

文章编号:2095-6134(2017)01-0015-08

Sm 原子精细结构能级的理论分析^{*}

刘忠新,马玉龙,周福阳,屈一至[†]

(中国科学院大学材料科学与光电技术学院,北京 100049)

(2016 年 4 月 14 日收稿;2016 年 5 月 16 日收修改稿)

Liu Z X, Ma Y L, Zhou F Y, et al. Theoretical analysis of energy levels for the fine structure of Sm I[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2017,34(1):15-22.

摘 要 根据非相对论加相对论修正的原子能量表达式,结合实验能级拟合方法计算 Sm 原子的精细结构能级。对于基组态 $[Xe]4f^66s^2$ 的能级,通过对比不同拟合计算结果与实验值,得到各参量对能级的影响规律。对于奇宇称组态 $4f^66s6p + 4f^55d6s^2$ 的能级,利用 22 条实验能级,得到 134 条已知能级较精确的拟合计算值。对于偶宇称组态 $4f^66s^2 + 4f^65d6s + 4f^66s7s$ 的能级,利用 17 条实验能级,得到 65 条已知能级较精确的计算值。最后,标识了 5 条高激发态偶宇称 $4f^6(^7F)6s7s^5F_J(J=1\sim5)$ 谱项能级。

关键词 Sm 原子;精细结构能级;拟合计算方法

中图分类号:0562.3+1 文献标志码:A doi:10.7523/j.issn.2095-6134.2017.01.003

Theoretical analysis of energy levels for the fine structure of Sm I

LIU Zhongxin, MA Yulong, ZHOU Fuyang, QU Yizhi

(College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract In this work, the fine structure of Sm I was calculated with the experimental fitting method, which is based on the non-relativistic atomic energy expressions with the relativistic correction. For the ground configuration $[Xe]4f^66s^2$, the results of different fitting procedures are compared with the experimental data, and the effects of various parameters on the energy levels are analyzed. For odd parity configurations $4f^66s6p + 4f^55d6s^2$, the 134 accurate known energy levels are obtained by using 22 fitted experimental energy levels. For even parity configurations $4f^66s^2 + 4f^65d6s + 4f^66s7s$, the 65 accurate known energy levels are obtained by using 17 fitted experimental data. Five high-lying levels are assigned to even-parity $4f^6(^7F)6s7s^5F_J(J=1-5)$.

Keywords Sm I; fine structure energy levels; fitting method

镧系元素光谱的研究不仅对原子物理学、天体物理学、等离子体物理学等学科的发展具有重大意义,而且在一些技术领域,如生物医学分析、细胞成像、节能冷光灯等也有着广泛的应用^[1]。

Sm 原子是一种典型的镧系原子,其基组态为 $[Xe]4f^66s^2$,价壳层有 6 个 f 电子,使得 Sm 原子的能级结构非常复杂,图 1 依据美国国家标准与技术研究院(NIST)评估的 Sm 原子能级数据^[2],

^{*} 国家自然科学基金(U1330117)资助

[†] 通信作者,E-mail:yzqu@ucas.ac.cn

给出基组态 $[Xe] 4f^6 6s^2$, 奇宇称激发组态 $[Xe] 4f^6 6s 6p$ 、 $4f^5 5d 6s^2$ 、 $4f^5 5d^2 6s$ 、 $4f^6 5d 6p$ 以及偶宇称激发组态 $[Xe] 4f^6 5d 6s$ 、 $4f^6 6s 7s$ 的能级范围分布。图中标记“?”的,表示能级的谱项标识尚未确定。

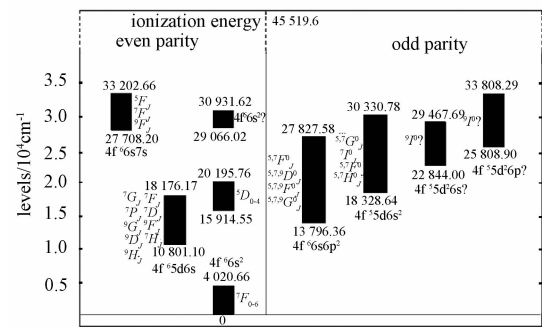


图 1 Sm 原子能级分布

Fig. 1 Scheme of energy levels for Sm I

近年来,随着多步激光激发以及探测技术的发展,对于 Sm 这样的复杂原子体系的光谱测量也取得了重大进展^[3-13]。例如:Zhao 等^[11]利用双色三步激发和光电离探测技术,系统研究 Sm 原子 30 040 ~ 38 065 cm^{-1} 范围内的偶宇称能级,不仅确定了 198 条激发态能级位置,还确定了它们的总角动量 J 值;杨驂等^[13]利用三色多步激发和光电离探测技术,系统研究 Sm 原子 44 443.5 ~ 45 511.8 cm^{-1} 范围内的奇宇称能级,获得 194 条激发态的能级位置,并确定了其中 110 条能级的总角动量 J 值。但目前对于这些能级、光谱数据的标识、分析的工作还很缺乏。

由于复杂的电子关联效应^[14],Sm 原子能级的理论研究进展较慢。Porsev^[15]利用相对论组态相互作用方法,计算基组态 $4f^6 6s^2 {}^7F_J (J=0 \sim 6)$, 奇宇称激发组态 $4f^6 6s 6p {}^9G_J (J=0 \sim 4)$ 、 ${}^9F_J (J=1, 2)$ 以及偶宇称激发组态 $4f^6 5d 6s {}^9H_J (J=1 \sim 5)$ 、 ${}^9D_J (J=2, 3)$ 共 21 条谱线的能级。其中,基组态的能级相对误差小于 9%,但激发组态的能级相对误差大于 14%,绝对误差大于 1 600 cm^{-1} 。最近,Zhou 等^[14]不仅考虑价电子间的关联,还加入原子实(core)电子-价电子,甚至原子实电子间的关联效应来提高能级的计算精度。以实验值为 13 999.5 cm^{-1} ^[2] 的能级 $4f^6 6s 6p {}^9G_1$ 为例,Porsev^[15]的计算值比实验值低 2 466.5 cm^{-1} ,Zhou 等^[14]考虑上述电子关联效应,包含 113 231 个组态波函数时,计算值比实验值低 912.5 cm^{-1} ;考虑 291 689 个组态波函数后,计算值比实验值仅高 265.5 cm^{-1} 。与文献^[15]的工作相比,Zhou

