

Rh XIII, Pd XIV 和 Ag XV 离子 $4s^2 4p^3$ — $4s^2 4p^2 5s$ 跃迁的扩展分析*

牟致栋[†] 魏琦瑛 陈涤纓

(中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2005 年 11 月 15 日收到, 2006 年 3 月 17 日收到修改稿)

用相对论 Hartree-Fock 方法对 Y VII—Ag XV 离子 $4s^2 4p^3$ 和 $4s^2 4p^2 5s$ 组态的能级结构进行了系统的理论计算. 通过分析能级结构的 Slater 径向积分参数沿等电子序列的变化规律, 运用参数拟合外推(或内插)的方法计算了上述离子组态的能级结构参数. 在此基础上, 计算了 Rh XIII, Pd XIV 和 Ag XV 离子 $4s^2 4p^3(^4S_{3/2}, ^2P_{1/2, 3/2}, ^2D_{1/2, 3/2})$ 和 $4s^2 4p^2 5s(^4P_{1/2, 3/2, 5/2}, ^2P_{1/2, 3/2}, ^2D_{3/2, 5/2}, ^2S_{1/2})$ 组态的精细结构能级以及这两个组态之间电偶极允许跃迁的全部 35 条谱线波长与相应的振子强度, 其中 Pd XIV 和 Ag XV 离子的所有数据纯属目前的预测计算值.

关键词: As I 等电子序列, 精细结构能级, 电偶极跃迁, 谱线波长和振子强度

PACC: 3120, 3120A, 3220J, 3270C

1. 引言

Rh XIII, Pd XIV 和 Ag XV 离子属类砷等电子序列, 基组态为 $4s^2 4p^3$, 较低激发组态为 $4s 4p^4$, $4s^2 4p^2 4d$ 及 $4s^2 4p^2 5s$ 等. 关于该等电子序列低 Z_c 离子的 $4s^2 4p^3$ — $4s^2 4p^2 5s$ 组态能级跃迁谱线, Rao^[1]早在 1956 年就进行过研究报道. Rahimullah 等^[2]通过火花放电光谱实验技术首次得到了 Y VII—Mo X 离子的 $4s^2 4p^3$ — $4s^2 4p^2 5s$ 组态精细结构能级与电偶极跃迁谱线. Reader 等^[3]在 1981 年对 Y VII—Mo X 离子的 $4s^2 4p^3$ — $4s 4p^4$, $4s^2 4p^3$ — $4s^2 4p^2 5s$ 组态跃迁能谱作了比较全面的实验研究, 同时根据实验获得的谱线波长在理论上确定了 $4s^2 4p^3$, $4s 4p^4$ 和 $4s^2 4p^2 5s$ 组态的能级数据. Sullivan 等^[4-7]通过激光等离子体光谱实验技术分别对 Rb V, Sr VI, Ru XII 和 Rh XIII 离子的 $4s^2 4p^3$ — $4s^2 4p^2 5s$ 和 Ru XII, Rh XIII 和 Pd XIV 离子的 $4s^2 4p^3$ — $4s 4p^4$ 组态跃迁能谱进行了较为详细的研究报道. 根据等电子序列的规则性通过参数拟合外推的方法对 Ru XII—Pd XIV 离子的 $4s^2 4p^3$, $4s 4p^4$ 两个组态的所有能级进行了较为系统的理论计算研究. Persson 等^[8]通过实验研究得到了 Kr IV, Rb V 和 Sr VI

离子 $4s^2 4p^3$ — $4s 4p^4$ 的绝大部分跃迁能谱, 从理论上确定的这两个组态能级的数据与实验值的最大估计不确定度小于 2 cm^{-1} . Biemont 等^[9]在已有实验研究所提供的能级数据的基础上, 从理论上对 As I 等电子序列离子的 $4s^2 4p^3$ 组态的能级结构作系统理论研究, 预言了 Tc XI—Ag XV 的 $4s^2 4p^3$ 组态能级以及它们之间的磁偶极、电四极跃迁波长和跃迁速率. 综上所述, 对于 As I 等电子序列离子的低能激发组态 $4s 4p^4$ 和 $4s^2 4p^2 5s$ 与基组态 $4s^2 4p^3$ 跃迁的研究还不完善, 例如, 对于 Tc XI, Pd XIV 和 Ag XV 等较高 Z_c 值的高离化态离子 $4s^2 4p^3$ — $4s^2 4p^2 5s$ 组态能级跃迁的实验和理论研究很少, 而这些离子的 $4s^2 4p^3$ — $4s^2 4p^2 5s$ 组态能级跃迁的能谱数据对于实验上进一步研究 As I 等电子序列离子的实验能谱的性质和在理论上弄清楚这些离子的结构十分重要. 一般而言, 在相对论从头计算的基础上, 通过分析高剥离态离子能级沿等电子序列的变化规律^[10-13]或者通过分析能级结构的 Slater 径向积分参数沿等电子序列的变化特性, 实现对原子结构参数的准确计算仍然是当前有关理论研究的重要方法. 这些研究结果还可以为其他的理论和实验研究提供重要的参考数据^[14-17]. 本文在上述研究所提供的较为准确的实验结果的基础

* 中国矿业大学科技基金(批准号: OK4522)资助的课题.

