

УДК 539.184.2

К ИНТЕРПРЕТАЦИИ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ ОСНОВНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ СВОБОДНЫХ ИОНОВ Mo^{3+} И Pd^{3+}

А.М. Леушин, Е.Н. Ириняков

Аннотация

Положения уровней энергии свободного иона Mo^{3+} группы палладия, обладающего основной конфигурацией $4d^3$, и иона Pd^{3+} с конфигурацией $4d^7$ интерпретируются теоретически в рамках одно-конфигурационного приближения с гамильтонианом, учитывающим реальные электростатические, спин-орбитальные, спин-спиновые взаимодействия, а также «коррелированные смешиванием конфигураций» электростатические и спин-орбитальные взаимодействия. Показано, что к правильному расположению всех уровней энергии приводит включение в гамильтониан операторов «нелинейной теории конфигурационного взаимодействия». Наиболее точное теоретическое описание экспериментальных спектров достигается учетом релятивистских взаимодействий и «корреляционных эффектов» спин-орбитального взаимодействия. Для обоих ионов найдены полуэмпирические параметры включенных в гамильтониан взаимодействий.

Введение

Теория, описывающая положение уровней энергии ионов с незаполненными d - или f -оболочками, строится обычно в рамках одно-конфигурационного приближения, и, кроме того, в большинстве случаев из всех взаимодействий, имеющих место в свободном многоэлектронном атоме, принимаются во внимание только самые существенные по величине, такие, как электростатическое отталкивание электронов и спин-орбитальное взаимодействие. При этом последовательные квантово-механические расчеты дают положения уровней энергии на несколько десятков, а нередко и сотен см^{-1} , не согласующиеся с экспериментальными значениями. В связи с этим широкое распространение получили полуэмпирические методы анализа энергетических спектров, в которых путем варьирования радиальных интегралов, рассматриваемых в качестве свободных параметров, добиваются, насколько это возможно, наилучшего согласия теории с экспериментом.

В таких полуэмпирических вариантах теории появляется возможность выйти за рамки одно-конфигурационного приближения и учесть корреляционные эффекты, а также включить в рассмотрение и релятивистские взаимодействия. Осуществляется это заменой матрицы реального гамильтониана матрицей некоторого эффективного оператора энергии, в которой помимо известных взаимодействий, связывающих состояния основной конфигурации, присутствуют вклады «конфигурационных взаимодействий», приводящие к появлению новых двухчастичных и трехчастичных операторов. В результате общее число необходимых радиальных параметров, входящих в эффективный гамильтониан, описывающий d^n -конфигурации свободного иона, становится равным 11, а для конфигураций f^n оно увеличивается до 19.

Подобного рода гамильтонианы широко используются для описания поведения свободных ионов элементов группы железа [1–6] и для интерпретации наблюдаемых спектров редкоземельных ионов в кристаллах [7–9] и позволяют получать

положение теоретических уровней энергии, нередко всего на несколько см^{-1} отличающихся от экспериментальных.

Что касается элементов группы палладия и платины, ионы которых в качестве основных могут иметь конфигурации с незаполненными 4d или 5d оболочками, то для них такие расчеты с полным гамильтонианом никогда не велись. И связано это было с отсутствием необходимых достоверных экспериментальных данных по спектрам ионов этих элементов в силу не столь широкого по сравнению с элементами группы железа и редких земель их практического использования в рабочих веществах различного рода современных технических устройств. Однако в последние годы в связи с астрофизическими исследованиями интерес к спектрам ионов элементов этих групп значительно возрос. Большая часть работ посвящена исследованиям спектров, обусловленных переходами между уровнями смешанных конфигураций. Появилось также значительное количество работ по оптическим спектрам ионов, обладающих двумя электронами или дырками в основных конфигурациях. К сожалению, у таких конфигураций число уровней энергии не столь велико, чтобы позволить из их экспериментальных значений определить параметры всех входящих в гамильтониан взаимодействий. Чтобы иметь такую возможность, необходимо располагать информацией об энергии уровней ионов, содержащих на незаполненных оболочках, по крайней мере, три эквивалентных электрона или дырки. В работе [10] были представлены результаты исследования оптического спектра свободного иона Mo^{3+} и приведены все уровни энергии основной $4d^3$ конфигурации, а в серии работ [11, 12] проведены исследования четвертого спектра палладия (Pd IV) и экспериментально определены значения энергии всех уровней основной $4d^7$ и двух возбужденных конфигураций. Предпринятая в этих работах попытка теоретической интерпретации наблюдаемых энергий уровней основных конфигураций была проведена с использованием неполного эффективного гамильтониана, содержащего 6 и 7 параметров соответственно. Точность теоретического описания наблюдаемых значений при этом оказалась не очень высока (стандартное отклонением σ составило порядка 30 см^{-1}).

