

KrVI 离子能级和振子强度的理论计算*

董晨钟 袁相津 余庚菽 陈宏善
(西北师范大学物理系, 兰州 730070)

提 要

利用组态相互作用理论和参数外推法, 计算了 KrVI 离子 $4s^24p-4s4p^2$ 、 $4s^24p-4s^24d$ 和 $4s4p^2-4p^3$ 跃迁的能级、谱线波长和振子强度。与已有实验结果比较表明: 波长的理论计算值与观测值在 0.7 \AA 内很好符合, 振子强度的理论计算值较大的跃迁均是实验中观测到的跃迁。

关键词: 组态相互作用, 径向积分参数, 能级, 波长, 振子强度。

一、引 言

自 Fawcett 等人^[1]1961 年在 Zeta 等离子体光谱中观测到 KrVI 离子 $4s^24p-4s4p^2$ 和 $4s^24p-4s^24d$ 跃迁的 8 条在 $450 \sim 750 \text{ \AA}$ 范围内的谱线后, 至今一直没有人再对 KrVI 离子的能谱进行过研究。近来, Litzen 等人^[2]在激光等离子体光谱实验中, 观测到了同一等电子数系列 RbVII—MoXII 离子的 $4s^24p-4s4p^2$ 、 $4s^24p-4s^24d$ 和 $4s4p^2-4p^3$ 跃迁的大量谱线, 从而完整地建立了这些离子组态的能谱数据。作为同一研究沿等电子数系列的拓展, 本文对 KrVI 进行了理论计算, 以较高精度给出了 $4s^24p$ 、 $4s4p^2$ 、 $4s^24d$ 和 $4p^3$ 组态的共 17 个能级的理论值, 预言了这些组态间所有电偶极允许跃迁的谱线波长和振子强度。与已有实验结果比较表明: 波长的理论计算值与观测值在 0.7 \AA 内很好符合, 电偶极振子强度理论计算值较大的跃迁均是实验中观测到的谱线。

二、理论和方法

在本文的理论中, 对 N 个电子的原子或离子系统, 其哈密顿选取了如下形式(原子单位)^[3]:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \left(\nabla_i^2 + \frac{2Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (1)$$

式中包括了所有电子的动能、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

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

式中的 $\psi_{B\gamma}$ 是组态 B 的具有同一总角动量的第 γ 个谱项波函数, $Y_{B\gamma}$ 是展开系数(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。

系统的能量是哈密顿算符(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:

$$h_{ij} = \sum_p C_{ijp} X_p \quad (3)$$

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_{ijp} 是相应于各径向积分参数的角系数,这些径向积分参数可由自洽场方法计算,角系数可通过解析运算得到^[3]。

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。但对实际计算,仅能把系统波函数在有限个组态波函数空间中展开。正如文献[4]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。在本文的理论中,对这一问题的解决采用了以下方法,即把组态相互作用按其作用强弱程度的不同进行了不同处理。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。

设由于组态 B 的态 m 的微扰,对组态 A 的能量矩阵元 $\langle \Psi | \sum_{i \neq j} \frac{2}{r_{ij}} - \sum_i V_i(r_i) | \Psi' \rangle$ (即电子之间静电相互作用非赝力场分量的一阶修正,以下简称为 $\langle \Psi | G - V | \Psi' \rangle$) 的二阶微扰修正为

$$\Delta h = - \sum_m \frac{\langle \Psi | G - V | m \rangle \langle m | G - V | \Psi' \rangle}{E_m - E_A} \quad (4)$$

式中 E_A 为组态 A 的组态平均能量, E_m 为组态 B 的态 m 的能量,求和是对组态 B 的所有微扰态进行的。如果这些微扰态是近简并的,那么 E_m 可用其组态平均能 E_B 表示。这时,(4)式可进一步写为

$$\begin{aligned} \Delta h = & - \frac{1}{E_B - E_A} \sum_m \langle \Psi | G | m \rangle \langle m | G | \Psi' \rangle + \frac{2}{E_B - E_A} \sum_m \langle \Psi | G | m \rangle \langle m | V | \Psi' \rangle \\ & - \frac{1}{E_B - E_A} \sum_m \langle \Psi | V | m \rangle \langle m | V | \Psi' \rangle, \end{aligned} \quad (5)$$

