

И. И. СОБЕЛЬМАН

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ АТОМНЫХ СПЕКТРОВ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1963

АННОТАЦИЯ

Книга посвящена систематическому изложению физических основ и теории атомной спектроскопии. Изложение основывается на современном аппарате теории угловых моментов. В книге также систематически рассматриваются вопросы возбуждения и излучения атомов. Эти вопросы интересны с точки зрения применения спектроскопических методов к исследованию различных физических явлений.

Книга рассчитана на студентов старших курсов вузов, аспирантов и научных работников, работающих по спектроскопии и спектральному анализу, а также в области теоретической физики.

Игорь Ильич Сوبельман.

Введение в теорию атомных спектров.

М., Физматгиз, 1963 г., 640 стр. с илл.

Редактор *Е. Б. Кузнецова.*

Техн. редактор *К. Ф. Брудно.*

Корректор *З. В. Автонеева*

Сдано в набор 12.XII 1962 г. Подписано к печати 30/III 1963 г. Бумага 60 X 90/16.
Физ. печ. л. 40. Условн. печ. л. 40. Уч.-изд. л. 39,64. Тираж 7 000 экз. Т-04917
Цена книги 2 р. 18 к. Заказ № 3632.

Государственное издательство физико-математической литературы.
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

Первая Образцовая типография имени А. А. Жданова
Московского городского совнархоза. Москва, Ж-54, Валовая, 28.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	11
-----------------------	----

ЧАСТЬ I

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АТОМНЫХ СПЕКТРАХ

Глава I. Спектр водорода	13
§ 1. Уравнение Шредингера для атома водорода	13
1. Уровни энергии	13
2. Волновые функции	17
§ 2. Сериальные закономерности	20
1. Правила отбора для радиационных переходов	20
2. Сериальные закономерности	21
3. Водородоподобные ионы	23
§ 3. Тонкая структура	24
1. Зависимость массы электрона от скорости	24
2. Поправка, связанная со спином электрона	25
3. Тонкая структура	28
4. Лэмбовский сдвиг	32
Глава II. Систематика спектров многоэлектронных атомов	34
§ 4. Центральное поле	34
1. Приближение центрального поля	34
2. Четность состояний	36
3. Систематика состояний электронов в центральном поле	37
§ 5. Общая картина электростатического и спин-орбитального расщепления уровней в приближении LS -связи	38
1. Спектральные термы. Квантовые числа L, S	38
2. Тонкая структура термов	39
3. Нахождение термов многоэлектронных конфигураций	41
4. Радиационные переходы	46
§ 6. Приближение jj -связи	47
1. Различные типы связей	47
2. Систематика состояний электронов при jj -связи	49

Глава III. Спектры многоэлектронных атомов	53
§ 7. Периодическая система элементов	53
§ 8. Спектры щелочных элементов	56
1. Схема термов щелочных элементов	56
2. Серийные закономерности	59
3. Тонкая структура спектров щелочных элементов	60
4. Общая характеристика спектров щелочных металлов	63
5. Спектры меди, серебра и золота	64
§ 9. Спектры щелочноземельных элементов	65
1. Спектр He	65
2. Спектры щелочноземельных элементов	66
3. Спектры цинка, кадмия и ртути	68
§ 10. Спектры элементов с p -валентными электронами	69
1. Один p -электрон вне заполненных оболочек	69
2. Конфигурация p^2	71
3. Конфигурация p^3	73
4. Конфигурация p^4	74
5. Конфигурация p^5	74
6. Конфигурация p^6	75
§ 11. Спектры элементов с незаполненными d - и f -оболочками	77
1. Элементы с незаполненными d -оболочками	77
2. Элементы с незаполненными f -оболочками	78

ЧАСТЬ II

ТЕОРИЯ АТОМНЫХ СПЕКТРОВ

Глава IV. Угловые моменты	82
§ 12. Оператор углового момента. Сложение моментов	82
1. Орбитальный момент	82
2. Общее определение оператора углового момента	84
3. Спин электрона	85
4. Сложение двух моментов	86
5. Сложение трех и более моментов	89
6. Векторная модель	92
§ 13. Коэффициенты векторного сложения моментов	93
1. Коэффициенты Клебша—Гордана и связанные с ними ко- эффициенты	93
2. Сводка формул для $3j$ -символов	96
3. Коэффициенты W Рака и $6j$ -символы	99
4. Сводка формул для $6j$ -символов	102
5. $9j$ -символы	105
§ 14. Неприводимые тензорные операторы	107
1. Сферические тензоры	107
2. Матричные элементы	109

3. Ряд примеров на вычисление приведенных матричных элементов	110
4. Тензорное произведение операторов	113
5. Матричные элементы при сложении моментов	116
6. Прямое произведение операторов	118
Глава V. Систематика уровней многоэлектронных атомов	121
§ 15. Волновые функции	121
1. Приближение центрального поля	121
2. Двухэлектронные волновые функции в представлении LSM_LM_S	122
3. Двухэлектронные волновые функции в представлении $mm'SM_S$	125
4. Многоэлектронные волновые функции в приближении генеалогической схемы	125
5. Генеалогические коэффициенты	127
6. Классификация одинаковых термов конфигурации l^n по старшинству (seniority number)	130
§ 16. Матричные элементы симметричных операторов	143
1. Постановка задачи	143
2. Матричные элементы F . Приближение генеалогической схемы	145
3. Матричные элементы F . Эквивалентные электроны	146
4. Матричные элементы Q . Приближение генеалогической схемы	147
5. Матричные элементы Q . Эквивалентные электроны	150
6. Сводка результатов	151
§ 17. Электростатическое взаимодействие при LS -связи. Двухэлектронные конфигурации	152
1. Самосогласованное поле	152
2. Метод Слэтера (метод сумм диагональных элементов)	154
3. Кулоновский и обменный интегралы	155
4. Примеры	159
5. Прямое вычисление матричных элементов	160
6. Оператор электростатического взаимодействия	162
7. Наложение конфигураций	165
§ 18. Электростатическое взаимодействие при LS -связи. Многоэлектронные конфигурации	167
1. Конфигурация l^n	167
2. Конфигурация $l^n l'$	171
3. Оболочки, заполненные более чем наполовину	176
4. Заполненные оболочки	177
5. Двухконфигурационные матричные элементы	178
6. О применимости одноконфигурационного приближения	180
7. Возмущение серий	183
§ 19. Мультиплетное расщепление при LS -связи	204
1. Предварительные замечания	204
2. Правило интервалов Ланде	204
3. Один электрон сверхзаполненных оболочек	206

4. Конфигурация l^n	208
5. Приближение генеалогической схемы	210
6. Тонкое расщепление уровней He	210
7. Взаимодействия спин—спин и спин—чужая орбита	216
§ 20. Связь типа jj и другие типы связей	218
1. Связь типа jj . Волновые функции	218
2. Связь типа jj . Спин-орбитальное и электростатическое взаимодействие	220
3. Преобразования между схемами LS - и jj -связей	222
4. Связь промежуточного типа	223
5. Связь типа jl	229
6. Экспериментальные данные	231
7. Другие типы связей	238
§ 21. Метод самосогласованного поля Хартри—Фока	239
1. Приближенное вычисление уровней энергии и волновых функций	239
2. Уравнения Фока в одноконфигурационном приближении	241
3. Примеры на вывод уравнений Фока	247
4. Уравнения Хартри	248
5. О многоконфигурационном приближении	248
Глава VI. Сверхтонкая структура спектральных линий	251
§ 22. Магнитные дипольные и электрические квадрупольные моменты ядер	251
1. Модель независимых частиц (оболочечная модель)	251
2. Магнитные моменты ядер	252
3. Квадрупольные моменты	254
§ 23. Сверхтонкое расщепление	257
1. Общий характер расщепления	257
2. Вычисление константы A сверхтонкого расщепления	260
3. Вычисление константы B сверхтонкого расщепления	266
4. Радиационные переходы между компонентами сверхтонкой структуры уровней	267
5. Определение спина ядра I и моментов μ , Q из сверхтонкого расщепления	268
6. Высшие мультипольные моменты ядра	271
§ 24. Изотопический эффект	272
1. Изотопический сдвиг атомных уровней и структура ядра	272
2. Эффект массы (нормальный и специфический)	273
3. Эффект объема	279
Глава VII. Релятивистские поправки	283
§ 25. Уравнение Дирака	283
1. Уравнение Дирака	283
2. Спин электрона	285
3. Нерелятивистское приближение (теория Паули)	287

§ 26. Центральное поле	290
1. Нерелятивистское приближение	290
2. Второе приближение по $\frac{v}{c}$. Тонкое расщепление	292
3. Уравнение Дирака	296
4. Кулоновское поле. Уровни энергии	298
5. Кулоновское поле. Радиальные функции	302
§ 27. Релятивистские поправки	304
1. Вычисление некоторых радиальных интегралов	304
2. Вычисление константы A сверхтонкого расщепления	306
3. Вычисление константы B сверхтонкого расщепления	310
4. Изотопический сдвиг уровней (эффект объема)	311
5. Поправка на конечность ядерного объема в теории сверхтонкого расщепления	313

ЧАСТЬ III

ВОЗБУЖДЕНИЕ И ИЗЛУЧЕНИЕ АТОМОВ. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Глава VIII. Атом во внешнем поле	315
§ 28. Электрическое поле. Эффект Штарка	315
1. Квадратичный штарк-эффект	315
2. Водородоподобные уровни. Линейный штарк-эффект	321
3. Неоднородное поле. Квадрупольное расщепление	323
4. Переменное поле	325
5. Высвечивание уровня $2s$ атома водорода в электрическом поле	329
§ 29. Магнитное поле. Эффект Зеемана	330
1. Слабое поле	330
2. Сильное поле	335
3. Расщепление компонент сверхтонкой структуры в магнитном поле	340
Глава IX. Взаимодействие атома с электромагнитным полем	342
§ 30. Излучение электромагнитных волн	342
1. Поле излучения в волновой зоне	342
2. Излучение электрического диполя	344
3. Квантование поля излучения	346
4. Вероятности радиационных переходов и принцип соответствия для спонтанного излучения	348
5. Вынужденное излучение и поглощение. Коэффициенты Эйнштейна	351
6. Эффективное сечение поглощения. Коэффициент поглощения	355
7. Интенсивность спектральных линий. Возбуждение спектров	359
8. Эффективные сечения возбуждения	361

§ 31. Электрическое дипольное излучение	365
1. Правила отбора, поляризация и угловое распределение . . .	365
2. Силы осцилляторов переходов и силы линий	368
3. Приближение LS -связи. Относительные интенсивности компонент мультиплета	370
4. Один электрон вне заполненных оболочек	373
5. Приближение генеалогической схемы	374
6. Эквивалентные электроны	376
7. jj -связь	382
8. Относительные интенсивности зеемановских и штарков- ских компонент линий	383
§ 32. Мультипольное излучение	385
1. Поля электрических и магнитных мультипольных момен- тов	385
2. Интенсивность мультипольного излучения	388
3. Правила отбора	391
4. Электрическое мультипольное излучение	391
5. Магнитное дипольное излучение	395
6. Переходы между компонентами сверхтонкой структуры. Радиоизлучение водорода $\lambda = 21$ см	397
§ 33. Вычисление сил осцилляторов	400
1. Приближенные методы вычисления вероятностей радиа- ционных переходов	400
2. Три возможные формы записи формул для вероятностей переходов	401
3. Теоремы о суммах сил осцилляторов	403
4. Полуэмпирические методы вычисления сил осцилляторов	406
5. Таблицы Бейтса—Дамгаард	408
6. О возможных методах уточнения расчетов	418
7. Учет магнитных взаимодействий	419
§ 34. Непрерывный спектр	422
1. Классификация процессов	422
2. Фоторекомбинация и фотоионизация. Общие выражения для эффективных сечений	423
3. Тормозное излучение и поглощение. Общие формулы для эффективных сечений	430
4. Коэффициенты излучения и поглощения	433
5. Фоторекомбинация и фотоионизация. Водородоподобные атомы	436
6. Фоторекомбинация и фотоионизация. Неводородоподобные атомы	442
7. Тормозное излучение и поглощение в кулоновском поле	446
Глава X. Уширение спектральных линий	452
§ 35. Радиационное и доплеровское уширения	452
1. Радиационное уширение спектральных линий	452
2. Доплеровское уширение	455
3. Совместное действие радиационного затухания и доплер- эффекта	456

§ 36. Общая теория эффектов давления в бинарном приближении	460
1. Модель осциллятора с переменной частотой	460
2. Ударная теория	463
3. Статистическая теория	469
4. Соотношение и границы применимости ударной и статистической теорий	470
5. Обсуждение границ применимости и возможности уточнения модели	474
6. Совместный учет радиационного затухания, доплер-эффекта и эффектов давления	477
§ 37. Квантовомеханическое обобщение теории	482
1. Метод фурье-анализа	482
2. Ударная теория уширения с учетом вырождения уровней и нестационарности возмущения	485
3. Квантовомеханическая теория уширения спектральных линий электронами	492
§ 38. Уширение линий водородного спектра в плазме	500
1. Уширение ионами. Теория Хольцмарка	500
2. Поправка на тепловое движение и взаимодействие ионов	504
3. Уширение электронами	507
4. Упрощенная теория	513
5. Совместное действие электронов и ионов	515
6. Результаты численных расчетов	518
§ 39. Уширение линий неводородоподобных спектров в плазме	535
1. Предварительные оценки	535
2. Уширение электронами	539
3. Совместное действие электронов и ионов	549
4. Учет неоднородности поля	551
§ 40. Уширение незаряженными частицами	552
1. Возмущение атомами постороннего газа (ван-дер-ваальсовское взаимодействие)	552
2. Уширение в однородном газе (собственное давление)	555
Глава XI. Возбуждение атомов	558
§ 41. Основы теории рассеяния	558
1. Упругое рассеяние в центральном поле	558
2. Волновые функции ψ_k^+ , ψ_k^-	562
3. Квазиклассическое приближение	564
4. Неупругое рассеяние	567
§ 42. Приближение Борна	569
1. Применение теории возмущений к задаче о рассеянии	569
2. Столкновения быстрых электронов с атомами. Разложение по мультиполям	570
3. Формула Бете	574
4. Второе борновское приближение	577
5. Учет обмена	580
6. Переходы в состояния непрерывного спектра. Ионизация атомов и тройная рекомбинация	581

§ 43. Общие уравнения теории столкновений электронов с атомами	585
1. Введение	585
2. Общие формулы для сечений	586
3. Радиальные уравнения	594
4. Интегральные радиальные уравнения	598
5. Введение поляризационного потенциала	599
§ 44. Приближенные методы	603
1. Первое приближение метода искаженных волн	603
2. Учет обмена	604
3. О численном решении интегро-дифференциальных уравнений	604
4. Приближение двух состояний и учет сильной связи	606
5. Учет поляризации	607
6. Краткое обсуждение результатов расчета сечений возбуждения атомов	610
7. Упругое рассеяние. Верхняя граница длины рассеяния	616
8. Тормозные переходы в поле нейтрального атома	619
§ 45. Неупругие столкновения в квазиклассическом приближении	622
§ 46. О возможном уточнении метода Борна	631
Сокращенные обозначения цитированной литературы	636
Предметный указатель	637

ПОСВЯЩАЕТСЯ ПАМЯТИ

Григория Самуиловича

ЛАНДСБЕРГА

ПРЕДИСЛОВИЕ

С момента выхода в свет широко известной монографии Е. Кондона и Г. Шортли «Теория атомных спектров» прошло более 25 лет. Естественно, что за это время целый ряд разделов книги в значительной мере устарел. Это относится, в частности, и к тем главам, в которых излагаются фундаментальные для теории атомных спектров вопросы: теория моментов количества движения и методы построения антисимметризованных волновых функций.

В 1942—1949 гг. была опубликована серия работ Рака по теории сложных спектров. Благодаря этим работам теория моментов количества движения пополнилась новыми эффективными вычислительными методами. В этих же работах был развит метод генеалогических коэффициентов (coefficients of fractional parentage), оказавшийся очень плодотворным при рассмотрении электронных конфигураций, содержащих эквивалентные электроны.

Значение работ Рака для теории атомных спектров трудно переоценить. Многие расчеты, которые раньше требовали длительных и трудоемких вычислений, с помощью «техники» Рака выполняются почти мгновенно, причем результаты выражаются через табулированные коэффициенты — W -коэффициенты и генеалогические коэффициенты.

В настоящее время методы Рака, получившие дальнейшее развитие в работах большого числа других авторов, нашли широкое распространение в ряде областей теоретической физики, особенно в теории ядра. Вместе с тем в настоящее время нет ни монографий, ни учебников, содержащих систематическое изложение теории атомных спектров на основе этих новых методов. Одна из задач настоящей книги состоит в том, чтобы в какой-то мере заполнить этот пробел.

Кроме традиционного круга вопросов, обычно включаемых в руководства по атомной спектроскопии и связанных с систематикой спектров, в настоящей книге рассматривается также ряд вопросов, представляющих интерес с точки зрения применения спектроскопических методов к исследованию различных физических явлений.

К таким вопросам относятся, например, излучение непрерывного спектра, возбуждение атомов и уширение спектральных линий.

Для удобства читателя основному материалу предпослано краткое изложение элементарных сведений об атомных спектрах — главы I—III. В остальных главах книги экспериментальные данные обсуждаются лишь с целью иллюстрации теоретических выводов или с целью обоснования используемых приближений. Таким образом, ссылки на экспериментальные работы носят выборочный характер. Библиография теоретических работ также не претендует на полноту. Как правило, даются ссылки только на монографии, обзоры и те работы, результаты которых непосредственно используются в тексте.

Для ряда работ и монографий, цитируемых особенно часто, используются сокращенные обозначения, приводимые на стр. 636.

Для чтения книги нужны знания в объеме обычного университетского курса квантовой механики (это не относится к первым трем главам, для чтения которых достаточно самых элементарных сведений о квантовой теории атома). Знания теории групп не требуется. Из-за этого ограничения, вызванного стремлением сделать книгу доступной более широкому кругу читателей, возник ряд трудностей при изложении некоторых разделов второй части книги. Например, оказалось весьма сложным разъяснить физический смысл квантового числа ν (seniority number), введенного Рака. При применении же теории групп этот вопрос решается тривиально просто. Это же ограничение заставило отказаться от сколько-нибудь подробного рассмотрения классификации уровней атомов с незаполненными f -оболочками.

В основу настоящей книги положены курс лекций по атомной спектроскопии и факультативный курс лекций по теории атомных спектров, которые автор читал в 1956—1960 гг. в Московском физико-техническом институте. При написании I, II и III глав использованы записи лекций по атомной спектроскопии, прочитанных в Московском физико-техническом институте проф. С. Л. Мандельштамом. § 33 и глава XI написаны совместно с Л. А. Вайнштейном, а § 46 совместно с Л. А. Вайнштейном и Л. П. Пресняковым.

В заключение я хочу выразить искреннюю благодарность проф. С. Л. Мандельштаму, по инициативе которого была написана настоящая книга, проф. М. Г. Веселову, прочитавшему рукопись, а также Л. А. Вайнштейну, Ю. П. Донцову, Н. Н. Соболеву и В. И. Когану, просмотревшим отдельные главы рукописи, за ряд ценных замечаний. Благодарю также Т. И. Соколову за помощь в оформлении рукописи.

И. Собельман

ЧАСТЬ I

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АТОМНЫХ СПЕКТРАХ

ГЛАВА I

СПЕКТР ВОДОРОДА

§ 1. Уравнение Шредингера для атома водорода

1. Уровни энергии. Задача об относительном движении электрона (масса m , заряд $-e$) и ядра (масса M , заряд Ze) приводится, как известно, к задаче о движении частицы с эффективной массой $\mu = \frac{mM}{m+M} \approx m$ в кулоновском поле $-\frac{Ze^2}{r}$.

Уравнение Шредингера для частицы в поле $-\frac{Ze^2}{r}$ имеет вид

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + E + \frac{Ze^2}{r} \right\} \psi = 0. \quad (1.1)$$

Волновая функция ψ , являющаяся решением этого уравнения, описывает стационарное состояние с определенным значением энергии E . При движении в центрально-симметрическом поле сохраняется момент количества движения частицы, поэтому среди стационарных состояний имеются такие, которые характеризуются также определенным значением квадрата момента количества движения и значением одной из компонент момента. Выберем в качестве этой компоненты z -компоненту момента, т. е. будем рассматривать стационарные состояния, характеризуемые определенными значениями величин E , квадрата момента и z -компоненты момента. Волновые функции ψ этих стационарных состояний суть собственные функции операторов l^2 и l_z и должны поэтому удовлетворять также уравнениям

$$l^2 \psi = l(l+1) \psi, \quad (1.2)$$

$$l_z \psi = m \psi, \quad (1.3)$$

где $l(l+1)$, m — собственные значения операторов l^2 и l_z . Напомним, что в квантовой механике квадрат момента количества движения может принимать лишь дискретный ряд значений $\hbar^2 l(l+1)$, где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; h — постоянная Планка, причем $l = 0, 1, 2, \dots$ Точно

так же z -компонента момента может иметь значения $\hbar m$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ при дополнительном условии $|m| \leq l$.

В дальнейшем мы будем для краткости говорить просто о моменте l и z -компоненте момента m , подразумевая момент, квадрат которого равен $\hbar^2 l(l+1)$ и z -компонента равна $\hbar m$.

Компоненты момента l связаны с компонентами импульса \mathbf{p} соотношением

$$\hbar l_x = y p_z - z p_y, \quad \hbar l_y = -x p_z + z p_x, \quad \hbar l_z = x p_y - y p_x. \quad (1.4)$$

Заменив в этих выражениях p_x, p_y, p_z на квантовомеханические операторы $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$ и вводя сферические координаты r, θ, φ , получим вместо (1.2) и (1.3) следующие уравнения:

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right\} + l(l+1) \psi = 0, \quad (1.5)$$

$$i \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} + m \psi = 0. \quad (1.6)$$

Запишем также в сферических координатах уравнение (1.1)

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right\} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left\{ E + \frac{Ze^2}{r} \right\} \psi = 0. \quad (1.7)$$

Сравнивая уравнения (1.5) и (1.7), мы видим, что угловая часть оператора Лапласа Δ с точностью до множителя r^{-2} является оператором квадрата момента количества движения, поэтому вместо (1.7) получаем

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{r} \right] \psi = 0. \quad (1.8)$$

Будем искать решение этого уравнения в виде

$$\psi = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.9)$$

где угловая часть волновой функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ удовлетворяет уравнениям (1.5) и (1.6). Подставляя (1.9) в (1.8), получаем уравнение для радиальной части волновой функции

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{r} \right] R = 0. \quad (1.10)$$

Асимптотическое поведение радиальных функций при $r \rightarrow \infty$ определяется уравнением

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E \cdot R = 0. \quad (1.11)$$

Таким образом, при $r \rightarrow \infty$ имеем

$$R \rightarrow C_1 e^{\frac{1}{\hbar} \sqrt{-2\mu E} r} + C_2 e^{-\frac{1}{\hbar} \sqrt{-2\mu E} r}. \quad (1.12)$$

Константы C_1 , C_2 можно найти из условия сшивания (1.12) с точным решением уравнения (1.10) и условия нормировки. Эти константы являются функциями энергии E и момента l . Если $E > 0$, то $\sqrt{-2\mu E} = i \sqrt{2\mu |E|}$ и функция (1.12) ограничена. Если же $E < 0$, член $\sim e^{\frac{1}{\hbar} \sqrt{-2\mu E} r}$ при $r \rightarrow \infty$ неограниченно возрастает. В соответствии с этим при $E > 0$ существуют конечные и непрерывные решения (1.10) при любых значениях E и l . При $E < 0$ конечные и непрерывные решения уравнения (1.10) возможны лишь при некоторых дискретных значениях E , определяемых из условия $C_1(E, l) = 0$. Интегрируя уравнение (1.10), можно показать, что это условие дает

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 \mu e^4}{n^2 \hbar^2}, \quad (1.13)$$

где n — целое число, причем $n \geq l + 1$. Число n носит название главного квантового числа. При заданном значении n квантовое число l может принимать значения $0, 1, 2, \dots, n-1$ (всего n различных значений). Каждому значению l соответствует $(2l+1)$ состояний, отличающихся значениями квантового числа m , которое часто называют магнитным квантовым числом. Энергия атома в состоянии n, l, m однозначно определяется заданием главного квантового числа и не зависит от l и m . Таким образом, для частицы в кулоновском поле имеет место n^2 -кратное вырождение уровня. К уровню n относятся $1 + 3 + 5 + \dots + 2n - 1 = n^2$ различных состояний, отличающихся квантовыми числами l и m . Независимость энергии от m имеет простой физический смысл. В поле, обладающем центральной симметрией, все направления в пространстве равноценны, и поэтому энергия не может зависеть от ориентации в пространстве момента количества движения. Что касается независимости от l , то это является спецификой кулоновского поля и в общем случае центрально-симметрического поля не имеет места. Схема уровней энергии атома водорода, соответствующая формуле (1.13), изображена на рис. 1.

В спектроскопии принято обозначать состояния, соответствующие значениям $l=0, 1, 2, \dots$, буквами латинского алфавита

$$s, p, d, f, g, h, i, k, \dots$$

Так, состояние $n=1, l=0$ обозначается $1s$, состояние $n=2, l=2$ обозначается $2d$ и т. д. Таким образом, к уровню $n=1$ относится состояние $1s$, к уровню $n=2$ — состояния $2s, 2p$, к уровню $n=3$ состояния $3s, 3p, 3d$ и т. д.

Для ионизации атома водорода, т. е. для отрыва электрона от ядра необходимо сообщить атому энергию $|E_\infty - E_1| = \frac{1}{2} \frac{\mu e^4}{\hbar^2}$. Эта величина называется энергией ионизации (если она измеряется в электронвольтах, то потенциалом ионизации) и обозначается E_i . С точностью до замены μ на m $E_i = Ry$. Уровень $n=1$ получил название основного. Первый возбужденный уровень, ближайший к основному, называется резонансным. Энергия, необходимая для возбуждения резонансного уровня, называется резонансным потенциалом и обозначается E_r . Для атома водорода $E_r = |E_2 - E_1| = \frac{3}{4} E_i$. Это дает $E_i \approx 13,53$ эв, $E_r \approx 10,15$ эв. В атомной спектроскопии вместо уровней энергии E_n часто используются величины $\sigma_n = \frac{E_n}{2\pi\hbar c}$, имеющие ту же размерность $см^{-1}$, что и волновые числа. Значения величин σ_n для уровней энергии атома водорода приводятся на рис. 1.

2. Волновые функции. Обозначим радиальные волновые функции дискретного спектра через $R_{nl}(r)$. Тогда

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Угловые функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, удовлетворяющие уравнениям (1.5), (1.6), могут быть выражены через присоединенные полиномы Лежандра

$$P_l^m(\cos \theta) = \sin^m \theta \frac{d^m P_l(\cos \theta)}{(d \cos \theta)^m}, \quad P_l(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{(d \cos \theta)^l} (\cos^2 \theta - 1)^l,$$

а именно

$$Y_{lm}(\theta\varphi) = \text{const } P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}.$$

Определяя значение постоянной из условия нормировки

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_{lm}(\theta\varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1,$$

получим

$$Y_{lm}(\theta\varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi), \quad \Theta_{lm} = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta),$$

$$\Phi_m = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}. \quad (1.14)$$

Здесь предполагается, что $m \geq 0$. Для $m < 0$ ¹⁾

$$\Theta_{l-|m|} = (-1)^m \Theta_{l|m|}. \quad (1.15)$$

¹⁾ Выбор знаков в функциях Θ_{lm} не однозначен. Иногда функции $\Theta_{l-|m|}$ определяются другим соотношением. Это надо иметь в виду во избежание ошибок. Определение фаз функций Θ_{lm} (1.15) соответствует принятому в [К.Ш.].

Функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ обычно называют сферическими или шаровыми. Эти функции взаимно ортогональны и нормированы

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'} Y_{lm} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (1.16)$$

Приведем явные выражения для функций Y_{lm} при $l=0, 1, 2, 3$:

$$\begin{aligned} l=0 \quad Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\ l=1 \quad Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1, \pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}, \\ l=2 \quad Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right), \\ Y_{2, \pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}, \\ Y_{2, \pm 2} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm i2\varphi}, \\ l=3 \quad Y_{30} &= \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \left(\frac{5}{2} \cos^3 \theta - \frac{3}{2} \cos \theta \right), \\ Y_{3, \pm 1} &= \mp \frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{4\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\varphi}, \\ Y_{3, \pm 2} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm i2\varphi}, \\ Y_{3, \pm 3} &= \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm i3\varphi}. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Радиальные функции дискретного спектра $R_{nl}(r)$ имеют вид

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)! 2n}} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l \times \\ \times F \left[-(n-l-1), \quad 2l+2, \quad \frac{2Zr}{na_0} \right], \quad (1.18)$$

$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ — атомная единица длины (боровский радиус). Здесь F — конfluэнтная или вырожденная гипергеометрическая функция, определяемая рядом

$$F(\alpha, \beta, x) = 1 + \frac{\alpha}{\beta 1!} x + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\beta(\beta+1) 2!} x^2 + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)}{\beta(\beta+1)(\beta+2) 3!} x^3 + \dots \quad (1.19)$$

Если α есть целое отрицательное число, как в (1.18), то $F(\alpha, \beta, x)$ сводится к полиному степени $|\alpha|$. Этот полином можно выразить

через обобщенный полином Лагерра

$$L_n^m(x) = (-1)^m \frac{n!}{(n-m)!} e^x x^{-m} \frac{d^{n-m}}{dx^{n-m}} e^{-x} x^n, \quad (1.20)$$

$$L_n^m(x) = (-1)^m \frac{(n!)^2}{m!(n-m)!} F[-(n-m), m+1, x]. \quad (1.21)$$

Таким образом, имеем

$$R_{nl}(r) = - \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!^3 (2n)!}} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right). \quad (1.22)$$

Функции $R_{nl}(r)$ взаимно ортогональны и нормированы

$$\int R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^2 dr = \delta_{nn'}. \quad (1.23)$$

Из (1.11) видно, что при больших r функции R_{nl} экспоненциально затухают: $R_{nl} \sim e^{-\frac{Zr}{na_0}}$. Если r выражается в атомных единицах a_0 , а энергия в Ry, то при $r \rightarrow \infty$ $R_{nl} \sim e^{-\sqrt{|E_n|}r}$.

Приведем явные выражения для функций $R_{nl}(r)$ при $n=1, 2, 3$, выражая r в единицах a_0 (для этого достаточно сделать замену $\frac{r}{a_0} \rightarrow r$) и опуская общий для всех функций множитель $Z^{\frac{3}{2}} a_0^{-\frac{3}{2}}$,

$$\left. \begin{aligned} R_{10} &= 2e^{-r}, \\ R_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{r}{2}} \left(1 - \frac{1}{2}r\right), \quad R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} e^{-\frac{r}{2}} r, \\ R_{30} &= \frac{2}{3\sqrt{3}} e^{-\frac{r}{3}} \left(1 - \frac{2}{3}r + \frac{2}{27}r^2\right), \\ R_{31} &= \frac{8}{27\sqrt{6}} e^{-\frac{r}{3}} r \left(1 - \frac{r}{6}\right), \quad R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} e^{-\frac{r}{3}} r^2. \end{aligned} \right\} \quad (1.24)$$

Используя (1.22), можно вычислить средние значения величин r^k , которые понадобятся нам в дальнейшем:

$$\left. \begin{aligned} \langle r^k \rangle &= \int R_{nl}^2 r^{k+2} dr, \\ \langle r \rangle &= \frac{1}{2} \{3n^2 - l(l+1)\} \frac{a_0}{Z}, \\ \langle r^2 \rangle &= \frac{n^2}{2} \{5n^2 + 1 - 3l(l+1)\} \frac{a_0^2}{Z^2}, \end{aligned} \right\} \quad (1.25)$$

$$\left. \begin{aligned} \langle r^3 \rangle &= \frac{n^2}{8} \{ 35n^2(n^2 - 1) - 30n^2(l+2)(l-1) + \\ &\quad + 3(l+2)(l+1)l(l-1) \} \frac{a_0^3}{Z^3}, \\ \langle r^{-1} \rangle &= \frac{1}{n^2} \frac{Z}{a_0}, \\ \langle r^{-2} \rangle &= \frac{1}{n^3} \frac{1}{\left(l + \frac{1}{2}\right)} \frac{Z^2}{a_0^2}, \\ \langle r^{-3} \rangle &= \frac{1}{n^3} \frac{1}{(l+1)\left(l + \frac{1}{2}\right)l} \frac{Z^3}{a_0^3}. \end{aligned} \right\} (1.26)$$

Радиальные функции непрерывного спектра $R_{El}(r)$ также можно выразить через вырожденные гипергеометрические функции. Однако в данном случае эта функция не сводится к простому полиному. Различные представления этой функции приводятся в [Б. С., Л. Л.].

§ 2. Серийные закономерности

1. Правила отбора для радиационных переходов¹⁾. Вероятность перехода атома из стационарного состояния a в стационарное состояние b , сопровождающегося излучением кванта $\hbar\omega = E_a - E_b$, где ω — круговая частота, определяется выражением

$$W = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} |\mathbf{r}_{ab}|^2 = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \{x_{ab}^2 + y_{ab}^2 + z_{ab}^2\}. \quad (2.1)$$

Здесь x_{ab} , y_{ab} , z_{ab} — матричные элементы координат электрона. Умножив (2.1) на $\hbar\omega$, получим формулу для интенсивности излучения (на один атом)

$$I = \frac{4e^2\omega^4}{3c^3} |\mathbf{r}_{ab}|^2. \quad (2.2)$$

Выясним прежде всего, между какими состояниями возможны радиационные переходы. Матричный элемент для координаты $z = r \cos \theta$, соответствующий переходу из состояния nlm в состояние $n'l'm'$, имеет вид²⁾

$$\begin{aligned} \langle nlm | z | n'l'm' \rangle &= \\ &= \int_0^\infty R_{nl} r R_{n'l'} r^2 dr \int_0^\pi \Theta_{lm} \Theta_{l'm'} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{-i(m-m')\varphi} \frac{d\varphi}{2\pi}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

¹⁾ В этом разделе мы ограничимся обсуждением общей формулы для вероятности дипольного излучения применительно к атому водорода. Подробнее радиационные процессы рассматриваются в главе IX.

²⁾ В зависимости от удобства написания мы будем пользоваться ниже двумя обозначениями матричных элементов V_{ab} и $\langle a | V | b \rangle$.

Интегрирование по φ дает 1, если $m = m'$, и нуль, если $m \neq m'$. При интегрировании по θ достаточно рассмотреть поэтому лишь случай $m = m'$. Используя известные свойства присоединенных полиномов Лежандра, можно показать, что этот интеграл отличен от нуля только в том случае, если $l' = l \pm 1$. Рассмотрим также матричные элементы величин $x + iy = r \sin \theta e^{i\varphi}$ и $x - iy = r \sin \theta e^{-i\varphi}$:

$$\langle nlm | x \pm iy | n'l'm' \rangle = \int_0^\infty R_{nl} r R_{n'l'} r^2 dr \int_0^\pi \Theta_{lm} \Theta_{l'm'} \sin^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{-i(m-m' \pm 1)\varphi} \frac{d\varphi}{2\pi}. \quad (2.4)$$

Для того чтобы интеграл по φ не обратился в нуль, в этом случае необходимо, чтобы $m' = m \pm 1$. Интеграл по θ и в этом случае отличен от нуля лишь при условии $l' = l \pm 1$. Таким образом, в радиационном переходе могут участвовать лишь такие состояния, для которых

$$l' = l \pm 1, \quad m' = m, \quad m \pm 1, \quad (2.5)$$

или, другими словами, радиационный переход возможен только в том случае, если квантовые числа l, m меняются на величину

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \quad \pm 1. \quad (2.6)$$

На квантовые числа n, n' никаких ограничений не накладывается.

Соотношения (2.5), (2.6) носят названия правил отбора для дипольного излучения. Переходы, удовлетворяющие условию (2.6), называются разрешенными переходами. Если условия (2.6) не выполняются, то дипольное излучение невозможно. В этом случае может оказаться возможным квадрупольное или магнитно-дипольное излучение. Вероятность таких переходов, однако, примерно в 10^5 раз меньше вероятности дипольных переходов. Такие переходы принято называть запрещенными.

2. Серийные закономерности. Правила отбора (2.6) позволяют выяснить, с какими переходами связаны серии линий, наблюдаемые в спектре водорода. Спектр водорода состоит из отчетливо выраженных серий линий, длины волн которых удовлетворяют следующим формулам:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= R \left(1 - \frac{1}{n^2} \right), & n = 2, 3, 4, \dots & \text{серия Лаймана,} \\ \frac{1}{\lambda} &= R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), & n = 3, 4, 5, \dots & \text{серия Бальмера,} \\ \frac{1}{\lambda} &= R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), & n = 4, 5, 6, \dots & \text{серия Пашена,} \\ \frac{1}{\lambda} &= R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), & n = 5, 6, 7, \dots & \text{серия Брэкета,} \\ \frac{1}{\lambda} &= R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), & n = 6, 7, 8, \dots & \text{серия Пфундта.} \end{aligned}$$

Здесь R — постоянная, получившая название постоянной Ридберга, равная $109\,677,581 \text{ см}^{-1}$.

Длины волн головных, наиболее длинноволновых членов этих серий λ_1 , равны соответственно $1215,68 \text{ \AA}$ (*вак*), $6562,79 \text{ \AA}$, $1,8751 \text{ мк}$, $4,051 \text{ мк}$ и $7,456 \text{ мк}$ ($1 \text{ мк} = 10^{-4} \text{ см} = 10^4 \text{ \AA}$). Сравнительно недавно в поглощении была обнаружена головная линия шестой серии $\frac{1}{\lambda} = R \left\{ \frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2} \right\}$ ($\lambda_1 = 12,37 \text{ мк}$ ¹⁾). Общий вид серии показан на рис. 2. С уменьшением λ расстояние между линиями уменьшается. К коротковолновой границе серии примыкает непрерывный спектр. Границы первых четырех серий расположены соответственно при $\lambda = 912 \text{ \AA}$, 3648 \AA , 8208 \AA , $1,4600 \text{ мк}$. Таким образом серии Лаймана и Бальмера отделены от других. Остальные серии частично перекрываются.

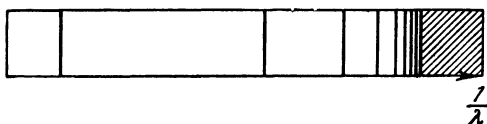


Рис. 2. Общий вид серии водородного спектра.

Легко видеть, что для любых двух уровней n, n' существуют такие состояния $nl, n'l'$, между которыми возможны радиационные переходы. Так, при $n=2, n'=1$ возможны переходы между состояниями $2p$ и $1s$; при $n=3$ и $n'=2$ возможны переходы между состояниями $3s$ и $2p$, $3p$ и $2s$, $3d$ и $2p$ и т. д.

В соответствии с формулой (1.13) при переходе атома с уровня n на уровень n' излучается квант

$$\hbar\omega = E_n - E_{n'} = \frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (2.7)$$

Поскольку частота излучения ω связана с длиной волны λ соотношением $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, где $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}$ — скорость света, получаем (при $Z=1$)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_n - E_{n'}}{2\pi\hbar c} = \sigma_n - \sigma_{n'} = \frac{\mu e^4}{4\pi c \hbar^2} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (2.8)$$

Величина $\frac{\mu e^4}{4\pi c \hbar^2}$ с точностью, определяемой точностью измерения входящих в нее констант m, e, c, \hbar , совпадает с экспериментально найденным значением постоянной Ридберга R .

¹⁾ C. N a m p h r e y s, J. of Res. Bur. of Stand. 50, 1, 1953.

При $n' = 1$ формула (2.8) дает длины волн линий серии Лаймана (переходы $1s - np$); при $n' = 2$ — длины волн линий серии Бальмера (переходы $2s - np$, $2p - ns$, $2p - nd$) и т. д.

Непрерывный фон, примыкающий к границе серии, связан с переходами из состояний непрерывного спектра ($E > 0$) в состояния дискретного спектра.

Для линий спектра водорода приняты специальные обозначения. Линии серии Лаймана в порядке убывания длин волн обозначаются посредством L_α , L_β , L_γ и т. д.; линии серии Бальмера — посредством H_α , H_β , H_γ и т. д.

Резонансной линией атома водорода, т. е. линией, соответствующей переходу из первого возбужденного состояния в основное, является, очевидно, головная линия серии Лаймана L_α , $\lambda = 1215,68 \text{ \AA}$. Эта линия расположена в ультрафиолетовой области спектра. Основными линиями в видимой и близкой ультрафиолетовой областях водородного спектра являются следующие линии серии Бальмера:

H_α	6562,73 Å,	H_δ	3970,07 Å,
H_β	4861,33 Å,	H_ζ	3889,06 Å,
H_γ	4340,47 Å,	H_η	3835,39 Å,
H_δ	4101,74 Å,	H_θ	3797,90 Å.

3. Водородоподобные ионы. Системы уровней одноэлектронных ионов He^+ , Li^{++} , Be^{+++} и т. п. подобны той, которая имела место для водорода. Такие ионы называются водородоподобными. Постоянная $R = \frac{\mu e^4}{4\pi c \hbar^2}$ зависит от приведенной массы $\mu = \frac{mM}{m+M}$ и, следовательно, от массы ядра M . Поскольку $m \ll M$, отличие постоянной R для двух разных масс M_1 и M_2 невелико, хотя и лежит в пределах точности эксперимента. Так, для спектров H и He^+ в соответствии с формулой (2.8) отношение $\frac{R_{\text{H}}}{R_{\text{He}}} = 0,999596$, что хорошо согласуется с экспериментом. При $\frac{M}{m} \rightarrow \infty$ $\mu \rightarrow m$. Соответствующее значение R принято обозначать R_∞ . Постоянная R_∞ связана с ридберговской единицей энергии Ry соотношением $R_\infty = \frac{Ry}{2\pi \hbar c}$. Легко видеть, что для конечной массы ядра M

$$R_M = \frac{R_\infty}{1 + (m/M)}. \quad (2.9)$$

В таблице 1 приводятся значения R_M для водорода, дейтерия и ряда ионов (экспериментальные).

Таблица 1

Таблица 2

Значения постоянной R
для водородоподобных ионов

R	см^{-1}
R_{∞}	$109\,737,311 \pm 0,012$
R_{H}	$109\,677,575 \pm 0,012$
R_{D}	$109\,707,420 \pm 0,012$
R_{He^3}	$109\,717,346 \pm 0,012$
R_{He^4}	$109\,722,268 \pm 0,012$

Значения $\lambda_{\text{рез}}$ для
водородоподобных спектров

Z	Спектр	$\lambda_{\text{рез}}, \text{Å}$
1	H I	1215,68
2	He II	303,78
3	Li III	135,02
4	Be IV	75,94
5	B V	48,58
6	C VI	33,74

Согласно (1.13) $E_n \propto Z^2$. Таким образом, для иона с зарядом ядра Z потенциалы E_i, E_r в Z^2 раз больше, чем у водорода, а $\lambda_{\text{рез}}$ в Z^2 раз меньше. Значения $\lambda_{\text{рез}}$ для ряда водородоподобных ионов приводятся в таблице 2. В этой таблице в соответствии с принятой в спектроскопии системой обозначений спектры нейтральных атомов обозначаются римской цифрой I, следующей за символом химического элемента, спектры однократных ионов — цифрой II, двукратных — цифрой III и т. д.

§ 3. Тонкая структура

1. Зависимость массы электрона от скорости. Уравнение Шредингера (1.1) применимо до тех пор, пока можно пренебречь релятивистскими эффектами. Последовательная релятивистская теория атома водорода должна основываться на уравнении Дирака. Во всех интересующих нас случаях, однако, релятивистские эффекты приводят лишь к малым поправкам. По этой причине мы будем по-прежнему исходить из уравнения Шредингера для атома водорода, а релятивистские эффекты учтем в рамках теории возмущений. (Более подробное изложение теории релятивистских эффектов см. в главе VII.) Прежде всего рассмотрим эффект релятивистского изменения массы электрона со скоростью.

Релятивистское выражение для энергии частицы массы m в поле $U(r)$ определяется соотношением

$$\mathcal{E} = U + \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}. \quad (3.1)$$

Разлагая второй член в (3.1) в ряд по степеням $\frac{p^2}{m^2 c^2}$, получим

$$E = \mathcal{E} - mc^2 = \frac{p^2}{2m} + U - \frac{p^4}{8m^3 c^2}. \quad (3.2)$$

Уравнение Шредингера (1.1) соответствует нерелятивистскому гамильтониану

$$H = \frac{p^2}{2m} + U,$$

т. е. первым двум членам в (3.2). Третий член отражает зависимость массы от скорости и по порядку величины равен $\frac{p^2}{2m} \frac{v^2}{c^2}$. В случае $v \ll c$ этот член можно рассматривать в качестве малого возмущения.

Используем теперь то обстоятельство, что в нулевом приближении

$$p^2 = 2m(E - U).$$

Поэтому

$$V = -\frac{p^4}{8m^3c^2} = -\frac{(E-U)^2}{2mc^2} = -\frac{1}{2mc^2} \left\{ E^2 + \frac{2EZe^2}{r} + \frac{Z^2e^4}{r^2} \right\}. \quad (3.3)$$

Возмущение V приводит к сдвигу уровня, равному среднему значению V в данном состоянии¹⁾:

$$\Delta E'_{nl} = \langle nl | V | nl \rangle = -\frac{1}{2mc^2} \{ E_n^2 + 2E_n Z e^2 \langle r^{-1} \rangle_{nl} + Z^2 e^4 \langle r^{-2} \rangle_{nl} \}. \quad (3.4)$$

Здесь E_n — энергия атома в нулевом приближении, определяемая формулой (1.13). Подставляя в (3.4) приводимые выше выражения для матричных элементов величин r^{-1} и r^{-2} , получим

$$\Delta E'_{nl} = -\alpha^2 \left\{ \frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right\} \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}; \quad (3.5)$$

здесь $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$. Обсуждение этой формулы будет проведено немного ниже.

2. Поправка, связанная со спином электрона. Электрон обладает собственным моментом количества движения s , не связанным с его движением в пространстве. Этот момент получил название спинового момента или просто спина. Собственное значение квадрата спина s^2 есть

$$s(s+1) = \frac{3}{4},$$

¹⁾ Существенно, что вследствие независимости V от угловых переменных θ и φ матричные элементы $\langle nlm | V | n'l'm' \rangle$ с $l \neq l'$ и $m \neq m'$ равны нулю. Это позволяет не учитывать вырождения по l и m . По этой же причине вычисления $\Delta E'$ сводится к интегрированию по r .

а z -компонента спина s_z может принимать лишь два значения $\pm \frac{1}{2}$. Кроме собственного механического момента \mathbf{s} , электрон обладает также магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}$, связанным с \mathbf{s} соотношением

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e\hbar}{mc} \mathbf{s}. \quad (3.6)$$

Коэффициент пропорциональности между $\boldsymbol{\mu}$ и \mathbf{s} по абсолютной величине равен удвоенному магнетону Бора $\frac{e\hbar}{2mc} = \mu_0$ ¹⁾. Наличие собственного магнитного момента у электрона приводит к дополнительному взаимодействию между электроном и ядром. Выражение для энергии этого взаимодействия наиболее последовательным образом можно получить, если от уравнения Дирака для электрона в центрально-симметрическом поле $U(r)$ перейти к нерелятивистскому уравнению, сохранив члены порядка $(v/c)^2$ включительно. При этом наряду с членом, учитывающим зависимость массы электрона от скорости, в уравнении появляется член (см. § 26)

$$V = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{\partial U}{\partial r} \frac{1}{r} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}. \quad (3.7)$$

Для того чтобы выяснить физический смысл этого дополнительного взаимодействия, рассмотрим движение электрона в электростатическом поле \mathbf{E} . Как известно, напряженности электрического и магнитного полей \mathbf{E} , \mathbf{H} в неподвижной системе координат и в системе координат, движущейся со скоростью \mathbf{v} , в случае $v \ll c$ связаны соотношениями

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} - \frac{1}{c} [\mathbf{H}\mathbf{v}], \quad \mathbf{H}' = \mathbf{H} + \frac{1}{c} [\mathbf{E}\mathbf{v}]. \quad (3.8)$$

Поэтому наличие в неподвижной системе координат поля \mathbf{E} приводит к появлению в системе координат, связанной с электроном, магнитного поля $\mathbf{H}' = \frac{1}{c} [\mathbf{E}\mathbf{v}]$. Энергия взаимодействия магнитного момента электрона $\boldsymbol{\mu}$ с этим полем равна

$$V = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{H}' = -\frac{\boldsymbol{\mu}}{c} [\mathbf{E}\mathbf{v}]. \quad (3.9)$$

Подставим в (3.9) выражение $-e\mathbf{E} = \nabla U = -\frac{\partial U}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{r}$ и учтем, что момент количества движения электрона $\hbar \mathbf{l}$ равен $m[\mathbf{r}\mathbf{v}]$, поэтому

$$[\mathbf{r}\mathbf{v}] = \frac{\hbar}{m} \mathbf{l}.$$

¹⁾ Напомним, что отношение магнитного момента, обусловленного движением заряженной частицы, к ее орбитальному моменту равно μ_0 .

Таким образом,

$$V = \frac{2\mu_0}{c} \frac{\hbar}{m} \frac{\partial U}{\partial r} \frac{1}{r} \mathbf{l} \mathbf{s} = \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \frac{\partial U}{\partial r} \frac{1}{r} \mathbf{l} \mathbf{s}. \quad (3.10)$$

Выражение (3.7) отличается от (3.10) множителем $\frac{1}{2}$. Это расхождение связано с тем, что формулы (3.8) справедливы лишь в случае неускоренного движения электрона. Можно показать, что учет ускорения приводит к появлению в (3.10) нужного поправочного множителя $\frac{1}{2}$, так называемого поправочного множителя Томаса — Френкеля.

Выражение (3.7) содержит скалярное произведение векторов \mathbf{l} , \mathbf{s} , поэтому об этом взаимодействии часто говорят как о спин-орбитальном взаимодействии, или взаимодействии спин — орбита. Вывод выражения (3.10) показывает, что спин-орбитальное взаимодействие есть не что иное, как взаимодействие магнитного момента электрона с магнитным полем, индуцируемым в системе координат электрона при движении электрона в электростатическом поле ядра. Это взаимодействие имеет релятивистскую природу и исчезает при $\frac{v}{c} \rightarrow 0$.

Спин-орбитальное взаимодействие зависит не только от величины момента количества движения \mathbf{l} , но также и от взаимной ориентации моментов \mathbf{l} и \mathbf{s} , т. е. от величины полного момента атома $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$. Сложение моментов \mathbf{l} и \mathbf{s} проводится по общим квантово-механическим правилам сложения моментов.

Собственное значение квадрата полного момента \mathbf{j}^2 равно $j(j+1)$, причем при заданном значении l $j = l \pm \frac{1}{2}$ (при $l=0$ $j = \frac{1}{2}$). Проекция полного момента m_j складывается из проекции орбитального момента m_l и спинового момента m_s , т. е. $m_j = m_l + m_s$.

В дальнейшем мы будем опускать индекс j у m_j , понимая под m именно проекцию полного момента.

При заданном значении j квантовое число m может принимать $(2j+1)$ различных значений $j, j-1, \dots, -j$. Таким образом, к уровню n, l относятся $2j+1$ состояний, отличающихся значением квантового числа m . Величина $2j+1$ называется статистическим весом уровня j . Значение j принято указывать справа внизу после спектроскопического обозначения l . Так, состояние $n, l=1, j = \frac{1}{2}$ обозначается $np_{\frac{1}{2}}$, состояние $n=4, l=2, j = \frac{3}{2} - 4d_{\frac{3}{2}}$ и т. д. Кван-

товое число j часто называют также внутренним квантовым числом.

Полный момент всякой изолированной системы сохраняется, поэтому состояние атома можно характеризовать значением полного момента j и в том случае, когда отдельно орбитальный и спиновый

моменты не сохраняются. Вследствие спин-орбитального взаимодействия энергия атома в состояниях $j=l+\frac{1}{2}$ и $j=l-\frac{1}{2}$ различна. Таким образом, спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению уровня nl на две компоненты $l+\frac{1}{2}$ и $l-\frac{1}{2}$. Прежде чем перейти к вычислению энергии расщепления, выразим зависимость спин-орбитального взаимодействия от j в явном виде. Поскольку $j=l+s$,

$$\vec{j}^2 = \vec{l}^2 + \vec{s}^2 + 2\vec{l}\vec{s}, \quad l s = \frac{1}{2} \{j^2 - l^2 - s^2\}.$$

Учитывая также, что $U = -\frac{Ze^2}{r}$, получим

$$V = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \frac{1}{2} \{j^2 - l^2 - s^2\}. \quad (3.11)$$

Среднее значение возмущения (3.11) в состоянии n, l, j равно, очевидно,

$$\frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} \frac{1}{2} \{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\}.$$

Поэтому для поправки к энергии, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием, получим (значение матричного элемента $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$ было приведено выше)

$$\Delta E_{nl}'' = \alpha^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)} \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}. \quad (3.12)$$

3. Тонкая структура. Сравнение формул (3.5) и (3.12) показывает, что оба эффекта, собственно релятивистский и связанный со спином электрона, имеют один порядок величины. Легко проверить, что в обоих возможных случаях $j=l+\frac{1}{2}$ и $j=l-\frac{1}{2}$ суммарная поправка к энергии $\Delta E' + \Delta E''$ определяется одним и тем же выражением

$$\Delta E_{nl} = \Delta E' + \Delta E'' = \alpha^2 \left\{ \frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right\} \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}^1). \quad (3.13)$$

Таким образом, вследствие релятивистских эффектов уровень nl расщепляется на две компоненты $j=l+\frac{1}{2}$ и $j=l-\frac{1}{2}$. Это рас-

¹⁾ При $l=0$ формула (3.12) теряет смысл, так как и числитель, и знаменатель в (3.12) обращаются в нуль. Тем не менее формула (3.13) справедлива при всех значениях l , в частности, и при $l=0$ (см. § 26).

щепление носит название тонкого или мультиплетного расщепления. Безразмерная постоянная $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$, определяющая масштаб расщепления, носит название постоянной тонкой структуры. Существенно, что в то время, как каждая из поправок $\Delta E'$ и $\Delta E''$ по

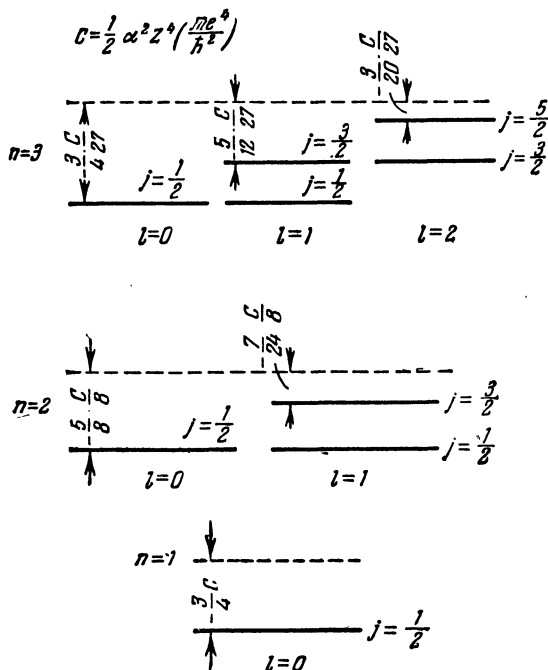


Рис. 3. Тонкая структура уровней $n=1, 2, 3$.

отдельности зависит от l , суммарная поправка ΔE от l не зависит. Таким образом, для всех n -, l -уровней, отличающихся лишь значением l , компоненты тонкой структуры с одним и тем же значением j совпадают. На рис. 3 показано тонкое расщепление уровней $n=1, 2, 3$. Как следует из (3.13), тонкое расщепление уменьшается с увеличением n примерно как $\frac{1}{n^3}$, поэтому это расщепление особенно существенно для нижних уровней.

Согласно (3.13) расстояние между уровнями $j' = l + \frac{1}{2}$ и $j'' = l - \frac{1}{2}$ равно

$$\delta E_{j', j''} = \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)} R_y.$$

Так, расщепление уровней атома водорода $j = \frac{1}{2}$ и $j = \frac{3}{2}$ при $n = 2$, 3 и 4 составляет соответственно $0,36 \text{ см}^{-1}$, $0,12 \text{ см}^{-1}$ и $0,044 \text{ см}^{-1}$. Отметим в заключение, что формула (3.13) совпадает с формулой, полученной из точного решения уравнения Дирака для атома водорода, если в этой формуле провести разложение по степеням $\frac{v}{c}$ и сохранить члены порядка $\frac{v^2}{c^2}$ включительно.

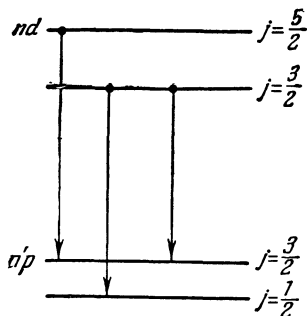


Рис. 4. Схема разрешенных переходов в мультиплете $nd - n'p$.

Совокупность линий, образованных переходами между компонентами тонкой структуры уровней nl и $n'l'$ (переходы $nlj \rightarrow n'l'j'$), называется мультиплетом. Правило отбора по квантовым числам j имеет вид¹⁾

$$\Delta j = 0 \pm 1. \quad (3.14)$$

С помощью этого правила легко найти характер тонкого расщепления линий водородного спектра. Например, мультиплет $nd - n'p$, показанный на рис. 4, в соответствии с (3.14) состоит из трех компонент.

Далее, для переходов, ответственных за серию Лаймана, правилами отбора по j разрешены оба перехода:

$$1s_{\frac{1}{2}} - np_{\frac{1}{2}},$$

$$1s_{\frac{1}{2}} - np_{\frac{3}{2}},$$

поэтому линии серии Лаймана должны представлять собой дублеты. Расстояние между компонентами дублета определяется расщеплением верхнего уровня и поэтому быстро падает с увеличением n . Таким образом, наиболее отчетливо дублетная структура должна наблюдаться у резонансной линии L_{α} . Эта линия, однако, расположена в малоудобной для эксперимента вакуумной ультрафиолетовой области спектра, что затрудняет экспериментальное исследование ее расщепления.

¹⁾ Это правило отбора будет получено в главе IX.

В случае бальмеровской серии разрешены переходы

$$\begin{array}{lll}
 2s_{\frac{1}{2}} - np_{\frac{1}{2}}, & 2p_{\frac{1}{2}} - ns_{\frac{1}{2}}, & 2p_{\frac{1}{2}} - nd_{\frac{3}{2}}, \\
 & & 2p_{\frac{3}{2}} - nd_{\frac{3}{2}}, \\
 2s_{\frac{1}{2}} - np_{\frac{3}{2}}, & 2p_{\frac{3}{2}} - ns_{\frac{1}{2}}, & 2p_{\frac{3}{2}} - nd_{\frac{5}{2}}.
 \end{array}$$

Схема переходов для линий H_{α} приводится на рис. 5. Вследствие того, что уровни $ns_{\frac{1}{2}}$ и $np_{\frac{1}{2}}$, $np_{\frac{3}{2}}$ и $nd_{\frac{3}{2}}$ совпадают, каждая из линий серии Бальмера должна в общем случае состоять из пяти компонент. Поскольку, однако, расщепление нижнего уровня значительно

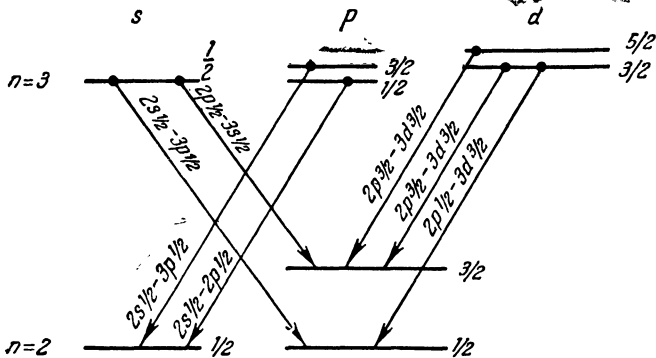


Рис. 5. Схема переходов, ответственных за линию H_{α} .

превышает расщепление верхних уровней, линии серии Бальмера состоят из двух групп близких линий. Расстояние между этими двумя группами равно $0,36 \text{ см}^{-1}$ и постоянно для всех линий серии. Величина расщепления в пределах каждой группы быстро падает при переходе от начальных линий серии к высшим. Наиболее удобным объектом исследования является поэтому линия H_{α} . Тонкая структура этой линии была тщательно изучена и оказалась в пределах спектроскопической точности в хорошем соответствии с теорией. Что касается других линий серии Бальмера, то здесь выявление всей структуры связано с очень большими экспериментальными трудностями. В обычных условиях линии этой серии представляют собой простые дублеты с расщеплением, равным $0,36 \text{ см}^{-1}$. Дублетная структура бальмеровских линий наблюдалась впервые Майкельсоном и Мозли еще в 1887 г. Именно их экспериментальные работы стимулировали теоретические исследования тонкой структуры, начатые Зоммерфельдом.

Значительно проще сопоставлять теорию тонкого расщепления со спектрами водородоподобных ионов, так как расщепление $\Delta E \sim Z^4$, а $\frac{\Delta E}{E} \sim Z^2$. Такое сопоставление неоднократно проводилось, причем во всех случаях отмечалось прекрасное согласие теории и эксперимента. Очень удобным объектом для исследования тонкой структуры является линия $\lambda = 4686 \text{ \AA}$ He (переход $n = 4 \rightarrow n = 3$). Эта линия состоит из 8 компонент, причем экспериментально найденные значения расщепления и относительные интенсивности находятся в полном согласии с теорией тонкой структуры.

4. Лэмбовский сдвиг¹⁾. Несмотря на такое, казалось бы, прекрасное согласие теории и эксперимента, изучение тонкой структуры водородных уровней продолжалось, причем с привлечением все более и более совершенной техники. Это связано с тем, что атом водорода представляет собой единственную систему, для которой и уравнение Шредингера и уравнение Дирака допускают точное решение. По этой причине экспериментальная проверка теории атома водорода имеет крайне важное значение для теории. Расхождение теории с экспериментом в этом случае не может быть отнесено за счет плохого приближения или неточности вычислений. Поэтому когда в 1934 г. появились первые указания на то, что в противоречии с теорией уровень $2s_{\frac{1}{2}}$ лежит примерно на $0,03 \text{ см}^{-1}$ выше уровня $2p_{\frac{1}{2}}$ (Хаустон, Вильямс, Пастернак, 1934—1938 гг.), это сразу же привлекло пристальное внимание теоретиков. Долгое время, однако, оставалось неясным, насколько реален этот сдвиг. Дело в том, что вследствие доплеровского уширения линий не удавалось надежно разделить все компоненты линий H_{α} . Эта ситуация сохранялась вплоть до 1947 г., когда Лэмб и Ризерфорд, используя радиоспектроскопический метод, показали, что уровень $2s_{\frac{1}{2}}$ действительно сдвинут относительно уровня $2p_{\frac{1}{2}}$ на величину 1000 Мгц (примерно $0,03 \text{ см}^{-1}$). Позднее эти же авторы, усовершенствовав методику эксперимента, получили более точное значение $1062 \pm 5 \text{ Мгц}$ или $0,034 \text{ см}^{-1}$.

Вскоре после опубликования работ Лэмба и Ризерфорда сдвиг уровня $2s_{\frac{1}{2}}$ получил теоретическое объяснение. В работе Бете, а затем в работах ряда других авторов было показано, что этот сдвиг определяется взаимодействием электрона с полем излучения, причем

¹⁾ W. E. Lamb, R. C. Retherford, Phys. Rev. 72, 241, 1947; Phys. Rev. 79, 549, 1950; Phys. Rev. 81, 822, 1951; Phys. Rev. 85, 259, 1952.

теоретическое значение сдвига (таблица 3) блестяще согласуется с экспериментальным¹⁾.

Таблица 3
Радиационное расщепление уровня $n=2$

Уровень	Радиационный сдвиг, Мгц	Разность, Мгц
$2s_{\frac{1}{2}}$	+1040	1057
$2p_{\frac{1}{2}}$	-17	
$2p_{\frac{3}{2}}$	8	

Теория дает значительно больший сдвиг для водородоподобных ионов ($\sim Z^4$), что также находится в прекрасном согласии с экспериментом.

Открытие сдвига уровня $2s_{\frac{1}{2}}$ водорода и его теоретическое объяснение имели исключительно большое значение для развития квантовой электродинамики.

¹⁾ См., например, А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, Квантовая электродинамика, Гостехиздат, 1953; В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.

ГЛАВА II

СИСТЕМАТИКА СПЕКТРОВ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

§ 4. Центральное поле

1. Приближение центрального поля. Для атомов, содержащих более одного электрона, даже для самых простейших, уравнение Шредингера не может быть решено непосредственно, ни аналитически, ни численными методами. По этой причине систематика спектров многоэлектронных атомов по необходимости должна основываться на какой-либо приближенной модели. Оказывается, что для целей систематики спектров пригодно схематическое рассмотрение, при котором сохраняется представление об индивидуальном состоянии электрона в атоме, а состояние атома в целом определяется совокупностью состояний электронов, с учетом их взаимодействия. В рамках этого приближения удается получить ряд общих сведений о системе энергетических уровней, возможных для данного атома, их взаимном расположении и группировке. В рамках этого же приближения устанавливаются правила отбора для радиационных переходов, что дает возможность получить структуру спектра каждого элемента.

Для описания состояний электронов в атоме исходят из предположения, что каждый электрон движется в некотором эффективном центрально-симметрическом поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами. Это приближение, получившее название приближения самосогласованного поля, принимается в качестве отправного пункта для вычислений. Для целей систематизации спектров нет необходимости задаваться конкретным видом этого поля. Целый ряд результатов может быть получен на основании общей теории движения частицы в центрально-симметрическом поле. Более детальное рассмотрение требует учета нецентральной части электростатического взаимодействия электронов, а также магнитных взаимодействий, в первую очередь спин-орбитального взаимодействия.

В теории атомных спектров эти взаимодействия обычно рассматриваются в рамках теории возмущений, в качестве малых поправок к центрально-симметрическому полю.

Как известно, возмущение не меняет числа возможных состояний системы. Этим в значительной степени определяется пригодность изложенного выше метода для целей систематики спектров.

Уравнение Шредингера для электрона в произвольном центрально-симметрическом поле $U(r)$ имеет вид

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)]\psi = 0. \quad (4.1)$$

Это уравнение отличается от уравнения (1.1) для атома водорода лишь тем, что здесь вместо кулоновского потенциала $-\frac{Ze^2}{r}$ стоит произвольный потенциал $U(r)$. Поэтому мы можем использовать ряд результатов, полученных выше. При движении в произвольном центрально-симметрическом поле сохраняется угловой момент, поэтому каждое стационарное состояние можно характеризовать заданием квадрата момента и его z -компоненты, т. е. заданием квантовых чисел l, m . Волновые функции для стационарных состояний будут иметь вид

$$\psi = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4.2)$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — шаровые функции, определенные соотношением (1.14), а радиальная часть функции $R(r)$ определяется уравнением

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] R = 0. \quad (4.3)$$

Уравнение (4.3) имеет конечные и непрерывные решения лишь при определенных значениях E . Совокупность этих значений определяет энергетический спектр частицы, т. е. те возможные значения энергии, которые может иметь частица при движении в данном поле. Эффективная потенциальная энергия в уравнении (4.3),

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad (4.4)$$

содержит l , но не зависит от m . Таким образом, энергия частицы не зависит от m . Другими словами, уровни вырождены по m , т. е. по направлению момента.

Заданному значению l соответствует $(2l+1)$ различных значений m . Таким образом, $2l+1$ состояний, отличающихся ориентацией момента, соответствуют одному и тому же уровню энергии. Определение функции $R(r)$, т. е. решение уравнения (4.3), требует конкретизации вида $U(r)$. Как правило, при этом приходится пользоваться приближенными методами.

В дальнейшем мы будем иметь дело только с такими полями, для которых $U(r) < 0$, и, кроме того,

$$\left. \begin{aligned} U(r) &\rightarrow 0, & r &\rightarrow \infty, \\ U(r) &\rightarrow -\frac{Ze^2}{r}, & r &\rightarrow 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

Это позволяет сделать ряд общих заключений о характере радиального движения и об энергетическом спектре частицы. Мы ограничимся изложением результатов, не связанных с конкретным видом $U(r)$.

Прежде всего можно показать, что характер движения частицы в центрально-симметрическом поле (4.5) полностью определяется значениями E , l , m . Не существует двух различных волновых функций ψ , соответствующих одному и тому же набору чисел E , l , m . Так же как и в случае кулоновского поля, при $E < 0$ спектр энергии дискретен, а при $E > 0$ — непрерывен. В общем случае спектр E различен для различных значений l . Можно утверждать, что наименьшее, возможное при данном l , значение энергии тем меньше, чем меньше l .

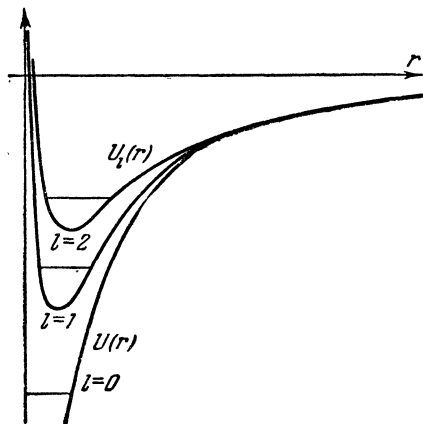


Рис. 6. Потенциальные кривые $U(r)$ и $U_l(r)$.

Это связано с тем, что при отличном от нуля моменте эффективная потенциальная энергия (4.4) растет с увеличением l , поскольку центробежная энергия $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2}$ существенно положи-

тельна. Основным состоянием, т. е. состоянием с наименьшим возможным значением энергии, при движении в центрально-симметрическом поле, всегда является состояние с $l=0$ (см. рис. 6, на котором показывается типичный вид кривых $U(r)$ и $U_l(r)$).

2. Четность состояний. Волновые функции $\psi_{Elm} = R_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$, соответствующие различным значениям момента частицы l , по-разному ведут себя при преобразовании инверсии ($x \rightarrow -x$; $y \rightarrow -y$; $z \rightarrow -z$). Это преобразование для сферических координат имеет вид

$$r \rightarrow r, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi.$$

Функции R_{El} при таком преобразовании не меняются. Выясним поэтому, как ведут себя функции $Y_{lm} \propto P_l^m(\cos \theta) l^{im\varphi}$. При замене φ на $\varphi + \pi$ множитель $e^{im\varphi}$ умножается на $(-1)^m$. При замене θ на $\pi - \theta$ $\cos \theta$ умножается на (-1) и $\sin \theta$ на $(+1)$, поэтому $P_l^m[\cos(\pi - \theta)] = P_l^m[-\cos \theta] = P_l^m(\cos \theta) (-1)^{l-m}$. Следовательно,

$$Y_{lm}^*(\pi - \theta, \varphi + \pi) = Y_{lm}(\theta, \varphi) (-1)^l.$$

Таким образом, функции ψ_{Elm} , соответствующие состояниям с четными значениями l , не меняются. Такие состояния, а также

функции называются четными. Для нечетных l функции ψ_{Elm} при преобразовании инверсии меняют знак. В этом случае состояние нечетно. Четность состояния целиком определяется значением l и не зависит ни от E , ни от m .

Операция инверсии оставляет неизменной функцию Гамильтона частицы в центрально-симметрическом поле $H = \frac{p^2}{2m} + U(r)$. Это означает, что четность волновой функции стационарного состояния не меняется с течением времени. Поэтому каждое состояние частицы в центрально-симметрическом поле характеризуется определенной четностью.

Волновая функция, описывающая состояние системы из n невзаимодействующих частиц в центрально-симметрическом поле, может быть записана в виде произведения функций ψ_{Elm} . Поэтому четность этой волновой функции определяется множителем $(-1)^{l_1}(-1)^{l_2} \dots (-1)^{l_n}$. Таким образом, состояние системы частиц четно, если сумма моментов частиц $\sum l_i$ имеет четное значение, и нечетно для нечетных значений этой суммы.

Существенно, что четность определяется именно суммой квантовых чисел l_i , а не векторной суммой $\sum l_i$.

Классификация состояний по их четности имеет большое значение при установлении правил отбора для радиационных переходов. Так, правило отбора $\Delta l = \pm 1$, как это будет показано ниже, является частным случаем общего правила, запрещающего дипольные переходы между состояниями одной четности.

3. Систематика состояний электронов в центральном поле. При заданном значении l состояния частицы в порядке возрастания ее энергии принято нумеровать главным квантовым числом n , принимающим значения $l+1, l+2, \dots$. Надо отметить, что последовательность возрастания уровней энергии у сложных атомов иная, чем у водорода. У водорода E зависит только от n и не зависит от l , причем всегда $E_{n+1} > E_n$. У сложных атомов часто имеет место другая последовательность уровней — энергия электрона в состоянии $n, l+2$ больше, чем в состоянии $n+1, l$. Как правило, энергия электрона тем больше, чем больше сумма $n+l$.

О распределении электронов в атоме по состояниям с различными значениями n и l говорят как об электронной конфигурации. Задание электронной конфигурации, таким образом, требует перечисления значений n, l для всех электронов атома. Если имеется несколько электронов с одинаковыми значениями n и l , то это обозначают как $(nl)^k$, например $(3s)^2, (3p)^3$ и т. д. или просто $3s^2, 3p^3$.

Для частицы с отличным от нуля спином состояния с одинаковыми значениями E, l, m_l могут отличаться еще значениями z -компоненты спина m_s . Полная характеристика состояний электрона

поэтому осуществляется заданием четырех чисел n , l , m_l , m_s , причем энергия определяется лишь первыми двумя.

При заданном l число m_l может принимать $2l+1$ значений, в то время как m_s принимает лишь два значения $\pm \frac{1}{2}$. Всего, следовательно, имеется $2(2l+1)$ состояний с одинаковыми значениями n и l , но различными значениями m_l и m_s . Состояния с одинаковыми значениями n и l называются эквивалентными. Обычно говорят об эквивалентных электронах, подразумевая электроны, находящиеся в эквивалентных состояниях. Согласно принципу Паули в каждом n , l , m_l , m_s состоянии не может находиться больше, чем один электрон. Таким образом, в атоме могут иметь одинаковые значения n и l не более $2(2l+1)$ электронов. Совокупность $2(2l+1)$ эквивалентных электронов называется замкнутой или заполненной оболочкой. К такой оболочке невозможно больше присоединить ни одного электрона с теми же значениями квантовых чисел n и l .

При $l=0$	s -оболочка	$2(2l+1)=2$,
1	p -оболочка	$2(2l+1)=6$,
2	d -оболочка	$2(2l+1)=10$,
3	f -оболочка	$2(2l+1)=14$.

Иногда пользуются несколько другим определением оболочек: $n=1$ K -оболочка (состояния $1s$), $n=2$ L -оболочка (состояния $2s$, $2p$), $n=3$ M -оболочка (состояния $3s$, $3p$, $3d$). Оболочки с $n=4, 5, 6$ обозначаются буквами N, O, P .

§ 5. Общая картина электростатического и спин-орбитального расщепления уровней в приближении LS -связи

1. Спектральные термы. Квантовые числа L, S . В приближении центрального поля энергия атома полностью определяется заданием электронной конфигурации, т. е. заданием значений n, l для всех электронов. Каждой электронной конфигурации $n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, \dots$ соответствуют $2(2l_1+1)2(2l_2+1)2(2l_3+1) \dots$ состояний, отличающихся значениями квантовых чисел m_s, m_l или, другими словами, взаимной ориентацией орбитальных моментов и спинов электронов. Отнесение всех этих состояний к одному и тому же энергетическому уровню атома возможно до тех пор, пока мы пренебрегаем той частью электростатического взаимодействия между электронами, которая не учитывается в приближении центрально-симметрического поля, а также спин-орбитальным взаимодействием. На самом деле как один, так и другой тип взаимодействия всегда имеют место, что приводит к расщеплению уровня $n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, \dots$ на целый ряд подуровней. Совместное рассмотрение обоих взаимодействий представляет собой крайне сложную задачу. Поэтому, как правило, используется значи-

тельно более простой подход, при котором одно из взаимодействий считается малым по сравнению с другим. Экспериментальные данные показывают, что в целом ряде случаев электростатическое взаимодействие имеет гораздо большее значение, чем спин-орбитальное. Именно с этого случая мы и начнем.

Как будет показано в §§ 17, 18, электростатическое взаимодействие приводит к расщеплению уровня, соответствующего данной электронной конфигурации, на целый ряд уровней, характеризующихся различными значениями полного орбитального момента электронов L и полного спина S . Зависимость энергии расщепления от L имеет простой физический смысл. Различным значениям L соответствует различная взаимная ориентация орбитальных моментов электронов или, грубо говоря, различная ориентация электронных орбит. Поэтому в состояниях с различными значениями L электроны в среднем находятся на разных расстояниях друг от друга, что и приводит к различию в энергии электростатического отталкивания. Зависимость энергии от S не так наглядна и проявляется косвенным образом (см. § 17).

Энергия взаимодействия электронов с ядром и энергия взаимодействия электронов друг с другом имеют разные знаки, поэтому электростатические взаимодействия электронов приводят к сдвигу уровней энергии вверх (значение энергии по абсолютной величине при этом уменьшается).

Эмпирически было установлено, что для основных конфигураций и для конфигураций, содержащих эквивалентные электроны, электростатическое расщепление подчиняется определенному правилу, так называемому правилу Гунда. Согласно этому правилу наименьшей энергией обладает уровень с наибольшим возможным для данной электронной конфигурации значением S и наибольшим (возможным при данном S) значением L .

Уровни энергии, соответствующие определенным значениям L и S , называются спектральными термами, или просто термами. Для обозначения термов обычно используются заглавные буквы латинского алфавита

$$L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$$

$$S \quad P \quad D \quad F \quad G \quad H \quad I \quad K \quad L \quad M \quad N$$

2. Тонкая структура термов. Так же как и в случае атома водорода, релятивистские эффекты, и в первую очередь спин-орбитальное взаимодействие, приводят к расщеплению терма LS на ряд компонент, соответствующих различным значениям полного момента атома J . Это расщепление называется тонким или мультиплетным.

В соответствии с общим квантовомеханическим правилом сложения моментов полный момент атома J может принимать значения $L+S \geq J \geq |L-S|$. В случае $L \geq S$ возможны $2S+1$ различных

значений J , т. е. терм расщепляется на $2S + 1$ различных компонент. Число $2S + 1$, определяющее в этом случае число компонент терма, называется мультиплетностью терма. В случае $L \leq S$ число компонент равно $2L + 1$, однако и в этом случае название мультиплетности сохраняется за числом $2S + 1$. Если мультиплетность терма $2S + 1$ равна 1, терм называется синглетным, 2 — дублетным, 3 — триплетным, 4 — квартетным и т. д.

Значение мультиплетности терма принято указывать слева вверху от символа терма. Справа внизу указывается значение числа J . Таким образом, полное обозначение терма имеет вид $^{2S+1}L_J$. Так, терм с $L=0$, $S=\frac{3}{2}$, $J=\frac{3}{2}$ обозначается как $^4S_{\frac{3}{2}}$; символы $^2P_{\frac{1}{2}}$, $^2P_{\frac{3}{2}}$ обозначают компоненты дублетного терма, или просто дублета

$L=1$, $S=\frac{1}{2}$ и $J=\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ и т. д. В тех случаях, когда необходимо указывать четность состояний, относящихся к данному терму, нечетные термы отмечаются индексом o (odd — нечетный), который ставится справа вверху от L . Например, $^2P_{\frac{3}{2}}^o$. Отсутствие индекса o указывает на четность терма.

