

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
(РГГМУ)

УДК 551.467.3

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по НР, к.г.н., профессор

_____ В.Н.Воробьев

«__» _____ 2010 г.

О Т Ч Е Т
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Физико-химические аспекты мониторинга природной среды

по теме

РАДИАЦИОННЫЕ ВРЕМЕНА ЖИЗНИ УРОВНЕЙ И ВЕРОЯТНОСТИ
РАДИАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЕКТРАХ МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ:
ИЗОЭЛЕКТРОННЫЙ РЯД ПАЛЛАДИЯ Хе IX – Се XIII
(заключительный)

Шифр: каф.физики

Научный руководитель:
зав. кафедрой,
канд. физ.-мат.наук

А.П.Бобровский
«__» _____ 2010 г.

Санкт-Петербург, 2010

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель, доцент, канд. физ.-мат. наук	А.П.Бобровский (разделы 1,2,3)
Профессор, докт. физ.-мат. наук	А.В.Логинов (разделы 1,2,3)
Профессор, докт. физ.-мат. наук	В.И.Биненко (разделы 1,2,3)
Доцент, канд. физ.-мат. наук	Т.Ю.Яковлева (разделы 1,2,3)
Доцент, канд. физ.-мат. наук	А.Л.Скобликова (разделы 1,2,3)
Доцент, канд. физ.-мат. наук	Н.В.Дьяченко (разделы 1,2,3)
Доцент, канд. тех. наук	М.М.Белов (разделы 1,2,3)
Доцент, канд. физ.-мат. наук	М.А.Мамаев (разделы 1,2,3)
Доцент, канд. физ.-мат. наук	А.В.Бармасов (разделы 1,2,3)
Доцент, канд. физ.-мат. наук	В.Г.Сыромятников (разделы 1,2,3)
Старший преподаватель	В.В.Косцов (разделы 1,2,3)
Старший преподаватель	А.М.Бармасова (разделы 1,2,3)
Инженер 1-ой категории	Г.М.Ефимова

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
1. Радиационные константы (вероятности переходов, времена жизни уровней) в спектрах палладиеподобных ионов, современное состояние	6
2. Параметрическое описание экспериментальных уровней энергии палладиеподобных ионов	8
3. Вероятности радиационных переходов, радиационные времена жизни состояний палладиеподобных ионов	10
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	13
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	14
ПРИЛОЖЕНИЕ	15

РЕФЕРАТ

Отчет 15 с., 5 табл., 9 источников, 1 прил.

РАДИАЦИОННЫЕ ВРЕМЕНА ЖИЗНИ, ВЕРОЯТНОСТИ, РАДИАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ, СПЕКТРЫ, МНОГОЗАРЯДНЫЕ ИОНЫ, ИЗОЭЛЕКТРОННЫЙ РЯД, ПАЛЛАДИЙ

Объектом исследования является изоэлектронный ряд палладия.

Цель работы – расчет радиационных времен жизни уровней и вероятностей радиационных переходов в спектрах многозарядных ионов изоэлектронного ряда палладия $XeIX$ - $CeXIII$.

В результате работы с помощью полуэмпирического метода наименьших квадратов получены волновые функции промежуточной связи уровней конфигураций $4d^9 5s$, $4d^9 5p$, $4d^9 5d$ в спектрах $XeIX$ - $CeXIII$ и рассчитаны радиационные времена жизни уровней $4d^9 5p$, $4d^9 5d$ в указанных спектрах.

ВВЕДЕНИЕ

Радиационные константы спектров изоэлектронного ряда палладия перспективны для получения лазерной генерации в рентгеновской и далекой вакуумной ультрафиолетовой областях спектра.

Ранее были проведены полуэмпирические расчеты спектроскопических (в том числе радиационных) характеристик, например, времен жизни уровней $4d^9 5p$ в спектрах AgII-InIV, уровней $4d^9 5d$ в спектрах SbVI, TeVII, а теперь и всех уровней конфигураций $4d^9 5s$, $4d^9 5p$, $4d^9 5d$ в спектрах XeIX-CeXIII.

В данной работе полуэмпирически рассчитаны вероятности радиационных переходов между четными уровнями $4d^{10}$, $4d^9 5s$, $4d^9 5d$ и нечетными уровнями $4d^9 5p$ в спектрах XeIX-CeXIII. Суммированием вероятностей переходов найдены радиационные времена жизни уровней $4d^9 5p$, $4d^9 5d$.