[†] E-mail: muzhidong@126.com

上 ,用 HFR 方法对 YⅦ—AgⅤ 离子 4s²4p³ 和 4s²4p²5s 组态的能级结构进行了系统的理论计算研究 .通过分析能级结构的 Slater 径向积分参数沿等电子序列的变化特性 ,运用参数拟合外推 (或内插)的方法计算了上述离子组态能级的精细结构参数 .在此基础上 ,进一步预测计算了这些离子 4s²4p³—4s²4p²5s 组态精细结构能级与电偶极跃迁的谱线波长和振子强度 .考虑篇幅所限 ,本文仅报道对 RhⅢ , PdⅣ 和 AgⅤ 离子的计算结果 .

2. 理论与方法

2.1. HFR 方法概述

对 N 电子原子体系 ,设其电子组态为 $(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \dots (n_i l_i)^{w_i} (n_q l_q)^{w_q}$,

$$N = \sum_{i=1}^q w_i ,$$

则对上述组态中的 $(n_i l_i)$ 壳层 ,其单电子 Hartree-Fock 径向方程^[18] (以里德伯能量 R 为单位)为

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} + V^i(r) - (w_i-1)A_i(r) \right] P_i(r) \\ &= \epsilon_i P_i(r) + \sum_{j \neq i} w_j \left[\delta_{l_i l_j} \epsilon_{ij} + B_{ij}(r) \right] P_j(r) . \end{aligned} \quad (1)$$

这里 A_i 和 B_{ij} 分别与库仑直接积分和交换积分有关 ,表达式如下 :

$$\begin{aligned} A_i(r) &= \frac{2l_i+1}{4l_i+1} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\ &\times \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_i^2(r_2) dr_2 , \\ B_{ij}(r) &= \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\ &\times \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_i(r_2) P_j(r_2) dr_2 . \end{aligned}$$

$V^i(r)$ 为 Hartree 势能函数 ,具体表达式为

$$V^i(r) = -\frac{Z}{r} + \sum_{j=1}^q (W_i - \delta_{ij}) \int_0^\infty \frac{2}{r_{>}} P_j^2(r_2) dr_2 .$$

这里 α 为精细结构常数 , $r_{<}$ 和 $r_{>}$ 分别表示 r 和 r_2 中的较小者和较大者 , P_i 和 P_j 分别是第 i 和第 j 壳层中的电子径向波函数 , ϵ_i 为相应的原子体系的能量 , ϵ_{ij} 为与基矢波函数正交化要求有关的 Lagrange

算子 .在 (1) 式中增加两项最主要的相对论修正 (相对论质速项和达尔文项)来考虑相对论效应对体系能量的影响 ,然后通过自洽场方法求解方程 (1) 获得相对论 Hartree-Fock (HFR) 单电子径向波函数 .

在构造整个原子体系波函数时 ,体系波函数在所有可能的组态基矢空间展开 ,可以表示成下列的形式 :

$$\psi = \sum_{\beta \gamma} \gamma_{\beta \gamma}^{\gamma} |\beta J \gamma \rangle , \quad (2)$$

式中 $|\beta J \gamma \rangle$ 是组态 β 的具有同一总角动量 J 的第 γ 个谱项基矢 , $\gamma_{\beta \gamma}^{\gamma}$ 是其相应的基矢分量 ,求和是对各种可能组态的具有同一总角动量 J 的所有谱项基矢进行的 .系统的能量矩阵元可以在 (2) 式表示的波函数之间得到 ,具体可以表示成如下形式 :

$$h_{ij} = \sum_{ijk} C_{ijk} X_k , \quad (3)$$

式中的 X_k 表示各种可能的径向积分参数 .这些径向积分参数主要是组态平均能 E_{av} 、库仑直接积分和交换积分 F^k 和 G^k 、自旋与轨道相互作用积分 ζ 、静电相互作用积分 α 等 .径向积分参数可以通过 HFR 方法计算得到 ,本文计算中自旋与轨道相互作用积分 ζ 定标为从头计算值的 95% ,其余的径向积分参数定标在 85% 的位置来得到较为准确的组态相互作用理论 HFR 方法计算结果 .而相应的各径向积分的系数 C_{ijk} 仅与角向部分有关 ,可由解析运算直接得到 .然后通过 Racah 的不可约张量代数方法对能矩阵对角化求出原子体系各能态的能量本征值 .

2.2. 跃迁谱线的振子强度和跃迁概率

对于电偶极跃迁的加权振子强度可由下式计算^[18] :

$$gf = 3.0376 \times 10^{-6} \sigma S , \quad (4)$$

式中 σ 为谱线波数 ,单位为 cm^{-1} ; S 为电偶极跃迁的线强度 ,单位为 $e^2 a_0^2$.

