

高剥离态原子能级的等电子序列拟合公式

蔡灵仓 李孝昌 杨向东

(成都科技大学高温高压与原子分子科学研究所, 成都 610065)

摘 要 研究了高剥离态原子能级 HXR 或 HFR 方法的理论计算值与实验值之差 ΔE 与净电荷数 Z_c 沿等电子序列的变化规律, 提出 ΔE 与净电荷数 Z_c 之间的一般拟合公式, 并给出沿等电子序列 ΔE 与 Z_c 的半经验拟合公式。用此公式内插、外推, 可实现离子未知能级的预测。最后用本文提出的拟合公式预测 Br V $4s^24p$, $4s^24d$, $4s4p^2$, $4p^3$, $4s^25s$ 的能级与实验值符合得相当好。

关键词 拟合公式, 等电子序列, 原子能级。

1 引 言

目前要精确求解一个多电子体系的 HFR 方程是不可能的。常用的 Cowan 程序包^[1], 对许多离子的计算结果与实验值相差较大。原子能级和光谱的半经验理论计算是解决这个问题的有效而简便的方法。这种方法, 一般采用拟合 Slater 参数和拟合能级理论计算值与实验值之差。考虑到较精确计算高剥离态原子能级是本文主要目的之一, 因此使用后一种方法。高剥离态原子能级 HXR 或 HFR 方法的理论计算值与实验值之差 ΔE 与净电荷数 Z_c 沿等电子序列变化曲线很光滑, 能够实现最小二乘拟合, 找到 ΔE 与 Z_c 的半经验公式。

2 拟合公式

1983 年 Edlén^[2] 提出的拟合公式

$$\Delta E = A + B(z_c - C)^{-1} + \alpha(Z_c - S)^x \quad (1)$$

式中 A 、 B 、 C 、 α 、 x 为拟合常数, S 为屏蔽常数。1991 年 Matsushima 等^[3] 提出另一个拟合公式

$$E_{\text{fit}} = A + BZ_c + CZ_c^2/10 + DZ_c^3/100 + EZ_c^4/1000 + FZ_c^5/10^6 \quad (2)$$

式中 A 、 B 、 C 、 D 、 E 、 F 为拟合常数。

对一般高剥离态原子, 核电荷产生的场比电子间的相互作用场要强得多, 因此电子轨道与类氢离子相似, 类氢离子的径向波函数为^[1]

$$P_n(r) = - \left[\frac{z(n-l-1)!}{n^2[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \rho^{l+1} \exp(-\rho/2) L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

* 中国工程物理研究院院外基金资助课题。

收稿日期: 1993 年 12 月 9 日; 收到修改稿日期: 1994 年 4 月 7 日

$$\text{式中 } \rho = \frac{2Z_c}{n}, \quad L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = [(n+l)!]^2 \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(-\rho)^k}{k!(n-l-1-k)!(2l+1+k)}$$

$$\langle r \rangle = \langle nl | r | nl \rangle = \int_0^\infty r P_{nl}(r) dr \propto 1/Z$$

电子与核间的相互作用能

$$E_{e-n}^{nl} = \langle nl | 2Z/r | nl \rangle \propto Z^2$$

电子动能

$$E_{\text{kin}}^{nl} = \langle nl | -\nabla^2 | nl \rangle = \langle nl | -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} | nl \rangle \propto Z^2$$

电子与电子间的库仑相互作用能

$$E_{e-e}^{nl, n'l'} = \langle nl, n'l' | 2/r_{12} | nl, n'l' \rangle - \langle nl, n'l' | 2/r_{12} | n'l', nl \rangle \propto Z$$

考虑到相对论效应

$$E_m^{nl} = -\alpha^2/2 \int_0^\infty P_{nl}(r) [e_i - V(r)^i]^2 P_{nl}(r) dr \propto Z^4$$

$$E_D^{nl} = -\delta_{l,0} \alpha^2/4 \int_0^\infty P_{nl}(r) \left[\frac{dV(r)^i}{dr} \right] \left[r \frac{dr^{-1}P_l(r)}{dr} \right] \propto Z^4$$

