Nb XIII 离子 $3d^9 4s^2$, $3d^9 4s4p$, $3d^9 4p^2$ 组态能级结构与跃迁的理论研究*

牟致栋† 魏琦瑛

(中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2012年10月20日收到; 2013年1月19日收到修改稿)

用准相对论 Hartree-Fock 方法对 Nb XIII 离子二电子激发组态 $3d^9 4s^2$, $3d^9 4s4p$, $3d^9 4p^2$ 的能级结构做了全面系统的理论计算研究. 在对已有研究结果分析的基础上, 运用最小二乘方法对径向积分参数进行了优化计算, 得到了与这些组态有关的电偶极允许跃迁的谱线波长和跃迁概率. 计算结果与最新的实验值做了对比分析, 表明本文计算结果是准确的. 研究发现, 波长 40.92 nm 的谱线, 属于 $3d^9 4s(^1D)4p\ ^2F_{7/2}$—$3d^9\ (^2D)4s^2\ ^2D_{5/2}$ 的跃迁谱线, 而不属于 $3d^9 4s\ (^1D)4p\ ^4D_{7/2}$—$3d^9(^2D)4s^2\ ^2D_{5/2}$ 的跃迁谱线, 即上谱项能级为 $^2F_{7/2}$, 而不是 $^4D_{7/2}$.

关键词: Nb XIII 离子, 二电子激发组态, 谱线波长, 跃迁概率

PACS: 31.10.+z, 31.15.A−, 32.10.−f, 32.30.Rj **DOI:** 10.7498/aps.62.103101

1 引 言

铌 (Nb) 具有极高的熔点, 被认为是高温核聚变实验装置托卡马克的内部可以利用的重要材料, 对其高能二电子激发组态能级结构和跃迁的理论研究对于等离子体的诊断十分重要. 相对于 Nb XIII 离子单电子激发组态 [1−6], 二电子组态能级结构复杂, 实验和理论研究很少. 1981 年, Klapisch 等 [7] 利用低感应高功率真空火花实验技术研究了 3—8 nm 范围类铜等电子序列离子 YXI-AgXIX 离子 $3d^{10}4s$—$3d^9 4s4p$, $3d^{10}4p$—$3d^9 4p^2$ 组态能级跃迁的 8 条谱线, 实验估计不确定度为 0.005 Å. 1984 年, Wyart 等 [8] 报道了类铜等电子序列离子的部分新的谱线, 并且对文献 [7] 中报道的部分谱线的实验数据做出了最新的实验观测修正, 部分实验结果的实验估计不确定度达到了小于 0.0004 Å的程度. 同时利用等电子序列离子能级结构变化的规则性, 从理论上对该等电子序列 Ge^{3+}-Mo^{13+} 离子 $3d^{10}4s$—$3d^9 4s4p$, $3d^9 4p^2$—$3d^{10}4p$ 跃迁排列的能级和跃迁谱线做了全面的实质性的修订和扩展分析, 通过对上能组态的能级结构的计算研究与对比分析, 得到了能够比较准确地反映该等电子序列离子能级结构变化规律的径向积分参数的计算结果. 1988 年, Biemont[9] 利用 HXR (Hartree-Fock with statistical exchange potentials and relativistic corrections) 方法, 全面计算了类铜等电子序列 SrX-Nd XXII 离子包括 $3d^{10}4s$—$3d^9 4s4p$, $3d^{10}4p$—$3d^9 4p^2$ 跃迁在内的单电子和二电子激发跃迁排列组态能级和跃迁谱线波长的计算结果, 其计算值与大多数的实验结果符合得很好. 1988 年, Morley 和 Sugar[10] 首次提出了 $3d^{10}4p(^2P^0)$—$3d^9 4s^2\ (^2D_{3/2,5/2})$ 能级跃迁的 X 射线激光产生方案, 由于此类跃迁涉及二电子 - 单光子跃迁, 理论上属于上能组态与 $3d^9 4p^2$ 组态的混合而导致的跃迁. 1992 年, Moller 等 [11] 通过束箔光谱实验技术得到了 $3d^9 4s4p$—$3d^9 4s^2$ 跃迁排列中的 5 条实验观测谱线波长, 其中波长为 (50.52 ± 0.03) nm 属于 $3d^9 4s(^3D)4p\ ^4F_{7/2}$—$3d^9(^2D)4s^2\ ^2D_{5/2}$ 和 $3d^9 4s(^1D)4p\ ^2F_{5/2}$—$3d^9(^2D)4s^2\ ^2D_{3/2}$ 的跃迁谱线, 其计算研究认为属于混合谱线.

* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2010LKWL07) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: muzhidong@126.com

© 2013 中国物理学会 Chinese Physical Society

除了 $3d^94s(^3D)4p\ ^4D_{5/2}$—$3d^9(^2D)4s^2\ ^2D_{5/2}$ 其跃迁谱线波长的实验值的实验估计不确定度为 0.08 nm, 其余跃迁谱线波长的实验估计不确定度均不超过 0.04 nm, 同时通过对上能级的实验寿命的研究分析, 指出 Morley 和 Sugar[10] 提出的二电子激发组态之间的 $3d^{10}4p(^2P^0)$—$3d^94s^2\ (^2D_{3/2,5/2})$ 跃迁产生 X 射线激光方案在实验上是可行的, 相关理论是准确的. 1991 年, Sugar 等 [12] 首次报道了二电子激发组态与单电子激发组态之间的 $3d^94s^2$—$3d^{10}4p$ 跃迁排列中 3 条跃迁谱线和相应上能级的辐射衰变寿命, 其中谱线波长的最大实验估计不确定度为 0.01 nm. 2011 年, Träbert[13] 研究了类铜等电子序列离子的二电子激发组态能级跃迁和寿命, 指出高剥离态类铜等离子体光谱对于等离子体诊断的重要性, 在报道中还可以看出, 通过束箔离子束极紫外的高精度实验观测研究相关离子的能级结构和寿命等有关数据, 对于二电子激发的类铜离子的电离复合过程同样十分重要. 通过上述的研究报道可以看到, 与这些能级相关的跃迁谱线的实验和理论计算分析研究要求准确度很高, 但理论和研究报道很少, 而相关数据在核聚变等离子体和激光器的研制具有重要作用, Nb XIII 离子二电子激发组态能级与跃迁仍然是目前理论和实验研究的重要课题. 本文运用准相对论多组态 HFR (Hartree-Fock with relativistic corrections) 理论方法, 对 Nb XIII 离子二电子激发组态 $3d^94s^2$, $3d^94s4p$, $3d^94p^2$ 的能级结构做了全面细致的计算研究. 在已有研究的基础上, 运用最小二乘拟合 LSF (least square fit) 方法计算优化了组成 Nb XIII 离子能级结构的径向积分参数, 计算报道了 $3d^94s4p$—$3d^{10}4s$, $3d^94s^2$—$3d^{10}4p$, $3d^94p^2$—$3d^{10}4p$, $3d^94s4p$—$3d^94s^2$ 跃迁排列的谱线波长和相应的跃迁概率. 计算结果与已有实验值的对比分析表明, 对于二电子组态能级和相应跃迁谱线波长的计算结果是准确的, 其中在这些跃迁排列中目前还没有实验值的能级为本文预言计算结果, 同时还发现了相关谱线的指认与能级标记错误.

