) = NKT \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right], \quad (6)$$

其中, $D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x y^3 / (e^y - 1) dy$; θ 为德拜温度, 其为体积的函数. 由热力学关系可得能量和压强的表达式:

$$E_n^{(S)}(V, T) = NKT \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right], \quad (7)$$

$$P_n^{(S)}(V, T) = \frac{\Gamma E_n^{(S)}(V, T)}{V}, \quad (8)$$

其中, $\Gamma = \chi + \beta/\rho$, χ 和 β 为待定参数, 由冲击雨

贡献数据确定, 该模型较好地应用于多相物态方程的研究中^[51,55].

流体区自由能在固相自由能的基础上加上熔化熵的贡献:

$$F_n^{(L)}(V, T) = F_n^{(S)}(V, T) + NKT(F_0 + F_1), \quad (9)$$

其中,

$$F_0 = \frac{3}{2} \ln \psi + \delta_1 + \delta_2 / [\psi^y (\delta_3 + \psi^{1-y})] + \delta_4 [1 - 3/(8\psi^{1/2})] / \psi^{3/2}, \quad (10)$$

$$F_1 = 0.66/\psi - 0.6. \quad (11)$$

由热力学关系可得

$$E_n^{(L)}(V, T) = E_n^{(S)}(V, T) + NKT(E_0 + E_1), \quad (12)$$

$$P_n^{(L)}(V, T) = [\Gamma E_n^{(S)}(V, T) + NKT \left(2\Gamma - \frac{2}{3} \right) \times (E_0 + E_1)]/V, \quad (13)$$

其中,

$$E_0 = -\frac{3}{2} + \frac{3}{2} \delta_4 [1 - 1/(2\psi^{1/2})] / \psi^{3/2} + \delta_2 (\delta_3 y + \psi^{1-y}) / [\psi^y (\delta_3 + \psi^{1-y})^2], \quad (14)$$

$$E_1 = 0.66/\psi. \quad (15)$$

这里, $\psi, y, \delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4$ 具体表达式见参考文献^[54]. 随着温度的升高, 该流体模型从液相区自然过渡到理想气体区, 比热从 $3R$ 左右单调下降, 高温下降到 $3R/2$, 能较好地描述从低温液相到高温气相离子振动的液气转变行为.

3.3 电子项

电子项也分为低温区和高温区两个区域. 低温区采用含温 TF 模型的低温展开^[1]:

$$F_e^s(V, T) = -\frac{1}{2} \beta_{0K} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/2} T^2. \quad (16)$$

参数 β_{0K} 为电子比热系数, 由零温附近的晶体比热实验数据确定; V_0 为常温常压下的体积. 高温区采用含温 TFK 模型. 基于 TF 模型的热力学函数在高温、低密度情况下遵从 Boltzmann 分布, 而在低温、高密度情况下遵从 Fermi-Dirac 分布. 因此, TF 模型广泛用于描述电子对物态方程的贡献, 但是, TF 模型中只考虑了电子之间的库仑相互作用, 并未考虑粒子间的交换效应和量子效应. TFK

模型将这两种效应很好地引入进来, 因此能较好地描述电子的性质^[1].

3.4 相界

在给定压强 P 和温度 T 条件下, Gibbs 自由能最小的相即为稳定相. 故可根据两个相温度、压强和 Gibbs 自由能相等来确定相界:

$$T^{\text{phase1}} = T^{\text{phase2}} = T, \quad (17)$$

$$P^{\text{phase1}}(V_1, T) = P^{\text{phase2}}(V_2, T) = P, \quad (18)$$

$$G^{\text{phase1}}(P, T) = G^{\text{phase2}}(P, T). \quad (19)$$

两相共存区的份额和能量通过如下两式给出:

$$\lambda = \frac{V - V_1}{V_2 - V_1}, \quad (20)$$

$$E(V, T) = (1 - \lambda) E^{\text{phase1}}(V_1, T) + \lambda E^{\text{phase2}}(V_2, T), \quad (21)$$

其中, 下标 1 和 2 分别表示相 1 和相 2; λ 为相 2 在两相中所占的份额; V, T 为自变量; 其他物理量可根据热力学关系求出.

4 计算结果与讨论

本节讨论本文物态方程模型与各类实验和理论数据的对比验证情况. 基于本文模型, 计算了冲击雨贡纽线、300 K 等温线、熔化线, 以及温稠密过渡区热力学物性, 并与实验值、SESAME 数据库和第一性原理模拟结果对比分析.

冲击雨贡纽实验数据是检验物态方程总压总能是否合理的重要参考数据. 图 2 为计算的冲击雨贡纽线与实验^[21-30]、SESAME-3200^[3] 的对比, 可以看出一直到 10^4 GPa, 本文理论模型的计算结果都能较好地再现实验数据. 本文计算的铅一次冲击极限压缩比为 6.1, SESAME-3200 计算值为 6.0, SESAME-3200 高温高压段数据点稀疏, 计算的雨贡纽线不太光滑. 由于本文中高温高压区电子项采用 TFK 模型, 其基本假设电子像云一样分布在原子的周围, 并未考虑电子的壳层结构, 因此只出现了一个“拐点”, 后续工作拟参考 Purgatorio 模型^[56]给出含壳层结构的高温高压区电子项理论模型.

冷压冷能是检验物态方程冷热分配是否合理的重要参考数据. 目前实验上还不能直接测量 0 K 等温压缩线, 但可以测量 300 K 等温压缩线, 且随

着光源品质的提升, 实验上测得的 300 K 等温压缩线的精度越来越高. 300 K 等温压缩线上同一密度计算的压强与 0 K 时对应的压强相差很小, 因此可以作为检验冷压冷能是否合理的重要参考数据. 图 3 为计算的 300 K 等温压缩线与实验 [31]、SESAME-3200 的对比, 可以看出本文理论模型的计算结果能较好地再现实验和 SESAME-3200 数据.

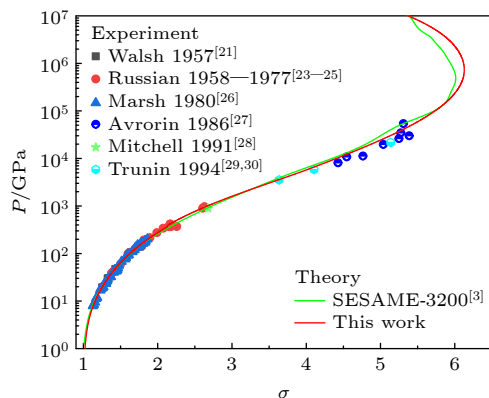


图 2 冲击雨贡纽线 (压强-压缩比) 理论计算值, 以及与 SESAME-3200 和实验数据的对比

Fig. 2. Principle Hugoniot predicted by the theoretical model in this work, compared with the SESAME-3200 table and the experimental data.

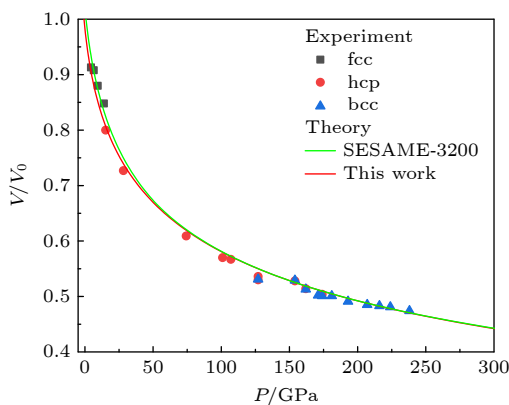


图 3 300 K 等温压缩线 (体积比-压强) 理论计算值与 SESAME-3200 [3] 和实验数据 [31] 的对比

Fig. 3. Room-temperature isotherm predicted by the theoretical model in this work, compared with the SESAME-3200 table [3] and the experimental data [31].

相界是检验物态方程精密度的重要参考数据, 其是两个面的交线, 对物态方程模型及参数精度都要求非常高. 在较低的温压范围, 主要考虑大体积的固-液相变对热力学物性的影响, 给出了固液相界-熔化线的计算值与实验数据 [32,33] 的对比情况, 见图 4. 另外, 图 4 还给出了冲击雨贡纽线上温度与

压强的关系, 并与 SESAME-3200 的计算结果进行对比. 本文计算的铅冲击熔化区间为 [51, 61] GPa, SESAME-3200 由于未考虑固液相变, 无法给出冲击熔化区间. 固相区本文与 SESAME-3200 计算结果相差较小, 由于熔化吸热, 液相区本文计算的温度明显低于 SESAME-3200 的计算结果.

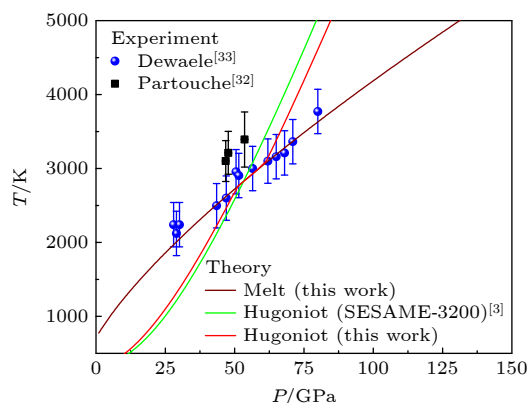


图 4 熔化线及雨贡纽线 (温度-压强) 理论计算值与 SESAME-3200 和实验数据的对比

Fig. 4. Melting curve predicted by the theoretical model in this work, compared with the experimental data. The T - P Hugoniot curves from our model and the SESAME-3200 table are also given to illustrate the difference.

温稠密过渡区缺乏相应的实验数据, 第一性原理模拟结果在此发挥着重要作用. 图 5 给出了理论模型和本文 ext-FPMD 模拟结果、SESAME-3200 的对比. 可以看出, 在温度 0.05—0.4 MK、密度 ρ_0 — $5\rho_0$ 范围内, 本文的理论模型相比 SESAME-3200 更符合第一性原理的模拟结果. 这一对比验证了铅的物态方程理论模型在温稠密过渡区的精度.

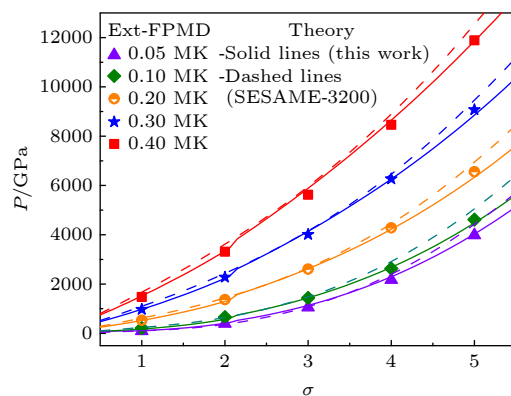


图 5 温稠密过渡区物性 (压强-压缩比) 理论模型与 SESAME-3200 [3] 和第一性原理 ext-FPMD 模拟的对比

Fig. 5. Thermodynamic properties of the warm-dense lead predicted by the theoretical model in this work, compared with the SESAME-3200 table [3] and the ext-FPMD calculations.

5 结 论

本文构建了铅的宽区多相物态方程, 覆盖从常温到 10 MK、从常态密度到 80 g/cm³ 的热力学空间, 能较好地再现各类实验数据和第一性原理模拟结果, 优于 SESAME-3200 计算值, 具有较高的置信度. 其中, 针对温稠密过渡区建模缺少定参数的难点, 采用扩展的第一性原理分子动力学方法获得了铅在 0.05—0.4 MK、常态密度到 5 倍压缩比范围内的热力学物性数据, 检验了物态方程在温稠密过渡区的置信度. 对于极端高温、高压条件, 这种热力学物性数据的获取和建模方法可应用于其他材料, 对于涉及极端条件的科学工程研究具有重要意义. 后续工作一方面将设计生成铅的含更多价电子的 PAW 势, 用于 0.5 MK 及更高温下的第一性原理模拟; 另一方面将进一步精密化物态方程建模, 给出含壳层结构的高温高压区电子项理论模型.

数据可用性声明

支撑本研究数据的数据集可在科学数据银行 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00166> 中访问获取.

附录A 扩展的第一性原理方法

本附录简要介绍 ext-FP 方法的物理方案, 详细描述参见文献 [15,16]. 下面采用原子单位 $\hbar = m_e = e = 1$, 并假设自旋非极化.

标准 DFT 方法求解如下 Kohn-Sham 方程:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r})\right)\Psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n S\Psi_n(\mathbf{r}), \quad n = 1, 2, \dots, N_{\text{occ}}, \quad (\text{A1})$$

其中, 电子密度

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N_{\text{occ}}} f(\varepsilon_n) |\Psi_n(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{A2})$$

依赖于待求解的 N_{occ} 个 KS 轨道 Ψ_n 及其占据数 $f(\varepsilon_n)$ (含温计算下, $f(\varepsilon)$ 取为 Fermi-Dirac 分布函数); 有效势 $V_{\text{eff}} = V_{\text{ne}} + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}}$ 由原子核与电子间的库仑势 V_{ne} 、电子与电子间的库仑势 V_{H} (即 Hartree 势) 和交换关联势 V_{xc} 三部分组成; ε_n 为 KS 本征值, 方程右端的 S 是交叠算子.

与标准 DFT 方法对比, ext-FP 方法只求一部分低能级的 KS 轨道:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}[\rho_{\text{ext}}](\mathbf{r})\right)\Psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n S\Psi_n(\mathbf{r}), \quad n = 1, 2, \dots, N_{\text{cut}}, \quad (\text{A3})$$

其中待求解的 KS 轨道个数由原本的 N_{occ} 变为 N_{cut} , 而将 $(N_{\text{cut}} + 1)$ 以上的高能级轨道采用 Fermi 气体模型解析近似, 于是, 电子密度由两部分组成:

$$\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N_{\text{cut}}} f(\varepsilon_n) |\Psi_n(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{|\Omega|} \int_{E_{\text{max}}}^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (\text{A4})$$

其中 $|\Omega|$ 是计算所采用的晶胞 Ω 的体积, 积分起点 E_{max} 取为求解的 KS 本征值中的最大值. 高能级电子的态密度 $D(\varepsilon)$ 采用如下模型进行近似:

$$D(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}|\Omega|}{\pi^2} \sqrt{\varepsilon - U_0}, \quad (\text{A5})$$

其中 U_0 为一平移量. 与密度类似, 电子数、电子动能、电子熵, 以及应力动能项的计算式均可分为两部分:

$$N_{\text{ext}} = 2 \sum_{n=1}^{N_{\text{cut}}} f(\varepsilon_n) + \int_{E_{\text{max}}}^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (\text{A6})$$

$$(E_{\text{kin}})_{\text{ext}} = - \sum_{n=1}^{N_{\text{cut}}} f(\varepsilon_n) \langle \Psi_n | \nabla^2 | \Psi_n \rangle + \int_{E_{\text{max}}}^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) (\varepsilon - U_0) d\varepsilon, \quad (\text{A7})$$

$$S_{\text{ext}} = -2 \sum_{n=1}^{N_{\text{cut}}} \{f(\varepsilon_n) \ln f(\varepsilon_n) + [1 - f(\varepsilon_n)] \ln[1 - f(\varepsilon_n)]\} \\ - \int_{E_{\text{max}}}^{\infty} \{f(\varepsilon) \ln f(\varepsilon) + [1 - f(\varepsilon)] \ln[1 - f(\varepsilon)]\} D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (\text{A8})$$

$$(\sigma_{\alpha\beta}^{\text{kin}})_{\text{ext}} = 2 \sum_{n=1}^{N_{\text{cut}}} f(\varepsilon_n) \langle \Psi_n | \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} | \Psi_n \rangle \\ - \frac{2\delta_{\alpha\beta}}{3} \int_{E_{\text{max}}}^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) (\varepsilon - U_0) d\varepsilon. \quad (\text{A9})$$

平移量 U_0 需要在每个自洽迭代步进行计算, 具体计算方案不止一种 [16]. Ext-FP 方法原始文献 [15] 中的计算方案是对第 N_{start} 到第 N_{cut} 个 KS 轨道的势能进行平均:

$$U_0 = \left\langle \varepsilon_n + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \Psi_n^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\rangle_{n=N_{\text{start}}, N_{\text{start}}+1, \dots, N_{\text{cut}}}, \quad (\text{A10})$$

其中用到轨道动能, 且引入新的用户参数 N_{start} . 另外一种方案是对有效势积分 [16]:

$$U_0 = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} V_{\text{eff}}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A11})$$

其中忽略了非局域势, 仅对有效势中的局域势部分 $V_{\text{eff}}^{\text{loc}}$ 进行积分.

参考文献

- [1] Xu X S, Zhang W X 1986 *Introduction to Practical Equation of States* (Beijing: Scientific Press) pp1, 191 (in Chinese) [徐锡申, 张万箱 1986 实用物态方程理论导引 (北京: 科学出版社) 第 1, 191 页]
- [2] Holzapfel W B, Hartwig M, Sievers W 2001 *J. Phys. Chem.*

Ref. Data **30** 515

- [3] Lyon S P, Johnson J D 1992 Los Alamos Technical Report No. LA-UR-92-3407
- [4] More R M, Warren K H, Young D A, Zimmerman G B 1988 *Phys. Fluids* **31** 3059
- [5] Liu H F, Song H F, Zhang Q L, Zhang G M, Zhao Y H 2016 *Matter Radiat. Extrem.* **1** 123
- [6] Zhao Y H, Wang L F, Zhang Q L, Zhang L, Song H Z, Gao X Y, Sun B, Liu H F, Song H F 2025 *Chin. Phys. B* **34** 036401
- [7] Tang W H, Xu B B, Ran X W, Xu Z H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 030505 (in Chinese) [汤文辉, 徐彬彬, 冉宪文, 徐志宏 2017 物理学报 **66** 030505]
- [8] Graziani F, Desjarlais M P, Redmer R, Trickey S B (Eds.) 2014 *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter* (Cham: Springer International Publishing) p123
- [9] Liu Q R 2023 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Peking University) (in Chinese) [刘千锐 2023 博士学位论文 (北京: 北京大学)]
- [10] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** B864
- [11] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** A1133
- [12] Martin R M 2004 *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge: Cambridge University Press) p119
- [13] Cytter Y, Rabani E, Neuhauser D, Baer R 2018 *Phys. Rev. B* **97** 115207
- [14] Militzer B, González-Cataldo F, Zhang S, Driver K P, Soubiran F 2021 *Phys. Rev. E* **103** 013203
- [15] Zhang S, Wang H W, Kang W, Zhang P, He X T 2016 *Phys. Plasmas* **23** 042707
- [16] Blanchet A, Cléroutin J, Torrent M, Soubiran F 2022 *Comput. Phys. Commun.* **271** 108215
- [17] White A J, Collins L A 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 055002
- [18] Liu Q R, Chen M H 2022 *Phys. Rev. B* **106** 125132
- [19] Wilson B G, Johnson D D, Alam A 2011 *High Energy Density Phys.* **7** 61
- [20] Starrett C E 2018 *Phys. Rev. E* **97** 053205
- [21] Walsh J M, Rice M H, McQueen R G, Yarger F L 1957 *Phys. Rev.* **108** 196
- [22] Al'tshuler L V, Krupnikov K K, Brazhnik M I 1958 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **34** 886 (in Russian)
- [23] Al'tshuler L V, Kormer S B, Bakanova A A, Trunin R F 1960 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **38** 790 (in Russian)
- [24] McQueen R G, Marsh S P 1960 *J. Appl. Phys.* **31** 1253
- [25] Al'tshuler L V, Bakanova A A, Bushman A V, Dudoladov I P, Zubarev V N 1977 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **73** 1866 (in Russian)
- [26] Marsh S P (Ed.) 1980 *LASL Shock Hugoniot Data* (Berkeley: Univ. California Press) p100
- [27] Avrorin E N, Vodolaga B K, Voloshin N P, Kuropatenko V F, Kovalenko G V, Simonenko V A, Chernodolyuk B T 1986 *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **43** 241 (in Russian)
- [28] Mitchell A C, Nellis W J, Moriarty J A, Heinle R A, Holmes N C, Tipton R E, Repp G W 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 2981
- [29] Trunin R F, Il'kaeva L A, Podurets M A, Popov L V, Pechenkin B V, Prokhorov L V, Sevast'yanov A G, Khrustalev V V 1994 *Teplofiz. Vys. Temp.* **32** 692 (in Russian)
- [30] Trunin R F 1994 *Usp. Fiz. Nauk* **164** 1215 (in Russian)
- [31] Mao H K, Wu Y, Shu J F 1990 *Solid State Commun.* **74** 1027
- [32] Partouche-Sebban D, Pélissier J L 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 043521
- [33] Dewaele A, Mezouar M, Guignot N, Loubeyre P 2007 *Phys. Rev. B* **76** 144106
- [34] Smirnov N A 2021 *J. Phys.: Condens. Matter* **33** 035402
- [35] Zhang S, Morales M A 2020 *AIP Conf. Proc.* **2272** 090004
- [36] Yang X, Zeng X G, Chen H Y, Wang Y T, He L, Wang F 2019 *J. Alloy. Comp.* **808** 151702
- [37] Strässle Th, Klotz S, Kunc K, Pomjakushin V, White J S 2014 *Phys. Rev. B* **90** 014101
- [38] Kozyrev N V, Gordeev V V 2022 *Metals* **12** 16
- [39] Schulte O, Holzapfel W B 1995 *Phys. Rev. B* **52** 12636
- [40] Morita K, Sobolev V, Flad M 2007 *J. Nucl. Mater.* **362** 227
- [41] Sobolev V P, Schuurmans P, Benamati G 2008 *J. Nucl. Mater.* **376** 358
- [42] Song P, Cai L C 2010 *Physica B* **405** 1509
- [43] Gao X Y, Mo Z Y, Fang J, Song H F, Wang H 2017 *Comput. Phys. Commun.* **211** 54
- [44] Zhou Y Z, Wang H, Liu Y, Gao X Y, Song H F 2018 *Phys. Rev. E* **97** 033305
- [45] Fang J, Gao X Y, Song H F 2019 *Commun. Comput. Phys.* **26** 1196
- [46] Blanchet A, Torrent M, Cléroutin J 2020 *Phys. Plasmas* **27** 122706
- [47] Sjostrom T, Crockett S, Rudin S 2016 *Phys. Rev. B* **94** 144101
- [48] Kadatskiy M A 2019 *High Energy Density Phys.* **33** 100700
- [49] Liu X, Zhang X H, Gao C, Zhang S, Wang C, Li D F, Zhang P, Kang W, Zhang W Y, He X T 2021 *Phys. Rev. B* **103** 174111
- [50] Schwarz K 2003 *J. Solid State Chem.* **176** 319
- [51] Benedict L X, Driver K P, Hamel S, Militzer B, Qi T, Correa A A, Saul A, Schwegler E 2014 *Phys. Rev. B* **89** 224109
- [52] Mattsson A E 2012 Sandia Technical Report No. SAND2012-7389
- [53] Eliezer S, Ricci R A (Eds.) 1991 *High Pressure Equations of State: Theory and Applications* (Amsterdam: North Holland) p249
- [54] Johnson J D 1991 *Int. J. High Press. Res.* **6** 277
- [55] Benedict L X, Ogitsu T, Trave A, Wu C J, Sterne P A, Schwegler E 2009 *Phys. Rev. B* **79** 064106
- [56] Wilson B, Sonnad V, Sterne P, Isaacs W 2006 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **99** 658

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

A wide-range multiphase equation of state for lead^{*}FANG Jun[#] ZHAO Yanhong^{#†} GAO Xingyu ZHANG Qili

WANG Yuechao SUN Bo LIU Haifeng SONG Haifeng

*(National Key Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics and
Computational Mathematics, Beijing 100094, China)*

(Received 28 April 2025; revised manuscript received 3 June 2025)

Abstract

We present a multi-phase equation of state (EOS) for lead (Pb, $Z = 82$) in wide ranges of densities and temperatures: $11.34 \text{ g/cm}^3 < \rho < 80 \text{ g/cm}^3$, $300 \text{ K} < T < 10 \text{ MK}$. The EOS model is based on a standard decomposition of the Helmholtz free energy that is regarded as a function of the specific volume and the temperature into cold term, ion-thermal term, and electronic excitation term. The cold term models both the compression and the expansion states; the ion-thermal term introduces the Debye approximation and the melting entropy; the electronic excitation term employs the Thomas-Fermi-Kirzhnits (TFK) model. The thermodynamic properties of the warm-dense lead are calculated using the extended first-principles molecular dynamics (ext-FPMD) method, with the density reaching five times that of ambient density and the temperature up to 0.4 MK. Our EOS model is used to predict the principle Hugoniot, the room-temperature isotherm, the melting curve, and the thermodynamic properties in the warm-dense region. A systematic comparison with the experimental data, the SESAME-3200 table, and the ext-FPMD calculations is made and shows that our EOS model is consistent with not only the various experimental data, but also the ext-FPMD calculations, indicating some superiority over the SESAME-3200 table in the warm-dense region. The datasets presented in this paper, including the tabular EOS consisting of internal energy and pressure at the different densities and temperatures, are openly available at <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00166>.

Keywords: wide-range equation of state, lead, multiphase, warm-dense matter**PACS:** 64.30.-t, 05.70.Ce, 65.20.De**DOI:** [10.7498/aps.74.20250569](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250569)**CSTR:** [32037.14.aps.74.20250569](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250569)

^{*} Project supported by the Foundation of the National Key Laboratory of Computational Physics (Grant No. 6142A05230302), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U23A20537, U2230401), and the Science Challenge Project, China (Grant No. TZ2025013).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: zhao_yanhong@iapcm.ac.cn

专题: 原子分子和材料物性数据

稀土金属的弹性性质及其压力依赖性研究*

黄承宁[#] 刘倍雷[#] 王越超[†] 高兴誉 咸家伟 刘海风 宋海峰[‡]

(北京应用物理与计算数学研究所, 计算物理全国重点实验室, 北京 100094)

(2025 年 4 月 29 日收到; 2025 年 5 月 23 日收到修改稿)

稀土金属在工程技术领域具有重要应用, 同时因其与 f 电子相关的独特行为受到凝聚态物理的广泛关注. 本文结合第一性原理计算与数据汇编, 对稀土金属的弹性性质随原子序数变化开展分析, 并以 Ce 和 Yb 为例, 对高压 0—15 GPa 范围内的弹性演化进行研究讨论, 对比了不同 f 电子处理方法的模拟表现. 结果表明, 稀土金属随原子序数变化存在明显的延展性差异, 在压力作用下的相变处弹性性质会发生显著改变. 特别是, 在 Ce 的 fcc 同构相变和 Yb 的 fcc-bcc 相变中出现脆、延性转变. 这些与随原子序数或压力条件改变发生的成键特性变化密切相关. 此外, 研究发现, 将 f 电子作为芯层电子处理的模拟方法能够较好地描述稀土金属在常压下的弹性性质, 但在描述高压下的结构相变及弹性性质演化趋势时, 将 f 电子作为价电子并考虑电子关联效应修正的处理方法则更为有效. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00150> 中访问获取.

关键词: 稀土材料, 弹性性质, 第一性原理计算**PACS:** 71.20.Eh, 43.35.Cg, 63.20.dk**DOI:** 10.7498/aps.74.20250574**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250574

1 引言

稀土元素有“工业维生素”的美誉, 被广泛应用于国防军工、航空航天、核工业等诸多领域. 同时, 它们是一类典型强关联电子体系, 表现出诸多反常的物理性质. 在不同温度或压力条件下, 稀土金属会发生复杂的相变现象^[1], 受到人们的广泛关注.

一方面, 包含声速、弹性模量和弹性常数在内的弹性性质是表征材料力学性能的重要参数. 弹性性质与状态方程、声子谱密切相关, 同时与比热容、热膨胀系数和德拜温度等热力学量存在联系^[2,3]. 此外, 材料的弹性性质与熔点、延展性之间也存在相关性^[4,5]. 由于稀土金属常被用于铸造合金, 对其

物理性质的认识有助于理解多组分体系的性能. 另一方面, 声速等弹性性质还反映了物质微观结构与键合行为, 其压力依赖性通常被作为压致相变研究的重要参考^[6]. 考虑到, 高压条件也是一些稀土材料在装备中的真实服役环境. 因此, 开展稀土金属的弹性性质及其压力依赖性研究具有重要的基础科学与工程应用价值.

在实验方面, 材料的弹性性质测量通常可通过超声波脉冲法、共振声谱法及静态应力-应变法实现^[7]. 其中, 超声波脉冲法通过测定声速推导获得弹性模量等性质, 共振声谱法利用样品固有频率与弹性模量的关系实现测量, 而静态应力-应变法通过金刚石压砧加载获取力学响应性质. 针对稀土金属的弹性性质已经开展过大量研究. 例如, 早在

* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFB3501503) 和国家自然科学基金 (批准号: U2230401) 资助的课题.

[#] 同等贡献作者.[†] 通信作者. E-mail: yuechao_wang@126.com[‡] 通信作者. E-mail: song_haifeng@iapcm.ac.cn

20 世纪 70 年代, 研究者们就通过测量推算获得了 Ho, Tb 等体系在常压下的弹性模量^[8]. 伴随高压实验技术的进步, 1989 年, Boguslavskii 等^[9]采用超声脉冲法测量获得了 8.4 GPa 内 Pr 和 La 的弹性性质, 发现了伴随结构相变发生的弹性性质反常现象. 2003 年, Jeong 等^[10]通过静态加载下 Ce 的压力-体积关系获得了其等温体模量, 发现在 0.8 GPa 附近伴随同构相变的模量不连续变化. 此后, Decremps 等^[11]测量了 Ce 包含横波声速和纵波声速的弹性性质, 并被 Wang 等^[12]和 Lipp 等^[13]的工作所验证. 直到最近, 捕捉并理解稀土金属中反常的弹性压力依赖仍是人们关注的焦点^[14,15].

第一性原理计算可通过模拟应变导致的能量或应力变化来获得材料的弹性性质, 是补充实验的重要手段. 然而, 由于稀土金属中未填满的局域 f 轨道, 传统密度泛函理论难以定量或定性地描述这些材料的弹性性质. 即便是常压下的模拟结果与实验相比仍存在较大的误差^[16]. 总体而言, 目前关于稀土金属的弹性性质数据仍较为分散, 由于早期实验装置设计的缺陷或实验手段的不同, 不同实验测得的弹性结果可能存在差异, 缺乏系统整理的可靠数据集. 并且, 不同第一性原理计算结果之间的差异仍缺乏细致讨论. 这些问题严重阻碍了机器学习等先进数据挖掘方法在稀土相关领域的研究应用, 限制了人们对于稀土材料性能, 特别是其高压下行为的理解.

本文整理和分析了 13 种稀土金属 Ce-Yb 在常压下的声速、模量与弹性常数数据, 并以 Ce, Yb 为例开展了 0—15 GPa 压力范围内弹性性质随压力变化的规律研究, 针对实验与第一性原理模拟数据开展了分析与对比. 整理获得了稀土金属的弹性数据集及第一性原理计算方法的规律性表现.

2 方 法

2.1 弹性的第一性原理计算方法

固体材料在弹性形变范围内所受的应力与应变之间符合广义胡克定律^[2]:

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j, \quad (1)$$

其中, σ 为应力; ε 为应变; C_{ij} 为弹性常数, 描述了晶体对外加应变产生响应的难易程度. 施加应变

后, 体系的应变能可以表示为

$$\Delta E = \frac{1}{2} V_0 \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j, \quad (2)$$

其中, V_0 表示平衡体积. 本文采用能量-应变法^[2]计算稀土金属的弹性性质, 即通过给结构施加不同应变后计算出体系的应变能, 再利用 (2) 式进行二次多项式拟合, 获得弹性常数. 相较于应力-应变法, 能量-应变法的数值精度受平面波离散、 k 点离散的误差影响较小, 更适用于应力计算收敛难度较高的金属材料.

根据弹性常数, 可基于 Voigt-Reuss-Hill 方法^[17]计算获得材料的宏观弹性模量. Voigt 假设应变均匀, 获得体模量 B_V 、剪切模量 G_V 为

$$B_V = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}), \quad (3)$$

$$G_V = \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23} + 3C_{44} + 3C_{55} + 3C_{66}). \quad (4)$$

Reuss 假设应变均匀, 获得体模量 B_R 和剪切模量 G_R 分别为

$$B_R = \frac{1}{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2S_{12} + 2S_{13} + 2S_{23}}, \quad (5)$$

$$G_R = 1/[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})], \quad (6)$$

其中, S_{ij} 表示弹性柔度常数, 是弹性常数矩阵逆矩阵的矩阵元. Voigt-Reuss-Hill 方法的体模量 B_H 、剪切模量 G_H 取为 Voigt 方法和 Reuss 方法的算术平均:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad G_H = \frac{G_V + G_R}{2}. \quad (7)$$

体模量表征了材料抵抗各向同性压缩的能力, 剪切模量表征了材料抵抗剪切应力的能力. 为简化符号, 后文将 B_H , G_H 表示为 B , G .

声速作为实验直接可测的物理量, 是作为表征材料结构变化的重要数据参考. 可根据材料的模量由以下公式获得:

$$C_L = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}}, \quad (8)$$

$$C_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (9)$$

其中 C_L 和 C_T 分别是纵波声速和横波声速, ρ 是材料的密度.

在计算宽压力范围的材料弹性时, 采用当前压力下的密度进行声速计算:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (10)$$

其中 m 是原子质量, V 是当前压力下的原子体积.

2.2 计算细节

本文采用 HTEM(high-temperature elastic moduli) 程序^[18] 开展弹性性质的计算. 程序支持七大晶系, 宽温压范围内, 基于能量-应变方法或应力-应变方法的弹性性质高通量计算. 施加应变后的结构应变能或应力需通过第一性原理软件计算获得. 我们基于投影缀加平面波 (projector augmented wave, PAW) 方法的 VASP(Vienna *ab initio* simulation package) 软件^[19] 开展结构弛豫与给定结构的总能计算. 电子交换关联项采用广义梯度近似法的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 泛函近似^[20]. 为考察 f 电子的不同处理方式对于稀土材料弹性性质计算结果的影响, 分别考虑了将 f 电子作为价电子处理的 PAW 赝势 (将采用这一赝势的 DFT 计算记作 f-band)、将 f 电子作为芯层电子处理的 PAW 赝势 (将采用这一赝势的 DFT 计算记作 f-core) 和将 f 电子作为价电子处理同时进行电子关联效应修正的 DFT+ U 方法. 计算中平面波截断能取为 600 eV, k 点网格取 $24 \times 24 \times 24$, 收敛性测试表明, 以上参数能够使总能精度达到 1 meV/atom, 应力计算精度达到 0.1 GPa. 结构弛

豫收敛精度设置为 1×10^{-2} eV/Å, 静态计算收敛精度设置为 1×10^{-6} eV.

2.3 数据获取

除本文开展的第一性原理计算工作外, 我们对现有实验或理论工作中报道的稀土材料弹性数据进行了标准化整理. 所有数据均规范标注来源, 可通过科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00150> 访问获取.

3 结果与讨论

3.1 常压下稀土金属的弹性性质

常压下稀土金属 Ce-Yb 的体模量和剪切模量计算结果如图 1 所示, 具体数值如表 1 所列. 可以看出, f-band 计算获得的体模量结果与之前 Söderlind 等^[16] 采用 f-band, 同时考虑轨道极化 (orbital polarization, OP) 的 GGA+OP 结果数值上接近, 具有基本一致的趋势. f-core 计算获得的体模量和剪切模量与之前工作采用将 f 电子作为芯层电子的计算结果具有相同的趋势. 与 Delin 等^[21] 结果的差异源于他们采用了基于全势 LMTO 基组的计算方法. 与 Ouyang 等^[22] 的结果存在差异的原因可能是采用了不同交换关联泛函 (Ouyang 等^[22] 采用的是 GGA-PW91, 而本工作采用 PBE). 这里需要说明的是本文对于所有稀土金属均采用了面向立方 (fcc) 结构. 已有研究表明, 对于同样作为密堆积结构的 fcc 和六角密排 (hcp) 结构, 常压下弹性性质差异可以忽略不计^[16].