等^[14]的能级计算精度有了显著提高,但需要包含的组态波函数数目非常大,只能处理 Sm 原子的低激发态能级,要对 Sm 原子能级进行系统的理论研究非常困难。

对复杂原子体系的大量能级进行系统的精确计算,一种可行的方案是采用半经验的计算方法^[16-17]。例如,Petit^[16]利用实验能级拟合计算方法(简称拟合计算方法)成功地分析 U 原子 0 ~ 24 000 cm^{-1} 范围内的 155 条能级,他们仅考虑了 $5f^3 6d 7s^2$ 和 $5f^3 6d^2 7s$ 两个组态的能级,计算结果与实验值的平均偏差只有 53 cm^{-1} 。本文采用拟合计算方法,对 Sm 原子精细结构能级进行系统的理论研究。

1 理论方法

根据原子能量表达式,结合实验能级的拟合计算方法,是一种半经验的方法。该方法通过优化精细结构参量,使能级计算值与选取的实验值之间的平均偏差最小,从而得到所需的能级计算值。对于复杂原子体系,在 Rydberg 原子单位制下,非相对论加相对论修正的 Hamiltonian 量为

$$H = - \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i \xi_i(r_i)(l_i \cdot s_i), \tag{1}$$

其中:第 1 项为电子的动能项,第 2 项为核与电子间的库仑相互作用势能项,第 3 项为电子与电子的库仑能项,第 4 项是通过相对论修正引入的自旋-轨道相互作用项。

理论上求解薛定谔方程

$$H\psi = E\psi, \tag{2}$$

就能得到原子能级以及对应的原子波函数。拟合计算方法依据 Slater-Condon 理论,将未知原子波函数 Ψ^k 用一组已知的正交归一化的基函数 Ψ_b (可用 Hartree-Fock 等方法计算得到)展开:

$$\psi^k = \sum_b Y_b \psi_b. \tag{3}$$

通过求解矩阵方程:

$$HY^k = E^k Y^k. \tag{4}$$

得到原子波函数。

对于轨道 $n_i l_i$ 上电子占据数为 w_i 的单组态 $(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \cdots (n_q l_q)^{w_q}$, 它的 Hamiltonian 量的矩阵元为

$$H_{ab} = \delta_{ab} E_{av} + \sum_{j=1}^q \left[\sum_{k>0} (f_k(l_j l_j))_{ab} F^k(l_j l_j) + \right.$$

$$(d_j)_{ab} \zeta_j] + \sum_{i=1}^{q-1} \sum_{j=i+1}^q [\sum_{k>0} (f_k(l_i l_j))_{ab} F^k(l_i l_j) + \sum_k (g_k(l_i l_j))_{ab} G^k(l_i l_j)]. \quad (5)$$

其中: E_{av} 为组态平均能, $F^k(l_i l_j)$ 为同科电子间 Slater 直接积分, $F^k(l_i l_j)$ 为非同科电子间 Slater 直接积分, $G^k(l_i l_j)$ 为非同科电子间 Slater 交换积分, ζ_j 是与自旋-轨道相互作用有关的径向积分。 f, g, d 是对应的角系数, 它们只与相关波函数的角动量有关, 是解析函数。 $F^k(l_i l_j)$ 、 $F^k(l_i l_j)$ 、 $G^k(l_i l_j)$ 、 ζ_j 都只与电子自旋-轨道波函数

$$\varphi_i(r_i) = \frac{1}{r_i} P_{n_i l_i}(r_i) Y_{l_i m_i}(\theta_i, \varphi_i) \sigma_{m_{s_i}}(S_{iz}) \quad (6)$$

径向部分 $\frac{1}{r_i} P_{n_i l_i}(r_i)$ 有关, 而系数 $f_k(l_i l_j)$ 、 $f_k(l_i l_j)$ 、 $g_k(l_i l_j)$ 、 d_j 都只与角向部分 $Y_{l_i m_i}(\theta_i, \varphi_i)$ 有关, 都是解析的, $\sigma_{m_{s_i}}(S_{iz})$ 为电子自旋部分。拟合计算方法中, 将式(5)中的 E_{av} 、 $F^k(l_i l_j)$ 、 $F^k(l_i l_j)$ 、 $G^k(l_i l_j)$ 以及 ζ_j 这些径向积分项视为可变参量, 通过优化这些参量, 使得能级计算值和实验值的平均偏差最小, 从而计算得到原子能级和式(3)中原子波函数的展开系数 Y_b^k 。

拟合计算的精确度用平均偏差

$$R = \left(\sum_i^N (E^i - T^i)^2 / N \right)^{1/2} \quad (7)$$

来衡量, 其中 T^i 为能级的实验值, E^i 为计算值, N 为所有(包括选取和没选择)的实验能级(样点)数目。更详细介绍见文献[18]第12章。

上述方法可以通过 Cowan 程序包^[18]来实现。该程序包括 RCN、RCN2、RCG、RCE 等4个模块, 其中 RCE 可用于能级的拟合计算。2012年, Kramida^[19]发展了该程序, 可以处理包含 f^n ($n > 4$) 电子占据的组态。本文利用 Kramida 程序包, 对 Sm 原子的基态和激发态精细结构能级进行系统的理论研究。

2 Sm 原子精细结构能级拟合计算结果与讨论

我们首先研究 Sm 原子基组态 $[Xe]4f^6 6s^2$ 的能级结构, 得到参量与能级之间的关系, 然后将这种规律应用于奇宇称组态 $4f^6 6s 6p + 4f^6 5d 6s^2$ 以及偶宇称组态 $4f^6 6s^2 + 4f^6 5d 6s + 4f^6 6s 7s$ 能级的拟合计算。

