

ИЗОЭЛЕКТРОННЫЙ РЯД ФТОРА F I . . . Mg IV.
 КОНФИГУРАЦИИ $2p^43d$ и $2p^44d$.
 УРОВНИ ЭНЕРГИИ. НАЛОЖЕНИЕ КОНФИГУРАЦИЙ

П. Ф. Груздев и А. В. Логинов

Комбинированным методом, сочетающим полуэмпирический метод и метод Хартри—Фока, рассчитаны энергетические уровни конфигураций $2p^43d$ и $2p^44d$ в спектрах атома F I и ионов Ne II, Na III и Mg IV. Для атома фтора дана классификация имеющихся экспериментальных уровней энергии конфигураций $2p^43d$ и $2p^44d$. Исправлена классификация некоторых экспериментальных уровней энергии в спектрах Ne II, Na III, Mg IV. Исследовано наложение конфигураций $2s2p^6+2p^43d+2p^43s$. Показано, что для всех состояний конфигурации $2p^43d$, за исключением $2p^43d^2S$, справедливо одноконфигурационное приближение.

В предыдущей статье одного из авторов [1] сообщалось о результатах полуэмпирического расчета длин волн и сил осцилляторов перехода $2p^5-2p^43s$ в спектрах атома и ионов изоэлектронного ряда фтора F I . . . Cu XXI. Настоящая работа продолжает теоретическое изучение изоэлектронного ряда фтора. А именно, в ряду F I, Ne II, Na III и Mg IV рассматривается положение уровней энергии конфигураций $2p^43d$ и $2p^44d$, дается классификация экспериментальных уровней этих конфигураций для атома фтора и изучается наложение конфигураций $2s2p^6+2p^43s+2p^43d$.

Остановимся сначала на уровнях энергии конфигурации $2p^43d$. Конфигурация $2p^43d$ по сравнению с $2p^43s$ значительно более сложная. Первая состоит из 28 уровней, а вторая — из 14 уровней. Конфигурация $2p^43d$ плохо изучена экспериментально в изоэлектронном ряду фтора. Например, для спектра атома фтора, хотя и известны экспериментальные значения некоторых уровней конфигурации $2p^43d$, но до сих пор нет классификации этих уровней энергии. Поэтому полуэмпирический метод расчета, который применялся в предыдущей работе [1], здесь уже не может быть использован с таким же успехом. Чисто теоретический метод, в частности, метод самосогласованного поля Хартри—Фока, тоже не дает здесь положительного эффекта, поскольку расхождение между расчетными значениями энергии и экспериментальными очень большое.

При расчете уровней энергии конфигурации $2p^43d$ нами применялся комбинированный метод, сочетающий в себе полуэмпирический и чисто теоретический методы. Суть этого метода в следующем. Полуэмпирический метод, в основе которого лежит схема промежуточной связи, применяется к тому представителю (атому или иону) изоэлектронного ряда, для которого надежно известны и классифицированы экспериментальные уровни изучаемой конфигурации. По методу наименьших квадратов находят экспериментальные значения интегралов, которые входят в матрицу энергии конфигурации. Далее, к этому же элементу применяется чисто теоретический метод (в данном случае метод самосогласованного поля Хартри—Фока) и определяются теоретические значения этих интегралов. Между теоретическими и экспериментальными значениями интегралов имеет место некоторое различие, которое фиксируется масштабными множителями. Далее, значения масштабных множителей полагаются постоянными в пре-

делах изучаемого ряда. Полученные значения масштабных множителей используются при нахождении величин слетеровских интегралов F^k и G^k , а также множителя спин-орбитального взаимодействия ξ_{nl} для интересующих нас атомов и ионов ряда. Начальные значения F^k , G^k и ξ_{nl} определяются посредством радиальных волновых функций, вычисленных по методу самосогласованного поля Хартри—Фока. В настоящей работе вычисление радиальных волновых функций осуществлялось по методу самосогласованного поля Хартри—Фока по программе расчета на ЭВМ, разработанной Каразия, Богдановичем и Юцисом [2].

Перейдем теперь непосредственно к применению комбинированного метода к расчету уровней энергии конфигурации $2p^43d$. В рассматриваемом изоэлектронном ряду фтора хорошо изучен экспериментально лишь один представитель ряда, а именно, первый ион неона. В работе Перссона и Минхагена [3] проведено детальное исследование спектра Ne II и для некоторых уровней конфигурации $2p^43d$ сделана ревизия ранней классификации [4]. Эта работа [3] была нами взята за основу при расчете уровней энергии конфигурации $2p^43d$.