В данной работе предлагаем интерпретацию оптических спектров Mo IV и Pd IV и проводим с использованием более точного 11-ти параметрического гамильтониана описание экспериментальных энергий уровней основных конфигураций $4d^3$ и $4d^7$ свободных ионов Mo^{3+} и Pd^{3+} соответственно. Выполняя несколько различных вариантов вычислений, находим полуэмпирические параметры всех входящих в гамильтониан реальных и эффективных взаимодействий и пытаемся выяснить роль различных взаимодействий с тем, чтобы в дальнейшем использовать полученные результаты для анализа оптических спектров других ионов группы палладия.

1. Гамильтониан многоэлектронного атома

Эффективный гамильтониан иона для описания состояний конфигураций $4d^n$ записывался в виде

$$H = \sum_{k=0,2,4} F^k f_k + \zeta_{4d} A_{so} + \alpha L(L+1) + \beta G(\mathbf{R}_5) + \sum_{k=2,3} T^k t_k + \sum_{k=2,4} M^k m_k + \sum_{k=2,4} P^k p_k \quad (1)$$

Первое слагаемое в (1) представляет электростатическое отталкивание электронов (H_{EL}), характеризуемое радиальными интегралами Слэтера $F^k(4d,4d)$. Далее идет обычное спин-орбитальное взаимодействие электронов (H_{SO}), величина которого определяется параметром ζ_{4d} . Затем следуют слагаемые «линейной теории

конфигурационного взаимодействия (КВ)» (H_{LCI}), которые характеризуются параметрами α и β [13]. Оператор $\alpha L(L+1)$, где L – величина углового момента иона, как было показано в работе [14], эффективно представляет и релятивистское взаимодействие типа «орбита-орбита». В слагаемом $\beta G(\mathbf{R}_5)$ множитель $G(\mathbf{R}_5)$ является оператором Казимира группы \mathbf{R}_5 . Пятое слагаемое позволяет учесть «нелинейные эффекты КВ» (H_{NLCI}) (эффективные трехчастичные операторы), обусловленные конфигурациями с одноэлектронными возбуждениями электронов. Величина этих взаимодействий характеризуется двумя параметрами T^2 и T^3 [15]. Следующий член описывает релятивистские взаимодействия типа «спин-спин» (H_{SS}) и «спин-чужая орбита» (H_{SOO}), определяемые радиальными интегралами Марвина $M^k(4d,4d)$ [16]. Последнее слагаемое в (1) представляет собой «электростатически коррелированное спин-орбитальное взаимодействие» электронов (H_{ELSO}) [1, 17], которое характеризуется параметрами P^2 и P^4 , определенными в работе [18].

Матричные элементы операторов A_{so} , m_k , зависящих от угловых переменных, вычислялись стандартными методами, использующими технику неприводимых тензорных операторов, $n-j$ символов и генеалогических коэффициентов. Подробное изложение необходимого аппарата можно найти в монографиях [19–23]. Матрицы электростатического взаимодействия f_k и необходимые для A_{so} приведенные матричные элементы двойного тензорного оператора $V^{(11)}$ брались из таблиц [24]. Для собственных значений оператора Казимира группы \mathbf{R}_5 использовалось выражение [19]

$$\langle (w_1 w_2) | G(\mathbf{R}_5) | (w_1 w_2) \rangle = \frac{1}{6} [w_1(w_1 + 3) + w_2(w_2 + 1)],$$

где w_1 и w_2 – параметры, характеризующие неприводимые представления группы \mathbf{R}_5 , которые для всех состояний рассматриваемых конфигураций также приведены в таблицах [24]. Матричные элементы трехчастичных операторов t_k «нелинейной теории КВ» брались из работы [15] (с учетом исправленной в [3] ошибки в приведенном матричном элементе $\langle {}^2G \| t_2 \|^2 G \rangle$). Приведенные матричные элементы операторов p_k в H_{ELSO} выражались через матричные элементы ортогональных операторов z_i , введенных в работе [18]. Полная матрица гамильтониана (1) составлялась на всех состояниях конфигураций $4d^3$ или $4d^7$, представленных в схеме полного углового момента $SLJM_J$.