2.1 基组态 $4f^6 6s^2$ 的能级拟合计算

$L-S$ 耦合表象下, Sm 原子基组态 $4f^6 6s^2$ 的态

函数 ψ_b 可以表示为 $|f^6 a L S J M\rangle$, 其中 a 是为了区别同科电子允许的谱项中具有相同 L, S 值的谱项而引入的附加量子数, Hamiltonian 量的矩阵元表达式为

$$\langle \psi_b | H | \psi_b' \rangle = \delta_{bb'} E_{av} + f_2(ff) F^2(ff) + f_4(ff) F^4(ff) + f_6(ff) F^6(ff) + d_f \zeta(f). \quad (8)$$

其中参量 $F^k(ff)$ 的系数

$$f_k(ff) = \delta_{f_k}(L, S, a, a'). \quad (9)$$

δ_j 表示只有当 ψ_b 和 ψ_b' 除附加量子数 a 和 a' 外其他量子数都对应相等时, $f^k(ff)$ 才不为0, 且 $f^k(ff)$ 的值仅与量子数 L, S, a 和 a' 有关。参量 $\zeta(f)$ 的系数 d_f 可简写为

$$d_f = \delta_{J M, J' M'} d_f(a, L, S, a', L', S', J). \quad (10)$$

其中 $\delta_{J M, J' M'}$ 表示只有当 ψ_b 和 ψ_b' 的量子数 J, M 和 J', M' 对应相等时, d_f 才不为0, 且 d_f 的值与量子数 a, L, S, a', L', S', J 都有关。 E_{av} 的系数只有当 ψ_b 和 ψ_b' 的所有量子数都对应相等时, 才为1, 否则为0。依据 $4f^6 6s^2$ 组态各参量系数的特征, 如果只考虑 Hamiltonian 矩阵主对角元项对能级精细结构的影响, 可以得出以下结论: 参量 $\zeta(f)$ 影响同一对称块的能级的相对大小, 对称块是指 $L-S$ 耦合表象下态函数只有总角动量 J 不同的态, 如 Sm 原子基组态 $4f^6 6s^2$ 中谱项为 $^7 F_J$ ($J=0 \sim 6$) 的能级属于同一对称块; 参量 $F^k(ff)$ 影响不同对称块能级的相对大小; 而参量 E_{av} 影响所有能级的绝对大小。

利用拟合计算方法得到精确的原子结构, 最重要的是选择实验能级和优化参量。

首先, 我们对 $4f^6 6s^2 ^7 F_J$ 对称块能级进行拟合计算。表1给出选择不同能级实验值、优化不同参量的计算结果。为减少参量自由度, 类似文献[20], 拟合 I 到 IV 都优化了参量 E_{av} 、 $F^k(ff)$ 和 $\zeta(f)$, 其中 $F^k(ff)$ 表示拟合计算过程中, 保持 $F^2(ff) : F^4(ff) : F^6(ff)$ 的比例关系不变。拟合 I 到 III 中 $F^2(ff) : F^4(ff) : F^6(ff)$ 的比值由程序利用从头算方法 (*ab initio*) 直接计算得到, 而拟合 IV 中的比值来源于氢原子的 $4f$ 轨道波函数积分^[20-21]。对比表1中拟合 I、II 和 III 的结果, 可以看出 $^7 F_{0-6}$ 这7条能级拟合计算值与实验值的平均偏差 R_1 明显小于从头算 (*ab initio*) 的结果, 且 R_1 随着选取的能级实验值的数目增加而减少。对比拟合 III 和 IV 可以发现 $F^2(ff) : F^4(ff) : F^6(ff)$ 的比值的选取, 对平均偏差 R_1 的影响较

小,我们用从头算的计算精度与 Conway^[20]的在同一量级上。拟合 V 将所有参量都设为自由可变量,对比拟合 III、IV,可以发现不固定 $F^2(ff)$ 、 $F^4(ff)$ 和 $F^6(ff)$ 间的比值,拟合计算结果更接近实验值。拟合 V 的平均偏差 R_1 比 Conway^[20]的小了约一个数量级。

表 1 实验、从头算及包含基组态 $4f^66s^2(^7F_J)$ 拟合计算能级

Table 1 Fine structures for the ground configurations from experiment, <i>ab initio</i> calculations, and fitting calculations for $4f^66s^2(^7F_J)$ configurations								
Term	Exp. ^[2]	<i>ab initio</i>	Fit I	Fit II	Fit III	Fit IV	Conway ^[20]	Fit V
7F_0	0.00	0.0	0.0 [*]	0.4 [*]	1.8 [*]	1.1 [*]	0.00	0.0 [*]
7F_1	292.58	363.6	292.6 [*]	292.0 [*]	291.7 [*]	291.9 [*]	291.39	292.6 [*]
7F_2	811.92	1 000.5	811.9 [*]	811.7 [*]	810.1 [*]	810.8 [*]	812.13	811.9 [*]
7F_3	1 489.55	1 818.9	1 487.4	1 490.1 [*]	1 489.0 [*]	1 489.3 [*]	1 490.28	1 489.5 [*]
7F_4	2 273.09	2 750.8	2 264.4	2 272.8 [*]	2 274.4 [*]	2 273.9 [*]	2 274.81	2 273.2 [*]
7F_5	3 125.46	3 749.0	3 103.9	3 120.8	3 127.3 [*]	3 126.5 [*]	3 126.72	3 125.4 [*]
7F_6	4 020.66	4 779.8	3 977.8	4 005.5	4 019.2 [*]	4 019.8 [*]	4 020.67	4 020.7 [*]
R_1		437.9	18.4	6.0	1.5	0.9	0.97	0.1
5D_0		15 929.0	14 245.2	14 670.0	15 022.6	14 893.8		14 845.5
5D_1	15 914.55	17 510.4	15 531.2	15 955.6	16 303.6	16 188.6		16 217.1
5D_2	17 864.29	19 813.1	17 446.6	17 883.4	18 236.7	18 124.6		18 178.9
5D_3	20 195.76	22 552.9	19 752.3	20 212.7	20 580.0	20 458.2		20 463.1
5D_4		25 685.3	22 415.0	22 914.3	23 311.4	23 138.3		23 010.0
R_2		1 991.7	415.6	27.9	382.0	265.7		295.5

