

Rh XIII—Cd XVI 离子  $4s^24p^3$ — $4s4p^4$  能级与跃迁的理论计算

牟致栋

Theoretical study of energy levels and transitions  $4s^24p^3$ — $4s4p^4$  for ions Rh XIII to Cd XVI

Mu Zhi-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 063101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181976

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181976>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Cd<sup>+</sup>离子  \$5s2S\_{1/2}\$ → \$5p2P\_{3/2}\$  电子碰撞激发截面和退激辐射光子极化度的理论研究](#)

Theoretical study on electron–impact excitation cross section and polarization for  $5s2S_{1/2} \rightarrow 5p2P_{3/2}$  of Cd

物理学报. 2015, 72(23): 233401 <https://doi.org/10.7498/aps.64.233401>

[Al<sup>+</sup>离子  \$3s^2 1S\_0\$ → \$3s3p 3,1P\_{1o}\$  跃迁同位素偏移的理论研究](#)

Theoretical study on the isotope shift factors for the  $3s^2 1S_0 \rightarrow 3s3p 3,1P_{1o}$  transitions in Al<sup>+</sup> ion

物理学报. 2018, 75(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172261>

[基于4A势能面研究C\(3P\)+NO\(X2\)CO\(X1+\)+N\(4S\)反应的立体动力学性质](#)

Exploring the stereodynamics of C(3P)+NO(X2)CO(X1+)+N(4S) reaction on 4A potential energy surface

物理学报. 2015, 72(17): 173401 <https://doi.org/10.7498/aps.64.173401>

[铥原子收敛于  \$4f\_{13}\(2F\_{7/2o}\)6s\(7/2, 1/2\)4o\$  和  \$4f\_{13}\(2F\_{7/2o}\)6s\(7/2, 1/2\)3o\$  偶宇称里德伯系列能级的电子关联效应](#)

Electron correlation effects in even Rydberg series converging to  $4f_{13}(2F_{7/2o})6s(7/2, 1/2)4o$  and  $4f_{13}(2F_{7/2o})6s(7/2, 1/2)3o$  of thulium atom

物理学报. 2018, 75(18): 183102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180797>

[Eu原子  \$4f76p\_{1/2}ns\$  自电离过程的动力学特性](#)

Dynamic properties of Eu  $4f76p_{1/2}ns$  autoionization process

物理学报. 2016, 73(15): 153202 <https://doi.org/10.7498/aps.65.153202>

# Rh XIII—Cd XVI 离子 $4s^24p^3$ — $4s4p^4$ 能级 与跃迁的理论计算\*

牟致栋†

(中国矿业大学物理学院, 徐州 221116)

(2018 年 11 月 6 日收到; 2019 年 1 月 17 日收到修改稿)

用 HFR (Hartree-Fock with relativistic corrections) 方法对 Rb V—Cd XVI 离子  $4s^24p^3$  和  $4s4p^4$  组态能级结构做了全面系统的理论计算研究. 通过分析能级结构参数的 HFR 理论计算值与基于实验能级拟合得到的计算值之比随着原子序数  $Z_c$  变化的规律, 运用广义拟合外推方法预言了这些离子能级结构参数. 由此进一步计算了 Rh XIII, Pd XIV, Ag XV 和 Cd XVI 离子  $4s^24p^3$  ( $^4S_{3/2}$ ,  $^2P_{1/2, 3/2}$ ,  $^2D_{3/2, 5/2}$ ) 和  $4s4p^4$  ( $^4P_{1/2, 3/2, 5/2}$ ,  $^2P_{1/2, 3/2}$ ,  $^2D_{3/2, 5/2}$ ,  $^2S_{1/2}$ ) 组态能级以及电偶极跃迁波长与振子强度. 研究表明, 对于  $4s^24p^3$  组态, 单组态近似可以得到较满意的结果; 而对于  $4s4p^4$  组态, 只有在考虑了  $4s^24p^24d$  的组态相互作用效应时, 计算结果的准确性才能明显得到提高. 同时, 本文还运用全相对论 grasp2K-DEV 程序包计算了 Rh XIII—Cd XVI 离子组态能级. 对于 Rh XIII 离子  $4s^24p^3$  ( $^2P_{1/2}$ ), Pd XIV 离子  $4s^24p^3$  ( $^4S_{3/2}$ ,  $^2P_{1/2, 3/2}$ ,  $^2D_{3/2, 5/2}$ ) 和  $4s4p^4$  ( $^2P_{1/2, 3/2}$ ,  $^2D_{3/2, 5/2}$ ,  $^2S_{1/2}$ ), 能级均无实验值; 对于 Ag XV 和 Cd XVI 离子, 截至目前还没实验能级数据, 没有实验能级值的所有数据均来自本文的计算数值. 本文计算结果与已有实验值吻合得很好.

**关键词:** Rh XIII—Cd XVI 离子, 能级, 跃迁波长, 振子强度

**PACS:** 31.15.am, 31.15.xr, 32.30.Jc, 32.70.Cs

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181976

## 1 引言

Rh XIII, Pd XIV, Ag XV 和 Cd XVI 离子属类砷等电子序列, 基组态为  $4s^24p^3$ , 较低激发组态为  $4s4p^4$ ,  $4s^24p^24d$  及  $4s^24p^25s$  等. 对类砷低  $Z$  (原子序数) 离子  $4s^24p^3$ — $4s4p^4$ ,  $4s^24p^3$ — $4s^24p^25s$  跃迁排列的早期研究可以追溯到 Moore<sup>[1]</sup> 和 Rao<sup>[2]</sup> 的研究报道. Rahimullah 等<sup>[3]</sup> 在 1976 年通过火花放电光谱实验技术首次得到了 Y VII—Mo X 离子  $4s^24p^3$ — $4s^24p^25s$  组态能级跃迁谱线和实验能级值. Reader 和 Acquista<sup>[4]</sup> 在 1981 年对 Y VII—Mo X 离子  $4s^24p^3$ — $4s4p^4$ ,  $4s^24p^3$ — $4s^24p^25s$  组态能级跃迁做了较全面的实验研究, 同时根据获得的实验谱

线波长, 在理论上确定了  $4s^24p^3$ ,  $4s4p^4$  和  $4s^24p^25s$  组态能级数据. 从文献 [4] 可以看出, 在单组态近似条件下,  $4s^24p^3$  和  $4s^24p^25s$  组态能级的理论计算值与实验值十分一致, 而  $4s4p^4$  组态能级理论与实验值偏差明显较大. 1984 年, Person 和 Pettersson<sup>[5]</sup> 通过实验研究得到了 Kr IV, Rb V, Sr VI 离子  $4s^24p^3$ — $4s4p^4$  跃迁排列中 31 条谱线, 理论计算确定的  $4s^24p^3$  组态能级数据与实验值的最大绝对偏差仅为  $2\text{ cm}^{-1}$ , 而  $4s4p^4$  组态能级绝对偏差的最大值却达到了  $469\text{ cm}^{-1}$ . 这一研究结果进一步表明了对于  $4s4p^4$  组态能级, 单组态近似条件下, 理论计算结果与实验值仍存在较大偏差. Biemont 和 Hansen<sup>[6]</sup> 于 1986 年理论预言了 Tc XI—Ag XV 的  $4s^24p^3$  组态能级以及这些能级之间的磁偶极和

\* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2015XK04) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: muzhidong@126.com

