

УДК 539.18

Устойчивость процедуры вычисления радиационных времен жизни

А. В. Логинов

Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I, Российская Федерация, 190031, Санкт-Петербург, Московский пр., 9

Для цитирования: Логинов А. В. Устойчивость процедуры вычисления радиационных времен жизни // Известия Петербургского университета путей сообщения. — СПб.: ПГУПС, 2022. — Т. 19. — Вып. 1. — С. 127–132. DOI: 10.20295/1815-588X-2022-1-127-132

Аннотация

Цель: Радиационные времена жизни уровней энергии атомов и ионов относятся к фундаментальным физическим константам, сведения о которых необходимы во многих областях как фундаментальной, так и прикладной науки. Знание этих величин необходимо при поисках активных сред для оптических генераторов, для диагностики плазмы как лабораторной, так и астрофизической и т. д. При расчете времен жизни очень существенно оценить влияние упрощений и предположений, положенных в основу вычислительной процедуры. В частности, оценить влияние наложения конфигураций, учет которого значительно усложняет модель расчета. Настоящая работа исследует этот вопрос на частном примере спектра шестикратного иона вольфрама W VII. **Методы:** Полуэмпирическим методом промежуточной связи с использованием экспериментальных уровней энергии, известных из литературы, исследовано наложение конфигураций $4f^{13} 5p^6 6p + 4f^{14} 5p^5 6p$ в спектре эрбийподобного иона W VII. При этом волновые функции промежуточной связи нечетных конфигураций найдены в одноконфигурационном приближении; радиальные интегралы, необходимые для перехода к абсолютной шкале вероятностей переходов, рассчитаны в форме длины с функциями Хартри — Фока. Времена жизни уровней $4f^{13} 5p^6 6p$ вычислены суммированием вероятностей электродипольных переходов $4f^{13} 5p^6 6p \rightarrow 4f^{13} 5p^6 5d, 4f^{13} 5p^6 6s$. **Результаты:** Получено, что существенное перемешивание конфигураций имеет место для состояний с полным угловым моментом $J = 3$. Значения времен жизни уровней оказались малочувствительными к влиянию перемешивания конфигураций. По мнению автора это связано с тем, что времена жизни определяются вероятностями наиболее интенсивных переходов, которые, в свою очередь, наименее чувствительны к возможным неточностям расчетной процедуры. **Практическая значимость:** Практически значимыми являются значения времен жизни уровней $4f^{13} 5p^6 6p$ в спектре W VII, отсутствующие на данный момент в современных базах данных.

Ключевые слова: Промежуточная связь, наложение конфигураций, полуэмпирический метод, изоэлектронный ряд эрбия, времена жизни уровней.

Введение

В недавней работе [1] были рассчитаны вероятности электродипольных радиационных переходов в спектре иона W VII. Мотивом для выполнения этого расчета послужили два фактора. Во-первых, согласно базе данных [2] какие-либо опубликованные сведения по радиационным кон-

стантам в спектре иона W VII отсутствуют, хотя вероятности переходов и времена жизни уровней есть фундаментальные физические константы, знание которых необходимо во многих областях фундаментальной и прикладной науки [3]. Во-вторых, ранее [4, 5] автор настоящей работы принимал участие в вычислениях вероятностей

переходов и времен жизни уровней в спектрах ионов Yb III — Ta VI изоэлектронного ряда эрбия, к которому принадлежит ион W VII. Таким образом, упомянутый расчет [1] можно рассматривать как продолжение работ [4, 5].

Цель настоящей работы — подробно рассмотреть существенную деталь расчетной процедуры [1]. Речь пойдет о вычислении волновых функций промежуточной связи с учетом наложения конфигураций $4f^{13} 5p^6 6p + 4f^{14} 5p^5 6p$ в спектре эрбийподобного иона W VII, а также о влиянии наложения конфигураций на вычисляемые значения радиационных времен жизни уровней.

Метод расчета

Времена жизни уровней $4f^{13} 5p^6 6p$ получены суммированием вероятностей электродипольных переходов $4f^{13} 5p^6 6p + 4f^{14} 5p^5 6p \rightarrow 4f^{13} 5p^6 5d, 4f^{13} 5p^6 6s$. Для перехода к абсолютным значениям вероятностей переходов использованы радиальные интегралы переходов, вычисленные в форме длины диполя с функциями Хартри — Фока [6].

