УДК 539.194 : 546.292

ЭНЕРГИИ ТЕРМОВ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ИЗОЭЛЕКТРОННОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ НЕОНА

У. И. Сафронова и *Э. А. Лежава*

Получено разложение по $1/Z$ для диагональных и недиагональных матричных элементов конфигураций $1s^22s^22p^53l$, $1s^22s2p^63l$ $(l=0,1,2)$. Проведено сопоставление теоретических и экспериментальных значений энергий термов для ионов S, Cl, Ti, Sc, V, Cr.

Десятиэлектронная атомная система в настоящее время интенсивно изучается как теоретиками, так и экспериментаторами. Так, в неоне предполагается наличие коллективного уровня, поиску которого посвящены работы [1, 2]. К настоящему времени получены спектры десятиэлектронной атомной системы для многократно ионизованных атомов Sc, Ti, V, Ni, Cu, Zn [3–8]. В связи с этим нам казалось интересным провести теоретическое изучение спектров изоэлектронной последовательности неона. Как было показано в одной из работ, для изоэлектронных последовательностей Li, Be, B, C, N, O, F с помощью теории возмущений по электростатическому взаимодействию можно получить довольно хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных ($\sim 0.1\%$ для энергии уровней). В настоящей работе мы получим разложение по $1/Z$ для энергий переходов между конфигурациями $1s^22s^22p^53l$—$1s^22s^22p^6$, $1s^22s2p^63l$—$1s^22s^22p^6$ $(l=0,\ 1,\ 2)$. Как и в [9], мы для ΔE рассчитаем два члена ряда теории возмущений ΔE_1 и ΔE_2.

Конфигурации $1s^22s^22p^53l$, $1s^22s2p^63l$ являются частично-дырочными (дырки $2s$, $2p$ в конфигурации $1s^22s^22p^6$ и частицы $3l$ в оболочке $n=3$). При расчете таких конфигураций вклад в ΔE_1, ΔE_2 дают диаграммы с одним и двумя разомкнутыми концами.[1]

$$\left.\begin{aligned} &E\,(1s^22s^22p^53l;\ LS) - E\,(1s^22s^22p^6;\ {}^1S) = -\Delta E^1\,(2p) + \\ &\qquad + \Delta E^1\,(3l) + \Delta E^2\,(2p3l;\ LS), \\ &E\,(1s^22s2p^63l;\ LS) - E\,(1s^22s^22p^6;\ {}^1S) = -\Delta E^1\,(2s) + \\ &\qquad + \Delta E^1\,(3l) + \Delta E^2\,(2s3l;\ LS). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Вклады от диаграмм с одним разомкнутым концом nl приведены в табл. 1. В первой строчке этой таблицы приведены вклады от диаграмм первого порядка, во второй строчке — от диаграмм второго порядка. Для диаграмм с двумя разомкнутыми концами $2l_1$, $3l_2$ имеем

$$\Delta E^2\,(2l_13l_2;\ LS) = (-1)^{L+l_1+l_2}\,(2l_1+1)\,(2l_2+1)\Big[-\sum_k S_k\,(2l_13l_2;\ 3l_22l_1)\times \\ \times\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & k\end{Bmatrix} + \delta_{S,0}\,\frac{2}{2L+1}\,S_L\,(2l_13l_2,\ 2l_13l_2)\Big], \tag{2}$$

[1] Вклады от вакуумных диаграмм для конфигураций $1s^22s^22p^6$ и $1s^22s^22p^53l$, $1s^22s2p^63l$ равны и сокращаются при расчете энергии переходов между рассматриваемыми конфигурациями.

Таблица 1

Одночастичные значения энергий как функция от Z $\Delta E^1(nl) = -\frac{Z^2}{2n^2} + \Delta E_1^1(nl)Z + \Delta E_2^1(nl)$ (ат. ед.)

	$nl = 20$	$nl = 21$	$nl = 30$	$nl = 31$	$nl = 32$
$\Delta E_1^1(nl)$	1.432962	1.636495	0.865072	0.939428	1.039089
$\Delta E_2^2(nl)$	−3.401318	−4.386289	−2.718605	−3.389021	−4.181188

где введен $6j$-коэффициент Рака и выражение $S_k(n_1l_1n_2l_2;\ n_4l_4n_3l_3)$ через радиальные интегралы приведено в [10]. В табл. 2 приведено разложение для S_k в ряд по $1/Z$ для некоторых k. Как видно из этой таблицы, поправка первого порядка, т. е. учет диаграмм второго порядка, существенна, а для некоторых S_k только учет второго порядка дает возможность получить ненулевой вклад [например, S_1 (2131, 2131)]. Используя численные результаты для S_k и для ΔE^1, а также формулы (1), (2), получим разложение по $1/Z$ для разности энергий $E(1s^22s^{n_1+1}2p^{6-n_1}3l;\ LS) - E(1s^22s^22p^6)$. Окончательные результаты приведены в табл. 3а.[2]