2.3. 计算方法

为了得到 RhⅢ ,PdⅣ 和 AgⅤ 离子 4s²4p³—4s²4p²5s 组态电偶极跃迁能谱和振子强度 ,就需要首先对 YⅦ—AgⅤ 离子 4s²4p³ (⁴ $S_{3/2}$, ² $P_{1/2,3/2}$, ² $D_{1/2,3/2}$) 和 4s²4p²5s (⁴ $P_{1/2,3/2,5/2}$, ² $P_{1/2,3/2}$, ² $D_{3/2,5/2}$, ² $S_{1/2}$) 组态的精细结构能级进行全面系统的理论计算 .为此 ,我们对 YⅦ—AgⅤ 离子 4s²4p³ 和 4s²4p²5s 组态能级的 Slater 径向积分参数进行了全面系统的理论优化计算 ,这些参数如下 (1) 4s²4p³ 组态的组态

平均能 $E_{av}(4s^24p^3)$ 库仑相互作用直接积分 $F^2(4p, 4p)$ 自旋与轨道相互作用积分 ζ_{4p} ($24s^24p^25s$ 组态的组态平均能 $E_{av}(4s^24p^25s)$ 库仑相互作用直接积分 $F^2(4p, 4p)$ 自旋与轨道相互作用积分 ζ_{4p} 、库仑相互作用交换积分 $G^1(4p, 4p)$). 同时, 在计算过程中对上述两个组态还分别引入了 $4p^3$ 和 $4p^4$ 壳层电子的静电相互作用算符参数 $\alpha(4p, 4p)$, 来考虑对包括弱组态累积效应在内的其他高阶能量修正. 具体方法如下: 对于已有 $4s^24p^3$ 和 $4s^24p^25s$ 组态各能级实验值的离子, 本文以这些实验能级数据为基础, 用参数的最小二乘拟合(LSF)方法获得了所有这些离子构成该组态的能级结构参数. 对于目前还没有实验值的离子, 则通过分析这些参数沿等电子序列变化的特性, 运用参数总的最小二乘拟合(GLSF)外推(或内插)的方法首先得到这些离子的所有能级结构参数, 由这些参数进一步计算各未知离子 $4s^24p^3$ 和 $4s^24p^25s$ 组态各能级的计算结果.

从理论上讲, 原子体系的组态平均能 E_{av} 仅对其能级重心(center of gravity)有重要影响, 但不影响能级的净结构. 对于 As I 等电子序列离子, 已有的实验数据可以很好计算出这两个组态的组态平均能 $E_{av}(4s^24p^3)$ 和 $E_{av}(4s^24p^25s)$, 而未知离子的组态平均能则通过图形外推直接得到. 图 1 和图 2 分别给出了在外推(或内插)计算过程中各离子的 $E_{av}(4s^24p^3)$ 和 $E_{av}(4s^24p^25s)$ 随 Z_c 的变化情况, 从图中可以看到各离子的组态平均能 E_{av} 随 Z_c 的变化十分光滑. 对于 $4s^24p^3$ 和 $4s^24p^25s$ 组态的其他径向积分参数, 其计算结果对能级的净结构会产生重要的影响. 计算研究发现, 这些参数的拟合值与相应的 HFR 从头计算值之比随 Z_c 的变化较为光滑, 为了得到准确的各参数的计算结果, 本文计算中, 采用了

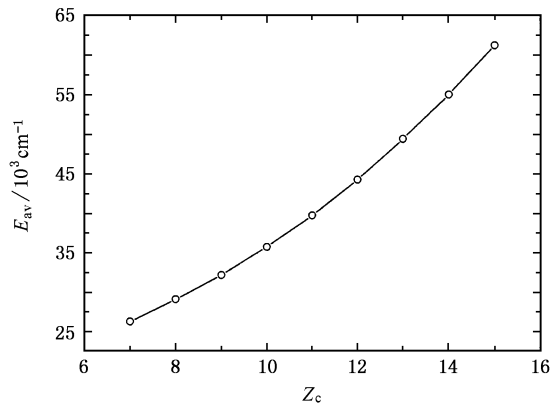


图 1 组态平均能 $E_{av}(4s^24p^3)$ 随 Z_c 的变化

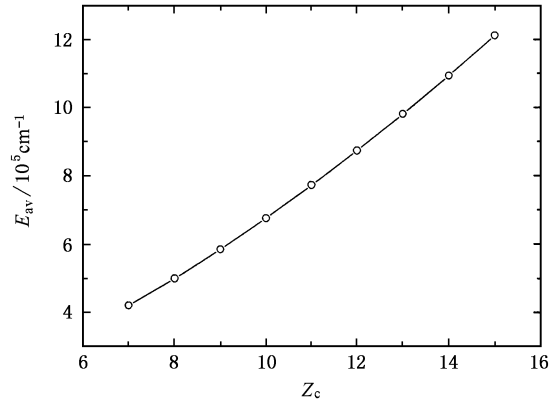


图 2 组态平均能 $E_{av}(4s^24p^25s)$ 随 Z_c 的变化

与 Biemont 等^[9]所使用的方法基本相似的比值外推方法来进行计算. 图 3 和图 4 给出了这些参数的拟合计算值沿等电子序列随 Z_c 的变化情况, 从图中可以明显地看出这些参数的拟合计算值与相应的 HFR 从头计算值之比 R 随 Z_c 的变化十分光滑. 进一步的计算研究表明, 尽管 $\alpha(4p, 4p)$ 的值很小, 但反映了各种可能的能量高阶效应对离子能级的影响

