

PVII 离子 $2p^43p$ 组态能级及 $2p^43p$ — $2p^43s, 3d$ 跃迁波长和振子强度的计算*

董 晨 钟

(西北师范大学物理系, 兰州 730070)

(1993年8月20日收到; 1994年5月18日收到修改稿)

在对类氟等电子系列 $MgIV-TiXIV$ 离子奇宇称激发态及其间的组态相互作用详细分析的基础上, 利用组态相互作用的半经验方法, 精确预言了 PVII 离子 $2p^43p$ 组态的所有精细结构能级以及 $2p^43p-2p^43s, 3d$ 跃迁的谱线波长和振子强度.

PACC: 3120; 3220J

1 引 言

PVII 离子属于类氟等电子系列, 核外有 9 个电子, 其基组态为 $2s^22p^5$, 较低激发组态为 $2s^22p^43s, 3p$ 和 $3d$. 有关这一等电子系列离子的基组态 $2s^22p^5$ 及偶宇称激发组态 $2s^22p^43s$ 和 $3d$ 的能级, 已有大量研究, 建立了直到 Sr XXX 离子的大部分实验能谱数据^[1-13], 但对奇宇称激发态 $2s^22p^43p$ 的研究则尚不多见^[14-17]. 其主要原因是与此组态相关的 $2p^43p-2p^43s, 3d$ 跃迁属于 $n=3, \Delta n=0$ 跃迁, 其跃迁能级间隔很小, 谱线重迭严重, 谱线的分析和辨认非常困难. 只是在近来, 随着快离子束光谱技术的发展, 对这一组态能级及其相关跃迁的研究才得以拓展. 1985 年 Trigueiros 和 Jupén 利用 2—6 MeV 的离子束分析了 50—150 nm 内 SVIII 离子的束箔光谱, 辨认出了 $2p^43p-2p^43s, 3d$ 跃迁的 40 多条新谱线, 建立了 SVIII 离子 $2p^43p$ 的能级^[14]. 随后, 他们又分别对 ClIX 和 TiXIV 离子作了类似的分析^[15, 16]. 截止目前, 这一研究虽然没有扩展到更多的离子, 但已有的这些知识已经足以使我们对这一等电子系列 $MgIV-TiXIV$ 内的离子的能级进行系统的分析和精确预言. 本文报道对 PVII 离子的计算结果.

2 方法概述

如所周知, 在严谨的组态相互作用理论中, 原子或离子体系的波函数是无限个组态波函数的迭加, 但对具体问题的计算, 只能在有限个基组中进行. 为此, 常把组态空间分为强作用空间和弱作用空间两部分, 以便在波函数展开式中显含强作用态, 而不含弱作用

* 甘肃省教育委员会基础研究基金资助的课题.

态。一般而言,单一的一个弱作用态对能级的贡献并不大,但这些弱作用的整体贡献却是不可忽略的。在以往的组态相互作用半经验方法中^[17],利用对观测能级的最小二乘拟合方法,通过调整能量矩阵中的各径向积分参数的理论值和引入新参数而部分考虑了这种弱组态作用效应。本文介绍另一种考虑这种弱组态作用效应的半经验方法,其主要原理是:

设等电子系列中某一离子的某一能级的实验值为 $E_{\text{obs}}(Z)$,其组态相互作用理论计算值为 $E_{\text{ci}}(Z)$,则其差值 $\Delta E(Z) = E_{\text{obs}}(Z) - E_{\text{ci}}(Z)$,它必然包括了所有弱组态作用的贡献以及相对论效应的贡献。如果知道 $\Delta E(Z)$ 和 $E_{\text{ci}}(Z)$,便可以得到 $E_{\text{obs}}(Z)$ (可以认为是准实验值)。 $E_{\text{ci}}(Z)$ 可利用组态相互作用理论方法计算, $\Delta E(Z)$ 可通过对等电子系列中已有实验能级的离子的 $\Delta E(Z_0)$ 的外推或内插得到。

根据我们用 Cowan 的包括相对论修正的组态相互作用理论方法^[17],对类 AsI 和类 SeI 离子的计算经验^[18-20],只要这些离子的激发态结构和组态相互作用状况相似,则 $\Delta E(Z)$ 沿等电子系列的变化将很有规律。据此确定的能级值的精度比纯理论计算要高出—个数量级。