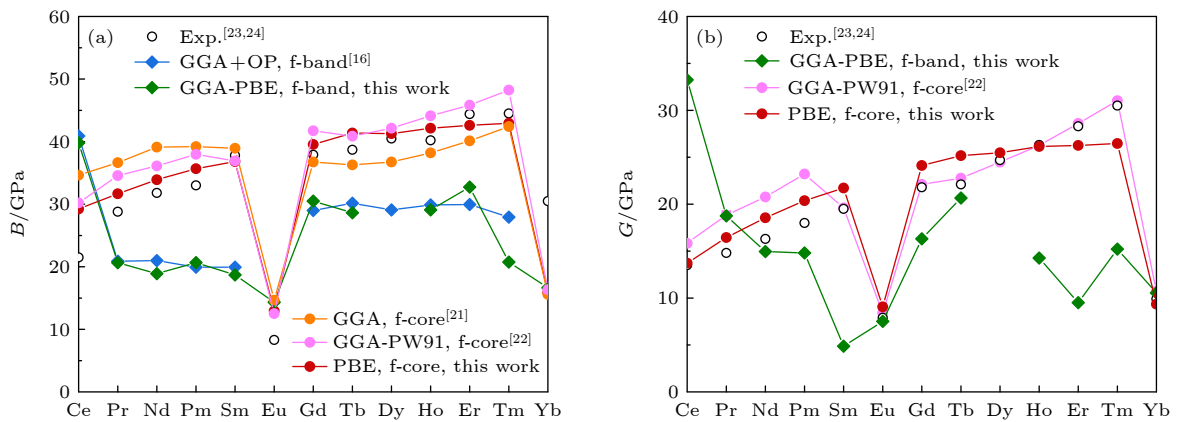


图 1 稀土金属 Ce-Yb 的模量 (实验数据取自文献^[23,24], 除本文计算外, 理论数据取自文献^[16,21,22]) (a) 体模量; (b) 剪切模量
Fig. 1. Elastic modulus of rare earth metals (Ce-Yb) (Experimental data are taken from Refs. ^[23,24], and theoretical data are taken from Refs. ^[16,21,22], except for the computational results from this work): (a) Bulk modulus; (b) shear modulus.

表 1 实验与理论计算的镧系元素 Ce-Yb 弹性性质
 Table 1. Calculated elastic constants, bulk modulus (B), shear modulus (G) and B/G for rare earth Ce-Yb.

	Method	B/GPa	G/GPa	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{13}	C_{33}	B/G	Ref.
Ce	f-band	39.80	33.24	63.20	28.10	50.90	—	—	1.19	This work
	GGA+OP, f-band	40.89	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	29.23	13.72	39.29	24.21	20.45	—	—	2.13	This work
	PBE, f-core	34.62	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	30.21	15.86	43.46	23.59	21.71	—	—	1.90	[22]
γ -Ce	PBE+ U	27.20	15.76	40.59	20.52	21.33	—	—	1.73	This work
	Expt.	14.83	12.86	24.1	10.2	19.4	—	—	1.15	[25]
Pr	PBE, f-band	20.64	18.75	39.30	11.31	22.80	—	—	1.10	This work
	GGA+OP, f-band	20.88	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	31.66	16.45	44.80	25.10	23.20	—	—	1.92	This work
	GGA, f-core	36.65	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	34.57	18.83	60.77	25.36	17.4	17.88	67.34	1.83	[22]
	PBE+ U	24.27	11.58	35.20	18.80	14.60	—	—	2.09	This work
	Expt.	28.80	14.80	—	—	—	—	—	1.95	[24]
Nd	PBE, f-band	18.9	14.95	30.90	12.90	21.00	—	—	1.26	This work
	GGA+OP, f-band	20.98	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	33.9	18.55	49.10	26.29	25.70	—	—	1.83	This work
	GGA, f-core	39.12	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	36.12	20.77	65.24	25.88	19.11	17.77	71.77	1.74	[22]
	PBE+ U	28.57	25.65	46.90	19.41	38.90	—	—	1.11	This work
	Expt.	31.8	16.3	—	—	—	—	—	1.95	[24]
Pm	PBE, f-band	20.67	14.81	31.60	15.20	22.00	—	—	1.2	This work
	GGA+OP, f-band	19.92	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	35.67	20.37	52.40	27.31	28.20	—	—	1.75	This work
	GGA, f-core	39.21	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	37.96	23.21	70.36	24.63	21.00	18.62	77.17	1.64	[22]
	PBE+ U	16.80	10.94	24.20	13.10	17.20	—	—	1.54	This work
	Expt.	35.37	16.70	—	—	—	—	—	2.12	[23]
Sm	PBE, f-band	18.70	4.87	18.10	19.00	18.50	—	—	3.84	This work
	GGA+OP, f-band	19.91	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	36.81	21.72	54.60	27.91	30.10	—	—	1.69	This work
	GGA, f-core	38.94	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	36.91	19.60	61.81	21.27	18.64	24.56	68.58	1.88	[22]
	PBE+ U	12.10	7.39	15.90	10.21	13.70	—	—	1.64	This work
	Expt.	29.46	12.68	—	—	—	—	—	2.32	[23]
Eu	PBE, f-band	14.33	7.51	16.60	13.20	17.70	—	—	2.32	This work
	PBE, f-core	12.93	9.07	17.61	10.60	16.80	—	—	1.43	This work
	GGA, f-core	14.67	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	12.52	8.40	16.46	10.55	16.34	—	—	1.49	[22]
	PBE+ U	12.20	7.56	16.20	10.21	13.80	—	—	1.61	This work
	Expt.	14.75	5.90	—	—	—	—	—	2.5	[23]
Gd	PBE, f-band	30.50	16.31	42.70	24.40	24.00	—	—	1.87	This work
	GGA+OP, f-band	28.99	—	—	—	—	—	—	—	[16]

表 1 (续) 实验与理论计算的镧系元素 Ce-Yb 弹性性质
 Table 1 (continued). Calculated elastic constants, bulk modulus (B), shear modulus (G) and B/G for rare earth Ce-Yb.

	Method	B/GPa	G/GPa	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{13}	C_{33}	B/G	Ref.
Gd	PBE, f-core	39.54	24.12	59.60	29.50	33.10	—	—	1.64	This work
	GGA, f-core	36.74	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	41.73	22.11	68.26	21.00	21.01	30.04	80.3	1.89	[22]
	PBE+ U	31.64	19.06	47.10	23.91	26.60	—	—	1.66	This work
	Expt.	38.40	22.31	—	—	—	—	—	1.72	[23]
Tb	PBE, f-band	24.37	16.76	36.50	18.30	25.20	—	—	1.45	This work
	GGA+OP, f-band	30.15	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	41.37	25.17	62.70	30.70	34.10	—	—	1.64	This work
	GGA, f-core	36.28	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	40.87	22.77	68.43	20.07	21.85	28.59	79.25	1.79	[22]
	PBE+ U	32.90	15.70	46.10	26.31	21.40	—	—	2.09	This work
	Expt.	39.99	22.90	—	—	—	—	—	1.75	[23]
Dy	GGA+OP, f-band	29.08	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	41.27	25.48	62.80	30.50	34.60	—	—	1.62	This work
	GGA, f-core	36.74	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	42.14	24.48	70.93	20.53	23.97	20.53	28.75	1.72	[22]
	Expt.	38.50	25.45	—	—	—	—	—	1.51	[23]
Ho	PBE, f-band	29.09	14.26	35.90	25.69	27.50	—	—	2.04	This work
	GGA+OP, f-band	29.88	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	42.14	26.15	64.80	30.80	34.90	—	—	1.61	This work
	GGA, f-core	38.20	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	44.12	26.26	75.40	22.30	26.74	29.63	85.06	1.68	[22]
	PBE+ U	14.63	7.03	15.50	14.19	20.40	—	—	2.08	This work
	Expt.	39.75	26.73	—	—	—	—	—	1.49	[23]
Er	PBE, f-band	32.73	9.51	34.40	31.90	26.00	—	—	3.46	This work
	GGA+OP, f-band	29.95	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	42.60	27.78	65.60	31.10	34.80	—	—	1.53	This work
	GGA, f-core	40.12	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	45.82	28.60	81.54	24.27	28.85	28.34	88.05	1.60	[22]
	PBE+ U	29.43	17.13	35.70	26.30	37.50	—	—	1.72	This work
	Expt.	41.15	29.68	—	—	—	—	—	1.38	[23]
Tm	PBE, f-band	20.75	15.21	47.70	8.86	9.02	3.86	58.40	1.36	This work
	GGA+OP, f-band	27.93	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	42.93	26.46	67.00	30.90	34.20	—	—	1.62	This work
	GGA, f-core	42.41	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	48.23	31.02	88.44	25.58	30.28	28.04	94.21	1.58	[22]
	PBE+ U	21.81	10.97	25.60	19.92	24.59	—	—	1.99	This work
	Expt.	44.5	30.5	—	—	—	—	—	1.45	[24]
Yb	PBE, f-band	16.63	10.55	20.10	14.89	24.10	—	—	1.58	This work
	PBE, f-core	15.87	9.35	18.60	14.50	22.30	—	—	1.69	This work
	GGA, f-core	15.58	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	16.34	10.72	23.21	12.91	17.44	—	—	1.52	[22]
	PBE+ U	10.68	3.82	17.66	13.33	20.75	—	—	2.79	This work
	Expt.	13.13	9.9	—	—	—	—	—	1.33	[24]

在不同第一性原理计算方案的趋势和大小方面, 除具有特殊核外电子排布的 Ce, Eu, Yb 之外, f-band 的结果相较于 f-core 的结果普遍偏低. f-band 计算得到的体模量在 Pr 至 Sm 的轻稀土金属和 Gd 至 Tm 的重稀土金属序列中呈现两个数值基本不变的平台, 但轻稀土与重稀土之间存在明显的突变. 剪切模量在 Ce 至 Sm 下降, 在 Sm 和 Eu 处达到最低, 在重稀土金属中呈现先上升后达到平稳的趋势. 而采用 f-core 方法计算获得的体模量和剪切模量与实验在数值和趋势 (随原子序数增加总体呈现缓慢上升, 在 Eu 和 Yb 分别达到最小)^[23,24] 上吻合最好. 这一现象与除 Ce 外, 常压下局域 4f 电子几乎不参与键合的特征相符合^[21].

体模量和剪切模量的比值 B/G 通常被作为判断金属延展性的重要指标. 根据 Pugh^[5] 提出的经验判据, 如果 $B/G > 1.75$, 那么这种材料表现为延性, 反之为脆性. 作为数据应用, 计算了 B/G 并将结果展示于图 2(a). 根据实验值计算获得的数据表明, 轻稀土金属从 Ce 至 Eu 都表现为延性, Gd 和 Tb 处于延性和脆性的边界, 而重稀土金属从 Dy

至 Lu 都表现为脆性. f-core 计算获得的 B/G 结果与实验在定性上基本一致, 不过不能反映 Nd-Eu 延性逐渐增强的趋势. 一般而言, 由于金属键的特性, 金属材料一般具有较好的延展性. 为研究发生延性到脆性变化的原因, 我们进行了价电子数的分析. 图 2(b) 所示为 f-core 方法计算获得 s, d 价电子填充数随原子序数的变化. 结果表明, 轻稀土、重稀土区段出现了明显的 s, d 价电子填充数目变化, 重稀土金属相比轻稀土具有更少的 s 轨道价电子和更多的 d 轨道价电子. 定性而言, 6s 轨道电子相对弥散, 易形成金属键, 而 5d 轨道电子相对局域并具有方向性. 这与 s 电子填充较多的轻稀土区段延性较强、d 电子填充较多的重稀土区段普遍呈现脆性的特征相一致. 因此, 轻重稀土区段可能出现了 s, d 电子成键主导性的差异. 为验证这一猜想, 我们进一步计算了可用于判断材料成键情况的指标^[26,27] 柯西压力 $C_{12}-C_{44}$, 展示于图 2(c). 一般而言, 柯西压力越小表明键合作用的共价性越强. 在 d 电子较多的重稀土区段, 柯西压力均为负值, 支持重稀土金属 d 电子成键主导、共价性增强这一

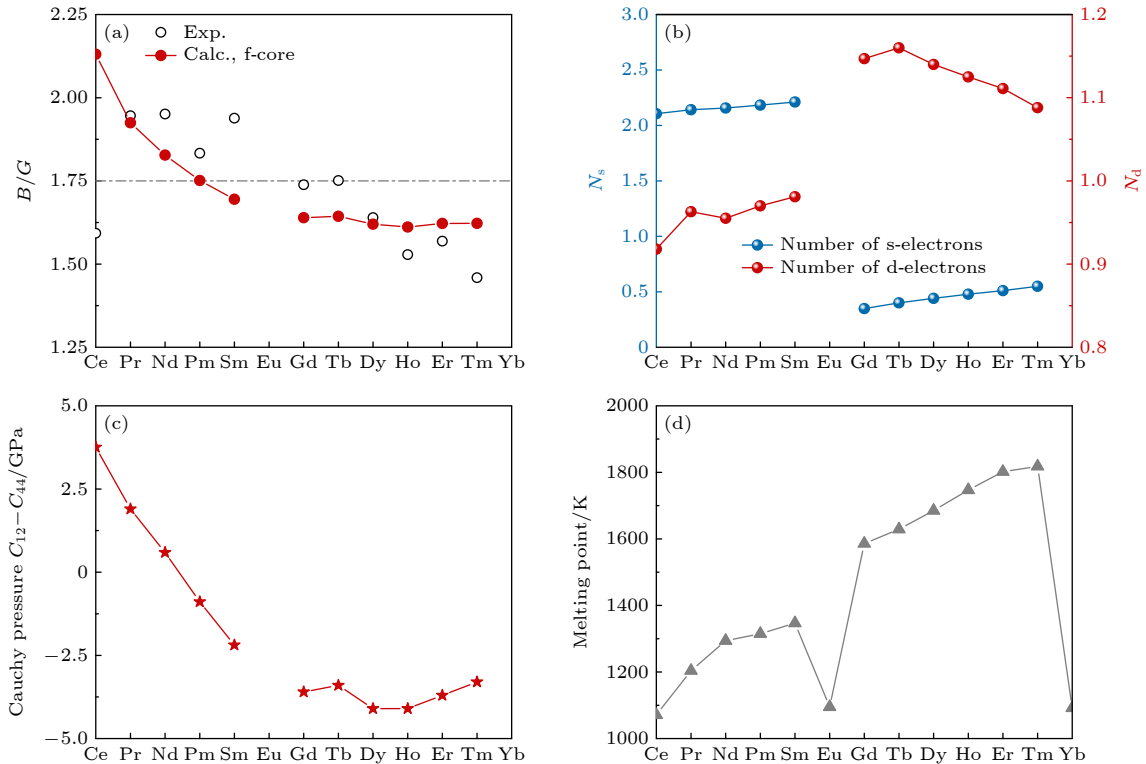


图 2 (a) 稀土金属体模量和剪切模量的比值 B/G , 并与已有的实验^[23,24] 进行比较; (b) f-core 方法计算获得 s, d 价电子填充数; (c) 柯西压力 $C_{12} - C_{44}$ 随原子序数变化; (d) 稀土金属的熔点^[28]

Fig. 2. (a) Ratio of bulk modulus to shear modulus (B/G) for rare earth metals. Comparisons are made with the experimental results^[23,24]. (b) The s- and d-valence electron occupation numbers calculated using the f-core method. (c) The variation of Cauchy pressure ($C_{12} - C_{44}$) with the atomic number. (d) Melting points for rare-earth metals^[28].

表现, 而轻稀土金属成键主要由 s 电子主导. 同时, 图 2(d) 展示的稀土金属的熔点数据^[28]表明, 重稀土金属具有更高熔点, 这是共价相互作用强的又一佐证. 需要说明的是, 由于 Eu 和 Yb 存在特殊的价态, 以上分析主要针对的是除这两者之外的三价稀土金属.

3.2 高压下稀土金属的弹性性质演化

接下来分别以轻、重稀土体系 Ce, Yb 为例, 开展高压下稀土金属的弹性性质演化研究, 整理了高压下弹性数据, 并采用第一性原理方法计算了 0—15 GPa 的弹性性质.

Ce 在常压及室温下稳定存在为 γ -Ce 相 (fcc 结构), 当压力升至约 0.8 GPa 时发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 的 fcc 同构相变, 伴随 4f 电子局域化引起的体积塌缩. 在 0.8—15 GPa 范围内, Ce 会依次经历 $\alpha \rightarrow \alpha'$ (正交相, ~ 5 GPa) 和 $\alpha' \rightarrow$ 体心四方相 (~ 12 GPa) 的结构转变^[29].

图 3 所示为 Ce 的模量与声速计算结果, 并与整理获得的实验数据进行对比. 实验结果表明, Ce 的纵波声速、体模量在 0—0.8 GPa 呈明显下降趋势, 在 0.8 GPa 附近出现约 15 % 的显著跳变, 随后呈现增速放缓的增大趋势, 在 5 GPa 附近再次出现跃升. 横波声速、剪切模量在 0.8 GPa 附近表现出台阶式跃升, 随后基本持平并在 3—5 GPa 区间持续降低^[30], 在 5 GPa 发生跳变后持续增大. 结合 Ce 的实验相图^[29], 这种模量与声速的突变与 $\gamma \rightarrow \alpha$ (0.8—1.2 GPa) 和 $\alpha \rightarrow \alpha'$ (4 GPa 附近) 相变直接相关, 从 γ 相到 α 相伴随着弹性性质 (体积模量、剪切模量、声速) 的显著增大, 模量的跳变是 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的直接证据. 需要说明的是, Lipp 等^[13]测量获得的弹性数据与其他实验值存在不同的可能原因是其采用了特殊的非静水压实验装置.

在计算方面, 我们同时考虑了 f-band, f-core 和通过预设初始局域磁矩同时进行占据矩阵控制 (occupation matrix control, OMC)^[31], 以区分相

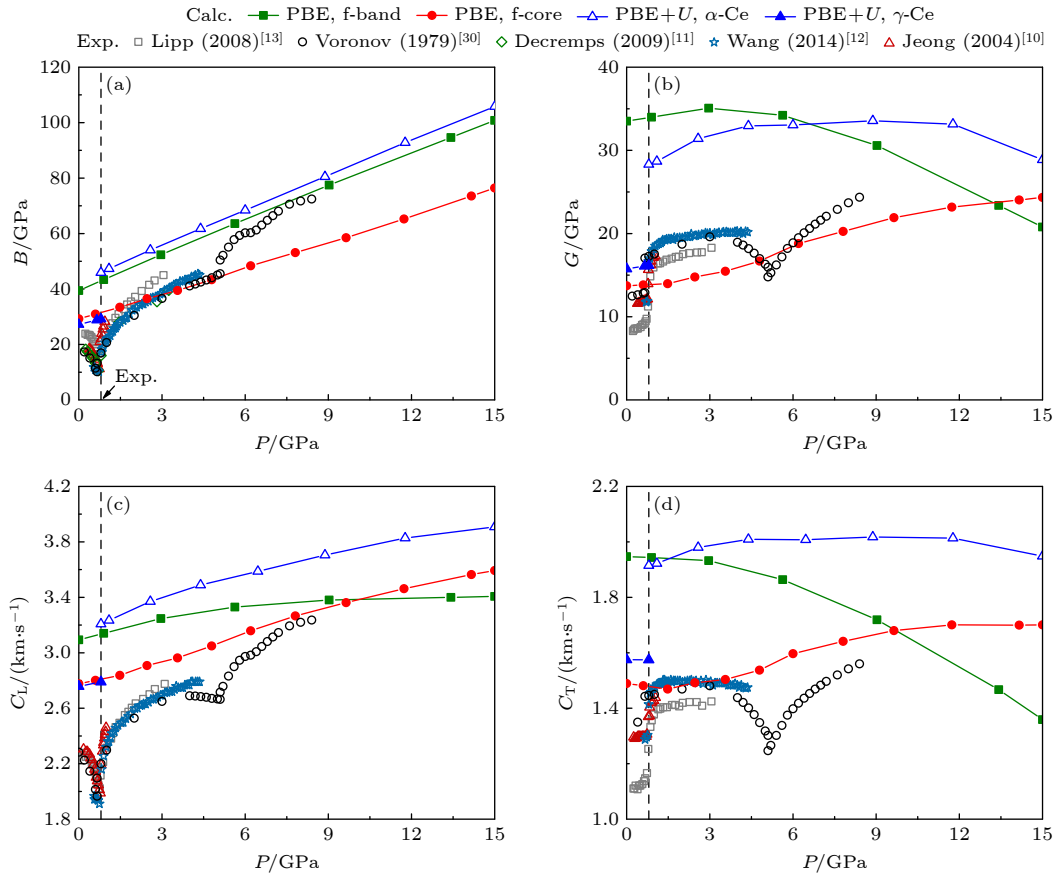


图 3 (a) Ce 体模量随压强的变化; (b) 剪切模量随压强的变化; (c) 纵波声速随压强的变化; (d) 横波声速随压强的变化. 并与已有的实验结果^[11–13,30]进行比较, 图中虚线是实验给出的 Ce 的 γ - α 相变压力点

Fig. 3. (a) Bulk modulus B for Ce as a function of pressure. (b) Shear modulus G as a function of pressure. (c) Longitudinal wave velocity C_L as a function of pressure. (d) Transverse wave velocity C_T as a function of pressure. Comparisons are made with existing experimental results^[11–13,30]. The dashed line in the figure marks the experimentally reported γ - α phase transition pressure.

同 fcc 结构的低压铁磁性 γ 相与 0.8 GPa 以上非磁性 α 相^[32] 的 DFT+ U 方法 (参考最近的文献^[32], U 值采用 3.0 eV). 采用 f-band 计算获得的结果相较 f-core 的结果在较低压强下普遍具有更大的体模量与剪切模量. f-core 计算获得的声速等弹性性质均随压力增强呈现单调上升趋势, 与实验上剪切模量与横波声速存在增速缓慢、基本不变的趋势具有明显不同. 在采用 PBE+ U 方法的理论计算中, 考虑电子关联效应修正的 PBE+ U 计算结果虽未模拟获得 γ 相体模量先减小、后转变为 α 相后增大的特征, 但刻画了 γ 相和 α 相的体模量之间的相对大小差异^[33], 且在剪切模量方面获得了与实验一致的特征: 即发生相变处台阶式增大、相变后增大平缓的趋势.

图 4(a) 所示为 Ce 的 B/G 比值随压力变化. B/G 分别在 fcc 同构 γ - α 相变和 α - α' 相变发生的 0.8 GPa 附近和 5 GPa 附近呈现出显著的突变特征. 在 γ - α 相变处, 出现了明显的 B/G 比值下降,

表现出延性材料向脆性材料的转变. 采用 f-band 的 PBE 计算给出的结果更加偏向于脆性, 而采用 f-core 的 PBE 计算给出的结果更偏向于延性. PBE+ U 结果在 ~ 0.8 GPa 给出了与延性向脆性转变定性一致的结果, 但 B/G 的上升趋势比实验较为缓慢, 这与获得了相较实验更弱的体模量上升趋势有关. 为研究这一脆韧性变化的原因, 我们沿用常压下基于价电子填充数与柯西压力的分析框架, 进一步的价电子填充数 (图 4(b), (c)) 结果表明, 采用 f-band 的 PBE 计算结果中 s 轨道电子占比相较 f-core 的 PBE 计算明显偏少, 而 d, f 轨道电子占比更高. 说明在考虑 f-band 计算中, 方向性强的 d, f 轨道价电子在高压下成键作用更强. 我们同时在图 4(d) 给出了柯西压力 $C_{12}-C_{44}$ 随压力演化结果. 结果表明, f-band 计算结果的柯西压力为负, 键合作用的确呈现明显的共价性.

Yb 在常压及室温下以 fcc-Yb 相稳定存在, 在常温条件下, 当压力升至约 4 GPa 时发生 fcc $\rightarrow$ bcc

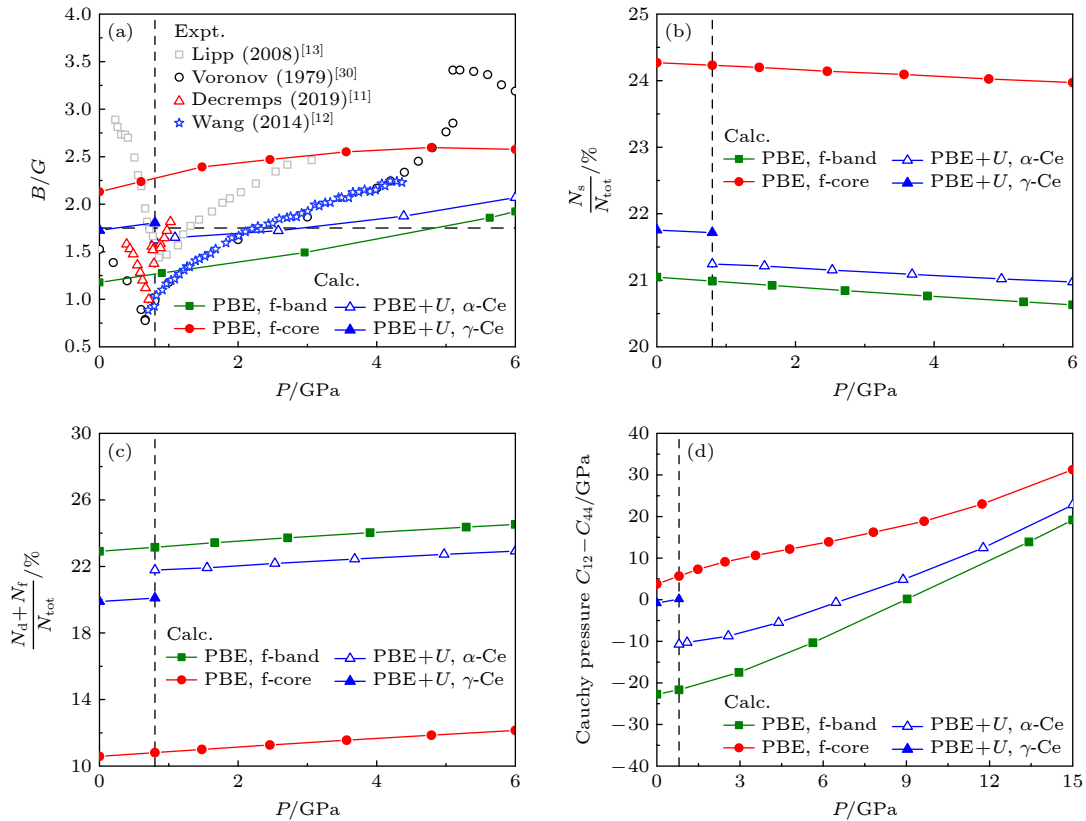


图 4 (a) B/G 随压强的变化关系, 并与已有的实验结果^[11–13,30] 进行比较; (b) s 价电子数随压强的变化; (c) d, f 价电子数随压强的变化; (d) 柯西压力 $C_{12} - C_{44}$ 随压强的变化

Fig. 4. (a) B/G ratio as a function of pressure. Comparisons with existing experimental results^[11–13,30] are provided. (b) The s-valence electron occupation as a function of pressure. (c) The d, f-valence electron occupation as a function of pressure. (d) Cauchy pressure ($C_{12} - C_{44}$) as a function of pressure.

(面心立方到体心立方) 结构相变, 形成高压 bcc-Yb 相. 在 4 GPa 以上至 15 GPa 范围内, Yb 会进一步经历 bcc→hcp 相和 hcp→fcc 相变^[34].

图 5 为 Yb 在 fcc 和 bcc 相下的焓差 ($\Delta H_{\text{fcc-bcc}}$) 随压力的变化, 且对比了两种 f 电子处理方式及 DFT+ U 修正的结果. f-core 明显高估了 fcc 结构的稳定性, 使预测的相变压力点 ($\Delta H = 0$) 偏高. 考虑 f-band 可以相对合理地描述 fcc-bcc 相变, 预测的相变压力点相较实验相变压力点 (4 GPa) 相对偏低, 而考虑 $U = 4$ eV^[35] 的电子关联效应修正后的相变压力点为 3.72 GPa, 与实验相变压力点非常接近.

图 6 进一步展示了 Yb 的模量与声速计算结果, 并与实验数据进行了对比. 在 4 GPa 附近, 实验测量的纵波声速与体模量存在不连续下降, 后逐渐回升. 横波声速与剪切模量则不连续上升, 后逐渐增大. 采用 f-band 与 PBE+ U 方法, 能够模拟获得体积模量的突降行为, 对于其他物性在 fcc-bcc 相交界处呈现增大趋势, 在临近相界位置处, PBE+ U

计算获得的剪切模量性质存在软化. 但 f-core 模拟获得的体积模量在 fcc-bcc 相交界处变化趋势为增加, 与实验相反.

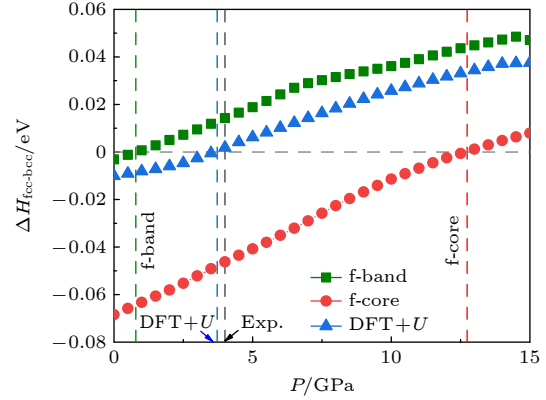


图 5 Yb 的 fcc-bcc 相焓差随压强的变化

Fig. 5. Enthalpy difference between fcc and bcc phase for Yb as a function of pressure.

图 7(a) 所示为 Yb 的 B/G 比值随压力的变化. 在 4 GPa 附近和 5.6 GPa 附近, 由于分别出现

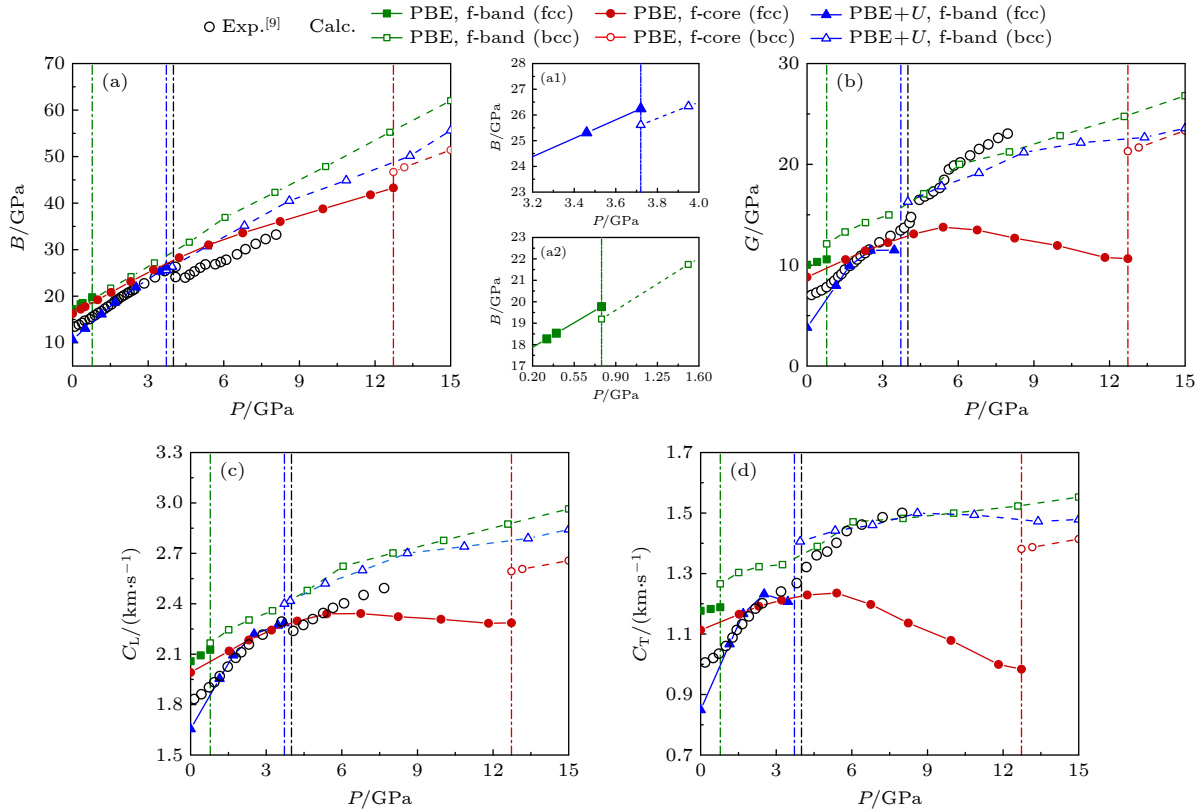


图 6 (a) Yb 的体模量随压强的变化, 小图为相变压力点附近体模量随压强的变化; (b) 剪切模量随压强的变化; (c) 纵波声速随压强的变化; (d) 横波声速随压强的变化. 并与已有的实验结果^[9] 进行比较

Fig. 6. (a) Bulk modulus for Yb as a function of pressure, with the inset showing the bulk modulus variation near the phase transition pressure. (b) Shear modulus as a function of pressure. (c) Longitudinal wave velocity C_L as a function of pressure. (d) Transverse wave velocity C_T as a function of pressure. Comparisons with existing experimental results^[9] are provided.

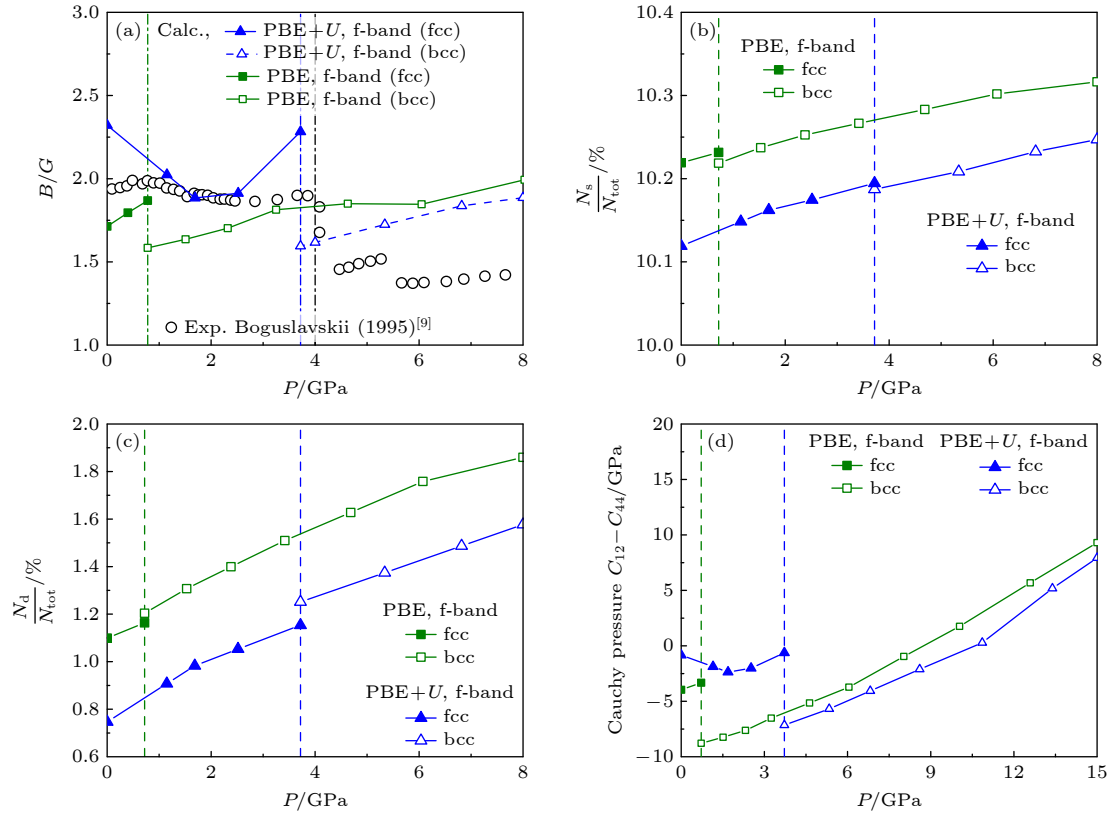


图 7 (a) 对于 Yb, B/G 随压强的变化, 并与已有的实验结果^[9] 进行比较; (b) s 价电子数随压强变化; (c) d 价电子数随压强变化; (d) 柯西压力 $C_{12}-C_{44}$ 随压强的变化

Fig. 7. (a) B/G ratio for Yb as a function of pressure. Comparisons with existing experimental results^[9] are provided. (b) The s-valence electron occupation as a function of pressure. (c) The d-valence electron occupation as a function of pressure. (d) Cauchy pressure ($C_{12}-C_{44}$) as a function of pressure.