注:带*的数据拟合了能级的实验值,拟合 I-IV 优化了参量 E_{av} 、 $F^k(ff)$ 及 $\zeta(f)$, $F^k(ff)$ 表示计算中保持 $F^2(ff):F^4(ff):F^6(ff)$ 比例不变;其中拟合 I-III 中比例由从头算(*ab initio*)方法得到,而拟合 IV 中比例来源于氢原子的 4f 轨道波函数积分。拟合 V 同时优化了 E_{av} 、 $F^2(ff)$ 、 $F^4(ff)$ 、 $F^6(ff)$ 及 $\zeta(f)$ 。参量 R_1 表示 $^7F_{0-6}$ 这 7 条能级计算值与实验值的平均偏差, R_2 表示 $^5D_{1-3}$ 这 3 条能级的平均偏差。

表 1 中基组态 $4f^66s^{25}D_{1-2}$ 这 3 条能级(有实验数据)的平均偏差 R_2 的拟合计算值也明显小于从头算计算值;但 R_2 的值都大于 R_1 ,这是由于我们没有选择 $4f^66s^{25}D_J$ 对称块中的能级;因此 R_2 与 7F_J 实验值的能级的选取以及拟合方式也没有明确的规律。

由 Hamiltonian 矩阵元表达式。式(8)可知,参量 E_{av} 、 $F^k(ff)$ ($k = 2, 4, 6$) 和 $\zeta(f)$ 对基组态 $4f^66s^2$ 能级的影响不同。只拟合 7F_J 对称块的能级,可以有效地修正该对称块间的能级相对值,但对不同对称块(如 5D_J)间能级相对值的修正相对有限。以拟合 I 为例,虽然 $4f^66s^{25}D_{1-3}$ 这 3 条能

级的计算值都比实验值小 400 cm^{-1} 左右,但是能级间隙的计算值与实验值很接近, 5D_2 和 5D_1 、 5D_3 和 5D_2 的能级差的计算值分别为 $1\,915.4\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,305.7\text{ cm}^{-1}$,对应的实验值分别为 $1\,949.7\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,331.5\text{ cm}^{-1}$ 。参量 $\zeta(f)$ 影响同一对称块能级的相对大小,因此表 2 中不同拟合计算得到参量 $\zeta(f)$ 的值变化不大,最小值为 $1\,046.2\text{ cm}^{-1}$,最大值为 $1\,069.0\text{ cm}^{-1}$,而其他参量值的变化相对较大。另外,从表 2 中可以发现参量 E_{av} 和 $F^k(ff)$ ($k = 2, 4, 6$) 间存在负相关关系, E_{av} 随着 $F^k(ff)$ 的增大(减少)而减小(增大)。这是因为 E_{av} 和 $F^k(ff)$ ($k = 2, 4, 6$) 都影响能级的绝对值。

表 2 从头算以及包含基组态 $4f^66s^2(^7F_J)$ 拟合计算的参量值

Table 2 Parameters in <i>ab initio</i> calculations and different fitting calculations							
Parameters	<i>ab initio</i>	Fit I	Fit II	Fit III	Fit IV	Conway ^[20]	Fit V
E_{av}	0.0	-7 452.9	-6 042.4	-4 902.8	-8 327.2		-15 432.2
$F^2(ff)$	90 775.9	80 393.4	82 541.0	84 288.2	76 169.1	75 516.8	58 048.1
$F^4(ff)$	56 792.2	50 296.6	51 640.2	52 733.3	50 893.3	50 457.4	50 857.8
$F^6(ff)$	40 812.0	36 144.1	37 109.7	37 895.2	37 651.1	37 328.7	35 631.8
$\zeta(f)$	1 249.5	1 046.2	1 055.3	1 060.3	1 063.0	1 062.3	1 069.0

注:Conway^[20]没有给出参量 E_{av} 的值。

下面我们对基组态 $4f^66s^{27}F_J$ 和 5D_J 两个对称块的能级同时进行拟合计算。表 3 给出选取不同能级的实验值、优化不同参量的计算结果。与上

面的计算类似,拟合 VI 到 X 优化了参量 E_{av} 、 $F^k(ff)$ 和 $\zeta(f)$, 拟合 VI 到 IX 中 $F^2(ff):F^4(ff):F^6(ff)$ 的比值由从头算方法(*ab initio*)得到,而拟合

X 中的比值来源于氢原子的 4f 轨道波函数^[21]积分。对比拟合 VI 到 IX 的计算结果可以发现:随着拟合能级数目的增加,平均偏差 R_1 和 R_2 都趋向于变小。对比拟合 IIX 和 X 可以发现它们的计算精度相当, $F^2(ff):F^4(ff):F^6(ff)$ 的比值对平均偏差 R_1 和 R_2 的影响较小。拟合 IIX 的 R_1 比拟合

X 的 R_1 只大 1.1 cm^{-1} ,而 R_2 只小 0.8 cm^{-1} 。拟合 XI 和 XII 将所有参量都设为自由可变量,与拟合 IIX、IX 和拟合 X 比较可以发现:增加参量自由度可以提高能级的计算精度,但未拟合实验值的能级的计算精度并不一定提高。例如,表 3 中拟合 X 的 R_1 比拟合 IIX 的小,但是 R_2 变大了。

表 3 实验及包含基组态 $4f^66s^2(^7F_J, ^5D_J)$ 拟合计算能级

Table 3 Fine structures for the ground configurations from experiment and fitting calculations for $4f^66s^2(^7F_J, ^5D_J)$ configurations