3 分析与计算

为了研究类氟等电子系列 MgIV-TiXIV 离子的奇宇称组态的激发态结构,我们用 Cowan 的 HXR 自洽场方法^[21]计算了较低的 6 个组态 $2s^22p^5$, $2s^22p^43p$, $2s^22p^53s$, $2s^22p^53d$, $2s^22p^44p$ 和 $2s^22p^44f$ 的组态平均能量。图 1 给出这些组态的相对于 $2s^22p^5$ 的平均能量沿等电子系列变化情况。由图 1 可见, $2s^22p^43p$, $2s^22p^53s$ 和 $2s^22p^53d$ 的能量沿等电子系列几乎同步增加, $2s^22p^44p$ 和 $2s^22p^44f$ 两态沿系列的变化虽然也几乎同步,但它们的变化要比 $2s^22p^53s$ 和 $2s^22p^53d$ 快得多,从而使 $2s^22p^43p$ 以上的各激发态沿系列有很大差别。

为了进一步考察这些激发态对 $2s^22p^43p$ 能级的影响,又进行了包括这些组态的组态相互作用纯理论计算。结果发现:对 $2s^22p^43p$ 的能级影响最大的是 $2s^22p^53s$ 和 $2s^22p^53d$ 组态, $2s^22p^44f$ 虽然直接对 $2s^22p^43p$ 的作用不大,但由于它跟 $2s^22p^53d$ 之间的作用很强,它还是通过对 $2s^22p^53d$ 的作用而影响 $2s^22p^43p$ 能级。在 ClIX 以前,虽然 $2s^22p^53s$ 与 $2s^22p^44p$ 和 $2s^22p^44f$ 都有交叉,但由于这几个组态之间的相互作用积分参数较小,组态相互作用不强,对较低的 $2s^22p^43p$ 组态能级影响也不大。因此,可以认为对 $2s^22p^43p$ 有重要影响的激发态 $2s^22p^53s$ 和 $2s^22p^53d$ 的结构在这些离子上是相似的;在

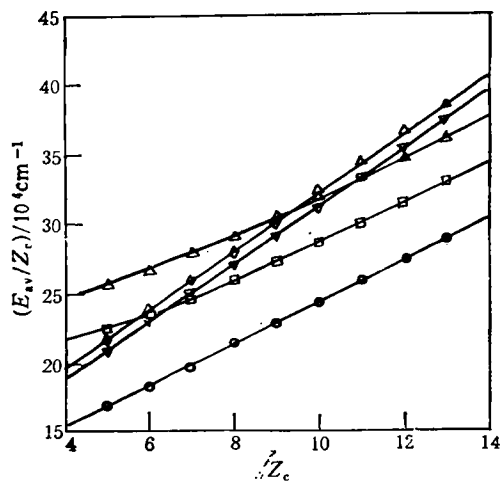


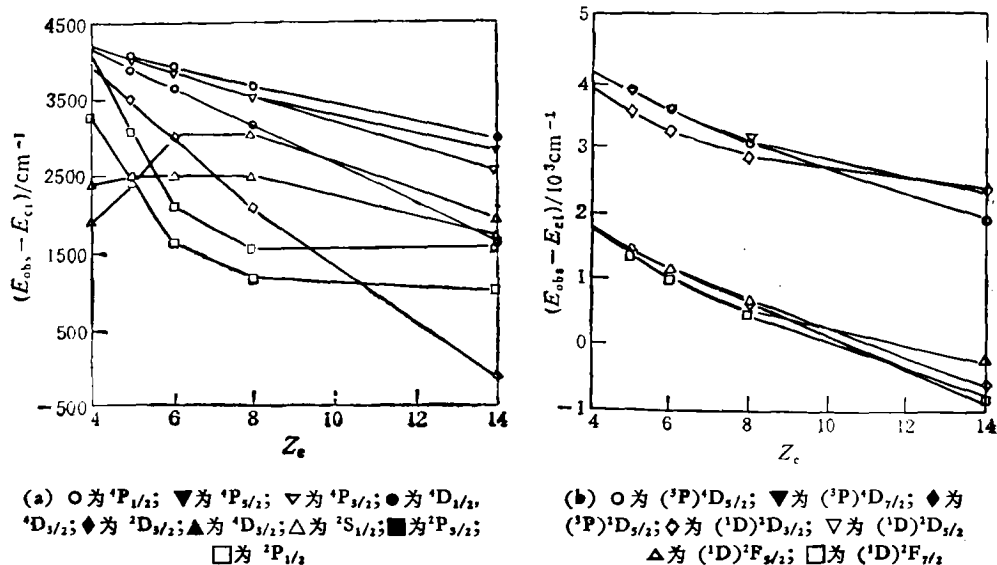
图1 类氟 MgIV-TiXIV 离子的一些较低奇宇称激发态平均能量沿等电子系列的变化 ○为 $2p^33p$; □为 $2s^22p^53s$; ▲为 $2s^22p^53d$; ▼为 $2p^44p$; ◆为 $2p^44f$

