

RuXIV 离子能级和振子强度的理论计算

袁相津 董晨钟 余庚荪

西北师范大学物理系, 兰州, 730070

1990 年 9 月 20 日收到

利用组态相互作用理论和参数外推方法, 计算 RuXIV 离子 $4s^24p$, $4s4p^2$, $4s^24d$ 和 $4p^3$ 组态的能级, 以及 $4s^24p-4s4p^2$, $4s^24p-4s^24d$ 和 $4s4p^2-4p^3$ 跃迁的谱线波长和振子强度. $4s^24p$ 和 $4s4p^2$ 组态的能级与已有实验结果符合得很好, $4s^24d$ 和 $4p^3$ 组态的能级以及 $4s^24p-4s^24d$ 和 $4s4p^2-4p^3$ 跃迁的波长和振子强度纯属理论预言值.

PACC: 3120; 3220J.

一、引 言

RuXIV 离子属于类镓等电子系列, 其基组态是 $4s^24p$, 较低激发组态是 $4s4p^2$, $4s^24d$ 和 $4p^3$. 对于同一等电子系列 GaI—BrV 离子的 $4s^24p$, $4s4p^2$ 和 $4s^24d$ 组态的部分能级早已有实验值^[1]; 对于 KrVI 离子这几个组态的一些能级可以从文献[2]给出的有关谱线波长数据推出; 对于 RbVII—MoXII, Litzen 等人最近通过激光等离子体光谱实验, 很好地建立了这些离子组态的所有能级^[3]; 对于更高离化态离子, 仅有 RuXIV—InXIX 离子的 $4s^24p$, $4s4p^2$ 和 $4s^2ss$ 组态的部分实验能谱数据^[4]. 为此, 我们对这一等电子系列进行了系统的理论研究, 完善了 BrV 离子和 KrVI 离子实验上丢失的部分能谱数据, 预言了更高离化态离子 TiXIII, RuXIV 和 RhXV 的 $4s^24p-4s4p^2$, $4s^24p-4s^24d$ 和 $4s4p^2-4p^3$ 跃迁的能级谱线波长和电偶极振子强度. 本文报道对 RuXIV 的计算结果.

二、理论与方法

在我们的理论中, 对 N 个电子的原子或离子系统的哈密顿量选取如下形式 (原子单位):

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N (\nabla_i^2 + 2z/r_i) + \sum_{i \neq j} z/r_{ij} + \sum_i \xi_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (1)$$

式中包括所有电子的动能, 电子在核场中的势能, 电子之间的静电相互作用能以及电子的自旋与其轨道之间的磁相互作用能.

系统的波函数用所有可能的组态波函数展开, 即

$$\Psi = \sum_B \sum_\gamma Y_{B\gamma} \psi_{B\gamma}, \quad (2)$$

式中 $\phi_{B\gamma}$ 为组态 B 的具有同一总角动量的第 γ 个谱项波函数, $Y_{B\gamma}$ 为展开系数(即波函数分量), 求和是对各种可能组态的具有同一总角动量的所有谱项进行的。

系统的能量为哈密顿算符(1)式在这些波函数之间的矩阵元构成的能量矩阵的本征值, 其矩阵元具有如下形式:

$$h_{ii} = \sum_p C_{ii,p} X_p, \quad (3)$$

式中 X_p 表示各种可能的径向积分参数, 如组态平均能量 E_{av} , 库仑积分 F^k , 交换积分 G^k , 组态相互作用积分 R^k 以及自旋-轨道相互作用积分 ξ_i ; $C_{ii,p}$ 表示相应于各个径向积分参数的角系数。这些径向积分参数可由自洽场理论方法计算, 角系数可通过解析运算得到^[5]。

在理论上, 系统的严谨波函数应该在无限个组态波函数基矢中展开, 但对实际问题的计算, 仅能把系统的波函数在有限个组态波函数空间中展开。正如文献[6]中所指出的, 如何选取重要的组态以保证计算收敛, 是组态相互作用理论中重要的物理问题。在我们的理论模式中, 对这一问题的解决采用以下方法, 即把组态相互作用按其作用强弱程度的不同进行不同处理: 对强组态相互作用, 直接采用前面论述的组态波函数展开方法; 对于弱组态相互作用, 由于这些组态间的平均能量相差较大, 因此可用微扰方法处理。