Term	Exp. ^[2]	Fit VI	Fit VII	Fit IIX	Fit IX	Fit X	Fit XI	Fit XII
7F_0	0.00	0.3 *	0.2 *	-2.8 *	-5.0 *	-2.1 *	0.1 *	-5.1 *
7F_1	292.58	292.2 *	292.1 *	290.5 *	288.7 *	291.1 *	292.3 *	289.2 *
7F_2	811.92	812.1 *	811.9 *	812.5 *	811.4 *	812.5 *	811.9 *	812.0 *
7F_3	1489.55	1490.5	1490.3 *	1493.3 *	1493.1 *	1492.3 *	1489.8 *	1493.1 *
7F_4	2273.09	2273.0	2272.7 *	2278.1 *	2278.9 *	2276.5 *	2273.2 *	2278.2 *
7F_5	3125.46	3120.4	3120.0	3127.7 *	3129.5 *	3126.8 *	3125.2 *	3128.7 *
7F_6	4020.66	4004.4	4003.9	4013.8 *	4016.5 *	4016.0 *	4020.7 *	4016.9 *
R_1		6.4	6.7	3.8	4.1	2.7	0.2	3.8
5D_0		14628.2	14628.4	14623.1	14628.6	14612.3	14626.6	14600.5
5D_1	15914.55	15914.5 *	15914.6 *	15914.8 *	15922.1 *	15914.7 *	15914.6 *	15918.5 *
5D_2	17864.29	17842.0	17841.8	17848.3	17858.1 *	17851.0	17837.9	17864.5 *
5D_3	20195.76	20169.8	20169.4	20182.2	20194.6 *	20177.7	20154.3	20191.9 *
5D_4		22868.2	22867.6	22886.0	22901.0	22845.0	22812.3	22850.5
R_2		19.8	20.0	12.1	5.7	12.9	28.4	3.2

注:带 * 的数据拟合了能级的实验值,拟合 VI-X 优化了参量 E_{av} 、 $F^k(ff)$ 及 $\zeta(f)$, $F^k(ff)$ 表示计算中保持 $F^2(ff):F^4(ff):F^6(ff)$ 比例不变。其中拟合 VI-IX 中比例由从头算(*ab initio*)方法得到,而拟合 X 中比例来源于氢原子的 4f 轨道波函数积分。拟合 X 和 XII 同时优化了 E_{av} 、 $F^2(ff)$ 、 $F^4(ff)$ 、 $F^6(ff)$ 及 $\zeta(f)$ 。 R_1 表示 $^7F_{0-6}$ 这 7 条能级计算值与实验值的平均偏差, R_2 表示 $^5D_{1-3}$ 这 3 条能级的平均偏差。

对比表 3 和表 1 中 R_2 的值,可以发现:选取包含基组态 $4f^66s^{25}D_J$ 对称块能级的实验值,可以显著提高该对称块的计算精度。例如,表 1 中拟合 I 和表中 3 拟合 VI 都拟合了 7F_J 对称块中 $^7F_{0-2}$ 3 条能级的实验值,但拟合 VI 多拟合了一条 $4f^66s^{25}D_1$ 能级的实验值, R_2 由拟合 I 的 415.6 cm^{-1} 大幅度降为拟合 V 的 19.8 cm^{-1} 。

依据对 Hamiltonian 矩阵元的分析, $F^k(ff)$ ($k=2,4,6$) 影响基组态不同对称块能级的相对值,同时拟合基组态 $4f^66s^{27}F_J$ 和 5D_J 的能级时,会对

$F^k(ff)$ ($k=2,4,6$) 进行调整。对比表 2 和表 4 的不同拟合计算得到的参量值可以发现:固定 $F^2(ff):F^4(ff):F^6(ff)$ 的比值时,参量 E_{av} 、 $F^k(ff)$ ($k=2,4,6$) 和 $\zeta(f)$ 的变化都较小,例如表 4 中拟合 VI 到 VII, E_{av} 的变动范围为 -6176.7 ~ -6116.9 cm^{-1} , $F^2(ff)$ 的变动范围为 82335.1 ~ 82410.0 cm^{-1} , $\zeta(f)$ 的变动范围为 1054.7 ~ 1059.1 cm^{-1} 。不固定 $F^2(ff):F^4(ff):F^6(ff)$ 的比值时参量 E_{av} 、 $F^k(ff)$ ($k=2,4,6$) 的变动较大,例如表 4 中拟合 XI 和 XII。

表 4 包含基组态 $4f^66s^2(^7F_J, ^5D_{0J})$ 拟合计算的参量值

Table 4 Parameters in different fitting calculations

Parameters	Fit VI	Fit VII	Fit IIX	Fit IX	Fit X	Fit XI	Fit XII
E_{av}	-6176.3	-6176.7	-6152.3	-6116.9	-9118.7	-11364.9	-9333.9
$F^2(ff)$	82335.1	82335.1	82358.8	82410.0	74985.4	69590.5	74359.2
$F^4(ff)$	51511.4	51511.4	51526.2	51558.2	50102.4	47607.6	50898.3
$F^6(ff)$	37017.1	37017.1	37027.8	37050.8	37066.0	38006.5	36471.1
$\zeta(f)$	1054.8	1054.7	1057.8	1059.1	1063.0	1065.3	1061.9

通过分析 Sm 原子基组态 $4f^66s^2$ 能级的不同拟合计算结果,可以得出以下结论:

1) 拟合计算时只需选取同一对称块的部分实验能级,就能有效提高该对称块中所有能级的

计算精度。例如表 3 中,拟合 VI 只选取了 7F_J 对称块中 ${}^7F_{0-2}$,以及 5D_J 对称块中 5D_1 的实验能级,但 ${}^7F_{3,4}$ 和 ${}^5D_{2,3}$ 的计算值与实验值的差异也都小于 26 cm^{-1} 。