电四极跃迁波长与跃迁速率. 1989年, Sullivan 和 Kane<sup>[7]</sup> 通过激光等离子体光谱实验技术研究了 Ru XII, Rh XIII 离子的  $4s^24p^3-4s^24p^25s$  跃迁波长, 通过理论计算, 确定了这两个组态的精细结构能级. 1990年, Sullivan 等<sup>[8]</sup> 又采用同样的实验方法对 Ru XII, Rh XIII, Pd XIV 三个离子的  $4s^24p^3-4s4p^4$  组态跃迁能谱进行了较为详细的研究报道, 同时运用 MCDF (multi-configuration Dirac-Fock) 理论方法<sup>[9]</sup> 中的扩展平均能级 (extended average level, EAL) 模型, 计算了  $4s^24p^3$  和  $4s4p^4$  组态能级, 分析了 Rb V—Pd XIV 离子 MCDF 理论值与实验能级值之差 ( $E_{DF}-E_{OBS}$ ) 沿等电子序列随着  $Z_c$  ( $Z_c = Z - N + 1$ ) 变化的规律, 理论预言了 Ru XII—Pd XIV 离子  $4s^24p^3$  和  $4s4p^4$  组态所有能级值, 但是, 对于 Pd XIV 离子  $4s^24p^3$  组态没有能够建立总共 5 个能级的实验值, 而  $4s4p^4$  组态只指认了该组态 8 个能级中的三个实验能级. 对上述文献综合分析发现, 对于 As I 序列离子低能激发组态而言, 在 MCHF (multi-configuration Hartree-Fock) 理论计算研究中, 单组态近似条件下  $4s^24p^3$  和  $4s^24p^25s$  组态能级的计算结果与实验值都十分接近. 关于这一问题, 文献<sup>[10]</sup> 曾做过详细的研究报道, 本文不再赘述. 但从文献<sup>[3—5]</sup> 报道可以看出, 在采用 MCHF 理论对  $4s4p^4$  组态能级计算研究中, 单组态近似计算的能级结果与实验值的偏差较大, 例如, 在文献<sup>[5]</sup> 中, 单组态计算得到的 As I—Mo X 离子  $4s^24p^3$  组态能级的实验观测值与理论值的绝对偏差最大仅为  $13\text{ cm}^{-1}$ , 而 Kr IV—Mo X 离子  $4s4p^4$  组态能级的实验观测值与理论值的绝对偏差最大达到了  $469\text{ cm}^{-1}$ , 而且大部分结果的绝对偏差超过了  $200\text{ cm}^{-1}$ . 然而, 对于 Rh XIII—Cd XVI 离子  $4s4p^4$  能级的计算研究, 除了文献<sup>[8]</sup> 采用 MCDF 理论研究之外, 截至目前还没有采用 MCHF 理论研究的报道, 文献<sup>[8]</sup> 采用 MCDF 理论计算的结果与实验值之间还有较大偏差. 对于 Ag XV 和 Cd XVI 离子, 目前还没有相关实验和理论研究的报道. 显然, 对于这些离子,  $4s^24p^3-4s4p^4$  组态能级与跃迁高精度理论计算研究有助于人们理解 As I 离子结构, 同时也可以为实验和其他理论研究提供数据参考. 为此, 本文在前人研究的基础上, 用 HFR (Hartree-Fock with relativistic corrections) 方法对 Rb V—Cd XVI 离子  $4s^24p^3$  和  $4s4p^4$  组态能级结构进行了全面系统

的理论计算研究. 通过分析能级结构参数随着  $Z_c$  变化的规律, 运用参数拟合外推方法计算了上述离子组态能级结构参数, 由此进一步计算了 Rh XIII, Pd XIV, Ag XV 和 Cd XVI 离子  $4s^24p^3-4s4p^4$  组态能级以及电偶极跃迁谱线波长与振子强度. 为了便于理论和实验的进一步对比分析研究, 本文还运用全相对论 grasp2K-DEV 程序包计算了 Rh XIII—Cd XVI 离子组态能级.

## 2 理论计算方法

### 2.1 HFR 方法概述

本文计算采用 Cowan 程序包中的 HFR 理论方法<sup>[11]</sup>. 在 HFR 理论中,  $N$  电子原子体系的单电子径向波函数通过自洽场方法求解 HFR 方程获得. 体系波函数在所有可能的组态基矢空间展开, 表示为

$$\psi = \sum_{\beta J \gamma} y_{\beta J \gamma}^{\gamma} |\beta J \gamma\rangle, \quad (1)$$

(1) 式中,  $|\beta J \gamma\rangle$  是组态  $\beta$  中具有同一总角动量  $J$  的第  $\gamma$  个谱项基矢,  $y_{\beta J \gamma}^{\gamma}$  是其相应的基矢分量. 求和是对具有同一总角动量  $J$  的所有谱项基矢进行的.

原子体系的哈密顿算符 (单位: Ry,  $1\text{ Ry} = 13.606\text{ eV}$ ) 为

$$\hat{H}_N = - \sum_{i=1}^N \left( \nabla_i^2 + \frac{2}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi_i(r_i) (l_i \cdot s_i), \quad (2)$$

(2) 式中, 第一项为单电子动能和在核场中的势能之和, 第二项为电子之间的库仑相互作用, 第三项为电子自旋-轨道相互作用. 哈密顿矩阵表示为

$$h_{ij} = \sum_{ijk} C_{ijk} X^K, \quad (3)$$

(3) 式中,  $X^K$  表示 Slater 参数. 这些参数为库仑直接积分  $F^K$  和交换积分  $G^K$ , 自旋-轨道相互作用积分  $\xi^K$ , 组态相互作用积分  $R^K$  等.  $C_{ijk}$  为相应角度系数. 电偶极跃迁的加权振子强度为

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

(4) 式中,  $\sigma$  和  $S$  分别为电偶极跃迁的谱线波数 (单位:  $\text{cm}^{-1}$ ) 和线强度 (单位:  $e^2 a_0^2$ ,  $e$  为电子电荷量,  $a_0$  为玻尔半径).

下面描述具体的计算方法<sup>[12—14]</sup>. 首先在 HFR 理论计算时考虑了质量速度项和达尔文项修

正,同时还包括了近似 Breit 修正. 自洽场计算时,所有离子径向积分参数统一标度为: 组态平均能为 95%、自旋-轨道参数为 100%、库仑相互作用(含组态相互作用)参数为 85%. 计算过程中,奇宇称和偶宇称组态能级值均以基态能级能量值作为参考点. 然后,通过已有可靠实验能级值采用最小二乘拟合 (least-square fitting, LSF) 方法计算出离子的实验径向积分参数. 在此基础上,再运用自行设计的 FORTRAN 程序,分析径向参数的 HFR 和 LSF 值之比随着  $Z_c$  变化的规律,采用广义最小二乘拟合 (generalized least-square fitting, GLSF) 外推(内插)计算方法,得到径向积分参数的最佳优化计算结果. 最后,利用这些积分参数计算出各能级值和有关的跃迁数据.

## 2.2 MCDHF 方法概述

本文 MCDHF 方法<sup>[15]</sup>计算采用的是全相对论 grasp2K-DEV 程序包<sup>[9,16-18]</sup>. 在 MCDHF 理论方法中,对于  $N$  电子原子体系,相对论单电子波函数采用狄拉克四分量旋量表示

$$\Phi_{n\kappa m}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} \begin{Bmatrix} P_{n\kappa}(r)\chi_{\kappa m}(\theta, \phi) \\ Q_{n\kappa}(r)\chi_{-\kappa m}(\theta, \phi) \end{Bmatrix}, \quad (5)$$

(5) 式中,  $n$  表示电子轨道主量子数,  $\kappa$  为包含了电子角动量  $j$  和宇称的相对论角量子数,  $m$  为磁量子数. 由 (5) 式定义的狄拉克旋量用于构建组态态函数 (configuration state function, CSF), 表示为  $\psi(\gamma_i J^\pi)$ , CSF 为 Slater 行列式的线性组合. 而原子态函数 (atomic state function, ASF) 则通过 CSF 的线性叠加得到, 表示为

$$\Psi(\Gamma J^\pi) = \sum_i c_i \psi(\gamma_i J^\pi), \quad (6)$$

(6) 式中,  $J^\pi$  为原子体系的总角动量和宇称,  $\gamma_i$  代表 CSF 的具体组态、耦合方式和高位数等区别于其他 CSF 的可能参数,  $c_i$  为展开系数. 相对论零阶有效哈密顿采用狄拉克-库仑 (Dirac-Coulomb) 算符 (单位: a.u., 1 a.u. = 27.2114 eV), 表示为

$$\hat{H}_N^{\text{DC}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{\text{D}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \hat{h}_{ij}^{\text{C}}, \quad (7)$$

(7) 式中,  $\hat{h}_i^{\text{D}} = c\alpha_i \cdot \mathbf{p}_i + c^2(\beta_i - 1) + V_i(r)$  为单电子狄拉克能量算符,  $V(r)$  为电子在原子核场中的势能,  $\hat{h}_{ij}^{\text{C}} = 1/r_{ij}$  为电子之间的瞬时库仑排斥势. 组态相互作用计算时包括了完全横向虚拟光子相互作用效应, 量子电动力学效应 (真空极化和自能修

正)<sup>[19,20]</sup>, 还包含了正常质量漂移和特殊质量漂移效应对能级的修正.