К терму LS относятся $(2L + 1)(2S + 1)$ состояний, отличающихся значениями z -компонент орбитального и спинового моментов $M_L M_S$. Спин-орбитальное взаимодействие не снимает полностью это вырождение. Очевидно, что энергия изолированного атома не может зависеть от того, каким образом полный угловой момент атома ориентирован в пространстве. Поэтому $2J + 1$ состояний атома, соответствующие различным возможным значениям z -компоненты полного момента M , относятся к одному и тому же значению энергии. Другими словами, каждая J -компонента терма вырождена с кратностью, равной $2J + 1$.

Легко проверить, что

$$\sum_J (2J + 1) = (2L + 1)(2S + 1), \quad (5.1)$$

т. е. наложение спин-орбитального взаимодействия не меняет числа состояний, относящихся к терму LS .

Только в том случае, если по какой-либо причине определенное направление в пространстве оказывается выделенным, это имеет место, например, при наложении магнитного поля, вырождение по M снимается и каждая J -компонента в свою очередь расщепляется на $2J + 1$ составляющих.

Мультиплетное расщепление подчиняется правилу, которое носит название правила интервалов Ланде. Согласно этому правилу расщепление уровней J , $J - 1$ пропорционально J

$$\Delta E_J - \Delta E_{J-1} = \Delta E_{J, J-1} = A(LS) J. \quad (5.2)$$

Постоянная мультиплетного расщепления $A(LS)$ различна для разных термов и может быть обоих знаков.

При $A > 0$ наименьшим значением энергии обладает компонента мультиплета с наименьшим возможным значением $J = |L - S|$. Такие мультиплеты называются нормальными.

При $A < 0$ наименьшим значением энергии обладает компонента мультиплета с наибольшим возможным значением $J = L + S$. Такие мультиплеты называются обращенными.

Эмпирически было установлено, что конфигурациям, содержащим n эквивалентных электронов при $n < 2l + 1$ (оболочкам, заполненным менее чем наполовину), соответствуют нормальные мультиплеты, а при $n > 2l + 1$ (оболочки заполнены более чем наполовину) — обращенные мультиплеты. При $n = 2l + 1$ мультиплетное расщепление отсутствует.

Для рассматриваемого случая типична группировка уровней, подобная той, которая приводится на рис. 7. Расстояние между термами LS одной конфигурации значительно меньше, чем между одинаковыми термами различных конфигураций. Каждый терм, за исключением синглетных термов и S -термов, имеет тонкую структуру, причем расстояние между компонентами этой структуры значительно меньше, чем расстояние между отдельными термами. Такая группировка уровней характерна для приближения, которое носит название приближения Рессела — Саундерса или приближения $R-S$ -связи. Употребляется также термин LS -связь или нормальная связь. Всюду ниже будет использоваться термин LS -связь.

3. Нахождение термов многоэлектронных конфигураций. Для конфигураций, состоящих из неэквивалентных электронов, все возможные термы легко получить на основании общего квантовомеханического правила сложения моментов. При сложении моментов L_1 и L_2 абсолютная величина результирующего момента может принимать одно из значений (см. § 12)

$$L = L_1 + L_2, \quad L_1 + L_2 - 1, \quad \dots, \quad |L_1 - L_2|.$$

Аналогичным образом при сложении спинов

$$S = S_1 + S_2, \quad S_1 + S_2 - 1, \quad \dots, \quad |S_1 - S_2|.$$

Сложение производится сначала для двух электронов, затем добавляется третий, затем четвертый и т. д.

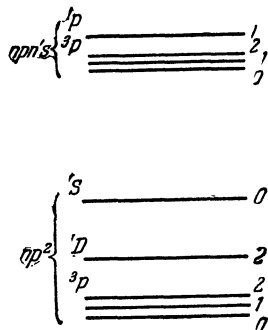


Рис. 7. Группировка уровней, типичная для LS -связи.

Рассмотрим примеры:

Конфигурация $npn'p$.

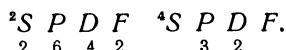
$L = 0, 1, 2; S = 0, 1$. Поэтому возможны термы $^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$.

Конфигурация $npn'pn'p$.

Будем исходить из термов конфигурации $npn'p$. Комбинируя 1S -терм с $l=1, s=\frac{1}{2}$, получим терм 2P . Добавление одного p -электрона к терму 1P дает термы $^2S, ^2P, ^2D$; к терму 1D — термы $^2P, ^2D, ^2F$; к терму 3S — термы 2P и 4P ; к терму 3P — термы $^2S, ^2P, ^2D, ^4S, ^4P, ^4D$ и к терму 3D — термы $^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D, ^4F$. Всего таким образом получаем: два терма 2S , шесть термов 2P , четыре терма 2D , два терма 2F , один терм 4S , три терма 4P , два терма 4D и один терм 4F : $npn'p[^1S]p^2P$; $npn'p[^1P]p^2S, ^2P, ^2D$; $npn'p[^1D]p^2P, ^2D, ^2F, npn'p[^3S]p^2P, ^4P$;

$npn'p[^3P]p^2S, ^2P, ^2D, ^4S, ^4P, ^4D$; $npn'p[^3D]p^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D, ^4F$.

В краткой форме это записывается таким образом:



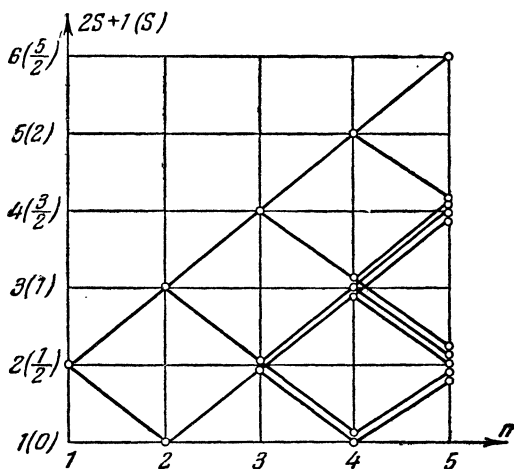
Цифра под символом терма указывает число одинаковых термов.

Терм конфигурации $npn'p$, заключенный в квадратные скобки, называется исходным. О задании исходного терма говорят, как о задании генеалогии или происхождения терма.

Отметим, что добавление одного электрона к синглетным термам дает дублетные термы, к дублетным — синглетные и триплетные, к триплетным — дублетные и кватертные и т. д.

Существует простой прием, позволяющий определить мультиплетность термов, возможных для конфигурации, состоящей из неэквивалентных электронов, и их относительное число.

Рис. 8. Чередование четных и нечетных мультиплетностей.



Добавляя к терму данной мультиплетности один электрон, мы всегда получаем термы с мультиплетностью на единицу больше и на единицу меньше исходной, так как $S' = S \pm \frac{1}{2}$ и $2S' + 1 = 2S + 1 \pm 1$.

Это правило иллюстрируется на рис. 8. Как видно из этого рисунка, для двух электронов возможны только синглетные и триплетные термы; для трех электронов — дублетные и квартетные, причем дублетных термов в два раза больше, чем квартетных. Для четырех электронов имеются синглетные, триплетные и квинтетные термы в отношении 2:3:1 и т. д. Как видно из рис. 8, для четных n возможны синглетные, триплетные, квинтетные термы ($2S+1$ нечетно). Наоборот, для нечетных n возможны дублетные, квартетные термы ($2S+1$ четно). Таким образом, для конфигураций с числом электронов $n, n+1, n+2, \dots$ имеет место чередование четных и нечетных мультиплетностей.

Совокупность термов одной мультиплетности, полученных из LS -терма исходной электронной конфигурации при добавлении к ней еще одного электрона, называется полиадой. Так, в рассмотренном выше примере термы $npn'p [^3P]p ^2S, ^2P, ^2D$ и $npn'p [^3P]p ^4S, ^4P, ^4D$ образуют две различные полиады.

Для конфигураций, содержащих эквивалентные электроны, найти возможные термы не так просто. Среди значений L и S , полученных по общему правилу сложения моментов, могут оказаться такие, которые соответствуют состояниям, запрещенным принципом Паули. Рассмотрим в качестве примера конфигурацию np^3 — три эквивалентных p -электрона. Для каждого из электронов возможны значения

$$m_l = 1, 0, -1, \quad m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}.$$

Комбинируя различные значения m_l и m_s , получим следующие шесть возможных состояний (справа в скобках указывается краткое обозначение состояний):

$$\begin{array}{lll} m_l = 1 & m_s = \frac{1}{2} & (1^+) \\ & 0 & (0^+) \\ & -1 & (-1^+) \\ & 1 & (1^-) \\ & 0 & (0^-) \\ & -1 & (-1^-) \end{array}$$

В каждом из этих состояний согласно принципу Паули может находиться не больше одного электрона, поэтому три электрона можно

расположить по одному в любых трех из этих состояний. В результате получим:

(1^+)	(0^+)	(-1^+)	$M_L=0$	$M_S=\frac{3}{2}$
(1^+)	(0^+)	(1^-)	2	$\frac{1}{2}$
(1^+)	(0^+)	(0^-)	1	$\frac{1}{2}$
(1^+)	(0^+)	(-1^-)	0	$\frac{1}{2}$
(1^+)	(-1^+)	(1^-)	1	$\frac{1}{2}$
(1^+)	(-1^+)	(0^-)	0	$\frac{1}{2}$
(0^+)	(-1^+)	(1^-)	0	$\frac{1}{2}$

Состояния с отрицательными значениями M_L и M_S можно не выписывать, так как эти состояния не дадут ничего нового. Наличие состояния с $M_L=2$, $M_S=\frac{1}{2}$ показывает, что среди возможных термов имеется 2D -терм. К этому терму необходимо еще отнести состояния $M_L=1$, $M_S=\frac{1}{2}$ и $M_L=0$, $M_S=\frac{1}{2}$. Среди оставшихся состояний имеется еще одно состояние $M_L=1$, $M_S=\frac{1}{2}$. Это состояние и состояние $M_L=0$, $M_S=\frac{1}{2}$ дают 2P -терм. Оставшимся состояниям $M_L=0$, $M_S=\frac{3}{2}$ и $M_L=0$, $M_S=\frac{1}{2}$ соответствует терм 4S . Таким образом, для данной электронной конфигурации возможны лишь три терма 2D , 2P и 4S , в то время как для конфигурации из трех неэквивалентных p -электронов выше мы получили 21 терм. Ограничение, накладываемое принципом Паули, таким образом значительно сокращает число возможных термов. Используя тот же метод, можно найти разрешенные термы и для других конфигураций l^n . В таблице 4 приводятся термы конфигураций p^n , d^n , f^n .

В последнем столбце этой таблицы указывается статистический вес конфигурации (полное число состояний, относящихся к данной конфигурации). Для конфигураций, не содержащих эквивалентных электронов, статистический вес равен $2(2I_1+1)2(2I_2+1)\dots$. Для конфигурации l^n статистический вес определяется числом возможных комбинаций, которые можно составить из квантовых чисел m_l , m_s с учетом принципа Паули. Число таких комбинаций, как это легко показать, равно числу сочетаний по n из $N_l=2(2l+1)$, т. е. $\frac{N_l}{n! (N_l-n)!}$. Статистический вес конфигурации может быть подсчитан

и другим путем. Статистический вес каждого J -уровня равен $(2J+1)$, а статистический вес термина LS — $(2L+1)(2S+1)$, причем $\sum (2J+1) = (2L+1)(2S+1)$. Поэтому сумма $\sum (2J+1)$ по всем J -уровням данной конфигурации, а также сумма $\sum (2L+1)(2S+1)$, распространенная на все термы данной конфигурации, дает статистический вес этой конфигурации. Так, для конфигурации d^2 в таблице 4 приводится статистический вес 45. Суммируя статистические веса термов 1SDG , 3PF (1, 5, 9, 9, 21), получаем то же число.

Для конфигураций из наибольшего возможного числа эквивалентных электронов, т. е. для заполненной оболочка, возможен лишь один терм, а именно 1S терм. Действительно, в этом случае M_L есть просто сумма всех возможных значений $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$,

Таблица 4

Термы конфигураций l^n

Конфигурация	Термы	Полный статистический вес $g(l^n)$
s	2S	2
s^2	1S	1
p	${}^2P^0$	6
p^2	1SD	15
p^3	${}^2PD^0$	20
p^4	${}^4S^0$	20
d	2D	10
d^2	1SDG	45
d^3	2PDFGH	120
d^4	1SDFGI	210
d^5	2SPDFGHI	252
f	${}^2F^0$	14
f^2	1SDGI	91
f^3	${}^2PDFGHIKL^0$	364
f^4	1SDFGHIKLN	1001
f^5	${}^2PDFGHIKLMNO^0$	2002
f^6	1SPDFGHIKLMNQ	3003
f^7	${}^2SPDFGHIKLMNOQ^0$	3432

которая, очевидно, равняется нулю. Аналогично для M_S также возможно только одно значение $M_S = 0$. Конфигурациям l^k и $l^{2(2l+1)-k}$, т. е. конфигурациям, взаимно дополняющим друг друга до заполненной оболочки, соответствуют одни и те же термы.

В том случае, если электронная конфигурация содержит как эквивалентные, так и неэквивалентные электроны, необходимо прежде всего найти возможные термы для группы эквивалентных электронов, а затем, пользуясь правилом сложения моментов, добавить к этой группе, как к целому, остальные электроны данной конфигурации. Рассмотрим, например, конфигурацию p^4d . Для конфигурации p^4 имеем согласно таблице 4 термы $^1S, ^1D, ^3P$. Комбинируя их с $l=2, S=\frac{1}{2}$, получим: из термина 1S терм 2D ; из термина 1D термы $^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S$; из термина 3P термы $^2F, ^2D, ^2P, ^4F, ^4D, ^4P$. Таким образом, конфигурации p^4d соответствуют термы $^2SPDFG, ^4PDF$.

Точно так же, если конфигурация содержит две группы эквивалентных электронов, необходимо сначала найти термы каждой группы в отдельности, а затем по общему правилу сложения моментов найти термы суммарной конфигурации.

4. Радиационные переходы¹⁾. Правило отбора (3.14) следующим образом обобщается на случай многоэлектронного атома. Дипольные радиационные переходы $LSJM \rightarrow L'S'J'M'$ разрешены при условии

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad J + J' \geq 1, \quad (5.3)$$

$$\text{четный терм} \rightleftharpoons \text{нечетный терм}. \quad (5.4)$$

Правила отбора (5.3), (5.4) являются абсолютно строгими и не связаны с каким-либо приближением. Согласно (5.4) переходы возможны лишь между термами различной четности. Вероятность дипольного перехода определяется матричным элементом дипольного момента, который не зависит от спиновых координат электронов. В том случае, если спин-орбитальное взаимодействие мало, как это предполагалось выше, при дипольном переходе спиновый момент атома не меняется. Поэтому

$$\Delta S = 0, \quad (5.5)$$

$$\Delta L = 0, \pm 1; \quad L + L' \geq 1. \quad (5.6)$$

Согласно (5.5) возможны переходы только между термами одной мультиплетности. Переходы между термами различных мультиплетностей, так называемые интеркомбинационные переходы, запрещены. Это правило отбора справедливо до тех пор, пока спин-орбитальное

¹⁾ Подробное изложение вопросов, связанных с радиационными переходами, см. в главе IX. Там же приводятся все формулы, необходимые для вычисления вероятностей переходов.

взаимодействие мало и в некоторых случаях нарушается. Выполнение запрета (5.5) является свидетельством в пользу применимости приближения LS -связи.

Относительные интенсивности компонент мультиплета подчиняются следующему правилу сумм. Сумма интенсивностей всех компонент мультиплета $LSJ \rightarrow LSJ'$, имеющих один и тот же начальный уровень J , пропорциональна статистическому весу этого уровня $(2J+1)$. Сумма интенсивностей всех компонент мультиплета, имеющих один и тот же конечный уровень J' , пропорциональна статистическому весу этого уровня $(2J'+1)$. Существуют также дополнительные правила сумм, определяющие относительную интенсивность компонент супермультиплета и совокупности переходов (§ 31). Под супермультиплетом понимаются все переходы между двумя политадами, а под совокупностью переходов — все переходы между термами двух электронных конфигураций.

§ 6. Приближение jj -связи

1. Различные типы связей. Анализ экспериментальных данных показывает, что область применимости приближения LS -связи ограничена. Система уровней многих атомов существенно отличается от той, которая соответствует LS -связи. Представляет интерес поэтому рассмотреть другой предельный случай, когда спин-орбитальное взаимодействие значительно превышает электростатическое. Этот случай получил название связи типа jj или просто jj -связи. Если взаимодействие спин — орбита велико, понятие орбитального и спинового моментов электрона в отдельности теряет смысл. Можно говорить лишь о полном моменте электрона j , поскольку лишь этот момент сохраняется. В чистом виде связь типа jj в атомных спектрах почти не встречается, однако строение спектров тяжелых элементов весьма близко подходит к строению, характерному для связи типа jj . Вообще говоря, при переходе от легких элементов к тяжелым происходит более или менее непрерывный переход от LS -связи к jj -связи, т. е. имеет место промежуточный тип связи.

Особый интерес связь типа jj имеет для многозарядных ионов. Электростатическое взаимодействие электронов $\left\langle \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \right\rangle$, находящихся в поле ядерного заряда Ze , примерно пропорционально Z . Напомним, что радиус первой борновской орбиты для водородоподобного иона с зарядом Ze пропорционален $\frac{1}{Z}$. Энергия же спин-орбитального взаимодействия пропорциональна Z^4 (см. § 3). Таким образом, при увеличении Z роль спин-орбитального взаимодействия быстро возрастает. Связь jj представляет интерес также для теории ядра, поскольку в ядерных оболочках часто реализуется именно этот тип связи (см. § 22).

Выбор между различными типами связи, т. е. решение вопроса о том, какое взаимодействие, электростатическое или спин-орбитальное, имеет решающее значение, часто оказывается различным для разных уровней одного и того же атома. Как правило, уровни атомов начала и середины периодической системы элементов, соответствующие слабо возбужденным состояниям, хорошо описываются в приближении LS -связи. Это приближение, однако, неприменимо к сильно возбужденным уровням атомов. Этим уровням соответствуют состояния, в которых один из электронов находится в среднем на больших расстояниях от ядра и от остальных электронов атома. Электростатическое взаимодействие электронов атомного остатка с внешним электроном мало по сравнению с их спин-орбитальным взаимодействием. В этом случае величина электростатического взаимодействия определяется взаимной ориентацией полного момента атомного остатка J' и орбитального момента внешнего электрона l .

Существенно, что за небольшим исключением все реальные спектры удается систематизировать по схемам LS - или jj -связи, даже если ни один из этих предельных случаев, строго говоря, неприменим.

Сопоставляя системы термов двух предельных случаев LS - и jj -связей, можно получить представление о системе уровней в случае связи промежуточного типа. Как правило, для целей систематики спектров такое качественное рассмотрение оказывается достаточным.

Говоря о различных типах связи, мы подразумеваем, по существу, только тот факт, что одно из взаимодействий, спин-орбитальное или электростатическое, мало по сравнению с другим. Эта терминология связана с тем, что электростатическое и спин-орбитальное взаимодействия можно интерпретировать как связи разных типов между векторами l и s . В приближении LS -связи электростатическое взаимодействие можно трактовать как связь векторов l_i , l_j и s_i , s_j . Для всех состояний, относящихся к данному терму LS , на векторы l_i и s_i накладывается условие $\sum l_i = L$ и $\sum s_i = S$. Энергия зависит от того, каким образом складываются моменты l_i в полный момент L и спины s_i в полный спин S . Спин-орбитальное взаимодействие и связанное с этим взаимодействием расщепление по J можно рассматривать как следствие связи между моментами L и S . Энергия зависит от того, каким образом складываются векторы L и S в вектор полного момента $J = L + S$. Имея в виду эту интерпретацию, о приближении Рессела—Саундерса говорят как о связи типа LS .

Отметим, что строгие квантовомеханические расчеты допускают такую интерпретацию. Ниже, в §§ 17, 19 будет показано, что оператор электростатического взаимодействия электронов может быть выражен через операторы $l_i l_k$ и $s_i s_k$, а оператор спин-орбитального взаимодействия через оператор LS .

В том случае, если решающую роль играет спин-орбитальное взаимодействие, энергия зависит прежде всего от того, каким образом складываются орбитальный и спиновый моменты каждого электрона l_i и s_i в полный момент электрона j_i . Поэтому говорят о разрыве связи между векторами $l_i l_k$, $s_i s_k$ и о появлении связи между векторами $l_i s_i$, $l_k s_k$. Электростатическое взаимодействие теперь приводит к расщеплению, зависящему от того, каким образом складываются векторы j_i в полный момент J . Отсюда термин jj -связь.

2. Систематика состояний электронов при jj -связи. В схеме jj -связи состояние каждого электрона характеризуется четырьмя квантовыми числами $nljm$. При заданном значении j $l = j \pm \frac{1}{2}$. Одно из этих значений четно, другое нечетно, поэтому задание j и четности состояния однозначно определяет l . Обычно значение j указывают справа внизу от значения l , например $p_{\frac{1}{2}}$, $d_{\frac{5}{2}}$ и т. д.

Очевидно, возможны следующие состояния:

$$s_{\frac{1}{2}}, p_{\frac{1}{2}}, p_{\frac{3}{2}}, d_{\frac{3}{2}}, d_{\frac{5}{2}}, f_{\frac{5}{2}}, f_{\frac{7}{2}}, g_{\frac{7}{2}}, g_{\frac{9}{2}}, h_{\frac{9}{2}}, h_{\frac{11}{2}},$$

причем состояния s , d , g , ... четные, а состояния p , f , ... — нечетные.

• Состояния $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$ вследствие спин-орбитального взаимодействия относятся к различным уровням энергии. Если полностью пренебречь электростатическим взаимодействием электронов, то энергия каждого электрона не зависит от ориентации его полного момента j в пространстве, т. е. целиком определяется заданием трех квантовых чисел nlj . Каждое j -состояние в этом случае $2j + 1$ кратно вырождено.

$$\text{При } j = l + \frac{1}{2} \quad 2j + 1 = 2l + 2,$$

$$\text{При } j = l - \frac{1}{2} \quad 2j + 1 = 2l.$$

Таким образом, к уровню $j = l + \frac{1}{2}$ относятся $2l + 2$ состояний с различными значениями m , а к уровню $j = l - \frac{1}{2}$ $2l$ состояний

При учете электростатического взаимодействия уровень, характеризуемый набором квантовых чисел n, l, j , заданных для каждого электрона, расщепляется на целый ряд уровней, характеризуемых определенными значениями полного момента J .

Нахождение возможных значений J проводится точно так же, как нахождение возможных термов при LS -связи. В случае неэквивалентных электронов разрешенные значения J легко найти с помощью общего правила сложения квантовомеханических моментов.

Рассмотрим, например, конфигурацию $npnd$. Для p -электрона $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$; для d -электрона $j = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$. Возможные значения полного момента приводятся в таблице 5.

Таблица 5

Термы конфигурации $npnd$ в приближении jj -связи

j_1	j_2	$ j_1 - j_2 \leq J \leq j_1 + j_2$	Термы
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	1 2	$\left(\begin{smallmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix} \right)_{1,2}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	2 3	$\left(\begin{smallmatrix} 1 & 5 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix} \right)_{2,3}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	0 1 2 3	$\left(\begin{smallmatrix} 3 & 3 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix} \right)_{0,1,2,3}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	1 2 3 4	$\left(\begin{smallmatrix} 3 & 5 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix} \right)_{1,2,3,4}$

Состояния с заданными значениями j_1, j_2 и J обозначаются посредством $(j_1 j_2)_J$. Так, состояние $j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{3}{2}$ и $J = 1, 2$ суть состояния $\left(\begin{smallmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix} \right)_1$ и $\left(\begin{smallmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix} \right)_2$. Соответствующие обозначения приводятся в последнем столбце таблицы 5. Общее число уровней с данным значением J для определенной электронной конфигурации должно быть одним и тем же как в случае LS , так и в случае jj -связи. Легко проверить, что это действительно имеет место. Конфигурации $npnd$ при LS -связи соответствуют термы ${}^1P_1, {}^1D_2, {}^1F_3, {}^3P_{0,1,2}, {}^3D_{1,2,3}$ и ${}^3F_{2,3,4}$, т. е. всего 12 уровней, причем, как и в таблице 5, уровень с $J=0$ встречается 1 раз, $J=1$ встречается 3 раза, $J=2$ встречается 4 раза, $J=3$ встречается 3 раза и $J=4$ встречается 1 раз.

В случае эквивалентных электронов, точно так же как и при LS -связи, необходимо учитывать принцип Паули¹⁾.

В данном случае согласно принципу Паули квантовые числа nlj могут иметь не больше чем $2j+1$ электрон или, другими словами, при одинаковых значениях nlj электроны должны отличаться квантовыми числами m . Рассмотрим в качестве примера конфигурацию np^2 . Возможные значения j для p электронов суть $\frac{1}{2}$ и $\frac{3}{2}$. В том слу-

¹⁾ Отметим, что наибольший интерес для jj -связи имеют как раз неэквивалентные электроны. Для эквивалентных электронов электростатическое взаимодействие всегда велико.

чае, когда $j_1 = \frac{1}{2}$ и $j_2 = \frac{3}{2}$, возможные значения J можно найти по общему правилу сложения моментов. Это правило дает $J = 1, 2$, поэтому получим состояния $\left(\frac{1}{2} \frac{3}{2}\right)_1$ и $\left(\frac{1}{2} \frac{3}{2}\right)_2$. При $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$ один электрон может находиться в состоянии $m = \frac{1}{2}$, а другой в состоянии $m = -\frac{1}{2}$, поэтому возможно только одно состояние, а именно $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)_0$. При $j_1 = j_2 = \frac{3}{2}$ принципом Паули разрешены следующие комбинации m_1 и m_2 (мы рассматриваем только те состояния, для которых $M = m_1 + m_2 > 0$):

m_1	m_2	M	J
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	2	} 2
$-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	1	
$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	0	

Нетрудно видеть, что возможны значения $J = 0, 2$, т. е. состояния $\left(\frac{3}{2} \frac{3}{2}\right)_0$ и $\left(\frac{3}{2} \frac{3}{2}\right)_2$. Окончательно для конфигурации np^2 получим состояния $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)_0$, $\left(\frac{1}{2} \frac{3}{2}\right)_{1,2}$ и $\left(\frac{3}{2} \frac{3}{2}\right)_{0,2}$. В случае LS -связи для конфигурации np^2 мы имеем термы 1S_0 , 1D_2 , $^3P_{0,1,2}$, т. е. то же самое число уровней с теми же значениями J .

В случае двух эквивалентных электронов разрешенные состояния можно находить с помощью простого правила. Разрешены состояния $(jj)_J$ с $J = 2j - 1$, $2j - 3$ и запрещены с $J = 2j$, $2j - 2$, $2j - 4$. В рассмотренном выше примере при $j_1 = j_2 = \frac{3}{2}$

$$J = 2 \frac{3}{2} - 1 = 2, \quad 2 \frac{3}{2} - 3 = 0.$$

В таблице 6 приводятся разрешенные уровни для ряда конфигураций j^n . В том случае, если данный уровень встречается несколько раз, внизу указывается кратность уровня.

Отметим в заключение одно важное обстоятельство. Если в случае LS -связи совсем пренебречь спин-орбитальным расщеплением, а в случае jj -связи — электростатическим, то мы получим разное число уровней. Например, для двухэлектронной конфигурации в случае LS -связи число термов равно $2(2l_{\min} + 1)$, где l_{\min} — наименьшее из чисел l_1, l_2 . При $l_{\min} = 1, 2, 3, 4$ получим $2(2l_{\min} + 1) = 6, 10, 14,$

18, ... В случае же связи jj возможны лишь четыре различные комбинации чисел $j_1 j_2$, так как $j_1 = l_1 \pm \frac{1}{2}$, $j_2 = l_2 \pm \frac{1}{2}$. Таким образом, если исследовать спектр с помощью аппаратуры, не позволяющей

Таблица 6

Термы конфигураций j^n (приближение jj -связи)

Конфигурация j^n	J	g
$\left(\frac{1}{2}\right)$	$\frac{1}{2}$	2
$\left(\frac{1}{2}\right)^2$	0	1
$\left(\frac{3}{2}\right)^1 \left(\frac{3}{2}\right)^3$	$\frac{3}{2}$	4
$\left(\frac{3}{2}\right)^2$	0 2	6
$\left(\frac{5}{2}\right)^1 \left(\frac{5}{2}\right)^5$	$\frac{5}{2}$	6
$\left(\frac{5}{2}\right)^2 \left(\frac{5}{2}\right)^4$	0 2 4	15
$\left(\frac{5}{2}\right)^3$	$\frac{3}{2} \frac{5}{2} \frac{9}{2}$	20
$\left(\frac{7}{2}\right)^1 \left(\frac{7}{2}\right)^7$	$\frac{7}{2}$	8
$\left(\frac{7}{2}\right)^2 \left(\frac{7}{2}\right)^6$	0 2 4 6	28
$\left(\frac{7}{2}\right)^3 \left(\frac{7}{2}\right)^5$	$\frac{3}{2} \frac{5}{2} \frac{7}{2} \frac{9}{2} \frac{11}{2} \frac{15}{2}$	56
$\left(\frac{7}{2}\right)^4$	0 2 4 5 6 8 2 2	70

разрешать небольшие расщепления, то в случае jj -связи спектр окажется значительно беднее линиями, чем в случае связи LS . То же самое будет иметь место и в том случае, если уширение спектральных линий делает невозможным разрешение близких линий.

ГЛАВА III СПЕКТРЫ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

§ 7. Периодическая система элементов

Электроны атома в основном состоянии занимают разрешенные принципом Паули уровни с наименьшей энергией. При переходе от атома с порядковым номером Z к атому с порядковым номером $Z + 1$ число электронов атома увеличивается на единицу. Добавляемый электрон занимает наименьшее из незанятых другими электронами состояний. Этот процесс последовательного заполнения электронных оболочек иллюстрируется таблицей 7. В этой таблице приводятся электронные конфигурации основных состояний атомов (внутренние заполненные оболочки опущены), а также основной терм и потенциалы ионизации. Зная электронную конфигурацию, основной терм можно определить по правилу Гунда.

Таблица начинается водородом, основным состоянием которого является состояние $1s$. Следующему элементу He соответствует конфигурация $1s^2$. Третий элемент Li имеет основную конфигурацию $1s^2 2s$. В соответствии с принципом Паули в состоянии $1s$ может находиться не более двух электронов, поэтому третий электрон атома Li занимает наименьшее свободное состояние $2s$. С атома Li начинается заполнение состояний $n = 2$. Затем идет Be — конфигурация $1s^2 2s^2$. Начиная с B и вплоть до Ne заполняются состояния $2p$. Начиная с Na последовательно заполняются состояния с главным квантовым числом $n = 3$, сначала $3s$, а потом $3p$ -состояния. Так продолжается вплоть до Ar, которому соответствует конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Затем процесс заполнения состояний с $n = 3$ временно прерывается. В атомах K и Ca добавляемые электроны занимают не $3d$ -состояния, а состояния $4s$ и $4s^2$, что оказывается энергетически более выгодным. Атомом Ca кончается заполнение первых главных групп периодической системы. К главным группам относятся элементы, не содержащие совсем d - и f -электронов или содержащие заполненные d - или f -оболочки. Заполнение $3d$ -состояний начинается в элементах первой промежуточной группы, так называемой группы железа, Sc, Ti и т. д. Этот процесс не так

регулярен, как заполнение s - и p -состояний в элементах главных групп. От Sc до V добавляемые электроны последовательно занимают состояния $3d4s^2$, $3d^24s^2$, $3d^34s^2$. В следующем элементе Cr энергетически более выгодным оказывается состояние $3d^54s$, а не $3d^44s^2$, как можно было бы ожидать. У Mn добавляемый электрон занимает освободившееся в Cr состояние $4s$ —конфигурация $3d^54s^2$. Затем идут Fe—конфигурация $3d^64s^2$, Co—конфигурация $3d^74s^2$, Ni—конфигурация $3d^84s^2$. В следующем элементе Cu регулярность заполнения оболочек снова нарушается, вместо конфигурации $3d^94s^2$ имеет место конфигурация $3d^{10}4s$. Таким образом, Cu содержит полностью заполненную $3d$ -оболочку и относится поэтому к элементам главных групп. В следующих элементах последовательно заполняются $4s$ -, $4p$ - и $5s$ -состояния. После этого в элементах второй промежуточной группы—группы палладия—заполняется $4d$ -оболочка. Здесь опять имеет место своеобразная конкуренция между $4d$ - и $5s$ -состояниями. В результате после Zr—конфигурация $4d^25s^2$, следует Nb—конфигурация $4d^45s$, а после Rh—конфигурация $4d^95s$, Pd—конфигурация $4d^{10}$. Такого же типа нерегулярности встречаются и при заполнении оболочек элементов группы платины. Еще более нерегулярно заполняются f -оболочки. $4f$ -состояния начинают заполняться в редкоземельных элементах позже, чем $5p$ - и $6s$ -состояния, причем также имеет место конкуренция между состояниями $4f$, $5d$ и $6s$.

По своим химическим свойствам редкоземельные элементы, как правило, почти не отличаются друг от друга. Это связано с тем, что в состоянии $4f$ электрон находится в среднем значительно ближе к ядру, чем, например, в $5p$ - или $6s$ -состоянии. Химические же свойства определяются в основном периферийными электронами, в данном случае s - и p -электронами ранее заполненных оболочек.

Если не учитывать отмеченные выше аномалии, то в общих чертах последовательность заполнения состояний определяется величиной $n+l$. Состояния заполняются в следующем порядке: $1s$ —2 электрона, $2s2p$ —8 электронов, $3s3p$ —8 электронов, $4s3d4p$ —18 электронов, $5s4d5p$ —18 электронов, $6s4f5d6p$ —32 электрона, $7s6d5f$...

Перечисленные выше основные закономерности строения электронных оболочек нашли свое отражение в периодической системе элементов Менделеева. Вся совокупность элементов была подразделена Менделеевым по их физико-химическим свойствам на 7 периодов; это подразделение сохраняется и в настоящее время и включает в себя ряд элементов, открытых позже. Каждый из периодов начинается щелочным элементом и кончается атомом благородного газа (за исключением последнего незаконченного периода). Таким образом, начало периода совпадает с началом заполнения новой оболочки. По мере заполнения оболочек потенциал ионизации, определяемый энергией связи электрона в атоме, хотя и немонотонно, но в общем

Таблица 7

Электронные конфигурации атомов

Элемент	Электронная конфигурация	Основной терм	$E_i, эв$	Элемент	Электронная конфигурация	Основной терм	$E_i, эв$
1 H	1s	$^2S_{1/2}$	13,595	43 Tc	$4d^55s^2$	$^6S_{5/2}$	7,3
2 He	$1s^2$	1S_0	24,580	44 Ru	$4d^75s$	5F_5	7,5
3 Li	2s	$^2S_{1/2}$	5,390	45 Rh	$4d^85s$	$^4F_{9/2}$	7,5
4 Be	$2s^2$	2S_0	9,320	46 Pd	$4d^{10}$	1S_0	8,33
5 B	$2s^22p$	$^2P_{1/2}$	8,296	47 Ag	5s	$^2S_{1/2}$	7,574
6 C	$2s^22p^2$	3P_0	11,264	48 Cd	$5s^2$	1S_0	8,991
7 N	$2s^22p^3$	$^4S_{3/2}$	14,54	49 In	$5s^25p$	$^2P_{1/2}$	5,785
8 O	$2s^22p^4$	3P_2	13,614	50 Sn	$5s^25p^2$	3P_0	7,332
9 F	$2s^22p^5$	$^2P_{3/2}$	17,42	51 Sb	$5s^25p^3$	$^4S_{3/2}$	8,64
10 Ne	$2s^22p^6$	1S_0	21,559	52 Te	$5s^25p^4$	3P_2	9,01
11 Na	3s	$^2S_{1/2}$	5,138	53 J	$5s^25p^5$	$^2P_{3/2}$	10,44
12 Mg	$3s^2$	1S_0	7,644	54 Xe	$5s^25p^6$	1S_0	12,127
13 Al	$3s^23p$	$^2P_{1/2}$	5,984	55 Cs	6s	$^2S_{1/2}$	3,893
14 Si	$3s^23p^2$	3P_0	8,149	56 Ba	$6s^2$	1S_0	5,210
15 P	$3s^23p^3$	$^4S_{3/2}$	10,55	57 La	$5d6s^2$	$^2D_{3/2}$	5,61
16 S	$3s^23p^4$	3P_2	10,357	58 Ce	$4f^26s^2$	$^3H_{4?}$	6,9
17 Cl	$3s^23p^5$	$^2P_{3/2}$	13,01	59 Pr	$4f^36s^2$	$^4I_{9/2?}$	5,76
18 Ar	$3s^23p^6$	1S_0	15,755	60 Nd	$4f^46s^2$	5I_4	6,3
19 K	4s	$^2S_{1/2}$	4,339	61 Pm	$4f^56s^2$	$^6H_{5/2?}$	5,7
20 Ca	$4s^2$	2S_0	6,111	62 Sm	$4f^66s^2$	7F_0	5,67
21 Sc	$3d4s^2$	$^2D_{3/2}$	6,54	63 Eu	$4f^76s^2$	$^8S_{7/2}$	6,16
22 Ti	$3d^24s^2$	3F_2	6,83	64 Gd	$4f^75d6s^2$	9D_2	6,7
23 V	$3d^34s^2$	$^4F_{3/2}$	6,74	65 Tb	$4f^85d6s^2$	$^8H_{17/2?}$	6,8
24 Cr	$3d^54s$	7S_3	6,764	66 Dy	$4f^{10}6s^2$	$^5I_{8?}$	6,8
25 Mn	$3d^54s^2$	$^6S_{5/2}$	7,432	67 Ho	$4f^{11}6s^2$	$^4I_{15/2?}$	6,26
26 Fe	$3d^64s^2$	5D_4	7,896	68 Er	$4f^{12}6s^2$	$^3H_{6?}$	5,0
27 Co	$3d^74s^2$	$^4F_{9/2}$	7,86	69 Tu	$4f^{13}6s^2$	$^2F_{7/2}$	7
28 Ni	$3d^84s^2$	3F_4	7,633	70 Yb	$4f^{14}6s^2$	1S_0	7,9
29 Cu	4s	$^2S_{1/2}$	7,723	71 Lu	5d6s^2	$^2D_{1/2}$	7,98
30 Zn	$4s^2$	1S_0	9,391	72 Hf	$5d^26s^2$	3F_2	7,87
31 Ga	$4s^24p$	$^2P_{1/2}$	6,00	73 Ta	$5d^36s^2$	$^4F_{3/2}$	8,7
32 Ge	$4s^24p^2$	3P_0	7,88	74 W	$5d^46s^2$	5D_0	9,2
33 As	$4s^24p^3$	$^4S_{3/2}$	9,85	75 Re	$5d^56s^2$	$^6S_{5/2}$	8,96
34 Se	$4s^24p^4$	3P_2	9,750	76 Os	$5d^66s^2$	5D_4	9,223
35 Br	$4s^24p^5$	$^2P_{3/2}$	11,84	77 Ir	$5d^76s^2$	$^4F_{9/2?}$	10,434
36 Kr	$4s^24p^6$	1S_0	13,996	78 Pt	$5d^96s$	$^2D_{3/2}$	6,106
37 Rb	5s	$^2S_{1/2}$	4,176	79 Au	6s	$^2S_{1/2}$	7,415
38 Sr	$5s^2$	1S_0	5,692	80 Hg	$6s^2$	1S_0	8,3
39 Y	$4d5s^2$	$^2D_{3/2}$	6,4	81 Tl	$6s^26p$	$^2P_{1/2}$	8,4
40 Zr	$4d^25s^2$	3F_2	6,8	82 Pb	$6s^26p^2$	3P_0	8,4
41 Nb	$4d^45s$	$^6D_{1/2}$	6,9	83 Bi	$6s^26p^3$	$^4S_{3/2}$	8,4
42 Mo	$4d^55s$	7S_3	7,10	84 Po	$6s^26p^4$	3P_2	8,4

Продолжение табл. 7

Элемент	Электронная конфигурация	Основной терм	$E_i, эв$	Элемент	Электронная конфигурация	Основной терм	$E_i, эв$
85 At	$6s^2 6p^5$	$^2P_{3/2}$	9,5	92 U	$5f^9 6d 7s^2$	5L_6	4
86 Rn	$6s^2 6p^6$	1S_0	10,745	93 Np	$5f^4 6d 7s^2$	$^6L_{11/2}$	
87 Fr	$7s$	$^2S_{1/2}$	4,0	94 Pu	$5f^8 7s^2$	7F_6	4
88 Ra	$7s^2$	1S_0	5,277	95 Am	$5f^7 7s^2$	$^8S_{7/2}$	
89 Ac	$6d 7s^2$	$^2D_{3/2}$		96 Cm	$5f^7 6d 7s^2$	9D_2	4
90 Th	$6d^2 7s^2$	2F_2		97 Bk	$5f^8 6d 7s^2$	$^8H_{17/2}$	
91 Pa	$5f^2 6d 7s^2$	$^4K_{11/2}?$		98 Cf	$5f^{10} 7s^2$	5I_8	4
				99 Es	$5f^{11} 6s^2$	$^4I_{15/2}$	

возрастает. Наибольшее значение потенциала ионизации достигается в атомах благородных газов, которым соответствуют полностью заполненные оболочки. При переходе к щелочным элементам потенциал ионизации резко падает (таблица 7).

§ 8. Спектры щелочных элементов

1. Схема термов щелочных элементов. Электронные оболочки атомов щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs и Fr имеют одинаковое строение — вне заполненных оболочек находится один электрон в состоянии ns . Основным термом является терм $^2S_{1/2}$. Заполненные оболочки очень прочны, так как их строение такое же, как и у атомов благородных газов. По этой причине спектры атомов щелочных металлов определяются исключительно переходами внешнего, наиболее слабо связанного электрона. Эффективное поле, в котором движется этот электрон, центрально-симметрично, поскольку заполненные оболочки всегда имеют равные нулю полный орбитальный момент и полный спин. На больших расстояниях эффективное поле совпадает с кулоновским полем заряда e , так как электроны замкнутых оболочек экранируют поле ядра. На малых расстояниях (вблизи ядра) экранировка не имеет места, и роль заполненных оболочек сводится к созданию некоторого постоянного потенциала. Таким образом,

$$U(r) \rightarrow -\frac{e^2}{r}, \quad r \rightarrow \infty, \quad U(r) \rightarrow -\frac{Ze^2}{r}, \quad r \rightarrow 0. \quad (8.1)$$

Поскольку на всех расстояниях кривая $U(r)$ лежит ниже кулоновского потенциала $-\frac{e^2}{r}$, уровень n, l лежит ниже соответствующего уровня атома водорода

$$E_{nl} < -\frac{Ry}{n^2}. \quad (8.2)$$

Чем дальше от заполненных оболочек находится электрон, тем более

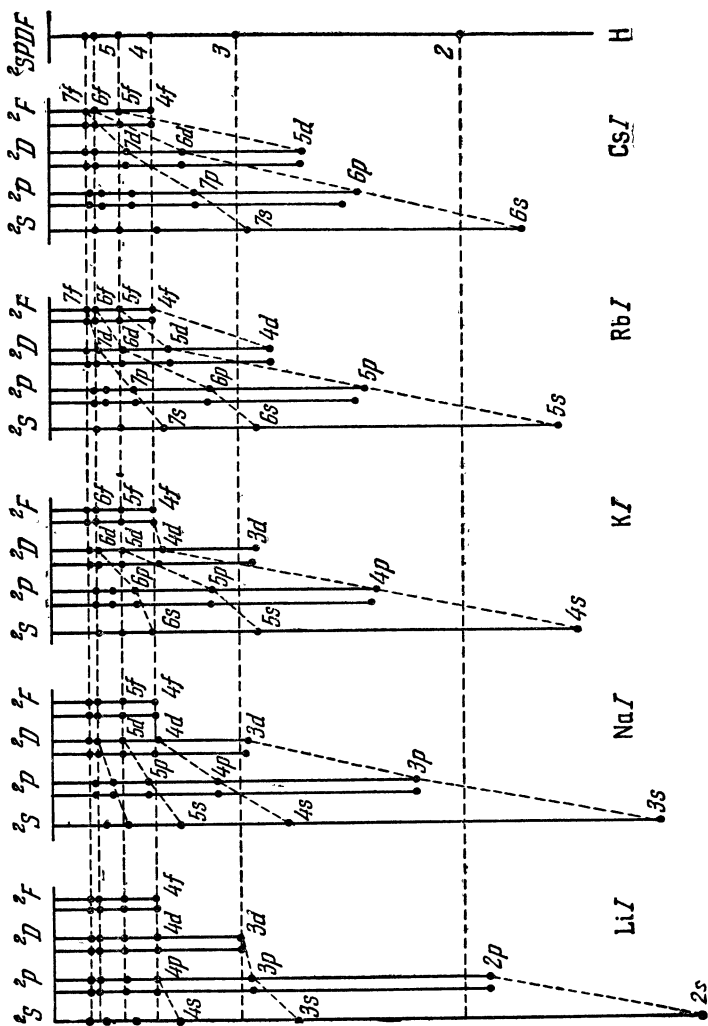


Рис. 9. Схема гермов щелочных атомов.

водородоподобно поле, поэтому при больших n, l можно ожидать, что система уровней близка к водородной.

Изложенные общие соображения подтверждаются экспериментальными данными. На рис. 9 приводятся схемы термов Li, Na, K, Rb и Cs. Пунктиром нанесены соответствующие водородные термы. Схема термов Li при малых n и l существенно отличается от водородной. Прежде всего не имеет места типичное для водорода вырождение по l . С увеличением n, l термы все больше совпадают с водородными. Расстояние между уровнями E_{nl} и $E_{n'l'}$ уменьшается с увеличением n, l . При данном n уровни тем более водородоподобны, чем больше l . Эта зависимость имеет простой физический смысл. В среднем оптический электрон в состоянии n, l тем больше времени находится на больших расстояниях от ядра, где поле близко к кулоновскому, чем больше l .

У Na отличие поля от кулоновского проявляется еще сильнее, чем у Li. Расположение нижних уровней еще больше отличается от того, которое характерно для водорода. Так, уровень $4s$ лежит ниже, чем $3d$.

Аналогичная картина имеет место и у Rb. Уровни $5s$ и $5p$ лежат значительно ниже уровней $4d$ и $4f$. При больших n, l , так же как и в случае Li, водородоподобность восстанавливается.

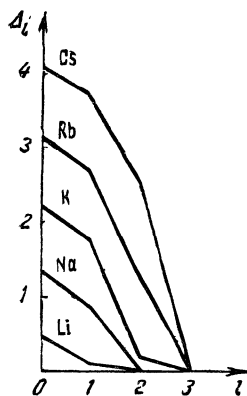
Термы атомов щелочных металлов по аналогии с водородом принято описывать формулой

$$E_{nl} = - \frac{Ry}{n_*^2}, \quad (8.3)$$

где n_* — эффективное главное квантовое число, которое подбирается так, чтобы удовлетворить экспериментальным данным. Сравнение (8.3) с экспериментом показывает, что n_* с хорошей точностью можно представить в виде разности

$$n_* = n - \Delta_l, \quad (8.4)$$

Рис. 10. Величина квантового дефекта Δ_l для ряда щелочных атомов.



где Δ_l , так называемая поправка Ридберга, или квантовый дефект, не зависит от n . Зависимость Δ_l от l показана на рис. 10. Во всех случаях f -состояния полностью водородоподобны. Даже для Cs, которому соответствуют наибольшие значения Δ_l , при $l=3$ $\Delta_l=0$. В таблице 8 в качестве примера приводятся значения n_* для Na.

Существенно, что наименьшее из значений n_* всегда больше единицы. Например, для Na $(n_*)_{\min} = 1,627$, для Rb $(n_*)_{\min} = 1,8$ и т. д. Поэтому потенциалы ионизации E_i и резонансные потенциалы E_r щелочных металлов значительно меньше, чем у водорода.

Таблица 8

Эффективные главные квантовые числа n_* для Na

n	l	n_*	Δ_l	n	l	n_*	Δ_l
3	0	1,627	1,373	4	1	3,133	0,867
4	0	2,642	1,358	5	1	4,138	0,862
5	0	3,647	1,353	3	2	2,989	0,011
3	1	2,117	0,883	4	2	3,987	0,013

2. Серийные закономерности. При рассмотрении спектров щелочных элементов на первый взгляд трудно обнаружить серийные закономерности. Детальный анализ, однако, позволяет выделить ряд серий того же типа, что и у водорода. Трудность выделения серий в спектрах атомов щелочных металлов связана с тем, что в видимой области спектра ряд серий накладывается друг на друга.

Основными являются следующие четыре серии: главная — переходы между основным S -термом и P -термами, резкая — переходы между наиболее глубоким P -термом и расположенными выше S -термами, диффузная — переходы между наиболее глубоким P -термом и D -термами, фундаментальная — переходы между наиболее глубоким D -термом и F -термами.

Кроме этих, имеется ряд других, соответствующих переходам между более высокими термами. Эти серии попадают уже в инфракрасную область. Для Li, например, имеем

$2sS - npP$ главная серия,
 $2pP - nsS$ резкая серия,
 $2pP - ndD$ диффузная серия,
 $3dD - nfF$ фундаментальная серия,
 $3sS - npP$; $3pP - nsS$; $3pP - ndD$ и т. д.

Для Na

$3sS - npP$ главная,
 $3pP - nsS$ резкая,
 $3pP - ndD$ диффузная,
 $3dD - nfF$ фундаментальная.

Переходами $S \rightleftharpoons P$, $P \rightleftharpoons D$, $D \rightleftharpoons F$, ... исчерпываются все переходы, разрешенные правилами отбора $\Delta L = 0, \pm 1$; четный терм \rightleftharpoons нечетный терм.

Общая формула для спектральных серий щелочных элементов согласно (8.3) имеет вид

$$\frac{1}{\lambda} = A - \frac{R}{n_*^2}.$$

Резкую серию называют также первой побочной, диффузную — второй побочной и фундаментальную — серией Бергмана.

Спектроскопическое обозначение состояний $l=0, 1, 2, 3$ берет свое начало от наименования серий в спектрах щелочных элементов. Буквы s, p, d, f являются начальными буквами названий серий s (sharp — резкая), p (principal — главная), d (diffuse — диффузная) и f (fundamental — фундаментальная).

3. Тонкая структура спектров щелочных элементов. Мультиплетность термов в данном случае равна двум ($S = s = \frac{1}{2}$, $2S + 1 = 2$). Поэтому все термы, за исключением термов 2S , дублетны. Термы 2S — синглетны. Таким образом, имеем следующие термы:

$${}^2S_{\frac{1}{2}}, {}^2P_{\frac{1}{2}}, {}^2P_{\frac{3}{2}}, {}^2D_{\frac{3}{2}}, {}^2D_{\frac{5}{2}}, {}^2F_{\frac{5}{2}}, {}^2F_{\frac{7}{2}}, \dots$$

Как правило, в спектрах щелочных элементов расположение компонент дублетов нормальное — уровень $j = \frac{1}{2}$ лежит ниже уровня $j = \frac{3}{2}$, уровень $j = \frac{3}{2}$ — ниже уровня $j = \frac{5}{2}$. Имеются и исключения. В спектрах некоторых щелочных элементов ряд термов 2D и 2F представляют собой обращенные мультиплеты.

В таблице 9 приводятся значения расщеплений первых возбужденных 2P термов атомов Li, Na, K, Rb и Cs (в см^{-1}).

Таблица 9

Тонкое расщепление резонансных термов щелочных атомов
 $\Delta\sigma$ ($n p \ {}^2P_{\frac{1}{2}} - n p \ {}^2P_{\frac{3}{2}}$)

n	Li	Na	K	Rb	Cs
2	0,34				
3		17,2			
4		5,49	57,9		
5		2,49	18,7	237,6	
6		1,50	8,1	77,5	554

Как видно из этой таблицы, величина расщепления первого возбужденного 2P -терма резко возрастает с увеличением порядкового номера атома Z . Это связано со следующим обстоятельством. У водорода дублетное расщепление пропорционально $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$, т. е. определяется областью малых значений r ; то же имеет место для щелочных элементов (из вывода формулы (3.7) видно, что в этом случае $e^2 \langle \frac{1}{r^3} \rangle$ заменяется на $\langle \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \rangle$). Но на малых расстояниях, внутри атомного остатка, заряд ядра экранируется электронами заполненных оболочек не полностью, поэтому эффективный заряд $Z_{\text{эфф}} > 1$, причем тем больше, чем больше порядковый номер элемента Z . В случае кулоновского поля расщепление пропорционально Z^4 . Естественно предположить, что и в данном случае расщепление быстро возрастает с увеличением $Z_{\text{эфф}}$.

Зная тонкую структуру термов, нетрудно выяснить характер расщепления линий различных серий.

Правило отбора по J разрешает переходы $\Delta J = 0, \pm 1$. Правило отбора по четности выполняется автоматически, так как в данном случае L совпадает с l и термы S, D четны, а термы P, F — нечетны. Учитывая это, получаем

главная серия — дублеты ${}^2S_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$,

резкая серия — дублеты ${}^2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}} - {}^2S_{\frac{1}{2}}$,

диффузная серия — триплеты ${}^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}, {}^2P_{\frac{3}{2}} - {}^2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$,

фундаментальная серия — триплеты ${}^2D_{\frac{3}{2}} - {}^2F_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}, {}^2D_{\frac{5}{2}} - {}^2F_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$.

При анализе экспериментальных данных надо учитывать следующее обстоятельство. Мультиплетное расщепление быстро убывает с увеличением n . У водорода зависимость мультиплетного расщепления от n, l определяется фактором $1/n^3 l(l+1)$. Для щелочных металлов эта формула непосредственно неприменима. Однако и в этом случае имеет место быстрое убывание мультиплетного расщепления с увеличением n, l . В качестве примера приведем значения дублетного расщепления термов ${}^2P_{\frac{1}{2}}, {}^2P_{\frac{3}{2}}$ Na (таблица 10).

Дублетное расщепление линий главной серии определяется тонкой структурой

Таблица 10
Дублетное расщепление термов 2P Na

n	$\Delta \sigma \left({}^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}} \right), \text{ см}^{-1}$
3	17,2
4	5,49
5	2,49
6	1,50

верхних термов ${}^2P_{\frac{1}{2} \frac{3}{2}}$, так как нижний терм является синглетным (рис. 11). Поэтому дублетное расщепление особенно велико для головных линий главной серии.

При переходе к высшим, более коротковолновым членам серии дублетное расщепление быстро падает. У Li лишь резонансная и несколько следующих за ней линий имеют вид дублетов. Для остальных линий расщепление не разрешается. У Na все наблюдаемые линии главной серии имеют дублетную структуру. У Cs расщепление еще больше.

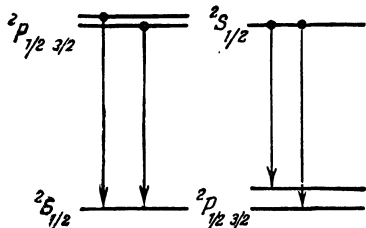


Рис. 11. Схема дублетного расщепления линий главной и резкой серий.

Дублетное расщепление линий резкой серии, наоборот, полностью определяется тонкой структурой нижнего терма ${}^2P_{\frac{1}{2} \frac{3}{2}}$ (рис. 11).

Поэтому все линии резкой серии имеют в шкале частот или волновых чисел одинаковое дублетное расщепление. В шкале длин волн расщепление растет как λ^2 при увеличении λ , так как $\Delta\lambda = \lambda^2\Delta\sigma$.

Строение триплетов диффузной серии показано на рис. 12. Расстояние между двумя компонентами триплета ${}^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2D_{\frac{3}{2}}$ и ${}^2P_{\frac{3}{2}} - {}^2D_{\frac{3}{2}}$

определяется расщеплением нижнего терма и постоянно для всех линий диффузной серии. Расстояние же между компонентами ${}^2P_{\frac{3}{2}} - {}^2D_{\frac{3}{2}}$ и ${}^2P_{\frac{3}{2}} - {}^2D_{\frac{5}{2}}$, определяемое расщеплением термов ${}^2D_{\frac{3}{2} \frac{5}{2}}$, значительно меньше по величине и быстро убывает для высших членов серии.

При небольшой разрешающей силе спектральной аппаратуры эти компоненты не разрешаются, поэтому линии диффузной серии имеют вид дублетов. Аналогичным образом легко установить структуру линий фундаментальной серии.

В соответствии с сформулированным выше правилом отношение интенсивностей компонент дублета, берущих начало с уровней j_1 и j_2 (или оканчивающихся на уровнях j_1, j_2), равно $(2j_1 + 1):(2j_2 + 1)$. Для дублетов главной и резкой серий это отношение равно 1:2.

Для дублетов главной серии Na и головных линий этой серии K, Rb, Cs отношение интенсивностей компонент дублета действительно

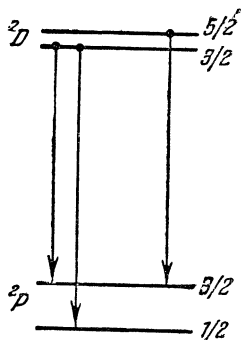


Рис. 12. Триплетное расщепление линий диффузной серии.

близко к 1:2. Для остальных линий наблюдаются отступления. Эти отступления наиболее значительны у Cs, где действительное отношение интенсивностей весьма далеко от отношения 1:2. Надо отметить, что при сопоставлении теоретического отношения интенсивностей с экспериментальным необходимо учитывать целый ряд факторов, связанных с условиями возбуждения и излучения, например реабсорбцию излучения.

4. Общая характеристика спектров щелочных металлов. Потенциалы ионизации и резонансные потенциалы атомов щелочных металлов невелики (таблица 11). Поэтому атомы щелочных металлов легко

Таблица 11

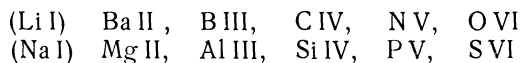
Потенциалы ионизации и резонансные потенциалы атомов щелочных металлов

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
E_i , эв	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89
E_r , эв	1,84	2,10	1,61/60	1,58/55	1,45/38

возбуждаются даже в низкотемпературных источниках. Наиболее благоприятны условия возбуждения в пламенах. В более высокотемпературных источниках — дуга, искра и т. д. концентрация нейтральных атомов очень мала, так как подавляющая часть щелочных атомов ионизуется. При температурах $5000 \pm 6000^\circ\text{K}$ имеет место почти полная ионизация. Из таблицы 11 видно, что система термов занимает по шкале энергий всего примерно 2,5 — 3,5 эв. Вследствие этого основные спектральные серии расположены в видимой и инфракрасной областях спектра. В видимой части спектра находятся и резонансные линии.

Электронное строение ионов щелочных металлов такое же, как и атомов инертных газов, поэтому электронные оболочки Li^+ , Na^+ , ... очень прочны и трудно возбудимы. Резонансные линии этих ионов лежат в далекой ультрафиолетовой области спектра. В видимой области спектра линии ионов щелочных металлов не видны даже при значительных концентрациях ионов.

Системы термов ионов изоэлектронных рядов



подобны тем, которые имеют место у щелочных атомов. Отличие состоит в увеличении масштаба системы термов примерно пропорционально квадрату заряда иона. Быстро увеличивается также относительная величина спин-орбитального расщепления.

5. Спектры меди, серебра и золота. Атомы Cu, Ag и Au в основном состоянии также имеют вне заполненных оболочек один ns -электрон. Атому Ag в периодической системе предшествует атом Pd, оболочка $4d$ которого полностью заполнена. Поэтому у Ag сравнительно легко возбуждается только внешний $5s$ -электрон и спектр полностью подобен спектрам щелочных элементов. Для Cu и Au ситуация несколько иная. Атому Cu предшествует Ni с конфигурацией $3d^9 4s^2$, а не $3d^{10}$. Это связано с отмечавшейся выше конкуренцией s - и d -состояний. Аналогичным образом, перед Au стоит Pt с конфигурацией $5d^9 6s$. Это показывает, что у Cu и Au энергии связи s - и d -электронов примерно одинаковы, поэтому наряду с возбуждением s -электрона возможно возбуждение d -электрона. Возбужденным состояниям s -электрона Cu и Au соответствуют системы термов того же типа, что и у атомов щелочных металлов. При возбуждении d -электрона возможны также новые состояния. Так, для Cu такими состояниями являются $3d^9 4s^2$, $3d^9 4sns$, $3d^9 4snp$, $3d^9 4snd$ и т. д., в общем случае — $3d^9 4snl$.

Рассмотрим одну из этих конфигураций, например $3d^9 4snp$. Для группы $3d^9$ возможен только один терм ${}^2D_{\frac{3}{2} \frac{5}{2}}$. Используя общее правило нахождения возможных термов, получаем

$$3d^9 [{}^2D] 4s [{}^1D] np \quad {}^2P_{\frac{1}{2} \frac{3}{2}}, \quad {}^2D_{\frac{3}{2} \frac{5}{2}}, \quad {}^2F_{\frac{5}{2} \frac{7}{2}};$$

$$3d^9 [{}^2D] 4s [{}^3D] np \quad {}^2P_{\frac{1}{2} \frac{3}{2}}, \quad {}^2D_{\frac{3}{2} \frac{5}{2}}, \quad {}^2F_{\frac{5}{2} \frac{7}{2}}, \quad {}^4P_{\frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{5}{2}},$$

$${}^4D_{\frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{5}{2} \frac{7}{2}}, \quad {}^4F_{\frac{3}{2} \frac{5}{2} \frac{7}{2} \frac{9}{2}}.$$

В общем случае, таким образом, возможны системы дублетных и кватертных термов. В данном случае ряд термов представляет собой обращенные мультиплеты. Так, четные дублетные термы имеют обращенный порядок расщепления, нечетные — нормальный. Наиболее глубоким термом этой системы является терм $3d^9 4s^2 {}^2D_{\frac{3}{2} \frac{5}{2}}$. Этот терм лежит примерно на $10\,000 \text{ см}^{-1}$ выше основного терма $3d^{10} 4s^2 {}^1S_{\frac{1}{2}}$.

Дипольный переход между этими термами абсолютно запрещен, так как оба эти терма четны. Поэтому терм $3d^9 4s^2 {}^2D_{\frac{3}{2} \frac{5}{2}}$ является метастабильным. Аналогичным образом, в случае Au терм $5d^9 6s^2 {}^2D_{\frac{3}{2} \frac{5}{2}}$ метастабилен.

Границы ионизации щелочноподобных систем термов Cu и Au определяются энергией основных состояний ионов $\text{Cu}^+ 3d^{10} {}^1S_0$, и $\text{Au}^+ 5d^{10} {}^1S_0$. Если же ионизация происходит за счет одного из d -электронов, то ион Cu^+ оказывается в одном из состояний $3d^9 4s^1 D_2$,

${}^3D_{1,2,3}$. Поэтому термы, связанные с возбуждением d -электрона, сходятся к границам ионизации $3d^9 4s^1 D_2$ и $3d^9 4s^3 D_{1,2,3}$. В случае Au также появляются новые границы ионизации $5d^9 4s^1 D_2$, ${}^3D_{1,2,3}$.

Наличие дополнительных систем термов приводит к тому, что спектры Си и Au значительно сложнее спектров щелочных элементов.

§ 9. Спектры щелочноземельных элементов

1. Спектр He. Двумя s -электронами сверхзаполненных оболочек обладают атомы He, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hg, Zn, Cd. Основным состоянием He является состояние $1s^2 {}^1S_0$. При возбуждении одного из s -электронов возможны две системы термов — синглетная, $S=0$, $2S+1=1$, и триплетная, $S=1$, $2S+1=3$. Замкнутая оболочка $1s^2$ чрезвычайно прочна, поэтому основной терм He лежит очень глубоко, значительно глубже, чем у водорода. Потенциал ионизации гелия больше, чем у какого-либо другого элемента, и $E_i = 24,5$ эв. Энергия связи электрона в возбужденном состоянии значительно меньше, чем в нормальном, так как второй электрон, остающийся в состоянии $1s$, в этом случае экранирует заряд ядра. Первый возбужденный уровень поэтому расположен очень высоко над нормальным $E_r \approx 20$ эв ($\lambda_r \approx 600$ Å). В приближении LS -связи переходы между триплетными и синглетными термами запрещены.

Поэтому в спектре должны наблюдаться как бы две независимые системы линий. Именно это и имеет место у He. Интеркомбинационные линии, соответствующие переходам между триплетными и синглетными термами, в спектре He практически отсутствуют. В связи с этим долгое время говорили о двух разновидностях гелия с совершенно различными спектрами — ортогелии и парагелии. Такая терминология сохранилась и до настоящего времени. Синглетную систему термов иногда называют системой термов парагелия, и триплетную — системой термов ортогелия.

В пределах каждой из систем термов правилами отбора разрешены переходы следующих типов:

$$\begin{array}{ll}
 1s^2 {}^1S_0 & - 1snp {}^1P_1, & 1s2s {}^3S_1 & - 1snp {}^3P_{0,1,2}, \\
 1s2p {}^1P_1 & - 1sns {}^1S_0, & 1s2p {}^3P_{0,1,2} & - 1sns {}^3S_1, \\
 1s2p {}^1P_1 & - 1snd {}^1D_2, & 1s2p {}^3P_{0,1,2} & - 1snd {}^3D_{1,2,3}, \\
 1s3d {}^1D_2 & - 1snf {}^1F_3, & 1s3d {}^3D_{1,2,3} & - 1snf {}^3F_{2,3,4}
 \end{array}$$

и т. д. Так же как и в спектрах щелочных элементов, эти серии часто называют главной, резкой, диффузной и фундаментальной.

Наиболее глубоким триплетным термом He является терм $1s2s {}^3S_0$. Поскольку переход $1s2s {}^3S_0 - 1s^2 {}^1S_0$ запрещен, этот терм является метастабильным.

При анализе мультиплетного расщепления триплетных термов He обращает на себя внимание резкое отклонение от правила интервалов

Ланде. Расщепление имеет обращенный порядок. Отношение интервалов примерно равно 1:14 вместо 2:1 по правилу Ланде. Наблюдаемое расхождение нельзя отнести за счет отклонения от приближения LS -связи, поскольку характерный для LS -связи запрет интеркомбинационных переходов, как это уже отмечалось выше, соблюдается. В § 19 будет показано, что это расхождение действительно обусловлено другими причинами.

Мультиплетную структуру имеют, очевидно, только линии спектра, обусловленные переходами между триплетными термами. Рассмотрим в качестве примера переходы $1s2s^3S_1 - 1snp^3P_{0,1,2}$, $1s2p^3P_{0,1,2} - 1sns^3S_1$ и $1s2p^3P_{0,1,2} - 1snd^3D_{1,2,3}$.

В первом случае все расщепление определяется тонкой структурой верхнего уровня. Это расщепление быстро убывает с увеличением n . Соответствующие линии представляют собой триплеты, однако триплетную структуру можно разрешить лишь при небольших значениях n . Наоборот, в случае перехода $1s2p^3P_{0,1,2} - 1sns^3S_1$ расщепление определяется нижним уровнем, поэтому триплетная структура не зависит от n и одинакова для всех линий этой серии. Как только что отмечалось, расщепление уровней $^3P_0^3P_1$ в 14 раз превышает расщепление уровней $^3P_1^3P_2$. Если это последнее расщепление не разрешается аппаратурой, то линии будут иметь вид дублетов.

Для линий серии $1s2p^3P_{0,1,2} - 1snd^3D_{1,2,3}$ правилами отбора по J разрешены 6 переходов $0 \rightarrow 1$; $1 \rightarrow 1, 2$; $2 \rightarrow 1, 2, 3$. Таким образом, линии этой серии представляют собой секстеты. Расщепление верхнего уровня много меньше, чем нижнего, и, кроме того, быстро убывает с увеличением n . Поэтому секстетную структуру трудно разрешить. В обычных условиях большинство линий этой серии имеют вид триплетов. Относительные интенсивности компонент рассмотренных мультиплетов можно вычислить на основании правила сумм.

Резонансная линия He $\lambda_r \approx 600 \text{ \AA}$ лежит в труднодоступной для эксперимента ультрафиолетовой области спектра. С помощью обычной спектральной аппаратуры можно исследовать только линии, соответствующие переходам между возбужденными уровнями. Ряд весьма интенсивных линий He расположен в инфракрасной области спектра. Все эти линии требуют для своего возбуждения 21—24 эв, поэтому спектр He возбуждается только в высокотемпературных источниках. Ион He полностью водородоподобен и поэтому не требует специального обсуждения.

2. Спектры щелочноземельных элементов. В основном состоянии атомы Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra имеют два s -электрона вне заполненных оболочек. Основным термом является терм 1S_0 . Заряд ядра экранируется электронами заполненных оболочек, поэтому эффективный заряд атомного остатка примерно равен двум. В данном случае, однако, электроны находятся на значительно большем расстоянии от

ядра, чем в случае He. Вследствие этого атомы щелочноземельных элементов характеризуются значительно меньшими энергиями возбуждения и ионизации, чем атом He. Величины E_r и E_i приведены в таблице 12.

Таблица 12

Потенциалы ионизации и резонансные потенциалы
для щелочноземельных атомов

Элемент	E_r	E_i	λ_r	Переход
Be	5,25	9,320	2348,612	$2s\ ^1S_0 - 2p\ ^1P_1$
Mg	4,33	7,644	2852,120	$3s\ ^1S_0 - 3p\ ^1P_1$
Ca	2,92	6,111	4226,728	$4s\ ^1S_0 - 4p\ ^1P_1$
Sr	2,68	5,692	4607,331	$5s\ ^1S_0 - 5p\ ^1P_1$
Ba	2,23	5,210	5535,484	$6s\ ^1S_0 - 6p\ ^1P_1$
Ra	2,56	5,277	4825,91	$7s\ ^1S_0 - 7p\ ^1P_1$

Так же как и в случае He, при возбуждении одного из s -электронов возникают две системы термов — синглетная и триплетная. Низший терм триплетной системы $nsnp\ ^3P_{0,1,2}$ является метастабильным. В случае щелочноземельных элементов, однако, правило отбора $\Delta S=0$ выполняется не так строго, как в случае He. В спектрах всех этих элементов наблюдаются интеркомбинационные линии, соответствующие переходам с уровней 3P_1 на основной уровень $ns^2\ ^1S_0$. Интенсивность этих линий возрастает с увеличением Z .

Терм $nsnp\ ^3P_1$, как это видно из рис. 13, на котором приведены схемы термов Be и Mg, у всех щелочноземельных атомов лежит ниже первого возбужденного синглетного терма $nsnp\ ^1P_1$. Тем не менее резонансным переходом у щелочноземельных элементов принято считать переход $ns^2\ ^1S_0 - nsnp\ ^1P_1$, так как соответствующая линия все же значительно интенсивнее интеркомбинационной. По той же причине терм $nsnp\ ^3P_1$ называют метастабильным.

Так же как и в спектрах щелочных элементов, в спектрах щелочноземельных можно выделить серии — главную, резкую, диффузную и фундаментальную. Линии, связанные с переходами между термами триплетной системы, представляют собой триплеты (главная и резкая серии) и секстеты (диффузная и фундаментальная), причем встречается как нормальный, так и обращенный порядок расщепления. Атомы щелочноземельных элементов характеризуются сравнительно небольшими энергиями возбуждения.

Помимо резонансных линий в спектрах рассматриваемых элементов сильны головные линии резкой и диффузной серий как в синглетной, так и в триплетной системе термов.

Малые значения ионизационных потенциалов рассматриваемых элементов обуславливают их легкую ионизацию. Спектры ионов щелочноземельных элементов полностью аналогичны спектрам щелочных металлов. Энергии возбуждения этих ионов относительно малы, поэтому уже в таких источниках, как дуга, линии ионов щелочноземельных элементов весьма интенсивны. Все щелочноземельные

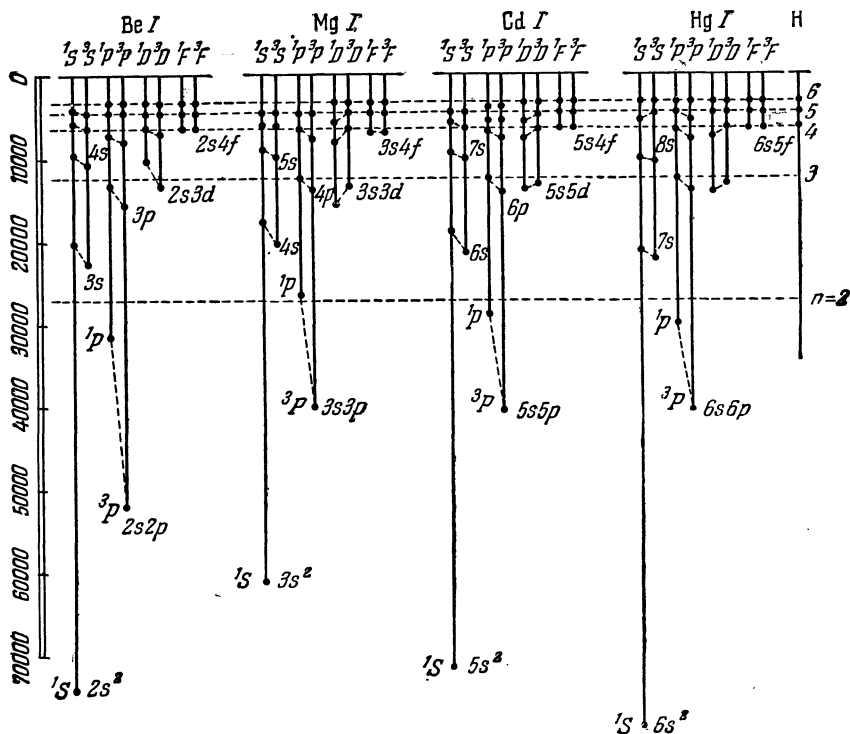


Рис. 13. Схема термов ряда элементов с основной конфигурацией $(ns)^2$.

элементы имеют так называемую смещенную систему термов, связанную с одновременным возбуждением двух электронов. Для Ca эти термы соответствуют электронным конфигурациям $3dns$, $3dnp$, $3dnd$, ..., $4npn$ и т. д. Вероятности радиационных переходов, в результате которых меняется состояние двух электронов, ничтожно малы по сравнению с одноэлектронными переходами, поэтому смещенные термы не комбинируют с термами основной системы.

3. Спектры цинка, кадмия и ртути. Элементы Zn, Cd, Hg занимают по отношению к щелочноземельным элементам такое же место, как элементы Cu, Ag, Au по отношению к щелочным элементам. Два s-электрона добавляются не к заполненной np^6 -оболочке, как

у щелочноземельных, а к nd^{10} -оболочке. Элементы Sn, Ag и Au, стоящие в таблице 7 перед Zn, Cd и Hg, соответственно имеют полностью заполненную nd -оболочку. Энергия связи nd электрона в атомах Zn, Cd, Hg значительно превышает энергию связи $(n+1)$ s -электронов, поэтому возбуждается только s -электрон. Спектры Zn, Cd, Hg, таким образом, полностью аналогичны спектрам щелочноземельных элементов. В качестве примера на рис. 13 изображена схема термов Hg. Интеркомбинационные линии в спектрах этих элементов еще сильнее, чем в спектрах щелочноземельных. Так, в спектре ртути некоторые из интеркомбинационных линий очень интенсивны.

Спектры ионов Zn^+ , Cd^+ , Hg^+ аналогичны спектрам ионов щелочноземельных элементов и нейтральных атомов щелочных металлов. В спектрах этих ионов, однако, проявляется конкуренция между s - и d -электронами. Возможно как возбуждение s -электрона, так и возбуждение d -электрона.

§ 10. Спектры элементов с *p*-валентными электронами

1. Один *p*-электрон вне заполненных оболочек. В таблице 7 впервые *p*-электрон встречается у атома В — конфигурация $1s^2 2s^2 2p$. Основные конфигурации того же типа, т. е. один *p*-электрон вне заполненных оболочек, имеют также атомы Al, Ga, In, Tl.

Основным термом всех этих атомов является дублетный терм ${}^2P_{\frac{1}{2}}$, причем уровень ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ расположен ниже уровня ${}^2P_{\frac{3}{2}}$. Дипольные радиационные переходы между уровнями ${}^2P_{\frac{1}{2}}$, ${}^2P_{\frac{3}{2}}$ запрещены, так как оба эти уровня относятся к одной электронной конфигурации и поэтому обладают одинаковой четностью. Таким образом, уровень ${}^2P_{\frac{3}{2}}$ является метастабильным.

Расстояние между уровнями ${}^2P_{\frac{1}{2}}$, ${}^2P_{\frac{3}{2}}$ быстро возрастает с увеличением порядкового номера элемента. У В оно составляет всего 16 см^{-1} , а у Tl — 7793 см^{-1} . Резонансным уровнем В является уровень $3s^2 S_{\frac{1}{2}}$, поэтому резонансная линия представляет собой дублет с расщеплением 16 см^{-1} (переходы $2p^2 P_{\frac{1}{2}} - 3s^2 S_{\frac{1}{2}}$ и $2p^2 P_{\frac{3}{2}} - 3s^2 S_{\frac{1}{2}}$).

Поскольку это расщепление определяется нижним уровнем, такую же структуру имеют и остальные линии, соответствующие переходам $2p^2 P_{\frac{1}{2}} - ns^2 S_{\frac{1}{2}}$.

Дипольными правилами отбора разрешены также переходы $2p^2 P_{\frac{1}{2}} - nd^2 D_{\frac{3}{2}}$, которым соответствует серия триплетных линий:

${}^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2D_{\frac{3}{2}}$, ${}^2P_{\frac{3}{2}} - {}^2D_{\frac{3}{2}}$, ${}^2P_{\frac{3}{2}} - {}^2D_{\frac{5}{2}}$. Наиболее длинноволновую линию этой серии дает переход $2p {}^2P_{\frac{1}{2}} - 3d {}^2D_{\frac{3}{2}}$. Напомним, что состояние $2d$ невозможно, так как $n \geq l + 1$.

Для остальных атомов рассматриваемой изоэлектронной последовательности Al, Ga, ... ближайшими к основному состоянию $np {}^2P_{\frac{1}{2}}$ ($n \geq 3$) будут состояния $nd {}^2D_{\frac{3}{2}}$ и $(n+1)s {}^2S_{\frac{1}{2}}$. Во всех случаях ниже расположен уровень $(n+1) {}^2S_{\frac{1}{2}}$, который и является резонансным.

Расстояние между основным и резонансным уровнями с увеличением n быстро уменьшается, поэтому с увеличением порядкового номера элемента резонансные линии перемещаются в длинноволновую область спектра. Одновременно растет расщепление резонансной линии. Как уже отмечалось выше, у Tl одна компонента резонансной линии расположена в видимой области, а вторая в ультрафиолетовой. При столь больших расщеплениях становится существенным отклонение от LS -связи.

Потенциалы ионизации, резонансные потенциалы и длины волн резонансных линий для рассматриваемых атомов приведены в таблице 13.

Таблица 13

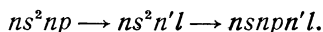
Потенциалы ионизации и резонансные потенциалы атомов с p -валентным электроном

Элемент	Основной терм	Резонансный терм	E_i	E_r	$\lambda, \text{Å}$
B	$2p {}^2P_{1/2}$	$3s {}^2S_{1/2}$	8,29	4,94	2497; 2498
Al	$3p {}^2P_{1/2}$	$4s {}^2S_{1/2}$	5,98	3,13	3944; 3961
Ga	$4p {}^2P_{1/2}$	$5s {}^2S_{1/2}$	6,00	3,06	4033; 4172
In	$5p {}^2P_{1/2}$	$6s {}^2S_{1/2}$	5,79	3,01	4102, 4511
Tl	$6p {}^2P_{1/2}$	$7s {}^2S_{1/2}$	6,11	3,27	3776; 5350

Помимо рассмотренных термов возможен также ряд других, соответствующих возбуждению одного из s -электронов, т. е. принадлежащих конфигурациям типа $nsnpn'l$, например $nsnp^2$, $nsnpn's$, $nsnpn'd$ и т. д. Для трех электронов полный спин S может иметь два значения, $\frac{1}{2}$ и $\frac{3}{2}$. Соответственно возможны дублетные и квартетные термы. Эти дополнительные термы сходятся к пределу, который

определяется энергией соответствующего иона в возбужденном состоянии $nsnp$.