Для конфигурации p^4d была получена полная матрица энергии, включающая электростатическую и спин-орбитальную энергии, кроме того, в диагональные члены вводилась еще поправка $\alpha L(L+1)$. Полная матрица энергии 28-го порядка распадается на пять субматриц: две восьмого (для $J=5/2$ и $J=3/2$), две пятого ($J=7/2$ и $J=1/2$) и одна второго порядка ($J=9/2$). В матрицу энергии входят восемь неизвестных величин: $A = \sum (F^0(p, p) + F^0(p, d))$, $F_{pp}^2 = F^2(p, p)$, $F_{pd}^2 = F^2(p, d)$, $G^1 = G^1(p, d)$, $G^3 = G^3(p, d)$, ξ_{2p} , ξ_{3d} и α . Эти величины для Ne II были найдены двумя способами: а) из экспериментальных значений уровней энергии конфигурации $2p^43d$ по методу наименьших квадратов, б) чисто теоретически (за исключением параметров A и α) — посредством радиальных волновых функций, найденных по методу самосогласованного поля Хартри—Фока. Значения этих параметров, найденных методом наименьших квадратов по экспериментальным уровням энергии конфигурации $2p^43d$ Ne II, следующие (в обратных сантиметрах): $A = 336\ 764$, $F_{pp}^2 = 95\ 375$, $F_{pd}^2 = 4\ 179$, $G^1 = 1\ 203$, $G^3 = 839$, $\xi_{2p} = 622$, $\xi_{3d} = 8$ и $\alpha = 659$. При нахождении величин параметров методом наименьших квадратов уровни $(^1D)^2S_{1/2}$ и $D_{3/2, 5/2}$ были исключены из минимизации, поскольку было обнаружено значительное систематическое расхождение между расчетными значениями энергии этих уровней и экспериментальными. Значения тех же величин (за исключением A и α), найденных чисто теоретическим методом, следующие (в обратных сантиметрах): $F_{pp}^2 = 114\ 565$, $F_{pd}^2 = 3\ 928$, $G^1 = 1\ 295$, $G^3 = 722$, $\xi_{2p} = 832$ и $\xi_{3d} = 1.5$. Отсюда видно, что между величинами F^k , G^k и ξ_{nl} , найденными полуэмпирически и чисто теоретически, имеется некоторое различие. Это различие фиксировалось нами при помощи масштабных множителей: $f_1 = 0.832$, для F_{pp}^2 , $f_2 = 1.063$ для F_{pd}^2 и для G^1 и G^3 соответственно $g_1 = 0.929$ и $g_3 = 1.162$. Если умножить их на соответствующие теоретические F^k и G^k , то получим полуэмпирические величины F^k и G^k .

Дальнейшие вычисления сводились к следующему: для конфигурации $2p^43d$ атома F I и ионов Na III, Mg IV определялись теоретические значения интегралов F^k и G^k , затем при помощи масштабных множителей находились полуэмпирические F^k и G^k ; для ξ_{3d} брались теоретические значения, а для ξ_{2p} — средние между теоретическими и полуэмпирическими величинами, полученными ранее [1]. Далее определялись полные матрицы энергии в численном виде и осуществлялась их диагонализация. Аналогичная процедура использовалась и при вычислении уровней энергии конфигурации $2p^44d$. Причем значения масштабных множителей, указанные выше, принимались справедливыми и для конфигурации $2p^44d$. Величины параметров (в обратных сантиметрах), которые использовались при расчете уровней энергии конфигураций $2p^43d$ и $2p^44d$, даны в табл. 1.

Результат вычисления уровней энергии конфигураций $2p^43d$ и $2p^44d$ в спектрах атома F I и ионов Ne II, Na III и Mg IV представлен в табл. 2.