2 理论方法

计算采用准相对论 HFR 方法 [14−16], 对原子体系的组态, 通过自洽场方法求解 HFR 方程得到原子体系的各子壳层单电子径向波函数, 自洽场计算过程中包括了相对论质量 - 速度和达尔文修正, 同时还包括了近似 Breit 修正.

对于任何给定的原子体系的总角动量, 哈密顿能量矩阵元为 $H_{ij}=\sum_l c_{ij}^l x_l$. 其中 $x_l(1\leqslant l\leqslant N_{\rm p})$ 表示各种径向积分参数, 仅与径向波函数有关. c^l 为相应径向积分参数的角度系数. 若用 $\boldsymbol{C}^l$ 表示这些径向积分参数的角度系数矩阵, 那么 x_l 的系数矩阵在任何纯耦合表象中表示成 $\boldsymbol{C}^l=(c_{ij}^l)$, 则哈密顿能量矩阵的一般形式可以表示为 $\boldsymbol{H}=\sum_l \boldsymbol{C}^l x_l$.

为了得到准确计算结果, 就需要在 HFR 自洽场方法对能级结构计算分析的基础上, 运用 LSF 方法计算得到最佳的径向积分参数, 然后进一步计算得到本征值和相应的本征矢. 下面简要叙述 LSF 计算的基本理论方法. 若考虑单组态近似, 按原子体系的不同的角动量 J 值, 这个矩阵可以分成相应 J 值的对角子块矩阵. 对于给定的 J 值, 本征值方程为 $\boldsymbol{H}\boldsymbol{Y}^k=\boldsymbol{E}^k\boldsymbol{Y}^k$, 由本征矢 $\boldsymbol{Y}^k$ 的正交性, 第 k 个本征值是

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}^k=(\boldsymbol{Y}^k)^{\rm tr}\boldsymbol{H}\boldsymbol{Y}^k&=\sum_i\sum_j y_i^k H_{ij} y_j^k\\&=\sum_l\left(\sum_i\sum_j y_i^k c_{ij}^l y_j^k\right)x_l,\end{aligned}\tag{1}$$

相对于能量矩阵的第 k 个本征值, 定义 $\boldsymbol{V}$ 矩阵为 $\boldsymbol{N}_k\times\boldsymbol{N}_{\rm p}$ 矩阵, 矩阵元为

$$V_{kl}=\sum_i\sum_j y_i^k c_{ij}^l y_j^k,\tag{2}$$

这样 (1) 式可以写成矩阵方程 $\boldsymbol{E}=\boldsymbol{V}\boldsymbol{X}$, 把原子能级的实验观测能级值 $\boldsymbol{T}^k$ 写成与本征值 $\boldsymbol{E}^k$ 相似的形式, 那么最小二乘拟合的思想就是使下面描述的残差最小, 即

$$\begin{aligned}R\equiv&\sum_k(\boldsymbol{E}^k-\boldsymbol{T}^k)^2=|\boldsymbol{E}-\boldsymbol{T}|^2\\=&(\boldsymbol{V}\boldsymbol{X}-\boldsymbol{T})^{\rm tr}(\boldsymbol{V}\boldsymbol{X}-\boldsymbol{T})\\=&\widetilde{\boldsymbol{X}}\widetilde{\boldsymbol{V}}\boldsymbol{V}\boldsymbol{X}-\widetilde{\boldsymbol{X}}\widetilde{\boldsymbol{V}}\boldsymbol{T}-\widetilde{\boldsymbol{T}}\boldsymbol{V}\boldsymbol{X}-\widetilde{\boldsymbol{T}}\boldsymbol{T},\end{aligned}\tag{3}$$

相对于 x_l, 残差 R 的最小化要求 $(\partial R/\partial x_l)=0$, 由此得到下面的矢量方程

$$(\widetilde{\boldsymbol{V}}\boldsymbol{V})\boldsymbol{X}=\widetilde{\boldsymbol{V}}\boldsymbol{T},\tag{4}$$

由于是单组态近似, (4) 式表示了一组关于 $N_{\rm p}$ 个 x_l 的 $N_{\rm p}$ 个线性非齐次方程, 求解该方程得到径向积分参数矢量

$$\boldsymbol{X}=(\widetilde{\boldsymbol{V}}\boldsymbol{V})^{-1}(\widetilde{\boldsymbol{V}}\boldsymbol{T}),\tag{5}$$

在实际的多组态相互作用计算时, 其拟合计算的复杂性是由下面的原因引起的: 由 (2) 式计算 $\boldsymbol{V}$ 矩阵就需要知道本征矢 $\boldsymbol{Y}^k$, 要得到本征矢 $\boldsymbol{Y}^k$ 就需要知道能量矩阵 $\boldsymbol{E}$, 而要求出能量矩阵则必须知道能量的参数矩阵 $\boldsymbol{X}$, 所以必须采用迭代计算. 具体的迭代过程中 $\boldsymbol{X}$ 的取值按下面的方法进行: 令 $\boldsymbol{X} = X^0 + c\Delta X$, 其中 X^0 为前一次迭代计算时的径向积分参数, c 的取值使得最大的 $|\Delta x_l|$ 满足 $c|\Delta x_l| = (\Delta x_l)_{\max}$, $(\Delta x_l)_{\max}$ 为一具体参数的的控制参量. 每一次迭代 x_l 的不确定度表示为 $\delta x_l = \{[(\widetilde{\boldsymbol{V}}\boldsymbol{V})^{-1}]_{ll}\}^{1/2}s$, 其中

$$s = \left[\frac{\sum_k (\boldsymbol{E}^k - \boldsymbol{T}^k)^2}{N_k - N_{\rm p}}\right]^{1/2} \tag{6}$$

称之为参数拟合计算的标准偏差 (Stdev). (6) 式中 $\boldsymbol{E}^k$, $\boldsymbol{T}^k$ 分别表示拟合能级值和相应的实验值, N_k, $N_{\rm p}$ 分别表示实际参加拟合的实验能级的个数和相应径向积分参数的个数. 一般来说标准偏差越小代表了拟合能级值越准确. 实际迭代计算时, 若要外推未知组态的谱项能级, 就必须根据已知能级计算得到的组态平均能量的系统偏差, 对未知组态的平均能量及时做出修正. 参加拟合计算的径向积分参数的控制参量 $(\Delta x_l)_{\max}$ 的取值要根据相应参数的 δx_l 的变化确定, 显然也取决于对初始参数的估计.

能级之间的电偶极辐射跃迁的加权跃迁概率由下式给出:

$$gA = (2J'+1)A = 2.026\times10^{-6}\sigma^3 S \text{ (单位 : s}^{-1}\text{)}, \tag{7}$$

(7) 式中, J' 为上能态的统计权重, σ 跃迁谱线波数 (单位为 1 kK = 1000 cm^{-1}), S 表示电偶极跃迁的约化矩阵元 (单位为 ea_0^2), A 为上能态的辐射衰变跃迁概率.

