УДК 539.184.01

ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ СПЕКТРА НЕОНА С УЧЕТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ СПИН—ЧУЖАЯ ОРБИТА, СПИН—СПИН, ОРБИТА—ОРБИТА. КОНФИГУРАЦИИ $2p^53p$ и $2p^54p$

Г. П. Анисимова и *Р. И. Семенов*

Полуэмпирическим методом в промежуточной связи с учетом электростатического, полного спин-орбитального, эффективного, спин-спинового, орбито-орбитального взаимодействий вычислены параметры для конфигураций $2p^53p$ и $2p^54p$ неона. С их помощью получены коэффициенты связи и вычислены гиромагнитные отношения. Проведено сравнение с экспериментальными данными.

В предыдущей работе [1] приведен расчет матричных элементов, образующих секулярную матрицу, в представлении невзаимодействующих моментов для $1s3d$ конфигурации гелия. Настоящая работа является продолжением вычислений подобного рода, цель которых — уточнение коэффициентов разложения волновых функций состояний в промежуточной связи и уменьшение средне-квадратичного отклонения по энергиям между экспериментальными и вычисленными значениями. Напомним, что расчет проводится в одноконфигурационном приближении и полуэмпирическим методом, т. е. радиальные интегралы сами по себе не вычисляются, а определяются из экспериментальных значений энергий.

Наряду с традиционными параметрами, описывающими взаимодействие двух частиц — электростатическими и спин—своя орбита, а также с параметрами эффективного взаимодействия [2] — в данной работе введены прямые и обменные параметры следующих взаимодействий: спин—спин, спин—чужая орбита и орбита—орбита (операторы H^{ss}, H^{so} и H^{oo} соответственно). Вид матричных элементов данных операторов относительно антисимметричных волновых функций взят из монографии [3] с учетом того, что мы рассматриваем не два электрона, а «дырку»-электрон (p^5p), т. е. орбитальные и спиновые проекции «дырки» имеют противоположный знак по сравнению с электроном.

Преобразуя формулы (7.31а, б), (8.41а, б) и (9.38а, б) в [3], получим следующий вид матричных элементов упомянутых выше операторов относительно волновых функций вида $\Psi(n_1n_2l_1l_2s_1s_2m_{l_1}m_{l_2}m_{s_1}m_{s_2})$, где $m_{l_{1,2}}$ и $m_{s_{1,2}}$ — проекции орбитальных и спиновых моментов электронов соответственно; n_1, n_2 — главные квантовые числа; l_1, l_2 — орбитальные квантовые числа; s_1, s_2 — спины электронов.

1. Матричные элементы взаимодействия спин—спин H^{ss}

$$H^{ss}_{\text{пр.}} = (-1)^{3-m}\, 36 \sqrt{\frac{3}{5}}\, z_{1\,2}^{1\,1\,2} \left(t_{12}^{202} B_1 + t_{12}^{022} B_2\right), \tag{1}$$

где m — магнитное квантовое число, равное $m_{l_1} + m_{l_2} + m_{s_1} + m_{s_2}$; B_1 и B_2 — прямые радиальные интегралы Марвина M_{k-1} [см. формулы (7.21), (7.26—7.29) в [3]] при $k=1$; z_{12} и t_{12} — единичные двухэлектронные спиновый и орбитальный операторы соответственно, определенные следующим образом:

$$t_{12}^{x_1 x_2 k} = [t_1^{x_1} \times t_2^{x_2}]^k, \quad [l_1 l_2 \| t^{x_1 x_2} \| l_1' l_2'] = 1;$$

$$z_{12}^{x_1' x_2' k} = \left[z_1^{x_1'} \times z_2^{x_2'}\right]^k, \quad \left[s_1' s_2' \| z^{x_1' x_2'} \| s_1 s_2\right] = 1.$$

Матричный элемент обменного спин-спинового взаимодействия имеет следующий вид:

$$H_{\text{обм.}}^{ss} = -(-1)^{3-m} \frac{36\sqrt{3}}{5} z_{12}^{112} \left[\frac{2\sqrt{5}}{3}\left(t_{12}^{022} + t_{12}^{202}\right) + \sqrt{3}\, t_{12}^{112} + \frac{5\sqrt{7}}{3} t_{12}^{222}\right] B_3. \tag{2}$$

Здесь B_3 — обменный радиальный интеграл Марвина N_{k-1} при $k = 1$. Члены с другими значениями k как в прямом, так и в обменном случае пропадают.