(5)式中的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,相应的径向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 $\frac{1}{E_B - E_A} \sum_m \langle \Psi | G | m \rangle \langle m | G | \Psi' \rangle$ 的角向部分相同,不同的仅是 $(E_B - E_A)$ 和径向积分。因此实际上的等效参数具有更复杂的形式^[5],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,有关这一问题的深入讨论可从文献[6]中看到。

在对 KrVI 离子的能级结构计算中,作者首先进行了除 $4f^3$ 、 $4p4f^2$ 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,发现在奇宇称组态中, $4s^24p$ 、 $4p^3$ 和 $4s4p4d$ 之间存在着强相互作用;在偶宇称组态中, $4s4p^2$ 、 $4s^24d$ 和 $4p^24d$ 之间存在着强相互作用。因此,在构造组态相互作用波函数时,对奇宇称组态,包括了

$4s^24p$ 、 $4p^3$ 和 $4s4p4d$ 组态的所有可能态, 对偶宇称组态, 包括了 $4s4p^2$ 、 $4s^24d$ 和 $4p^24d$ 组态的所有可能态。对于弱组态相互作用, 仅考虑了能量矩阵元中与各径向积分参数有相同角系数的那部分效应。由于已有 RbVII—MoXII 离子的有关实验能谱数据^[2] 和考虑了弱组态相互作用效应后的各径向积分参数值, 且各参数值沿等电子数系列光滑变化, 因此, 可以使用文献[7]描述的方法, 很好定出 KrVI 离子这些组态的各参数值。进而计算这些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^[3]:

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

式中 g_i 是初能态的统计权重, λ 是跃迁波长, 单位为 \AA ; s_{ij} 是电偶极跃迁的线强度, 单位为 $e^2 a_0^2$, 它由下式定义:

$$s_{ij} = \left| \sum_B \sum_{B'} \tilde{Y}_B D_{BB'} Y_{B'} \right|^2, \quad (7)$$

式中 Y_B 是本征矢中相应于组态 B 的那些分量构成的子矢, \tilde{Y}_B 是 Y_B 的转置; $Y_{B'}$ 是本征矢中相应于另一个宇称的组态 B' 中的那些分量构成的子矢, $D_{BB'}$ 是在纯耦合表象中的电偶极约化矩阵元, 正比于电偶极积分 $P_{nl, n'l'}^{(1)}$, 比例系数可通过解析运算得到。

三、结果和讨论

表 1 给出了 KrVI 离子 $4s^24p$ 、 $4s^24d$ 、 $4s4p^2$ 和 $4p^3$ 组态的所有参数值, 其中第一行是用 Cowan 的 HXR 自洽场方法^[3] 计算的理论值, 第二行是考虑弱组态相互作用后的外推值。表 2 给出了这些组态的所有能级及波函数分量, 表 3 给出了 $4s^24p-4s4p^2$ 、 $4s^24p-4s^24d$ 和 $4s4p^2-4p^3$ 跃迁的谱线波长和电偶极振子强度 ($\log(g_i f_{ij})$)。

Table 1 The parameters for the $4s^24p$ 、 $4s4p^2$ 、 $4s^24d$ and $4p^3$ configurations in KrVI (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	5053	131937	68335	5041	77386	212698	331	290076	68303	5033
12350	5519	145840	54123	5632	76847	222117	427	299548	57472	5707

从表 1 可知, 各参数的理论值和外推值有一定偏差。这正是考虑弱组态相互作用效应的结果。如果能够比较好的了解两者的比值沿等电子数系列的变化特性, 我们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。

如果以本征矢的平方描述组态间的混合程度, 那么由表 2 可以明显看出: 在奇宇称组态中, $4s4p4d$ 对 $4p^3$ 的 ${}^2D_{5/2}$ 态的作用最大, 可达 24%, 对 $4p^3$ 的 $J = \frac{3}{2}$ 各态也有较强的作用。 $4s^24p$ 组态受 $4p^3$ 和 $4s4p4d$ 组态的作用很小。在偶宇称组态中, 最大的混合发生在 $4s4p^2$ 的 ${}^2S_{1/2}$ 和 ${}^2P_{1/2}$ 态之间, $4s4p^2$ 和 $4s^24d$ 组态的 $J = \frac{3}{2}$ 和 $J = \frac{5}{2}$ 各能态间也有很大混合, $4p^24d$ 组态对 $4s^24d$ 组态的 ${}^2D_{3/2}$ 、 ${}^2D_{5/2}$ 和 $4s4p^2$ 组态的 ${}^2P_{1/2}$ 、 ${}^2P_{3/2}$ 的作用也较大。