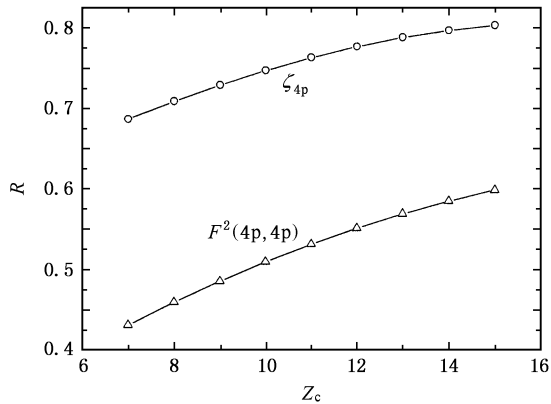


图 3 $4s^24p^3$ 组态能级结构参数的比值 R 随 Z_c 的变化

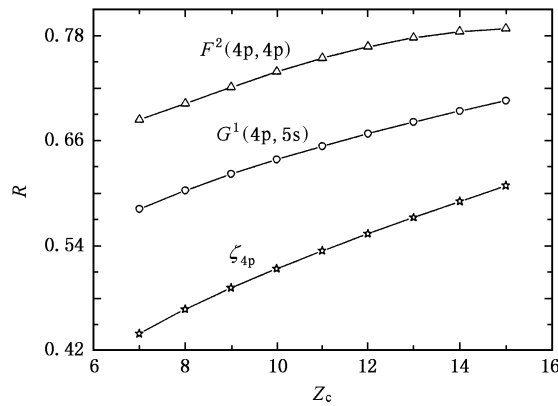


图 4 $4s^24p^25s$ 组态能级结构参数的比值 R 随 Z_c 的变化

情况 ,对精细结构能级的准确计算十分重要 .由于通过自洽场 HFR 理论方法很难得到准确的各离子静电相互作用算符参数 $\alpha(4p\ 4p)$ 值 ,因此 ,根据离子的实验值与 $\alpha(4p\ 4p)$ 值沿等电子序列的变化情况 ,计算中采用对 $\alpha(4p\ 4p)$ 参数给定初始值 ,使能级的理论拟合计算值与实验值的标准偏差最小的方式进行 .

3. 结果及讨论

本文计算得到的 Rh XIII、Pd XIV 和 Ag XV 离子 $4s^24p^3$

和 $4s^24p^25s$ 组态的能级结构参数、组态的精细结构能级及本征矢的构成情况和这三个离子 $4s^24p^3—4s^24p^25s$ 组态精细结构能级电偶极跃迁的谱线波长及振子强度分别列于表 1、表 2 和表 3 中 .

表 1 中 HFR 表示各离子的相对论 HF 计算值、LSF 表示离子的拟合计算值、GLSF 表示总拟合值 ,其中 Pd XIV 和 Ag XV 离子 $4s^24p^3$ 和 $4s^24p^25s$ 组态的能级结构参数值为本文外推计算结果 .所有离子组态的精细结构能级与跃迁谱线波长均以这些参数为基础进行计算 .

表 1 Rh XIII、Pd XIV 和 Ag XV 离子 $4s^24p^3$ 和 $4s^24p^25s$ 组态能级结构参数(单位 : 10^3 cm^{-1})

参 数	Rh XIII			Pd XIV		Ag XV	
	HFR	LSF	GLSF	HFR	GLSF	HFR	GLSF
$4s^24p^3$							
$E_{\text{a}}(4s^24p^3)$	81.152	49.288	49.3208	89.577	54.9246	98.961	61.1658
$F^2(4p\ 4p)$	120.806	95.147	95.1817	124.722	99.3404	128.635	103.2264
$\alpha(4p\ 4p)$		-0.0410	-0.0393		-0.0268		-0.0125
ζ_{4p}	49.489	28.128	28.1333	55.7520	32.5638	62.604	37.4112
$4s^24p^25s$							
$E_{\text{a}}(4s^24p^25s)$	2033.71	980.526	980.5382	2186.085	1093.298	2344.500	1211.6340
$F^2(4p\ 4p)$	121.437	94.318	94.4025	125.348	98.3169	129.257	101.8471
$\alpha(4p\ 4p)$		-0.410	-0.0290		-0.0687		-0.1391
ζ_{4p}	50.309	28.802	28.7845	56.639	33.4379	63.560	38.6674
$G^1(4p\ 5s)$	16.277	11.074	11.0781	16.874	11.6969	17.471	12.3218

表 2 中 E 表示本文的计算值 , E_{exp} 表示 Sullivan 等^[4]根据所获得的实验能谱数据所确定的实验能级值 .把本文的计算结果与文献 4 的实验能级值进行比较可以看出 ,本文计算值与这些实验值十分接近 .表 2 同时给出了 Rh XIII、Pd XIV 和 Ag XV 离子 $4s^24p^3$ 和 $4s^24p^25s$ 组态的各谱项在 LS 耦合表象中本征矢分量平方的百分比构成情况 ,还给出了 $4s^24p^25s$ 组态的各谱项在 JJ 耦合表象中本征矢分量平方的百分比构成情况 ,其中本征矢分量小于 1% 的分量表中没有列出 .从表 2 可以看出 ,对于 Rh XIII、Pd XIV 和 Ag XV 离子 ,在 LS 耦合表象中 $4s^24p^25s$ 组态的部分谱项能级的本征矢分量略小于 JJ 耦合表象中的谱项基矢分量 ,但是在 LS 耦合表象中标识仍然有效 .进一步的计算研究发现 ,对于 Rh XIII、Pd XIV 和 Ag XV 离子 $4s^24p^25s$ 组态精细结构能级的所有谱项基矢在 LS 耦合表象中的平均纯度小于 JJ 耦合表象中所有谱项基矢的平均纯度 ,而且沿等电子序列随着原子

序数的增加 , LS 耦合表象中谱项基矢的平均纯度表现出减小的变化趋势 ,而 JJ 耦合表象中谱项基矢的平均纯度还将进一步增加 ,这时必须按 JJ 耦合表象或 JK 耦合表象来对 $4s^24p^25s$ 组态精细结构能级进行标识 .