Таблица 2

Разложение $S_k(n_1l_1n_2l_2.\ n_4l_4n_3l_3)$ в ряд по $1/Z$ (ат. ед.). $S_k(n_1l_1n_2l_2,\ n_4l_4n_3l_3) = ZS_k^{(0)} + S_k^{(1)}$

	$S_k^{(0)}$	$S_k^{(1)}$
S_0(2030; 2030)	0.007476	−0.068328
S_1 (2031; 2031)	0.002811	−0.030511
S_2 (2032; 2032)	0.007304	−0.093786
S_0 (2131; 2131)	0.003303	−0.029672
S_1 (2131; 2131)	—	0.001077

В табл. 3а приведено разложение по $1/Z$ для диагонального матричного элемента, т. е. для энергии терма, принадлежащего заданной конфигурации. В нулевом приближении все рассмотренные термы имеют одну и ту же энергию. В таком случае правильная нулевая функция не описывается одним детерминантом. Так, например, для терма ^1S необходимо учесть наложение конфигураций $1s^22s2p^63s$, $1s^22s^22p^53p$, для терма $^1P^0$ — конфигураций $1s^22s^22p^53s$, $1s^22s^22p^53d$, $1s^22s2p^63p$. Таким образом, кроме диагональных матричных элементов, необходимо рассчитать и недиагональные.

Для недиагональных матричных элементов вклад дают только диаграммы с двумя разомкнутыми концами. Так, например,

$$E(1s^22s2p^63s,\ 1s^22s^22p^53p;\ {}^1S) = -\sqrt{3}\ S_1(2031;\ 3021) + 6S_0(2031;\ 2130). \qquad (3)$$

Для всех S_k было получено разложение по $1/Z$. Используя формулы, аналогичные (3), были рассчитаны коэффициенты при степенях Z для недиагональных матричных элементов. Результаты расчета приведены в табл. 3б.

Таким образом, мы имеем две матрицы: с учетом диаграмм первого порядка $\varepsilon^{(1)}$ и диаграмм второго порядка $\varepsilon^{(2)}$. Как видно из табл. 3а и 3б, отношение матричных элементов матриц второго и первого порядков меняется от терма к терму. Для диагональных матричных элементов это отношение $\Delta E_2/\Delta E_1 \simeq 1:3$, для недиагональных ~ 10, что указывает на необходимость учета диаграмм следующего порядка для недиагональных матричных элементов.

[2] В столбце «конфигурация» табл. 3а мы привели только возбужденную конфигурацию и везде дальше, где речь будет идти о разности энергий между конфигурациями, мы для сокращения записи будем приводить только возбужденную конфигурацию.

Таблица 3а

Диагональный матричный элемент как функция от Z, $\mathscr{E} = \frac{5}{72} z^2 + \Delta E_1 Z + \Delta E_2$ (ат. ед.)

Конфигурация	Терм	ΔE_1	ΔE_2
$1s^2 2s^2 2p^5 3s$	^1P	-0.851898	2.1349
	^3P	-0.858179	2.1843
$1s^2 2s^2 2p^5 3p$	^1S	-0.741917	1.2418
	^3S	-0.801371	1.7758
	^1P	-0.785833	1.5683
	^3P	-0.785833	1.5747
	^1D	-0.786617	1.5870
	^3D	-0.792048	1.6555
$1s^2 2s^2 2p^5 3d$	^1P	-0.661333	0.4299
	^3P	-0.711161	1.1021
	^1D	-0.696311	0.9483
	^3D	-0.696311	0.9512
	^1F	-0.697848	0.9334
	^3F	-0.705857	1.0456
$1s^2 2s 2p^6 3s$	^1S	-0.637052	1.0246
	^3S	-0.652004	1.1612
$1s^2 2s 2p^6 3p$	^1P	-0.577924	0.5293
	^3P	-0.583546	0.5911
$2s^2 2s 2p^6 3d$	^1D	-0.482843	-0.2237
	^3D	-0.497451	-0.0361

При расчетах с точностью до второго порядка теории возмущений нужно диагонализовать сначала матрицу $\varepsilon^{(1)}$, а матрицу $\varepsilon^{(2)}$ умножить на векторы матрицы $\varepsilon^{(1)}$. Полученные таким образом ΔE_1 и ΔE_2 и будут являться коэффициентами при степенях Z для энергии терма.

В табл. 4 приведено сравнение рассчитанных таким образом значений и экспериментальных данных [7, 8] для ионов S, Cl, Se, Ti, V, Cr.

