

УДК 539.184 : 546.668-128

УЗКИЕ НИЗКОЛЕЖАЩИЕ СОСТОЯНИЯ
ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ИОНА Yb^- Е. В. Видолова-Ангелова, Л. Н. Иванов, Е. П. Иванова
и В. С. Летохов

Рассчитаны положения и оценены ширины низколежащих состояний иона Yb^- . Предсказывается существование набора долгоживущих автоионизационных состояний с энергией возбуждения до 2.5 эВ. Автоионизационный распад некоторых из этих состояний должен сопровождаться интенсивным радиационным распадом, что упрощает их экспериментальное наблюдение. Все узкие состояния иона Yb^- и близких к нему по свойствам ионам тяжелых элементов условно разделены на три группы с ширинами $\Gamma < 10 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma < 1 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma < 0.01 \text{ см}^{-1}$. Для иона Yb^- предсказывается существование одного anomalно узкого состояния с $\Gamma < 0.01 \text{ см}^{-1}$. Указаны регулярные физические причины существования состояний каждой из групп в ионах тяжелых элементов.

Введение

Известно, что спектры отрицательно заряженных атомных ионов очень бедны. Для большинства элементов известно не более одного связанного состояния однозарядного иона. Возможность существования хотя бы одного возбужденного связанного состояния отрицательного иона для конкретного элемента всегда представляет предмет особого исследования.

Известно, однако, что кроме связанных состояний отрицательные ионы могут обладать также автоионизационными состояниями (АС) [1^{-7}]. Если распад АС запрещен какими-либо правилами отбора, то такое состояние является квази-стационарным и может проявляться в спектрах как связанное. Попытки наблюдать такие состояния экспериментально до недавнего времени оканчивались неудачей [5]. Недавно Бунге рассчитал [6] характеристики квазистационарных состояний $1s2s2p^2 \text{ } ^5P$ и $1s2r^3 \text{ } ^5S$ иона Li^- . Эти уровни лежат ниже уровней $1s2s2p$ и $1s2r^3$ нейтрального атома. Автоионизационный распад по схеме $1s2l_1 2l_2 2l_3 \rightarrow 1s^2 2l_1 + kl_4$ запрещен в нерелятивистском пределе условием сохранения полного спинового момента системы. В [7] экспериментальным методом пучок-фольга наблюдался радиационный переход между этими состояниями. Это — первое наблюдение радиационного перехода между возбужденными уровнями атомного иона.

Однако состояния такого типа все же редки для легких ионов, а энергия возбуждения довольно велика, что затрудняет их использование в лазерной спектроскопии.

В наших предыдущих работах [8-10] указывалось, что тяжелые атомы обладают богатым набором узких АС, связанных с возбуждением валентной оболочки. Ширины таких состояний быстро падают с ростом атомного номера z ($\Gamma \sim z^{-2}$). Так, для атома Yb ширины АС с двукратно возбужденной валентной оболочкой $\Gamma < 10 \text{ см}^{-1}$. Существует целый набор состояний, распад которых обусловлен только релятивистскими эффектами, и для них $\Gamma < 1 \text{ см}^{-1}$. Положения и ширины этих состояний были рассчитаны теоретически [8]. Результаты расчета подтверждены экспериментально [9, 10]. Кроме этих АС для тяжелых атомов предсказывается наличие anomalно узких АС с шириной $\Gamma < 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Особая стабильность этих состояний может быть связана с тем, что их распад обусловлен только релятивистской связью с континуумом. Другой причиной

$$(2) \quad \varepsilon_{(1)W} = \varepsilon_{(1)I_1 I_2 I_3} + \varepsilon_{(2)I_1 I_2 I_3} + \varepsilon_{(3)I_1 I_2 I_3},$$