ASF 展开中, 采用价电子与价电子之间的关联模型 (VV)<sup>[21,22]</sup>. 对于类砷离子, 原子实记为  $C_0 \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ , 基组态为  $C_0 4s^2 4p^3$  (宇称量子数  $\pi = -1$ ), 最低激发组态为  $C_0 4s 4p^4$  (宇称量子数  $\pi = +1$ ),  $C_0$  中的电子为非活动电子. 计算时, ASF 构建均采用以多参考 CSF 作为零阶波函数展开方式进行. 对于奇宇称组态, 多参考 CSF 为  $4s^2 4p^3$  ( $^4S_{3/2}$ ,  $^2P_{1/2, 3/2}$ ,  $^2D_{3/2, 5/2}$ ) ( $\pi = -1$ ), 对偶宇称, 多参考 CSF 为  $4s 4p^4$  ( $^4P_{1/2, 3/2, 5/2}$ ,  $^2P_{1/2, 3/2}$ ,  $^2D_{3/2, 5/2}$ ,  $^2S_{1/2}$ ) ( $\pi = +1$ ). 允许电子激发为单激发和双激发. ASF 展开为按照其轨道主量子数  $n$  逐层增加的展开方式进行, 表示为

$$\begin{aligned} C_0 \{4s^2 4p^3\} (\pi = -1), C_0 \{4s 4p^4\} (\pi = +1) \\ \rightarrow \text{VV4} = C_0 \{4s, 4p, 4d, 4f\} \\ \rightarrow \text{VV5} = \text{VV4} + \{5s, 5p, 5d, 5f, 5g\} \\ \rightarrow \text{VV6} = \text{VV5} + \{6s, 6p, 6d, 6f, 6g, 6h\} \\ \rightarrow \text{VV7} = \text{VV6} + \{7s, 7p, 7d, 7f, 7g, 7h, 7i\}. \end{aligned}$$

## 3 结果与讨论

为了得到 Rh XIII—Cd XVI 离子  $4s^2 4p^3$ — $4s 4p^4$  能级与跃迁谱线波长, 本文首先对 Rb V—Cd XVI 离子  $4s^2 4p^3$  和  $4s 4p^4$  组态能级进行了全面系统的理论计算. 对于  $4s^2 4p^3$  组态, 根据文献<sup>[3—5]</sup>的研究结果, 单组态近似计算能够获得与实验值十分符合的计算结果. 在文献<sup>[10]</sup>的 MCHF 单组态近似计算中, 通过引入 4p 壳层电子的等效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, 同样获得了满意的结果. 因此, 本文在单组态近似条件下, 对  $4s^2 4p^3$  组态能级结构的 Slater 径向积分参数进行了全面系统的 LSF 理论优化计算. 这些参数是: 组态平均能  $E_{\text{av}}(4s^2 4p^3)$ 、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  $\zeta_{4p}$ 、等效静电相互作用算符参数  $\alpha(4p, 4p)$ . 本文计算研究发现 (参阅本文表 3 中本征矢纯度), 在偶宇称组态空间  $4s^2 4p^2 4d$  与  $4s 4p^4$  组态能级本征矢之间有非常强的混合, 表明在 MCHF 计算时只有在考虑  $4s^2 4p^2 4d$  组态对  $4s 4p^4$  组态能级的影响时, 才能得到更加准确的计算结果. 进一步计算研究表明, 虽然  $4s^2 4p^2 5s$  组态与  $4s 4p^4$  组态能级本征矢之间也

有混合情况, 但是其本征矢的占比很小, 例如, 对于 Rb V 和 Cd XVI 离子, 在  $4s4p^4$  组态能级的本征矢纯度占比中,  $4s^24p^25s$  组态能级的本征矢纯度都不超过 1%. 考虑到计算时的复杂性, 本文只考虑  $4s4p^4$  和  $4s^24p^24d$  之间的组态相互作用效应. 这样在对  $4s4p^4$  组态能级做多组态计算时, 径向积分参数为: 组态平均能  $E_{av}(4s4p^4)$ 、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  $\zeta_{4p}$ 、库仑相互作用交换积分  $G^1(4p, 4p)$ 、组态相互作用直接积分  $R_d^1(4p4p, 4s4d)$ , 同样通过引入  $4p$  壳层电子的等效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. 表 1 列出了 Rb V—Mo X 离子  $4s4p^4$  组态能级实验值与理论计算值之差 (单位  $\text{cm}^{-1}$ ), 其中

$\Delta_s$  表示 Person 和 Pettersson<sup>[5]</sup> 在单组态近似条件下, LSF 计算得到的实验值与理论值之差;  $\Delta_m$  为本文在多组态 ( $4s4p^4 + 4s^24p^24d$ ) 近似条件下, LSF 计算得到的实验值与理论计算值之差. 表 1 中只列出 Rb V—Mo X 离子数据, 这是因为只有这些离子有 HF 单组态近似结果可以比较. 从这些结果可以明显地看出, 本文计算的  $\Delta_m$  值绝大多数不超过  $50 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_m$  的绝对值最大为  $140 \text{ cm}^{-1}$ , 最小仅为  $1 \text{ cm}^{-1}$ , 而 Person 和 Pettersson<sup>[5]</sup> 在单组态近似条件计算的  $\Delta_s$  的绝对值绝大部分超过  $200 \text{ cm}^{-1}$ , 最大达到了  $382 \text{ cm}^{-1}$ , 最小为  $45 \text{ cm}^{-1}$ . 显然, 本文多组态计算结果要比 Person 和 Pettersson<sup>[5]</sup> 单组态近似条件下的计算值更加准确, 即本文多组态计算值更加接近实验结果.

表 1 Rb V—Mo X 离子  $4s4p^4$  组态能级实验值与理论计算值之差 (单位  $\text{cm}^{-1}$ ) 的比较

Table 1. Comparison of differences between observed and calculated levels values for the  $4s4p^4$  configuration in Rb V—Mo X.

离子能级	Rb V		Sr VI		Y VII		Zr VIII		Nb IX		Mo X	
	$\Delta_s$	$\Delta_m$	$\Delta_s$	$\Delta_m$	$\Delta_s$	$\Delta_m$	$\Delta_s$	$\Delta_m$	$\Delta_s$	$\Delta_m$	$\Delta_s$	$\Delta_m$
$^2D_{5/2}$	218	7	260	-14	293	3	332	-5	373	-15	435	-29
$^4P_{5/2}$	-327	-8	-359	-50	-329	-33	-316	-7	-320	18	-334	36
$^2P_{3/2}$	-214	4	-25	-15	60	-7	100	-2	126	-1	151	-8
$^2D_{3/2}$	-212	12	-258	-71	-294	-47	-336	5	-382	66	-452	122
$^4P_{3/2}$	121	4	150	36	163	39	183	43	215	53	259	64
$^2S_{1/2}$	-259	8	-275	-25	-265	69	-271	1	-289	-75	-319	-140
$^2P_{1/2}$	468	17	300	102	210	-12	181	1	180	17	196	32
$^4P_{1/2}$	45	9	206	-4	162	-21	127	-36	97	-50	66	-59

为了得到未知离子组态能级就需要运用 GLSF 外推 (或内插) 的方法. 首先计算这些离子的所有能级结构参数, 由这些参数, 进一步计算各离子  $4s^24p^3$  和  $4s4p^4$  组态能级值. 具体方法是: 对于已有  $4s^24p^3$  和  $4s4p^4$  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 LSF 方法获得所有这些离子组态能级结构参数. 对于目前还没有能级实验值的离子, 则通过分析这些参数随着  $Z_c$  变化的特性, 运用 GLSF 外推 (或内插) 方法首先得到这些离子的所有能级结构参数.