设组态 B 的态 m 为一远微扰态, 它对能量矩阵元中 $\langle \Psi | G - V | \Psi' \rangle$ 的二级微扰修正为

$$\Delta h = - \sum_m (\langle \Psi | G - V | m \rangle \langle m | G - V | \Psi' \rangle) / \Delta E. \quad (4)$$

一般情况下, 某一微扰组态可能有多个微扰态。如果这些微扰态是近简并的, 那么 ΔE 可用组态平均能量之差 ΔE_c 表示, 这时上式可进一步写为

$$\begin{aligned} \Delta h = & - \left[\sum_m \langle \Psi | G | m \rangle \langle m | G | \Psi' \rangle \right] / \Delta E_c \\ & + \left[2 \sum_m \langle \Psi | G | m \rangle \langle m | V | \Psi' \rangle \right] / \Delta E_c \\ & - \left[\sum_m \langle \Psi | V | m \rangle \langle m | V | \Psi' \rangle \right] / \Delta E_c, \end{aligned} \quad (5)$$

式中等号右端第三项只对单电子积分项有贡献, 仅引起能量矩阵元中组态平均能量的变化, 第二项具有与 F^k 和 G^k 参数相同的角系数, 使得 F^k 和 G^k 参数值对自洽场理论值产生一定偏差; 第一项称为等效算符, 相应的积分参数称为等效参数。

为了得到所有微扰组态的贡献, 还必须对所有微扰组态求和。但对相同类型的微扰组态, 修正项 $\left(\sum_m \langle \Psi | G | m \rangle \langle m | G | \Psi' \rangle \right) / \Delta E_c$ 的角向部分相同, 不同的仅是 ΔE_c 和径向积分值。因此, 实际上的等效参数具有更为复杂的形式^[7], 很难直接从理论上计算, 一般需要由实验确定。

弱组态相互作用对自旋-轨道相互作用径向积分参数 ξ_i 也有少许修正, 有关这个问题可从文献[8]中看到, 这里不再赘述。

在对类镱等电子系列离子的能级结构和组态相互作用情况具体分析时,首先进行除 $4f^3$, $4p4f^2$ 和 $4d4f^2$ 组态以外的所有 $n=4$ 组态的单组态自洽场计算和组态相互作用计算,发现对奇宇称组态,沿等电子系列 $4s^24p$, $4p^3$ 和 $4s4p4d$ 组态之间的相互作用一直最强;对偶宇称组态,沿等电子系列 $4s4p^2$, $4s^24d$ 和 $4p^24d$ 组态之间的相互作用一直最强。因此,在构造组态相互作用波函数时,对奇宇称组态,包括 $4s^24p$, $4p^3$ 和 $4s4p4d$ 组态的所有可能态,对偶宇称组态,包括 $4s4p^2$, $4s^24d$ 和 $4p^24d$ 组态的所有可能态。对于弱组态相互作用,仅仅考虑能量矩阵元中与径向积分参数有相同系数的那部分效应。由于已存在 RbVII—MoXII 离子的有关实验能谱数据^[3]和考虑弱组态相互作用效应后的各径向积分参数,且各参数沿等电子系列光滑变化,因此,可以使用文献[9]描述的方法,很好定出 RuXIV 离子这些组态的各参数值,通过对角化这些离子组态的能量矩阵,得到这些离子组态的能级及波函数分量。

对于电偶极跃迁振子强度,可由下式计算:

$$g_i f_{ij} = 303.8/\lambda \cdot S_{ij}, \quad (6)$$

式中 g_i 为初能态的统计权重; λ 为跃迁波长,单位为 Å; S_{ij} 为电偶极跃迁的线强度,单位为原子单位 ($e^2 a_0^3$), 它由下式定义:

$$S_{ij} = |\langle \Psi | \mathbf{p}^{(1)} | \Psi' \rangle|^2. \quad (7)$$

根据(2)式,上式可进一步表示为

$$S_{ij} = \left| \sum_{B\gamma} \sum_{B'\gamma'} Y_{B\gamma} \langle \phi_{B\gamma} | \mathbf{p}^{(1)} | \phi_{B'\gamma'} \rangle Y_{B'\gamma'} \right|^2. \quad (8)$$

如果把上式改写为两个矩阵的乘积,并用

$$D_{B\gamma, B'\gamma'} = \langle \phi_{B\gamma} | \mathbf{p}^{(1)} | \phi_{B'\gamma'} \rangle \quad (9)$$