式中 E_m^{nl} 表示 Mass-Velocity 修正项, E_D^{nl} 表示 Darwin 修正项。如果再考虑屏蔽效应

$$E_{\text{kin}}^{nl} \propto (Z - S_1)^2, \quad E_{e-n}^{nl} \propto -Z(Z - S_2), \quad E_{e-e}^{nl, n'l'} \propto (Z - S_3), \quad E_{m, D}^{nl} \propto (Z - S_4)^4.$$

本文作者认为(2)式基本上是合理的, 它已包含 Z_c 、 Z_c^2 、 Z_c^3 、 Z_c^4 、 Z_c^5 项和拟合常数项。但未考虑远组态作用的二级微扰修正 $P = \frac{R^k}{E_1 - E_2} = A_1 + A_2 \frac{1}{Z_c} \propto \frac{1}{Z_c}$, 所以式中未包含 $1/Z_c$ 项, 显然不够完善。而(1)式中考虑了剩余相关能, 相对论效应和辐射修正, 式中包含 $(Z_c - C)^{-1}$, $\alpha(Z_c - S)^r$ 和拟合常数项, 但未包含 Z_c 、 Z_c^2 、 Z_c^3 等项, 显然也不够完善。

寻找 ΔE 与 Z_c 的半经验公式, 实际上是找计算误差沿等电子序列的变化规律。HXR 或 HFR 方法的理论计算中误差来源是多方面的, 如一般未考虑剩余相关能和辐射修正; 相对论效应一般最多考虑到二级修正; 对无限多个小微扰引起的累积效应通常采取理论计算单组态库仑积分参数 F^k 、 G^k 值乘小于 1 的系数因子来解决。

在 HXR 或 HFR 理论计算中要考虑剩余相关能, 辐射修正和更高的相对论修正, 不但计算非常复杂, 而且目前计算也有困难。对无限多个小微扰引起的累积效应, 在理论计算中完全考虑进去显然也是不可能的。因此只有在拟合中加上相应项补偿理论计算中的不足。若在(2)式中加上 G/Z_c 项消除剩余相关能和远组态微扰引起的计算误差; 加 $H(Z_c - S)^l$ 项补偿理论计算中未考虑更高级相对论修正和未考虑辐射修正的不足。则本文综合提出更完善的拟合公式

$$\Delta E = A + BZ_c + CZ_c^2 + DZ_c^3 + EZ_c^4 + FZ_c^5 + G/Z_c + H(Z_c - S)^l. \quad (3)$$

3 拟合举例

本文对类镓等电子序列 Ga I — Xe X X IV 离子的 $4s^2 4p$, $4s 4p^2$, $4s^2 5s$, $4s^2 4d$ 能级均用(3)式进行拟合, 由于 $4p^3$ 组态能级有实验值的离子较少, 所以只选用本文提出的拟合公式部分项, 即

$$\Delta E = A + BZ_c + CZ_c^2 + DZ_c^3 + EZ_c^4 \quad (4)$$

进行拟合。拟合所用类镓等电子序列的能级观测值均来自文献[4~9], 理论计算用文献[1]

程序包中的 HXR 方法。拟合确定的各组态能级的拟合参数见表 1。得到的能级值与实验值之差绝大多数小于 50 cm^{-1} ，当 $Z_c > 10$ 时，拟合波长与实验观测值之差均小于 0.005 nm 。文献 [3] 拟合计算 Zn X X——NdL 的部分能级、波长与实验值符合较好，但 $Z_c > 10$ 时部分拟合波长值与实验观测值之差大于 0.01 nm 。文献 [10] 用 Edlén 提出的拟合公式对 Slater 参数进行拟合，计算 Ni X XI——Ge X X V 的 $2p^4 - 2p^3 3s$ 、 $3d$ 的能级和波长，但能级的拟合值与实验观测值之差为几百个 cm^{-1} 。本文只报道用 (3) 式预测 Br V 离子 $4s^2 4p$ 、 $4s 4p^2$ 、 $4p^3$ 、 $4p^3$ 、 $4s^2 4d$ 、 $4s^2 5s$ 各组态能级 (见表 2)，并与文献 [4] 的实验值和文献 [11] 的计算值进行了比较。从表 2 看出，能级拟合值与实验观测值之差均小于 50 cm^{-1} ，而文献 [3] 的计算值与实验观测值之差在 500 cm^{-1} 左右。本文也计算了 $4s^2 4p - 4s^2 4d$ 、 $4s^2 4p - 4s^2 5s$ 、 $4s^2 4p - 4s 4p^2$ 、 $4s 4p^2 - 4p^3$ 的跃迁波长，同时给也 HXR 理论计算的振子强度见表 3。

