

УДК 539.184.01

## НЕОН. ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДОВ

I. ПЕРЕХОДЫ  $2p^53p - 2p^5ns$  ( $n = 3 - 6$ )*A. B. Логинов и P. F. Груздев*

Выполнен расчет вероятностей переходов  $2p^53p - 2p^5ns$  в спектре атома неона. Получено согласие вычисленных значений вероятностей переходов с имеющимися надежными экспериментальными данными.

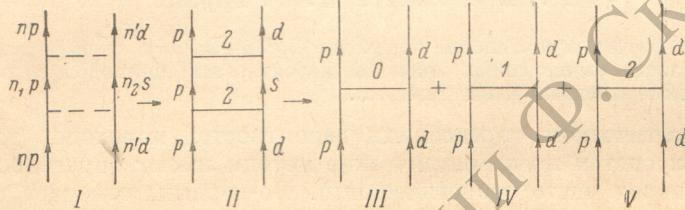
При теоретическом определении вероятностей переходов для сложных атомных систем полуэмпирические методы имеют определенные преимущества перед чисто теоретическими. Во-первых, отпадает необходимость в получении радиальных функций, во-вторых, появляется возможность учесть высшие порядки теории возмущений, и, в-третьих, что очень важно для практических приложений, можно получить достаточно надежные значения вероятностей переходов.

Обычно в качестве полуэмпирических параметров берут слэтеровские радиальные интегралы. Эти параметры появляются в первом порядке теории возмущений, однако при полуэмпирической процедуре они вбирают в себя определенную часть возмущений высшего порядка, а именно ту часть, зависимость которой от терма совпадает с зависимостью от терма угловых коэффициентов перед упомянутыми радиальными интегралами. Однако в некоторых случаях такой набор параметров не позволяет получить удовлетворительного согласия с экспериментом — особенно это относится к определению вероятностей переходов. Это означает, что, ограничиваясь этими параметрами, мы пренебрегаем такой частью возмущений, которая вносит весомый вклад в структуру энергетических уровней конфигурации. Для того чтобы принять во внимание этот вклад, нужно ввести дополнительные, имеющие физический смысл параметры.

При поисках этих параметров нужно принимать во внимание следующие соображения. Очевидно, что параметры, описывающие расщепление на термы  $LS$ , можно получить, рассматривая матричные элементы операторов, не перемешивающих спиновое и орбитальное пространства. К таким операторам относится, например, оператор электростатического взаимодействия. Число параметров, порождаемых этой группой операторов, не должно превосходить числа термов конфигурации. Чтобы параметризовать тонкую структуру, необходимо дополнительно рассмотреть операторы, действующие одновременно в спиновом и орбитальном пространствах, например оператор спин-орбитального взаимодействия. Общее число независимых параметров, порождаемых обеими группами операторов, не должно превосходить числа  $LSJ$  уровней конфигурации.

Поскольку целью данного сообщения является исследование переходов в спектре атома неона, рассмотрим конкретный случай конфигураций  $p^5l'$ . Рассмотрим параметры, порождаемые электростатическим взаимодействием. Конфигурация  $p^5s$  имеет два терма  $^3P$  и  $^1P$  и два слэтеровских интеграла  $F_0$  и  $G_1$ , следовательно, для  $p^5s$  никаких дополнительных параметров электростатическое взаимодействие не даст. Для всех остальных конфигураций имеется шесть термов и четыре слэтеровских

интеграла. Для полного описания системы термов не хватает двух параметров. При их нахождении нужно рассмотреть скалярные двухэлектронные эффективные операторы [1, 2]. Первое обусловлено тем, что возмущение носит скалярный характер, а ограничение на число электронов следует из того, что  $p^5$  является почти заполненной оболочкой с одними и теми же суммарными спиновым и орбитальным моментами для всех уровней конфигурации. Поэтому при поисках зависимости матричного элемента эффективного оператора от терма тензорная структура оператора, действующего внутри оболочки  $p^5$ , не имеет значения. Достаточно знать суммарный ранг этого оператора. Тогда дополнительно к обычным операторам ( $C_i^k \cdot C_j^k$ ), возникающим при разложении оператора  $1/r_{ij}$  по шаровым функциям и отвечающим за появление интегралов Слэттера, получаем оператор  $(u_i^1 \cdot u_j^1)$  для прямого взаимодействия и оператор  $(u_i^1 \times u_j^1)$  для обменного. Таким образом, имеем полное описание системы термов. Иначе говоря, найдя эти параметры по экспериментальным уровням энергии, мы тем самым просуммируем бесконечный ряд теории