2. Матричные элементы взаимодействия спин—чужая орбита.

$$H_{\text{пр.}}^{so} = (-1)^{l_1 + l_2 + s_1 - m_{l_1} - m_{l_2} - m_{s_1}} \left[-z_1 \left(6\sqrt{3}\, t_{12}^{121} B_2 + 12\sqrt{3}\, t_{12}^{211} B_1 + 6\sqrt{3}\, t_{12}^{101} B_1 + \right.\right.$$
$$\left.\left. + 12\sqrt{3}\, t_{12}^{011} B_2\right)\right] \delta(m_{s_2}, m_{s_2}') + (-1)^{l_1 + l_2 + s_2 - m_{l_1} - m_{l_2} - m_{s_2}} \left[-z_2 \left(12\sqrt{3}\, t_{12}^{121} B_2 + \right.\right.$$
$$\left.\left. + 6\sqrt{3}\, t_{12}^{211} B_1 + 12\sqrt{3}\, t_{12}^{101} B_1 + 6\sqrt{3}\, t_{12}^{011} B_2\right)\right] \delta(m_{s_1}, m_{s_1}'). \tag{3}$$

Здесь z_1 и z_2 — единичные спиновые тензорные операторы, определенные следующим образом: $[s \| z^{k'} \| s'] = 1$. Матричный элемент обменного взаимодействия спин—чужая орбита имеет вид

$$H_{\text{обм.}}^{so} = (-1)^{3-m} \left\{\left[6\sqrt{3}\left(t_{12}^{011} + t_{12}^{101} - 7t_{12}^{121} - 7t_{12}^{211}\right)\left(z_{12}^{011} + z_{12}^{101}\right) - 12\sqrt{2}\, z_{12}^{111} \times \right.\right.$$
$$\left.\left. \times \left(3t_{12}^{111} - 2\sqrt{5}\, t_{12}^{221}\right)\right] B_3 + \left[\frac{3\sqrt{3}}{5}\left(t_{12}^{011} - t_{12}^{101} + t_{12}^{121} - t_{12}^{211}\right)\left(z_{12}^{011} + z_{12}^{101}\right)\right] B_4\right\}. \tag{4}$$

Здесь B_4 — обменный радиальный интеграл вида (8. 51) [3].

3. Матричные элементы взаимодействия орбита—орбита.

$$H_{\text{пр.}}^{oo} = -12(-1)^{l_1 + l_2 - m_{l_1} - m_{l_2}} t_{12}^{110} (B_1 + B_2)\, \delta(m_{s_1}, m_{s_2}')\, \delta(m_{s_2} m_{s_2}') \tag{5}$$

$$H_{\text{обм.}}^{oo} = (-1)^{3-m} \delta(m_{s_1} m_{s_2}')\, \delta(m_{s_2} m_{s_1}') \left\{\left(-\frac{1}{3}\right)\left[\frac{12}{5}\left(2B_3 - \frac{1}{2} B_6 + B_8 - B_{10}\right) - \right.\right.$$
$$\left. - \frac{36}{35}\left(12 B_5 - \frac{3}{2} B_7 + 2B_9 - B_{11}\right)\right]\left[t_{12}^{000} z_{12}^{000} + 3t_{12}^{000} z_{12}^{110} - \frac{3}{2} t_{12}^{110} z_{12}^{000} - \frac{9}{2} t_{12}^{110} z_{12}^{110} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2} t_{12}^{220} z_{12}^{000} + \frac{3}{2} t_{12}^{220} z_{12}^{110}\right] + 8B_3 \left(t_{12}^{000} z_{12}^{000} + 3t_{12}^{000} z_{12}^{110} + \frac{3}{2} t_{12}^{110} z_{12}^{000} + \frac{9}{2} t_{12}^{110} z_{12}^{110} - \right.$$
$$\left.\left. - \frac{5}{2} t_{12}^{220} z_{12}^{000} - \frac{15}{2} t_{12}^{220} z_{12}^{110}\right)\right\}. \tag{6}$$

В дальнейшем обменные параметры, начиная с B_5 и выше, не будут нужны, поскольку в JM-представлении они входят только в синглетный уровень с полным моментом $J = 2$ и добавляются к обменному электростатическому параметру G_2, не давая новой информации. Кроме того, нужно заметить, что для этого взаимодействия, так же как и для электростатического, обменный член отличен от нуля только для состояний, в которых проекция полного спинового момента $M_s = 0$ (т. е. $m_{s_1} = m_{s_2}$ с учетом измененного знака у «дырки»). Иначе, в JM-представлении только синглеты содержат обменные члены взаимодействия орбита—орбита.