表示电偶极跃迁矩阵元中的元素,则(8)式还可表示为

$$S_{ij} = |\tilde{Y}(D_{B\gamma, B'\gamma'})Y'|^2, \quad (10)$$

式中 $\tilde{Y}$ 为 Y 的转置, Y 和 Y' 分别为初能态和末能态的本征矢,它们可通过对能量矩阵的对角化得到。而电偶极跃迁矩阵元 $D_{B\gamma, B'\gamma'}$, 则可以表示为相应偶极跃迁积分 $p_{B\gamma, B'\gamma'}^{(1)}$ 和一个角系数的乘积。对于角系数的计算,文献[5]已给出各种跃迁情况下的解析计算公式;对于偶极跃迁积分,则可以通过自洽场理论方法计算。

三、结果与讨论

表1给出 RuXIV 的 $4s^24p$, $4s^24d$, $4s4p^2$ 和 $4p^3$ 组态的所有参数值,其中第一行是用 Cowan 的 HFR 自洽场方法^[9]计算的理论值,第二行是考虑弱组态相互作用效应后的外推值。表2给出 RuXIV 离子这些组态的所有能级及波函数分量。表3给出 $4s^24p-4s4p^2$, $4s^24p-4s^24d$ 和 $4s4p^2-4p^3$ 跃迁的谱线波长和电偶极振子强度。

由表1可知,各参数的理论值与外推值有一定偏差,这正是考虑弱组态相互作用效应的结果。如果能够比较好地了解两者的比值沿等电子系列的变化特性,也可以采用使理论参数定标的方法来预言实验上还未观测过的离子能级。

如果用波函数分量的平方来描述组态间的混合程度,那么由表2可明显看出:在偶

表 1 RuXIV $4s^24p$, $4s4p^2$, $4s^24d$ 和 $4p^3$ 组态的参数 (cm^{-1})

$4s^24p$		$4s4p^2$				$4s^24d$		$4p^3$		
E_{av}	ξ_{4p}	E_{av}	$F^2(4p4p)$	ξ_{4p}	$G^1(4s4p)$	E_{av}	ξ_{4d}	E_{av}	$F^2(4p4p)$	ξ_{4p}
0	25398	277485	110461	25344	145424	465571	2596	595063	110382	25291
39019	26648	314024	89989	26441	127343	495387	2672	621659	87631	26211

限于篇幅,本表未列出 $4s4p4d$ 和 $4p^24d$ 组态的各参数以及所有的组态相互作用参数。

表 2 RuXIV $4s^24p$, $4s4p^2$, $4s^24d$ 和 $4p^3$ 组态的能级 (cm^{-1})

组态	指认	能级		波函数分量 ¹⁾
		计算值	实验值	
$4s^24p$	$^2P_{1/2}$	-130	0	$0.99 + 0.10 \quad 4p^3 \quad ^2P_{1/2}$
	$^2P_{3/2}$	39146	39240	$0.99 + 0.10 \quad 4p^3 \quad ^2P_{3/2}$
$4s4p^2$	$^4P_{1/2}$	229376		$0.96 + 0.24 \quad ^2S_{1/2}$
	$^2S_{1/2}$	342055		$0.62 + 0.75 \quad ^2P_{1/2} + 0.22 \quad ^4P_{1/2}$
	$^2P_{1/2}$	381068	381337	$0.64 + 0.75 \quad ^2S_{1/2} + 0.13 \quad ^4P_{1/2}$
	$^4P_{3/2}$	249506		$0.99 - 0.10 \quad ^2D_{3/2}$
	$^2D_{3/2}$	307127		$0.94 + 0.22^2P_{3/2} + 0.22 \quad 4s^24d^2D_{3/2}$
	$^2P_{3/2}$	388198	388519	$0.96 - 0.20^2D_{3/2} + 0.11 \quad 4p^24d^2P_{3/2}$
	$^4P_{5/2}$	265490		$0.92 - 0.36 \quad ^2D_{5/2}$
	$^2D_{5/2}$	317983		$0.90 + 0.37^4P_{5/2} + 0.21 \quad 4s^24d^2D_{5/2}$
$4s^24d$	$^2D_{3/2}$	492808		$0.96 - 0.23 \quad 4s4p^2 \quad ^2D_{3/2} + 0.11 \quad 4p^24d^2D_{3/2}$
	$^2D_{5/2}$	498982		$0.96 - 0.22 \quad 4s4p^2 \quad ^2D_{5/2} + 0.11 \quad 4p^24d^2D_{5/2}$
$4p^3$	$^2P_{1/2}$	634742		$0.95 - 0.23 \quad 4s4p4d(^3P)^2P_{1/2} - 0.15 \quad 4s4p4d(^1P)^2P_{1/2}$
	$^2D_{3/2}$	591767		$0.65 + 0.70^4S_{3/2} + 0.26 \quad 4s4p4d(^3P)^2D_{3/2}$
	$^4S_{3/2}$	569929		$0.63 - 0.55^2D_{3/2} + 0.48^2P_{3/2} - 0.20 \quad 4s4p4d(^3P)^2D_{3/2}$
	$^2P_{3/2}$	655234		$0.81 + 0.34^2D_{3/2} - 0.33^4S_{3/2} - 0.23 \quad 4s4p4d(^3P)^2P_{3/2} + 0.19 \quad 4s4p4d(^3P)^2D_{3/2}$
	$^2D_{5/2}$	594860		$0.93 + 0.36 \quad 4s4p4d(^3P)^2D_{5/2}$