了 fcc-bcc 相变和 bcc-hcp 相变, B/G 呈现出显著的不连续特征. 特别是, 在 fcc-bcc 相变过程中, 材料特性发生了由延性转变为脆性的定性转变. 采用 f-band 与 PBE+ U 计算获得的 B/G 能够定性地描述伴随着这一结构相变的延展性变化. 进一步的轨道填充数 (图 7(b), (c)) 分析结果表明, 随 fcc-bcc 相变, 采用 f-band 的 PBE, PBE+ U 方法均给出了 s 轨道电子占比逐渐降低, 而 d 轨道电子占比提高的表现. 这说明, fcc, bcc 相之间延展性的差异与 s 轨道电子向方向性更强的 d 轨道的填充转化有关. 为验证这一假设, 图 7(d) 展示了柯西压力 $C_{12}-C_{44}$ 随压力演化结果. 结果表明, 相变处的柯西压力出现了明显下降, 支持 bcc 态下键作用的共价性更强. 需要注意的是, 伴随压力作用下的 fcc-bcc 相变, Yb 由延性到脆性的转变与 Satikunvar 等^[36] 报道的在高温下发生的 fcc-bcc 相变具有一致的趋势, 即 bcc 相呈现更强的脆性.

以上我们分析了 Ce 与 Yb 的弹性性质随压力变化, 考虑 f 作为价电子的 f-band 方法相较 f-core

能够更好描述其声速、弹性性质演化, 特别是, 在 Ce 的 γ - α 相变和 Yb 的 fcc-bcc 相变前后均观察到了显著的延、脆性. 我们基于价电子数目与柯西压力的框架, 从电子成键作用角度开展了分析, 两者均与电子转移导致的更强共价性有关.

4 结 论

稀土金属因其独特的力学性能和压致相变行为受到凝聚态物理和材料科学的广泛关注. 本研究结合第一性原理计算与数据汇编, 系统整理了稀土金属在常压下的弹性数据, 基于价电子数目与柯西压力的框架探讨了稀土金属延展性与键合状态之间的关系, 以 Ce 与 Yb 为例, 讨论了高压下弹性性质演化与结构相变之间的联系, 并获得了不同第一性原理方法在稀土材料弹性性质计算方面的规律性表现.

结果表明, 常压下, 轻重稀土金属存在明显的脆韧性能差异, 这与随原子序数变化发生的 s, d 价

电子主导性变化密切相关, 重稀土键合作用共价性增强的特征与柯西压力降低、熔点普遍增高的特征表现一致. 在压力作用下, Ce 和 Yb 的脆韧性在相变处会发生明显改变, 两者均与电子转移导致的更强共价性有关. 在第一性原理方法表现方面, 在常压下, f-core 方法能够很好描述稀土金属的弹性及同族序列内变化趋势, 但为合理描述结构相变导致的弹性性质演化趋势, 将 f 电子作为价电子考虑是必要的. 在此基础上, 进一步考虑 f 电子强关联效应修正, 能够模拟获得与实验更加接近的弹性性质表现. 本研究为稀土材料的设计与优化提供了数据支持, 并对开发更加可靠的计算方法有所帮助.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行数据库 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00150> 中访问获取.

参考文献

- [1] McMahan A K, Huscroft C, Scalettar R T, Pollock E L 1998 *J. Comput. Aid Mol. Des.* **5** 131
- [2] Grimvall G 1999 *Thermophysical Properties of Materials* (Amsterdam: Elsevier)
- [3] Jia T T, Chen G, Zhang Y S 2017 *Phys. Rev. B* **95** 155206
- [4] Li W G, Kou H B, Zhang X Y, Ma J Z, Li Y, Geng P J, Wu X Z, Chen L M, Fang D N 2019 *Mech. Mater.* **139** 103194
- [5] Pugh S 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [6] Xu L, Li X, He Q, Yang J, Sun S L, Li J, Hu J B, Wu Q 2025 *J. Appl. Phys.* **137** 015902
- [7] Xie M Y, Li F X 2022 *Adv. Mech.* **52** 33 (in Chinese) [谢明宇, 李法新 2022 *力学进展* **52** 33]
- [8] Kittel C 1996 *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley)
- [9] Boguslavskii Y Y, Goncharov V A, Il'ina G G 1989 *J. Less-Common Met.* **147** 249
- [10] Jeong I K, Darling T W, Graf M J, Proffen T, Heffner R H, Lee Y, Vogt T, Jorgensen J D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 105702
- [11] Decremps F, Antonangeli D, Amadon B, Schmerber G 2009 *Phys. Rev. B* **80** 132103
- [12] Wang Z G, Bi Y, Xu L, Liu L 2014 *Mater. Res.* **1** 026501
- [13] Lipp M J, Jackson D, Cynn H, Aracne C, Evans W J, McMahan A K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 165703
- [14] Lipp M J, Jenei Z, Cynn H, Kono Y, Park C, Kenney-Benson C, Evans W J 2017 *Nat. Commun.* **8** 1198
- [15] Xu L, Wang Z G, Li Z G, Li X H, Yao S L, Li J, Zhou X M, Yu Y Y, Hu J B, Wu Q 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 074102
- [16] Söderlind P, Turchi P E A, Landa A, Lordi V 2014 *J. Phys. : Condens. Matter.* **26** 416001
- [17] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. A* **65** 349
- [18] Yang Z, Xian J W, Gao X Y, Tian F Y, Song H F 2024 *J. Chem. Phys.* **161** 194101
- [19] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B Condens Matter.* **50** 17953
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Delin A, Fast L, Johansson B, Eriksson O, Wills J M 1998 *Phys. Rev. B* **58** 4345
- [22] Ouyang Y F, Tao X M, Zeng F J, Chen H M, Du Y, Feng Y P, He Y 2009 *Physica B* **404** 2299
- [23] Seitz F, Turnbull D 1964 *Solid State Physics: Advance in Research and Applications* (New York: Academic press)
- [24] Material Properties <https://material-properties.org> [2025-03-19]
- [25] Stassis C, Gould T, McMasters O D, Gschneidner K A, Nicklow R M 1979 *Phys. Rev. B* **19** 5746
- [26] Pettifor D G 1992 *Mater. Sci. Tech.* **8** 345
- [27] Eberhart M E, Jones T E 2012 *Phys. Rev. B* **86** 134106
- [28] Kim S, Chen J, Cheng T, et al. PubChem 2025 update. 2025 *Nucleic Acids Res.* **53** D1516. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table/melting-point/> [2025-03-19]
- [29] Nikolaev A V, Tsvyashchenko A V 2012 *Phys. -Usp.* **55** 657
- [30] Voronov F F, Goncharova V A, Stal'gorova O V 1979 *J. Exp. Theor. Phys.* **49** 687
- [31] Chen J L, Kaltsoyannis N 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 11426
- [32] Eryigit S, Parlak C, Eryigit R 2022 *J. Phys. : Condens. Matter* **34** 295402
- [33] Tran F, Karsai F, Blaha P 2014 *Phys. Rev. B* **89** 155106
- [34] Chesnut G N, Vohra Y K 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1712
- [35] Morée J B, Amadon B 2018 *Phys. Rev. B* **98** 205101
- [36] Satikunvar D D, Bhatt N K, Thakore B Y 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 035107

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Elastic properties and their pressure dependence of rare earth metals^{*}

HUANG Chengning[#] LIU Beilei[#] WANG Yuechao[†] GAO Xingyu
XIAN Jiawei LIU Haifeng SONG Haifeng[‡]

(*National Key Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics
and Computational Mathematics, Beijing 100094, China*)

(Received 29 April 2025; revised manuscript received 23 May 2025)

Abstract

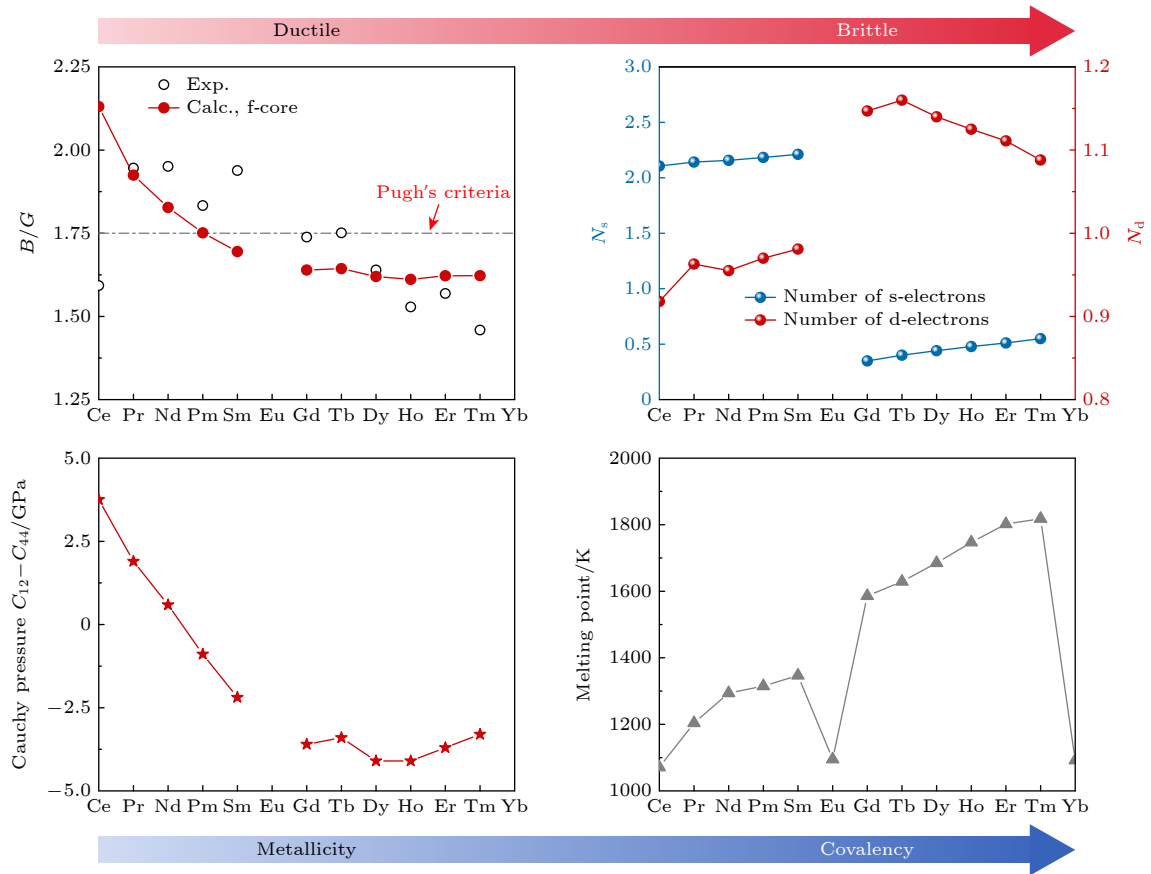
Rare earth metals are of significant importance in engineering and technological applications, and their unique f-electron-related behaviors have attracted widespread interest in condensed matter physics. In this work, we investigate the elastic properties of rare earth metals ranging from Ce to Yb by combining first-principles calculations with systematic data compilation. Taking Ce and Yb as representative cases, we investigate the evolution of their elastic properties under high-pressure conditions (0–15 GPa), and we systematically compare the simulation performances of different f-electron treatment approaches. The results indicate a significant difference in ductility between light and heavy rare earth metals under ambient pressure. Under pressure, the elastic properties of Ce and Yb undergo marked changes in phase transitions. Specifically, the B/G ratio, a key indicator of ductility, decreases from about 2.0 in light lanthanides to around 1.5 in heavy lanthanides, crossing the critical threshold of 1.75. Notably, during the fcc iso-structural phase transition in Ce and the fcc-bcc phase transition in Yb, a significant brittle-ductile transition is observed. These transitions are closely related to the bonding characteristics modulated by atomic number or pressure condition. For instance, as the atomic number increases, the Cauchy pressure ($C_{12}-C_{44}$) decreases with the variation of s and d valence electrons, indicating an enhanced covalent bonding tendency. In addition, this study reveals that simulating f-electrons as core electrons can adequately describe the elastic properties and trends of rare earth metals under ambient pressure. However, when modeling high-pressure structural phase transitions and their related elastic evolution, the method of treating f-electrons as valence electrons and performing electron correlation correction shows better accuracy. The datasets presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00150>.

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2021YFB3501503) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U2230401).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: yuechao_wang@126.com

[‡] Corresponding author. E-mail: song_haifeng@iapcm.ac.cn



Keywords: rare-earth materials, elastic properties, first-principles calculations

PACS: 71.20.Eh, 43.35.Cg, 63.20.dk

DOI: [10.7498/aps.74.20250574](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250574)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250574](https://cstr.net.cn/detail/32037.14.aps.74.20250574)

专题: 原子分子和材料物性数据

He⁺离子与 H₂O 分子碰撞的单电荷转移截面*

张煜¹⁾ 朱亚衍²⁾ 祁月盈^{1)4)†} 屈一至^{2)‡} 于晓东^{3)††}

1) (嘉兴大学机械工程学院, 嘉兴 314001)

2) (中国科学院大学光电学院, 北京 100049)

3) (南京邮电大学理学院, 物质结构与动力学前沿创新中心, 南京 210023)

4) (计算物理全国重点实验室, 北京 100088)

(2025 年 9 月 8 日收到; 2025 年 9 月 25 日收到修改稿)

太阳风中的 He 离子与 H₂O 分子碰撞的电荷转移截面是天体等离子体建模等领域所需的重要数据. 然而, 当前对应太阳风速度范围的中低能区 He⁺离子与 H₂O 分子碰撞的单电荷转移截面实验测量数据有限, 基于第一性原理的理论计算尚未开展. 本工作利用含时密度泛函非绝热耦合分子动力学模型, 计算了 1.33—1800 keV 宽能量范围内 He⁺离子与 H₂O 分子碰撞的单电荷转移截面. 模拟采用反转碰撞框架, 探究了电荷转移和电子离子耦合动力学, 发现 H₂O 分子的单电荷转移截面有较强的分子取向依赖特性, 并且低能区和高能区不同分子取向对截面的贡献有显著区别. 截面计算结果与已有的实验以及经典理论模型数据较为符合, 表明本文所用理论方法和数值框架不仅适用于处理非裸核离子和分子碰撞的电荷转移过程, 还能定量分析分子取向对截面的影响. 这为后续复杂碰撞体系的相关截面计算奠定了基础. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00193> 中访问获取.

关键词: 含时密度泛函理论, 离子碰撞, 电荷转移, 非裸核离子**PACS:** 31.15.ee, 34.70.+e, 95.30.Dr, 96.25.Qr**DOI:** 10.7498/aps.74.20251230**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251230

1 引言

离子碰撞是实验上揭示量子多体动力学、获取原子分子结构和微观动力学信息的重要手段^[1,2], 相关研究在天体与聚变等离子体、材料辐照以及重离子治癌等方面具有重要应用价值. 以高电荷态离子与原子分子碰撞导致的电荷转移^[3-5]为例, 该过程普遍存在于多种天体环境中, 是 X 射线天体物理学的重要研究内容之一. 实验及理论上获取可靠

的电荷转移截面数据并应用于天文建模, 有助于理解宇宙中 X 射线的产生机制^[6]以及测量分析天体环境的参数和性质^[7].

H₂O 分子是彗星大气的主要成分, 也是星际介质、原行星盘以及行星大气中天体化学过程以及生物体内生物化学过程的重要参与者. H⁺, He²⁺等太阳风离子以及 He⁺离子与 H₂O 分子碰撞的电荷转移截面是建模解释彗星探测器部分观测结果所需的关键数据^[8](例如距哈雷彗星不同距离处 H⁺, He⁺以及 He²⁺的密度), 并且这些截面数据的

* 国家自然科学基金 (批准号: 12104185, 12104019, 12374229, U2430208)、嘉兴市青年科技人才专项 (批准号: 2024AY40007) 和南京邮电大学引进人才自然科学研究启动基金 (批准号: NY223203) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yying_qi@zjxu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yzqu@ucas.ac.cn

†† 通信作者. E-mail: wandong.yu@njupt.edu.cn

精度会对所建模型的准确性以及解释力产生重大影响^[9]. 然而, 与 H^+ , He^{2+} 等裸核离子电荷转移截面具有大量数据^[7] 形成鲜明对比, 由于实验条件要求以及理论模拟复杂度相对较高, He^+ 离子这一非裸核离子与 H_2O 分子的电荷转移截面数据仍然相对匮乏.

实验上, 对本文所关注的与 H_2O 分子碰撞后 He^+ 离子形成 He 原子的单电荷转移 (single charge transfer, SCT) 过程, 仅有少数研究开展截面测量. 早年, 电荷转移截面的测量精度较低, 比如 20 世纪 70—80 年代 Koopman^[10] 以及 Rudd 等^[11] 分别测量了 70—1400 eV, 5—450 keV 能量范围内 He^+ 离子碰撞的 SCT 截面, 实验误差可达 15% 以上. 随着离子源以及粒子探测等实验技术的发展, 截面测量精度有明显提高. 2000 年, Greenwood 等^[9] 测量了能量为 1, 2, 3 和 5 keV 的 $^3\text{He}^+$ 离子碰撞的 SCT 截面, 实验误差小于 7% (个别数据误差小于 4%), 并排除了入射离子亚稳态对截面测量的影响. 除上述直接测量得到的 SCT 截面数据之外, 另有几项研究所测截面数据经过处理后, 可间接得到 He^+ 离子的 SCT 截面, 或者可对该截面进行一定程度地评估限定. Rudd 等^[12] 以及 Sataka 等^[13] 分别测量了 5—350 keV, 30—1800 keV 能量范围内 He^+ 离子与 H_2 , O_2 分子碰撞的 SCT 截面. 借助布拉格加和规则 (Bragg additivity rule)^[14] 处理以上截面数据, 即 $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = \sigma(\text{H}_2) + \sigma(\text{O}_2)/2$, 可以推测出相应能量范围内 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面. 2008 年, Garcia 等^[15] 测量了 500, 750 和 1000 keV He^+ 离子单电子俘获下 H_2O 分子电离解离碎片的截面, 如 H_2O^+ , OH^+ , H^+ , O^+ 以及 O^{2+} , 这些碎片的截面可与 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面进行比较. 需要指出, 由于布拉格加和规则本身的局限性^[7] 以及解离碎片未与碰撞后形成的 He 原子符合测量, 上述非直接测量的截面数据仅具有一定的参考价值.

在理论处理方面, 对 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面开展的研究非常有限, 且仅停留在经典势垒模型和参数拟合上^[16,17], 计算精度低, 无法满足实验需求. 理论处理的难点以及复杂性主要体现在对非裸核入射离子以及复杂分子靶的准确处理上: 入射离子可能处于激发态并且包含多个参与碰撞的活跃电子; 复杂分子靶具有多中心 (多个原子核), 并包含振动、转动等多自由度. 目前, 对

于少电子少中心碰撞体系, 已有较准确的模拟结果. 比如, 基于原子轨道密耦理论, Zhang 等^[18] 计算了 0.25—150 keV/u 的 N^{5+} 离子和 H_2 分子碰撞的电荷转移截面, 截面数据精度高, 与实验符合较好. 但是, 该方法尚未拓展至复杂分子靶, 无法处理包含 4 个原子核、9 个活跃电子的 $\text{He}^+-\text{H}_2\text{O}$ 碰撞, 而准确处理 H_2O 等复杂分子靶正是理论和数值方法急需拓展的重要研究目标之一. 由此, 在兼顾计算精度和效率的基础上, 含时密度泛函非绝热耦合分子动力学 (time-dependent density-functional theory non-adiabatically coupling with molecular dynamics, TDDFT-MD) 模型已经成为准确描述离子和复杂分子碰撞的首选理论方法. TDDFT-MD 在处理中高能区 (一般指 10 keV/u 以上) 离子和复杂分子碰撞时, 能给出较准确的电荷转移截面、电离截面、碎片质量分布和分子离子碎裂动力学等信息^[19–21].

综上所述, 当前 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面理论及实验数据均十分稀缺, 尤其是第一性原理模拟数据. 一方面, 在 450 keV 以上的中高能区缺乏直接测量的截面实验数据, 而在对应于太阳风速度范围的 100 keV 以下中低能区则缺少理论计算, 经典理论方法在此能区甚至失效. 另一方面, 第一性原理模拟数据的缺失极大限制了对复杂碰撞体系中电荷转移过程的全面认识. 因此, 在宽能量范围内对 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面开展具有较高精度的理论计算十分必要. 本工作基于 TDDFT-MD 模型, 对 1.33—1800 keV 能量范围内 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 过程进行了第一性原理计算, 所得截面可为相关领域研究提供可靠数据支持. 计算结果与已有的实验和理论数据对比验证表明, 本研究所采用的理论方法在处理非裸核离子和复杂分子碰撞的电荷转移过程方面具有较好的准确性和适用性.

2 理论和数值方法

本工作采用 TDDFT-MD 处理 He^+ 离子与 H_2O 分子的碰撞过程, 该方法已成功应用于处理裸核或非裸核离子与原子分子碰撞的电荷转移过程, 详细介绍可见文献^[20, 22–24]. 实际处理时, 通过求解含时 Kohn-Sham 方程获得电子轨道波函数, 用 Ehrenfest 动力学描述原子核运动:

$$i \frac{\partial \varphi_j(r, \sigma, t)}{\partial t} = [T + V_H[\rho](r, t) + V_{xc}[\rho](r, t) + v_n(r, \{R(t)\})] \varphi_j(r, \sigma, t),$$

$$M_I \frac{d^2 R_I(t)}{dt^2} = -\nabla_{R_I} \left[\int d^3r \rho(r, t) v_n(r, \{R(t)\}) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{N_{\text{ion}}} \frac{Z_I Z_J}{|R_I(t) - R_J(t)|} \right],$$

其中, $\varphi_j(r, \sigma, t)$ 是第 j 个电子的 Kohn-Sham 波函数; T 为电子的动能算符; V_H , V_{xc} 以及 v_n 分别为含时 Hartree 势、交换关联势以及电子-离子相互作用势; N_{ion} 代表离子总数; M_I , R_I 以及 Z_I 分别是第 I 个离子的质量、坐标以及携带的电荷. 总密度 ρ 是全部单电子轨道密度的和:

$$\rho(r, t) = \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r, \sigma, t)|^2,$$

其中, N 是电子总数. 由此可知, TDDFT-MD 中原子核受力不仅和原子核之间的库仑力有关, 还和电子总密度在全空间的分布有关.

为准确分析电荷转移动力学并更准确地提取电子俘获概率, 对非裸核离子碰撞采用反转碰撞框架开展计算^[20]. 在该框架中, He^+ 离子作为静止的靶, 而把 H_2O 分子作为沿某一方向入射的炮弹粒子. He^+ 离子的单电子俘获概率 $P_{1,0}$ 与离子入射能量 E 、碰撞参数 b 以及 H_2O 分子的空间取向有关, 本工作用粒子数投影方法 (particle number projection, PNP) 对其进行提取, 具体可见文献^[20]. PNP 方法将三维全空间分割成入射离子和靶体系两个子空间, 能给出粒子数算符在子空间投影的期望值, 已成功用于处理平均场模型中入射粒子和靶体系之间的电子 (或原子核) 转移、角动量转移等问题.

将 H_2O 分子某取向下的 $P_{1,0}$ 对碰撞参数 b 在

一定范围内进行积分, 可得到该取向下的 He^+ 离子的 SCT 截面 $\sigma_{1,0}$, 即:

$$\sigma_{1,0} = 2\pi \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} b P_{1,0} db.$$

最后, 将 H_2O 分子不同取向下的截面进行算术平均, 从而得到某入射能量下 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面.

实验中, H_2O 分子一般具有各种不同的随机空间取向, 因此 He^+ 离子可能从各个不同的角度与 H_2O 发生碰撞. 为准确考虑 H_2O 的空间取向效应, 原则上需要采用蒙特卡罗模拟方法尽可能模拟不同的分子取向, 最后再对不同分子取向的电荷转移截面取平均. 实际理论处理时, 不可能进行无限多次的碰撞模拟, 因此本工作在考虑 H_2O 分子对称性的基础上, 总共选取 3 个具有代表性的分子取向, 如图 1 所示. 图 1(a) 中分子在 xoy 为平面, 入射速度平行于分子对称轴. 相对于图 1(a), 图 1(b) 中的分子绕对称轴旋转了 90° , 而图 1(c) 将分子的对称轴在 xoy 平面内旋转了 90° . 本工作最后与实验对比的截面数据, 是对上述 3 个方向下计算结果的算术平均.

本工作使用 OCTOPUS 程序^[25] 完成. 在反转碰撞框架下, He^+ 离子被固定放置在 $(0, -5 \text{ a.u.}, 0)$ 坐标处, 经过结构优化的 H_2O 分子其质心的初始位置设为 $(-20 \text{ a.u.}, -5 \text{ a.u.} + b, 0)$. 在此碰撞框架中, 对水分子的电子轨道波函数添加了相位因子 $e^{-iu \cdot r}$, 以保证其直线近似下的伽利略变换不变性^[26], 其中 u 是入射离子和靶分子之间的初始相对运动速度, r 是轨道波函数中的电子坐标. 初始时刻, H_2O 分子以某一入射速度朝 x 轴正方向运动, 碰撞参数 b 则沿着 y 轴正方向增大, 范围为 $0-9 \text{ a.u.}$ 含时 Kohn-Sham 方程和原子核坐标的演化分别采用 Approximated enforced time-reversal

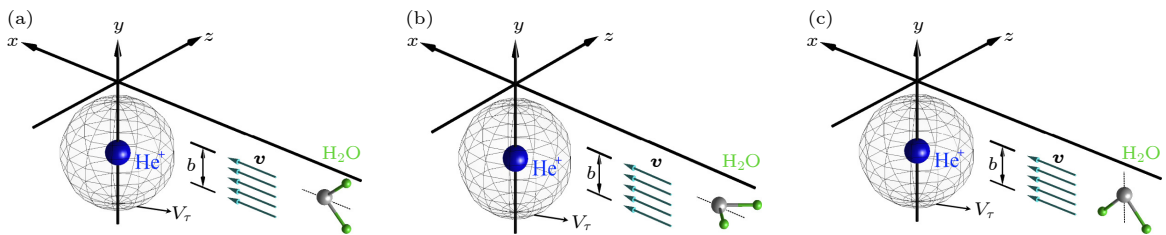


图 1 反转碰撞框架下 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞示意图, 其中 (a)–(c) 代表 3 种不同分子取向, V_r 为离子俘获电子的空间
Fig. 1. Schematic of He^+ - H_2O collisions with (a)–(c) three different molecular orientations in the inverse collision framework. V_r is the electron capture region of He^+ ion.

symmetry 和 Velocity Verlet 算法^[27], 使用模守恒赝势描述芯电子波函数^[28] 以及局域密度近似描述电子之间的相互作用^[29]. 计算空间大小为 $80 \text{ a.u.} \times 50 \text{ a.u.} \times 50 \text{ a.u.}$, 格点尺寸为 0.27 a.u. . 为防止电子波函数在计算空间边界发生反射, 在边界处采用 $\sin^2$ 形式的吸收势, 厚度为 5 a.u. . 以 He^+ 离子坐标为球心考虑一球形空间作为离子俘获电子的空间 V_r , 其半径设置为 10 a.u. , 称之为俘获半径. 动力学模拟总时长为 40 fs . 当碰撞总能量在 100 keV 以下时, 演化步长为 $6.04 \times 10^{-3} \text{ fs}$, 100 keV 以上时, 演化步长为 $2.42 \times 10^{-3} \text{ fs}$. 上述关键参数均已经过收敛性测试, 以保证计算结果可靠. 本文统一使用原子单位制, 以 a.u. 表示.

3 结果与讨论

图 2(a) 为计算得到的 $1.33\text{--}1800 \text{ keV}$ 能量范围内 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面 (黑色数据点). 在此宽能量范围内整体上看, 本工作 SCT 截面计算结果与已有的实验测量值以及理论计算值较为符合. 在 $1.33\text{--}16 \text{ keV}$ 范围内, SCT 截面对离子入射能量的依赖性较弱, 基本不随碰撞能量发生变化, 截面值约为 $6.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. 当离子入射能量高于 16 keV 后, SCT 截面随能量升高而下降. 离子入射能量高至 1800 keV 时, SCT 截面下降了两个数量级. 这表明当碰撞能量过高时, 离

子与分子相互作用时间极短, 电子俘获概率降低, 从而造成电荷转移截面下降. 此时, 相比电子俘获, 电子电离机制将占据主导地位. 此现象也存在于 H^+ 与 N_2 , H_2O 分子碰撞中^[21,22].

在小于 10 keV 的低能区, 截面计算结果与 Greenwood 等^[9] 的高精度测量值符合. 在大于 400 keV 的高能区, 当前没有直接测量的截面值, 只有基于布拉格加和规则得到的“间接”截面值. 本工作在此能区的计算结果与之吻合, 也与 Murakami 等^[16] 基于单粒子模型的基生成方法得到的计算结果十分接近. 在 $16\text{--}200 \text{ keV}$ 能量范围内, 本工作未能重现 Rudd 等^[11] 的直接测量截面值的变化趋势, 没能复原在 25 keV 附近的峰值结构, 与实验值相差 $10\%\text{--}40\%$. 注意到 Rudd 等^[11] 10 keV 以下的实验值与 Greenwood 等^[9] 的高精度测量值在大小以及变化趋势上也存在明显差别, 并且 Greenwood 等^[9] 在实验中排除了亚稳态 He^+ 离子对 SCT 截面的影响. 因此, 1985 年 Rudd 等^[11] 的截面测量实验所用束流可能纯度不够高, 混有一定比例的亚稳态 He^+ 离子. 亚稳态离子的存在可能导致电荷转移截面测量受到一定程度的影响, 并改变电荷转移截面对碰撞能量的依赖关系^[30].

开展 TDDFT-MD 模拟时选取了不同的分子取向, 因此本研究可考察 H_2O 分子不同取向对 He^+ 离子碰撞 SCT 截面的影响. 如图 2(b) 所示, 随着离子入射能量升高, 不同方向下 SCT 截面的大

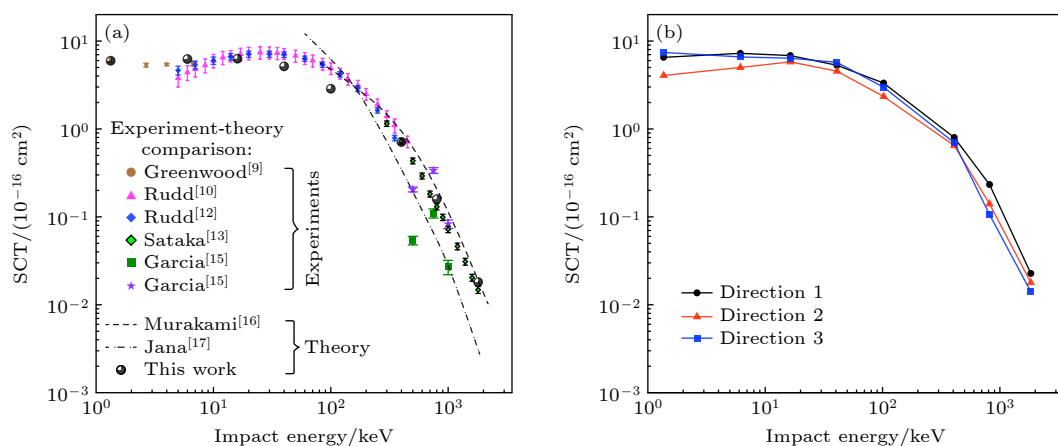


图 2 (a) He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的单电荷转移截面以及 (b) 不同分子取向对截面的贡献 (a) Rudd 等^[12] 以及 Sataka 等^[13] 数据是基于布拉格加和规则得到的截面, Garcia 等^[15] 数据分别是 He^+ 离子单电子俘获下产生的 H_2O^+ 截面以及所有碎片离子截面之和; (b) 方向 1, 2, 3 分别对应图 1(a)–(c) 三个分子取向

Fig. 2. (a) SCT cross sections of $\text{He}^+\text{-H}_2\text{O}$ collisions; (b) SCT cross sections under different molecular orientations. In panel (a), the data of Rudd et al.^[12] and Sataka et al.^[13] are deduced by the Bragg additivity rule, while the data of Garcia et al.^[15] are the cross sections of H_2O^+ fragments or all ionic fragments produced by the single capture of He^+ collisions. Directions 1–3 in panel (b) correspond to the molecular orientations in Fig. 1(a)–(c).

小关系产生了明显变化, 可见 H_2O 分子取向对 SCT 截面确有显著影响. 离子入射能量较高时, 不同方向下的 SCT 截面相差较小, 而当能量较低 (小于 10 keV) 时, 各分子取向下的 SCT 截面差别较大. 比如 1.33 keV 时, 不同方向对截面的贡献大小相差可达 1.8 倍. 从离子-分子有效作用时间角度看, 碰撞能量较高时, 入射离子和靶的相互作用时间相对更短, 这一定程度上使分子的取向信息变得“模糊”, 因此能量高时不同分子取向的截面差别相对较小. 而当能量较低, 离子-分子作用时间相对较长, 分子取向效应得以凸显. 整体上看, 方向 1 (见图 1(a)) 对截面的贡献基本保持最大. 碰撞能量在 400 keV 附近是一个明显的分界线: 400 keV 以下, 方向 2 (见图 1(b)) 对截面贡献最小; 而 400 keV 以上时, 方向 3 (见图 1(c)) 对截面的贡献最小. 这样的结果可能和 He^+ 离子穿过更稠密的电子云有关. 相比之下, 方向 1 中的入射离子不仅掠过 O 原子的电子云, 还在 $b = 1$ a.u. 左右和 H 原子发生单中心散射, 因此截面值相对较大. 反之, 方向 2 中 He^+ 离子仅掠过 O 原子, 而方向 3 中的 He^+ 离子和两个 H 原子发生了双中心作用. 随着碰撞能量增大, 这种双中心散射效应对入射离子轨迹的修饰作用越发明显, 导致 He^+ 离子和 H_2O 分子相互作用时间变短, 从而使方向 3 的截面值减小. 不同碰撞能量下 3 个分子取向对应的 SCT 截面数值以及相应的平均值已列于表 1 中.

表 1 He^+ 离子与 H_2O 分子不同分子取向下的 SCT 截面以及平均值

Table 1. SCT cross sections of $\text{He}^+-\text{H}_2\text{O}$ collisions under different molecular orientations and corresponding average values.

