

УДК 539.184.2 : 546.56

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ
 $3d^9 4s^2 {}^2D$ ТЕРМА
 В ИЗОЭЛЕКТРОННОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ CuI

Шестаков А. Ф.

Проведен расчет тонкой структуры $3d^9 4s^2 {}^2D$ терма в изоэлектронной последовательности CuI в третьем порядке теории возмущений по $1/Z$ для полурелятивистского гамильтониана в хартри-фоковском приближении. К найденным величинам расщепления добавлен вклад брейтовского взаимодействия, вычисленный с использованием нормированных релятивистских хартри-фоковских функций первого порядка по $1/Z$ и вклад радиационного смещения уровней в экранированном водородном приближении. Теоретическое значение тонкого расщепления хорошо согласуется с экспериментальной величиной уже начиная с первых членов изоэлектронной последовательности CuI, включая ион Ni⁻.

Тонкое расщепление атомных термов является существенно релятивистским эффектом. Теоретический расчет измеренных интервалов тонкой структуры позволяет проверить качество применяемой релятивистской теории. Знание интервалов тонкой структуры в тех случаях, когда отсутствуют экспериментальные данные, практически важно для целей идентификации спектров многозарядных ионов. При больших степенях ионизации переходы между компонентами тонкой структуры располагаются в оптической области спектра. Они удобны для наблюдения и успешно применяются для диагностики высокотемпературной плазмы [1]. Указанные переходы являются магнитно-дипольными и для оценки их вероятностей W достаточно знать только частоту перехода ω , так как в нерелятивистском пределе [2]

$$W(nlj, nlj-1) = \frac{\omega^3}{3\hbar c^3} (ze a_0)^2 \frac{\left(j+l+\frac{3}{2}\right)\left(-j+l+\frac{3}{2}\right)\left(j-l+\frac{1}{2}\right)\left(j+l-\frac{1}{2}\right)}{4j(j+1)}$$

Традиционный подход для изучения тонкой структуры термов заключается в использовании релятивистского метода Хартри—Фока—Дирака в одноконфигурационной или многоконфигурационной формулировке [3, 4]. Однако в отношении расчетов ионов изоэлектронных последовательностей очевидными преимуществами обладает теория возмущений по межэлектронному взаимодействию, поскольку, с одной стороны, происходит относительное уменьшение взаимодействия электронов друг с другом с ростом заряда ядра Z и, с другой стороны, возможна эффективная оценка неучтенных членов высших порядков теории возмущений на основе известного характера их аналитической зависимости от Z .

В [5-7] на основе использования штурмовского разложения релятивистской кулоновской функции Грина был развит подход для расчета релятивистской хартри—фоковской энергии атомной системы в третьем порядке теории возмущений по электростатическому взаимодействию электронов.

В этом подходе нулевым гамильтонианом $H_0 = \sum_i H_D(i)$ является сумма гамильтонианов Дирака для точечного ядра $H_D(i) = c\alpha(i) \mathbf{p}(i) + c^2\beta(i) - Z/r_i$, а возмущение — хартри—фоковская часть нерелятивистского межэлектронного взаимодействия $\sum_{i < j} 1/r_{ij}$. К найденной энергии третьего порядка добавля-

ются энергия брейтовского взаимодействия электронов ΔE_B , рассчитанная на нормированных релятивистских хартри—фоковских функциях первого порядка,

$$\Delta E_B = \left\langle \Psi_1^{\text{RHF}} \left| -\frac{1}{2} \sum_{i < j} \left[\frac{\alpha(i) \alpha(j)}{r_{ij}} + \frac{(\alpha(i) \mathbf{r}_{ij})(\alpha(j) \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^3} \right] \right| \Psi_1^{\text{RHF}} \right\rangle \quad (1)$$

и радиационное смещение уровней ΔE_L в экранированном водородном приближении. Как продемонстрировано в [5], замена точной релятивистской хартри—фоковской функции Ψ_1^{RHF} на приближенную Ψ_1^{RHF} незначительно сказывается на величине ΔE_B .

Величины лэмбовских сдвигов одноэлектронных состояний nlj рассчитываются приближенно по известным коэффициентам разложения в ряд по $Z\alpha$, $\ln(Z\alpha)$ для $\Delta E_L(nlj)$ [8] с учетом результатов точного расчета [9] для некоторых состояний с помощью специальной интерполяционной процедуры. Данные для $\Delta E_L(nlj)$, полученные таким образом, табулированы в [10]. Значения Z при расчете $\Delta E_L(nlj)$ выбирались различными для разных подоболочек в соответствии с факторами экранирования по данным для орбитальных энергий первого и нулевого порядков.