Здесь $M^{(0)}$ — энергия остова, не зависящая от состояния валентной оболочки. Более того, эта величина не зависит от числа валентных электронов и определяется лишь уровнем отсчета всех энергий. Мы положили $M^{(0)} = 0$. $M^{(1)}$ — сумма энергий не взаимодействующих друг с другом валентных электронов. Для трехэлектронного состояния $n_1 n_1' n_2 n_2' n_3 n_3'$

$$(1) \quad \frac{2}{3}M + \frac{2}{3}M + \frac{2}{3}M + \frac{2}{3}M = \frac{2}{3}M$$

Как и в [8], используется метод релятивистской теории возмущений (ТВ) с модельными нулевым приближением. Расчет ведется с самого начала в пред-
ставлении ij -схемы связывания одноэлектронных моментов. Переход к про-
межуточной схеме проводится при диагонализации энергетической матрицы, рас-
считанной между всеми рассмотренными здесь АС. Матричные элементы M_{ik}
энергетической матрицы представляются в виде

М е т о дъ р а с ч е т а

Результаты расчета энергий переходов следует рассматривать как качественные. Ошибка в энергиях переходов порядка 10^3 см^{-1} . Точнее рассчитана только структура термов; здесь ошибка — около 5%. Схема расчета автоматизирована [8]. Для ширины стандартной и описана в [8]. Для ширины стандартной и описана в [8].

[illegible]

Расчет показывает, что основным является состояние $6s^2p$ иона Yb . Это состояние стационарно. Большинство состояний $6s6p^2$ и состояний $6s6p5d$ иона Yb лежат ниже состояний $6s6p$ атома Yb , а часть состояний $6s5d^2$ иона лежат ниже состояний $6s5d$ атома Yb . Этим гарантирована устойчивость указанных состояний иона относительно диссоциации. В то же время все эти состояния лежат выше основного состояния $6s^2$ нейтрального атома и могут распадаться

Рассчет показывает, что все состояния bsn_1n_2 можно разделить на три группы. Состояния первой группы лежат ниже основного состояния $6s^2$ нейтрального атома Yb. Это — связанные состояния иона Yb⁺. Состояния второй группы лежат выше основного состояния $6s^2$, но ниже возбужденных состояний bsn_1l_1 , bsn_2l_2 атома, т. е. атом Yb в состояниях bsn_1l_1 и bsn_2l_2 обладает электронами сродством. Состояния второго типа — автоионизационные: возможны распад $bsn_1l_1n_2 \rightarrow 6s^2 + kl$. Состояния третьей группы лежат выше возбужденного состояния bsn_1l_1 или bsn_2l_2 , т. е. либо в состоянии bsn_1l_1 , либо в состоянии bsn_2l_2 нейтральный атом не обладает электронами сродством. Это — состояния ионизационное состояние. В общем случае получаемые результаты дают лишь возможность определить, существует ли вообще у системы связанное или автоионизационное состояние рассматриваемого типа. Для таких конкретных исследований наш метод вполне применим. О состоянии третьего типа мы будем говорить, что они неуловимы по отношению к диссоциации.

В настоящее время мы предпринимаем расчет положений и ширины всех АС иона $U\text{r}^{+}$, связанных с возбуждением валентной оболочкой. Ион $U\text{r}^{+}$ рассматривается как система трех электронных над остовом. Остов включает все замкнутые электронные оболочки, в том числе оболочку $4f^{14}$.

особой стабильности АС может являться то, что энергетически разрешен только трехэлектронный распад. Все эти состояния лежат в области ниже 15000 см⁻¹ над порогом ионизации. Они легко возбуждаются при последовательном зонном облучении двумя или трех лазерных фотонов. Физические принципы, которые обуславливают богатый спектр узких низколежащих резонансов тяжелых атомов, остаются в силе и для их отрицательных ионов.