He ⁺ 离子 能量 E/keV	单电荷转移截面 $\sigma_{1,0}/(10^{-16} \text{ cm}^2)$			
	方向1	方向2	方向3	平均值
1.33	6.4895	4.0354	7.3813	5.9687
6	7.2039	4.9772	6.5549	6.2453
16	6.7987	5.7614	6.3374	6.2992
40	5.2655	4.5122	5.6925	5.1567
100	3.3082	2.3264	2.9646	2.8664
400	0.7949	0.6441	0.6932	0.71073
800	0.2321	0.1397	0.1057	0.15917
1800	0.0226	0.0178	0.0140	0.018133

为揭示 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面更多细节信息, 我们以方向 1 为例讨论俘获半径、碰撞参数以及弛豫时间对 SCT 概率 ($2\pi b P_{1,0}$)

的影响, 其他分子取向和碰撞能量的结论也一致. 图 3(a) 展示了不同俘获半径下 40 keV 的 He^+ 离子以方向 1 碰撞的 SCT 概率随碰撞参数的变化规律. 可见俘获半径分别为 10, 15 以及 20 a.u. 时, SCT 概率变化曲线几乎保持一致. 仅在碰撞参数为 1 a.u. 附近 (见插图), SCT 概率稍显差别, 大小相差约 2.5%. 3 种俘获半径下 SCT 截面的差别小于 1%, 说明本工作中可将俘获半径合理设置为 10 a.u. 具体来看, SCT 概率曲线的峰值出现在碰撞参数 $b = 2.33$ a.u. 处, 反映出碰撞时电荷转移过程倾向于小碰撞参数、近核碰撞的特点. 在 $b = 1$ a.u. 左右的碰撞参数区间, 恰好对应 He^+ 离子和 H 原子发生近乎正碰的范围, 因此 SCT 概率的数值差异相对较大. 总体上看, SCT 主要发生在碰撞参数 $b < 4$ a.u. 的区间. 当碰撞参数大于 6 a.u. 时, 由于 He^+ 离子和 H_2O 分子之间相互作用微弱, SCT 变得难以发生. 而当碰撞参数大于 8 a.u. 时, SCT 概率接近于零, 表明当前所选取的碰撞参数范围, 即 0—9 a.u., 足以准确计算截面.

图 3(b) 为 40 keV He^+ 离子碰撞不同俘获半径下 SCT 概率的含时演化曲线, 这里选取图 3(a) 中峰值附近, 即碰撞参数 $b = 2.33$ a.u. 的 SCT 概率做具体分析. 不同俘获半径下, SCT 概率演化曲线的趋势相似. 约 2 fs 以后, 各概率均逐渐趋于收敛稳定. 演化至约 40 fs 时, 如图 3(b) 中 Region A 所示, 各概率基本保持不变, 相差甚小. 这表明理论计算中俘获半径 10 a.u. 以及模拟总时长 40 fs 选取的合理性. 在演化时间小于 2 fs 的区域, 如图 3(b) 中 Region B 所示, SCT 概率发生剧烈变化, 这是因为发生了离子-分子碰撞电荷转移过程. 离子-分子碰撞过程在亚飞秒的极短时间尺度内完成, 对应于演化时间小于 1 fs 区域中 SCT 概率尖锐的峰, 俘获半径越大, 电子越早被俘获, 该尖峰越先出现. 1 fs 后, 随着 H_2O 分子离开计算空间, SCT 概率逐渐攀升. 最终整个碰撞过程结束后, SCT 概率趋于稳定.

同时, 从图 3 可知, V_r 这一描述 He^+ 离子俘获半径的关键参数对电荷转移截面有两方面影响. 首先, V_r 对近核碰撞下的电子转移概率有较明显影响, 但对积分截面影响不大. 其次, 不同 V_r 值仅在入射离子与靶分子相距较近时影响电荷转移概率曲线随时间的变化关系, 即 H_2O 分子逃出 He^+ 离子俘获范围所用时长不同, 但对最终电荷转移概率的影响可忽略不计.

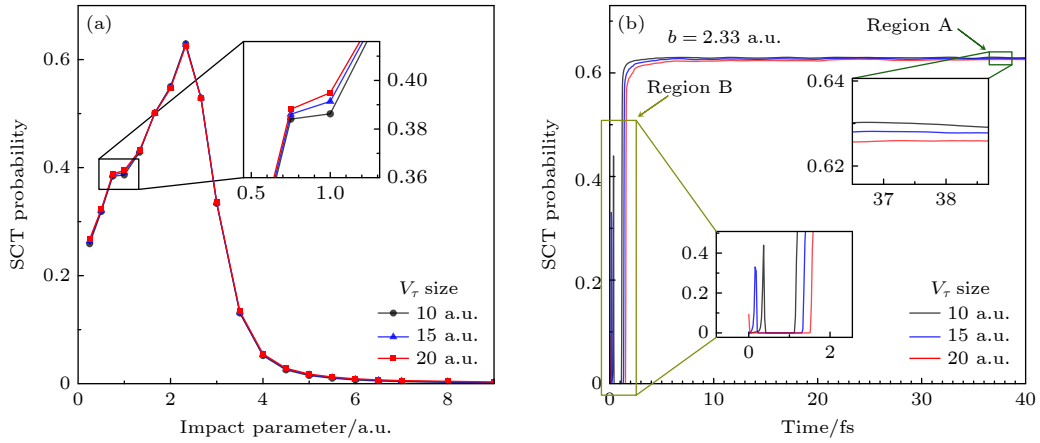

 图 3 He^+ 离子不同俘获半径下 SCT 概率随 (a) 碰撞参数和 (b) 模拟时间的变化

 Fig. 3. SCT probabilities as a function of (a) impact parameter and (b) simulation time under different He^+ capture radii.

He^+ 离子与 H_2O 分子的碰撞涉及原子核运动、电荷转移、分子电离和碰撞完成后电子密度的弛豫过程, 以图 4 展示的电子密度含时演化情况进一步解析碰撞动力学. $t = 0$ 时刻, He^+ 离子与 H_2O 分子的电子密度均处于基态, 其中 H_2O 分子以一定速度朝 He^+ 离子运动. 在最初的 2 fs 内, 可观察到碰撞导致非常剧烈的电子激发. $t = 0.61$ fs 时, H_2O 分子距离 He^+ 离子较近, 两者之间已经有一定程度的相互作用, 并且 H_2O 分子左侧出现明显跟随的电子密度. 随着碰撞过程继续, $t = 1$ fs 时, 电子密度被剧烈激发. 随着时间演化至 1.74 fs, H_2O 分子几乎到达计算空间边缘, 即将离开. 被激发的 He^+ 离子随后独自停留在计算空间中弛豫演化. 当 $t = 2.61$ fs 时, He^+ 离子右侧仍有明显的电子密度分布, 这是 H_2O 分子离开后拖拽所致. 随着这部分电子到达计算空间边缘并被吸收边界吸收后, 空间内的

电子密度分布逐渐不再出现显著变化. 最终, 电子密度稳定地局域分布在激发后的 He^+ 离子周围. 由此完成 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 过程, 整个过程大约持续 40 fs. 本研究利用 TDDFT-MD 方法模拟得到原子核和电子密度空间分布的实时演化, 清晰地展现了非裸核离子与复杂分子碰撞过程中的电子或电荷转移情况.

4 结 论

本研究基于 TDDFT-MD, 在 1.33—1800 keV 的宽能量范围内, 成功计算了非裸核 He^+ 离子与 H_2O 分子这一复杂碰撞体系的 SCT 截面. 在计算过程中, 细致考察了分子取向、入射离子俘获半径、碰撞参数以及弛豫时间对 SCT 概率或截面的影响. 本研究的截面计算结果与已有的实验值以及理论值较为符合, 并发现 400 keV 左右不同分子取向对 SCT 截面的贡献存在明显的拐点, 即低于 400 keV 时, 方向 2 对截面贡献最小, 高于 400 keV 时, 方向 3 对截面的贡献最小. 此外, 在小于 10 keV 的低能区以及大于 400 keV 的高能区, 计算结果与已有的截面值十分吻合. 在 16—200 keV 能量范围内, 本研究对截面有约 10%—40% 的低估. 通过对比分析实验数据, 发现该能区的偏差和早年实验测量中离子束流可能混有一定比例的亚稳态离子有关. 通过提取含时演化电子密度, 本研究还揭示了 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞 SCT 过程的动力学信息.

针对 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞 SCT 截面数据严重缺乏的现状, 本工作提供了一批较为可靠的截面数据, 对太阳风等离子体建模具有一定参考价

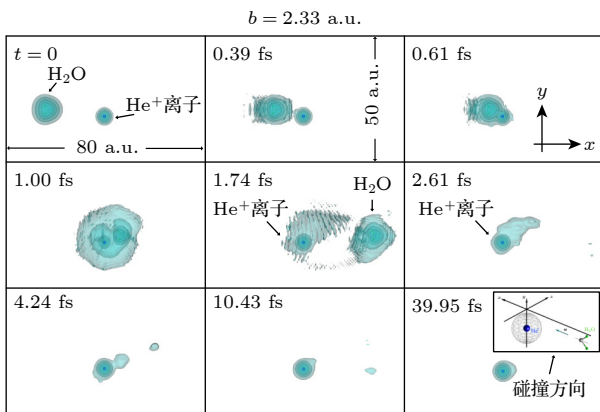

 图 4 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞计算空间内的电子密度分布图

 Fig. 4. Snapshots of the electronic density distribution inside the simulation box for He^+ - H_2O collisions.

值. 与此同时, 本工作表明 TDDFT-MD 方法在处理非裸核入射离子和复杂分子靶的电荷转移方面具有较好的准确性和适用性, 这为其他复杂碰撞体系的相关截面计算铺平了道路. 同时, TDDFT-MD 模型用 Ehrenfest 分子动力学将原子核运动处理成点粒子, 还能一定程度上处理分子振动、转动效应和温度效应. 为更全面理解离子-分子碰撞电荷转移过程, 今后还可以继续深入探索散射离子的激发态动力学、靶分子碎裂和电荷迁移等复杂过程, 也可结合激光外场做碰撞调控相关研究. 最后, 希望在 16—200 keV 能区有更多截面测量数据出现, 以更好检验提升理论方法的可靠性.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00193> 中访问获取.

参考文献

- [1] Aumayr F, Ueda K, Sokell E, Schippers S, Sadeghpour H, Merkt F, Gallagher T F, Dunning F B, Scheier P, Echt O, Kirchner T, Fritzsche S, Surzhykov A, Ma X, Rivarola R, Fojon O, Tribedi L, Lamour E, Crespo López-Urrutia J R, Litvinov Y A, Shabaev V, Cederquist H, Zettergren H, Schleberger M, Wilhelm R A, Azuma T, Boduch P, Schmidt H T, Stöhlker T 2019 *J. Phys. B* **52** 171003
- [2] Ma X W, Zhang S F, Wen W Q, Huang Z K, Hu Z M, Guo D L, Gao J W, Najjari B, Xu S Y, Yan S C, Yao K, Zhang R T, Gao Y, Zhu X L 2022 *Chin. Phys. B* **31** 093401
- [3] Wu Y J, Meng T M, Zhang X W, Tan X, Ma P F, Yin H, Ren B H, Tu B S, Zhang R T, Xiao J, Ma X W, Zou Y M, Wei B R 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 240701 (in Chinese) [吴怡娇, 孟天鸣, 张献文, 谭旭, 马蒲芳, 殷浩, 任百惠, 屠秉晟, 张瑞田, 肖君, 马新文, 邹亚明, 魏宝仁 2024 物理学报 **73** 240701]
- [4] Niu J J, Zhang W W, Qi Y Y, Gao J W 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 153402 (in Chinese) [牛佳洁, 张唯唯, 祁月盈, 高俊文 2025 物理学报 **74** 153402]
- [5] Lin X H, Lin M J, Wang K, Wu Y, Ren Y, Wang Y, Li J W 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 152501 (in Chinese) [林晓贺, 林敏娟, 王堃, 吴勇, 任元, 王瑜, 李婕维 2025 物理学报 **74** 152501]
- [6] Wei B R, Zhang R T 2025 *Sci. Sin. Phys. Mech. Astron.* **55** 250008 (in Chinese) [魏宝仁, 张瑞田 2025 中国科学: 物理学
- [7] Wedlund C S, Bodewits D, Alho M, Hoekstra R, Behar E, Gronoff G, Gunell H, Nilsson H, Kallio E, Beth A 2019 *Astron. Astrophys.* **630** A35
- [8] Fuselier S A, Shelley E G, Goldstein B E, Goldstein R, Neugebauer M, Ip W H, Balsiger H, Rème H 1991 *Astrophys. J.* **379** 734
- [9] Greenwood J B, Chutjian A, Smith S J 2000 *Astrophys. J.* **529** 605
- [10] Koopman D W 1968 *Phys. Rev.* **166** 57
- [11] Rudd M E, Itoh A, Goffe T V 1985 *Phys. Rev. A* **32** 2499
- [12] Rudd M E, Goffe T V, Itoh A, DuBois R D 1985 *Phys. Rev. A* **32** 829
- [13] Sataka M, Yagishita A, Nakai Y 1990 *J. Phys. B* **23** 1225
- [14] Bragg W H, Kleeman R 1905 *Lond. Edinb. Phil. Mag. J. Sci.* **10** 318
- [15] Garcia P M Y, Sigaud G M, Luna H, Santos A C F, Montenegro E C, Shah M B 2008 *Phys. Rev. A* **77** 052708
- [16] Murakami M, Kirchner T, Horbatsch M 2012 *Phys. Rev. A* **86** 022719
- [17] Jana D, Purkait K, Halder, Purkait M 2021 *Eur. Phys. J. D* **75** 245
- [18] Zhang Y W, Gao J W, Wu Y, Zhou F Y, Wang J G, Sisourat N, Dubois A 2020 *Phys. Rev. A* **102** 022814
- [19] Wang F, Hong X H, Wang J, Kim K S 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 154308
- [20] Yu W D, Gao C Z, Sato S A, Castro A, Rubio A, Wei B R 2021 *Phys. Rev. A* **103** 032816
- [21] Hong X H, Wang F, Wu Y, Gou B C, Wang J G 2016 *Phys. Rev. A* **93** 062706
- [22] Yu W D, Gao C Z, Zhang Y, Zhang F S, Hutton R, Zou Y, Wei B R 2018 *Phys. Rev. A* **97** 032706
- [23] Qin S, Gao C Z, Yu W D, Qu Y Z 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 063101
- [24] Zhang H H, Yu W D, Gao C Z, Qu Y Z 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 043101
- [25] Tancogne-Dejean N, Oliveira M J, Andrade X, Appel Heiko, Borca C H, Breton G L, Buchholz F, Castro A, Corni S, Correa A A, Giovannini U D, Delgado A, Eich F G, Flick J, Gil G, Gomez A, Helbig N, Hübener H, Jestädt R, Jornet-Somoza J, Larsen A H, Lebedeva I V, Lüders M, Marques M A L, Ohlmann S T, Pipolo S, Rampp M, Rozzi C A, Strubbe D A, Sato S A, Schäfer C, Theophilou I, Welden A, Rubio A 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 124119
- [26] Vignale G 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3233
- [27] Gómez Pueyo A, Marques M A, Rubio A, Castro A 2018 *J. Chem. Theory Comput.* **14** 3040
- [28] Goedecker S, Teter M, Hutter J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 1703
- [29] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [30] Imai T W, Kimura M, Gu J P, Hirsch G, Buenker R J, Wang J G, Stancil P C, Pichl L 2003 *Phys. Rev. A* **68** 012716

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Single charge transfer cross sections of $\text{He}^+\text{-H}_2\text{O}$ collisions^{*}ZHANG Yu¹⁾ ZHU Yayan²⁾ QI Yueying^{1)4)†} QU Yizhi^{2)‡} YU Wandong^{3)††}1) (*College of Mechanical Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China*)2) (*School of Optoelectronics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)3) (*Frontier Innovation Center for Structure and Dynamics of Matter, School of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China*)4) (*National Key Laboratory of Computational Physics, Beijing 100088, China*)

(Received 8 September 2025; revised manuscript received 25 September 2025)

Abstract

The charge transfer cross sections of collisions between He ions in the solar wind and H_2O molecule constitute essential data required for the astrophysical plasma modeling. However, experimental measurements of single charge transfer (SCT) cross sections for $\text{He}^+\text{-H}_2\text{O}$ collisions at low-to-intermediate energies (corresponding to the velocity range of the solar wind) are extremely scarce, and first-principle theoretical calculations have not been conducted. In this study, employing the time-dependent density functional theory nonadiabatically coupled with the molecular dynamics, the SCT cross sections are calculated for $\text{He}^+\text{-H}_2\text{O}$ collisions over a broad energy range of 1.33–1800 keV. An inverse collision framework is used to investigate the charge transfer dynamics and electron-ion coupling processes. It is found that the SCT cross section exhibits a strong dependence on the molecular orientation. Furthermore, there are significant differences in the contributions of different molecular orientations to the cross section between low-energy and high-energy regions. The computed cross section results show good agreement with the existing data obtained from experiments and classical theoretical models. This indicates that the present theoretical method and numerical framework are not only applicable to handling the charge transfer processes in collisions between dressed ions and molecules but also enable the quantitative analysis of the effect of molecular orientation on the cross section. This study lays a foundation for cross section calculations of complex collision systems. The datasets presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00193>.

Keywords: time-dependent density-functional theory, ion collision, charge transfer, dressed ion**PACS:** 31.15.ee, 34.70.+e, 95.30.Dr, 96.25.Qr**DOI:** [10.7498/aps.74.20251230](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251230)**CSTR:** [32037.14.aps.74.20251230](https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2025-1230)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12104185, 12104019, 12374229, U2430208), the Jiaxing Young Sci-Tech Talent Special Program, China (Grant No. 2024AY40007), and the Natural Science Research Start-up Foundation of Recruiting Talents of Nanjing University of Posts and Telecommunications, China (Grant No. NY223203).

[†] Corresponding author. E-mail: yueying_qi@zjxu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yzqu@ucas.ac.cn

^{††} Corresponding author. E-mail: wandong.yu@njupt.edu.cn

专题: 原子分子和材料物性数据

温稠密和热稠密极端条件下的物质黏性 研究进展及数据评估*

程宇清¹⁾ 刘海风²⁾ 李琼^{2)†} 王帅创²⁾ 王丽芳²⁾ 方俊²⁾
高兴誉²⁾ 孙博²⁾ 宋海峰²⁾ 王建国²⁾

1) (北京科技大学数理学院, 北京 100083)

2) (北京应用物理与计算数学研究所, 计算物理国家重点实验室, 北京 100094)

(2025 年 7 月 1 日收到; 2025 年 9 月 6 日收到修改稿)

温稠密和热稠密极端条件下的物质黏性在诸多场景有着重要应用, 例如: 惯性约束聚变靶丸设计、天体结构演化研究、极端条件下界面不稳定性 and 混合发展规律研究等. 由于黏性实验技术能够达到的温压范围非常有限, 因而, 极端条件下物质黏性数据的获取方式主要是通过理论计算. 本文阐述了计算温稠密和热稠密极端条件下物质黏性的多种理论方法, 包括以量子分子动力学模拟 (QMD) 为代表的数值模拟方法和以随机游走屏蔽势黏性模型 (RWSP-VM) 为代表的解析公式. 通过评估从低原子序数到高原子序数的多种单质 (H, C, Al, Fe, Ge, W, U) 的黏性数据, 讨论了各种方法的适用条件, 评估了各种解析公式的可靠性和适用范围. 可以看到, 数值模拟方法获得的数据量以及覆盖范围仍然有限, 不同的数值模拟方法之间还存在一定分歧, 解析公式仍然是快速获取大量黏性数据的可靠方式. 基于物理建模和模拟数据的拟合公式, 例如单质等离子体 (OCP) 模型、集成的 Yukawa 黏性模型 (IYVM) 等, 兼顾了模拟数据的精度和解析计算的效率. 基于物理建模的 RWSP-VM, 不依赖于模拟数据, 却在较宽温压范围内具有与模拟数据相当的精度, 是获取温稠密和热稠密物质黏性数据的高效方法. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00180> 访问获取.

关键词: 黏性, 分子动力学, 第一性原理计算, 动力学理论

PACS: 51.20.+d, 52.65.Yy, 31.15.A-, 05.20.Dd

DOI: 10.7498/aps.74.20250861

CSTR: 32037.14.aps.74.20250861

1 引言

温稠密物质 (warm dense matter, WDM) 通常指温度和密度超过常态几个数量级情况下的物质^[1], 粗略估计对应温度为几到十几电子伏特 (electron volt, eV, $1 \text{ eV} \approx 1.16 \times 10^4 \text{ K}$), 压力为百万大气压或更高^[2]; 而热稠密物质 (hot dense matter, HDM) 则对应更高的温度, 通常为几百 eV 到几十万 eV^[3]. WDM 和 HDM 都处于高温高

压的极端条件, 该条件下物质的输运性质, 尤其是黏性 (又称黏滞系数) 数据对许多应用领域起着重要作用. 例如, 惯性约束聚变中的靶丸设计^[4]、天体结构演化的研究^[5]、极端条件界面不稳定性 and 混合的发展^[6].

极端条件物质的黏性数据获取在实验上较为困难, 数据量很稀少. 因此, 研究者们通过理论计算方法得到极端条件的黏性. 通常包括两类方法, 一类是分子动力学 (molecular dynamics, MD) 模拟, 另一类是基于物理图像建立模型.

* 计算物理全国重点实验室基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: li_qiong@iapcm.ac.cn

通过 MD 模拟,可以得到给定条件下的系统内各粒子的运动状态,进而计算所需的物理量.对于黏性的计算,可以使用 Green-Kubo 公式^[7].在 MD 模拟中,量子分子动力学 (quantum molecular dynamics, QMD) 模拟是一个较为准确的方法.因为 QMD 的核心是基于第一性原理,这使得在计算动力学过程中可以对粒子间的相互作用势不做任何人为的假设.考虑的主要是库仑势结合电子云的屏蔽效应.其中,电子结构可通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算,而离子的运动则可来自于离子和电子共同贡献的势计算. Alfé 和 Gillan^[8] 开创性地使用 QMD 计算了液态 Al 和 Fe-S 的黏性.王帅创等使用 QMD 分别计算了 Al (密度为 4.27 g/cm³, 温度为 0.5—1 eV)^[9] 和 Pu (密度为 15.7—20.1 g/cm³, 温度为 0.1—1 eV)^[10] 的黏性,均对应液态区域.王聪等使用 QMD 计算了 Be (密度为 5 g/cm³, 温度为 1—10 eV)^[11] 和 Fe (密度为 20 g/cm³, 温度为 1—15 eV)^[12] 的黏性,均对应于液态到 WDM 区域.李大芳等^[13] 使用 QMD 计算了 H—He 混合物 (密度为 0.3—2.3 g/cm³, 温度为 0.1—8 eV) 的黏性,对应液态到 WDM 区域.李治国等^[14] 使用 QMD 也计算了 H—He 混合物 (密度为 1 g/cm³, 温度为 0.4—1 eV) 的黏性,对应液态区域.王朝棋等^[15] 使用 QMD 计算了 Ne (密度为 0.9—10 g/cm³, 温度为 0.1—10 eV) 和 Kr (密度为 1.5—12 g/cm³, 温度为 0.1—10 eV) 的黏性,对应液态到 WDM 区域.程宇清等^[16] 通过结合 QMD 和深度学习方法构建了 Al 的深度势能 (deep potential, DP),并利用 DP 通过 MD 模拟计算了 Al (密度为 2.35—4.27 g/cm³, 温度为 0.1—5 eV) 的黏性,对应液态到 WDM 区域.由于粒子间相互作用可以直接使用 DP 而不必在 MD 模拟时的每一步利用 DFT 等方法重新计算,使得大大降低了模拟时的计算耗时.

此外,侯永等^[17] 开发了平均原子超网链近似 (average atom model combined with the hypernetted chain approximation, AAHNC) 方法,通过结合平均原子 (average atom, AA) 模型^[18,19] 与超网链 (hypernetted chain, HNC)^[20–22],可以降低计算消耗,从而增加模拟时允许的原子数目. AA HNC 通常对于液态到 WDM 区域的计算效果较好.

对于更高温度或密度的物质,即 HDM,仅基于第一性原理的 QMD 不再是一个合适的方法.

原因主要有两个^[23].第一,当温度增加时,保证 QMD 模拟准确性的 Kohn-Sham 轨道^[24] 数目将迅速增加,从而大大增加了计算的消耗,使得温度高于 10 eV 以上的计算变得极为困难;第二, QMD 模拟采用的电子-离子相互作用通常用一个赝势描述,该赝势假设核电子和价电子之间有明确的分别.然而在高压情况下,所有的电子包括核电子迟早都会被电离,使得以上假设不再适用.因此,对于 HDM 需要采取更合适的方法,无轨道分子动力学 (orbital-free molecular dynamics, OFMD) 就是一种对 HDM 更适应的方法^[23,25].它主要针对需要计算轨道的电子动能自由能项做了 Thomas-Fermi 展开^[26],这样不需要计算轨道,同时大大降低了计算消耗.

尽管 MD 方法可以有效地计算极端条件的物质黏性,然而若需要大量的黏性数据,其计算消耗仍然较大.因此,针对极端条件开发合适的方法及模型计算黏性是非常有必要的.

Daligault 等^[27] 发展了一种无需分子动力学模拟即可计算极端条件黏性的方法.他们利用平均原子 (AA) 模型^[28,29] 计算关联函数,进而得到有效势;将该势代入有效势理论 (effective potential theory, EPT)^[30,31] 可直接计算出黏性.他们首先使用该方法 (简记为 EPT+AA) 计算了 H (密度 8 g/cm³, 温度 1—100 eV) 和 Fe (密度 7.85 g/cm³, 温度 10—500 eV) 的黏性.

Haxhimali 等^[32] 通过结合利用 Yukawa 势的 Chapman-Enskog 输运理论 (CEY)^[33] 和 Murillo 建立的 Yukawa 黏性模型 (Yukawa viscosity model, YVM)^[34] 建立了一个混合动力学黏性 (hybrid kinetics-molecular dynamics, KMD) 模型. KMD 模型可以计算从强耦合到弱耦合较大范围内的黏性,其中强耦合和弱耦合区域的准确性分别取决于 YVM 和 CEY 的准确性.

Johnson 等^[35] 建立了一个集成的 Yukawa 黏性模型 (integrated Yukawa viscosity model, IYVM). IYVM 是在 YVM^[34] 基础上的一个改进,通过更多的模拟数据,将 YVM 中几个固定的参数设定为可变的参数并进行更精确的拟合.因此, IYVM 相对于 YVM 适用范围更广,更加准确.

Stanton 和 Murillo^[36] 基于 Boltzmann 方程和库仑对数 (Coulomb logarithm),并利用 Chapman-Enskog 输运理论^[33] 建立了一个输运模型 (Stanton-

Murillo transport, SMT). SMT 将若干相关的复杂函数通过参数拟合方式给出了相对简洁的表达式, 从而提供了可以计算黏性的解析表达式. SMT 的适用范围随着屏蔽参数 κ 的增加而增加.

Arnault^[37] 通过将束缚电子在每个原子核周围偏离均匀背景 (凝胶) 的自由电子密度部分组合, 进行了 MD 模拟. 结合模拟数据及几个其他人提出的黏性公式, 通过拟合参数给出了强耦合到弱耦合区的一个黏性表达式. 该方法可称为赝离子凝胶 (pseudo-ion in jellium, PIJ) 模型.

Daligault 等^[38] 给出了一个在 $\kappa = 0$ 条件下计算单质等离子体 (one component plasma, OCP) 的黏性公式, 其中的参数是用他们的 MD 模拟数据进行拟合. 该公式主要适用于弱耦合区, 因为当耦合参数 Γ 较大时, 会导致 $\kappa = 0$ 的近似不再适用, 从而使该公式不适用.

程宇清等^[39,40] 通过详细解析 WDM 和 HDM 的特性, 基于高速粒子随机运动以及由于屏蔽效应导致的屏蔽势假设, 给出了一个无需拟合参数的解析公式, 用于计算 WDM 和 HDM 的黏性. 本文将该模型及其扩展模型统称为随机游走屏蔽势黏性模型 (random-walk shielding-potential viscosity model, RWSP-VM). 经过研究验证^[39,40], RWSP-VM 具有普适性、准确性、解析性及高效性等特点. 换言之, 该模型可以使用解析公式实现绝大多数单质准确、迅速的计算, 从低原子序数 (低 Z) 到高原子序数 (高 Z).

总体而言, 极端条件物质的黏性可以通过 MD 模拟和物理建模的方式获得. 不同的方法其准确性、普适性、适用范围均有差异.

本文将详细介绍几种计算极端条件物质黏性的方法, 包括 OFMD, AAHNC, EPT+AA, KMD, YVM, IVYM, SMT, PIJ, OCP 以及 RWSP-VM. 由于 RWSP-VM 的普适性、准确性、解析性及高效性, 将它与各个方法对多种单质的黏性计算结果进行对比分析, 包括 H, C, Al, Fe, Ge, W 以及 U, 通过综合评估黏性数据, 最后给出对于黏性计算的合理建议. 本文使用的数据一部分来源于已发表文献的结果, 一部分来源于本文提到的模型公式计算的结果. 需要注意的是, 由于已发表文献中的黏性数据不能涵盖所有的元素, 所以, 针对每个元素, 本文并不能使用上述所有方法进行评估. 在尽可能使用多种方法时, 会因此忽略那些没有已知数据的方法.

2 黏性重要物理量

在进行 MD 模拟时, 经过长步数的计算后, 得到每步的应力张量等物理量, 然后需要使用 Green-Kubo 公式^[7] 进行计算得到黏性:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \sigma_{\alpha\beta}(0) \sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle dt, \quad (1)$$

其中, V 是系统的体积; $\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_i p_{i\alpha} p_{i\beta} / m_i + \sum_i r_{i\alpha} f_{i\beta} \right)$ 是应力张量的非对角元, 下标 i 表示粒子的序号, 下标 $\{\alpha, \beta\} = \{x, y, z\}$ 代表笛卡尔直角坐标系的方向分量, m 是质量, p 和 r 分别为动量和坐标, f 是受力. 计算黏性时, 通常使用这 5 个应力张量 σ_j 分别计算出黏性 η_j , $\sigma_1 = \sigma_{xy}$, $\sigma_2 = \sigma_{yz}$, $\sigma_3 = \sigma_{zx}$, $\sigma_4 = (\sigma_{xx} - \sigma_{yy})/2$, $\sigma_5 = (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})/2$, 并取平均值得到最终的黏性 $\eta = \frac{1}{5} \sum_{j=1}^5 \eta_j$.

在进行物理建模时, 会涉及离子间的相互作用, 主要为库仑相互作用, 因此不可避免地会使用平均电离度 $\bar{Z}$, 计算 $\bar{Z}$ 的准确性将影响到最终黏性计算的准确性. 尽管平均电离度 $\bar{Z}$ 并没有统一的定义^[23], 但是通常可以被定义为离子被电离出的电子数的平均值, 即 $\bar{Z} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^Z j n_j$, 其中 n_j 是系统里电离 j 个电子 (或净电荷数为 j) 的离子数密度, n 是总离子数密度.

对于 WDM 和 HDM, 我们已在文献^[39] 的图 2 中对多种计算 $\bar{Z}$ 的方法进行了对比评估, 得到的结论是, Thomas-Fermi (TF) 模型^[41] 由于其准确性和使用时的便捷性, 是一个合适的计算 $\bar{Z}$ 的方法. 本文产生黏性数据使用的 $\bar{Z}$ 均由 TF 型计算得到. More^[42] 给出了由 TF 模型计算 $\bar{Z}$ 的拟合公式, 详细见附录 A.

其余重要的参数以及本文使用符号所表示的物理量均已列在附录 B 的表 B1 中. 其中耦合参数 Γ 描述系统的耦合强度, Γ 越小, 耦合越弱, 对应更高的温度或 (和) 更低的密度. 屏蔽参数 κ 描述系统的屏蔽效果, κ 越小, 屏蔽效果越小, 对应更高的温度. 电子简并参数 θ 描述系统的电子简并程度, θ 越大, 简并越弱, 对应更高的温度.

尽管对 WDM 没有一个严格的定义, 但是可以用 θ 对 WDM 作一个粗略的估计, 即 WDM 对应 θ 数量级接近 1 的情况^[4]. 由此, HDM 则对应温度比 WDM 更高的区域. 更具体地, 在本文中,

不妨粗略定义 $0.1 < \theta < 10$ 为 WDM, 而 $\theta < 0.1$ 和 $\theta > 10$ 分别定义为液态区和 HDM 区.

值得强调的是, 尽管本文对于几种方法在液态区的黏性也给予了少量分析和评价, 但是本文的重点仍是对极端条件即 WDM 和 HDM 黏性的评估, 因此最后给出对于黏性计算的建议也只针对 WDM 和 HDM.

3 分子动力学方法

本节内容将主要介绍 3 种 MD 方法, 从基于第一性原理的 QMD 出发, 到改进的分别适用于 HDM 和 WDM 高效计算的 OFMD 和 AAHNC.

3.1 量子分子动力学 (QMD)

量子分子动力学 (QMD), 也可称为第一性原理分子动力学. 在 Alfe 和 Gillan 的工作中^[8], 他们的模拟是基于 DFT、赝势以及平面波基组, 其中的电子-离子相互作用由超软 Vanderbilt 赝势描述^[43]. 通常, QMD 模拟可以使用 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件包, 每一步 MD 都会计算电子基态, 这样可以在每个时间步上提供一个不错的电子电荷密度, 从而减少达到自洽所需要的循环次数. 通过如此的 MD 模拟, 得到每一个时间步的应力张量, 而后代入 Green-Kubo 公式, 即 (1) 式, 即可获得黏性数据. 一般而言, QMD 模拟对大部分液态区的表现都较为准确, 且计算消耗在可接受范围. 但是, 正如引言所述, 当温度增加时, 其计算消耗将迅速增加, 且所使用的赝势假设不再成立, 导致当过渡到 WDM 特别是 HDM 区域, 传统的 QMD 逐渐变得难以适用. 因此, 在这些区域需要对 QMD 进行改进.

3.2 无轨道分子动力学 (OFMD)

无轨道分子动力学 (OFMD)^[23,25] 是其中一种针对 QMD 的改进方法, 可用于模拟 HDM. 在此区域, 由于高温高压条件下的 DFT 计算瓶颈在于轨道的计算, OFMD 提供了一种不需要计算轨道的方法, 其具体思路如下. 电子系统的自由能 $F(n, T)$ 通过其密度的隐函数表示:

$$F(n_e) = U_{ee}(n_e) + U_{ei}(n_e) + F_{xc}(n_e) + F_e(n_e), \quad (2)$$

其中, U_{ee} 是 Hartree 电子-电子相互作用, U_{ei} 是电

子-离子相互作用, F_{xc} 是交换关联项, F_e 是电子动能自由能. 电子密度 n_e 可以表示为

$$n_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3)$$

其中 n_i 是量子态 i 的 Fermi-Dirac 分布, ψ_i 是量子态 i 的波函数.

在 (2) 式中, 只有 F_e 需要计算轨道, 其他的几项只需要涉及电子密度 $n_e(\mathbf{r})$. 如果将 F_e 用 Thomas-Fermi 展开^[26], 那么将不需要计算轨道. 到此, (2) 式的所有项都可以严格地通过实密度泛函方法得到. 涉及 OFMD 相关物理量的具体计算可以参考文献^[23]. 当在局部密度近似中考虑交换关联项的贡献, 并使用 Thomas-Fermi 近似来表示动态电子自由能, 则一般认为 OFMD 是处于 Thomas-Fermi-Dirac 水平的, 并由此产生出了 Thomas-Fermi-Dirac 分子动力学 (TFDMD); 如果忽略交换关联项的贡献, 则可称为 Thomas-Fermi 分子动力学 (TFMD)^[44].