3 计算结果与讨论

为了得到 Nb XIII 离子 $3d^94s4p$, $3d^94s^2$, $3d^94p^2$ 组态准确的各组态能级结构参数, 对偶宇称组态计算了包括 $3d^94s^2$, $3d^94s4d$, $3d^94p^2$, $3d^{10}4s$, $3d^{10}4d$ 在内的全部组态, 从对组态相互作用强度的分析可以看出, $3d^94s4d$ 和 $3d^94p^2$ 的组态相互作用最强, 其次为 $3d^94s^2$ 和 $3d^94p^2$, 而 $3d^94p^2$ 和 $3d^{10}4s$ 之间的相互作用是通过与 $3d^94s4d$ 的相互作用实现, 其相互作用最弱. 对于 $3d^{10}4d$ 和 $3d^94d^2$ 组态, 计算表明其对 $3d^94s4d$ 等组态能级结果具有一定的影响, 但计算表明不包括这两个组态并不会对计算组态的能级结构产生重要的影响. 为了减小计算的复杂性, 本文在 HFR 自洽场计算时不包括这两个组态的所有本征矢. 对奇宇称组态只包括了 $3d^{10}4p$, $3d^94s4p$ 之间的相互作用, 计算发现这两个组态之间的相互作用本身很小. 此外, $3d^84s^24p$ 组态对于 $3d^94s4p$ 的能量本征矢会产生一些影响, 但这种影响十分有限, 具体计算时并不包括这一组态. 拟合计算时, 初始径向积分参数的选择对于拟合计算具有一定的影响, 本文计算时对于等效电子径向积分和组态相互作用径向积分的初始估计值设定为 HFR 值的 85%, 自旋 - 轨道相互作用径向积分和非等效电子库仑直接相互作用径向积分为 HFR 值的 99%, 库仑交换径向积分为 HFR 值的 80%.

表 1 列出了 Nb XIII 离子偶宇称组态的根源组态分别为 $3d^9(^2D)4s^2(^1S)$, $3d^9(^2D)4p^2(^3P)$ 和 $3d^9(^2D)4p^2(^1D)$ 的组态能级 (单位为 1000 cm^{-1}) 和相应能级在 LS 耦合方式下的本征矢分量平方的百分比构成. $E_{\rm LSF}$ 为本文计算值, $E_{\rm obs}$ 为最新的实验值. 其中 $3d^9(^2D)\ 4s^2\ (^1S)\ ^2D_{5/2,3/2}$ 的实验数据采用 Moller 等在文献 [11] 中通过束箔光谱实验技术和理论分析得到最新的结果, 这一结果是目前 Nb XIII 离子的双电子激发组态中在理论和实验上都得到比较准确分辨的结果, 其中报道的 $3d^9\ (^2D)\ 4s^2\ (^1S)\ ^2D_{5/2}$ 的能级实验值与本文的计算结果完全一致, 而 $3d^9(^2D)4s^2(^1S)\ ^2D_{3/2}$ 的能级实验值与本文的计算结果只差 9 cm^{-1}, 表明本文关于这两条能级的拟合计算结果是十分准确的. 与 Wyart 等在文献 [8] 中报道的关于 $3d^9(^2D)\ 4p^2(^3P)$, $3d^9\ (^2D)4p^2\ (^1D)$ 和 $3d^9(^2D)\ 4p^2(^1S)$ 的实验能级比较可以看出, 本文计算结果与实验值的偏差也都在 100 cm^{-1} 以内. 从本征矢的构成来看有 11 条能级的本征矢纯度小于 50%, 最小的 $3d^9\ (^2D)4p^2(^1D)\ ^2D_{5/2}$ 只有 30%, 表明 $3d^9(^2D)4p^2(^3P)$, $3d^9(^2D)4p^2(^1D)$, $3d^9(^2D)4p^2(^1S)$, $3d^9(^2D)4s4d^2(^3D)$ 之间的本征矢的混合情况是十分复杂的, 但是, 对 Nb XIII 离子而言, 在 LS 耦合方式下, 对于各能级的指认仍然是清楚的. 根据本文的研究, 沿着该等电子序列随原子序数 Z 的增大, 这种混合还会变得更加复杂, 这是一般文献采用 $J_{\rm nth}$ 的标注办法 [17].

表 1 Nb XIII 离子 $3d^94s^2$ 和 $3d^94p^2$ 组态能级 (1000 cm^{-1}) 和本征矢构成

谱项	E_{LSF}	E_{obs}	本征矢分量平方的构成 (LS)
$3d^9(^2D)4s^2(^1S)$			
$^2D_{5/2}$	1456.680	1456.680a	$99\%^2D_{5/2}$
$^2D_{3/2}$	1480.378	1480.387a	$99\%^2D_{3/2}$
$3d^9(^2D)4p^2(^3P)$			
$^4D_{5/2}$	1897.643		$46\%^4D_{5/2}+12\%A\ ^4F_{5/2}+9\%C\ ^2D_{5/2}$
$^4D_{7/2}$	1910.537		$78\%^4D_{7/2}+15\%A\ ^4F_{7/2}+3\%B\ ^2F_{7/2}$
$^4D_{3/2}$	1913.420		$65\%^4D_{3/2}+11\%A\ ^4F_{3/2}+8\%A\ ^2D_{3/2}$
$^2F_{5/2}$	1922.280		$48\%^2F_{5/2}+17\%A\ ^4F_{5/2}+16\%B\ ^2D_{5/2}$
$^4P_{5/2}$	1925.618		$42\%^4P_{5/2}+25\%B\ ^2D_{5/2}+10\%A\ ^2D_{5/2}$
$^4F_{7/2}$	1927.658		$40\%^4F_{7/2}+24\%A\ ^2F_{7/2}+22\%B\ ^2F_{7/2}$
$^4D_{1/2}$	1928.972		$82\%^4D_{1/2}+14\%B\ ^2S_{1/2}+1\%B\ ^2P_{1/2}$
$^2D_{3/2}$	1932.646	1932.570	$49\%^2D_{3/2}+37\%A\ ^4F_{3/2}+5\%A\ ^2P_{3/2}$
$^4F_{3/2}$	1943.160	1943.070	$44\%^4F_{3/2}+28\%A\ ^2D_{3/2}+16\%A\ ^4D_{3/2}$
$^4F_{5/2}$	1944.711	1944.890	$38\%^4F_{5/2}+19\%A\ ^2F_{5/2}+18\%A\ ^4P_{5/2}$
$^4F_{9/2}$	1945.977		$73\%^4F_{9/2}+25\%B\ ^2G_{9/2}+1\%E\ ^2G_{9/2}$
$^2D_{5/2}$	1959.754	1959.940	$49\%^2D_{5/2}+38\%B\ ^2D_{5/2}+3\%B\ ^2F_{5/2}$
$^2P_{1/2}$	1960.660	1960.650	$89\%^2P_{1/2}+6\%B\ ^2S_{1/2}+3\%B\ ^2P_{1/2}$
$^2P_{3/2}$	1964.328	1964.230	$61\%^2P_{3/2}+22\%B\ ^2P_{3/2}+8\%A\ ^2D_{3/2}$
$^4P_{3/2}$	1969.359	1969.260	$45\%^4P_{3/2}+18\%B\ ^2D_{3/2}+15\%A\ ^4D_{3/2}$
$^2F_{7/2}$	1973.491		$46\%^2F_{7/2}+24\%A\ ^4F_{7/2}+19\%B\ ^2G_{7/2}$
$^4P_{1/2}$	1973.627		$80\%^4P_{1/2}+7\%B\ ^2P_{1/2}+5\%B\ ^2S_{1/2}$
$3d^9(^2D)4p^2(^1D)$			
$^2S_{1/2}$	1917.055	1917.010	$62\%^2S_{1/2}+18\%B\ ^2P_{1/2}+9\%A\ ^4D_{1/2}$
$^2G_{9/2}$	1917.285		$70\%^2G_{9/2}+26\%A\ ^4F_{9/2}+2\%E\ ^2G_{9/2}$
$^2P_{3/2}$	1918.668	1918.620	$64\%^2P_{3/2}+14\%A\ ^2P_{3/2}+6\%B\ ^2D_{3/2}$
$^2G_{7/2}$	1940.017		$67\%^2G_{7/2}+19\%A\ ^4F_{7/2}+7\%A\ ^4D_{7/2}$
$^2P_{1/2}$	1941.528	1941.570	$64\%^2P_{1/2}+16\%A\ ^4P_{1/2}+5\%A\ ^2P_{1/2}$
$^2D_{5/2}$	1948.303	1948.384	$30\%^2D_{5/2}+29\%B\ ^2F_{5/2}+22\%A\ ^4P_{5/2}$
$^2D_{3/2}$	1950.704	1950.760	$56\%^2D_{3/2}+37\%A\ ^4P_{3/2}+2\%E\ ^2D_{3/2}$
$^2F_{7/2}$	1951.196		$61\%^2F_{7/2}+25\%A\ ^2F_{7/2}+7\%A\ ^4D_{7/2}$
$^2F_{5/2}$	1974.961	1974.880	$52\%^2F_{5/2}+13\%A\ ^2D_{5/2}+10\%A\ ^2F_{5/2}$
$3d^9(^2D)4p^2(^1S)$			
$^2D_{5/2}$	1998.068	1998.070	$82\%^2D_{5/2}+5\%B\ ^2D_{5/2}+3\%A\ ^4P_{5/2}$
$^2D_{3/2}$	2020.052		$85\%^2D_{3/2}+4\%B\ ^2D_{3/2}+4\%A\ ^4F_{3/2}$