Волновые функции промежуточной связи нечетных уровней $4f^{13} 5p^6 6s, 4f^{13} 5p^6 5d$, необходимые для вычисления вероятностей переходов, найдены в одноконfigurационном приближении. При вычислении волновых функций промежуточной связи четных уровней принято во внимание наложение конфигураций $4f^{13} 5p^6 6p + 4f^{14} 5p^5 6p$. Для этого пришлось рассчитать матричный элемент оператора электростатического взаимодействия $H_{эл-ст}$, используя технику тензорных операторов [7–10]:

$$\begin{aligned} &\langle f^{14} p^5 p'; SL | H_{эл-ст} | f^{13} p^6 p'; SL \rangle = \\ &= \delta(L, 2) \delta(k, 2) \sqrt{84} (3/2) \begin{pmatrix} 3 & k & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & k & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \end{aligned}$$

$$\left[\begin{aligned} &\times (-1)^{-L-k} \begin{pmatrix} 1 & 1 & L \\ 1 & 3 & k \end{pmatrix} \left((-1)^{1+S} / 2 + 3 \begin{pmatrix} S & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right) \times \\ &\times R^k(f, p'; p, p'); \\ &\times 1/5 \left(\frac{(-1)^{1+S}}{2} - 3 \begin{pmatrix} S & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right) R^k(f, p'; p', p) \end{aligned} \right].$$

Здесь выражения в круглых и фигурных скобках есть соответственно $3nj$ - и $6j$ -символы.

Радиальные интегралы, входящие в выражения для матричных элементов оператора энергии, получены методом наименьших квадратов (МНК) по известным экспериментальным значениям [11] уровней энергии. Отметим, что эти значения фигурируют как рекомендованные в базе данных [2]. Приняты во внимание электростатическое, спин-орбитальное и так называемое эффективное взаимодействие. Соответствующие величины обозначены в табл. 1, 2 как F_{fl}^k, G_{fl}^k (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 $F_{fl}^k, G_{fl}^k, \xi_{4f}, \xi_{6p}$ общеизвестны (например, [6]), правила вычисления угловых коэффициентов перед эффективным параметром F_1 можно найти в [5]. Здесь только напомним, что для описания межэлектронных взаимодействий в конфигурациях типа $f^{13} l, p^5 p$ (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:

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

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

где 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.

Результаты

Из табл. 1, 2 видно, что для конфигураций $4f^{13} 5p^6 6s, 4f^{13} 5p^6 6p + 4f^{14} 5p^5 6p$ все параметры хорошо определены. Сопоставление с соответствующими величинами из [4, 5] для Yb III — Ta VI

показывает также, что эти параметры (исключая F_1) монотонно меняются с изменением заряда ядра. Отдельно отметим малость дисперсий для радиальных интегралов $R^2(5p,6p;4f,6p), R^2(5p,6p;6p,4f)$, входящих в межконфигурационные матричные элементы. Это означает, что изучаемое наложение конфигураций вносит существенный вклад в спектр уровней энергии W VII. Действительно, учет наложения конфигураций $4f^{13} 5p^6 6p + 4f^{14} 5p^5 6p$ заметно уменьшил стандартное отклонение по энергии — от 197 cm^{-1} для $4f^{13} 5p^6 6p$ и 210 cm^{-1} для $4f^{14} 5p^5 6p$ (в одноконфигурационном приближении) до 40 cm^{-1} . Также заметно уменьшились, по сравнению с одноконфигурационным приближением, дисперсии параметров (значения параметров и их дисперсий, рассчитанные в одноконфигурационном приближении, приведены в табл. 2 в скобках).