3.3 平均原子超网链近似 (AAHNC)

平均原子超网链近似 (AAHNC)^[17] 是另一个针对 QMD 的改进方法, 可用于模拟 WDM. 在此区域多种效应同时存在, 需要一致妥善处理, 如部分电离、电子简并、束缚态能级位移、压致电离、离子-离子强耦合, 尤其是对于电子-离子耦合系统的精确描述. AAHNC 是平均原子 (AA) 模型^[18,19] 和超网链 (HNC) 近似方法^[20-22] 的结合. 在计算电子结构时使用 AA 模型, 同时其他离子对电子结构的影响使用 HNC. 由于 WDM 不再适用弱耦合近似, 关联函数不能再热运动的小微扰处理, 需要考虑更高阶的关联项. 这可以使用流体理论的积分方程得到: 引入直接关联函数 $c_{\alpha\beta}(r)$, 其与总关联函数 $h_{\alpha\beta}$ 关系可通过 Ornstein-Zernike 方程表示为^[20]

$$h_{\alpha\beta}(r) = c_{\alpha\beta}(r) + \sum_{\gamma} \int d\mathbf{r}' c_{\alpha\gamma}(r') h_{\gamma\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (4)$$

然后使用 HNC 闭合关系得到关联函数 $g_{\alpha\beta}(r)$:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \exp \left[-\frac{\phi_{\alpha\beta}(r)}{k_B T} + h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r) \right]. \quad (5)$$

AAHNC 具体计算步骤如下.

- 1) 首先给定一个初始的关联函数; 2) 计算初始的电子势; 3) 基于该电子势求解狄拉克方程 (Dirac equation), 并且得到化学势及电子密度; 4) 用旧的关联函数计算新的电子势; 5) 判断电子

结构是否自洽, 若否, 则重复 3)—4) 步骤, 直到自洽; 6) 基于该电子结构并根据改进的 Gordon-Kim 方法^[45,46] 计算离子-离子对势; 7) 使用 HNC 近似计算新的关联函数, 并与旧的关联函数对比, 判断离子结构的结果是否收敛, 若否, 则从步骤 2) 开始按照顺序再算一次, 直到收敛. 最后得到的是自洽 (收敛) 的电子和离子结构. 利用电子和离子结构, 即可进行 MD 模拟.

由于 AAHNC 电子结构的计算考虑了离子对电子结构的影响, 这种处理方式能够更准确地计算电子和离子之间的相互作用.

此外, 侯永等利用 AAHNC 方法, 分别结合经典分子动力学 (classical molecular dynamics, 简记为 CMD) 和 Langevin 分子动力学 (Langevin molecular dynamic, 简记为 LMD) 模拟计算了 Al, Fe, U 的黏性^[39,47,48]. CMD 在计算每步时对于每个离子的牛顿方程只考虑离子间的相互作用力, LMD 则在此基础上加入了由于电子-离子相互作用而导致离子额外受到的摩擦力. 对于 HDM, 由于存在大量电离的电子, 电子对离子的动力学影响将变得重要, 因此 LMD 的考虑将会更合理一些.

4 物理建模

当对黏性数据有大量需求时, MD 模拟将不是一个高效的方法. 本节将介绍若干种模型方法, 可以快速地计算相应范围的黏性.

4.1 有效势理论结合平均原子模型 (EPT+AA)

通过使用有效势理论 (EPT)^[30,31] 结合平均原子 (AA) 模型, 以及由经典离子和量子电子流体混合 (即双组分等离子体, two-component plasma, TCP)^[28,29] 所满足的液体理论的积分方程 (即 Ornstein-Zernike 方程), 可以不需要进行 MD 模拟的方法即可计算物质的黏性^[27]. EPT+AA 主要分为两个部分, 一个是 EPT, 核心物理量为有效势 $\phi_{\alpha\beta}(r)$, 将其代入 Chapman-Enskog 的输运理论可以得到包括黏性在内的各种输运系数; 另一个是 AA-TCP, 输出的核心物理量为径向分布函数 $g_{\alpha\beta}(r)$ (又称关联函数), 使用它即可迅速得到 $\phi_{\alpha\beta}(r)$. 接下来将详细介绍各个物理量的计算方法.

在 AA-TCP 方法中, 等离子体被看成是全部的、球对称的赝原子, 即一个带有电荷 Z 的原子核以及它的 Z 个电子, 电子是束缚或自由的. 一个赝原子的电子结构可由 DFT 的 AA 模型确定. TCP 的物理描述为: 离子使用经典方法描述, 电子流体使用量子方法描述, 其中, 离子定义为原子核及其束缚的电子组成的实体, 它带有电荷 Z , 用于中和离子电荷的屏蔽电子组成了电子流体. 对于赝原子分子动力学 (pseudo-atom molecular dynamics, PAMD) 模拟, 其势函数记为 $V_{\alpha\beta}(r)$. 通过解带有 $V_{\alpha\beta}(r)$ 和 $g_{\alpha\beta}(r)$ 的 Ornstein-Zernike 方程^[49,50], 可以得到 $g_{\alpha\beta}(r)$. 详细可见文献^[50] 的 (1)—(6) 式.

在 EPT 方法中, 有效势可由上述得到的径向分布函数表示为

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = -k_B T \ln [g_{\alpha\beta}(r)]. \quad (6)$$

获得 $\phi_{\alpha\beta}(r)$ 后, 将其作为 Chapman-Enskog 输运理论的输入物理量代入, 详见下文.

二体碰撞的散射角可以表示为

$$\Theta(b, u) = \int_{r_0}^{\infty} \frac{b}{\sqrt{1 - b^2/r^2 - 2\phi_{\alpha\beta}(r)/(\mu_{\alpha\beta}u^2)}} \frac{dr}{r^2}, \quad (7)$$

其中, α 和 β 用于标记粒子种类, 对于单质可取 $\alpha = \beta$; $\mu_{\alpha\beta} = m_{\alpha}m_{\beta}/(m_{\alpha} + m_{\beta})$ 是约化质量; $u = |\mathbf{v}_{\alpha} - \mathbf{v}_{\beta}|$ 是两个碰撞粒子的相对速度 (若 $\alpha = \beta$ 则 $u = |\mathbf{v}_{\alpha} - \mathbf{v}'_{\alpha}|$); b 是碰撞参数; r_0 是最近距离, 可由 (7) 式分母的最大根计算得到, 即 $1 - \frac{b^2}{r_0^2} - \frac{2\phi_{\alpha\beta}(r_0)}{\mu_{\alpha\beta}u^2} = 0$. 于是, l 阶动量转移散射截面可以表示为

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(l)}(u) = 2\pi \int_0^{\infty} [1 - \cos^l(\pi - 2\Theta)] b db. \quad (8)$$

并且记 $\sigma_0 = \frac{\pi q_{\alpha}^2 q_{\beta}^2}{\mu_{\alpha\beta}^2 v_{\alpha\beta}^4}$ 作为参考散射截面, q_{α} 和 q_{β} 分别为粒子 α 和 β 的电荷量, 热速度平方 $v_{\alpha\beta}^2 = 2E_{\alpha}^{(k)}/m_{\alpha} + 2E_{\beta}^{(k)}/m_{\beta} = 2k_B T/\mu_{\alpha\beta}$, $E_{\alpha}^{(k)}$ 为第 α 种粒子的动能. 进而, (l, k) 阶的“广义库仑对数”可以表示为

$$\Xi_{\alpha\beta}^{(l,k)} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{\sigma_{\alpha\beta}^{(l)}}{\sigma_0} \xi^{2k+3} \exp(-\xi^2) d\xi, \quad (9)$$

其中, $\xi \equiv u/v_{\alpha\beta}$. 并且, 记 $\Xi_{\alpha\beta} = \Xi_{\alpha\beta}^{(1,1)}$ 为最低阶项. 然后, 参考碰撞频率可以表示为

$$\nu_{\alpha\beta} \equiv \frac{16\sqrt{\pi}q_{\alpha}^2q_{\beta}^2n_{\beta}}{3m_{\alpha}\mu_{\alpha\beta}v_{\alpha\beta}^3}\Xi_{\alpha\beta}, \quad (10)$$

其中, n_{β} 是第 β 种粒子的数密度. 最后, (l, k) 阶的碰撞积分可以表示为

$$\Omega_{\alpha\beta}^{(l,k)} = \frac{3}{16} \frac{m_{\alpha}}{\mu_{\alpha\beta}} \frac{\nu_{\alpha\beta}}{n_{\beta}} \frac{\Xi_{\alpha\beta}^{(l,k)}}{\Xi_{\alpha\beta}}. \quad (11)$$

上述 (7)–(11) 式可在文献 [30] 的 (6)–(11) 式或文献 [33] 中找到.

最终, 将 (11) 式代入 Chapman-Enskog 输运理论, 黏性的 1 阶近似公式可由文献 [33] 的 (9.84) 式或文献 [32] 的 (25) 式表示为

$$\eta_{\text{EPT}} = [\eta_{\text{CE}}]_1 = \frac{5}{8} \frac{k_{\text{B}}T}{\Omega_{\alpha\beta}^{(2,2)}}, \quad (12)$$

式中, $\alpha = \beta$ 表示该公式适用于计算单质的黏性.

Daligault 等 [27] 利用 EPT+AA 方法计算了 H 和 Fe 的黏性. 根据计算结果, 该方法在 WDM 和 HDM 区域与 QMD 和 OFMD 的结果符合很好. 但是, 当温度继续降低时, 相对 MD 的计算结果, 该方法计算的黏性偏小. 这是因为, 系统所有粒子的动能及势能均对黏性有贡献, 而 EPT+AA 使用了 Chapman-Enskog 输运理论的公式, 该公式考虑的主要是动能对黏性的贡献. 当温度较高时, 动能的贡献远大于势能, 占主导地位, 这使得 EPT+AA 在较高温度对黏性的估计较为准确. 当温度较低时, 势能的贡献将变得不能忽略, 甚至会起主导作用, 这使得仅考虑了动能贡献的 Chapman-Enskog 理论对黏性有所低估, 即 EPT+AA 在较低温度会低估黏性. 根据 Daligault 的对比结果, EPT+AA 的适用范围估计为 $\Gamma < 30$.

4.2 混合动力学黏性模型 (KMD)

混合动力学黏性模型 (KMD) [32] 是一种结合了 2 种黏性模型的混合模型. 其中一种是 Chapman-Enskog 输运理论 [33] 结合 Yukawa 势, 另一种是由 Murillo 建立的 Yukawa 黏性模型 [34]. 尽管原文对于该模型的简称为 KMD, 但是 MD 模拟是为了分析弱耦合和强耦合分别适合哪个模型, 从而将两个模型混合后得到的最终模型. 因此, 在该模型建立后实际上不需要 MD 模拟. 故本文将该方法放在模型部分.

Haxhimali 等 [32] 采用 MD 模拟, 计算了温度在 100—500 eV, 离子数密度在 10^{25} cm^{-3} , Ar 粒子

数百分比在 0—50% 的氘-氩 (D-Ar) 混合物的黏性. 其中, 离子间的相互作用势使用屏蔽的库仑势, 即 Yukawa 势:

$$\phi(r) = \frac{q^2}{r} \exp(-r/\lambda), \quad (13)$$

其中, λ 为屏蔽距离. 在此, 给出几个可能用到的取值: 电子导致的屏蔽距离 λ_{e} , 离子导致的屏蔽距离 λ_{i} , 总屏蔽距离 λ_{tot} , 有效德拜屏蔽距离 λ_{effD} , 分别表示如下:

$$\lambda_{\text{e}} \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \sqrt{(k_{\text{B}}T)^2 + \left(\frac{2}{3}E_{\text{F}}\right)^2}}{n_{\text{e}}e^2}}, \quad (14\text{a})$$

$$\lambda_{\text{i}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_{\text{B}}T}{nZ^2e^2}}, \quad (14\text{b})$$

$$\lambda_{\text{tot}} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_{\text{i}}^{-2} + \lambda_{\text{e}}^{-2}}}, \quad (14\text{c})$$

$$\lambda_{\text{effD}} = \sqrt{\lambda_{\text{tot}}^2 + a_{\text{ws}}^2}, \quad (14\text{d})$$

其中 MD 模拟使用了 $\lambda = \lambda_{\text{e}}$.

4.2.1 CEY

KMD 的第 1 种模型 CEY [32,33] 使用公式已由 (12) 式给出 $\eta_1 = [\eta_{\text{CE}}]_1$, 但是, 在计算 $\Omega_{\alpha\beta}^{(l,k)}$ 时, 使用的势函数为 Yukawa 势 (13) 式 (而不是 EPT-AA 通过相关函数给出的势), 且 $\lambda = \lambda_{\text{effD}}$.

Haxhimali 等 [32] 将 KMD 的 MD 模拟数据和 CEY 的结果对比发现, 温度越高, 两者符合越好; 温度越低, 两者相差越大. 这是因为 MD 模拟考虑了动能和势能的贡献, 而 CEY 来源于 Boltzmann 方程只考虑了动能的贡献, 所以会比 MD 模拟数据偏低. 当温度较高时, 动能占主导作用, 势能影响较小, 所以两者相差不大; 当温度较低时, 势能的影响变得可观, 所以两者相差较大.

4.2.2 YVM

KMD 的第 2 个模型为 YVM [34], 定义屏蔽参数 κ 为

$$\kappa = a_{\text{ws}}/\lambda_{\text{e}}. \quad (15)$$

于是, 黏性由 Γ 和 κ 这 2 个参数决定, 可以表示为

$$\eta_{\text{YVM}} = \eta_0 \left(0.0051 \frac{\Gamma_{\text{m}}}{\Gamma} + 0.374 \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{m}}} + 0.022 \right), \quad (16)$$

式中的 3 个系数均由 $\kappa = 2$ 和 3 的 MD 数据拟合,

尽管它们的值依赖 κ , 但由于变化较小, 所以此处给出一个固定的平均值. 引入 Einstein 频率 ω_E :

$$\omega_E = \frac{1}{\sqrt{3}} \omega_p \exp(-0.2\kappa^{1.62}), \quad (17)$$

(16) 式的 η_0 可表示为

$$\begin{aligned} \eta_0 &= \sqrt{3} \omega_E m n a_{ws}^2 \\ &= \sqrt{3m \Gamma k_B T} n a_{ws} \exp(-0.2\kappa^{1.62}); \end{aligned} \quad (18)$$

Γ_m 为 Γ - κ 平面的熔化边界, 可表示为

$$\Gamma_m = 171.8 + 82.8 [\exp(0.565\kappa^{1.38}) - 1]. \quad (19)$$

YVM 的适用范围取决于使用的 MD 数据的范围, 大致为 $2 < \Gamma < 1000$ 及 $0.1 < \kappa < 3$, 对应 WDM 和液态区. 这意味着, 在弱耦合区 $\Gamma < 1$ (通常对应 HDM), YVM 将会偏差较大.

4.2.3 混合 CEY 和 YVM

根据 4.2.1 节和 4.2.2 节的分析可知, CEY 在弱耦合区表现较好, 而 YVM 在强耦合区表现较好. 因此, KMD 将两者结合给出一个计算黏性的公式, 可表示为

$$\eta_{KMD} \approx ([\eta_{CEY}]_1^2 + \eta_{YVM}^2)^{1/2}, \quad (20)$$

在弱耦合区和强耦合区, 该公式计算的结果与 D-Ar 混合物的黏性数据符合较好. 综合 CEY 和 YVM 的适用范围, 可以估计 KMD 的适用范围大致为 $\Gamma < 1000$ 且 $\kappa < 3$. 值得强调的是, 对于液态区, 尽管 YVM 声称符合较好, 但由于将所有元素的液态 MD 黏性数据都用于 YVM 的参数拟合显然是不可能的, 所以总会出现 YVM 对一些元素在液态区的黏性估计差距较大. 例如 YVM 相关文献里提到的 Au 和 Ag, YVM 对它们在熔点附近的黏性计算较实验值最高低估了约 40%, 温度越低差别越大 [34]. 这是由于液态区的粒子间相互作用相对更加复杂, 通过一个统一的模型 (参数确定) 计算大部分元素在该区的黏性是很有挑战性的. 因此, 在液态区时, 需谨慎使用 YVM 以及 KMD.

4.3 集成的 Yukawa 黏性模型 (IYVM)

集成的 Yukawa 黏性模型 (IYVM) [35] 是一个在 YVM 基础上的改进模型, 由 Johnson 等建立. 改进方式为将 (16) 式中的 3 个固定系数及 Γ_m/Γ 和 Γ/Γ_m 的幂次更改为和 κ 相关的表达式, 即

$$\eta_{IYVM} = \eta_0 \left[\mathcal{A} (\Gamma_m/\Gamma)^a + \mathcal{B} (\Gamma/\Gamma_m)^b + \mathcal{C} \right], \quad (21)$$

其中的拟合系数可以表示为

$$\mathcal{A}(\kappa) = (1.45 - 1.04\kappa + 0.369\kappa^2) \times 10^{-4}, \quad (22a)$$

$$a(\kappa) = 1.78 + 0.13\kappa - 0.062\kappa^2, \quad (22b)$$

$$\mathcal{B}(\kappa) = 0.3 + 0.86\kappa - 0.69\kappa^2 + 0.138\kappa^3, \quad (22c)$$

$$b(\kappa) = 1.63 - 0.325\kappa + 0.24\kappa^2, \quad (22d)$$

$$\mathcal{C}(\kappa) = 0.015 + 0.048\kappa^{0.754}. \quad (22e)$$

拟合时, IYVM 相比 YVM 增加了 $0.1 < \Gamma < 1$ 及 $\kappa = 1, 2, 3$ 的 MD 数据, 因此 IYVM 适用范围增加了 HDM 区, 即增大为 $0.1 < \Gamma < 1000$ 及 $0.1 < \kappa < 3$. 与 YVM 同理, 需要谨慎对待 IYVM 在液态区的使用.

4.4 Stanton-Murillo 输运模型 (SMT)

Stanton 和 Murillo [36] 将有效势用于 Boltzmann 方程的 Chapman-Enskog 解, 特别地, 他们使用了一些变换变量表示碰撞积分, 以方便计算这些参数从而计算黏性. 其中碰撞积分可表示为

$$\Omega_{\alpha\alpha}^{(l,k)} = \sqrt{\frac{2\pi}{\mu_{\alpha\alpha}}} \frac{q^4}{(k_B T)^{3/2}} \mathcal{K}^{(l,k)}(g), \quad (23a)$$

$$\mathcal{K}^{(l,k)}(g) \equiv g^k \int_0^\infty dw \exp(-gw^2) w^{2k+3} \sigma_l(w), \quad (23b)$$

$$g = \frac{q^2}{\lambda k_B T}, \quad (23c)$$

$$w^2 = \frac{\mu_{\alpha\alpha} \lambda u^2}{2q^2}, \quad (23d)$$

$$\sigma_l(w) = \frac{\sigma_{\alpha\alpha}^{(l)}}{2\pi\lambda^2}, \quad (23e)$$

这里 $\lambda = \lambda_{\text{eff}}$ 使用等效屏蔽距离, 可表示为

$$\lambda_{\text{eff}} = \left[\frac{1}{\lambda_e^2} + \frac{1}{\lambda_i^2} \frac{1}{1+3\Gamma} \right]^{-1/2}. \quad (24)$$

于是, (23c) 式可以表示为

$$g = \Gamma \left(\kappa^2 + \frac{3\Gamma}{1+3\Gamma} \right)^{1/2}, \quad (25)$$

式中的屏蔽参数为 $\kappa = a_{ws}/\lambda_e$, 其中 λ_e 可以使用 (14a) 式, 但是有一个使结果更准确的值为

$$\lambda_e = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \left[(k_B T)^p + \left(\frac{2}{3} E_F \right)^p \right]^{1/p}}{n_e e^2}}, \quad p = \frac{9}{5}, \quad (26)$$

其中, $p = 9/5$ 的相对误差在 1.1% 以下, 优于 $p = 2$

的 2.5% 以下的相对误差. 为便于计算 $\mathcal{K}^{(l,k)}(g)$, Stanton 和 Murillo 对其做了较高精度的拟合, 可表示为

$$\mathcal{K}^{(l,k)}(g) \approx \begin{cases} \mathcal{K}_{\text{WC}}^{(l,k)}(g), & g < 1, \\ \mathcal{K}_{\text{SC}}^{(l,k)}(g), & g > 1, \end{cases} \quad (27)$$

其中, 弱耦合项可以表示为

$$\mathcal{K}_{\text{WC}}^{(l,k)}(g) = -\frac{l}{4}(k-1)! \ln \left(\sum_{j=1}^5 a_j g^j \right); \quad (28)$$

强耦合项可以表示为

$$\mathcal{K}_{\text{SC}}^{(l,k)}(g) = \frac{b_0 + b_1 \ln(g) + b_2 \ln^2(g)}{1 + b_3 g + b_4 g^2}. \quad (29)$$

针对不同的 (l, k) 阶, 拟合系数 a_j 和 b_j 取值不同. 但是由于在此只使用了 $(2, 2)$ 阶, 所以此处只列出该组系数, 参见表 1. 其余阶的系数可在 SMT 原文^[36]找到.

表 1 约化的碰撞积分 (28) 式和 (29) 式在 $(2, 2)$ 阶的拟合系数^[36]

Table 1. Coefficients for Eqs. (28), (29) of the reduced collision integrals at index pair of $(2, 2)$ ^[36].

a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
0.85401	-0.22898	-0.60059	0.80591	-0.30555
b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
0.43475	-0.21147	0.11116	0.19665	0.15195

最后, 利用上述关系根据 Chapman-Enskog 公式, 即 (12) 式导出 SMT 的单质黏性公式为

$$\eta_{\text{SMT}} = \frac{5}{8} \frac{k_B T}{\Omega_{\alpha\alpha}^{(2,2)}} = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{m}(k_B T)^{5/2}}{\sqrt{\pi} q^4 \mathcal{K}^{(2,2)}(g)}. \quad (30)$$

Stanton 和 Murillo 使用他们提出的 SMT 分别计算了 $\kappa=1, 2, 3$, $1 < \Gamma < 100$ 时的黏性, 并与 MD 结果进行了对比. 结果显示, 对于 $\kappa=1$, 在 $\Gamma < 10$ 时, SMT 和 MD 数据符合较好, 但在 $\Gamma > 10$ 时, SMT 较 MD 有些许低估, 且 Γ 越大低估越多. 类似的结果在 $\kappa=2$ 时也有出现, 但出现低估的临界点大致在 $\Gamma=20$. 对于 $\kappa=3$, 在整个 $1 < \Gamma < 100$ 范围 SMT 和 MD 数据均符合较好. 但根据 SMT 使用的动力学理论, 当 Γ 继续增加时, 可以合理地推测, 和 $\kappa=1, 2$ 的情况类似, SMT 与 MD 相比也会逐渐开始低估. 因此, SMT 适用范围可以估计为, 当 $\kappa=1, 2, 3$ 时, Γ 分别要求大致满足 $\Gamma < 10$, $\Gamma < 20$, $\Gamma < 100$. 或者, 可以将临界点 Γ_c 看成 κ 的

函数并给出一个合适的拟合, 即对于一定范围的屏蔽参数 $1 \leq \kappa \leq 3$, 适用范围估计为 $\Gamma < \Gamma_c(\kappa) = 9.0 - 0.277\exp(\kappa) + 0.239\exp(2\kappa)$.

4.5 胙离子凝胶模型 (PIJ)

胙离子凝胶模型 (PIJ) 由 Arnault^[37] 提出. 通过将束缚电子与一部分自由电子密度进行组合, 其中后者是偏离每个原子核周围均匀背景 (凝胶) 的自由电子, 然后针对电荷分布进行多极展开. 在展开的最低阶, 用一个点状的胙离子代替每一个具有额外自由电子分布的离子, 这些离子在凝胶中与其他离子相互作用. 通过结合弱耦合区的 Fokker-Planck-Landau(FPL) 黏性公式^[51] 和强耦合区的 Bastea^[52] 黏性公式, 并拟合它们连接区域得到 PIJ 黏性公式, 其中约化的黏性可以表示为

$$\eta_{\text{PIJ}}^* = \begin{cases} \eta_{\text{FPL}}^* = 0.965 \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{\Gamma^{-5/2}}{\ln \left(\frac{2}{\sqrt{3}\Gamma^{3/2}} \right)}, & \Gamma < 0.1535, \\ 0.737\Gamma^{-2.07}, & 0.1535 \leq \Gamma < 0.5, \\ \eta_{\text{B}}^* = b_1\Gamma^{-2} + b_2\Gamma^{-0.878} + b_3\Gamma, & \Gamma \geq 0.5, \end{cases} \quad (31)$$

其中, $b_1 = 0.482$, $b_2 = 0.629$, $b_3 = 1.88 \times 10^{-3}$. 最后得到 PIJ 黏性为

$$\eta_{\text{PIJ}} = m n a_{\text{ws}}^2 \omega_p \eta_{\text{PIJ}}^*. \quad (32)$$

Arnault^[37] 使用 PIJ 计算了氘氚 (DT) 在密度为 5 g/cm^3 和 12.5 g/cm^3 , 温度为 $2\text{--}10 \text{ eV}$ 的黏性, 结果与 QMD 的结果符合较好. 同时, 他还使用 PIJ 计算了 Pu 在密度为 $20\text{--}100 \text{ g/cm}^3$, 温度为 $50\text{--}5000 \text{ eV}$ 的黏性, 结果与 OFMD 的结果符合较好. 这表明, PIJ 在 WDM 和 HDM 均适用. 然而, PIJ 在液态区的适用情况取决于 Bastea^[52] 公式的适用范围, 后者的参数是用 Bastea 在 $0.05 \leq \Gamma \leq 100$ 的 MD 模拟数据拟合的. 由于 Bastea 的公式也仅包含一个参数 Γ , 根据之前所述, 对于液体区的使用需要谨慎对待. 综上所述, 尽管 PIJ 对所有的 Γ 均给出了公式, 但仍建议只在 WDM 和 HDM 区使用 PIJ.

4.6 单质等离子体模型 (OCP)

需要强调的是, OCP 模型是一个针对 OCP 物质的统称模型, 早在 1980 年就开始被使用^[53]. 包括本文提到的 FPL 公式^[51]、Bastea 公式^[52] 以及

PIJ^[37] 模型, 当用它们处理单质时, 都属于 OCP 模型范畴. 因为本节由 Daligault 等^[38] 给出的公式拟合时使用的 MD 数据相对更精确, 因此以该公式为代表展示 OCP 模型.

Daligault 等^[38] 使用平衡 MD 模拟非常精确地计算了单质等离子体 (OCP) 的黏性. 此外, 他们还给出了一个在 $\kappa = 0$ 条件下可以计算 OCP 黏性的拟合公式. 该公式的系数是基于他们精确的 MD 模拟数据拟合得到, 涵盖了从弱耦合区域到固态边界的范围, 可表示为

$$\eta_{\text{OCP}}^* = \frac{a_0}{\Gamma^{5/2} \ln(1 + cb_0/\Gamma^{3/2})} \times \frac{1 + a_1\Gamma + a_2\Gamma^2 + a_3\Gamma^3}{1 + b_1\Gamma + b_2\Gamma^2 + b_3\Gamma^3 + b_4\Gamma^4}, \quad (33a)$$

$$\eta_{\text{OCP}} = mna_{\text{ws}}^2\omega_p \eta_{\text{OCP}}^*, \quad (33b)$$

其中, 拟合系数 a_j 和 b_j 可以参见表 2.

Daligault 等使用精确 MD 模拟计算了 $\kappa = 0$ 且 $0.1 \leq \Gamma \leq 200$, 以及 $\kappa = 2$ 且 $2 \leq \Gamma \leq 402$ 范围的黏性, 结果和当时已有的模型及其他 MD 数据符合较好. 此外, 对于 $\Gamma > 0.1$ 的情况, (33) 式和其他数据也符合很好. 然而, 由于他们给出的 OCP 公式是针对 $\kappa = 0$ 情况的拟合公式, 因此适用范围为 $\Gamma \leq 200$ 且必须满足 $\kappa = 0$ 或 κ 接近 0. 实际上, 当耦合较强 (例如 $\Gamma > 10$) 时, 一般地, 对于大多数物质, 屏蔽参数 κ 不再接近 0, 即无法使用 (33) 式计算黏性. 因此对于实际情况, 该 OCP 模型给出的公式适用范围还需要根据 κ 的取值决定, 而不是简单地套用 $\Gamma < 200$. 最后, 保守估计, (33) 式适用于 $\Gamma < 10$.

4.7 随机游走屏蔽势黏性模型 (RWSP-VM)

以上提到的黏性模型及方法均在合适的范围表现优秀. 然而, 各模型均有一定的局限性. EPT+AA 方法需要从赝势出发, 由 DFT 的 AA 模型确

定. 然而对于每个系统的赝势都不一样, 形式相对复杂, 获取时有一定困难. KMD 方法使用的 YVM 相对它的改进模型 IYVM 不够准确, 且 KMD 是结合了两个基于不同物理方法的模型, 其整体物理内涵不够清晰. IYVM, PIJ 和 OCP 均存在需要使用模拟数据进行参数拟合的情况, 导致了它们的准确性以及适用范围取决于拟合时使用数据的准确性和范围. PIJ 和 OCP 只使用了一个约化参数 Γ , 这不足以完整描述整个耦合空间, 尤其是对于强耦合区, 由于屏蔽参数的欠考虑, 它们的适用范围被限制; IYVM 使用了两个约化参数 Γ 和 κ , 涵盖范围更宽一些, 但适用的范围仍然被拟合参数所限制. SMT 相对以上几个模型表现较好, 虽然使用了拟合参数, 但都是针对碰撞积分的拟合, 且未使用 MD 模拟数据.

我们在之前的工作中建立了完全无拟合参数的黏性模型, 即随机游走屏蔽势黏性模型 (RWSP-VM)^[39,40], 其物理过程及意义更明确, 并且已证明适用范围广, 针对 WDM 和 HDM 的准确性较高. 因此, 本文将以此模型为基准, 其他方法及模型作为对比, 对 WDM 和 HDM 的极端条件物质黏性进行评估.

根据前述工作^[39,40] 描述, RWSP-VM 的基本物理思想如下. 对于 WDM 和 HDM, 离子的电离度随着温度增加而增加, 离子被部分甚至全部电离, 因此离子之间的相互作用势由库仑势主导. 另一方面, 在该条件下由于离子速度很快, 可以看作随机运动的“离子气”, 这样, 随机行走的概念可以用于合适地处理这些离子气的行为, 以便后续公式的推导和化简. 此外, 德拜屏蔽效应也起着重要的作用, 这导致了这些离子间的相互作用势为屏蔽的库仑势, 离子气间的相互作用被看作一种“碰撞”. 据此, 我们做了 2 个假设: 1) 离子作为离子气随机运动, 并只考虑离子的二体碰撞; 2) 存在一个截断距离 r_0 , 当且仅当一对离子间距离小于 r_0 时, 才根据它们间的库仑相互作用进行运动.

表 2 (33a) 式的拟合系数^[38]
Table 2. Coefficients for Eq. (33a)^[38].

a_0	a_1	a_2	a_3	
0.794811	0.0425698	0.00205782	7.03658×10^{-5}	
b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
0.862151	0.0429942	-0.000270798	3.25441×10^{-6}	-1.15019×10^{-8}

根据以上分析和假设, 我们从黏性的其中一个定义出发, 经过详细的推导后 (推导过程见文献 [39,40]), 得到了 RWSP-VM 的黏性公式, 可表示为

$$\eta_{\text{RVM}} = \frac{\sqrt{3mk_{\text{B}}T}}{\pi d^4} I, \quad (34)$$

其中, d 是碰撞距离, 可以表示为

$$d = a \left[1 + \frac{R}{b_{\text{m}}} \ln \left(\frac{R + b_{\text{m}}}{a} \right) \right]; \quad (35)$$

I 是积分项, 可以表示为

$$I = 2r_0^2 \frac{K [2(1-K) + (1+K)\ln K]}{(1+\sqrt{K})^2(1-K)^2}. \quad (36)$$

引入德拜屏蔽距离 λ_{D} , 表示为

$$\lambda_{\text{D}} \equiv \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_{\text{B}} T}{n_{\text{e}} e^2 (z^* + 1)}}. \quad (37)$$

(35)–(37) 式中的一些物理量可由下列式子表示:

$$a = \frac{q^2}{3k_{\text{B}}T + 2q^2/r_0}, \text{ 双曲线半长轴}; \quad (38\text{a})$$

$$r_0 = \lambda_{\text{D}}, \text{ 截断距离}; \quad (38\text{b})$$

$$R \equiv r_0 - a, K \equiv \left(\frac{R}{a} \right)^2, z^* \equiv \frac{\overline{Z}^2}{Z}; \quad (38\text{c})$$

$$b_{\text{m}} = \sqrt{R^2 - a^2}, \text{ 双曲线半短轴最大值}. \quad (38\text{d})$$

将 (35)–(38) 式代入 (34) 式可得到黏性. 这里, 对于中 Z 及高 Z 元素, $z^* = \overline{Z}$ 是一个不错的近似.

我们已经利用 RWSP-VM 计算了从低 Z 到高 Z 的多种单质在 WDM 及 HDM 的黏性. 通过和其他 MD 数据及模型的对比发现, 对于更高的温度, $\Gamma < 0.2$, RWSP-VM 相对其他模型对黏性有些许低估; 对于更低的温度, $\Gamma > 33.3$, 物质即将进入液态区, 势能贡献不可忽略, 导致只考虑动能贡献的 RWSP-VM 对黏性会进一步低估, 不再适用. 因此, 该模型的适用范围估计为 $0.2 < \Gamma < 33.3$.

5 结果与讨论

本节针对多种单质, 即 H, C, Al, Fe, Ge, W, 和 U, 对不同方法产生的黏性数据进行对比分析, 验证了各模型和模拟方法的准确性. 由于, RWSP-VM 具有普适性、精确性、高效性等特点, 且不需额

外的拟合参数, 因此, 如无特别说明, 以下内容将以 RWSP-VM 作为基准, 在其适用范围 ($0.2 < \Gamma < 33.3$, 基本涵盖 WDM 和 HDM) 比较其他方法, 从而实现极端条件下物质黏性的评估. 为了便于理解和分析, 后文的所有图将 RWSP-VM 适用范围的上下界 ($\Gamma = 0.2$ 对应上界, $\Gamma = 33.3$ 对应下界) 用竖直的灰色虚点线标记, 同时将前述的温区分界 ($\theta = 0.1$ 对应液态区与 WDM 分界线, $\theta = 10$ 对应 WDM 与 HDM 分界线) 用竖直的紫色虚线标记.

本文由 RWSP-VM 生成的数据可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00180> 中访问获取. 其余方法的数据均来自引用的文献或由文献给出的解析公式计算得到.

5.1 氢 (H)

H 的黏性如图 1 所示, 密度范围是 $0.1\text{--}100 \text{ g/cm}^3$, 温度范围是 $0.1\text{--}10^4 \text{ eV}$. 总体而言, 所有方法均符合较好.

密度为 0.1 g/cm^3 时, WDM 和 RWSP-VM 的适用范围几乎重合, 即 RWSP-VM 模型在此情况下只适用于 WDM 区. 在 WDM 区, AAHNC 符合较好, 而其余方法 (SMT, OCP, IYVM, PIJ 和 KMD) 均有一定偏高, 其中 OCP 和 PIJ 偏离得更少; 在 HDM 区, IYVM 符合较好, 而其余方法 (SMT, OCP, PIJ 和 KMD) 略微偏高.

密度为 1 g/cm^3 时, 在 WDM 区, OCP, PIJ, AAHNC 和 EPT+AA 符合很好, 而 SMT, IYVM 和 KMD 则略微偏高; 在 HDM 区, IYVM 符合较好, 而其余方法 (SMT, OCP, PIJ, KMD 和 EPT+AA) 则略微偏高.