Полная энергия атома является суммой трех указанных вкладов: $E_3^{\text{RHF}} = Z^2 E_0^{\text{R}} + Z \Delta E_1^{\text{RHF}} + \Delta E_2^{\text{RHF}} + (1/Z) \Delta E_3^{\text{RHF}}$, ΔE_B и ΔE_L — в пренебрежении корреляционными поправками и отброшенными членами высших порядков теории возмущений. Разность вычисленных энергий для состояний ионов $3d^2 4s^2 2D_{3/2, 5/2}$ изоэлектронной последовательности CuI представлена в виде суммы соответствующих частичных вкладов

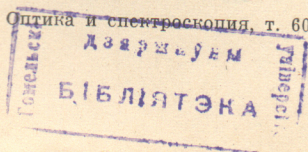
$$\delta = E(2D_{3/2}) - E(2D_{5/2}) = Z^2 \delta_0^{\text{R}} + Z \Delta \delta_1^{\text{RHF}} + \Delta \delta_2^{\text{RHF}} + \frac{1}{Z} \Delta \delta_3^{\text{RHF}} + \Delta \delta_B + \Delta \delta_L. \quad (2)$$

Эти вклады вместе с найденной величиной дублетного расщепления приведены в таблице при $Z = 28 \div 80$. Отдельные вклады в δ допускают эффективную интерполяцию по нескольким опорным значениям. Например, по всему интервалу Z ошибка трехчленной полиномиальной аппроксимации $\Delta \delta_2^{\text{RHF}}$ и $\Delta \delta_3^{\text{RHF}}/Z$ не превышает 20 и 7 см^{-1} соответственно.

Как видно из таблицы, для систем с $Z \sim 29$ происходит существенная компенсация ведущих вкладов, каждый из которых по модулю значительно превосходит δ . Однако расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями относительно невелико $\delta_{\text{exp}} - \delta \sim 250 \text{ см}^{-1} \ll |\Delta \delta_3^{\text{RHF}}/Z|$ и слабо зависит от Z . Данное обстоятельство, по-видимому, является не случайным, а отражает два момента: 1) основной вклад в тонкую структуру дает область движения электрона вблизи ядра, где неэкранированные водородные функции являются хорошим нулевым приближением; 2) учтены все существенно растущие с Z вклады в хартри—фоковскую часть δ . Ведущий неучтенный вклад четвертого порядка $\Delta \delta_4^{\text{RHF}}/Z^2 \sim \text{const}(Z) + O((Z\alpha)^2)$. Заметим, что близость δ к δ_{exp} в условиях сильной компенсации вкладов является типичной для расчетов тонкой структуры в третьем порядке теории возмущений, как это следует из результатов для основного состояния атомов В [6] и F и $2p$ -состояния атома Li [7].

Вследствие отмеченной компенсации для первых членов изоэлектронной последовательности выполняется соотношение $\delta \ll Z^2 \delta_0^{\text{R}}$, однако с ростом Z характер его меняется: $\delta \sim Z^2 \delta_0^{\text{R}}$, поэтому эффективный порядок $k = -\partial \ln \delta / \partial \ln Z$ зависимости тонкого расщепления δ от Z оказывается значительно больше водородного значения ~ 4 . Полученное значение $k \sim 7$ приводит к резкой зависимости вероятности магнитно-дипольного перехода между компонентами тонкой структуры от Z : $W \sim Z^{21}$.

Столь резкая зависимость δ от Z затрудняет непосредственную экстраполяцию δ_{exp} . Для этих целей гораздо больше подходит слабо меняющаяся функция $\delta_{\text{exp}} - \delta$. Знание характера Z -зависимости ошибки расчета по теории возмущений позволяет простым и эффективным способом улучшить точность теоретических предсказаний при больших Z за счет использования экспериментальной информации для нескольких первых членов изоэлектронной последова-



Вклады в тонкую структуру $3d^9 4s^2 \ ^2D$ терма в изоэлектронной последовательности CuI в см^{-1}

