

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ПЕРЕХОДОВ И ВРЕМЕН ЖИЗНИ УРОВНЕЙ В СПЕКТРАХ ИОНОВ Ne II, Ar II

I. РАСЧЕТ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ СВЯЗИ

А. В. Логинов и П. Ф. Груздев

В одноконфигурационном приближении найдены волновые функции промежуточной связи конфигураций $nr^4n's$, $nr^4(n+1)p$ в спектрах ионов Ne II ($n=2$, $n'=3-5$) и Ar II ($n=3$, $n'=4, 5$). Наряду с электростатическим и спин-орбитальным взаимодействием в расчет принимаются прямое и обменное эффективные взаимодействия, описываемые скалярными двухэлектронными операторами $(u_i^1 \cdot u_j^1)$, действующими в орбитальном пространстве конфигураций r^4l ($l=0,1$).

К настоящему времени как экспериментальные, так и теоретические данные о вероятностях переходов в спектрах однократно ионизованных атомов неона и аргона имеются в основном для переходов между первыми возбужденными конфигурациями. Для Ne II это переходы $2p^5$, $2p^43p-2s2p^6$, $2p^43s$, $2p^43d$, а для Ar II — соответственно $3p^5$, $3p^44p-3s3p^6$, $3p^44s$, $3p^43d$. Отсутствие расчетных величин для переходов между более возбужденными состояниями частично связано с недостатком сведений об энергии этих состояний, поскольку практически все известные расчеты, исключая исследования перехода $s^2p^5-sp^6$, основаны на полуэмпирических методах. Однако сравнительно недавно появились экспериментальные работы [1, 2], в которых с высокой точностью измерены уровни энергии высоковозбужденных конфигураций в спектрах изучаемых ионов. Появилась возможность полуэмпирического рассмотрения конфигураций $2p^44s$, $5s$ (Ne II); $3p^45s$ (Ar II), что и было сделано в настоящей работе.

Метод расчета. Расчет проведен в промежуточной схеме связи в одноконфигурационном приближении. Всевозможные радиальные интегралы, необходимые для построения матриц энергии конфигураций $nr^4n'l$, рассматриваются как полуэмпирические параметры. К этим интегралам относятся радиальные интегралы F^k , G^k , появляющиеся в матричных элементах оператора электростатического взаимодействия, и спин-орбитальные константы ξ_{nr} , $\xi_{n'l}$. Кроме того, были рассмотрены двухэлектронные скалярные эффективные операторы $(u_i^1 \cdot u_j^1)$ прямого и обменного взаимодействий, действующие в орбитальном пространстве конфигураций $nr^4n'l$ ($l=0,1$). Соображения, приводящие к построению этих операторов, подробно изложены в работе [3]. Здесь мы только напомним, что оператор $(u_i^1 \cdot u_j^1)$ прямого взаимодействия, действуя в орбитальном пространстве оболочки r^4 , приводит к появлению известного параметра Трис $\alpha' L_1$ (L_1+1), где L_1 — суммарный орбитальный момент оболочки r^4 . Апрямой и обменный операторы $(u_i^1 \cdot u_j^1)$, действующие одновременно на координаты электронов оболочки nr^4 и $n'r$ -электрона, порождают соответственно параметры F^1 и G^1 .

Известно, что полуэмпирическая процедура допускает определенный произвол в выборе параметров. Поэтому, чтобы избежать возможных расхождений, скажем несколько слов о расчете угловых коэффициентов перед параметрами. Матричные элементы оператора электростатического взаимодействия для конфигураций $p^n l$ можно найти в приложении A21-1 к книге Слэтера [4]. Перед тем как пользоваться этим приложением, следует исправить опечатку, замеченную авторами работы [5].

Формулу для расчета матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия на состояниях конфигурации $l^n l'$ можно найти на стр. 39 книги Вайборна [6]. В той части формулы, которая описывает спин-орбитальное взаимодействие внутри оболочки l^n , также допущена опечатка — вместо $6j$ -коэффициента $\left\{ \begin{matrix} L & L' & 1 \\ L_1 & L_1 & l \end{matrix} \right\}$ следует писать $\left\{ \begin{matrix} L & L' & 1 \\ L_1 & L_1 & l' \end{matrix} \right\}$. Что касается параметров F^1, G^1 , то для них была принята следующая процедура вычисления коэффициентов. Так как эффективные операторы обладают той же тензорной структурой, что и оператор электростатического взаимодействия, то мы просто приведем формулу для расчета матричных элементов оператора кулоновского потенциала, а затем укажем, какие изменения надо совершить, чтобы применить эту формулу к эффективным взаимодействиям.