注: a 实验能级取自文献 [11]; 其余实验能级取自文献 [8]; $A=3d^9\ (^2D)4p^2(^3P)$, $B=3d^9(^2D)4p^2(^1D)$, $C=3d^9(^2D)4p^2(^1S)$, $E=3d^9(^2D)\ 4s4d^2(^3D)$

表 2 列出了 Nb XIII 离子奇宇称组态的根源组态分别为 $3d^{10}(^1S)\ 4p(^2P)$, $3d^94s(^3D)4p(^2P)$ 和 $3d^94s(^1D)4p(^2P)$ 的谱项能级 (单位为 1000 cm^{-1}) 和相应能级在 LS 耦合方式下的本征矢分量平方的百分比构成. 与表 1 相同, E_{LSF} 为本文计算值, E_{obs} 为最新的实验值. 能级的实验值取自 Wyart 等 [8] 的报道结果. 从表中可以看出, 除了个别的能级之外, 能级的计算结果与实验值的偏差都在 150 cm^{-1} 以内, 表明本文的计算结果是准确的. 从本征矢的构成看, LS 耦合方式下本征矢的混合相对于 $3d^9(^2D)4p^2(^3P)$, $3d^9(^2D)4p^2(^1D)$ 和 $3d^9(^2D)4p^2(^1S)$ 组态来说并不严重, 完全可以采用 LS 耦合方式对各能级的指认标记办法.

表 2 Nb XIII 离子 $3d^{10}4p$ 和 $3d^94s4p$ 组态能级

谱项	$E_{\rm LSF}$/1000 cm^{-1}	$E_{\rm obs}$/1000 cm^{-1}	本征矢构成的百分比 (LS)
$3d^{10}(^1S)4p(^2P)$			
$^2P_{1/2}$	220.624	220.624	$100\%^2P_{1/2}$
$^2P_{3/2}$	247.344	247.344	$100\%^2P_{3/2}$
$3d^94s(^3D)4p(^2P)$			
$^4P_{5/2}$	1642.155		$80\%^4P_{5/2}+13\%K1\,^4D_{5/2}+3\%K1\,^4F_{5/2}$
$^4F_{5/2}$	1653.061		$44\%^4F_{5/2}+33\%K2\,^2F_{5/2}+11\%K1\,^2F_{5/2}$
$^4F_{7/2}$	1654.492		$66\%^4F_{7/2}+15\%K1\,^4D_{7/2}+11\%K1\,^2F_{7/2}$
$^4P_{3/2}$	1656.003	1655.710	$52\%^4P_{3/2}+19\%K1\,^4D_{3/2}+13\%K2\,^2P_{3/2}$
$^4F_{3/2}$	1667.804	1667.710	$84\%^4F_{3/2}+12\%K1\,^4P_{3/2}+1\%K2\,^2P_{3/2}$
$^4F_{9/2}$	1668.755		$100\%^4F$
$^4P_{1/2}$	1674.108	1674.120	$72\%^4P_{1/2}+16\%K1\,^4D_{1/2}+11\%K2\,^2P_{1/2}$
$^4D_{7/2}$	1682.772		$74\%^4D_{7/2}+17\%K2\,^2F_{7/2}+4\%K1\,^4F_{7/2}$
$^4D_{1/2}$	1694.306	1694.230	$67\%^4D_{1/2}+24\%K1\,^4P_{1/2}+7\%K2\,^2P_{1/2}$
$^4D_{3/2}$	1702.461	1702.560	$53\%^4D_{3/2}+18\%K2\,^2D_{3/2}+11\%K1\,^4P_{3/2}$
$^4D_{5/2}$	1706.760		$38\%^4D_{5/2}+32\%K2\,^2D_{5/2}+14\%K1\,^2D_{5/2}$
$^2P_{3/2}$	1734.331	1734.210	$86\%^2P_{3/2}+8\%K2\,^2P_{3/2}+3\%K1\,^2D_{3/2}$
$^2F_{7/2}$	1735.176		$65\%^2F+32\%K2\,^2F+1\%K1\,^4D$
$^2D_{5/2}$	1746.870		$52\%^2D_{5/2}+25\%K1\,^2F_{5/2}+19\%K2\,^2D_{5/2}$
$^2P_{1/2}$	1754.244	1754.360	$76\%^2P_{1/2}+20\%K2\,^2P_{1/2}+3\%K1\,^4D_{1/2}$
$^2F_{5/2}$	1760.851		$55\%^2F_{5/2}+15\%K2\,^2F_{5/2}+14\%K1\,^2D_{5/2}$
$^2D_{3/2}$	1770.710		$69\%^2D_{3/2}+26\%K2\,^2D_{3/2}+2\%K2\,^2P_{3/2}$
$3d^94s(^1D)4p(^2P)$			
$^2F_{5/2}$	1677.274		$44\%^2F_{5/2}+27\%K1\,^4F_{5/2}+17\%K1\,^4D_{5/2}$
$^2D_{3/2}$	1677.783	1677.210	$42\%^2D_{3/2}+24\%K1\,^4P_{3/2}+19\%K2\,^2P_{3/2}$
$^2D_{5/2}$	1684.579		$32\%^2D_{5/2}+27\%K1\,^4D_{5/2}+17\%K1\,^2D_{5/2}$
$^2P_{3/2}$	1686.514	1686.480	$48\%^2P_{3/2}+23\%K1\,^4D_{3/2}+11\%K1\,^2P_{3/2}$
$^2P_{1/2}$	1688.471	1688.530	$60\%^2P_{1/2}+23\%K1\,^2P_{1/2}+13\%K1\,^4D_{1/2}$
$^2F_{7/2}$	1701.100		$43\%^2F_{7/2}+28\%K1\,^4F_{7/2}+19\%K1\,^2F_{7/2}$