Конфигурацию $nsnpn'l$ можно получить из основной конфигурации ns^2np , возбуждая два электрона:



Соответственно можно считать, что приближенно энергии состояний $ns^2n'l$ и $nsnpn'l$ отличаются на энергию возбуждения $E' = E(nsnp) - E(ns^2)$. Из этого следует, что термы конфигурации $nsnpn'l$ сдвинуты вверх относительно термов конфигурации $ns^2n'l$ примерно на величину E' . Как отмечалось выше, такие термы называются смещенными.

Основной конфигурацией ионов B^+ , Al^+ , ... является конфигурация того же типа, что и у щелочноземельных элементов, т. е. конфигурация ns^2 . Поэтому спектры таких ионов аналогичны спектрам щелочноземельных элементов.

2. Конфигурация p^2 . Два эквивалентных p -электрона сверх заполненных оболочек встречаются в основных конфигурациях элементов C, Si, Ge, Sn, Pb. Конфигурация p^2 дает три терма: 1S_0 , 1D_2 и $^3P_{0,1,2}$ (см. таблицу 4). В соответствии с правилом Гунда основным термом является терм максимальной мультиплетности, т. е. терм 3P . Поскольку в данном случае p -оболочка заполнена менее чем наполовину, уровни $J=0, 1, 2$ расположены в нормальном порядке, т. е. ниже всех лежит уровень $J=0$. Дипольные переходы между термами 1S_0 , 1D_2 и основным термом запрещены правилами отбора по четности. Поэтому термы $np^2\ ^1S_0$ и $np^2\ ^1D_2$ являются метастабильными. У атомов рассматриваемого типа возможно возбуждение либо одного из p -электронов, либо одного из s -электронов. В первом случае получаем электронные конфигурации типа $ns^2npn'l$ (синглетные и триплетные термы), во втором — конфигурации типа $nsnp^2n'l$ (синглетные, триплетные и квинтетные термы).

Рассмотрим в качестве примера схему термов углерода, показанную на рис. 14. Основным состоянием атома C является состояние $2s^22p^2\ ^3P_0$. К этой конфигурации относятся также метастабильные термы 1S_0 и 1D_2 .

Резонансными уровнями атома углерода являются уровни $2s^22p3s\ ^1P_1$ и $^3P_{0,1,2}$. Терм 1P_1 может комбинировать с термами 1S_0 и 1D_2 основной конфигурации, терм 3P — с термом 3P .

Отметим, что в данном случае резонансные уровни не являются самыми низкими возбужденными уровнями. Несколько ниже их расположен уровень $2s2p^3\ ^5S_2$. В приближении LS -связи переходы с этого уровня на основной уровень запрещены правилом отбора $\Delta S=0$. На самом деле линии такого типа были обнаружены в спектре углерода. Интенсивность этих линий очень мала. Именно по этой причине резонансными уровнями принято считать уровни конфигурации $2s^22p3s$.

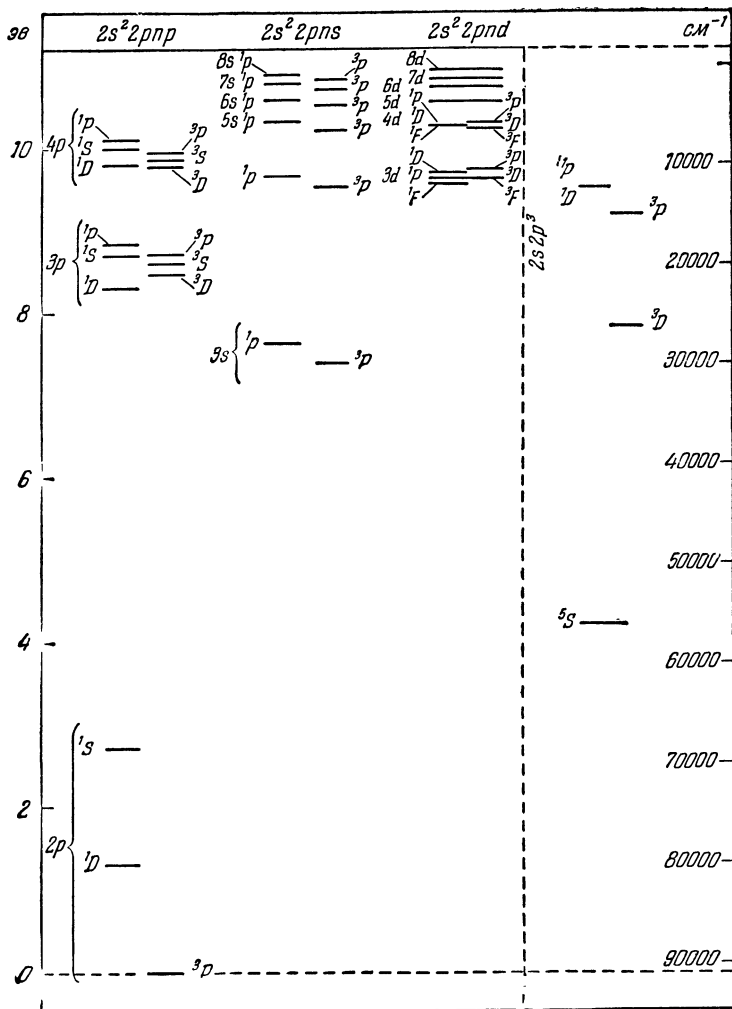


Рис. 14. Схема термов углерода.

Возбуждение резонансных уровней требует сравнительно больших энергий ($E_r \sim 7,5 \text{ эв}$), поэтому спектр углерода принадлежит к числу относительно трудновозбуждаемых.

В основном аналогичный вид имеют схемы термов Si, Ge, Sn, Pb. Энергия возбуждения резонансных термов этих атомов несколько ниже, чем у углерода. Так, для Si E_r составляет примерно около 5 эв, поэтому резонансные линии Si лежат в удобной для работы ультрафиолетовой области спектра.

Для тяжелых атомов рассматриваемой изоэлектронной последовательности наблюдается заметное отступление от *LS*-связи и переход к связи типа *jj*.

Ионы C^+ , Si^+ , ... имеют основную конфигурацию того же типа, что и B, Al, ..., т. е. ns^2np . Соответственно спектры этих ионов аналогичны спектрам элементов B, Al, ...

3. Конфигурация p^3 . Конфигурацию такого типа имеют атомы N, P, As, Sb, Bi в основном состоянии. Этой конфигурации соответствуют термы 2P , 2D и 4S . В соответствии с правилом Гунда нормальным термом является терм 4S . Уровни 2P и 2D метастабильны. Среди термов возбужденных конфигураций $np^2n'l$ с термами основной конфигурации могут комбинировать лишь четные термы. Такие термы дают, например, конфигурации $np^2n's$, $np^2n'd$. Возможна также четная конфигурация $nsnp^4$, соответствующая возбуждению одного из электронов группы ns^2 .

Рассмотрим в качестве примера схему термов N. Основным термом N является терм $2p^3\ ^4S_{3/2}$, а резонансным — терм $2p^2\ [^1P] 3s\ ^4P$.

Остальные термы конфигурации $2p^2 3s$, а именно $2p^2\ [^1S] 3s\ ^2S$, $2p^2\ [^1D] 3s\ ^2D$ и $2p^2\ [^3P] 3s\ ^2P$, с основным термом комбинировать не могут вследствие запрета интеркомбинационных переходов. Эти термы могут комбинировать только с метастабильными термами $2p^3\ ^2P$, $2p^3\ ^2D$. На самом деле запрет $\Delta S = 0$ в спектре N не является абсолютно строгим, и часть интеркомбинационных линий наблюдается.

Резонансный потенциал азота сравнительно высок и составляет примерно 10 эв, поэтому переходы между термами основной и первой возбужденной конфигурации дают линии в вакуумной ультрафиолетовой области спектра.

Остальные возбужденные уровни N лежат в сравнительно узкой области энергий. Переходам между этими уровнями соответствуют линии, лежащие в видимой и инфракрасной областях спектра. Термы азота сходятся к трем границам ионизации, которые соответствуют трем возможным термам основной конфигурации иона N^+ — $2p^2\ ^1S_0$, $2p^2\ ^1D_2$ и $2p^2\ ^3P_{0,1,2}$. Различие в энергиях состояний $2p^2\ ^3P_0$, $2p^2\ ^3P_1$ и $2p^2\ ^3P_2$ мало существенно, и его можно не учитывать. Возможна также ионизация за счет одного из *s*-электронов.

Аналогичное строение имеют системы термов остальных элементов рассматриваемого ряда. При этом при увеличении порядкового номера элемента значения E_r и E_i быстро уменьшаются. Так, для Р большая часть линий, соответствующих переходам между уровнями основной конфигурации $3p^3$ и первой возбужденной конфигурации $3p^24s$ расположена в удобной для работы ультрафиолетовой области спектра.

4. Конфигурация p^4 . К числу элементов с основной конфигурацией np^4 относятся элементы О, S, Se, Те, Ро. Конфигурация p^4 дает те же термы, что и конфигурация p^2 . Отличие состоит лишь в обращенном порядке мультиплетной структуры. Поэтому основным термом, так же как и в случае конфигурации p^2 , является терм 3P , но основным уровнем оказывается не уровень 3P_0 , а уровень 3P_2 .

Возбужденные уровни соответствуют конфигурациям $np^3n's$, $np^3n'p$, $np^3n'd$, ... У кислорода известен также терм $2s2p^5^3P$, соответствующий возбуждению одного из $2s$ -электронов.

Энергия возбуждения наиболее низких возбужденных термов кислорода составляет около 9 эв. Соответствующие линии лежат в вакуумной ультрафиолетовой области. В видимую область спектра попадают линии, связанные с переходами между возбужденными состояниями. Ион кислорода в основном состоянии имеет ту же электронную конфигурацию, что и атом С. Соответственно в схеме термов кислорода можно выделить ряд систем, сходящихся к различным границам ионизации $2p^3^4S$, $2p^3^2D$ и $2p^3^2P$ (13,55 эв, 16,86 эв и 18,54 эв).

Системы термов S, Se, Те, Ро имеют примерно тот же вид, что и в случае кислорода. При увеличении порядкового номера элемента, так же как и в ряду азота, значения E_r и E_i снижаются. Так, для S $E_r = 6,6$ эв. Эта закономерность имеет простой физический смысл. Всем элементам рассматриваемого ряда соответствует примерно одинаковый заряд ядра. Вместе с тем в элементах с большим порядковым номером электрон в среднем находится дальше от ядра.

5. Конфигурация p^5 . Конфигурацию такого типа имеют галоиды F, Cl, Br, J, At. Конфигурация np^5 дает только один терм $^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}$.

Опять отличие от конфигурации np состоит в обращении порядка мультиплетного расщепления. При возбуждении, так же как и в предыдущих случаях, возможны несколько границ ионизации. Значения E_r и E_i для галоидов очень велики, так как остальные np -электроны практически не экранируют заряд атомного остатка и $Z_{эфф} \approx 4$. Так, для F $E_r = 12,9$ эв и $E_i = 17,42$ эв; для Cl $E_r = 9,16$ эв и $E_i = 13,01$ эв. Резонансные линии лежат в вакуумной ультрафиолетовой области спектра. Переходы между возбужденными состояниями дают линии в видимой и инфракрасной областях спектра.

6. Конфигурация p^6 . Последнюю группу элементов, имеющих p -оптические электроны, составляют инертные газы Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Шесть p -электронов образуют полностью заполненную оболочку, поэтому основным состоянием является состояние 1S_0 . Энергия связи p -электронов в атомах инертных газов больше, чем в атомах галогенов; $Z_{эфф} \approx 5$. Вследствие этого потенциалы ионизации и резонансные потенциалы очень велики и являются наибольшими во всей периодической системе элементов. Возбужденные уровни, так же как и в случае галогенов, лежат в сравнительно узкой области энергий. Поэтому основные линии спектров этих элементов лежат в вакуумной ультрафиолетовой области спектров (переходы на основной уровень) и в видимой и инфракрасной областях (переходы между возбужденными уровнями).

Для возбужденных состояний атомов инертных газов реализуется довольно своеобразный тип связи. Возбужденные состояния получаются при переходе одного из np -электронов в состояния $n's$, $n'p$, $n'd$, ... Энергия связи электрона $n'l$ намного меньше, чем энергия связи p -электронов (для электрона $n'l$ $Z_{эфф} \approx 1$ и для p -электронов $Z_{эфф} \approx 4$), и в среднем этот электрон находится на сравнительно большом расстоянии от остальных электронов атомного остатка, в том числе и от электронов p -оболочки. Поэтому спин-орбитальное взаимодействие электронов атомного остатка больше, чем электростатическое взаимодействие этих электронов с возбужденным электроном. В соответствии с этим уровни атомов благородных газов удобно классифицировать по следующей схеме.

Атомный остаток характеризуется квантовыми числами L , S и j , где L — орбитальный момент атомного остатка, S — спин атомного остатка и j — полный момент атомного остатка.

При учете электростатического взаимодействия возбужденного электрона с электронами атомного остатка состояние $LSjl$ дает ряд уровней, каждый из которых характеризуется квантовым числом K , соответствующим моменту $K = j + l$.

Наконец, спин-орбитальное взаимодействие возбужденного электрона приводит к расщеплению каждого уровня $LSjlK$ на ряд J -компонент. Через J по-прежнему обозначается полный момент атома, причем $J = K \pm 1/2$.

При классификации по этой схеме уровень характеризуется набором квантовых чисел $LSjlKJ$. Обычно используется следующее обозначение:

$${}^{2S+1}L_n l [K]_J.$$

Рассмотрим в качестве примера конфигурации $np^5 n's$ и $np^5 n'p$. В первом случае имеем 4 уровня $np^5 {}^2P_{3/2} n's \left[\frac{3}{2} \right]_{2,1}$; $np^5 {}^2P_{1/2} n's \left[\frac{1}{2} \right]_{1,0}$.

Одну пару уровней $J=2,1$ дает терм ${}^2P_{\frac{3}{2}}$ атомного остатка и одну пару — терм ${}^2P_{\frac{1}{2}}$. Во втором случае исходными термами также являются термы ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ и ${}^2P_{\frac{3}{2}}$. Теперь, однако,

$$K = j + l, j + l - 1, \dots, |j - l|$$

может принимать следующие значения:

при

$$j = \frac{1}{2} \quad K = \frac{1}{2}, \frac{3}{2},$$

при

$$j = \frac{3}{2} \quad K = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}.$$

Поэтому имеем следующие уровни:

$$\begin{aligned} np^5 {}^2P_{\frac{3}{2}} n'p \left[\frac{1}{2} \right]_{0,1}, \quad np^5 {}^2P_{\frac{3}{2}} n'p \left[\frac{3}{2} \right]_{1,2}, \\ np^5 {}^2P_{\frac{3}{2}} n'p \left[\frac{5}{2} \right]_{2,3}, \quad np^5 {}^2P_{\frac{1}{2}} n'p \left[\frac{3}{2} \right]_{1,2}, \\ np^5 {}^2P_{\frac{1}{2}} n'p \left[\frac{1}{2} \right]_{0,1}. \end{aligned}$$

В данном случае имеется, очевидно, две границы ионизации, которые можно обозначить (${}^2P_{\frac{3}{2}}$) и (${}^2P_{\frac{1}{2}}$).

Описанный выше тип связи получил название jl -связи. Для этого типа связи характерны следующие группировки уровней. Расстояние между уровнями $LSjK$ и $LSjK'$ значительно меньше расстояния между уровнями $LSjK$ и $L'S'j'K$, относящимися к различным состояниям атомного остатка. Расщепление уровня $LSjK$ по J мало по сравнению с расстоянием между уровнями $LSjK$ и $LSjK'$.

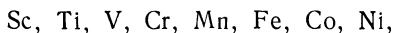
Поскольку каждый уровень $LSjK$ вследствие спин-орбитального взаимодействия расщепляется на две компоненты $J = K \pm 1/2$, система термов по своей структуре напоминает систему дублетных термов щелочных элементов. Отличие состоит лишь в том, что теперь K может принимать полуцелые значения, а J — целые. В случае же LS -связи конфигурациям p^5l соответствуют синглеты и триплеты.

Связь типа jl проявляется и в спектрах некоторых других атомов, для сильно возбужденных состояний, когда один из электронов находится в среднем на большом расстоянии от атомного остатка. Одним из примеров такого типа является спектр Cu II^1).

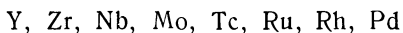
¹) G. R a s a h, Phys. Rev. **61**, 587, 1942.

§ 11. Спектры элементов с незаполненными d - и f -оболочками

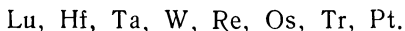
1. Элементы с незаполненными d -оболочками. Оболочки $3d$, $4d$ и $5d$ заполняются соответственно в элементах группы железа



группы палладия



и группы платины



Как уже отмечалось выше, при заполнении d -оболочек имеет место своеобразная конкуренция между d - и s -состояниями.

В результате у некоторых из перечисленных элементов основной конфигурацией является конфигурация $nd^{k+1}(n+1)s$ (Cr — $3d^54s$; Mo — $4d^55s$) или даже nd^{k+2} (Pd — $4d^{10}$) вместо $nd^k(n+1)s^2$.

Для большинства атомов рассматриваемых групп электронным конфигурациям $nd^k(n+1)s^2$, $nd^{k+1}(n+1)s$ и nd^{k+2} соответствуют сравнительно близкие уровни энергии, причем порядок, в котором эти уровни расположены, различен для разных атомов.

Электронным конфигурациям, содержащим несколько d -электронов, соответствует большое число термов, часть которых имеет высокую мультиплетность. Например, для конфигурации $3d^4s$ имеем 16 термов 1PDFGH , 3PDFGH , 3PF , 5PF и 38 уровней. Вследствие этого спектры рассматриваемых элементов характеризуются чрезвычайным богатством линий.

Поскольку уровни первых возбужденных конфигураций и основной конфигурации сравнительно близки, в видимой и ультрафиолетовой областях спектров элементов с d -оптическими электронами имеется большое число линий. Характерной особенностью спектров этих элементов является также отсутствие в них сильно выраженных интенсивных линий, подобных тем, которые имеются в спектрах щелочных и щелочноземельных элементов. Эта особенность, очевидно, связана с тем, что к каждой электронной конфигурации относится большое число уровней и переходы между уровнями двух конфигураций дают очень большое число линий спектра.

Роль резонансных линий для каждого элемента играет, как правило, сравнительно большая группа линий. Близко расположенные уровни конфигураций $nd^k(p+1)s^2$, $nd^{k+1}(n+1)s$ и nd^{k+2} имеют одинаковую четность, так как и d - и s -состояния четны, поэтому дипольные переходы между этими уровнями невозможны. Ближайшей нечетной конфигурацией, как правило, оказывается конфигурация, полученная возбуждением одного из nd - или $(n+1)s$ -электронов в состояние $(n+1)p$.

Рассмотрим в качестве примера спектр железа. Основной конфигурацией атома Fe является конфигурация $3d^6 4s^2$. Этой конфигурации соответствуют термы 1SDFGI , ${}^3PDFGH^5D$. Согласно правилу

Гунда основным термом является терм ${}^5D_{4, 3, 2, 1, 0}$. Поскольку в данном случае число d -электронов больше половины максимально возможного, мультиплетное расщепление имеет обращенный порядок, самым низким уровнем является уровень 5D_4 . Наиболее низкие возбужденные термы принадлежат конфигурации $3d^7 4s$:

$$3d^7 [{}^4F] 4s {}^5F_{3, 4, 3, 2, 1}; \quad 3d^7 [{}^4F] 4s {}^3F_{4, 3, 2}; \quad 3d^7 [{}^4P] 4s {}^5P_{3, 2, 1} \text{ и т. д.}$$

Всего к конфигурации $3d^7 4s$ относятся 16 термов. Все эти термы четны и поэтому метастабильны. Самым низким нечетным термом является терм $3d^6 4s [{}^6D] 4p {}^7D_{5, 4, 3, 2, 1}$. Этот терм, однако, имеет мультиплетность 7, тогда как мультиплетность основного терма равна 5. Поэтому резонансным переходом является переход

$$3d^6 4s {}^5D_{4, 3, 2, 1, 0} - 3d^6 4s [{}^6D] 4p {}^5D_{4, 3, 2, 1, 0}.$$

Резонансный терм $3d^6 4s [{}^6D] 4p {}^5D^0$ может комбинировать также с самым низким возбужденным термом $3d^7 [{}^4F] 4s {}^5F$. Соответствующие линии также могут быть названы резонансными.

Другими, наиболее низкими нечетными термами мультиплетности 5 являются термы $3d^6 4s [{}^6D] 4p {}^5F^0$ и $3d^7 [{}^4F] 4p {}^5F^0$.

Вследствие нерегулярности заполнения d -оболочки для рассматриваемых элементов нет такого строгого соответствия между спектрами элементов, занимающих одинаковые места в разных периодах, как это имеет место для элементов с s -оптическими электронами.

2. Элементы с незаполненными f -оболочками. Основные конфигурации, содержащие f -оптические электроны, имеют в шестом периоде лантаниды Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, и в седьмом периоде актиниды Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf. Хотя основные конфигурации лантана ($5d^6 s^2$) и актиния ($6d^7 s^2$) и не содержат f -электронов, эти элементы принято рассматривать вместе с остальными редкоземельными элементами.

Спектры элементов с f -оптическими электронами еще сложнее и богаче линиями, чем спектры элементов с d -оптическими электронами. Это связано с тем, что электронные конфигурации, содержащие f -электроны, дают чрезвычайно большое число термов и уровней. Так, например, конфигурация f^7 дает 119 термов мультиплетности 2, 4, 6, 8 и 327 уровней. Для конфигураций, содержащих группу f^k , а также s -, p -, d -электроны, число термов может увеличиться до нескольких тысяч, а число уровней — превысить 10^4 .

В настоящее время спектры лантанидов и особенно актинидов изучены очень неполно. Обилие линий сильно затрудняет изучение спектров. Кроме того, потенциалы ионизации и резонансные потенциалы этих элементов невелики. Поэтому уже в дуге наряду со спектрами нейтральных атомов в значительной мере представлены спектры ионов.

По своему характеру спектры лантанидов можно разбить на две группы: к первой группе относятся спектры элементов La (не принадлежащего, как указывалось выше, к группе редких земель, но рассматриваемого обычно вместе с ними), Eu, стоящего в середине ряда, и Tu и Yb, расположенных в конце ряда. Ко второй группе относятся спектры Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er. Спектры первой группы элементов беднее линиями, нежели спектры элементов второй группы, и содержат группы более или менее интенсивных линий. При этом спектр La содержит сравнительно мало линий, а спектры Eu, Tu и Yb явно подразделяются на сравнительно простой спектр, состоящий из более интенсивных линий, и более сложный спектр, состоящий из менее интенсивных линий. Спектры второй группы элементов очень богаты линиями, причем группы интенсивных линий в этих спектрах нет. Эти спектры также можно подразделить на две подгруппы — у элементов Sm, Gd, Dy, Ho, Er есть, хотя и нерезко выраженное, распадение спектра на простой и сложный, у элементов же Ce, Pr, Nd, Pm, Tb такого разделения нет. Подобное различие в виде спектров обусловлено изменением прочности связи электронов $4f$, $5d$ и $6s$, определяющих положение низких термов, при переходе от одного элемента к другому. Простота спектра La объясняется отсутствием в его невозбужденной конфигурации f -электронов. Простота спектра Eu (основная конфигурация $4f^7 6s^2$) объясняется тем, что уровень максимальной мультиплетности ${}^8S_{7/2}^0$ лежит значительно глубже остальных уровней конфигурации f^7 . Практически, уровень ${}^8S_{7/2}^0$ лежит совершенно изолированно от остальных низких уровней, и, таким образом, атом Eu как бы обладает синглетным нормальным уровнем. При возбуждении атома наиболее легко возбуждается один из 6 s -электронов при неизменной f^7 -конфигурации.

Таким образом, спектр Eu напоминает двухэлектронный спектр Ba; при возбуждении одного из $4f$ -электронов получается сложный спектр. Примерно также объясняется и относительная простота спектров Tu, Yb.

Каждая из конфигураций $4f^{13}$ (Tu), $4f^{14}$ (Yb) дает всего один терм, соответственно 2F , 1S . Ближайшие возбужденные состояния этих атомов соответствуют возбуждению одного из $6s$ -электронов и поэтому также являются сравнительно простыми.

Значительно большая сложность спектров Ce, Pr, Nd, Pm, Tb связана с тем, что большое число уровней конфигурации $4f^{k-1}5d$ и $4f^k$ расположено сравнительно близко к основному. У гадолиния и самария основные термы лежат на большем расстоянии от остальных термов основной конфигурации. У элементов Dy, Ho, Er уровни конфигурации $4f^{k-1}5d$ лежат значительно выше уровней конфигурации $4f^k$. Это приводит к некоторому упрощению спектров Gd, Sm, Dy, Ho, Er.

В соответствии со сказанным принято подразделять спектры лантанидов по сложности на группы: 1 (наиболее простые), 2а (промежуточной сложности) и 2б (наиболее сложные). Это подразделение приводится в таблице 14.

Таблица 14

**Классификация спектров редких земель
по сложности**

Элемент	Нормальная конфигурация	Основной терм	Группа спектра по сложности
57 Лантан La	$5d6s^2$	2D	1
58 Церий Ce	$4f^26s^2$	3H	2б
59 Празеодим Pr	$4f^36s^2$	4I	2б
60 Неодим Nd	$4f^46s^2$	5I	2б
61 Прометий Pm	$4f^56s^2$	6H	2б
62 Самарий Sm	$4f^66s^2$	7F	2а
63 Европий Eu	$4f^76s^2$	8S	1
64 Гадолиний Gd	$4f^75d6s^2$	8D	2а
65 Тербий Tb	$4f^86s^2$	6H	2б
66 Диспрозий Dy	$4f^{10}6s^2$	5I	2а
67 Гольмий Ho	$4f^{11}6s^2$	4I	2а
68 Эрбий Er	$4f^{12}6s^2$	3H	2а
69 Тулий Tm	$4f^{13}6s^2$	2F	1
70 Иттербий Yb	$4f^{14}6s^2$	1S	1

Ионизация атомов группы лантанидов соответствует отрыву одного электрона $6s$; вторая ионизация — отрыву второго электрона $6s$. Потенциалы ионизации невелики. Энергия первой ионизации для элементов, для которых она смогла быть определена по спектроскопическим данным, лежит вблизи 6 эв, а энергия второй ионизации — вблизи 12 эв. Следует ожидать, что и остальные элементы рассматриваемой группы имеют примерно те же энергии первой и второй ионизации. Спектр иона редкоземельного элемента, как легко видеть,

не похож на спектр нейтрального атома элемента, предшествующего ему в периодической системе.

Спектры актинидов изучены значительно меньше. Наиболее полные данные имеются для тория, урана, плутония и актиния. Можно ожидать, что в спектрах этих элементов проявляются примерно те же закономерности, что и в спектрах лантанидов. Так же как и в случае лантанидов, не все из элементов группы актиния имеют одинаково сложные спектры. Примером элементов с очень сложными спектрами являются U и Th. Спектры этих элементов представляют собой даже при использовании спектральной аппаратуры с большой разрешающей силой сплошную сетку близких по интенсивности линий.

ЧАСТЬ II
ТЕОРИЯ АТОМНЫХ СПЕКТРОВ

ГЛАВА IV
УГЛОВЫЕ МОМЕНТЫ¹⁾

§ 12. Оператор углового момента. Сложение моментов

1. Орбитальный момент. В классической механике сохранение углового момента связано со свойством изотропии пространства. Аналогичным образом в квантовой механике определение оператора углового момента основано на инвариантности гамильтониана системы относительно поворотов системы как целого. При повороте на бесконечно малый угол $\delta\varphi$ вокруг оси, направленной по единичному вектору \mathbf{n} , радиус-вектор частицы получает приращение

$$\delta\mathbf{r} = [\mathbf{n}\mathbf{r}] \delta\varphi, \quad (12.1)$$

а произвольная функция координат $\psi(\mathbf{r})$ переходит в функцию

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{r}) + \delta\mathbf{r}\nabla\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) + \delta\varphi [\mathbf{n}\mathbf{r}] \nabla\psi(\mathbf{r}) = \\ &= \psi(\mathbf{r}) + \delta\varphi\mathbf{n} [\mathbf{r}\nabla] \psi(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (12.2)$$

Таким образом, оператор орбитального момента частицы

$$\mathbf{L} = -i[\mathbf{r}\nabla] \quad (12.3)$$

связан с оператором бесконечно малого поворота

$$R = 1 + \delta\varphi\mathbf{n} [\mathbf{r}\nabla] \quad (12.4)$$

соотношением

$$R = 1 + i\delta\varphi \cdot \mathbf{n}\mathbf{L}. \quad (12.5)$$

¹⁾ Подробное изложение вопросов, затронутых в настоящей главе, можно найти в работах: [Л. Л.; К. Ш.; R II; R III]; А. Эдмондс, Угловые моменты в квантовой механике, сборник «Деформация атомных ядер», ИЛ, 1958; A. E d m o n d s, Angular Momentum in Quantum Mechanics—Princeton University Press, 1957; U. F a n o, G. R a s a h, Irreducible Tensorial Sets, New York, 1959; М. Р о у з, Поля мультиполей, ИЛ, 1957; Г. Я. Л ю б а р с к и й, Теория групп и ее применение в физике, Гостехиздат, 1957; А. П. Ю ц и с, И. Б. Л е в и н с о н и В. В. В а н а г а с, Математический аппарат теории момента количества движения, Вильнюс, 1960; Б. Ф. Б е й м а н, Лекции по применению теории групп в ядерной спектроскопии, Физматгиз, 1961.

Перечислим основные свойства оператора L , вытекающие из (12.4), (12.5).

Для компонент L имеем

$$\begin{aligned} L_x &= -i \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), & L_y &= -i \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ L_z &= -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (12.6)$$

или в сферических координатах

$$\left. \begin{aligned} L_z &= -i \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ L_x + iL_y &= e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ L_x - iL_y &= e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \end{aligned} \right\} \quad (12.7)$$

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = - \left\{ \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\}. \quad (12.8)$$

Используя (12.6), можно получить следующие перестановочные соотношения:

$$[L_x, L_y] = iL_z, \quad [L_y, L_z] = iL_x, \quad [L_z, L_x] = iL_y, \quad (12.9)$$

$$[L_x, L^2] = [L_y, L^2] = [L_z, L^2] = 0. \quad (12.10)$$

Из некоммутативности операторов L_x, L_y, L_z следует, что компоненты момента не могут иметь одновременно определенные отличные от нуля значения (напомним, что таким свойством обладают лишь коммутирующие операторы). Вместе с тем, каждая из компонент момента может иметь определенное значение одновременно с квадратом момента. Обычно рассматривают состояния, в которых определены квадрат момента и его z -компонента.

Собственными функциями операторов L^2, L_z являются сферические функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, определенные выше формулами (1.14), (1.15), причем

$$\left. \begin{aligned} L^2 Y_{lm} &= l(l+1) Y_{lm}, \\ L_z Y_{lm} &= m Y_{lm}, \\ (L_x + iL_y) Y_{lm} &= \sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_{l, m+1}, \\ (L_x - iL_y) Y_{lm} &= \sqrt{(l+m)(l-m+1)} Y_{l, m-1}, \end{aligned} \right\} \quad (12.11)$$

где

$$\left. \begin{aligned} l &= 0, 1, 2, \dots \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \end{aligned} \right\} \quad (12.12)$$

В ряде случаев удобно ввести функции

$$C_m^l(l, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(l, \varphi), \quad (12.13)$$

нормированные условием

$$\int C_m^{l*}(\theta, \varphi) C_m^l(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{4\pi}{2l+1} \cdot \delta_{ll'} \cdot \delta_{mm'}. \quad (12.14)$$

Преимущество функций (12.13) состоит в том, что известная теорема сложения сферических гармоник

$$P_l(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2), \quad (12.15)$$

где ω — угол между направлениями $\theta_1, \varphi_1; \theta_2, \varphi_2$, для функций C_m^l приобретает особенно простой вид

$$\begin{aligned} P_l(\cos \omega) &= \sum_m C_m^{l*}(\theta_1, \varphi_1) C_m^l(\theta_2, \varphi_2) = \\ &= \sum_m (-1)^m C_m^l(\theta_1, \varphi_1) C_m^l(\theta_2, \varphi_2). \end{aligned} \quad (12.16)$$

В дальнейшем мы будем пользоваться также обозначением C_{lm} для функций (12.13).

2. Общее определение оператора углового момента. В общем случае можно определить оператор углового момента J , подчинив его компоненты J_x, J_y, J_z перестановочным соотношениям того же типа, что и (12.9):

$$[J_x, J_y] = iJ_z; \quad [J_y, J_z] = iJ_x; \quad [J_z, J_x] = iJ_y. \quad (12.17)$$

Такое определение является наиболее общим.

Орбитальный момент (12.3) представляет собой специальный тип углового момента, связанный с движением частицы массы $m \neq 0$. Все перечисленные выше свойства орбитального момента можно получить непосредственно из (12.17). Вместе с тем определению (12.17) удовлетворяют угловые моменты других типов, например спин электрона и момент количества движения электромагнитного поля, которые нельзя представить в виде (12.3). В отличие от (12.3) соотношение (12.5) имеет общий характер. При бесконечно малом повороте $n \delta\varphi$ волновая функция системы с моментом J преобразуется по закону

$$\Psi' = (1 + i \delta\varphi nJ) \Psi. \quad (12.18)$$

С помощью перестановочных соотношений (12.17) можно показать, что собственные значения операторов J^2 и J_z равны соответственно $J(J+1)$ и M

$$J^2 \Psi_{JM} = J(J+1) \Psi_{JM}, \quad J_z \Psi_{JM} = M \Psi_{JM}, \quad (12.19)$$

причем

$$\left. \begin{aligned} J &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots, \\ M &= J, J-1, J-2, \dots \end{aligned} \right\} \quad (12.20)$$

Таким образом, в общем случае J может принимать как целые, так и полуцелые значения.

Из (12.17) также следует

$$(J_x + iJ_y) \Psi_{JM} = \sqrt{(J-M)(J+M+1)} \Psi_{JM+1}, \quad (12.21)$$

$$(J_x - iJ_y) \Psi_{JM} = \sqrt{(J+M)(J-M+1)} \Psi_{JM-1} \quad (12.22)$$

и

$$\left. \begin{aligned} \langle JM+1 | J_x | JM \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{(J-M)(J+M+1)}, \\ \langle JM-1 | J_x | JM \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{(J+M)(J-M+1)}, \\ \langle JM+1 | J_y | JM \rangle &= -\frac{i}{2} \sqrt{(J-M)(J+M+1)}, \\ \langle JM-1 | J_y | JM \rangle &= \frac{i}{2} \sqrt{(J+M)(J-M+1)}. \end{aligned} \right\} \quad (12.23)$$

Соотношения (12.17)—(12.22) являются естественным обобщением (12.11), (12.12).

В общем случае собственные функции операторов J^2 , J_z не являются ни сферическими функциями (последние определены только для целых значений J), ни вообще функциями переменных θ , φ . Именно функциями такого типа являются собственные функции оператора спина электрона.

3. Спин электрона. Экспериментальные данные показывают, что z -компонента собственного углового момента электрона — спина s может принимать лишь два значения $\pm \frac{1}{2}$. Отсюда следует, что $s = \frac{1}{2}$ и собственное значение квадрата спина равно $s(s+1) = \frac{3}{4}$.

Положив в (12.23) $J = s = \frac{1}{2}$, $M = \mu$, получаем

$$\left. \begin{aligned} \langle \frac{1}{2} \mu | s_x | \frac{1}{2} \mu' \rangle &= \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sigma_x, \\ \langle \frac{1}{2} \mu | s_y | \frac{1}{2} \mu' \rangle &= \begin{pmatrix} 0 & -i/2 \\ i/2 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sigma_y, \\ \langle \frac{1}{2} \mu | s_z | \frac{1}{2} \mu' \rangle &= \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sigma_z. \end{aligned} \right\} \quad (12.24)$$

Здесь σ_x , σ_y , σ_z — спиновые матрицы Паули (см. § 25).

В нерелятивистской теории наличие у электрона собственного углового момента, не связанного с движением электрона в пространстве, можно описать введением дополнительной спиновой переменной λ . В состоянии с заданным значением z -компоненты спина μ

$$\psi_{s\mu} = \psi(\mathbf{r}) q_{s\mu}(\lambda). \quad (12.25)$$

Переменная λ , в отличие от координаты электрона \mathbf{r} , дискретна и принимает лишь два значения $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, причем

$$\left. \begin{aligned} q_{s\mu=1/2} &= \delta_{\lambda, 1/2}, \\ q_{s\mu=-1/2} &= \delta_{\lambda, -1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (12.26)$$

Первая из функций (12.26) описывает состояние, в котором z -компонента спина равна $\frac{1}{2}$, а вторая — состояние, в котором z -компонента спина равна $-\frac{1}{2}$.

В дальнейшем совокупность трех координат \mathbf{r} и спиновой переменной λ будет обозначаться посредством ξ , причем интегрирование по $d\xi$ будет означать интегрирование по $d\mathbf{r}$ и суммирование по λ .

$$\int d\xi = \sum_{\lambda=-1/2}^{1/2} \int d\mathbf{r}. \quad (12.27)$$

Так,

$$\int \psi^* \varphi d\xi = \sum_{\lambda} \int \psi^*(\mathbf{r}, \lambda) \varphi(\mathbf{r}, \lambda) d\mathbf{r}. \quad (12.28)$$

4. Сложение двух моментов. Задача сложения моментов \mathbf{J}_1 , \mathbf{J}_2 двух взаимодействующих систем состоит в нахождении собственных значений операторов

$$\mathbf{J}^2 = (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2. \quad (12.29)$$

$$J_z = J_{1z} + J_{2z} \quad (12.30)$$

и их собственных функций Ψ_{JM} , если известны собственные значения операторов \mathbf{J}_1^2 , J_{1z} , \mathbf{J}_2^2 , J_{2z} и функции $\Psi_{J_1 M_1}$, $\Psi_{J_2 M_2}$. Из (12.30) следует, что проекция полного момента M однозначно определяется значениями M_1 и M_2

$$M = M_1 + M_2. \quad (12.31)$$

Возможные значения J можно найти следующим образом. Число M_1 может принимать одно из $(2J_1 + 1)$ значений

$$M_1 = J_1, J_1 - 1, J_1 - 2, \dots, -J_1.$$

Аналогичным образом M_2 может иметь одно из $2J_2 + 1$ значений

$$M_2 = J_2, J_2 - 1, \dots, -J_2.$$

Комбинируя всеми возможными способами различные M_1 и M_2 состояния, получим $(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)$ значений M , сведенные в таблицу 15.

Ряд значений M в этой таблице повторяется несколько раз в соответствии с тем, сколькими способами данное значение может

Таблица 15

$M_1 \backslash M_2$	J_1	J_1-1	J_1-2	$-J_1+1$	$-J_1$
J_2	J_1+J_2	J_1+J_2-1	J_1+J_2-2	J_2-J_1+1	J_2-J_1
J_2-1	J_1+J_2-1	J_1+J_2-2	J_1+J_2-3	J_2-J_1	J_2-J_1-1
J_2-2	J_1+J_2-2	J_1+J_2-3	J_1+J_2-4	J_2-J_1-1	J_2-J_1-2
...
...
$-J_2+1$	J_1-J_2+1	J_1-J_2	J_1-J_2-1	$-J_1-J_2+2$	$-J_1-J_2+1$
$-J_2$	J_1-J_2	J_1-J_2-1	J_1-J_2-2	$-J_1-J_2+1$	$-J_1-J_2$

быть получено. Так, значение $M=J_1+J_2$ можно получить только одним способом, а именно при сложении $M_1=J_1$ и $M_2=J_2$. Значение $M=J_1+J_2-1$ можно получить двумя способами: $M=J_1-1$, $M_2=J_2$ и $M_1=J_1$, $M_2=J_2-1$. Значение $M=J_1+J_2-2$ — тремя способами: $M_1=J_1-2$, $M_2=J_2$, $M_1=J_1-1$, $M_2=J_2-1$; $M_1=J_1$, $M_2=J_2-2$ и т. д. Максимальное значение M равно J_1+J_2 . С другой стороны,

$$M=J, J-1, J-2, \dots, -J,$$

поэтому можно утверждать, что среди возможных значений J имеется значение J_1+J_2 . К этому значению момента необходимо отнести еще состояния $M=J_1+J_2-1, J_1+J_2-2, \dots, -|J_1-J_2|$. Все эти состояния выделены в таблице рамкой. Среди оставшихся значений M имеется еще одно значение J_1+J_2-1 . Это показывает, что среди возможных значений J есть J_1+J_2-1 . К этому значению момента нужно отнести еще состояния $M=J_1+J_2-2, J_1+J_2-3, \dots, -|J_1+J_2-1|$. Продолжая эти рассуждения, нетрудно получить

$$J=J_1+J_2, J_1+J_2-1, \dots, |J_1-J_2|. \quad (12.32)$$

Представим собственные функции Ψ_{JM} операторов J^2, J_z в виде разложения по функциям

$$\Psi_{M_1 M_2} = \Psi_{J_1 M_1} \cdot \Psi_{J_2 M_2}. \quad (12.33)$$

В соответствии с (12.31) в этом разложении могут присутствовать только функции $\Psi_{M_1 M_2}$ с $M_1 + M_2 = M$, поэтому

$$\Psi_{JM} = \sum_{M=M_1+M_2} C_{M_1 M_2}^J \cdot \Psi_{M_1 M_2}. \quad (12.34)$$

Коэффициенты разложения $C_{M_1 M_2}^J$, для которых будет использовано также обозначение

$$C_{M_1 M_2}^J = (J_1 J_2 M_1 M_2 | J_1 J_2 J M), \quad (12.35)$$

носят название коэффициентов Клебша — Гордана. Основные свойства этих коэффициентов обсуждаются в § 13.

Поскольку функции Ψ_{JM} и $\Psi_{M_1 M_2}$ ортогональны и нормированы, преобразование, обратное (12.34), имеет вид

$$\Psi_{M_1 M_2} = \sum_{J \geq M} C_{M_1 M_2}^{J*} \cdot \Psi_{JM}. \quad (12.36)$$

Суммирование в (12.36) проводится по всем значениям J , совместным с (12.32) и удовлетворяющим условию $J \geq M = M_1 + M_2$. В общем случае в правой части (12.36) представлен целый ряд различных значений J .

Вероятность того или иного значения J в состоянии $J_1 J_2 M_1 M_2$ равна $|C_{M_1 M_2}^J|^2$. Обратное, если задан набор чисел J_1, J_2, J, M , т. е. рассматриваются состояния системы, в которых определенные значения наряду с моментами каждой из систем имеют также полный момент и его z -компонента, то не определены M_1 и M_2 . Можно лишь утверждать, что $M_1 + M_2 = M$. Вероятность определенных значений M_1, M_2 при заданных значениях J, M определяется квадратом модуля соответствующего коэффициента в разложении волновой функции $\Psi_{J_1 J_2 J M}$ по функциям $\Psi_{J_1 J_2 M_1 M_2}$.

Рассмотрим в качестве примера сложение орбитального момента и спина. В соответствии с (12.32) полный момент электрона

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \quad (12.37)$$

может иметь два значения

$$j = l \pm \frac{1}{2}.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \Psi_{j m_j} &= \sum_{m+\mu=m_j} C_{m\mu}^j \Psi_{m\mu} = \sum_{\mu} C_{m_j-\mu, \mu}^j \Psi_{m_j-\mu, \mu} = \\ &= C_{m_j-1/2, 1/2}^j \Psi_{l, m_j-1/2} \cdot q_{s, 1/2} + C_{m_j+1/2, -1/2}^j \Psi_{l, m_j+1/2} \cdot q_{s, -1/2}. \end{aligned}$$

Значения коэффициентов $C_{m\mu}^j = \left(l \frac{1}{2} m\mu \mid l \frac{1}{2} j m_j \right)$ приводятся в § 13.

Окончательно

$$\left. \begin{aligned} j = l + \frac{1}{2} \quad \Psi_{jm_j} &= \sqrt{\frac{l + m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1}} \Psi_{l, m_j - 1/2} q_{s, 1/2} + \\ &+ \sqrt{\frac{l - m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1}} \Psi_{l, m_j + 1/2} q_{s, -1/2}, \\ j = l - \frac{1}{2} \quad \Psi_{jm_j} &= \sqrt{\frac{l - m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1}} \Psi_{l, m_j - 1/2} q_{s, 1/2} + \\ &+ \sqrt{\frac{l + m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1}} \Psi_{l, m_j + 1/2} q_{s, -1/2}. \end{aligned} \right\} (12.38)$$

Выражения (12.38) позволяют найти вероятность определенных значений $m\mu$ при заданных значениях jm_j . Например, при $l = 1$, $j = \frac{3}{2}$, $m_j = \frac{1}{2}$ вероятность значений $m = 0$, $\mu = \frac{1}{2}$ и $m = 1$, $\mu = -\frac{1}{2}$ равна соответственно

$$\frac{l + m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1} = \frac{2}{3}, \quad \frac{l - m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1} = \frac{1}{3}.$$

При $l = 0$ полный момент целиком определяется спином $j = s = 1/2$. В этом случае из (12.38) следует очевидный результат: при $m_j = 1/2$ вероятность значений $\mu = 1/2$ и $\mu = -1/2$ равна соответственно 1 и 0. Наоборот, при $m_j = -1/2$ возможно лишь одно значение $\mu = -\frac{1}{2}$.

В дальнейшем об описании системы с помощью волновых функций $\Psi_{J_1 J_2 J M}$ и $\Psi_{J_1 J_2 M_1 M_2}$ мы будем говорить как о различных представлениях состояний системы, или просто о JM -представлении и $M_1 M_2$ -представлении. Аналогичным образом можно говорить о различных представлениях состояний произвольной системы. В общем случае под γ -представлением мы будем понимать описание системы волновыми функциями Ψ_γ , где γ — полный набор квантовых чисел, характеризующих определенное состояние системы. В соответствии с этой терминологией о матрице оператора F , вычисленной с помощью функций Ψ_γ , мы будем говорить как о γ -представлении оператора, а о функциях Ψ_γ — как о базисе представления.

5. Сложение трех и более моментов. При сложении двух моментов J_1 и J_2 величины J и M полностью определяют состояние системы. Это связано с тем, что полное число квантовых чисел, характеризующих состояние системы, остается неизменным. Величины

$J_1 J_2 JM$, так же как и $J_1 J_2 M_1 M_2$, составляют полный набор. При сложении нескольких моментов это уже не имеет места. Одним и тем же значениям JM может соответствовать целый ряд различных состояний системы. Необходимо поэтому специально уточнить способ сложения моментов. Покажем это на примере сложения трех моментов J_1, J_2, J_3 .

Проведем сложение моментов двумя различными способами. В первом случае сложим сначала J_1 и J_2 , а потом добавим J_3 . Согласно (12.32) сложение J_1 и J_2 дает

$$J' = J_1 + J_2, \quad J_1 + J_2 - 1, \dots, |J_1 - J_2|; \quad M' = M_1 + M_2.$$

Добавляя затем к каждому из полученных значений J' момент J_3 , получаем

$$J = J' + J_3, \quad J' + J_3 - 1, \dots, |J' - J_3|; \quad M = M' + M_3 = M_1 + M_2 + M_3.$$

Во втором случае сложим сначала J_2 и J_3

$$J'' = J_2 + J_3, \quad J_2 + J_3 - 1, \dots, |J_2 - J_3|; \quad M'' = M_2 + M_3,$$

а затем J_1 и J''

$$J = J_1 + J'', \quad J_1 + J'' - 1, \dots, |J'' - J_1|; \quad M = M'' + M_1 = M_1 + M_2 + M_3.$$

Обозначим волновые функции состояний, полученных обоими способами посредством $\Psi_{JM}(J_1 J_2 [J'] J_3)$ и $\Psi_{JM}(J_1; J_2 J_3 [J''])$. Очевидно, что в общем случае

$$\Psi_{JM}(J_1 J_2 [J'] J_3) \neq \Psi_{JM}(J_1; J_2 J_3 [J'']).$$

Еще одну схему сложения моментов мы получим, если одновременно изменим и последовательность, и порядок сложения моментов:

$$\Psi_{JM}(J_1 J_2 [J'] J_3) \neq \Psi_{JM}(J_1 J_3 [J''] J_2).$$

Переход от одной схемы сложения моментов к другой

$$\Psi_{JM}(J_1; J_2 J_3 [J'']) = \sum_{J'} (J_1 J_2 [J'] J_3 | J_1, J_2 J_3 [J'']) \Psi_{JM}(J_1 J_2 [J'] J_3),$$

$$\Psi_{JM}(J_1 J_3 [J''] J_2) = \sum_{J'} (J_1 J_2 [J'] J_3 | J_1 J_3 [J''] J_2) \Psi_{JM}(J_1 J_2 [J'] J_3)$$

определяется так называемыми коэффициентами W Рака

$$(J_1 J_2 [J'] J_3 | J_1, J_2 J_3 [J'']) = \sqrt{(2J' + 1)(2J'' + 1)} W(J_1 J_2 J_3; J' J''), \quad (12.39)$$

$$(J_1 J_2 [J'] J_3 | J_1 J_3 [J''] J_2) = \sqrt{(2J' + 1)(2J'' + 1)} W(J' J_3 J_2 J''; J J_1). \quad (12.40)$$

Коэффициенты Рака W , представляющие собой функции шести аргументов, играют очень важную роль в теории сложных спектров. Как будет показано ниже, с этими коэффициентами приходится иметь дело при решении самых различных задач. Обсуждение свойств этих коэффициентов, а также формулы, необходимые для их вычисления, содержатся в § 13.

В рассмотренном случае сложения трех моментов задание двух чисел J и M недостаточно для полного описания состояний системы. Необходимо задать еще значение суммы каких-либо двух моментов, например J' или J'' . Полный набор в этом случае будет составлять совокупность квантовых чисел $J_1 J_2 [J'] J_3 JM$ или $J_1, J_2 J_3 [J''] JM$.

Аналогичным образом при сложении большего числа моментов для полного описания состояния необходимо наряду с JM задать еще значения моментов подсистем из двух частиц, трех частиц и т. д. Например, в случае четырех частиц состояние можно характеризовать набором квантовых чисел $J_1 J_2 [J'] J_3 [J''] J_4 JM$.

Возможны, конечно, и другие схемы сложения моментов. Например,

$$J_1 J_2 [J']; J_3 J_4 [J''] JM, \quad J_1; J_2 J_3 [J'] J'' J_4 JM \text{ и т. д.}$$

Наибольший интерес представляют две схемы сложения орбитальных моментов и спинов электронов: схема LS -связи

$$l_1 l_2 [L], \quad s_1 s_2 [S] JM \quad (12.41)$$

и схема jj -связи

$$l_1 s_1 [j_1] l_2 s_2 [j_2] JM. \quad (12.42)$$

В случае (12.41) имеем

$$\left. \begin{aligned} L &= l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|, \\ S &= 0, 1, \\ J &= L + S, \quad L + S - 1, \dots, |L - S|, \\ \Psi_{LM_L} &= \sum_{M_1 + M_2 = M_L} C_{m_1 m_2}^L \Psi_{m_1} \Psi_{m_2}, \\ \Psi_{SM_S} &= \sum_{\nu_1 + \nu_2 = M_S} C_{\nu_1 \nu_2}^S q_{\nu_1} q_{\nu_2}, \\ \Psi_{JM} &= \sum_{M_L + M_S = M} C_{M_L M_S}^J \Psi_{LM_L} \Psi_{SM_S}, \end{aligned} \right\} \quad (12.43)$$

и в случае (12.42)

$$\left. \begin{aligned} j_1 &= l_1 + \frac{1}{2}, \quad l_1 - \frac{1}{2}, \\ j_2 &= l_2 + \frac{1}{2}, \quad l_2 - \frac{1}{2}, \\ J &= j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|, \\ \Psi_{j_1 m_{j_1}} &= \sum_{m_1 + \nu_1 = m_{j_1}} C_{m_1 \nu_1}^{j_1} \Psi_{m_1} q_{\nu_1}, \\ \Psi_{j_2 m_{j_2}} &= \sum_{m_2 + \nu_2 = m_{j_2}} C_{m_2 \nu_2}^{j_2} \Psi_{m_2} q_{\nu_2}, \\ \Psi_{JM} &= \sum_{m_{j_1} + m_{j_2} = M} C_{M_{j_1} M_{j_2}}^J \Psi_{j_1 M_{j_1}} \Psi_{j_2 M_{j_2}}. \end{aligned} \right\} \quad (12.44)$$

6. Векторная модель. Полученные выше правила сложения моментов (12.31)—(12.33) можно наглядно интерпретировать с помощью так называемой «векторной модели». Все возможные значения \mathbf{J} можно получить, складывая по обычным правилам векторного сложения векторы \mathbf{J}_1 и \mathbf{J}_2 с целыми и полуцелыми длинами при условии, что длина суммарного вектора $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ также может принимать только целые значения ($J_1 + J_2$ — целое число) или только полуцелые ($J_1 + J_2$ — полуцелое число).

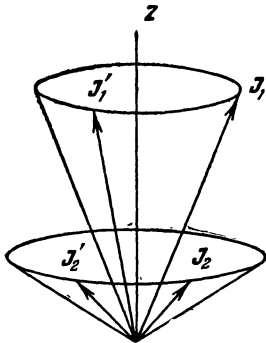


Рис. 15. Сложение моментов по правилам векторной модели.

Векторная модель позволяет также наглядно истолковать отмеченную выше неоднозначность в сложении квантовомеханических моментов. Задание длины вектора и его z -компоненты M недостаточно для однозначного определения ориентации вектора в пространстве. Данному значению z -компоненты момента соответствует совокупность направлений, образующих, как это показано на рис. 15, коническую поверхность с осью z . Сложению квантовомеханических моментов в рамках векторной модели соответствует сложение двух векторов, произвольным образом расположенных на соответствующих конических поверхностях. Легко видеть, что, складывая векторы $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2; \mathbf{J}'_1 \mathbf{J}'_2; \mathbf{J}'_1 \mathbf{J}'_2$ и т. д. изображенные на рис. 15, можно получить различные результаты, хотя векторы $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}'_1$, а также $\mathbf{J}_2, \mathbf{J}'_2$ имеют одинаковую длину и одно и то же значение z -компоненты.

Векторная модель часто используется в теории спектров для наглядной интерпретации результатов, полученных методами квантовой механики. В частности, терминология, принятая в теории атомных спектров, в целом ряде случаев базируется на наглядных представлениях векторной модели. Необходимо, однако, иметь в виду, что векторная модель есть не больше, как способ описания, основанный на наглядной аналогии.

В качестве иллюстрации покажем, каким образом формулируются на языке векторной модели ограничения, налагаемые принципом Паули. Рассмотрим для примера два эквивалентных p -электрона. В этом случае разрешены термы ${}^1S, {}^3P, {}^1D$. Этим термам соответствуют следующие значения операторов:

$$L_1 L_2 = \frac{1}{2} \{L^2 - L_1^2 - L_2^2\} = \frac{1}{2} \{L(L+1) - 4\}$$

и

$$s_1 s_2 = \frac{1}{2} \{S^2 - s_1^2 - s_2^2\} = \frac{1}{2} \left\{ S(S+1) - \frac{3}{2} \right\},$$

$$\begin{aligned}
 {}^1S \quad l_1 l_2 &= -2 \quad s_1 s_2 = -\frac{3}{4}, \\
 {}^3P \quad l_1 l_2 &= -1 \quad s_1 s_2 = \frac{1}{4}, \\
 {}^1D \quad l_1 l_2 &= 1 \quad s_1 s_2 = -\frac{3}{4}.
 \end{aligned}
 \tag{12.45}$$

Легко проверить, что (12.45) эквивалентно соотношению

$$(l_1 l_2)^2 + (l_1 l_2) + 2(s_1 s_2) - \frac{1}{2} = 0. \tag{12.46}$$

Условие (12.46) и является формулировкой принципа Паули для двух эквивалентных p -электронов на языке векторной модели. При заданной взаимной ориентации векторов l_1 и l_2 взаимная ориентация спинов s_1 и s_2 не произвольна, а однозначно определяется соотношением (12.46). Если складывать векторы l_1 , l_2 и s_1 , s_2 по общим правилам векторной модели, подчинив их условию (12.46), то получим термы 1S , 3P , 1D . Для двух эквивалентных d -электронов соотношение, аналогичное (12.46), имеет значительно более сложный вид. В этом случае

$$(l_1 l_2)^4 - 6(l_1 l_2)^3 + 13(l_1 l_2)^2 + 90(l_1 l_2) + 72(s_1 s_2) - 18 = 0. \tag{12.47}$$

Общей формулировки принципа Паули на языке векторной модели, справедливой для любых l , не существует. Совершенно очевидно, что соотношения (12.46), (12.47) нельзя получить из каких-либо наглядных соображений, минуя квантовомеханические вычисления.

§ 13. Коэффициенты векторного сложения моментов

1. Коэффициенты Клебша — Гордана и связанные с ними коэффициенты. В этом разделе будут перечислены основные свойства коэффициентов Клебша — Гордана

$$C_{m_1 m_2}^i = (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m) \tag{13.1}$$

и связанных с ними коэффициентов — коэффициентов V Рака

$$V(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) \tag{13.2}$$

и $3j$ -символов Вигнера

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix}. \tag{13.3}$$

Как будет видно из дальнейшего, эти коэффициенты встречаются при решении ряда задач и играют важную роль в теории атомных спектров.

Коэффициентами Клебша — Гордана называются коэффициенты разложения собственных функций операторов $J_1^2 J_2^2 J_z^2$ ($J = J_1 + J_2$) по собственным функциям операторов $J_1^2 J_2^2 J_z^2$

$$\Psi_{j_1 j_2 j m} = \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m) \Psi_{j_1 m_1 j_2 m_2}, \quad (13.4)$$

Эти коэффициенты определены для целых и полуцелых значений аргументов и отличны от нуля, если выполнены два условия

$$m_1 + m_2 = m, \quad (13.5)$$

$$j = j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|. \quad (13.6)$$

Разности чисел $j_1 - m_1$, $j_2 - m_2$, $j - m$, а также сумма $j_1 + j_2 + j$ — целые числа. Условие (13.6) часто называют условием треугольника и обозначают посредством $\Delta(j_1 j_2 j)$. Согласно этому условию любое из чисел j_1 , j_2 , j больше или равно разности двух других и меньше или равно сумме двух других.

Коэффициенты V Рака и $3j$ -символы связаны с коэффициентами Клебша — Гордана следующим соотношением:

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m) = (-1)^{-i_1 + i_2 - m} \sqrt{2j+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}, \quad (13.7)$$

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m) = (-1)^{i+m} \sqrt{2j+1} V(j_1 j_2 j; m_1 m_2 - m), \quad (13.8)$$

$$V(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) = (-1)^{-i_1 + i_2 + i} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix}^{-1}. \quad (13.9)$$

Согласно (13.7) и (13.8) коэффициенты (13.2) (13.3) отличны от нуля при выполнении условия (13.6) и несколько видоизмененного условия (13.5)

$$m_1 + m_2 + m = 0.$$

Главное достоинство коэффициентов V и особенно $3j$ -символов состоит в том, что они обладают значительно более высокой симметрией, чем коэффициенты Клебша — Гордана. Для $3j$ -символов имеют место следующие соотношения симметрии:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} j_2 & j & j_1 \\ m_2 & m & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j & j_1 & j_2 \\ m & m_1 & m_2 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 + i_2 + i} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j \\ m_2 & m_1 & m \end{pmatrix} = \\ &= (-1)^{j_1 + i_2 + i} \begin{pmatrix} j_1 & j & j_2 \\ m_1 & m & m_2 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 + i_2 + i} \begin{pmatrix} j & j_2 & j_1 \\ m & m_2 & m_1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (13.10)$$

¹⁾ Из (13.7), (13.8) следует, что

$$V(j_1 j_2 j; m_1 m_2 - m) = (-1)^{-j - i_1 + i_2 - 2m} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix}.$$

Поскольку $j - m$ — целое число, $2j - 2m$ чётно и соотношения (13.7), (13.8) эквивалентны (13.9).

Таким образом, четная перестановка столбцов $3j$ -символа не меняет его значения; нечетная — умножает исходное значение на $(-1)^{j_1+j_2+i}$. Кроме того,

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+i} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ -m_1 & -m_2 & -m \end{pmatrix}. \quad (13.11)$$

Используя (13.7)–(13.9), нетрудно получить соотношения, аналогичные (13.10), (13.11) и для коэффициентов (13.1), (13.2). В частности, из (13.7)–(13.10) следует

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m) = (-1)^{j_1+j_2-i} (j_2 j_1 m_2 m_1 | j_2 j_1 j m). \quad (13.12)$$

$3j$ -символы подчиняются следующим условиям ортогональности:

$$\sum_{i, m} (2j+1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}, \quad (13.13)$$

$$\sum_{m_1 m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ m_1 & m_2 & m' \end{pmatrix} = \frac{1}{2j+1} \delta_{jj'} \delta_{mm'}. \quad (13.14)$$

Аналогичные соотношения согласно (13.7)–(13.9) имеют место и для коэффициентов (13.1), (13.2). Так,

$$\sum_{i, m} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m) (j_1 j_2 j m | j_1 j_2 m_1' m_2') = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}, \quad (13.15)$$

$$\sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m) (j_1 j_2 j' m' | j_1 j_2 m_1 m_2) = \delta_{jj'} \delta_{mm'}. \quad (13.16)$$

При вычислении коэффициентов Клебша — Гордана возникает неоднозначность в выборе фаз. Все последующие формулы соответствуют такому определению фаз (совпадающему с принятым в [К. Ш.]), при котором коэффициенты Клебша — Гордана действительны.

При $j_2 = 0$ из определения коэффициентов Клебша — Гордана (13.4) следует

$$(j_1 \ 0 \ m_1 \ 0 | j_1 \ 0 \ j m) = \delta_{jj_1} \delta_{mm_1}, \quad (13.17)$$

$$V(j_1 \ 0 \ j; \ m_1 \ 0 \ m) = (-1)^{-i+m} (2j+1)^{-1/2} \delta_{jj_1} \delta_{-r_1, m}, \quad (13.18)$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & 0 & j \\ m_1 & 0 & m \end{pmatrix} = (-1)^{i_1-m} (2j+1)^{-1/2} \delta_{jj_1} \delta_{-m, m}. \quad (13.19)$$

Общие формулы, определяющие численные значения коэффициентов векторного сложения моментов, крайне громоздки и неудобны для вычислений. В тех случаях, когда один из аргументов $j_1 j_2 j$ равен $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2, можно воспользоваться формулами, приведенными ниже¹⁾.

¹⁾ Формулы для коэффициентов Клебша — Гордана приводятся в работах: $j_2 = \frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2 [К. Ш.]; $j_2 = \frac{5}{2}$ — R. Satio, M. Morita, Progr. Theor. Phys. 13, 540, 1955; $j_2 = 3$ — D. Falkoff, G. Colladay, R. Sells,

Отметим, что при проведении конкретных вычислений удобно переходить к $3j$ -символам и оперировать непосредственно с ними. По этой причине ниже приводится сводка ряда формул для $3j$ -символов. Переход к соответствующим выражениям для коэффициентов Клебша—Гордана и V -коэффициентам с помощью формул (13.7)—(13.9) не представляет труда. Поэтому формулы для коэффициентов Клебша—Гордана приводятся только для $j_2 = \frac{1}{2}$.

2. Сводка формул для $3j$ -символов. Общая формула для $3j$ -символов приобретает сравнительно простой вид в следующих случаях:

$$j = j_1 + j_2$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_1 + j_2 \\ m_1 & m_2 & m_1 - m_2 \end{pmatrix} =$$

$$= (-1)^{j_1 - j_2 + m_1 + m_2} \sqrt{\frac{(2j_1)!(2j_2)!(j_1 + j_2 + m_1 + m_2)!(j_1 + j_2 - m_1 - m_2)!}{(2j_1 + 2j_2 + 1)!(j_1 + m_1)!(j_1 - m_1)!(j_2 + m_2)!(j_2 - m_2)!}}, \quad (13.20)$$

$$m_1 = j_1$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j_1 - j_1 - m & m & m \end{pmatrix} =$$

$$= (-1)^{-j_1 + j_2 + m} \sqrt{\frac{(2j_1)! (-j_1 + j_2 + j)! (j_1 + j_2 + m)! (j - m)!}{(j_1 + j_2 + j + 1)!(j_1 - j_2 + j)!(j_1 + j_2 - j)! (-j_1 + j_2 - m)!(j + m)!}}, \quad (13.21)$$

$$m_1 = m_2 = m = 0$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^g \sqrt{\frac{(2g - 2j_1)!(2g - 2j_2)!(2g - 2j)!}{(2g + 1)!}} \times$$

$$\times \frac{g!}{(g - j_1)!(g - j_2)!(g - j)!}, \quad (13.22)$$

если $j_1 + j_2 + j = 2g$, g — целое число,

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0, \quad (13.23)$$

если $j_1 + j_2 + j = 2g + 1$.

Для значений $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2$ общая формула дает:

$$j = 0$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & 0 \\ m_1 & m_2 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{-j_2 - m_2} \frac{\delta_{j_1, j_2} \delta_{m_1, -m_2}}{\sqrt{(2j_1 + 1)}}, \quad (13.24)$$

$$j = \frac{1}{2}$$

$$\begin{pmatrix} j + \frac{1}{2} & j & \frac{1}{2} \\ m & -m - \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = (-1)^{j - m - \frac{1}{2}} \left[\frac{j - m + \frac{1}{2}}{(2j + 2)(2j + 1)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (13.25)$$

Canad. J. Phys. 30, 253—256, 1952. Численные значения коэффициентов Клебша—Гордана вплоть до значений $j = \frac{9}{2}$, $j_1 \leq j_2 \leq j$ можно найти в таблицах А. Саймона, сборник «Деформация атомных ядер», ИЛ, 1958.

Из этой формулы следует для $\left(j_1 \frac{1}{2} m_1 m_2 \left| j_1 \frac{1}{2} j m \right. \right)$:

$j \backslash m_2$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$j_1 + \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$	$\sqrt{\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$
$j_1 - \frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$	$\sqrt{\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}}$

(13.26)

$$j = 1$$

$$j+1, j, 1$$

$$\begin{pmatrix} j+1 & j & 1 \\ m & -m-1 & 1 \end{pmatrix} = (-1)^{-j-m-1} \left\{ \frac{(j-m)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+2)(2j+1)} \right\}^{\frac{1}{2}};$$

$$\begin{pmatrix} j+1 & j & 1 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m-1} \left\{ \frac{(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+3)(j+1)(2j+1)} \right\}^{\frac{1}{2}},$$

$$j, j, 1$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m-1 & 1 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \left\{ \frac{(j-m)(j+m+1)}{(j+1)(2j+1)2j} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (13.27)$$

$$\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \frac{m}{\{(2j+1)(j+1)j\}^{\frac{1}{2}}},$$

$$j = \frac{3}{2}$$

$$j + \frac{3}{2}, j, \frac{3}{2}$$

$$\begin{pmatrix} j + \frac{3}{2} & j & \frac{3}{2} \\ m & -m - \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \end{pmatrix} =$$

$$= (-1)^{j-m+\frac{1}{2}} \left\{ \frac{\left(j - m - \frac{1}{2} \right) \left(j - m + \frac{1}{2} \right) \left(j - m + \frac{3}{2} \right)}{(2j+4)(2j+3)(2j+2)(2j+1)} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (13.28)$$

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} j+\frac{3}{2} & j & \frac{3}{2} \\ m & -m-\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \\ & = (-1)^{j-m+\frac{1}{2}} \left\{ \frac{3 \left(j-m+\frac{1}{2} \right) \left(j-m+\frac{3}{2} \right) \left(j+m+\frac{3}{2} \right)}{(2j+4)(2j+3)(2j+2)(2j+1)} \right\}^{\frac{1}{2}}, \\ & j+\frac{1}{2}, j, \frac{3}{2} \\ & \begin{pmatrix} j+\frac{1}{2} & j & \frac{3}{2} \\ m & -m-\frac{3}{2} & \frac{3}{2} \end{pmatrix} = \\ & = (-1)^{j-m-\frac{1}{2}} \left\{ \frac{3 \left(j-m-\frac{1}{2} \right) \left(j-m+\frac{1}{2} \right) \left(j+m+\frac{3}{2} \right)}{(2j+3)(2j+2)(2j+1)2j} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (13.29) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} j+\frac{1}{2} & j & \frac{3}{2} \\ m & -m-\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \\ & = (-1)^{j-m-\frac{1}{2}} \left(j+3m+\frac{3}{2} \right) \left\{ \frac{j-m+\frac{1}{2}}{(2j+3)(2j+2)(2j+1)2j} \right\}^{\frac{1}{2}}, \\ & j=2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & j+2, j, 2 \\ & \begin{pmatrix} j+2 & j & 2 \\ m & -m-2 & 2 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \left\{ \frac{(j-m-1)(j-m)(j-m+1)(j-m+2)}{(2j+5)(2j+4)(2j+3)(2j+2)(2j+1)} \right\}^{\frac{1}{2}}, \\ & \begin{pmatrix} j+2 & j & 2 \\ m & -m-1 & 1 \end{pmatrix} = 2(-1)^{j-m} \left\{ \frac{(j+m+2)(j-m+2)(j-m+1)(j-m)}{(2j+5)(2j+4)(2j+3)(2j+2)(2j+1)} \right\}^{\frac{1}{2}}, \\ & \quad \quad \quad (13.30) \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} j+2 & j & 2 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \left\{ \frac{6(j+m+2)(j+m+1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+5)(2j+4)(2j+3)(2j+2)(2j+1)} \right\}^{\frac{1}{2}},$$

$$\begin{aligned} & j+1, j, 2 \\ & \begin{pmatrix} j+1 & j & 2 \\ m & -m-2 & 2 \end{pmatrix} = 2(-1)^{j-m+1} \left\{ \frac{(j-m-1)(j-m)(j-m+1)(j+m+2)}{(2j+4)(2j+3)(2j+2)(2j+1)2j} \right\}^{\frac{1}{2}}, \\ & \begin{pmatrix} j+1 & j & 2 \\ m & -m-1 & 1 \end{pmatrix} = \\ & = (-1)^{j-m+1} 2(j+2m+2) \left\{ \frac{(j-m+1)(j-m)}{(2j+4)(2j+3)(2j+2)(2j+1)2j} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (13.31) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} j+1 & j & 2 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} &= (-1)^{j-m+1} 2m \left\{ \frac{6(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+4)(2j+3)(2j+2)(2j+1)2j} \right\}^{\frac{1}{2}}, \\
 j, j, 2 \\
 \begin{pmatrix} j & j & 2 \\ m & -m-2 & 2 \end{pmatrix} &= (-1)^{j-m} \left\{ \frac{6(j-m-1)(j-m)(j+m+1)(j+m+2)}{(2j+3)(2j+2)(2j+1)2j(2j-1)} \right\}^{\frac{1}{2}}, \\
 \begin{pmatrix} j & j & 2 \\ m & -m-1 & 1 \end{pmatrix} &= \\
 &= (-1)^{j-m} (1+2m) \left\{ \frac{6(j+m+1)(j-m)}{(2j+3)(2j+2)(2j+1)2j(2j-1)} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (13.32) \\
 \begin{pmatrix} j & j & 2 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} &= (-1)^{j-m} \frac{[3m^2 - j(j+1)]}{\{(2j+3)(j+1)(2j+1)2j(2j-1)\}^{\frac{1}{2}}}.
 \end{aligned}$$

Для различных приложений важна также следующая формула, содержащая $3j$ -символы:

$$\begin{aligned}
 Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) &= \sum_{l, m} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l+1)}{4\pi}} \times \\
 &\times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (13.33)
 \end{aligned}$$

Умножим (13.33) на $Y_{l_3 m_3}(\theta, \varphi)$ и проинтегрируем по всем углам. Для значений l_3 , удовлетворяющих правилу треугольника $\Delta(l_1 l_2 l_3)$, из (13.33) следует

$$\begin{aligned}
 \int Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) Y_{l_3 m_3}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi &= \\
 &= \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (13.34)
 \end{aligned}$$

и

$$\frac{1}{2} \int P_{l_1}(\cos \theta) P_{l_2}(\cos \theta) P_{l_3}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \quad (13.35)$$

Интегралы от трех полиномов Лежандра в (13.35) часто обозначают посредством $C_{l_1 l_2 l_3}$. Согласно (13.35)

$$C_{l_1 l_2 l_3} = 2 \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \quad (13.36)$$

3. Коэффициенты W Рака и $6j$ -символы. Рассмотрим две схемы сложения моментов j_1, j_2, j_3

$$j_1 + j_2 = J', \quad J' + j_3 = J, \quad (13.37)$$

$$j_2 + j_3 = J'', \quad j_1 + J'' = J. \quad (13.38)$$

В первом случае

$$\begin{aligned} \Psi_{JM}(j_1 j_2 [J'] j_3) &= \sum_{m_1 M'} (J' j_3 M' m_3 | J' j_3 J M) \Psi_{J' M'} \Psi_{j_1 m_1} = \\ &= \sum_{m_1 m_2 m_3 M'} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 J' M') (J' j_3 M' m_3 | J' j_3 J M) \Psi_{j_1 m_1} \Psi_{j_2 m_2} \Psi_{j_3 m_3}. \end{aligned} \quad (13.39)$$

Во втором случае

$$\begin{aligned} \Psi_{JM}(j_1, j_2 j_3 [J'']) &= \sum_{m_1 M''} (j_1 J'' m_1 M'' | j_1 J'' J M) \Psi_{j_1 m_1} \Psi_{J'' M''} = \\ &= \sum_{m_1 m_2 m_3 M''} (j_2 j_3 m_2 m_3 | j_2 j_3 J'' M'') (j_1 J'' m_1 M'' | j_1 J'' J M) \Psi_{j_1 m_1} \Psi_{j_2 m_2} \Psi_{j_3 m_3}. \end{aligned} \quad (13.40)$$

Функции $\Psi_{JM}(j_1, j_2 j_3 [J''])$ можно представить в виде разложения по функциям $\Psi_{JM}(j_1 j_2 [J'] j_3)$

$$\Psi_{JM}(j_1, j_2 j_3 [J'']) = \sum_J (j_1 j_2 [J'] j_3 J | j_1, j_2 j_3 [J''] J) \Psi_{JM}(j_1 j_2 [J'] j_3). \quad (13.41)$$

С помощью написанных выше выражений для функций $\Psi_{JM}(j_1 j_2 [J'] j_3)$ и $\Psi_{JM}(j_1, j_2 j_3 [J''])$ можно выразить коэффициенты разложения $(j_1 j_2 [J'] j_3 J | j_1, j_2 j_3 [J''] J)$ через коэффициенты Клебша — Гордана

$$\begin{aligned} (j_1 j_2 [J'] j_3 J | j_1, j_2 j_3 [J''] J) &= \sum_{m_1 m_2 m_3 M' M''} (J' j_3 J M | J' j_3 M' m_3) \times \\ &\times (j_1 j_2 J' M' | j_1 j_2 m_1 m_2) (j_2 j_3 m_2 m_3 | j_2 j_3 J'' M'') (j_1 J'' m_1 M'' | j_1 J'' J M). \end{aligned} \quad (13.42)$$

Сумма в правой части независима от значений $m_1 m_2 m_3 M' M''$, по которым проводится суммирование, и является функцией шести аргументов $j_1 j_2 j_3 J' J'' J$. Соотношение (13.42) можно переписать поэтому в следующем виде:

$$(j_1 j_2 [J'] j_3 J | j_1, j_2 j_3 [J''] J) = \sqrt{(2J' + 1)(2J'' + 1)} W(j_1 j_2 J j_3; J' J''). \quad (13.43)$$

Функция W в правой части (13.43) носит название коэффициента W Рака.

Если переставить местами векторы \mathbf{j}_2 и \mathbf{j}_3 , то будет иметь место следующая схема сложения моментов:

$$\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_3 = \mathbf{J}'', \quad \mathbf{J}'' + \mathbf{j}_2 = \mathbf{J}. \quad (13.44)$$

В этом случае

$$(j_1 j_2 [J'] j_3 J | j_1 j_3 [J''] j_2 J) = \sqrt{(2J' + 1)(2J'' + 1)} W(J' j_3 j_2 J''; J j_1). \quad (13.45)$$

Формулы (13.43), (13.45) естественным образом обобщаются на тот случай, когда одновременно меняется порядок сложения орбитальных моментов и спинов трех электронов. Например, для перехода от схемы

$$\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 = \mathbf{L}', \quad \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{S}', \quad \mathbf{L}' + \mathbf{l}_3 = \mathbf{L}, \quad \mathbf{S}' + \mathbf{s}_3 = \mathbf{S} \quad (13.46)$$

к схеме

$$\mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3 = \mathbf{L}'', \quad \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 = \mathbf{S}'', \quad \mathbf{l}_1 + \mathbf{L}'' = \mathbf{L}, \quad \mathbf{s}_1 + \mathbf{S}'' = \mathbf{S} \quad (13.47)$$

имеем

$$\begin{aligned} & (l_1 s_1, l_2 s_2 [L' S'] l_3 s_3 LS | l_1 s_1; l_2 s_2, l_3 s_3 [L'' S''] LS) = \\ & = \sqrt{(2L' + 1)(2L'' + 1)(2S' + 1)(2S'' + 1)} W(l_1 l_2 l_3; L' L'') W(s_1 s_2 s_3; S' S''). \end{aligned} \quad (13.48)$$

Из (13.42) следует, что $W(abcd; ef)$ отличен от нуля, если выполняется условие треугольников

$$\Delta(abc), \Delta(cde), \Delta(acf), \Delta(bdf). \quad (13.49)$$

Коэффициенты W удовлетворяют ряду соотношений симметрии. Эти соотношения удобно записать, выразив W через более симметричные коэффициенты, так называемые $6j$ -символы:

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\}, \quad (13.50)$$

$$W(j_1 j_2 l_1; j_3 l_3) = (-1)^{-j_1 - j_2 - l_1 - l_2} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\}. \quad (13.51)$$

$6j$ -символ остается инвариантным при любой перестановке его столбцов, а также при перестановке нижних и верхних аргументов в каждом из любых двух столбцов.