1) 表中未列出小于 0.10 的波函数分量;第一列的分量相应于能级指认。

宇称组态中, $4s4p^2$ 组态的 $^2D_{3/2}$ 和 $^2D_{5/2}$ 与 $4s^24d$ 组态中的 $^2D_{3/2}$ 和 $^2D_{5/2}$ 之间的混合最大, 在 $4s4p^2$ 组态的 $^2P_{1/2}$ 态和 $4s^24d$ 组态的 $^2D_{3/2}$ 和 $^2D_{5/2}$ 中也较多的混入 $4p^24d$ 组态的相应态; 在奇宇称组态中, $4p^3$ 组态的每一个态中都较多的混入 $4s4p4d$ 组态的相应态, 而在 $4s^24p$ 能态中则只有很少的 $4p^3$ 和 $4s4p4d$ 分量。另外, $4s4p^2$ 组态中的 $^2S_{1/2}$ 和 $^2P_{1/2}$ 之间以及 $4p^3$ 组态中的 $^2D_{3/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 之间的强烈混合使得我们已不能再按 LS 耦合波函数的最大分量来指认这些能级, 而必须根据它们沿等电子系列的行为来指认。通

表3 RuXIV $4s^24p-4s4p^2$, $4s^24p-4s^24d$ 和 $4s4p^2-4p^3$ 跃迁的波长和振子强度

跃迁 $i-j$	振子强度 $\log(g_{ij}/g_j)$	波长 ($\text{\AA}$)		跃迁 $i-j$	振子强度 $\log(g_{ij}/g_j)$	波长 ($\text{\AA}$)	
		计算值	实验值 ^[4]			计算值	实验值 ^[4]
$4s^24p-4s4p^2$				$^2D_{3/2}-^4P_{1/2}$	-0.671	275.945	
$^2P_{1/2}-^4P_{1/2}$	-1.605	435.717		$^2P_{3/2}$	-0.199	292.175	
$^4P_{3/2}$	-3.095	400.583		$^4P_{5/2}$	-0.297	306.488	
$^2D_{3/2}$	-0.266	325.460		$^2D_{5/2}$	-0.696	351.322	
$^2S_{1/2}$	0.016	292.239	292.315	$^2D_{5/2}$	-0.571	365.252	
$^2P_{1/2}$	-0.967	262.331		$^2S_{1/2}$	-0.709	400.462	
$^2P_{3/2}$	-0.405	257.514	257.388	$^2P_{1/2}$	-1.367	474.611	
$^4P_{3/2}-^4P_{1/2}$	-2.311	525.678		$^2P_{3/2}$	-1.357	491.235	
$^4P_{3/2}$	-2.054	475.376		$^2D_{3/2}-^4P_{3/2}$	-2.831	289.558	
$^4P_{5/2}$	-1.113	441.806		$^4P_{5/2}$	-0.792	303.610	
$^2D_{3/2}$	-2.533	373.160		$^2D_{3/2}$	-0.713	347.545	
$^2D_{5/2}$	-0.300	358.632		$^2D_{5/2}$	-0.039	361.171	
$^2S_{1/2}$	-1.779	330.132		$^2P_{3/2}$	-0.295	483.882	
$^2P_{1/2}$	-0.077	292.464	292.315	$^2P_{1/2}-^4P_{1/2}$	-2.472	246.691	
$^2P_{3/2}$	0.392	286.490	286.304	$^4P_{3/2}$	-2.481	259.581	
$4s^24p-4s^24d$				$^2D_{3/2}$	-0.208	305.236	
$^2P_{1/2}-^2D_{3/2}$	0.339	202.865		$^2S_{1/2}$	-1.608	341.662	
$^2P_{3/2}-^2D_{3/2}$	-0.299	220.429		$^2P_{1/2}$	-0.434	394.206	
$^2D_{3/2}$	0.575	217.469		$^2P_{3/2}$	-1.368	405.607	
$4p^3-4s4p^2$				$^2P_{3/2}-^4P_{1/2}$	-1.803	234.820	
$4S_{3/2}-^4P_{1/2}$	-0.477	293.631		$^4P_{3/2}$	-1.212	246.470	
$^4P_{3/2}$	-0.436	312.077		$^4P_{5/2}$	-2.063	256.578	
$^4P_{5/2}$	-0.056	328.462		$^2D_{3/2}$	-0.792	287.268	
$^2D_{3/2}$	-0.729	380.500		$^2D_{5/2}$	-0.147	296.515	
$^2D_{5/2}$	-1.064	396.894		$^2S_{1/2}$	-0.754	319.306	
$^2S_{1/2}$	-0.632	438.820		$^2P_{1/2}$	-1.030	364.742	
$^2P_{1/2}$	-1.454	529.460		$^2P_{3/2}$	-0.120	374.481	
$^2P_{3/2}$	-1.934	550.233					