2. Интерпретация уровней энергии

Сопоставление вычисленных энергий уровней с их экспериментальными значениями [10, 11] проводилось самосогласованно, с использованием программы, описанной в работе [25]. Программа дает возможность наилучшим образом интерпретировать экспериментальные положения уровней энергии и находить наилучший набор параметров при условии однозначного сопоставления теоретических и экспериментальных уровней энергии. В рассматриваемом случае дело именно так и обстоит, поскольку для обоих ионов из анализа оптических спектров известны положения всех 19-ти уровней энергии основных $4d^3$ либо $4d^7$ конфигураций, и уровням энергии однозначно сопоставлены предполагаемые рессель-саундерсовские состояния.

В табл. 1 в качестве примера представлены результаты четырех вариантов расчетов (A , B , C , D) для иона Pd^{3+} , отличающихся количеством учитываемых слагаемых гамильтониана (1).

В первом столбце даны обозначения использованных параметров и ряда величин, характеризующих качество проведенных расчетов. Такие величины, как n –

Табл. 1

Численные значения различных наборов полуэмпирических параметров (в см⁻¹) для конфигурации 4d⁷ иона Pd³⁺

Параметр	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
<i>F</i> ²	62346	62543	62549	62543
<i>F</i> ⁴	43912	44240	43964	44012
ζ	1629	1693	1694	1706
α	34.7	45.3	43.7	44.1
β		-443.4	-384	-401.3
<i>T</i> ²			-10.9	1.4
<i>T</i> ³			-144.5	-132.4
<i>M</i> ⁰				1.02
<i>M</i> ²				0.36
<i>P</i> ²				109
<i>P</i> ⁴				132
<i>n</i>	19	19	19	19
<i>m</i>	4	5	7	11
σ	201.4	57.7	26.6	4.3
Δ	373 (² D _{15/2})	114 (² P _{1/2})	57 (² D _{15/2})	8.3 (² P _{3/2})

число экспериментально измеренных уровней энергии (оно совпадает с количеством уровней в спектре конфигурации 4d⁷ иона Pd³⁺) и *m* – число варьируемых параметров, необходимы для вычисления среднеквадратичной погрешности σ каждого варианта расчета, определяемой выражением

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (E_i^T - E_i^Э)^2 / (n - m)}.$$

Величина $\Delta = \max |E^T - E^Э|$ – максимальное отклонение по модулю вычисленной энергии уровня E^T от определенной из эксперимента $E^Э$.

Из данных таблицы видно, что последовательный учет параметров β , *T*², *T*³, *M*⁰, *M*², *P*², *P*⁴ сильно изменяет величины среднеквадратичной погрешности σ и отклонения Δ .

От варианта *A* к варианту *D* величина σ уменьшается примерно в 47 раз. При учете параметров только «линейной теории КВ» (α и β) наибольшее отклонение получается для нижних уровней ²D_{15/2}. Добавление параметра β значительно улучшает описание всех экспериментальных уровней. Однако при расчетах в обоих вариантах *A* и *B* теория предсказывает неправильный порядок расположения уровней ²P_{1/2} и ²D_{5/2}. Привлечение параметров *T*² и *T*³ «нелинейной теории КВ» (вариант *C*) радикально изменяет ситуацию, приводя к правильному расположению всех уровней энергии. Наибольшее отклонение Δ в этом варианте обнаруживается для уровней ⁴P_{3/2} и ²F_{7/2}.