密度为 10 g/cm^3 时, 在 WDM 区, 这些方法 (SMT, OCP, PIJ, IYVM, KMD, EPT+AA 和 OFMD) 均符合较好; 在 HDM 区, 这些方法均略微偏高.

密度为 100 g/cm^3 时, 在 WDM 区, SMT 在较低温度时略微偏低, 其余方法 (OCP, PIJ, IYVM, KMD, EPT+AA 和 OFMD) 均符合较好; 在 HDM 区, IYVM 符合较好, 其余方法 (SMT, OCP, IYVM, PIJ, KMD, EPT+AA 和 OFMD) 均略微偏高.

值得注意的是, 对于 H 的这 4 个密度, RWSP-VM 的适用范围均未包含 HDM. 但是, 在其适用范围内, 当 $\Gamma < 0.2$ 时, 这些方法 (SMT, OCP, IYVM,

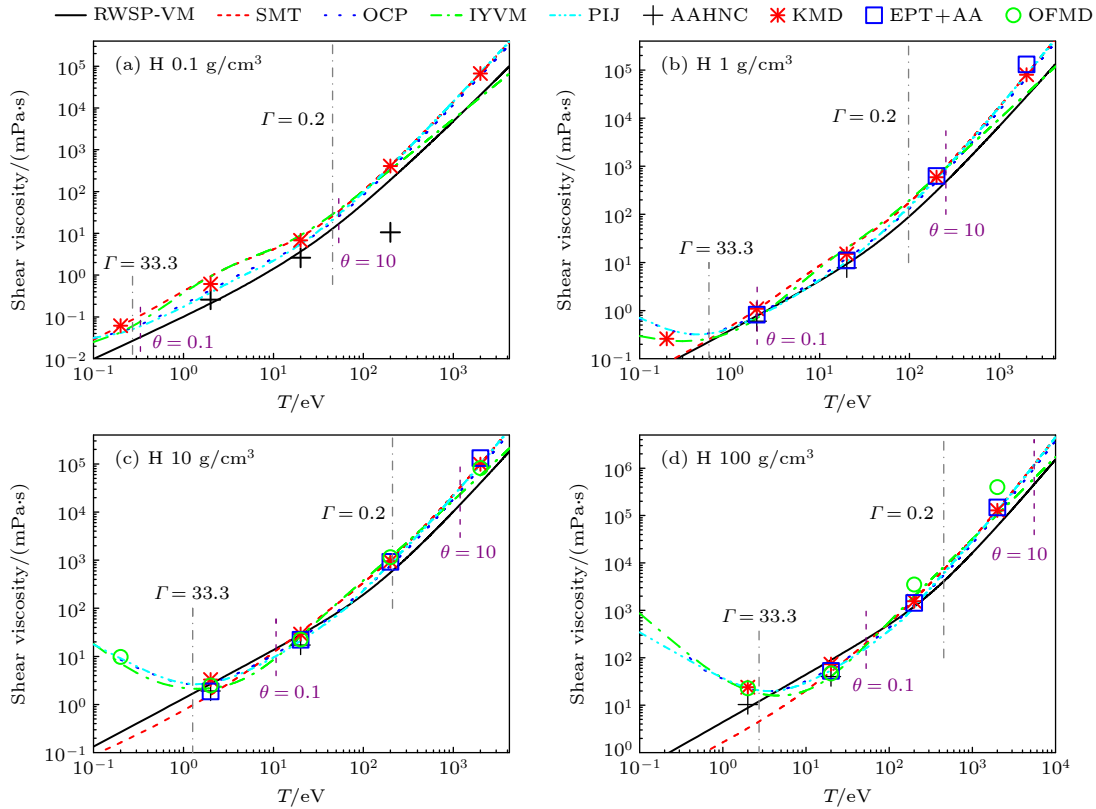


图 1 H 的黏性 (a)–(d) 密度分别为 0.1, 1, 10, 100 g/cm³. 黑色实线、红色虚线、蓝色点线、绿色虚点线和青色虚点点线分别为模型 RWSP-VM, SMT, OCP, IYVM 和 PIJ 由公式计算的结果. 黑色十字、红色星号、蓝色方块和绿色圆圈分别为 AAHNC, KMD, EPT+AA 和 OFMD 的计算结果, 数据来源于文献 [54]

Fig. 1. Shear viscosity of H. Panels (a)–(d) stand for the densities of 0.1, 1, 10, 100 g/cm³, respectively. Black solid, red dashed, blue dotted, and green dash-dot, and cyan dash-dot-dot curves stand for the results of RWSP-VM, SMT, OCP, IYVM, and PIJ respectively. Black crosses, red stars, blue squares, and green circles stand for the results of AAHNC, KMD, EPT+AA, and OFMD, respectively, which are from Ref. [54].

PIJ 和 KMD) 的黏性随温度变化趋势均与 RWSP-VM 一致, 仅在数值上有一定差别. 因此上述描述也包括了 HDM 区.

经过详细对比, 对于 H, OCP 和 PIJ 表现最好.

5.2 碳 (C)

C 的黏性如图 2 所示, 密度范围是 0.1—100 g/cm³, 温度范围是 0.01—10⁴ eV. 和 H 的情况类似, 总体而言, 所有方法均符合较好.

密度为 0.1 g/cm³ 时, 在 WDM 区, SMT, IYVM 和 KMD 符合较好, 而 OCP, PIJ 和 AAHNC 则略微偏低; 在 HDM 区, 这些方法 (SMT, OCP, IYVM, PIJ, AAHNC 和 KMD) 均符合较好.

密度为 1 g/cm³ 时, 在 WDM 区, SMT, IYVM, KMD 和 OFMD 符合较好, 而 OCP, PIJ, AAHNC 和 EPT+AA 则略微偏低; 在 HDM 区, 这些方法 (SMT, OCP, IYVM, PIJ 和 KMD) 均符合较好.

密度为 10 g/cm³ 时, 在 WDM 区, SMT 和 KMD

符合较好, 而 OCP, IYVM, PIJ, EPT+AA 和 OFMD 则略微偏低; 在 HDM 区, 除 AAHNC 偏低以外, 其余方法 (SMT, OCP, IYVM, KMD, EPT+AA 和 OFMD) 均符合较好.

密度为 100 g/cm³ 时, 在 WDM 区, SMT, KMD 和 OFMD 符合较好, 而 OCP, IYVM, PIJ, AAHNC 和 EPT+AA 则略微偏低; 在 HDM 区, 这些方法 (SMT, OCP, IYVM, PIJ) 均略微偏高.

经详细对比, 对于 C, SMT 和 KMD 表现最好.

5.3 铝 (Al)

Al 的黏性如图 3 所示, 密度范围是 0.27—27 g/cm³, 温度范围是 0.01—10⁴ eV. 总体而言, 所有方法均符合较好.

密度为 0.27 g/cm³ 时, 在 WDM 区, SMT 和 IYVM 符合较好, 而 OCP 和 PIJ 则略微偏低; 在 HDM 区, 这些方法 (SMT, OCP, IYVM 和 PIJ) 均符合较好.

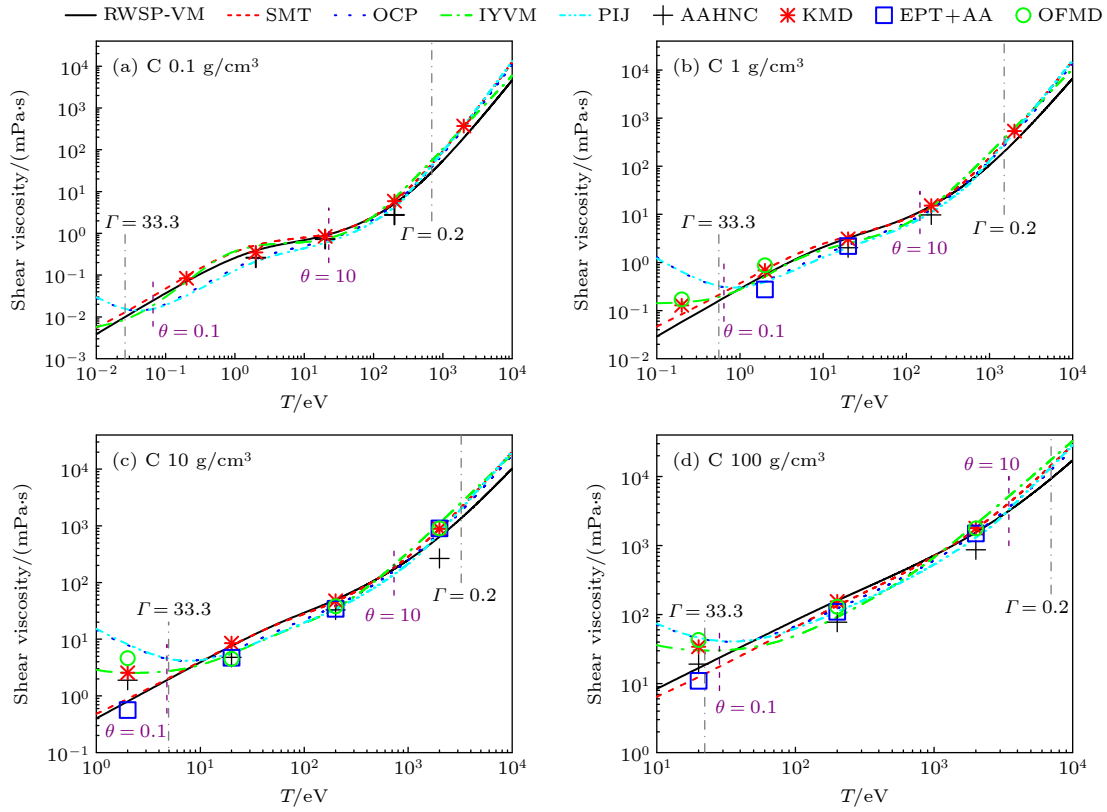


图 2 C 的黏性 (a)–(d) 密度分别为 0.1, 1, 10, 100 g/cm³. 图例与图 1 一致. AAHNC, KMD, EPT+AA 和 OFMD 的数据来源于文献 [54]
Fig. 2. Shear viscosity of C. Panels (a)–(d) stand for the densities of 0.1, 1, 10, 100 g/cm³, respectively. The legends are the same as Fig. 1. The results of AAHNC, KMD, EPT+AA, and OFMD are from Ref. [54].

密度为 2.7 g/cm³ 时, 在 WDM 区, SMT 符合较好, 而 OCP, PIJ 和 AAHNC 则略微偏低, IYVM 偏低更多一些; 在 HDM 区, 这些模型 (SMT, OCP, IYVM, PIJ 和 AAHNC) 均符合较好.

密度为 8.1 g/cm³ 时, 在 WDM 区, SMT 符合较好, 仅在较高温度略微偏低, 而 OCP, IYVM, PIJ 和 AAHNC 则略微偏低, 其中 IYVM 偏低最多; 在 HDM 区, 这些模型 (SMT, OCP, IYVM 和 PIJ) 均符合较好.

密度为 27 g/cm³ 时, 在 WDM 区, SMT, OCP 和 PIJ 符合较好, 但是在较高温度略微偏低, 而 AAHNC 略微偏低, IYVM 则偏低一些; 在 HDM 区, 这些模型 (SMT, OCP, IYVM 和 PIJ) 均符合较好.

经过详细对比, 对于 Al, SMT 表现最好.

5.4 铁 (Fe)

Fe 的黏性如图 4 所示, 密度范围是 1.6—40 g/cm³, 温度范围是 1—10⁵ eV. 总体而言, 所有方法均符合较好, 仅在高密度下略偏低.

密度为 1.6 g/cm³ 时, 在 WDM 区, SMT 和

IYVM 符合较好, 其中 SMT 仅在温度较低时略微偏高; 在 HDM 区, 这些模型 (SMT, OCP, IYVM 和 PIJ) 均符合较好.

密度为 4.0 g/cm³ 时, 在 WDM 区, SMT, OCP, PIJ 和 OFMD 符合较好, AAHNC 和 IYVM 则略微偏低; 在 HDM 区, 这些模型 (SMT, OCP, IYVM, PIJ 和 AAHNC) 均符合较好.

密度为 7.9 g/cm³ 时, 在 WDM 区, SMT, OCP 和 PIJ 符合较好, OFMD, IYVM, EPT+AA 和 AAHNC 则略微偏低; 在 HDM 区, 这些方法 (SMT, OCP, IYVM, PIJ, EPT+AA 和 OFMD) 均符合较好.

密度为 16 g/cm³ 时, 在 WDM 区, OCP 和 PIJ 符合较好, SMT, IYVM 和 OFMD 则略微偏低; 在 HDM 区, 这些方法 (SMT, OCP, IYVM 和 PIJ) 均符合较好, 其中 OCP 和 PIJ 表现更好.

密度为 32 g/cm³ 时, 在 WDM 区, OCP, PIJ, AAHNC 和 OFMD 符合较好, 而 SMT 和 IYVM 则略微偏低; 在 HDM 区, 这些方法 (SMT, OCP, IYVM 和 PIJ) 均符合较好, 其中 OCP 和 PIJ 表现更好.

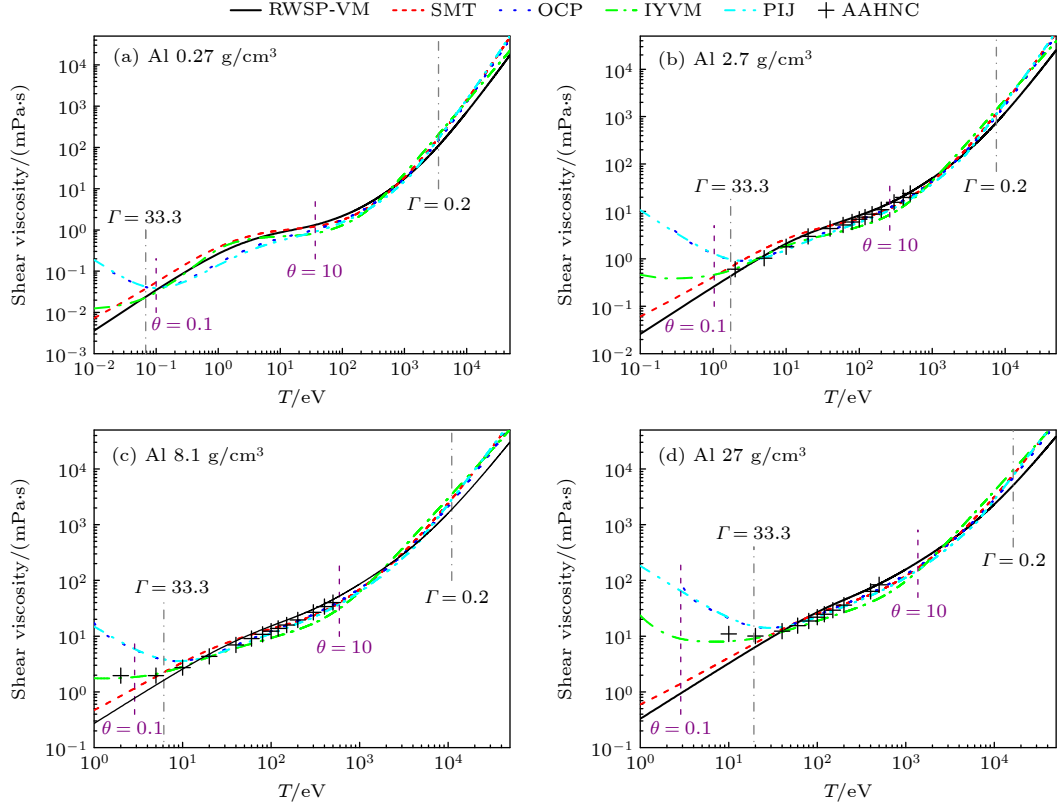


图 3 Al 的黏性 (a)–(d) 密度分别为 0.27, 2.7, 8.1, 27 g/cm³. 黑色实线、红色虚线、蓝色点线、绿色虚点线和青色虚点线分别为模型 RWSP-VM, SMT, OCP, IYVM 和 PIJ 由公式计算的结果. 黑色十字为 AAHNC (CMD) 的计算结果, 数据来源于文献 [47]

Fig. 3. Shear viscosity of Al. Panels (a)–(d) stand for the densities of 0.27, 2.7, 8.1, and 27 g/cm³, respectively. Black solid, red dashed, blue dotted, green dash-dot, and cyan dash-dot-dot curves stand for the results of RWSP-VM, SMT, OCP, IYVM, and PIJ, respectively. Black crosses stand for the results of AAHNC (CMD), which are from Ref. [47].

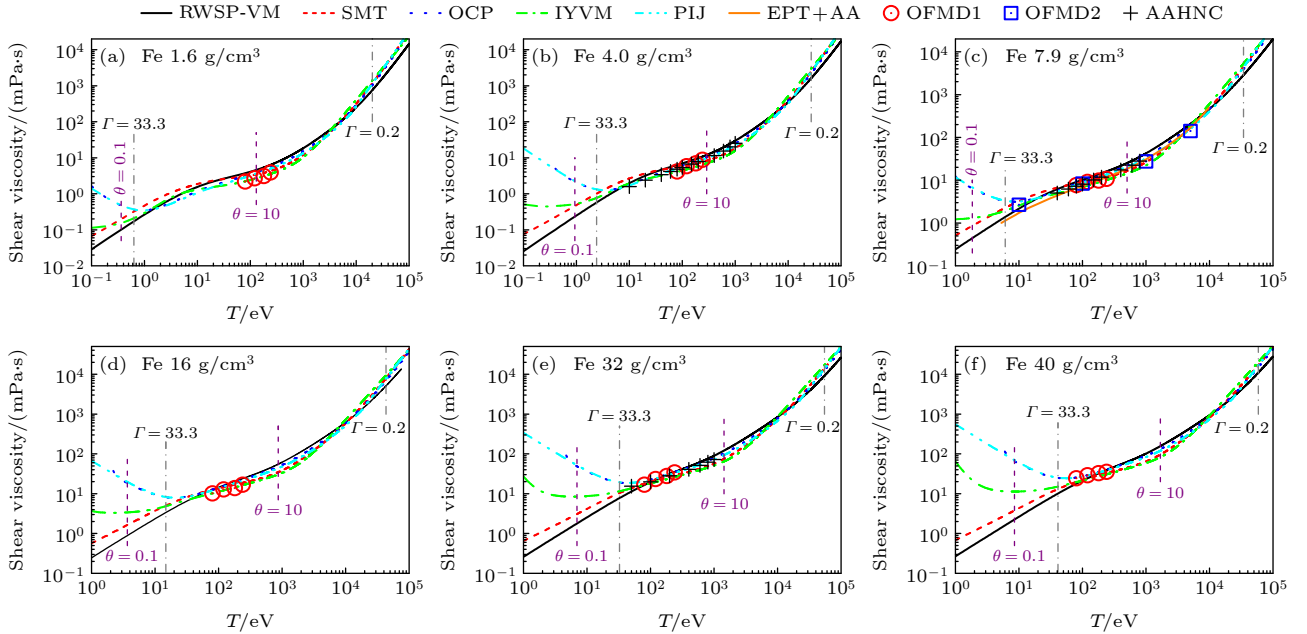


图 4 Fe 的黏性 (a)–(f) 密度分别为 1.6, 4.0, 7.9, 16, 32, 40 g/cm³. 曲线图例与图 3 一致, 除了橙色实线代表 EPT+AA [27], 红色圆圈、蓝色方块和黑色十字分别为 OFMD1 [55], OFMD2 [27] 和 AAHNC (CMD) [39] 的计算结果

Fig. 4. Shear viscosity of Fe. Panels (a)–(f) stand for the densities of 1.6, 4.0, 7.9, 16, 32, and 40 g/cm³, respectively. The legends of the curves are the same as Fig. 3. Orange solid stands for the results of EPT+AA [27]. Red circles, blue squares, and black crosses stand for the results of OFMD1 [55], OFMD2 [27], and AAHNC (CMD) [39], respectively.

密度为 40 g/cm^3 时, 在 WDM 区, OCP, PIJ 和 OFMD 符合较好, SMT 和 IYVM 则略微偏低; 在 HDM 区, 这些方法 (SMT, OCP, IYVM 和 PIJ) 均符合较好, 其中 OCP 和 PIJ 表现更好。

经过详细对比, 对于 Fe, 中低密度 (与常态密度相比) SMT 表现最好, 而高密度 OCP 和 PIJ 表现最好。

5.5 锗 (Ge)

Ge 的黏性如图 5 所示, 密度范围是 $0.53\text{--}53 \text{ g/cm}^3$, 温度范围是 $0.01\text{--}10^5 \text{ eV}$. 总体而言, 所有方法均符合较好。

密度为 0.53 g/cm^3 时, 在 WDM 区, SMT 和 IYVM 符合较好, 而 OCP 和 PIJ 则略微偏低; 在 HDM 区, 这些模型均符合较好, 其中 OCP 和 PIJ 表现更好。

密度为 5.3 g/cm^3 时, 在 WDM 和 HDM 区, 这些方法 (SMT, OCP, IYVM, PIJ 和 OFMD) 均符合较好, 其中 IYVM 相对略微偏低。

密度为 53 g/cm^3 时, 在 WDM 和 HDM 区, OCP 和 PIJ 符合较好, 而 SMT 和 IYVM 则略微

偏低。

经过详细对比, 对于 Ge, 中低密度 SMT 表现最好, 而高密度 OCP 和 PIJ 表现最好。

5.6 钨 (W)

W 的黏性如图 6 所示, 密度范围是 $2.0\text{--}200 \text{ g/cm}^3$, 温度范围是 $0.1\text{--}10^6 \text{ eV}$. 总体而言, 在低密度时, 所有方法均符合较好, 在高密度时, 这些方法差别稍大。

密度为 2.0 g/cm^3 时, 在 WDM 区, 这些方法 (SMT, OCP, IYVM, PIJ) 均符合较好; 在 HDM 区, OCP 和 PIJ 符合较好, 而 SMT 和 IYVM 则略微偏低。

密度为 40 g/cm^3 时, 在 WDM 区, IYVM 符合较好, 而 OCP, PIJ 和 OFMD 均略微偏高, SMT 略微偏低; 在 HDM 区, OCP, PIJ 和 OFMD 符合较好, 而 IYVM 和 SMT 在温度较低时略微偏低。

密度为 200 g/cm^3 时, 在 WDM 区, OCP, IYVM 和 PIJ 偏高, 而 SMT 偏低; 在 HDM 区, OCP 和 PIJ 符合较好, 而 SMT 和 IYVM 则偏低。

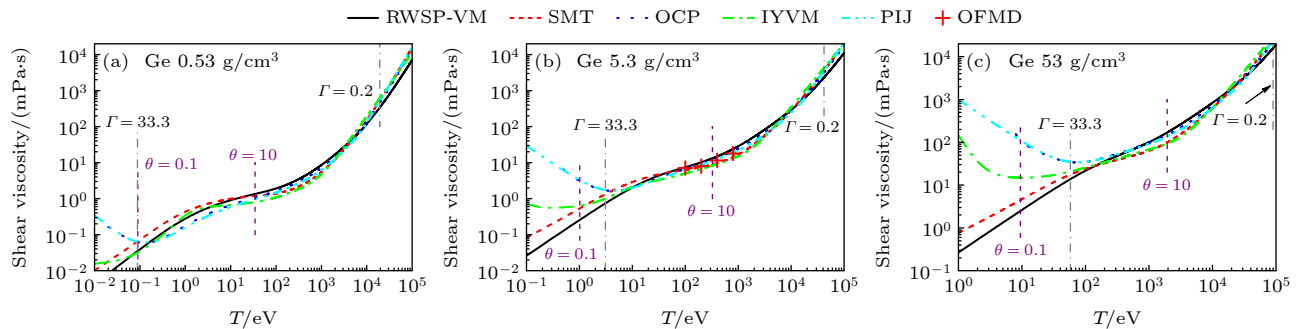


图 5 Ge 的黏性 (a)–(c) 密度分别为 $0.53, 5.3, 53 \text{ g/cm}^3$. 曲线图例与图 3 一致. 红色十字为 OFMD 的计算结果 [56]

Fig. 5. Shear viscosity of Ge. Panels (a)–(c) stand for the densities of $0.53, 5.3$, and 53 g/cm^3 , respectively. The legends of the curves are the same as Fig. 3. Red crosses stand for the results of OFMD [56].

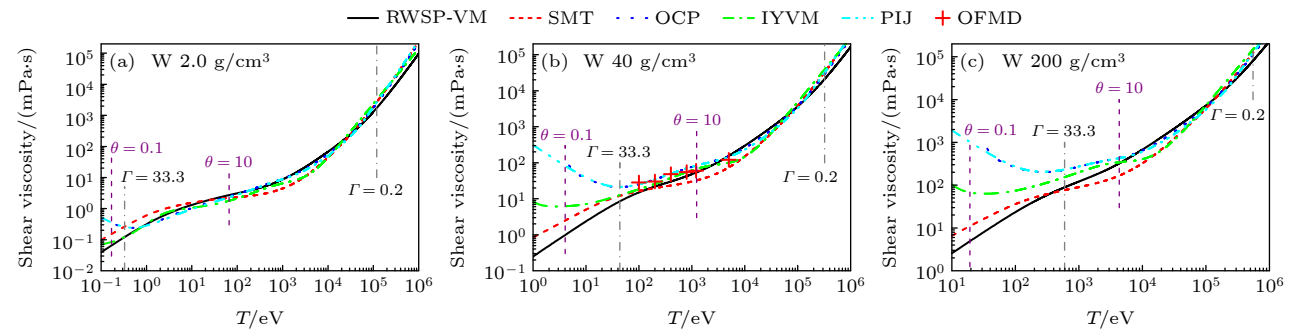


图 6 W 的黏性 (a)–(c) 密度分别为 $2.0, 40, 200 \text{ g/cm}^3$. 图例与图 5 一致, 紫色虚线表示 $\theta = 10$ 对应的温度. OFMD 数据来源于文献 [56]

Fig. 6. Shear viscosity of W. Panels (a)–(c) stand for the densities of $2.0, 40$, and 200 g/cm^3 , respectively. The legends are the same as Fig. 5. The results of OFMD are from Ref. [56].

经过详细对比, 对于 W, 中低密度 SMT 表现最好, 而高密度 OCP 和 PIJ 表现最好。

5.7 铀 (U)

U 的黏性如图 7 所示, 密度范围是 1.893—189.3 g/cm³, 温度范围是 0.1—10⁶ eV. 整体而言, 在中低密度, 所有方法均符合较好; 在高密度, 差别较大. 此外, 使用 CMD 的 AAHNC 在低密度表现较好, 而使用 LMD 的在高密度表现较好。

密度为 1.893 g/cm³ 时, 在 WDM 区, OCP, IYVM, PIJ 和 AAHNC (CMD) 均符合较好, SMT 略微偏高, AAHNC (LMD) 则略微偏低; 在 HDM, OCP, PIJ 和 AAHNC (CMD) 符合较好, SMT, IYVM 和 AAHNC (LMD) 略微偏低。

密度为 18.93 g/cm³ 时, 在 WDM 区, OCP, IYVM, PIJ, AAHNC 和 OFMD 均符合较好, 在较低温度 SMT 略微偏高, 而在较高温度 SMT 则略微偏低, CMD 略微偏高, LMD 略微偏低;

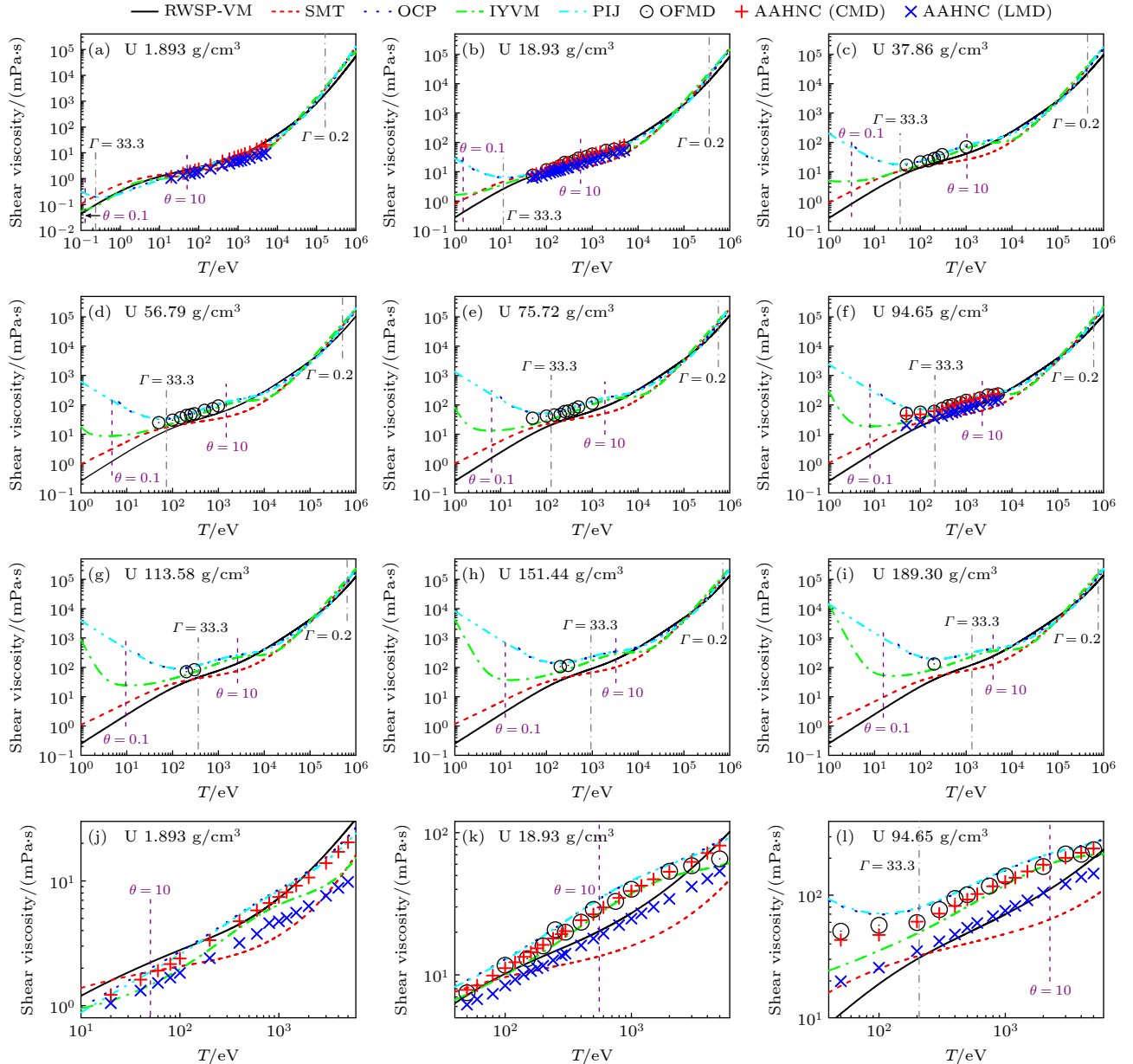


图 7 U 的黏性. (a)–(i) 密度分别为 ρ_0 的 0.1, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 倍, 其中 $\rho_0 = 18.93 \text{ g/cm}^3$. 曲线的图例与图 3 一致. 黑色圆, 红色十字和蓝色叉分别为 OFMD^[57], AAHNC (CMD) 和 AAHNC (LMD)^[48] 的计算结果. (j), (k), (l) 分别为 (a), (b), (f) 的放大图 Fig. 7. Shear viscosity of U. Panels (a)–(i) stand for the densities of (0.1, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, and 10) ρ_0 , where $\rho_0 = 18.93 \text{ g/cm}^3$. The legends of the curves are the same as Fig. 3. Black circles, red crosses (+), and blue crosses (x) stand for the results of OFMD^[57], AAHNC (CMD), and AAHNC (LMD)^[48], respectively. Panels (j), (k), (l) represent the zoom of panels (a), (b), (f), respectively.

在 HDM 区, OCP, PIJ, AAHNC 和 OFMD 均符合较好, 其中 CMD 略微偏高, 而 LMD 略微偏低, SMT 和 IYVM 在温度较低时略微偏低.

密度为 37.86, 56.79 和 75.72 g/cm³ 时, 在 WDM 区, OCP, IYVM, PIJ 和 OFMD 均略微偏高, SMT 略微偏低; 在 HDM 区, OCP 和 PIJ 符合较好, 而 SMT 和 IYVM 则在温度较低时略微偏低.

密度为 94.65 g/cm³ 时, 在 WDM 区, AAHNC (LMD) 符合较好, SMT 略微偏低, OCP, IYVM, PIJ, AAHNC (CMD) 和 OFMD 则略微偏高; 在 HDM 区, OCP 和 PIJ 符合较好, 而 SMT 和 IYVM 则在较低温度时略微偏低.

在更高的密度时, 即 113.58—189.30 g/cm³, 由于 RWSP-VM 的适用温度下限相较于其他密度时更接近 HDM 区, 导致 OFMD 数据不在适用范围, 因此 OFMD 数据仅供参考, 不作比较. 在 WDM 区, OCP, IYVM 和 PIJ 均略微偏高, SMT 则略微偏低; 在 HDM 区, OCP 和 PIJ 符合较好, 而 SMT 和 IYVM 则在较低温度时略微偏低.

经过详细对比, 对于 U, 中低密度 OCP 和 PIJ 表现最好, 高密度 OCP 和 PIJ 在 HDM 表现最好. 特别地, WDM, AAHNC (CMD) 更适合中低密度, 而 AAHNC (LMD) 更适合高密度.

5.8 讨论

针对液态区, 以上所有元素都存在一个明显的现象, 不同的方法 (模型) 得到的黏性差距较大. 原因需要分两种情况讨论.

第 1 种情况, 以 RWSP-VM, SMT, EPT+AA 为代表的方法 (利用离子的动力学过程建模) 跟以 OCP, PIJ, IYVM 为代表的方法 (利用 MD 模拟数据对经验公式的拟合) 相比, 随着温度降低, 前者的黏性在降低, 而后的黏性在升高. 这是因为, 前者是只考虑了离子的动能, 而没有考虑离子的势能对黏性的贡献; 后者公式里的参数在拟合时, 使用的数据都来源于同时考虑了动能和势能对黏性贡献的 MD 模拟数据. 因此, 在液态区, 后者对黏性的描述会更准确, 而前者对黏性会明显低估.

第 2 种情况, 同样是利用 MD 模拟数据拟合公式的方法, 例如 OCP 和 IYVM, 虽然它们计算的黏性随温度的变化趋势一致, 但在数值上有些差异. 这是因为, OCP 只考虑了一个参数 Γ , 给出的是 $\kappa = 0$ 时的公式; 而 IYVM 不仅考虑了 Γ 还考虑

了 κ 的变化. 特别是在液态区, $\kappa = 0$ 已不再是一个合适的近似, κ 随温度 (密度) 的变化是有必要考虑的. 因此, 在液态区, IYVM 对黏性的描述会更准确, 而 OCP 对黏性的估计会有偏差. 这个结论也可以从图 1(b)、图 2(b)、图 3(c) 中的 OCP 和 IYVM 跟其他 MD 模拟数据的对比得到.

针对 WDM 和 HDM, 通过对以上多种单质的不同方法得到的黏性数据进行对比分析可知, 对于低中 Z 元素, 大多数模型和模拟结果符合较好; 然而对于高 Z 元素, 这些模型和方法间的差别逐渐凸显, 以至于更深入的计算验证和分析以确认数据的准确性变得尤为重要. 尤其是对于高 Z 的高温高密度情况, CMD 和 LMD 的差别变得重要, 使用这两者的哪种结果作为合适的黏性数据也值得进一步详细讨论.

对于不同元素的不同条件, 由于不同方法给出的黏性有所差别, 因此基于以上详细的对比分析, 计算 WDM 和 HDM 区的单质黏性时, 我们给出以下建议.

