01

Радиационные константы в спектре иона W VII

© А.В. Логинов, В.И. Никитченко

Петербургский государственный университет путей сообщения,
190031 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: andrlgnv@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.
В окончательной редакции 23.03.2020 г.
Принята к публикации 15.04.2020 г.

Полуэмпирическим методом промежуточной связи с использованием экспериментальных уровней энергии, известных из литературы, в электродипольном приближении рассчитаны радиационные вероятности переходов $4f^{13}5p^66p+4f^{14}5p^56p-4f^{13}6s$, $4f^{13}7s$ и времена жизни уровней $4f^{13}7s$ в спектре эрбийподобного иона W VII. Радиальные интегралы переходов, необходимые для вычисления абсолютных значений вероятностей переходов, получены в форме длины с функциями Хартри-Фока.

Ключевые слова: вероятности радиационных переходов, времена жизни уровней, полуэмпирический метод, изоэлектронный ряд эрбия.

DOI: 10.21883/OS.2020.08.49700.113-20

Введение

Мотивом для выполнения настоящего расчета послужили два фактора. Во-первых, согласно базе данных [1], какие-либо опубликованные данные по радиационным константам в спектре иона W VII отсутствуют. Во-вторых, ранее [2,3] нами были вычислены вероятности переходов и времена жизни уровней в спектрах ионов Yb III–Ta VI изоэлектронного ряда эрбия, к которому принадлежит ион W VII. Таким образом, настоящий расчет можно рассматривать как продолжение работ [2,3]. Рассмотрены электродипольные переходы между четными уровнями $4f^{13}5p^66p+4f^{14}5p^56p$ и нечетными $4f^{13}6s$, $4f^{13}7s$.

Метод расчета

Волновые функции промежуточной связи нечетных уровней $4f^{13}6s$, $4f^{13}7s$, необходимые для вычисления вероятностей переходов, найдены в одноконфигурационном приближении. При вычислении волновых функций промежуточной связи четных уровней принято во внимание наложение конфигураций $4f^{13}5p^66p+4f^{14}5p^56p$. Радиальные интегралы, входящие в выражения для матричных элементов оператора энергии, получены методом наименьших квадратов (МНК) по известным экспериментальным значениям [4] уровней энергии. Отметим, что эти значения фигурируют как рекомендованные в базе данных [1]. Приняты во внимание электростатическое, спин-орбитальное и так называемое эффективное взаимодействия. Соответствующие величины обозначены в табл. 1, 2 как F^k_{fl}, G^k_{fl} (электростатические интегралы Слэтера прямого и обменного взаимодействий), ξ_{4f}, ξ_{6p} (спин-орбитальные константы), F_1 (интеграл Слэтера прямого взаимодействия с запрещенным рангом, „эффективно“ учитывающий вклад двухчастичных взаимодействий, операторы которых действуют только на пространственные координаты). Правила вычисления угловых коэффициентов перед параметрами F^k_{fl}, G^k_{fl}, ξ_{4f}, ξ_{6p} общеизвестны (например, [5]), правила вычисления угловых коэффициентов перед эффективным параметром F_1 можно найти в [3]. Здесь только напомним, что для описания межэлектронных взаимодействий в конфигурациях типа $f^{13}l$, p^5p (дырка–электрон) достаточно привлечь одно- и двухчастичные операторы.

Качество реализации предписания наименьших квадратов определяется дисперсиями параметров, а также стандартными (σ) и среднеквадратичными (Δ) отклонениями по энергии:

$$\sigma=\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(E^i_{\text{calc}}-E^i_{\text{exp}})^2/(n-m)},$$

$$\Delta=\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(E^i_{\text{calc}}-E^i_{\text{exp}})^2/n},$$

где n — число экспериментальных уровней, включенных в процедуру МНК, m — число свободно варьируемых параметров, E^i_{calc}, E^i_{exp} — соответственно вычисленное и экспериментальное значения энергии i-го уровня.

