

01

## Радиационные времена жизни уровней энергии палладиеподобных ионов Pr XIV, Nd XV

© А.В. Логинов

Российский государственный гидрометеорологический университет,  
195196 Санкт-Петербург, Россия  
Петербургский государственный университет путей сообщения,  
Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: andrlgnv@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.09.2017 г.

Полуэмпирическим методом промежуточной связи с использованием экспериментальных уровней энергии, известных из литературы, в электродипольном приближении рассчитаны радиационные времена жизни уровней  $4d^9 4f$ ,  $4d^9 5p$ ,  $4d^9 5d$ ,  $4d^9 6s$  в спектрах палладиеподобных ионов Pr XIV, Nd XV. Радиальные интегралы переходов, необходимые для вычисления абсолютных значений вероятностей переходов, получены в форме длины с функциями Хартри–Фока.

DOI: 10.21883/OS.2018.02.45516.204-17

### Введение

Согласно базе данных [1], систематические экспериментальные характеристики спектров палладиеподобных ионов получены вплоть до Nd XV. Для начала этого изоэлектронного ряда (Ag II–In IV) наряду с длинами волн переходов (и полученными из них уровнями энергии) измерены радиационные времена жизни уровней  $4d^9 5p$ . Для ионов высоких степеней ионизации значения радиационных констант, известные из литературы, исключительно расчетные, найденные либо полуэмпирически, либо *ab initio*. В настоящей работе расчет радиационных времен жизни уровней в спектрах палладиеподобных ионов Pr XIV, Nd XV произведен полуэмпирически, основываясь на экспериментальных значениях уровней энергии из [2]. Рассмотрены электродипольные переходы между четными уровнями  $4d^{10}$ ,  $4d^9 5s$ ,  $4d^9 5d$ ,  $4d^9 6s$  и нечетными  $4d^9 4f$ ,  $4d^9 5p$ . Отметим, что настоящий расчет является продолжением работ [3,4], в которых тем же полуэмпирическим методом были рассчитаны вероятности радиационных переходов и времена жизни уровней в палладиеподобных спектрах Ag II–I VIII [3] и Xe IX–Ce XIII [4].

### Метод расчета

Волновые функции промежуточной связи, необходимые для вычисления вероятностей переходов, найдены в одноконfigurационном приближении. Радиальные интегралы, входящие в выражения для матричных элементов оператора энергии, получены методом наименьших квадратов (МНК) по известным [2] уровням энергии. Приняты во внимание электростатическое, спин-орбитальное и так называемое эффективное взаимодействия. Соответствующие величины обозначены в табл. 1–4 как  $F_{dl}^k$ ,  $G_{dl}^k$  (электростатические интегралы

Слэтера прямого и обменного взаимодействий),  $\xi_{4d}$ ,  $\xi_{nl}$  (спин-орбитальные константы),  $F_k$ ,  $G_k$  (интегралы Слэтера с запрещенным рангом, „эффективно“ учитывающие вклад двухчастичных взаимодействий, операторы которых действуют только на пространственные координаты),  $T_{111}$ ,  $T_{112}$ ,  $T_{222}$  (магнитные эффективные параметры, „эффективно“ учитывающие вклад двухчастичных взаимодействий, операторы которых действуют как на пространственные, так и на спиновые координаты). Правила вычисления угловых коэффициентов перед параметрами  $F_{dl}^k$ ,  $G_{dl}^k$ ,  $\xi_{4d}$ ,  $\xi_{nl}$  общеизвестны (например, [5]), правила вычисления угловых коэффициентов перед эффективными параметрами можно найти в [3]. Здесь только напомним, что для описания межэлектронных взаимодействий в конфигурациях типа  $d^9 l$  (дырка–электрон) достаточно привлечь одно- и двухчастичные операторы.