图 1 给出了在 GLSF 外推计算过程中, 得到的各离子  $4s^24p^3$ ,  $4s4p^4$  和  $4s^24p^24d$  组态平均能量  $E_{av}$  随着  $Z_c$  的变化情况. 根据本文计算, 对于 Rb V 离子  $4s4p^4$  和  $4s^24p^24d$  组态平均能分别为  $183473$  和  $238442 \text{ cm}^{-1}$ , 组态平均能之差为  $54969 \text{ cm}^{-1}$ . 而对于 Cd XVI 离子  $4s4p^4$  和  $4s^24p^24d$  组态平均

能分别为  $457425 \text{ cm}^{-1}$  和  $631363 \text{ cm}^{-1}$ , 组态平均能之差为  $173938 \text{ cm}^{-1}$ . 这一结果表明, 尽管这两

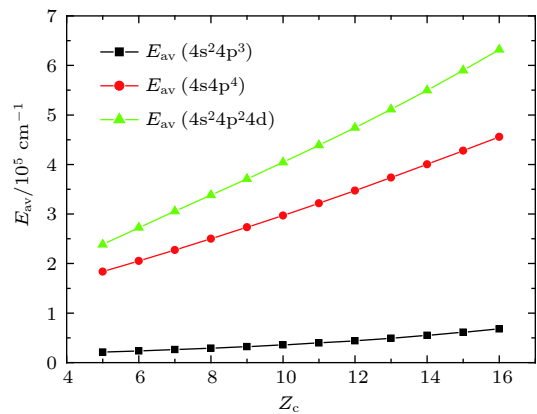


图 1  $4p^3$ ,  $4s4p^4$  和  $4p^24d$  组态 GLSF 平均能  $E_{av}$  随  $Z_c$  的变化

Fig. 1. Variations of GLSF average energy of  $4p^3$ ,  $4s4p^4$  and  $4p^24d$  configurations with  $Z_c$ .

个组态的平均能之差随着  $Z_c$  的增大在扩大, 但是这一差值远小于弱相互作用组态平均能差值的半经验判定标准  $10^6 \text{ cm}^{-1}$  (详细分析说明请参阅文献 [11]), 表明对于 Rb V—Cd XVI 离子,  $4s^24p^24d$  与  $4s4p^4$  组态之间存在较强的相互作用. 从图 1 可以看到各离子组态平均能  $E_{av}$  随  $Z_c$  变化十分光滑, 因此, 在本文的计算中各未知离子的  $E_{av}$  是通过比值外推计算得到的.

图 2 为  $4s^24p^3$  组态能级结构参数中, 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  $\zeta_{4p}$ ,  $4p$  壳层电子的等效静电相互作用算符参数  $\alpha(4p, 4p)$  的 GLSF 拟合计算值随着  $Z_c$  变化情况. 从图 2 可以看出,  $F^2(4p, 4p)$  值最大, 其次为  $\zeta_{4p}$ ,  $\alpha(4p, 4p)$  最小. 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. 对于单组态近似,  $\alpha(4p, 4p)$  对于  $4s^24p^3$  组态能级的高精度计算具有重要意义. 从图 2 可以明显地看出  $F^2(4p, 4p)$ ,  $\zeta_{4p}$  的拟合计算值随  $Z_c$  的增加其值逐渐增大,  $\alpha(4p, 4p)$  值缓慢减小, 但变化行为十分光滑.

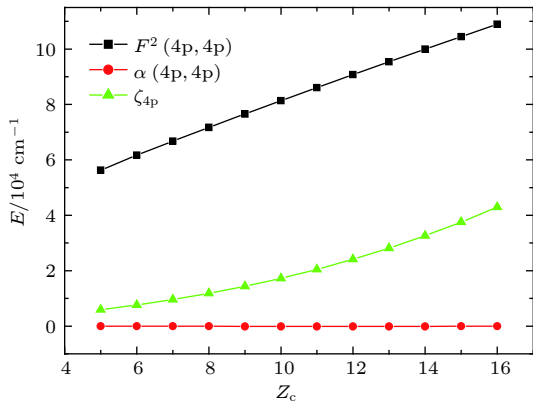


图 2  $4p^3$  组态 GLSF 参数随  $Z_c$  的变化

Fig. 2. Variations of  $4p^3$  configuration GLSF parameters with  $Z_c$ .

图 3 表示了 GLSF 外推计算过程中各离子  $4s4p^4$  组态能级结构参数中, 库仑相互作用直接积分  $F^2(4p, 4p)$ 、交换积分  $G^1(4p, 5s)$ 、自旋与轨道相互作用积分  $\zeta_{4p}$ 、 $\alpha(4p, 4p)$  和组态相互作用积分  $G^1(4p4p, 4s4p)$  随着  $Z_c$  变化的情况. 从图 3 可以看出, 在  $4s4p^4$  组态能级结构参数中,  $F^2(4p, 4p)$  和  $G^1(4p4p, 4s4p)$  的数值较为接近, 进一步表明了  $4s4p^4$  和  $4s^24p^24d$  组态之间存在较强相互作用效应.  $\alpha(4p, 4p)$  的值最小, 除  $\alpha(4p, 4p)$  外, 所有

这些参数随  $Z_c$  的增加其值逐渐增大. 从图 3 同样可以看到, 所有这些参数变化行为十分光滑.

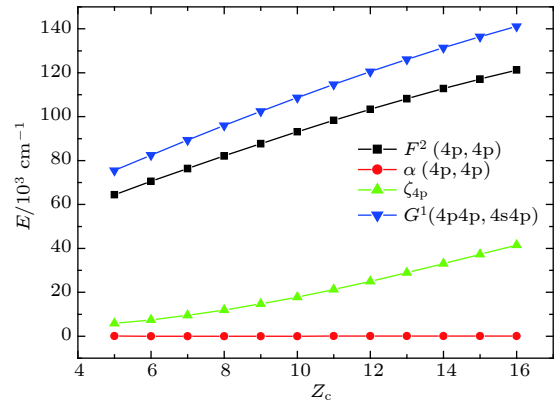


图 3  $4s4p^4$  组态 GLSF 参数随  $Z_c$  的变化

Fig. 3. Variations of  $4s4p^4$  configuration parameters with  $Z_c$ .

表 2 列出了本文计算得到的 Rh XIII, Pd XIV 和 Ag XV, Cd XVI 离子  $4s^24p^3$ ,  $4s4p^4$  和  $4s^24p^44d$  组态能级结构径向积分参数值 (单位为  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ), 其中 HFR, LSF 和 GLSF 分别表示能级结构参数的 HFR, LSF 和 GLSF 计算值. 因为 Ag XV 和 Cd XVI 离子截至目前没有任何  $4s^24p^3$  和  $4s4p^4$  组态能级实验值, 所以表 2 就没有列出 LSF 结果, 因而 Ag XV 和 Cd XVI 离子  $4s^24p^3$  和  $4s4p^4$  组态能级结构参数值仅为本文 GLSF 外推计算结果, 所有离子能级与跃迁谱线波长均由这些参数计算得到. 这些参数可以为进一步研究这些离子结构提供重要的参考.