Дальнейшее улучшение теоретического описания экспериментального спектра достигается учетом релятивистских взаимодействий и корреляционных эффектов спин-орбитального взаимодействия. О качестве соответствия теории эксперименту в этом варианте расчета *D* можно судить по табл. 2 и 3, где для ионов Mo³⁺ и Pd³⁺ приведены теоретические E_i^T и экспериментальные $E_i^Э$ положения всех уровней энергии вместе с отклонениями $\Delta_i = E_i^T - E_i^Э$. Там же даны композиции термов в волновых функциях соответствующих уровней. Из сравнения табл. 2 и 3 видно, что теоретические значения энергии уровней иона Pd³⁺ значительно лучше

Табл. 2

Уровни энергии (в см^{-1}) и композиции состояний (в %) конфигурации $4d^3$ иона Mo^{3+} , полученные с параметрами варианта D . В композиции состояний приведены квадраты коэффициентов соответствующих волновых функций

№	J	E^T	$E^{\mathfrak{A}}$	Δ	Композиция состояний
1	3/2	8.8	0.0	8.8	$99.81 \ ^4F + 0.81 \ ^2D2 + 0.36 \ ^2D1$
2	5/2	784.7	778.0	6.7	$99.50 \ ^4F + 0.34 \ ^2D2 + 0.13 \ ^2D1$
3	7/2	1760.5	1759.8	0.7	$99.50 \ ^4F + 0.44 \ ^2G + 0.06 \ ^2F$
4	9/2	2863.6	2864.6	-1.0	$98.29 \ ^4F + 1.69 \ ^2G + 0.02 \ ^2H$
5	3/2	10327.2	10330.6	-3.4	$83.71 \ ^4P + 13.92 \ ^2P + 1.61 \ ^2D2$
6	1/2	10342.4	10337.8	-0.7	$93.27 \ ^4P + 6.73 \ ^2P$
7	7/2	11565.5	11580.5	-15.0	$99.23 \ ^2G + 0.46 \ ^4F + 0.32 \ ^2F$
8	5/2	11599.5	11612.0	-12.5	$98.86 \ ^4P + 0.61 \ ^2D1 + 0.51 \ ^2D2$
9	9/2	12299.7	12310.8	-11.1	$84.19 \ ^2G + 14.24 \ ^2H + 1.57 \ ^4F$
10	3/2	14184.8	14175.6	9.2	$44.16 \ ^2P + 32.21 \ ^2D2 + 14.34 \ ^4P$
11	1/2	14328.4	14347.7	-19.3	$93.27 \ ^2P + 6.73 \ ^4P$
12	9/2	15996.2	15995.1	1.1	$85.74 \ ^2H + 14.12 \ ^2G + 0.13 \ ^4F$
13	11/2	16364.3	16357.5	6.8	$100 \ ^2H$
14	5/2	16826.8	16809.3	17.5	$81.64 \ ^2D2 + 16.84 \ ^2D1 + 0.96 \ ^4P$
15	3/2	17109.4	17107.3	2.1	$42.95 \ ^2D2 + 41.90 \ ^2P + 12.68 \ ^2D1$
16	7/2	24790.4	24787.0	3.4	$99.63 \ ^2F + 0.33 \ ^2G$
17	5/2	25105.1	25100.4	4.7	$99.08 \ ^2F + 0.45 \ ^2D2 + 0.44 \ ^2D1$
18	5/2	38925.6	38922.3	3.3	$81.99 \ ^2D1 + 17.06 \ ^2D2 + 0.78 \ ^2F$
19	3/2	39218.6	39230.5	-11.9	$77.54 \ ^2D1 + 22.43 \ ^2D2 + 0.02 \ ^4P$

соответствуют экспериментальным, чем у иона Mo^{3+} . Для иона Mo^{3+} наибольшее отклонение Δ обнаруживается у уровня $^2P_{1/2}$.

Значения параметров для обоих рассматриваемых ионов, соответствующих наилучшему теоретическому описанию экспериментальных энергий уровней в варианте расчета D , вместе со среднеквадратичными погрешностями σ , представлены в табл. 4. Там же для сравнения приведены параметры некоторых взаимодействий, учтенных в гамильтонианах в работах [10, 11], и параметры всех взаимодействий, найденных нами в работе [6] для ионов Cr^{3+} и Ni^{3+} . В этой же таблице представлены величины параметров всех взаимодействий гамильтониана (1), использованных в данной работе для интерпретации энергии уровней основных конфигураций $4d^2$ и $4d^8$ ионов Mo^{4+} и Pd^{2+} .

3. Обсуждение полученных результатов

Параметры, представленные в табл. 4, для тех взаимодействий (F^2 , F^4 , ζ , α), которые содержались и в гамильтонианах, использованных в работах [10, 11], в общих чертах согласуются с результатами этих работ. Более детального сравнения с их параметрами не имеет смысла проводить, поскольку в [11] для представления нелинейных эффектов конфигурационного взаимодействия использовался другой и только один параметр T , а в [10] эти эффекты не принимались во внимание вообще.