Из табл. 1, 2 видно, что все параметры хорошо определены. Сопоставление с соответствующими величинами из [2,3] для Yb III–Ta VI показывает также, что эти параметры (исключая F_1) монотонно меняются с изменением заряда ядра. Отметим, что учет наложения конфигураций $4f^{13}5p^66p+4f^{14}5p^56p$

Таблица 1. Параметры (в cm^{-1}) матрицы энергии конфигураций $4f^{13}6s$, $4f^{13}7s$

Параметр	$4f^{13}6s$	$4f^{13}7s$
F^0_{fs}	34605 ± 8	52702 ± 3
G^3_{fs}	5229 ± 118	1800 ± 40
ξ_{4f}	4960 ± 5	4966 ± 2
σ	17	6
Δ	8	3

заметно уменьшил стандартное отклонение по энергии — от $197\,\mathrm{cm}^{-1}$ для $4f^{13}5p^6 6p$ и $210\,\mathrm{cm}^{-1}$ для $4f^{14}5p^5 6p$ (в одноконфигурационном приближении) до $40\,\mathrm{cm}^{-1}$. Однако на вероятностях переходов указанное наложение конфигураций сказалось не очень заметно, а значения времен жизни уровней $4f^{13}7s$, определяемые наиболее интенсивными переходами, совпадают при расчете в одно- и многоконфигурационном приближениях с точностью до четырех значащих цифр.

Результаты и обсуждение

Полученные функции промежуточной связи использованы далее для расчета вероятностей электродипольных переходов, обозначенных в табл. 3, 4 как A, и сил осцилляторов gf. При этом радиальные интегралы переходов найдены в форме длины с радиальными функциями, рассчитанными методом Хартри-Фока по программе [6]. Суммированием вероятностей переходов найдены времена жизни уровней $4f^{13}7s$. Для идентификации уровней в табл. 3, 4 принята система обозначений $J_1 j$-связи: уровни обозначаются тремя числами $(J_1 j)J$, где J_1 — полный угловой момент электронной оболочки f^{13}, j — полный угловой момент s- или p-электрона, J — полный угловой момент конфигурации $f^{13}l$ $(l = s, p)$. Эта схема связи хорошо выполняется [4] для рассмотренных уровней, поэтому именно она использована в [4] для их идентификации. В табл. 3, 4 для удобства пользования приведены также длины волн переходов — экспериментальные из [4] и вычисленные (заключены в квадратные скобки) в настоящей работе для тех переходов, для которых экспериментальные значения отсутствуют.

В табл. 3, 4 отсутствуют переходы с участием четных уровней $4f^{14}5p^5 6p$. Заметим, что в рассмотренном приближении эти переходы возможны только в результате перемешивания $4f^{13}5p^6 6p + 4f^{14}5p^5 6p$. Поскольку это перемешивание не очень значительно, вероятности переходов $4f^{14}5p^5 6p - 4f^{13}6s$, $4f^{13}7s$ невелики в сравнении с приведенными в табл. 3, 4 вероятностями переходов $4f^{13}5p^6 6p - 4f^{13}6s$, $4f^{13}7s$. По этой причине (дабы не перегружать таблицы) вероятности переходов $4f^{14}5p^5 6p$–$4f^{13}6s$, $4f^{13}7s$ не приведены.

В заключение приведем значения времен жизни τ (в ns) уровней $4f^{13}7s$, полученные суммированием вероятностей переходов $4f^{13}7s \to 4f^{13}5p^6 6p + 4f^{14}5p^5 6p$: $\tau\,[(5/2,\,1/2)2] = 1.191$, $\tau\,[(7/2,\,1/2)3] = 1.199$, $\tau\,[(5/2,\,1/2)3] = 1.198$, $\tau\,[(7/2,\,1/2)4] = 1.191$, и отметим (ссылаясь на [1]), что сравнивать представленные результаты пока не с чем.

Благодарности

Авторы благодарят А.Н. Рябцева (Институт спектроскопии РАН) за полезные консультации.

