УДК 539.184.01

НЕОН. ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДОВ

II. ПЕРЕХОДЫ $2p^54p-2p^5ns$ $(n=3\div6)$

П. Ф. Груздев и *А. В. Логинов*

Полуэмпирическим методом при промежуточной связи (с учетом электростатического, спин-орбитального и эффективного взаимодействий) вычислены вероятности переходов $2p^54p-2p^5ns$ $(n=3\div6)$ в спектре атома неона. Интегралы переходов получены с помощью функций Хартри—Фока по формуле длины диполя.

В предыдущем сообщении [1] приведены значения вероятностей переходов $2p^53p-2p^5ns$ $(n=3\div6)$ в спектре Ne I. Настоящая работа продолжает теоретическое определение вероятностей переходов в спектре атома неона. Методом, подробно описанным ранее [1], рассчитаны вероятности переходов $2p^54p-2p^5ns$ $(n=3\div6)$. Напомним, что это полуэмпирический метод. Причем при параметризации спектра конфигураций p^5p наряду со спин-орбитальным и электростатическим взаимодействиями учитываются эффективные прямое и обменное взаимодействия $(u_i^{(1)}\cdot u_j^{(1)})$. Одноэлектронные операторы $u_i^{(1)}$ действуют в орбитальном пространстве конфигурации. Параметры, учитывающие вклад этих взаимодействий, — соответственно F_1 и G_1.

Отдельно проведена параметризация спектра с учетом добавления только параметра F_1. Оказалось, что введение параметра G_1 дополнительно к F_1 незначительно уменьшает среднее квадратичное отклонение по энергии ΔE с 2.6 до 2.2 см$^{-1}$. В то же время среднее квадратичное отклонение по множителям Ланде возросло от 0.004 до 0.009. Уменьшение ΔE является просто естественным следствием увеличения числа параметров. Напротив, увеличение Δg говорит о том, что коэффициенты разложения волновых функций состояний в промежуточной схеме связи становятся менее точными.

Найденные нами ΔE и Δg для $2p^54p$ можно сравнить с разултатами Мэрфи [2], который проводил параметризацию того же спектра без учета эффективных взаимодействий и получил $\Delta E=11.5$ см$^{-1}$, $\Delta g=0.009$. Существенно, что одновременное добавление параметров F_1 и G_1 нисколько не уменьшает Δg, т. е. не приводит к уточнению волновых функций в промежуточной схеме связи. На первый взгляд это кажется странным, поскольку эти дополнительные параметры имеют вполне определенный физический смысл [1]. Однако надо иметь в виду, что мы пытаемся использовать эффективные взаимодействия для описания тонкой структуры спектра, в то время как по своим тензорным свойствам они не различают состояний с разными значениями полного момента J. Поэтому гораздо последовательнее с самого начала рассматривать взаимодействия типа спин-орбитального, т. е. зависящие как от пространственных, так и от спиновых координат.

Таким образом, в чисто вычислительном плане введение параметра G_1 не приводит к уточнению промежуточной схемы связи. Однако обменное эффективное взаимодействие оказалось существенным в другом смысле. Дело в том, что LS-термы конфигураций p^5l при $L=l$ и $S=0$, 1 с учетом только электростатического взаимодействия оказываются вырожденными [3]. Легко понять, что это вырождение можно снять, введя взаимодействие только обменного характера, поскольку прямое взаимодействие не зависит от спина. Нетрудно показать, что матричные элементы оператора обменного взаимодействия $(u_i^{(l)} \cdot u_j^{(l)})$ для термов ^1l, ^3l конфигурации p^5l отличаются знаком. Тем самым вырождение оказывается снятым. Существенно, что это происходит, если отказаться от ограничения на ранг k тензорного оператора $C_i^{(k)}$, которое возникает при разложении оператора $1/r_{ij}$ по шаровым функциям. Иначе говоря, это ограничение связано с конкретным видом оператора электростатического взаимодействия. Таким образом, здесь мы имеем дело с исключительным характером кулоновского потенциала.