Значения радиационных времен жизни уровней следует рассматривать в известной степени как нижнюю границу соответствующих величин.

1 Радиационные константы (вероятности переходов, времена жизни уровней) в спектрах палладиеподобных ионов, современное состояние

Согласно литературным данным [1-5] интерес к радиационным константам спектров изоэлектронного ряда палладия вызван в основном двумя факторами. Что касается начала ряда (AgII-InIV), то измерение времен жизни уровней $4d^9 5p$ в работах [1-3] было косвенно стимулировано астрофизическим интересом к изоионным платиноподобным аналогам AuII, HgIII, содержание которых в атмосфере химически пекулярных звезд оказалось аномально высоким [4]. Палладиеподобные ионы более высокой степени ионизации оказались перспективными для получения лазерной генерации в рентгеновской и далекой вакуумной ультрафиолетовой областях спектра [5]. В обеспечение экспериментальных исследований в работе [6] были рассчитаны длины волн, вероятности переходов и сечения возбуждения линий электронным ударом в спектрах ионов SnV-EuXVIII. В упомянутой работе изучались переходы $4d^9 5d - 4d^9 5p$, $4d^9 5f - 4d^9 5d$. При этом была использована методика расчета ab initio на основе релятивистской теории возмущений с модельным потенциалом нулевого приближения.

Вместе с тем, уровни энергий в спектрах палладиеподобных ионов систематически изучены экспериментально вплоть до CeXIII (см. [7] и библиографию там). Тем самым созданы очень благоприятные предпосылки для проведения полуэмпирических расчетов спектроскопических (в том числе радиационных) характеристик, результаты которых могут вполне органично дополнить работу [6]. Ранее в работе [8] нами были рассчитаны полуэмпирически времена жизни уровней $4d^9 5p$ в спектрах AgII- InIV и уровней $4d^9 5d$ в спектрах SbVI, TeVII. За время, прошедшее после выполнения работы [8], были получены экспериментально все уровни конфигураций $4d^9 5s$, $4d^9 5p$, $4d^9 5d$ в спектрах XeIX-CeXIII [7]. Поэтому настоящий расчет можно рассматривать как продолжение работы [8]. Здесь полуэмпирически рассчитаны вероятности радиационных переходов между четными уровнями $4d^{10}$, $4d^9 5s$, $4d^9 5d$ и нечетными уровнями $4d^9 5p$ в спектрах XeIX-CeXIII. Суммированием вероятностей переходов найдены

радиационные времена жизни уровней $4d^9 5p$, $4d^9 5d$. В этом состоит основной результат данной работы.

Кроме того, отметим, что сами по себе конфигурации $d^9 l$ привлекательны с методической точки зрения. С одной стороны, эти конфигурации достаточно просты и межэлектронные взаимодействия для них могут быть описаны с помощью одно- и двухэлектронных операторов. С другой стороны, структура уровней этих конфигураций при $l \neq 0$ достаточно сложна, чтобы для их описания имело смысл привлекать так называемые эффективные взаимодействия – в том числе магнитные – и исследовать их вклады.

2 Параметрическое описание экспериментальных уровней энергии палладиоподобных ионов

При параметризации экспериментальных уровней энергии конфигураций $4d^9 5s$, $4d^9 5p$, $4d^9 5d$, взятых из работы [7], были использованы следующие параметры:

- электростатические интегралы F_{dl}^k, G_{dl}^k ;
- спин-орбитальные константы ξ_{4d}, ξ_{5d} ;
- эффективные параметры F_k, G_k (так называемые интегралы Слэтера с запрещенными рангами);
- обменный магнитный эффективный параметр T_{111} .

Правила вычисления угловых коэффициентов перед эффективными параметрами можно найти, например, в [8]. Численные значения параметров, полученные методом наименьших квадратов, приведены в таблицах 2.1 - 2.2. В этих таблицах приведены также стандартное (σ) и среднеквадратичное (Δ) отклонения по энергии, рассчитанные по следующим формулам :

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (E_{calc}^i - E_{exp}^i)^2 / (n - m)}, \quad (2.1)$$

$$\Delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n (E_{calc}^i - E_{exp}^i)^2 / n}, \quad (2.2)$$

где n – число экспериментальных уровней E_{exp}^i , включенных в процедуру наименьших квадратов,

m – число свободно варьируемых параметров,

E_{calc}^i - расчетные значения уровней энергии.