表 3 列出了 Rh XIII, Pd XIV, Ag XV 和 Cd XVI 离子  $4s^24p^3$  和  $4s4p^4$  组态能级 (单位为  $\text{cm}^{-1}$ ) 和本征矢纯度 (本征矢分量平方) 的百分比构成情况, 本征矢纯度小于 1% 的分量没有列出.  $E_{exp}$  为文献 [8] 报道的实验值, 数据后面 p 表示该能级值为该文作者通过分析 MCDF 理论中的 EAL 模型计算的能级值与相应实验值之差 ( $E_{DF} - E_{OBS}$ ) 随着  $Z_c$  变化规律得到的预言值.  $E_{LSF}$ ,  $E_{GLSF}$  和  $E_{MCDHF}$  分别为本文 LSF, GLSF 和 MCDHF 理论方法 (VV7) 的计算值, 圆括号“( )”内的数据为本文理论计算值与实验值之差, 圆括号后面有 p 表示该能级值为本文理论计算值与文献 [8] 的预言值之差. 对于 Rh XIII 和 Pd XIV 离子的  $4s^24p^3$  和  $4s4p^4$  组态能级, 与已有实验值比较, 本文计算值与实验值之差一般不超过  $150 \text{ cm}^{-1}$ , 而 Pd XIV 离子  $4s^24p^3$  和  $4s4p^4$  截止目前还没有足够的实验跃

表 2 Rh XIII—Cd XVI 离子  $4s^24p^3$ ,  $4s4p^4$  和  $4s^24p^44d$  组态能级结构参数 (单位:  $\text{cm}^{-1}$ )

Table 2. Energy parameters of configurations  $4s^24p^3$ ,  $4s4p^4$  and  $4s^24p^44d$  for ions from Rh XIII to Cd XVI.

离子参数	Rh XIII			Pd XIV			Ag XV		Cd XVI	
	HFR	LSF	GLSF	HFR	LSF	GLSF	HFR	GLSF	HFR	GLSF
$E_{av}(4s^24p^3)$	84293	49254	49278	93187	55055	54835	103082	61632	114034	67464
$F^2(4p, 4p)$	135018	95436	95372	139395	99964	100188	143769	104494	148147	109733
$\alpha(4p, 4p)$	50	-65	-70	50	-67	-90	50	-61	50	-127
$\zeta_{4p}$	52094	28120	28143	58686	32620	32403	65899	37541	73770	42137
$E_{av}(4s^4p^4)$	465733	373048	373412	494416	399046	401829	524621	428489	556932	460700
$F^2(4p, 4p)$	134929	108077	108197	139305	112434	113134	143679	117141	148056	122299
$\alpha(4p, 4p)$	50	25	27	50	68	28	50	34	50	32
$\zeta_{4p}$	52046	28688	28919	58636	43974	34588	65846	37300	73714	47415
$G^1(4s, 4p)$	157248	125955	126094	162275	130973	131787	167303	136397	172339	142349
$E_{av}(4s^24p^44d)$	607730	512551	511233	639800	1064552	547714	673345	589678	708331	624580
$F^2(4p, 4p)$	134980	113841	113545	139352	231866	119342	143723	125896	148098	130840
$\alpha(4p, 4p)$	50	-8170	-8516	50	-31872	-12109	50	-9682	50	-19122
$\zeta_{4p}$	52183	26219	28282	58781	37685	32566	66000	44423	73875	44653
$\zeta_{4d}$	6735	7573	6146	7648	361714	9397	8649	7711	9744	17964
$F^2(4p, 4d)$	118694	100105	99845	122677	204120	105062	126654	110945	130628	115408
$G^1(4p, 4d)$	146907	123899	123578	151575	252202	129812	156229	136856	160878	142141
$G^3(4p, 4d)$	94580	79768	79561	97657	162489	83636	100724	88236	103787	91702
$R(4p4p, 4s4d)$	151283	121177	121309	156089	125980	126756	160886	131151	165684	136827

表 3 Rh XIII—Cd XVI 离子  $4s^24p^3$ ,  $4s4p^4$  组态能级和本征矢纯度

Table 3. Energy levels and percentage compositions of the  $4s^24p^3$  and  $4s4p^4$  configurations for ions from Rh XIII to Cd XVI.

离子	能级	$E_{exp}/\text{cm}^{-1}$	$E_{LSF}/\text{cm}^{-1}$	$E_{GLSF}/\text{cm}^{-1}$	$E_{MCDHF}/\text{cm}^{-1}$	本征矢纯度
Rh XIII	$4s^24p^3$					
	$^4S_{3/2}$	0	0	0	0	71% + 21% $^2P_{3/2}$ + 9% $^2D_{3/2}$
	$^2D_{3/2}$	35762	35820(58)	35863(101)	35992(230)	66% + 22% $^4S_{3/2}$ + 12% $^2P_{3/2}$
	$^2D_{5/2}$	49151	49072(-79)	49110(-41)	49284(133)	100%
	$^2P_{1/2}$	72267 <sup>P</sup>	72237(-30) <sup>P</sup>	72279(12) <sup>P</sup>	72915(648)	100%
	$^2P_{3/2}$	100673	100642(-31)	100722(49)	100668(-5)	68% + 25% $^2D_{3/2}$ + 7% $^4S_{3/2}$
	$4s4p^4$					
	$^4P_{5/2}$	284236	284230(-6)	284111(-125)	283365(-871)	87% + 6% $^2D_{5/2}$ + 5% $4s^24p^24d$ $^4P_{5/2}$
	$^4P_{3/2}$	308739	308504(-235)	308770(31)	307548(-1191)	86% + 6% $4s^24p^24d$ $^4P_{3/2}$ + 5% $^2D_{3/2}$
	$^4P_{1/2}$	313989	314205(36)	314507(518)	313218(-771)	82% + 11% $^2S_{1/2}$ + 6% $4s^24p^24d$ $^4P_{1/2}$
Pd XIV	$^2D_{3/2}$	349977	350012(35)	349934(-43)	352413(2436)	69% + 14% $4s^24p^24d$ $^2D_{3/2}$ + 7% $^4P_{3/2}$
	$^2D_{5/2}$	359733	359722(-11)	359614(-119)	361457(1724)	76% + 15% $4s^24p^24d$ $^2D_{5/2}$ + 7% $^4P_{5/2}$
	$^2S_{1/2}$	395765	395592(-173)	395707(-58)	399771(4006)	47% + 26% $^2P_{1/2}$ + 9% $4s^24p^24d$ $^2S_{1/2}$
	$^2P_{3/2}$	401975	401960(-15)	401883(-92)	408136(6161)	55% + 28% $4s^24p^24d$ $^2P_{3/2}$ + 8% $^2D_{3/2}$
	$^2P_{1/2}$	439005	439001(-4)	439405(400)	444364(5359)	33% + 25% $^2S_{1/2}$ + 23% $4s^24p^24d$ $^2P_{1/2}$
	$4s^24p^3$					
	$^4S_{3/2}$	0	0	0	0	66% + 23% $^2P_{3/2}$ + 10% $^2D_{3/2}$
	$^2D_{3/2}$	40021 <sup>P</sup>	40092(71) <sup>P</sup>	40175(154) <sup>P</sup>	40147(126)	64% + 26% $^4S_{3/2}$ + 11% $^2P_{3/2}$
	$^2D_{5/2}$	54958 <sup>P</sup>	54852(-106) <sup>P</sup>	54935(-23) <sup>P</sup>	54996(38)	100%
	$^2P_{1/2}$	79147 <sup>P</sup>	79112(-35) <sup>P</sup>	79189(42) <sup>P</sup>	79766(619)	100%

表 3 (续) Rh XIII—Cd XVI 离子  $4s^24p^3$ ,  $4s4p^4$  组态能级和本征矢纯度  
 Table 3 (continued). Energy levels and percentage compositions of the  $4s^24p^3$  and  $4s4p^4$  configurations for ions from Rh XIII to Cd XVI.