Можно констатировать, однако, что с гамильтонианом (1) удалось получить наиболее точное полуэмпирическое описание экспериментально наблюдаемых спектров. Дальнейшего прогресса в этом отношении можно достичь, как было показано в работе [26] на примере ионов группы железа Cr^{3+} и Ni^{3+} , лишь при дополнительном учете «корреляционных эффектов» магнитных взаимодействий с использованием гамильтониана, содержащего 17 эффективных ортогональных операторов.

Табл. 3

Уровни энергии (в см^{-1}) и композиции состояний (в %) конфигурации $4d^7$ иона Pd^{3+} , полученные с параметрами варианта D . В композиции состояний приведены квадраты коэффициентов соответствующих волновых функций

№	J	E^T	$E^{\mathcal{O}}$	Δ	Композиция состояний
1	9/2	0	0	0	96.95 4F + 3.00 2G
2	7/2	2863.6	2863.4	0.2	99.18 4F + 0.73 2G
3	5/2	4585.8	4584.1	1.7	97.61 4F + 1.47 2D_2 + 0.70 2D_1 + 0.15 2F
4	3/2	5646.3	5643.5	2.8	95.54 4F + 3.11 2D_2 + 1.03 2D_1 + 0.32 2P
5	3/2	12718	12721.9	-3.9	70.35 4P + 27.67 2P + 1.53 2D_2 + 0.39 4F
6	5/2	13065	13067.3	-2.3	97.28 4P + 1.52 2D_1 + 0.95 2D_2
7	1/2	14837.2	14836.1	1.1	87.99 4P + 12.01 2P
8	9/2	4988.5	14990.1	-1.6	83.72 2G + 13.42 2H + 2.86 4F
9	7/2	17782.1	17785.9	-3.8	97.91 2G + 1.42 2F + 0.66 4F
10	3/2	18847.9	18839.4	8.5	47.08 2P + 26.39 4P + 20.75 2D_2
11	11/2	20008.3	20004.7	3.6	100 2H
12	1/2	21358.1	21361	-2.9	87.99 2P + 12.01 4P
13	5/2	21392.6	21388.1	4.5	75.42 2D_2 + 19.98 2D_1 + 2.23 4P
14	9/2	22933.9	22936	-2.1	86.54 2H + 13.28 2G + 0.19 4F
15	3/2	25899.0	25903.7	-4.7	62.07 2D_2 + 24.91 2P + 7.79 2D_1
16	5/2	30877.3	30878.4	-1.1	97.74 2F + 1.37 2D_2 + 0.77 2D_1
17	7/2	32366.2	32362.9	3.3	98.49 2F + 1.35 2G + 0.16 4F
18	3/2	49113.9	49115.7	-1.8	87.23 2D_1 + 12.54 2D_2 + 0.10 4F
19	5/2	50464.8	50463.9	0.9	77.03 2D_1 + 20.78 2D_2 + 1.77 2F

Как следует из табл. 4, у элементов группы палладия электростатические взаимодействия электронов слабее, чем у элементов группы железа, что сразу можно увидеть и по расположению экспериментально определенных уровней энергии, принадлежащих соответствующим конфигурациям (термы у $4d$ элементов более близко расположены друг к другу). Спин-орбитальное взаимодействие, наоборот, у элементов $4d$ группы более сильно. Оба эти обстоятельства приводят к тому, что при переходе, например, от спектра $3d$ иона Ni^{3+} к спектру $4d$ иона Pd^{3+} (оба атома располагаются в одном периоде VIIIA периодической системы элементов, и их электронные конфигурации отличаются несколькими полностью заполненными оболочками) уровни энергии $^4P_{5/2}$ и $^4P_{3/2}$ переставляются местами. То же самое происходит и с уровнями $^2P_{1/2}$ и $^2H_{11/2}$. При аналогичном переходе от спектра $3d$ иона Cr^{3+} к спектру $4d$ иона Mo^{3+} происходит еще более радикальная перестройка тонкой структуры d^3 конфигурации: в конфигурации $4d^3$ переставляются местами тонкие компоненты $^4P_{1/2}$ и $^4P_{3/2}$, $^4P_{5/2}$ и $^2G_{7/2}$, $^2H_{11/2}$ и $^2H_{9/2}$, $^2D_{11/2}$ и $^2H_{11/2}$. Как следует из результатов, представленных в табл. 2, 3, 4, гамильтониан (1) посредством изменения параметров взаимодействий очень хорошо справляется с этими перестановками в случае иона Pd^{3+} с конфигурацией $4d^7$, но делает это менее успешно для иона Mo^{3+} с конфигурацией $4d^7$. Во-первых, точность теоретического описания спектра иона Mo^{3+} значительно хуже, и, во-вторых, неправдоподобно малыми получаются параметры M^0 и M^2 магнитных взаимодействий. К тому же, их отношение друг к другу не соответствует тому, какое мы имеем у иона Pd^{3+} и ионов группы железа. Сами же величины параметров не согласуются с вычисленными в работе [27] для иона Mo^{3+} на хартри-фоковских функциях ($M^0 = 0.437$, $M^2 = 0.243$). Точность описания несколько повышается, когда метод наименьших квадратов в процессе вычислений сходится к другому близкому минимуму функции невязки, но этот минимум является не удовлетвори-