Из таблиц 2.1 - 2.2 легко видеть, что все параметры, включая эффективные, хорошо определены и плавно меняются при изменении заряда ядра.

Заметим, что в таблице 2.2 для $XeIX$ приведены результаты параметризации уровней $4d^9 5p$, полученные при трех комбинациях эффективных параметров F_1, G_2, T_{111} . Это сделано для того, чтобы обратить внимание на “стабилизирующий” эффект

магнитного эффективного параметра T_{111} : параметры F_1 , G_2 , будучи включены в расчет без параметра T_{111} , оказались плохо определенными и только одновременное участие всех трех эффективных параметров в процедуре наименьших квадратов привело к хорошему результату. Для BaXI, однако, параметры F_1 , G_2 остались плохо определенными даже после введения параметра T_{111} , а потому они были исключены из процедуры параметризации.

Таблица 2.1 - Параметры (в см^{-1}) матрицы энергии конфигурации $4d^9 5s$

Параметры	XeIX	CsX	BaXI	LaXII	CeXIII
F_{ds}^0	53044±26	62128±26	71717±28	81832±31	92448±32
G_{ds}^2	17282±257	18152±259	18922±272	19723±310	20513±315
ξ_{4d}	6612±22	7620±22	8728±23	9944±26	11262±26
σ	53	53	55	62	63
Δ	26	26	28	31	32

Таблица 2.2 - Параметры (в см^{-1}) матрицы энергии конфигурации $4d^9 5d$

Параметры	XeIX	CsX	BaXI	LaXII	CeXIII
F_{dd}^0	89827±11	102915±13	116545±20	130768±19	145554±16
F_{dd}^2	29121±101	32616±114	35870±169	39074±163	41664±189
F_{dd}^4	16127±140	17668±155	19743±229	21992±224	24982±303
G_{dd}^0	5808±5	6514±5	7217±8	7914±8	8616±11
G_{dd}^2	8542±108	9471±117	10526±177	11775±176	13078±227
G_{dd}^4	7067±244	8159±270	8848±397	9837±384	10862±476
ξ_{4d}	6645±7	7651±7	8767±10	9967±10	11278±14
ξ_{5d}	1398±10	1733±10	2099±13	2511±12	2984±16
F_1	11±4	11±5	17±7	22±7	11±9
F_3	81±9	98±10	105±14	95±14	107±18
G_1	-26±4	-17±4	-26±6	-26±5	-44±7
G_3	-9±11	-29±13	-38±19	-31±19	-
σ	30	33	49	47	64

Δ	17	19	28	27	40
----------	----	----	----	----	----

3 Вероятности радиационных переходов, радиационные времена жизни состояний палладиоподобных ионов

Волновые функции промежуточной связи, полученные при диагонализации матрицы энергии с параметрами из таблиц 2.1 - 2.2, были использованы для расчета вероятностей радиационных переходов $4d^9 5p \rightarrow 4d^{10}$, $4d^9 5p \rightarrow 4d^9 5s$, $4d^9 5d \rightarrow 4d^9 5p$. Радиальные интегралы переходов были рассчитаны на функциях Хартри-Фока в форме длины диполя по программе [9]. Суммированием соответствующих вероятностей переходов были получены радиационные времена жизни уровней $4d^9 5p$, $4d^9 5d$. Их значения приведены в таблицах 3.3, 3.4. Уровни в таблицах обозначены в полном соответствии с работой [7], откуда были взяты экспериментальные значения E_{exp}^i . При этом надо отметить, что обозначения LS-связи для рассмотренных спектров весьма условны и для корректного использования и сопоставления данных табл. 3.3, 3.4 следует апеллировать одновременно к значениям E_{exp}^i [7].

Легко видеть, что времена жизни монотонно убывают с ростом заряда ядра. При этом все уровни конфигурации $4d^9 5d$, исключая 1S_0 , обладают близкими временами жизни. Для конфигурации $4d^9 5p$ скачки значений времени жизни от уровня к уровню гораздо значительнее.