Матричные элементы в представлении невзаимодействующих моментов (разорванных связей) в данной работе не приводятся, поскольку расчет проводится в нулевом поле, но они будут удобны при расчете энергий зеемановских подуровней. Здесь мы даем секулярную матрицу в JM-представлении, полученную из представления невзаимодействующих моментов при помощи коэффициентов Клебша—Гордона. Надо отметить, что последнее представление очень удобно для расчетов матричных элементов и отличается простотой вычислений. Кроме того, оно позволяет выбрать правильный фазовый множитель у недиагональных матричных элементов по тем простым соображениям, что из разных m — проекция полного момента (в данном случае $m=0-3$) — должен получаться один и тот же вид матричного элемента в JM-представлении (например, матричный элемент ${}^1D_2{}^3\tilde{D}_2$ можно получить из матриц с $m=0,\ 1,\ 2$).

Полная секулярная матрица в JM-представлении имеет следующий вид:

$$
\left.
\begin{gathered}
J=3\\
{}^3D_3{}^3\tilde{D}_3=-F_0+F_1-F_2-G_1-\frac{1}{2}(\xi_1-\xi_2)+\frac{12}{5}(B_1+B_2).\\
J=2\\
{}^1D_2{}^1\tilde{D}_2=-F_0+F_1-F_2-G_1+12G_2+2(B_1+B_2),\\
{}^1D_2{}^3\tilde{P}_2=-\frac{\sqrt{2}}{4}(\xi_1-\xi_2)-\frac{21\sqrt{2}}{10}(B_1+B_2)-\frac{6\sqrt{2}}{5}B_3,\\
{}^1D_2{}^3\tilde{D}_2=-\frac{\sqrt{6}}{4}(\xi_1+\xi_2)-\frac{9\sqrt{6}}{5}(B_1-B_2)+\frac{36\sqrt{6}}{25}B_4,\\
{}^3P_2{}^3\tilde{P}_2=-F_0-F_1+5F_2-G_1-\frac{1}{4}(\xi_1-\xi_2)-\frac{4}{5}(B_1+B_2),\\
{}^3P_2{}^3\tilde{D}_2=\frac{\sqrt{3}}{4}(\xi_1+\xi_2)+\frac{3\sqrt{3}}{10}(B_1-B_2),\\
{}^3D_2{}^3\tilde{D}_2=-F_0+F_1-F_2-G_1+\frac{1}{4}(\xi_1-\xi_2)+3(B_1+B_2).\\
J=1\\
{}^3D_1{}^3\tilde{D}_1=-F_0+F_1-F_2-G_1+\frac{3}{4}(\xi_1-\xi_2)-\frac{3}{5}(B_1+B_2),\\
{}^3D_1{}^3\tilde{P}_1=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{3}}(\xi_1+\xi_2)-\frac{7\sqrt{15}}{10}(B_1-B_2),\\
{}^3D_2{}^1\tilde{P}_1=\frac{\sqrt{30}}{12}(\xi_1-\xi_2)+\frac{7\sqrt{30}}{10}(B_1+B_2)+\frac{4\sqrt{30}}{5}B_3,\\
{}^3D_1{}^3\tilde{S}_1=-\frac{4\sqrt{5}}{5}(B_1+B_2)+\frac{12\sqrt{5}}{5}B_3,\\
{}^3P_1{}^3\tilde{P}_1=-F_0-F_1+5F_2-G_1+\frac{1}{4}(\xi_1-\xi_2)-4(B_1+B_2),\\
{}^3P_1{}^1\tilde{P}_1=-\frac{\sqrt{2}}{4}(\xi_1+\xi_2),\\
{}^3P_1{}^3\tilde{S}_1=\frac{\sqrt{3}}{3}(\xi_1+\xi_2)-\sqrt{3}(B_1-B_2),\\
{}^1P_1{}^1\tilde{P}_1=-F_0-F_1+5F_2+G_1-2(B_1+B_2)+16B_3,\\
{}^1P_1{}^3\tilde{S}_1=-\frac{\sqrt{6}}{6}(\xi_1-\xi_2)-\frac{\sqrt{6}}{2}(B_1+B_2)+4\sqrt{6}B_3,\\
{}^3S_1{}^3\tilde{S}_1=-F_0-2F_1-10F_2-G_1-4(B_1+B_2).\\
J=0\\
{}^1S_0{}^1\tilde{S}_0=-F_0-2F_1-10F_2+6G_0-G_1-4(B_1+B_2),\\
{}^1S_0{}^3\tilde{P}_0=\frac{\sqrt{2}}{2}(\xi_1-\xi_2)+\frac{3\sqrt{2}}{2}(B_1+B_2)-6\sqrt{2}B_3,\\
{}^3P_0{}^3\tilde{P}_0=-F_0-F_1+5F_2-G_1+\frac{1}{2}(\xi_1-\xi_2)-2(B_1+B_2).
\end{gathered}
\right\}
\tag{7}
$$