通过对已有实验能级与计算结果的比较可知,我们的能级计算精度达到或小于千分之几。

从表3给出的 $4s^24p-4s4p^2$ 跃迁的已有实验数据与计算结果的比较可知,理论跃迁波长与实验观测结果在 $0.2 \text{ \AA}$ 内很好符合,实验观测到的谱线均是理论振子强度较大的跃迁。另外,对应于 $4s^24p-4s^24d$ 和 $4s4p^2-4p^3$ 的理论振子强度较大的跃迁,在同一等

电子系列 RbVII—MoXII 离子的激光等离子体光谱实验中都已观测到^[3]。因此, 本文给出的跃迁波长和振子强度对于进一步的实验光谱分析将很有意义。

甘肃省教育委员会资助的课题。

- [1] C. E. Moore, Atomic Energy Levels, Vol 11, US Government Printing Office, Washington, D. C., (1952).
- [2] B. C. Fawcett and B. B. Jones, *Proc. Phys. Soc.*, **78**(1961), 1223.
- [3] U. Litzen and J. Reader, *Phys. Scr.*, **39**(1989), 73.
- [4] J. Reader, N. Acquista and S. Coidstnith, *J. Opt. Soc. Am.*, **B3**(1986), 874.
- [5] R. D. Cowan, The Theory of Atomic Structure and Spectra, University of California Press, Berkeley, (1981).
- [6] 赵中新、李家明, 物理学报, **34**(1985), 1469.
- [7] K. Rajank and B. C. Wybourne, *Phys. Rev.*, **132**(1963), 280.
- [8] K. Rajank and B. C. Wybourne, *Phys. Rev.*, **134**(1964), 596.
- [9] 董晨钟, 原子与分子物理学报, **5**(1988), 775.

CALCULATIONS OF ENERGY LEVELS AND OSCILLATOR STRENGTHS FOR RuXIV ION

YUAN XIANG-JIN DONG CHEN-ZHONG YU GENG-SUN

Department of Physics, Northwest Normal University, Lanzhou, 730070

(Received 20 September 1990)

ABSTRACT

The energy levels of $4s^24p$, $4s4p^2$, $4s^24d$ and $4p^3$ configurations and the electric dipole oscillator strengths of $4s^24p-4s4p^2$, $4s^24p-4s^24d$ and $4s4p^2-4p^3$ transitions in RuXIV ion have been calculated by means of the configuration interaction (CI) theory and the parameter extrapolation method. The calculated energy levels of $4s^24p$ and $4s4p^2$ configurations are in good agreement with the observations, the energy levels of $4s^24d$ and $4p^3$ configurations and the wavelengths and oscillator strengths of $4s^24p-4s^24d$ and $4s4p^2-4p^3$ transitions are only theoretical values of prediction.

PACC: 3120; 3220J.