Что касается вероятностей радиационных переходов (W), то мы приводим здесь (таблица 3.5) соответствующие значения только для переходов $4d^9 5d \ ^1S_0 \rightarrow 4d^9 5p \ ^3P_1, \ ^1P_1, \ ^3D_1$. Заметим при этом, что лазерная генерация [5] была получена в XeIX на переходе $4d^9 5d \ ^1S_0 \rightarrow 4d^9 5p \ ^1P_1$.

В таблице 3.5 указанные величины представлены в сравнении с соответствующими значениями из работы [6]. Нетрудно видеть, что данные настоящей работы примерно вдвое превосходят данные [6]. При этом важно отметить, однако, что внутри каждого спектра относительные вероятности всех трех переходов, рассчитанные здесь и в работе [6], совпадают вполне приемлемо. Это означает, что волновые функции промежуточной связи, полученные здесь полуэмпирически, должны быть весьма близки аналогичным величинам, найденным в [6] ab initio. А расхождение в абсолютных значениях вероятностей переходов,

наблюдаемое в таблице 3.5, следует отнести на счет радиальных интегралов перехода $4d^9 5d \rightarrow 4d^9 5p$. Учитывая, что времена жизни уровней $4d^9 5d$ (таблица 3.4) получены суммированием абсолютных значений вероятностей перехода $4d^9 5d \rightarrow 4d^9 5p$, упомянутое расхождение с результатами работы [6] должно наблюдаться и для времен жизни уровней $4d^9 5d$. Другие литературные данные для сравнения нам не известны.

Таблица 3.3 - Радиационные времена жизни (в нс) уровней $4d^9 5p$

Уровни	XeIX	CsX	BaXI	LaXII	CeXIII
3P_0	0.205	0.168	0.140	0.118	0.0996
3P_1	0.234	0.175	0.120	0.0792	0.0510
1P_1	0.0121	0.00923	0.00723	0.00581	0.00479
3D_1	0.0441	0.0347	0.0284	0.0234	0.0195
3P_2	0.300	0.257	0.223	0.195	0.173
3F_2	0.276	0.239	0.208	0.183	0.164
1D_2	0.184	0.151	0.125	0.105	0.0897
3D_2	0.161	0.133	0.111	0.0938	0.0800
3F_3	0.288	0.247	0.215	0.188	0.167
3D_3	0.159	0.131	0.110	0.0924	0.0789
1F_3	0.181	0.149	0.125	0.105	0.0890
3F_4	0.183	0.150	0.126	0.105	0.0897

Таблица 3.4 - Радиационные времена жизни (в нс) уровней $4d^9 5d$

Уровни	XeIX	CsX	BaXI	LaXII	CeXIII
3P_0	0.0453	0.0374	0.0315	0.0270	0.0233
1S_0	0.0287	0.0234	0.0194	0.0165	0.0141
3S_1	0.0480	0.0393	0.0328	0.0279	0.0239
1P_1	0.0525	0.0434	0.0367	0.0316	0.0275
3P_1	0.0486	0.0397	0.0330	0.0278	0.0236
3D_1	0.0482	0.0400	0.0340	0.0294	0.0259
3D_2	0.0427	0.0349	0.0291	0.0247	0.0211
3P_2	0.0510	0.0423	0.0358	0.0308	0.0269

1D_2	0.0457	0.0362	0.0297	0.0249	0.0211
3F_2	0.0483	0.0413	0.0357	0.0310	0.0274
3D_3	0.0436	0.0354	0.0294	0.0249	0.0213
1F_3	0.0512	0.0428	0.0363	0.0313	0.0273
3G_3	0.0430	0.0351	0.0293	0.0249	0.0213
3F_3	0.0522	0.0433	0.0367	0.0316	0.0275
3G_4	0.0434	0.0355	0.0295	0.0251	0.0215
3F_4	0.0524	0.0434	0.0367	0.0317	0.0276
1G_4	0.0532	0.0441	0.0373	0.0323	0.0282
3G_5	0.0527	0.0438	0.0371	0.0321	0.0280

Таблица 3.5 Вероятности радиационных переходов $4d^9 5d \ ^1S_0 \rightarrow 4d^9 5p \ ^3P_1, \ ^1P_1, \ ^3D_1$