возмущений для энергий уровней, где в качестве возмущения берется электростатическое взаимодействие электронов. Легко показать, что зависимость матричного элемента оператора  $(u_i^1 \cdot u_j^1)$  от терма для конфигураций типа  $l^{4l+1}l'$ ,  $ll'$  исчерпывается множителем  $L(L+1)$ , что оправдывает введение поправки  $\alpha$  в работе [3]. Параметр Триса [4], введенный для эквивалентных электронов, имеет ту же природу. Естественно, что набор независимых параметров определяется с точностью до линейного преобразования между ними. Этим воспользовался Хансен [5], составив для конфигурации  $p^5p$  такие линейные комбинации параметров, что ему удалось описать вклад оператора  $(u_i^1 \cdot u_j^1)$  параметром  ${}^3S_{\text{corr}}$ , входящим только в выражение для энергии  ${}^3S$  терма. Если вместо  $f(L) \cdot k$  в формулу для  ${}^3S_{\text{corr}}$  в работе [5] подставить  $\alpha L(L+1)$ , то мы получим  ${}^3S_{\text{corr}} = -12\alpha$ , что доказывает эквивалентность поправок  $\alpha$  и  ${}^3S_{\text{corr}}$ .

Дополнительные параметры возникают, начиная со второго порядка теории возмущений. Их появление можно наглядно продемонстрировать, используя диаграммную технику, изложенную в [1]. В качестве иллюстрации рассмотрим наложение конфигураций  $p^5s + p^5d$ . Во втором порядке теории возмущений появится, например, диаграмма I (см. рисунок). Ей будет соответствовать моментная диаграмма II, которая по правилам удаления замкнутых петель [1] распадется на III, IV, V. Это означает, что диаграмма I вносит вклад как в  $F_0$  (диаграмма III) и  $F_2$  (диаграмма V), так и в параметр, порождаемый эффективным оператором  $(u_i^1 \cdot u_j^1)$  (диаграмма IV). Аналогичным образом можно проиллюстрировать возникновение всех вышеприведенных эффективных операторов.

Таким образом, для конфигураций типа  $l^{4l+1}l'$ ,  $ll'$  мы можем полностью учесть электростатическое взаимодействие, ограничиваясь двухэлектронными эффективными операторами. При полуэмпирическом определении вкладов этих операторов мы учитываем даже более широкий класс взаимодействий — взаимодействия, тензорная структура которых сводится к двухэлектронному скалярному оператору, не перемешивающему спиновые и пространственные координаты. Так, например, известно, что угловая зависимость одного из слагаемых в матричном элементе оператора «орбита-орбита» [7] дает множитель  $L(L+1)$ , следо-

вательно, это взаимодействие частично учтено параметром  $\alpha$ . При исследовании более сложных конфигураций для полной параметризации системы термов необходимо строить операторы, зависящие от координат более чем двух электронов.

Изложенная выше теория применяется для расчета вероятностей переходов  $2p^53p - 2p^5ns$  ( $n = 3 \dots 6$ ) в спектре атома неона. Расчеты проведены в схеме промежуточной связи. Параметры найдены методом наименьших квадратов [8], а экспериментальные значения энергий уровней взяты из таблиц Мур [9]. При этом для конфигурации  $2p^53p$  сверх обычных четырех слэтеровских  $F_0, F_2, G_0, G_2$  и двух спин-орбитальных  $\xi_{2p}, \xi_{3p}$  параметров появляются два дополнительных, обозначаемых нами  $F_1$  и  $G_1$ . Коэффициенты при этих параметрах отражают зависимость от  $L$  и  $S$  прямого и обменного членов матричного элемента оператора  $(u_i^1 \cdot u_j^1)$ . Используя обычные методы расчета [6, 7], получаем следующие результаты:  $-F_1/3 - G_1/15$  для  ${}^3S, {}^1S$ ;  $F_1/6 - G_1/15$  для  ${}^3D, {}^1D$ ;  $-F_1/6 - G_1/15$  для  ${}^3P$ ;  $-F_1/6 + G_1/15$  для  ${}^1P$ . Надо сказать, что при полуэмпирических расчетах в выборе угловых коэффициентов при параметрах может быть некоторый произвол. Существенно только, чтобы разные наборы этих коэффициентов давали пропорциональное расщепление на термы. Учитывая это замечание, получаем, что параметр  $\alpha$  из работы [3] и  $F_1$  связаны соотношением  $F_1 = 12\alpha$ . Результаты полуэмпирического расчета параметров следующие ( $\text{см}^{-1}$ ):  $F_0 = 151150.8, F_1 = 379.4, F_2 = 3929.3, G_0 = 766.4, G_1 = 51.3, G_2 = 934.2, \xi_{2p} = 516.7, \xi_{3p} = 8.4$ . Среднее квадратичное отклонение по энергиям  $\Delta E = 0.7 \text{ см}^{-1}$ , а по множителям Ланде  $\Delta g = 0.004$ . Видно, что значения параметров практически совпадают с полученными в [3] (исключая  $G_1$ ). Сравнивая величины  $\Delta E$  и  $\Delta g$  с приведенными в той же работе [3], делаем вывод, что введение параметра  $G_1$  несколько улучшает результат. Небольшая величина  $\Delta g$  дает основание предполагать, что полученные собственные векторы дадут хороший результат при вычислении относительных значений вероятностей переходов. Приведение этих величин к абсолютной шкале осуществляется при помощи интегралов перехода, вычисленных по формуле длины диполя на функциях Хартри—Фока (ХФ). Его значения приведены в работе [10]. Вероятности переходов, вычисленные с хартри-фоковскими интегралами перехода, представлены в табл. 1 и 2 (столбцы I).