表 3 中 λ 表示本文计算得到的 Rh XIII、Pd XIV 和 Ag XV 离子 $4s^24p^3—4s^24p^25s$ 组态精细结构能级电偶极跃迁的谱线波长 , gf 表示振子强度 , λ_{obs} 表示 Sullivan 等^[4]通过实验得到的谱线波长 .如果把本文用参数总拟合计算得到的 Rh XIII 离子 $4s^24p^3—4s^24p^25s$ 组态精细结构能级的电偶极跃迁谱线波长与文献 4 的相应实验值比较可以看出 ,除了 $4s^24p^{3/2}D_{5/2}—4s^24p^25s\ ^4P_{3/2}$ 跃迁谱线波长与文献 4] 给出的实验值的偏差为 0.0355 nm 外 ,其他计算结果与实验值的最大估计不确定度一般都在 0.003 nm 内 ,表明本文的计算结果是十分准确的 .因此 ,本文计算得到的 $4s^24p^3$ 和 $4s^24p^25s$ 组态精细结构能级是

表 2 RhⅢ, PdⅣ 和 AgⅤ 离子 4s²4p³ 和 4s²4p²5s 组态精细结构能级和本征矢的构成

离子 组态能级		能级/10 ³ cm ⁻¹		本征矢的构成/%	
		<i>E</i>	<i>E</i> _{exp}	<i>LS</i> 耦合	<i>JJ</i> 耦合
RhⅢ 4s ² 4p ³	² <i>P</i> _{1/2}	72.2175	72.190	100	
	⁴ <i>S</i> _{3/2}	0.000	0.000	59 + 28 ² <i>P</i> _{3/2} + 12 ² <i>D</i> _{3/2}	
	² <i>D</i> _{3/2}	35.9279	35.890	59 + 32 ² <i>P</i> _{3/2} + 9 ⁴ <i>S</i> _{3/2}	
	² <i>P</i> _{3/2}	100.6934	100.660	62 + 29 ² <i>D</i> _{3/2} + 10 ⁴ <i>S</i> _{3/2}	
	² <i>D</i> _{5/2}	49.2167	49.200	100	
	⁴ <i>P</i> _{1/2}	923.4956	923.400	64 + 19 ² <i>P</i> _{1/2} + 17 ² <i>S</i> _{1/2}	8ℳ ³ <i>P</i> _{0, 1/2} λ _{1/2} + 1ℳ ¹ <i>S</i> _{0, 1/2} λ _{1/2} + 1ℳ ³ <i>P</i> _{1, 1/2} λ _{1/2}
	² <i>P</i> _{1/2}	959.1619	959.140	74 + 25 ⁴ <i>P</i> _{1/2}	9ℳ ³ <i>P</i> _{1, 1/2} λ _{1/2}
	² <i>S</i> _{1/2}	1042.2626	1042.290	82 + 10 ⁴ <i>P</i> _{1/2} + 7 ² <i>P</i> _{1/2}	8ℳ ¹ <i>S</i> _{0, 1/2} λ _{1/2} + 1ℳ ³ <i>P</i> _{0, 1/2} λ _{1/2}
	⁴ <i>P</i> _{3/2}	952.3485	952.430	92 + 7 ² <i>P</i> _{3/2}	9ℳ ³ <i>P</i> _{1, 1/2} λ _{3/2} + ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{3/2}
	² <i>P</i> _{3/2}	970.5852	970.660	48 + 50 ² <i>D</i> _{3/2} + 2 ⁴ <i>P</i> _{3/2}	5ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{3/2} + 4ℳ ¹ <i>D</i> _{2, 1/2} λ _{3/2} + ℳ ³ <i>P</i> _{1, 1/2} λ _{3/2}
	² <i>D</i> _{3/2}	1011.0024	1010.990	49 + 44 ² <i>P</i> _{3/2} + 6 ⁴ <i>P</i> _{3/2}	6ℳ ¹ <i>D</i> _{2, 1/2} λ _{3/2} + 4ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{3/2}
	⁴ <i>P</i> _{5/2}	964.6577	964.700	59 + 40 ² <i>D</i> _{5/2}	6ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{5/2} + 3ℳ ¹ <i>D</i> _{2, 1/2} λ _{5/2}
	² <i>D</i> _{5/2}	1007.0523	1006.960	59 + 40 ⁴ <i>P</i> _{5/2}	6ℳ ¹ <i>D</i> _{2, 1/2} λ _{5/2} + 3ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{5/2}
PdⅣ 4s ² 4p ³	² <i>P</i> _{1/2}	78.9057		100	
	⁴ <i>S</i> _{3/2}	0.000		56 + 30 ² <i>P</i> _{3/2} + 14 ² <i>D</i> _{3/2}	
	² <i>D</i> _{3/2}	40.1741		57 + 34 ² <i>P</i> _{3/2} + 8 ⁴ <i>S</i> _{3/2}	
	² <i>P</i> _{3/2}	113.0434		61 + 29 ² <i>D</i> _{3/2} + 9 ⁴ <i>S</i> _{3/2}	
	² <i>D</i> _{5/2}	54.9568		100	
	⁴ <i>P</i> _{1/2}	1027.7266		62 + 19 ² <i>P</i> _{1/2} + 18 ² <i>S</i> _{1/2}	81ℳ ³ <i>P</i> _{0, 1/2} λ _{1/2} + 18ℳ ¹ <i>S</i> _{0, 1/2} λ _{1/2} + 1ℳ ³ <i>P</i> _{1, 1/2} λ _{1/2}