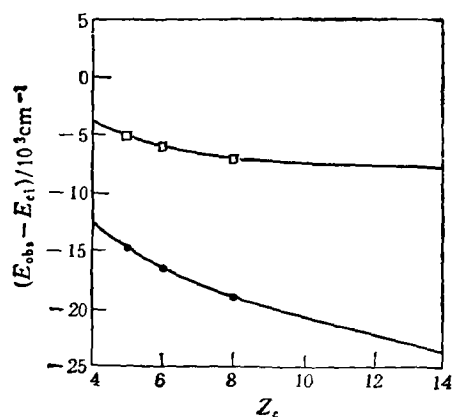
ClIX 离子上, $2s2p^33d$ 与 $2s^22p^4f$ 很接近, 且这两个组态间的相互作用积分参数又很大, 因此在此处产生了局部强组态相互作用效应, 使得 $2s2p^33d$ 态的能级被抬高, 导致 $2s2p^33d$ 对 $2s^22p^33p$ 的作用减小; 在 ArX 上, 这种效应又将使 $2s2p^33d$ 的能级压低, $2s2p^33d$ 对 $2s^22p^33p$ 的作用增强; 在 ArX 与 KXI 之间, $2s2p^33d$ 与 $2s^22p^44p$ 也有交叉, 但由于这两个组态间的相互作用积分参数很小, 对 $2s^22p^33p$ 的能级没有重要影响, 可以认为在这些离子上, 对 $2s^22p^33p$ 有重要影响的激发态的结构也是一样的。

根据以上分析可以看出, 除 ClIX 和 ArX 外, MgIV-TiXIV 之间其它离子对 $2s^22p^33p$ 有重要作用的激发态的结构是基本相似的。完全可以利用前一节介绍的组态相互作用半经验方法来预言还没有实验观测结果的离子的 $2p^33p$ 组态能级。有关 ClIX 和 ArX 离子的情况, 将另文报道。

4 结果与讨论

根据前面的分析与计算, 作了 $2p^33p$ 组态能级的可行观测值 $E_{ob.}$ 与组态相互作用理论计算值 E_{ci} 之差沿等电子系列的变化曲线, 如图 2(a), (b), (c) 所示。由图 2 可以清楚地看出: (1) 各个离子能级的组态相互作用理论计算值与可行的实验观测值之差很小, 除 $(^1S)^3P_{1/2}$ 和 $(^1S)^3P_{3/2}$ 两个最高能级的相对误差稍大(在 SiVI 上为 1.5%, 在 SVIII 上为 1.0%)外, 其余所有能级的相对误差都在 0.3% 以下。因此, 即使纯组态相互作用理论结果也已有相当好的计算精度; (2) 除个别点外, 各个能级的 $(E_{ob.} - E_{ci})$ 沿等电子数序列很有规律的变化, 根据这些变化规律再进一步对纯理论计算结果进行修正, 将得到更为精确的能级计算结果。对于 SVIII 的 $(^3P)^4D_{3/2}$ 和 $(^1D)^2D_{3/2}$ 及 TiXIV 的 $(^1D)^3P_{3/2}$ 、 $(^1S)^3P_{1/2}$ 和 $(^1D)^3D_{3/2}$ 能级, 其已有的实验值与我们的理论计算值之差, 不在光滑曲线上, 有的甚至相差很远。经过分析, 我们认为这可能是由于对相关谱线的不正确的辨认造