Таблица 3б

Недиагональный матричный элемент как функция от Z, $\mathscr{E} = \Delta E_1 Z + \Delta E_2$ (ат. ед.)

Конфигурация	Терм	ΔE_1	ΔE_2
$(1s^2 2s 2p^6 3s)$	^1S	$\sqrt{3} \times 0.004297$	$-\sqrt{3} \times 0.070368$
$(1s^2 2s^2 2p^5 3p)$	^3S	$-\sqrt{3} \times 0.011739$	$\sqrt{3} \times 0.073012$
$(1s^2 2s 2p^6 3d)$	^1D	$\sqrt{\frac{2}{15}} \times 0.023328$	$-\sqrt{\frac{2}{15}} \times 0.116003$
$(1s^2 2s^2 2p^5 3p)$	^3D	$\sqrt{\frac{2}{15}} \times 0.023986$	$-\sqrt{\frac{2}{15}} \times 0.164261$
$(1s^2 2s 2p^6 3p)$	^1P	0.007838	-0.075695
$(1s^2 2s^2 2p^5 3s)$	^3P	0.011738	-0.075043
$(1s^2 2s 2p^6 3p)$	^1P	$-\sqrt{2} \times 0.004699$	$-\sqrt{2} \times 0.035368$
$(1s^2 2s^2 2p^5 3d)$	^3P	$-\sqrt{2} \times 0.007995$	$-\sqrt{2} \times 0.057150$
$(1s^2 2s^2 2p^5 3s)$	^1P	$\sqrt{2} \times 0.007138$	$-\sqrt{2} \times 0.093350$
$(1s^2 2s^2 2p^5 3d)$	^3P	$\sqrt{2} \times 0.000311$	$\sqrt{2} \times 0.018212$

Таблица 4

Сравнение экспериментальных (в скобках) и теоретических значений для S VII, Cl VIII, Sc XII, Ti XIII, V XIV, Cr XV (10^3 см$^{-1}$)

Конфигурация	Терм	S VII [8]	Cl VIII [8]	Sc XII [7]	Ti XIII [7]	V XIV [7]	Cr XV [7]
$1s^2 2s^2 2p^5 3s$	^1P	1378.0 (1388.3)	1693.7 (1704.3)	3261.0 (3280.8)	3729.0 (3753.6)	4227.4 (4257.1)	4756.3 (4792.0)
	^3P	1365.8 (1376.2)	1680.1 (1689.4)	3242.1 (3245.1)	3708.8 (3709.2)	4206.0 (4202.7)	4733.6 (4724.3)
$1s^2 2p^2 2p^5 3d$	^1P	1669.5 (1644.6)	2027.2 (1997.0)	3762.4 (3714.7)	4272.4 (4219.8)	4812.9 (4757.8)	5383.7 (5323.7)
	^3P	1644.4 (1624.8)	1990.9 (1972.3)	3681.5 (3668.4)	4180.3 (4168.2)	4709.6 (4696.1)	5269.3 (5259.0)
	^1D	1663.9	2013.8	3718.4	4220.7	4753.4	5316.6
	^3D	1664.5 (1662.2)	2014.5 (2020.7)	3719.0 (3767.3)	4221.3 (4281.6)	4754.0 (4827.2)	5317.3 (5406.0)
	^1F	1655.2	2000.5	3708.0	4210.0	4742.4	5305.3
	^3F	1651.7	1999.6	3695.7	4195.9	4726.6	5287.7

Как видно из сравнения, различие составляет 1%, что указывает на достаточно хорошую сходимость ряда. Для улучшения согласия теории с экспериментом необходимо наряду с учетом диаграмм третьего порядка учесть также релятивистские поправки.

Литература

[1] Ю. Ю. Дмитриев. Канд. дисс., М., 1969.
[2] Г. П. Камунтавичюс. Канд. дисс., М., 1970.
[3] U. Feldman, L. Cohen. Astr. J., *149*, 265, 1967.
[4] U. Feldman, L. Cohen, M. Schwartz, Astr. J., *148*, 585, 1967.
[5] B. C. Fawcet. Proc. Phys. Soc., *86*, 1087, 1965.
[6] F. Tyren. Z. Phys., *111*, 314, 1939.
[7] B. Edlen, F. Tyren. Z. Phys., *101*, 206, 1936.
[8] C. E. Moore. Atomic Energy Levels. Washington, 1949.
[9] А. Н. Иванова, У. И. Сафронова, В. Н. Харитонова. Опт. и спектр., *24*, 660, 1968.
[10] У. И. Сафронова, А. Н. Иванова, Б. Л. Тарнопольский, Н. В. Рабинькина, В. Н. Харитонова. ТЭХ, *6*, 79, 1970.

Поступило в Редакцию 20 июля 1970 г.