Таблица 1

Значения параметров A , F_{pp}^2 , F_{pd}^2 , G^1 , G^3 , ξ_{2p} , ξ_{3d} , ξ_{4d} и α (в см^{-1}) для конфигураций $2p^43d$ и $2p^44d$

Параметр	F I		Ne II	Na III		Mg IV	
	$2p^43d$	$2p^44d$	$2p^44d$	$2p^43d$	$2p^44d$	$2p^43d$	$2p^44d$
A	174456	179853	358660	530850	580800	755380	844600
F_{pp}^2	78525	78525	95450	111950	112050	128300	128500
F_{pd}^2	722	307	1770	10370	4278	18240	7250
G^1	68.2	39.6	660	4503	2293	9678	4585
G^3	47.2	27.5	464	3168	1627	6842	3280
ξ_{2p}	347	347	622	1200	1200	1900	1900
ξ_{3d}	0.14	—	—	6	—	17	—
ξ_{4d}	—	0.05	0.6	—	3	—	7
α	520	520	660	750	750	880	880

Расчетные значения энергии ($E_{\text{рас.}}$) сравниваются с экспериментальными ($E_{\text{эксп.}}$) только для атома F I и иона Ne II (конфигурация $2p^43d$). Для атома фтора экспериментальные данные взяты из таблиц Мур [4]. К сожалению, пока еще нет полных сведений об экспериментальных уровнях энергии конфигураций $2p^43d$ и $2p^44d$ атома F I. Имеющиеся в таблицах Мур неполные данные по энергии классифицированы лишь частично (4D - и 4F -термы), да и то в конфигурации $2p^44d$ экспериментальные значения энергии 133 614 и 133 972 см^{-1} ошибочно отнесены к $4d^4D_{3/2}$ и $4d^4F_{3/2}$. Приведенный в работе расчет уровней энергии конфигураций $2p^43d$ и $2p^44d$ атома F I позволил классифицировать все имеющиеся в таблицах Мур экспериментальные уровни, относящиеся к этим конфигурациям атома фтора. Как видно из табл. 2, согласие расчетных значений энергии с экспериментальными очень хорошее.

Для иона Ne II экспериментальные данные по энергии (конфигурация $2p^43d$) взяты, как уже говорилось выше, из работы [4] с учетом ревизии работы [3]. Сравнение их с расчетными величинами показывает (табл. 2), что только для двух термов (4D) 2S и (1S) 2D имеет место заметное расхождение между теорией и экспериментом. Расчетное значение энергии (1D) $^2S_{1/2}$ на 1189 см^{-1} меньше, чем экспериментальное, а $E_{\text{рас.}}$ (1S) $^2D_{3/2, 5/2}$ больше $E_{\text{эксп.}}$ на $\sim 8400 \text{ см}^{-1}$. Причина этого расхождения стала очевидной после изучения влияния конфигурационного взаимодействия на состояния 2S и 2D конфигурации $2p^43d$. Далее будет показано, что состояние $2p^43d^2S$ смешивается с состояниями $2p^43s^2S$ и $2s2p^6^2S$. Учет этого наложения приводит к значительному уменьшению расхождения между $E_{\text{рас.}}$ и $E_{\text{эксп.}}$. Однако для состояния $2p^4(1S)3d^2D$ влияние взаимодействия конфигураций незначительно, учет этого влияния приводит к небольшому изменению $E_{\text{рас.}}$. Поэтому такое большое расхождение между теорией и экспериментом для (1S) 2D не может быть обусловлено конфигурационным взаимодействием. На самом деле, как показал наш расчет уровней энергии конфигурации $2p^44d$, экспериментальные значения энергии 327 955 и 327 968 см^{-1} неправильно отнесены в работе [4] к конфигурации $2p^43d$. Правильная классификация этих экспериментальных уровней — $2p^4(1S)4d^2D_{3/2, 5/2}$.

Для конфигурации $2p^44d$ Ne II и для последующих ионов Na III и Mg IV в табл. 2 приведены только расчетные значения энергии. Частично это обусловлено недостаточностью экспериментальных данных, частично желанием не загромождать таблицу. Укажем здесь только, что классификация экспериментальных значений энергии уровней (3P) $^2F_{3/2}$ и (3P) $^2D_{3/2}$ конфигурации $2p^43d$ в спектрах Na III и Mg IV дана в таблицах Мур [4] ошибочно, на самом деле экспериментальные значения энергии этих уровней необходимо поменять местами.