ляют взаимодействие валентных электронов друг с другом как непосредственное, так и через поляризуемый остов. Во взаимодействии валентных электронов друг с другом учтена только кулоновская часть. Релятивистские эффекты учтены в волновых функциях и экспериментальных одноэлектронных энергиях $\epsilon(nlj)$, составляющих $M^{(1)}$. Матрица $M^{(2)}$ включает двухэлектронные эффекты, $M^{(3)}$ — трехэлектронные. Известно, что матрица двухэлектронного взаимодействия в трехэлектронной системе $M^{(2)}\langle 3 \rangle$ выражается через матрицу двухэлектронного взаимодействия в двухэлектронной системе $M^{(2)}\langle 2 \rangle$

$$M^{(2)}\langle 3 \rangle = 3\Gamma' (3|2) M^{(2)}\langle 2 \rangle \Gamma (3|2), \quad (3)$$

где Γ — матрица генеалогических коэффициентов, Γ' — транспонированная матрица. Матрица $M^{(2)}$ была построена ранее при расчете спектра нейтрального атома Yb. Заранее были вычислены таблицы генеалогических коэффициентов электронных состояний в представлении jj -связи с неоднородными конфигурациями.

Воспроизведем кратко процедуру расчета матричных элементов $M_{ik}^{(2)}\langle 2 \rangle$ для атома Yb с двумя валентными электронами [8]. В $M^{(2)}\langle 2 \rangle$ полностью учтен первый порядок ТВ. Поправка первого порядка ТВ выражается стандартным образом через релятивистские интегралы Слэтера F_k и G_k . Среди поправок высших порядков можно выделить поправки, связанные с поляризацией остова, и поправки высших порядков к прямому взаимодействию валентных электронов. Поляризация остова учтена модификацией потенциала межэлектронного взаимодействия. Это привело только к переопределению радиальных интегралов в выражении для поправки первого порядка. Поправки высших порядков учтены эффективно: ко всем матричным элементам $M_{ik}^{(2)}$ была добавлена поправка

$$\delta M_{ik}^{(2)} = \alpha [M_{ik}^{(2)}]^2 / |\epsilon|, \quad (4)$$

где ϵ — энергия электрона с более диффузной орбиталью. Подгоночный параметр α , общий для всего спектра, определялся по экспериментальной энергии основного состояния. Выражение (4) имитирует поправку второго порядка ТВ, связанную с экранировкой поля остова одним из валентных электронов.

Трехэлектронные взаимодействия впервые проявляются во втором порядке ТВ. Мы считаем, что вклад трехэлектронного взаимодействия $M^{(3)}\langle 3 \rangle$ можно учесть как поправку к двухэлектронному взаимодействию. Эта поправка связана с экранированием потенциала остова третьим электроном. Рассчитывая матрицу двухэлектронного взаимодействия $M^{(2)}\langle 3 \rangle$ в таком экранированном потенциале, эффективно учтем вклад трехэлектронных взаимодействий. Можно показать, что в этом приближении

$$M^{(3)}\langle 3 \rangle = 3\Gamma' (3|2) \delta M^{(2)}\langle 2 \rangle \Gamma (3|2). \quad (5)$$

Поправка $\delta M^{(2)}\langle 2 \rangle$ рассматривалась выше (4). Таким образом, в выбранном приближении для трехэлектронной системы не нужно производить никаких новых расчетов динамических частей матричных элементов. Необходимо лишь построить энергетическую матрицу с помощью формул (1)–(4) и диагонализировать ее. Заранее можно сказать, что одноэлектронные, двухэлектронные и трехэлектронные вклады в полную энергию состояний равны в среднем — 230000, +140000 и —15000 см⁻¹. Отметим, что учет трехэлектронных взаимодействий оказался существенным для определения устойчивости состояний по отношению к диссоциации иона Yb⁻.

Ширины уровней представляются как мнимая часть энергии. Мнимые части имеются в матрицах $M^{(2)}$ и $M^{(3)}$. Для оценки ширин узких состояний с $\Gamma < 1$ см⁻¹ необходимо рассчитывать мнимые части энергетической матрицы с полным оператором «межэлектронного взаимодействия»

$$e^{i\omega r_{12}} (1 - \alpha_1 \alpha_2) / r_{12}. \quad (6)$$

Вклад второго члена в (6) выражается через радиальные интегралы с малыми компонентами дираковских одноэлектронных функций. Для состояний

с $\Gamma < 1 \text{ см}^{-1}$ вклады первого и второго члена в (6) одного порядка. Это связано со значительной взаимной компенсацией вклады радиальных интегралов с боль- шими компонентами.