Z	$Z^2 R_0$	$Z \Delta_1^{\text{RHF}}$	Δ_2^{RHF}	Δ_3^{RHF}/Z	Δ_B	Δ_L	δ	δ_{cor}	δ_{exp}
28	22333.5	-37178.5	20589.1	-4468.6	-61.9	4.3	1217.9	1479.7	
29	25712.7	-41347.7	22126.3	-4641.6	-82.2	5.2	1772.8	2042.9	1470 ± 100 [14]
30	29463.2	-45822.9	23723.4	-4823.9	-106.0	6.3	2440.7	2719.2	2042.858 [15]
31	33612	-50614	25381	-5002	-134	7.6	3251	3538	2719.2 [15]
32	38185	-55734	27099	-5190	-165	9.1	4204	4500	
33	43213	-61195	28879	-5370	-201	11	5337	5642	
34	48725	-67009	30722	-5553	-242	13	6656	6970	4503 [15]
35	54750	-73187	32638	-5745	-228	15	8173	8496	
36	61322	-79742	34597	-5936	-338	18	9920	10252	
37	68471	-86687	36631	-6127	-395	21	11914	12255	
38	76232	-94034	38731	-6321	-457	25	14177	14528	
39	84640	-101796	40898	-6523	-525	29	16723	17083	
40	93730	-109985	43131	-6724	-600	34	19586	19956	
41	103539	-118615	45433	-6926	-681	39	22790	23170	
42	114106	-127698	47803	-7131	-770	45	26355	26745	
43	125468	-137249	50245	-7341	-865	52	30309	30709	
44	137665	-147281	52756	-7552	-969	59	34679	35089	
45	150740	-157808	55341	-7770	-1080	67	39490	39911	
46	164733	-168843	57998	-7987	-1199	77	44780	45211	
47	179690	-180401	60731	-8213	-1327	87	50566	51008	
48	195653	-192496	63538	-8435	-1464	98	56894	57347	
49	212669	-205142	66423	-8665	-1611	111	63785	64249	
50	230785	-218356	69385	-8898	-1766	124	71275	71750	
51	250048	-232151	72427	-9134	-1932	139	79398	79884	
52	270508	-246543	75550	-9376	-2108	156	88188	88685	
53	292216	-261547	78755	-9621	-2295	174	97682	98191	
54	315222	-277180	82043	-9871	-2493	194	107915	108435	
55	339581	-293457	85417	-10123	-2702	215	118931	119463	
56	365345	-310395	88877	-10383	-2923	239	130761	131305	
57	392572	-328010	92425	-10644	-3156	264	143450	144066	
58	421316	-346320	96063	-10912	-3401	292	157037	157605	
59	451638	-365341	99792	-11185	-3660	321	171565	172145	
60	483595	-385092	103615	-11462	-3932	354	187077	187670	
61	517249	-405590	107533	-11747	-4218	388	203615	204220	
62	552661	-426353	111548	-12035	-4518	426	221229	221847	
63	589897	-448899	115661	-12330	-4832	466	239962	240592	
64	629019	-471749	119876	-12631	-5162	510	259864	260507	
65	670096	-495421	124193	-12938	-5507	557	280979	281635	
66	713194	-519935	128616	-13250	-5868	607	303363	304032	
67	758384	-545311	133145	-13570	-6246	661	327063	327746	
68	805735	-571569	137785	-13896	-6640	718	352133	352829	
69	855320	-598731	142536	-14230	-7052	780	378674	379334	
70	907213	-626818	147402	-14569	-7482	846	406593	407316	
71	961491	-655852	152385	-14917	-7931	917	436094	436831	
72	1018230	-685855	157488	-15272	-8398	993	467186	467937	
73	1077507	-716850	162713	-15636	-8884	1074	499923	500688	
74	1139406	-748861	168064	-16007	-9391	1160	534369	535148	
75	1204005	-781911	173542	-16387	-9918	1252	570583	571376	
76	1271390	-816025	179152	-16775	-10466	1350	608625	609433	
77	1341647	-851228	184896	-17173	-11036	1454	648560	649382	
78	1414862	-887545	190778	-17581	-11627	1565	690451	691288	
79	1491124	-925003	196801	-17998	-12242	1683	734365	735217	
80	1570526	-963629	202969	-18425	-12880	1808	780368	781234	

тельности [11]. Этим данная процедура отличается от процедуры, описанной в [12], где введена экспериментальная информация в модельный релятивистский гамилтониан для далеко отстоящих друг от друга опорных точек.

Для изоэлектронной последовательности CuI данные о тонкой структуре $3d^9 4s^2 \ ^2D$ терма немногочисленны, поэтому ошибка аппроксимировалась простейшей теоретической функцией $0.06507 (Z - 35.423)^2 \text{ см}^{-1}$. Использование других двухпараметрических функций второго порядка для описания ошибки меняет величину δ не более чем на 0.05 %. Значения тонкого расщепления с учетом этой полуэмпирической поправки обозначены δ_{cor} и также приведены в таблице. Для иона Ni⁻ величина δ_{cor} совпадает с δ_{exd} с хорошей точностью.