	² <i>P</i> _{1/2}	1069.4377		73 + 26 ⁴ <i>P</i> _{1/2}	9ℳ ³ <i>P</i> _{1, 1/2} λ _{1/2}
	² <i>S</i> _{1/2}	1160.7421		81 + 11 ⁴ <i>P</i> _{1/2} + 7 ² <i>P</i> _{1/2}	81ℳ ¹ <i>S</i> _{0, 1/2} λ _{1/2} + 18ℳ ³ <i>P</i> _{0, 1/2} λ _{1/2}
	⁴ <i>P</i> _{3/2}	1062.3504		92 + 7 ² <i>P</i> _{3/2}	9ℳ ³ <i>P</i> _{1, 1/2} λ _{3/2} + ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{3/2}
	² <i>P</i> _{3/2}	1081.4927		51 + 47 ² <i>D</i> _{3/2} + 2 ⁴ <i>P</i> _{3/2}	51ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{3/2} + 46ℳ ¹ <i>D</i> _{2, 1/2} λ _{3/2} + ℳ ³ <i>P</i> _{1, 1/2} λ _{3/2}
	² <i>D</i> _{3/2}	1128.4138		45 + 48 ² <i>P</i> _{3/2} + 6 ⁴ <i>P</i> _{3/2}	5ℳ ¹ <i>D</i> _{2, 1/2} λ _{3/2} + 48ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{3/2}
	⁴ <i>P</i> _{5/2}	1075.5294		57 + 43 ² <i>D</i> _{5/2}	5ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{5/2} + 43ℳ ¹ <i>D</i> _{2, 1/2} λ _{5/2}
	² <i>D</i> _{5/2}	1123.9697		57 + 43 ⁴ <i>P</i> _{5/2}	5ℳ ¹ <i>D</i> _{2, 1/2} λ _{5/2} + 43ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{5/2}
AgⅤ 4s ² 4p ³	² <i>P</i> _{1/2}	86.1810		100	
	⁴ <i>S</i> _{3/2}	0.0000		56 + 30 ² <i>P</i> _{3/2} + 14 ² <i>D</i> _{3/2}	
	² <i>D</i> _{3/2}	45.1604		57 + 38 ² <i>P</i> _{3/2} + 8 ⁴ <i>S</i> _{3/2}	
	² <i>P</i> _{3/2}	126.6475		61 + 29 ² <i>D</i> _{3/2} + 9 ⁴ <i>S</i> _{3/2}	
	² <i>D</i> _{5/2}	61.3567		100	
	⁴ <i>P</i> _{1/2}	1136.4567		61 + 20 ² <i>P</i> _{1/2} + 19 ² <i>S</i> _{1/2}	80ℳ ³ <i>P</i> _{0, 1/2} λ _{1/2} + 19ℳ ¹ <i>S</i> _{0, 1/2} λ _{1/2} + 1ℳ ³ <i>P</i> _{1, 1/2} λ _{1/2}
	² <i>P</i> _{1/2}	1185.1106		73 + 27 ⁴ <i>P</i> _{1/2}	9ℳ ³ <i>P</i> _{1, 1/2} λ _{1/2}
	² <i>S</i> _{1/2}	1285.3289		80 + 12 ⁴ <i>P</i> _{1/2} + 7 ² <i>P</i> _{1/2}	80ℳ ¹ <i>S</i> _{0, 1/2} λ _{1/2} + 19ℳ ³ <i>P</i> _{0, 1/2} λ _{1/2}
	⁴ <i>P</i> _{3/2}	1177.7385		91 + 8 ² <i>P</i> _{3/2}	9ℳ ³ <i>P</i> _{1, 1/2} λ _{3/2} + ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{3/2}
	² <i>P</i> _{3/2}	1197.6630		52 + 46 ² <i>D</i> _{3/2} + 2 ⁴ <i>P</i> _{3/2}	5ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{3/2} + 45ℳ ¹ <i>D</i> _{2, 1/2} λ _{3/2} + ℳ ³ <i>P</i> _{1, 1/2} λ _{3/2}
	² <i>D</i> _{3/2}	1251.9923		46 + 47 ² <i>P</i> _{3/2} + 7 ⁴ <i>P</i> _{3/2}	5ℳ ¹ <i>D</i> _{2, 1/2} λ _{3/2} + 47ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{3/2}
	⁴ <i>P</i> _{5/2}	1191.6738		55 + 45 ² <i>D</i> _{5/2}	55ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{5/2} + 45ℳ ¹ <i>D</i> _{2, 1/2} λ _{5/2}
	² <i>D</i> _{5/2}	1247.0393		55 + 45 ⁴ <i>P</i> _{5/2}	55ℳ ¹ <i>D</i> _{2, 1/2} λ _{5/2} + 45ℳ ³ <i>P</i> _{2, 1/2} λ _{5/2}

注 :*E*_{exp} 取自文献 [4] 的实验能级值 .