К настоящему времени имеется несколько работ [11], посвященных экспериментальному определению вероятностей перехода  $2p^53p \rightarrow 2p^53s$ . Наши расчетные данные сравниваются с соответствующими числами  $A$ , взятыми из работ Бриджеса и Визе [12] и Бенгтона и Миллера [13]. С их данными хорошо согласуются также результаты недавней работы [14]. Видно, что расчетные значения чисел  $A$  очень хорошо согласуются с экспериментом — особенно с данными Бриджеса и Визе. Эти авторы определяют числа  $A$  с точностью  $10 \dots 15\%$ . Почти для всех переходов расчетные значения  $A$  совпадают в пределах этой точности с экспериментальными. Следует также отметить, что наши значения вероятностей переходов  $2p^53p \rightarrow 2p^53s$  практически совпадают с рассчитанными в работе [3]. Расчетные значения вероятностей перехода  $2p^53s \rightarrow 2p^53p$  сравниваются в табл. 1 и 2 с экспериментальными данными работы [15]. Видно, что числа  $A$ , рассчитанные с хартри-фоковскими интегралами перехода, очень хорошо согласуются с экспериментом, исключая переход  $5s [{}^1/{}_2]_1^0 \rightarrow 3p [{}^1/{}_2]_1$ . Причиной этого отклонения может быть то обстоятельство, что интеграл перехода рассчитан на функциях ХФ, не зависящих от терма, в то время как есть основания полагать [5], что для уровня  $3p [{}^1/{}_2]_1$  это приближение неприемлемо. Поэтому для переходов с участием уровня  $3p [{}^1/{}_2]_1$  проведен дополнительный расчет с интегралами, зависящими от терма. Результаты этого расчета приведены в столбцах II табл. 2. Видно, что они мало отличаются от данных, приведенных в столбцах I (исключая переход из  $2p^54s$ ), однако приближение II несколько лучше согласуется с экспериментом.

Таблица 1

Вероятности переходов ( $10^6$  сек. $^{-1}$ )  $2p^53p \rightarrow 2p^53s$  и  $2p^5ns \rightarrow 2p^53p$  ( $n = 4 \div 6$ )  
в спектре атома неона

Переходы	A ( $3p \rightarrow 3s$ )			A ( $4s \rightarrow 3p$ )		A ( $5s \rightarrow 3p$ )		A ( $6s \rightarrow 3p$ )	
	расчет	эксперимент		расчет	расчет	экспери- мент [15]	расчет		
		[12]	[13]						
$3p' [1/2]_0 - ns' [1/2]_1^0$	75.6	70.6	73.0	0.92	0.33	0.255	0.15		
— $ns [3/2]_1^0$	0.78	0.90	1.3	0.24	0.19	—	0.11		
$3p' [1/2]_1 - ns' [1/2]_0^0$	24.8	22.5	24.4	4.58	1.35	1.39	0.61		
— $ns' [1/2]_0^0$	17.2	14.1	17.3	6.11	1.94	—	0.90		
— $ns [3/2]_2^0$	6.55	5.12	6.2	0.004	0.038	—	0.028		
— $ns [3/2]_1^0$	13.2	10.2	12.2	0.61	0.22	—	0.11		
$3p [1/2]_0 - ns' [1/2]_1^0$	0.42	0.34		0.77	0.34	0.345	0.18		
— $ns [3/2]_1^0$	67.6	58.3	59.0	1.59	0.44	—	0.19		
$3p' [3/2]_2 - ns' [1/2]_1^0$	25.6	23.1	26.4	11.3	3.47	3.39	1.60		
— $ns [3/2]_1^0$	21.1	17.9	17.2	0.41	0.014	—	0.0008		
— $ns [3/2]_2^0$	13.6	11.2	10.7	1.16	0.41	—	0.19		
$3p' [3/2]_1 - ns' [1/2]_1^0$	24.4	21.7	25.6	2.99	0.69	0.639	0.29		
— $ns' [1/2]_0^0$	27.9	25.4	23.5	11.5	3.50	—	1.61		
— $ns [3/2]_1^0$	0.76	0.70		1.44	0.52	—	0.27		
— $ns [3/2]_2^0$	3.90	3.49	3.9	0.21	0.073	—	0.034		
$3p [3/2]_2 - ns' [1/2]_1^0$	19.5	17.4	21.1	3.73	0.69	0.609	0.27		
— $ns [3/2]_1^0$	4.66	4.24	4.9	3.87	1.47	—	0.71		
— $ns [3/2]_2^0$	32.9	28.5	27.6	3.79	1.22	—	0.57		
$3p [3/2]_1 - ns' [1/2]_1^0$	2.0	1.96		0.27	0.22	0.226	0.12		
— $ns' [1/2]_0^0$	11.8	10.6	15.4	6.82	1.89	—	0.85		
— $ns [3/2]_1^0$	36.8	31.6	22.9	5.63	1.54	—	0.68		
— $ns [3/2]_2^0$	7.16	6.01	9.5	0.55	0.17	—	0.079		
$3p [5/2]_2 - ns' [1/2]_1^0$	3.46	3.21	4.5	0.19	0.24	0.200	0.14		
— $ns [3/2]_1^0$	33.9	29.8	25.4	10.9	2.90	—	1.28		
— $ns' [3/2]_2^0$	18.8	18.0	14.6	2.82	0.84	—	0.38		
$3p [5/2]_3 - ns [3/2]_2^0$	58.3	50.6	—	13.4	3.87	—	1.76		