Table 2 The energy levels for KrVI (cm⁻¹)

Configuration	designation	energy levels	Wavefunction composition*
4s ² 4p	² P _{1/2}	-73	0.99
	² P _{3/2}	8059	0.99+0.14p ³ ² P _{3/2}
4s4p ²	⁴ P _{1/2}	107556	0.99+0.1 ² S _{1/2}
	² S _{1/2}	169999	0.87+0.48 ² P _{1/2} -0.1 ⁴ P _{1/2}
	² P _{1/2}	180296	0.86-0.49 ² S _{1/2} +0.124p ² 4d(¹ D) ² P _{1/2}
	⁴ P _{3/2}	110937	0.99
	² D _{3/2}	141671	0.95+0.28 4s ² 4d(¹ S) ² D _{3/2}
	² P _{3/2}	183707	0.98+0.134p ² 4d(¹ D) ² P _{3/2}
	⁴ P _{5/2}	115198	0.98-0.13 ² D _{5/2}
	² D _{5/2}	142565	0.94+0.28 4s ² 4d(¹ S) ² D _{5/2} +0.14 ⁴ P _{5/2}
4s ² 4d	² D _{3/2}	221887	0.94-0.29 4s4p ² ² D _{3/2} +0.14 4p ² 4d(³ P) ² P _{3/2}
	² D _{5/2}	222806	0.95-0.28 4s4p ² (¹ D) ² D _{5/2} +0.14 4p ² 4d(¹ S) ² D _{5/2}
4p ³	² P _{1/2}	303697	0.91-0.19 4s4p4d(¹ P) ² P _{1/2} -0.35 4s4p4d(³ P) ² P _{1/2}
	² D _{3/2}	275760	0.73-0.45 ⁴ S _{3/2} -0.24 ² P _{3/2} +0.424s4p4d(³ P) ² D _{3/2}
	⁴ S _{3/2}	278412	0.87+0.42 ² D _{3/2} +0.24 4s4p4d(³ P) ² D _{3/2}
	² P _{3/2}	305202	0.86-0.19 ⁴ S _{3/2} +0.15 ² D _{3/2} -0.36 4s4p4d(³ P) ² P _{3/2} -0.19 4s4p4d(¹ P) ² P _{3/2}
	² D _{5/2}	278011	0.86+0.49 4s4p4d(³ P) ² D _{5/2}

* The compositions smaller than 0.1 were omitted.

另外, 根据表 2 给出的基态能级 (4s²4p)²P_{1/2} 的计算结果, 可大约得到我们对这些组态能级计算值的不确定性是几十个 cm⁻¹。

通过对表 3 中 4s²4p—4s4p² 和 4s²4p—4s²4d 跃迁的已有实验结果^[1] 和本文给出的理论计算值比较可知, 理论跃迁波长和实验观测结果在 0.7 Å 内很好符合。另外, 实验上观测到的那 8 条谱线均是理论振子强度较大的跃迁。因此, 本文给出的跃迁波长和振子强度对进一步实验将很有意义。