注: 实验能级取自文献 [8]; $K1=3d^94s(^3D)4p(^2P)$, $K2=3d^94s(^1D)4p(^2P)$

表 3 给出了 Nb XIII 离子 $3d^94s4p$—$3d^{10}4s$, $3d^94s^2$—$3d^{10}4p$ 跃迁排列组态的跃迁谱线波长 (单位为 nm) 和相应跃迁的加权跃迁概率 gA (单位为 s^{-1}). 其中 λ 表示本文的计算结果, $\lambda_{\rm obs}$ 为实验结果, 没有实验值的表示目前还没有相应的实验观测值. $3d^94s4p$—-$3d^{10}4s$ 跃迁排列的谱线波长的本文计算值与 Wyart 等 [8] 报道的实验结果比较可以看出, 本文计算值与实验值的偏差一般小于 0.0005 nm. 在 Sugar 等 [12] 报道的最新实验结果中, 与双电子激发组态 $3d^94s^2$ 相关的 $3d^{10}4p\ ^2P_{3/2}$—$3d^9\ (^2D)4s^2(^1S_0)\ ^2D_{5/2}$, $3d^{10}4p\ ^2P_{1/2}$—$3d^9(^2D)4s^2(S_0)\ ^2D_{3/2}$ 跃迁的两条谱线的实验波长分别为 8.269 nm 和 7.938 nm, 实验不确定度分别为 ±0.002 nm 和 ±0.004 nm, 本文的计算值与实验值完全相同, 而文献 [12] 报道的计算值分别为 8.278 nm 和 7.961 nm, 都超过了实验的最大估计不确定度. 由此可以看出, 本文的结果是十分准确的. $3d^{10}4p\ ^2P_{3/2}$—$3d^9(^2D)4s^2(^1S_0)\ ^2D_{3/2}$ 跃迁的谱线波长, 本文的计算结果为 8.1100 nm, 文献 [12] 给出的实验数据为 8.16 nm, 实验的不确定度为 0.01 nm, 我们认为这个数据还需要在实验上做进一步验证分析.

表 3 Nb XIII $3d^9 4s4p$—$3d^{10}4s$ 和 $3d^9 4s^2$—$3d^{10}4p$ 谱线波长和跃迁概率

跃迁	λ/nm	λ_{obs}/nm	gA/s^{-1}
$3d^9 4s(^3D)4p$—$3d^{10}4s$			
$^4P_{3/2}$—$^2S_{1/2}$	6.0387	6.0397	4.910×10^{10}
$^4F_{3/2}$—$^2S_{1/2}$	5.9960	5.9984	1.257×10^{10}
$^4P_{1/2}$—$^2S_{1/2}$	5.9734	5.9733	3.779×10^{10}
$^4D_{1/2}$—$^2S_{1/2}$	5.9022	5.9024	1.366×10^{10}
$^4D_{3/2}$—$^2S_{1/2}$	5.8739	5.8735	4.984×10^{10}
$^2P_{3/2}$—$^2S_{1/2}$	5.7660	5.7663	7.384×10^{11}
$^2P_{1/2}$—$^2S_{1/2}$	5.7005	5.7001	2.393×10^{11}
$^2D_{3/2}$—$^2S_{1/2}$	5.6475		8.492×10^{8}
$3d^9 4s(^1D)4p$—$3d^{10}4s$			
$^2D_{3/2}$—$^2S_{1/2}$	5.9621	5.9623	1.354×10^{11}
$^2P_{3/2}$—$^2S_{1/2}$	5.9295	5.9295	6.229×10^{11}
$^2P_{1/2}$—$^2S_{1/2}$	5.9226	5.9223	5.136×10^{11}
$3d^9 4s^2$—$3d^{10}4p$			
$^2D_{5/2}$—$^2P_{3/2}$	8.2690	8.269a	1.496×10^{9}
$^2D_{3/2}$—$^2P_{1/2}$	7.9380	7.938a	1.053×10^{9}
$^2D_{3/2}$—$^2P_{3/2}$	8.1100	8.16a	1.756×10^{8}

注: a 实验波长取自文献 [12]; 其余的实验波长取自文献 [8]

表 4 给出了 Nb XIII 离子 $3d^9 4s4p$—$3d^9 4s^2$ 跃迁排列组态的跃迁谱线波长 (单位为 nm) 和相应跃迁的加权跃迁概率 gA (单位为 s^{-1}). 相对于其他的跃迁排列, 这一跃迁排列属于上下能级均来自于二电子激发组态, 据我们所知, 关于这种类型的跃迁排列的理论和实验研究结果都很少. Moller 等 [11] 报道了 Nb XIII 离子 $3d^9 4s4p$—$3d^9 4s^2$ 跃迁排列的 5 条跃迁谱线波长和上能态的辐射衰变跃迁寿命, 文献 [11] 的分析认为波长为 (50.52 ± 0.03) nm 的谱线为混合谱线, 属于 $3d^9 4s(^3D)4p\ ^4F_{7/2}$—$3d^9(^2D)4s^2\ ^2D_{5/2}$ 和 $3d^9 4s(^1D)4p\ ^2F_{5/2}$—$3d^9(^2D)4s^2\ ^2D_{3/2}$ 跃迁, 而本文计算得到的这两个跃迁的谱线波长值分别为 50.5530 nm 和 50.6573 nm, 二者相差 0.1043 nm, 显然这一数值超出了其实验的最大不确定度, 因此本文认为这两条谱线在实验上应该是完全可以分辨出的谱线, 需要通过更高精度的实验进一步研究. 此外, 波长为 40.92 nm 的这条谱线, 根据本文的计算研究结果应该属于 $3d^9 4s(^1D)4p\ ^2F_{7/2}$—$3d^9(^2D)4s^2\ ^2D_{5/2}$ 的跃迁谱线, 而不是 Moller 等 [11] 的 $3d^9 4s(^1D)4p\ ^4D_{7/2}$—$3d^9\ (^2D)\ 4s^2\ ^2D_{5/2}$ 跃迁谱线, 也就是上谱项能级为 $^2F_{7/2}$, 而不是 $^4D_{7/2}$. 对此我们分析如下: 由于与下组态能级 $3d^9(^2D)4s^2\ ^2D_{5/2}$ 相关的跃迁谱线本文计算结果已经得到了很好的结果, 也就是本文表 3 中关于该能级跃迁的两条谱线波长都与实验谱线波长完全一致, 所以下能级的本