2) 参量 $\zeta(f)$ 的值受 Slater 积分 $F^k(ff)$ ($k=2, 4, 6$)^[20]和 E_{av} 的影响较小。例如,表 2 中拟合 I 和 III, E_{av} 变动约 $2\,500\text{ cm}^{-1}$, $F^2(ff)$ 变动约 $4\,000\text{ cm}^{-1}$,但参量 $\zeta(f)$ 只变动 14.1 cm^{-1} 。

3) 参量 E_{av} 和 $F^k(ff)$ ($k=2, 4, 6$)间存在负相关的变化规律。

4) 增加参量自由度可以提高拟合了实验值的能级的计算精度。

5) 验证了通过分析 Hamiltonian 矩阵对角元得出的结论:参量 $\zeta(f)$ 影响基组态 $4f^66s^2$ 同一对称块的能级的相对大小; $F^k(ff)$ ($k=2, 4, 6$)影响不同对称块能级的相对大小; E_{av} 影响所有能级的绝对大小。

2.2 奇宇称 ($4f^66s6p + 4f^55d6s^2$) 能级拟合计算

奇宇称组态 $4f^66s6p$ 和 $4f^55d6s^2$ 的能级有较大重叠^[2],组态间相互作用较强,需要同时拟合计算这 2 个组态的能级。对于这 2 个组态,Carrier 等^[22]计算的能级误差主要分布在 $\pm 200\text{ cm}^{-1}$ 以内,部分能级的误差接近 300 cm^{-1} ,见图 2。

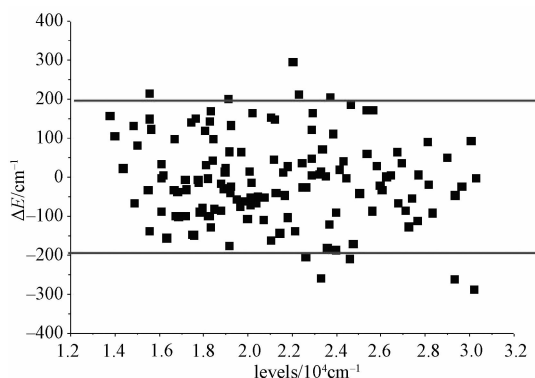


图 2 组态 $4f^6({}^7F)6s6p$ 和 $4f^5({}^6H, {}^6F)5d6s^2$ 精细结构能级拟合计算^[22]的误差

Fig. 2 Differences in the fine structures between experiments and fitting calculations^[22] for configurations $4f^6({}^7F)6s6p$ and $4f^5({}^6H, {}^6F)5d6s^2$

在他们的拟合计算中,只选择了 $4f^6({}^7F)6s6p + 4f^5({}^6H, {}^6F)5d6s^2$ 谱项,我们则同时考虑了 $4f^66s6p + 4f^55d6s^2$ 所有的耦合谱项。依据基组态 $4f^66s^2$ 能级拟合计算研究的结论,我们选取美国国家标准与技术研究院(NIST)已标识为 $4f^66s6p$

和 $4f^55d6s^2$ 组态的 134 条能级中的 22 条的实验值^[2]进行拟合。选取拟合实验值能级的 2 个原则是:第一、自旋-轨道耦合参量 ζ 主要影响同一对称块的能级分裂,每个组态至少有一个对称块需要包含多条参考实验能级,例如上面基组态中的 $4f^66s^2{}^7F_J$ 对称块,以优化对应的 ζ 参量;第二、与库仑相互作用有关的参量,如 Slater 积分 F^k, G^k 等,主要影响不同对称块间的能级分裂,因此每个对称块都要选择一条以上纯度高的能级的实验值,以优化这些参量。纯度高是指能级波函数展开式中,某一个谱项的系数比较大。

图 3 给出了我们拟合计算奇宇称组态 $4f^66s6p + 4f^55d6s^2$ 能级的误差分布,它们主要集中在 $-200 \sim 150\text{ cm}^{-1}$,只有个别能级的误差在 300 cm^{-1} 左右。与 Carrier 等^[22]相比,我们的计算结果更加接近实验值。因为他们只考虑了 $4f^6({}^7F)6s6p$ 和 $4f^5({}^6H, {}^6F)5d6s^2$ 类的谱项;但在我们的计算中,考虑了所有对称块,而且只拟合部分纯度较高、标识清楚的能级的实验值。与基组态 $4f^66s^2$ 能级拟合计算结果类似,没有拟合实验值的能级也有较高的精度。例如, $4f^5({}^6F)5d6s^2$ 组态 7D_J 对称块,只参考了 7D_1 能级的实验值;但该对称块能级的误差小于 106 cm^{-1} ,相对误差也小于 0.4% ,见表 5。对于 $4f^66s6p$ 组态 9G_J 对称块,只选取了 ${}^9G_{0,4,6}$ 的实验值,但该对称块所有能级的误差小于 47 cm^{-1} ,相对误差小于 0.4% ,见表 6。

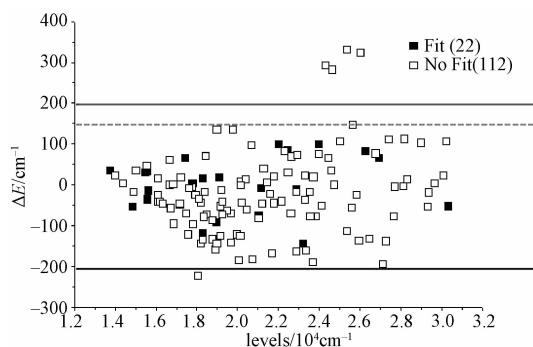


图 3 组态 $4f^66s6p$ 和 $4f^55d6s^2$ 精细结构能级拟合计算的误差

Fig. 3 Differences in the fine structures between experiments and fitting calculations for configurations $4f^6({}^7F)6s6p$ and $4f^5({}^6H, {}^6F)5d6s^2$