(c) □ 为 $(1D)^2P_{1/2}$, $(1D)^2P_{3/2}$; ● 为 $(1S)^2P_{1/2}$, $(1S)^2P_{3/2}$ 图2 MgIV-TiXIV 离子 $2p^43p$ 组态能级的理论计算值与实验观测值之差沿等电子系列的变化

成的。通过对与其具有相同谱项、不同 J 值的能级间隔的观测值与理论值沿等电子数序列变化特性的分析对比,进行了修正。其修正值分别为: SVIII 的 $(1D)^2D_{5/2} = 1747505 \text{ cm}^{-1}$ (原来的值为 1747665 cm^{-1}), $(3P)^4D_{3/2} = 1683213 \text{ cm}^{-1}$ (原值为 1683313 cm^{-1}); TiXIV

表1 PVII 离子 $2p^43p$ 组态能级及波函数分量

指 认	能级理论值	能级预言值	波函数分量
$(^3P)^4P_{1/2}$	1350315	1354115	0.99
$(^3P)^4D_{1/2}$	1364903	1368353	0.99
$(^3P)^2P_{1/2}$	1372448	1373948	$0.65 - 0.54(^3P)^2S - 0.52(^1D)^2P$
$(^3P)^2S_{1/2}$	1379082	1381432	$0.84 + 0.42(^3P)^2P - 0.36(^1D)^2P$
$(^1D)^2P_{1/2}$	1453101	1446401	$0.78 + 0.59(^3P)^2P - 0.16(^1S)^2P$
$(^1S)^2P_{1/2}$	1497365	1479565	$0.97 + 0.20(^3P)^2P$
$(^3P)^4P_{3/2}$	1348520	1352170	$0.97 - 0.13(^3P)^4D$
$(^3P)^4D_{3/2}$	1363814	1367314	$0.98 + 0.16(^3P)^2D + 0.13(^3P)^4P$
$(^3P)^2D_{3/2}$	1373171	1375171	$0.89 - 0.34(^3P)^2P + 0.24(^1D)^2P - 0.16(^3P)^4D$
$(^3P)^2P_{3/2}$	1376558	1378558	$0.61 - 0.49(^1D)^2P - 0.45(^3P)^4S + 0.38(^3P)^2D$
$(^3P)^4S_{3/2}$	1377588	1380588	$0.88 + 0.36(^3P)^2P - 0.23(^1D)^2P + 0.18(^3P)^2D$
$(^1D)^2D_{3/2}$	1424192	1424842	0.99
$(^1D)^2P_{3/2}$	1449913	1443213	$0.79 + 0.59(^3P)^2P$
$(^1S)^2P_{3/2}$	1476852	1479052	$0.99 + 0.12(^3P)^2P$
$(^3P)^4P_{5/2}$	1347155	1350805	$0.98 - 0.15(^3P)^4D$
$(^3P)^4D_{5/2}$	1361696	1365096	$0.94 + 0.31(^3P)^2D + 0.14(^3P)^4P$
$(^3P)^2D_{5/2}$	1369347	1372347	$0.95 - 0.30(^3P)^4D$
$(^1D)^2F_{5/2}$	1411715	1412515	0.99
$(^1D)^2D_{5/2}$	1424822	1425472	0.99
$(^3P)^4D_{7/2}$	1359339	1362589	0.99
$(^1D)^2F_{7/2}$	1412655	1413455	0.99

的 $(^1S)^2P_{1/2} = 4440324\text{cm}^{-1}$ (原值为 4443060cm^{-1}), $(^1D)^2P_{3/2} = 4376578\text{cm}^{-1}$ (原值为 4378635cm^{-1}), $(^1D)^2D_{5/2} = 4334830\text{cm}^{-1}$ (原值为 4324920cm^{-1}).

表 1 给出 PVII 离子 $2p^43p$ 组态能级的预言值就是根据这些光滑曲线内插得到的 ΔE 和纯组态相互作用理论计算值 E_{ci} 计算的, 其最大不确定度估计为几百个波数. 为了进一步了解这些能级间的谱项混合情况, 表 1 还给出 $2p^43p$ 组态各能级在 L -5 耦合下的波函数分量. 可见, 在 $(^3P)^2P_{1/2}$, $(^3P)^2S_{1/2}$ 与 $(^1D)^2P_{1/2}$ 之间, 以及 $(^3P)^2D_{3/2}$, $(^3P)^2P_{3/2}$, $(^1D)^2P_{3/2}$ 与 $(^3P)^2S_{3/2}$ 之间, 谱项间的混合非常强. 事实上, 正是由于这些谱项间的强作用, 才使它们的能级观测值与理论计算值之差沿等电子系列的变化特性不象别的能级那样简单. 进一步分析表明, 随着原子序数的增加, 这种混合将进一步加剧, 以至于无法再按 L -S 耦合的最大分量来指认它们, 而必须根据它们的等电子系列变化特性来指认.