Table 1. Fitted constants for the difference between observed and calculated level values

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
$4s^2 4p$ $2P_{3/2}$	1.845216E-002	-1.598843E-002	-6.200768E-003	5.532114E-004	2.680359E-004	-3.035692E-005	-2.246309E-002	1.532745E-004	4.60
$4s 4p^2$ $4P_{1/2}$	6.112112	-0.0442025	4.502748E-002	-6.545965E-003	3.220741E-004	-5.862914E-006	-1.4826470	7.086316E-003	2.30
$4P_{3/2}$	6.022985	-6.660317E-002	-8.025947E-003	2.701948E-003	-1.405955E-005	-4.756632E-007	-1.0095830	-2.393786E-002	2.30
$4P_{5/2}$	5.655773	0.1298981	-9.162839E-003	-2.230585E-003	1.446249E-004	-2.881274E-006	-1.325869	2.750763E-002	1.89
$2D_{3/2}$	5.116820	0.1813758	-3.875207E-003	-9.955505E-004	1.075894E-004	-2.675953E-006	-7.234147	-1.366381E-020	15.90
$2D_{5/2}$	4.6894020	0.3093826	-1.624754E-002	2.789487E-004	-1.065734E-005	1.930387E-006	-6.483771	-3.02227E-007	5.90
$2S_{1/2}$	-2.970150	4.113780	-0.8156266	7.282779E-002	-8.505351E-004	6.186558E-006	3.456143	-8.597630E-002	2.81
$2P_{1/2}$	-1.860577	2.249980	-0.2101797	1.184179E-003	1.268371E-003	-1.067110E-005	-1.799472	-7.547769E-003	3.50
$2P_{3/2}$	-1.322604	1.8892860	-0.1386571	-3.444535E-003	8.776541E-004	6.732457E-006	-2.237875	-2.024727E-003	3.91
$4s^2 4d$ $2D_{3/2}$	-11.54398	6.063148	-0.9884432	-7.329806E-004	9.324304E-003	-1.396264E-004	10.2145300	-7.943454E-002	3.31
$2D_{5/2}$	-9.772556	4.982160	-0.7078688	-9.527270E-003	3.577142E-003	3.784380E-004	8.817597	-4.205447E-002	3.74
$4p^3$ $2D_{3/2}$	-21.292370	3.871508	-0.7350496	5.332492E-002	-1.764639E-003				
$2D_{5/2}$	-20.654780	2.443567	-0.5072811	3.678961E-002	-1.041040E-003				
$4S_{3/2}$	15.700490	-5.588121	0.8677886	-5.359869E-002	1.482174E-003				
$2P_{1/2}$	65.246990	-29.620660	4.4368530	-0.2895838	6.934575E-003				
$2P_{3/2}$	-17.593730	4.675756	-0.8630151	6.609184E-002	-1.944111E-003				
$4s^2 5s$ $2S_{1/2}$	0.276290	-2.66688	0.425249	-2.25080E002	-8.89657E-004	1.65977E-006	-2.90320	2.02344E-002	3.30