表 3 Rh XIII、Pd XIV 和 Ag XV 离子 $4s^24p^3-4s^24p^25s$ 跃迁的谱线波长和振子强度

跃 迁	Rh XIII			Pd XIV		Ag XV	
	λ/nm	$\lambda_{\text{obs}}/\text{nm}$	$\log(gf)$	λ/nm	$\log(gf)$	λ/nm	$\log(gf)$
$4s^24p^3-4s^24p^25s$							
$^4S_{3/2}-^4P_{1/2}$	10.8284	10.832	-0.825	9.7302	-0.794	8.7992	-0.767
$^4S_{3/2}-^4P_{3/2}$	10.5003	10.501	-0.785	9.4130	-0.795	8.4908	-0.808
$^4S_{3/2}-^2P_{1/2}$	10.4257	10.428	-1.962	9.3507	-1.086	8.4380	-1.681
$^4S_{3/2}-^4P_{5/2}$	10.3663	10.369	-0.572	9.2977	-0.566	8.3915	-0.562
$^4S_{3/2}-^2P_{3/2}$	10.3030	10.304	-1.764	9.2464	-1.648	8.3495	-1.550
$^4S_{3/2}-^2D_{5/2}$	9.9299	9.933	-1.996	8.8970	-2.041	8.0189	-2.086
$^4S_{3/2}-^2D_{3/2}$	9.8911	9.893	-2.546	8.8620	-2.540	7.9872	-2.551
$^4S_{3/2}-^2S_{1/2}$	9.5945	9.596	-3.390	8.6151	-3.360	7.7801	-3.355
$^2D_{3/2}-^4P_{1/2}$	11.2667		-1.810	10.1260	-1.871	9.1634	-1.940
$^2D_{3/2}-^4P_{3/2}$	10.9120	10.912	-1.263	9.7830	-1.180	8.8294	-1.108
$^2D_{3/2}-^2P_{1/2}$	10.8314	10.832	-0.592	9.7156	-0.591	8.7723	-0.591
$^2D_{3/2}-^4P_{5/2}$	10.7673	10.770	-2.795	9.6585	-2.556	8.7220	-2.386
$^2D_{3/2}-^2P_{3/2}$	10.6991	10.702	-1.096	9.6032	-1.084	8.6767	-1.078
$^2D_{3/2}-^2D_{5/2}$	10.2973	10.299	-0.832	9.2268	-0.802	8.3203	-0.776
$^2D_{3/2}-^2D_{3/2}$	10.2556	10.258	-1.241	9.1891	-1.273	8.2861	-1.303
$^2D_{3/2}-^2S_{1/2}$	9.9370		-2.629	8.9240	-2.679	8.0634	-2.736
$^2D_{5/2}-^4P_{3/2}$	11.0725	11.037	-1.592	9.9266	-1.562	8.9575	-1.537
$^2D_{5/2}-^4P_{5/2}$	10.9237	10.925	-0.821	9.7984	-0.771	8.8470	-0.726
$^2D_{5/2}-^2P_{3/2}$	10.8534	10.854	-0.442	9.7415	-0.440	8.8004	-0.438
$^2D_{5/2}-^2D_{5/2}$	10.4402	10.443	-0.552	9.3544	-0.559	8.4339	-0.568
$^2D_{5/2}-^2D_{3/2}$	10.3973	10.399	-1.003	9.3157	-0.954	8.3988	-0.910
$^2P_{1/2}-^4P_{1/2}$	11.7470	11.740	-2.868	10.5394	-2.891	9.5213	-2.924
$^2P_{1/2}-^4P_{3/2}$	11.3619	11.362	-2.922	10.1683	-2.900	9.1612	-2.887
$^2P_{1/2}-^2P_{1/2}$	11.2746	11.278	-1.189	10.0955	-1.179	9.0997	-1.169
$^2P_{1/2}-^2P_{3/2}$	11.1313	11.134	-0.902	9.9742	-0.885	8.9969	-0.869
$^2P_{1/2}-^2D_{3/2}$	10.6520	10.654	-2.362	9.5282	-2.461	8.5777	-2.570
$^2P_{1/2}-^2S_{1/2}$	10.3088	10.304	-0.983	9.2435	-0.965	8.3392	-0.950
$^2P_{3/2}-^4P_{1/2}$	12.1535	12.158	-4.005	10.9327	-4.101	9.9028	-4.181
$^2P_{3/2}-^4P_{3/2}$	11.7418	11.740	-2.644	10.5340	-2.662	9.5139	-2.684
$^2P_{3/2}-^2P_{1/2}$	11.6486	11.651	-4.997	10.4559	-6.528	9.4476	-5.623
$^2P_{3/2}-^4P_{5/2}$	11.5745	11.579	-3.407	10.3897	-3.364	9.3894	-3.318
$^2P_{3/2}-^2P_{3/2}$	11.4956	11.495	-1.723	10.3257	-1.826	9.3369	-1.939
$^2P_{3/2}-^2D_{5/2}$	11.0331	11.037	-1.130	9.8919	-1.117	8.9254	-1.104
$^2P_{3/2}-^2D_{3/2}$	10.9852	10.987	-0.401	9.8486	-0.381	8.8861	-0.364
$^2P_{3/2}-^2S_{1/2}$	10.6205	10.623	-0.981	9.5447	-0.970	8.6305	-0.960

注 λ_{obs} 取自文献 [4] 的实验谱线波长值.