ТАБЛИЦА 1. Параметры (в cm^{-1}) матрицы энергии конфигураций $4f^{13} 6s, 4f^{13} 5p^6 5d$

$4f^{13} 5p^6 6s$		$4f^{13} 5p^6 5d$			
Параметр		Параметр		Параметр	
F_{fs}^0	$34\ 605 \pm 8$	F_{fd}^0	$26\ 636 \pm 292$	G_{fd}^5	$11\ 856 \pm 9191$
G_{fs}^2	5229 ± 118	F_{fd}^2	$29\ 718 \pm 3684$	ξ_{4f}	5140 ± 211
ξ_{4f}	4960 ± 5	F_{fd}^4	$21\ 497 \pm 10032$	ξ_{5d}	4511 ± 312
σ	17	G_{fd}^1	6840 ± 1023	σ	1403
Δ	8	G_{fd}^3	$20\ 205 \pm 9058$	Δ	1041

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_{fp}^0	$41\ 455 \pm 11$ ($41\ 508 \pm 51$)	F_{pp}^0	$113\ 796 \pm 18$ ($113\ 489 \pm 117$)	$R^2(5p,6p;4f,6p)$	-9265 ± 304
F_{fp}^2	$12\ 676 \pm 143$ ($12\ 401 \pm 694$)	F_{pp}^2	$21\ 974 \pm 370$ ($22\ 943 \pm 1591$)	$R^2(5p,6p;6p,4f)$	-2937 ± 970
G_{fp}^2	3783 ± 105 (4302 ± 462)	G_{pp}^0	3855 ± 17 (3861 ± 92)	σ	40
G_{fp}^4	3926 ± 280 (5055 ± 1311)	G_{pp}^2	$10\ 233 \pm 298$ (6343 ± 1396)	Δ	23
ξ_{4f}	4967 ± 8 (5010 ± 35)	ξ_{5p}	$57\ 597 \pm 20$ ($57\ 533 \pm 102$)		
ξ_{6p}	$14\ 130 \pm 19$ ($14\ 107 \pm 87$)	ξ_{6p}	$14\ 224 \pm 21$ ($14\ 376 \pm 98$)		
σ	197	F_1	-40 ± 17 (106 ± 67)	σ	210
Δ	139	σ	210	Δ	94

ТАБЛИЦА 3. Времена жизни (в ns) уровней конфигурации $4f^{13} 5p^6 6p$

Уровень	τ	Уровень	τ	Уровень	τ
(5/2,3/2)1	0,081	(7/2,3/2)3	0,092	(5/2,3/2)4	0,080
(7/2,3/2)2	0,083	(7/2,1/2)3	0,107	(7/2,3/2)4	0,078
(5/2,1/2)2	0,106	(5/2,3/2)3	0,079	(7/2,1/2)4	0,106
(5/2,3/2)2	0,079	(5/2,1/2)3	0,106	(7/2,3/2)5	0,079

Примечание. Для идентификации уровней конфигурации $4f^{13} 5p^6 6p$ принята система обозначений $J_1 j$ -связи: уровни идентифицируются тремя числами $(J_1 j) J$, где J_1 — полный угловой момент электронной оболочки $4f^{13}$, j — полный угловой момент $6p$ -электрона, J — полный угловой момент конфигурации $4f^{13} 5p^6 6p$.

Что касается волновых функций промежуточной связи, то существенно перемешиваются компоненты $4f^{13} 6p$ и $4f^{14} 5p^5 6p$ для состояний с полным угловым моментом $J = 3$. Так, например,

$$\begin{aligned} & (4f^{13} 5p^6 6p + 4f^{14} 5p^5 6p)^1 F_3 = \\ & = 0,699(4f^{13} 5p^6 6p^1 F_3) + 0,473(4f^{13} 5p^6 6p^3 D_3) - \\ & - 0,388(4f^{13} 5p^6 6p^3 F_3) + 0,021(4f^{14} 5p^5 6p^3 G_3) - \\ & - 0,369(4f^{14} 5p^5 6p^3 D_3), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (4f^{13} 5p^6 6p + 4f^{14} 5p^5 6p)^3 D_3 = \\ & = 0,247(4f^{13} 5p^6 6p^1 F_3) + 0,271(4f^{13} 5p^6 6p^3 D_3) - \\ & - 0,105(4f^{13} 5p^6 6p^3 F_3) - 0,056(4f^{14} 5p^5 6p^3 G_3) + \\ & + 0,923(4f^{14} 5p^5 6p^3 D_3). \end{aligned}$$

Однако, как выяснилось при выполнении работы [1], на вероятностях переходов $4f^{13} 5p^6 6p + 4f^{14} 5p^5 6p \rightarrow 4f^{13} 5p^6 6s, 4f^{13} 5p^6 7s$ указанное наложение конфигураций сказалось не очень заметно, а значения времен жизни уровней $f^{13} 5p^6 7s$, определяемые наиболее интенсивными переходами $4f^{14} 5p^5 7s \rightarrow 4f^{13} 5p^6 6p$, совпадают при расчете в одно- и многоконфигурационном приближениях с точностью до четырех значащих цифр.