离子	能级	$E_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{LSF}}/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{GLSF}}/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{MCDHF}}/\text{cm}^{-1}$	本征矢纯度
Ag XV	$2P_{3/2}$	113280 <sup>P</sup>	113224(-56) <sup>P</sup>	113295(15) <sup>P</sup>	113113(-167)	66% + 26% $^2D_{3/2}$ + 8% $^4S_{3/2}$
	$4s4p^4$					
	$4P_{5/2}$	305545	305506(-39)	305289(-256)	304542(-1003)	87% + 7% $^2D_{5/2}$ + 5% $4s^24p^24d$ $^4P_{5/2}$
	$4P_{3/2}$	333774	333809(35)	333389(-385)	332461(-1313)	86% + 6% $^2D_{3/2}$ + 6% $4s^24p^24d$ $^4P_{3/2}$
	$4P_{1/2}$	339032	339356(324)	339321(289)	338267(-765)	80% + 13% $^2S_{1/2}$ + 6% $4s^24p^24d$ $^4P_{1/2}$
	$2D_{3/2}$	376537 <sup>P</sup>	377555(1019) <sup>P</sup>	376256(-281) <sup>P</sup>	378921(2384)	67% + 13% $4s^24p^24d$ $^2D_{3/2}$ + 9% $^4P_{3/2}$
	$2D_{5/2}$	388385 <sup>P</sup>	387860(-525) <sup>P</sup>	387887(-498) <sup>P</sup>	389905(1520)	76% + 14% $4s^24p^24d$ $^2D_{5/2}$ + 8% $^4P_{5/2}$
	$2S_{1/2}$	425277 <sup>P</sup>	424079(-1189) <sup>P</sup>	424752(-525) <sup>P</sup>	429012(3735)	45% + 28% $^2P_{1/2}$ + 9% $^4P_{1/2}$
	$2P_{3/2}$	432003 <sup>P</sup>	431953(-50) <sup>P</sup>	431264(-739) <sup>P</sup>	438183(6180)	53% + 27% $4s^24p^24d$ $^2P_{3/2}$ + 10% $^2D_{3/2}$
	$2P_{1/2}$	468322 <sup>P</sup>	468558(236) <sup>P</sup>	474603(6281) <sup>P</sup>	480060(11738)	30% + 25% $^2S_{1/2}$ + 21% $4p^24d$ $^2P_{1/2}$
	$4s^24p^3$					
	$4S_{3/2}$			0	0	62% + 26% $^2P_{3/2}$ + 12% $^2D_{3/2}$
	$2D_{3/2}$			45260	45098	62% + 29% $^4S_{3/2}$ + 9% $^2P_{3/2}$
$2D_{5/2}$			61485	61457	100%	
$2P_{1/2}$			86808	87360	100%	
$2P_{3/2}$			127267	127015	65% + 26% $^2D_{3/2}$ + 9% $^4S_{3/2}$	
$4s4p^4$						
$4P_{5/2}$			327358	326566	86% + 8% $^2D_{5/2}$ + 5% $4s^24p^24d$ $^4P_{5/2}$	
$4P_{3/2}$			358887	358483	81% + 8% $4s^24p^24d$ $^4P_{3/2}$ + 6% $^2D_{3/2}$	
$4P_{1/2}$			364986	364313	78% + 15% $^2S_{1/2}$ + 6% $4s^24p^24d$ $^4P_{1/2}$	
$2D_{3/2}$			403533	406661	64% + 12% $4p^24d$ $^2D_{3/2}$ + 12% $^4P_{3/2}$	
$2D_{5/2}$			417320	419813	76% + 14% $4s^24p^24d$ $^2D_{5/2}$ + 9% $^4P_{5/2}$	
$2S_{1/2}$			454883	459653	43% + 29% $^2P_{1/2}$ + 10% $4s^24p^24d$ $^2S_{1/2}$	
$2P_{3/2}$			461039	469489	47% + 26% $4s^24p^24d$ $^2P_{3/2}$ + 12% $^2D_{3/2}$	
$2P_{1/2}$			510793	517520	26% + 24% $^2S_{1/2}$ + 20% $4s^24p^24d$ $^2P_{1/2}$	
Cd XVI	$4s^24p^3$					
$4S_{3/2}$			0	0	58% + 28% $^2P_{3/2}$ + 14% $^2D_{3/2}$	
$2D_{3/2}$			51168	50914	59% + 33% $^4S_{3/2}$ + 8% $^2P_{3/2}$	
$2D_{5/2}$			68806	68729	100%	
$2P_{1/2}$			95174	95759	100%	
$2P_{3/2}$			142703	142486	64% + 27% $^2D_{3/2}$ + 9% $^4S_{3/2}$	
$4s4p^4$						
$4P_{5/2}$			350419	349499	85% + 7% $^2D_{5/2}$ + 5% $4s^24p^24d$ $^4P_{5/2}$	
$4P_{3/2}$			385245	385637	78% + 9% $4s^24p^24d$ $^4P_{3/2}$ + 5% $^2D_{3/2}$	
$4P_{1/2}$			391550	391382	76% + 17% $^2S_{1/2}$ + 5% $4s^24p^24d$ $^4P_{1/2}$	
$2D_{3/2}$			431691	435771	60% + 15% $4s^24p^24d$ $^2D_{3/2}$ + 10% $^4P_{3/2}$	
$2D_{5/2}$			447887	451301	76% + 13% $4s^24p^24d$ $^2D_{5/2}$ + 9% $^4P_{5/2}$	
$2S_{1/2}$			486090	491836	41% + 30% $^2P_{1/2}$ + 12% $4s^24p^24d$ $^2S_{1/2}$	
$2P_{3/2}$			489808	502144	33% + 23% $4s^24p^24d$ $^2P_{3/2}$ + 15% $^2D_{3/2}$	
$2P_{1/2}$			547585	556756	21% + 29% $^2S_{1/2}$ + 23% $4s^24p^24d$ $^2P_{1/2}$	



表 4 Rh XIII—Cd XVI 离子  $4s^24p^3-4s^24p^4$  跃迁波长和振子强度 ( $gf \times 10$ )  
 Table 4. Wavelengths and oscillator strengths of transitions  $4s^24p^3-4s^24p^4$  for ions from Rh XIII to Cd XVI.