С помощью (13.51) легко получить соотношения симметрии для W -коэффициентов

$$\begin{aligned} W(abcd; ef) &= W(badc; ef) = W(cdab; ef) = W(acbd; fe) = \\ &= (-1)^{e+f-a-d} W(ebcf; ad) = (-1)^{e+f-b-c} W(aefd; bc). \end{aligned} \quad (13.52)$$

При $e=0$

$$W(abcd; 0f) = (-1)^{b+c-f} \delta_{ab} \delta_{cd} [(2b+1)(2c+1)]^{-1/2}. \quad (13.53)$$

Из (13.52) и (13.53) следует

$$\begin{aligned} W(abcd; e0) &= (-1)^{c+b-e} \delta_{ac} \delta_{bd} [(2c+1)(2b+1)]^{-1/2}, \\ W(0bcd; ef) &= \delta_{eb} \delta_{cf} [(2e+1)(2f+1)]^{-1/2}, \\ W(a0cd; ef) &= \delta_{ae} \delta_{fd} [(2e+1)(2f+1)]^{-1/2}, \\ W(ab0d; ef) &= \delta_{de} \delta_{af} [(2e+1)(2f+1)]^{-1/2}, \\ W(abc0; ef) &= \delta_{ec} \delta_{fb} [(2e+1)(2f+1)]^{-1/2}. \end{aligned} \quad (13.54)$$

$6j$ -символы удовлетворяют следующим правилам сумм:

$$\sum_j (2j+1)(2j''+1) \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j' \\ j_3 & j_4 & j \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_2 & j \\ j_1 & j_4 & j'' \end{matrix} \right\} = \delta_{j'j''}, \quad (13.55)$$

$$\sum_j (-1)^{j+j'+j''} (2j+1) \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j' \\ j_3 & j_4 & j \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_2 & j_3 & j \\ j_1 & j_4 & j'' \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_2 & j_1 & j' \\ j_3 & j_4 & j'' \end{matrix} \right\}, \quad (13.56)$$

а также

$$\sum_x (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + l_1 + l_2 + l_3 + l'_1 + l'_2 + l'_3 + x} (2x + 1) \begin{Bmatrix} l_1 & x & l'_1 \\ l'_3 & j_2 & l_3 \end{Bmatrix} \times \\ \times \begin{Bmatrix} l_2 & x & l'_2 \\ l'_1 & j_3 & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_3 & x & l'_3 \\ l'_2 & j_1 & l_2 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l'_1 & l'_2 & l'_3 \end{Bmatrix}. \quad (13.57)$$

Используя соотношения симметрии (13.51), нетрудно получить аналогичные соотношения и для W коэффициентов. Например,

$$\sum_e (2e + 1) W(acfd; be) W(acgd; be) = \frac{1}{2f + 1} \cdot \delta_{fg}, \quad (13.58)$$

$$\sum_c (-1)^{a+b+c+d+e+f+g} (2e + 1) W(acbd; fe) W(abdc; eg) = \\ = W(acdb; fg). \quad (13.59)$$

Приведем в заключение этого раздела формулу для суммы произведений трех $3j$ -символов:

$$\sum_{\mu_1 \mu_2 \mu_3} (-1)^{l_1 + l_2 + l_3 + \mu_1 + \mu_2 + \mu_3} \begin{pmatrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & \mu_2 & -\mu_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & j_2 & l_3 \\ -\mu_1 & m_2 & \mu_3 \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ \mu_1 & -\mu_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} \quad (13.60)$$

и одно важное асимптотическое выражение для $6j$ -символа: при $j_1, j_2 \gg x$

$$\begin{Bmatrix} j & j_2 & j_1 \\ x & j_1 & j_2 \end{Bmatrix} \rightarrow (-1)^{j_1 + j_2 + j} \frac{P_x(\cos(j_1 j_2))}{\sqrt{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)}}. \quad (13.61)$$

4. Сводка формул для $6j$ -символов¹⁾

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 0 & c & b \end{Bmatrix} = (-1)^{a+b+c} [(2b + 1)(2c + 1)]^{-1/2}, \quad (13.62)$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ \frac{1}{2} & c - \frac{1}{2} & b + \frac{1}{2} \end{Bmatrix} = (-1)^{a+b+c} \left[\frac{(a+c-b)(a+b-c+1)}{(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)} \right]^{1/2},$$

¹⁾ А. Эдмондс, Угловые моменты в квантовой механике, сборник «Деформация атомных ядер», ИЛ, 1959.

Коэффициенты W затабулированы для широкого интервала изменения аргументов. Наиболее обширные таблицы: S. Obi, T. Ishidzu, H. Horie, S. Yanagawa, Y. Tanabe, M. Sato, Ann. Tokyo Astron. Observ. [2] 3, 87, 1953; [2] 4, 1, 1954; [2] 4, 75, 1955; L. C. Biedenharn, Oak. Ridge Natl. Lab. Rept. 1098, 1952; см. также А. М. Балдин, В. И. Гольданский, И. А. Розенталь, Кинематика ядерных реакций, Физматгиз, 1959.

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ \frac{1}{2} c - \frac{1}{2} b - \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} = (-1)^{a+b+c} \left[\frac{(a+b+c+1)(b+c-a)}{2b(2b+1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}, \quad (13.63)$$

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ 1 & c - 1 & b - 1 \end{matrix} \right\} = (-1)^s \left[\frac{s(s+1)(s-2a-1)(s-2a)}{(2b-1)2b(2b+1)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2},$$

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ 1 & c - 1 & b \end{matrix} \right\} = (-1)^s \left[\frac{2(s+1)(s-2a)(s-2b)(s-2c+1)}{2b(2b+1)(2b+2)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2},$$

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ 1 & c - 1 & b + 1 \end{matrix} \right\} = (-1)^s \left[\frac{(s-2b)(s-2b-1)(s-2c+1)(s-2c+2)}{(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}, \quad (13.64)$$

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ 1 & c & b \end{matrix} \right\} = (-1)^s \frac{2X}{[2b(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)(2c+2)]^{1/2}},$$

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ \frac{3}{2} c - \frac{3}{2} b - \frac{3}{2} \end{matrix} \right\} =$$

$$= (-1)^s \left[\frac{(s-1)s(s+1)(s-2a-2)(s-2a-1)(s-2a)}{(2b-2)(2b-1)2b(2b+1)(2c-2)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2},$$

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ \frac{3}{2} c - \frac{3}{2} b - \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} =$$

$$= (-1)^s \left[\frac{3s(s+1)(s-2a-1)(s-2a)(s-2b)(s-2c+1)}{(2b-1)2b(2b+1)(2b+2)(2c-2)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2},$$

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ \frac{3}{2} c - \frac{3}{2} b + \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} =$$

$$= (-1)^s \left[\frac{3(s+1)(s-2a)(s-2b-1)(s-2b)(s-2c+1)(s-2c+2)}{2b(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2c-2)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}, \quad (13.65)$$

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ \frac{3}{2} c - \frac{3}{2} b + \frac{3}{2} \end{matrix} \right\} =$$

$$= (-1)^s \left[\frac{(s-2b-2)(s-2b-1)(s-2b)(s-2c+1)(s-2c+2)(s-2c+3)}{(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2b+4)(2c-2)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2},$$

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ \frac{3}{2} c - \frac{1}{2} b - \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} =$$

$$= (-1)^s \frac{[2(s-2b)(s-2c) - (s+2)(s-2a-1)][(s+1)(s-2a)]^{1/2}}{[(2b-1)2b(2b+1)(2b+2)(2c-1)2c(2c+1)(2c+2)]^{1/2}},$$

$$\begin{aligned}
& \left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ \frac{3}{2} c - \frac{1}{2} & b + \frac{1}{2} & \end{array} \right\} = \\
& = (-1)^s \frac{[(s-2b-1)(s-2c)-2(s+2)(s-2a)][(s-2b)(s-2c+1)]^{1/2}}{[2b(2b+1)(2b+2)(2b+3)2c(2c+1)(2c+2)(2c+3)]^{1/2}}, \\
& \left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 2 & c-2 & b-2 \end{array} \right\} = \\
& = (-1)^s \left[\frac{(s-2)(s-1)s(s+1)(s-2a-3)(s-2a-2)(s-2a-1)(s-2a)}{(2b-3)(2b-2)(2b-1)2b(2b+1)(2c-3)(2c-2)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}, \\
& \left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 2 & c-2 & b-1 \end{array} \right\} = \\
& = (-1)^s 2 \left[\frac{(s-1)s(s+1)(s+2a-2)(s-2a-1)(s-2a)(s-2b)(s-2c+1)}{(2b-2)(2b-1)2b(2b+1)(2b+2)(2c-3)(2c-2)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}, \\
& \left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 2 & c-2 & b \end{array} \right\} = \\
& = (-1)^s \left[\frac{6s(s+1)(s-2a-1)(s-2a)(s-2b)(s-2c+1)(s-2c+2)}{(2b-1)2b(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2c-3)(2c-2)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}, \\
& \left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 2 & c-2 & b+1 \end{array} \right\} = (-1)^s 2 \times \\
& \times \left[\frac{(s+1)(s-2a)(s-2b-2)(s-2b-1)(s-2b)(s-2c+1)(s-2c+2)(s-2c+3)}{2b(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2b+4)(2c-3)(2c-2)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}, \\
& \left. \left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 2 & c-2 & b+2 \end{array} \right\} = (-1)^s [s-2b-3]^{1/2} \times \right. \\
& \times \left[\frac{(s-2b-2)(s-2b-1)(s-2b)(s-2c+1)(s-2c+2)(s-2c+3)(s-2c+4)}{(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2b+4)(2b+5)(2c-3)(2c-2)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}, \\
& \left. \left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 2 & c-1 & b-1 \end{array} \right\} = (-1)^s \times \right. \\
& \times \frac{4[(a+b)(a-b+1)-(c-1)(c-b+1)][s(s+1)(s-2a-1)(s-2a)]^{1/2}}{[(2b-2)(2b-1)2b(2b+1)(2b+2)(2c-2)(2c-1)2c(2c+1)(2c+2)]^{1/2}}, \\
& \left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 2 & c-1 & b \end{array} \right\} = (-1)^s 2 \times \\
& \times \frac{[(a+b+1)(a-b)-c^2+1][6(s+1)(s-2a)(s-2b)(s-2c+1)]^{1/2}}{[(2b-1)2b(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2c-2)(2c-1)2c(2c+1)(2c+2)]^{1/2}}, \\
& \left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 2 & c-1 & b+1 \end{array} \right\} = (-1)^s \times \\
& \times \frac{4[(a+b+2)(a-b-1)-(c-1)(b+c+2)][(s-2b-1)(s-2b)(s-2c+1)(s-2c+2)]^{1/2}}{[2b(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2b+4)(2c-2)(2c-1)2c(2c+1)(2c+2)]^{1/2}},
\end{aligned} \tag{13.66}$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 2 & c & b \end{Bmatrix} =$$

$$= (-1)^s \frac{2 [3X(X+1) - 4b(b+1)c(c+1)]}{[(2b-1)2b(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2c-1)2c(2c+1)(2c+2)(2c+3)]^{1/2}}.$$

В формулах (13.64) — (13.66)

$$s = a + b + c. \quad (13.67)$$

$$X = a(a+1) - b(b+1) - c(c+1). \quad (13.68)$$

Приведем также две формулы для W -коэффициентов, которые будут особенно часто встречаться в дальнейшем:

$$W(ab\ ab; c1) = (-1)^{a+b+c+1} \frac{a(a+1) + b(b+1) - c(c+1)}{2\sqrt{a(a+1)(2a+1)b(b+1)(2b+1)}}, \quad (13.69)$$

$$W(ab\ ab; c2) =$$

$$= (-1)^{a+b+c} \frac{2 [3C(C-1) - 4a(a+1)b(b+1)]}{\sqrt{(2a-1)2a(2a+1)(2a+2)(2a+3)(2b-1)2b(2b+1)(2b+2)(2b+3)}}, \quad (13.70)$$

$$C = a(a+1) + b(b+1) - c(c+1). \quad (13.71)$$

5. $9j$ -символы. Рассмотрим переход между следующими двумя схемами сложения четырех моментов:

$$j_1 j_2 [J_{12}]; \quad j_3 j_4 [J_{34}] J, \quad (13.72)$$

$$j_1 j_3 [J_{13}]; \quad j_2 j_4 [J_{24}] J. \quad (13.73)$$

Этот переход можно осуществить в три приема, меняя каждый раз порядок сложения каких-либо трех моментов:

$$\begin{aligned} j_1 j_2 [J_{12}]; \quad j_3 j_4 [J_{34}] J &\rightarrow j_1; \quad j_2, \quad j_3 j_4 [J_{34}] J' J \rightarrow \\ &\rightarrow j_1; \quad j_3, \quad j_2 j_4 [J_{24}] J' J \rightarrow j_1 j_3 [J_{13}]; \quad j_2 j_4 [J_{24}] J. \end{aligned}$$

В результате

$$\begin{aligned} &(j_1 j_2 [J_{12}] j_3 j_4 [J_{34}] J | j_1 j_3 [J_{13}], \quad j_2 j_4 [J_{24}] J) = \\ &= \sum_J (j_1 j_2 [J_{12}] j_3 j_4 [J_{34}] J | j_1; \quad j_2 j_3 [J_{23}] J) (j_2; \quad j_3 j_4 [J_{34}] J' | j_3; \quad j_2 j_4 [J_{24}] J') \times \\ &\quad \times (j_1; \quad j_3 j_2 [J_{32}] J | j_1 j_3 [J_{13}] j_2 j_4 [J_{24}] J). \quad (13.74) \end{aligned}$$

Каждый из коэффициентов преобразования в правой части (13.74) выражается через W -коэффициент по формулам (13.43), (13.45). Заменяя в окончательной формуле W -коэффициенты на $6-j$ символы, получаем

$$\begin{aligned} &(j_1 j_2 [J_{12}]; \quad j_3 j_4 [J_{34}] J | j_1 j_3 [J_{13}]; \quad j_2 j_4 [J_{24}] J) = \\ &= \sqrt{(2J_{12}+1)(2J_{34}+1)(2J_{13}+1)(2J_{24}+1)} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J_{12} \\ j_3 & j_4 & J_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{Bmatrix}, \quad (13.75) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} & \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J_{12} \\ j_3 & j_4 & J_{34} \\ J_{13} & J_{24} & J \end{Bmatrix} = \\ & = \sum_{J'} (-1)^{2J'} (2J' + 1) \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J_{12} \\ J_{34} & J & J' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_3 & j_4 & J_{34} \\ j_2 & J' & J_{24} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_{13} & J_{24} & J \\ J' & j_1 & j_3 \end{Bmatrix}. \quad (13.76) \end{aligned}$$

Выражение (13.76) является определением так называемого $9j$ -символа. Таким образом, коэффициенты перехода между двумя схемами сложения четырех моментов выражаются через $9j$ -символы¹⁾.

Исходя из (13.76), можно получить основные свойства $9j$ -символов, в частности соотношения симметрии²⁾. $9j$ -символы не меняются при четной перестановке строк или столбцов, а также при отражении в любой из диагоналей. Нечетная перестановка строк или столбцов $9j$ -символа умножает его на $(-1)^s$, где s —сумма всех аргументов.

Формула (13.76) существенно упрощается, если один из аргументов $9j$ -символа обращается в нуль. В этом случае

$$\begin{aligned} & \begin{Bmatrix} a & b & e \\ c & d & e \\ f & f & 0 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 & e & e \\ f & d & b \\ f & c & a \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} e & 0 & e \\ c & f & a \\ d & f & b \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} f & f & 0 \\ d & c & e \\ b & a & e \end{Bmatrix} = \\ & = \begin{Bmatrix} f & b & d \\ 0 & e & e \\ f & a & c \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} a & f & c \\ e & 0 & e \\ b & f & d \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} b & a & e \\ f & f & 0 \\ d & c & e \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} e & d & c \\ e & b & a \\ 0 & f & f \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} c & e & d \\ a & e & b \\ f & 0 & f \end{Bmatrix} = \\ & = \frac{(-1)^{b+c+e+f}}{\sqrt{(2e+1)(2f+1)}} \begin{Bmatrix} a & b & e \\ d & c & f \end{Bmatrix}. \quad (13.77) \end{aligned}$$

В теории атомных спектров особый интерес представляют $9j$ -символы, определяющие переход от LS -связи к jj -связи. Формулы для $9j$ -символов такого типа приводятся в § 20. $9j$ -символы удовлетво-

¹⁾ Аналогичным образом изменение схемы сложения пяти моментов приводит к $12j$ -символам; шести моментов—к $15j$ -символам и т. д., которые можно представить в виде сумм произведений $6j$ -символов. См. по этому поводу: А. Эдмондс, сборник «Деформация атомных ядер», ИЛ, 1958; А. П. Юцис, И. Б. Левинсон и В. В. Ванагас, Математический аппарат теории момента количества движения, Вильнюс, 1960.

²⁾ A. Edmonds, V. Flowers, Proc. Roy. Soc. A214, 515, 1952; A. Arima, H. Nogic, Y. Tanabe, Progr. Theor. Phys. 11, 143, 1954; R. Treves, Phys. Rev. 92, 308, 1953; см. также цитированную выше книгу А. П. Юциса, И. Б. Левинсона и В. В. Ванагаса.

ряют также ряду правил сумм. Приведем наиболее простое из этих правил, которое понадобится нам в дальнейшем:

$$\sum_{gh} \begin{pmatrix} a & b & e \\ c & d & f \\ g & h & k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b & e' \\ c & d & f' \\ g & h & k \end{pmatrix} (2g+1)(2h+1) = \frac{\delta_{ee'} \delta_{ff'}}{(2e+1)(2f+1)}. \quad (13.78)$$

§ 14. Неприводимые тензорные операторы

1. Сферические тензоры. При вычислении матричных элементов различных операторов целесообразно классифицировать эти операторы по их поведению при повороте системы координат. С этой точки зрения обычное определение тензора в декартовой системе координат неудобно по той причине, что из компонент тензора ранга $\kappa \geq 2$ можно составить ряд линейных комбинаций, которые ведут себя различным образом при вращении системы координат. Естественно возникает необходимость такого определения тензора, при котором все его компоненты и любые линейные комбинации из этих компонент преобразовывались бы при повороте системы координат единым образом. Такому условию удовлетворяет совокупность $(2\kappa+1)$ сферических функций: $Y_{\kappa q}$; $q = \kappa, \kappa-1, \dots, -\kappa$. Определим поэтому тензор ранга κ как такую совокупность $(2\kappa+1)$ величин, которые при вращении системы координат преобразуются так же, как сферические функции $Y_{\kappa q}$. Определенные таким образом тензоры называются сферическими тензорами или неприводимыми тензорами. В соответствии с этим определением неприводимый тензорный оператор T_x ранга κ представляет собой совокупность $(2\kappa+1)$ операторов $T_{\kappa q}$

$$q = \kappa, \kappa-1, \dots, -\kappa, \quad (14.1)$$

удовлетворяющих тем же правилам коммутации с угловым моментом системы J , что и $Y_{\kappa q}$. Эти правила коммутации согласно (12.11) имеют вид

$$[(J_x \pm iJ_y), T_{\kappa q}] = \sqrt{(\kappa \mp q)(\kappa \pm q + 1)} T_{\kappa, q \pm 1}, \quad (14.2)$$

$$[J_z T_{\kappa q}] = q T_{\kappa q}. \quad (14.3)$$

Простейшим примером операторов такого типа являются функции

$$f(r) Y_{\kappa q}(\theta, \varphi), \quad (14.4)$$

где $f(r)$ — произвольная функция r .

При $\kappa = 1$ правила коммутации (14.2), (14.3) совпадают с правилами коммутации для сферических компонент вектора A :

$$A_0 = A_z; A_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (A_x + iA_y); A_{-1} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} (A_x - iA_y), \quad (14.5)$$

поскольку эти компоненты следующим образом выражаются через сферические функции:

$$\begin{aligned}
 A_0 &= |A| \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} |A| Y_{10} = |A| C_0^1, \\
 A_{+1} &= -|A| \frac{\sin \theta e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} |A| Y_{1,+1} = |A| C_{+1}^1, \\
 A_{-1} &= |A| \frac{\sin \theta e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} |A| Y_{1,-1} = |A| C_{-1}^1.
 \end{aligned} \quad (14.6)$$

Таким образом, сферические компоненты вектора образуют неприводимый тензорный оператор первого ранга

$$T_{10} = A_0; \quad T_{1,\pm 1} = A_{\pm 1}. \quad (14.7)$$

Рассмотрим также, каким образом выражаются через T_{xq} компоненты тензора второго ранга α_{ik} ($i, k = x, y, z$). Этот тензор можно представить в виде

$$\alpha_{ik} = \alpha \delta_{ik} + \alpha'_{ik} + \alpha''_{ik}, \quad (14.8)$$

где

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii}, \\
 \alpha'_{ik} &= \frac{1}{2} (\alpha_{ik} - \alpha_{ki}), \\
 \alpha''_{ik} &= \frac{1}{2} (\alpha_{ik} + \alpha_{ki} - 2\alpha \delta_{ik}).
 \end{aligned}$$

След тензора α инвариантен относительно вращения системы координат, поэтому α является неприводимым тензором нулевого ранга

$$T_{00} = \alpha. \quad (14.9)$$

Из компонент антисимметричного тензора α'_{ik} можно построить неприводимый тензор первого ранга

$$\left. \begin{aligned}
 T_{10} &= \alpha'_{xy}, \\
 T_{1,\pm 1} &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha'_{yz} \pm i\alpha'_{zx}),
 \end{aligned} \right\} \quad (14.10)$$

а из компонент симметричного тензора α''_{ik} — неприводимый тензор второго ранга

$$T_{20} = \alpha''_{zz}, \quad (14.11)$$

$$T_{2,\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{2}{3}} (\alpha''_{zx} \pm i\alpha''_{zy}), \quad (14.12)$$

$$T_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{1}{6}} (\alpha''_{xx} - \alpha''_{yy} \pm 2i\alpha''_{xy}). \quad (14.13)$$

Аналогичным образом тензоры более высокого ранга можно разложить на неприводимые тензоры. В дальнейшем мы будем использовать для компонент неприводимых тензоров одно из двух обозначений T_{xq} или T_q^x .

2. Матричные элементы. Из формулы (13.34) следует, что

$$(LM | Y_{xq} | L'M') = (-1)^M \int Y_{L-M} Y_{L'M'} Y_{xq} dO \propto (-1)^M \begin{pmatrix} L & L' & x \\ -M & M' & q \end{pmatrix}.$$

Это соотношение можно получить также непосредственно из правил коммутации функций Y_{xq} с орбитальным моментом L . Точно таким же образом из правил коммутации T_{xq} и J можно найти зависимость матричных элементов T_{xq} от квантовых чисел $MM'q$. В общем случае матричные элементы оператора T_{xq} определяются выражением

$$(\gamma JM | T_{xq} | \gamma' J' M') = (-1)^{J-M} (\gamma J || T_x || \gamma' J') \begin{pmatrix} J & x & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \quad (14.14)$$

(теорема Экарта — Вигнера). Не зависящие от MM' и q множители

$$(\gamma J || T_x || \gamma' J') \quad (14.15)$$

носят название приведенных матричных элементов.

Из свойств ортогональности $3j$ -символов (13.14) следует важное правило сумм

$$\sum_{MM'} |\langle \gamma JM | T_{xq} | \gamma' J' M' \rangle|^2 = \frac{1}{2x+1} |(\gamma J || T_x || \gamma' J')|^2. \quad (14.16)$$

Правая часть (14.16) не зависит от q , поэтому

$$\sum_q \sum_{MM'} |\langle \gamma JM | T_{xq} | \gamma' J' M' \rangle|^2 = |(\gamma J || T_x || \gamma' J')|^2. \quad (14.17)$$

При решении ряда задач в окончательные формулы входят не сами матричные элементы, а суммы (14.16), (14.17). Поэтому достаточно знать приведенные матричные элементы. Последние находятся следующим образом: выбирается простейший с точки зрения вычисления матричный элемент $\langle \gamma JM | T_{xq} | \gamma' J' M' \rangle$ и сравнивается с общей формулой (14.14). Например, в случае $x=1$, как правило, наиболее просто вычисляется матричный элемент $M=M'=q=0$. Из формулы (14.14) в этом случае имеем

$$\langle \gamma JM | T_{1q} | \gamma' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} (\gamma J || T_1 || \gamma' J') \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}, \quad (14.18)$$

$$(\gamma J || T_1 || \gamma' J') = (-1)^J \frac{\langle \gamma J^0 | T_{10} | \gamma' J'^0 \rangle}{\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}}. \quad (14.19)$$

Отметим, что приведенные матричные элементы $(\gamma J \| T_1 \| \gamma' J')$ следующим образом связаны с величинами $(\gamma J \| T_1 \| \gamma' J')$, введенными в [К. Ш.]:

$$\left. \begin{aligned} (\gamma J \| T_1 \| \gamma' J) &= \sqrt{J(J+1)(2J+1)} (\gamma J \| T_1 \| \gamma' J), \\ (\gamma J \| T_1 \| \gamma' J - 1) &= \sqrt{J(2J-1)(2J+1)} (\gamma J \| T_1 \| \gamma' J - 1), \\ (\gamma J \| T_1 \| \gamma' J + 1) &= \\ &= -\sqrt{(J+1)(2J+1)(2J+3)} (\gamma J \| T_1 \| \gamma' J + 1). \end{aligned} \right\} \quad (14.20)$$

Для эрмитовых операторов T_{xq} приведенные матричные элементы удовлетворяют соотношению

$$(\gamma J \| T_x \| \gamma' J') = (-1)^{J-J'} (\gamma' J' \| T_x \| \gamma J)^*. \quad (14.21)$$

3. Ряд примеров на вычисление приведенных матричных элементов. Начнем с вычисления приведенного матричного элемента сферической функции Y_{xq} . Согласно (14.14) имеем

$$\langle l m | Y_{xq} | l' m' \rangle = (-1)^{l-m} (l \| Y_x \| l') \begin{pmatrix} l & \kappa & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}. \quad (14.22)$$

С другой стороны, формула (13.34) дает

$$\begin{aligned} \int Y_{lm}^* Y_{xq} Y_{l'm'} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi &= (-1)^m \int Y_{l-m} Y_{xq} Y_{l'm'} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = \\ &= (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(2\kappa+1)(2l'+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l & \kappa & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & \kappa & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (14.23)$$

Сравнивая (14.22), (14.23), получаем для случая $l + \kappa + l' = 2g$, где g — целое число,

$$(l \| Y_x \| l') = (-1)^l \sqrt{\frac{(2l+1)(2\kappa+1)(2l'+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l & \kappa & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (14.24)$$

$$(l \| C^x \| l') = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & \kappa & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (14.25)$$

При $\kappa = 0$

$$(l \| Y_0 \| l') = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \delta_{ll'}, \quad (14.26)$$

$$(l \| C^0 \| l') = \sqrt{2l+1} \delta_{ll'}. \quad (14.27)$$

Поскольку

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (14.28)$$

$$(l \| 1 \| l') = \sqrt{2l+1} \delta_{ll'}. \quad (14.29)$$

При $\kappa = 1$

$$\begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^g \sqrt{\frac{l_{\max}}{(2l+1)(2l'+1)}}, \quad l' = l \pm 1, \quad (14.30)$$

где l_{\max} — наибольшее из чисел l, l' . Поэтому

$$(l \| Y_1 \| l') = (-1)^{l'+g} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{l_{\max}}, \quad l' = l \pm 1, \quad (14.31)$$

$$(l \| C^1 \| l') = (-1)^{l'+g} \sqrt{l_{\max}}, \quad l' = l \pm 1. \quad (14.32)$$

Для $l' \neq l \pm 1$ приведенные матричные элементы Y_1 и C^1 равны нулю. Сферические компоненты единичного вектора \mathbf{n} следующим образом выражаются через функции Y_{1m} :

$$n_0 = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}; \quad n_{\pm 1} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1, \pm 1}. \quad (14.33)$$

Поэтому

$$(l \| n \| l') = (-1)^{l'+g} \sqrt{l_{\max}}, \quad l' = l \pm 1. \quad (14.34)$$

При $\kappa = 2$ отличны от нуля

$$\begin{pmatrix} l & 2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^g \sqrt{\frac{l(l+1)}{(2l+3)(2l+1)(2l-1)}}, \quad (14.35)$$

$$\begin{pmatrix} l & 2 & l-2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^g \sqrt{\frac{3l(l-1)}{2(2l+1)(2l-1)(2l-3)}}, \quad (14.36)$$

$$\begin{pmatrix} l & 2 & l+2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^g \sqrt{\frac{3(l+1)(l+2)}{2(2l+5)(2l+3)(2l+1)}}. \quad (14.37)$$

Отсюда нетрудно получить выражения для приведенных матричных элементов Y_2, C^2 . Например,

$$(l \| Y_2 \| l) = - \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{l(l+1)(2l+1)}{(2l+3)(2l-1)}}, \quad (14.38)$$

$$(l \| C^2 \| l) = - \sqrt{\frac{l(l+1)(2l+1)}{(2l+3)(2l-1)}}. \quad (14.39)$$

Значения $(l \| C^\alpha \| l')$ для $l \leq l' \leq 4$ приводятся в таблице 16.

Перейдем теперь к вычислению приведенного матричного элемента углового момента. Собственное значение z -компоненты момента $J_z = J_0$ равно M . Таким образом,

$$\langle JM | J_0 | J' M' \rangle = M \delta_{JJ'} \delta_{MM'}, \quad (14.40)$$

тогда как общая формула (14.14) дает

$$\langle JM | J_0 | J' M' \rangle = (J \| J \| J) = \frac{M}{\sqrt{J(J+1)(2J+1)}} \delta_{JJ'} \delta_{MM'}. \quad (14.41)$$

Таблица 16

Значения приведенных матричных элементов ($l \parallel C^x \parallel l'$)

x	$l' \backslash l$	1	2	3	4
1	2 3 4	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{3}$	-2	
2	1 2 3 4	$-\sqrt{6/5}$ $3\sqrt{5}$	$-\sqrt{10/7}$ $3\sqrt{2/7}$	$-2\sqrt{7/15}$	$-6\sqrt{5/77}$
3	2 3 4	$3\sqrt{7}$ $-2\sqrt{3/7}$	$2\sqrt{3}$	$3\sqrt{2/11}$	
4	2 3 4	$-2\sqrt{3}$	$\sqrt{10/7}$ $-10\sqrt{77}$	$\sqrt{14/11}$	$27\sqrt{2/1001}$
5	3 4	$\sqrt{15/11}$	$-5\sqrt{2/33}$	$-6\sqrt{5/143}$	
6	3 4		$15\sqrt{143}$	$-10\sqrt{7/429}$	$-6\sqrt{5/143}$
7	4			$7\sqrt{5/143}$	
8	4				$21\sqrt{10/2431}$

$(0 \parallel C^x \parallel x) = (-1)^x; \quad (l \parallel C^x \parallel l') = (-1)^{l'-l} (l' \parallel C^k \parallel l)$

Поэтому

$$(J \parallel J \parallel J') = \sqrt{J(J+1)(2J+1)} \delta_{JJ'}. \quad (14.42)$$

В частных случаях орбитального момента и спина электрона формула (14.42) принимает вид

$$(l||l||l') = \sqrt{l(l+1)(2l+1)} \delta_{ll'}, \quad (14.43)$$

$$(s||s||s') = \sqrt{\frac{3}{2}} \delta_{ss'}. \quad (14.44)$$

4. Тензорное произведение операторов. Из двух неприводимых тензоров T^k , U^r можно построить неприводимый тензор Q^s ранга s с компонентами

$$Q_{\sigma}^s = \sum_{q,\lambda} (krq\lambda | krs\sigma) T_q^k U_{\lambda}^r, \quad (14.45)$$

где

$$s = k+r, k+r-1, \dots, |k-r| \quad (14.46)$$

и $(krq\lambda | krs\sigma)$ — коэффициенты Клебша — Гордана. Выражением (14.45) определяется тензорное произведение операторов T^k , U^r , которое ниже будет обозначаться как

$$Q^s = [T^k \times U^r]^s; \quad Q_{\sigma}^s = [T^k \times U^r]_{\sigma}^s. \quad (14.47)$$

С помощью (14.45) можно построить $(2k+1)$, если $k \leq r$, или $(2r+1)$, если $k > r$ операторов $[T^k \times U^r]$. Если $k=r$, то среди возможных значений s есть $s=0$. Таким образом, из двух тензоров одинакового ранга можно построить скаляр

$$[T^k \times U^k]_0^0 = \sum_q (kkq-q | k k 0 0) T_q^k U_{-q}^k = \frac{(-1)^k}{\sqrt{2k+1}} \sum_q (-1)^q T_q^k U_{-q}^k. \quad (14.48)$$

Удобнее, однако, определить этот скаляр соотношением

$$(T^k U^k) = \sum_q (-1)^q T_q^k U_{-q}^k = \sum_q (-1)^q T_{-q}^k U_q^k. \quad (14.49)$$

Выражение (14.49) носит название скалярного произведения тензорных операторов T^k и U^k .

Простейшим примером скалярного произведения тензорных операторов является теорема сложения сферических гармоник (12.16)

$$\begin{aligned} (C^k(\theta_1, \varphi_1) C^k(\theta_2, \varphi_2)) &= \sum_q C_q^k(\theta_1, \varphi_1)^* C_q^k(\theta_2, \varphi_2) = \\ &= \sum_q (-1)^q C_{-q}^k(\theta_1, \varphi_1) C_q^k(\theta_2, \varphi_2). \end{aligned} \quad (14.50)$$

В качестве второго примера можно привести обычное скалярное произведение двух векторов A и B , записанное в сферических компонентах (14.5):

$$AB = \sum_m (-1)^m A_m B_{-m}. \quad (14.51)$$

Приведем также пример тензорного произведения неприводимых тензорных операторов. В § 23 будет показано (формула (23.21)), что

взаимодействие магнитного момента ядра с собственным магнитным моментом электрона имеет вид

$$W = a_l \{3(\mathbf{sn})\mathbf{n} - \mathbf{s}\} \cdot \mathbf{I} = a_l \mathbf{K} \cdot \mathbf{I}, \quad (14.52)$$

где \mathbf{s} — спин электрона, \mathbf{I} — спин ядра и a_l — константа. Компонента α вектора \mathbf{K} может быть записана следующим образом:

$$K_\alpha = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta} s_\beta, \quad (14.53)$$

$$D_{\alpha\beta} = \{3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta} n^2\}. \quad (14.54)$$

Поскольку тензор $D_{\alpha\beta}$ симметричен и имеет равный нулю след, из компонент $D_{\alpha\beta}$ можно построить сферический тензор второго ранга (см. (14.11) — (14.13)). Компоненты этого тензора D_m^2 пропорциональны сферическим функциям $C_m^2(\theta\varphi)$. Сферические компоненты s_m^1 вектора \mathbf{s} образуют тензор первого ранга S^1 . В соответствии со сказанным выше тензорное произведение

$$[D^2 \times S^1]^1 \quad (14.55)$$

является тензором первого ранга, и поэтому q -компонента (14.55)

$$[D^2 \times S^1]_q^1 = \sum_{mm'} (21mm' | 211q) D_m^2 S_{m'}^1 \quad (14.56)$$

с точностью до постоянного множителя должна совпадать со сферической компонентой K_q вектора \mathbf{K}

$$K_q = \text{const} \sum_{mm'} (21mm' | 211q) C_m^2(\theta_1\varphi_1) S_{m'}^1. \quad (14.57)$$

Для определения постоянной в (14.57) сравним K_z из (14.53) с K_0 из (14.57)

$$K_z = D_{zx} s_x + D_{zy} s_y + D_{zz} s_z, \quad (14.58)$$

$$K_0 = \text{const} \sum_m (21m - m | 2110) C_m^2 S_{-m}^1. \quad (14.59)$$

Компонента $s_z = S_0^1$ входит лишь в последний член (14.58), поэтому

$$D_{zz} s_z = \text{const} (2100 | 2110) C_0^2 S_0^1.$$

Учитывая, что $D_{zz} = 3 \cos^2 \theta - 1$, $C_0^2 = \sqrt{\frac{1}{4}} (3 \cos^2 \theta - 1)$,

$(2100 | 2110) = \sqrt{\frac{2}{5}}$, получаем

$$K_q = -\sqrt{10} \sum_{mm'} (21mm' | 211q) C_m^2(\theta\varphi) S_{m'}^1 = -\sqrt{10} [C^2 \times S^1]_q^1, \quad (14.60)$$

$$W = a_l \mathbf{K} \cdot \mathbf{I} = a_l \sum_q (-1)^q K_q I_{-q} =$$

$$= -a_l \sqrt{10} \sum_q (-1)^q [C^2 \times S^1]_q^1 I_{-q}. \quad (14.61)$$

Матричный элемент скалярного произведения (14.49) может быть вычислен с помощью общей формулы (14.14)

$$\begin{aligned} \langle \Upsilon JM | (T^k U^k) | \Upsilon' J' M \rangle &= \\ &= \sum_{\Upsilon'' J'' M''} \sum_q (-1)^q \langle \Upsilon JM | T_q^k | \Upsilon'' J'' M'' \rangle \langle \Upsilon'' J'' M'' | U_{-q}^k | \Upsilon' J' M \rangle = \\ &= \sum_{\Upsilon'' J''} (-1)^{J+J''-2M} (\Upsilon J \| T^k \| \Upsilon'' J'') (\Upsilon'' J'' \| U^k \| \Upsilon' J') \times \\ &\quad \times \sum_{q M''} \begin{pmatrix} J & k & J'' \\ -M & q & M'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J'' & k & J' \\ -M'' & -q & M' \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Выполняя суммирование по M'' , q с помощью (13.14) и учитывая, что $2J-2M$ четно, получаем

$$\begin{aligned} \langle \Upsilon JM | (T^k U^k) | \Upsilon' J' M \rangle &= \\ &= \sum_{\Upsilon'' J''} (-1)^{J-J''} (\Upsilon J \| T^k \| \Upsilon'' J'') (\Upsilon'' J'' \| U^k \| \Upsilon' J') \frac{\delta_{JJ'} \delta_{MM'}}{(2J+1)}. \quad (14.62) \end{aligned}$$

Если операторы T_q^k и U_q^k действуют на координаты двух различных невзаимодействующих систем с моментами J_1 и J_2 , то T_q^k удовлетворяют соотношениям (14.2), (14.3) относительно моментов J_1 и $J = J_1 + J_2$ и коммутируют с J_2 , а U_q^k , наоборот, удовлетворяет соотношениям (14.2), (14.3) относительно J_2 , J и коммутирует с J_1 . Можно показать, что в этом случае

$$\begin{aligned} \langle \Upsilon J_1 J_2 JM | (T^k U^k) | \Upsilon' J'_1 J'_2 JM \rangle &= \\ &= (-1)^{J_1+J_2-J} \sum_{\Upsilon''} (\Upsilon J_1 \| T^k \| \Upsilon'' J'_1) (\Upsilon'' J_2 \| U^k \| \Upsilon' J'_2) W(J_1 J_2 J'_1 J'_2; Jk). \quad (14.63) \end{aligned}$$

Например, для скалярного произведения операторов

$$\begin{aligned} (C_1^k C_2^k) &= \sum_q (-1)^q C_q^k(\theta_1 \varphi_1) C_{-q}^k(\theta_2 \varphi_2), \\ \langle I_1 I_2 L M_L | (C_1^k C_2^k) | I'_1 I'_2 L M_L \rangle &= \\ &= (-1)^{I_1+I'_2-L} (I_1 \| C^k \| I'_1) (I_2 \| C^k \| I'_2) W(I_1 I_2 I'_1 I'_2; Lk). \quad (14.64) \end{aligned}$$

Для скалярного произведения моментов $J_1 J_2$ из (14.63) следует

$$\begin{aligned} \langle J_1 J_2 JM | (J_1 J_2) | J'_1 J'_2 JM \rangle &= \delta_{J_1 J'_1} \delta_{J_2 J'_2} (J_1 \| J_1 \| J_1) (J_2 \| J_2 \| J_2) \times \\ &\times W(J_1 J_2 J_1 J_2; J1) = \frac{1}{2} \{J(J+1) - J_1(J_1+1) - J_2(J_2+1)\}. \quad (14.65) \end{aligned}$$

Матричные элементы тензорного произведения операторов T^k , U^r , действующих на координаты различных систем, вычисляются по

общей формуле (14.14), в которую надо подставить следующее выражение для приведенного матричного элемента:

$$\begin{aligned} & \langle \gamma J_1 J_2 J \| [T^k \times U^r]^s \| \gamma' J'_1 J'_2 J' \rangle = \\ & = \sum_{\gamma''} \langle \gamma J_1 \| T^k \| \gamma'' J'_1 \rangle \langle \gamma'' J_2 \| U^r \| \gamma' J'_2 \rangle \sqrt{(2J+1)(2J'+1)(2s+1)} \times \\ & \quad \times \begin{Bmatrix} J_1 & J'_1 & k \\ J_2 & J'_2 & r \\ J & J' & s \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (14.66)$$

Таким образом, матричные элементы такого типа выражаются через $9j$ -символы. В рассмотренном выше примере

$$\langle slj \| [C^2 \times S^1]^1 \| slj \rangle = \langle l \| C^2 \| l \rangle \langle s \| s \| s \rangle (2j+1) \sqrt{3} \begin{Bmatrix} s & s & 1 \\ l & l & 2 \\ j & j & 1 \end{Bmatrix}. \quad (14.67)$$

5. Матричные элементы при сложении моментов. Теперь мы выясним, какой вид имеют матричные элементы оператора T^k , коммутирующего с J_2 , в представлении $J_1 J_2 J M$. Из общей формулы (14.14) имеем

$$\begin{aligned} & \langle \gamma J_1 J_2 J M | T_q^k | \gamma' J'_1 J'_2 J' M' \rangle = \\ & = (-1)^{J-M} \langle \gamma J_1 J_2 J \| T^k \| \gamma' J'_1 J'_2 J' \rangle \times \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (14.68)$$

Выражение для приведенного матричного элемента в (14.68) можно получить из (14.66), положив $r=0$ и $U_0^0=1$. При этом

$$\begin{aligned} [T^k \times U^0]_q^k & = \sum_{q'} (k0q'0 | k0kq) T_{q'}^k = T_q^k, \\ \langle \gamma'' J_2 \| U^0 \| \gamma' J'_2 \rangle & = \sqrt{2J_2+1} \delta_{J_2 J'_2} \delta_{\gamma'' \gamma'}, \\ \begin{Bmatrix} J_1 & J'_1 & k \\ J_2 & J'_2 & 0 \\ J & J' & k \end{Bmatrix} & = \frac{\delta_{J_2 J'_2} (-1)^{J_1+J'+k+J_2}}{\sqrt{(2k+1)(2J_2+1)}} \begin{Bmatrix} J'_1 & J_1 & k \\ J & J' & J_2 \end{Bmatrix} \end{aligned}$$

(см. (14.29), (13.77)).

Заменив в окончательной формуле $6j$ -символы на W -коэффициент, получим

$$\begin{aligned} & \langle \gamma J_1 J_2 J \| T^k \| \gamma' J'_1 J'_2 J' \rangle = \\ & = (-1)^{J_2+k-J'_1-J} \langle \gamma J_1 \| T^k \| \gamma' J'_1 \rangle \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times \\ & \quad \times W(J_1 J J'_1 J'; J_2 k). \end{aligned} \quad (14.69)$$

Аналогичным образом для оператора U^k , коммутирующего с J_1 ,

$$\begin{aligned} & (\gamma J_1 J_2 J \| U^k \| \gamma' J_1 J_2 J') = \\ & = (-1)^{J_1+k-J_2-J'} (\gamma J_2 \| U^k \| \gamma' J_2') \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times \\ & \quad \times W(J_2 J_2 J'; J_1 k). \end{aligned} \quad (14.70)$$

Из (14.69), (14.70) следует

$$(\gamma J_2 J_1 J \| T^k \| \gamma' J_2 J_1 J') = (-1)^{J_1'-J_1+J-J'} (\gamma J_1 J_2 J \| T^k \| \gamma' J_1 J_2 J'). \quad (14.71)$$

Рассмотрим ряд примеров. Для приведенного матричного элемента J_1 в представлении $J_1 J_2 J M$ из (14.42) и (14.69) получаем

$$\begin{aligned} (J_1 J_2 J \| J_1 \| J_1 J_2 J) &= (J_1 \| J_1 \| J_1) (-1)^{J_2+1-J_1-J} (2J+1) W(J_1 J J_1 J; J_2 1) = \\ &= \sqrt{J(J+1)(2J+1)} \frac{J(J+1)+J_1(J_1+1)-J_2(J_2+1)}{2J(J+1)} = \\ &= (J \| J \| J) \frac{J(J+1)+J_1(J_1+1)-J_2(J_2+1)}{2J(J+1)}, \end{aligned} \quad (14.72)$$

а также

$$\langle J_1 J_2 J M | J_{1z} | J_1 J_2 J M \rangle = \frac{J(J+1)+J_1(J_1+1)-J_2(J_2+1)}{2J(J+1)} M. \quad (14.73)$$

Последнее соотношение нетрудно получить, исходя из наглядных квазиклассических представлений, согласно которым среднее значение J_1 по состоянию $J_1 J_2 J$ направлено по J

$$\langle J_1 \rangle = \frac{\langle J_1 \cdot J \rangle}{J(J+1)} J = \frac{J(J+1)+J_1(J_1+1)-J_2(J_2+1)}{2J(J+1)} J. \quad (14.74)$$

Для орбитального момента l и спина s в представлении $sljm$ имеем

$$(slj \| s \| slj) = \sqrt{j(j+1)(2j+1)} \frac{\{j(j+1)+l(l+1)-s(s+1)\}}{2j(j+1)}, \quad (14.75)$$

$$(slj \| l \| slj) = \sqrt{j(j+1)(2j+1)} \frac{\{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)\}}{2j(j+1)}. \quad (14.76)$$

Приведем также общие формулы для приведенных матричных элементов C^k в представлении $sljm$

$$j = l \pm \frac{1}{2}, \quad j' = l' \pm \frac{1}{2};$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{2} l j \| C^k \| \frac{1}{2} l' j' \right) = \\ & = (-1)^{\frac{(j'+k-l)}{2}} \sqrt{\frac{(j+j'-k)! (j+k-j')! (j'+k-j)!}{(j+j'+k+1)!}} \times \\ & \quad \times \frac{(j+j'+k+1)!}{(j+j'-k-1)! (j+k-j')! (j'+k-j)!}; \end{aligned} \quad (14.77)$$

$$j = l \pm \frac{1}{2}, \quad j' = l' \mp \frac{1}{2};$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{2} l j \| C^k \| \frac{1}{2} l' j'\right) &= \\ &= (-1)^{\frac{(j'+k-j-1)}{2}} \sqrt{\frac{(j+j'-k)! (j+k-j')! (j'+k-j)!}{(j+j'+k+1)!}} \times \\ &\quad \times \frac{(j+j'+k)!!}{(j+j'-k)!! (j+k-j'-1)!! (j'+k-j-1)!!}; \end{aligned} \quad (14.78)$$

$k!! = 2 \cdot 4 \cdot 6 \dots k$, если k четно, и $k!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots k$, если k нечетно. Существенно, что выражения (14.77), (14.78) не содержат l' . Для $k=1$, $j=j'$ и для $k=2$, $j=j'$ из (14.77), (14.78) получаем:

$$\left(\frac{1}{2} l j \| C^1 \| \frac{1}{2} l' j'\right) = \sqrt{\frac{l_{\max}}{2j(j+1)}}, \quad l = l' \pm 1, \quad (14.79)$$

$$\left(\frac{1}{2} l j \| C^2 \| \frac{1}{2} l j'\right) = -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{(2j-1)(2j+1)(2j+3)}{j(j+1)}}. \quad (14.80)$$

6. Прямое произведение операторов. Перемножая всеми возможными способами компоненты неприводимых тензорных операторов T^k и U^r , мы получаем совокупность $(2k+1)(2r+1)$ операторов $T_q^k U_\lambda^r$. Эта совокупность называется прямым произведением операторов T^k , U^r . Пусть операторы T_q^k удовлетворяют правилам коммутации (14.2), (14.3) с моментом J_1 и коммутируют с моментом J_2 , а операторы U_λ^r , наоборот, — коммутируют с J_1 и удовлетворяют (14.2), (14.3) относительно J_2 . Тогда оператор R^{kr} с компонентами $R_{q\lambda}^{kr} = T_q^k U_\lambda^r$ ведет себя как неприводимый тензор порядка k относительно J_1 и как неприводимый тензор порядка r относительно J_2 ¹⁾.

Назовем поэтому оператор R^{kr} неприводимым тензорным оператором ранга kr . Матричные элементы компонент этого оператора в представлении $J_1 J_2 M_1 M_2$ имеют вид

$$\begin{aligned} \langle J_1 J_2 M_1 M_2 | R_{q\lambda}^{kr} | J_1' J_2' M_1' M_2' \rangle &= (-1)^{J_1+J_2-M_1-M_2} (J_1 J_2 \| R^{kr} \| J_1' J_2') \times \\ &\quad \times \begin{pmatrix} J_1 & k & J_1' \\ -M_1 & q & M_1' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & r & J_2' \\ -M_2 & \lambda & M_2' \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (14.81)$$

$$(J_1 J_2 \| R^{kr} \| J_1' J_2') = (J_1 \| T^k \| J_1') (J_2 \| U^r \| J_2'). \quad (14.82)$$

Для различных приложений особенно интересен случай $J_1 = L$,

¹⁾ Хотя каждый из операторов T_q^k , U_λ^r в отдельности удовлетворяет правилам коммутации (14.2), (14.3) с полным моментом системы $J = J_1 + J_2$, их произведение $T_q^k U_\lambda^r$ этим свойством не обладает. Соотношениям (14.2), (14.3) удовлетворяют лишь вполне определенные линейные комбинации этих произведений, а именно (14.45).

$J_2 = S$. Формулы (14.81), (14.82) представляют собой непосредственное обобщение (14.14). Аналогичным образом обобщаются и все остальные соотношения. Так, скалярное произведение операторов R^{kr} и Q^{kr} определяется как

$$(R^{kr} \cdot Q^{kr}) = \sum_{q, \lambda} (-1)^{q+\lambda} R_{q\lambda}^{kr} Q_{-q, -\lambda}^{kr}. \quad (14.83)$$

Если оператор R^{kr} удовлетворяет (14.2), (14.3) относительно моментов $L_1 S_1$ и коммутирует с $L_2 S_2$, а оператор Q^{kr} коммутирует с $L_1 S_1$ и удовлетворяет (14.2), (14.3) относительно $L_2 S_2$, то

$$\begin{aligned} & \langle \gamma L_1 S_1 L_2 S_2 L S M_L M_S | (R^{kr} \cdot Q^{kr}) | \gamma' L_1' S_1' L_2' S_2' L S M_L M_S \rangle = \\ & = (-1)^{L_1 + S_1 + L_2' + S_2' - L - S} \sum_{\gamma''} (\gamma L_1 S_1 \| R^{kr} \| \gamma'' L_1' S_1') (\gamma'' L_2 S_2 \| Q^{kr} \| \gamma' L_2' S_2') \times \\ & \quad \times W(L_1 L_2 L_1' L_2'; Lk) W(S_1 S_2 S_1' S_2'; Sr). \end{aligned} \quad (14.84)$$

Примером скалярного произведения такого типа является оператор

$$s_1 s_2 \sum_q (-1)^q C_q^k(\theta_1 \varphi_1) C_{-q}^k(\theta_2 \varphi_2) = (s_1 s_2) (C_1^k C_2^k), \quad (14.85)$$

где $s_1 s_2$ — спины двух электронов, а $\theta_1 \varphi_1$, $\theta_2 \varphi_2$ — их угловые координаты. В соответствии с (14.51)

$$(C_1^k C_2^k)(s_1 s_2) = \sum_{q, \lambda} (-1)^{q+\lambda} V_{q\lambda}^{k1}(1) V_{-q, -\lambda}^{k1}(2) = (V_1^{k1} V_2^{k1}), \quad (14.86)$$

где

$$V_{q\lambda}^{k1}(1) = C_q^k(\theta_1 \varphi_1) (S_1)_{\lambda}^1; \quad V_{q\lambda}^{k1}(2) = C_q^k(\theta_2 \varphi_2) (S_2)_{\lambda}^1. \quad (14.87)$$

Матричные элементы $V_{q\lambda}^{k1}$ в представлении $lsm\mu$ определяются формулами (14.81), (14.82), которые в данном случае приобретают вид

$$\begin{aligned} & \langle lsm\mu | V_{q\lambda}^{k1} | l'sm'\mu' \rangle = \\ & = (-1)^{l'+s-m-\mu} (lS \| V^{k1} \| l'S) \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s & 1 & s \\ -\mu & \lambda & \mu' \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (14.88)$$

$$(lS \| V^{k1} \| l'S) = \sqrt{\frac{3}{2}} (l \| C^k \| l'). \quad (14.89)$$

Подставляя эти выражения в (14.84), получаем

$$\begin{aligned} & \langle l_1 s_1 l_2 s_2 L S M_L M_S | (C_1^k \cdot C_2^k) s_1 s_2 | l_1' s_1 l_2' s_2 L S M_L M_S \rangle = \\ & = (-1)^{l_1 + l_2' + 1 - L - S} \frac{3}{2} (l_1 \| C^k \| l_1') (l_2 \| C^k \| l_2') W(l_1 l_2 l_1' l_2'; Lk) \times \\ & \quad \times W(s_1 s_2 s_1' s_2'; S1). \end{aligned} \quad (14.90)$$

Приведем также формулы, являющиеся обобщением (14.69) — (14.71):

$$\begin{aligned}
 (\gamma L_1 S_1 L_2 S_2 L S \| R^{kr} \| \gamma' L_1' S_1' L_2' S_2' L' S') &= \\
 &= (-1)^{L_2 + S_2 + k + r - L_1' - S_1' - L - S} (\gamma L_1 S_1 \| R^{kr} \| \gamma' L_1' S_1') \times \\
 &\times \sqrt{(2L+1)(2L'+1)(2S+1)(2S'+1)} W(L_1 L L_1' L'; L_2 k) \times \\
 &\times W(S_1 S S_1' S'; S_2 r), \quad (14.91)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\gamma L_1 S_1 L_2 S_2 L S \| Q^{kr} \| \gamma' L_1' S_1' L_2' S_2' L' S') &= \\
 &= (-1)^{L_1 + S_1 + k + r - L_2 - S_2 - L' - S'} (\gamma L_2 S_2 \| Q^{kr} \| \gamma' L_2' S_2') \times \\
 &\times \sqrt{(2L+1)(2L'+1)(2S+1)(2S'+1)} W(L_2 L L_2' L'; L_1 k) \times \\
 &\times W(S_2 S S_2' S'; S_1 r), \quad (14.92)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\gamma L_2 S_2 L_1 S_1 L S \| R^{kr} \| \gamma L_2' S_2' L_1' S_1' L' S') &= \\
 &= (-1)^{L_1 + S_1' - L_1 - S_1 + L + S - L' - S'} (\gamma L_1 S_1 L_2 S_2 L S \| R^{kr} \| \gamma L_1' S_1' L_2' S_2' L' S'). \quad (14.93)
 \end{aligned}$$

Матричные элементы оператора T_q^k , коммутирующего с \mathbf{S} в представлении $LSM_L M_S$, можно получить, положив $T_q^k = R_{q0}^{k0}$; $U_0^0 = 1$. Так, вместо формул (14.81), (14.84), (14.91) получим

$$\langle LSM_L M_S | T_q^k | L' SM_L' M_S \rangle = (-1)^{L-M} (L \| T^k \| L') \begin{pmatrix} L & k L' \\ -M & L_q M_L' \end{pmatrix}, \quad (14.94)$$

$$\begin{aligned}
 &\langle \gamma L_1 S_1 L_2 S_2 LSM_L M_S | (T_1^k \cdot T_2^k) | \gamma' L_1' S_1' L_2' S_2' LSM_L' M_S \rangle = \\
 &= (-1)^{L_1 + L_2' - L} \sum_{\gamma''} (\gamma L_1 \| T_1^k \| \gamma'' L_1') (\gamma'' L_2 \| T_2^k \| \gamma' L_2') W(L_1 L_2 L_1' L_2'; L k), \quad (14.95)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\gamma L_1 S_1 L_2 S_2 L S \| T^k \| \gamma' L_1' S_1' L_2' S_2' L' S') &= \\
 &= (-1)^{L_2 + k - L_1' - L} (\gamma L_1 \| T^k \| \gamma' L_1') \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \times \\
 &\times W(L_1 L L_1' L'; L_2 k). \quad (14.96)
 \end{aligned}$$

ГЛАВА V

СИСТЕМАТИКА УРОВНЕЙ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

§ 15. Волновые функции

1. Приближение центрального поля. Волновая функция системы, состоящей из N не взаимодействующих электронов, может быть построена из одноэлектронных функций $\psi_a(\xi)$, где ξ — совокупность трех координат и спиновой переменной λ . В качестве такой волновой функции, однако, нельзя взять просто произведение

$$\Psi = \psi_{a_1}(\xi_1) \psi_{a_2}(\xi_2) \dots \psi_{a_N}(\xi_N), \quad (15.1)$$

так как волновая функция системы электронов должна быть антисимметричной относительно перестановки электронов. Этому условию удовлетворяет определитель

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(\xi_1) & \psi_{a_1}(\xi_2) & \dots & \psi_{a_1}(\xi_N) \\ \psi_{a_2}(\xi_1) & \psi_{a_2}(\xi_2) & \dots & \psi_{a_2}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{a_N}(\xi_1) & \psi_{a_N}(\xi_2) & \dots & \psi_{a_N}(\xi_N) \end{vmatrix}, \quad (15.2)$$

который является линейной комбинацией функций (15.1). Перестановка двух электронов i, k соответствует перестановке соответствующих столбцов определителя, в результате чего определитель умножается на $(-1)^{i-k}$. Если разность $(i-k)$ есть нечетное число, функция Ψ меняет знак. В частном случае $N=2$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \psi_{a_1}(\xi_1) \psi_{a_2}(\xi_2) - \psi_{a_1}(\xi_2) \psi_{a_2}(\xi_1) \right\}. \quad (15.3)$$

Если среди состояний a_1, a_2, \dots, a_N имеются одинаковые, то окажутся одинаковыми соответствующие строки определителя, и он обратится в нуль. Таким образом, функция (15.2) удовлетворяет принципу Паули.

Состояние электрона в центральном поле характеризуется квантовыми числами, n, l, m, μ (m — z -компонента орбитального момента;

μ — z -компонента спина), поэтому волновая функция системы из N электронов в центральном поле имеет вид (15.2), если положить (см. § 12)

$$\psi_a(\xi) = \psi_{nlm\mu}(\xi) = \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \delta_{\mu\lambda}. \quad (15.4)$$

В волновой функции (15.2) иногда оказывается удобным выделить одно из состояний, например состояние a_N . Из общих свойств определителей следует

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i (-1)^{i-N} \psi_{a_N}(\xi_i) \Psi', \quad (15.5)$$

где

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{(N-1)!}} \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(\xi_1) & \dots & \psi_{a_1}(\xi_{i-1}) & \psi_{a_1}(\xi_{i+1}) \dots \psi_{a_1}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{a_{N-1}}(\xi_1) \dots \psi_{a_{N-1}}(\xi_{i-1}) & \psi_{a_{N-1}}(\xi_{i+1}) \dots \psi_{a_{N-1}}(\xi_N) \end{vmatrix}. \quad (15.6)$$

2. Двухэлектронные волновые функции в представлении $LSM_L M_S$. Рассмотрим теперь, каким образом можно построить из функций $\psi_{nlm\mu}$, $\psi_{n'l'm'\mu'}$ волновую функцию двухэлектронной системы $\Psi_{LSM_L M_S}$, описывающую состояние с заданными значениями моментов L , S и их z -компонент $M_L M_S$.

Используя общее правило сложения моментов (формулы (12.32), (12.34)), получаем

$$\Psi_{SLM_S M_L}(l_1 l_2') = \sum C_{mm'}^L C_{\mu\mu'}^S \psi_{nlm\mu}(\xi_1) \psi_{n'l'm'\mu'}(\xi_2), \quad (15.7)$$

$$\Psi_{SLM_S M_L}(l_2 l_1') = \sum C_{mm'}^L C_{\mu\mu'}^S \psi_{nlm\mu}(\xi_2) \psi_{n'l'm'\mu'}(\xi_1). \quad (15.8)$$

Волновые функции (15.7) и (15.8) отличаются тем, что в первом случае в состоянии с моментом l находится первый электрон, а во втором — второй электрон. Именно это обстоятельство отмечается индексами 1, 2 у моментов l , l' . Такое же обозначение будет использоваться и ниже. Искомую функцию $\Psi_{SLM_S M_L}$ можно получить, составив антисимметричную комбинацию из функций (15.7), (15.8)

$$\Psi_{SLM_S M_L} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{SLM_S M_L}(l_1 l_2') - \Psi_{SLM_S M_L}(l_2 l_1') \}. \quad (15.9)$$

Множитель $\frac{1}{\sqrt{2}}$ введен для нормировки. Подставив (15.7), (15.8) в (15.9), легко убедиться, что (15.9) выражается через антисимметричные комбинации произведений одноэлектронных волновых функций типа (15.3).

Таким образом, двухэлектронная функция, являющаяся собственной функцией операторов L^2 , S^2 , L_z , S_z ($L = l + l'$; $S = s + s'$),

может быть построена по общему правилу сложения моментов при условии последующей антисимметризации. Из свойств симметрии коэффициентов Клебша — Гордана следует

$$(l'l'mm' | l'LM_L) = (-1)^{l+l'-L} (l'l'm'm | l'LM_L), \quad (15.10)$$

$$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \mu\mu' \mid \frac{1}{2} \frac{1}{2} S M_S\right) = (-1)^{1-S} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \mu'\mu \mid \frac{1}{2} \frac{1}{2} S M_S\right). \quad (15.11)$$

Поэтому

$$\Psi_{SLM_S M_L}(l_2 l_1') = (-1)^{l+l'+1-L-S} \Psi_{SLM_S M_L}(l_1' l_2),$$

и соотношение (15.9) можно переписать в следующем виде:

$$\Psi_{SLM_S M_L} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{SLM_S M_L}(l_1 l_2') + (-1)^{l+l'-L-S} \Psi_{SLM_S M_L}(l_1' l_2) \}, \quad (15.12)$$

где

$$\Psi_{SLM_S M_L}(l_1' l_2) = \sum C_{m'm}^L C_{\mu'\mu}^S \Psi_{n'l'm'\mu'}(\xi_1) \Psi_{nlm\mu}(\xi_2). \quad (15.13)$$

Функция (15.13) отличается от функции (15.8) перестановкой состояний.

Рассмотрим теперь случай эквивалентных электронов: $n = n'$, $l = l'$. В этом случае, как это нетрудно проверить, нормировочный множитель равен $\frac{1}{2}$, а не $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Учитывая это, а также используя очевидное соотношение

$$\Psi_{SLM_S M_L}(l_1 l_2') = \Psi_{SLM_S M_L}(l_1' l_2) = \Psi_{SLM_S M_L}(l_1 l_2), \quad (15.14)$$

получаем

$$\begin{aligned} \Psi_{SLM_S M_L} &= \Psi_{SLM_S M_L}(l_1 l_2), & L+S \text{ четно,} \\ \Psi_{SLM_S M_L} &= 0, & L+S \text{ нечетно.} \end{aligned} \quad (15.15)$$

Таким образом, волновая функция, описывающая состояние $SLM_S M_L$ двух эквивалентных электронов, при четных значениях $L+S$ равна просто функции $\Psi_{SLM_S M_L}(l_1 l_2)$, полученной по общему правилу сложения моментов, и при нечетных значениях $L+S$ обращается в нуль. Поэтому для двух эквивалентных электронов разрешены термы с четными значениями $L+S$. Для конфигурации p^2 такими термами будут 1S , 3P , 1D , для конфигурации d^2 — будут $^1S^3P^1D^3F^1G$. В общем случае конфигурации l^2 разрешены термы $^1S^3P^1D^3F\dots^1L = 2l$.

В ряде случаев волновую функцию $\Psi_{SLM_S M_L}$ удобно представить в виде произведения независимых координатной и спиновой функций

$$\Psi_{SLM_S M_L} = \Phi_{LM_L} Q_{SM_S}. \quad (15.16)$$

Каждая из функций Φ_{LM_L} и Q_{SM_S} в отдельности не должна быть антисимметричной. Достаточно, чтобы антисимметричной была полная функция $\Psi_{SLM_S M_L}$. Поэтому возможны два случая

$$\Psi_{SLM_S M_L} = \Phi_{LM_L}^+ Q_{SM_S}^-, \quad (15.17)$$

$$\Psi_{SLM_S M_L} = \Phi_{LM_L}^- Q_{SM_S}^+. \quad (15.18)$$

Индексами $+$, $-$ в (15.17), (15.18) отмечаются соответственно симметричная и антисимметричная функции. Используя снова общее правило сложения моментов и учитывая (15.10), (15.11), получаем

$$\Phi_{LM_L}(l_1 l_2) = \sum C_{mm'}^L \varphi_{lm}(\mathbf{r}_1) \varphi_{l'm'}(\mathbf{r}_2), \quad (15.19)$$

$$\Phi_{LM_L}(l_2 l_1) = \sum C_{mm'}^L \varphi_{lm}(\mathbf{r}_2) \varphi_{l'm'}(\mathbf{r}_1), \quad (15.20)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{LM_L}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_{LM_L}(l_1 l_2) + \Phi_{LM_L}(l_2 l_1) \} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_{LM_L}(l_1 l_2) + (-1)^{l+l'-L} \Phi_{LM_L}(l_1' l_2') \}, \end{aligned} \quad (15.21)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{LM_L}^- &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_{LM_L}(l_1 l_2) - \Phi_{LM_L}(l_2 l_1) \} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_{LM_L}(l_1 l_2) - (-1)^{l+l'-L} \Phi_{LM_L}(l_1' l_2') \}. \end{aligned} \quad (15.22)$$

Аналогичным образом можно построить и функции $Q_{SM_S}^+$, $Q_{SM_S}^-$. В данном случае, надо учесть, что спины электронов не могут быть различны

$$Q_{SM_S}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ Q_{SM_S}(s_1 s_2) + (-1)^{1-s} Q_{SM_S}(s_1 s_2) \}, \quad (15.23)$$

$$Q_{SM_S}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ Q_{SM_S}(s_1 s_2) - (-1)^{1-s} Q_{SM_S}(s_1 s_2) \}. \quad (15.24)$$

Из выражений (15.23), (15.24) следует, что при $S=0$ $Q_{SM_S}^+ = 0$,

$$Q_{SM_S}^- \neq 0 \text{ и при } S=1 \quad Q_{SM_S}^+ \neq 0, \quad Q_{SM_S}^- = 0.$$

Таким образом, синглетным состояниям ($S=0$) соответствует антисимметричная спиновая функция, а триплетным ($S=1$) — симметричная. Собирая вместе все эти формулы, получаем

$$\begin{aligned} S=0 \quad \Psi_{SLM_S M_L} &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_{LM_L}(l_1 l_2) + (-1)^{l+l'-L} \Phi_{LM_L}(l_1' l_2') \} Q_{SM_S}^-, \end{aligned} \quad (15.25)$$

$$\begin{aligned} S=1 \quad \Psi_{SLM_S M_L} &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_{LM_L}(l_1 l_2) - (-1)^{l+l'-L} \Phi_{LM_L}(l_1' l_2') \} Q_{SM_S}^+. \end{aligned} \quad (15.26)$$

В случае эквивалентных электронов $l=l'$ эти выражения приобретают вид

$$S=0 \quad \Psi_{SLM_S M_L} = \Phi_{LM_L}(l_1 l_2) \bar{Q}_{SM_S}, \quad L \text{ четно} \quad (15.27)$$

$$S=1 \quad \Psi_{SLM_S M_L} = \Phi_{LM_L}(l_1 l_2) Q_{SM_S}^+, \quad L \text{ нечетно.} \quad (15.28)$$

В согласии с (15.15) в обоих случаях $L+S$ четно.

3. Двухэлектронные волновые функции в представлении $mm'SM_S$. В некоторых приложениях удобно использовать функции $\Psi_{mm'SM_S}$. Эти функции являются собственными функциями операторов l^2, l_z, l'^2, l'_z и S^2, S_z . При построении этих функций достаточно сложить только спиновые моменты электронов. Складывать орбитальные моменты не нужно. Координатные функции $\Psi_{mm'}$ можно построить непосредственно из функций $\psi_{nlm}(\mathbf{r}), \psi_{n'l'm'}(\mathbf{r})$. Складывая спины электронов, мы получаем симметричную и антисимметричную спиновые функции $Q_{SM_S}^+$ и $Q_{SM_S}^-$. Учитывая поэтому требование антисимметрии полной волновой функции, получаем

$$S=0 \quad \Psi_{mm'SM_S} = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_2) + \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_1) \} Q_{SM_S}^-, \quad (15.29)$$

$$S=1 \quad \Psi_{mm'SM_S} = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_2) - \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_1) \} Q_{SM_S}^+, \quad (15.30)$$

4. Многоэлектронные волновые функции в приближении генеалогической схемы. Многоэлектронным конфигурациям, как правило, соответствует несколько одинаковых термов. Например, для конфигурации $np\ n'p\ n''p$ имеем следующие термы:

$$\begin{aligned} np\ n'p \quad [^1S] \quad n''p\ ^2P, \\ np\ n'p \quad [^3S] \quad n''p\ ^2P^4P, \\ np\ n'p \quad [^1P] \quad n''p\ ^2SPD, \\ np\ n'p \quad [^3P] \quad n''p\ ^2SPD\ ^4SPD, \\ np\ n'p \quad [^1D] \quad n''p\ ^2PDF, \\ np\ n'p \quad [^3D] \quad n''p\ ^2PDF\ ^4PDF, \end{aligned}$$

среди которых имеется шесть 2P термов, четыре 2D терма, два 2F терма и т. д. Будем характеризовать каждый из этих термов заданием исходного терма, т. е. терма конфигурации $np\ n'p$. В общем случае под исходным термом атома понимается терм иона, который дает при прибавлении электрона данный терм атома. О задании исходного терма обычно говорят как о задании происхождения, или генеалогии терма.

Генеалогическая характеристика термина имеет смысл лишь в том случае, если взаимодействие между добавляемым электроном и электронами исходного иона значительно меньше взаимодействия последних друг с другом. В этом случае энергия атома складывается из энергии невозмущенного иона и энергии валентного электрона, движущегося в поле иона. Точно так же орбитальный и спиновый моменты атома L, S складываются из моментов L_1, S_1 исходного иона и моментов l, s валентного электрона, причем наряду с сохранением LS имеет место сохранение абсолютных величин L_1 и S_1 . Именно это обстоятельство позволяет каждому терму атома поставить в соответствие определенный исходный терм.

В общем случае наблюдаемые в действительности термы могут не иметь определенных исходных термов.

Обозначим волновые функции состояний, относящихся к терму LS , полученному добавлением электрона с моментом l к исходному терму L_1S_1 посредством $\Psi_{SLMS_ML}(S_1L_1, l)$. Волновые функции $\Psi_I = \Psi_{SLMS_ML}(S_1, L_1, l)$ и $\Psi_{II} = \Psi_{SLMS_ML}(S_2, L_2, l)$ соответствуют, очевидно, существенно различным состояниям. В том случае, если энергия взаимодействия добавляемого электрона с электронами исходного иона того же порядка величины, что и взаимодействие последних друг с другом, недиагональные матричные элементы взаимодействия $U_{I\text{II}}$ не малы по сравнению с U_{II} и $U_{II\text{I}}$. Это означает, что в данном случае сохраняются лишь полные моменты SL , сохранение же S_1, L_1 не имеет места. Для определения энергии электростатического расщепления двух одинаковых термов необходимо найти корни векового уравнения

$$\begin{vmatrix} U_{I\text{I}} - \varepsilon & U_{I\text{II}} \\ U_{II\text{I}} & U_{II\text{II}} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (15.31)$$

Этим корням ε_1 и ε_2 , определяющим энергию термов, соответствуют волновые функции Ψ_1 и Ψ_2 , являющиеся линейными комбинациями из функций Ψ_I и Ψ_{II} . Таким образом, к наблюдаемым в действительности термам надо относить не состояния $\Psi_{SLMS_ML}(S_1L_1, l)$ или $\Psi_{SLMS_ML}(S_2L_2, l)$, а смесь этих состояний. Истинные термы не имеют в общем случае определенного исходного термина.

Вопрос о применимости генеалогической характеристики термов может быть легко решен в каждом конкретном случае, если известно относительное расположение термов. Системы термов, соответствующие различным исходным термам, подобны и сдвинуты относительно друг друга примерно на разность исходных термов. С такой ситуацией мы уже встречались при анализе термов атомов с p - и d -оптическими электронами. Типичным примером является атом кислорода. Среди термов этого атома можно выделить системы термов, сходящихся к трем различным границам ионизации, соответствующим трем

основным термам иона кислорода $2s^2 2p^3 {}^2D$, 2P и 4S . Одинаковые термы каждой из этих систем сдвинуты друг относительно друга приблизительно на ту же величину, что и соответствующие исходные термы иона кислорода. Например, разность термов $2s^2 2p^3 [{}^2D] np^1 P$ и $2s^2 2p^3 [{}^2P] np^1 P$ атома кислорода примерно совпадает с разностью исходных термов $2s^2 2p^3 {}^2D$, $2s^2 2p^3 {}^2P$ иона кислорода.

Иногда представляется удобным относить терм атома к определенному исходному терму и в том случае, когда взаимодействие валентного электрона с электронами исходного иона сравнимо, но все же меньше, чем взаимодействие последних между собой. В этом случае строгого подобия систем термов различной генеалогии нет. О нарушении подобия говорят обычно как о взаимодействии термов. По существу это означает, что в вековом уравнении (15.31) нельзя пренебрегать недиагональными матричными элементами.

Перейдем к построению волновых функций в приближении генеалогической схемы.

Обозначим посредством $\Psi_{SLM_S M_L}(S'L', l_i)$ волновую функцию состояния $[S'L'] l_i S L M_S M_L$, в котором электроны $1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, N$ относятся к исходному иону, а электрон i находится в состоянии с моментом l . Функция $\Psi_{SLM_S M_L}(S'L', l_i)$ может быть построена по общему правилу сложения моментов

$$\Psi_{SLM_S M_L}(S'L', l_i) = \sum C_{M'_L m}^L C_{M'_S}^S \Psi_{S'L' M'_S M'_L} \psi_{nlm_\mu}(\xi_i). \quad (15.32)$$

Волновая функция исходного иона $\Psi_{S'L' M'_S M'_L}$ антисимметрична относительно перестановок электронов $1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, N$. Поэтому и волновая функция (15.32) антисимметрична относительно электронов $1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, N$, но не антисимметрична относительно всех N электронов.

Антисимметричная относительно всех электронов атома волновая функция $\Psi_{SLM_S M_L}(S'L', l)$ может быть представлена в виде линейной комбинации функций (15.32)

$$\Psi_{SLM_S M_L}(S'L', l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i^N (-1)^{N-i} \Psi_{SLM_S M_L}(S'L', l_i). \quad (15.33)$$

Функция (15.33) имеет ту же структуру, что и функция (15.9), и является естественным обобщением (15.9) на случай большого числа электронов. При $N=2$ (15.33) совпадает с (15.9).

5. Генеалогические коэффициенты. В случае эквивалентных электронов генеалогическая схема не имеет смысла даже в первом приближении, поскольку ни для одного из эквивалентных электронов взаимодействие с остальными не является малым. Волновая функция $\Psi_{SLM_S M_L}(l^n)$, описывающая состояние $SLM_S M_L$ группы l^n эквивалентных электронов, представляет собой линейную комбинацию

функций $\Psi_{SLM_S M_L}(l^{n-1}[S'L']l)$, соответствующих различным исходным термам $S'L'$ конфигурации l^{n-1} . Здесь, однако, надо учитывать то обстоятельство, что среди состояний $l^{n-1}[S'L']lSLM_S M_L$, полученных по общему правилу сложения моментов, будут и такие, которые запрещены принципом Паули. Принципу Паули будут удовлетворять только вполне определенные линейные комбинации из функций

$$\begin{aligned} & \Psi_{SLM_S M_L}(l^{n-1}[S'L']l), \\ & \Psi_{SLM_S M_L}(l^n) = \sum_{S'L'} G_{S'L'}^{SL} \Psi_{SLM_S M_L}(l^{n-1}[S'L']l). \end{aligned} \quad (15.34)$$

Коэффициенты $G_{S'L'}^{SL}$ носят название генеалогических коэффициентов (coefficients of fractional parentage). В дальнейшем, следуя Рака, мы будем обозначать эти коэффициенты также посредством $(l^{n-1}[S'L']lSL)l^n SL)^1$. Общий метод вычисления генеалогических коэффициентов был развит Рака [R III]. Идея метода состоит в следующем. Выше было показано, что в случае двух эквивалентных электронов волновые функции $\Psi_{S'L'M_S M_L}(l_1 l_2)$, построенные по общему правилу

сложения моментов, при четных значениях $S' + L'$ представляют собой нормированные и антисимметричные функции конфигурации l^2 . Добавим к конфигурации l^2 третий l -электрон и построим функцию

$$\Psi_{SLM_S M_L}(l_1 l_2 [S'L'] l_3),$$

снова используя общее правило сложения моментов. Эта функция, очевидно, антисимметрична относительно перестановки электронов 1, 2 и не удовлетворяет требованию антисимметрии относительно перестановки этих электронов и электрона 3. Изменив схему сложения моментов, получим

$$\begin{aligned} & \Psi_{SLM_S M_L}(l_1 l_2 [S'L'] l_3) = \\ & = \sum_{S''L''} (l[S'L']lSL | l, l[S''L'']SL) \Psi_{SLM_S M_L}(l_1; l_2 l_3 [S''L'']). \end{aligned}$$

Функции $\Psi_{SLM_S M_L}(l_1, l_2 l_3 [S''L''])$ также построены по общему правилу сложения моментов из функций $\Psi_{l_1 m_1 s_1 m_1}$ и $\Psi_{S''L''M_S'' M_L''}(l_2 l_3)$. Среди этих функций имеются такие, для которых $S'' + L''$ — четное число, и такие, для которых $S'' + L''$ нечетно. Лишь первые соответствуют

¹⁾ Поскольку среди термов конфигурации l^n могут быть несколько термов с одинаковыми значениями SL , необходимо вводить дополнительные квантовые числа. В общем случае генеалогические коэффициенты должны записываться в виде $G_{S'L'}^{SL} = (l^{n-1}[\gamma'S'L']lSL | l^n \gamma SL)$. Однако ниже в тех случаях, когда это не может привести к недоразумению, дополнительные квантовые числа $\gamma\gamma'$ будут опускаться.

состояниям, антисимметричным относительно перестановок электронов 2, 3. Составим поэтому такие линейные комбинации

$$\sum_{S'L'} (I^2 [S'L'] ISL) I^3 \gamma SL) \Psi_{SLM_{SML}} (I_1 I_2 [S'L'] I_3),$$

которые не содержали бы функций $\Psi_{SLM_{SML}} (I_1, I_2, I_3 [S''L''])$ с нечетным значением $S'' + L''$. Это выполняется при условии $\sum_{S'L'} (II [S'L'] ISL | I, II [S''L''] SL) \cdot (I^2 [S'L'] ISL) I^3 \gamma SL) = 0$ ($S'' + L''$ нечетно).

Полученная система уравнений позволяет найти искомые коэффициенты $(I^2 [S'L'] ISL) I^3 \gamma SL)$.

Так как функция, антисимметричная относительно перестановок электронов 1, 2 и 2, 3, антисимметрична относительно всех трех электронов, окончательно получаем

$$\Psi_{\gamma SLM_{SML}} (I^3) = \sum_{S'L'} (I^2 [S'L'] ISL) I^3 \gamma SL) \Psi_{\gamma SLM_{SML}} (I^2 [S'L'] I).$$

Аналогичным образом, добавляя к конфигурации I^3 четвертый электрон, можно повторить все рассуждения и получить систему уравнений для определения генеалогических коэффициентов $(I^3 [\gamma' S'L'] ISL) I^4 \gamma SL)$ и т. д.

Изложенный метод позволяет сравнительно просто вычислить генеалогические коэффициенты для простейших конфигураций I^n , а именно для p^n и d^n . В дальнейшем были развиты значительно более общие теоретико-групповые методы вычисления этих коэффициентов¹⁾.

Генеалогические коэффициенты для ряда конфигураций p^n и d^n , а также для термов максимальной мультиплетности конфигураций f^n ($n \leq 7$)²⁾ приводятся в конце настоящего параграфа в таблицах 18—33. Все эти коэффициенты действительны.

Между коэффициентами $G_{S'L'}^{SL}$ для конфигурации I^{4l+2-n} и I^n имеет место следующее соотношение:

$$\begin{aligned} (I^{4l+1-n} [S'L'] ISL) I^{4l+2-n} SL) = \\ = (-1)^{S+S'+L+L'-l-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{(n+1)(2S'+1)(2L'+1)}{(4l+2-n)(2S+1)(2L+1)}} \times \\ \times (I^n [SL] IS'L') I^{n+1} S'L'). \end{aligned} \quad (15.35)$$

¹⁾ [R IV]; остальные ссылки см. А. Эдмондс, Угловые моменты в квантовой механике, сборник «Деформация атомных ядер», ИЛ, 1958.

²⁾ Таблицы 18—24 взяты из работы [R III]; таблицы 25—28 — из работы: R. Rosenzweig, Phys. Rev. 88, 580, 1952; таблицы 29—33 — из работы: Г. М. Букач, А. З. Долгинов, Р. А. Житников, Оптика и спектроскопия 8, 285, 1960.