2.3 偶宇称 ($4f^66s^2 + 4f^55d6s + 4f^66s7s$) 激发态能级拟合计算

NIST 表中已标识的偶宇称组态 $4f^66s^2 + 4f^55d6s^2 + 4f^66s7s$ 的能级数比奇宇称能级数少,

表 5 $4f^65d6s^2\ ^7D_J$ 对称块的计算结果

Table 5 Results for $4f^65d6s^2\ ^7D_J$ cm ⁻¹			
Term	Exp. ^[2]	Fit	ΔE
7D_1	26 962. 12	27 027. 6 *	65. 5
7D_2	27 671. 35	27 594. 3	- 77. 0
7D_3	28 356. 22	28 368. 3	12. 1
7D_4	29 365. 03	29 311. 5	- 53. 5
7D_5	30 233. 64	30 338. 8	105. 2

注:带 * 的数据参考对应的能级实验值。

表 6 $4f^66s6p\ ^9G_J$ 对称块的计算结果

Table 6 Results for $4f^66s6p\ ^9G_J$ cm ⁻¹			
Term	Exp. ^[2]	Fit	ΔE
9G_0	13 796. 36	13 830. 6 *	34. 2
9G_1	13 999. 50	14 021. 3	21. 8
9G_2	14 380. 50	14 383. 3	2. 8
9G_3	14 915. 83	14 897. 3	- 18. 5
9G_4	15 579. 12	15 543. 0 *	- 36. 1
9G_5	16 344. 77	16 298. 6	- 46. 2
9G_6	17 193. 73	17 147. 4	- 46. 3
9G_7	18 118. 86	18 084. 6	- 34. 3
9G_8	19 138. 80	19 155. 7 *	16. 9

注:带 * 的数据参考了对应的能级实验值。

只有 65 条^[2]。采用与 2. 2 节相同的原则,我们选择其中 17 条实验能级进行拟合计算。由于偶宇称组态中包含基组态,计算结果误差较小,主要分布在 - 50 ~ 75 cm⁻¹,只有 6 条能级的误差分布在 - 150 ~ - 50 cm⁻¹,见图 4。与奇宇称类似,没有拟合实验值能级的计算值也很接近实验值。例如,对于 $4f^65d6s$ 组态 7H_J 对称块,只选取了 7H_2 的实验值,但该对称块能级的误差小于 36 cm⁻¹,相对误差小于 0. 3% ,见表 7。又如, $4f^66s7s$ 组态 9F_J 对称块,只参考了 $^9F_{1,4,7}$ 的实验值,但该对称块的其他能级的误差也小于 10 cm⁻¹,相对误差小于 0. 3% ,见表 8。

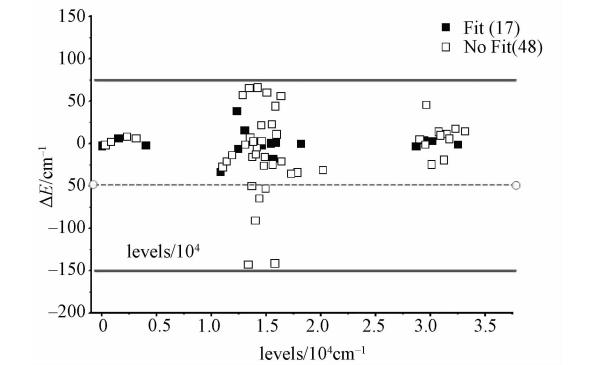


图 4 组态 $4f^66s^2$ 、 $4f^65d6s$ 和 $4f^66s7s$ 精细结构能级拟合计算的误差

Fig. 4 Differences in the fine structures between experiments and fitting calculations for configurations $4f^66s^2$, $4f^65d6s$, and $4f^66s7s$

表 7 $4f^65d6s\ ^7H_J$ 对称块的计算结果

Table 7 Results for $4f^65d6s\ ^7H_J$ cm ⁻¹			
Term	Exp. ^[2]	Fit	ΔE
7H_2	13 050. 05	13 065. 1 *	15. 1
7H_3	13 542. 80	13 549. 2	6. 4
7H_4	14 154. 30	14 149. 9	- 4. 4
7H_5	14 856. 20	14 839. 8	- 16. 4
7H_6	15 617. 45	15 592. 4	- 25. 0
7H_7	16 392. 93	16 371. 5	- 21. 4
7H_8	17 270. 96	17 235. 2	- 35. 8

注:带 * 的数据参考对应的的实验值。

表 8 $4f^66s7s\ ^9F_J$ 对称块的计算结果

Table 8 Results for $4f^66s7s\ ^9F_J$ cm ⁻¹			
Term	Exp. ^[2]	Fit	ΔE
9F_1	28 708. 20	28 704. 3 *	- 3. 9
9F_2	29 037. 25	29 041. 7	4. 4
9F_3	29 551. 86	29 550. 4	- 1. 5
9F_4	30 191. 24	30 194. 0 *	2. 8
9F_5	30 921. 99	30 931. 5	9. 5
9F_6	31 725. 70	31 730. 9	5. 2
9F_7	32 567. 76	32 566. 4 *	- 1. 4

注:带 * 的数据参考了能级的实验值。

最后,依据拟合计算结果,本文将文献[23] 中测得的 5 条高激发态偶宇称能级标识为 $4f^6(^7F)6s7s\ ^5F_{1-5}$,见表 9。这 5 条能级纯度高,最大谱项的占比都超过 70% ,而且能级计算值与实验值的差异比较小。其中实验值为 31 246. 2 cm⁻¹ 的能级,NIST^[2] 也标识为 $4f^6(^7F)6s7s\ ^5F_2$ 谱项,其他能级目前未见文献对它们进行标识。当然,标识最终确定还需要结合实验上对能级 g 因子、同位素位移等物理量的测定。