Таблица 2

Уровни энергии (в см⁻¹) конфигураций $2p^43d$ и $2p^44d$ атома F I и ионов Ne II, Na III и Mg IV

Уровень	F I				Ne II			Na III		Mg IV		
	$2p^43d$		$2p^44d$		$2p^43d$		$2p^44d$	$2p^43d$	$2p^44d$	$2p^43d$	$2p^44d$	
	$E_{рас.}$	$E_{эксп.}$	$E_{рас.}$	$E_{эксп.}$	$E_{рас.}$	$E_{эксп.}$	$E_{рас.}$	$E_{рас.}$	$E_{рас.}$	$E_{рас.}$	$E_{рас.}$	
$(^3P) ^4D$	7/2	128066	128065	133541	133545	279159	279139	301753	460182	512479	670405	764504
	5/2	128088	128089	133552	133558	279230	279221	301806	460339	512591	670647	764681
	3/2	128122	128123	133572	133578	279331	279327	301900	460545	512794	670973	765013
	1/2	128185	128186	133913	133911	279426	279425	302013	460719	513014	671245	765364
$(^3P) ^4F$	9/2	128207	128220	133596	133606	280088	280175	302108	462538	513358	674585	766002
	7/2	128516	128515	133926	133924	280257	280265	302688	463044	513724	675461	766686
	5/2	128528	128526	133935	133933	280725	280800	302787	463519	514161	676228	767465
	3/2	128610	128613	134112	134092	280800	280949	302901	463881	514785	676759	768286
$(^3P) ^2F$	7/2	128219	128221	133604	133607	280691	280703	302225	464083	514579	677579	768076
	5/2	128714	128713	134107	134085	281093	281028	303132	464544	514895	678855	768942
$(^3P) ^2D$	5/2	128139	128141	133579	133584	280315	280271	302320	465620	515766	681056	770427
	3/2	128215	128221	133616	133625	280511	280476	302432	465242	515276	680469	769598
$(^3P) ^4P$	5/2	128604	128607	133965	133966	281278	281174	302906	464121	514107	678547	768609
	3/2	128516	128524	133920	133920	280965	280992	302782	464443	514336	677883	767707
	1/2	128320	128339	133648	133644	280726	280771	302426	464966	515077	677337	767259

Таблица 2 (продолжение)

Уровень	F I				Ne II		Na III			Mg IV		
	2p ^{3d}		2p ^{4d}		2p ^{3d}		2p ^{4d}	2p ^{3d}	2p ^{4d}	2p ^{3d}	2p ^{4d}	
	Е _{рас.}	Е _{эксп.}	Е _{рас.}	Е _{эксп.}	Е _{рас.}	Е _{эксп.}	Е _{рас.}	Е _{рас.}	Е _{рас.}	Е _{рас.}	Е _{рас.}	
^(3P) 2P {	3/2	128728	128699	133971	133972	281793	281723	303331	466513	515430	682975	771312
	1/2	128518	—	133606	133614	281422	281335	302891	467133	516351	682390	769796
^(1D) 2G {	9/2	149197	—	154654	—	305378	305366	327760	491859	543463	708084	800775
	7/2	149196	—	154654	—	305360	305367	327758	491847	543457	708049	800760
^(1D) 2P {	3/2	149160	—	154642	—	305469	305569	327853	492784	543966	710787	801942
	1/2	149160	—	154642	—	305456	305584	327852	492632	543940	710081	801834
^(1D) 2D {	5/2	149347	—	154720	—	306315	306246	328182	494483	544613	712876	802720
	3/2	149347	—	154720	—	306322	306265	328190	494376	544562	713240	802885
^(1D) 2F {	7/2	149438	—	154756	—	306708	306690	328310	495037	544734	713537	802871
	5/2	149438	—	154756	—	306691	306689	328308	495013	544723	713485	802860
^(1D) 2S	1/2	149027	—	154587	—	304824	306013	327608	491313	543469	708059	801153
^(1S) 2D {	5/2	174438	—	179843	—	336356	327955	358424	529302	579974	752085	842954
	3/2	174438	—	179843	—	336342	327968	358425	529321	579985	752142	842990

Следующий этап теоретического изучения спектров атома F I и ионов Ne II, Na III, Mg IV — выяснение справедливости одноконфигурационного приближения для конфигурации $2p^4 3d$. Для этой цели исследовалось взаимное влияние близлежащих конфигураций одинаковой четности, а именно, $2s2p^6 + 2p^4 3s + 2p^4 3d$. При учете влияния наложения конфигураций необходимо знать недиагональные матричные элементы оператора электростатического взаимодействия на состояниях, относящихся к одинаковым термам взаимодействующих конфигураций. Были вычислены соответствующие матричные элементы. Они определяются в основном радиальными кулоновскими интегралами R^k . В табл. 3 приведены их значения (в обратных сантиметрах), при нахождении которых были использованы радиальные волновые функции, найденные методом самосогласованного поля Хартри—Фока.