Качество реализации предписания наименьших квадратов определяется дисперсиями параметров, а также стандартными ( $\sigma$ ) и среднеквадратичными ( $\Delta$ ) отклонениями по энергии, где

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

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

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

Из табл. 1–4 видно, что электростатические интегралы  $F_{dl}^k$ ,  $G_{dl}^k$  и спин-орбитальные константы  $\xi_{4d}$ ,  $\xi_{nl}$  хорошо определены для всех рассмотренных конфигураций. Сопоставление с соответствующими величинами из [3,4] для Ag II–Ce XIII показывает также, что эти параметры монотонно меняются с изменением заряда

**Таблица 1.** Параметры (в  $\text{см}^{-1}$ ) матрицы энергии конфигураций  $4d^9 5s$ ,  $4d^9 6s$ 

Параметр	$4d^9 5s$		$4d^9 6s$
	Pr XIV	Nd XV	Pr XIV
$F_{ds}^0$	$103556 \pm 33$	$115152 \pm 34$	$191368 \pm 5$
$G_{ds}^2$	$21285 \pm 326$	$22085 \pm 338$	$6571 \pm 50$
$\xi_{4d}$	$12703 \pm 27$	$14313 \pm 28$	$12762 \pm 4$
$\sigma$	65	68	10
$\Delta$	32	34	5

ядра. Для параметров, описывающих эффективные взаимодействия, ситуация не столь однозначная. Так, в случае уровней  $4d^9 5d$  (табл. 2) из процедуры наименьших квадратов исключены обменные интегралы Слэтера с запрещенным рангом  $G_1$ ,  $G_3$ , хотя для последовательности Xe IX–Ce XIII [4] они были определены вполне приемлемо. То же самое произошло с эффективными параметрами  $F_1$ ,  $G_2$  (конфигурация  $4d^9 5p$ , табл. 4), ранее существенно улучшившими результат подгонки для уровней  $4d^9 5p$  в изоэлектронной последовательности Ag II–Ce XIII [3,4]. Однако в целом учет эффективных взаимодействий заметно уменьшил параметры  $\sigma$  и  $\Delta$  (табл. 1–4).

## Результаты и обсуждение

Полученные функции промежуточной связи использованы далее для расчета вероятностей электродипольных переходов. При этом радиальные интегралы

переходов найдены в форме длины с радиальными функциями, рассчитанными методом Хартри–Фока по программе [6]. Суммированием вероятностей переходов  $4d^9 5p \rightarrow 4d^{10}$ ,  $4d^9 5p \rightarrow 4d^9 5s$ ,  $4d^9 5d \rightarrow 4d^9 5p$ ,  $4d^9 5d \rightarrow 4d^9 4f$ ,  $4d^9 6s \rightarrow 4d^9 5p$ ,  $4d^9 4f \rightarrow 4d^{10}$  найдены времена жизни уровней  $4d^9 4f$ ,  $4d^9 5p$ ,  $4d^9 5d$ ,  $4d^9 6s$  (табл. 5–8). Для идентификации уровней в этих таблицах принята следующая система обозначений — уровни обозначаются двумя цифрами, первая из которых дает значение полного момента  $J$ , а вторая — порядковый номер данного уровня среди совокупности уровней с одним и тем же значением  $J$  и упорядоченных по возрастанию энергии. В табл. 5 приведены времена жизни уровней  $4d^9 4f$  только с  $J = 1$ , поскольку только с этих уровней возможны электродипольные переходы в нижележащее основное состояние  $4d^{10}$  ( $J = 0$ ), и эти времена жизни есть фактически обратные значения вероятностей переходов с указанных уровней  $4d^9 4f$  на уровень  $4d^{10}$ .

Экспериментальные данные для сравнения с содержанием табл. 5–8 в литературе отсутствуют. По этой причине результаты настоящей работы сравниваются исключительно с расчетными данными — из работ [2] (полуэмпирический расчет) и [7] (расчет *ab initio*). Данные [2,7] выбраны для сравнения из всех представленных в литературе (полную библиографию по вероятностям переходов можно найти в [1]), поскольку их можно непосредственно сопоставить с результатами настоящей работы.

В работе [2] применялся так называемый обобщенный МНК, когда в качестве варьируемых параметров служат не сами радиальные интегралы матрицы энергии, а коэффициенты разложения этих параметров по степе-

**Таблица 2.** Параметры (в  $\text{см}^{-1}$ ) матрицы энергии конфигурации  $4d^9 5d$ 

Параметр	Pr XIV	Nd XV	Параметр	Pr XIV	Nd XV
$F_{dd}^0$	$160886 \pm 19$	$176803 \pm 21$	$\xi_{5d}$	$3549 \pm 23$	$4144 \pm 21$
$F_{dd}^2$	$46104 \pm 246$	$49222 \pm 253$	$F_1$	–	$18 \pm 12$
$F_{dd}^4$	$27791 \pm 412$	$27671 \pm 409$	$F_3$	$105 \pm 26$	$110 \pm 25$
$G_{dd}^0$	$9342 \pm 16$	$10085 \pm 15$	$G_1$	–	–
$G_{dd}^2$	$12946 \pm 307$	$14383 \pm 310$	$G_3$	–	–
$G_{dd}^4$	$11953 \pm 532$	$13419 \pm 653$	$\sigma$	92	87
$\xi_{4d}$	$12736 \pm 20$	$14305 \pm 19$	$\Delta$	65	58