离子跃迁	$\lambda / \text{nm}$	$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\Delta_{\lambda} / \text{nm}$	$gf \times 10$
Rh XIII				
$^2P_{3/2}-^2D_{3/2}$	40.126	40.079b	-0.047	0.01
$^4S_{3/2}-^4P_{5/2}$	35.197	35.186	-0.011	2.58
— $^4P_{3/2}$	32.386	32.394	0.008	2.42
$^2D_{5/2}-^2D_{5/2}$	32.205	32.197	-0.008	3.77
$^4S_{3/2}-^4P_{1/2}$	31.795	31.852	0.057	1.17
$^2D_{3/2}-^2D_{3/2}$	31.839	31.829	-0.01	3.74
$^2P_{1/2}-^2S_{1/2}$	30.918			1.87
$^2P_{3/2}-^2P_{1/2}$	29.526	29.56	0.034	3
$^4S_{3/2}-^2D_{3/2}$	28.576			0.27
$^2D_{5/2}-^2P_{3/2}$	28.346	28.345	-0.001	6.79
$^2D_{3/2}-^2S_{1/2}$	27.789	27.781	-0.008	2.08
— $^2P_{3/2}$	27.32	27.31	-0.01	0.59
— $^2P_{1/2}$	24.78	24.802	0.022	0.37
$^4S_{3/2}-^2P_{3/2}$	24.882	24.88	-0.002	0.34
— $^2P_{1/2}$	22.758			0.01
Pd XIV				
$^2P_{3/2}-^2D_{3/2}$	38.008			0.01
$^4S_{3/2}-^4P_{5/2}$	32.749	32.732	-0.017	2.55
— $^4P_{3/2}$	29.92	29.964	0.044	2.59
$^2D_{5/2}-^2D_{5/2}$	29.993	29.974	-0.019	3.48
$^4S_{3/2}-^4P_{1/2}$	29.411	29.499b	0.088	1.2
$^2D_{3/2}-^2D_{3/2}$	29.766			3.6
$^2P_{1/2}-^2S_{1/2}$	28.908			1.84
$^2P_{3/2}-^2P_{1/2}$	27.534			2.54
$^4S_{3/2}-^2D_{3/2}$	26.603			0.23
$^2D_{5/2}-^2P_{3/2}$	26.499	26.525	0.026	6.36
$^2D_{3/2}-^2S_{1/2}$	25.973			2.02
— $^2P_{3/2}$	25.507	25.513	0.006	0.62
— $^2P_{1/2}$	17.106			0.82
$^4S_{3/2}-^2P_{3/2}$	23.148			0.37
— $^2P_{1/2}$	21.009			0.01
Ag XV				
$^2P_{3/2}-^2D_{3/2}$	36.196			0.01
$^4S_{3/2}-^4P_{5/2}$	30.547			2.38
— $^4P_{3/2}$	27.863			2.73
$^2D_{5/2}-^2D_{5/2}$	28.102			3.96
$^4S_{3/2}-^4P_{1/2}$	27.398			1.27
$^2D_{3/2}-^2D_{3/2}$	27.911			3.94
$^2P_{1/2}-^2S_{1/2}$	27.168			1.94
$^2P_{3/2}-^2P_{1/2}$	26.739			0.01
$^4S_{3/2}-^2D_{3/2}$	24.781			0.36
$^2D_{5/2}-^2P_{3/2}$	25.027			6.14

表 4 (续) Rh XIII—Cd XVI 离子  $4s^24p^3-4s^24p^4$  跃迁波长和振子强度 ( $gf \times 10$ )

Table 4 (continued). Wavelengths and oscillator strengths of transitions  $4s^24p^3-4s^24p^4$  for ions from Rh XIII to Cd XVI.

离子跃迁	$\lambda$ /nm	$\lambda_{\text{exp}}$ /nm	$\Delta_\lambda$ /nm	$gf \times 10$
$^2D_{3/2}-^2S_{1/2}$	24.412			2.27
— $^2P_{3/2}$	24.051			0.21
— $^2P_{1/2}$	21.93			0.07
$^4S_{3/2}-^2P_{3/2}$	21.69			0.19
— $^2P_{1/2}$	19.95			0.77
Cd XVI				
$^2P_{3/2}-^2D_{3/2}$	34.603			0.01
$^4S_{3/2}-^4P_{5/2}$	28.537			2.26
— $^4P_{3/2}$	25.957			2.87
$^2D_{5/2}-^2D_{5/2}$	26.379			4.05
$^4S_{3/2}-^4P_{1/2}$	25.539			1.32
$^2D_{3/2}-^2D_{3/2}$	26.279			3.97
$^2P_{1/2}-^2S_{1/2}$	25.58			1.96
$^2P_{3/2}-^2P_{1/2}$	26.066			0.01
$^4S_{3/2}-^2D_{3/2}$	23.164			0.35
$^2D_{5/2}-^2P_{3/2}$	23.752			4.35
$^2D_{3/2}-^2S_{1/2}$	22.992			2.37
— $^2P_{3/2}$	22.797			0.01
— $^2P_{1/2}$	21.045			0.03
$^4S_{3/2}-^2P_{3/2}$	20.416			0.01
— $^2P_{1/2}$	18.999			1.54

注:  $\lambda_{\text{exp}}$  表示实验值取自文献[8], b表示该谱线为混合谱线

迁数据来建立完整的实验能级结构, 只有  $4s4p^4$  ( $^4P_{1/2, 3/2, 5/2}$ ) 组态三个能级有实验数据, 本文 LSF 和 GLSF 计算的结果与这三个实验值十分一致. 基于 MCDHF 理论的全相对论 grasp2K-DEV 程序包是当前原子结构计算研究中重要的从头算程序之一, 为了给今后相关理论和实验研究提供更多一些的参考信息, 第六列为采用本文 2.2 节描述的 MCDHF 方法计算的结果, 圆括号里的数据为本文计算值与文献 [8] 的实验值或预言值之差, 显然, MCDHF 计算结果 (VV7) 与实验值的绝对偏差普遍大于  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . 例如, 对于 Rh XIII 离子  $4s4p^4 \ ^2P_{3/2}$  能级, MCDHF 理论值与实验值的绝对偏差最大为  $6161 \text{ cm}^{-1}$ , 最小的  $4s4p^4 \ ^4P_{1/2}$  能级绝对偏差也达到了  $771 \text{ cm}^{-1}$ . 从表 3 的本征矢纯度构成的百分比就可以看出, 偶宇称组态  $4s4p^4$  和  $4s^24p^24d$  组态本征矢之间具有非常强的混合. 例如, 对 Rh XIII, Pd XIV, Ag XV 和 Cd XVI 离子, 在  $4s4p^4 \ ^2P_{3/2}$  能级本征纯度构成中,  $4s^24p^24d \ ^2P_{3/2}$  能级本征纯度依次为 28%, 27%, 26% 和 23%, 而

在  $4s4p^4 \ ^2P_{1/2}$  的本征矢纯度构成中,  $4s^24p^24d \ ^2P_{1/2}$  本征矢纯度均超过了 20%. 这些情况表明, 在 MCHF 理论高精度的计算研究中, 对于类砷离子  $4s4p^4$  组态而言,  $4s^24p^24d$  对其组态能级结构的组态相互作用效应是不能被忽略的.

表 4 列出了本文 GLSF 能级结构参数计算得到的 Rh XIII, Pd XIV, Ag XV 和 Cd XVI 离子  $4s^24p^3-4s4p^4$  组态能级电偶极跃迁谱线波长 (单位: nm) 和相应跃迁的加权振子强度 ( $gf \times 10$ ,  $g$  为下能态的统计权重). 其中,  $\lambda$  和  $\lambda_{\text{exp}}$  分别表示本文计算值和文献 [8] 的实验结果,  $\Delta_\lambda$  为实验值与理论值之差, 没有列出实验值的为截至目前还没有相关实验值的报道. Ag XV 和 Cd XVI 离子  $4s^24p^3$  和  $4s4p^4$  能级跃迁波长仅为本文预言值. 与已有实验值比较, 本文计算值与实验值的绝对偏差一般小于 0.05 nm, 实验上发现的  $4s^24p^3 \ ^2D_{5/2}-4s4p^4 \ ^2P_{3/2}$  跃迁的强线, 绝对偏差没有超过 0.03 nm. 这些结果表明本文 MCHF 理论计算研究中, 对偶宇称组态考虑了  $4s^24p^24d$  对  $4s4p^4$  组态能级的组态相互

作用效应后的计算值是准确的. 与文献 [8] 的 MCDHF 理论计算研究得到的结果比较, 本文计算跃迁波长值更加准确. 例如, 对于 Rh XIII 和 Pd XIV 离子的  $4s^2 4p^3 \ ^4S_{3/2} - 4s^2 4p^4 \ ^4P_{5/2}$  跃迁谱线, 文献 [8] 的 MCDHF 理论计算值分别为 35.402 nm, 32.194 nm, 本文计算的相应值分别为 35.197 nm, 32.749 nm, 可知前者与实验值的绝对偏差分别为 0.216 nm 和 0.187 nm, 后者与实验值的绝对偏差分别为 0.011 nm 和 0.017 nm; 对于 Rh XIII 和 Pd XIV 离子的  $4s^2 4p^3 \ ^2D_{5/2} - 4s^2 4p^4 \ ^2P_{3/2}$  跃迁谱线, 文献 [8] 的计算值分别为 27.841 nm, 26.062 nm, 本文计算的相应值分别为 35.197 nm, 32.749 nm, 前者与实验值的绝对偏差分别为 0.504 nm 和 0.464 nm, 而本文的绝对偏差分别为 0.001 nm 和 0.026 nm. 此外, 从表 4 还可知, 对于 Pd XIV 离子  $4s^2 4p^3 \ ^4S_{3/2} - 4s^2 4p^4 \ ^4P_{1/2}$  跃迁谱线, 文献 [8] 分析指出这是一条混合谱线 (波长为 24.499 nm), 本文计算结果为 29.411 nm,  $\Delta_\lambda$  为 0.088 nm, 本文计算值与实验值的绝对偏差较大, 反映出本文计算结果与文献 [8] 的研究结果一致, 即  $4s^2 4p^4 \ ^4P_{1/2}$  的实验能级还需要在实验上做进一步研究. 通过上面的分析可以看出, 与实验值比较本文计算值与实验值十分一致, 与文献 [8] 的 MCDF 理论结果比较, 本文计算结果更加准确.