Таким образом, достаточно вычислить коэффициенты $G_{S'L'}^{SL}$ для конфигураций l^n с $n \leq 2l + 1$, т. е. для оболочек, заполненных менее чем наполовину. В дальнейшем нам понадобится еще следующее свойство коэффициентов $G_{S'L'}^{SL}$:

$$(l, l^{n-1} [S'L'] SL) l^n SL = (-1)^{L+S+L'+S'-l-\frac{1}{2}} (l^{n-1} [S'L'] l SL) l^n SL. \quad (15.36)$$

В случае $n=2$ выражение (15.34) переходит в (15.15), если положить $(l [l] l SL) l^2 SL = 1$ при четном $L+S$ и нулю при нечетном $L+S$. Точно так же $(l^{l+2} \left[\frac{1}{2} l \right] l 00) l^{l+2} 00 = 1$.

Волновые функции $\Psi_{SLM_S M_L}(l^{n-1} [S'L'] l)$ в правой части (15.34) являются собственными функциями операторов L^2 , S^2 , l^2 , L_z , S_z и построены по общему правилу сложения моментов без учета эквивалентности электронов. Для приложений нужно уметь выделять в явном виде один из электронов. Это достигается следующей формулой:

$$\Psi_{SLM_S M_L}(l^n) = \sum_{S'L'} G_{S'L'}^{SL} (-1)^{n-i} \Psi_{SLM_S M_L}(l^{n-1} [S'L'] l_i), \quad (15.37)$$

которая следует непосредственно из определения и изложенного выше метода вычисления коэффициентов G , причем $i=1, 2, \dots, n$. Приведем также обобщение формулы (15.37) на случай двух групп эквивалентных электронов

$$\begin{aligned} & \Psi_{SLM_S M_L}(l^n S_1 L_1, l^p S_2 L_2) = \\ & = \sqrt{\frac{n}{n+p}} (-1)^{n-i} \sum_{S'_1 L'_1} G_{S'_1 L'_1}^{S_1 L_1} \Psi_{SLM_S M_L}(l^{n-1} [S'_1 L'_1] l_i S_1 L_1, l^p [S_2 L_2]) + \\ & + \sqrt{\frac{p}{n+p}} (-1)^{n+p-1} \sum_{S'_2 L'_2} G_{S'_2 L'_2}^{S_2 L_2} \Psi_{SLM_S M_L} \times \\ & \times (l^n S_1 L_1, l^{p-1} [S'_2 L'_2] l'_i S_2 L_2). \quad (15.38) \end{aligned}$$

Аналогичным образом проводится обобщение и на несколько групп эквивалентных электронов.

6. Классификация одинаковых термов конфигурации l^n по старшинству (seniority number). Среди термов конфигурации l^n при $n \geq 2$, как правило, встречаются одинаковые термы (см. таблицу 4). Поэтому для полного описания состояний $SLM_S M_L$ системы необходимы дополнительные квантовые числа. Такими дополнительными квантовыми числами в данном случае не могут являться моменты $S'L'$ исходного

иона, так как термы конфигурации l^n нельзя отнести к определенным термам конфигурации l^{n-1} . Оказывается возможным, однако, классифицировать термы S, L конфигурации l^n по их связи с термами того же типа (т. е. с теми же значениями S, L) конфигурации l^{n-2} . Такая классификация была предложена Рака. Ниже мы вкратце перечислим основные результаты Рака, наиболее важные для систематики спектров [R II, R III, R IV]. Согласно Рака все одинаковые термы S, L конфигурации l^n делятся на два класса. Состояния $SLM_S M_L$, относящиеся к термам первого класса, могут быть получены из состояний того же типа конфигурации l^{n-2} добавлением двух l -электронов, образующих замкнутую пару $l^2: L=0, S=0$. Термы второго класса не могут быть получены таким путем из определенных SL -термов конфигурации l^{n-2} и в этом смысле появляются впервые в данной конфигурации. Часть термов SL конфигурации l^{n-2} в свою очередь может быть получена из определенных термов того же типа конфигурации l^{n-4} добавлением замкнутой пары l^2 и т. д.

Продолжая эти рассуждения, мы дойдем до конфигурации l^v , в которой терм SL встречается впервые, в том смысле, что он не может быть получен из какого-либо определенного терма конфигурации l^{v-2} добавлением пары $l^2 [00]$. Задание числа v однозначно определяет всю цепочку термов, порождаемых термом SL конфигурации l^v . Представляется возможным поэтому классифицировать термы конфигурации l^n , приписывая им различные значения числа v , показывающего, в какой конфигурации данный терм появляется впервые.

Согласно сказанному состояниям vSL конфигурации l^n соответствует $\frac{1}{2}(n-v)$ замкнутых пар $l^2 [00]$.

Если представить волновую функцию $\Psi_{vSLM_S M_L}(l^n)$ с $v \neq n$ в виде разложения по волновым функциям $\Psi_{vSLM_S M_L}(l^{n-2} [v_1 S_1 L_1, l^2 [S_2 L_2])$, то из всех возможных функций $\Psi_{vSLM_S M_L}(l^{n-2} [v_1 SL] l^2 [00])$ в это разложение войдет лишь одна, соответствующая значению $v_1 = v$.

Именно в этом смысле терм vSL конфигурации l^n с $v \neq n$ порождается термом vSL конфигурации l^{n-2} .

Рака предложил для числа v наименование — seniority number. Согласно этой терминологии числа v классифицируют термы по их старшинству. Значение v указывается впереди снизу от значения терма — ${}^{2S+1}_v L$.

Рассмотрим в качестве примера конфигурации d^n . При $n=1$ возможен лишь один терм 2D . Этому терму надо приписать значение $v=1$. Таким образом, мы получим терм ${}^2_1 D$. Этим термом порождается цепочка термов в конфигурациях $d^3; d^5$ (достаточно рассматривать конфигурации l^n с $n \leq 2l+1$).

момента L . Для диагональных по ν матричных элементов T^{rk} имеют место соотношения

$k + r$ — нечетное число

$$(l^n \nu SL \| T^{rk} \| l^n \nu S' L') = (l^{n-2} \nu SL \| T^{rk} \| l^{n-2} \nu S' L') = \dots \\ \dots = (l \nu SL \| T^{rk} \| l \nu S' L'). \quad (15.39)$$

$k + r$ — четное число

$$(l^n \nu SL \| T^{rk} \| l^n \nu S' L') = \frac{2l+1-n}{2l+1-\nu} (l^\nu \nu SL \| T^{rk} \| l^\nu \nu S' L'). \quad (15.40)$$

Кроме того, для нечетных значений $r + k$ матрица T^{rk} диагональна по ν .

Таблица 18

		$(p^2 SL \downarrow p \uparrow {}^2 P) \rho SL$	
		ρ	${}^2 P$
p^2	ρ		
	${}^1 S$	1	
	${}^3 P$	1	
	${}^3 D$	1	

Таблица 19

$(p^3 SL \downarrow p^2 \uparrow [S' L'] \rho SL)$			
p^3	p^2	${}^1 S$	${}^3 P$
	${}^4 S$	0	1
${}^2 P$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\sqrt{\frac{5}{18}}$
${}^2 D$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$

Таблица 20

$(p^1 SL \downarrow p^3 \uparrow [S' L'] \rho SL)$			
p^1	p^3	${}^4 S$	${}^2 P$
	${}^1 S$	0	1
${}^3 P$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{5}{12}}$
${}^1 D$	0	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{3}{4}}$

Таблица 21

$(p^5 \ ^2P \{p^4 [S'L'] p^2P)$			
$p^4 \backslash p^5$	1S	3P	1D
2P	$\frac{1}{\sqrt{15}}$	$\sqrt{\frac{3}{5}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$

Таблица 22

$(d^3 vSL \{d^2 [v'S'L'] dSL)$						
d^3	$N^1)$	d^2				
		1_0S	3_2P	1_2D	3_2F	1_2G
2_3P	$30^{-1/2}$	0	$7^{1/2}$	$15^{1/2}$	$-8^{1/2}$	0
4_3P	$15^{-1/2}$	0	$-8^{1/2}$	0	$-7^{1/2}$	0
2_1D	$60^{-1/2}$	4	-3	$-5^{1/2}$	$-21^{1/2}$	-3
2_3D	$140^{-1/2}$	0	-7	$45^{1/2}$	$21^{1/2}$	-5
2_3F	$70^{-1/2}$	0	$28^{1/2}$	$-10^{1/2}$	$7^{1/2}$	-5
4_3F	$5^{-1/2}$	0	-1	0	2	0
2_3G	$42^{-1/2}$	0	0	$-10^{1/2}$	$21^{1/2}$	$11^{1/2}$
2_3H	$2^{-1/2}$	0	0	0	-1	1

¹⁾ Здесь и ниже N — общий нормировочный множитель, на который надо умножать числа, стоящие в соответствующей строке (или столбце) таблицы.

Таблица 23

d^4	N	d^3									
		2_3P	4_3P	2_1D	2_3D	2_3F	4_3F	2_3G	2_3H		
1_0S	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
1_4S	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
3_2P	$360^{-1/2}$	$-14^{1/2}$	-8	$135^{1/2}$	$-35^{1/2}$	$-56^{1/2}$	$-56^{1/2}$	$-56^{1/2}$	$-56^{1/2}$	0	0
3_4P	$90^{-1/2}$	5	$-14^{1/2}$	0	$10^{1/2}$	-5	-5	4	4	0	0
1_2D	$280^{-1/2}$	$-42^{1/2}$	0	$105^{1/2}$	$45^{1/2}$	$28^{1/2}$	$28^{1/2}$	0	0	$-60^{1/2}$	0
1_4D	$140^{-1/2}$	42	0	0	$20^{1/2}$	$63^{1/2}$	$63^{1/2}$	0	0	$15^{1/2}$	0
3_4D	$210^{-1/2}$	$-14^{1/2}$	7	0	$60^{1/2}$	$-21^{1/2}$	$-21^{1/2}$	$-21^{1/2}$	$-21^{1/2}$	$45^{1/2}$	0
5_4D	$10^{-1/2}$	0	$3^{1/2}$	0	0	0	0	7	7	0	0
1_4F	$560^{-1/2}$	$120^{1/2}$	0	0	$200^{1/2}$	$-105^{1/2}$	$-105^{1/2}$	0	0	$-3^{1/2}$	$-132^{1/2}$
3_2F	$840^{-1/2}$	4	$-56^{1/2}$	$315^{1/2}$	$15^{1/2}$	$-14^{1/2}$	$-14^{1/2}$	$224^{1/2}$	$224^{1/2}$	$90^{1/2}$	$110^{1/2}$
3_4F	$1680^{-1/2}$	$-200^{1/2}$	$-448^{1/2}$	0	$120^{1/2}$	$-175^{1/2}$	$-175^{1/2}$	$-112^{1/2}$	$-112^{1/2}$	$-40^{1/2}$	$220^{1/2}$
1_2G	$504^{-1/2}$	0	0	$189^{1/2}$	-5	$70^{1/2}$	$70^{1/2}$	0	0	$66^{1/2}$	$-154^{1/2}$
1_4G	$1008^{-1/2}$	0	0	0	$88^{1/2}$	$385^{1/2}$	$385^{1/2}$	0	0	$-507^{1/2}$	$-28^{1/2}$
3_2G	$1680^{-1/2}$	0	0	0	$200^{1/2}$	$315^{1/2}$	$315^{1/2}$	$-560^{1/2}$	$-560^{1/2}$	$297^{1/2}$	$308^{1/2}$
3_4H	$60^{-1/2}$	0	0	0	0	$5^{1/2}$	$5^{1/2}$	$20^{1/2}$	$20^{1/2}$	-3	$26^{1/2}$
1_4I	$10^{-1/2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	$3^{1/2}$	$7^{1/2}$

Таблица 24

[$v'S'L'$] dSL)

$\frac{1}{4}F$	$\frac{3}{2}F$	$\frac{3}{4}F$	$\frac{1}{2}G$	$\frac{1}{4}G$	$\frac{3}{4}G$	$\frac{3}{4}H$	$\frac{1}{4}I$
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
$-15^{1/2}$	-4	-5	0	0	0	0	0
0	$-56^{1/2}$	$56^{1/2}$	0	0	0	0	0
0	$-21^{1/2}$	0	-3	0	0	0	0
$35^{1/2}$	$21^{1/2}$	$-21^{1/2}$	-5	$-11^{1/2}$	$45^{1/2}$	0	0
$35^{1/2}$	0	$189^{1/2}$	0	$99^{1/2}$	$45^{1/2}$	0	0
0	0	$-84^{1/2}$	0	0	$180^{1/2}$	0	0
$105^{1/2}$	$112^{1/2}$	$-175^{1/2}$	-20	$275^{1/2}$	$-405^{1/2}$	$220^{1/2}$	0
$-525^{1/2}$	0	$-315^{1/2}$	0	$495^{1/2}$	-3	$-396^{1/2}$	0
0	$224^{1/2}$	$14^{1/2}$	0	0	$-90^{1/2}$	$-110^{1/2}$	0
$-7^{1/2}$	$1680^{1/2}$	$945^{1/2}$	$880^{1/2}$	$845^{1/2}$	$891^{1/2}$	$924^{1/2}$	$728^{1/2}$
$2541^{1/2}$	0	$4235^{1/2}$	0	$-1215^{1/2}$	$-5577^{1/2}$	$-308^{1/2}$	$-2184^{1/2}$
0	0	$-70^{1/2}$	0	0	$-66^{1/2}$	$154^{1/2}$	0
$33^{1/2}$	$-220^{1/2}$	$55^{1/2}$	$220^{1/2}$	$-5^{1/2}$	$-99^{1/2}$	$286^{1/2}$	$172^{1/2}$
0	0	0	0	$-45^{1/2}$	$99^{1/2}$	$231^{1/2}$	$-175^{1/2}$

		$(d^6vSL)d^5$							
d^6	d^5	1^1S	1^3S	3^1P	3^3P	1^1D	1^3D	3^1D	3^3D
2^1S	2^1S	0	0	0	0	0	$-280^{1/2}$	$42^{1/2}$	0
6^1S	6^1S	0	0	0	0	0	0	0	$6^{1/2}$
2^3P	2^3P	0	0	$-14^{1/2}$	-5	$-42^{1/2}$	$-210^{1/2}$	$14^{1/2}$	0
4^3P	4^3P	0	0	-8	$14^{1/2}$	0	0	-7	$-3^{1/2}$
2^1D	2^1D	1	0	$-45^{1/2}$	0	$-35^{1/2}$	0	0	0
2^3D	2^3D	0	-1	$-35^{1/2}$	$-10^{1/2}$	$45^{1/2}$	-10	$-60^{1/2}$	0
2^5D	2^5D	0	$-2^{1/2}$	0	$45^{1/2}$	0	$450^{1/2}$	$-30^{1/2}$	0
4^5D	4^5D	0	0	0	$-90^{1/2}$	0	0	$-135^{1/2}$	$5^{1/2}$
2^3F	2^3F	0	0	$-56^{1/2}$	5	$28^{1/2}$	$-315^{1/2}$	$21^{1/2}$	0
2^5F	2^5F	0	0	0	$-45^{1/2}$	0	$175^{1/2}$	$105^{1/2}$	0
4^3F	4^3F	0	0	$-56^{1/2}$	-4	0	0	$21^{1/2}$	$-7^{1/2}$
2^3G	2^3G	0	0	0	0	$-60^{1/2}$	$-75^{1/2}$	$-45^{1/2}$	0
2^5G	2^5G	0	0	0	0	0	$495^{1/2}$	$-33^{1/2}$	0
4^5G	4^5G	0	0	0	0	0	0	$75^{1/2}$	3
2^3H	2^3H	0	0	0	0	0	0	0	0
2^1I	2^1I	0	0	0	0	0	0	0	0
N	N	1	$3^{-1/2}$	$270^{-1/2}$	$270^{-1/2}$	$210^{-1/2}$	$2100^{-1/2}$	$630^{-1/2}$	$30^{-1/2}$

$(v_1 S_1 L_1) dSL$

$\frac{1}{4}F$	$\frac{3}{2}F$	$\frac{3}{4}F$	$\frac{1}{2}G$	$\frac{1}{4}G$	$\frac{3}{4}G$	$\frac{3}{4}H$	$\frac{1}{4}I$
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
$-120^{1/2}$	8	$200^{1/2}$	0	0	0	0	0
0	$-224^{1/2}$	$448^{1/2}$	0	0	0	0	0
0	$-420^{1/2}$	0	$-63^{1/2}$	0	0	0	0
$-200^{1/2}$	$60^{1/2}$	$-120^{1/2}$	-5	$-668^{1/2}$	$-200^{1/2}$	0	0
-10	0	$540^{1/2}$	0	$4356^{1/2}$	-10	0	0
0	0	$480^{1/2}$	0	0	$800^{1/2}$	0	0
$105^{1/2}$	$-56^{1/2}$	$175^{1/2}$	$70^{1/2}$	$-4235^{1/2}$	$-315^{1/2}$	$-55^{1/2}$	0
$-525^{1/2}$	0	$315^{1/2}$	0	$-7623^{1/2}$	$-7^{1/2}$	$99^{1/2}$	0
0	$896^{1/2}$	$112^{1/2}$	0	0	$560^{1/2}$	$-220^{1/2}$	0
$3^{1/2}$	$360^{1/2}$	$405^{1/2}$	$66^{1/2}$	$5577^{1/2}$	$-297^{1/2}$	$99^{1/2}$	$-33^{1/2}$
$495^{1/2}$	0	$825^{1/2}$	0	$-3645^{1/2}$	$845^{1/2}$	$-15^{1/2}$	$-45^{1/2}$
0	0	$1200^{1/2}$	0	0	$-880^{1/2}$	$-660^{1/2}$	0
$132^{1/2}$	$440^{1/2}$	$-220^{1/2}$	$-154^{1/2}$	$308^{1/2}$	$-308^{1/2}$	$-286^{1/2}$	$-77^{1/2}$
0	0	0	0	$-6552^{1/2}$	$-728^{1/2}$	$546^{1/2}$	$-175^{1/2}$
$1680^{-1/2}$	$2520^{-1/2}$	$5040^{-1/2}$	$378^{-1/2}$	$33264^{-1/2}$	$5040^{-1/2}$	$1980^{-1/2}$	$330^{-1/2}$

$(d^2vSL)d^6(v_1S_1L_1)dSL)$								
d^7	2P	4P	2D	3D	2F	4F	2G	2H
d^6								
1S_0	0	0	$8^{1,2}$	0	0	0	0	0
1S_4	0	0	0	$56^{1/2}$	0	0	0	0
3P_2	$7^{1,2}$	$-16^{1/2}$	$27^{1,2}$	$-49^{1,2}$	$112^{1/2}$	$-14^{1/2}$	0	0
3P_4	$-50^{1,2}$	$-14^{1,2}$	0	$56^{1,2}$	$200^{1/2}$	$16^{1/2}$	0	0
1D_2	$15^{1,2}$	0	$15^{1,2}$	$45^{1,2}$	$-40^{1,2}$	0	$-200^{1/2}$	0
1D_4	$-30^{1,2}$	0	0	$40^{1,2}$	$-180^{1,2}$	0	$100^{1/2}$	0
3D_4	$-20^{1,2}$	$-35^{1,2}$	0	$-240^{1,2}$	$-120^{1,2}$	$15^{1/2}$	$-600^{1,2}$	0
5D_4	0	$75^{1,2}$	0	0	0	$175^{1,2}$	0	0
1F_4	$30^{1/2}$	0	0	$-140^{1,2}$	$-105^{1/2}$	0	$7^{1/2}$	$-33^{1,2}$
3F_2	$-8^{1,2}$	$-14^{1/2}$	$63^{1,2}$	$21^{1,2}$	$28^{1,2}$	$56^{1/2}$	$420^{1,2}$	$-55^{1,2}$
3F_4	$50^{1/2}$	$-56^{1/2}$	0	$84^{1/2}$	$175^{1,2}$	$-14^{1,2}$	$-94^{1/2}$	$-55^{1,2}$
1G_2	0	0	$27^{1,2}$	$-25^{1/2}$	$-100^{1/2}$	0	$220^{1,2}$	$55^{1,2}$
1G_4	0	0	0	$44^{1,2}$	$-275^{1/2}$	0	$-845^{1,2}$	$5^{1,2}$
3G_4	0	0	0	$-180^{1,2}$	$405^{1/2}$	$90^{1/2}$	$-891^{1,2}$	$99^{1,2}$
3H_4	0	0	0	0	$-220^{1/2}$	$110^{1,2}$	$-924^{1,2}$	$-286^{1,2}$
1I_4	0	0	0	0	0	0	$728^{1/2}$	$-182^{1,2}$
V	$210^{-1/2}$	$210^{-1,2}$	$140^{-1,2}$	$980^{-1/2}$	$1960^{-1,2}$	$490^{-1,2}$	$3880^{-1,2}$	$770^{-1,2}$

Таблица 27

$(d^8 vSL \{d^7(v_1 S_1 L_1) dSL\})$					
d^7 \ d^8	1_0S	3_2P	1_2D	3_2F	1_2G
2_3P	0	$-14^{1/2}$	$-126^{1/2}$	4	0
4_3P	0	$-8^{1/2}$	0	$-56^{1/2}$	0
2_1D	1	$-15^{1/2}$	$-35^{1/2}$	$-35^{1/2}$	$-21^{1/2}$
2_3D	0	$-35^{1/2}$	$135^{1/2}$	$15^{1/2}$	-5
2_3F	0	$-56^{1/2}$	$84^{1/2}$	$-14^{1/2}$	$70^{1/2}$
4_3F	0	$-56^{1/2}$	0	$224^{1/2}$	0
2_3G	0	0	$-180^{1/2}$	$90^{1/2}$	$66^{1/2}$
2_3H	0	0	0	$110^{1/2}$	$-154^{1/2}$
N	1	$240^{-1/2}$	$560^{-1/2}$	$560^{-1/2}$	$336^{-1/2}$

Таблица 28

$(d^9 {}^2D \{d^8 {}^1S' L' \} d^2D)$					
d^8 \ d^9	1S	3P	1D	3F	1G
2D	$\frac{1}{\sqrt{45}}$	$\frac{1}{\sqrt{5}}$	$\frac{1}{3}$	$\sqrt{\frac{7}{15}}$	$\sqrt{\frac{1}{5}}$

Таблица 29

$(f^3 {}^1L \{f^2 [{}^3L_1 f^4 L\})$			
3L \ 4L_1	3P	3F	3H
4S	0	1	0
4D	$\sqrt{\frac{3}{7}}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{1}{3} \sqrt{\frac{2 \cdot 11}{7}}$
4F	$\frac{1}{\sqrt{2 \cdot 7}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\sqrt{\frac{11}{2 \cdot 3 \cdot 7}}$
4G	$\sqrt{\frac{11}{2 \cdot 3 \cdot 7}}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{1}{3} \sqrt{\frac{5 \cdot 13}{2 \cdot 7}}$
4I	0	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$-\frac{\sqrt{7}}{3}$

Таблица 30

$(f^1 5L \{ f^3 [4L_1] f^5 L)$					
${}^5L \backslash {}^4L_1$	4S	4D	4F	4G	4I
5S	0	0	1	0	0
5D	0	$\sqrt{\frac{2}{7}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3 \cdot 11}{2 \cdot 7}}$	0
5F	$\frac{1}{\sqrt{7}}$	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2 \cdot 7}}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{3}{2\sqrt{2 \cdot 7}}$	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{13}{2 \cdot 7}}$
5G	0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5 \cdot 11}{2 \cdot 3 \cdot 7}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$-\frac{5}{2}\sqrt{\frac{5}{2 \cdot 7 \cdot 11}}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{7 \cdot 13}{2 \cdot 3 \cdot 11}}$
5I	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3 \cdot 7}{2 \cdot 11}}$	$\sqrt{\frac{7}{11}}$

Таблица 31

$(f^5 6L \{ f^3 [5L_1] f^6 L)$					
${}^6L \backslash {}^5L_1$	5S	5D	5F	5G	5I
6P	0	$\sqrt{\frac{3}{7}}$	$\frac{1}{\sqrt{2 \cdot 5}}$	$\sqrt{\frac{3 \cdot 11}{2 \cdot 5 \cdot 7}}$	0
6F	$\sqrt{\frac{3}{5 \cdot 7}}$	$\sqrt{\frac{2}{3 \cdot 7}}$	$-\sqrt{\frac{2}{5}}$	$-\sqrt{\frac{2 \cdot 3}{5 \cdot 7}}$	$-\sqrt{\frac{2 \cdot 13}{3 \cdot 5 \cdot 7}}$
6H	0	$\sqrt{\frac{2}{3 \cdot 7}}$	$\frac{1}{\sqrt{2 \cdot 5}}$	$-\sqrt{\frac{3 \cdot 13}{2 \cdot 7 \cdot 11}}$	$\sqrt{\frac{7 \cdot 13}{3 \cdot 5 \cdot 11}}$

Таблица 32

$(f^6 7L \{ f^3 [6L_1] f^7 L)$			
${}^7L \backslash {}^6L_1$	6P	6F	6H
7F	$\frac{1}{\sqrt{7}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\sqrt{\frac{11}{3 \cdot 7}}$

Таблица 33

$(f^7 8L \{ f^3 [7L_1] f^8 L)$	
${}^8L \backslash {}^7L_1$	7F
8S	1

§ 16. Матричные элементы симметричных операторов

1. Постановка задачи. В различных приложениях встречаются матричные элементы операторов двух типов

$$F = \sum_i f_i, \quad (16.1)$$

$$Q = \frac{1}{2} \sum_{i, k} q_{ik} = \sum_{i > k} q_{ik}. \quad (16.2)$$

Операторы F и Q симметричны относительно всех электронов атома. Первый из этих операторов представляет собой сумму одноэлектронных операторов, так как каждый из операторов f_i действует только на переменные i -го электрона. Операторами такого типа являются, например, дипольный момент атома

$$D = -e \sum_i r_i, \quad (16.3)$$

а также взаимодействие атомных электронов с ядром

$$U = -e^2 \sum_i \frac{Z}{r_i}. \quad (16.4)$$

Оператор Q представляет собой сумму двухэлектронных операторов q_{ik} . Суммирование в (16.2) проводится по всем возможным парам i, k ($i \neq k$). Число таких пар равно $\frac{1}{2} N(N-1)$. Примером оператора этого типа является электростатическое взаимодействие электронов

$$U = e^2 \sum_{i > k} \frac{1}{|r_i - r_k|}. \quad (16.5)$$

Прежде чем перейти к рассмотрению конкретных вопросов, полезно установить ряд общих соотношений для матричных элементов операторов F и Q , связывающих антисимметричные состояния системы, т. е. состояния, описываемые антисимметричными волновыми функциями.

Вследствие неразличимости электронов интегралы

$$\int \Psi_\gamma^* f_i \Psi_{\gamma'} d\tau; \quad \int \Psi_\gamma^* q_{ik} \Psi_{\gamma'} d\tau,$$

где Ψ_γ — антисимметричные волновые функции, не зависят от индексов i и k . Поэтому

$$\int \Psi_\gamma^* F \Psi_{\gamma'} d\tau = N \int \Psi_\gamma^* f_i \Psi_{\gamma'} d\tau = N \int \Psi_\gamma^* f_N \Psi_{\gamma'} d\tau, \quad (16.6)$$

$$\begin{aligned} \int \Psi_\gamma^* Q \Psi_{\gamma'} d\tau &= \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi_\gamma^* q_{ik} \Psi_{\gamma'} d\tau = \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi_\gamma^* q_{N-1, N} \Psi_{\gamma'} d\tau. \end{aligned} \quad (16.7)$$

Оператор f_N действует только на переменные ξ_N . Следовательно, для проведения интегрирования в (16.6) необходимо отделить переменные электрона N от переменных всех остальных электронов. Точно так же в интеграле (16.7) необходимо выделить переменные ξ_{N-1}, ξ_N .

Поясним сказанное на примере вычисления диагонального матричного элемента оператора q_{12} в случае двухэлектронной конфигурации. Ограничимся приближением центрального поля. Задавая волновые функции в виде (15.3)

$$\Psi_{aa'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_a(\xi_1) \Psi_{a'}(\xi_2) - \Psi_a(\xi_2) \Psi_{a'}(\xi_1) \}, \quad (16.8)$$

находим

$$\begin{aligned} \langle aa' | q_{12} | aa' \rangle = & \frac{1}{2} \int \{ \Psi_a^*(\xi_1) \Psi_{a'}^*(\xi_2) q_{12} \Psi_a(\xi_1) \Psi_{a'}(\xi_2) + \\ & + \Psi_a^*(\xi_2) \Psi_{a'}^*(\xi_1) q_{12} \Psi_a(\xi_2) \Psi_{a'}(\xi_1) - \\ & - \Psi_a^*(\xi_1) \Psi_{a'}^*(\xi_2) q_{12} \Psi_a(\xi_2) \Psi_{a'}(\xi_1) - \\ & - \Psi_a^*(\xi_2) \Psi_{a'}^*(\xi_1) q_{12} \Psi_a(\xi_1) \Psi_{a'}(\xi_2) \} d\xi_1 d\xi_2 \end{aligned}$$

или

$$\langle aa' | q_{12} | aa' \rangle = \langle a_1 a'_2 | q_{12} | a_1 a'_2 \rangle - \langle a_1 a'_2 | q_{12} | a_2 a'_1 \rangle. \quad (16.9)$$

В этом выражении нижние индексы у квантовых чисел aa' указывают, какой из электронов находится в данном состоянии. Подобное обозначение будет использовано всюду в этом и последующих параграфах этой главы. Матричные элементы в правой части (16.9) вычисляются с помощью неантисимметризованных функций

$$\Psi_{a_1 a'_2} = \Psi_a(\xi_1) \Psi_{a'}(\xi_2), \quad \Psi_{a_2 a'_1} = \Psi_a(\xi_2) \Psi_{a'}(\xi_1). \quad (16.10)$$

Матричный элемент, входящий в (16.9) со знаком минус, носит название обменного. Это наименование связано с тем, что в правой части соответствующего матричного элемента произведена перестановка (обмен) электронов между состояниями a, a' . Физический смысл обменного матричного элемента будет выяснен в § 17. Введем оператор обмена P_{12} , который определим соотношением

$$P_{12} \Psi_{a_1 a'_2} = \Psi_{a_2 a'_1}. \quad (16.11)$$

С помощью этого оператора выражение (16.9) можно записать в более компактном виде

$$\langle aa' | q_{12} | aa' \rangle = \langle a_1 a'_2 | q_{12} (1 - P_{12}) | a_1 a'_2 \rangle. \quad (16.12)$$

Задача сведения матричных элементов F и Q к матричным элементам операторов f_N и $q_{N-1, N}$, вычисляемых с помощью неантисимметризованных волновых функций типа (16.10), является типичной

задачей, с которой приходится встречаться при рассмотрении многоэлектронных конфигураций. Только после решения этой задачи можно использовать общие методы вычисления матричных элементов, изложенные в § 14.

2. Матричные элементы F . Приближение генеалогической схемы. Начнем с рассмотрения матричных элементов переходов

$$[\gamma_1 S_1 L_1] i S L M_S M_L \rightarrow [\gamma_1 S_1 L_1] i S' L' M'_S M'_L,$$

при которых ни исходный терм, ни квантовые числа nl оптического электрона не меняются. Частным случаем матричных элементов такого типа являются диагональные матричные элементы. Представим волновые функции $\Psi_{SLM_S M_L}(S_1 L_1, l)$ в виде (15.33), т. е. в виде разложения по функциям $\Psi_{SLM_S M_L}(S_1 L_1, l_i)$. Напомним, что эти функции построены по общему правилу сложения моментов в предположении, что электроны 1, 2, ..., $i-1$, $i+1$, ..., N относятся к исходному иону, а электрон i находится в состоянии с моментом l . Таким образом, рассматриваемые функции антисимметричны относительно перестановки электронов 1, 2, ..., $i-1$, $i+1$, ..., N , но не антисимметричны относительно перестановок этих электронов с электроном i . Учитывая сказанное, получаем

$$\begin{aligned} & \langle \gamma_1 S_1 L_1, i S L M_S M_L | F | \gamma_1 S_1 L_1, i S' L' M'_S M'_L \rangle = \\ & = N \frac{1}{N} \sum_{i, k} (-1)^{i+k} \langle \gamma_1 S_1 L_1, i S L M_S M_L | f_N | \gamma_1 S_1 L_1, i S' L' M'_S M'_L \rangle. \end{aligned} \quad (16.13)$$

В сумме по i, k отличны от нуля только члены $i=k$, причем все члены $i \neq N$ равны. Это позволяет записать правую часть (16.13) в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \langle \gamma_1 S_1 L_1, i S L M_S M_L | f_N | \gamma_1 S_1 L_1, i S' L' M'_S M'_L \rangle + \\ & + \langle \gamma_1 S_1 L_1, i S L M_S M_L | (N-1) f_N | \gamma_1 S_1 L_1, i S' L' M'_S M'_L \rangle. \end{aligned} \quad (16.14)$$

Во втором члене (16.14) можно вместо $(N-1) f_N$ подставить $\sum_{p \neq i} f_p$ и затем заменить индекс i на N . После этого

$$\begin{aligned} & \langle \gamma_1 S_1 L_1, i S L M_S M_L | F | \gamma_1 S_1 L_1, i S' L' M'_S M'_L \rangle = \\ & = \langle \gamma_1 S_1 L_1, i S L M_S M_L | f_N + \sum_{p \neq N} f_p | \gamma_1 S_1 L_1, i S' L' M'_S M'_L \rangle = \\ & = \langle \gamma_1 S_1 L_1, i S L M_S M_L | F | \gamma_1 S_1 L_1, i S' L' M'_S M'_L \rangle. \end{aligned} \quad (16.15)$$

Матричные элементы F , недиагональные по квантовым числам оптического электрона, отличны от нуля только в том случае, если не меняется состояние исходного иона, т. е. для переходов

$$\gamma_1 S_1 L_1, n l S L M_S M_L \rightarrow \gamma_1 S_1 L_1, n' l' S' L' M'_S M'_L.$$

Используя снова выражение (15.33) для волновых функций, легко получить выражение, аналогичное (16.13). Теперь только в сумме по i, k будет отличен от нуля лишь один член $i = k = N$. Таким образом,

$$\begin{aligned} \langle \gamma_1 S_1 L_1, n l S L M_S M_L | F | \gamma_1 S_1 L_1, n' l' S' L' M'_S M'_L \rangle = \\ = \langle \gamma_1 S_1 L_1, n l_N S L M_S M_L | f_N | \gamma_1 S_1 L_1, n' l'_N S' L' M'_S M'_L \rangle. \end{aligned} \quad (16.16)$$

Легко видеть, что (16.15), (16.16) совпадают с такими выражениями для матричных элементов F , которые можно получить, если с самого начала приписать электрону N состояние l . Другими словами, при вычислении матричных элементов F вместо антисимметричных функций $\Psi_{S L M_S M_L}(S_1 L_1, l)$ можно использовать функции $\Psi_{S L M_S M_L}(S_1 L_1, l_N)$.

Вычисляя точно таким же образом матричные элементы F в приближении центрального поля, нетрудно получить

$$\langle a' \dots a^N | F | a' \dots a^N \rangle = \sum_k \langle a_N^k | f_N | a_N^k \rangle = \sum_k \langle a_k^k | f_k | a_k^k \rangle, \quad (16.17)$$

$$\begin{aligned} \langle a' \dots a^k \dots a^N | F | a' \dots b^k \dots a^N \rangle = \langle a_N^k | f_N | b_N^k \rangle = \\ = \langle a_k^k | f_k | b_k^k \rangle. \end{aligned} \quad (16.18)$$

В этом случае опять результат имеет тот же вид, что и при описании системы неантисимметризованными функциями

$$\Psi = \psi_{a^1}(\xi_1) \psi_{a^2}(\xi_2) \dots \psi_{a^N}(\xi_N). \quad (16.19)$$

3. Матричные элементы F . Эквивалентные электроны. Будем исходить из выражения (15.34) для волновой функции состояний конфигурации l^n . Для перехода между состояниями $\gamma S L M_S M_L$ и $\gamma' S' L' M'_S M'_L$ этой конфигурации из (15.34) следует

$$\begin{aligned} \langle l^n \gamma S L M_S M_L | F | l^n \gamma' S' L' M'_S M'_L \rangle = n \sum_{\gamma_1 S_1 L_1} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma S L} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma' S' L'} \times \\ \times \langle l^{n-1} [\gamma_1 S_1 L_1], l_n S L M_S M_L | f_n | l^{n-1} [\gamma_1 S_1 L_1], l_n S' L' M'_S M'_L \rangle. \end{aligned} \quad (16.20)$$

В случае перехода $l^n \gamma S L M_S M_L \rightarrow l^{n-1} [\gamma_1 S_1 L_1] l' S' L' M'_S M'_L$ волновую функцию начального состояния надо задать в виде (15.34), а волновую функцию конечного состояния — в виде (15.33). При этом

$$\begin{aligned} \langle l^n \gamma S L M_S M_L | F | l^{n-1} [\gamma_1 S_1 L_1] l' S' L' M'_S M'_L \rangle = \sqrt{n} \sum_{\gamma_2 S_2 L_2} G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma S L} \times \\ \times \sum_T (-1)^{n-i} \langle l^{n-1} [\gamma_2 S_2 L_2] l_n S L M_S M_L | f_n | l^{n-1} [\gamma_1 S_1 L_1] l'_i S' L' M'_S M'_L \rangle = \\ = \sqrt{n} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma S L} \langle l^{n-1} [\gamma_1 S_1 L_1] l_n S L M_S M_L | f_n | l^{n-1} [\gamma_1 S_1 L_1] \times \\ \times l'_n S' L' M'_S M'_L \rangle. \end{aligned} \quad (16.21)$$

В частном случае конфигурации l^2 формулы (16.20), (16.21) приобретают вид

$$\langle l^2 S L M_S M_L | F | l^2 S' L' M'_S M'_L \rangle = 2 \langle l_1 l_2 S L M_S M_L | f_2 | l_1 l_2 S' L' M'_S M'_L \rangle, \quad (16.22)$$

$$\langle l^2 S L M_S M_L | F | l, l' S' L' M'_S M'_L \rangle = \sqrt{2} \langle l_1 l_2 S L M_S M_L | f_2 | l_1 l_2 S' L' M'_S M'_L \rangle. \quad (16.23)$$

Рассмотрим также переход $l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l^p [\gamma_2 S_2 L_2] S L M_S M_L \rightarrow l^{n-1} [\gamma'_1 S'_1 L'_1] l^{p+1} [\gamma'_2 S'_2 L'_2] S' L' M'_S M'_L$, в котором принимают участие две группы эквивалентных электронов. В этом случае обе функции, начального и конечного состояний, должны быть заданы в виде (15.38).

Используя эти функции, нетрудно получить

$$\begin{aligned} & \langle l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l^p [\gamma_2 S_2 L_2] S L M_S M_L | F | l^{n-1} [\gamma'_1 S'_1 L'_1], l^{p+1} [\gamma'_2 S'_2 L'_2], \\ & S' L' M'_S M'_L \rangle = \sqrt{n(p+1)} (-1)^p G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma'_1 S'_1 L'_1} G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma'_2 S'_2 L'_2} \times \\ & \times \langle l^{n-1} [\gamma'_1 S'_1 L'_1] I_N [\gamma_1 S_1 L_1], l^p [\gamma_2 S_2 L_2] S L M_S M_L | f_N | l^{n-1} [\gamma'_1 S'_1 L'_1], \\ & l^p [\gamma_2 S_2 L_2] I'_N [\gamma'_2 S'_2 L'_2] S' L' M'_S M'_L \rangle = \sqrt{n(p+1)} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma'_1 S'_1 L'_1} G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma'_2 S'_2 L'_2} \times \\ & \times (-1)^{L_2 + S_2 + L'_2 + S'_2 - l' - 1/2} \langle l^{n-1} [\gamma'_1 S'_1 L'_1] I_N [\gamma_1 S_1 L_1] l^p, \\ & [\gamma_2 S_2 L_2] S L M_S M_L | f_N | l^{n-1} [\gamma'_1 S'_1 L'_1], I'_N l^p [\gamma_2 S_2 L_2] \gamma'_2 S'_2 L'_2 S' L' M'_S M'_L \rangle. \end{aligned} \quad (16.24)$$

Все остальные переходы с участием групп эквивалентных электронов можно свести к трем, рассмотренным выше.

4. Матричные элементы Q . Приближение генеалогической схемы. Начнем с рассмотрения диагонального матричного элемента Q для состояний $\gamma_1 S_1 L_1, i S L M_S M_L$. Используя снова (15.33), получаем

$$\begin{aligned} & \langle \gamma_1 S_1 L_1, i S L M_S M_L | Q | \gamma_1 S_1 L_1, i S L M_S M_L \rangle = \frac{1}{2} N(N-1) \frac{1}{N} \times \\ & \times \sum_{i, k} (-1)^{i+k} \langle \gamma_1 S_1 L_1, i S L M_S M_L | q_{N-1, N} | \gamma_1 S_1 L_1, k S L M_S M_L \rangle. \end{aligned} \quad (16.25)$$

В сумме (16.25) отличны от нуля члены только двух типов

- 1) $i = N, N-1; k = N, N-1$,
- 2) $i = k \neq N, N=1$,

причем члены $i = N$, $k = N$ и $i = N - 1$, $k = N - 1$, а также $i = N$, $k = N - 1$ и $i = N - 1$, $k = N$ равны. Вклад членов первого типа в матричный элемент (16.25) равен

$$(N-1) \{ \langle \gamma_1 S_1 L_1 l_N S L M_S M_L | q_{N-1, N} | \gamma_1 S_1 L_1 l_N S L M_S M_L \rangle - \\ - \langle \gamma_1 S_1 L_1 l_N S L M_S M_L | q_{N-1, N} | \gamma_1 S_1 L_1 l_{N-1} S L M_S M_L \rangle \}. \quad (16.26)$$

Члены второго типа дают

$$\frac{1}{2} (N-1) \sum_i \langle \gamma_1 S_1 L_1 l_i S L M_S M_L | q_{N-1, N} | \gamma_1 S_1 L_1 l_i S L M_S M_L \rangle = \\ = \frac{1}{2} (N-1)(N-2) \langle \gamma_1 S_1 L_1 l_i S L M_S M_L | q_{N-1, N} | \gamma_1 S_1 L_1 l_i S L M_S M_L \rangle. \quad (16.27)$$

В этом выражении можно заменить $\frac{1}{2}(N-1)(N-2)q_{N-1, N}$ на $\sum_{r>k} q_{rk}$ ($r, k \neq i$) и затем заменить индекс i на N . Аналогичным образом в (16.26) можно подставить $\sum_P^{N-1} q_{pN}$ вместо $(N-1)q_{N-1, N}$. В результате получаем

$$\langle \gamma_1 S_1 L_1, l S L M_S M_L | Q | \gamma_1 S_1 L_1 l S L M_S M_L \rangle = \\ = \langle \gamma_1 S_1 L_1 l_N S L M_S M_L | \sum_{r>k}^{N-1} q_{rk} + \sum_P q_{pN} (1 - P_{pN}) | \gamma_1 S_1 L_1, l_N S L M_S M_L \rangle. \quad (16.28)$$

Формула (16.28) имеет простой физический смысл. Два члена в (16.28) соответствуют взаимодействию электронов исходного иона и взаимодействию электрона N с электронами исходного иона. Из (16.28) следует, что при вычислении диагональных матричных элементов Q можно использовать неантисимметризованные функции $\Psi_{S L M_S M_L}(\gamma_1 S_1 L_1, l_N)$, приписывая электрону N состояние l . При этом к взаимодействию электрона N с остальными электронами надо добавить обменные члены.

Если состояния исходного иона также можно задать в приближении генеалогической схемы, то в матричном элементе

$$\langle \gamma_2 S_2 L_2 l' S_1 L_1 l_N S L M_S M_L | \sum_{r>k}^{N-1} q_{rk} + \sum_r q_{rN} (1 - P_{rN}) | \gamma_2 S_2 L_2, \\ l' S_1 L_1 l_N S L M_S M_L \rangle \quad (16.29)$$

легко выделить еще один электрон, приписав ему состояние l' . Повторяя вывод (16.28), получим

$$\begin{aligned} & \langle \gamma_2 S_2 L_2 l' S_1 L_1 ISL M_S M_L | Q | \gamma_2 S_2 L_2, l' S_1 L_1 ISL M_S M_L \rangle = \\ & = \langle \gamma_2 S_2 L_2, l'_{N-1} S_1 L_1 l_N S L M_S M_L | W | \gamma_2 S_2 L_2, l'_{N-1} S_1 L_1 l_N S L M_S M_L \rangle, \end{aligned} \quad (16.30)$$

$$\begin{aligned} W = & \sum_{r > k}^{N-2} q_{rk} + \sum_{r \neq N-1} q_{rN} (1 - P_{rN}) + \sum_{r \neq N} q_{r, N-1} (1 - P_{r, N-1}) + \\ & + q_{N, N-1} (1 - P_{N, N-1}). \end{aligned} \quad (16.31)$$

Первый член в (16.31) описывает взаимодействие электронов двухкратного иона; остальные — взаимодействие электронов N , $N-1$ друг с другом и с электронами исходного иона.

Для двух электронов формула (16.31) принимает вид

$$\begin{aligned} & \langle II' S L M_S M_L | q_{12} | II' S L M_S M_L \rangle = \\ & = \langle l_1 l_2 S L M_S M_L | q_{12} (1 - P_{12}) | l_1 l_2 S L M_S M_L \rangle. \end{aligned} \quad (16.32)$$

Рассмотрение того же типа можно привести и для недиагональных матричных элементов Q . Приведем окончательные результаты. Недиагональные матричные элементы Q отличны от нуля только для таких переходов, которым соответствует изменение одного или двух электронных состояний. Эти матричные элементы имеют вид

$$\begin{aligned} & \langle \gamma_1 S_1 L_1 ISL M_S M_L | Q | \gamma_1 S_1 L_1, l' S' L' M'_S M'_L \rangle = \\ & = \langle \gamma_1 S_1 L_1 l_N S L M_S M_L | \sum_I q_{IN} (1 - P_{IN}) | \gamma_1 S_1 L_1, l'_N S' L' M'_S M'_L \rangle, \end{aligned} \quad (16.33)$$

$$\begin{aligned} & \langle \gamma_2 S_2 L_2 l' S_1 L_1 ISL M_S M_L | Q | \gamma_2 S_2 L_2 l'' S'_1 L'_1 l''' S' L' M'_S M'_L \rangle = \\ & = \langle \gamma_2 S_2 L_2 l'_{N-1} S_1 L_1 l_N S L M_S M_L | q_{N-1, N} (1 - P_{N-1, N}) | \gamma_2 S_2 L_2, \\ & \quad l''_{N-1} S'_1 L'_1 l'''_N S' L' M'_S M'_L \rangle. \end{aligned} \quad (16.34)$$

В первом случае изменение состояния электрона N вызывается взаимодействием этого электрона со всеми остальными электронами. Во втором случае играет роль только взаимодействие электронов $N-1$, N . Приписывая электронам $N-1$, N определенные состояния, необходимо, так же как и в (16.30), добавить соответствующие обменные члены.

Приведем также выражения для матричных элементов Q в приближении центрального поля (эти выражения нетрудно получить или непосредственно, или из (16.30) — (16.34))

$$\begin{aligned} & \langle a' \dots a^N | Q | a' \dots a^N \rangle = \sum_{i > k} \langle a'_{N-1} a^k_N | q_{N-1, N} (1 - P_{N-1, N}) | a'_{N-1} a^k_N \rangle = \\ & = \sum_{i > k} \langle a'_i a^k_i | q_{ik} (1 - P_{ik}) | a'_i a^k_i \rangle, \end{aligned} \quad (16.35)$$

$$\begin{aligned}
& \langle a^1 \dots a^k \dots a^N | Q | a^1 \dots b^k \dots a^N \rangle = \\
& = \sum_i \langle a_{N-1}^i a_N^k | q_{N-1,N} (1 - P_{N-1,N}) | a_{N-1}^i b_N^k \rangle = \\
& = \sum_i \langle a_i^i a_k^k | q_{ik} (1 - P_{ik}) | a_i^i b_k^k \rangle, \quad (16.36)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle a^1 \dots a^i \dots a^k \dots a^N | Q | a^1 \dots b^i \dots b^k \dots a^N \rangle = \\
& = \langle a_{N-1}^i a_N^k | q_{N-1,N} (1 - P_{N-1,N}) | b_{N-1}^i b_N^k \rangle = \\
& = \langle a_i^i a_k^k | q_{ik} (1 - P_{ik}) | b_i^i b_k^k \rangle. \quad (16.37)
\end{aligned}$$

5. Матричные элементы Q . Эквивалентные электроны. В этом разделе мы ограничимся рассмотрением диагональных матричных элементов Q для конфигураций l^n и $l^n l'$. Во всех остальных случаях результаты можно получить с помощью аналогичных методов.

Двукратное применение формулы (15.34) дает

$$\Psi_{\gamma S L M_S M_L}(l^n) = \sum_{\substack{\gamma_1 S_1 L_1 \\ \gamma_2 S_2 L_2}} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma S L} G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_1 S_1 L_1} \Psi_{\gamma S L M_S M_L}(l^{n-2} [\gamma_2 S_2 L_2], l_{n-1} [S_1 L_1] l_n), \quad (16.38)$$

откуда следует

$$\begin{aligned}
& \langle l^n \gamma S L M_S M_L | Q | l^n \gamma S L M_S M_L \rangle = \\
& = \frac{1}{2} n(n-1) \sum_{\substack{\gamma_1 S_1 L_1 \\ \gamma_2 S_2 L_2 \\ \gamma_1 S_1 L_1}} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma S L} G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_1 S_1 L_1} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma S L} G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_1 S_1 L_1} \times \\
& \times \langle l^{n-2} [\gamma_2 S_2 L_2] l_{n-1} [\tilde{S}_1 L_1] l_n S L M_S M_L | q_{n-1,n} | l^{n-2} [\gamma_2 S_2 L_2], \\
& \quad l_{n-1} [S_1' L_1'] l_n S L M_S M_L \rangle. \quad (16.39)
\end{aligned}$$

В частном случае $n=2$ формула (16.39) принимает вид

$$\langle l^2 S L M_S M_L | q_{12} | l^2 S L M_S M_L \rangle = \langle l_1 l_2 S L M_S M_L | q_{12} | l_1 l_2 S L M_S M_L \rangle. \quad (16.40)$$

Выражение (16.40) совпадает с матричным элементом того же типа для двух неэквивалентных электронов (16.32), если в этом матричном элементе положить $n=n'$, $l=l'$ и опустить обменный член.

Перейдем теперь к конфигурации $l^n l'$. В этом случае выражение для матричного элемента имеет тот же вид, что и (16.28), так как при выводе (16.28) не делалось каких-либо предположений о строении электронных оболочек исходного иона:

$$\begin{aligned}
& \langle l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l' S L M_S M_L | Q | l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l' S L M_S M_L \rangle = \\
& = \langle l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l'_N S L M_S M_L | \sum_{i>k}^{N-1} q_{ik} + \\
& + \sum_i q_{iN} (1 - P_{iN}) | l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l'_N S L M_S M_L \rangle. \quad (16.41)
\end{aligned}$$

Покажем в заключение, что для диагональных матричных элементов

$$\langle l^n \gamma S L M_S M_L | Q | l^n \gamma S L M_S M_L \rangle$$

оператора Q , коммутирующего с моментами S , L , имеется простая рекуррентная формула. Оператор $Q = \sum_{i>k}^n q_{ik}$ содержит $\frac{1}{2} n(n-1)$ членов, а оператор $Q' = \sum_{i>k}^{n-1} q_{ik} - \frac{1}{2} (n-1)(n-2)$, поэтому

$$\begin{aligned} \langle l^n \gamma S L M_S M_L | Q | l^n \gamma S L M_S M_L \rangle &= \\ &= \frac{n}{n-2} \langle l^n \gamma S L M_S M_L | Q' | l^n \gamma S L M_S M_L \rangle. \end{aligned} \quad (16.42)$$

Запишем волновую функцию $\Psi_{\gamma S L M_S M_L}(l^n)$ в виде

$$\begin{aligned} \Psi_{\gamma S L M_S M_L}(l^n) &= \sum_{\gamma_1 S_1 L_1} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma S L} \Psi_{\gamma_1 S_1 L_1 M_S M_L}(l^{n-1} \gamma_1 S_1 L_1, l_n) = \\ &= \sum_{\gamma_1 S_1 L_1} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma S L} \sum C_{M_L, m}^L C_{M_S, \mu}^S \Psi_{\gamma_1 S_1 L_1 M_S M_L}(l^{n-1}) \psi_{m\mu}(l_n). \end{aligned} \quad (16.43)$$

На переменные электрона n оператор Q' не действует. Это позволяет с помощью (16.43) выделить из матричного элемента в правой части (16.42) интеграл

$$\int \Psi_{m\mu}(\xi_n) \Psi_{m'\mu'}(\xi_n) d\xi_n = \delta_{mm'} \delta_{\mu\mu'},$$

после чего этот матричный элемент приобретает вид

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma_1 S_1 L_1} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma S L} G_{\gamma_1' S_1' L_1'}^{\gamma' S' L'} \sum_{M_L, M_S} |C_{M_L, 1, M_L - M_L}^L|^2 |C_{M_S, 1, M_S - M_S}^S|^2 \times \\ \times \langle l^{n-1} \gamma_1 S_1 L_1 M_S M_L | Q' | l^{n-1} \gamma_1' S_1' L_1' M_S M_L \rangle. \end{aligned}$$

Учитывая, что матричный элемент оператора Q' не зависит от квантовых чисел $M_{S_1} M_{L_1}$, получаем окончательно

$$\begin{aligned} \langle l^n \gamma S L M_S M_L | Q | l^n \gamma S L M_S M_L \rangle &= \frac{n}{n-2} \sum_{\gamma_1 S_1 L_1} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma S L} G_{\gamma_1' S_1' L_1'}^{\gamma' S' L'} \times \\ &\times \langle l^{n-1} \gamma_1 S_1 L_1 M_S M_L | Q' | l^{n-1} \gamma_1' S_1' L_1' M_S M_L \rangle. \end{aligned} \quad (16.44)$$

6. Сводка результатов. Полученные выше результаты можно кратко сформулировать следующим образом:

1. При вычислении матричных элементов операторов типа F можно исходить из неантисимметризованных волновых функций, приписывая

каждому электрону, или каким-либо несколькими электронам, определенные состояния (формулы (16.15) — (16.18)).

2. При вычислении матричных элементов операторов типа Q также можно исходить из неантисимметризованных волновых функций. В этом случае, однако, приписывая электрону i определенное состояние, необходимо заменить каждый из операторов q_{ik} , $k=1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, N$, на $q_{ik}(1-P_{ik})$, что эквивалентно добавлению обменного взаимодействия (формулы (16.28), (16.30), (16.37)).

Исключением из этих правил являются эквивалентные электроны. Так, в случае конфигурации $l^n l'$ можно приписать определенному электрону состояние l' , но вместе с тем нельзя приписать одно из l состояний. Поэтому конфигурации, содержащие эквивалентные электроны, требуют специального рассмотрения (формулы (16.20), (16.21), (16.24), (16.39), (16.44)).

§ 17. Электростатическое взаимодействие при LS -связи. Двухэлектронные конфигурации

1. Самосогласованное поле. При анализе системы уровней в приближении LS -связи принято исходить из гамильтониана

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} e^2 \sum_{i \neq k} \frac{1}{r_{ik}}, \quad (17.1)$$

где p_i — импульсы электронов, $-\frac{Ze^2}{r_i}$ — взаимодействие электронов с ядром, которое считается неподвижным; последний член определяет электростатическое взаимодействие электронов.

В гамильтониане (17.1) не учитываются релятивистские эффекты, такие как спин-орбитальное взаимодействие, зависимость массы электрона от скорости и т. д. Все эти эффекты предполагаются малыми и учитываются в виде поправок на последнем этапе вычислений.

Будем искать решение уравнения Шредингера

$$(H - E)\Psi = 0 \quad (17.2)$$

в виде (15.2). В этом приближении можно получить систему уравнений для определения одноэлектронных функций $\psi_a(\xi)$. Если в этих уравнениях пренебречь обменным взаимодействием электронов, то они приобретают вид обычных уравнений Шредингера

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + \sum_{i \neq k} F_i(\mathbf{r}) - \varepsilon \right\} \psi_a^k(\mathbf{r}) = 0 \quad (17.3)$$

для электрона в поле

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r} + \sum_{i \neq k} F_i(\mathbf{r}), \quad (17.4)$$

где

$$F_i(\mathbf{r}) = \int \psi_{a'}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{a'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (17.5)$$

Эти уравнения должны решаться совместно с учетом ортогональности функций ψ_{a^k} . Действительно, уравнения (17.3) не являются независимыми. В уравнение для функции ψ_{a^k} входит потенциал $\sum_{i \neq k} F_i(\mathbf{r})$, зависящий от состояний ψ_{a^i} всех остальных электронов атома. Последние в свою очередь зависят от состояния ψ_{a^k} . По этой причине рассматриваемое приближение называют приближением самосогласованного поля¹⁾.

Самосогласованные потенциалы $F_i(\mathbf{r})$ в общем случае не являются центрально-симметрическими. Если, однако, выделить из этих потенциалов центрально-симметрическую часть и только ее и учитывать, то системе уравнений (17.3) будут удовлетворять функции типа

$$\psi = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (17.6)$$

а сама эта система сведется к системе уравнений для радиальных функций $R_{nl}(r)$. Примем это приближение самосогласованного центрально-симметрического поля в качестве нулевого приближения.

Согласно сказанному выше в нулевом приближении атом описывается волновой функцией Ψ (15.2), причем одноэлектронные функции ψ_a имеют вид (15.4), а энергия определяется набором квантовых чисел

$$nl, n'l', \dots \quad (17.7)$$

Учетом опущенную в нулевом приближении нецентральную часть электростатического взаимодействия электронов в рамках теории возмущений. Поскольку уровни энергии атома в нулевом приближении вырождены по квантовым числам m, μ , при вычислении поправок необходимо решать вековое уравнение теории возмущений. Это уравнение f -й степени относительно ΔE , где f — кратность вырождения, имеет в общем случае f действительных корней ΔE_i , $i = 1, \dots, f$, которые и являются искомыми поправками к энергии.

Легко видеть, что вычисление электростатического расщепления уровней по этому общему рецепту представляет собой крайне сложную задачу. Дело в том, что почти во всех представляющих интерес случаях кратность вырождения $f = 4(2l + 1)(2l' + 1)$ весьма велика. Например, для взаимодействия двух p -электронов $f = 36$, для взаимодействия p - и d -электронов $f = 60$, для двух d -электронов $f = 100$ и т. д. Даже то обстоятельство, что общее вековое уравнение в рассматриваемой задаче распадается на ряд независимых уравнений меньшей степени, не меняет положения.

¹⁾ Вывод общих уравнений самосогласованного поля и их обсуждение см. в § 21.

В данном случае, однако, оказывается возможным обойтись без решения векового уравнения. Энергия электростатического взаимодействия электронов U , как и всякая скалярная величина, инвариантна относительно вращения системы координат. Отсюда следует, что U коммутирует с L и матрица U диагональна по квантовым числам L и M_L . Кроме того, матрица U диагональна по S и M_S , поскольку U не зависит от спинов электронов.

Таким образом, искомые поправки к энергии определяются непосредственно матричными элементами

$$\langle SLM_S M_L | U | SLM_S M_L \rangle. \quad (17.8)$$

Эти матричные элементы определяются квантовыми числами L , S и не зависят от M_S , M_L , так как электростатическое взаимодействие электронов, как и любая величина, характеризующая изолированный атом, не зависит от ориентации моментов L и S в пространстве. Поэтому

$$\Delta E_{LS} = \langle SLM_S M_L | U | SLM_S M_L \rangle, \quad (17.9)$$

причем M_L , M_S произвольны.

Несмотря на то, что часть электростатического взаимодействия электронов уже учтена в нулевом приближении, всюду ниже под U мы будем понимать полное выражение для этого взаимодействия

$$U = \frac{1}{2} e^2 \sum_{i \neq k} \frac{1}{r_{ik}} = e^2 \sum_{i > k} \frac{1}{r_{ik}}. \quad (17.10)$$

Это связано с тем, что нас будет интересовать только расщепление, т. е. относительное положение термов. Центральнo-симметрическая же часть U несущественна для расщепления и проявляется лишь в общем для всех термов сдвиге.

2. Метод Слэтера (метод сумм диагональных элементов).

Первые вычисления матричных элементов (17.9) для ряда двух-электронных конфигураций были проведены Слэтером с помощью известной теоремы об инвариантности следа матрицы, которую мы будем вкратце называть теоремой сумм.

Приведем краткое доказательство этой теоремы.

Пусть совокупность s функции ψ_n и φ_i представляет собой два различных набора ортогональных и нормированных функций, осуществляющих различные представления системы, таких, что

$$\psi_n = \sum_{i=1}^s a_{ni} \varphi_i,$$

$$\int \psi_n^* \psi_m d\tau = \sum_{i,k} a_{ni}^* a_{mk} \int \varphi_i^* \varphi_k d\tau = \sum_{i,k} a_{ni}^* a_{mk} \delta_{ik} = \sum_i a_{ni}^* a_{mi} = \delta_{nm}.$$

Матричные элементы произвольного оператора G , вычисленные с помощью функций ψ_n и φ_i , связаны следующими соотношениями:

$$G_{nm} = \int \psi_n^* G \psi_m d\tau = \sum_{i,k} a_{ni}^* a_{mk} \int \varphi_i^* G \varphi_k d\tau = \sum_{i,k} a_{ni}^* a_{mk} G_{ik}.$$

Отсюда следует, что сумма диагональных элементов, т. е. след матрицы, не зависит от представления

$$\sum_n G_{nn} = \sum_{i,k} G_{ik} \sum_n a_{ni}^* a_{nk} = \sum_{i,k} G_{ik} \delta_{ik} = \sum_k G_{kk}. \quad (17.11)$$

Следуя Слэтеру, надо вычислить диагональные матричные элементы U в mm' -представлении, а затем найти ΔE_{LS} с помощью теоремы сумм. Проще, однако, исходить не из mm' -представления, а из $mm'SM_S$ -представления¹⁾. Сумма диагональных матричных элементов $\langle SLM_S M_L | U | SLM_S M_L \rangle$ с различными значениями M_L и фиксированными значениями SM_S равна сумме диагональных матричных элементов $\langle mm'SM_S | U | mm'SM_S \rangle$ с различными mm' и теми же SM_S .

Из (12.34) следует, что наборы функций $\Psi_{SLM_S M_L}$ и $\Psi_{mm'SM_S}$ разбиваются на ряд независимых наборов, соответствующих различным значениям M_L . Функции $\Psi_{SLM_S M_L}$ и $\Psi_{mm'SM_S}$ с $m+m'=M_L$ преобразуются друг через друга, не затрагивая функций с другим M_L . Поэтому можно сформулировать теорему сумм отдельно для каждого из M_L наборов. Сумма матричных элементов $\langle SLM_S M_L | U | SLM_S M_L \rangle$ с различными L и фиксированными значениями $SM_S M_L$ равна сумме матричных элементов $\langle mm'SM_S | U | mm'SM_S \rangle$, для которых $m+m'=M_L$. Таким образом,

$$\sum_{L \geq |M_L|} \Delta E_{LS} = \sum_{m+m'=M_L} \langle mm'SM_S | U | mm'SM_S \rangle. \quad (17.12)$$

В левой части сумма берется по всем термам одной мультиплетности, т. е. с одним S , принадлежащим данной электронной конфигурации и удовлетворяющим условию $L \geq |M_L|$. Справа суммирование проводится по всем значениям mm' , удовлетворяющим условию $m+m'=M_L$. Матричные элементы в правой части (17.12) не зависят от M_S , поэтому выбор M_S произволен. Задаваясь различными значениями M_L , можно получить систему уравнений, позволяющую определить величины ΔE_{LS} . Ниже это будет показано на ряде примеров.

3. Кулоновский и обменный интегралы. Волновые функции $\Psi_{mm'SM_S}$ в соответствии с (15.29) (15.30) имеют вид

$$\Psi_{mm'SM_S} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_{lm}(\mathbf{r}_1) \varphi_{l'm'}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{lm}(\mathbf{r}_2) \varphi_{l'm'}(\mathbf{r}_1) \} Q_{SM_S}^\mp, \quad (17.13)$$

¹⁾ Van Vleck, Phys. Rev. **45**, 405, 1934.

причем верхний знак соответствует синглетным состояниям, нижний — триплетным. Подставляя (17.13) в выражение для матричного элемента $\langle mm'SM_S | U | mm'SM_S \rangle$ и учитывая, что U не зависит от спиновых переменных, получаем

$$S = 0 \quad \langle mm'SM_S | U | mm'SM_S \rangle = I + K, \quad (17.14)$$

$$S = 1 \quad \langle mm'SM_S | U | mm'SM_S \rangle = I - K, \quad (17.15)$$

где

$$I = \int \Phi_{lm}^*(\mathbf{r}_1) \Phi_{l'm'}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_{lm}(\mathbf{r}_1) \Phi_{l'm'}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (17.16)$$

$$K = \int \Phi_{lm}^*(\mathbf{r}_1) \Phi_{l'm'}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_{lm}(\mathbf{r}_2) \Phi_{l'm'}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (17.17)$$

Таким образом, матричные элементы $\langle mm'SM_S | U | mm'SM_S \rangle$ выражаются через два интеграла I и K .

Подынтегральное выражение в (17.16) может быть записано в виде

$$Q_{lm}(\mathbf{r}_1) Q_{l'm'}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$

где $Q_{lm} = -e |\Phi_{lm}(\mathbf{r}_1)|^2$ и $Q_{l'm'} = -e |\Phi_{l'm'}(\mathbf{r}_2)|^2$ представляют собой плотности электрических зарядов, соответствующих электронам в состояниях lm и $l'm'$. Интеграл I поэтому есть просто кулоновская энергия взаимодействия двух зарядов, распределенных в пространстве с плотностями Q_{lm} и $Q_{l'm'}$. Этот интеграл носит название кулоновского.

Интеграл K определяет так называемую обменную часть энергии взаимодействия и носит название обменного интеграла. Эта часть электростатического взаимодействия электронов не может быть наглядно истолкована, так как обменная энергия не имеет аналога в классической электродинамике. Наличие двух членов в выражении для энергии электростатического взаимодействия электронов, «чисто кулоновского» и обменного, связано с тем, что описание атома уравнением Шредингера не является точным. Уравнение Шредингера не содержит спинов. Последние учитываются лишь косвенным образом. Накладывая требование антисимметрии на полную волновую функцию системы электронов, мы выделяем для каждого значения S только часть состояний движения, допускаемых уравнением Шредингера. Так, спину $S=1$ соответствует антисимметричная координатная волновая функция Φ^- , а $S=0$ — симметричная Φ^+ .

В состояниях Φ^- и Φ^+ электроны в среднем находятся на разных расстояниях друг от друга. С этим обстоятельством и связана зависимость энергии электростатического расщепления от S , определяемая обменной частью электростатического взаимодействия и имеющая, таким образом, чисто квантовый характер.

При предельном переходе к классической механике обменное взаимодействие, так же как и спин, исчезает.

Перейдем к вычислению интегралов I и K . Выражение для энергии взаимодействия $\frac{e^2}{r_{12}}$ преобразуем таким образом, чтобы отделить радиальные и угловые переменные. Прежде всего используем то обстоятельство, что $\frac{1}{r_{12}}$ может быть разложено в ряд по полиномам Лежандра

$$(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \omega)^{-1/2} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega). \quad (17.18)$$

Здесь через $r_{<}$ и $r_{>}$ обозначены меньший и больший из модулей векторов \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 ; ω — угол между векторами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , т. е. между направлениями θ_1, φ_1 и θ_2, φ_2 .

Используя теорему сложения для сферических функций, можно выразить $P_k(\cos \omega)$ через функции $Y_{kq}(\theta_1, \varphi_1)$ и $Y_{kq}(\theta_2, \varphi_2)$

$$\frac{e^2}{r_{12}} = e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sum_q Y_{kq}(\theta_1, \varphi_1) Y_{kq}^*(\theta_2, \varphi_2). \quad (17.19)$$

Подставим в (17.16), (17.7) волновые функции

$$\varphi_{lm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Тогда

$$I = \sum_k a^k F^k, \quad (17.20)$$

$$K = \sum_k b^k G^k, \quad (17.21)$$

где

$$F^k(nl; n'l') = e^2 \int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} R_{nl}^2(r_1) R_{n'l'}^2(r_2) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2, \quad (17.22)$$

$$G^k(nl; n'l') = e^2 \int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} R_{nl}(r_1) R_{n'l'}(r_1) R_{nl}(r_2) R_{n'l'}(r_2) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2, \quad (17.23)$$

причем

$$\int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \Phi(r_1) \Psi(r_2) dr_1 dr_2 = \int_0^{\infty} dr_1 \Phi(r_1) \left\{ \int_0^{r_1} \frac{r_2^k}{r_1^{k+1}} \Psi(r_2) dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \Psi(r_2) dr_2 \right\}, \quad (17.24)$$

$$a^k = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm \rangle \langle l' m' | Y_{kq}^* | l' m' \rangle = \\ = \langle lm | C_0^k | lm \rangle \langle l' m' | C_0^{k*} | l' m' \rangle, \quad (17.25)$$

$$b^k = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k |\langle lm | Y_{kq} | l' m' \rangle|^2 = |\langle lm | C_{m'-m}^k | l' m' \rangle|^2; \quad (17.26)$$

см. (13.5). Коэффициенты a^k и b^k выражаются через матричные элементы сферических функций. Матричные элементы такого типа могут быть вычислены в общем виде — формулы (14.22), (14.25). Из этих формул следует, что коэффициенты a^k и b^k отличны от нуля только тогда, когда выполняется условие треугольника $\Delta(l, l', k)$ и

$$k + l + l' = 2g,$$

где g — целое число. Эти условия ограничивают в каждом частном случае величину k лишь несколькими значениями. По этой причине бесконечные суммы (17.20), (17.21) в практически интересных случаях содержат не более двух-трех членов. Это обстоятельство, крайне упрощающее вычисления, имеет простой физический смысл. Выражение (17.19) для электростатического взаимодействия получено, по существу, разложением электростатических потенциалов по мультипольным моментам (см. § 23). Такое разложение для небольших значений всегда очень просто. Например, в случае p -электронов возможны значения $k=0$ и $k=2$. Если рассматриваемая конфигурация содержит d -электроны, то максимальное значение k равно 4, p , f -электроны — 4 и т. д.¹⁾

При $k=0$ из (17.25), (17.26) следует

$$a^0(lm; l'm') = 1; \quad b^0(lm; l'm') = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (17.27)$$

Радиальные интегралы F^k и G^k , которые часто называют слэтеровскими интегралами, существенно положительны. Можно показать, что F^k , а также $\frac{G^k}{2k+1}$ убывают с увеличением k . Для эквивалентных электронов $F^k = G^k$. Вычисление интегралов F^k и G^k возможно только в том случае, если известны радиальные функции R_{nl} . Для определения последних необходимо воспользоваться каким-либо приближенным методом. При рассмотрении систематики спектров обычно идут по другому пути. Число параметров F^k , G^k , определяющих расщепление на термы уровня nl , $n'l'$, как правило, меньше числа термов. Поэтому относительные расстояния между термами можно определить, исключив F^k и G^k , т. е. независимо от какого-либо конкретного вида функции R_{nl} . Это обстоятельство будет неоднократно использовано ниже.

¹⁾ Таблицы чисел a^k , b^k для ряда конфигураций приводятся в [К. Ш].

4. Примеры. Поясним сказанное выше на ряде примеров. Начнем с конфигурации ls . В этом случае возможны два термина 1L и 3L , причем $L = l$. Обозначим энергии расщепления термов ΔE_{LS} через 1L и 3L , а матричные элементы $\langle mm'SM_S | U | mm'SM_S \rangle$ — через ${}^1(mm')$ и ${}^3(mm')$. При $M_L = L$ из (17.12), а также (17.14), (17.15) следует

$$\begin{aligned}({}^1L) &= {}^1(l, 0) = I + K, \\({}^3L) &= {}^3(l, 0) = I - K.\end{aligned}\quad (17.28)$$

Далее,

$$a^k(lm; 00) = \delta_{k0}; \quad b^k(lm; 00) = \frac{\delta_{kl}}{2l+1}.$$

Поэтому окончательно

$$({}^3L) = F^0 - \frac{G_l}{2l+1}; \quad ({}^1L) = F^0 + \frac{G_l}{2l+1}. \quad (17.29)$$

В согласии с правилом Гунда, терм 3L лежит ниже термина 1L .

Конфигурация $npn'p$: Этой конфигурации соответствует шесть термов 1S , 1P , 1D , 3S , 3P , 3D . Выпишем сначала систему уравнений (17.12) для триплетных термов. При $M_L = 2$ условиям $L \geq M_L$ и $m + m' = M_L$ удовлетворяют терм 3D и матричный элемент ${}^3(1, 1)$. При $M_L = 1$ в левую часть (17.12) войдут члены 3D и 3P , а в правую ${}^3(1, 0)$ и ${}^3(0, 1)$. Продолжая эти рассуждения, получаем

$$\begin{aligned}M_L = 2 \quad ({}^3D) &= {}^3(1, 1), \\M_L = 1 \quad ({}^3D) + ({}^3P) &= {}^3(1, 0) + {}^3(0, 1), \\M_L = 0 \quad ({}^3D) + ({}^3P) + ({}^3S) &= {}^3(0, 0) + {}^3(1, -1) + {}^3(-1, 1).\end{aligned}\quad (17.30)$$

Точно такая же система уравнений имеет место и для синглетных термов

$$\begin{aligned}M_L = 2 \quad ({}^1D) &= {}^1(1, 1), \\M_L = 1 \quad ({}^1D) + ({}^1P) &= {}^1(1, 0) + {}^1(0, 1), \\M_L = 0 \quad ({}^1D) + ({}^1P) + ({}^1S) &= {}^1(0, 0) + {}^1(1, -1) + {}^1(-1, 1).\end{aligned}\quad (17.31)$$

Каждый из матричных элементов, входящих в правые части уравнений (17.30) и (17.31), можно выразить через параметры F^k и G^k . Например, ${}^3(1, 1) = F^0(np; n'p) a^0(p1, p1) + F^2(np; n'p) a^2(p1; p1) - G^0(p; n'p) b^0(p1; p1) - G^2(npn'p) b^2(p1; p1)$,

$$\begin{aligned}a^0 &= 1, & b^0 &= 1 \\a^2 &= \frac{1}{25}, & b^2 &= \frac{1}{25}.\end{aligned}$$

Вычислив аналогичным образом остальные матричные элементы, входящие в правые части уравнений (17.30) и (17.31), нетрудно получить следующие выражения:

$$\begin{aligned}({}^1S), ({}^3S) &= F^0 + \frac{10F^2}{25} \pm (G^0 + \frac{10G^2}{25}), \\({}^1P), ({}^3P) &= F^0 - \frac{5F^2}{25} \mp (G^0 - \frac{5G^2}{25}), \\({}^1D), ({}^3D) &= F^0 + \frac{F^2}{25} \pm (G^0 + \frac{G^2}{25}),\end{aligned}\quad (17.32)$$

в которых верхний знак соответствует синглетным термам, нижний — триплетным.

Конфигурация p^2 : в этом случае разрешены три термина — 1S , 1D , 3P . Величины (1S), (1D) и (3P) нетрудно найти, снова используя теорему сумм (отметим, что при этом надо учитывать только такие состояния mm' , которые разрешены принципом Паули). В этом, однако, нет необходимости, так как разрешенные термы конфигурации l^2 можно получить из соответствующих термов конфигурации ll , опуская обменные члены (см. (16.40)).

Таким образом,

$$\begin{aligned} (^1S) &= F^0 + \frac{10}{25} F^2, \\ (^3P) &= F^0 - \frac{5}{25} F^2, \\ (^1D) &= F^0 + \frac{10}{25} F^2. \end{aligned} \quad (17.33)$$

Опять в полном соответствии с правилом Гунда наимизшим термом является терм с наибольшей мультиплетностью, т. е. терм 3P . Исключив F^0 и F^2 , легко получить отношение интервалов между терминами 1S , 1D и 1D , 3P

$$\frac{(^1S) - (^1D)}{(^1D) - (^3P)} = \frac{3}{2}. \quad (17.34)$$

Существенно, что это отношение не зависит от численных значений величин F^0 и F^2 и может быть непосредственно сравнено с экспериментом.

Если обозначить (S), (P), и (D) среднеарифметические значения синглетных и триплетных термов конфигурации $pnp'r$, то из (17.32) следует соотношение

$$\frac{(S) - (D)}{(D) - (P)} = \frac{3}{2},$$

аналогичное (17.34).

Метод сумм диагональных элементов позволяет сравнительно просто вычислить энергию L , S -состояний и для других двухэлектронных конфигураций [К. Ш.], но практически неприменим к многоэлектронным конфигурациям.

5. Прямое вычисление матричных элементов. Матричные элементы $\langle SLM_S M_L | U | SLM_S M_L \rangle$ можно выразить через слэтеровские интегралы F^k и G^k , не прибегая к методу сумм диагональных элементов. Подставим в выражение для матричных элементов (17.10) волновые функции (15.17), (15.18)

$$\begin{aligned} S=0 \quad \Psi_{SLM_S M_L} &= \Phi_{LM_L}^+ Q_{SM_S}^-, \\ \Phi_{LM_L}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_{LM_L}(l_1' l_2') + (-1)^{l_1+l_2-L} \Phi_{LM_L}(l_1 l_2) \}, \end{aligned} \quad (17.35)$$

$$\begin{aligned} S=1 \quad \Psi_{SLM_S M_L} &= \Phi_{LM_L}^- Q_{SM_S}^+, \\ \Phi_{LM_L}^- &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_{LM_L}(l_1 l_2) - (-1)^{l_1+l_2-L} \Phi_{LM_L}(l_1' l_2') \}. \end{aligned} \quad (17.36)$$

Для синглетных термов

$$\begin{aligned} \langle SLM_S M_L | U | SLM_S M_L \rangle &= \int (\Phi_{LM_L}^+)^* U \Phi_{LM_L}^+ dr_1 dr_2 = \\ &= \langle l_1' l_2' LM_L | U | l_1' l_2' LM_L \rangle + (-1)^{l_1+l_2-L} \langle l_1' l_2' LM_L | U | l_1 l_2 LM_L \rangle; \end{aligned} \quad (17.37)$$

для триплетных

$$\begin{aligned} \langle SLM_S M_L | U | SLM_S M_L \rangle &= \int (\Phi_{L M_L}^-)^* U \Phi_{L M_L}^- d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ &= \langle I_1 I_2 L M_L | U | I_1 I_2 L M_L \rangle - (-1)^{l+l'-L} \langle I_1 I_2 L M_L | U | I_1 I_2 L M_L \rangle. \end{aligned} \quad (17.38)$$

Функции $\Phi_{L M_L}(I_1 I_2)$ и $\Phi_{L M_L}(I_1 I_2)$ удобно представить в следующем виде:

$$\Phi_{L M_L}(I_1 I_2) = R_{nl}(r_1) R_{n'l'}(r_2) \Omega_{L M_L}(I_1 I_2), \quad (17.39)$$

$$\Omega_{L M_L}(I_1 I_2) = \sum_{m, m'} C_{mm'}^L Y_{lm}(\theta_1 \varphi_1) Y_{l'm'}(\theta_2 \varphi_2). \quad (17.40)$$

Используя эти выражения, нетрудно получить

$$\langle SLM_S M_L | U | SLM_S M_L \rangle = \sum_k (f_k F^k \pm g_k G^k), \quad (17.41)$$

где верхний знак соответствует синглетным состояниям, а нижний — триплетным; коэффициенты f_k и g_k определяются формулами

$$\begin{aligned} f_k &= \int \Omega_{LM_L}^*(I_1 I_2) P_k(\cos \omega) \Omega_{LM_L}(I_1 I_2) dO_1 dO_2 = \\ &= \langle I_1 I_2 L M_L | P_k(\cos \omega) | I_1 I_2 L M_L \rangle, \end{aligned} \quad (17.42)$$

$$\begin{aligned} g_k &= (-1)^{l+l'-L} \int \Omega_{LM_L}^*(I_1 I_2) P_k(\cos \omega) \Omega_{LM_L}(I_1 I_2) dO_1 dO_2 = \\ &= (-1)^{l+l'-L} \langle I_1 I_2 L M_L | P_k(\cos \omega) | I_1 I_2 L M_L \rangle, \end{aligned} \quad (17.43)$$

$$P_k(\cos \omega) = \sum_q C_q^k(\theta_1 \varphi_1) C_q^{k*}(\theta_2 \varphi_2).$$

Матричные элементы (17.42), (17.43) вычисляются в общем виде (см. § 14). В соответствии с формулой (14.64)

$$f_k = (-1)^{l+l'-L} (I \| C^k \| I) (I' \| C^k \| I') \mathcal{W}(II' I'; Lk), \quad (17.44)$$

$$g_k = (I \| C^k \| I')^2 \mathcal{W}(II' I'; Lk). \quad (17.45)$$

Таким образом, коэффициенты f_k , g_k выражаются через приведенные матричные элементы C^k (формула (14.26)) и коэффициенты \mathcal{W} Рака. Формулы (17.41), (17.44), (17.45) позволяют вычислить энергию электростатического расщепления для любой двухэлектронной конфигурации.