**Таблица 3.** Параметры (в  $\text{см}^{-1}$ ) матрицы энергии конфигурации  $4d^9 4f$ 

Параметр	Pr XIV	Nd XV	Параметр	Pr XIV	Nd XV
$F_{df}^0$	$115818 \pm 53$	$121659 \pm 84$	$\xi_{4f}$	$1188 \pm 31$	$1487 \pm 43$
$F_{df}^2$	$118096 \pm 502$	$125903 \pm 837$	$F_1$	$-26 \pm 17$	$-42 \pm 24$
$F_{df}^4$	$86094 \pm 758$	$92616 \pm 1276$	$F_3$	–	$81 \pm 50$
$G_{df}^1$	$131681 \pm 100$	$137508 \pm 134$	$G_2$	–	–
$G_{df}^3$	$89994 \pm 678$	$92898 \pm 939$	$G_4$	$-75 \pm 51$	$-97 \pm 87$
$G_{df}^5$	$67034 \pm 1423$	$69648 \pm 2121$	$\sigma$	155	205
$\xi_{4d}$	$12329 \pm 48$	$13877 \pm 66$	$\Delta$	106	133

**Таблица 4.** Параметры (в см<sup>-1</sup>) матрицы энергии конфигурации 4d<sup>9</sup>5p

Параметр	Pr XIV	Nd XV
$F_{dp}^0$	126718 ± 29	140279 ± 9
$F_{dp}^2$	53394 ± 513	57688 ± 148
$G_{dp}^1$	15603 ± 186	18543 ± 51
$G_{dp}^3$	18062 ± 562	20248 ± 168
$\xi_{4d}$	12650 ± 33	14374 ± 8
$\xi_{5p}$	31731 ± 141	35651 ± 18
$F_1$	—	—
$G_2$	—	—
$T_{111}$	4519 ± 116	—
$T_{112}$	1733 ± 768	-1364 ± 128
$T_{222}$	3586 ± 1561	—
$\sigma$	99	30
$\Delta$	49	19

**Таблица 5.** Времена жизни (в ns) уровней 4d<sup>9</sup>4f

Уровни	Pr XIV		Nd XV	
	настоящая работа	[2]	настоящая работа	[2]
11	2.26	2.31	2.10	2.14
12	0.197	0.200	0.162	0.158
13	3.18 · 10 <sup>-4</sup>	3.15 · 10 <sup>-4</sup>	3.00 · 10 <sup>-4</sup>	2.75 · 10 <sup>-4</sup>

**Таблица 6.** Времена жизни (в ns) уровней 4d<sup>9</sup>5p

Уровни	Pr XIV	Nd XV	Уровни	Pr XIV	Nd XV
01	0.0847	0.0729	23	0.0764	0.0658
11	0.0300	0.0288	24	0.0686	0.0592
12	0.00406	0.00338	31	0.150	0.135
13	0.0168	0.0130	32	0.0677	0.0583
21	0.155	0.139	33	0.0762	0.0655
22	0.147	0.133	41	0.0766	0.0663

**Таблица 7.** Времена жизни (в ns) уровней 4d<sup>9</sup>5d

Уровни	Pr XIV	Nd XV	Уровни	Pr XIV	Nd XV
01	0.0141	0.0118	24	0.0159	0.0133
02	0.0113	0.00968	31	0.0134	0.0111
11	0.0141	0.0116	32	0.0161	0.0134
12	0.0168	0.0141	33	0.0133	0.0110
13	0.0149	0.0123	34	0.0162	0.0134
14	0.0152	0.0127	41	0.0135	0.0111
21	0.0132	0.0110	42	0.0162	0.0134
22	0.0161	0.0133	43	0.0163	0.0135
23	0.0135	0.0112	51	0.0160	0.0132

**Таблица 8.** Времена жизни (в ns) уровней 4d<sup>9</sup>6s Pr XIV

Уровни	Настоящая работа	[2]
11	0.0103	< 0.0106
21	0.0104	< 0.0093
22	0.0104	< 0.0091
31	0.0102	< 0.0088