Табл. 4

Численные значения параметров (в см^{-1}) для конфигурации $4d^3$ иона Mo^{3+} и для конфигурации $4d^7$ иона Pd^{3+} , полученные в варианте D

Ион	F^2	F^4	ζ	α	β	T^2	T^3	M^0	M^2	P^2	P^4	σ
Mo^{3+}	50439	33062	798	47	-523	-46	-8.8	0.083	0.079	43	82	13
Mo^{3+} [10]	50411	32830	810	38								30
Mo^{4+}	54762	35836	914	45	-493			0.29	0.28	55	97	0
Cr^{3+} [6]	72194	43939	282	76	-60	31	-467	1.6	0.8	39	33	5.0
Pd^{3+}	62543	44012	1706	44	-401	1.4	-132	1.01	0.36	109	131	4.3
Pd^{3+} [11]	61193	43516	1699	18								30.5
Pd^{2+}	58059	41823	1564	45	-354			0.79	0.72	139	62	0
Ni^{3+} [6]	90884	56367	740	88	12	-14	-454	2.8	1.3	87	83	3.0

тельным с физической точки зрения, поскольку при этом интеграл Марвина M^0 оказывается отрицательным. Что касается иона Pd^{3+} , то у него полученные нами значения интегралов Марвина значительно лучше согласуются с вычисленными в работе [27] величинами (0.837 и 0.463 соответственно). Сами магнитные взаимодействия так же, как и электростатические взаимодействия электронов, у ионов группы палладия более слабы по сравнению с ионами элементов группы железа, и физически это связано с тем, что $4d$ электроны в среднем находятся на более далеких расстояниях друг от друга.

К сожалению, мы не можем сейчас сказать что-либо определенное о правдоподобности величин и знаков параметров (T^2 и T^3) нелинейной теории конфигурационного взаимодействия, так как об этом можно будет судить только после проведения вычислений для изоэлектронных последовательностей ионов данной группы, но этого сделать пока нельзя из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных. Однако параметры (α и β) линейной теории конфигурационного взаимодействия и параметры (P^2 и P^4) электростатически коррелированного спин-орбитального взаимодействия можно сравнить с их величинами, найденными в данной работе при интерпретации энергии уровней основных конфигураций $4d^2$ и $4d^8$ ионов Mo^{4+} и Pd^{2+} соответственно. Эти параметры идеально описывают экспериментальные спектры обоих ионов (величина σ обоих случаях оказывается равной нулю, так как число варьируемых параметров равно числу уровней энергии). Как видно из табл. 4, оба набора параметров для обеих пар ионов хорошо соответствуют друг другу как по знакам, так и по величине.

При анализе табл. 4 обращает на себя внимание также тот факт, что полученные величины эмпирических параметров F^0 , F^2 и ζ для обоих ионов Mo^{3+} и Pd^{3+} несколько лучше согласуются с теоретическими значениями, вычисленными на хартри-фоковских функциях и приведенными в работах [10, 11]. Так называемые "scaling factors", характеризующие отношение величин параметров, полученных из описания эксперимента к их значениям, вычисленным на хартри-фоковских функциях, для ионов Mo^{3+} и Pd^{3+} и для параметров F^0 , F^2 и ζ , соответственно, равны: 0.80, 0.80, 1.00; 0.80, 0.86, 1.02.