## 4 结 论

用 HFR 理论方法对 Rb V—Cd XVI 离子  $4s^2 4p^3$  和  $4s 4p^4$  组态能级做了全面系统的计算研究. 预言了 Rh XIII, Pd XIV, Ag XV 和 Cd XVI 离子  $4s^2 4p^3$  和  $4s 4p^4$  组态能级以及跃迁波长与振子强度. 本文的研究结果表明, 对于  $4s^2 4p^3$  组态, 在单组态近似条件下可以得到比较满意的能级结果, 而对于  $4s 4p^4$  组态, 在考虑了  $4s^2 4p^2 4d$  对其产生的组态相互作用效应才能获得更加准确的结果. 计算结果与已有实验值十分吻合, 表明本文预言结

果是准确的. 与文献 [8] 的 MCDF 计算结果对比, 本文计算值更加准确. 本文还采用全相对论 grasp2K-DEV 程序包的 VV 模型计算了这四个离子的能级数据. 期望本文结果能对实验和理论进一步研究该序列离子结构提供必要的参考.

## 参考文献

- [1] Moore C E 1952 *Atomic Energy Levels* (Vol. II) (Washington: Nat. Bur. Stand. Circ.) p467
- [2] Rao Y B 1956 *Ind. J. Phys.* **30** 371
- [3] Rahimullah K, Chaghtai M S Z, Khattoon S 1976 *Phys. Scr.* **14** 221
- [4] Reader J, Acquista N 1981 *J. Opt. Soc. Am.* **71** 434
- [5] Person W, Pettersson S G 1984 *Phys. Scr.* **29** 308
- [6] Biemont E, Hansen J E 1986 *Phys. Scr.* **33** 117
- [7] Sullivan G O, Kane M 1989 *Phys. Scr.* **39** 317
- [8] Sullivan G O, Dunne P, Costello J T 1990 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 575
- [9] Grant I P, McKenzie B J, Noyington P H, Mayers D F, Pyper N C 1980 *Comput. Phys. Commun.* **21** 233
- [10] Mu Z D, Wei Q Y, Chen D Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4070 (in Chinese) [牟致栋, 魏琦瑛, 陈涤纓 2006 物理学报 **55** 4070]
- [11] Cowan R D 1981 *Theory of Atomic Structure and Spectra* (Berkeley: University of California Press) p197
- [12] 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]
- [13] Mu Z D, Wei Q Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 103101 (in Chinese) [牟致栋, 魏琦瑛 2013 物理学报 **62** 103101]
- [14] Mu Z D, Wei Q Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 083402 (in Chinese) [牟致栋, 魏琦瑛 2014 物理学报 **63** 083402]
- [15] Grant I P 2007 *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules* (New York: Springer)
- [16] Jönsson P, Bieroń J, Brage T, Ekman J, Fischer C F, Gaigalas G, Godefroid M, Grant I P, Grumer J 2015 The Computational Atomic Structure Group, see <http://ddwip.mah.se/tsjoek/compas/> [2018-11-5]
- [17] Jönsson P, Gaigalas G, Bieroń J C, Fischer C F, Grant I P 2013 *Comput. Phys. Commun.* **184** 2197
- [18] Jönsson P, He X, Fischer C F, Grant I P 2007 *Comput. Phys. Commun.* **177** 597
- [19] Mohr P J, Plunien G, Soff G 1998 *Phys. Rep.* **293** 227
- [20] Drake G W 2006 *Springer Handbook of Atomic, Molecular and Optical Physics* (New York: Springer) p173
- [21] Fischer C F, Brage T, Jönsson P 1997 *Computational Atomic Structure (An MCHF Approach)* (Bristol: Institute of Physics Publishing)
- [22] Fischer C F 1977 *The Hartree-Fock Method for Atoms (A Numerical Approach)* (New York: John Wiley and Sons)

# Theoretical study of energy levels and transitions $4s^24p^3-4s4p^4$ for ions Rh XIII to Cd XVI\*

Mu Zhi-Dong<sup>†</sup>*(School of Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)*

(Received 6 November 2018; revised manuscript received 17 January 2019)

## Abstract

Ions from Rh XIII to Cd XVI belong to the arsenic isoelectronic sequence ions. Their ground configuration is  $4s^24p^3$ , and the lower excited configurations are  $4s4p^4$ ,  $4s^24p^24d$  and  $4s^24p^25s$  etc. The present study aims to predict the energy levels and transition data unknown in experiment for configurations  $4s^24p^3$  and  $4s4p^4$  from Rh XIII to Cd XVI ions, by analyzing the trend of the variation of Slater-Condon parameters along the As-like sequence based on the experimental energy levels available in the literature. So, the theoretical analyses of fine-structure energy levels of these configurations are conducted for the sequence ions from Rb V to Cd XVI by Hartree-Fock with Relativistic correction (HFR) method in Cowan' code. The Slater-Condon parameter values of energy levels are obtained by least-square-fit (LSF) technique for ions mentioned above with the available experimental data. For the unknown parameters, the generalized-least-square-fit (GLSF) technique is used together with the extra (or inter)-polation method. With these new parameter values, the energy levels of  $4s^24p^3$  and  $4s4p^4$ , the wavelengths and oscillator strengths of the transition array  $4s^24p^3-4s4p^4$  are computed. This research shows that for  $4s^24p^3$ , the single-configuration approximation of HFR calculation can present the satisfactory results, however, for  $4s4p^4$ , the reasonable good results can be achieved only by multi-configuration( $4s4p^4 + 4s^24p^24d$ ) approximation, which can be verified by the obtained data. Comparing the absolute differences between observed and present LSF calculated levels' values (including multi-configuration interaction) for the  $4s4p^4$  configuration in ions from Rb V to Mo X with the results computed in a similar Hartree-Fock single-configuration approximate method by Person and Petterson (Person W, Petterson S G 1984 *Phys. Scr.* **29** 308), we can see that the present LSF energy levels are improved substantially. For example, the LSF minimum and maximum absolute deviation value at present are  $1 \text{ cm}^{-1}$  and  $140 \text{ cm}^{-1}$ , respectively, much more accurate than the results presented by Person et al., which are  $45 \text{ cm}^{-1}$  and  $382 \text{ cm}^{-1}$ . The predicted data are in good agreement with the experimental results. For obtaining more information, the energy levels of  $4s^24p^3$  and  $4s4p^4$  configurations are computed by grasp2K-DEV package in valence-valence correlation scheme, which is based on the fully relativistic multi-configuration Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) theory. The overall MCDHF energy levels are generally in accordance with the experimental results. The data obtained in this research are expected to be used in the future relevant theoretical and experimental investigations.

**Keywords:** ions Rh XIII–Cd XVI, energy levels, wavelengths, oscillator strengths**PACS:** 31.15.am, 31.15.xr, 32.30.Jc, 32.70.Cs**DOI:** 10.7498/aps.68.20181976

\* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2015XK04).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: muzhidong@126.com