Ионы	$W \times 10^{-8}, \text{c}^{-1}$					
	$^1S_0 \rightarrow ^3P_1$		$^1S_0 \rightarrow ^1P_1$		$^1S_0 \rightarrow ^3D_1$	
	настоящий расчет	[6]	настоящий расчет	[6]	настоящий расчет	[6]
XeIX	12.5	3.87	288	137	47.5	16.4
CsX	25.5	8.98	346	175	56.9	17.6
BaXI	45.4	22.0	405	210	64.9	24.6
LaXII	73.7	39.2	460	251	74.2	28.8
CeXIII	114	69.7	510	296	83.6	32.4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в работе полуэмпирически рассчитаны времена жизни уровней $4d^9 5p$, $4d^9 5d$ в спектрах ионов изоэлектронной последовательности палладия XeIX-CeXIII. Результаты процедуры наименьших квадратов – стандартные и среднеквадратичные отклонения по энергии, дисперсии параметров, плавный характер изменения значений параметров при изменении заряда ядра – позволяют считать полученные функции промежуточной связи вполне надежными. Этот оптимистический вывод подтверждается также сопоставлением с результатами расчета [6] *ab initio*. То же сопоставление свидетельствует, что хартри-фоковские значения радиальных интегралов переходов, использованные в настоящей работе, возможно, несколько завышены. В связи с этим значения радиационных времен жизни уровней, представленные в таблицах 3.3, 3.4, следует рассматривать в известной степени как нижнюю границу соответствующих величин.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Irving R.E., Maniak S.T., Beideck D.J. et al. Lifetimes of the $5d^9 6p$ levels in HgIII// Phys.Scr. - 1995. - V.51. - P.351.

2 Henderson M., Bengtsson P., Corcoran J. et al. Lifetimes of the $4d^9 5p$ Levels in In IV // Phys.Scr. - 1996. - V.53. - P.309.

3 Henderson M., Curtis L.J., Irving R.E. Lifetimes of the $5d^9 6p$ levels// Phys.Scr. - 1996. - V.53. - P.557.

4 Leckrone D.S., Wahlgren G.M., Johansson S.G. First results from the Goddard high-resolution spectrograph: High-resolution observations of the 1942 E resonance line of Hg II in the chemically peculiar B star, chi Lupi. // Astrophys.J.Lett. - 1991. - V.377. - P.L37.

5 Lemoff B.E., Yin G.Y., Gordon III C.L., Barty C.P.J., Harris S.E. Femtosecond-pulse-driven 10-Hz 41.8-nm laser in Xe IX // JOSA B. - 1996. - V.13. - P.180.

6 Иванова Е.П. Уровни энергий ионов изоэлектронных последовательностей серебра и родия с $Z < 86$ // Опт. и спектр. - 2003. - Т.94., №2. - С.181.

7 Churilov S.S., Ryabtsev A.N., Tcham-Brillet W.-U.L., Wyart J.-F. Analysis of the spectra of Pd-like ions from Xe IX through CeXIII // Phys.Scr. - 2002. - V.66. - P.293-306.

8 Логинов А.В., Тучкин В.И. Радиационные константы в спектре ионов изоэлектронного ряда эрбия // Опт. и спектр. - 1999. - Т.86., №2. - С.184.

9 Cowan R.D. The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkeley: Univ.California Press, 1981.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ВЫПИСКА

из протокола № 4 заседания кафедры физики

от 28.12.2010

Слушали: Отчет по научно-исследовательской работе по госбюджетной теме «Физико-химические аспекты мониторинга природной среды» в 2010 г.:

«Радиационные времена жизни уровней и вероятности радиационных переходов в спектрах многозарядных ионов: изоэлектронный ряд палладия Хе IX – Се XIII».

Постановили: Утвердить итоговый отчет кафедры физики по научно-исследовательской работе по госбюджетной теме «Физико-химические аспекты мониторинга природной среды»: «Радиационные времена жизни уровней и вероятности радиационных переходов в спектрах многозарядных ионов: изоэлектронный ряд палладия Хе IX – Се XIII».

Председатель заседания,
заведующий кафедрой физики

А.П.Бобровский

Секретарь заседания

Н.Л.Григорова