Table 2. Energy levels of Br V ion $4s^2 4p$ 、 $4s 4p^2$ 、 $4p^3$ 、 $4s^2 4d$ and $4s^2 5s$ configurations (cm^{-1})

configurations	terms	E_{fit}	E_{exp}	E'	configurations	terms	E_{fit}	E_{exp}	E'
$4s^2 4p$	$2P_{3/2}$	6082	6090		$4p^3$	$2D_{3/2}$	241076		242088
	$4P_{1/2}$	93655		92715		$2D_{5/2}$	241964		239507
	$4P_{3/2}$	95442		95162		$4S_{3/2}$	243304		240855
	$4P_{5/2}$	99266		98401		$2P_{1/2}$	266603		264608
	$2D_{3/2}$	122929	122941	122561		$2P_{3/2}$	266646		265278
	$2D_{5/2}$	123623	123628	123127	$4s^2 4d$	$2D_{3/2}$	187966	187970	
	$2S_{1/2}$	149489		149041		$2D_{5/2}$	188582	188592	
	$2P_{1/2}$	158172	158258	157757	$4s^2 5s$	$2S_{1/2}$	213487	213510	
$2P_{3/2}$	161023	161011	160578						

Note E_{fit} : Calculation of this paper; E_{exp} : Measured value from ref. [6]; E' : Calculated value from

ref. [3].

Table 3. Transitions $4s^24p - 4s^24d$, $4s^24p - 4s4p^2$, $4s4p^2 - 4p^3$, $4s^24p - 4s^25s$ wavelengths (in nm) predicated in Br V ion and theoretical oscillator strengthes in gaven

transitions		λ_{fit}	gf	transitions		λ_{fit}	gf	transitions		λ_{fit}	gf
①	$2P_{1/2} - 2D_{3/2}$	53.2011	3.1776	②	$2P_{3/2} - 2D_{3/2}$	85.0766	0.4136	③	$4P_{3/2} - 2D_{3/2}$	70.5168	0.0011
	$2P_{3/2} - 2D_{5/2}$	54.7945	5.6801		$2P_{3/2} - 2D_{5/2}$	85.5959	0.0121		$2D_{3/2} - 4S_{3/2}$	83.0675	0.0021
	$2P_{3/2} - 2D_{5/2}$	54.9800	0.7187		$2P_{3/2} - 4P_{3/2}$	107.3140	0.0061		$2D_{5/2} - 2D_{3/2}$	84.5015	2.2856
$4s^24p - 4s4p^2$	$2P_{1/2} - 2P_{3/2}$	62.1029	0.6645	$4s4p - 4p^3$	$4P_{1/2} - 4S_{3/2}$	66.8230	0.6557	$2D_{3/2} - 4S_{3/2}$	83.7633	0.0019	
	$2P_{1/2} - 2P_{1/2}$	63.2223	0.7599		$4P_{1/2} - 2D_{3/2}$	67.8329	0.0085	$2D_{3/2} - 2D_{3/2}$	85.1404	1.1320	
	$2P_{3/2} - 2P_{3/2}$	64.5406	3.1254		$4P_{3/2} - 4S_{3/2}$	67.8601	1.2641	$2P_{3/2} - 2P_{3/2}$	94.6763	1.7457	
	$2P_{3/2} - 2P_{1/2}$	65.7505	1.0270		$4P_{3/2} - 2D_{3/2}$	68.9018	0.0175	$2P_{1/2} - 2P_{1/2}$	92.2245	0.8235	
	$2P_{1/2} - 2S_{1/2}$	66.8945	0.8165		$2D_{5/2} - 2P_{3/2}$	69.9188	0.7230	$2S_{1/2} - 2D_{3/2}$	109.1850	0.3773	
	$2P_{3/2} - 2S_{1/2}$	69.7316	0.2440		$2D_{3/2} - 2P_{1/2}$	69.5976	0.6107	$2P_{1/2} - 2S_{1/2}$	46.8412	0.2505	
	$2P_{1/2} - 2D_{3/2}$	81.3477	0.2934		$4P_{3/2} - 4S_{3/2}$	69.4261	1.8639	$2P_{3/2} - 2S_{1/2}$	48.2148	0.4814	

Note λ_{fit} : Calculated value of this paper; gf : HXR theoretical oscillator strengthes

① $4s^24p - 4s^24d$; ② $4s^24p - 4s4p^2$; ③ $4s^24p - 4s^25s$

高剥离态原子的等效参数与 Z 的近似关系^[4]:

$$E_{av} \propto (Z - S)^2, \quad F^k, G^k \propto Z - S, \quad \xi_i \propto (Z - S)^4, \quad P \propto 1/(Z - S).$$