**Таблица 9.** Длины волн ( $\lambda$ , Å) и вероятности ( $A$ , s<sup>-1</sup>) переходов 4d<sup>9</sup>5d → 4d<sup>9</sup>5p

Источник	Ион	<sup>1</sup> S <sub>0</sub> → <sup>3</sup> P <sub>1</sub>		<sup>1</sup> S <sub>0</sub> → <sup>1</sup> P <sub>1</sub>		<sup>1</sup> S <sub>0</sub> → <sup>3</sup> D <sub>1</sub>	
		$\lambda$	A · 10 <sup>-8</sup>	$\lambda$	A · 10 <sup>-8</sup>	$\lambda$	A · 10 <sup>-8</sup>
[7]	Pr XIV	255	144	266	339	288	33.4
	Nd XV	238	578	250	78.4	272	7.54
Настоящая работа	Pr XIV	256	181	266	543	289	92
	Nd XV	237	189	249	617	270	114
[2]	Pr XIV	256	150	266	530	—	—
	Nd XV	237	250	249	320	—	—

ням величины  $Z_c = Z - N_e + 1$ , где  $Z$  — заряд ядра,  $N_e$  — число электронов в электронной оболочке ионов изучаемой электронной последовательности (в данном случае  $N_e = 46$ ). При этом для реализации предписания наименьших квадратов используются все известные экспериментальные уровни энергии изоэлектронной последовательности в целом. Такой подход основан на априорном предположении о гладкой зависимости радиальных интегралов матрицы энергии от заряда ядра. В наших работах [3,4], включая настоящий расчет, это предположение проверено непосредственно. Вероятности переходов в работе [2] рассчитаны для 107 переходов в спектре Pr XIV и 85 переходов в спектре Nd XV (т.е. для всех переходов, длины волн которых были измерены в этой работе). В табл. 5 результаты [2] сравниваются с результатами настоящего расчета для времен жизни уровней 4d<sup>9</sup>4f. Напомним, что в качестве времен жизни в этой таблице приведены обратные значения вероятностей переходов 4d<sup>9</sup>4f → 4d<sup>10</sup>. В табл. 8 под временами жизни уровней 4d<sup>9</sup>6s иона Pr XIV [2] подразумеваются обратные значения сумм вероятностей переходов 4d<sup>9</sup>6s → 4d<sup>9</sup>5p, рассчитанных в [2] для каждого из уровней 4d<sup>9</sup>6s. Поскольку в цитируемой работе приведены вероятности не для всех разрешенных электродипольных переходов 4d<sup>9</sup>6s → 4d<sup>9</sup>5p, постольку времена жизни в колонке [2] табл. 8 следует рассматривать как верхнюю границу этих величин (что и отмечено соответствующим знаком неравенства). Видно, что согласие с результатами работы [2], продемонстрированное в табл. 5, 8, вполне приличное.

В работе [7] использована методика расчета на основе релятивистской теории возмущений с модельным

потенциалом нулевого приближения. Результаты этого расчета можно сравнить с настоящими результатами, а заодно и с результатами [2], только для вероятностей нескольких переходов  $4d^9 5d \rightarrow 4d^9 5p$  (табл. 9). Согласие результатов всех трех расчетов не очень впечатляет. Но стоит отметить при этом, что времена жизни, определяемые суммой вероятностей большого числа переходов, менее чувствительны к деталям расчетных методик по сравнению с вероятностями отдельных переходов. В частности, по этой причине в качестве основного результата настоящей работы представлены именно времена жизни, а не вероятности отдельных переходов.

## 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] *Churilov S.S., Ryabtsev A.N., Wyart J.-F., Tchong-Brillet W.-U.L., Joshi Y.N.* // Phys. Scr. 2005. V. 71. P. 589.
- [3] *Логинов А.В., Тучкин В.И.* // Опт. и спектр. 1999. Т. 86. № 2. С. 184.
- [4] *Логинов А.В.* // Опт. и спектр. 2003. Т. 95. № 6. С. 929.
- [5] *Wybourne B.G.* Spectroscopic Properties of the Rare Earths. N.Y.: Wiley, 1965.
- [6] *Cowan R.D.* The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkeley: Univ. Calif. Press, 1981.
- [7] *Иванова Е.П.* // Опт. и спектр. 2003. Т. 94. № 2. С. 181.