表 2 PVII 离子 $2p^43p-2p^43s, 3d$ 跃迁部分强线的波长、振子强度和跃迁概率

跃 迁 $i \rightarrow j$	波长/ nm	振子强度 $\log(gf_{ij})$	跃迁概率 $gA/10^{10}\text{s}^{-1}$	跃 迁 $i \rightarrow j$	波长/ nm	振子强度 $\log(gf_{ij})$	跃迁概率 $gA/10^{10}\text{s}^{-1}$
$(^3P)^4P_{3/2}-(^3P)3d^4D_{7/2}$	76.097	0.177	1.726	$(^1D)^4F_{5/2}-(^1D)3s^2D_{3/2}$	104.816	-0.015	0.590
$(^3P)3d^4D_{5/2}$	75.760	-0.250	0.651	$(^1D)3d^2G_{7/2}$	78.401	0.319	2.284
$(^3P)3d^4P_{3/2}$	65.695	-0.458	0.536	$(^1D)3d^2F_{5/2}$	70.489	-0.241	0.753
$(^3P)^4P_{3/2}-(^3P)3d^4D_{5/2}$	76.552	-0.168	0.771	$(^1D)^4F_{7/2}-(^1D)3s^2D_{3/2}$	103.815	0.159	0.899
$(^3P)3d^4D_{3/2}$	76.051	-0.281	0.602	$(^1D)3d^2G_{5/2}$	78.925	0.431	2.919
$(^3P)^4D_{7/2}-(^3P)3s^4P_{3/2}$	97.220	0.183	1.083	$(^1D)3d^2F_{7/2}$	71.998	-0.098	1.040
$(^3P)3d^4F_{5/2}$	77.017	0.447	3.172	$(^1D)^4D_{3/2}-(^1D)3s^2D_{3/2}$	92.823	-0.122	0.589
$(^3P)^4D_{5/2}-(^3P)3s^4P_{3/2}$	99.082	-0.045	0.618	$(^1D)3d^2F_{5/2}$	77.197	0.061	1.253
$(^3P)3d^4F_{7/2}$	77.131	0.309	2.311	$(^1D)3d^2D_{3/2}$	76.064	-0.239	0.677
$(^3P)^4D_{3/2}-(^3P)3d^4F_{5/2}$	77.102	0.117	1.486	$(^1D)^4D_{5/2}-(^1D)3s^2D_{3/2}$	92.300	0.043	0.871
$(^3P)^4D_{1/2}-(^3P)3d^4F_{5/2}$	76.870	-0.115	0.875	$(^1D)3d^2F_{7/2}$	78.941	0.185	1.662
$(^3P)^4D_{3/2}-(^3P)3s^4P_{3/2}$	105.300	0.016	0.625	$(^1D)3d^2D_{5/2}$	79.275	-0.010	1.103
$(^3P)3d^4F_{7/2}$	78.617	0.348	2.452	$(^1D)^4P_{3/2}-(^3P)3s^4P_{3/2}$	60.302	-0.312	1.003
$(^3P)^4D_{1/2}-(^3P)3d^4F_{5/2}$	78.787	0.125	1.459	$(^1D)3s^2D_{3/2}$	79.313	-0.205	0.745
$(^3P)^4P_{1/2}-(^3P)3d^4D_{3/2}$	75.948	-0.017	1.126	$(^1S)^4P_{3/2}-(^1S)3s^2S_{1/2}$	96.860	-0.121	0.555
$(^3P)^4S_{1/2}-(^3P)3d^4P_{3/2}$	81.675	-0.104	0.775	$(^1S)3d^2D_{3/2}$	78.527	0.211	1.764
$(^3P)^4S_{1/2}-(^3P)3d^4P_{1/2}$	77.204	-0.115	0.878	$(^1S)^4P_{1/2}-(^1S)3d^2D_{3/2}$	78.526	-0.048	0.970