考虑相对论效应, 剩余相关能和辐射修正, 对高剥离态原子的等效参数, 用本文提出的拟合公式来拟合效果更好, 即

$$P = A + BZ_c + CZ_c^2 + DZ_c^3 + EZ_c^4 + FZ_c^5 + G/Z_c + H(Z_c - S)^l$$

式中 P 表示 E_{av} 、 F^k 、 G^k 、 ξ_i 等效参数, 今后将进一步开展这方面的工作。

通过理论分析和大量计算结果表明, 拟合公式是目前计算高剥离态离子能级、波长等有效的普遍方法, 这种方法的计算工作量较小, 结果更为精确。

参 考 文 献

[1] R. D. Cowan, *Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press, Berkeley, 1981

[2] B. Edlén, Comparison of theoretical and experimental level values of the $n = 2$ complex in ions isoelectronic with Li, Be, O and F. *Phys. Scripta*, 1983, **28**(1) : 51~67

[3] I. Matsushima, J. — P. Geindre, C. Chenais Popovics *et al.*, Spectra of Cd, In Sb and Te in laser produced plasmas (0.5 nm~0.92 nm) and survey of $2p_{3/2}^6$ energy levels in the sodium isoelectronic sequence (Zn X X — NdL). *Phys. Scripta*, 1991, **43**(1) : 33~43

[4] Uif Litzén, Xiantang Zeng, The $4s^24p - 4s4p^2$ transition array and energy levels of the Ga-like ions Ru X V — In X IV. *Phys. Scripta*, 1991, **43**(3) : 262~265

[5] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*. Vol. II NBS. 467, U. S. Government Printing Office, Washington D. C., 1952, 130~138

[6] J. Reader, N. Aaquista, S. Gold Smith, $4s^24p - 4s4p^2$ and $4s^24p - 4s^25s$ transitions of galliumlike ions from Rb VII to In X IV. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1986, **3**(6) : 874~879

[7] Uif Litzén, Joseph Reader, Spectra and energy levels of the galliumlike ions Rb VII — Mo X II. *Phys. Scripta*, 1989, **39**(1) : 73~80

[8] A. Tauheed, E. H. Pinnington, W. Ansbacher *et al.*, New energy level identifications in Kr VI. *Phys. Scripta*, 1990, **42**(4) : 431~433

[9] E. Träbert, G. Möller, P. H. Heckmann *et al.*, Wavelengths and transition probabilities of intercombination lines

in the spectra of Ga- and Ge-like Ag ions. *Phys. Scripta*, 1990, 42(3): 323~329

- [10] 董晨钟, 王永昌, 袁相津等, OI 等电子数序列 Ni X XI—Ge X X V 的 $2p^4 - 2p^33s$ 、 $3d$ 跃迁的能级和谱线强度的计算. *原子与分子物理学报*, 1990, 7(2): 1486~1496
- [11] 董晨钟, Br V 离子 $4p^3 - 4s4p^2$ 跃迁的能级和振子强度. *光谱学与光谱分析*, 1992, 12(6): 1~5

Fitted Formulas of Energy Levels Along an Isoelectronic Sequence in Highly Charged Ions

Cai Lingcang Li Xiaochang Yang Xianglong

(Institute of Atomic and Molecular Science at High Temperature and High Press,
Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065)

(Received 19 December 1993; revised 7 April 1994)

Abstract In this paper the fitted formulas given by Edlén and Matsushima are analysed theoretically. A reasonable fitted formula

$$\Delta E = A + BZ_c + CZ_c^2 + DZ_c^3 + EZ_c^4 + FZ_c^5 + G/Z_c + H(Z_c - S)^I$$

is synthesized and proposed. By using this new fitted formula, we have predicted energy levels of Br V ion for $4s^24p$, $4s4p^2$, $4p^3$, $4s^24d$ and $4s^25s$ configurations, and calculated wavelengths in these configuration's transition. The fitted energy levels are well agreement with the results observed.

Key words fitted formulas, isoelectronic sequence, energy levels.