Следует отметить, что, помимо четырех представленных вариантов расчетов, были проведены вычисления для случаев, в которых, наряду с параметрами варианта C , учитывались дополнительно либо релятивистские H_{SS} и H_{SOO} взаимодействия, либо корреляционные H_{ELSO} эффекты. Еще в одном варианте вычислений варьировались все параметры варианта D , но в матрице гамильтониана (1) было исключено взаимодействие H_{SS} . В результате расчетов было обнаружено, что в

двух вариантах – учет только параметров M^0 и M^2 и учет только параметров P^2 и P^4 – качество теоретической интерпретации спектров заметно ухудшилось по сравнению с вариантом D . В то время как в расчете с исключением взаимодействия H_{SS} , наоборот, соответствие теории эксперименту стало даже чуть-чуть лучше. Из этих вычислений вытекает, что в теории, претендующей на успешное описание тонкой структуры спектров элементов группы палладия, все зависящие от спина взаимодействия необходимо учитывать одновременно. К такому же заключению мы пришли в работе [6] при анализе спектров ионизированных атомов элементов группы железа с основными конфигурациями $3d^3$ и $3d^7$.

4. Выводы

Как и для ионов группы железа [6], обладающих конфигурациями $3d^3$ и $3d^7$, уровни энергии основных конфигураций ($4d^3$ и $4d^7$) свободных ионов Mo^{3+} и Pd^{3+} удовлетворительно интерпретируются теоретически только при привлечении трехчастичных операторов, представляющих в гамильтониане эффекты корреляции электростатического взаимодействия электронов. Более точного соответствия теории эксперименту удастся достичь при дополнительном и одновременном учете зависящих от спина релятивистских взаимодействий и корреляционных эффектов спин-орбитального взаимодействия.

В заключение один из авторов (А.Л.) выражает благодарность за поддержку Министерству образования и науки РФ (грант МОН РФ РНП.2.1.1.7348) и Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 06-02-17481).

Summary

A.M. Leushin, E.N. Irinyakov. On the interpretation of the energy levels of ground configurations of free ions Mo^{3+} and Pd^{3+} .

The positions of the energy levels of free ions of the palladium group Mo^{3+} , whose ground configuration is $4d^3$ and Pd^{3+} , whose configuration is $4d^7$, are interpreted theoretically within the framework of the single-configuration approximation with a Hamiltonian that takes into account real electrostatic, spin-orbit, and spin-spin interactions, as well as electrostatic and spin-orbit interactions correlated by configuration mixing. It is shown that the correct positions of all the energy levels are determined when the Hamiltonian includes the operators of the theory of the nonlinear configuration interaction. The most correct theoretical description of the experimental spectra is obtained by taking into account relativistic interactions and correlation effects of spin-orbit interactions. Semiempirical parameters of the interactions included into the Hamiltonian are found for both the ions.

Литература

1. *Pasternak A., Goldshmidt Z.B.* Spin-dependent interactions in the $3d^N$ configurations of the third spectra of the iron group // Phys. Rev. A. – 1972. – V. 6, No 1. – P. 55–68.
2. *Pasternak A., Goldshmidt Z.B.* Spin-dependent interactions in Mn III $3d^5$ // Phys. Rev. A. – 1974. – V. 9, No 2. – P. 1022–1025.
3. *Judd B.R., Hansen J.E., Raassen A.J.J.* Parametric fits in atomic d shell // J. Phys. B. – 1982. – V. 15, No 10. – P. 1457–1472.
4. *Uylings P.H.M.* Energies of N equivalent electrons expressed in terms of two-electron energies and independent three-electron parameters: a new complete set of orthogonal operators. I. Theory // J. Phys. B. – 1984. – V. 17, No 12. – P. 2375–2392.