О б с у ж д е н и е р е з у л ь т а т о в

В табл. 1 приведены экспериментальные энергии двухатомных состояний атома Yb [11]. Все энергии отсчитаны от энергии основного состояния атома Yb [11]. Видно, что устойчивыми по отношению к диссоциации являются все возбужденные состояния $6s^2nl$ с энергией $E < -148591 \text{ см}^{-1}$, все состояния $6s6p^2$, $6s6p^2$ с энергией $E < -124102 \text{ см}^{-1}$. Для некоторых из возбужденных уровней энергии оказались выше предела диссоциации.

В табл. 2 приведены результаты расчета энергий состояний $6s^2p$, $6s^2d$, $6s6p$ — результаты расчета двухатомных состояний Yb с возбужденным $6s$ электроном. Автоионизационные ширины этих состояний $\Gamma < 10 \text{ см}^{-1}$. В новом состоянии запрещен, если L — нечетно. Этот канал распада открывается лишь при учете релятивистского смещения термов. Это уменьшает ширины уровней ией примерно на порядок. Однако для состояний $6s^2d^2$ Γ энергетически возмо-

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные энергии E связанных состояний атома Yb [11], отсчитанные от энергии основного $4f^{14}$

Конфигурация	J	$-E, \text{ см}^{-1}$	Конфигурация	J	$-E, \text{ см}^{-1}$
$6s^2$	0	148591	$6s^2d$	1	124102
	0	131303		2	123839
	1	130599		3	123320
	2	128881		2	120913
	1	123523			

жен автоионизационный распад $6s^2d^2 \rightarrow 6s6p + kf$ в возбужденное состояние $6s6p$ с последующим радиационным расходом $6s6p \rightarrow 6s^2$. Аналогично в релятивистском пределе запрещен распад состояний $6s6p^2$ $2L_1$ с четным L . Энергии квартовых состояний даны в табл. 4, их ширины $\Gamma < 1 \text{ см}^{-1}$. Автоионизационный распад состояния $6s6p^2d^2$ $4F_{9/2}$ запрещен во всех порядках ТВ, если учитывать только кулоновскую часть взаимодействия валентных электронов между собой. Распад этого состояния обусловлен нерелятивистским смещением его непосредственно с континуумом. Соответствующий матричный элемент рассчитывается с помощью малых компонент функций Лира для орбиталей валентных электронов. Оценочный расчет показал, что $\Gamma(6s6p^2d^2 4F_{9/2}) < 0.01 \text{ см}^{-1}$.

Т а б л и ц а 2

Энергии возбужденных $6s^2p$ и $6s^2d$ состояний атома Yb, отсчитанные от энергии основного $4f^{14}$

Конфигурация	J	$-E, \text{ см}^{-1}$	Конфигурация	J	$-E, \text{ см}^{-1}$
$6s^2p$	1/2	159600	$6s^2d$	3/2	146400 *
	3/2	157200		5/2	146000 *

Примечание. * Состояния неустойчивы по отношению к диссоциации

2 Оптика и спектроскопия, т. 54, вып. 4

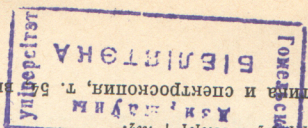


Таблица 3

Энергии дублетных автоионизационных состояний иона Yb^- ,
отсчитанные от энергии остова