Здесь F_0 и F_2 — прямые параметры электростатического взаимодействия; G_0 и G_2 — обменные параметры электростатического взаимодействия; F_1 и G_1 — прямой и обменный параметры эффективного взаимодействия; ξ_1 и ξ_2 — параметры взаимодействия спин—своя орбита np^5 («дырки») и $n'p$-электрона соответственно. Остальные параметры уже были описаны.

Таким образом, данная конфигурация $np^5n'p$ характеризуется 12 параметрами для 10 энергетических уровней. Поэтому для нахождения этих параметров решалась система уравнений, в которую, с одной стороны, входили уравнения, преобразующие данную недиагональную матрицу (7) к диагональному виду (т. е. содержащие помимо матричных элементов коэффициенты преобразования), а с другой стороны, — уравнения, связывающие коэффициенты преобразования с гиромагнитными отношениями. Так как коэффициентов преобразования 27 (16 для $J=1$, 9 для $J=2$ и два — для $J=0$), то у нас получилась система уравнений с 39 неизвестными (соответственно было взято столько же уравнений). Численно эта система квадратных уравнений решалась на ЭВМ БЭСМ-6 по методу Ньютона. В качестве нулевых приближений для коэффициентов преобразования конфигураций $2p^53p$ и $2p^54p$ неона брались значения коэффициентов, приведенные в работах [2, 4]. С их помощью, а также используя экспериментальные значения энергий, были найдены правые части уравнений (7). Эти 20 уравнений методом наименьших квадратов сведены к 12 уравнениям (аналитически), и из них находились нулевые приближения параметров.

Окончательно вычисленные значения параметров и сравнение их с другими литературными данными приведено в табл. 1.

Таблица 1

$2p^53p$

Параметры	Настоящая работа	[4]	[5]	[6]
F_0	−355.367285	−351.72	—	—
F_1	61.6234043	63.233	—	—
F_2	157.346752	157.172	170±5	157.2
G_0	766.013544	766.4	778±18	766.3
G_1	6.32765541	3.42	—	—
G_2	36.9647104	37.368	29±13	37.2
ξ_1	514.154152	516.7	333±87	518
ξ_2	5.14181721	8.4	13±60	7.8
B_1	0.301566185	—	—	—
B_2	0.194219772	—	—	—
B_3	−0.535741697	—	—	—
B_4	−1.32590192	—	—	—

$2p^54p$

Параметры	Настоящая работа	[2]	[5]
F_0	−275.610245	−287.72	—
F_1	18.3276081	15.2	—
F_2	44.7885013	44.46	43±3
G_0	243.024518	242.7	238±5
G_1	−14.1040787	—	—
G_2	11.4770365	11.91	14±4
ξ_1	523.365236	517.8	517±10
ξ_2	2.02523092	3.1	1±12
B_1	1.35773799	—	—
B_2	−2.43416647	—	—
B_3	0.564815064	—	—
B_4	5.75330536	—	—

Примечание. Параметр F_0 дан относительно уровня $^3D_3$.

Параметры получены при следующей точности сходимости метода: сумма квадратов невязок по всем уравнениям для $2p^53p$ конфигурации составляет $2.3\cdot10^{-3}$, а для $2p^54p$ конфигурации — $8.8\cdot10^{-5}$.

Подставляя эти параметры в матрицы (7) и диагонализуя их, получим значения энергий, равные экспериментальным с той точностью, с какой они приведены в таблицах Мур [7] (3 знака после запятой). Если вычисленные параметры округлить до 0.001, то получаются незначительные расхождения по сравнению с экспериментальными значениями энергий в третьем знаке порядка 0.001—0.005. В работе [2] для $2p^5 4p$ конфигурации среднеквадратичное отклонение по энергиям порядка 2.2 см$^{-1}$, а в остальных цитируемых работах еще больше. Для $2p^5 3p$ конфигурации в [4] среднеквадратичное отклонение по энергиям порядка 0.7 см$^{-1}$. Это лучший результат по сравнению с [5].

В табл. 2 приведены коэффициенты разложения волновых функций состояний в промежуточной связи, вычисленные и экспериментальные значения гиромагнитных отношений.