Для расчета вероятностей переходов взяты волновые функции состояний конфигурации $2p^54p$, полученные при дополнительном учете в матрице энергии только прямого эффективного взаимодействия. Значения параметров для конфигурации $2p^54p$, найденные методом наименьших квадратов, следующие (в обратных сантиметрах): $F_0=163482.2$, $F_1=91.2$, $F_2=1111.6$, $G_0=242.7$, $G_2=297.8$, $\xi_{2p}=517.8$, $\xi_{4p}=3.1$. В табл. 1 приведены

Таблица 1

Волновые функции состояний в промежуточной связи

Промежуточная связь		LS-связь: $2p^5ns$, $n=3\div6$	$^1P_1$	$^3P_1$
$^1\tilde{P}_1$		$1s_2$	0.964	0.266
		$2s_2$	0.749	0.663
		$3s_4$	0.764	—0.645
		$4s_4$	0.793	—0.610
$^3\tilde{P}_1$		$1s_4$	—0.266	0.964
		$2s_4$	—0.663	0.749
		$3s_2$	0.645	0.764
		$4s_2$	0.610	0.793

Промежуточная связь	LS-связь: $2p^5np$, $n=3, 4$	$^1P_1$	$^3S_1$	$^3P_1$	$^3D_1$
$^1\tilde{P}_1$	$2p_5$	0.699	0.002	—0.497	0.514
	$3p_7$	0.692	0.005	—0.489	—0.531
$^3\tilde{S}_1$	$2p_{10}$	0.075	0.991	0.110	0.001
	$3p_{10}$	0.184	0.946	0.268	0.002
$^3\tilde{P}_1$	$2p_2$	0.577	—0.133	0.806	—0.004
	$3p_2$	0.541	—0.325	0.776	—0.012
$^3\tilde{D}_1$	$2p_7$	—0.416	—0.003	0.302	0.858
	$3p_5$	0.441	—0.002	—0.296	0.848

Промежуточная связь	$2p^5np$, $n=3, 4$	$^1D_2$	$^3P_2$	$^3D_2$
$^1\tilde{D}_2$	$2p_6$	0.701	0.659	0.272
	$3p_4$	0.607	—0.493	0.623
$^3\tilde{P}_2$	$2p_4$	—0.533	0.738	—0.414
	$3p_6$	0.497	0.848	0.186
$^3\tilde{D}_2$	$2p_8$	—0.474	0.145	0.868
	$3p_8$	—0.620	0.196	0.760

Промежуточная связь	$2p^5np$, $n=3, 4$	$^1S_0$	$^3P_0$
$^1\tilde{S}_0$	$2p_1$	0.984	0.178
	$3p_1$	0.889	0.459
$^3\tilde{P}_0$	$2p_3$	—0.178	0.984
	$3p_3$	—0.459	0.889

полученные с этими параметрами волновые функции состояний конфигурации $2p^54p$ при промежуточной схеме связи. Здесь же даны соответствующие величины для конфигураций $2p^53p$ и $2p^5ns$ ($n=3\div6$), которые были получены ранее [1]. Обозначения Пашена, приведенные в табл. 1, в классификации состояний при промежуточной связи соответствуют экспериментальным уровням энергии из Мур [4].

Приведение относительных значений вероятностей переходов, вычисленных при промежуточной связи, к абсолютной шкале осуществлялось при помощи интегралов переходов, полученных нами ранее [5] на функциях Хартри—Фока по формуле длины диполя. Значения вероятностей переходов, вычисленные с этими интегралами переходов и волновыми функциями из табл. 1, приведены в табл. 2. При отсутствии экспериментальных данных наши результаты можно сравнить только с расчетом Мэрфи [2] для

Таблица 2

Вероятности переходов (10^6 с$^{-1}$) $2p^54p \to 2p^5ns$ ($n=3, 4$) и $2p^5ns \to 2p^54p$ ($n=5, 6$) в спектре атома неона