表 4 Nb XIII $3d^9 4s4p$—$3d^9 4s^2$ 谱线波长和跃迁概率

跃迁	λ/nm	λ_{obs}/nm	gA/s^{-1}
$3d^9 4s(^3D)4p$—$3d^9(^2D)4s^2$			
$^4P_{5/2}$—$^2D_{5/2}$	53.9157	53.91	2.649×10^{8}
$^4F_{5/2}$—$^2D_{5/2}$	50.9215	50.92	5.063×10^{8}
$^4F_{7/2}$—$^2D_{5/2}$	50.5530	50.52a	1.773×10^{9}
$^4P_{3/2}$—$^2D_{5/2}$	50.1698		1.243×10^{9}
$^4F_{3/2}$—$^2D_{5/2}$	47.3655		1.955×10^{6}
$^4D_{7/2}$—$^2D_{5/2}$	44.2297		2.718×10^{8}
$^4D_{3/2}$—$^2D_{5/2}$	40.6866		7.558×10^{8}
$^4D_{5/2}$—$^2D_{5/2}$	39.9872	39.89	1.816×10^{8}
$^2P_{3/2}$—$^2D_{5/2}$	36.0164		9.946×10^{10}
$^2F_{7/2}$—$^2D_{5/2}$	35.9071		2.139×10^{11}
$^2D_{5/2}$—$^2D_{5/2}$	34.4602		1.659×10^{11}
$^2F_{5/2}$—$^2D_{5/2}$	32.8763		1.329×10^{10}
$^2D_{3/2}$—$^2D_{3/2}$	31.8441		3.043×10^{9}
$^4P_{5/2}$—$^2D_{3/2}$	61.8135		3.335×10^{5}
$^4F_{5/2}$—$^2D_{3/2}$	57.9096		1.247×10^{7}
$^4P_{3/2}$—$^2D_{3/2}$	56.9394		4.529×10^{7}
$^4F_{3/2}$—$^2D_{3/2}$	53.3543		2.223×10^{8}
$^4P_{1/2}$—$^2D_{3/2}$	51.6183		2.266×10^{8}
$^4D_{1/2}$—$^2D_{3/2}$	46.7446		4.982×10^{8}
$^4D_{3/2}$—$^2D_{3/2}$	45.0282		1.616×10^{7}
$^4D_{5/2}$—$^2D_{3/2}$	44.1731		3.649×10^{8}
$^2P_{3/2}$—$^2D_{3/2}$	39.3773		1.898×10^{9}
$^2D_{5/2}$—$^2D_{3/2}$	37.5245		9.629×10^{9}
$^2P_{1/2}$—$^2D_{3/2}$	36.5142		5.126×10^{10}
$^2F_{5/2}$—$^2D_{3/2}$	35.6541		1.513×10^{11}
$^2D_{3/2}$—$^2D_{3/2}$	34.4433		1.167×10^{11}
$3d^9 4s(^1D)4p$—$3d^9(^2D)4s^2$			
$^2D_{3/2}$—$^2D_{5/2}$	45.3321		1.470×10^{9}
$^2F_{5/2}$—$^2D_{5/2}$	45.2278		3.505×10^{8}
$^2D_{5/2}$—$^2D_{5/2}$	43.8790		2.242×10^{8}
$^2P_{3/2}$—$^2D_{5/2}$	43.5096		5.544×10^{8}
$^2F_{7/2}$—$^2D_{5/2}$	40.9131	40.92	1.178×10^{8}
$^2D_{3/2}$—$^2D_{3/2}$	50.7881		4.253×10^{6}
$^2F_{5/2}$—$^2D_{3/2}$	50.6573	50.52a	9.923×10^{8}
$^2D_{5/2}$—$^2D_{3/2}$	48.9713		6.710×10^{8}
$^2P_{3/2}$—$^2D_{3/2}$	48.5116		3.373×10^{8}
$^2P_{1/2}$—$^2D_{3/2}$	48.0554		1.028×10^{7}

注: 实验波长取自文献 [11]; a 混合谱线

文计算结果是准确的, 对于上能级 $3d^9 4s(^1D)4p\ ^4D_{7/2}$, 虽然其与 $3d^{10}4s$ 组态的所有能级均不存在电偶极允许的跃迁谱线, 但是, $3d^9 4s(^1D)4p$ 组态内其他的电偶极允许能级都与已有的实验谱线很好地建立了其组态能级结构, 也就是 $3d^9 4s(^1D)4p$—$3d^9 4s^2$ 的跃迁排列谱线波长计算值与已有的实验值符合得很好, 因此本文关于 $3d^9 4s(^1D)4p\ ^4D_{7/2}$ 能级的计算结果是准确的. 其余谱线波长本文的计算结果与其实验值在实验不确定度的范围内完全一致.

表 5 给出了 Nb XIII 离子 $3d^9 4p^2$—$3d^{10}4p$ 跃迁排列组态的跃迁谱线波长 (单位为 nm) 和相应跃迁的加权跃迁概率 gA (单位为 s^{-1}). 在前人研究工作的基础上, Wyart 等在文献 [8] 中报道了对类铜等电子序列许多离子最新的实验研究结果和理论计算结果, 其中 Nb XIII 离子 $3d^9 4p^2$—$3d^{10}4p$ 跃迁排列中的部分谱线重新做了修订和解释, 除了新增加 1 条谱线之外, 其中有 5 条实验谱线的实验估计不确定度修正到了小于 0.0004 nm 的程度, 对于上能级, 报道没有能够给出上能级的 LS 耦合方式的具体谱项标记, 而是采用了 $J_{\rm nth}$ 标记办法. 本文计算表明, 在 LS 耦合方式下, 这 5 条谱线分别是在 $3d^9(^2D)4p^2(^3P)$—$3d^{10}4p$ 跃迁排列中: λ 5.8057 nm $^4F_{3/2}$—$^2P_{1/2}$ 跃迁, λ 5.7470 nm $^2P_{1/2}$ —$^2P_{1/2}$ 跃迁, λ 5.8245 nm $^2P_{3/2}$—$^2P_{3/2}$ 跃迁; 在 $3d^9(^2D)4p^2(^1D)$—$3d^{10}4p$ 跃迁排列中: λ 5.7799 nm $^2D_{3/2}$—$^2P_{1/2}$ 跃迁, λ 5.7886 nm $^2F_{5/2}$—$^2P_{3/2}$ 跃迁, 本文计算结果分别为 λ 5.8054 nm, λ 5.7470 nm, λ 5.8241 nm, λ 5.7800 nm 以及 λ 5.7883 nm, 与实验值的对比分析就可以看出, 本文计算结果的均小于实验不确定度 0.0004 nm, 因而具有相当高的计算准确度. 事实上, 从表 5 的结果直接可以看到, 除了 $3d^9(^2D)4p^2\ (^3P)\ ^2D_{5/2}$—$3d^{10}4p\ ^2P_{3/2}$ 跃迁谱线波长本文结果与实验值的偏差为 0.0006 nm 之外, 其他全部计算得到的跃迁谱线波长与已有的相应实验值的偏差均不超过 0.0003 nm. 此外, 计算研究表明, 本文计算得到的 λ5.9025 nm 的 $3d^9(^2D)4p^2(^1D)\ ^2P_{1/2}$—$3d^{10}4p\ ^2P_{3/2}$ 跃迁谱线和 λ 5.9022 nm $3d^9 4s(^3D)4p\ ^4D_{1/2}$—$3d^{10}4s\ ^2S_{1/2}$ 跃迁谱线在实验不确定度内实际上属于混合谱线, 结果与相应的实验结果一致, 与文献 [8] 中的分析完全符合, 这两条属于不同组态之间的跃迁谱线, 在实验和理论上均属于混合谱线.