Рассмотрим в качестве примера конфигурацию $npn'p$. В этом случае

$$(I \| C^k \| I)^2 = \begin{cases} 3, & k=0, \\ \frac{6}{5}, & k=2, \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{W}(1111; L0) &= (-1)^L \frac{1}{3}, \quad \mathcal{W}(1111; L2) = (-1)^L \frac{2}{5!} \{3 [4-L(L+1)] \times \\ &\quad \times [3-L(L+1)] - 16\}, \end{aligned}$$

$$f_0 = 1, \quad f_2 = \frac{12}{5 \cdot 5!} \{3 [4-L(L+1)] [3-L(L+1)] - 16\},$$

$$g_0 = (-1)^L, \quad g_2 = (-1)^L \frac{12}{5 \cdot 5!} \{3 [4-L(L+1)] [3-L(L+1)] - 16\},$$

откуда непосредственно следует (17.32).

Для эквивалентных электронов, используя (16.40), получаем

$$\langle l^2 S L M_S M_L | U | l^2 S L M_S M_L \rangle = \sum_k f_k F^k, \quad (17.46)$$

$$f_k = (-1)^{-L} (l \| C^k \| l)^2 W(l l l l; L k). \quad (17.47)$$

6. Оператор электростатического взаимодействия. Вычислим матричный элемент U в $m\mu m'\mu'$ -представлении. Волновая функция $\Psi_{m\mu m'\mu'}$ согласно (15.3) имеет вид

$$\Psi_{m\mu m'\mu'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{m\mu}(\xi_1) \Psi_{m'\mu'}(\xi_2) - \Psi_{m\mu}(\xi_2) \Psi_{m'\mu'}(\xi_1) \}, \quad (17.48)$$

$$\Psi_{m\mu}(\xi) = \varphi_{lm}(\mathbf{r}) \delta_{l\mu}.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \langle m\mu m'\mu' | U | m\mu m'\mu' \rangle &= \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \{ \delta_{\lambda_1 \mu} \delta_{\lambda_2 \mu'} \delta_{\lambda_1 \mu} \delta_{\lambda_2 \mu'} I - \delta_{\lambda_1 \mu} \delta_{\lambda_2 \mu'} \delta_{\lambda_1 \mu'} \delta_{\lambda_2 \mu} K \} = \\ &= I - \delta_{\mu\mu'} K. \end{aligned} \quad (17.49)$$

Сравним (17.49) с (17.14) и (17.15)

$$\langle m\mu m'\mu' | U | m\mu m'\mu' \rangle = \begin{cases} I + K, & S = 0, \\ I - K, & S = 1. \end{cases} \quad (17.50)$$

Оба выражения (17.49) и (17.50) можно записать единым образом с помощью оператора обмена электронных спинов

$$\frac{1 + 4\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2}{2}. \quad (17.51)$$

Легко показать, что матричные элементы (17.49) и (17.50) являются собственными значениями оператора

$$I - \frac{1}{2} (1 + 4\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2) K \quad (17.52)$$

соответственно в $m\mu m'\mu'$ - и $m\mu m'\mu'$ -представлениях. Действительно, в первом случае

$$\langle \mu\mu' | \left[\frac{1}{2} + 2\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2 \right] | \mu\mu' \rangle = \frac{1}{2} + 2\mu\mu' = \begin{cases} 1, & \mu = \mu', \\ 0, & \mu \neq \mu' \end{cases}$$

и во втором

$$\begin{aligned} \langle S M_S | \left[\frac{1}{2} + 2\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2 \right] | S M_S \rangle &= \frac{1}{2} + \langle S M_S | (S^2 - s_1^2 - s_2^2) | S M_S \rangle = \\ &= \frac{1}{2} + S(S+1) - \frac{3}{2} = \begin{cases} -1, & S = 0, \\ 1, & S = 1. \end{cases} \end{aligned}$$

Аналогичным образом можно записать выражение (17.41)

$$\langle S L M_S M_L | U | S L M_S M_L \rangle = \sum_k \left\{ f_k F^k - \frac{1 + 4\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2}{2} g_k G^k \right\}. \quad (17.53)$$

Согласно (17.44) f_k является собственным значением оператора $(C_1^k C_2^k)$ в неантисимметричном состоянии $l_1 l_2 L M_L$. Что касается коэффициентов g_k , то они определяются недиагональными матричными элементами операторов $(C_1^k C_2^k)$. Естественно возникает вопрос, нельзя ли построить такой оператор, чтобы коэффициенты g_k являлись его собственными значениями. Используя формулу (13.64), можно следующим образом преобразовать коэффициент $W(l'l'l'; Lk)$ в (17.45):

$$W(l'l'l'; Lk) = \sum_k (-1)^{L+k+r} (2r+1) W(l'l'l'; Lr) W(l'l'l'; rk). \quad (17.54)$$

Сравним (17.54) с общей формулой (14.63) для матричного элемента скалярного произведения произвольных тензорных операторов u'_1 и u'_2 порядка r

$$\begin{aligned} \langle l_1 l_2 L M_L | (u'_1 u'_2) | l_1 l_2 L M_L \rangle = \\ = (-1)^{l'+l'-L} (l \| u^r \| l) (l' \| u^r \| l') W(l'l'l'; Lr). \end{aligned} \quad (17.55)$$

Если выбрать тензорные операторы u^r таким образом, чтобы

$$(l \| u^r \| l') = \delta_{ll'}, \quad (17.56)$$

то

$$\begin{aligned} W(l'l'l'; Lk) = \\ = \sum_r (-1)^r (2r+1) W(l'l'l'; rk) \langle l_1 l_2 L M_L | (u'_1 u'_2) | l_1 l_2 L M_L \rangle. \end{aligned} \quad (17.57)$$

Подставляя (17.57) в (17.45), получаем

$$\begin{aligned} g_k = (l \| C^k \| l')^2 \sum_r (-1)^r (2r+1) W(l'l'l'; rk) \times \\ \times \langle l_1 l_2 L M_L | (u'_1 u'_2) | l_1 l_2 L M_L \rangle. \end{aligned} \quad (17.58)$$

Выразим также f_k через матричные элементы (17.55)

$$f_k = (l \| C^k \| l) (l' \| C^k \| l') \langle l_1 l_2 L M_L | (u_1^k u_2^k) | l_1 l_2 L M_L \rangle. \quad (17.59)$$

Таким образом, оператор электростатического взаимодействия электронов W определяется выражением

$$\begin{aligned} W = \sum_k \left\{ (l \| C^k \| l) (l' \| C^k \| l') (u_1^k u_2^k) F^k - \frac{1+4s_1 s_2}{2} (l \| C^k \| l')^2 \sum_r (-1)^r \times \right. \\ \left. \times (2r+1) W(l'l'l'; rk) (u'_1 u'_2) G^k \right\}. \end{aligned} \quad (17.60)$$

Энергия электростатического взаимодействия электронов в состоянии $l'l'SLM_S M_L$ определяется собственным значением оператора W в состоянии $l_1 l_2 S L M_S M_L$, т. е. матричным элементом

$$\langle l_1 l_2 S L M_S M_L | W | l_1 l_2 S L M_S M_L \rangle. \quad (17.61)$$

Коэффициент $W(III' l'; rk)$ отличен от нуля, если выполняются условия треугольников $\triangle(IIr)$ и $\triangle(l'l'r)$, поэтому

$$0 \leq r \leq 2l, \quad 0 \leq r \leq 2l'. \quad (17.62)$$

Число членов в сумме по r , очевидно, невелико. Если, например, наименьший из моментов l' равен 1, то $r = 0, 1, 2$.

В сумме по r в (17.60) удобно выделить член с $r = 0$

$$W(III' l'; 0k) (u_1^0 u_2^0).$$

Матричный элемент

$$\langle l_1 l_2' L M_L | (u_1^0 u_2^0) | l_1 l_2' L M_L \rangle = (-1)^{l+l'-L} W(II' l'; L0) \quad (17.63)$$

не зависит от L , так как согласно (13.59)

$$W(II' l'; L0) = \frac{(-1)^{l+l'-L}}{V(2l+1)(2l'+1)}. \quad (17.64)$$

Учитывая также, что

$$W(III' l'; 0k) = (-1)^{l+l'-k} \frac{1}{V(2l+1)(2l'+1)}, \quad l+l'+k=2g, \quad (17.65)$$

получим

$$\sum_k = \frac{1}{(2l+1)(2l'+1)} + \sum_{r \neq 0} (-1)^r (2r+1) W(III' l'; rk) (u_1^r u_2^r). \quad (17.66)$$

Формулы (17.46) и (17.47) для эквивалентных электронов также удобно записать с помощью операторов $(u_1^r u_2^k)$

$$f_k = (I \| C^k \| I)^2 \langle I^2 S L M_S M_L | (u_1^r u_2^k) | I^2 S L M_S M_L \rangle. \quad (17.67)$$

Выражения (17.60), (17.66) и (17.67) будут использованы в дальнейшем при рассмотрении многоэлектронных конфигураций.

Используя формулы (17.44) и (17.45), можно, как показал Рака [R1], представить f_k и g_k в виде полиномов по $\lambda = l_1 l_2$. Приведем в качестве примера выражение для оператора W , как функции λ для конфигураций $np^2 p$ и p^2 :

$$\begin{aligned} W_{D^2} &= \\ &= F^0 + \frac{6\lambda^2 + 3\lambda - 8}{25} F^2 - \frac{1}{2} (1 + 4s_1 s_2) \left\{ (\lambda^2 + \lambda - 1) G^0 + \frac{\lambda^2 - 2\lambda + 2}{25} G^2 \right\}, \end{aligned} \quad (17.68)$$

$$W_{D^2} = F^0 + \frac{6\lambda^2 + 3\lambda - 8}{25} F^2. \quad (17.69)$$

В общем случае f_k представляет собой полином степени k по λ . С помощью формул (17.68) и (17.69) нетрудно получить выражения (17.32) и (17.33).

Для этого достаточно вычислить λ , воспользовавшись соотношением

$$\lambda = I_1 I_2 = \frac{1}{2} \{L^2 - I_1^2 - I_2^2\} = \\ = \frac{1}{4} \{L(L+1) - I_1(I_1+1) - I_2(I_2+1)\}. \quad (17.70)$$

Формулы (17.68), (17.69), а также аналогичные формулы для других двухэлектронных конфигураций позволяют интерпретировать электростатическое взаимодействие электронов в рамках векторной модели как связь векторов I_1 , I_2 и S_1 , S_2 .

7. Наложение конфигураций. Выше при анализе электростатического расщепления мы не учитывали связи между термами различных конфигураций. Обозначим через I и II конфигурации $n_1 l_1$, $n_1' l_1'$ и $n_{II} l_{II}$, $n_{II}' l_{II}'$, для которых матричный элемент

$$\langle n_1 l_1 n_1' l_1' S L M_S M_L | U | n_{II} l_{II} n_{II}' l_{II}' S L M_S M_L \rangle = U_{I II} \quad (17.71)$$

отличен от нуля. Этим матричным элементом определяются поправки к термам ΔE_{LS}^I и $\Delta E_{LS}^{(II)}$

$$\Delta E_{LS}^{(I)} = \frac{|U_{I II}|^2}{E_{LS}^{(I)} - E_{LS}^{(II)}}, \quad \Delta E_{LS}^{(II)} = \frac{|U_{I II}|^2}{E_{LS}^{(II)} - E_{LS}^{(I)}}. \quad (17.72)$$

Согласно (17.72) поправки к термам I и II имеют разные знаки, поэтому учет недиагональных матричных элементов $U_{I II}$ приводит к увеличению расстояния между термами. Об этом эффекте обычно говорят как об отталкивании, взаимодействии термов или взаимодействии конфигураций. В последнее время также используется термин — наложение конфигураций. В некоторых случаях поправки (17.72) оказываются того же порядка величины, что и диагональные матричные элементы $U_{I I}$ и $U_{II II}$, или даже больше их. Это означает, что одноконфигурационное приближение становится слишком грубым. Для определения термов необходимо решить вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} U_{I I} - \varepsilon & U_{I II} \\ U_{II I} & U_{II II} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (17.73)$$

Волновые функции, соответствующие корням этого уравнения ε_1 , ε_2 , представляют собой линейные комбинации из функций Ψ_I , Ψ_{II} . Поэтому реальные термы в этом случае не имеет смысла относить к какой-либо определенной конфигурации.

Различные эффекты, связанные с наложением конфигураций, будут обсуждаться в § 18. В данном параграфе мы остановимся только на вычислении недиагональных матричных элементов типа $U_{I II}$.

Точно так же, как и одноконфигурационные матричные элементы $U_{I I}$, $U_{II II}$, двухконфигурационные матричные элементы $U_{I II}$ диаго-

нальны по квантовым числам $SLM_S M_L$. Кроме того, из инвариантности U относительно инверсии координат следует, что матричные элементы $U_{l \ 11}$ отличны от нуля только для конфигураций $l, 11$ одной четности.

Вычисление матричных элементов $U_{l \ 11}$ проводится теми же методами, что были использованы выше (см. вывод формул (17.41), (17.44), (17.45) и (17.46), (17.47)).

$$\begin{aligned} & \text{Так,} \\ \langle nl, n'l' SLM_S M_L | U | n''l'', n''''l'''' SLM_S M_L \rangle = \\ & = \sum_k \{ R_k(nl, n'l'; n''l'' n''''l''') \alpha_k \pm R_k(nl, n'l'; n''''l'''' n''l'') \beta_k \}, \end{aligned} \quad (17.74)$$

$$\begin{aligned} R_k(nln'l'; n''l'' n''''l''') = \\ = \int \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_{nl}(r_1) R_{n''l''}(r_1) R_{n'l'}(r_2) R_{n''''l''''}(r_2) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2, \end{aligned} \quad (17.75)$$

$$\begin{aligned} R_k(nl n'l'; n''''l'''' n''l'') = \\ = \int \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_{nl}(r_1) R_{n''''l''''}(r_1) R_{n'l'}(r_2) R_{n''l''}(r_2) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2, \end{aligned} \quad (17.76)$$

$$\begin{aligned} \alpha_k = \langle l_1 l_2' L M_L | P_k(\cos \omega) | l_1'' l_2'''' L M_L \rangle = \\ = (-1)^{l+l''-L} (l \| C^k \| l'') (l' \| C^k \| l''') W(l'l'l'''; Lk), \end{aligned} \quad (17.77)$$

$$\begin{aligned} \beta_k = \langle l_1 l_2' L M_L | P_k(\cos \omega) | l_2'' l_1'''' L M_L \rangle = \\ = (-1)^{l+l''-L} \langle l_1 l_2' L M_L | P_k(\cos \omega) | l_1'' l_2'' L M_L \rangle = \\ = (-1)^{l'+l''-L} (l \| C^k \| l''') (l' \| C^k \| l'') W(l'l'l'''; Lk). \end{aligned} \quad (17.78)$$

Знак «+» в (17.74) соответствует синглетным термам, знак «-» — триплетным. Для взаимодействия конфигураций l^2 и l'^2 аналогичным образом получаем

$$\begin{aligned} \langle l^2 SLM_S M_L | \sum_k \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} P_k(\cos \omega) | l'^2 SLM_S M_L \rangle = \\ = \sum_k \alpha_k \int R_{nl}(r_1) R_{nl}(r_2) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_{n'l'}(r_1) R_{n'l'}(r_2) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2, \end{aligned} \quad (17.79)$$

$$\begin{aligned} \alpha_k = \langle l_1 l_2 L M_L | P_k(\cos \omega) | l_1' l_2' L M_L \rangle = \\ = (-1)^{l+l'-L} (l \| C^k \| l')^2 W(l'l'l'; Lk). \end{aligned} \quad (17.80)$$

Радиальный интеграл в (17.79) есть не что иное, как обменный интеграл $G^k(nl; n'l')$ — формула (17.23). Поэтому ¹⁾

$$\langle l^2 SLM_S M_L | \frac{e^2}{r_{12}} | l'^2 SLM_S M_L \rangle = \sum_k \alpha_k G^k(nl; n'l'). \quad (17.81)$$

¹⁾ Коэффициенты α_k затабулированы в работе: Я. И. Визбарайте, А. П. Юцис, Труды АН Литовской ССР, серия Б, 1 (17), 1959.

Рассмотрим в заключение взаимодействие конфигураций l^2 , $l'l''$ (наиболее часто встречается случай l^2 , ll')

$$\begin{aligned} \langle l^2 SL M_S M_L | \sum_k \frac{r_k^<}{r_k^{>+1}} P_k(\cos \omega) | l'l'' SL M_S M_L \rangle = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k R_k(nl nl; n'l'n''l'')(\alpha_k \pm \beta_k), \end{aligned} \quad (17.82)$$

$$\begin{aligned} \alpha_k = \langle l_1 l_2 L M_L | P_k(\cos \omega) | l'_1 l''_2 L M_L \rangle = \\ = (-1)^{l+l''-L} (l \| C^k \| l') (l \| C^k \| l'') W(l'l''; Lk), \end{aligned} \quad (17.83)$$

$$\begin{aligned} \beta_k = (-1)^{l+l'-L} \langle l_1 l_2 L M_L | P_k(\cos \omega) | l'_1 l'_2 L M_L \rangle = \\ = (l \| C^k \| l'') (l \| C^k \| l') W(l'l'; Lk). \end{aligned} \quad (17.84)$$

§ 18. Электростатическое взаимодействие при LS-связи. Многоэлектронные конфигурации

1. Конфигурация l^n . Электростатическое взаимодействие электронов

$$U = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

представляет собой симметричный двухэлектронный оператор типа (16.2). Поэтому, отталкиваясь от общей формулы (16.39) и изменив схему сложения моментов $l^{n-2} [\gamma_2 S_2 L_2] l [S_1 L_1] iSL \rightarrow l^{n-2} [\gamma_2 S_2 L_2] U [S_3 L_3] SL$, нетрудно получить

$$\begin{aligned} \langle l^n \gamma SL | U | l^n \gamma SL \rangle = \frac{1}{2} n(n-1) \sum_{\gamma_1 S_1 L_1, \gamma'_1 S'_1 L'_1, \gamma_2 S_2 L_2} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL} G_{\gamma'_1 S'_1 L'_1}^{\gamma SL} G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_1 S_1 L_1} \times \\ \times G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma'_1 S'_1 L'_1} \sum_{S_3 L_3} (S_2 L_2, U [S_3 L_3] SL | S_2 L_2, l [S_1 L_1] iSL) \times \\ \times (S_2 L_2, l [S'_1 L'_1] iSL | S_2 L_2, U [S_3 L_3] SL) \langle l_{n-1} l_n S_3 L_3 | \frac{e^2}{r_{n-1, n}} | l_{n-1} l_n S_3 L_3 \rangle^{-1}. \end{aligned} \quad (18.1)$$

Под суммированием по $S_3 L_3$ подразумевается суммирование по всем разрешенным термам конфигурации l^2 .

В принципе формула (18.1) позволяет рассчитать электростатическое расщепление уровней любой из конфигураций l^n . Однако практически эта формула мало удобна, так как она требует трудоемких вычислений. В тех случаях, когда известны термы конфигурации l^{n-1}

1) Матричные элементы $\langle \gamma SL M_S M_L | U | \gamma SL M_S M_L \rangle$ не зависят от квантовых чисел M_S, M_L , поэтому всюду ниже эти квантовые числа будут опускаться.

и число их невелико, можно воспользоваться рекуррентной формулой (16.42). В общем случае вычисление матричных элементов U с помощью этой формулы также слишком сложно.

Рассмотрим поэтому еще один метод вычисления матричных элементов U . Представим каждый из двухэлектронных операторов $e^2 r_{ij}^{-1}$ в виде (17.18), где

$$P_k(\cos \omega_{ij}) = (C_i^k C_j^k). \quad (18.2)$$

Всем одноэлектронным функциям, входящим в $\Psi(l^n)$, соответствуют одинаковые значения квантовых чисел n, l , поэтому

$$\begin{aligned} \langle l^n \gamma SL | U | l^n \gamma SL \rangle &= \sum_k F^k(nl; nl) \langle l^n \gamma SL | \sum_{i>j} (C_i^k C_j^k) | l^n \gamma SL \rangle = \\ &= \sum_k F^k(l \| C^k \| l)^2 \langle l^n \gamma SL | \sum_{i>j} (u_i^k u_j^k) | l^n \gamma SL \rangle, \end{aligned} \quad (18.3)$$

причем в согласии с (17.56)

$$(l \| u^k \| l') = \delta_{ll'}. \quad (18.4)$$

Таким образом, электростатическое расщепление уровней конфигурации l^n определяется матричными элементами оператора

$$W(l^n) = \sum_k (l \| C^k \| l)^2 F^k \sum_{i>j} (u_i^k u_j^k). \quad (18.5)$$

Этот оператор можно преобразовать следующим образом:

$$2 \sum_{i>j} (u_i^k u_j^k) = \left(\sum_i u_i^k \sum_j u_j^k \right) - \sum_i (u_i^k u_i^k) = (U^k U^k) - \sum_i (u_i^k u_i^k), \quad (18.6)$$

$$U^k = \sum_i u_i^k, \quad (18.7)$$

$$\begin{aligned} W(l^n) &= W'(l^n) + W''(l^n) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_k (l \| C^k \| l)^2 F^k (U^k U^k) - \frac{1}{2} \sum_k (l \| C^k \| l)^2 F^k \sum_i (u_i^k u_i^k). \end{aligned} \quad (18.8)$$

Начнем с вычисления матричных элементов оператора $W'(l^n)$. Для матричных элементов $(U^k U^k)$, используя общую формулу (14.62), получаем

$$\begin{aligned} \langle l^n \gamma SL | (U^k U^k) | l^n \gamma SL \rangle &= \\ &= \frac{1}{2L+1} \sum_{\gamma' L'} (-1)^{L-L'} (l^n \gamma SL \| U^k \| l^n \gamma' SL') (l^n \gamma' SL' \| U^k \| l^n \gamma SL). \end{aligned} \quad (18.9)$$

Таким образом, задача свелась к вычислению приведенных матричных элементов оператора U^k . Этот оператор согласно (18.7) представляет собой сумму одноэлектронных операторов u_i^k . Поэтому при

вычислении приведенных матричных элементов U^k можно воспользоваться общими формулами, полученными в § 16 для операторов типа $F = \sum_i f_i$. Так, из формулы (16.20) следует

$$(l^n \gamma SL \| U^k \| l^n \gamma' SL') = n \sum_{\gamma_i S_i L_i} G_{\gamma_i S_i L_i}^{\gamma SL} G_{\gamma_i S_i L_i}^{\gamma' SL'} \times \\ \times (l^{n-1} [\gamma_i S_i L_i] l_n \gamma SL \| u_n^k \| l^{n-1} [\gamma_i S_i L_i] l_n \gamma' SL'). \quad (18.10)$$

Используя, далее, формулу (14.70) и учитывая (18.4), получаем

$$(l^{n-1} [\gamma_i S_i L_i] l_n \gamma SL \| u_n^k \| l^{n-1} [\gamma_i S_i L_i] l_n \gamma' SL') = \\ = (-1)^{L_1+k-l-L'} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} W(ILIL'; L_1, k), \quad (18.11)$$

$$(l^n \gamma SL \| U^k \| l^n \gamma' SL') = n \sum_{\gamma_i S_i L_i} G_{\gamma_i S_i L_i}^{\gamma SL} G_{\gamma_i S_i L_i}^{\gamma' SL'} (-1)^{L_1+k-l-L'} \times \\ \times \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} W(ILIL'; L_1, k), \quad (18.12)$$

$$(l^n \gamma SL \| U^0 \| l^n \gamma SL') = n \sqrt{\frac{2L+1}{2L+1}} \delta_{LL'},$$

$$(l^n \gamma SL \| U^1 \| l^n \gamma SL) = \sqrt{\frac{L(L+1)(2L+1)}{l(l+1)(2l+1)}}.$$

Перейдем теперь к вычислению матричных элементов оператора

$$T^0 = \sum_i (u_i^k u_i^k). \quad (18.13)$$

Этот оператор представляет собой сумму одноэлектронных неприводимых тензорных операторов нулевого ранга

$$t_i^0 = (u_i^k u_i^k), \quad (18.14)$$

поэтому

$$\langle l^n \gamma SL M_S M_L | T^0 | l^n \gamma SL M_S M_L \rangle = (-1)^{l-M_L} (l^n \gamma SL \| T^0 \| l^n \gamma SL) \times \\ \times \begin{pmatrix} L & 0 & L \\ -M_L & 0 & M_L \end{pmatrix} = \frac{(l^n \gamma SL \| T^0 \| l^n \gamma SL)}{\sqrt{2L+1}}. \quad (18.15)$$

Используя те же формулы, что и при вычислении (18.12), получаем

$$\langle l^n \gamma SL \| T^0 \| l^n \gamma SL \rangle = \\ = n \sum_{\gamma_i S_i L_i} |G_{\gamma_i S_i L_i}^{\gamma SL}|^2 (-1)^{L_1-l-L} (2L+1) W(ILIL; L_1, 0) (l \| t^0 \| l) = \\ = n \sqrt{\frac{2L+1}{2L+1}} (l \| t^0 \| l). \quad (18.16)$$

Далее,

$$\langle lm | t^0 | lm \rangle = \frac{(l \| t^0 \| l)}{\sqrt{2L+1}} = \langle lm | (u^k u^k) | lm \rangle = \\ = \frac{1}{2l+1} \sum_{l'} (-1)^{l-l'} (l \| u^k \| l') (l' \| u^k \| l) = \frac{1}{2l+1}. \quad (18.17)$$

поэтому

$$(l||t^0||l) = (l||u^k u^k||l) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}, \quad (18.18)$$

$$(l^n \gamma SL || T^0 || l^n \gamma SL) = n \sqrt{\frac{2L+1}{2l+1}} (l||t^0||l), \quad (18.19)$$

$$\langle l^n \gamma SL M_S M_L | T^0 | l^n \gamma SL M_S M_L \rangle = n \langle lm | t^0 | lm \rangle = \frac{n}{2l+1}. \quad (18.20)$$

Таким образом,

$$\langle l^n \gamma SL | W(l^n) | l^n \gamma SL \rangle = \sum_k f_k F^k, \quad (18.21)$$

$$f_k = \frac{1}{2} (l||C^k||l)^2 \left\{ \frac{1}{2L+1} \sum_{\gamma' L'} |(\gamma SL || U^k || \gamma' SL')|^2 - \frac{n}{2l+1} \right\}. \quad (18.22)$$

Второй член в фигурных скобках в (18.22) одинаков для всех термов конфигурации l^n . Этот член проявляется только в общем для всех термов сдвиге и при вычислении относительного положения термов может быть опущен. Приведенные матричные элементы U^k в (18.22) вычисляются по формулам (18.12).

Вычислим в качестве примера приведенный матричный элемент U^2 , связывающий термы 2P , 2D конфигурации p^3 . Из (18.12) имеем

$$(p^3 {}^2P || U^2 || p^3 {}^2D) = 3\sqrt{3 \cdot 5} \left\{ G_{iP}^2 G_{iD}^2 W(1112; 12) - G_{iD}^2 G_{iP}^2 W(1112; 22) \right\}.$$

Значения генеалогических коэффициентов содержатся в таблице 19

$$G_{iP}^2 = -\frac{3}{\sqrt{18}}, \quad G_{iD}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad G_{iD}^2 = -\sqrt{\frac{5}{18}}, \quad G_{iD}^2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Далее,

$$W(1112; 12) = \frac{1}{\sqrt{20}}; \quad W(1112; 22) = \frac{1}{\sqrt{100}}.$$

Таким образом,

$$(p^3 {}^2P || U^2 || p^3 {}^2P) = -\sqrt{3}$$

Приведенные матричные элементы (18.12) понадобятся нам ниже, при решении ряда других задач, поэтому их значения при $k=2$ для конфигураций p^n и d^n приводятся в таблицах 35—42 в конце настоящего параграфа. Использование этих таблиц значительно упрощает вычисления.

Рассмотрим в качестве примера конфигурацию p^3 . В этом случае

$$f_2 = \frac{1}{2} (1||C^2||1)^2 \left\{ \frac{1}{2L+1} \sum_{L'} |(SL || U^2 || SL')|^2 - 1 \right\},$$

$$\frac{1}{2} (1||C^2||1)^2 = \frac{3}{5},$$

$$\sum_L |({}^4S || U^2 || {}^4L')|^2 = 0, \quad f_2({}^4S) = -\frac{15}{25},$$

$$\sum_{L'} |({}^2P \parallel U^2 \parallel L')|^2 = 3, \quad f_2({}^2P) = 0,$$

$$\sum_{L'} |({}^2D \parallel U^2 \parallel {}^2L')|^2 = 3, \quad f_2({}^2D) = -\frac{6}{25}.$$

Таким образом,

$$({}^2P) - ({}^2D) = \frac{6}{25} F^2, \quad ({}^2D) - ({}^4S) = \frac{9}{25} F^2,$$

$$\frac{({}^2P) - ({}^2D)}{({}^2D) - ({}^4S)} = \frac{2}{3}.$$

2. Конфигурация $l^n l'$. К конфигурации $l^n l'$, как правило, применимо приближение генеалогической схемы. В этом приближении энергия электростатического взаимодействия электронов в состоянии $l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l' \gamma S L$, как это было показано выше (см. § 16), складывается из двух частей — энергии группы l^n в состоянии $\gamma_1 S_1 L_1$ и энергии взаимодействия электрона l' с группой l^n .

Последняя определяется матричным элементом

$$\langle l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l' \gamma S L \mid \sum_{\rho=1}^n \frac{e^2}{r_{\rho N}} (1 - P_{\nu N}) \mid l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l' \gamma S L \rangle =$$

$$= \sum_k \{ \alpha_k F^k(n l n' l'; n l n' l') - \beta_k G^k(n l n' l'; n' l' n l) \}, \quad (18.23)$$

где

$$\alpha_k = n \sum_{\gamma_2 S_2 L_2} |G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_1 S_1 L_1}|^2 \langle l^{n-1} [\gamma_2 S_2 L_2] l_{N-1} [\gamma_1 S_1 L_1] l' \gamma S L \mid (C_{N-1}^k C_N^k) \mid l^{n-1} [\gamma_2 S_2 L_2] l_{N-1} [\gamma_1 S_1 L_1] l' \gamma S L \rangle, \quad (18.24)$$

$$\beta_k = n \sum_{\gamma_2 S_2 L_2} |G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_1 S_1 L_1}|^2 \langle l^{n-1} [\gamma_2 S_2 L_2] l_{N-1} [\gamma_1 S_1 L_1] l' \gamma S L \mid (C_{N-1}^k C_N^k) \mid l^{n-1} [\gamma_2 S_2 L_2] l_N [\gamma_1 S_1 L_1] l' \gamma S L \rangle. \quad (18.25)$$

Матричные элементы в (18.24) нетрудно выразить через двухэлектронные матричные элементы типа (17.42), (17.43). Для этого надо изменить в этих матричных элементах порядок сложения моментов. Приведем результат

$$\alpha_k = n \sum_{\gamma_2 S_2 L_2, S_3 L_3} |G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_1 S_1 L_1}|^2 | (S_2 L_2 l [S_1 L_1] l' S L \mid S_2 L_2, l' [S_3 L_3] S L) |^2 \times$$

$$\times \langle l_{N-1} l' N S_3 L_3 \mid (C_{N-1}^k C_N^k) \mid l_{N-1} l' N S_3 L_3 \rangle, \quad (18.26)$$

$$\beta_k = n \sum_{\gamma_2 S_2 L_2, S_3 L_3} |G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_1 S_1 L_1}|^2 (S_2 L_2, l [S_1 L_1] l' S L \mid S_2 L_2, l' [S_3 L_3] S L) \times$$

$$\times (S_2 L_2, l' l [S_3 L_3] S L \mid S_2 L_2 l [S_1 L_1] l' S L) \times$$

$$\times \langle l_{N-1} l' N S_3 L_3 \mid (C_{N-1}^k C_N^k) \mid l'_{N-1} l_N S_3 L_3 \rangle. \quad (18.27)$$

Подставляя в (18.26) и (18.27) выражения (17.44) и (17.45) для двухэлектронных матричных элементов, а также (13.51), можно выразить α_k и β_k через приведенные матричные элементы $(I||C^k||I')$ и суммы произведений трех W -коэффициентов. В α_k входят суммы типа (13.57), которые сводятся к произведению двух W -коэффициентов. Поэтому вычисление коэффициентов α_k не требует большой затраты времени. Упростить таким же образом выражения для β_k нельзя, вследствие чего вычисление этих коэффициентов по формуле (18.27) представляет собой весьма трудоемкую задачу. Мы не будем подробно останавливаться на этом вопросе (см. раздел 5 настоящего параграфа), поскольку ниже рассматривается другой метод вычисления матричных элементов (18.23), аналогичный использованному при выводе (18.22). Каждый из двухэлектронных операторов в (18.23) можно представить в виде (17.60)

$$W(l^n, l') = \sum_k (I||C^k||I)(l'||C^k||l') F^k \sum_{i=1}^n (u_i^k u_N^k) - \\ - \sum_k (I||C^k||l')^2 G^k \sum_r (-1)^r (2r+1) W(l||l'l';rk) \sum_{i=1}^n \frac{1 \pm 4s_i s_N}{2} (u_i^r u_N^r). \quad (18.28)$$

Преобразуем оператор (18.28) аналогично тому, как был преобразован оператор (18.5). Воспользуемся прежде всего формулой (18.7)

$$\sum_i (u_i^k u_N^k) = (U^k u_N^k). \quad (18.29)$$

В (18.28) входят еще операторы

$$(s_i s_N) (u_i^r u_N^r),$$

которые можно выразить через неприводимые тензорные операторы v_i^{1r} , v_N^{1r} ранга $1r$ (см. (14.86) — (14.87))

$$(s_i s_N) (u_i^r u_N^r) = (v_i^{1r} v_N^{1r}) \quad (18.30)$$

и

$$\sum_{i=1}^n (s_i s_N) (u_i^r u_N^r) = \sum_i (v_i^{1r} v_N^{1r}) = (V^{1r} v_N^{1r}), \quad (18.31)$$

где

$$V^{1r} = \sum_{i=1}^n v_i^{1r}. \quad (18.32)$$

Подставим (18.29) и (18.31) в (18.28)

$$W(l^n, l') = \sum_k (I||C^k||I)(l'||C^k||l') F^k (U^k u_N^k) - \\ - \sum_k (I||C^k||l')^2 G^k \sum_r (-1)^r (2r+1) W(l||l'l';rk) \times \\ \times \left\{ \frac{1}{2} (U^r u_N^r) + 2 (V^{1r} v_N^{1r}) \right\}. \quad (18.33)$$

Согласно (18.33) вычисление матричных элементов $W(l^n, l')$ сводится к вычислению матричных элементов двух типов

$$\langle l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l'_N SL | (U^r u_N^r) | l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l'_N SL \rangle, \quad (18.34)$$

$$\langle l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l'_N SL | (V^{1r} v_N^{1r}) | l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l'_N SL \rangle. \quad (18.35)$$

Оператор U^r не содержит переменных электрона N , поэтому при вычислении (18.34) можно воспользоваться общей формулой (14.63).

Учитывая (18.4), получаем

$$\begin{aligned} \langle l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l'_N SL | (U^r u_N^r) | l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l'_N SL \rangle = \\ = (-1)^{L_1 + \nu - L} (l^n \gamma_1 S_1 L_1 \| U^r \| l^n \gamma_1 S_1 L_1) W(L_1 l' L_1 l'; Lr). \end{aligned} \quad (18.36)$$

Таким образом, матричные элементы (18.34) выражаются через коэффициенты W Рака и приведенные матричные элементы (18.12), значения которых приведены в таблицах в конце этого параграфа.

Операторы V^{1r} и v^{1r} являются частным случаем операторов R^{kr} , которые ведут себя как тензорные операторы порядка k относительно S и тензорные операторы порядка r относительно L . Общие свойства таких операторов обсуждаются в § 14. Используя формулу (14.84), можно выразить матричный элемент (18.35) через приведенные матричные элементы

$$(l^n \gamma_1 S_1 L_1 \| V^{1r} \| l^n \gamma_1 S_1 L_1) \text{ и } \left(l' \frac{1}{2} \| v^{1r} \| l' \frac{1}{2} \right).$$

Из формул (14.82), (14.44), (18.4) следует

$$\left(\frac{1}{2} l' \| v^{1r} \| \frac{1}{2} l' \right) = (l' \| u^r \| l') \left(\frac{1}{2} \| s \| \frac{1}{2} \right) = \sqrt{\frac{3}{2}}. \quad (18.37)$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \langle l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l'_N SL | (V^{1r} v_N^{1r}) | l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l'_N SL \rangle = \\ = (-1)^{L_1 + S_1 + \nu + \frac{1}{2} - L - S} \sqrt{\frac{3}{2}} (l^n \gamma_1 S_1 L_1 \| V^{1r} \| l^n \gamma_1 S_1 L_1) \times \\ \times W(L_1 l' L_1 l'; Lr) W\left(S_1 \frac{1}{2} S_1 \frac{1}{2}; S1\right), \end{aligned} \quad (18.38)$$

$$\begin{aligned} \alpha_k = (l \| C^k \| l) (l' \| C^r \| l') (-1)^{L_1 + \nu - L} (l^n \gamma_1 S_1 L_1 \| U^k \| l^n \gamma_1 S_1 L_1) \times \\ \times W(L_1 l' L_1 l'; Lk), \end{aligned} \quad (18.39)$$

$$\begin{aligned} \beta_k = (l \| C^k \| l')^2 \sum_r (-1)^r (2r+1) W(l l l'; r k) \times \\ \times \left\{ \frac{1}{2} (-1)^{L_1 + \nu - L} (l^n \gamma_1 S_1 L_1 \| U^r \| l^n \gamma_1 S_1 L_1) W(L_1 l' L_1 l'; Lr) + \right. \\ \left. + 2 (-1)^{L_1 + S_1 + \nu + \frac{1}{2} - L - S} \sqrt{\frac{3}{2}} (l^n \gamma_1 S_1 L_1 \| V^{1r} \| l^n \gamma_1 S_1 L_1) \times \right. \\ \left. \times W(L_1 l' L_1 l'; Lr) W\left(S_1 \frac{1}{2} S_1 \frac{1}{2}; S1\right) \right\}. \end{aligned} \quad (18.40)$$

Приведенные матричные элементы $(l^n \gamma_1 S_1 L_1 \| V^{1r} \| l^n \gamma_1 S_1 L_1)$ вычисляются тем же методом, что и (18.12)

$$\begin{aligned}
 (l^n \gamma_1 S_1 L_1 \| V^{1r} \| l^n \gamma'_1 S_1 L_1) &= n \sum_{\gamma_2 S_2 L_2} G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_1 S_1 L_1} G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma'_1 S_1 L_1} (l^{n-1} [\gamma_2 S_2 L_2] \\
 l^n \gamma_1 S_1 L_1 \| v_n^{1r} \|, \quad l^{n-1} [\gamma_2 S_2 L_2] l_n \gamma'_1 S_1 L_1) &= n \sum_{\gamma_2 S_2 L_2} G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_1 S_1 L_1} G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma'_1 S_1 L_1} \times \\
 \times (-1)^{L_2 + S_2 + r + 1 - l - \frac{1}{2} - S_1 - L_1} \sqrt{\frac{3}{2}} (2L_1 + 1)(2S_1 + 1) \times \\
 \times W(lL_1 lL_1; L_2 r) W\left(\frac{1}{2} S_1 \frac{1}{2} S_1; S_2 1\right). \quad (18.41)
 \end{aligned}$$

При $r=0$ из (17.66) следует

$$(V^{10} v_n^{11}) = S_1 S_N \frac{1}{\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}}.$$

Поэтому

$$(l^n \gamma_1 S_1 L_1 \| V^{10} \| l^n \gamma_1 S_1 L_1) = \sqrt{S_1(S_1+1)(2S_1+1)} \sqrt{\frac{2L_1+1}{2l+1}}. \quad (18.42)$$

Значения приведенных матричных элементов V^{1r} для конфигураций p^n и d^n приводятся в таблицах 43—54. Кроме того, в таблице 55 приводятся значения приведенных матричных элементов U^2 , V^{12} для основных термов конфигураций f^{n1} . Формулы (18.39), (18.40) позволяют сравнительно просто рассчитать электростатическое расщепление уровней конфигураций $p^n l$ и $d^n l$.

Рассмотрим в качестве примера терм $d^2[3P] p^4 S$ конфигурации $d^2 p$. В этом случае $r=0, 1, 2$; $(d^2 3P \| U^0 \| d^2 3P) = \sqrt{\frac{12}{5}}$, $(d^2 3P \| U^1 \| d^2 3P) = \frac{1}{\sqrt{3}}$, $(d^2 3P \| U^2 \| d^2 3P) = -\sqrt{\frac{21}{25}}$, $(d^2 3P \| V^{10} \| d^2 3P) = 6\sqrt{\frac{2}{5}}$, $(d^2 3P \| V^{11} \| d^2 3P) = \sqrt{\frac{3}{10}}$, $(d^2 3P \| V^{12} \| d^2 3P) = -\sqrt{\frac{63}{50}}$, $W(1111; 00) = \frac{1}{3}$, $W(1111; 01) = -\frac{1}{3}$, $W(1111; 02) = \frac{1}{3}$, $W(2211; 01) = \frac{1}{\sqrt{15}}$, $W(2211; 11) = -\frac{1}{\sqrt{20}}$, $W(2211; 21) = \frac{1}{10} \sqrt{\frac{7}{3}}$, $W\left(1 \frac{1}{2} 1 \frac{1}{2}; \frac{3}{2} 1\right) = \frac{1}{6}$, $(2 \| C^0 \| 2) = \sqrt{3}$, $(2 \| C^2 \| 2) = -\sqrt{\frac{10}{7}}$, $(1 \| C^0 \| 1) = \sqrt{3}$, $(1 \| C^2 \| 1) = -\sqrt{\frac{6}{5}}$, $(2 \| C^1 \| 1) = \sqrt{2}$, $(2 \| C^3 \| 1) = -\sqrt{\frac{9}{7}}$,

¹⁾ Эти таблицы взяты из работ [R II, R III], причем в таблицах 43, 45, 48 исправлены ошибки. Таблица 55 взята из работы: Г. М. Букат. А. З. Долгинов, Г. А. Житников, Оптика и спектроскопия, VIII, 285, 1960.

$$\alpha_0 = 2, \quad \alpha_2 = -\frac{2}{5},$$

$$\beta_1 = -\frac{2}{5}, \quad \beta_3 = \frac{6}{35},$$

$$W(d^2 [{}^3P], p^4S) = 2F^0 - \frac{2}{5}F^2 + \frac{2}{5}G^1 - \frac{6}{35}G^3.$$

Для того чтобы получить полную энергию термина $d^2 [{}^3P] p^4S$, к этому выражению надо добавить энергию взаимодействия электронов исходного иона d^2 в состоянии 3P .

Через приведенные матричные элементы

$$(l^n \gamma SL \| U^r \| l^n \gamma' S' L') \text{ и } (l^n \gamma SL \| V^{1r} \| l^n \gamma' S' L')$$

можно выразить также матричные элементы

$$\langle l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l'_N SL | (U^r u_N^r) | l^n [\gamma'_1 S'_1 L'_1] l'_N SL \rangle,$$

$$\langle l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l'_N SL | (V^{1r} v_N^{1r}) | l^n [\gamma'_1 S'_1 L'_1] l'_N SL \rangle,$$

диагональные по квантовым числам SL , но недиагональные по квантовым числам исходных термов $\gamma_1 S_1 L_1$. Используя тот же метод, что и при вычислении (18.36), (18.38), нетрудно получить следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} &\langle l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l'_N SL | (U^r u_N^r) | l^n [\gamma'_1 S'_1 L'_1] l'_N SL \rangle = (-1)^{L_1 + l' - L} \times \\ &\quad \times (l^n \gamma_1 S_1 L_1 \| U^r \| l^n \gamma'_1 S'_1 L'_1) W(L_1 l' L'_1 l'; Lr) \delta_{S_1 S'_1}, \\ &\langle l^n [\gamma_1 S_1 L_1] l'_N SL | (V^{1r} v_N^{1r}) | l^n [\gamma'_1 S'_1 L'_1] l'_N SL \rangle = \\ &= (-1)^{L_1 + S_1 + l' + \frac{1}{2} - L - S} \times \sqrt{\frac{3}{2}} (l^n \gamma_1 S_1 L_1 \| V^{1r} \| l^n \gamma'_1 S'_1 L'_1) \\ &\quad W(L_1 l' L'_1 l'; Lr) W\left(S_1 \frac{1}{2} S'_1 \frac{1}{2}; S1\right). \end{aligned} \right\} (18.43)$$

Матричные элементы (18.43) необходимы при вычислении термов конфигурации $l^n l'$ в тех случаях, когда приближение генеалогической схемы неприменимо.

Вернемся к рассмотренному выше примеру. Конфигурации $d^2 p$ соответствует ряд одинаковых термов, например два 4D термина: $d^2 [{}^3P] p^4D$ и $d^2 [{}^3F] p^4D$. В нулевом приближении генеалогической схемы эти термы определяются средним значением $W = W(d^2) + W(d^2, p)$ по состояниям $d^2 [{}^3P] p^4D$ и $d^2 [{}^3F] p^4D$.

Если же не пренебрегать матричными элементами $W^{d^2 p}$, связывающими состояния $d^2 [{}^3P] p^4D$ и $d^2 [{}^3F] p^4D$, то для вычисления энергии состояний 4D необходимо решить вековое уравнение

$$\left| \begin{array}{cc} \langle d^2 [{}^3P] p^4D | W(d^2, p) | d^2 [{}^3P] p^4D \rangle + E(d^2, {}^3P); & \langle d^2 [{}^3P] p^4D | W(d^2, p) | d^2 [{}^3F] p^4D \rangle \\ \langle d^2 [{}^3F] p^4D | W(d^2, p) | d^2 [{}^3P] p^4D \rangle; & \langle d^2 [{}^3F] p^4D | W(d^2, p) | d^2 [{}^3F] p^4D \rangle + E(d^2, {}^3F) \end{array} \right| = 0.$$

В этом уравнении посредством $E(d^2, {}^3P)$ и $E(d^2, {}^3F)$ обозначены термы исходного иона d^2 .

3. Оболочки, заполненные более чем наполовину. В таблицах 35—55 приводятся значения приведенных матричных элементов U^r и V^{lr} для конфигураций l^n с $n \leq 2l + 1$. Это связано с тем, что формулы (18.12), (18.41) и (15.35) позволяют установить соответствие между приведенными матричными элементами U^r , V^{lr} для конфигураций l^n и l^{4l+2-n} . Приведем результаты. Для приведенных матричных элементов симметричного эрмитового оператора

$$T^{kr} = \sum_i t_i^{kr}$$

с $k+r \geq 1$ имеет место соотношение ($n < 2l + 1$)

$$(l^n \gamma SL \| T^{kr} \| l^n \gamma' S' L') = -(-1)^{k+r} (l^{4l+2-n} \gamma SL \| T^{kr} \| l^{4l+2-n} \gamma' S' L'). \quad (18.44)$$

Следовательно, при переходе от конфигурации l^n к конфигурации l^{4l+2-n} приведенные матричные элементы U^1 , V^{12} , ... не меняются, а U^2 , V^{11} , ... меняют знак.

Для скалярных операторов T^{00} (см. (18.19), (18.20))

$$(l^{4l+2-n} \gamma SL \| T^{00} \| l^{4l+2-n} \gamma' SL) = \frac{4l+2-n}{n} (l^n \gamma SL \| T^{00} \| l^n \gamma' SL). \quad (18.45)$$

Таким образом, с точностью до постоянного для всех термов сдвига структура термов конфигурации l^n и l^{4l+2-n} одинакова. Специально подчеркнем, что сказанное не означает равенства

$$f_k(l^n \gamma SL) \text{ и } f_k(l^{4l+2-n} \gamma SL).$$

Из (18.22), (18.44) и (18.45) легко получить

$$k \neq 0 \quad f_k(l^n \gamma SL) = f_k(l^{4l+2-n} \gamma SL) + (l \| C^k \| l)^2, \quad (18.46)$$

$$k = 0 \quad f_0(l^n \gamma SL) = \frac{1}{2} (l \| C^0 \| l)^2 \left\{ \frac{1}{2L+1} n^2 \frac{2L+1}{2l+1} (l \| u^0 \| l)^2 - \frac{n}{2l+1} \right\} = \\ = \frac{1}{2} (l \| C^0 \| l)^2 \frac{n(n-1)}{2l+1} = \frac{1}{2} n(n-1), \quad (18.47)$$

$$\frac{f_0(l^n \gamma SL)}{n(n-1)} = \frac{f_0(l^{4l+2-n} \gamma SL)}{(4l+2-n)(4l+1-n)}. \quad (18.48)$$

Аналогичным образом легко установить соответствие между коэффициентами α_k в выражениях $W(l^n l')$ и $W(l^{4l+2-n} l')$

$$\langle W(l^n, l') \rangle = \alpha_0(l^n l') F^0 + \sum_{k \neq 0} \alpha_k(l^n, l') F^k + W(l^n, l')_{\text{обм}}, \quad (18.49)$$

$$\langle W(l^{4l+2-n}, l') \rangle = \frac{4l+2-n}{n} \alpha_0(l^n, l') F^0 - \sum_{k \neq 0} (-1)^k \alpha_k(l^n, l') F^k + \\ + W(l^{4l+2-n}, l')_{\text{обм}}. \quad (18.50)$$

Коэффициенты $\alpha_k \propto (I \| C^k \| I) (I' \| C^k \| I')$ отличны от нуля только для четных значений k . Поэтому коэффициенты при F^k для $k \neq 0$ в (18.49), (18.50) равны по абсолютной величине и противоположны по знаку.

Коэффициенты β_k выражаются через сумму приведенных матричных элементов U^r и $V^{r'}$, умноженных на зависящие от r коэффициенты. Поэтому общих соотношений между $\beta_k(l'', l')$ и $\beta_k(l'^{4l+2-n}, l')$ не существует.

4. Заполненные оболочки. Для заполненной оболочки

$$\begin{aligned} (l'^{4l+2} 00 \| U^k \| l'^{4l+2} 00) &= (4l+2) (-1)^k W(l0 l0; lk) = \\ &= (-1)^k \frac{4l+2}{\sqrt{2l+1}} \delta_{k0} = \sqrt{2l+1} \delta_{k0}. \end{aligned}$$

Подставляя это выражение в (18.22), получаем

$$f_k = \frac{1}{2} (I \| C^k \| I)^2 \{4(2l+1)\delta_{k0} - 2\} = (I \| C^k \| I)^2 \{(4l+2)\delta_{k0} - 1\}, \quad (18.51)$$

$$\langle W(l'^{4l+2}) \rangle = \frac{(4l+2)(4l+1)}{2} F^0 - \sum_{k \neq 0} (I \| C^k \| I)^2 F^k. \quad (18.52)$$

Рассмотрим также взаимодействие электрона l' с заполненной оболочкой. В этом случае

$$\alpha_k = (I \| C^k \| I) (I' \| C^k \| I') (l'^{4l+2} 00 \| U^k \| l'^{4l+2} 00) W(0l' 0l'; l'k) = (4l+2)\delta_{k0},$$

$$\begin{aligned} \beta_k &= (I \| C^k \| I')^2 \sum_r (-1)^r (2r+1) W(l'l' l'; rk) \frac{1}{2} (l'^{4l+2} 00 \| U^r \| l'^{4l+2} 00) \times \\ &\quad \times W(0l' 0l'; l'r) = \frac{(I \| C^k \| I')^2}{2l'+1}, \end{aligned}$$

$$\langle W(l'^{4l+2}, l') \rangle = (4l+2) F^0 - \frac{1}{(2l'+1)} \sum_k (I \| C^k \| I')^2 G^k. \quad (18.53)$$

Вследствие сферически симметричного распределения заряда в заполненной оболочке формула (18.53) не зависит от ориентации орбиты электрона l' . Поэтому энергию взаимодействия группы l''^n с заполненной оболочкой l'^{4l+2} можно получить, умножив (18.53) на n

$$\langle W(l'^{4l+2}, l''^n) \rangle = n(4l+2) F^0 - \frac{n}{2l'+1} \sum_k (I \| C^k \| I')^2 G^k. \quad (18.54)$$

При $n = 4l' + 2$ получаем энергию взаимодействия двух заполненных оболочек

$$\langle W(l'^{4l+2}, l'^{4l'+2}) \rangle = (4l'+2)(4l+2) F^0 - 2 \sum_k (I \| C^k \| I')^2 G^k. \quad (18.55)$$

В общем случае многоэлектронного атома матричный элемент

$$\langle \gamma SL | U | \gamma SL \rangle$$

содержит члены четырех типов:

1) взаимодействие электронов каждой из заполненных оболочек — формула (18.52),

2) взаимодействие между электронами различных заполненных оболочек — формула (18.55),

3) взаимодействие электронов незаполненных оболочек с электронами заполненных оболочек — формулы (18.53), (18.54),

4) взаимодействие электронов незаполненных оболочек.

Члены первых трех типов несущественны для расщепления на термы и сказываются только в общем для всех термов сдвиге. Таким образом, при вычислении электростатического расщепления заполненные оболочки можно вообще не учитывать, считая, что вклад этих оболочек включен в центрально-симметрическое поле и уже учтен в нулевом приближении. Исключением являются те случаи, когда ставится задача определения явного вида центрально-симметрического поля.

Вычисление энергии электростатического взаимодействия электронов незаполненных оболочек представляет собой весьма сложную задачу. Обычно основной интерес представляет расчет термов основной и первых возбужденных конфигураций. Такими конфигурациями, как правило, являются конфигурации l^n и $l^n l'$. Эти две конфигурации были подробно рассмотрены выше.

Б. Двухконфигурационные матричные элементы. При вычислении двухконфигурационных матричных элементов используются те же методы, что и при вычислении одноконфигурационных. Рассмотрим, например, матричный элемент

$$\begin{aligned} \langle \gamma_1 S_1 L_1, l [S_2 L_2] l' SL | U | \gamma_1 S_1 L_1, l'' [S_2' L_2'] l''' SL \rangle = \\ = \langle \gamma_1 S_1 L_1, l_{N-1} [S_2 L_2] l'_N SL | \frac{e^2}{r_{N-1, N}} (1 - P_{N-1, N}) | \gamma_1 S_1 L_1, \\ l''_{N-1} [S_2' L_2'] l'''_N SL \rangle. \end{aligned} \quad (18.56)$$

Меняя порядок сложения моментов, нетрудно получить следующее выражение для (18.56):

$$\begin{aligned} \sum_{S, L} (S_1 L_1, l [S_2 L_2] l' SL | S_1 L_1, l'' [S_3 L_3] SL) (S_1 L_1, l''' [S_3 L_3], SL | \\ S_1 L_1 l'' [S_2' L_2'] l''' SL) \langle l_{N-1} l'_N S_3 L_3 | \frac{e^2}{r_{N-1, N}} (1 - P_{N-1, N}) | l''_{N-1} l'''_N S_3 L_3 \rangle. \end{aligned} \quad (18.57)$$

Подставим в (18.57) явные выражения для коэффициентов преобразования схемы сложения моментов и заменим индексы $N-1, N$ на $1, 2$

$$\begin{aligned} \langle \gamma_1 S_1 L_1, l [S_2 L_2] l' SL | U | \gamma_1 S_1 L_1, l'' [S_2' L_2'] l''' SL \rangle = \\ = \sqrt{(2L_2 + 1)(2L_2' + 1)(2S_2 + 1)(2S_2' + 1)} \times \\ \times \sum_{S, L_3} (2L_3 + 1)(2S_3 + 1) W(L_1 l l l'; L_2 L_3) \times \end{aligned}$$

$$\times W(L_1 l'' l'''; L_2 L_3) W\left(S_1 \frac{1}{2} S \frac{1}{2}; S_2 S_3\right) W\left(S_1 \frac{1}{2} S \frac{1}{2}; S_2' S_3'\right) \times \\ \times \left\langle l_1 l_2' S_3 L_3 \left| \frac{e^2}{r_{12}} (1 - P_{12}) \right| l_1'' l_2''' S_3 L_3 \right\rangle. \quad (18.58)$$

Подставим (17.74) в (18.58)

$$\left\langle l_1 l_2' S_3 L_3 \left| \frac{e^2}{r_{12}} (1 - P_{12}) \right| l_1'' l_2''' S_3 L_3 \right\rangle = \\ = (-1)^{l'+l''-L_3} \sum_k R_k(l''; l'' l''') (l \| C^k \| l'') (l' \| C^k \| l''') W(l'' l'' l'''; L_3 k) + \\ + (-1)^{l'+l''+S_3} \sum_k R_k(l''; l'' l''') (l \| C^k \| l''') (l' \| C^k \| l'') W(l'' l'' l'''; L_3 k) \quad (18.59)$$

и учтем, что

$$\sum_{S_1} (2S_3 + 1) W\left(S_1 \frac{1}{2} S \frac{1}{2}; S_2 S_3\right) W\left(S_1 \frac{1}{2} S \frac{1}{2}; S_2' S_3'\right) = \frac{\delta_{S_2 S_2'}}{2S_2 + 1}, \quad (18.60)$$

$$\sum_{S_1} (-1)^{S_3} (2S_3 + 1) W\left(S_1 \frac{1}{2} S \frac{1}{2}; S_2 S_3\right) W\left(S_1 \frac{1}{2} S \frac{1}{2}; S_2' S_3'\right) = \\ = (-1)^{S_1 + S_2 + 1 + S_3 + S_2'} W\left(S_1 \frac{1}{2} S \frac{1}{2}; S_2 S_2'\right), \quad (18.61)$$

$$\sum_{L_2} (-1)^{L_1} (2L_3 + 1) W(L_1 l l'; L_2 L_3) W(L_1 l'' l'''; L_2 L_3) W(l'' l'' l'''; L_3 k) = \\ = (-1)^{k + L_2 + L_2' + L_1 + L} W(L_2 l L_2 l''; L_1 k) W(L_2 l' L_2 l'''; L_3 k)^1. \quad (18.62)$$

Это дает

$$\langle \gamma_1 S_1 L_1, l [S_2 L_2] l' S L | U | \gamma_1 S_1 L_1, l'' [S_2' L_2'] l'' S L \rangle = \\ = \sum_k \{ R_k(l''; l'' l''') \alpha_k + R_k(l''; l'' l''') \beta_k \}, \\ \alpha_k = (-1)^{l'+l'''+k+L_2+L_2'+L_1+L} (l \| C^k \| l'') (l' \| C^k \| l''') \times \\ \times \sqrt{(2L_2 + 1)(2L_2' + 1)} W(L_2 l L_2 l''; L_1 k) W(L_2 l' L_2 l'''; L_3 k), \quad (18.63) \\ \beta_k = (-1)^{l'+l''+S_1+S_2+1+S_2+S_2'} (l \| C^k \| l''') (l' \| C^k \| l'') \times \\ \times \sqrt{(2L_2 + 1)(2L_2' + 1)(2S_2 + 1)(2S_2' + 1)} \times \\ \times W\left(S_1 \frac{1}{2} S \frac{1}{2}; S_2 S_2'\right) \sum_{L_3} (2L_3 + 1) W(L_1 l l'; L_2 L_3) \times \\ \times W(L_1 l'' l'''; L_2 L_3) W(l'' l'' l'''; L_3 k). \quad (18.64)$$

¹⁾ Соотношения (18.60) — (18.62) проще всего получить, если перейти от W -коэффициентов к $6j$ -символам и использовать правила сумм, приводимые в § 13.

Легко проверить, что при $L_1=0$, $S_1=0$ правая часть (18.58) сводится к одному двухэлектронному матричному элементу без каких-либо дополнительных множителей, а α_k и β_k совпадают с коэффициентами при радиальных интегралах R_k в (18.59). Действительно, в этом случае $L_2=L$, $S_2=\frac{1}{2}$; $L_2=L'$, $S_2=\frac{1}{2}$, $L_3=L$, $S_3=S$,

$$\begin{aligned} W(0|LL';LL) &= \{(2L+1)(2L+1)\}^{-1,2}; \quad W(0|L'L''';L'L) = \\ &= \{(2L'+1)(2L+1)\}^{-1,2}. \\ W(LLL''L'', 0k) &= (-1)^{l+l''-k} \{(2L+1)(2L'+1)\}^{-1,2}; \\ W\left(0 \frac{1}{2} S \frac{1}{2}; \frac{1}{2} S\right) &= \{2(2S+1)\}^{-1,2}, \\ W\left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} S; \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

В расчетах, учитывающих взаимодействие конфигураций, обычно рассматриваются конфигурации, содержащие эквивалентные электроны, например $l^n - l^{n-1}l'$, $l^n - l^{n-2}l'^2$, $l^n - l^{n-2}l'l''$, $l^n l' - l^{n-1}l'l''$ и т. д. Как это уже отмечалось выше, при вычислении соответствующих двухконфигурационных матричных элементов используются те же методы, что и при вычислении одноконфигурационных. В ряде случаев, отделяя с помощью (15.37) от группы l^n один или два электрона, можно свести задачу к вычислению матричного элемента типа (18.56)¹.

6. О применимости одноконфигурационного приближения.

Выше уже отмечалось, что число слэтеровских параметров F^k , G^k всегда меньше числа термов. Это позволяет исключить параметры F^k , G^k и получить для расстояний между термами ряд соотношений, не зависящих от конкретного вида центрально-симметрического поля и абсолютных величин F^k , G^k . Типичным примером является конфигурация p^2 , термы которой подчиняются условию (17.34). Сопоставление (17.34) с экспериментальными данными показывает, насколько хорошо выполняются те общие предположения (приближение LS -связи, одноконфигурационное приближение и т. д.), которые были положены в основу расчета. В случае более сложных конфигураций оказывается удобным не находить соотношения типа (17.34), а просто подгонять параметры F^k , G^k под экспериментальные данные так, чтобы расхождения были наименьшими. При этом также можно дать количественную характеристику используемого приближения.

Основной вопрос, который будет обсуждаться в этом разделе, — это вопрос о применимости одноконфигурационного приближения. Этот вопрос имеет важное значение для атомной спектроскопии, так как случаи сильного взаимодействия различных конфигураций отнюдь не являются редким исключением.

¹) См. [R III], а также N. Rosenzweig, Phys. Rev. 88, 580, 1952.

Наиболее полно изучены конфигурации p^n — простейшие из многоэлектронных конфигураций. Термы этих конфигураций подчиняются следующим соотношениям:

$$p^2 \quad R \equiv \frac{({}^1S) - ({}^1D)}{({}^1D) - ({}^3P)} = \frac{3}{2}, \quad (18.65)$$

$$p^3 \quad R \equiv \frac{({}^2P) - ({}^2D)}{({}^2D) - ({}^4S)} = \frac{2}{3}, \quad (18.66)$$

$$p^4 \quad R \equiv \frac{({}^1S) - ({}^1D)}{({}^1D) - ({}^3P)} = \frac{3}{2}. \quad (18.67)$$

Между этими формулами и экспериментальными данными имеется большое систематическое расхождение. Так, в изоэлектронной последовательности $2s^2 2p^2$ CI для R вместо (18.65) имеем 1,12—1,14. То же отношение для спектров изоэлектронной последовательности $2s^2 2p^4$ O I равно 1,14—1,17. Аналогичным образом в изоэлектронной последовательности N I эксперимент дает R порядка 0,5 вместо 2/3. Обращает на себя внимание регулярность отклонения экспериментальных данных от расчетных. Во всех случаях экспериментальные значения отношений (18.65)—(18.67) меньше теоретических.

Спектр	CI	NI	O III	F IV	Ne V	Na VI	Mg VII	Al VIII	Si IX	P X
R	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,13	1,13	1,13

Спектр	NI	O II	F III	Ne IV	Mg VI	Al VII	Si VIII	P IX	
R	0,5	0,51	0,51	0,52	0,52	0,53	0,54	0,54	0,54

Как раз такого типа отклонения могут иметь место вследствие взаимодействия конфигураций. Поскольку взаимодействие возможно только между конфигурациями одной четности, можно ожидать взаимного возмущения (отталкивания) термов конфигураций $2s^2 2p^2$ и $2p^4$. В ряде случаев имеется прямое указание на существование подобного взаимодействия. Так, в спектре O III отклонения от теории в случае конфигураций $2s^2 2p^2$ и $2p^4$ имеют разные знаки. Величина R для конфигурации $2s^2 2p^2$ меньше теоретической, а для конфигурации $2p^4$ — больше (см. таблицу 34). Учет взаимодействия конфигураций в данном случае облегчается тем, что радиальный интеграл в матричном элементе, связывающем термы рассматриваемых конфигураций, совпадает со слэтеровским параметром $G^1(2s, 2p)$, который можно определить по расщеплению термов $2s 2p^1 P$; 3P или $2s 2p^2 {}^2 P$; 4P .

Расчет показывает, что взаимодействие конфигураций $2s^2 2p^2$ и $2p^4$ сравнительно велико, но не объясняет полностью расхождение теории с экспериментом. По-видимому, значительную роль играет также взаимодействие с другими четными конфигурациями. Примерно такая же ситуация, как это следует из таблицы 34, имеет место и для других конфигураций p^n . В таблице 34 сравниваются экспериментальные значения R с теоретическими, полученными без учета взаимодействия конфигураций ($R_{\text{теор}}$) и с учетом этого взаимодействия ($R'_{\text{теор}}$). В каждом случае учитывается только взаимодействие с одной из ближайших конфигураций.

Таблица 34

Сравнение экспериментального расщепления на термы
в конфигурациях n с расчетным

Спектр	Конфигурация	$\frac{R_{\text{эксп}}}{R_{\text{теор}}}$	$\frac{R_{\text{эксп}}}{R'_{\text{теор}}}$ (с учетом взаимодействия конфигураций)
О III	$2s^2 2p^2$	0,76	1,15
О II	$2s^2 2p^3$	0,76	1,16
О I	$2s^2 2p^4$	0,76	1,15
О IV	$2s 2p^2$	1,30	1,30
О III	$2s 2p^3$	1,35	1,35
О II	$2s 2p^4$	1,26	1,26
О V	$2p^2$	2,11	1,50
О IV	$2p^3$	2,13	1,53
О III	$2p^4$	2,08	1,55

Надо отметить, что на основании таких расчетов можно сделать лишь негативное утверждение о грубости одноконфигурационного приближения. Выбор возмущающей конфигурации в большей степени произволен. Например, ниоткуда не следует, что при расчете термов конфигурации $2s^2 2p^2$ можно пренебречь взаимодействием с конфигурациями $2s^2 3p^2$, $2s^2 3d^2$, $2s^2 4f^2$. Больше того, прямые расчеты пока зывают, что учет этих конфигураций значительно улучшает результаты¹⁾. Так, для С I; N II; O III получено $R=1,1; 1,2; 1,2$ и для N I; O II — $R=0,5; 0,5$.

Среди атомов с d -оптическими электронами наибольший интерес представляют атомы группы железа, для которых отклонения от LS -связи еще невелики и поэтому условия для анализа экспериментальных данных более благоприятны. Накопленный в настоящее

¹⁾ См. по этому поводу работу: Я. И. Визбарайте, А. П. Юцис, Труды АН Литовской ССР, серия Б, 1, 17, 1959, в которой подробно исследуется многоконфигурационное приближение в теории спектров изоэлектронных последовательностей С I, N I, O I.

время обширный материал показывает, что взаимодействие конфигураций для атомов с d -оптическими электронами играет еще большую роль, чем для атомов с p -оптическими электронами. Это обстоятельство нашло отражение в отмечавшемся выше нерегулярном заполнении d -оболочек. По сравнению с тем, что имело место для конфигураций p^n , расчет термов в многоконфигурационном приближении осложняется двумя причинами — значительно большим числом термов и большим числом взаимодействующих конфигураций.

В ряде случаев согласие экспериментальных и расчетных значений термов значительно улучшается, если ввести в формулы поправочный член ¹⁾ $\alpha L(L+1)$. Надо отметить, однако, что природа этой поправки не совсем ясна, хотя теория и позволяет получить члены такого типа ²⁾.

Для атомов группы Pd интерпретация экспериментального материала затрудняется, так как начинаются заметные отклонения от LS-связи. Для большинства атомов группы Pt имеет место промежуточный тип связи, поэтому расчет должен проводиться с одновременным учетом электростатического и спинно-орбитального взаимодействия. Ряд расчетов, выполненных за последние годы, показывает, что и в этих случаях взаимодействие конфигураций играет важную роль, причем введение эмпирической поправки $\alpha L(L+1)$ существенно улучшает результаты.

Спектры элементов с f -оптическими электронами изучены сравнительно мало. Для этих спектров, как и для спектров других атомов конца периодической системы, центральным вопросом является вопрос о типе связи. Этот вопрос обсуждается в § 20.

7. Возмущение серий. В некоторых случаях взаимодействие конфигураций проявляется особенно наглядно в так называемом возмущении серий. Этот эффект возникает при возмущении термов одной серии присутствием постороннего терма. Типичным примером является возмущение серии термов $3d^{10}np^2P_{\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$ Cu, показанное на рис. 16. Как видно из рис. 16, уровни $3d^{10}4s4p^2P_{\frac{1}{2}}^2$, $^2P_{\frac{3}{2}}$ расположены между невозмущенными положениями уровней $3d^{10}8p^2P_{\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$, $3d^{10}7p^2P_{\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$, $3d^{10}6p^2P_{\frac{3}{2}\frac{1}{2}}$. В результате именно эти уровни возмущаются особенно сильно. В согласии с формулой (17.72) термы, расположенные выше и ниже возмущающего, испытывают смещения разных знаков. Характерной особенностью возмущения серии в

¹⁾ R. T. G. e e s, Phys. Rev. **83**, 756, 1951; **84**, 1089, 1951.

²⁾ G. R a c a h, Phys. Rev. **85**, 381, 1952, S. Y a n a g a w a, J. Phys. Soc. Japan **10**, 1029, 1955.

данном случае является обращение дублетного расщепления термов $3d^{10}6p^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}$ и $3d^{10}7p^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}$. Расстояние между невозмущенными положениями уровней $3d^{10}6p^2P_{\frac{3}{2}}$ и $3d^94s4p^2P_{\frac{3}{2}}$ меньше, чем между уровнями $3d^{10}6p^2P_{\frac{1}{2}}$ и $3d^94s4p^2P_{\frac{1}{2}}$. Вследствие этого смещение

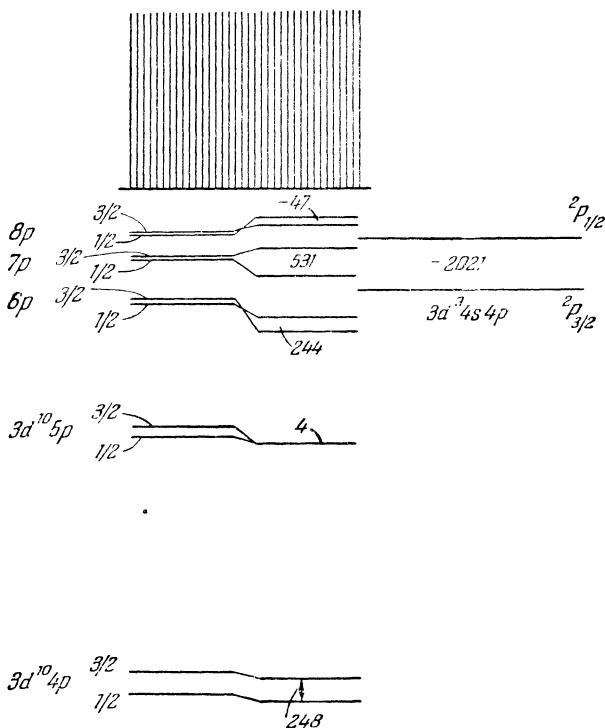


Рис. 16. Возмущенные серии термов 2P Си.

уровня $3d^{10}6p^2P_{\frac{3}{2}}$ значительно превосходит суммарную величину смещения уровня $3d^{10}6p^2P_{\frac{1}{2}}$ и первоначального дублетного расщепления. Аналогичной причиной объясняется обращение дублета $3d^{10}8p^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}$. Из рассмотренного примера видно, что взаимодействие конфигураций может не только нарушить серийные закономерности, но и изменить характер мультиплетного расщепления.

Возмущение серии удобно характеризовать зависимостью разности $n - n_*$ от волнового числа терма σ_n . Для невозмущенной серии

эта величина должна монотонно убывать при приближении к границе серии. Наличие возмущающего терма приводит к характерным нарушениям этой монотонности того же типа, что и на рис. 17. Столь же типична кривая на рис. 18, показывающая, как меняется мультиплетное расщепление вследствие взаимодействия конфигураций.

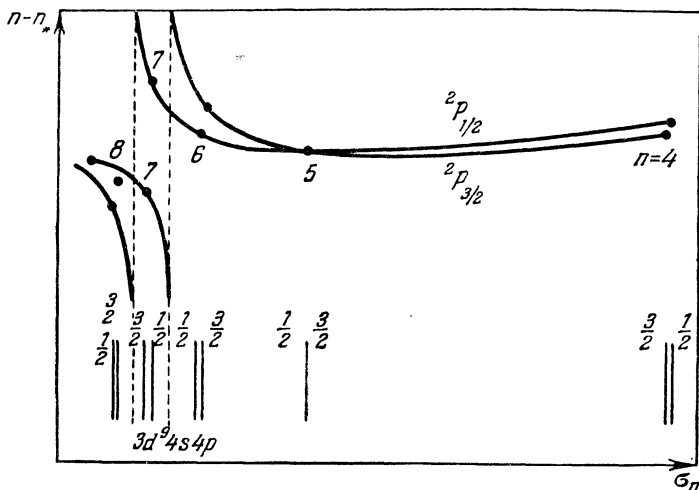


Рис. 17. Зависимость разности главного квантового числа n и эффективного главного квантового числа n_* от волнового числа σ_n для возмущенной серии термов 2P Cu.

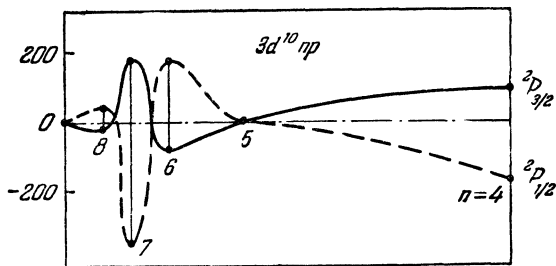


Рис. 18. Обращение мультиплетного расщепления термов вследствие взаимодействия конфигураций.

С взаимодействием конфигураций тесно связано еще одно интересное явление — автоионизация или эффект Оже. Смещенные термы, соответствующие возбужденным состояниям исходного иона, расположены выше самой низкой границы ионизации атома. В принципе

такие термы могут взаимодействовать с уровнями непрерывного спектра. Это взаимодействие подчиняется тем же условиям, что и взаимодействие уровней дискретного спектра. Взаимодействовать могут уровни одинаковой четности и с одинаковыми моментами J , L , S (равенство L , S необходимо, конечно, только в приближении LS -связи). Вследствие взаимодействия возможен безызлучательный переход оптического электрона в непрерывный спектр — ионизация атома. В результате сокращения времени жизни атома в возбужденном состоянии соответствующие спектральные линии расширяются (см. главу X). Это явление неоднократно наблюдалось [К. Ш.].