表 2 给出 PVII 离子 $2p^43p-2p^43s, 3d$ 跃迁的部分强线的谱线波长、振子强度和跃迁概率. 其中 $2p^43s$ 和 $2p^43d$ 组态的能级分别采用文献[22]和文献[12]中给出的结果, 波函数采用在 $2s2p^6 + 2p^43s + 2p^43d + 2s2p^53p + 2p^44s + 2p^44d$ 基组下的组态波函数. 由于在跃迁的高能态组态基组和低能态组态基组中都不存在对振子强度或跃迁概率产生重要影响的组态, 因此这里给出的振子强度和跃迁概率的性质应该说是比较好的. 例如对 SiVI, SVIII 和 TiXIV 离子, 我们用相同基组计算的具有较大振子强度和跃迁概率的谱线, 基本上都是实验中观测到的强线. 因此, 本文给出的 PVII 离子的具有较大振子强度和跃迁概率的那些谱线, 也一定会在相应的光谱实验中观测到.

[1] C.E. Moore, Atomic Nergy Levels, Vol I(US Government Printing Office, Washington, D.C., 1949).

- [2] M.C. Artru and V. Kaufman, *J. Opt. Soc. Am.*, **62**(1972), 949.
- [3] W. Persson, *Phys. Scr.*, **3**(1971), 133.
- [4] G.A. Johansson, T. Lundstrom and L. Minnhagen, *Phys. Scr.*, **6**(1972), 129.
- [5] M.C. Artru and W.U.L. Brillet, *J. Opt. Soc. Am.*, **64**(1974), 1063.
- [6] M.C. Artru and W.U.L. Brillet, *Phys. Scr.*, **16**(1977), 93.
- [7] U. Feldman, G.A. Doschek, R.D. Cowan and L. Cohen, *J. Opt. Soc. Am.*, **63**(1973), 1445.
- [8] P.G. Burkhalter, G.A. Doschek and U. Feldman, *J. Opt. Soc. Am.*, **67**(1977), 741.
- [9] V.A. Boiko *et al.*, *J. Phys. B*, **12**(1979), 1927.
- [10] H. Gordon, M.G. Hobby and N.J. Peacock, *J. Phys. B*, **13**(1980), 1985.
- [11] A. Zigler, U. Feldman and G.A. Doschek, *J. Opt. Soc. Am.*, **B3**(1986), 1221.
- [12] B.C. Fawcett, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **31**(1984), 495.
- [13] R.J. Hutcheon, L. Cooke, M.H. Key and C.L.S. Lewis, *Phys. Scr.*, **21**(1980), 89.
- [14] A.G. Trigueiros and C. Jupén, *Phys. Scr.*, **31**(1985), 359.
- [15] C. Jupén, *Phys. Scr.*, **32**(1985), 592.
- [16] C. Jupén, *Phys. Scr.*, **32** (1985), 527.
- [17] R.D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley, 1981).
- [18] Dong Chenzhong and Zhao Jinbao, *Z. Phys.*, **D23**(1992), 211.
- [19] Dong Chenzhong, *Chin. J. Las.*, **B2**(1993), 435.
- [20] Dong Chenzhong, *Z. Phys.*, D(to be published).
- [21] R.D. Cowan and D.C. Griffin, *J. Opt. Soc. Am.*, **66**(1976), 1010.
- [22] S. Bashkin and J.O. Stoner, Jr. *Atomic Energy-Level and Grotian Diagrams*, Vol II (North-Holland, Amsterdam, 1975).

ENERGY LEVELS OF THE $2p^43p$ CONFIGURATION AND OSCILLATOR STRENGTHS OF THE $2p^43p-2p^43s, 3d$ TRANSITIONS IN PVII

DONG CHEN-ZHONG

(Department of Physics, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

(Received 20 August 1993; revised manuscript received 18 May 1994)

ABSTRACT

On the basis of the analysis of excited-state structures and configuration interactions for MgIV-TiXIV ions in FI-like sequence, the energy levels of the $2p^43p$ configuration and wavelengths and oscillator strengths of the $2p^43p-2p^43s, 3d$ transitions are predicted exactly by means of a semi-empirical configuration interaction method.

PACC: 3120; 3220J