5. *Uylings P.H.M., Raassen A.J.J., Wyart J.F.* Energies of N equivalent electrons expressed in terms of two-electron energies and independent three-electron parameters: a new complete set of orthogonal operators. II. Application to $3d^N$ configurations // *J. Phys. B.* – 1984. – V. 17, No 20. – P. 4103–4126.
6. *Леушин А.М., Ириняков Е.Н.* К интерпретации оптических спектров ионов элементов группы железа // *Опт. и спектр.* – 2006. Т. 100, № 3. – С. 368–373.
7. *Carnall W.T., Goodman G.L., Rajnak K., Rana R.S.* A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V. 90, No 7. – P. 3443–3457.
8. *Tanner P.A., Kumar V.V.R.K., Jayasakar C.K., Reid M.F.* Analysis of spectral data and comparative energy level parametrizations for Ln^{3+} in cubic elpasolite crystals // *J. Alloys and Comp.* – 1994. – V. 215, No 1–2. – P. 349–370.
9. *Wells J.P.R., Dean T., Reeves R.J.* Site selective spectroscopy of the C_{3v} symmetry centre in Er^{3+} doped BaF_2 // *J. Lumin.* – 2002. – V. 96, No 2–4. – P. 239–248.
10. *Fernandez M.T., Cabeza I., Iglesias L., Garcia-Riquelme O., Rico F.R.* Fundamental configurations in Mo IV spectrum // *Phys. Scr.* – 1987. – V. 35. – P. 819–826.
11. *Barakat M.M., Van Kleef Th.A.M., Raassen A.J.J.* Analysis of the fourth spectrum of palladium: Pd IV 1. $4d^7-4d^65p$ transitions // *Physica C.* – 1985. – V. 132. – P. 240–250.
12. *Barakat M.M., Van Kleef Th.A.M., Joshi Y.N.* The Analysis of the fourth spectrum of palladium: Pd IV 2. $4d^65s-4d^65p$ transitions // *Physica C.* – 1985. – V. 132. – P. 251–259.
13. *Rajnak K., Wybourne B.G.* Configuration interaction effects in 1^N configurations // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 132, No 1. – P. 280–290.
14. *Wybourne B.G.* Orbit-orbit interactions and the “linear” theory of configuration interaction // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 40, No 5. – P. 1457–1458.
15. *Feneuille S.* Operateurs a trois particules pour des electrons d equivalents // *C. R. Acad. Sci. Paris.* – 1966. – V. 262. – P. 23–26.
16. *Marvin H.H.* Mutual magnetic interactions of electrons // *Phys. Rev.* – 1947. – V. 71, No 2. – P. 102–110.
17. *Judd B.R., Crosswhite H.M., Crosswhite H.* Intra-atomic magnetic interactions for f electrons // *Phys. Rev.* – 1968. – V. 169, No 1. – P. 130–138.
18. *Hansen J.E., Judd B.R.* Fine structure analyses with orthogonal operators // *J. Phys. B.* – 1985. – V. 18, No 12. – P. 2327–2338.
19. *Judd B.R.* Operator techniques in atomic spectroscopy. – N. Y.: McGraw-Hill, 1963. – 242 p.
20. *Wybourne B.G.* Spectroscopic properties of rare earths. – N. Y., London, Sydney: John Wiley and Sons, Inc., 1965. – 236 p.
21. *Юцис А.П., Савукина А.Ю.* Математические основы теории атома. – Вильнюс: Минтис, 1973. – 480 с.
22. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. – М.: Наука, 1977. – 640 с.
23. *Никитин А.А., Рудзикас З.Б.* Основы теории спектров атомов и ионов. – М.: Наука ГРФМЛ, 1983. – 320 с.
24. *Nielsen C.W., Koster G.F.* Spectroscopic coefficients for the p^n , d^n , and f^n configurations. – Cambridge, Massachusetts: The M. I. T. Press, 1963. – 294 p.
25. *Ириняков Е.Н.* // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия. Сб. ст. – Казань: Казан. гос. ун-т, 2005. – Вып. IX. – С. 174–178.

26. *Hansen J.E., Judd B.R., Raassen A.J.J., Uylings P.H.M.* Interpretation of higher order magnetic effects in the spectra of transition metal ions in terms of $SO(5)$ and $Sp(10)$ // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 78, No 16. – P. 3078–3081.
27. *Blume M., Freeman A.J., Watson R.E.* Theory of spin-orbit coupling in atoms. III // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 134, No 2A. – P. A320–A327.

Поступила в редакцию
01.03.06

Леушин Анатолий Максимович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики Казанского государственного университета.

E-mail: *Anatoly.Leushin@ksu.ru*

Ириняков Евгений Николаевич – аспирант Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского РАН.

E-mail: *irinjakov@mail.ru*