Можно полагать, что такой способ оценки разности энергий пригоден и для других отрицательных ионов.

Интересным является вопрос о нерелятивистском пределе величины δ . При $c \rightarrow \infty$ уравнения первого порядка для радиальных функций $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ являются различными вследствие независимой вариации этих функций в нерелятивистском хартри—фоковском функционале энергии. Вклад d -оболочки для конфигурации $(3d_{3/2})^4 (3d_{5/2})^5$

$$V_{3d_{3/2}} = 8Y_0 - (19/70)Y_2 - (5/21)Y_4, \quad V_{3d_{5/2}} = 8Y_0 - (6/25)Y_2 - (4/15)Y_4 \quad (3)$$

и для конфигурации $(3d_{3/2})^3 (3d_{5/2})^6$

$$V_{3d_{3/2}} = 8Y_0 - (23/105)Y_2 - (2/7)Y_4, \quad V_{3d_{5/2}} = 8Y_0 - (19/70)Y_2 - (5/21)Y_4 \quad (4)$$

не совпадает с потенциалом в нерелятивистском хартри-фоковском уравнении первого порядка для d^9 -оболочки $V_{3d} = 8Y_0 - (16/63)Y_2 - (16/63)Y_4$, где $Y_l = \langle R_{32} | (r<)^l / (r>)^{l+1} | R_{32} \rangle$, поэтому $\lim_{c \rightarrow \infty} \delta = \delta_\infty = -10.1 - 84/Z \text{ см}^{-1} \neq 0$.

Наличие ненулевого нерелятивистского предела для интервалов тонкой структуры уже отмечалось в [13]. Однако предложенный в [13] прием (сдвиг δ на величину δ_∞) является только формальным устранением некорректного нерелятивистского предела. Сформулируем более корректную процедуру. Заметим сначала, что многочастичная релятивистская функция Грина нулевой задачи $1/(E-H_0)$ при $c \rightarrow \infty$ переходит в нерелятивистскую функцию Грина, поэтому полный вклад n -го порядка теории возмущений, включающий корреляционную поправку, имеет правильное поведение в пределе $c \rightarrow \infty$: $\lim_{c \rightarrow \infty} E_n^R(^2D_{5/2}) = \lim_{c \rightarrow \infty} E_n^R(^2D_{3/2}) = \Delta E_n^{NR}(^2D)$.

Таким образом, в последовательной теории тонкой структуры с правильным нерелятивистским пределом необходимо в каждом порядке теории возмущений учитывать как минимум те составляющие корреляционного вклада, которые в сумме с хартри—фоковским вкладом имеют нулевой нерелятивистский предел.

Литература

- [1] Suchewer S. — Phys. Scr., 1981, v. 23, p. 72.
- [2] Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М., 1977.
- [3] Cheng K. T., Kim J.-K. — Atom Data a. Nucl. Data Tables, 1978, v. 22, p. 547.
- [4] Cheng K. T., Kim J.-K., Desclaux J. P. — Atom. Data a. Nucl. Data Tables, 1979, v. 24, p. 111.
- [5] Шестаков А. Ф. — Опт. и спектр., 1976, т. 41, в. 4, с. 705.
- [6] Шестаков А. Ф. — В кн.: Релятивистские и радиационные эффекты в атомах и ионах. М., 1983, с. 234—264.
- [7] Шестаков А. Ф. — Опт. и спектр., 1984, т. 56, в. 6, с. 981.
- [8] Ericson G. W., Jennie D. R. — Ann. Phys., 1965, v. 35, p. 271.
- [9] Mohr P. J. — Phys. Lett., 1975, v. 34, p. 1050.
- [10] Сафронова У. И., Шестаков А. Ф. — В кн.: Релятивистские и радиационные эффекты в атомах и ионах. М., 1983, с. 59—88.
- [11] Шестаков А. Ф. — Хим. физика, 1983, с. 121.
- [12] Ivanov L. N., Ivanova E. P. — Atom. Data a. Nucl. Data Tables, 1979, v. 24, p. 95.
- [13] Huang K.-N., Kim J.-K., Cheng K. T., Desclaux J. P. — Phys. Rev. Lett., 1982, v. 48, p. 1245.
- [14] Gorderman R. R., Engelking P. C., Lindeberger W. C. — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 4474.
- [15] Moore C. E. Atomic Energy Levels. NSRDS-NBS 35, Washington, 1971, v. 2.

Поступило в Редакцию 20 декабря 1985 г.