Таблица 3

Радиальные кулоновские интегралы R^k (в см^{-1})

Ион	$R^1(2p, 2p; 2s, 3s)$	$R^1(2p, 2p; 2s, 3d)$	$R^1(2p, 3s; 3d, 2p)$	$R^2(2p, 3s; 2p, 3d)$
F I	5487	-2480	100	1427
Ne II	11193	-11852	170	5048
Na III	16680	-25460	-17	8120
Mg IV	21947	-39505	-1295	11412

Для атома F I и ионов Ne II, Na III, Mg IV для указанных выше конфигураций были получены матрицы электростатической энергии состояний с одинаковыми L и S . Диагонализация этих матриц энергии позволила получить коэффициенты наложения, квадраты которых характеризуют степень перемешивания состояний с одинаковыми L и S . Размеры статьи не позволяют привести здесь полностью всю матрицу коэффициентов наложения для рассматриваемого случая. Ограничимся только той частью матрицы, которая характеризует перемешивание состояний 2S , 2D , 2P и 4P конфигурации $2p^4 3d$ с соответствующими состояниями конфигураций $2s2p^6$ и $2p^4 3s$. Значения этих коэффициентов наложения приведены в табл. 4.

Таблица 4

Коэффициенты наложения состояний 2S , 2D , 2P и 4P конфигурации $2p^4 3d$ с соответствующими состояниями конфигураций $2s2p^6$ и $2p^4 3s$

Ион	2S			2D			
	$2p^4 3d$	$2p^4 3s$	$2s2p^6$	$2p^4 ({}^1D) 3d$	$2p^4 ({}^3P) 3d$	$2p^4 ({}^1S) 3d$	$2p^4 ({}^1D) 3s$
F I	0.900	0.406	0.158	0.9998	0.0014	0.008	0.018
Ne II	0.986	0.116	-0.117	0.999	0.020	0.033	0.027
Na III	0.991	0.092	-0.096	0.996	0.067	0.058	0.029
Mg IV	0.992	0.093	-0.086	0.987	0.131	0.081	0.033

Ион	2P			4P	
	$2p^4 ({}^3P) 3d$	$2p^4 ({}^1D) 3d$	$2p^4 ({}^3P) 3s$	$2p^4 ({}^2P) 3d$	$2p^4 ({}^3P) 3s$
F I	0.9999	-0.00001	0.0022	0.9999	0.0027
Ne II	0.9997	0.0001	-0.022	0.9997	-0.023
Na III	0.9997	-0.00001	-0.025	0.9997	-0.023
Mg IV	0.9995	-0.001	-0.032	0.9997	-0.024

В этой таблице (в верхней ее части) даны коэффициенты наложения для состояний 2S и для состояний 2D , в нижней части — для состояний 2P и 4P . Табл. 4 наглядно иллюстрирует влияние межконфигурационного взаимодействия для $2p^43d$. Из всех состояний конфигурации $2p^43d$ наиболее сильное влияние конфигурационного взаимодействия проявляется для состояния 2S . Особенно это заметно у атома фтора. Вклад $2p^43s\ ^2S$ в образование состояния $2p^43d\ ^2S$ здесь $\sim 16.5\%$, а вклад $2s2p^6\ ^2S \sim 2.5\%$. Для ионов Ne II, Na III и Mg IV влияние конфигурационного взаимодействия на $2p^43d\ ^2S$ уменьшается, особенно со стороны $2p^43s\ ^2S$. Для состояний 2D конфигурации $2p^43d$ влияние наложения конфигурации $2p^43s$ незначительно, с ростом степени ионизации оно немного растет. Для состояний 2P и 4P конфигурации $2p^43d$, как видно из табл. 4, влияние конфигурационного взаимодействия со стороны $2p^43s$ очень мало. Таким образом, можно сделать вывод, что для конфигурации $2p^43d$, за исключением состояния $^2S_{1/2}$, справедливо одноконфигурационное приближение.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить глубокую благодарность П. Богдановичу, Р. Каразия и А. Юцису за предоставление программы расчета на ЭВМ радиальных волновых функций методом самосогласованного поля Хартри—Фока.

Литература

- [1] П. Ф. Груздев. Опт. и спектр., 30, 585, 1971.
- [2] R. Karaziya, P. Bogdanovicius, A. Jucys. Acta Physica Hungarica, 27, 467, 1969.
- [3] W. Persson, L. Minnhagen. Ark. Fys., 37, 273, 1968.
- [4] C. E. Moore. Atomic Energy Levels Nat. Bur. Standards, Circ., 467, vol. 1, 1949.

Поступило в Редакцию 15 февраля 1971 г.