В заключение отметим следующее. Хорошее согласие рассчитанных в настоящей работе вероятностей переходов с надежными экспериментальными данными указывает на перспективность изложенного метода расчета. Дальнейшее развитие этого метода в направлении параметризации вклада магнитных взаимодействий, а также проведение полуэмпирической процедуры одновременно для нескольких конфигураций даст возможность получать значения вероятностей переходов в спектрах сложных атомов с большой достоверностью.

Таблица 2

Вероятности переходов ( $10^6$  сек. $^{-1}$ )  $3p [1/2]_1 - ns$  ( $n = 3 \div 6$ )  
в спектре атома неона

Переходы	A ( $3p [1/2]_1 \rightarrow 3s$ )				A ( $4s \rightarrow 3p$ )		A ( $5s \rightarrow 3p$ )			A ( $6s \rightarrow 3p$ )	
	расчет		экспери- мент		расчет		расчет		экспе- римент	расчет	
	I	II	[12]	[13]	I	II	I	II	[15]	I	II
$3p [1/2]_1 - ns' [1/2]_1^0$	0.12	0.12	0.12	—	1.57	0.96	0.49	0.40	0.283	0.23	0.20
— $ns' [1/2]_0^0$	2.65	2.30	2.42	3.8	3.93	2.40	0.86	0.70	—	0.37	0.32
— $ns [3/2]_1^0$	10.8	9.82	10.0	9.5	2.97	1.81	0.55	0.45	—	0.22	0.19
— $ns [3/2]_2^0$	28.8	25.0	25.3	20.6	5.80	3.50	1.39	1.13	—	0.61	0.53

## Литература

- [1] Б. Д жа д д. Вторичное квантование и атомная спектроскопия. Изд. «Мир», М., 1970.
- [2] Z. Goldschmidt, J. Stark and J. Phys. B., 11, L141, 1970.
- [3] S. Feneuille, M. Klapisch, E. Koenig, S. Liberman. Physica, 48, 571, 1970.
- [4] R. E. Trees. Phys. Rev., 83, 756, 1951; 84, 1089, 1951.
- [5] J. E. Hansen. J. Phys. B, 6, 1751, 1973.
- [6] А. П. Ю цис, И. Б. Левинсон, В. В. Ванагас. Математический аппарат теории момента количества движения. Вильнюс, 1960.
- [7] А. П. Ю цис, А. Ю. Савукис. Математические основы теории атома. Вильнюс, 1973.
- [8] R. Trees, W. Cahill, P. Rabinowitz. J. Res. NBS, 55, 335, 1955.
- [9] C. E. Moore. Atomic Energy Levels. NBS, 467, vol. 1, 1949.
- [10] П. Ф. Г руздев, А. В. Логинов. Опт. и спектр., 35, 3, 1973.
- [11] B. M. Miles, W. L. Wiese. Bibliography on Atomic Transition Probabilities. NBS, Spec. Publ. 320, 1970.
- [12] J. M. Bridges, W. L. Wiese. Phys. Rev. A, 2, 285, 1970.
- [13] R. D. Bengston, M. H. Miller. J. Opt. Soc. Am., 60, 1093, 1970.
- [14] R. M. Schechtman, D. R. Shoffstall, D. G. Ellis, D. A. Chojnacki. J. Opt. Soc. Am., 63, 80, 1973.
- [15] S. Inatsugu, J. R. Holmes. Phys. Rev., A, 8, 1678, 1973.

Поступило в Редакцию 13 февраля 1974 г.