准确的. 如果进一步分析这两个组态的各个能级结构参数沿等电子序列的变化特性, 那么从本文图 1 到图 4 中可以看出这些曲线的变化规律都很光滑, 因此本文对于 Pd XIV 和 Ag XV 离子的全部 35 条跃迁谱

线的外推计算结果也是准确的.

4. 结 论

本文用 HFR 方法对 YⅦ—AgⅩⅤ 离子 $4s^24p^3$ 和 $4s^24p^25s$ 组态的能级结构进行了系统的理论计算.

通过分析能级结构径向积分参数的变化行为,预测计算了 RhⅩⅢ, PdⅩⅣ 和 AgⅩⅤ 离子的这两个组态精细结构能级以及它们之间电偶极跃迁的谱线波长,所得计算结果是准确的.本文所采用的分析计算方法也是正确的.该方法及所得结果可以为研究其他等电子序列离子能级的精细结构提供参考.

[1] Rao Y B 1956 *Ind. J. Phys.* **30** 371

[2] Rahimullah K, Chaghtai M S Z, Khatoun S 1976 *Phys. Scr.* **14** 221

[3] Reader J, Acquista N 1981 *J. Opt. Soc. Am.* **71** 434

[4] Sullivan G O, Kane M 1989 *Phys. Scr.* **39** 317

[5] Sullivan G O 1989 *J. Phys. B* **22** 987

[6] Sullivan G O, Maher M 1989 *J. Phys. B* **22** 377

[7] Sullivan G O, Dunne P, Costello T 1990 *J. Phys. B* **23** 575

[8] Persson W, Pettersson S G 1984 *Phys. Scr.* **29** 308

[9] Biemont E, Hansen J E 1986 *Phys. Scr.* **33** 116

[10] 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]

[11] 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]

[12] Mu Z D, Wei Q Y 2004 *Nucl. Phys. Rev.* **21** 65 (in Chinese)
[牟致栋、魏琦瑛 2004 原子核物理评论 **21** 65]

[13] Mu Z D, Wei Q Y 2002 *Spectros. Spec. Anal.* **22** 368 (in Chinese)
[牟致栋、魏琦瑛 2002 光谱学与光谱分析 **22** 368]

[14] Dong C Z, Xie L Y, Wan J J *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 1108

[15] Xie L Y, Dong C Z, Ma X W *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1965
(in Chinese) [颌录有、董晨钟、马新文等 2002 物理学报 **51** 1965]

[16] Ding X B, Dong C Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3326 (in Chinese)
[丁晓彬、董晨钟 2004 物理学报 **53** 3326]

[17] Yang Z H, Du S B, Zeng X T *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 953

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

Extensive analysis of $4s^24p^3$ — $4s^24p^25s$ transition for Rh XIII , Pd XIV and Ag XV *

Mu Zhi-Dong[†] Wei Qi-Ying Chen Di-Ying

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

(Received 15 November 2005 ; revised manuscript received 17 March 2006)

Abstract

Extensive analysis of fine-structure energy levels of configurations $4s^24p^3$ ($^4S_{3/2}$, $^2P_{1/2, 3/2}$, $^2D_{1/2, 3/2}$) and $4s^24p^25s$ ($^4P_{1/2, 3/2, 5/2}$, $^2P_{1/2, 3/2}$, $^2D_{3/2, 5/2}$, $^2S_{1/2}$) are made for arsenic isoelectronic sequence of ions from Y VII to Ag XV by Hartree-Fock method with relativistic corrections (HFR) using the Cowan code . The Slater parameters of fine-structure level are obtained by least-square-fit for ions mentioned above with the available experimental data , and the unknown parameters are calculated by the generalized-least-square-fit with the extra(inter)polation method . With these new parameter values , the fine-structure energy levels of $4s^24p^3$, $4s^24p^25s$ are computed . All of the 35 electronic-dipole transition wavelengths and its associated oscillator strengths between configurations $4s^24p^3$ and $4s^24p^25s$ are calculated for Rh XIII , Pd XIV and Ag XV . The wavelength uncertainties with the available experimental values for Rh XIII are mostly within 0.003 nm . All results of Pd XIV and Ag XV are predicted values currently unavailable in experiment .

Keywords : arsenic-like ions , fine-structure levels , electronic-dipole transitions , wavelengths and oscillator strengths

PACC : 3120 , 3120A , 3220J , 3270C

* Project supported by the Science and Technology Foundation of China University of Mining and Technology (Grant No. OK4522).

[†] E-mail : muzhidong@126.com