Приведенные матричные элементы U^2 , V^{11} , V^{12} для конфигураций p^n , d^n (табл. 35—54)

Таблица 35

$(p^2SL U^2 p^2S'L')$			
	1S	3P	1D
1S	0	0	$\frac{2}{3}(3)^{1/2}$
3P	0	-1	0
1D	$\frac{2}{3}(3)^{1/2}$	0	$\frac{1}{3}(21)^{1/2}$

Таблица 36

$(p^3SL U^2 p^3S'L')$			
	4S	2P	2D
4S	0	0	0
2P	0	0	$-(3)^{1/2}$
2D	0	$(3)^{1/2}$	0

Таблица 37

$(d^2SL U^2 d^2SL)$					
	1S	3P	1D	3F	1G
1S	0	0	$\left(\frac{4}{5}\right)^{1/2}$	0	0
3P	0	$-\left(\frac{21}{25}\right)^{1/2}$	0	$\left(\frac{24}{25}\right)^{1/2}$	0
1D	$\left(\frac{4}{5}\right)^{1/2}$	0	$-\frac{3}{7}$	0	$\left(\frac{144}{245}\right)^{1/2}$
3F	0	$\left(\frac{24}{25}\right)^{1/2}$	0	$\left(\frac{6}{25}\right)^{1/2}$	0
1G	0	0	$\left(\frac{144}{245}\right)^{1/2}$	0	$\left(\frac{198}{49}\right)^{1/2}$

Таблица 38

$(d^3vSL \parallel 35U^2 \parallel d^3v'S'L')$								
	2_3P	4_3P	2_1D	2_3D	2_3F	4_3F	2_3G	2_3H
2_3P	$-2(21)^{1/2}$	0	$-\frac{21}{2}(10)^{1/2}$	$\frac{1}{2}(210)^{1/2}$	$-4(21)^{1/2}$	0	0	0
4_3P	0	$7(21)^{1/2}$	0	0	0	$-14(6)^{1/2}$	0	0
2_1D	$\frac{21}{2}(10)^{1/2}$	0	$\frac{35}{2}$	$\frac{15}{2}(21)^{1/2}$	$-7(15)^{1/2}$	0	$-15(7)^{1/2}$	0
2_3D	$-\frac{1}{2}(210)^{1/2}$	0	$\frac{15}{2}(21)^{1/2}$	$\frac{15}{2}$	$-9(35)^{1/2}$	0	$-5(3)^{1/2}$	0
2_3F	$-4(21)^{1/2}$	0	$7(15)^{1/2}$	$9(35)^{1/2}$	$7(6)^{1/2}$	0	$2(210)^{1/2}$	$-(2310)^{1/2}$
4_3F	0	$-14(6)^{1/2}$	0	0	0	$-7(6)^{1/2}$	0	0
2_3G	0	0	$-15(7)^{1/2}$	$-5(3)^{1/2}$	$-2(210)^{1/2}$	0	$3(22)^{1/2}$	$-(462)^{1/2}$
2_3H	0	0	0	0	$-(2310)^{1/2}$	0	$(462)^{1/2}$	$(3003)^{1/2}$

Таблица 30

		$(d^4p^1L \parallel 35U^2 \parallel d^4p^1L')$ $S=0$							
		1S_0	1S_4	1D_2	1D_4	1F_4	1G_2	1G_4	1I_4
1S_0		0	0	$7(30)^{1/2}$	0	0	0	0	0
1S_4		0	0	$3(70)^{1/2}$	$4(35)^{1/2}$	0	0	0	0
1D_2		$7(30)^{1/2}$	$3(70)^{1/2}$	-5	$-30(2)^{1/2}$	0	$4(5)^{1/2}$	$8(55)^{1/2}$	0
1D_4		0	$4(35)^{1/2}$	$-30(2)^{1/2}$	-15	$10(14)^{1/2}$	$10(10)^{1/2}$	$2(110)^{1/2}$	0
1F_4		0	0	0	$-10(14)^{1/2}$	$\frac{35}{2}(6)^{1/2}$	$-7(70)^{1/2}$	$-\frac{1}{2}(770)^{1/2}$	0
1G_2		0	0	$4(5)^{1/2}$	$10(10)^{1/2}$	$7(70)^{1/2}$	$5(22)^{1/2}$	$5(2)^{1/2}$	$-2(455)^{1/2}$
1G_4		0	0	$8(55)^{1/2}$	$2(110)^{1/2}$	$\frac{1}{2}(770)^{1/2}$	$5(2)^{1/2}$	$-\frac{125}{22}(22)^{1/2}$	$-\frac{8}{11}(5005)^{1/2}$
1I_4		0	0	0	0	0	$-2(455)^{1/2}$	$-\frac{8}{11}(5005)^{1/2}$	$\frac{35}{11}(143)^{1/2}$

Таблица 40

($d^2s \parallel 35U^2 \parallel d^2s^2l^2$) $S=1,2$									
	3P_2	3P_1	3D_1	5D_1	3F_2	3F_4	3G_4	3H_4	
3P_2	$-\frac{7}{3}(21)^{1/2}$	$\frac{14}{3}(6)^{1/2}$	$-\frac{28}{3}(15)^{1/2}$	0	$\frac{14}{3}(6)^{1/2}$	$\frac{28}{3}(6)^{1/2}$	0	0	
3P_1	$\frac{14}{3}(6)^{1/2}$	$\frac{19}{3}(21)^{1/2}$	$-\frac{4}{3}(210)^{1/2}$	0	$\frac{22}{3}(21)^{1/2}$	$\frac{8}{3}(21)^{1/2}$	0	0	
3D_1	$\frac{28}{3}(15)^{1/2}$	$\frac{4}{3}(210)^{1/2}$	5	0	$-4(35)^{1/2}$	$4(35)^{1/2}$	$20(3)^{1/2}$	0	
5D_1	0	0	0	-35	0	0	0	0	
3F_2	$\frac{14}{3}(6)^{1/2}$	$\frac{22}{3}(21)^{1/2}$	$4(35)^{1/2}$	0	$\frac{7}{3}(6)^{1/2}$	$\frac{49}{3}(6)^{1/2}$	$-3(210)^{1/2}$	$\frac{2}{3}(2310)^{1/2}$	
3F_1	$\frac{28}{3}(6)^{1/2}$	$\frac{8}{3}(21)^{1/2}$	$-4(35)^{1/2}$	0	$\frac{49}{3}(6)^{1/2}$	$\frac{77}{6}(6)^{1/2}$	$-\frac{1}{2}(210)^{1/2}$	$\frac{2}{3}(2310)^{1/2}$	
3G_4	0	0	$20(3)^{1/2}$	0	$3(210)^{1/2}$	$\frac{1}{2}(210)^{1/2}$	$-\frac{3}{2}(22)^{1/2}$	$-2(462)^{1/2}$	
3H_4	0	0	0	0	$\frac{2}{3}(2310)^{1/2}$	$\frac{2}{3}(2310)^{1/2}$	$2(462)^{1/2}$	$\frac{1}{3}(3003)^{1/2}$	

Таблица 41

$(d^2 \psi^2 L \parallel 35U^2 \parallel d^2 \psi'^2 L')$ $S = \frac{1}{2}$													
	2S	3P	1D	3D	2D	2D	3D	2F	2F	2G	2G	3H	2I
2S	0	0	0	4(70) ^{1/2}	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3P	0	0	-7(30) ^{1/2}	0	5(105) ^{1/2}	0	0	4(105) ^{1/2}	0	0	0	0	0
1D	0	7(30) ^{1/2}	0	15(7) ^{1/2}	0	-14(5) ^{1/2}	0	0	-10(21) ^{1/2}	0	0	0	0
3D	4(70) ^{1/2}	0	15(7) ^{1/2}	0	5(2) ^{1/2}	0	10(7) ^{1/2}	0	0	-6(55) ^{1/2}	0	0	0
2D	0	-5(105) ^{1/2}	0	5(2) ^{1/2}	0	0	0	0	20(6) ^{1/2}	0	0	0	0
3F	0	0	14(5) ^{1/2}	0	0	0	0	-7(30) ^{1/2}	0	0	0	0	0
2F	0	4(105) ^{1/2}	0	-10(7) ^{1/2}	0	-7(30) ^{1/2}	0	0	4(42) ^{1/2}	0	-2(462) ^{1/2}	0	0
3G	0	0	-10(21) ^{1/2}	0	20(6) ^{1/2}	0	-4(42) ^{1/2}	0	0	9(30) ^{1/2}	0	0	4(273) ^{1/2}
2G	0	0	0	-6(55) ^{1/2}	0	0	0	0	9(30) ^{1/2}	0	6(70) ^{1/2}	0	0
3H	0	0	0	0	0	-2(462) ^{1/2}	0	0	-6(70) ^{1/2}	0	0	7(13) ^{1/2}	0
2I	0	0	0	0	0	0	0	0	4(273) ^{1/2}	0	-7(13) ^{1/2}	0	0

Таблица 42

$(d^2v'L \parallel 35U^2 \parallel d^2v'L')$ $S = \frac{3}{2}$				
	4_3P	4_5D	4_3F	4_5G
4_3P	0	$7(15)^{1/2}$	0	0
4_5D	$-7(15)^{1/2}$	0	$8(35)^{1/2}$	0
4_3F	0	$-8(35)^{1/2}$	0	$15(14)^{1/2}$
4_5G	0	0	$-15(14)^{1/2}$	0

Таблица 43

$(p^2SL \parallel \sqrt{6} V^{11} \parallel p^2S'L')$			
	1S	3P	1D
1S	0	$-\frac{1}{2}(30)^{1/2}$	0
3P	$(6)^{1/2}$	3	$-\frac{1}{2}(30)^{1/2}$
1D	0	$(6)^{1/2}$	0

Таблица 44

$(p^2SL \parallel \sqrt{6} V^{11} \parallel p^2S'L')$			
	4S	2P	2D
4S	0	$2(3)^{1/2}$	0
2P	$2(3)^{1/2}$	0	$(15)^{1/2}$
2D	0	$-(15)^{1/2}$	0

Таблица 45

$(d^2SL V^{11} d^2S'L')$					
	1S	3P	1D	3F	1G
1S	0	$\left(\frac{3}{5}\right)^{1/2}$	0	0	0
3P	$\left(\frac{3}{5}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{3}{10}\right)^{1/2}$	$-\left(\frac{21}{20}\right)^{1/2}$	0	0
1D	0	$-\left(\frac{21}{20}\right)^{1/2}$	0	$\left(\frac{6}{5}\right)^{1/2}$	0
3F	0	0	$\left(\frac{6}{5}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{21}{5}\right)^{1/2}$	$-\left(\frac{9}{10}\right)^{1/2}$
1G	0	0	0	$-\left(\frac{9}{10}\right)^{1/2}$	0

Таблица 46

$(p^2SL 2V^{12} p^2S'L')$			
	1S	3P	1D
1S	0	0	0
3P	0	$-(6)^{1/2}$	-3
1D	0	-3	0

Таблица 47

$(p^3SL 2V^{12} p^3S'L')$			
	1S	3P	3D
4S	0	0	$-2(2)^{1/2}$
2P	0	$(6)^{1/2}$	0
2D	$2(2)^{1/2}$	0	$-(14)^{1/2}$

Таблица 48

$(d^2SL V^{12} d^2S'L')$					
	1S	3P	1D	3F	1G
1S	0	0	0	0	0
3P	0	$-\left(\frac{63}{50}\right)^{1/2}$	$-\left(\frac{9}{20}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{36}{25}\right)^{1/2}$	0
1D	0	$-\left(\frac{9}{20}\right)^{1/2}$	0	$\left(\frac{48}{35}\right)^{1/2}$	0
3F	0	$\left(\frac{36}{25}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{48}{35}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{9}{25}\right)^{1/2}$	$-\left(\frac{27}{14}\right)^{1/2}$
1G	0	0	0	$-\left(\frac{27}{14}\right)^{1/2}$	0

Таблица 49

$(d^3vSL\ 30^{1/2}V^{11}\ d^3v'S'L')$									
	2_3P	4_3P	2_1D	2_1D	2_3D	2_3F	4_3F	2_3G	2_3H
2_3P	2	$-2(14)^{1/2}$	$-\frac{1}{2}(42)^{1/2}$	$\frac{9}{2}(2)^{1/2}$	0	0	0	0	0
4_3P	$2(14)^{1/2}$	$(10)^{1/2}$	$-4(3)^{1/2}$	0	0	0	0	0	0
2_1D	$\frac{1}{2}(42)^{1/2}$	$-4(3)^{1/2}$	$\frac{3}{2}(5)^{1/2}$	$-\frac{1}{2}(105)^{1/2}$	$(42)^{1/2}$	$-(42)^{1/2}$			
2_3D	$-\frac{9}{2}(2)^{1/2}$	0	$-\frac{1}{2}(105)^{1/2}$	$-\frac{1}{2}(5)^{1/2}$	$(2)^{1/2}$	$5(2)^{1/2}$			
2_3F	0	0	$-(42)^{1/2}$	$-(2)^{1/2}$	$-\frac{1}{2}(14)^{1/2}$	$-(14)^{1/2}$	$-\frac{3}{2}(10)^{1/2}$		
4_3F	0	0	$-(42)^{1/2}$	$5(2)^{1/2}$	$(14)^{1/2}$	$2(35)^{1/2}$	$-3(10)^{1/2}$		
2_3G	0	0	0	0	$\frac{3}{2}(10)^{1/2}$	$-3(10)^{1/2}$	$\frac{9}{10}(30)^{1/2}$	$\frac{6}{5}(55)^{1/2}$	
2_3H	0	0	0	0	0	0	$-\frac{6}{5}(55)^{1/2}$	$\frac{3}{5}(55)^{1/2}$	

Таблица 50

$(d^3vSL 70V^{(12)} d^3v'S'L')$				
	2_3P	4_3P	2_1D	2_3D
2_3P	$-19 (14)^{1/2}$	-28	0	$8 (35)^{1/2}$
4_3P	28	$14 (35)^{1/2}$	0	$-28 (10)^{1/2}$
2_1D	0	0	$35 (6)^{1/2}$	0
2_3D	$-8 (35)^{1/2}$	$-28 (10)^{1/2}$	0	$-5 (6)^{1/2}$
2_3F	$-8 (14)^{1/2}$	-56	0	$4 (210)^{1/2}$
4_3F	$22 (14)^{1/2}$	$-28 (10)^{1/2}$	0	$4 (210)^{1/2}$
2_3G	0	0	0	$-60 (2)^{1/2}$
2_3H	0	0	0	0

$(d^3vSL 70V^{(12)} d^3v'S'L')$				
	2_3F	4_3F	2_3G	2_3H
2_3P	$-8 (14)^{1/2}$	$-22 (14)^{1/2}$	0	0
4_3P	56	$-28 (10)^{1/2}$	0	0
2_1D	0	0	0	0
2_3D	$-4 (210)^{1/2}$	$4 (210)^{1/2}$	$-60 (2)^{1/2}$	0
2_3F	-77	-98	$3 (35)^{1/2}$	$-4 (385)^{1/2}$
4_3F	98	$-14 (10)^{1/2}$	$-18 (35)^{1/2}$	$4 (385)^{1/2}$
2_3G	$-3 (35)^{1/2}$	$-18 (35)^{1/2}$	$3 (33)^{1/2}$	$12 (77)^{1/2}$
2_3H	$-4 (385)^{1/2}$	$-4 (385)^{1/2}$	$-12 (77)^{1/2}$	$-(2002)^{1/2}$

Таблица 51

$V^{(11)} d^2 v' S' L'$							
1_4F	3_2F	3_4F	1_2G	1_4G	3_4G	3_4H	1_4I
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
0	2	4	0	0	0	0	0
0	$(2)^{1/2}$	$-4(2)^{1/2}$	0	0	0	0	0
$-2(3)^{1/2}$	$5(2)^{1/2}$	$(2)^{1/2}$	0	0	0	0	0
0	$-(70)^{1/2}$	$(70)^{1/2}$	0	0	0	0	0
0	$(35)^{1/2}$	$\frac{1}{2}(35)^{1/2}$	0	0	$-\frac{9}{2}$	0	0
$-(35)^{1/2}$	$(14)^{1/2}$	$-(14)^{1/2}$	$-(3)^{1/2}$	$(33)^{1/2}$	$3(10)^{1/2}$	0	0
$-\frac{1}{2}(35)^{1/2}$	$-(14)^{1/2}$	$-\frac{1}{2}(14)^{1/2}$	$5(3)^{1/2}$	$-\frac{1}{2}(33)^{1/2}$	$-\frac{3}{2}(10)^{1/2}$	0	0
0	$+(3)^{1/2}$	$5(3)^{1/2}$	0	0	3	$-(66)^{1/2}$	0
0	$(33)^{1/2}$	$-\frac{1}{2}(33)^{1/2}$	0	0	$\frac{3}{2}(11)^{1/2}$	$2(6)^{1/2}$	0
$-\frac{9}{2}$	$-3(10)^{1/2}$	$\frac{3}{2}(10)^{1/2}$	-3	$-\frac{3}{2}(11)^{1/2}$	$\frac{9}{10}(30)^{1/2}$	$\frac{6}{5}(55)^{1/2}$	0
0	0	0	$-(66)^{1/2}$	$2(6)^{1/2}$	$-\frac{6}{5}(55)^{1/2}$	$\frac{3}{5}(55)^{1/2}$	$-\frac{3}{2}(26)$
0	0	0	0	0	0	$-\frac{3}{2}(26)^{1/2}$	0

$(d^4SL 70)$					
	1_4S	3_4P	1_4D	3_4D	5_4D
1_4S	0	0	0	$4(210)^{1/2}$	0
3_4P	0	$6(14)^{1/2}$	$-15(35)^{1/2}$	$-3(35)^{1/2}$	-105
1_4D	0	$-15(35)^{1/2}$	0	$5(6)^{1/2}$	0
3_4D	$-4(210)^{1/2}$	$3(35)^{1/2}$	$-5(6)^{1/2}$	$-\frac{15}{2}(6)^{1/2}$	$\frac{15}{2}(210)^{1/2}$
5_4D	0	-105	0	$-\frac{15}{2}(210)^{1/2}$	$-\frac{35}{2}(30)^{1/2}$
1_4F	0	$12(35)^{1/2}$	0	$-10(21)^{1/2}$	0
3_4F	0	$12(14)^{1/2}$	0	$-9(210)^{1/2}$	$35(6)^{1/2}$
1_4G	0	0	0	$-6(165)^{1/2}$	0
3_4G	0	0	$-60(2)^{1/2}$	$15(2)^{1/2}$	$-15(70)^{1/2}$
3_4H	0	0	0	0	0
1_4I	0	0	0	0	0

$V^{(12)} d^4S'L'$					
1_4F	3_4F	1_4G	3_4G	3_4H	1_4I
0	0	0	0	0	0
$-12 (35)^{1/2}$	$12 (14)^{1/2}$	0	0	0	0
0	0	0	$60 (2)^{1/2}$	0	0
$-10 (21)^{1/2}$	$9 (210)^{1/2}$	$6 (165)^{1/2}$	$15 (2)^{1/2}$	0	0
0	$35 (6)^{1/2}$	0	$15 (70)^{1/2}$	0	0
0	$-21 (10)^{1/2}$	0	$12 (14)^{1/2}$	$-6 (154)^{1/2}$	0
$21 (10)^{1/2}$	-42	0	$-12 (35)^{1/2}$	$6 (385)^{1/2}$	0
0	0	0	$27 (10)^{1/2}$	$6 (210)^{1/2}$	0
$12 (14)^{1/2}$	$12 (35)^{1/2}$	$-27 (10)^{1/2}$	$-6 (33)^{1/2}$	$-6 (77)^{1/2}$	$-12 (91)^{1/2}$
$6 (154)^{1/2}$	$6 (385)^{1/2}$	$6 (210)^{1/2}$	$6 (77)^{1/2}$	$-3 (2002)^{1/2}$	$-7 (39)^{1/2}$
0	0	0	$12 (91)^{1/2}$	$-7 (39)^{1/2}$	0

$d^5v'S'L'$							
2_3F	2_5F	4_3F	2_3G	2_5G	4_5G	2_3H	2_5I
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
$2(14)^{1/2}$	0	$-2(14)^{1/2}$	0	0	0	0	0
0	$-2(10)^{1/2}$	0	0	0	0	0	0
8	0	-2	0	0	0	0	0
$4(2)^{1/2}$	0	$-4(5)^{1/2}$	0	0	0	0	0
0	$-(70)^{1/2}$	0	0	$-\frac{1}{2}(66)^{1/2}$	$5(6)^{1/2}$	0	0
$-\frac{1}{2}(70)^{1/2}$	0	$-(70)^{1/2}$	$\frac{9}{2}(2)^{1/2}$	0	0	0	0
0	$(70)^{1/2}$	0	0	$-(66)^{1/2}$	$(15)^{1/2}$	0	0
0	$-\frac{3}{2}(2)^{1/2}$	0	0	$-\frac{3}{2}(22)^{1/2}$	$-3(2)^{1/2}$	0	0
$\frac{1}{2}(66)^{1/2}$	0	$-(66)^{1/2}$	$-\frac{3}{2}(22)^{1/2}$	0	0	$-4(3)^{1/2}$	0
$5(6)^{1/2}$	0	$2(15)^{1/2}$	$3(2)^{1/2}$	0	0	$-2(33)^{1/2}$	0
0	0	0	0	$4(3)^{1/2}$	$-2(33)^{1/2}$	0	$-3(13)^{1/2}$
0	0	0	0	0	0	$3(13)^{1/2}$	0

Таблица 54

$(d^5 5SL 70V^{(12)} d^5 5S'L')$				
	2_5S	6_5S	2_5D	4_5D
2_5S	0	0	$-4 (210)^{1/2}$	$-6 (105)^{1/2}$
6_5S	0	0	0	$70 (3)^{1/2}$
2_5D	$-4 (210)^{1/2}$	0	$15 (6)^{1/2}$	$60 (3)^{1/2}$
4_5D	$6 (105)^{1/2}$	$-70 (3)^{1/2}$	$-60 (3)^{1/2}$	$10 (15)^{1/2}$
2_5F	0	0	$20 (21)^{1/2}$	0
2_5G	0	0	$-4 (165)^{1/2}$	$-8 (330)^{1/2}$
4_5G	0	0	$20 (15)^{1/2}$	$-40 (3)^{1/2}$
2_5I	0	0	0	0

$(d^5 5SL 70V^{(12)} d^5 5S'L')$				
	2_5F	2_5G	4_5G	2_5I
2_5S	0	0	0	0
6_5S	0	0	0	0
2_5D	$-20 (21)^{1/2}$	-4	$-20 (15)^{1/2}$	0
4_5D	0	$8 (330)^{1/2}$	$-40 (3)^{1/2}$	0
2_5F	-105	$(1155)^{1/2}$	$14 (105)^{1/2}$	0
2_5G	$-(1155)^{1/2}$	$\frac{125}{11} (33)^{1/2}$	$-10 (3)^{1/2}$	$\frac{8}{11} (30030)^{1/2}$
4_5G	$14 (105)^{1/2}$	$10 (3)^{1/2}$	$-10 (330)^{1/2}$	$-2 (2730)^{1/2}$
2_5I	0	$\frac{8}{11} (30030)^{1/2}$	$2 (2730)^{1/2}$	$-\frac{35}{11} (858)^{1/2}$

Таблица 55

Приведенные матричные элементы U^2 , V^{12} для основных термов конфигураций f^n

	Терм	$(f^n LS \ U^2 \ f^n LS)$	$(f^n LS \ V^{12} \ f^n LS)$
f	2F	1	$\sqrt{\frac{3}{2}}$
f^2	3H	$\frac{1}{3} \sqrt{\frac{11 \cdot 13}{2 \cdot 7}}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{11 \cdot 13}{3 \cdot 7}}$
f^2	1I	$\sqrt{\frac{13}{2 \cdot 3 \cdot 11}}$	$\frac{1}{3} \sqrt{\frac{5 \cdot 13}{2 \cdot 11}}$
f^4	3I	$-\sqrt{\frac{13}{2 \cdot 3 \cdot 11}}$	$-\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5 \cdot 13}{11}}$
f^5	6H	$-\frac{1}{3} \sqrt{\frac{11 \cdot 13}{2 \cdot 7}}$	$-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{11 \cdot 13}{3 \cdot 5}}$
f^6	7F	-1	$-\sqrt{\frac{7}{3}}$
f^7	8S	0	0

§ 19. Мультиплетное расщепление при LS -связи

1. Предварительные замечания. Релятивистские эффекты в теории многоэлектронного атома могут быть учтены включением в гамильтониан так называемых брейтовских членов (см. раздел 6 настоящего параграфа). Этим достигается наилучшее возможное в настоящее время приближение. Дело в том, что уже для двух электронов не существует точного релятивистского уравнения того же типа, что и уравнение Дирака для одного электрона. Релятивистское уравнение для двухэлектронной системы можно построить только с точностью до членов порядка $(v/c)^2$ включительно. Таким уравнением является уравнение Брейта. Кроме эффектов того же типа, что и в случае одноэлектронного атома (зависимость массы электронов от скорости, спин-орбитальное взаимодействие пропорционально $l_i s_i$) уравнение Брейта содержит еще ряд других, в частности, взаимодействие спина одного электрона с орбитальным движением другого; взаимодействие магнитных моментов электронов, эффект запаздывания электромагнитного взаимодействия электронных зарядов. Все эти эффекты порядка $(v/c)^2$. Тем не менее обычно расчет тонкого расщепления проводится с учетом одного только спин-орбитального взаимодействия

$$W = \sum_i a(r_i) l_i s_i. \quad (19.1)$$

Это связано с тем, что для атомов элементов, расположенных в середине и конце периодической системы, взаимодействие (19.1) играет главную роль (см. последний раздел этого параграфа). По этой причине в большом числе случаев простое приближение (19.1) достаточно для целей систематики спектров, так как правильно передает качественные особенности расщепления. Исключением являются в основном легкие атомы. Например, выражение (19.1) совершенно недостаточно для описания тонкой структуры в спектре гелия — этот вопрос будет подробно рассмотрен ниже.

2. Правило интервалов Ланде. При вычислении тонкого расщепления в первом приближении можно пренебречь недиагональными матричными элементами W , связывающими различные LS -термы, и рассматривать расщепление каждого терма отдельно. В этом случае величина расщепления определяется матричным элементом

$$\langle \gamma SLJM | W | \gamma SLJM \rangle. \quad (19.2)$$

Каждый из одноэлектронных операторов в сумме (19.1) представляет собой скалярное произведение неприводимых тензорных операторов первого ранга, причем $a(r_i) l_i$ коммутирует с S , а s_i коммутирует с L . Поэтому

$$\begin{aligned} \langle \gamma SLJM | W | \gamma SLJM \rangle &\propto W(SLSL; J1) \propto \{J(J+1) - \\ &- L(L+1) - S(S+1)\} \quad (19.3) \end{aligned}$$

или

$$\Delta E_J = \frac{1}{2} A (\gamma SL) \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\}. \quad (19.4)$$

Постоянная тонкого расщепления $A(\gamma SL)$ зависит от электронной конфигурации и от SL .

Согласно (19.4) каждый терм расщепляется на $(2S+1)$ компонент, если $S \leq L$, или на $(2L+1)$, если $S > L$. Расстояние между соседними компонентами мультиплетта равно

$$\Delta E_J - \Delta E_{J-1} = \Delta E_{J, J-1} = A(\gamma SL)J. \quad (19.5)$$

Это соотношение носит название правила интервалов Ланде. Как уже отмечалось в § 7, постоянная мультиплетного расщепления A может быть обоих знаков, вследствие чего встречаются нормальные и обращенные мультиплеты. Из (19.4) следует также, что энергия расщепления не зависит от M , что имеет простой физический смысл — энергия изолированного атома не может зависеть от ориентации его момента J в пространстве. Кратность вырождения уровня SLJ по M равна $2J+1$. Легко показать, что имеет место соотношение

$$\sum_{|L-S| \leq J \leq L+S} (2J+1) \Delta E_J = 0. \quad (19.6)$$

Это означает, что «центр тяжести» мультиплетта

$$\bar{E}_{SLJ} = \frac{\sum_J (2J+1) E_{SLJ}}{\sum_J (2J+1)} \quad (19.7)$$

совпадает с нерасщепленным термом. Поэтому под расстоянием между термами надо понимать расстояние между «центрами тяжести» мультиплетов.

Расстояние между крайними компонентами мультиплетта $J_{\max} = L+S$ и $J_{\min} = |L-S|$ равно

$$\frac{1}{2} A \{J_{\max}(J_{\max}+1) - J_{\min}(J_{\min}+1)\} = \begin{cases} AS(2L+1), & L \geq S, \\ AL(2S+1), & S \geq L. \end{cases} \quad (19.8)$$

Таким образом, полное расщепление примерно пропорционально LS . Величина $\frac{1}{2} \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\}$ представляет собой собственное значение оператора $LS = \frac{1}{2} \{J^2 - L^2 - S^2\}$ в состоянии $SLJM$. Это показывает, что для терма γSL оператор спин-орбитального взаимодействия может быть записан в виде

$$W = ALS. \quad (19.9)$$

Для атомов середины и конца периодической системы, даже в том случае, когда применимо приближение SL -связи, часто возникает необходимость в учете недиагональных матричных элементов W .

Поправки второго порядка теории возмущений к уровням γSLJ равны

$$\Delta E''_{\gamma SLJ} = \sum_{\gamma' S' L'} \frac{|\langle \gamma SLJM | W | \gamma' S' L' J M \rangle|^2}{E_{\gamma SL} - E_{\gamma' S' L'}}. \quad (19.10)$$

Эти поправки являются одной из возможных причин отступлений от правила интервалов Ланде.

3. Один электрон сверхзаполненных оболочек. Оператор (19.1) представляет собой симметричный оператор типа (16.1). Поэтому диагональный матричный элемент W в представлении $\gamma S_1 L_1 I S L J M$ складывается из двух частей

$$\langle \gamma S_1 L_1; I_N S L J M | W_N | \gamma S_1 L_1; I_N S L J M \rangle \quad (19.11)$$

и

$$\langle \gamma S_1 L_1; I_N S L J M | \sum_{p \neq N} W_p | \gamma S_1 L_1; I_N S L J M \rangle, \quad (19.12)$$

причем в данном случае $L_1 = 0$, $S_1 = 0$ и энергия спин-орбитального взаимодействия исходного иона (19.12) равна нулю, а (19.11) принимает вид

$$\langle \gamma 00; I_N s l j m | a_N I_N s_N | \gamma 00; I_N s l j m \rangle = \langle s l j m | a l s | s l j m \rangle. \quad (19.13)$$

Таким образом, задача сводится к вычислению спин-орбитального расщепления уровней электрона в центрально-симметрическом поле, создаваемом ядром и заполненными оболочками.

Согласно (4.7) см. также (26.17): $a(r) = \frac{\hbar}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr}$ и

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_{nlj} &= \zeta_{nl} \frac{1}{2} \{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\}, \\ \zeta_{nl} &= \int a(r) R_{nl}^2 r^2 dr. \end{aligned} \right\} \quad (19.14)$$

Так же как и в случае водорода, уровень с заданным значением l расщепляется на две компоненты $j = l + \frac{1}{2}$, $j = l - \frac{1}{2}$. Смещение этих компонент от исходного уровня равно

$$\Delta E_{nlj=l+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \zeta_{nl} l, \quad (19.15)$$

$$\Delta E_{nlj=l-\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \zeta_{nl} (l+1),$$

а расстояние между компонентами $j = l \pm \frac{1}{2}$

$$\Delta E_{j,j-1} = \zeta_{nl} l = \zeta_{nl} \left(l + \frac{1}{2} \right). \quad (19.16)$$

Для вычисления константы расщепления ζ_{nl} необходимо с помощью какого-либо приближенного метода найти явный вид центрально-сим-

метрического поля $U(r)$ и радиальные функции R_{nl} . Как правило, это представляет собой весьма сложную задачу. Поэтому в ряде случаев для оценок используют простую полуэмпирическую формулу, основанную на наглядных квазиклассических представлениях. Эффективное поле $U(r)$ для оптического электрона на больших расстояниях совпадает с кулоновским полем $-\frac{Z_a e^2}{r}$, где $Z_a e$ — заряд атомного остатка, а на малых расстояниях может быть аппроксимировано кулоновским полем $-\frac{Z_i e}{r}$. Это позволяет положить

$$\left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \right\rangle \approx Z_i e^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle. \quad (19.17)$$

Оценка относительного времени пребывания электрона в полях $-\frac{Z_a e^2}{r}$ и $-\frac{Z_i e^2}{r}$ показывает, что в первом приближении можно сохранить для фактора $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ в (19.17) то же выражение, что и в случае атома водорода, заменив $\frac{Z^2}{n^3}$ на $\frac{Z_a^2 Z_i}{n_*^3}$. Таким образом,

$$\zeta_{nl} = \alpha^2 \frac{Z_a^2 Z_i^2}{n_*^2 l(l+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)} \text{Ry}. \quad (19.18)$$

Число Z_a , определяющее эффективный заряд атомного остатка, для нейтральных атомов равно 1, для однозарядных ионов — 2 и т. д. Эффективное главное квантовое число n_* определяется из экспериментально-известных значений термов (см. § 9). Несколько труднее выбрать значение Z_i . Подстановка экспериментальных значений ζ_{nl} в (19.18) показывает, что, как правило, для p -электронов $Z_i \approx Z - 4$ и для d -электронов $Z_i \approx Z - 11$. Представление о точности, на которую можно рассчитывать при таком выборе Z_i , дает таблица 5б. В этой таблице приводятся значения Z_i , определенные из экспериментальных значений тонкого расщепления уровней np^1 .

Для тяжелых ядер в формулу (19.18) оказывается необходимым ввести релятивистскую поправку $H_r(lZ_i)$ (см. § 26)

$$\zeta_{nl} = \alpha^2 \frac{Z_a^2 Z_i^2 H_r(lZ_i)}{n_*^2 l(l+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)} \text{Ry}. \quad (19.19)$$

Эта поправка начинает существенным образом сказываться на величине ζ_{nl} лишь при $Z \geq 50$. Для малых значений Z поправочный множитель

¹⁾ R. G. Barnes, W. V. Smith, Phys. Rev. 93, 95, 1954.

Значения эффективного заряда Z_i

Элемент	nl	n_s	Z_i	Z	Элемент	nl	n_s	Z_i	Z
Li I	2p	1,97	0,94	3	Na I	6p	5,14	7,62	11
Be II	2p	1,95	2,06	5	Mg II	6p	5,30	9,85	13
B I	2p	1,28	3,40	5	Al I	6p	4,71	10,05	13
B III	3p	2,96	3,17	7	Al III	6p	5,40	11,12	15
C II	3p	2,60	4,11	7	K I	7p	5,29	15,10	19
C IV	4p	3,96	4,21	9	Ca II	6p	4,55	17,00	21
N III	3p	2,69	5,06	9	Cu I	4p	1,86	23,4	29
N V	3p	2,96	5,14	11	Rb I	7p	4,33	31,3	37
O IV	3p	2,80	6,30	11	Sr II	6p	3,64	34,5	39
O VI	4p	3,97	6,19	13	Ar-I	8p	4,97	42,2	47
F V	3p	2,78	7,12	13	Ba II	8p	4,80	53,6	57
F VII	3p	2,97	7,20	15					

H_r практически совпадает с единицей. Зависимость H_r от Z_i для p -электронов показана на рис. 23.

Формула (19.19) используется не только для приближенных оценок фактора ζ_{nl} . Значительно больший интерес представляет определение с помощью (19.19) эффективного заряда Z_i , так как эта величина входит также в формулу для сверхтонкого расщепления (см. § 23).

Формула (19.19) в общем правильно передает основные закономерности дублетного расщепления термов щелочных элементов. Исключением являются отдельные случаи, когда используемое приближение становится неприменимым и расщепление определяется какими-либо дополнительными эффектами. Например, когда большую роль играет взаимодействие конфигураций.

4. Конфигурация l^n . Прежде чем перейти к вычислению константы $A(l^n \gamma SL)$, определяющей расщепление термов конфигурации l^n , вернемся к формулам (19.13), (19.14). Из (14.63) следует

$$\langle sljm | a(r) ls | sljm \rangle = (-1)^{s+l-j} \zeta_{nl}(s||s)(l||l) W(slst; j1). \quad (19.20)$$

Поскольку

$$\frac{(s||s)(l||l)}{\sqrt{l(l+1)(2l+1)}} = (s||s)(l||l) = (sl||v^{11}||sl) \quad (19.21)$$

(см. (14.43), (17.56), (18.37)), формулу (19.20) можно переписать также в следующем виде:

$$\begin{aligned} \langle sljm | als | sljm \rangle = \\ = (-1)^{s+l-j} \zeta_{nl} \sqrt{l(l+1)(2l+1)} (sl||v^{11}||sl) W(slst; j1). \end{aligned} \quad (19.22)$$

Таким образом, матричный элемент (19.20) выражается через приведенный матричный элемент оператора v^{11} . Аналогичным образом матричные элементы

$$\langle l^n \gamma SLJM | \sum_i a(r_i) l_i s_i | l^n \gamma SLJM \rangle \quad (19.23)$$

можно выразить через приведенные матричные элементы $(\gamma SL \| V^{11} \| \gamma SL)$

$$\begin{aligned} & \langle l^n \gamma SLJM | \sum_i a(r_i) l_i s_i | l^n \gamma SLJM \rangle = \\ & = (-1)^{S+L-Jn} \sum_{\gamma_1 S_1 L_1} | G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL} |^2 (l^{n-1} [\gamma_1 S_1 L_1] l_N L \| l_N \| l^{n-1} [\gamma_1 S_1 L_1] l_N L) \times \\ & \quad \times (l^{n-1} [\gamma_1 S_1 L_1] s_N S \| s_N \| l^{n-1} [\gamma_1 S_1 L_1] s_N S) W(SLSL; J1) = \\ & = (-1)^{S+L-Jn} \sum_{\gamma_1 S_1 L_1} | G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL} |^2 \times \\ & \quad \times (l^{n-1} [\gamma_1 S_1 L_1] l_N SL \| v^{11} \| l^{n-1} [\gamma_1 S_1 L_1] l_N SL) W(SLSL; J1). \quad (19.24) \end{aligned}$$

Сравнивая это выражение с (18.41) и (19.4), получаем

$$\begin{aligned} & \langle l^n \gamma SLJM | \sum_i a(r_i) l_i s_i | l^n \gamma SLJM \rangle = \\ & = (-1)^{S+L-J} \zeta_{nl} \sqrt{l(l+1)(2l+1)} (l^n \gamma SL \| V^{11} \| l^n \gamma SL) W(SLSL; J1), \quad (19.25) \end{aligned}$$

$$A(l^n \gamma SL) = \zeta_{nl} \sqrt{\frac{l(l+1)(2l+1)}{S(S+1)(2S+1)L(L+1)(2L+1)}} (l^n \gamma SL \| V^{11} \| l^n \gamma SL). \quad (19.26)$$

С помощью формулы (19.26) и таблиц, приводимых в § 18, легко рассчитать расщепление для любой из конфигураций p^n , d^n , а также основных термов конфигураций f^n . Кроме того, формула (19.26) позволяет выяснить ряд общих закономерностей расщепления. Для оболочек, заполненных менее чем наполовину, $A(l^n \gamma SL) > 0$. При переходе от конфигурации l^n ($n < 2l+1$) к конфигурации l^{4l+2-n} приведенные матричные элементы V^{11} меняют знак (см. (18.44)), поэтому оболочкам, заполненным более чем наполовину, соответствуют отрицательные значения константы A , т. е. обращенные мультиплеты. При $n = 2l+1$ $A(l^{2l+1} \gamma SL) = 0$, и матричные элементы (19.25) равны нулю. Это не означает, конечно, что мультиплетное расщепление отсутствует, так как в общем случае поправки второго приближения (19.10) отличны от нуля. Для матричных элементов W , связывающих различные термы конфигурации l^n , вместо (19.25) легко получить

$$\begin{aligned} & \langle l^n \gamma SLJM | \sum_i a(r_i) l_i s_i | l^n \gamma' S' L' J M \rangle = \\ & = (-1)^{S+L'-J} \zeta_{nl} \sqrt{l(l+1)(2l+1)} \times \\ & \quad \times (l^n \gamma SL \| V^{11} \| l^n \gamma' S' L') W(SLS'L'; J1). \quad (19.27) \end{aligned}$$

5. Приближение генеалогической схемы. Постоянную тонкого расщепления A терма

$$\gamma_1 S_1 L_1, \quad n l S L$$

можно выразить через одноэлектронную постоянную ζ_{nl} и постоянную тонкой структуры исходного терма $A(\gamma_1 S_1 L_1)$.

Усредним оператор (19.1) по состоянию с заданным значением моментов $S_1 L_1$ и $s l$. Это усреднение дает

$$A(\gamma_1 S_1 L_1) L_1 S_1 + \zeta_{nl} l s. \quad (19.28)$$

Усредняя далее выражение (19.28) по состоянию с заданными значениями полных моментов LS с помощью формулы (14.74), получаем

$$W = A(\gamma_1 S_1 L) \frac{(L_1 L)(S_1 S)}{L(L+1)S(S+1)} LS + \zeta_{nl} \frac{(l L)(s S)}{L(L+1)S(S+1)} LS,$$

откуда

$$\begin{aligned} A(\gamma SL) &= A(\gamma_1 S_1 L_1) \frac{L(L+1) + L_1(L_1+1) - l(l+1)}{2L(L+1)} \times \\ &\times \frac{S(S+1) + S_1(S_1+1) - \frac{3}{4}}{2S(S+1)} + \zeta_{nl} \frac{L(L+1) - L_1(L_1+1) + l(l+1)}{2L(L+1)} \times \\ &\times \frac{S(S+1) - S_1(S_1+1) + \frac{3}{4}}{2S(S+1)}. \quad (19.29) \end{aligned}$$

Формулу (19.29) легко обобщить на конфигурации, содержащие две группы эквивалентных электронов. Для терма $l^n \gamma_1 S_1 L_1 l'^p \gamma_2 S_2 L_2$, LS такой конфигурации имеем

$$\begin{aligned} A &= A(l^n \gamma_1 S_1 L_1) \frac{L(L+1) + L_1(L_1+1) - L_2(L_2+1)}{2L(L+1)} \times \\ &\times \frac{S(S+1) + S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)}{2S(S+1)} + \\ &+ A(l'^p \gamma_2 S_2 L_2) \frac{L(L+1) - L_1(L_1+1) + L_2(L_2+1)}{2L(L+1)} \times \\ &\times \frac{S(S+1) - S_1(S_1+1) + S_2(S_2+1)}{2S(S+1)}. \quad (19.30) \end{aligned}$$

Формулы (19.29), (19.30) нетрудно получить и с помощью общих методов § 14.

6. Тонкое расщепление уровней He. В том же приближении, в котором проводится вычисление тонкого расщепления уровней водорода, можно получить (Брейт) следующее выражение для гамильтониана двухэлектронного атома [Б. С.]:

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5, \quad (19.31)$$

где

$$H_0 = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (19.32)$$

$$H_1 = -\frac{1}{8m^3c^2} (\mathbf{p}_1^4 + \mathbf{p}_2^4), \quad (19.33)$$

$$H_2 = -\frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r_{12}^3} \left\{ \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 + \frac{r_{12} (r_{12} \mathbf{p}_1) \mathbf{p}_2}{r_{12}^2} \right\}, \quad (19.34)$$

$$H_3 = \frac{Z\pi e\hbar^2}{2m^2c^2} \{ \delta(\mathbf{r}_1) + \delta(\mathbf{r}_2) \} - \frac{\pi e\hbar^2}{m^2c^2} \delta(\mathbf{r}_{12}), \quad (19.35)$$

$$H_4 = \frac{e^2\hbar}{2m^2c^2} \left\{ \frac{Z}{r_1^3} [\mathbf{r}_1 \mathbf{p}_1] - \frac{1}{r_{12}^3} [\mathbf{r}_{12} \mathbf{p}_1] + \frac{2}{r_{12}^3} [\mathbf{r}_{12} \mathbf{p}_2] \right\} s_1 + \\ + \frac{e^2\hbar}{2m^2c^2} \left\{ \frac{Z}{r_2^3} [\mathbf{r}_2 \mathbf{p}_2] - \frac{1}{r_{12}^3} [\mathbf{r}_{21} \mathbf{p}_2] + \frac{2}{r_{12}^3} [\mathbf{r}_{21} \mathbf{p}_1] \right\} s_2, \quad (19.36)$$

$$H_5 = \frac{e^2\hbar^2}{m^2c^2} \left\{ -\frac{8\pi}{3} s_1 s_2 \delta(\mathbf{r}_{12}) + \frac{1}{r_{12}^3} \left[s_1 s_2 - \frac{3(s_1 r_{12})(s_2 r_{12})}{r_{12}^2} \right] \right\}. \quad (19.37)$$

Гамильтониан (19.32) соответствует нерелятивистскому приближению. Остальные члены (19.33)—(19.37) связаны с релятивистскими эффектами. Членами (19.33), (19.34) учитывается зависимость массы электрона от скорости и запаздывание электромагнитного взаимодействия. Эти члены, а также H_3 не содержат спиновых операторов, т. е. являются чисто орбитальными, и поэтому несущественны для расщепления термов. В дальнейшем мы будем предполагать, что поправки, обусловленные этими членами, уже учтены в энергии терма.

Расщепление термов определяется последними двумя членами — спин-орбитальным взаимодействием (19.36) и взаимодействием электронных спинов (19.37), вернее, (19.36) и вторым слагаемым в (19.37), так как первое слагаемое в (19.37) тоже несущественно для расщепления.

Из спин-орбитального взаимодействия удобно выделить члены типа (19.1). После этого оператор, ответственный за расщепление термов, можно записать в виде

$$V = H'_{s_0} + H''_{s_0} + H_{ss}, \quad (19.38)$$

$$H'_{s_0} = \alpha^2 a_0^3 Z \left\{ \frac{1}{r_1^3} \mathbf{l}_1 s_1 + \frac{1}{r_2^3} \mathbf{l}_2 s_2 \right\} \text{Ry}, \quad (19.39)$$

$$H''_{s_0} = \alpha^2 \frac{a_0^3}{\hbar} \frac{1}{r_{12}^3} \{ (-[\mathbf{r}_{12} \mathbf{p}_1] + 2[\mathbf{r}_{12} \mathbf{p}_2]) s_1 + \\ + (-[\mathbf{r}_{21} \mathbf{p}_2] + 2[\mathbf{r}_{21} \mathbf{p}_1]) s_2 \} \text{Ry}, \quad (19.40)$$

$$H_{ss} = 2\alpha^2 a_0^3 \frac{1}{r_{12}^3} \left\{ s_1 s_2 - \frac{3(s_1 r_{12})(s_2 r_{12})}{r_{12}^2} \right\} \text{Ry}. \quad (19.41)$$

О трех слагаемых в (19.38) мы будем говорить в дальнейшем как о взаимодействии спин—своя орбита, спин—чужая орбита и спин—спин.

Нам необходимо найти поправки, обусловленные возмущением (19.38), к триплетным термам конфигураций $1snl$. Синглетные термы, очевидно, тонкой структуры не имеют. Используя общие результаты § 16, мы можем приписать состояние l' электрону 1 и состояние l электрону 2. При этом двухэлектронные операторы H''_{so} и H''_{ss} надо заменить на $H''_{so}(1 - P_{12})$ и $H''_{ss}(1 - P_{12})$. В данном случае, однако, обменные члены, пропорциональные интегралам типа

$$\int f(r) R_{nl}(r) R_{1s}(r) r^2 dr,$$

невелики и могут быть опущены. Действительно, в той области, где функция R_{1s} существенно отлична от нуля, R_{nl} мала и наоборот. Пренебрежение обменными членами значительно упрощает вычисления.

Начнем с вычисления среднего значения W . Поскольку $l'_1 = 0$, $l_2 = L$, $s_2 = \frac{1}{2}S$, получаем

$$\begin{aligned} \langle H'_{so} \rangle &= \alpha^2 Z \left\langle \frac{a_0^3}{r_2^3} l_2 s_2 \right\rangle Ry = \frac{1}{2} \alpha^2 Z \left\langle \frac{a_0^3}{r_2^3} LS \right\rangle Ry = \\ &= \frac{1}{4} \alpha^2 Z \left\langle \frac{a_0^3}{r_2^3} \right\rangle \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\} Ry. \quad (19.42) \end{aligned}$$

При вычислении поправок, обусловленных взаимодействиями H''_{so} , H''_{ss} , можно использовать то обстоятельство, что электрон $1s$ находится в среднем значительно ближе к ядру, чем электрон nl . Поэтому $r_2 \gg r_1$ и в выражении для H''_{so} , H''_{ss} можно положить

$$r_{12} = r_1 - r_2 \approx -r_2;$$

при этом получаем

$$H''_{so} = \alpha^2 Ry \frac{a_0^3}{\hbar} \frac{1}{r_2^3} \{([r_2 p_1] - 2[r_2 p_2]) s_1 + (-[r_2 p_2] + 2[r_2 p_1]) s_2\}, \quad (19.43)$$

$$H''_{ss} = 2\alpha^2 Ry a_0^3 \frac{1}{r_2^3} \left\{ s_1 s_2 - \frac{3(s_1 r_2)(s_2 r_2)}{r_2^2} \right\}. \quad (19.44)$$

Легко видеть, что проведенное упрощение H''_{so} , H''_{ss} приводит к ошибкам того же порядка, что и пренебрежение обменными членами.

Из общего выражения для матричного элемента произведения операторов

$$\langle \gamma | fg | \gamma \rangle = \sum_{\gamma'} \langle \gamma | f | \gamma' \rangle \langle \gamma' | g | \gamma \rangle$$

следует, что

$$\langle [\mathbf{r}_2 \mathbf{p}_1] \rangle = 0,$$

так как матричные элементы \mathbf{r}_2 не равны нулю для $l_1 = l'_1$, а матричные элементы \mathbf{p}_1 отличны от нуля только для переходов $l_1 \rightarrow l'_1 \pm 1$, и

$$\begin{aligned} \langle H_{so}'' \rangle &= -\alpha^2 \text{Ry} \frac{a_0^3}{\hbar} \left\langle \frac{[\mathbf{r}_2 \mathbf{p}_2]}{r_2^2} (2\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2) \right\rangle = -\frac{3}{2} \alpha^2 \text{Ry} a_0^3 \left\langle \frac{1}{r_2^3} \mathbf{L} \mathbf{S} \right\rangle = \\ &= -\frac{3}{4} \alpha^2 \left\langle \frac{a_0^3}{r_2^3} \right\rangle \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\}. \quad (19.45) \end{aligned}$$

Остается рассмотреть только возмущение (19.44). Выражение, заключенное в фигурные скобки в (19.44),

$$\{\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2 - 3(\mathbf{s}_1 \mathbf{n})(\mathbf{s}_2 \mathbf{n})\} = \sum_{i,k} s_{1i} s_{2k} \{\delta_{ik} - 3n_i n_k\} \quad (19.46)$$

можно представить в виде скалярного произведения неприводимых тензорных операторов второго ранга. Тензор

$$\{3n_i n_k - \delta_{ik}\} = D_{ik} \quad (19.47)$$

представляет собой симметричный тензор с равным нулю следом. Из компонент этого тензора можно построить сферический тензор второго ранга D^2 , причем

$$D_m^2 = 2C_m^2(\theta, \varphi) \quad (19.48)$$

(см. вывод формулы (14.61)).

Тензор $s_{1i} s_{2k}$ можно представить в виде (14.8)

$$\begin{aligned} s_{1i} s_{2k} &= \frac{1}{3} s_1 s_2 \delta_{ik} + \frac{1}{2} (s_{1i} s_{2k} - s_{2k} s_{1i}) + \\ &+ \frac{1}{2} \left(s_{1i} s_{2k} + s_{2k} s_{1i} - \frac{2}{3} s_1 s_2 \delta_{ik} \right), \quad (19.49) \end{aligned}$$

причем в (19.46) даёт вклад только последний член, имеющий ту же симметрию, что и D_{ik} . Произведения первых двух членов (19.49) на D_{ik} равны нулю. Единственным неприводимым тензором второго ранга, который можно построить из компонент $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$, является тензор

$$U^2 = [s_1^1 \times s_2^1]^2. \quad (19.50)$$

Поэтому

$$\{\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2 - 3(\mathbf{s}_1 \mathbf{n})(\mathbf{s}_2 \mathbf{n})\} = -\text{const} \sum_m (-1)^m U_m^2 C_{-m}^2 = -\text{const} (U^2 C^2). \quad (19.51)$$

Для определения постоянной в (19.51) достаточно сравнить коэффициенты при члене $s_{10} s_{20}$ в U_0^2 и в последнем члене (19.49).

Из (19.50), (19.49) имеем

$$U_0^2 = \sum_q (11q, -q | 1120) s_{1q} s_{2-q},$$

$$(1100 | 1120) = \sqrt{\frac{2}{3}},$$

$$\frac{1}{2} \left(s_{1z} s_{2z} + s_{2z} s_{1z} - \frac{2}{3} s_1 s_2 \right) = \frac{2}{3} s_{1z} s_{2z} - \frac{2}{3} (s_{1x} s_{2x} + s_{1y} s_{2y}).$$

Учитывая также (19.48), получаем

$$\left. \begin{aligned} \text{const} &= 2 \sqrt{\frac{3}{2}}, \\ H_{ss} &= -4 \sqrt{\frac{3}{2}} \alpha^2 \text{Ry} \frac{a_0^3}{r_2^3} (U^2 C^2), \end{aligned} \right\} \quad (19.52)$$

$\langle H_{ss} \rangle =$

$$= -4 \sqrt{\frac{3}{2}} \alpha^2 \text{Ry} \left\langle \frac{a_0^3}{r_2^3} \right\rangle \langle l'_1 s_1 l_2 s_2 LSJM | U^2 C^2 | l'_1 s_1 l_2 s_2 LSJM \rangle. \quad (19.53)$$

Оператор U^2 является чисто спиновым оператором и поэтому коммутирует с орбитальным моментом L . Оператор C^2 коммутирует с S , поэтому для матричного элемента в (19.53) имеем

$$(-1)^{L+S-J} (s_1 s_2 S \| U^2 \| s_1 s_2 S) (l'_1 l_2 L \| C^2 \| l'_1 l_2 L) W(LSLS; J2). \quad (19.54)$$

Поскольку в рассматриваемом случае $l'_1 = 0$, $l_2 = L$,

$$(l'_1 l_2 L \| C^2 \| l'_1 l_2 L) = (L \| C^2 \| L) = -\sqrt{\frac{L(L+1)(2L+1)}{(2L+3)(2L-1)}}. \quad (19.55)$$

При вычислении приведенного матричного элемента U^2 можно воспользоваться формулой (14.66). Учитывая (14.44) для триплетного состояния $S = 1$, получаем

$$(s_1 s_2 S \| [s_1^1 \times s_2^1]^2 \| s_1 s_2 S) = \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{3}{2}} (2s+1) \sqrt{5} \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{array} \right\} = \frac{\sqrt{5}}{2}. \quad (19.56)$$

$9j$ -символ в (19.56) вычисляется с помощью формул таблицы 60. Таким образом,

$$H_{ss} = \alpha^2 \left\langle \frac{a_0^3}{r_2^3} \right\rangle \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3X(X+1) - 8L(L+1)}{(2L-1)(2L+3)} \text{Ry}, \quad (19.57)$$

$$X = J(J+1) - L(L+1) - 2. \quad (19.58)$$

Второй член в (19.57) несуществен для расщепления и поэтому может быть опущен. Собирая вместе (19.42), (19.45), (19.57), получаем

$$\langle H'_{so} + H''_{so} + H_{ss} \rangle = \alpha^2 \left\langle \frac{a_0^3}{r^3} \right\rangle \left\{ \frac{1}{4} (Z-3) X + \frac{3X(X+1)}{2(2L-1)(2L+3)} \right\}, \quad (19.59)$$

причем

$$X = \begin{cases} -2(L+1), & J=L-1, \\ -2, & J=L, \\ +2L, & J=L+1. \end{cases} \quad (19.60)$$

Сравним выражение (19.59) с (19.42), т. е. с формулой тонкого расщепления в приближении (19.1). Согласно (19.42) термы He должны представлять собой нормальные триплеты, подчиняющиеся правилу интервалов Ланде. Учет взаимодействия спин—чужая орбита приводит к замене Z на $(Z-3)$. Правило интервалов Ланде при этом не нарушается. Однако знак константы расщепления оказывается зависящим от Z . Для He $Z-3=-1$, что соответствует обращенному расщеплению.

В случае $\text{Li}^+ Z-3=0$ и учет члена H''_{so} приводит к полной компенсации эффекта. У $\text{Be}^{++} Z-3=1$ и, следовательно, снова восстанавливается нормальный порядок расположения компонент триплета. Фактор $(Z-3)$ связан, очевидно, с экранированием ядерного заряда электроном $1s$. Чем больше Z , тем менее эффективно экранируется заряд ядра.

Взаимодействие спин—спин приводит к отклонениям от правила интервалов Ланде. Для того чтобы оценить роль этого члена в тонком расщеплении He и Li^+ , приведем относительную величину расщепления 3P термов

$$\frac{\Delta E_{J=2} - \Delta E_{J=1}}{\Delta E_{J=1} - \Delta E_{J=0}} = \xi \quad (19.61)$$

для трех случаев: 1) возмущение H'_{so} , 2) возмущение $H'_{so} + H''_{so}$ и 3) возмущение $H'_{so} + H''_{so} + H_{ss}$:

$$\left. \begin{array}{l} \text{He} \quad \xi_1 = 2 \quad \xi_2 = -2 \quad \xi_3 = -\frac{2}{35}, \\ \text{Li}^+ \quad \xi_1 = 2 \quad - \quad \xi_3 = -\frac{12}{30}. \end{array} \right\} \quad (19.62)$$

Экспериментальные значения ξ равны

$$\xi(2p^3P\text{He}) = 0,08, \quad \xi(3p^3P\text{He}) = 0,08, \quad \xi(2p^3P\text{Li}) = -0,41. \quad (19.63)$$

Таким образом, формула (19.59) правильно передает характер расщепления. Для He расстояние между компонентами $J=2$ и $J=1$ мало по сравнению с расстоянием этих компонент до компоненты $J=0$. Неправильное взаимное расположение компонент $J=1, 2$ надо отнести за счет упрощений, сделанных при выводе (19.59). Отметим, что вычисления с учетом обменного члена и без пренебрежения r_1 по сравнению с r_2 дают правильный знак и несколько улучшают численное значение ξ_3 [см. Б.С.]. Для Li согласие с экспериментом значительно лучше.

Формула (19.59) показывает, что взаимодействия спин—чужая орбита и спин—спин особенно важны для легких атомов.

Эти взаимодействия пропорциональны Z^3 , так как общий для всех трех членов в (19.59) фактор $\left(\frac{1}{r}\right) \propto Z^3$, тогда как $\langle H'_{so} \rangle \propto Z^4$.

Для многоэлектронного атома H''_{so} и H_{ss} содержат члены трех типов: взаимодействие электронов заполненных оболочек, взаимодействие электронов заполненных оболочек с электронами незаполненных оболочек и взаимодействие электронов незаполненных оболочек. Для расщепления термов существенны только члены последнего типа. Так, расщепление термов конфигурации $nsn'l$ щелочноземельного атома приближенно описывается формулой (19.59), в которой надо заменить Z на эффективный заряд атомного остатка. При достаточно большом значении этого заряда члены $\langle H''_{so} \rangle$ и $\langle H''_{ss} \rangle$ малы по сравнению с H'_{so} . Это обстоятельство оправдывает приближение (19.1) при расчете тонкого расщепления. Отметим в заключение, что отклонения от правила интервалов Ланде не обязательно определяются взаимодействием спин—спин. В тех случаях, когда $\langle H_{ss} \rangle \ll \langle H'_{so} \rangle$, поправки второго приближения от H'_{so} могут иметь большее значение, чем $\langle H_{ss} \rangle$.

7. Взаимодействия спин—спин и спин—чужая орбита. Относительный вклад взаимодействий H''_{so} и H_{ss} в расщепление термов других многоэлектронных атомов также падает с ростом порядкового номера элемента. Этот вопрос специально исследовался в целом ряде работ¹⁾. Наиболее просто вычисления проводятся для конфигураций l^n , так как в этом случае отсутствуют обменные члены и, кроме того, матричные элементы H_{ss} и H''_{so} удается выразить через приведенные матричные элементы операторов V^{1k} .

Приведем результаты расчета тонкой структуры термов конфигураций p^n . Для конфигурации p^2 , учитывая поправку первого порядка теории возмущений от $H'_{so} + H_{ss}$ и поправки первого и второго

¹⁾ Н. Marvin, Phys. Rev. 71, 102, 1947; R. E. Trees, Phys. Rev. 82, 683, 1951; Н. Horie, Progr. Theor. Phys. 10, 296, 1953.

порядков теории возмущений от H''_{so} , можно получить

$$\left. \begin{aligned} ({}^3P_2) - ({}^3P_1) &= (\zeta' - 55M_0) - 12M_0 - \\ &\quad - (\zeta' + 19M_0)^2 \frac{1}{2 \{({}^1D) - ({}^3P)\}}, \\ ({}^3P_1) - ({}^3P_0) &= \frac{1}{2} (\zeta' - 55M_0) + \\ &\quad + 30M_0 + 2 (\zeta' + 10M_0)^2 \frac{1}{\{({}^1S) - ({}^3P)\}}, \\ \zeta' &= \zeta_p - 5M_0, \end{aligned} \right\} \quad (19.64)$$

где M_0 — радиальный интеграл в матричных элементах H''_{so} и H''_{ss} .

Расщепление термов конфигурации p^4 определяется теми же формулами, в которых надо заменить $(\zeta_p - 5M_0)$ на $(\zeta_p - 25M_0)$. Сравнение (19.64) с экспериментальными величинами расщепления позволяет определить параметры ζ_p и M_0 . Результаты приводятся в таблице 57. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что с ростом Z относительная роль взаимодействия H''_{ss} и H''_{so} падает. Величины ζ_p и M_0 , приводимые в таблице, с хорошей точностью укладываются на прямые $\zeta^{1/2} \propto (Z - \sigma)$, $M_0^{1/2} \propto (Z - \sigma')$, где σ и σ' — экранировочные постоянные.

Таблица 57

Экспериментальные значения параметров ζ_p и M_0

$2p^2$	$\zeta_p, \text{см}^{-1}$	$M_0, \text{см}^{-1}$	$2p^4$	$\zeta_p, \text{см}^{-1}$	$M_0, \text{см}^{-1}$
C I	32,8	0,079	O I	146,4	0,274
N II	97,0	0,202	F II	320,0	0,471
O III	222,2	0,38	Ne III	606	0,92
F IV	436,0	0,61	Na IV	1039	1,22
Ne V	788,6	1,10	Mg V	1667	1,85
Na VI	1304	1,64	Al VI	2556	2,75
Mg VII	2054	2,57	Si VII	3743	3,57
Al VIII	3080	3,67			
Si IX	4368	3,93			

Дополнительные данные об относительной величине рассматриваемых взаимодействий может дать расщепление термов конфигурации p^3 . В этом случае $\langle H''_{so} \rangle = 0$, поэтому в том же приближении, что и (19.64),

$$\left({}^2D_{\frac{5}{2}} \right) - \left({}^2D_{\frac{3}{2}} \right) = -\frac{185}{2} M_0 + \frac{5}{4} \frac{\zeta'^2}{\{({}^2P) - ({}^2D)\}}, \quad (19.65)$$

$$\left({}^2P_{\frac{3}{2}} \right) - \left({}^2P_{\frac{1}{2}} \right) = -\frac{75}{2} M_0 + \zeta'^2 \left\{ \frac{5}{4 [({}^2P) - ({}^2D)]} + \frac{1}{[({}^2P) - ({}^4S)]} \right\}. \quad (19.66)$$

Если первые члены в (19.65), (19.66) больше вторых, то расщепление обращено. Если же основную роль играют вторые члены, то должны наблюдаться нормальные дублеты. Экспериментальные данные, приводимые в таблице 58, показывают, что расщепление обращено только при малых значениях Z . При увеличении Z поправка второго порядка от H'_{so} превышает $\langle H'_{so} \rangle$ и $\langle H_{ss} \rangle$.

Таблица 58

Расщепление 2D - и 2P -термов конфигурации p^2

	$({}^2D_{3/2}) - ({}^2D_{5/2}), \text{ см}^{-1}$	$({}^2P_{3/2}) - ({}^2P_{1/2}), \text{ см}^{-1}$
N I	-8	0
O II	-21	-1,5
F III	-36	0
Ne IV	-25	10
Na V	-25	39
Mg VI	-21	122
Al VII	60	270
Si VIII	280	580

Для конфигураций $3p^n$ взаимодействия H_{ss} и H'_{so} играют еще меньшую роль, чем для конфигураций $2p^n$.

Аналогичная ситуация имеет место и для конфигурации $3d^n$. Поправки второго порядка от H'_{so} приводят к большим отклонениям от правила интервалов Ланде, чем первые поправки от H_{ss} и H'_{so} .

§ 20. Связь типа jj и другие типы связей

1. Связь типа jj . Волновые функции. В приближении jj -связи электрон в центральном поле описывается волновой функцией ψ_{nljm} (12.38), а система электронов — определителем (15.2), в котором буквой a обозначается совокупность квантовых чисел $nljm$. Для двух электронов

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n_1 l_1 m_1}(\xi_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\xi_2) - \psi_{n_1 l_1 m_2}(\xi_1) \psi_{n_2 l_2 m_1}(\xi_2) \}. \quad (20.1)$$

Волновые функции Ψ_{JM} , описывающие состояния системы с заданными значениями полного момента J и его z -компоненты M , можно построить по общему правилу сложения моментов (12.34). При этом используются в точности те же методы, что и при построении

функций $\Psi_{LSM_L M_S}$. Так, для двух электронов

$$\Psi_{JM}(j_1 j_2) = \sum_{mm'} C_{mm'}^J \Psi_{jm}(\xi_1) \Psi_{j'm'}(\xi_2), \quad (20.2)$$

$$\Psi_{JM}(j_2 j_1) = \sum_{mm'} C_{mm'}^J \Psi_{jm}(\xi_2) \Psi_{j'm'}(\xi_1), \quad (20.3)$$

$$\Psi_{JM} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{JM}(j_1 j_2) - \Psi_{JM}(j_2 j_1) \}. \quad (20.4)$$

Используя свойства симметрии коэффициентов Клебша-Гордана (13.12)

$$(j j' m m' | j j' J M) = (-1)^{j+j'-J} (j' j m' m | j' j J M), \quad (20.5)$$

получаем

$$\Psi_{JM} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{JM}(j_1 j_2) - (-1)^{j+j'-J} \Psi_{JM}(j_2 j_1) \}. \quad (20.6)$$

Для эквивалентных электронов $n = n'$, $l = l'$ при $j = j'$

$$\Psi_{JM}(j_1 j_2) = \Psi_{JM}(j_2 j_1) = \Psi_{JM}(j_1 j_2),$$

поэтому

$$\begin{aligned} \Psi_{JM} &= \frac{1}{2} \{ \Psi_{JM}(j_1 j_2) - (-1)^{2j-J} \Psi_{JM}(j_1 j_2) \} = \\ &= \frac{1 - (-1)^{2j-J}}{2} \Psi_{JM}(j_1 j_2). \end{aligned} \quad (20.7)$$

В (20.7) принято во внимание, что при $j = j'$ нормировочный множитель в (20.6) должен быть равен $\frac{1}{2}$, а не $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Из (20.7) следует, что $\Psi_{JM} \neq 0$ при нечетных значениях $2j - J$.

Поскольку $2j$ нечетно, а J — целое число,

$$\begin{aligned} \Psi_{JM} &= \Psi_{JM}(j_1 j_2), \quad J \text{ четно,} \\ \Psi_{JM} &= 0, \quad J \text{ нечетно.} \end{aligned} \quad (20.8)$$

Соотношение (20.8) находится в согласии с таблицей разрешенных термов при jj -связи. В случае $n = n'$, $l = l'$, но $j = l \pm \frac{1}{2}$; $j' = l \mp \frac{1}{2}$ волновая функция определяется соотношением (20.6). Это показывает, что под эквивалентными электронами в случае jj -связи надо понимать электроны с одинаковыми значениями n , l , j .

Используя приближение генеалогической схемы, волновую функцию системы электронов можно представить в виде, аналогичном (15.33):

$$\Psi_{JM}(J_1, j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N (-1)^{N+i} \Psi_{JM}(J_1, j_i), \quad (20.9)$$

где

$$\Psi_{JM}(J_1, j_i) = \sum_{M_i m_i} C_{M_i m_i}^J \Psi_{J_1 M_i} \Psi_{j m_i}(\xi_i). \quad (20.10)$$

В (20.9), (20.10) J_1 — полный момент исходного иона. Волновая функция исходного иона Ψ_{JM} , антисимметрична относительно электронов $1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, N$, поэтому линейная комбинация (20.9) антисимметрична относительно всех N электронов системы.

Для эквивалентных электронов, так же как и в случае LS -связи, генеалогическая характеристика термов не имеет смысла даже в первом приближении. Волновые функции $\Psi_{JM}(j^n)$ можно представить в виде линейной комбинации функций $\Psi_{JM}(j^{n-1}[J_1]j)$, полученных добавлением электрона с моментом j к состоянию J_1 конфигурации j^{n-1} , с помощью генеалогических коэффициентов

$$(j^{n-1}[J_1]jJ) = G_{J_1}^J, \quad (20.11)$$

$$\Psi_{JM}(j^n) = \sum_{J_1} G_{J_1}^J \Psi_{JM}(j^{n-1}[J_1]j). \quad (20.12)$$

Коэффициенты $G_{J_1}^J$ вычисляются с помощью тех же методов, что и коэффициенты $G_{L_1 S_1}^{L S}$. На этом вопросе мы подробнее останавливаться не будем.

Среди термов конфигурации j^n , как правило, встречаются термы с одними и теми же значениями J . В качестве дополнительного квантового числа, позволяющего различать одинаковые термы, можно ввести квантовое число старшинства v . Классификация по v вводится точно таким же образом, как и в случае LS -связи. Одинаковые термы конфигурации j^n делятся на два класса. Состояния JM первого класса могут быть получены из состояний того же типа конфигурации j^{n-2} добавлением замкнутой пары $j^2 [J=0]$. Состояния второго класса не могут быть получены таким путем и в этом смысле появляются впервые в конфигурации j^n .

Квантовое число v показывает, при каком значении $n=v$ терм $j^n v J$ появился впервые. Так, для конфигурации j^3 возможны значения $v=1$, для которых $(j^2 [0] j J) \neq 0$, и $v=3$, для которых $(j^2 [0] j J) = 0$ (см. § 15).

2. Связь типа jj . Спин-орбитальное и электростатическое взаимодействие. В данном случае сначала надо учесть спин-орбитальное взаимодействие электронов, а потом электростатическое. Будем по-прежнему исходить из выражения (19.1) для спин-орбитального взаимодействия. В этом приближении поправка к энергии уровня $n_1 l_1, n_2 l_2$ представляет собой сумму одноэлектронных членов

$$\Delta E_{j_1 j_2 \dots} = \sum_k \Delta E_{n_k l_k j_k}, \quad (20.13)$$

$$\Delta E_{n_k l_k j_k} = \frac{1}{2} \zeta_{n_k l_k} \left\{ j_k(j_k+1) - l_k(l_k+1) - \frac{3}{4} \right\}. \quad (20.14)$$

¹) C. Schwartz, A. de Shalit, Phys. Rev. **94**, 1257, 1954; см. также A. R. Edmonds, B. H. Flowers, Proc. Roy. Soc. **A214**, 515, 1952; Proc. Roy. Soc. **A215**, 398, 1952.

Таким образом, спин-орбитальное расщепление в схеме jj -связи определяется непосредственно одноэлектронными параметрами ζ_{nL} . Уровень $j_1 j_2 \dots$ вырожден по J . Например, состояниям $\left(\frac{1}{2} \frac{3}{2}\right)_1$ и $\left(\frac{1}{2} \frac{3}{2}\right)_2$ соответствует одно значение энергии.

Вырождение по J снимается электростатическим взаимодействием электронов. Это расщепление вычисляется с помощью тех же методов, что и в случае LS -связи. Покажем это на примере расщепления уровня $nljn'l'j'$ двухэлектронной системы. Подставляя в матричный элемент

$$\langle jj'JM \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| jj'JM \rangle \quad (20.15)$$

волновые функции (20.6), получаем

$$\begin{aligned} \langle jj'JM \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| jj'JM \rangle = \\ = \langle j_1 j_2' JM \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| j_1 j_2' JM \rangle - (-1)^{j+j'-J} \langle j_1 j_2' JM \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| j_1' j_2 JM \rangle, \end{aligned} \quad (20.16)$$

$$\langle jj'JM \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| jj'JM \rangle = \sum_k (f_k F^k - g_k G^k), \quad (20.17)$$

$$\begin{aligned} f_k &= \langle j_1 j_2' JM | C_1^k C_2^k | j_1 j_2' JM \rangle = \\ &= (-1)^{j+j'-J} (slj \| C^k \| slj) (slj' \| C^k \| slj') W(jj'jj'; Jk), \end{aligned} \quad (20.18)$$

$$\begin{aligned} g_k &= (-1)^{j+j'-J} \langle j_1 j_2' JM | C_1^k C_2^k | j_1' j_2 JM \rangle = \\ &= (slj \| C^k \| slj')^2 W(jj'j'j; Jk). \end{aligned} \quad (20.19)$$

Приведенные матричные элементы C^k в (20.18), (20.19) определяются формулами (14.77), (14.78). Из этих формул видно, что коэффициенты f_k не зависят от l и однозначно определяются величинами jj' . Эти коэффициенты, в частности, одинаковы для взаимодействия электронов $np \frac{3}{2}$; $n'p \frac{3}{2}$ и $np \frac{3}{2}$; $n'd \frac{3}{2}$, $np \frac{3}{2}$; $n'd \frac{5}{2}$ и $nd \frac{3}{2}$; $n'f \frac{5}{2}$ и т. д.

В формулу для g_k l , l' также явным образом не входят. Однако эти коэффициенты косвенным образом зависят от l , l' , так как двум возможным случаям $j = l \pm \frac{1}{2}$, $j' = l' \pm \frac{1}{2}$ и $j = l \pm \frac{1}{2}$, $j' = l' \mp \frac{1}{2}$ соответствуют различные выражения для приведенных матричных элементов C^k .

Для эквивалентных электронов

$$\langle j^2 JM \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| j^2 JM \rangle = \sum_k f_k F^k, \quad (20.20)$$

$$f_k = (-1)^{2j-J} (slj \| C^k \| slj)^2 W(jjjj; Jk). \quad (20.21)$$

В случае $n = n'$, $l = l'$, но $j \neq j'$ ($j = l \pm \frac{1}{2}$; $j' = l \mp \frac{1}{2}$), $F^k = G^k$,

поэтому

$$\langle jj'JM \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| jj'JM \rangle = \sum_k (f_k - g_k) F^k. \quad (20.22)$$

Формулы (20.17) — (20.22) позволяют выразить электростатическое расщепление для любой двухэлектронной конфигурации через слэтеровские параметры F^k , G^k . При расчете многоэлектронных конфигураций также используются те же методы, что и в случае LS -связи. В частности, в ряде случаев можно воспользоваться рекуррентной формулой типа (18.4). Например, для конфигурации j^3

$$\langle j^3J \left| \sum_{i>k} \frac{e^2}{r_{ik}} \right| j^3J \rangle = 3 \sum_{j'} |G_{j'}^J|^2 \langle j^2 j' \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| j^2 j' \rangle. \quad (20.23)$$

3. Преобразования между схемами LS - и jj -связей. Волновые функции Ψ_{SLJM} и $\Psi_{jj'JM}$ соответствуют следующим двум схемам сложения моментов:

$$s + s' = S, \quad l + l' = L, \quad (20.24)$$

$$S + L = J, \quad (20.25)$$

$$s + l = j, \quad s' + l' = j', \quad (20.26)$$

$$j + j' = J. \quad (20.27)$$

Поэтому

$$\Psi_{jj'JM} = \sum_{L,S} (ss' [S], ll' [L] J | sl [j], s'l' [j'] J) \Psi_{SLM_S M_L}. \quad (20.28)$$

В разложении (20.28) представлены все термы, для которых $L + S \geq J \geq |L - S|$.

Например, в случае конфигурации $pn\bar{n}'p$ волновая функция

$$\Psi_{J=\frac{3}{2}; j'=\frac{1}{2}; J=z; M}$$

может быть представлена в виде разложения по функциям

$$\Psi(^1D_2), \quad \Psi(^3D_2), \quad \Psi(^3P_2).$$

Переход от LS -связи к jj -связи представляет собой изменение схемы сложения четырех моментов, поэтому коэффициенты преобразования в (20.28) выражаются через $9j$ -символы. Из формулы (13.75) следует

$$\begin{aligned} & (ss' [S]; ll' [L] J | sl [j]; s'l' [j'] J) = \\ & = (-1)^{S+L-J+s+l-j+s'+l'-j'} (ll' [L] ss' [S] J | ls [j] l's' [j'] J) = \\ & = \sqrt{(2S+1)(2L+1)(2j+1)(2j'+1)} \begin{Bmatrix} i & l' & L \\ j & j' & J \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S \end{Bmatrix}. \quad (20.29) \end{aligned}$$

Входящие в (20.29) $9j$ -символы могут быть вычислены в явном виде¹⁾. Значения фактора

$$\begin{Bmatrix} l & l' & L \\ j & j' & J \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S \end{Bmatrix} = A(SLJ; jj'J) \quad (20.30)$$

приводятся в таблицах 59—62.

Преобразование между схемами LS - и jj -связи в случае эквивалентных электронов требует специального рассмотрения. При $j = j'$

$$\Psi_{JM}(j^2) = \sum_{LS} (l^2 SLJ | j^2 J) \Psi_{JM}(l^2 LS). \quad (20.31)$$

При $j \neq j'$ ($j = l \pm \frac{1}{2}$; $j' = l \mp \frac{1}{2}$)

$$\Psi_{JM}(jj') = \sum_{LS} (l^2 SLJ | jj' J) \Psi_{JM}(l^2 SL). \quad (20.32)$$

Используя приводимые выше выражения для функций $\Psi_{JM}(j^2)$, $\Psi_{JM}(jj')$, $\Psi_{JM}(l^2 SL)$, а также свойства симметрии $9j$ -символов, нетрудно получить

$$(l^2 SLJ | j^2 J) = (ss [S]; ll [L] J | sl [j] sl [j] J), \quad (20.33)$$

$$(l^2 SLJ | jj' J) = \sqrt{2} (ss [S]; ll [L] J | sl [j] sl [j'] J). \quad (20.34)$$

Формулы (20.29) — (20.34) позволяют представить функции $\Psi_{jj'M}$ в виде линейной комбинации функций Ψ_{SLJM} для любой двухэлектронной конфигурации.

4. Связь промежуточного типа. Если электростатическое взаимодействие электронов U и спин-орбитальное взаимодействие W одного порядка величины, то неприменимо ни приближение LS -связи, ни приближение jj -связи. О подобных случаях говорят как о связи промежуточного типа, или просто о промежуточной связи. Качественную картину расположения уровней при связи промежуточного типа можно получить, сопоставляя схемы уровней двух предельных случаев LS - и jj -связей.

При количественном рассмотрении связи промежуточного типа для определения энергии необходимо решить вековое уравнение, составленное из матричных элементов возмущения $U + W$. При проведении конкретных расчетов удобно воспользоваться тем обстоятельством, что в качестве функций нулевого приближения можно выбрать как функции центрального поля $\Psi_{m_\mu m'_\mu}$, так и любые независимые линейные комбинации из этих функций. В частности, можно исходить из функций Ψ_{SLJM} . В этом случае матрица электростатического взаимодействия U диагональна по $SLJM$, что существенно упрощает вычисления. Поскольку матрица W также диагональна по J, M (но не

¹⁾ Н. Matsumoto, Н. Takebe, Progr. Theor. Phys. 14, 589, 1955.