表 5 Nb XIII $3d^9 4p^2$—$3d^{10}4p$ 谱线波长和跃迁概率

跃迁	λ/nm	$\lambda_{\rm obs}$/nm	gA/s^{-1}
$3d^9(^2D)4p^2(^3P)$—$3d^{10}4p$			
$^4D_{5/2}$—$^2P_{1/2}$	6.0595		8.035×10^9
$^4D_{3/2}$—$^2P_{1/2}$	5.9073		1.661×10^{10}
$^4D_{3/2}$—$^2P_{3/2}$	6.0021		7.646×10^8
$^2F_{5/2}$—$^2P_{3/2}$	5.9703		3.141×10^8
$^4P_{5/2}$—$^2P_{3/2}$	5.9585		2.195×10^9
$^4D_{1/2}$—$^2P_{1/2}$	5.8536		1.634×10^{10}
$^4D_{1/2}$—$^2P_{3/2}$	5.9466		3.453×10^{10}
$^2D_{3/2}$—$^2P_{1/2}$	5.8410	5.8413	6.360×10^{11}
$^2D_{3/2}$—$^2P_{3/2}$	5.9336		5.432×10^9
$^4F_{3/2}$—$^2P_{1/2}$	5.8054	5.8057	3.398×10^{11}
$^4F_{3/2}$—$^2P_{3/2}$	5.8968		2.491×10^{10}
$^4F_{5/2}$—$^2P_{3/2}$	5.8914	5.8917	5.658×10^{10}
$^2D_{5/2}$—$^2P_{3/2}$	5.8397	5.8391	1.564×10^{12}
$^2P_{1/2}$—$^2P_{1/2}$	5.7470	5.7470	1.546×10^{11}
$^2P_{1/2}$—$^2P_{3/2}$	5.8366	5.8367	2.131×10^{11}
$^2P_{3/2}$—$^2P_{1/2}$	5.7349		3.587×10^9
$^2P_{3/2}$—$^2P_{3/2}$	5.8241	5.8245	9.772×10^{11}
$^4P_{3/2}$—$^2P_{1/2}$	5.7184		1.265×10^{10}
$^4P_{3/2}$—$^2P_{3/2}$	5.8071		8.317×10^6
$^4P_{1/2}$—$^2P_{1/2}$	5.7045		4.632×10^8
$^4P_{1/2}$—$^2P_{3/2}$	5.7927		2.634×10^{10}
$3d^9(^2D)4p^2(^1D)$—$3d^{10}4p$			
$^2S_{1/2}$—$^2P_{1/2}$	5.8947	5.8950	2.666×10^{11}
$^2S_{1/2}$—$^2P_{3/2}$	5.9890	5.8893	4.038×10^{10}
$^2P_{3/2}$—$^2P_{3/2}$	5.9832		3.718×10^{10}
$^2P_{1/2}$—$^2P_{1/2}$	5.8109		2.730×10^{10}
$^2P_{1/2}$—$^2P_{3/2}$	5.9025	5.9024	7.989×10^{10}
$^2F_{5/2}$—$^2P_{3/2}$	5.8790		1.467×10^9
$^2D_{3/2}$—$^2P_{1/2}$	5.7800	5.7799	1.175×10^{11}
$^2D_{3/2}$—$^2P_{3/2}$	5.8707		1.008×10^{10}
$^2F_{5/2}$—$^2P_{3/2}$	5.7883	5.7886	9.167×10^{10}
$3d^9(^2D)4p^2(^1S)$—$3d^{10}4p$			
$^2D_{5/2}$—$^2P_{3/2}$	5.7119	5.7119	1.935×10^{11}
$^2D_{3/2}$—$^2P_{1/2}$	5.5573		1.143×10^{10}
$^2D_{3/2}$—$^2P_{3/2}$	5.6410		3.413×10^{10}

注: 实验波长取自文献 [8]

表 6 列出了 Nb XIII 离子本文在组态相互作用 HFR 理论方法计算的基础上, 通过分析已有的可靠实验能级数据, 采用 LSF 方法得到的偶宇称组态和奇宇称组态能级结构的径向积分参数 (单位为 $1000\,{\rm cm}^{-1}$). 表 6 第二列和第三列分别列出了 LSF 和组态相互作用 HFR 理论方法计算的参数值. 第

表 6 Nb XIII 离子偶宇称和奇宇称组态参数

参数	LSF/1000 cm^{-1}	HFR/1000 cm^{-1}	LSF/HFR
E_{av} ($3d^{10}4s$)	2.683	0	
E_{av}($3d^94s^2$)	1470.172	1472.804	0.998
ζ_{3d}	9.482	9.194	1.031
E_{av} ($3d^94p^2$)	1946.497	1948.240	0.999
F^2(4p,4p)	80.337	85.489	0.939
α	−2.025	−0.175	12.85
ζ_{3d}	9.388	9.199	1.021
ζ_{4p}	18.419	17.649	1.044
F^2(3d,4p)	61.267	62.387	0.982
G^1(3d,4p)	19.502	16.234	1.201
G^3(3d,4p)	19.279	15.995	1.205
E_{av}($3d^94s4d$)	2079.157	2076.460	1.001
ζ_{3d}	8.748	9.208	0.950
ζ_{3d}	1.693	1.782	0.950
F^2(3d,4d)	47.198	55.527	0.850
F^4(3d,4d)	22.413	26.369	0.850
G^2(3d,4s)	18.878	17.768	0.849
G^0(3d,4d)	15.838	14.906	1.062
G^2(3d,4d)	18.783	17.678	1.062
G^4(3d,4d)	14.409	13.561	1.062
G^2(4s,4d)	78.192	73.590	1.062
R^2_d(3d,3d;3d,4s)	27.646	27.642	1.121
R^1_d(3d,4s;3d,4p)	−10.027	−14.809	0.576
R^0_d(3d,3d;3d,4d)	4.540	4.539	0.677
R^2_d(3d,3d;3d,4d)	35.089	35.084	1.000
R^4_d(3d,3d;3d,4d)	24.572	24.568	1.000
R^2_d(3d,4s;4s,4d)	−16.768	−16.765	1.000
R^0_e(3d,4s;4s,4d)	−1.642	−1.642	1.000
R^1_d(4s,4s;4p,4p)	76.157	112.482	0.677
R^2_d(3d,4s;3d,4d)	47.566	47.565	1.000
R^2_e(3d,4s;4s,4d)	16.978	16.978	1.000
R^1_d(4p,4p;3d,4d)	71.816	106.074	0.677
Stdev	0.143		
E_{av}($3d^{10}4p$)	238.487	237.747	1.003
ζ_{4p}	17.814	16.833	1.058
E_{av}($3d^94s4p$)	1694.255	1692.249	1.001
ζ_{3d}	9.369	9.196	1.018
ζ_{4p}	18.156	17.692	1.262
F^2(3d,4p)	62.116	62.512	0.993
G^2(3d,4s)	19.158	17.749	1.079
G^1(3d,4s)	20.153	16.293	0.992
G^3(3d,4p)	26.017	16.050	1.239
G^1(4s,4p)	103.706	105.979	0.783
R^2_d(3d,3d;3d,4s)	27.798	27.786	0.978
R^2_d(3d,4p;4s,4p)	−17.149	−17.142	1.000
R^1_e(3d,4p;4s,4p)	−14.593	−14.587	1.000
Stdev	0.094		

四列为 LSF 计算结果与组态相互作用 HFR 理论方法计算值之比. 径向积分参数的拟合计算结果与 HFR 方法计算结果的之比对于理论和实验研究类铜等电子序列离子的能级结构的具有重要作用. 在等电子序列离子的能级结构的广义外推或者比值外推研究中 [5,17], 人们可以在准确的实验数据的基础上, 通过分径向积分参数在等电子序列离子中的变化规律, 对未知离子能级结构与跃迁谱线波长参数做准确的理论分析研究, 因此这一理论研究方法仍然是当前原子与分子领域处理相关问题十分有效和重要的方法. 从本文对径向积分参数的优化计算得到的标准偏差来看, 对偶宇称组态和奇宇称组态其值分别为 143 cm^{-1} 和 94 cm^{-1}, 表明本文计算得到的结果是可靠准确的. 最后指出, 尽管从理论上讲, 原子体系的总波函数应该在无限多个组态的本征矢空间展开, 而具体的径向积分参数拟合过程中, 若考虑太多的组态相互作用, 会使计算过程变得十分复杂. 本文提供的这些径向积分参数可以作为进一步研究类铜等电子序列离子能级结构时的参考.