- 1) RWSP-VM 作为一个普适性的模型, 有解析表达式, 且无需额外拟合参数, 在其适用范围内均可使用.
- 2) 对于低 Z 元素, 例如 H, C 和 Al, 使用 SMT.
- 3) 对于中 Z 元素, 例如 Fe, Ge 和 W, 在低密度使用 SMT, 在高密度使用 OCP 及 PIJ.
- 4) 对于高 Z 元素, 例如 U, 可以使用 OCP 及 PIJ.

其余方法, 例如 EPT+AA, KMD 及各种 MD 方法, 尽管它们均在适用范围具备一定的准确性, 但由于没有直接给出的公式, 因此使用时存在一定难度, 比如需要消耗较大计算量等, 在需要大量黏性数据时不建议使用.

6 结 论

针对极端条件物质的黏性, 本文详细介绍了几种合适的计算方法, 包括 3 种主要的 MD 模拟方法 (QMD, OFMD 和 AAHNC) 和 6 种物理模型 (EPT+AA, KMD, IYVM, SMT, PIJ, RWSP-VM). 其中, 我们在之前建立的 RWSP-VM 在极端条件下对几乎所有元素都适用 (涵盖低到高 Z 元素). 并且该模型不需要任何额外的拟合参数作为输入, 仅需要诸如离子质量、密度、温度等必

要的基本性质作为输入. 此外, 该模型还是解析的, 可以直接代入公式进行快速计算, 迅速得到大量的黏性数据. 因此, 我们将 RWSP-VM 作为基准, 对其余方法进行了详细的评估. 通过对这些方法计算的多种单质 (H, C, Al, Fe, Ge, W, U) 的黏性数据进行对比, 得到如下结论: 这些方法总体上均能较为准确地计算其适用范围内的黏性; 特别地, 对于低中 Z 元素, 各模型和模拟结果均符合较好; 对于高 Z 元素, 模型和模拟结果之间差异逐渐明显. 因此在 5.8 节给出了针对不同情况的黏性使用方法的建议.

本文的数据将对惯性约束聚变中的靶丸设计、天体结构演化的理解、极端条件界面不稳定性及混合的发展等相关应用领域起到一定的推动作用.

数据可用性声明

声明支撑本研究数据的主要数据可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00180> 中访问获取.

附录A 平均电离度拟合公式

More^[42] 给出的 TF 模型计算 $\bar{Z}$ 的参数公式可以表示为

$$a_1 = 3.323 \times 10^{-3}, a_2 = 0.971832, \quad (A1)$$

$$a_3 = 9.26148 \times 10^{-5}, a_4 = 3.10165, \quad (A2)$$

$$b_1 = -1.7630, b_2 = 1.43175, b_3 = 0.31546, \quad (A3)$$

$$c_1 = -0.366667, c_2 = 0.983333, \quad (A4)$$

$$\alpha = 14.3139, \beta = 0.6624, \quad (A5)$$

$$Z_* = Z^{4/3}, \quad (A6)$$

$$T_e = \frac{k_B}{e}T, T_0 = \frac{T_e}{Z_*}, T_T = \frac{T_0}{1 + T_0}, \quad (A7)$$

$$R = \frac{\rho}{A_m Z}, \quad (A8)$$

$$A = a_1 T_0^{a_2} + a_3 T_0^{a_4}, \quad (A9)$$

$$B = -\exp(b_1 + b_2 T_T + b_3 T_T^7), \quad (A10)$$

$$C = c_1 T_T + c_2, \quad (A11)$$

$$x = \alpha (R^C + A^C R^{BC})^{\beta/C}, \quad (A12)$$

$$\bar{Z} = \frac{x}{1 + x\sqrt{1 + 2x}}Z. \quad (A13)$$

这里, 输入物理量为元素的原子序数 Z , 原子量 A_m , 密度 ρ

和温度 T . 需要注意的是, ρ 仅在此处使用单位 g/cm^3 , 其余物理量均使用国际单位制.

附录B 黏性相关物理量

表 B1 本文使用的基本物理常量以及物质的一些基本物理量

Table B1. Fundamental physical constants and some basic physical quantities of the materials used in this work.

符号	物理量	表达式
e	元电荷	
k_B	玻尔兹曼常量	
$\hbar$	约化普朗克常量	
m_e	电子质量	
ε_0	真空电导率	
a_{ws}	Wigner-Seitz半径	$(4\pi n/3)^{-1/3}$
E_F	费米能量	$\hbar^2(3\pi^2 n_e)^{2/3}/(2m_e)$
m	离子质量	
n	离子数密度	
n_e	电离的电子数密度	$\bar{Z}n$
q^2	电荷平方	$(\bar{Z}e)^2/(4\pi\varepsilon_0)$
T	温度	
Z	原子序数	
$\bar{Z}$	平均电离度	
$\bar{Z}^2$	电离度方均值	
Γ	耦合参数	$q^2/(a_{ws}k_B T)$
θ	电子简并参数	$k_B T/E_F$
κ	屏蔽参数	a_{ws}/λ
λ	屏蔽距离	根据模型需要取值
ω_p	等离子体频率	$\sqrt{4\pi q^2 n/m}$

参考文献

- [1] Dornheim T, Groth S, Bonitz M 2018 *Phys. Rep.* **744** 1
- [2] Karasiev V V, Sjostrom T, Chakraborty D, Dufty J W, Runge K, Harris F E, Trickey S B 2014 *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter* (Cham: Springer International Publishing) pp61–85
- [3] Graziani F R, Bauer J D, Murillo M S 2014 *Phys. Rev. E* **90** 033104
- [4] Regan S, Goncharov V, Sangster T, et al. 2018 *Nucl. Fusion* **59** 032007
- [5] Bruno D, Catalfamo C, Capitelli M, Colonna G, De Pascale O, Diomede P, Gorse C, Laricchiuta A, Longo S, Giordano D, Pirani F 2010 *Phys. Plasmas* **17** 112315
- [6] Yin J W, Pan H, Wu Z H, Hao P C, Duan Z P, Hu X M 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 204701 (in Chinese) [殷建伟, 潘昊, 吴子辉, 郝鹏程, 段卓平, 胡晓棉 2017 物理学报 **66** 204701]
- [7] Allen M P, Tildesley D J 1989 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press) pp60, 61
- [8] Alfè D, Gillan M J 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 5161

- [9] Wang S C, Liu H 2017 *Computational Science and its Applications—ICCSA 2017* (Cham: Springer International Publishing) pp787–795
- [10] Wang S C, Zhang G, Sun B, Song H, Tian M, Fang J, Liu H 2019 *Chin. J. Comput. Phys.* **36** 253
- [11] Wang C, Long Y, Tian M F, He X T, Zhang P 2013 *Phys. Rev. E* **87** 043105
- [12] Wang C, Wang Z B, Chen Q F, Zhang P 2014 *Phys. Rev. E* **89** 023101
- [13] Li D F, Wang C, Kang W, Yan J, Zhang P 2015 *Phys. Rev. E* **92** 043108
- [14] Li Z G, Zhang W, Fu Z J, Dai J Y, Chen Q F, Chen X R 2017 *Phys. Plasmas* **24** 052903
- [15] Wang Z Q, Tang J, Hou Y, Chen Q F, Chen X R, Dai J Y, Meng X J, Gu Y J, Liu L, Li G J, Lan Y S, Li Z G 2020 *Phys. Rev. E* **101** 023302
- [16] Cheng Y Q, Wang H, Wang S, Gao X, Li Q, Fang J, Song H, Chu W, Zhang G, Song H, Liu H 2021 *AIP Adv.* **11** 015043
- [17] Hou Y, Bredow R, Yuan J, Redmer R 2015 *Phys. Rev. E* **91** 033114
- [18] Hou Y, Jin F, Yuan J 2006 *Phys. Plasmas* **13** 093301
- [19] Hou Y, Jin F, Yuan J 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 425204
- [20] van Leeuwen J, Groeneveld J, de Boer J 1959 *Physica* **25** 792
- [21] de Boer J, Van Leeuwen J, Groeneveld J 1964 *Physica* **30** 2265
- [22] Wünsch K, Hilse P, Schlanges M, Gericke D O 2008 *Phys. Rev. E* **77** 056404
- [23] Lambert F, Cléroutin J, Zérah G 2006 *Phys. Rev. E* **73** 016403
- [24] Blanchet A, Torrent M, Cléroutin J 2020 *Phys. Plasmas* **27** 122706
- [25] Lambert F, Cléroutin J, Mazevet S, Gilles D 2007 *Contrib. Plasma Phys.* **47** 272
- [26] Brack M, Bhaduri R K 2003 *Semiclassical Physics* (Boulder: Westview Press) pp155–175
- [27] Daligault J, Baalrud S D, Starrett C E, Saumon D, Sjostrom T 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 075002
- [28] Starrett C E, Saumon D 2013 *Phys. Rev. E* **87** 013104
- [29] Starrett C E, Saumon D, Daligault J, Hamel S 2014 *Phys. Rev. E* **90** 033110
- [30] Baalrud S D, Daligault J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 235001
- [31] Baalrud S D, Daligault J 2015 *Phys. Rev. E* **91** 063107
- [32] Haxhimali T, Rudd R E, Cabot W H, Graziani F R 2015 *Phys. Rev. E* **92** 053110
- [33] Chapman S, Cowling T G 1970 *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* (Cambridge: Cambridge University Press) pp179–196
- [34] Murillo M S 2008 *High Energy Density Phys.* **4** 49
- [35] Johnson Z A, Silvestri L G, Petrov G M, Stanton L G, Murillo M S 2024 *Phys. Plasmas* **31** 082701
- [36] Stanton L G, Murillo M S 2016 *Phys. Rev. E* **93** 043203
- [37] Arnault P 2013 *High Energy Density Phys.* **9** 711
- [38] Daligault J, Rasmussen K O, Baalrud S D 2014 *Phys. Rev. E* **90** 033105
- [39] Cheng Y Q, Liu H, Hou Y, Meng X, Li Q, Liu Y, Gao X, Yuan J, Song H, Wang J 2022 *Phys. Rev. E* **106** 014142
- [40] Cheng Y Q, Gao X, Li Q, Liu Y, Song H, Liu H 2023 *arXiv: 2305.16551 [cond-mat.stat-mech]*
- [41] Thomas L H 1927 *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23** 542
- [42] More R M 1985 *Adv. At. Mol. Phys.* **21** 305
- [43] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [44] Danel J F, Kazandjian L, Zérah G 2012 *Phys. Rev. E* **85** 066701
- [45] Gordon R G, Kim Y S 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 3122
- [46] Kim Y S, Gordon R G 1974 *Phys. Rev. B* **9** 3548
- [47] Hou Y, Fu Y, Bredow R, Kang D, Redmer R, Yuan J 2017 *High Energy Density Phys.* **22** 21
- [48] Hou Y, Jin Y, Zhang P, Kang D, Gao C, Redmer R, Yuan J 2021 *Matter Radiat. Extrem.* **6** 026901
- [49] Ornstein L, Zernike F 1914 *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **17** 793
- [50] Rosenfeld Y 1986 *J. Stat. Phys.* **42** 437
- [51] Decoster A, Raviart P A, Markowich P A, Perthame B 1998 *Modeling of Collisions* (Paris: Gauthier-Villars)
- [52] Bastea S 2005 *Phys. Rev. E* **71** 056405
- [53] Baus M, Hansen J P 1980 *Phys. Rep.* **59** 1
- [54] Grabowski P, Hansen S, Murillo M, et al. 2020 *High Energy Density Phys.* **37** 100905
- [55] Sun H, Kang D, Hou Y, Dai J 2017 *Matter Radiat. Extrem.* **2** 287
- [56] Cléroutin J, Arnault P, Ticknor C, Kress J D, Collins L A 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 115003
- [57] Kress J, Cohen J S, Kilcrease D, Horner D, Collins L 2011 *High Energy Density Phys.* **7** 155

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Research progress and data assessment of shear viscosity under extreme conditions of warm and hot dense matters^{*}

CHENG Yuqing¹⁾ LIU Haifeng²⁾ LI Qiong^{2)†} WANG Shuaichuang²⁾
 WANG Lifang²⁾ FANG Jun²⁾ GAO Xingyu²⁾ SUN Bo²⁾
 SONG Haifeng²⁾ WANG Jianguo²⁾

1) (*School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

2) (*National Key Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics and
 Computational Mathematics, Beijing 100094, China*)

(Received 1 July 2025; revised manuscript received 6 September 2025)

Abstract

The viscosities of matters under extreme conditions, i.e. warm dense matter (WDM) and hot dense matter (HDM), have significant applications in various fields, such as the design of inertial confinement fusion targets, the astrophysical structure evolution, and the interfacial instability and mixing development under extreme conditions. Since the temperature and pressure ranges accessible by experimental techniques for viscosity measurement are very limited, the acquisition of viscosity data under extreme conditions mainly relies on theoretical calculations. This work introduces a variety of molecular dynamics (MD) methods and models for calculating the viscosities of WDM and HDM, they being quantum MD (QMD), orbital-free MD (OFMD), average atom model combined with hypernetted chain (AAHNC), effective potential theory combined with average atom model (EPT+AA), hybrid kinetics MD (KMD), integrated Yukawa viscosity model (IYVM), Stanton-Murillo transport model (SMT), pseudo-ion in jellium (PIJ), one-component plasma model (OCP), and random-walk shielding-potential viscosity model (RWSP-VM). Simultaneously, the viscosities of various elements obtained by these methods are shown, ranging from low to high atomic number (Z), i.e., H, C, Al, Fe, Ge, W, and U. The accuracy and the applicability of each method are analyzed in detail by comparison. RWSP-VM, which is based on physical modeling and independent of MD data, has comparable accuracy to simulation data over a wide range of temperature and pressure, and is an efficient method of obtaining viscosity data of WDM and HDM. This work will pave the way for calculating the shear viscosities under extreme conditions, and may play an important role in promoting the relevant applications. The data calculated from RWSP-VM in this work are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00180>.

Keywords: shear viscosity, molecular dynamics, *ab initio* calculations, kinetic theory

PACS: 51.20.+d, 52.65.Yy, 31.15.A-, 05.20.Dd

DOI: 10.7498/aps.74.20250861

CSTR: 32037.14.aps.74.20250861

^{*} Project supported by the Funding of National Key Laboratory of Computational Physics, China.

[†] Corresponding author. E-mail: li_qiong@iapcm.ac.cn

专题: 原子分子和材料物性数据

合金元素对钯基合金热力学和弹性性能的影响规律研究以及数据库构建*

朱晗毓¹⁾ 种晓宇^{1)†} 高兴誉^{2)‡} 武海军³⁾李祖来¹⁾ 冯晶¹⁾ 宋海峰²⁾

1) (昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

2) (北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100098)

3) (贵金属功能材料全国重点实验室, 昆明 650106)

(2025 年 8 月 6 日收到; 2025 年 10 月 19 日收到修改稿)

钯 (Pd) 合金较低的摩擦系数和较好的力学性能使得其在用于长时间稳定工作的高精度仪器仪表中具备潜在优势, 但是因为高昂的原料和实验成本导致基础数据缺乏, 无法进行高性能 Pd 合金的设计. 因此, 本研究利用第一性原理计算了 Pd 的晶格常数和弹性模量, 并建立 Pd 与 Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 等 33 种合金元素形成的稀固溶体模型, 计算了混合焓、弹性常数和弹性模量. 研究表明, 除 Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os 和 Ir 外, 其他合金元素都可以固溶到 Pd 中, 元素周期表两侧的合金元素能提高 Pd 固溶体的延展性, 其中 La, Ag 和 Zn 的作用最明显. 通过差分电荷密度分析, Ag 掺杂后形成的电子云呈球形分布, 造成延展性提高, Hf 掺杂后周围的离域程度最大, 表明 Hf 与 Pd 的键合存在较强的离子性, 导致 Pd₃₁Hf 硬度较高. 本文数据集可在 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00186> 中访问获取.

关键词: 第一性原理, Pd 基合金, 混合焓, 弹性模量**PACS:** 62.20.-x, 05.70.Ce, 71.20.-b, 81.30.-t**DOI:** 10.7498/aps.74.20251058**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251058

1 引言

钯及其合金因兼具高催化活性、优异氢渗透性与耐腐蚀性, 在新能源转换、氢能存储及高温器件等领域展现出不可替代的应用价值^[1]. 短程有序对合金中位错的运动产生了阻碍, 因此在含有短程有序的合金中, 这些局部有序区域常常能够有效地限制晶粒的增长, 从而通过细晶强化进一步提高了合金的强度和硬度. 钯合金具有较低的摩擦系数和优异的力学稳定性, 这使得其在需要长时间稳定工作

的精密仪器仪表中具备潜在优势^[2-4].

钯作为贵金属材料, 资源有限, 利用传统“经验+实验试错”的模式进行成分设计和性能优化具有研发经验少、研发周期长和研发成本高等问题^[5,6], 不满足装备升级换代对新材料性能提升的迫切需求, 因此亟需探索新的研究方法来提高研发效率. 通过将材料科学与高性能计算相结合, 可以有效缩短研发周期. 为此, 美国政府在 2011 年推出了“材料基因组计划”, 其内涵为结合材料高通量计算、高效实验、数据库和机器学习等技术, 建立数据驱动的新材料研发新范式,^[7,8] 通过构建材料数据库,

* 云南省重点研发计划 (批准号: 202403AA080016) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaoyuchong@kust.edu.cn‡ 通信作者. E-mail: gao_xingyu@iapcm.ac.cn

能够系统化地管理和应用数据,为材料智能设计提供坚实的基础.它不仅提高了材料研发的效率,减少了资源浪费,还为新材料的预测和发现提供了更多的可能性.数据库的构建和利用为材料设计带来了巨大的推动作用,具有加速创新、优化设计和降低成本的深远意义.作为高通量计算的主要方法之一,基于密度泛函理论的第一性原理计算不依赖任何经验参数,能够快速产生大量数据,为新材料的设计提供指导^[9-15].

目前,针对 Pd 合金的研究较少,为了降低 Pd 合金的研发成本、缩短研发周期,有必要系统深入了解多种合金元素对 Pd 合金基础物性的影响.因此本工作采用第一性原理计算,从电子-原子层面探究 33 种合金元素对 Pd 合金结构、热力学、力学等性质的影响,为未来设计更低成本、更高性能的新型 Pd 基合金材料提供理论基础.

2 计算方法

2.1 理论模型

2.1.1 固体状态方程

状态方程 (简称 EOS) 提供了描述在特定条件下,压力 (P)、体积 (V) 与能量 (E) 三者间函数相互关系的方法.已知,在固定体积的情况下,能量与体积的变化是成二次方比例.在本工作中,首先运用第一性原理对变体积后的晶体结构进行弛豫处理,获得与之相对应的能量数值.之后,引入四参数 Birch-Murnaghan 状态方程对上述计算获得的能量与体积数据 ($E-V$) 进行拟合,采用所得方程可绘制 $E-V$ 曲线.基于 $E-V$ 曲线还可计算出材料的体积模量 (B)、平衡晶胞体积 (V_0)、偏压系数 (B'_0) 以及静态能量 (E_0).具体的计算过程如下^[16-21]:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}. \quad (1)$$

2.1.2 力学性质

本文利用应力-应变法计算不同晶体结构的弹性常数,并利用广义胡克定律得到弹性系数的二阶张量.应力-应变法展开式如下^[22]:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

其中,金是立方晶系,其具有高对称性,只包含 3 个独立的弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{44} .根据 Voigt-Reuss-Hill 近似计算材料的体模量和剪切模量,具体公式如下:

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad (3)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad (4)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}, \quad (5)$$

其中 B_V (B_R) 和 G_V (G_R) 分别为来自 Voigt(Reuss) 近似的体模量和剪切模量.根据 Hill 近似来计算体模量和剪切模量,利用获得的 B 和 G 的结果,可以进一步计算得到杨氏模量 E 、泊松比 ν 和硬度 H_V ,其计算公式如下^[23-25]:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad (6)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad (7)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (8)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{6B + 2G}, \quad (9)$$

$$H_V = 0.92k^{-1.137}G^{0.708}. \quad (10)$$

在定压下, Gibbs 自由能是温度和成分的函数.任一多组元溶体相的摩尔 Gibbs 自由能可表示为

$$G_m = G_m^{\text{ref}} + \Delta_{\text{mix}} G_{\text{mix}}^{\text{id}} + G^e, \quad (11)$$

其中, G_m^{ref} 为构成溶体相的纯组元对 Gibbs 自由能的贡献; $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{mix}}^{\text{id}}$ 来自理想混合熵对 Gibbs 自由能的贡献; G^e 是超额 Gibbs 自由能,表示溶液偏离理想溶液的程度.

根据 Redlich-Kister (R-K) 多项式和正则解模型^[26-28],按正规溶体模型计算 Pd-X 超额 Gibbs 能量项,可表示为

$$E_{G_m} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j L_{ij}, \quad (12)$$

$$L_{ij} = \sum_{v=0}^k (x_i - x_j)^v L_{ij}^v \quad (13)$$

$$L_{ij} = a_{ij} + b_{ij}, \quad (14)$$

其中 L_{ij} 为与温度无关的参数, x_i 为组分的摩尔分数. 二元体系中相互作用参数的过量焓的组分依赖性用 a_{ij} 来描述, 过量熵用 b_{ij} 来描述. 在本工作中, 只考虑了 0 K 时的混合焓, 所以多余的吉布斯能等于混合焓. 然后用方程得到了 Pd-X 二元合金混合焓的零级相互作用参数 (0L).

2.2 计算方法和参数细节

本工作中所有的高通量计算是基于极端材料专家平台 (ProME) 进行的, 基态计算引擎为 VASP. 此外, 原子核与价电子之间的相互作用通过投影缀加平面波 (PAW) 赝势来描述. 交换关联能由广义梯度近似 (GGA) 下 Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE) 泛函 [29–31] 描述. 建立 $2 \times 2 \times 2$ 超胞包含 32 个原子, 用于模拟基于钯的稀有合金 (Pd₃₁X), 其中包含 31 个溶剂原子 (Pd) 和一个溶质原子 ($X = \text{Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Ce, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Th}$). 此外, 本研究中采用全弛豫策略处理基于 Pd 的稀固溶体合金, 截止能取为 400 eV, Monkhorst-Pack k 点网格为 $6 \times 6 \times 6$, 基于钯的稀固溶体的电荷差密度. 此外, 电子自洽的能量收敛标准为每原子 10^{-6} eV, 收敛精度小于 0.02 eV/Å.

3 结果与讨论

3.1 纯 Pd 计算

纯 Pd 是面心立方结构, 属于空间群 $Fm\bar{3}m$, 根据文献 [32] Pd 实验的晶格常数为 $a = 3.917 \text{ \AA}$, 采用合金理论自动化工具包 (ATAT) 建立 Pd 的晶胞模型. 图 1 为纯 Pd 的 $2 \times 2 \times 2$ 超胞模型.

通过对 Pd 的晶体结构几何优化, 确定其处于最低能级时的体积, 即所谓的平衡体积. 利用计算所得的体积以及静态总能量的数据点, 并用 Birch-Murnaghan 固态方程拟合能量与体积 ($E-V$), 构建出 $E-V$ 图, 如图 1(b) 所示. 图中计算能量值由黑色点标示, 整体趋势在平衡体积的附近分布, 而拟合出的曲线则以红色实线表示, 所有的数据点均准确分布在拟合曲线之上. 这表明使用 Birch-Murnaghan 状态方程拟合是准确的, 因此确认了所得到的 $E-V$ 数据的合理性.

每个晶体系统都具有一些独特的独立弹性常数. 钯属于立方晶系, 有 3 个独立的弹性常数, 包括 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} [31]. 用 PBE 赝势优化的纯钯晶格参数为 $3.936 \text{ \AA}$, 比未优化的高出 0.49%. 实验值为 $3.917 \text{ \AA}$ [32], 相较其他赝势误差较小. 因此, 本工作中选择 PBE 赝势. 纯钯的优化晶格参数大于实验值, 这可能是由于使用 GGA 的交换关联能会高估晶格常数, 因此计算出的弹性模量较小. 基于钯的稀有合金在平衡体积下的弹性常数是应力-应变方法计算的, 并采用 Voigt-Reuss-Hill (VRH) [33,34] 法来获得多晶材料的弹性性质, 纯 Pd 的体积模量为 170 GPa, 杨氏模量为 130 GPa, 剪切模量为 47 GPa.

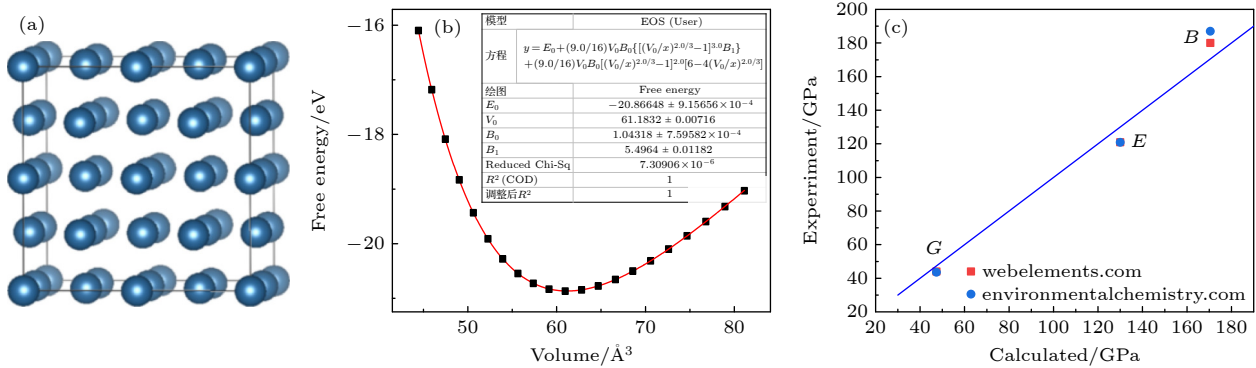


图 1 (a) Pd 超胞模型; (b) Pd 的能量-体积曲线; (c) Pd 的弹性模量与实验值对比

Fig. 1. (a) Supercell models of Pd; (b) the energy-volume curves for Pd; (c) comparison of the elastic modulus of Pd with experimental values.

纯钯的弹性性质计算值与实验值^[35-37]对比如图1(c)所示. 图中细实线表示计算值等于实验值, 即当点接近细实线时, 计算值与实验值吻合良好. 可以明显看出, 所有点都非常接近虚线, 这表明计算结果与实验结果高度一致.

3.2 Pd₃₁X 稀固溶体建模

引入了稀固溶体模型, 首先建立 $2 \times 2 \times 2$ 超胞模型, 替换 Pd 超胞中的一个原子, 从而得到 Pd₃₁X ($X = \text{Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Ce, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Th}$) 模型. 在这个模型中, 蓝色小球表示 Pd 原子, 黄色小球表示 X 原子, 模型示意图见图2^[38].

由于合金元素 X 与 Pd 的原子尺寸不一致, 这可能会导致建模的时候产生晶格参数的变化, 进而晶格畸变. 为了解决这个问题, 本研究对构建的 Pd₃₁X 晶体模型进行了弛豫处理, 目的是寻找达到最低能量状态时的体积, 即平衡体积. 对弛豫后的原子进行计算, 依据 Birch-Murnaghan(BM) 固态方程拟合所获得的体积与静态总能量的数据点, 绘

制 $E-V$ 曲线. 通过这一步骤, 不仅可以确定平衡体积, 也可以得到最低的静态总能量值, 这为之后对其进行力学和热学性质计算提供了重要基础.

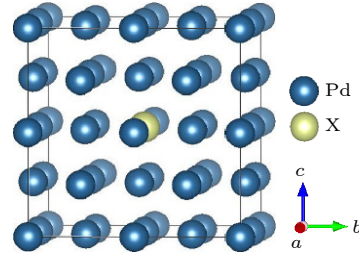
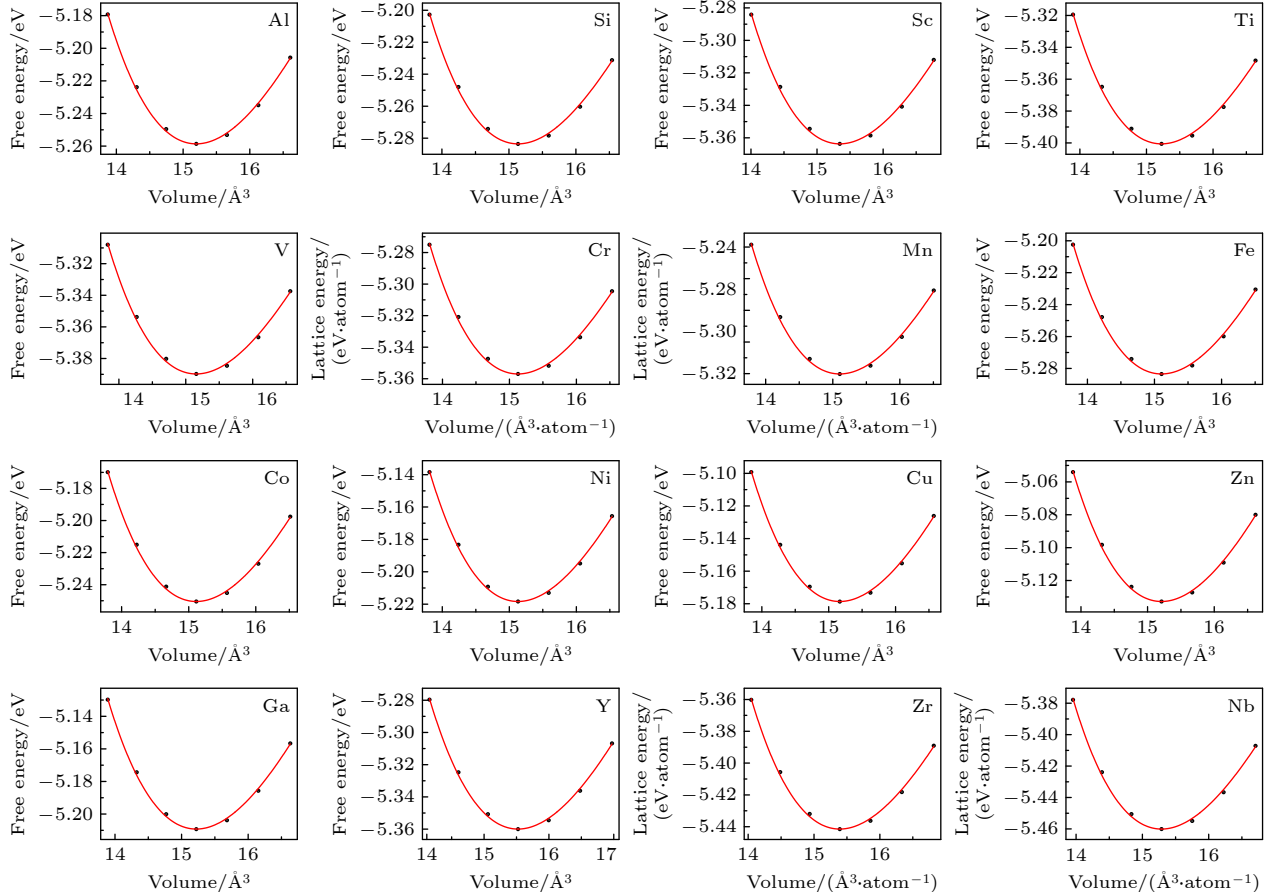


图2 Pd₃₁X 晶体结构示意图
Fig. 2. Crystal structure of Pd₃₁X.

如图3所示, 黑色实心点表示平衡体积下对应的能量数值, 红色实线表示采用 BM 状态方程拟合的曲线. 发现所有的点都在线上, 说明采用 BM 状态方程拟合是比较准确的, 计算的能量-体积点是合理的.

3.3 Pd₃₁X 稀固溶体热力学稳定性计算

本研究采用混合焓来判断稀 Pd 基合金的热力学稳定性. 从图4和表1可以看出除 8 种合金



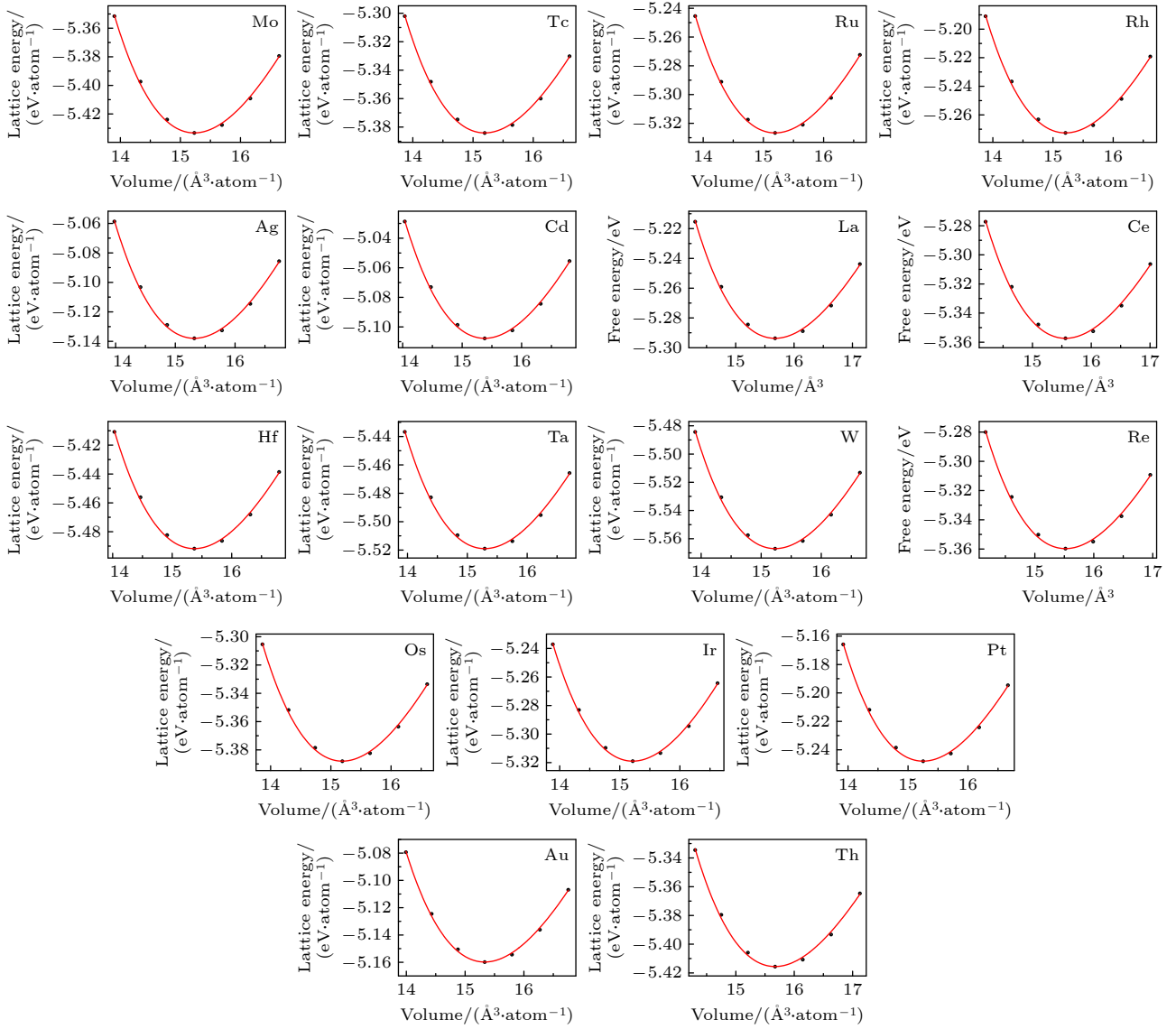


图 3 Pd_{31}X ($\text{X} = \text{Al}, \text{Si}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Tc}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Cd}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Th}$) 的能量-体积曲线

Fig. 3. Energy-volume curves for Pd_{31}X ($\text{X} = \text{Al}, \text{Si}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Tc}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Cd}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Th}$).