Table 3 The wavelengths and oscillator strengths for KrVI

transition $i \sim j$	oscillator strengths $\log(g_i f_{ij})$	wavelengths(Å)		transition $i \sim j$	oscillator strengths $\log(g_i f_{ij})$	wavelengths(Å)	
		$\lambda_{\text{obs}}^{[1]}$	λ_{calc}			$\lambda_{\text{obs}}^{[1]}$	λ_{calc}
$4s^2 4p - 4s 4p^2$				$2D_{5/2} - 4P_{3/2}$	-3.370		598.538
$2P_{1/2} - 4P_{1/2}$	-2.523		929.117	$4P_{1/2}$	-1.914		614.203
$4P_{3/2}$	-3.977		900.822	$2D_{3/2}$	-1.201		733.461
$2D_{3/2}$	-0.502	705.84	705.499	$2D_{5/2}$	-0.190		738.305
$2S_{1/2}$	-0.119		587.936	$2P_{3/2}$	-0.495		1060.403
$2P_{1/2}$	-0.312	554.52	554.418	$4S_{3/2} - 4P_{1/2}$	-0.389		585.289
$2P_{3/2}$	-0.267	544.03	544.130	$4P_{3/2}$	-0.070		597.103
$2P_{3/2} - 4P_{1/2}$	-2.933		1005.049	$4P_{5/2}$	0.063		612.693
$4P_{3/2}$	-2.753		972.023	$2D_{3/2}$	-1.110		731.308
$6P_{5/2}$	-2.032		933.362	$2D_{5/2}$	-1.485		736.124
$2D_{3/2}$	-2.000		748.435	$2D_{5/2}$	-1.906		922.400
$2D_{5/2}$	-0.366	742.83	743.457	$2S_{1/2}$	-1.906		922.400
$2S_{1/2}$	-1.496		617.510	$2P_{1/2}$	-1.559		1019.205
$2P_{1/2}$	-0.063	580.63	580.593	$2P_{3/2}$	-1.675		1055.908
$2P_{3/2}$	0.425	569.13	569.320	$2P_{1/2} - 4P_{1/2}$	-3.566		509.839
$4s^2 4p - 4s^2 4d$				$4P_{3/2}$	-3.068		518.781
$2P_{1/2} - 2D_{3/2}$	0.379	450.20	450.532	$2D_{3/2}$	-0.243		617.186
$2P_{3/2} - 2D_{3/2}$	-0.266		467.665	$2S_{1/2}$	-2.477		747.959
$2D_{5/2}$	0.629	465.27	465.664	$2P_{1/2}$	-0.642		810.372
$4p^3 - 4s 4p^2$				$2P_{3/2}$	-1.322		833.406
$2D_{3/2} - 4P_{1/2}$	-0.879		594.519	$2P_{3/2} - 4P_{1/2}$	-1.920		505.955
$4P_{3/2}$	-0.703		606.713	$4P_{3/2}$	-1.543		514.759
$4P_{5/2}$	-0.412		622.815	$4P_{5/2}$	-1.980		526.304
$2D_{3/2}$	-0.628		745.774	$2D_{3/2}$	-0.916		611.502
$2D_{5/2}$	-0.921		750.784	$2D_{5/2}$	-0.052		614.866
$2S_{1/2}$	-1.076		945.534	$2S_{1/2}$	-0.741		739.628
$2P_{1/2}$	-0.945		1047.524	$2P_{1/2}$	-3.330		800.602
$2P_{3/2}$	-2.601		1086.335	$2P_{3/2}$	-0.407		823.076

参 考 文 献

- [1] B. C. Fawcett *et al.*; *Proc. Phys. Soc.*, 1961, **78**, No. 5, 1223.
[2] U. Litzen *et al.*; *Phys. Scr.*, 1989, **39**, No. 1 (Jan), 73.
[3] R. D. Cowan; *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, (University of California Press, Berkeley, 1981).
[4] 赵中新, 李家明; *物理学报*, 1985, **34**, No. 11 (Nov), 1469.
[5] K. Rajnak *et al.*; *Phys. Rev.*, 1963, **132**, No. 2A, 280.

- [6] K. Rajnak *et al.*; *Phys. Rev.*, 1964, **134**, No. 3A, 596.
[7] 董晨钟;《原子与分子物理学报》, 1988, **5**, No. 2 (Apr), 775.

The calculation of energy levels and oscillator strengths for KrVI ion

DONG CHENZHONG, YUAN XINGJIN, YU GENSUN AND CHEN HONGSHAN

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

(Received 6 August 1990; revised 4 January 1991)

Abstract

The energy levels of $4s^24p$, $4s4p^2$, $4s^24d$ and $4p^3$ configurations and electric dipole oscillator strengths of $4s^24p-4s4p^2$, $4s^24p-4s^24d$ and $4s4p^2-4p^3$ transitions for KrVI ion have been calculated by means of the configuration interaction (CI) theory and the parameter extrapolation method. The calculated wavelengths show a good agreement with observations within 0.7 Å range, the lines having the largest oscillator strengths are the ones observed in experimental.

Key words: configuration interaction, radial integral parameter, energy levels, wavelengths, oscillator strengths.