4 结 论

1) 研究发现, 尽管随着原子序数的增加, 类铜等电子序列离子的二电子激发组态之间的组态相互作用会越来越强 [9,17], 但对于 Nb XIII 的二电子激发的 $3d^94s4p$ 组态而言, 优化径向积分参数可以得到比较好的计算结果, 而文献 [11] 中将该组态能级的最大不确定度调整为 600 cm^{-1} 会直接影响其他二电子激发奇宇称组态的能级结构与跃迁的理论预言. 相对于原子序数 $Z = 41$ 的 Nb XIII 离子而言, 在具有高精度实验值的情况下, 研究该等电子序列的其他高 Z 离子的奇宇称二电子激发组态与跃迁时, 应该根据具体情况考虑这些组态之间的相互作用.

2) 研究表明, 在 $3d^94s4p$—$3d^94s^2$ 的上下组态均为二电子激发组态的跃迁排列中, 波长为 40.92 nm 的这条谱线, 应该属于 $3d^94s(^1D)4p\ ^2F_{7/2}$—$3d^9(^2D)4s^2\ ^2D_{5/2}$ 的跃迁谱线, 而不是 Moller 等在文献 [11] 中报道的属于 $3d^94s(^1D)4p\ ^4D_{7/2}$—$3d^9(^2D)4s^2\ ^2D_{5/2}$ 的跃迁谱线, 即上谱项能级为 $^2F_{7/2}$, 而不是 $^4D_{7/2}$.

3) 对于 $3d^94s(^3D)4p\ ^4F_{7/2}$—$3d^9(^2D)4s^2\ ^2D_{5/2}$ 和

$3d^94s(^1D)4p\ ^2F_{5/2}$—$3d^9(^2D)4s^2\ ^2D_{3/2}$ 的跃迁谱线, 文献 [11] 报道的实验波长为 (50.52 ± 0.03) nm, 并认为属于两条混合谱线, 但本文的计算研究表明二者波长相差 0.1043 nm, 这一数值显然超出其实验的最大不确定度 (0.03 nm), 因此我们认为这两条谱线在有较高分辨率的实验上应该是完全可以分辨出的两条谱线, 而不是混合谱线. 此外, 本文计算的波长 5.9025 nm $3d^9(^2D)4p^2(^1D)\ ^2P_{1/2}$—$3d^{10}4p\ ^2P_{3/2}$ 的跃迁和波长 5.9022 nm $3d^94s\ (^3D)4p^4D_{1/2}$—$3d^{10}4s\ ^2S_{1/2}$ 的跃迁为混合谱线, 这一结论与相应的实验结果是一致的, 与 Wyart 等在文献 [8] 中的分析也完全符合.

4) 在多组态 HFR 研究的基础上, 径向积分参数的 LSF 计算技术仍然是当前高剥离态等电子序列离子结构理论和实验研究的重要方法之一. 本文提供的 Nb XIII 离子的径向积分参数、组态能级、跃迁谱线波长和跃迁概率等数据, 可以为核聚变等离子体研究以及激光器的研制提供参考, 也可以作为理论和实验进一步研究该等电子序列其他离子能级结构时的参考.

[1] Kim Y K, Baik D H, Indelicato P 1991 *Phys. Rev.* A **44** 148

[2] Blundell S A 1993 *Phys. Scr.* T **46** 144

[3] Safronova U I, Johnson W R, Shlyaptseva A 2003 *Phys. Rev.* A **67** 52507

[4] Sugar J, Musgrove A 1991 *Phys. Chem. Ref. Data* **20** 998

[5] Martinson I 1989 *J. Rep. Prog. Phys.* **52** 157

[6] Reader J, Acquista N 1983 *J. Opt. Soc. Am.* **73** 1765

[7] Klapisch M, Mandelabaum P, Schwob J L 1981 *Phys. Lett.* A **84** 177

[8] Wyart J F, Kleef M A Th, Ryabtsev N A, Joshi N Y 1984 *Phys. Scr.* **29** 319

[9] Beimont E 1988 *At. Data Nucl. Data Tables* **39** 157

[10] Morley P D, Sugar J 1988 *Phys. Rev.* A **38** 3139

[11] Moller G, Trabert E, Heckmann H P 1992 *Phys. Scr.* **46** 36

[12] Sugar J, Trabert E, Moller G, Heckmann H P, Blanke H J, Martinson I 1991 *Phys. Scr.* **43** 484

[13] Träbert E 2011 *Phys. Scr.* T **144** 014004

[14] Mu Z D, Wei Q Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2614 (in Chinese) [牟致栋, 魏琦瑛 2005 物理学报 **54** 2614]

[15] Cowan R D 1981 *Theory of Atomic Structure and Spectra* (Berkeley: University of Califomia Press)

[16] Mu Z D, Wei Q Y, Chen D Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4070 (in Chinese) [牟致栋, 魏琦瑛, 陈涤缨 2006 物理学报 **55** 4070]

[17] Mu Z D, Wei Q Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1742 (in Chinese) [牟致栋, 魏琦瑛 2004 物理学报 **53** 1742]

Theoretical study of level structure and transitions of configurations $3d^94s^2$, $3d^94s4p$, $3d^94p^2$ for Nb XIII*

Mu Zhi-Dong† Wei Qi-Ying

(*School of Science, China University of Mining Science and Technology, Xuzhou* 221008, *China*)

(Received 20 October 2012; revised manuscript received 19 January 2013)

Abstract

Fine-structure energy levels of two-electron excitation configurations $3d^94s^2$, $3d^94s4p$, $3d^94p^2$ are calculated by Hartree-Fock method, which includes the configuration interaction, relativistic correction and approximate Breit correction, for copper-like Nb XIII. More accurate levels are obtained by the least-square-fit technique. The wavelengths and transition probabilities of $3d^94s4p$–$3d^{10}4s$, $3d^94s^2$–$3d^{10}4p$, $3d^94p^2$–$3d^{10}4p$, $3d^94s4p$–$3d^94s^2$ transition array are obtained, and some unknown results are predicted. Computing research shows that the 40.92 nm line should belong to $3d^94s(^1D)4p\ ^2F_{7/2}$–$3d^9(^2D)4s^2\ ^2D_{5/2}$ transition, but not to the $3d^94s(^1D)4p\ ^4D_{7/2}$–$3d^9(^2D)4s^2\ ^2D_{5/2}$ transition, and the upper term level should be $^2F_{7/2}$, but not $^4D_{7/2}$.

Keywords: Nb XIII, two-electron excitation configurations, wavelengths, transition probabilities

PACS: 31.10.+z, 31.15.A−, 32.10.−f, 32.30.Rj **DOI:** 10.7498/aps.62.103101

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2010LKWL07).

† Corresponding author. E-mail: muzhidong@126.com