Что касается конфигурации $4f^{13} 5p^6 5d$, то судя по табл. 1, одноконфигурационное приближение не очень хорошо описывает экспериментальные

уровни этой конфигурации. Тем не менее есть надежда, что на вычисленных значениях времен жизни уровней $4f^{13} 5p^6 6p$ (табл. 3) это обстоятельство не скажется критическим образом. Эта надежда косвенно основана на том, что времена жизни определяются вероятностями наиболее интенсивных переходов, значения которых наиболее устойчивы по отношению к возможным неточностям функций промежуточной связи. Именно такая ситуация, как это уже было отмечено выше, наблюдается при оценке влияния наложения конфигураций $4f^{13} 5p^6 6p + 4f^{14} 5p^5 6p$ на времена жизни уровней $4f^{13} 5p^6 7s$.

Библиографический список

1. Логинов А. В., Радиационные константы в спектре иона W VII / А. В. Логинов, В. И. Никитченко // Оптика и спектроскопия. — 2020. — Т. 128. — Вып. 8. — С. 1074.
2. Kramida A. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3) / A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team. — URL: <http://physics.nist.gov/asd>.
3. Lapshin V. F. Radiative heat transfer in plasma of pulsed high pressure cesium discharge / V. F. Lapshin // Journal of Physics: Conference Series. — 2016. — Vol. 669. — P. 012035.
4. Анисимова Г. П. Вероятности электрических дипольных переходов в спектрах ионов изоэлектронного ряда эрбия / Г. П. Анисимова, А. В. Логинов, В. И. Тучкин // Оптика и спектроскопия. — 2000. — Т. 90. — № 3. — С. 184.
5. Логинов А. В. Радиационные константы в спектре ионов изоэлектронного ряда эрбия / А. В. Логинов, В. И. Тучкин // Оптика и спектроскопия. — 2001. — Т. 90. — № 5. — С. 709.
6. Cowan R. D. The Theory of Atomic Structure and Spectra / R. D. Cowan. — Berkeley: University of California Press, 1981.
7. Wybourne B. G. Spectroscopic Properties of the Rare Earths / B. G. Wybourne. — N. Y.: Wiley, 1965. — 236 p.
8. Юцис А. П. Математический аппарат теории момента количества движения / А. П. Юцис, И. Б. Левинсон, В. В. Ванагас. — Вильнюс, 1960. — 243 с.

9. Петрашень М. И. Применение теории групп в квантовой механике / М. И. Петрашень, Е. Д. Трифонов. — М.: Наука, 1967. — 308 с.

10. Бейман Б. Ф. Лекции по применению теории групп в ядерной спектроскопии / Б. Ф. Бейман; пер. с англ. Ю. И. Харитонов. — М.: ГИФМЛ, 1961. — 226 с.

11. Sugar J. Seventh spectrum of tungsten (W VII); resonance lines of Hf V / J. Sugar, V. Kaufman // *Physical Review A*. — 1975. — Vol. 12. — № 3. — P. 994.

Дата поступления: 06.02.2022

Решение о публикации: 21.02.2022

Контактная информация:

ЛОГИНОВ Андрей Васильевич — д-р физ.-мат. наук, профессор; andrlgnv@yandex.ru

Constancy of Calculation Procedure for Radiation Lifetimes

A. V. Loginov

Emperor Alexander I Petersburg State Transport University, 9, Moskovsky pr., Saint Petersburg, 190031, Russian Federation

For citation: Loginov A.V. Constancy of Calculation Procedure for Radiation Lifetimes // *Proceedings of Petersburg Transport University*, 2022, vol. 19, iss. 1, pp. 127–132. (In Russian) DOI: 10.20295/1815-588X-2022-1-127-132