$$\begin{aligned} & \left\langle p^4 (L_1 S_1) l; LS \left| \frac{1}{r_{ik}} \right| p^4 (L'_1 S'_1) l; LS \right\rangle = \\ & = \sum_{k, LS} 12 (p^4, L_1 S_1 \{ | p^3, LS \} (p^3, \bar{L} S) | p^4, L'_1 S'_1) (2l+1) \sqrt{(2L_1+1)(2L'_1+1)} \times \\ & \times \left[\delta(S_1, S'_1) (-1)^{L+k+L'_1+L} \left\{ \begin{matrix} k & L'_1 & L_1 \\ \bar{L} & 1 & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & L'_1 & L_1 \\ L & l & l \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & k & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} F_{pl}^k + \right. \\ & \left. + (-1)^{S_1+S'_1} \sqrt{(2S_1+1)(2S'_1+1)} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & S & S'_1 \\ 1/2 & S & S_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \bar{L} & 1 & L_1 \\ 1 & k & l \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} 1 & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G_{pl}^k \right]. \end{aligned}$$

Здесь F_{pl}^k, G_{pl}^k — прямой и обменный радиальный интегралы [6]. Ограничение на ранг k накладывается двумя условиями — неравенством треугольника, а также тем, что коэффициент Вигнера $\begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ обращается в ноль при нечетной сумме $l+k+l'$. Этот коэффициент возникает [6] при расчете приведенных матричных элементов $(l || C^k || l')$, где C^k — сферический тензорный оператор. Операторы C^k в свою очередь появляются при разложении оператора электростатического взаимодействия по сферическим функциям. Следовательно, второе ограничение на k накладывается конкретным видом кулоновского потенциала. Поскольку для эффективных операторов это ограничение снимается, постольку при расчете их матричных элементов мы пользуемся приведенной выше формулой, просто опустив имеющиеся там коэффициенты Вигнера. Отметим в заключение, что результаты проведенных нами расчетов матричных элементов операторов электростатического и спин-орбитального взаимодействий для конфигурации $p^4 p$ совпали с аналогичными данными работы [7].

Результаты параметризации. В табл. 1 приведены значения параметров и средние квадратичные отклонения по энергии (ΔE) и множителям Ланде (Δ_g), полученные методом наименьших квадратов. Экспериментальные значения энергии уровней взяты из [1, 2]. Под параметром F^0 имеется в виду вклад в энергию уровня всех взаимодействий, не зависящих от терма. Сделаем несколько замечаний по поводу табл. 1.

Таблица 1

Параметры (см^{-1}) и средние квадратичные отклонения ΔE (см^{-1}) и Δg
 а) конфигурации $2p^4 3s$, $4s$, $5s$ (Ne II) и $3p^4 4s$, $5s$ (Ar II)

	Ne II			Ar II	
	$2p^4 3s$	$2p^4 4s$	$2p^4 5s$	$3p^4 4s$	$3p^4 5s$
F^0	279889.8	339602.6	367655.7	169759.3	215673.5
F^2_{pp}	94809.1	95592.8	106055.7	52074.3	54373.5
G^1_{ps}	4838.7	1236.8	498.6	3782.7	1018.6
ξ_p	618.4	550.2	546.0	1034.8	1059.4
α'	643.0	621.8	—	33.1	67.5
ΔE	2.9	17	21.6	58	1.7
Δg	0	—	—	0.004	0.02

б) конфигурации $2p^4 3p'$ (Ne II) и $3p^4 4p'$ (Ar II)

	$2p^4 3p'$	$3p^4 4p'$		$2p^4 3p'$	$3p^4 4p'$
F^0	308007.0	193762.7	$\xi_{p'}$ α' F^1 G^1 ΔE	—23.9	—17.8
$F^2_{pp'}$	11022.8	9510.0		700.8	—36.1
$G^0_{pp'}$	2623.6	1888.6		95.1	27.3
$G^2_{pp'}$	3909.4	2531.7		—	—24.4
F^2_{pp}	94066.9	55941.8		143	56
ξ_p	650.9	994.4			

Во-первых, отметим, что нет особого смысла рассчитывать Δg для конфигураций $p^4 p'$. Это связано с тем, что как для Ne II, так и для Ar II имеется несколько уровней, для которых разность ($g_{\text{расч.}} - g_{\text{эксп.}}$) значительно больше, чем та же величина для остальных уровней. Поэтому мы сочли целесообразным провести в табл. 2 сопоставление $g_{\text{расч.}}$, полученных нами, и $g_{\text{эксп.}}$, взятых из таблиц Мур [8], для всех уровней конфигураций $2p^4 3p$, $3p^4 4p$.