表 9 文献[23] 中 $4f^6(^7F)6s7s$ 组态 5F_J 能级的标识

Table 9 Identification of $4f^6(^7F)6s7s\ (^5F_J)$ configuration presental in Ref. [23] cm ⁻¹			
Exp. ^[23]	Fit	ΔE	Composition/%
30 460. 2	30 514. 5	54. 3	72 $4f^6(^7F)6s7s\ ^5F_1$
31 246. 2	31 226. 4	- 19. 8	80 $4f^6(^7F)6s7s\ ^5F_2$
32 183. 4	32 080. 6	- 102. 8	72 $4f^6(^7F)6s7s\ ^5F_3$
32 988. 4	32 995. 3	6. 9	85 $4f^6(^7F)6s7s\ ^5F_4$
33 795. 2	33 964. 6	169. 4	88 $4f^6(^7F)6s7s\ ^5F_5$

3 总结

本文通过分析 Sm 基组态 $4f^66s^2$ 的 Hamiltonian 矩阵元的特征,得到各参量对基组态 $4f^66s^2$ 能级结构的影响规律,并得到具体拟合计算的验证。运用这些规律,对于奇宇称组态 $4f^66s6p + 4f^65d6s^2$ 能级,本文利用 22 条实验能级,拟合计算得到 134 条较精确的计算值。对于偶宇称组态

$4f^6 6s^2 + 4f^6 5d 6s + 4f^6 6s 7s$ 能级, 利用 17 条实验能级, 得到了 65 条较精确的计算值。根据拟合计算结果, 本文对文献[23] 中 5 条偶宇称高激发态能级进行了谱项标识。

参考文献

- [1] Bünzli J C G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging [J]. Chem Rev, 2010, 110(5): 2 729-2 756.
- [2] Kramida A, Ralchenko Yu, Reader J, et al. NIST atomic spectra database (ver. 5.2) [DB/OL]. Gaithersburg: NIST, 2014 [2016-04-10]. <http://physics.nist.gov/asd>.
- [3] Jia L, Jing C, Zhou Z, et al. Studies of high-lying even-parity levels of Sm; energies and isotope shifts [J]. J Opt Soc Am B, 1993, 10(8): 1 317-1 320.
- [4] Jayasekharan T, Razvi M A N, Bhale G L. Observation of new even-parity states of Sm I by resonance ionization mass spectrometry [J]. J Opt Soc Am B, 1996, 13(4): 641-648.
- [5] Jayasekharan T, Razvi M A N, Bhale G L. Investigations of new high-lying even-parity energy levels of the samarium atom below its first ionization limit [J]. J Opt Soc Am B, 2000, 17(9): 1 607-1 615.
- [6] Pulhani A K, Shah M L, Dev Vas, et al. High-lying even-parity excited levels of atomic samarium [J]. J Opt Soc Am B, 2005, 22(5): 1 117-1 122.
- [7] Qin W J, Dai C J, Xiao Y, et al. Experimental study of highly excited even-parity bound states of the Sm atom [J]. Chin Phys B, 2009, 18(8): 3 384-3 394.
- [8] Pulhani A K, Shah M L, Gupta G P, et al. Measurement of total angular momentum values of high-lying even-parity atomic states of samarium by spectrally resolved laser-induced fluorescence technique [J]. Pramana J Phys, 2010, 75(6): 1 135-1 0139.
- [9] Li M, Dai C J, Xie J. Even-parity states of the Sm atom with stepwise excitation [J]. Chin Phys B, 2011, 20(6): 063204.
- [10] Li M, Dai C J, Xie J. Photoionization spectra of even-parity states of Sm atom with multistep excitation [J]. Quant Spectrosc Radiat Transfer, 2011, 112(5): 793-799.
- [11] Zhao Y H, Dai C J, Ye S W. Study on even-parity highly excited states of the Sm atom [J]. J Phys B, 2011, 44(19): 195001.
- [12] Shah M L, Sahoo A C, Pulhani A K, et al. Investigations of high-lying even-parity energy levels of atomic samarium using simultaneous observation of two-color laser-induced fluorescence and photoionization signals [J]. Eur Phys J D, 2014, 68: 235.
- [13] 杨骅, 戴长健, 赵红艳. 用光电离技术探测钐原子的奇宇称束缚激发态的光谱 [J]. 物理学报, 2013, 62(5): 053201.
- [14] Zhou F Y, Qu Y Z, Li J G, et al. Multi-configuration Dirac-Hartree-Fock calculations of excitation energies, oscillator strengths, and hyperfine structure constants for low-lying levels of Sm I [J]. Phys Rev A, 2015, 92(5): 052505.
- [15] Porsev S G. Calculation of lifetimes of low-lying odd-parity levels of Sm [J]. Phys Rev A, 1997, 56(5): 3 535-3 542.
- [16] Petit A. Fine structure parametric analysis of the $f^3 ds^2 + f^3 d^2 s$ configurations in U I [J]. Eur Phys J D, 1999, 6(2): 157-170.
- [17] Stachowska E, Elantowska M, Ruczkowski J. Reanalysis and semi-empirical predictions of the hyperfine structure of Eu I in the odd parity multi-configuration system [J]. Phys Scr, 2002, 65(3): 237-247.
- [18] Cowan R D. The theory of atomic structure and spectra [M]. Los Angeles: University of California Press, 1981.
- [19] Kramida A. A version of Cowan code package adapted for personal computers [CP/OL]. [2016-04-08]. <http://das101.isan.troitsk.ru>.
- [20] Conway J G, Wybourne B G. Low-lying energy levels of lanthanide atoms and intermediate coupling [J]. Phys Rev, 1963, 130(6): 2 325-2 332.
- [21] Judd B R, Lindgren I. Theory of zeeman effect in the ground multiplets of rare-earth atoms [J]. Phys Rev, 1961, 122(6): 1 802-1 812.
- [22] Carlier P A, Blaise J, Schweighofer M G. Étude des configurations impaires $4f^6 6s 6p$ et $4f^5 5d 6s^2$ de Sm I [J]. J Phys (Paris), 1968, 29(8/9): 729-738.
- [23] 赵红艳. Sm 原子束缚态和自电离态的光谱及其特征 [D]. 天津: 天津理工大学, 2011.