元素 (Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir) 外, Pd 基稀固溶体热力学稳定, 因为其混合焓为负, 即剩余的合金元素可以溶解在 Pd 基体中. 与同时期的合金元素相比, 掺杂 IIIB 及 IVB 族合金元素 (Sc, Ti,

Y, Zr, Ce, Hf, Th) 后的混合焓较负, 这可能与最外层电子结构有关. 另外, 混合焓最大的 Pd_{31}Fe 最不稳定, 这与电负性、原子半径和晶体结构有关. Fe 在基态为体心立方 (BCC) 结构, 溶质与 Pd 在

表 1 Pd 稀固溶体原子及完全松弛下的体积 (V)、混合焓 (ΔH) 与零阶相互作用参数 (0L)

Table 1. Volume (V), mixing enthalpy (ΔH), and zero-order interaction parameter (0L) for atomic and complete relaxation strategies of Pd dilute solid solution.

Pd_{31}X	Atom relaxing strategy			Full relaxing strategy			Solid solubility
	$V/(\text{\AA}^3\cdot\text{unit cell}^{-1})$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	0L	$V/(\text{\AA}^3\cdot\text{unit cell}^{-1})$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	0L	
Al	487.87	-8564.71	-282911.59	486.32	-8681.80	-286779.56	5%
Si	487.87	-7619.23	-251680.33	484.34	-7644.04	-252499.95	6.00%
Sc	487.87	-11153.07	-368411.25	491.01	-11418.30	-377172.35	10%
Ti	487.87	-10113.64	-334076.21	487.22	-10255.70	-338768.78	6%

表 1 (续) Pd 稀固溶体原子及完全松弛豫略下的体积 (V)、混合焓 (ΔH) 与零阶相互作用参数 (0L)
Table 1 (continued). Volume (V), mixing enthalpy (ΔH), and zero-order interaction parameter (0L) for atomic and complete relaxation strategies of Pd dilute solid solution.

$\text{Pd}_{31}X$	Atom relaxing strategy			Full relaxing strategy			Solid solubility
	$V/(\text{\AA}^3\cdot\text{unit cell}^{-1})$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	0L	$V/(\text{\AA}^3\cdot\text{unit cell}^{-1})$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	0L	
V	487.87	-6175.68	-203996.75	485.01	-6249.44	-206433.24	10%
Cr	487.87	-1968.7	-65030.61	485.57	-1897.47	-62677.72	12%
Mn	487.87	1093.49	36120.32	483.34	962.92	31807.49	15%
Fe	487.87	2205.78	72862.04	483.35	2006.79	66288.66	10%
Co	487.87	1678.78	55453.81	483.60	1427.42	47151.00	3%
Ni	487.87	524.51	17325.86	484.15	270.46	8933.84	完全互溶
Cu	487.87	-766.65	-25324.15	485.30	-997.37	-32945.41	20%
Zn	487.87	-4513.42	-149088.54	486.68	-4589.15	-151590.11	7%
Ga	487.87	-6361.88	-210147.41	487.05	-6472.09	-213787.63	
Y	487.87	-10057.30	-332215.41	496.61	-10411.01	-343899.13	8%
Zr	487.87	-11826.39	-390652.51	492.53	-12047.20	-397946.22	8%
Nb	487.87	-9494.62	-313628.61	489.21	-9616.53	-317655.76	15%
Mo	487.87	-5023.61	-165941.15	487.39	-5089.07	-168103.51	23%
Tc	487.87	-973.48	-32156.31	486.18	-1072.43	-35424.78	25%—86%
Ru	487.87	1059.92	35011.71	486.21	995.81	32893.73	4%
Rh	487.87	814.70	26911.42	486.61	531.91	17570.24	8%
Ag	487.87	-18.04	-595.92	490.16	-128.24	-4236.11	完全互溶
Cd	487.87	-3068.11	-101346.48	492.11	-3208.36	-105979.25	
La	487.87	-8248.78	-272475.91	501.57	-8649.21	-285703.03	
Ce	487.87	-11290.17	-372939.69	497.96	-11613.00	-383603.62	17%
Hf	487.87	-12565.04	-415051.67	491.86	-12765.53	-421674.24	12%
Ta	487.87	-10076.76	-332858.26	489.28	-10186.26	-336475.27	4%
W	487.87	-5839.20	-192881.85	487.40	-5887.76	-194485.85	28%
Re	487.87	-1398.74	-46203.54	487.82	-1356.74	-44816.19	18%
Os	487.87	1196.45	39521.60	486.10	1091.13	36042.65	9%
Ir	487.87	1114.98	36830.25	486.88	910.96	30091.00	3%
Pt	487.87	-229.64	-7585.51	488.04	-509.93	-16844.30	完全互溶
Au	487.87	-458.08	-15131.47	490.65	-733.56	-24231.25	完全互溶
Th	487.87	-12313.59	-406745.80	501.50	-12676.97	-418748.79	

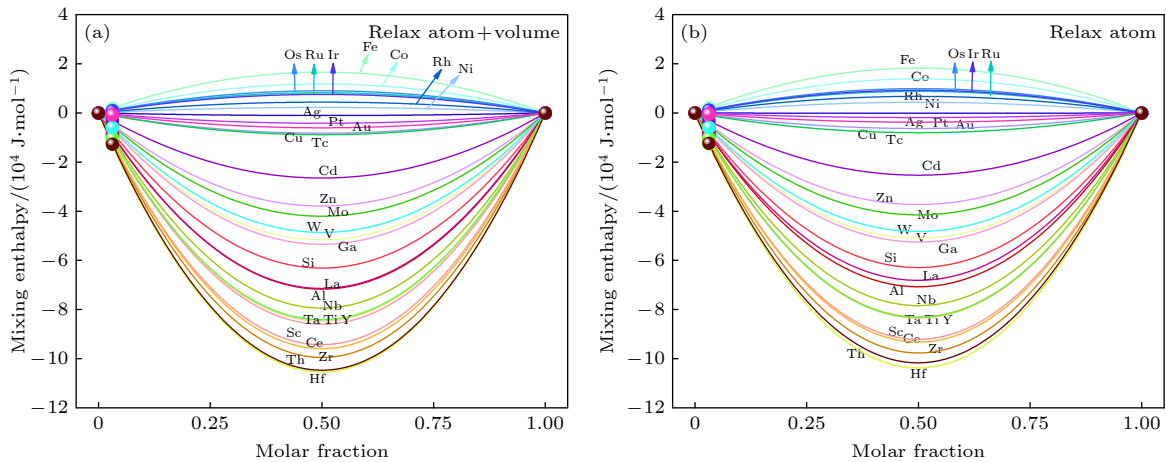


图 4 原子弛豫 (a) 和完全弛豫 (b) 策略下 Ir-X 二元合金的混合焓的三点拟合

Fig. 4. Three-point fitting of the mixing enthalpy of Ir-X binary alloys under atomic relaxation (a) and complete relaxation (b) strategies.

电负性和原子半径上的差异表明, Fe 与 Pd 的电负性和原子半径差异均较大 (电负性差异为 0.37; 原子半径之差为 11 Å). 因此, Fe 与 Pd 之间更容易形成化合物而不是固溶体. 且 Fe 和 Pd 的电子结构存在差异, Fe 是一个过渡金属, 其 3d 轨道与 Pd 的 4d 轨道不同. 这些差异可能导致它们在合金中的电子态不兼容, 从而使得合金的形成不稳定.

此外, Cu 与 Pd 的电负性和原子半径差异均较大 (电负性差异为 0.3; 原子半径差为 11 Å). 然而, Pd₃₁Cu 是热力学稳定的, 这是因为 Cu 是面心立方结构, 以及 Pd 在基态.

3.4 Pd₃₁X 稀固溶体力学性质计算

图 5 和表 2 所示为基于钯的稀固溶体的弹性性能. 根据 Born 机械稳定性准则 [39,40], 即对于立方弹性对称系统, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$

以及 $C_{11} + 2C_{12} > 0$, 通过计算得到的弹性常数证明了本研究所有基于钯的稀固溶体均具有机械稳定性. 此外, 发现弹性模量随原子序数的增加而周期性变化, 即弹性模量先增大后减小. 由此可以发现当周期表两端的合金元素溶解到钯基体中时, Pd₃₁X 的弹性模量低于基体. 而根据 Brańka 和 Wojciechowski [31] 的研究可知, 随着周期性变化原子半径先减小后增大的规律, 即体积先减后增, 变化规律与弹性模量随平衡体积变化趋势相反. 综上所述, 可得出平衡体积越大弹性模量越小的结论.

已知延展性/脆性行为是材料的重要机械性能, 在工程应用和其他工作条件下必须加以考虑. B/G (ν) 通常被用作经验指标来估计材料系统中延展性的倾向 [41]. B/G 值是判断材料脆性和韧性的常用指标, 即 B/G 高于 1.75 表示材料具有延展

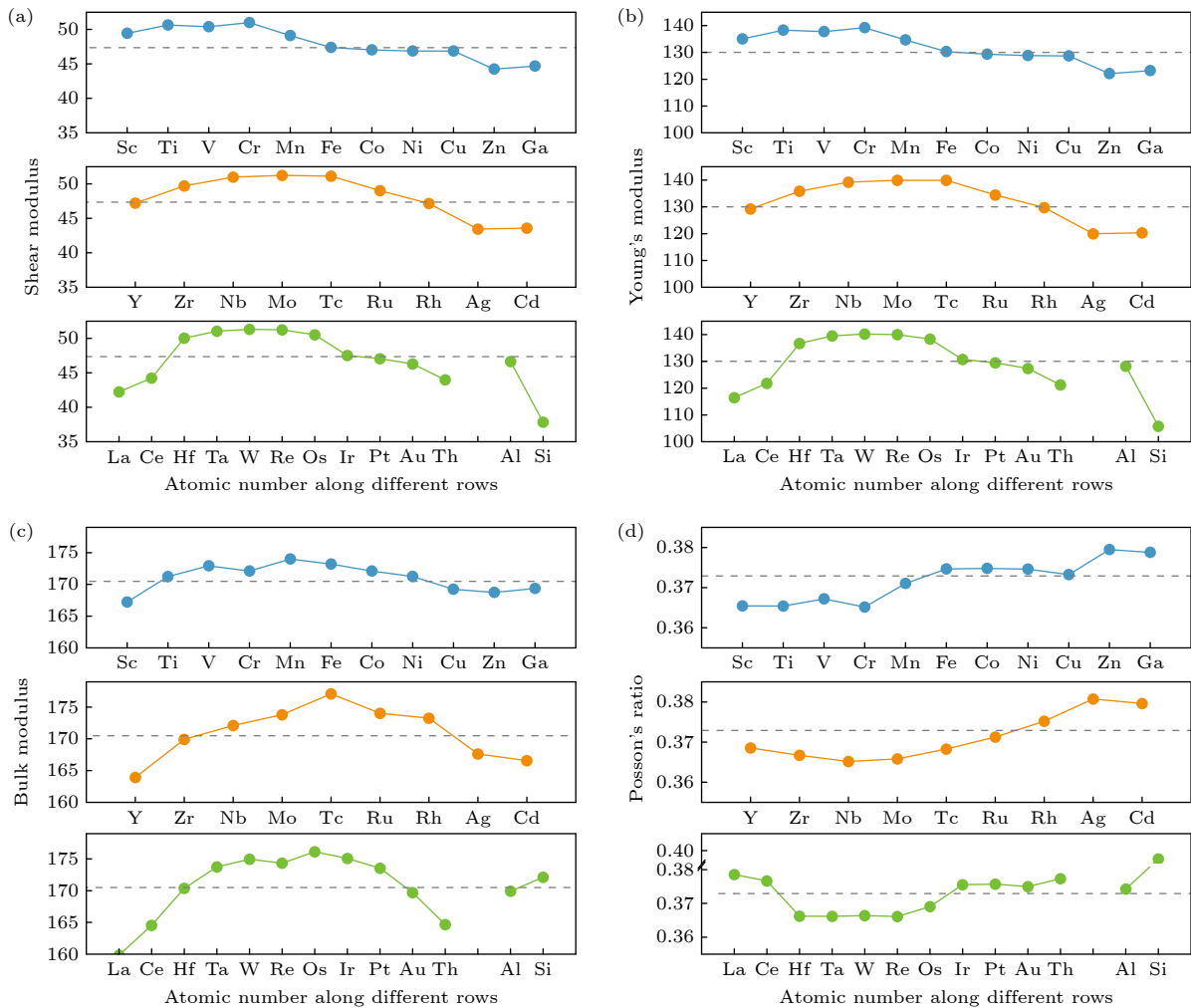


图 5 钯基稀固溶体合金的弹性特性 (a) 体模量; (b) 剪切模量; (c) 杨氏模量; (d) 泊松比

Fig. 5. Elastic properties of Pd-based dilute alloys: (a) Bulk modulus; (b) shear modulus; (c) Young's modulus; (d) Poisson's ratio.

性, 否则则为脆性. 脆性/延展性的判断也可以通过泊松比来确认, 其中临界值为 0.26(如图 5(d) 所示). 从图 5 曲线趋势可以发现周期表两侧的合金元素能提高基于钯的基稀固溶体的延展性. 此外, 其也可用于评估金属材料的加工性能^[42-44], 即比

例越大, 可加工性越好. 显然, 大多数掺杂合金的延展性优于纯钯, 而一小部分合金的延展性较差. 研究发现, 合金元素 La, Ag 和 Zn 显著提高了纯钯的延展性, 而 Cu, Hf 等合金元素则降低了纯钯的延展性.

表 2 完全弛豫下的钯基稀固溶体合金的计算弹性性能 (GPa), 包括弹性常数 C_{ij} 、体模量、剪切模量、杨氏模量、 B/G 和泊松比

Table 2. Calculated elastic properties (GPa) of Pd-based dilute alloys in full relaxing strategy, including Elastic constants C_{ij} , bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, B/G and Poisson's ratio.

Pd ₃₁ X	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	B	E	B/G	ν	Pd ₃₁ X	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	B	E	B/G	ν
Al	207	151	65	47	170	128	3.643	0.374	Tc	215	158	75	51	177	140	3.463	0.368
Si	197	160	61	38	172	106	4.548	0.398	Ru	213	155	69	49	174	134	3.550	0.371
Sc	208	147	68	49	167	135	3.383	0.365	Rh	213	153	64	47	173	130	3.674	0.375
Ti	212	151	71	51	171	138	3.381	0.365	Ag	200	151	64	43	168	120	3.859	0.381
V	212	153	73	50	173	138	3.432	0.367	Cd	199	150	64	44	167	120	3.820	0.380
Cr	211	153	74	51	172	139	3.375	0.365	La	193	143	61	42	160	116	3.784	0.379
Mn	213	155	70	49	174	135	3.544	0.371	Ce	199	147	64	44	165	122	3.720	0.377
Fe	212	154	66	47	173	130	3.655	0.375	Hf	210	150	70	50	170	137	3.405	0.366
Co	212	152	64	47	172	129	3.659	0.375	Ta	213	154	74	51	174	140	3.403	0.366
Ni	211	151	63	47	171	129	3.654	0.375	W	212	156	77	51	175	140	3.409	0.366
Cu	207	151	66	47	169	129	3.611	0.373	Re	213	155	75	50	174	140	3.402	0.366
Zn	203	152	64	44	169	122	3.814	0.379	Os	214	157	74	51	176	138	3.486	0.369
Ga	205	152	63	45	169	123	3.791	0.379	Ir	213	156	67	48	175	131	3.684	0.376
Y	202	145	66	47	164	129	3.471	0.369	Pt	214	153	63	47	174	129	3.689	0.376
Zr	210	150	70	50	170	136	3.418	0.367	Au	207	151	65	46	170	127	3.666	0.375
Nb	211	153	74	51	172	139	3.375	0.365	Th	198	148	64	44	165	121	3.742	0.377
Mo	212	155	76	51	174	140	3.393	0.366									

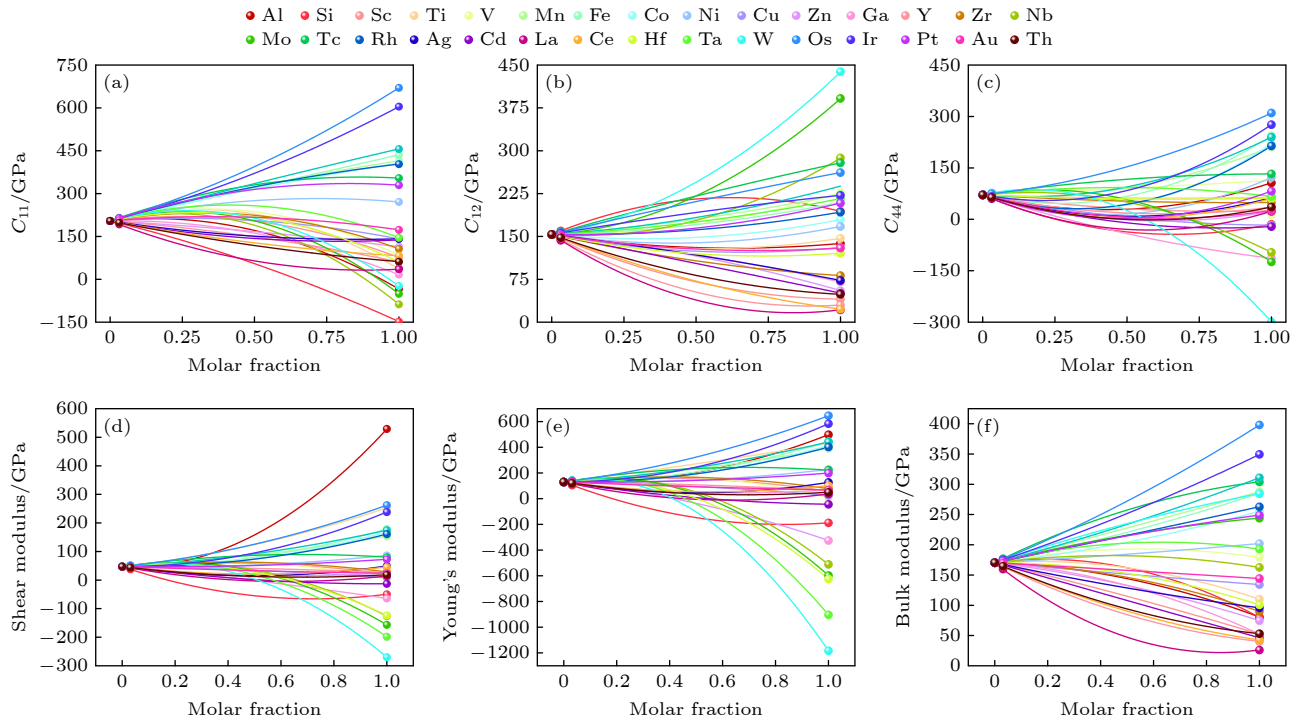


图 6 通过 R-K 多项式得到的 Pd-X 二元合金的弹性常数和弹性模量

Fig. 6. Elastic constants and elastic modulus of Pd-X binary alloys obtained through R-K polynomials.

最后, 图 6 给出了 R-K 多项式计算所得 Pd-X 二元合金的弹性常数和弹性模量, 可在今后的研究中应用于 Ir 基多组分体系. 本文所有数据集 (包括 mixing enthalpy, input_zero.m 输入文件、C11_C12_C44_B_G_E) 均可在科学数据银行 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00186> 中访问获取.

一般来说, B/G 值越大, 材料的体积刚度 (即抗压能力) 越强, 而剪切刚度较弱. 这个比值对于理解材料的塑性、弹性行为和应力传导特性很有帮助. 从图 7 可以看出, Ag 的延展性和体积刚度最优. 又按性质顺序从图 7 上筛选了 6 种典型的合金元素 (Zn, Cu, Ag, La, Ce, Hf), 并采用 Mulliken 布居分析、总电荷密度和差分电荷密度分析了 6 种典型的钯基固溶体的化学键合特性.

差分电荷密度即成键前后的原子电荷密度之差. 通过计算和分析差分电荷密度, 可以得到成键过程中电荷移动的趋势以及成键极化方向等性质^[45,46]. 从图 8 可以看出, 合金元素的掺入改变了原电荷分布. 从 (111) 平面截面图可以看出, 基底掺杂原子附近呈现红色, Pd 原子附近呈现蓝色, 表明电子由 Pd 转移向掺杂的合金元素. 电子在

Pd 周围离域, 溶质与 Pd 之间的电子云呈现不对称分布, 表明了金属键的相互作用. 铜、金、银、硅理论模型都是面心立方结构, 但铜、金是公认的塑性材料, 而银与硅是脆性材料. 比较它们的能带结构和态密度发现, Ir, Si 的能带比 Au 和 Cu 宽, 键能强, 塑性变形困难, 而且 Ir 和 Si 的电子云存在极化现象, 较电子云分布均匀的 Au 和 Cu 位错运动

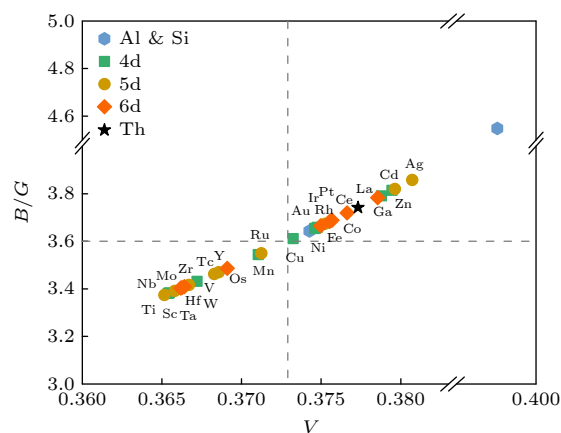


图 7 钯基稀固溶体合金在完全弛豫策略下的泊松比与 B/G 的关系

Fig. 7. Poisson's ratio and B/G relationship of dilute Pd-based alloys under the complete relaxation strategy in terms of computational materials science.

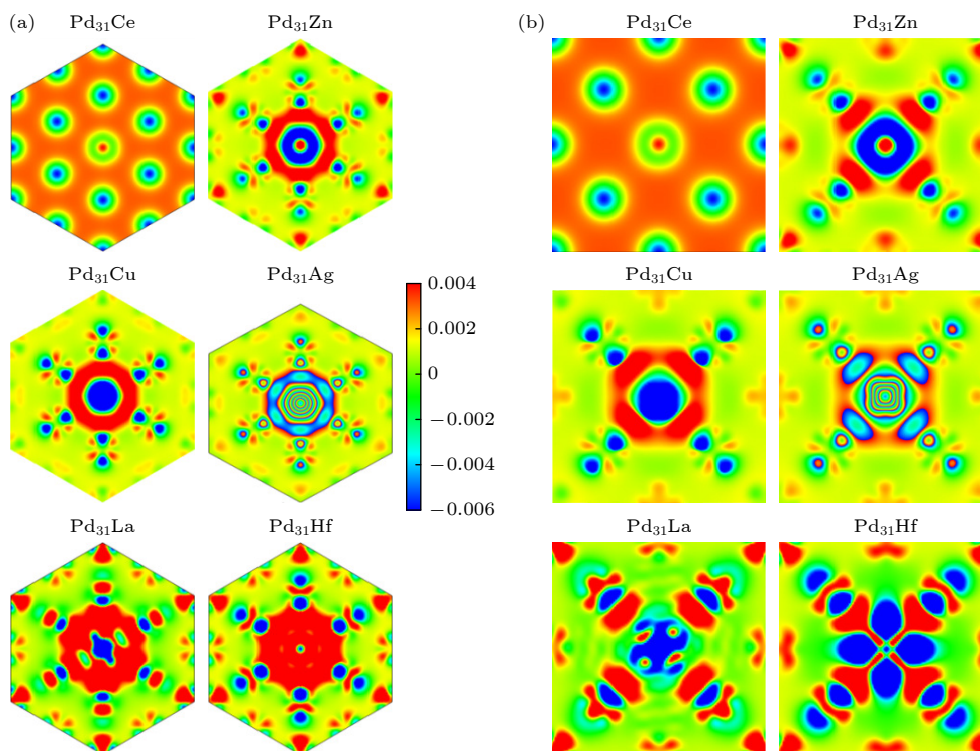


图 8 差分电荷密度 (a) (111) 面; (b) (100) 面

Fig. 8. Differential charge density: (a) (111) plane; (b) (100) plane.

更为困难. 因此认为在材料的塑性变形过程中, 若电子成非球形分布将造成变形困难^[44,47]. 而电子球形分布的均匀性促使金属原子间的键合更加稳定和均匀, 有助于平衡应力集中. 这样, 在外力作用下, 原子能够相对滑移, 并且不会容易发生裂纹的形成. 而 Ag 掺杂后, Pd₃₁Ag 的电子云呈球形分布, 因此其具有最好的延展性. 再看 (100) 平面截面图, 可以发现电子云存在明显的方向性, 证明钯固溶体存在混合键.

4 结 论

本文以 Pd 基稀固溶体为研究对象, 基于第一性原理计算的方法, 系统地研究了 33 种合金元素对 Pd 基稀固溶体合金性能的影响, 并筛选出具有潜力的元素. 主要结论如下:

1) 通过对比计算的混合焓发现, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os 和 Ir 不容易固溶到 Pd 固溶体.

2) 通过计算 Pd 固溶体弹性模量并按元素周期表顺序作图, 对比可以发现周期表两端的合金元素固溶到 Pd 基体中时, Pd₃₁X 的弹性模量低于基体.

3) 元素周期表两侧的合金元素能提高 Pd 固溶体的延展性, 其中合金元素 La, Ag 和 Zn 能显著提高 Pd 固溶体的延展性, 而 Cu, Hf 等合金元素则降低了 Pd 固溶体的延展性.

4) Ag 掺杂后, Pd₃₁Ag 的电子云呈球形分布, 促使金属原子间的键合更加稳定和均匀, 具有好的延展性. Hf 掺杂后, Pd₃₁Hf 电子云的离域程度最大, Hf 与 Pd 之间化学键方向性更强, 导致 Pd₃₁Hf 硬度较高.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00186> 中访问获取.

参考文献

- [1] Gao S L, Fan S S, Yuan C, Cao J W 2023 *Aero Weapon*. **30** 11 (in Chinese) [高书亮, 樊思思, 袁成, 曹军伟 2023 *航空兵器* **30** 11]
- [2] Xu X, Lv J X, Wang Y, Li M, Wang Z, Wang H 2025 *Mater. Genome Eng. Adv.* **3** e69
- [3] Jiao L 2018 *M. S. Thesis* (Beijing: Beijing University of Technology) (in Chinese) [焦磊 2018 硕士学位论文 (北京: 北京工业大学)]
- [4] Ma X D, Yu J J, Zhao T 2016 *Shandong Ind. Technol.* **19** 2 (in Chinese) [马晓东 余建军 赵涛 2016 *山东工业技术* **19** 2]
- [5] Su Y J, Fu H D, Bai Y, Jiang X, Xie J X 2020 *Acta Metall. Sin.* **56** 1313 (in Chinese) [宿彦京, 付华栋, 白洋, 姜雪, 谢建新 2020 *金属学报* **56** 1313]
- [6] Wang Z R, Qin M Y, Zhang P, Xu Y G, Que S T, Yan F, Xiang X D 2025 *Mater. Genome Eng. Adv.* **3** e70010
- [7] Wang H, Xiang Y, Xiang X D, Chen L Q 2015 *Sci. Technol. Rev.* **33** 13 (in Chinese) [汪洪, 向勇, 项晓东, 陈立泉 2015 *科技导报* **33** 13]
- [8] Guo Z K, Li R, He X F, Guo J, Ju S H 2024 *Mater. Genome Eng. Adv.* **2** e73
- [9] Meng H Y, Huang J, Zhao T H, Zhang X Y, Tong Y, Qu J L, Li W D, Jiang L, Meng F C, Chen S Y 2025 *Mater. Genome Eng. Adv.* **9** e70002
- [10] Wang W Y, Tang B, Shang S L, Wang J, Li S, Wang Y, Zhu J, Wei S, Wang J, Darling K A, Mathaudhu S N, Wang Y, Ren Y, Hui X D, Kecskes L J, Li J, Liu Z K 2019 *Acta Mater.* **170** 231
- [11] Xia Y X, He J G, Chen N F, Chen J K 2024 *Rare Metals* **43** 3460
- [12] Chong X Y, Paz Soldan Palma J, Wang Y, Shang S L, Drymiotis F, Ravi V A, Star K E, Fleurial J P, Liu Z K 2021 *Acta Mater.* **217** 117169
- [13] Hu Y C, Tian J 2023 *J. Mater. Informat.* **3** 1
- [14] Wang W Y, Gan B, Lin D, Wang J, Wang Y, Tang B, Kou H C, Shang S L, Wang Y, Gao X Y, Song H F, Hui X D, Kecskes L J, Xia Z H, Dahmen K A, Liaw P K, Li J S, Liu Z K 2020 *J. Mater. Sci. Technol.* **53** 192
- [15] Zou C, Li J, Wang W Y, Zhang Y, Lin D, Yuan R, Wang X, Tang B, Wang J, Gao X Y, Kou H, Hui X D, Zeng X Q, Ma Q, Song H F, Liu Z K, Xu D S 2021 *Acta Mater.* **202** 211
- [16] Liao M Q, Liu Y, Min L, Lai Z H, Han T Y, Yang D, Zhu J C 2018 *Intermetallics*. **101** 152
- [17] Birch F 1947 *Phys. Rev.* **71** 809
- [18] Shang S L, Wang Y, Kim D, Liu Z K 2010 *Comput. Mater. Sci.* **47** 1040
- [19] Zhou Y X 2021 *Ph. D. Dissertation* (Kunming: Kunming University of Science and Technology) (in Chinese) [周云轩 2021 博士学位论文 (昆明: 昆明理工大学)]
- [20] Chong X Y, Wei Y, Liang Y X, Shang S L, Li C, Zhang A M, Wei Y, Gao X Y, Wang Y, Feng J, Chen L, Song H F, Liu Z K 2023 *J. Mater. Inf.* **3** 21
- [21] Teter D M, Gibbs G V, Boisen M B Jr, Allan D C, Teter M P 1995 *Phys. Rev. B* **52** 8064
- [22] Huang Z H, Liu G T, Zhang B F, Yan M F, Fu Y D 2020 *Phys. Lett. A* **384** 126797
- [23] Su Y, Liang C X, Wang D 2023 *J. Mater. Inf.* **3** 14
- [24] Duan Y H, Sun Y, Peng M J, Zhou S G 2014 *J. Alloys Compd.* **595** 14
- [25] Tang B Y, Chen P, Li D L, Yi J X, Wen L, Peng L M, Ding W J 2010 *J. Alloys Compd.* **492** 416
- [26] Wang Y, Liao M Q, Bocklund B J, Gao P, Shang S L, Kim H J, Beese A M, Chen L Q, Liu Z K 2021 *Calphad* **75** 102355
- [27] Liu Y, Lu Y H, Wang W, Li J, Zhang Y, Yin J, Pan X Q, Chen Y, Li J S, Song H F 2023 *J. Mater. Inf.* **3** 17
- [28] Chen R T, Li E, Zou Y 2024 *J. Mater. Inf.* **4** 26
- [29] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406

- [30] Vega L, Vines F 2020 *J. Comput. Chem.* **41** 2598
- [31] Tretiakov K V, Wojciechowski K W 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 35
- [32] Ji H, Yin J, Wei G, Lai W S, Liu B X, Liu J B 2023 *Rare Metals* **42** 1663
- [33] Li R Y, Duan Y H 2016 *Philos. Mag.* **96** 972
- [34] Ozisik H B, Deligoz E, Ozisik H, Ateser E 2020 *Mater. Res. Express* **7** 025004
- [35] Kenneth Barbalace <https://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/Pd.html> [2025-10-12]
- [36] Samsonov G V 1968 *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements* (New York: Springer New)
- [37] Peng H J, Xie Y Q, Tao H J 2006 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **16** 100 (in Chinese) [彭红建, 谢佑卿, 陶辉锦 2006 中国有色金属学报 **16** 100]
- [38] Duan Y J, Qiao J C 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 086101 (in Chinese) [段亚娟, 乔吉超 2022 物理学报 **71** 086101]
- [39] Zhang X Z, Wang D T, Nagaumi H, Wang R, Wu Z B, Zhang M H, Gao D S, Chen H, Wang P F, Zhou P F, Zhou Y X, Wang Z X, Li T L 2025 *Mater. Genome Eng. Adv.* **3** e70008
- [40] Born M 1939 *J. Chem. Phys.* **7** 591
- [41] Wang G C, Jiang Y H, Li Z L, Chong X Y, Feng J 2021 *Ceram. Int.* **47** 4758
- [42] Xu X W, Fu K, Li L L, Lu Z M, Zhang X H, Fan Y, Lin J, Liu G D, Luo H Z, Tang C C 2013 *Physica B* **419** 105
- [43] Tan F Q, Bai Q G, Yu B, Wang J F, Zhang Z H 2024 *Rare Metals* **43** 5305
- [44] Yan Z, Chen J C, Lv L U 2015 *Mater. Rev.* **29** 150 (in Chinese) [庄严, 陈敬超, 吕连灏 2015 材料导报 **29** 150]
- [45] Li W, Zhang Y L, Cheng X, Wang J Q, Yang B, Guo H G 2022 *Sep. Purif. Technol.* **282** 119967
- [46] Chen F Q, Ding J Q, Guo K Q, Yang L, Zhang Z G, Yang Q W, Yang Y W, Bao Z B, He Y, Ren Q L 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 2341
- [47] Ma W, Huang H, Ding W, Guo S, Liu H X, Cheng X N 2023 *Rare Metals* **42** 1670

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Influence of alloying elements on the thermodynamic and elastic properties of palladium based alloys and database construction^{*}

ZHU Hanyu¹⁾ CHONG Xiaoyu^{1)†} GAO Xingyu^{2)‡} WU Haijun³⁾LI Zulai¹⁾ FENG Jing¹⁾ SONG Haifeng²⁾¹⁾ (*Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China*)²⁾ (*Beijing Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100098, China*)³⁾ (*State Key Laboratory of Precious Metal Functional Materials, Kunming 650106, China*)

(Received 6 August 2025; revised manuscript received 19 October 2025)

Abstract

The lower friction coefficient and superior mechanical properties of palladium (Pd) alloys make them potentially advantageous for use in high-precision instruments and devices that require long-term stable performance. However, the high cost of raw materials and experimental expenses result in a lack of fundamental data, which hinders the design of high-performance Pd alloys. Therefore, in this study, first-principles calculations are used to determine the lattice constant and elastic modulus of Pd. A model of dilute solid solutions formed by Pd with 33 alloying elements including Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and others, is established. The mixing enthalpy, elastic constant, and elastic modulus are calculated. The results show that, all other alloying elements except for Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, and Ir can form solid solutions with Pd. Alloying elements from both sides of the periodic table enhance the ductility of Pd solid solutions, with La, Ag, and Zn having the most significant effects, while Cu and Hf reduce the ductility of Pd. Differential charge density analysis indicates that the electron cloud formed after doping with Ag is spherically distributed, thereby improving ductility. After doping with Hf, the degree of delocalization around the atoms is maximized, indicating a strong ionic bond between Hf and Pd, which results in a higher hardness of Pd₃₁Hf. The datasets presented in this paper are openly available at <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00186>.

Keywords: first-principles, Pd-base alloy, mixing enthalpy, elastic modulus**PACS:** 62.20.-x, 05.70.Ce, 71.20.-b, 81.30.-t**DOI:** [10.7498/aps.74.20251058](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251058)**CSTR:** [32037.14.aps.74.20251058](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20251058)

^{*} Project supported by the Key Research and Development Program of Yunnan Province, China (Grant No. 202403AA080016).

[†] Corresponding author. E-mail: xiaoyuchong@kust.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: gao_xingyu@iapcm.ac.cn