Таблица 2

Сопоставление $g_{\text{расч.}}$ и $g_{\text{эксп.}}$ уровней конфигураций $2p^4 3p$ (Ne II), $3p^4 4p$ (Ar II)

Уровни	$2p^4 3p$ (Ne II)		$3p^4 4p$ (Ar II)		Уровни	$2p^4 3p$ (Ne II)		$3p^4 4p$ (Ar II)	
	$g_{\text{расч.}}$	$g_{\text{эксп.}}$	$g_{\text{расч.}}$	$g_{\text{эксп.}}$		$g_{\text{расч.}}$	$g_{\text{эксп.}}$	$g_{\text{расч.}}$	$g_{\text{эксп.}}$
$^2P'_{1/2}$	0.667	0.67	0.667	0.760	$^4D_{3/2}$	1.200	1.20	1.194	1.199
$^2S_{1/2}$	1.864	1.96	1.719	1.695	$^2P'_{3/2}$	1.325	1.33	1.314	1.332
$^2P_{1/2}$	0.804	0.71	0.941	0.983	$^2D_{3/2}$	0.808	0.80	0.822	0.804
$^4P_{1/2}$	2.661	2.67	2.640	2.638	$^4P_{3/2}$	1.598	1.60	1.594	1.599
$^4D_{1/2}$	0.005	0.00	0.031		$^2D_{5/2}$	1.202	1.20	1.221	1.241
$^2P_{3/2}$	0.667	0.67	0.668	0.667	$^4D_{5/2}$	1.371	1.37	1.354	1.334
$^2F_{3/2}$	1.333	1.33	1.333	1.332	$^2D_{5/2}$	1.200	1.20	1.200	1.202
$^4S_{3/2}$	1.993	—	1.988	1.987	$^2F_{5/2}$	0.857	0.86	0.858	0.857
$^2P_{5/2}$	1.333	1.33	1.237	1.244	$^4D_{7/2}$	1.428	1.43	1.428	1.427
$^4P_{3/2}$	1.731	1.73	1.725	1.720	$^2F_{7/2}$	1.143	1.14	1.144	1.140
$^2D_{3/2}$	0.809	0.80	0.920	0.918					

Для обозначения уровней конфигураций $p^4 l$ нами принята следующая система: состояние оболочки p^4 не указывается, а вместо этого термы $p^4(^1S)l$ отмечены двойным штрихом, термы $p^4(^1D)l$ штрихуются один раз

а термы $p^4(^3P)l$ не штрихуются совсем. Для $2p^44p$ отсутствуют $g_{\text{экс.}}$. Далее следует подчеркнуть, что для рассмотренных конфигураций оптимальные наборы параметров оказались разными. При этом под оптимальным понимается такой набор параметров, который обеспечивает лучшее согласие с экспериментом не только по энергиям, но и по множителям Ланде. Так, для $3p^44p$ (Ar II) лучший результат был получен с учетом всех трех эффективных параметров α' , F^1 , G^1 . А для $2p^43p$ (Ne II) оказалось достаточно учесть только α' и F^1 . Что касается конфигурации $2p^45s$ (Ne II), то для нее минимизация проводилась по семи известным уровням энергии, так как соответствующие экспериментальные данные для $5s^2S''_{1/2}$ отсутствуют. Расчетное значение энергии этого уровня, полученное в данной работе, равно $367332.66 \text{ см}^{-1}$. Оказалось, что в случае конфигурации $2p^45s$ включение эффективного взаимодействия только ухудшает результат.

Обсуждение результатов. В связи с данными, полученными для конфигурации $2p^45s$ (Ne II), можно предположить, что свой основной вклад эффективные взаимодействия вносят именно в положение уровней $p^4(^1S)l$. В пользу этого предположения говорит также тот факт, что, приняв во внимание эффективное взаимодействие $\alpha' L_1(L_1+1)$, мы добились совпадения $E_{\text{расч.}}$ и $E_{\text{экс.}}$ для уровня $2p^4(^1S) 3s^2S''_{1/2}$ в спектре Ne II. Такой же результат получен в работе [9], где вместо α' использован эквивалентный эффективный параметр $^1S_{\text{сог}}$, для которого существует [3] соотношение $^1S_{\text{сог}} = -12\alpha'$. В то же время автор работы [12] этим взаимодействием пренебрег и для $3s^2S''_{1/2}$ получил разность $(E_{\text{расч.}} - E_{\text{экс.}})$, равную 7714 см^{-1} .