Таблица 2

LS-связь						
$J=1$	$^3D_1$	$^3P_1$	$^1P_1$	$^3S_1$	$g_{\text{расч.}}$ настоящая работа	$g_{\text{эксп.}}$ [7]
$n=3$	0.001988	−0.108939	0.077240	0.991041	1.990367	1.988
$n=4$	−0.008007	−0.259744	0.188011	0.947165	1.932965	1.929
$n=3$	0.859248	−0.298533	−0.415411	−0.002163	0.674666	0.670
$n=4$	0.515938	−0.484187	−0.706563	0.011834	0.984227	0.974
$n=3$	0.511556	0.502604	0.696922	−0.000095	0.995451	1.001
$n=4$	0.856448	0.274932	0.436913	−0.004091	0.670303	0.685
$n=3$	0.000472	−0.803990	0.579454	−0.133540	1.341817	1.343
$n=4$	−0.015546	−0.788992	0.523953	−0.320504	1.414808	1.402
$J=0$	$^1S_0$	$^3P_0$				
$n=3$	−0.181007	0.983482				
$n=4$	−0.460462	0.887680				
$n=3$	0.983482	0.181007				
$n=4$	0.887680	0.460462				
$J=2$	$^1D_2$	$^3P_2$	$^3D_2$	$g_{\text{расч.}}$	$g_{\text{эксп.}}$ [7]	
$n=3$	−0.479408	0.139028	−0.866510	1.135115	1.137	
$n=4$	−0.618419	0.206406	−0.758258	1.117398	1.112	
$n=3$	0.698611	0.658041	−0.280936	1.230192	1.229	
$n=4$	0.504475	0.844099	−0.181665	1.362584	1.360	
$n=3$	−0.531141	0.740036	0.412597	1.302985	1.302	
$n=4$	−0.602547	0.494867	0.626133	1.188218	1.184	

В табл. 2 первая строка коэффициентов соответствует минимальной энергии для данного J, остальные расположены сверху вниз по мере возрастания энергии до максимальной.

Экспериментальные гиромагнитные отношения взяты из таблиц Мур [7]. Указанная в оригинальной работе [8] абсолютная ошибка их измерений порядка 0.005. Из табл. 2 видно, что вычисленные гиромагнитные отношения в пределах ошибки экспериментально найденных значений g-факторов совпадают с последними, кроме случая $J=1$ для конфигурации $2p^5 4p$. Здесь для двух уровней расхождение порядка 0.01. Однако экспериментальные значения гиромагнитных отношений не сходятся с суммой теоретических g-факторов примерно на 0.012, что свидетельствует либо о незначительном отступлении от одноконфигурационного приближения, либо о точности измерения g-факторов, худшей чем 0.005.

Следует также заметить, что коэффициенты связи, вычисленные с использованием найденных параметров (именно они и приведены в табл. 2) и полученные в результате решения системы 39 квадратных уравнений незначительно, в третьем знаке после запятой, отличаются друг от друга примерно на 0.001—0.003, что связано с малым числом знаков g-фактора и его ошибкой измерения, а именно он и задается в системе. Можно надеяться, что коль скоро вычисленные параметры дают в точности экспериментальные значения энергий и коэффициенты связи, не искажающие g-факторы в пределах ошибки их измерения, то вычисленные g-факторы являются вполне хорошими. То же относится к коэффициентам разложения, которые могут быть использованы для вычисления сил линий и вероятностей переходов.

Авторы приносят глубокую благодарность И. Я. Чубукову за составление программы и решение системы квадратных уравнений, а также В. Г. Домелунксену за составление предварительных программ для начальных приближений.

Литература

[1] Г. П. Анисимова, Р. И. Семенов. Опт. и спектр., *41*, 169, 1976.
[2] П. Ф. Груздев А. В. Логинов. Опт. и спектр., *39*, 817, 1975.
[3] А. П. Юцис, А. Ю. Савукинас. Математические основы теории атома. «Минтис», Вильнюс, 1972.
[4] А. В. Логинов, П. Ф. Груздев. Опт. и спектр., *37*, 817, 1974.
[5] R. Cowan, K. L. Andrew. J. Opt. Soc. Am., *55*, 502, 1965.
[6] S. Feneuille, M. Klapisch, E. Koenig, S. Liberman. Physica, *48*, 571, 1970.
[7] Ch. E. Moore. Atomic Energy Levels. vol. 1, NBS, 1949.
[8] J. B. Green, J. A. Peoples. Phys. Rev., *54*, 602, 1938.

Поступило в Редакцию 4 июля 1979 г.