Таблица 2. Параметры (в cm^{-1}) матрицы энергии конфигураций $4f^{13}5p^6 6p + 4f^{14}5p^5 6p$

Параметр	$4f^{13}5p^6 6p$	Параметр	$4f^{14}5p^5 6p$	Параметр	$4f^{13}5p^6 6p + 4f^{14}5p^5 6p$
F^0_{fp}	41455 ± 11	F^0_{pp}	113796 ± 18	$R^2(5p, 6p; 4f, 6p)$	-9265 ± 304
F^2_{fp}	12676 ± 143	F^2_{pp}	21974 ± 370	$R^2(5p, 6p; 6p, 4f)$	-2937 ± 970
G^2_{fp}	3783 ± 105	G^0_{pp}	3855 ± 17	σ	40
G^4_{fp}	3926 ± 280	G^2_{pp}	10233 ± 298	Δ	23
ξ_{4f}	4967 ± 8	ξ_{5p}	57597 ± 20		
ξ_{6p}	14130 ± 19	ξ_{6p}	14224 ± 21		
		F_1	-40 ± 17		

Таблица 3. Длины волн (λ, nm), вероятности (A, s^{-1}) и силы осцилляторов (gf) переходов $4f^{13}6p \to 4f^{13}6s$ в спектре W VII

$4f^{13}6p$	$4f^{13}6s$	λ_{exp} [4], λ^*_{calc}, nm	A, s^{-1}	gf
(5/2,3/2)1	(5/2,1/2)2	104.9333	$3.39+9^{**}$	1.679
(7/2,3/2)2	(5/2,1/2)2	125.2168	$3.37+7$	0.040
	(7/2,1/2)3	103.7327	$3.32+9$	2.680
	(5/2,1/2)3	126.2511	$6.33+7$	0.076
(5/2,1/2)2	(5/2,1/2)2	130.0940	$2.66+8$	0.337
	(7/2,1/2)3	107.0580	$1.42+8$	0.122
	(5/2,1/2)3	131.2109	$1.40+9$	1.809
(5/2,3/2)2	(5/2,1/2)2	101.9322	$3.12+9$	2.427
	(7/2,1/2)3	[87.210]	$1.60+7$	0.009
	(5/2,1/2)3	102.6169	$5.94+8$	0.469
(7/2,3/2)3	(5/2,1/2)2	124.5772	$4.75+7$	0.077
	(7/2,1/2)3	103.2935	$2.53+9$	2.836
	(5/2,1/2)3	125.6008	$3.31+7$	0.055
	(7/2,1/2)4	102.4069	$4.37+8$	0.481
(7/2,1/2)3	(5/2,1/2)2	[171.358]	$1.13+5$	$3\cdot10^{-4}$
	(7/2,1/2)3	133.5899	$2.76+8$	0.515
	(5/2,1/2)3	[173.355]	$1.03+6$	0.003
	(7/2,1/2)4	132.1113	$1.42+9$	2.596
(5/2,3/2)3	(5/2,1/2)2	100.9883	$1.49+9$	1.593
	(7/2,1/2)3	[86.514]	$5.56+6$	0.004
	(5/2,1/2)3	101.6603	$2.30+9$	2.494
	(7/2,1/2)4	[85.903]	$3.42+6$	0.003
(5/2,1/2)3	(5/2,1/2)2	131.7119	$1.02+9$	1.859
	(7/2,1/2)3	108.1515	$1.02+8$	0.125
	(5/2,1/2)3	132.8575	$6.26+8$	1.159
	(7/2,1/2)4	[107.179]	$1.16+7$	0.014
(5/2,3/2)4	(7/2,1/2)3	[87.974]	$7.38+6$	0.008
	(5/2,1/2)3	103.6662	$3.55+9$	5.142
	(7/2,1/2)4	[87.342]	$3.07+6$	0.003
(7/2,3/2)4	(7/2,1/2)3	[101.631]	$1.39+9$	1.935
	(5/2,1/2)3	[123.178]	$3.34+6$	0.007
	(7/2,1/2)4	100.7742	$2.44+9$	3.339
(7/2,1/2)4	(7/2,1/2)3	132.2495	$1.08+9$	2.546
	(5/2,1/2)3	[171.202]	$1.66+5$	$7\cdot10^{-4}$
	(7/2,1/2)4	130.8002	$6.53+8$	1.507
(7/2,3/2)5	(7/2,1/2)4	103.6219	$3.55+9$	6.297

Примечание. * Вычисленные значения длин волн λ_{calc} заключены в квадратные скобки. ** $3.39+9=3.3\cdot10^9$.