Значительное улучшение достигнуто введением эффективных взаимодействий и для конфигураций $2p^43p$ (Ne II) и $3p^44p$ (Ar II). Это легко заметить, сравнив наши данные с результатами работ [10, 11]. Достаточно сказать, что значения множителей Ланде, полученные в [10] для уровней $3p^44p \ ^2S_{1/2}$, $\ ^2P_{1/2}$, равны соответственно 1.780 и 0.889. Эти результаты совпадают с экспериментальными значительно хуже, чем наши (табл. 2). Аналогичная ситуация наблюдается и для уровней энергии — среднее квадратичное отклонение ΔE , полученное в работе [11] для $2p^43p$, составляет 250 см^{-1} , а ΔE , полученное для $3p^44p$ в работах [10, 11], равно соответственно 215 и 100 см^{-1} . В обеих работах [10, 11] из процедуры минимизации были исключены уровни $p^4(^1S)p$. Никаких данных для них не приводится.

Резкое уменьшение ΔE достигается в работах [12, 13] включением эффективных взаимодействий $\alpha L(L+1)$ и $\beta S(S+1)$, где L , S — суммарные орбитальный и спиновый моменты конфигурации p^4r . Так, для $2p^43p$ (Ne II) $\Delta E = 3.6 \text{ см}^{-1}$, а для $3p^44p$ (Ar II) $\Delta E = 24 \text{ см}^{-1}$. Полученное при этом согласие $g_{\text{расч.}}$ и $g_{\text{экс.}}$ несколько лучше полученного нами для Ne II и в то же время немного уступает нашим данным для Ar II. Однако эти хорошие результаты, так же как и в [10, 11], получены автором исключением уровней $p^4(^1S)p$ из схемы расчета. А для этих уровней разность $(E_{\text{расч.}} - E_{\text{экс.}})$ превышает 700 см^{-1} для $3p^4(^1S)4p$ (Ar II) [13] и 7000 см^{-1} для $2p^4(^1S)3p$ (Ne II) [12]. В нашей работе эта разность составляет около 30 см^{-1} для Ne II и около 130 см^{-1} для Ar II.

Таким образом, введенные в [12, 13] эффективные параметры α , β плохо описывают уровни $p^4(^1S)p$ в отличие от использованных нами α' , F^1 , G^1 . Так как обоснование введения параметров α , β в работах [12, 13] отсутствует, то можно предположить, что эффективный оператор $\alpha L(L+1)$ введен в них для p^4r просто по аналогии с конфигурацией p^5p [14]. Однако известно [3], что для p^5p параметр α с угловой зависимостью $L(L+1)$ порождается эффективным оператором прямого взаимодействия $(u_i^1 \cdot u_j^1)$. Для p^4r вклад этого взаимодействия учитывается нами параметром F^1 . Имея в виду эти замечания, подход, осуществленный в данной работе, представляется более последовательным.

Литература

- [1] L. Minnhagen. Ark. Fys., 25, 203, 1963.
- [2] W. Persson. Phys. Scr., 3, 133, 1971.
- [3] А. В. Логинов, П. Ф. Груздев. Опт. и спектр., 37, 817, 1974.
- [4] J. C. Slater. Quantum Theory of Atomic Structure. vol. II. McGraw—Hill, 1960.
- [5] J. L. Tech, R. H. Garstang. J. Res. NBS, 69A, 401, 1965.
- [6] B. J. Wybourne. Spectroscopic Properties of Rare Earths. John Wiley, 1965.
- [7] J. L. Tech. J. Res. NBS, 67A, 555, 1963.
- [8] C. E. Moore. Atomic Energy Levels, NBS, 467, vol. I, 1949.
- [9] J. E. Hansen, W. Persson. Phys. Scr., 8, 197, 1973.
- [10] H. Statz, F. A. Horrigan, S. H. Koozekanani, C. L. Tang, G. F. Koster. J. Appl. Phys., 36, 2278, 1965.
- [11] S. H. Koozekanani, G. L. Trusty. J. Opt. Soc. Am., 59, 1281, 1969.
- [12] B. F. J. Luyken. Physica, 51, 445, 1971.
- [13] B. F. J. Luyken. Physica, 60, 432, 1972.
- [14] S. Feneuille, M. Klapisch, E. Koenig, S. Liberman. Physica, 48, 571, 1970.

Поступило в Редакцию 10 марта 1977 г.