Конфигурация	Терм	<i>J</i>	— <i>E</i> , см ^{−1}	Γ, см ^{−1}	Конфигурация	Терм	<i>J</i>	— <i>E</i> , см ^{−1}	Γ, см ^{−1}
6s6 <i>p</i> ²	² <i>P</i>	1/2	137600	< 1	6s6 <i>p</i> 5 <i>d</i>	² <i>F</i>	5/2	136600	< 10
		3/2	135700	< 1			7/2	134100	< 10
	² <i>D</i>	3/2	136000	< 10		² <i>P</i>	1/2	133200	< 10
		5/2	135600	< 10			3/2	134700	< 10
6s5 <i>d</i> ²	² <i>S</i>	1/2	130100 *	< 10		² <i>D</i>	3/2	132900	< 1
	² <i>F</i>	5/2	128600				5/2	128900 *	
		7/2	83300 *			² <i>F</i>	5/2	129700 **	
	² <i>G</i>	7/2	123600 **				7/2	126100 *	
		9/2	124400 **			² <i>P</i>	1/2	125500 *	
	² <i>D</i>	3/2	121900 *				3/2	124300 *	
		5/2	120200 *			² <i>D</i>	3/2	120300 *	
	² <i>P</i>	1/2	120500 *				5/2	98300 *	
		3/2	120100 *						
	² <i>S</i>	1/2	110100 *						

Примечание. * Состояния неустойчивы по отношению к диссоциации $6sn_1l_1n_2l_2 \rightarrow 6sn_1l_1 + kl_2$.
** Точность расчета не позволяет определить устойчивость состояния по отношению к диссоциации.

Таблица 4

Энергии кваттетных автоионизационных состояний, отсчитанные от энергии остова $4f^{14}$

Конфигурация	Терм	J	$-E, \text{см}^{-1}$	$\Gamma, \text{см}^{-1}$	Конфигурация	Терм	J	$-E, \text{см}^{-1}$	$\Gamma, \text{см}^{-1}$	
$6s6p^2$	4P	1/2	143900	< 1	$6s6p5d$	4F	3/2	140200	< 1	
		3/2	143000	< 1			5/2	138900	< 1	
		5/2	141600	< 1			7/2	140000	< 1	
$6s5d^2$	4F	3/2	124500 **	< 1			9/2	136000	< 0.01	
		5/2	123200 **	4D		1/2	136500	< 1		
		7/2	119300 *			3/2	136400	< 1		
		9/2	118500 *			5/2	134000	< 1		
		1/2	118900 *			7/2	132600 **	—		
	4P	3/2	118800 *	4P		1/2	128400 **	—		
		5/2	91400 *			3/2	128400 **	—		
						5/2	110600 *	—		

Примечание. * Состояния неустойчивы по отношению к диссоциации $6sn_1l_1n_2l_2 \rightarrow 6sn_1l_1 + kl_2$.
** Точность расчета не позволяет определить устойчивость состояния по отношению к диссоциации.

Литература

- [1] A. K. Bhatia. Phys. Rev., A9, 9, 1974.
- [2] C. Foglia. Phys. Lett., A46, 277, 1973.
- [3] C. A. Nicolaides, D. R. Beck. J. Chem. Phys., 66, 1982, 1977.
- [4] A. V. Bunge, C. F. Bunge, Phys. Rev., A19, 452, 1979.
- [5] B. Hird, S. P. Ali. Can. J. Phys., 57, 867, 1979.
- [6] C. F. Bunge. Phys. Rev., A22, 1, 1980.
- [7] S. Mannervik, G. Astner, M. Kisielinski. J. Phys., B, 13, L441, 1980.
- [8] Е. П. Видолова-Ангелова, Л. Н. Иванов, Е. П. Иванова. Опт. и спектр., 50, 243, 1981.
- [9] Г. И. Беков, Е. П. Видолова-Ангелова, Л. Н. Иванов, В. С. Летохов, В. И. Мишин. ЖЭТФ, 80, 866, 1981.
- [10] G. I. Bekov, E. P. Vidolova-Angelova, L. N. Ivanov, V. S. Letokhov, V. I. Mishin. Opt. Commun., 35, 194, 1980.
- [11] W. C. Martin, R. Zalubas, L. Hagan. Atomic Energy Levels. The rare-earth elements. NBS, Washington, 1978.

Поступило в Редакцию 24 июня 1981 г.