Список литературы

[1] *Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J.,* and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3). Электронный ресурс. Режим доступа: http://physics.nist.gov/asd

[2] *Анисимова Г.П., Логинов А.В., Тучкин В.И.* // Опт. и спектр. 2001. Т. 90. № 3.

[3] *Логинов А.В., Тучкин В.И.* // Опт. и спектр. 2001. Т. 90. № 5. С. 709.

[4] *Sugar J., Kaufman V.* // Phys. Rev. A. 1975. V. 12. N 3. P. 994.

Таблица 4. Длины волн (λ, nm), вероятности (A, s^{-1}) и силы осцилляторов (gf) переходов $4f^{13}7s \to 4f^{13}6p$ в спектре W VII

$4f^{13}7s$	$4f^{13}6p$	λ_{exp} [4], λ^*_{calc}, nm	A, s^{-1}	gf
(5/2,1/2)2	(5/2,3/2)1	69.7423	$1.48+9^{**}$	0.539
	(7/2,3/2)2	[62.969]	$5.65+7$	0.017
	(5/2,1/2)2	[61.783]	$5.30+8$	0.152
	(5/2,3/2)2	71.1339	$1.95+9$	0.741
	(7/2,3/2)3	[63.120]	$1.09+8$	0.033
	(7/2,1/2)3	[55.453]	$1.00+6$	$2\cdot10^{-4}$
	(5/2,3/2)3	71.6010	$1.25+9$	0.479
	(5/2,1/2)3	61.4402	$3.00+9$	0.849
(7/2,1/2)3	(7/2,3/2)2	70.5562	$1.62+9$	0.848
	(5/2,1/2)2	[69.077]	$6.21+7$	0.031
	(5/2,3/2)2	[80.990]	$4.52+6$	0.003
	(7/2,3/2)3	70.7607	$1.69+9$	0.890
	(7/2,1/2)3	61.2456	$6.11+8$	0.241
	(5/2,3/2)3	[81.599]	$1.00+5$	$7\cdot10^{-5}$
	(5/2,1/2)3	[68.654]	$6.91+7$	0.034
	(5/2,3/2)4	[80.342]	$1.13+5$	$8\cdot10^{-5}$
	(7/2,3/2)4	71.5617	$1.09+9$	0.588
	(7/2,1/2)4	61.5320	$2.94+9$	1.167
(5/2,1/2)3	(7/2,3/2)2	[62.880]	$5.59+7$	0.023
	(5/2,1/2)2	61.7156	$2.08+9$	0.831
	(5/2,3/2)2	71.0240	$2.71+8$	0.143
	(7/2,3/2)3	[63.031]	$3.71+7$	0.015
	(7/2,1/2)3	[55.384]	$3.17+6$	0.001
	(5/2,3/2)3	71.4896	$1.41+9$	0.757
	(5/2,1/2)3	61.3571	$1.38+9$	0.544
	(5/2,3/2)4	70.5300	$3.09+9$	1.614
	(7/2,3/2)4	[63.671]	$2.13+6$	$9\cdot10^{-4}$
	(7/2,1/2)4	[55.608]	$4.02+5$	$1\cdot10^{-4}$
(7/2,1/2)4	(7/2,3/2)3	70.9085	$2.19+8$	0.148
	(7/2,1/2)3	61.3571	$2.34+9$	1.191
	(5/2,3/2)3	[81.793]	$6.57+5$	6.10^{-4}
	(5/2,1/2)3	[68.791]	$7.30+6$	0.005
	(5/2,3/2)4	[80.530]	$8.35+5$	7.10^{-4}
	(7/2,3/2)4	71.7131	$1.44+9$	1.001
	(7/2,1/2)4	61.6436	$1.33+9$	0.682
	(7/2,3/2)5	70.3377	$2.97+9$	1.979

*Примечание.** Вычисленные значения длин волн λ_{calc} заключены в квадратные скобки. ** $1.48+9=1.48\cdot10^9$.

[5] *Wybourne B.G.* Spectroscopic Properties of the Rare Earths. NY.: Wiley, 1965.

[6] *Cowan R.D.* The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkeley: Univ. Calif. Press, 1981.