Summary

Purpose: Radiation lifetimes of atom and ion energy levels refer to fundamental physical constants which knowledge of is necessary in many fields of both, fundamental or applied science. The knowledge of these values is necessary at search of active medias for optical generators, for plasma both laboratory or astrophysical and other diagnostics. While lifetime calculation, it's very vital to evaluate the impact of simplifications and supposition, put on the basis of calculation procedure. In particular, to evaluate impact of configuration superposition which consideration significantly complicates calculation model. The present work investigates this issue on a particular example of spectrum of sixfold wolfram ion W VII. **Methods:** Superposition of configurations $4f^{13} 5p^6 6p + 4f^{14} 5p^5 6p$ in the spectrum of erbium-similar W VII is investigated by semiempirical method of intermediate coupling with the use of energy experimental levels known from the literature. Together, wave functions of intermediate binding of odd configurations have been found in a single-configuration approximation; radial integrals, that're necessary for transfer to absolute scale of transition probabilities, are calculated in the form of length with Hartree-Fock functions. Lifetimes of $4f^{13} 5p^6 6p$ levels are calculated by summarizing electric dipole transition probabilities $4f^{13} 5p^6 6p + 4f^{14} 5p^5 6p \rightarrow 4f^{13} 5p^6 5d, 4f^{13} 5p^6 6s$. **Results:** It's been obtained that configuration essential mixing takes place for states with total angular momentum $J = 3$. Values of level lifetimes have been appeared to be insensitive to influence of configuration mixing. As to author's opinion, it's connected with that the lifetimes are defined by the probabilities of the most intensive transitions which in its turn, are the least sensitive to possible inaccuracies in calculation procedure. **Practical significance:** Values of lifetimes of levels $4f^{13} 5p^6 6p$ in W VII spectrum, that are absent in contemporary databases at the moment, are practically significant.

Keywords: Intermediate coupling, configuration superposition, semiempirical method, isoelectric row of erbium, level lifetimes.

References

1. Loginov A. V., Radiatsionnye konstanty v spektre iona W VII [Radiation constants in the spectrum of the W VII ion]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and Spectroscopy]. 2020, V. 128, I. 8. 1074 p. (in Russian)
2. Kramida A. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3) / A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team. Available at: <http://physics.nist.gov/asd>.
3. Lapshin V. F. Radiative heat transfer in plasma of pulsed high pressure cesium discharge / V. F. Lapshin // *Journal of Physics: Conference Series*. 2016, V. 669. 012035 p.
4. Anisimova G. P. Veroyatnosti elektricheskikh dipol'nykh perekhodov v spektrakh ionov izoelektronnogo ryada erbiya [Probabilities of electric dipole transitions in the spectra of ions of the isoelectronic series of erbium]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and Spectroscopy]. 2000, V. 90, I. 3. 184 p. (in Russian)
5. Loginov A. V. Radiatsionnye konstanty v spektre ionov izoelektronnogo ryada erbiya [Radiation constants in the spectrum of ions of the isoelectronic series of erbium]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and Spectroscopy]. 2001, V. 90, I. 5. 709 p. (in Russian)
6. Cowan R. D. The Theory of Atomic Structure and Spectra / R. D. Cowan. Berkeley: University of California Press, 1981.
7. Wybourne B. G. Spectroscopic Properties of the Rare Earths / B. G. Wybourne. N. Y.: Wiley, 1965, 236 p.
8. Yutsis A. P. *Matematicheskii apparat teorii momenta kolichestva dvizheniya* [Mathematical apparatus of the theory of angular momentum]. Vil'nyus, 1960. 243 p. (in Russian)
9. Petrashen' M. I. *Primenenie teorii grupp v kvantovoy mekhanike* [Application of group theory in quantum mechanics]. Moscow: Nauka Publ., 1967. 308 p. (in Russian)
10. Beyman B. F. *Lektsii po primeneniyu teorii grupp v yadernoy spektroskopii* [Lectures on the application of group theory in nuclear spectroscopy]. Moscow: GIFML Publ., 1961. 226 p. (in Russian)
11. Sugar J. Seventh spectrum of tungsten (W VII); resonance lines of Hf V / J. Sugar, V. Kaufman // *Physical Review A*. 1975, V. 12, I. 3. 994 p.

Received: February 6, 2022

Accepted: February 21, 2022

Author's information:

Andrey V. LOGINOV — D. Sci. in Physics and Mathematics, Professor; andrlgnv@yandex.ru