Переходы	A ($4p \to 3s$)	A ($4p \to 4s$)		A ($5s \to 4p$)		A ($6s \to 4p$)
	настоящая работа	настоящая работа	Мэрфи [2]	настоящая работа	Мэрфи [2]	настоящая работа
$4p'\,[1/2]_0 - ns'\,[1/2]^0_1$	1.84	8.10	7.710	0.27	0.263	0.13
$- ns\,[3/2]^0_1$	0.095	0.80	0.667	0.015	0.013	0.018
$4p'\,[1/2]_1 - ns'\,[1/2]^0_1$	0.82	3.57	3.518	1.12	1.124	0.38
$- ns'\,[1/2]^0_0$	0.65	2.09	1.799	1.66	1.462	0.59
$- ns\,[3/2]^0_1$	0.34	0.042	0.042	0.002	0.002	0.003
$- ns\,[3/2]^0_2$	0.14	0.70	0.661	0.027	0.026	0.016
$4p\,[1/2]_0 - ns'\,[1/2]^0_1$	0.074	0.28	0.233	0.12	0.107	0.044
$- ns\,]3/2]^0_1$	1.95	7.34	7.021	0.32	0.312	0.14
$4p\,[3/2]_2 - ns'\,[1/2]^0_1$	1.14	5.55	5.265	3.01	2.871	1.03
$- ns\,[3/2]^0_1$	0.75	0.33	0.260	0.002	0.001	$4\cdot10^{-6}$
$- ns\,[3/2]^0_2$	0.029	0.14	0.176	0.009	0.011	0.005
$4p'\,[3/2]_1 - ns'\,[1/2]^0_1$	0.51	2.00	1.762	0.67	0.595	0.22
$- ns'\,[1/2]^0_0$	1.29	4.03	3.941	3.53	3.495	1.22
$- ns\,[3/2]^0_1$	0.15	0.001	0.002	0.005	0.008	0.005
$- ns\,[3/2]^0_2$	0.006	0.028	0.050	0.001	0.002	0.001
$4p\,[3/2]_2 - ns'\,[1/2]^0_1$	0.28	0.14	0.137	0.081	0.083	0.013
$- ns\,[3/2]^0_1$	0.29	1.70	1.731	0.85	0.882	0.30
$- ns\,[3/2]^0_2$	1.40	4.81	4.374	1.06	0.980	0.40
$4p\,[3/2]_1 - ns'\,[1/2]^0_1$	0.44	0.055	0.043	$5\cdot10^{-5}$	0.001	0.002
$- ns'\,[1/2]^0_0$	0.023	0.048	0.066	0.12	0.172	0.032
$- ns\,[3/2]^0_1$	1.11	4.89	4.573	1.44	1.364	0.50
$- ns\,[3/2]^0_2$	0.33	1.11	1.075	0.15	0.151	0.057
$4p\,[5/2]_2 - ns'\,[1/2]^0_1$	0.33	0.027	0.012	0.005	0.017	0.007
$- ns\,[3/2]^0_1$	0.96	3.82	3.527	2.27	2.105	0.74
$- ns'\,[3/2]^0_2$	0.61	1.93	1.948	0.54	0.556	0.19
$4p\,[5/2]_3 - ns\,[3/2]^0_2$	2.01	6.08	5.744	2.69	2.582	0.91
$4p\,[1/2]_1 - ns'\,[1/2]^0_1$	0.007	0.039	0.036	0.19	0.184	0.049
$- ns'\,[1/2]^0_0$	0.045	0.065	0.062	0.39	0.369	0.084
$- ns\,[3/2]^0_1$	0.37	0.77	0.750	0.46	0.459	0.12
$- ns\,[3/2]^0_2$	1.49	3.71	3.488	1.20	1.140	0.35

переходов $2p^54p \to 2p^54s$ и $2p^55s \to 2p^54p$. Это сравнение приводит к несколько неожиданному выводу. Напомним, что Мэрфи проводил параметризацию без учета эффективных взаимодействий. Вследствие этого, судя по величинам ΔE и Δg, он получил менее точные волновые функции промежуточной схемы связи. Тем не менее его результаты для переходов $4p \to 4s$, $5s \to 4p$ весьма близки с нашими. Причем очень существенно, что согласие наблюдается и для небольших по величине вероятностей переходов. Это свидетельствует об определенной устойчивости результатов вычисления радиационных констант при промежуточной связи для рассматриваемых переходов. Следует также отметить, что согласуются не только относительные, но и абсолютные значения вероятностей переходов, хотя в нашем случае интегралы переходов вычислены на функциях Хартри—Фока, а в работе Мэрфи — в кулоновском приближении.

Литература

[1] А. В. Логинов, П. Ф. Груздев. Опт. и спектр., *37*, 817, 1974.
[2] P. W. Murphy. J. Opt. Soc. Am., *58*, 1200, 1968.
[3] J. C. Slater. Quantum Theory of Atomic Structure. McGraw—Hill, New—York, 1960.
[4] C. E. Moore. Atomic Energy Levels. NBS, circ. 467, vol. *1*, 1949.
[5] П. Ф. Груздев, А. В. Логинов. Опт. и спектр., *35*, 3, 1973.

Поступило в Редакцию 3 апреля 1975 г.