Таблица 59

S=0, L=J		
<i>l</i>	<i>l'</i>	A (SLJ; <i>jj'J</i>)
$j+1/2$	$j'+1/2$	$\left[\frac{(j+j'+J+2)(j+j'-J+1)}{2(2j+1)(2j+2)(2j'+1)(2j'+2)(2J+1)} \right]^{1/2}$
$j+1/2$	$j'-1/2$	$\left[\frac{(j-j'+J+1)(-j+j'+J)}{2(2j+1)(2j+2)(2j')(2j'+1)(2J+1)} \right]^{1/2}$
$j-1/2$	$j'+1/2$	$(-1) \left[\frac{(j-j'+J)(-j+j'+J+1)}{2(2j)(2j+1)(2j'+1)(2j'+2)(2J+1)} \right]^{1/2}$
$j-1/2$	$j'-1/2$	$\left[\frac{(j+j'+J+1)(j+j'-J)}{2(2j)(2j+1)(2j')(2j'+1)(2J+1)} \right]^{1/2}$

Таблица 60

S=1, L=J+1		
<i>l</i>	<i>l'</i>	A (SLJ; <i>jj'J</i>)
$j+1/2$	$j'+1/2$	$\left[\frac{(j+j'+J+2)(j+j'+J+3)(j-j'+J+1)(-j+j'+J+1)}{3(2j+1)(2j+2)(2j'+1)(2j'+2)(2J+1)(2J+2)(2J+3)} \right]^{1/2}$
$j+1/2$	$j'-1/2$	$\left[\frac{(j+j'+J+2)(j+j'-J)(j-j'+J+1)(j-j'+J+2)}{3(2j+1)(2j+2)(2j')(2j'+1)(2J+1)(2J+2)(2J+3)} \right]^{1/2}$
$j-1/2$	$j'+1/2$	$\left[\frac{(j+j'+J+2)(j+j'-J)(-j+j'+J+1)(-j+j'+J+2)}{3(2j)(2j+1)(2j'+1)(2j'+2)(2J+1)(2J+2)(2J+3)} \right]^{1/2}$
$j-1/2$	$j'-1/2$	$(-1) \left[\frac{(j+j'-J-1)(j+j'-J)(j-j'+J+1)(-j+j'+J+1)}{3(2j)(2j+1)(2j')(2j'+1)(2J+1)(2J+2)(2J+3)} \right]^{1/2}$

Таблица 61

S=1, L=J-1		
<i>l</i>	<i>l'</i>	A (SLJ; <i>jj'J</i>)
$j+1/2$	$j'+1/2$	$(-1) \left[\frac{(j+j'-J+1)(j+j'-J+2)(j-j'+J)(-j+j'+J)}{3(2j+1)(2j+2)(2j'+1)(2j'+2)(2J-1)(2J)(2J+1)} \right]^{1/2}$
$j+1/2$	$j'-1/2$	$(-1) \left[\frac{(j+j'+J+1)(j+j'-J+1)(-j+j'+J-1)(-j+j'+J)}{3(2j+1)(2j+2)(2j')(2j'+1)(2J-1)(2J)(2J+1)} \right]^{1/2}$
$j-1/2$	$j'+1/2$	$\left[\frac{(j+j'+J+1)(j+j'-J+1)(j-j'+J-1)(j-j'+J)}{3(2j)(2j+1)(2j'+1)(2j'+2)(2J-1)(2J)(2J+1)} \right]^{1/2}$
$j-1/2$	$j'-1/2$	$\left[\frac{(j+j'+J)(j+j'+J+1)(j-j'+J)(-j+j'+J)}{3(2j)(2j+1)(2j')(2j'+1)(2J-1)(2J)(2J+1)} \right]^{1/2}$

формул (20.13), (20.14) и (20.20), (20.21) следует

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{3}{2} \frac{3}{2}\right)_0 &= \zeta_{np} + F_0 + 5F_2, & \left(\frac{3}{2} \frac{1}{2}\right)_2 &= -\frac{1}{2} \zeta_{np} + F_0 - F_2, \\ \left(\frac{3}{2} \frac{3}{2}\right)_2 &= \zeta_{np} + F_0 - 3F_2, & \left(\frac{3}{2} \frac{1}{2}\right)_1 &= -\frac{1}{2} \zeta_{np} + F_0 - 5F_2, \\ & & \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)_0 &= -2\zeta_{np} + F_0. \end{aligned} \right\} (20.37)$$

Для составления векового уравнения (20.35) необходимо вычислить матрицу спин-орбитального взаимодействия. В интересующем нас случае формула (19.27) дает

$$\begin{aligned} &\langle p^2 SLJM | \zeta_{np} \sum_i l_i s_i | p^2 S' L' J M \rangle = \\ &= (-1)^{S+L-J} \zeta_{np} \sqrt{6} (p^2 SL \| V^{11} \| p^2 S' L') W(SLS'L'; J1). \end{aligned} \quad (20.38)$$

Подставляя значения приведенных матричных элементов V^{11} из таблицы 43, получаем

	1S_0	3P_0	3P_1	3P_2	1D_2
1S_0		$-\sqrt{2}\zeta_{np}$			
3P_0	$-\sqrt{2}\zeta_{np}$	$-\zeta_{np}$			
3P_1			$-\frac{1}{2}\zeta_{np}$		
3P_2				$\frac{1}{2}\zeta_{np}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\zeta_{np}$
1D_2				$\frac{1}{\sqrt{2}}\zeta_{np}$	

(20.39)

В соответствии с (20.39) вековое уравнение (20.35) запишется в следующем виде:

$$J=0 \quad \begin{vmatrix} F_0 + 10F_2 - \varepsilon; & -\sqrt{2}\zeta_{np} \\ -\sqrt{2}\zeta_{np}; & F_0 - 5F_2 - \zeta_{np} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (20.40)$$

$$J=1 \quad F_0 - 5F_2 - \frac{1}{2}\zeta_{np} - \varepsilon = 0. \quad (20.41)$$

$$J=2 \quad \begin{vmatrix} F_0 - 5F_2 + \frac{1}{2}\zeta_{np} - \varepsilon; & \frac{1}{\sqrt{2}}\zeta_{np} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\zeta_{np}; & F_0 + F_2 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (20.42)$$

Из (20.40) — (20.42) следует

$$\varepsilon_1; \varepsilon_2 = \left(F_0 + \frac{5}{2} F_2 - \frac{1}{2} \zeta_{np} \right) \pm \sqrt{\frac{225}{4} F_2^2 + \frac{15}{2} F_2 \zeta_{np} + \frac{9}{4} \zeta_{np}^2}, \quad (20.43)$$

$$\varepsilon_3 = F_0 - 5F_2 - \frac{1}{2} \zeta_{np}, \quad (20.44)$$

$$\varepsilon_4; \varepsilon_5 = \left(F_0 - 2F_2 + \frac{1}{4} \zeta_{np} \right) \mp \sqrt{9F_2^2 - \frac{3}{2} F_2 \zeta_{np} + \frac{9}{16} \zeta_{np}^2}. \quad (20.45)$$

Если $F_2 \gg \zeta_{np}$,

$$\varepsilon_1; \varepsilon_2 \approx F_0 + \frac{5}{2} F_2 - \frac{1}{2} \zeta_{np} \pm \frac{15}{2} F_2 \sqrt{1 + \frac{2}{15} \frac{\zeta_{np}}{F_2}} \approx \begin{cases} F_0 + 10F_2, \\ F_0 - 5F_2 - \zeta_{np}, \end{cases} \quad (20.46)$$

$$\varepsilon_4; \varepsilon_5 \approx F_0 - 2F_2 + \frac{1}{4} \zeta_{np} \mp 3F_2 \sqrt{1 - \frac{1}{6} \frac{\zeta_{np}}{F_2}} \approx \begin{cases} F_0 - 5F_2 + \frac{1}{2} \zeta_{np}, \\ F_0 + F_2. \end{cases}$$

Таким образом, в пределе слабого спин-орбитального взаимодействия получаем приближение LS -связи

$$\varepsilon_1 \rightarrow ({}^1S_0), \quad \varepsilon_2 \rightarrow ({}^3P_0), \quad \varepsilon_3 \rightarrow ({}^3P_1), \quad \varepsilon_4 \rightarrow ({}^3P_2), \quad \varepsilon_5 \rightarrow ({}^1D_2). \quad (20.47)$$

Соотношения (20.47) устанавливают однозначно соответствие между уровнями ε_k и уровнями приближения LS -связи. Это позволяет пользоваться терминологией LS -связи и в тех случаях, когда само приближение LS -связи теряет смысл. Используя это обстоятельство, часто обозначают уровни $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ через ${}^1S'_0, {}^3P'_0$ и т. д. Соответствующие этим уровням волновые функции связаны с функциями Ψ_{SLJM} следующими соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} \Psi({}^1S'_0) &= c_{11} \Psi({}^1S_0) + c_{12} \Psi({}^3P_0), \\ \Psi({}^3P'_0) &= c_{21} \Psi({}^1S_0) + c_{22} \Psi({}^3P_0), \\ \Psi({}^3P'_1) &= \Psi({}^3P_1), \\ \Psi({}^3P'_2) &= b_{11} \Psi({}^3P_2) + b_{12} \Psi({}^3D_2), \\ \Psi({}^3D'_2) &= b_{21} \Psi({}^3P_2) + b_{22} \Psi({}^3D_2). \end{aligned} \right\} \quad (20.48)$$

Коэффициенты в правых частях (20.48) определяются вместе с поправками к энергии $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$. Сравнение (20.47) и (20.48) показывает, что в предельном случае малого спин-орбитального взаимодействия

$$c_{11}, c_{22} \rightarrow 1; \quad c_{12}, c_{21} \rightarrow 0; \quad b_{11}, b_{22} \rightarrow 1; \quad b_{12}, b_{21} \rightarrow 0.$$

Формулы (20.48) показывают, что при наличии спин-орбитального взаимодействия состояния атома нельзя характеризовать определен-

ными значениями L и S . Орбитальный момент и спин в отдельности не сохраняются. Так, состояние ${}^1S'_0$ является суперпозицией синглетного состояния с $L=0$ и триплетного с $L=1$. Для характеристики относительной величины электростатического и спин-орбитального взаимодействия удобно ввести безразмерный параметр $\chi = \frac{1}{5} \frac{\zeta_{np}}{F_2}$. Значениям $\chi \ll 1$ соответствуют малые отклонения от LS -связи. При $\chi \gg 1$ имеет место переход к jj -связи. Действительно, разлагая корни (20.43) и (20.45) по степеням $1/\chi$, легко получить формулы (20.37), причем

$$\begin{aligned} ({}^1S'_0) &\rightarrow \left(\frac{3}{2} \frac{3}{2}\right)_0, & ({}^3P'_2) &\rightarrow \left(\frac{3}{2} \frac{1}{2}\right)_2, \\ ({}^3P'_0) &\rightarrow \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)_0, & ({}^1D'_2) &\rightarrow \left(\frac{3}{2} \frac{3}{2}\right)_2, \\ ({}^3P'_1) &\rightarrow \left(\frac{3}{2} \frac{1}{2}\right)_1, \end{aligned} \quad (20.49)$$

Полная картина перехода от LS -связи к jj -связи показана на рис. 19.

При малых отклонениях от LS -связи ($\chi \ll 1$) коэффициенты в волновых функциях (20.48) можно представить в виде разложения по степеням χ

$$\begin{aligned} c_{11} = c_{22} &= 1 - \frac{1}{9} \chi^2 + \frac{2}{27} \chi^3 + \dots, \\ c_{21} = c_{12} &= \frac{1}{3} \sqrt{2} \chi \left(1 - \frac{1}{3} \chi - \frac{2}{9} \chi^2 + \dots \right), \\ b_{11} = b_{22} &= 1 - \frac{25}{144} \chi^2 - \frac{125}{864} \chi^3 + \dots, \\ b_{21} = b_{12} &= \frac{5}{12} \sqrt{2} \chi \left(1 + \frac{5}{12} \chi - \frac{25}{72} \chi^2 + \dots \right). \end{aligned} \quad (20.50)$$

Выше было показано, что в приближении LS -связи можно получить для относительных расстояний между термами ряд соотношений, не зависящих от слэтеровских параметров F^k и G^k . Аналогичным образом для ряда конфигураций и в случае связи промежуточного типа можно исключить параметры F^k , G^k и ζ_{np} (в данном случае F_2 и ζ_{np}) и выразить относительные расстояния между уровнями через безразмерные параметры, характеризующие относительную величину электростатического и спин-орбитального взаимодействия. В рассмотренном выше случае конфигурации p^2 , а также для конфигураций p^3 , p^4 таким параметром является χ . Зная из эксперимента относительное расположение уровней данного атома, можно определить величину χ и тем самым дать количественную оценку отклонений от LS -связи (или jj -связи). Одновременно можно определить коэффициенты в разложении волновых функций промежуточной связи по функциям Ψ_{LSJM} .

Это имеет большое значение для ряда приложений¹⁾. Отклонение от LS -связи характеризуется также величиной недиагональных матричных элементов $\langle L_1 S_1 J M | W | L_2 S_2 J M \rangle$, связывающих термы $L_1 S_1$ и $L_2 S_2$.

5. Связь типа jl . Связь типа jl реализуется, как правило, в тех случаях, когда оптический электрон находится в среднем на большом расстоянии от электронов атомного остатка. Именно при этом электростатическое взаимодействие оптического электрона с электронами

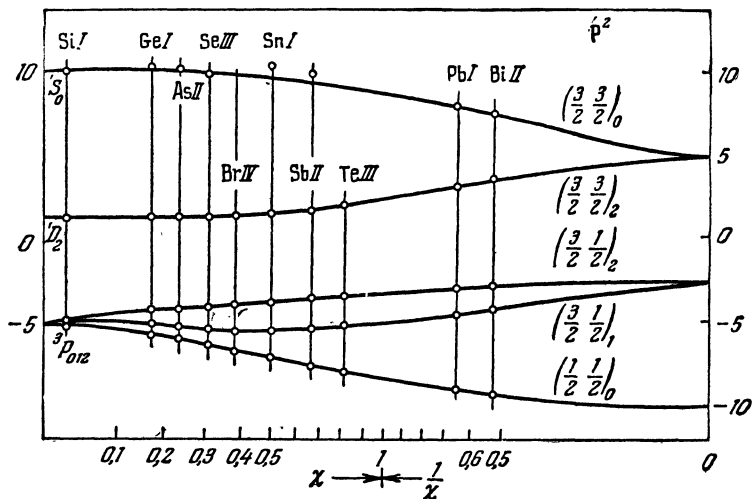


Рис. 19. Переход от LS -связи к jj -связи при увеличении Z для конфигурации p^2 .

атомного остатка может оказаться малым по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием электронов атомного остатка. Как раз такая ситуация встречается у инертных газов (см. § 10).

В приближении jl -связи уровни характеризуются квантовыми числами $\gamma S_1 L_1 j, l[K] J$. Такая характеристика, очевидно, имеет смысл только в том случае, если расстояние между двумя компонентами уровня $jlK J = K \pm \frac{1}{2}$ значительно меньше расстояний между различными K -уровнями. Условием этого является малость спин-орбитального взаимодействия оптического электрона, а также малость обменных членов в электростатическом взаимодействии. Второе условие связано с тем, что обменное взаимодействие зависит от взаимной ориентации момента K и спина оптического электрона.

¹⁾ См., например, сборник работ «Физические процессы в газовых туманностях», ИЛ, 1948, глава XI, где подробно исследуются конфигурации p^2 , p^3 , p^4 .

Отмеченное обстоятельство позволяет при расчете электростатического расщепления уровней S_1L_1jLK и S_1L_1jLK' опустить обменные члены. Поэтому для двухэлектронной конфигурации ll'

$$\langle slj, l'K \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| slj, l'K \rangle \approx \sum_k f_k F^k, \quad (20.51)$$

$$f_k = \langle s_1l_1j_1, l'_2K | C_1^k C_2^k | s_1l_1j_1, l'_2K \rangle = \\ = (-1)^{j+l'-K} \langle slj || C^k || slj \rangle \langle l' || C^k || l' \rangle W(jl'jl'; Kk). \quad (20.52)$$

Формула (20.52) охватывает практически наиболее важный случай инертных газов. В этом случае взаимодействие l' электрона с почти заполненной оболочкой p^5 имеет вид

$$\langle W(p^5l') \rangle = F_0 + f_2 F^2, \quad (20.53)$$

причем в соответствии с общим правилом, установленным в § 18,

$$f_2(p^5l') = -f_2(pl'). \quad (20.54)$$

При вычислении спин-орбитального расщепления уровня γS_1L_1jLK можно исходить из выражения (19.28) для оператора спин-орбитального взаимодействия. В данном случае среднее значение первого члена в (19.28) по состоянию γS_1L_1jLK

$$A_1 \frac{1}{2} \left\{ j(j+1) - L_1(L_1+1) - S_1(S_1+1) \right\}$$

не зависит от ориентации момента j относительно моментов l, K, s , и поэтому этот член можно опустить. Таким образом,

$$\langle \gamma S_1L_1jL[K] sJM | W | \gamma S_1L_1jL[K] sJM \rangle = \\ = \zeta_{nl} \langle \gamma j l_N [K] s_N J M | l_N s_N | \gamma j l_N [K] s_N J M \rangle = \\ = \zeta_{nl} (-1)^{K+s-j} (jLK || l || jLK) (s || s || s) W(KsKs; J1). \quad (20.55)$$

Используя (14.72) и подставляя соответствующие выражения для приведенных матричных элементов l и s , получаем

$$\langle \gamma j l [K] sJM | W | \gamma j l [K] sJM \rangle = \\ = \zeta_{nl} \frac{K(K+1) + l(l+1) - j(j+1)}{2K(K+1)} \frac{1}{2} \left\{ J(J+1) - K(K+1) - \frac{3}{4} \right\}. \quad (20.56)$$

Вообще говоря, спин-орбитальное взаимодействие надо учитывать совместно с обменной частью электростатического взаимодействия. Такие расчеты, однако, нигде нам в дальнейшем не понадобятся, поэтому подробнее на этом вопросе мы останавливаться не будем. Рассмотрим в заключение, каким образом совершается переход от связей типа LS и jj к jl -связи. Особенно простым является преобразование от jj -связи к jl -связи, так как при таком преобразовании

достаточно изменить порядок сложения трех моментов. При переходе от LS -связи к jl -связи надо дважды поменять порядок сложения трех моментов. Используя общие формулы § 13, получаем

$$(j, l' s' j' J | j l' [K] s J) = (-1)^{j' - s - l'} (j, s l' j' J | j l' [K] s J) = \\ = \sqrt{(2j' + 1)(2K + 1)} W(s l' J j; j' K), \quad (20.57)$$

$$(S_1 s [S] L_1 l' [L] J | S_1 L_1 j l' [K] s J) = \\ = (-1)^{L+S-J+L_1+S_1-J} (L_1 l' [L] S_1 s [S] J | L_1 S_1 j l' [K] s J) = \\ = \sqrt{(2j + 1)(2L + 1)(2S + 1)(2K + 1)} W(s L_1 K l'; j L) W(S L S_1 K; J s). \quad (20.58)$$

6. Экспериментальные данные. Качественное представление о том, насколько хорошо система уровней соответствует приближению LS -связи, можно получить, сопоставляя величину тонкого расщепления термов с разностями термов. Такое сопоставление возможно, конечно, только в тех случаях, когда отклонения от LS -связи невелики. Для получения каких-либо количественных характеристик типа связи необходимо провести совместный расчет электростатического и спин-орбитального расщепления. Такой расчет был проведен выше для конфигурации p^2 . В этом случае относительная величина электростатического и спин-орбитального взаимодействия характеризуется одним безразмерным параметром $\chi = \frac{1}{5} \frac{\zeta_{nl}}{F_2}$. Для LS -связи $\chi \rightarrow 0$; для jj -связи $\chi \rightarrow \infty$.

Сравнение экспериментальных значений уровней энергии с расчетными позволяет определить параметр χ и тем самым дать количественную характеристику типа связи.

Этот вопрос был подробно исследован для ряда атомов и ионов с основными конфигурациями p^2 , p^3 , p^4 ¹⁾. На рис. 19, 20, 21 приводятся расчетные значения расщепления уровней как функции параметра χ и экспериментальные данные. Значения χ , полученные из сопоставления теории и эксперимента, сведены в таблицы 63—65. Эти данные показывают, что параметр χ монотонно возрастает с увеличением Z . Для атомов начала периодической системы схема LS -связи обеспечивает достаточно хорошее приближение. Для тяжелых атомов, таких как Pb, Bi, отступления от LS -связи настолько велики, что классификация уровней в терминах LS -связи становится условной. Такого же типа закономерность наблюдается и для атомов других изоэлектронных последовательностей [К. Ш.]. Чем больше Z , тем больше нарушается LS -связь.

¹⁾ Н. А. Робинсон, G. H. Shortly, Phys. Rev. 52, 713, 1937.

Для элементов главных групп периодической системы зависимость типа связи от Z примерно такая же, как и в рассмотренном

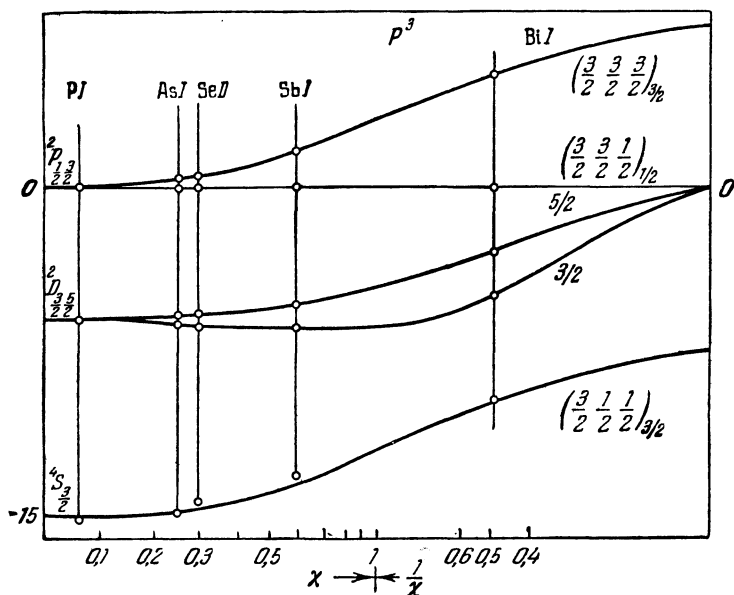


Рис. 20. Переход от LS -связи к jj -связи при увеличении Z для конфигурации p^3 .

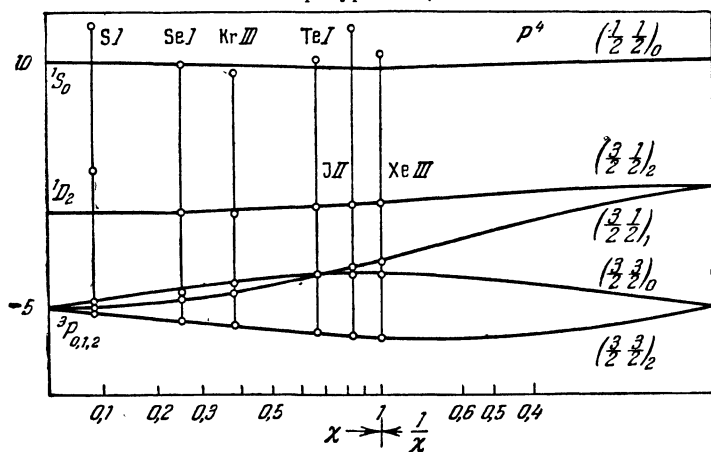


Рис. 21. Переход от LS -связи к jj -связи при увеличении Z для конфигурации p^4 .

выше случае конфигурации p^n . Аналогичная ситуация имеет место и для элементов промежуточных групп.

Таблица 63

Экспериментальные значения параметров χ , F_2 и ζ_p для конфигураций p^2

	χ	$F_2, \text{см}^{-1}$	$\zeta_p, \text{см}^{-1}$		χ	$F_2, \text{см}^{-1}$	$\zeta_p, \text{см}^{-1}$
$2p^2$				$4p^2$			
Cl I	0,0032	1694	27,1	Ge I	0,184	1000	924
N II	0,0067	2537	85,0	As II	0,248	1340	1660
O III	0,0120	3354	201	Se III	0,318	1600	2550
F IV	0,0204	3970	405	Br IV	0,395	2050	4050
Na VI	0,0122	5826	1230	$5p^2$			
Mg VII	0,0593	6554	1940	Sn I	0,510	875	2230
Al VIII	0,0728	7282	2650	Sb II	0,661	1120	3700
$3p^2$				Te III	0,815	1320	5370
Si I	0,029	1020	148	$6p^2$			
P II	0,044	1430	314	Pb I	1,583	921	7290
S III	0,062	1790	555	Bi II	1,975	1168	11540
Cl IV	0,083	2130	885				
Ar V	0,108	2470	1330				
K VI	0,137	2800	1920				
Ca VII	0,170	3120	2650				

Таблица 64

Экспериментальные значения параметров χ , F_2 и ζ_p для конфигураций p^3

	χ	$F_2, \text{см}^{-1}$	$\zeta_p, \text{см}^{-1}$		χ	$F_2, \text{см}^{-1}$	$\zeta_p, \text{см}^{-1}$
$3p^3$				$4p^3$			
P I	0,056	1220	343	As I	0,240	1210	1450
S II	0,067	1610	538	Se II	0,300	1540	2310
Cl III	0,085	1940	825	$5p^3$			
Ar IV	0,108	2270	1230	Sb I	0,598	1080	3230
K V	0,136	2580	1760	$6p^3$			
Ca VI	0,169	2890	2440	Bi I	2,05	990	10100
Sc VII	0,210	3190	3340				

Для атомов группы железа приближение LS -связи оказывается достаточно хорошим. Для атомов группы палладия отступления от LS -связи увеличиваются, но все же не настолько, чтобы сделать это приближение совсем неприменимым. Для атомов группы платины спин-орбитальное взаимодействие настолько велико, что имеет место промежуточный тип связи.

Таблица 65

Экспериментальные значения параметров χ , F_2 и ζ_p для конфигураций p^4

	χ	$F_2, \text{см}^{-1}$	$\zeta_p, \text{см}^{-1}$		χ	$F_2, \text{см}^{-1}$	$\zeta_p, \text{см}^{-1}$
$2p^4$							
O I	0,015	1990	150	Ca V	0,164	2770	2270
F II	0,025	2670	330	Sc VI	0,202	3070	3100
Ne III	0,036	3320	600	Ti VII	0,247	3370	4160
Na IV	0,053	3960	1050	V VIII	0,290	3670	5320
Mg V	0,075	4590	1720	Cr IX	0,350	3980	6950
Al VI	0,100	5230	2620	Mn X	0,413	4240	8760
Si VII	0,129	5870	3840	Fe XI	0,484	4510	10910
P VIII	0,166	6480	5370				
Cl X	0,262	7600	9950	$4p^4$			
				Se I	0,258	1410	1821
				Kr III	0,402	1980	3980
$3p^4$				$5p^4$			
S I	0,071	1090	386	Te I	0,682	1160	3970
Cl II	0,087	1540	670	Y II	0,844	1360	5760
Ar III	0,108	1980	1070	Xe III	1,014	1530	7780
K IV	0,134	2370	1590				

В таблицах 63—65 приводятся также определенные из экспериментальных данных значения параметров F_2 и ζ_p . Величина F_2 растет линейно с увеличением Z , тогда как $\zeta_p \propto (Z - \sigma)^4$, где σ — экранировочная постоянная. Таким образом, относительная роль спин-орбитального взаимодействия очень быстро возрастает с увеличением Z .

Особое место занимают атомы инертных газов и редких земель. В первом случае имеет место связь типа jl . Как уже отмечалось выше, этот тип связи характерен также для сильно возбужденных состояний ряда других атомов. В случае редких земель ситуация еще окончательно неясна, так как до сих пор для ряда атомов отождествлено и классифицировано очень небольшое число уровней. Вместе с тем известны случаи, когда уровни конфигураций $f^n l$ и $f^n l'$ хорошо укладываются в схему $J_1 j$ - и $J_1 J_{II}$ -связей, где J_1 — полный момент группы f^n , J_{II} — полный момент группы l' .

Примером такого типа являются уровни конфигурации $f^{13}6s6pYb II$, приводимые на рис. 22¹⁾. Нижние уровни рассматриваемой конфигурации соответствуют состоянию ${}^2F_{7/2}$ группы f^{13} . Поскольку для конфигурации sp возможны состояния ${}^3P_{0,1,2}$ и 1P_1 в случае $J_1 J_{II}$

¹⁾ G. R a s a h, Proc. Rydberg Cent. Conf. of Atomic Spectroscopy, Avd. 2, Bd. 50, № 21, 1954.

связи, надо ожидать следующую группировку уровней:

$$f^{13} 2F_{\frac{7}{2}} \text{ sp } 3P_0, \quad J = \frac{7}{2} \quad 1 \text{ уровень}$$

$$f^{13} 2F_{\frac{7}{2}} \text{ sp } 3P_1, \quad J = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2} \quad 3 \text{ уровня}$$

$$f^{13} 2F_{\frac{7}{2}} \text{ sp } 3P_2, \quad J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2};$$

$$\frac{7}{2}; \frac{9}{2}, \frac{11}{2} \quad 5 \text{ уровней}$$

$$f^{13} 2F_{\frac{7}{2}} \text{ sp } 1P_1, \quad J = \frac{5}{2}; \frac{7}{2}; \frac{9}{2}$$

3 уровня.

Именно такое взаиморасположение характерно для уровней, показанных на рис. 22. Верхние уровни рис. 22 соответствуют состоянию $2F_{\frac{5}{2}}$ группы f^{13} .

Эти уровни также хорошо укладываются в схему $J_1 J_{II}$ -связи:

$$f^{13} 2F_{\frac{5}{2}} \text{ sp } 3P_0, \quad J = \frac{5}{2} \quad 1 \text{ уровень}$$

$$f^{13} 2F_{\frac{5}{2}} \text{ sp } 3P_1, \quad J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$$

3 уровня

$$f^{13} 2F_{\frac{5}{2}} \text{ sp } 3P_2, \quad J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2} \quad 5 \text{ уровней}$$

$$f^{13} 2F_{\frac{5}{2}} \text{ sp } 1P_1, \quad J = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2} \quad 3 \text{ уровня.}$$

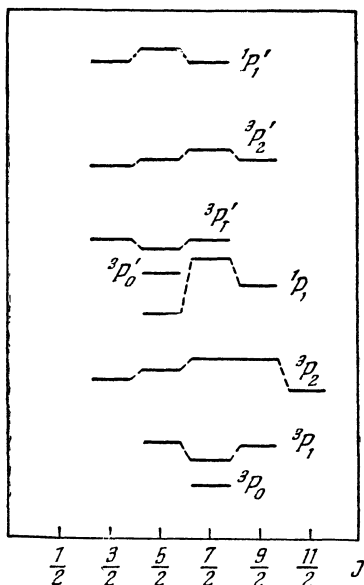


Рис. 22. Уровни конфигурации $f^{13} 6s6p \text{ Yb II}$.

В этом случае, правда, положение двух уровней остается неизвестным.

Выше уже отмечалось, что для атомов конца периодической системы характерна связь промежуточного типа, в ряде случаев более близкая к jj -связи, чем к LS -связи.

В качестве примера приведем результаты расчета уровней конфигураций d^2 , ds и fp Th III¹).

В таблицах 66, 67 приводятся квадраты модулей коэффициентов разложения волновых функций состояний, полученных диагонализацией полной матрицы электростатического и спин-орбитального

¹) G. R а с а h, Physica 16, 661, 1950.

Таблица 66
 Квадраты модулей коэффициентов разложения волновых функций конфигураций d^2 , ds и s^2 Th III
 по волновым функциям приближения LS- и jj -связей

Уровень	LS-связь							jj -связь					
	$d^2\ ^3F$	$d^2\ ^1D$	$ds\ ^3D$	$d^2\ ^3P$	$d^2\ ^1G$	$s^2\ ^1S$	$ds\ ^1D$	$d^2\ ^1S$	$\frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}\ \frac{3}{2}$	s^2	$\frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$
$d^2\ ^3F_4$	70,9				29,1					73,8			26,2
$d^2\ ^1G_4$	29,1				70,9					26,2			73,8
$d^2\ ^3F_3$	100,0				—					100,0			—
$ds\ ^3D_3$	—		100,0		—					—			—
$d^2\ ^3F_2$	69,5	23,6	0,4	1,6	—		4,9		93,7	0,9	3,6	—	100
$d^2\ ^1D_2$	26,4	29,2	13,3	6,9	—		24,2		0,6	50,5	35,2	—	0,1
$ds\ ^3D_2$	2,5	10,7	75,5	11,0	—		0,3		1,4	22,6	50,4	—	11,4
$d^2\ ^3P_2$	0,4	4,2	7,1	74,8	—		13,5		1,8	23,3	0,0	—	0,2
$ds\ ^1D_2$	1,2	32,3	3,7	5,7	—		57,1		2,5	2,7	10,8	—	54,3
$ds\ ^3D_1$	—	—	100,0	—	—		—		—	—	100,0	—	34,0
$d^2\ ^3P_1$	—	—	—	100,0	—		—		—	100,0	—	—	—
$d^2\ ^3P_0$	—	—	—	—	—	3,4	—	19,5	—	—	—	3,4	—
$s^2\ ^1S_0$	—	—	—	—	—	67,0	—	18,1	0,1	—	—	67,0	32,9
$d^2\ ^1S_0$	—	—	—	—	—	29,6	—	62,4	7,8	—	—	29,6	62,6

Таблица 67

Квадраты модулей коэффициентов разложения волновых функций конфигурации fp Th III по волновым функциям приближения LS - и jj -связей

Уровень	jj -связь				LS -связь					
	$\frac{5}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{7}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{5}{2} \frac{3}{2}$	$\frac{7}{2} \frac{3}{2}$	3G	1G	3F	1F	3D	1D
$\left(\frac{7}{2} \frac{3}{2}\right)_5$	—	—	—	100,0	100,0	—	—	—	—	—
$\left(\frac{7}{2} \frac{1}{2}\right)_4$	—	96,7	1,6	1,7	48,9	17,6	33,5	—	—	—
$\left(\frac{5}{2} \frac{3}{2}\right)_4$	—	0,6	88,3	11,1	50,5	24,7	24,8	—	—	—
$\left(\frac{7}{2} \frac{3}{2}\right)_4$	—	2,7	10,1	87,2	0,6	57,7	41,7	—	—	—
$\left(\frac{5}{2} \frac{1}{2}\right)_3$	99,4	0,0	0,5	0,1	66,4	—	7,9	24,7	1,0	—
$\left(\frac{7}{2} \frac{1}{2}\right)_3$	0,0	96,9	0,6	2,5	1,3	—	42,8	18,7	37,2	—
$\left(\frac{5}{2} \frac{3}{2}\right)_3$	0,5	0,4	98,1	1,0	31,2	—	37,0	29,0	2,8	—
$\left(\frac{7}{2} \frac{3}{2}\right)_3$	0,1	2,7	0,8	96,4	1,1	—	12,3	27,6	59,0	—
$\left(\frac{5}{2} \frac{1}{2}\right)_2$	96,3	—	3,2	0,5	—	—	63,4	—	15,5	21,1
$\left(\frac{5}{2} \frac{3}{2}\right)_2$	3,2	—	96,8	0,0	—	—	33,6	—	50,9	15,5
$\left(\frac{7}{2} \frac{3}{2}\right)_2$	0,5	—	0,0	99,5	—	—	3,0	—	33,6	63,4
$\left(\frac{5}{2} \frac{3}{2}\right)_1$	—	—	100,0	—	—	—	—	—	100	—

взаимодействия по функциям LS - и jj -связей. Параметры F^k , G^k и постоянные тонкой структуры определялись по экспериментальным значениям уровней энергии. Коэффициенты нормированы таким образом, что дают примесь соответствующего состояния в процентах. В случае чистой LS -связи, вклад одного из LS -термов равен 100% , вклад всех остальных — нулю. Аналогичным образом в случае чистой jj -связи все 100% приходится на одно определенное jj' -состояние.

Данные, приводимые в таблицах 66, 67, показывают, что для уровней конфигурации fp имеет место промежуточная связь, весьма близкая к jj -связи. Так, во второй строке таблицы на долю состояния $\left(\frac{7}{2} \frac{1}{2}\right)_4$ приходится $96,7\%$, тогда как при разложении по функциям LS -связи вклад трех термов 3G , 1G и 3F примерно одинаков. Во всех остальных случаях, за исключением 3 и 4 строки, отклонения от чистой jj -связи не превосходят 5% . В данном случае естественно классифицировать состояния в терминах jj -связи. Именно такая классификация приводится в первом столбце таблицы.

Уровням конфигураций d^2 и ds , как это следует из таблицы, соответствует связь промежуточного типа, далекая в равной мере как от LS -, так и от jj -связи. В этом случае для обозначения уровней используется терминология LS -связи.

7. Другие типы связей. Кроме рассмотренных выше типов связей — LS , jj и II и Jj возможен также ряд других. Рассмотрим в качестве примера электронные конфигурации, содержащие один сильно возбужденный электрон $n'l'$. Расстояние такого электрона до электронов атомного остатка в среднем много больше межэлектронных расстояний в атомном остатке. Пусть для атомного остатка имеет место LS -связь. Обозначим полный спин и полный орбитальный момент атомного остатка через S_0 , L_0 . Характер связи возбужденного электрона с атомным остатком в этом случае определяется относительной величиной спин-орбитального взаимодействия электронов атомного остатка W^0 , кулоновского и обменного взаимодействий электрона l' с остатком H' , $H'_{обм}$ и спин-орбитального взаимодействия для электрона l' $W'_{l'}$. В принципе возможны следующие типы связей:

$$\begin{array}{ll} LS: S_0 s [S] L_0 l' [L] J, & H'; H'_{обм} \gg W^0, W'_{l'}, \\ LS_0: S_0 L_0 l' [L] K s J, & H' \gg W^0 \gg H'_{обм}, W'_{l'}, \\ II: S_0 L_0 [J_0] l' [K] s J, & W^0 \gg H' \gg H'_{обм}, W'_{l'}, \\ Jj: S_0 L_0 [J_0] l' s [j'] J, & W^0 \gg H'; W'_{l'} \gg H', H'_{обм}. \end{array}$$

Если для атомного остатка имеет место jj -связь, то возможны два типа связи электрона l' с атомным остатком

$$\begin{array}{ll} J_0 l: J_0 l' [K] s J, & H' \gg W'_{l'}; H'_{обм}, \\ j j: J_0 l' s' [j'] J, & W'_{l'} \gg H'; H'_{обм}. \end{array}$$

Дополнительные, к рассмотренным ранее, типы связей LS_0 и J_0I могут реализоваться в целом ряде спектров¹⁾. Так, например, уровни конфигурации $2s2p4f$ С II хорошо укладываются в схему LS_0 -связи.

Связи типа LS_0 , II , Jj , J_0I и т. д. часто называют неоднородными связями²⁾.

§ 21. Метод самосогласованного поля Хартри — Фока³⁾

1. Приближенное вычисление уровней энергии и волновых функций. Выше, в §§ 17—20 мы интересовались исключительно относительным расположением уровней, поэтому не обсуждали вопросов, связанных с вычислением радиальных интегралов F^k , G^k и т. п., определяющих абсолютную величину расщепления. Эти вычисления, так же как и вычисления других энергетических параметров, в частности потенциалов ионизации, представляют интерес для целого ряда разделов теории атомных спектров. Найденные в результате таких расчетов волновые функции можно использовать при вычислении вероятностей радиационных переходов, эффективных сечений возбуждения и любых других характеристик атома. По существу именно в этом и состоит главная задача расчета многоэлектронных атомов, так как уровни энергии легко получить (причем с большой точностью) из эксперимента.

Выше уже отмечалось, что точное решение уравнения Шредингера возможно лишь для атома водорода и одноэлектронных ионов. Во всех остальных случаях необходимо пользоваться какими-либо приближенными методами. Обычно при вычислении энергии основываются на вариационном принципе. Как известно, уравнение Шредингера для стационарных состояний

$$H\Psi = E\Psi \quad (21.1)$$

может быть получено из вариационного принципа

$$\delta \int \Psi^* H\Psi d\tau = 0 \quad (21.2)$$

при дополнительном условии

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1. \quad (21.3)$$

¹⁾ Этот вопрос рассматривается в работе: А. М. Гутман, И. Б. Левинсон, *Астрономический журнал* 27, 86, 1960.

²⁾ И. Б. Левинсон, А. М. Гутман, *Труды АН Литовской ССР*, серия Б, 1 (24), 85, 95, 1961.

³⁾ Существует много различных методов построения приближенных волновых функций. Сколь-нибудь подробное обсуждение этих методов выходит за рамки настоящей книги. Поэтому ниже рассматривается (и то весьма кратко) лишь метод самосогласованного поля Хартри—Фока. Это связано с тем, что приближение самосогласованного поля использовалось выше в качестве нулевого приближения при анализе структуры атомных уровней. Кроме того, вывод уравнений Хартри—Фока является хорошей иллюстрацией эффективности «техники» Рака.

Рассматривая E как множитель Лагранжа в задаче об условном экстремуме $\int \Psi^* H \Psi d\tau$, получаем

$$\delta \left(\int \Psi^* H \Psi d\tau - E \int \Psi^* \Psi d\tau \right) = 0. \quad (21.4)$$

Выполнив варьирование по Ψ^* , находим

$$\int \delta \Psi^* [H \Psi - E \Psi] d\tau = 0,$$

откуда ввиду произвольности $\delta \Psi^*$ следует (21.1).

В наиболее простом случае двухэлектронного атома (гелий или гелиоподобные ионы) можно использовать какой-либо из прямых вариационных методов, например метод Ритца, или комбинацию вариационного метода с теорией возмущений. Вычисления такого типа начинаются с выбора некоторой пробной функции Ψ , которая задается в аналитической форме и зависит от ряда параметров. Именно по этим параметрам и проводится варьирование. Точность вычислений естественно сильно зависит от выбора пробной функции и числа варьируемых параметров. Классическим примером применения методов такого типа являются расчеты атома гелия¹⁾. Ряд расчетов был выполнен также для элементов первого и второго периода системы Менделеева²⁾.

С увеличением числа электронов в атоме расчетные трудности быстро возрастают, настолько, что для сложных атомов методы такого типа малоприменимы.

Для многоэлектронных атомов значительно более эффективным оказался метод самосогласованного поля. В этом методе класс варьируемых функций ограничивается только одним условием — искомая функция предполагается построенной из одноэлектронных. Никаких предположений об аналитическом виде искомого функций не делается. Эти функции находятся в результате численного интегрирования системы интегро-дифференциальных уравнений.

Система уравнений самосогласованного поля была получена В. А. Фоком из вариационного принципа. Уравнения Фока часто называют также уравнениями самосогласованного поля с обменом. Упрощенным вариантом этих уравнений являются уравнения Хартри.

В этом параграфе основное место будет уделено уравнениям самосогласованного поля Фока в одноконфигурационном приближении. При выводе этих уравнений мы будем использовать общие методы вычисления матричных элементов одноэлектронных и двухэлектронных симметричных операторов, изложенные в §§ 16—18. Всюду будут употребляться атомные единицы.

¹⁾ Подробный обзор приближенных методов и результатов расчета атома гелия см. в [Б. С.].

²⁾ По поводу этих расчетов см. Д. Хартри, Расчеты атомных структур, ИЛ, 1960.

2. Уравнения Фока в одноконфигурационном приближении.

Будем искать приближенное выражение для волновой функции Ψ многоэлектронного атома, предполагая, что эта функция построена из одноэлектронных функций

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (21.5)$$

соответствующих некоторой определенной электронной конфигурации, с учетом требования антисимметрии, и, кроме того, является собственной функцией операторов S^2 , S_z , L^2 , L_z , где L — полный орбитальный момент и S — полный спин атома. Радиальные функции будем предполагать ортонормированными. Для того, чтобы получить искомые уравнения для радиальных функций $P_{nl}(r)$, надо потребовать, чтобы функционал $\int \Psi^* H \Psi d\tau$ имел экстремум при дополнительных условиях

$$\int P_{nl}^*(r) P_{n'l}(r) dr = \delta_{nn'} \quad (21.6)$$

(в случае $l \neq l'$ ортогональность функций ψ_{nlm} , $\psi_{n'l'm'}$ обеспечивается ортогональностью угловых частей Y_{lm} , $Y_{l'm'}$). Это требование можно записать в виде

$$\delta \left\{ \int \Psi^* H \Psi d\tau - \sum_{lnn'} \lambda_{nl'n'l} \int P_{nl}^*(r) P_{n'l}(r) dr \right\} = 0, \quad (21.7)$$

причем варьирование должно проводиться по функциям P_{nl}^* . Параметры $\lambda_{nl'n'l}$ являются множителями Лагранжа. Поскольку вариации δP_{nl}^* и $\delta P_{n'l}$ независимы, (21.7) эквивалентно системе уравнений

$$\delta(P_{nl}^*) \left\{ \int \Psi^* H \Psi d\tau - \sum_{n'} \lambda_{nl'n'l} \int P_{nl}^*(r) P_{n'l}(r) dr \right\} = 0, \quad (21.8)$$

где $\delta(P_{nl}^*)$ означает варьирование по функциям P_{nl}^* . Число таких уравнений, очевидно, равно числу искоемых функций. Для того, чтобы выполнить варьирование, необходимо выразить в явном виде функционал $\int \Psi^* H \Psi d\tau$ через радиальные интегралы, содержащие функции P_{nl}^* . Эту задачу можно решить с помощью тех же методов, которые были использованы выше при вычислении матричных элементов электростатического взаимодействия электронов.

Нерелятивистский гамильтониан многоэлектронного атома в атомных единицах имеет вид

$$H = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i>k} \frac{1}{r_{ik}}. \quad (21.9)$$

Симметричный одноэлектронный оператор $\sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right)$ является скалярным оператором, т. е. неприводимым тензорным оператором

ранга 0. Учитывая это обстоятельство и используя общие формулы § 16, нетрудно получить (ср. с выводом формулы (18.20))

$$\int \Psi^* \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) \Psi d\tau = \\ = \sum_{nl} N_{nl} \int P_{nl}^* Y_{lm} \left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r} \right] P_{nl} Y_{lm} dr dO. \quad (21.10)$$

Суммирование в (21.10) проводится по всем одноэлектронным квантовым числам n, l ; N_{nl} означает число эквивалентных электронов в состоянии n, l . Поскольку

$$\Delta \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{l^2}{2r^2} \right\} \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \\ = \frac{1}{r} \left\{ \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} \right\} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

в (21.10) можно выполнить интегрирование по углам, после чего

$$\int \Psi^* \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) \Psi d\tau = \\ = \sum_{nl} N_{nl} \int P_{nl}^*(r) \mathcal{H}_l P_{nl}(r) dr = \sum_{nl} N_{nl} (\mathcal{H}_l)_{nl}, \quad (21.11)$$

где

$$\mathcal{H}_l = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r}. \quad (21.12)$$

Теперь остается выразить через радиальные интегралы член $\langle U \rangle = \int \Psi^* \sum_{i>k} \frac{1}{r_{ik}} \Psi d\tau$. Вычислению $\langle U \rangle$ с помощью функции Ψ рассматриваемого типа были посвящены §§ 17, 18. В этих параграфах было показано, что в самом общем случае электронной конфигурации $(nl)^N, (n'l')^{N'}, (n''l'')^{N''}, \dots$, содержащей несколько групп эквивалентных электронов (в том числе заполненные оболочки), $\langle U \rangle$ можно записать в виде

$$\langle U \rangle = \int \Psi^* \sum_{i>k} \frac{1}{r_{ik}} \Psi d\tau = \sum_{nl} \sum_x f_x(nl) F^x(nlnl) + \\ + \frac{1}{2} \sum'_{nl n'l'} \left\{ \sum_x \alpha_x(nln'l') F^x(nln'l') - \sum_x \beta_x(nln'l') G^x(nln'l') \right\}, \quad (21.13)$$

где

$$F^x(nl; n'l') = \int P_{nl}^*(r) P_{n'l'}^*(r') \frac{r^{x <}}{r^{x+1}} P_{nl}(r) P_{n'l'}(r') dr dr'. \quad (21.14)$$

$$G^x(nl; n'l') = \int P_{nl}^*(r) P_{n'l'}^*(r') \frac{r^{x <}}{r^{x+1}} P_{nl}(r') P_{n'l'}(r) dr dr' \quad (21.15)$$

(ср. формулы (17.22), (17.23)) и штрих у знака второй суммы означает, что $(nl) \neq (n'l')$.

Первой суммой в (21.13) определяется взаимодействие электронов внутри каждой из групп $(nl)^N, (n'l')^N, \dots$; второй суммой — взаимодействие электронов разных групп.

Теперь уже не представляет труда выполнить варьирование по функции P_{nl}^*

$$\begin{aligned} \delta(P_{nl}^*) \left\{ \int \Psi^* H \Psi d\tau - \sum_{n'} \lambda_{nl n'l'} \int P_{nl}^*(r) P_{n'l'}(r) dr \right\} = \\ = \int \delta P_{nl}^* \left\{ N_{nl} \mathcal{H}_l P_{nl}(r) + 2 \sum_x f_x(nl) \int P_{nl}^*(r') \frac{r_{<}^x}{r_{>}^{x+1}} P_{nl}(r') dr' P_{nl}(r) + \right. \\ + \sum_{n'l'} \sum_x \alpha_x(nl n'l') \int P_{n'l'}^*(r') \frac{r_{<}^x}{r_{>}^{x+1}} P_{n'l'}(r') dr' P_{nl}(r) - \\ - \sum_{n'l'} \sum_x \beta_x(nl n'l') \int P_{n'l'}^*(r') \frac{r_{<}^x}{r_{>}^{x+1}} P_{nl}(r') dr' P_{n'l'}(r) - \\ \left. - \sum_{n'} \lambda_{nl n'l'} P_{nl}(r) \right\} dr. \quad (21.16) \end{aligned}$$

Приравнявая нулю коэффициент при δP_{nl}^* и вводя обозначения

$$y_{n'l', nl}^x(r) = \int P_{n'l'}(r') \frac{r_{<}^x}{r_{>}^{x+1}} P_{nl}(r') dr', \quad (21.17)$$

$$\varepsilon_{nl} = \frac{1}{N_{nl}} \lambda_{nl nl}, \quad (21.18)$$

$$\varepsilon_{nl n'l'} = \frac{1}{N_{nl}} \lambda_{nl n'l'}, \quad (21.19)$$

получим систему интегро-дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + \frac{2}{N_{nl}} \sum_x f_x(nl) y_{nl, nl}^x(r) + \right. \\ + \frac{1}{N_{nl}} \sum_{n'l'} \sum_x \alpha_x(nl, n'l') y_{n'l', n'l'}^x(r) - \varepsilon_{nl} \left. \right\} P_{nl}(r) - \\ - \frac{1}{N_{nl}} \sum_{n'l'} \sum_x \beta_x(nl; n'l') y_{n'l', nl}^x(r) P_{n'l'}(r) - \sum_{n'} \varepsilon_{nl, n'l'} P_{n'l'}(r) = 0. \quad (21.20) \end{aligned}$$

Эта система и является системой интегро-дифференциальных уравнений самосогласованного поля Фока в одноконфигурационном приближении. Решение этой системы можно найти лишь в результате численного интегрирования.

Если в (21.20) опустить все члены, содержащие интегралы $y^*(r)$, а также недиагональные параметры $\epsilon_{nl'n'l}$, то мы получим радиальное уравнение для электрона в кулоновском поле $-\frac{Z}{r}$. Потенциалами $f_x y_{nl'n'l}^*(r)$, $\alpha_x y_{n'l'n'l}^*(r)$ и $\beta_x y_{n'l'n'l}^*(r)$ определяется усредненное по углам взаимодействие электронов оболочки nl с остальными электронами той же оболочки и с электронами всех других оболочек. Это взаимодействие включает как обычное электростатическое, так и обменное взаимодействие.

В общем случае коэффициенты f_x , α_x , β_x зависят не только от квантовых чисел nl , но и от всей совокупности квантовых чисел γ , определяющих рассматриваемый уровень атома. В частности, они зависят от S и L . Таким образом, разным термам одной и той же электронной конфигурации соответствуют различные уравнения (21.10) и, следовательно, различные радиальные функции P_{nl} , $P_{n'l'}$, ... Поэтому правильнее было бы изменить обозначения, снабдив радиальные функции и потенциалы индексом γ . Ниже мы сохраним обозначения, принятые в (21.20), но будем помнить, что эта система уравнений соответствует некоторому определенному значению γ .

В связи со сказанным надо отметить, что радиальные функции P_{nl} для двух разных термов одной и той же конфигурации, вообще говоря, неортономированы, так как они находятся в результате решения различных систем уравнений. Коэффициенты f_x , α_x и β_x вычисляются с помощью формул, полученных в §§ 17, 18. Приведем для удобства ряд наиболее часто встречающихся формул.

Для незаполненной оболочки l^N при $\kappa=0$ $f_0 = \frac{N(N-1)}{2}$,

$$\frac{2}{N} f_x = \frac{(l \| C^x \| l)^2}{(2l+1)} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{N} \frac{2l+1}{2l+1} \sum_{\gamma'l'} |(\gamma SL \| U^x \| \gamma' SL')|^2 - 1 \right\}, \quad \kappa = 2l, 2l-2, \dots \quad (21.21)$$

Приведенные матричные элементы U содержатся в таблицах 35—42. Для заполненной оболочки l^N ($N=2(2l+1)$)

$$\frac{2}{N} f_x = \frac{(l \| C^x \| l)^2}{(2l+1)} \{(4l+2)\delta_{x_0} - 1\}, \quad \kappa = 2l, 2l-2, \dots, 0. \quad (21.22)$$

Для взаимодействия незаполненной оболочки l^N с заполненной $(l')^{N'}$ ($N'=2(2l'+1)$)

$$\alpha_x = NN'\delta_{x_0} = N2(2l'+1)\delta_{x_0}, \quad (21.23)$$

$$\beta_x = \frac{N}{2l+1} (l \| C^x \| l')^2, \quad \kappa = l+l', l+l'-2, \dots \quad (21.24)$$

Если оболочка l^N тоже заполнена ($N=2(2l+1)$), то

$$\alpha_x = 4(2l+1)(2l'+1)\delta_{x_0}; \quad \beta_x = 2(l \| C^x \| l')^2. \quad (21.25)$$

Недиагональные параметры $\epsilon_{nl n'l}$ подбираются в процессе решения уравнения так, чтобы обеспечить ортогональность функций P_{nl} , $P_{n'l}$. В некоторых случаях (при максимальных значениях S и L , допустимых в данной конфигурации) можно принять, что эти параметры равны нулю. Отметим, что в принципе требование ортогональности радиальных функций P_{nl} и $P_{n'l}$ не является обязательным. Можно было бы не накладывать условий (21.6), но тогда при выводе системы уравнений пришлось бы учитывать возможную неортогональность радиальных функций.

Часто в конкретных расчетах идут на возможное ухудшение точности, опуская в уравнениях все члены, содержащие недиагональные параметры $\epsilon_{nl n'l}$ ¹⁾.

Диагональные параметры ϵ_{nl} определяются в процессе решения как собственные значения задачи. Обсудим физический смысл этих параметров. Помножив уравнение (21.20) на $P_{nl}(r)$ и проинтегрировав по dr , получим

$$\epsilon_{nl} = (\mathcal{H}_l)_{nl} + \frac{2}{N_{nl}} \sum_x f_x(nl) F^x(nl nl) + \frac{1}{N_{nl}} \sum_{n'l'} \sum_x \alpha_x(nl n'l') F^x(nl, n'l') - \\ - \frac{1}{N_{nl}} \sum_{n'l'} \sum_x \beta_x(nl, n'l') G^x(nl n'l'). \quad (21.26)$$

Предположим для простоты, что оболочка nl является единственной незаполненной оболочкой атома, тогда

$$\frac{1}{N_{nl}} \alpha_x = 2(2l' + 1) \delta_{x0}, \quad \frac{1}{N_{nl}} \beta_x = \frac{(l \| C^x \| l')^2}{2l + 1}$$

и

$$\epsilon_{nl} = (\mathcal{H}_l)_{nl} + \frac{2}{N_{nl}} \sum_x f_x(nl) F^x(nl nl) + \sum_{n'l'} 2(2l' + 1) F^0(nl, n'l) - \\ - \sum_{n'l'} \sum_x \frac{(l \| C^x \| l')^2}{2l + 1} G^x(nl, n'l'). \quad (21.27)$$

Сравним это выражение с разностью

$$\Delta E = E_a(\gamma_0 l^N \gamma SL) - \sum_{\gamma_1 S_1 L_1} |G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{iSL}|^2 E'_i(\gamma_0 l^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1), \quad (21.28)$$

где

$$E_a(\gamma_0 l^N \gamma SL) = \int \Psi_{\gamma SL}^* (\gamma_0 l^N) H_a \Psi_{\gamma SL} (\gamma_0 l^N) d\tau, \quad (21.29)$$

$$E'_i(\gamma_0 l^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1) = \int \Psi_{\gamma_1 S_1 L_1}^* (\gamma_0 l^{N-1}) H_i \Psi_{\gamma_1 S_1 L_1} (\gamma_0 l^{N-1}) d\tau, \quad (21.30)$$

¹⁾ См. по этому поводу цитированную выше книгу Д. Хартри.

H_a — гамильтониан атома, H_i — гамильтониан иона, $\Psi_{\gamma SL}(\gamma_0 l^N)$ — собственная волновая функция уравнения Фока для атома, а $\Psi_{\gamma_1 S_1 L_1}(\gamma_0 l^{N-1})$ — волновая функция иона, построенная из тех же радиальных функций $P_{nl}, P_{n'l'}, \dots$, что и волновая функция $\Psi_{\gamma SL}(\gamma_0 l^N)$.

Учитывая (21.11), (21.13), а также соотношение

$$\sum_{\gamma_1 S_1 L_1} |G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL}|^2 = 1$$

для генеалогических коэффициентов и подставляя α_x и β_x из (21.23), (21.24), получим

$$\begin{aligned} \Delta E = & (\mathcal{H}_l)_{nl} + \langle l^N \gamma SL \left| \sum_{i>k}^N \frac{1}{r_{ik}} \right| l^N \gamma SL \rangle - \\ & - \sum_{\gamma_1 S_1 L_1} |G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL}|^2 \langle l^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1 \left| \sum_{i>k}^{N-1} \frac{1}{r_{ik}} \right| l^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1 \rangle + \\ & + \sum_{n'l'} 2(2l'+1) F^0(nl n'l') - \sum_{n'l'} \sum_x \frac{(l \| C^x \| l')^2}{(2l'+1)} G^x(nl n'l'). \end{aligned} \quad (21.31)$$

Однако из формулы (16.44) следует, что

$$\begin{aligned} & \sum_{\gamma_1 S_1 L_1} |G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL}|^2 \langle l^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1 \left| \sum_{i>k}^{N-1} \frac{1}{r_{ik}} \right| l^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1 \rangle = \\ & = \left(1 - \frac{2}{N}\right) \langle l^N \gamma SL \left| \sum_{i>k}^N \frac{1}{r_{ik}} \right| l^N \gamma SL \rangle = \left(1 - \frac{2}{N}\right) \sum_x f_x(nl) F^x(nl nl). \end{aligned} \quad (21.32)$$

Таким образом,

$$\varepsilon_{nl} = E_a(\gamma_0 l^N \gamma SL) - \sum_{\gamma_1 S_1 L_1} |G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL}|^2 E_i'(\gamma_0 l^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1). \quad (21.33)$$

Можно показать, что эта формула справедлива и в общем случае электронной конфигурации, содержащей несколько незаполненных оболочек. В случаях $N_{nl}=1$, $N_{nl}=2$ и $N_{nl}=2(2l+1)$, т. е. для одного электрона nl , двух эквивалентных электронов nl и заполненной оболочки, имеется всего один исходный терм и

$$\varepsilon_{nl} = E_a - E_i'. \quad (21.34)$$

Согласно (21.34) энергетический параметр ε_{nl} равен разности энергий атома и иона, если обе эти величины вычисляются с помощью одних и тех же атомных радиальных функций. Можно также сказать, что E_i' есть энергия «замороженного иона», распределение электронов в котором осталось таким же, как было в атоме до удаления электрона nl . Очевидно, что E_i' больше энергии E_i истинного иона («незамороженного»), вычисленной с помощью уравнений Фока.

Следовательно,

$$\varepsilon_{nl} = E_a - E_i' = I_{nl} + \Delta\varepsilon, \quad (21.35)$$

где $I_{nl} = E_a - E_i$ есть потенциал ионизации электрона nl и

$$\Delta\varepsilon = E_i - E_i', \quad (21.36)$$

причем $\Delta\varepsilon < 0$ и $|\varepsilon_{nl}| > |I_{nl}|$.

В общем случае (21.33) ε_{nl} есть разность между энергией атома и энергией «замороженного иона», усредненной по всем возможным термам последнего. Если ввести средний (в смысле (21.33) потенциал ионизации \bar{I}_{nl} , то

$$\varepsilon_{nl} = \bar{I}_{nl} + \Delta\varepsilon, \quad \Delta\varepsilon = \bar{E}_i - \bar{E}_i' < 0.$$

3. Примеры на вывод уравнений Фока. Система уравнений (21.20) применима к любому многоэлектронному атому. Для того чтобы написать эту систему для какого-либо конкретного случая, достаточно вычислить коэффициенты f_x , α_x , β_x . Эта задача решается с помощью формул (21.21)—(21.35) и формул §§ 17, 18.

Рассмотрим в качестве примера основную конфигурацию атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$. Этой конфигурации соответствует три терма 4S (основной), 2P и 2D .

Для оболочки $(1s)^2$, $(2s)^2$

$$\frac{2}{N_{ns}} f_0 = 1, \quad f_x \neq 0 = 0.$$

Для оболочки $2p^3$

$$\frac{2}{N_{2p}} f_0 = 2, \quad \frac{2}{N_{2p}} f_2 ({}^4S) = -\frac{2}{5}, \quad \frac{2}{N_{2p}} f_2 ({}^2P) = 0, \quad \frac{2}{N_{2p}} f_2 ({}^2D) = -\frac{4}{25}.$$

Для взаимодействия оболочек $(1s)^2$, $(2s)^2$

$$\alpha_0 = 4, \quad \beta_0 = 2.$$

Для взаимодействия оболочек $(1s)^2$, $(2p)^3$ и $(2s)^2$, $(2p)^3$

$$\alpha_0 = 6, \quad \beta_1 = 1.$$

Выпишем систему уравнений (21.20) для терма 4S . Оболочка $(1s)^2$:

$$\left\{ \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2r^2} - \frac{7}{r} + y_{1s1s}^0(r) + 2y_{2s2s}^0(r) + 3y_{2p2p}^0(r) - \varepsilon_{1s} \} P_{1s}(r) - \\ & - \left\{ y_{2s1s}^0(r) + \varepsilon_{1s2s} \right\} P_{2s}(r) - \frac{1}{2} y_{2p1s}^1(r) P_{2p}(r) = 0. \end{aligned} \right.$$

Оболочка $(2s)^2$:

$$\left\{ \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2r^2} - \frac{7}{r} + y_{2s2s}^0(r) + 2y_{1s1s}^0(r) + 3y_{2p2p}^0(r) - \varepsilon_{2s} \} P_{2s}(r) - \\ & - \left\{ y_{1s2s}^0(r) + \varepsilon_{2s1s} \right\} P_{1s}(r) - \frac{1}{2} y_{2p2s}^1(r) P_{2p}(r) = 0. \end{aligned} \right. \quad (21.37)$$

Оболочка $(2p)^3$:

$$\left\{ \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r^2} - \frac{7}{r} + 2y_{2p2p}^0(r) - \frac{2}{5} y_{2p2p}^2(r) + 2y_{1s1s}^0(r) + \\ & + 2y_{2s2s}^0(r) - \varepsilon_{2p} \} P_{2p}(r) - \frac{1}{3} y_{1s2p}^1(r) P_{1s}(r) - \frac{1}{3} y_{2s2p}^1(r) P_{2s}(r) = 0. \end{aligned} \right.$$

Системы уравнений для термов 2P и 2D будут отличаться от (21.37) лишь третьим уравнением, так как коэффициенты f_x , α_x , β_x в первых двух уравнениях не зависят от S и L . Выпишем поэтому только третье уравнение системы.

Для терма 2P

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r^2} - \frac{7}{r} + 2y_{2p2p}^0(r) + 2y_{1s1s}^0(r) + 2y_{2s2s}^0(r) - \right. \\ \left. - \varepsilon_{2p} \right\} P_{2p}(r) - \frac{1}{3} y_{1s2p}^1(r) P_{1s}(r) = 0. \quad (21.38)$$

Для терма 2D

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r^2} - \frac{7}{r} + 2y_{2p2p}^0(r) - \frac{4}{25} y_{2p2p}^2(r) + 2y_{1s1s}^0(r) + \right. \\ \left. + 2y_{2s2s}^0(r) - \varepsilon_{2p} \right\} P_{2p}(r) - \frac{1}{3} y_{1s2p}^1(r) P_{1s}(r) - \frac{1}{3} y_{2s2p}^1(r) P_{2s}(r) = 0. \quad (21.39)$$

4. Уравнения Хартри. Если в уравнениях (21.20) пренебречь обменными членами, мультипольными взаимодействиями, которые имеют примерно тот же порядок величины, и недиагональными параметрами $\varepsilon_{nl'n'l}$, то эти уравнения примут вид

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + (N_{nl} - 1) y_{nl'nl}^0(r) + 2N_{nl} \sum_{n'l'}' N_{n'l'} y_{n'l'n'l}^l(r) - \right. \\ \left. - \varepsilon_{nl} \right\} P_{nl}(r) = 0. \quad (21.40)$$

Каждое из этих уравнений представляет собой радиальное уравнение для электрона в самосогласованном центрально-симметрическом поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами атома. Система уравнений (21.40) была предложена Хартри, который основывался на наглядном представлении о самосогласовании взаимодействия электронов. Эти уравнения часто называют уравнениями самосогласованного поля без обмена. Надо подчеркнуть, что уравнения Хартри отличаются от уравнений Фока не только тем, что в них не учитывается обменное взаимодействие. Уравнения (21.40) не содержат мультипольного взаимодействия, поэтому эти уравнения одинаковы для всех термов рассматриваемой конфигурации.

Уравнения Хартри значительно проще уравнений Фока, поэтому часто эти уравнения используются как первое приближение метода самосогласованного поля. Отметим, что при интегрировании системы (21.40) надо обеспечить неортогональность функций $P_{nl}(r)$.

5. О многоконфигурационном приближении. Выше при выводе уравнений самосогласованного поля (21.20) мы предполагали, что искомая приближенная волновая функция Ψ построена из одноэлектронных функций $\psi_{nl'm}$, соответствующих некоторой определенной электронной конфигурации. Метод Фока позволяет найти наилучшие приближенные функции такого типа. Дальнейшее уточнение метода

требует расширения класса варьируемых функций. Один из способов уточнения используемого приближения состоит в отказе от полного разделения электронных переменных. Искомая волновая функция Ψ предполагается зависящей в явном виде от r_{ik} и θ_{ik}^1 .

Другим путем является многоконфигурационное приближение. В этом приближении волновая функция Ψ задается в виде

$$\Psi = \sum_{\Gamma} A(\Gamma) \Psi_{\Gamma}, \quad (21.41)$$

где Ψ_{Γ} — одноконфигурационные волновые функции.

В § 18 было показано, что ряд экспериментальных данных свидетельствует о явной недостаточности одноконфигурационного приближения. К таким данным в первую очередь можно отнести систематическое расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями отношения разностей термов в конфигурациях p^2 , p^3 , p^4 (ср. § 18).

Если задать искомую волновую функцию в виде (21.41) и рассматривать параметры $A(\Gamma)$ как подлежащие определению из вариационного принципа одновременно с функциями Ψ_{Γ} , то можно получить систему интегро-дифференциальных уравнений более общего вида, чем система (21.20).

Система уравнений Фока в многоконфигурационном приближении значительно сложнее (с точки зрения конкретных вычислений) системы (21.20). Возможны различные способы упрощения этих уравнений.

Можно сначала найти функции Ψ_{Γ} (обычно ограничиваются небольшим числом членов ряда (21.41)), решая уравнения Фока в одноконфигурационном приближении и затем считая Ψ_{Γ} известными, определить коэффициенты $A(\Gamma)$ из вариационного принципа. Такой путь, однако, страдает существенным недостатком. Асимптотическое поведение волновой функции одноконфигурационного приближения Ψ_{Γ} при больших r определяется величиной энергетического параметра ε_{Γ} . Добавление к Ψ_{Γ} поправочных членов $A(\Gamma')\Psi_{\Gamma}'$ заметно ухудшает асимптотику волновой функции, особенно в случае большого отличия между ε_{Γ} и ε_{Γ}' . Это обстоятельство играет важную роль, если полученные таким образом волновые функции используются для вычислений, в которых существенна область больших значений r .

Значительно более общий вариант многоконфигурационного приближения развивается А. П. Юцисом и его сотрудниками²⁾.

¹⁾ См. цитированную выше книгу: Д. Хартри и В. А. Фок, М. Г. Веселов и М. И. Петрашень, ЖЭТФ 10, 723, 1940.

²⁾ См., например, Я. И. Визбарайте, А. П. Юцис, Труды АН Литовской ССР, серия 6, 1, 17, 1959, и содержащиеся в этой работе ссылки на другие работы А. П. Юциса и его сотрудников.

А. П. Юцис показал, что если функции Ψ_{Γ} и $A(\Gamma)$ определяются одновременно из системы уравнений Фока в многоконфигурационном приближении, то энергетические параметры ε_{Γ} , $\varepsilon_{\Gamma'}$, ... оказываются примерно одинаковыми, и волновая функция (21.41) оказывается значительно более точной.

Этот метод также допускает различные упрощения. Например, можно предположить, что в сумме (21.41) все коэффициенты $A(\Gamma)$, кроме одного $A(\Gamma_0)$, много меньше единицы. В этом случае функцию Ψ_{Γ_0} можно принять равной решению одноконфигурационного уравнения Фока, а при нахождении Ψ_{Γ} ($\Gamma \neq \Gamma_0$) можно пренебречь обменом. При таком методе решения уравнений членами $\Gamma \neq \Gamma_0$ определяются поправки к волновой функции исследуемой конфигурации Γ_0 . Учет таких поправок в ряде случаев приводит к значительному уточнению результатов.

ГЛАВА VI

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

§ 22. Магнитные дипольные и электрические квадрупольные моменты ядер¹⁾

1. Модель независимых частиц (оболочечная модель). В теории ядра широко используются модельные представления, причем разные свойства ядра находят объяснение в рамках различных моделей. Для дальнейшего наибольший интерес представляет модель независимых частиц. Многочисленные экспериментальные факты свидетельствуют, что ядра, у которых число нейтронов N или число протонов Z совпадают с одним из «магических» чисел 2, 8, 20, 50, 82, 126, отличаются своей стабильностью. С аналогичной ситуацией мы уже встречались при рассмотрении электронных оболочек атомов. Последние особенно прочны при числах электронов $Z=2, 10, 18, 36, 54, 86$ (инертные газы). Естественно возникает предположение, что в ядрах, так же как и в атомах, возможно существование определенных протонных и нейтронных оболочек. На этой аналогии основывается модель независимых частиц, согласно которой каждый нуклон в ядре движется в некотором эффективном поле, создаваемом всеми остальными нуклонами ядра, точно так же, как электрон атома движется в самосогласованном поле, создаваемом ядром и всеми атомными электронами. Наиболее просто предположить, что эффективное поле, в котором движется нуклон в ядре, центрально-симметрично²⁾.

Имеющиеся в настоящее время сведения о ядерных силах позволяют сделать лишь самые общие предположения о виде этого поля

¹⁾ См. М. Гепперт-Майер, И. Йенсен, Элементарная теория ядерных оболочек, ИЛ, 1958; А. С. Давыдов, Теория атомного ядра, Физматгиз, 1958; Л. Ландау, Я. Смородинский, Лекции по теории атомного ядра, Гостехиздат, 1955.

²⁾ Предположение о сферичности эффективного поля выполняется далеко не для всех ядер. Одним из свидетельств несферичности ряда ядер являются большие величины квадрупольных моментов. Имеются и более прямые доказательства. Важнейшей особенностью несферических ядер является характерная система ротационных уровней. Такие системы уровней обнаружены у многих ядер.

$V(r)$. Задача состоит в том, чтобы подобрать такой потенциал $V(r)$, который наилучшим образом объяснял бы экспериментальные данные и в первую очередь существование магических чисел. Оказалось, что удовлетворить последнему условию не так просто, так как в рамках разумных предположений о виде $V(r)$ нельзя получить такую группировку уровней, которая давала бы правильные магические числа. Существование всех магических чисел удалось объяснить лишь после того, как М. Гепперт-Майер, а также Хаксель, Иенсен и Зюсс предположили, что для нуклонов в ядре существенную роль играет спин-орбитальное взаимодействие, причем это взаимодействие настолько велико, что имеет место связь типа jj .

С моделью независимых частиц связан ряд существенных успехов теории ядра. В частности, в рамках этой модели оказалось возможным установить правила отбора для β - и γ -переходов, находящиеся в хорошем согласии с экспериментом. Оболочечная модель позволяет объяснить и многие другие свойства легких ядер. При конкретном использовании модели независимых частиц учитывается, конечно, ряд дополнительных эффектов. Так, анализ экспериментальных данных показывает, что хотя спин-орбитальное взаимодействие в ядрах и играет столь важную роль в чистом виде, jj -связь осуществляется крайне редко. В большинстве случаев имеет место связь промежуточного типа, близкая к jj -связи. В ряде случаев имеет место взаимодействие конфигураций.

2. Магнитные моменты ядер. Магнитный момент нуклона складывается из орбитального и спинового моментов

$$\boldsymbol{\mu} = g_l \boldsymbol{l} + g_s \boldsymbol{s}. \quad (22.1)$$

Орбитальный магнитный момент протона определяется формулой

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e\hbar}{2m_p c} \boldsymbol{l}, \quad (22.2)$$

где m_p — масса протона.

Магнитные моменты ядер принято выражать в ядерных магнетонах, т. е. в единицах

$$\frac{e\hbar}{2m_p c} = \left(\frac{m}{m_p}\right) \mu_0. \quad (22.3)$$

В этих единицах фактор g_l для протона равен единице. Для нейтрона, очевидно, $g_l = 0$.

Как показывают экспериментальные данные, собственный магнитный момент протона направлен по спину и $g_s = 5,58$. Собственный магнитный момент нейтрона направлен против спина и $g_s = -3,82$. Таким образом,

$$\begin{array}{l} \text{протон:} \quad g_s = 5,58, \quad g_l = 1, \\ \text{нейтрон:} \quad g_s = -3,82, \quad g_l = 0. \end{array} \quad (22.4)$$

В рамках модели независимых частиц оператор магнитного момента ядра определяется суммой однонуклонных операторов

$$\mu = \sum (g_l I + g_s s). \quad (22.5)$$

Среднее значение (21.5) в состоянии с заданным значением спина ядра I направлено по I (см. (14.74)), поэтому $\langle \mu \rangle$ можно выразить через I

$$\langle \mu \rangle = g_I I. \quad (22.6)$$

Фактор g_I в (22.6) носит название гиромангнитного отношения. Для нахождения g_I необходимо вычислить матричный элемент одной из компонент μ , например

$$\langle \gamma I M_I | \mu_z | \gamma I M_I \rangle = \langle \gamma I M_I | \sum (g_l I_z + g_s s_z) | \gamma I M_I \rangle. \quad (22.7)$$

Матричный элемент (22.7) пропорционален M_I . Положив, поэтому $M_I = I$, получим

$$g_I = \frac{1}{I} \langle \gamma I I | \sum (g_l I_z + g_s s_z) | \gamma I I \rangle. \quad (22.8)$$

Под магнитным моментом ядра обычно понимают максимальную проекцию магнитного момента на направление поля

$$\mu = g_I I. \quad (22.9)$$

Именно эта величина приводится в таблицах.

Величина g_I существенно зависит от того, каким образом моменты l и s нуклонов ядра складываются в полный момент I . В приближении jj -связи имеет место следующая схема сложения моментов:

$$l_a + s_a = j_a, \quad \sum_a j_a = J. \quad (22.10)$$

При нахождении возможных значений I , а также при вычислении матричных элементов в правой части (28.8) можно воспользоваться теми же методами, что и в теории атома. Так же как и в атоме, заполненные оболочки не дают вклада в спин ядра, поэтому достаточно учитывать только нуклоны незаполненных оболочек.

В основном состоянии ядра, как правило, все протоны и все нейтроны, не входящие в заполненные оболочки, имеют одинаковые моменты j (значения j для протонов и нейтронов, конечно, могут быть различными). Поэтому при вычислении магнитных моментов необходимо использовать методы, аналогичные тем, которые используются при вычислении матричных элементов операторов типа F в случае эквивалентных электронов (см. § 16).

Как показывают экспериментальные данные, основным состоянием ядра всегда является такое состояние, которому соответствует максимально возможное число замкнутых пар j^2 с моментом, равным нулю. Пользуясь понятием старшинства состояний (seniority — см.

§ 15), можно сказать, что основным состоянием ядра всегда является состояние с наименьшими значениями квантового числа ν и для протонов, и для нейтронов. Таким образом, если ядро содержит четное число протонов и четное число нейтронов (четно-четные ядра), спин ядра и магнитный момент равны нулю. Если число протонов четно, а число нейтронов нечетно (четно-нечетные ядра), спин ядра совпадает с моментом нейтрона $j_{(N)}$. Если, наоборот, число протонов нечетно, а число нейтронов четно (нечетно-четные ядра), то $I = j_{(p)}$. Если нечетно и число нейтронов, и число протонов, причем протоны и нейтроны находятся в состояниях с одинаковыми значениями j и одинаковой четностью, то $I = 2j$. Перечисленные эмпирические закономерности значительно упрощают вычисления. Так, для четно-нечетных и нечетно-четных ядер спин и магнитный момент ядра определяются последней непарной частицей

$$I = j, \quad \mu = g_j I = g_j j.$$

Сказанное выше показывает, что величина магнитного момента ядра существенно зависит от структуры и конкретных особенностей строения ядра. По этой причине измерение магнитных моментов ядер позволяет получить ценную информацию о строении ядра.

3. Квадрупольные моменты. Второй важной характеристикой структуры ядра являются электрические квадрупольные моменты $Q_{\alpha\beta}$. Обычно тензор квадрупольного момента определяется соотношением

$$Q_{\alpha\beta} = \int \rho (3r_\alpha r_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) dr. \quad (22.11)$$

В соответствии с этим определением оператор квадрупольного момента протона (нейтроны, очевидно, не дают вклада в электрические моменты) имеет вид

$$Q_{\alpha\beta} = e (3r_\alpha r_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2). \quad (22.12)$$

В ядерной физике, однако, принято опускать заряд e и измерять квадрупольные моменты в барнах (10^{-24} см^2). Таким образом, для ядра

$$Q_{\alpha\beta} = \sum (3r_\alpha r_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2). \quad (22.13)$$

Суммирование в (22.13) проводится по всем протонам ядра. Величину квадрупольного момента принято характеризовать средним значением компоненты Q_{zz} в состоянии $I, M = I$. Эта величина обозначается

$$Q = \langle \gamma I M | Q_{zz} | \gamma I M \rangle_{M=I}. \quad (22.14)$$

Вычисления (22.14) существенно упрощаются, если перейти к сферическим координатам и определить тензор квадрупольного момента соотношением

$$Q_{2q} = r^2 C_q^2(\theta, \varphi). \quad (22.15)$$

Учитывая, что $Q_{zz} = 2Q_{20}$, получаем

$$Q = 2 \langle \gamma I I | Q_{20} | \gamma I I \rangle = 2 (\gamma I \| Q \| \gamma I) \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} = \\ = 2 (\gamma I \| Q_2 \| \gamma I) \sqrt{\frac{I(2I-1)}{(2I+3)(2I+1)(I+1)}}. \quad (22.16)$$

Таким образом, в состоянии $I=0$, $I=1/2$ квадрупольный момент равен нулю. Из формул (22.14), (22.16) также следует, что в состоянии $M \neq I$

$$\langle \gamma I M | Q_{zz} | \gamma I M \rangle = 2 (\gamma I \| Q_2 \| \gamma I) (-1)^{I-M} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} = \\ = Q \frac{3M^2 - I(I+1)}{I(2I-1)}. \quad (22.17)$$

Определим квадрупольный момент заряженной частицы в центрально-симметрическом поле в состоянии с моментом l . Полагая $I=l$, легко получить (см. (14.38))

$$(l \| Q_2 \| l) = \langle r^2 \rangle (l \| C^2 \| l) = - \langle r^2 \rangle \sqrt{\frac{l(l+1)(2l+1)}{(2l-1)(2l+3)}}. \quad (22.18)$$

Откуда

$$Q = - \langle r^2 \rangle \frac{2l}{2l+3}. \quad (22.19)$$

Для частицы со спином в центрально-симметрическом поле в состоянии slj с помощью формулы (14.80) аналогичным образом получаем

$$(\gamma j \| Q_2 \| \gamma j) = \langle r^2 \rangle (slj \| C^2 \| slj) = \\ = - \langle r^2 \rangle \frac{1}{4} \sqrt{\frac{(2j+1)(2j-1)(2j+3)}{j(j+1)}}, \quad (22.20)$$

$$Q = - \langle r^2 \rangle \frac{2j-1}{2j+2}. \quad (22.21)$$

Согласно (22.21) для состояний $s_{1/2}$, $p_{1/2}$ $Q=0$. Формулой (22.21) определяется квадрупольный момент ядра в том случае, когда вне заполненных оболочек имеется всего один протон и $I=j$. Вычисление величины Q можно провести и в тех случаях, когда вне заполненных оболочек находится несколько протонов. Эти вычисления дают примерно такие же значения Q (по порядку величины), что и формула (22.21).

Как уже отмечалось выше, для ряда ядер значения Q оказываются значительно большими, чем это следует из (22.21), что связано с несферичностью этих ядер. Для равномерно заряженного эллипсоида вращения с полуосями c (по оси симметрии) и a

$$Q = \frac{q}{e} \frac{2}{5} (c^2 - a^2), \quad (22.22)$$

где q — полный заряд, равный для ядра Ze . Величина этого момента быстро возрастает с увеличением несферичности. Формулу (22.22) можно использовать для определения квадрупольного момента Q_0 несферического ядра в системе координат, связанной с ядром. Экспериментально же всегда измеряется среднее по вращению ядра значение квадрупольного момента Q (имеются в виду, конечно, несферические ядра). Величины Q и Q_0 связаны следующим образом:

$$Q = Q_0 \xi(I), \quad \xi(I) = \frac{I(2I-1)}{(I+1)(2I+3)}. \quad (22.23)$$

Фактор $\xi(I)$ при любых значениях I меньше 1.

Анализ экспериментальных данных показывает, что для ряда тяжелых ядер несферичность может быть весьма велика. Отношение полуосей $\frac{c}{a}$ достигает 1,5. Как правило, для несферических ядер $Q > 0$, т. е. эти ядра представляют собой вытянутые эллипсоиды вращения. Ядерные квадрупольные моменты Q по порядку величины равны 10^{-24} см² (см. таблицу 68, в которой приводятся значения Q для ряда ядер). Значения Q для различных ядер колеблются в весьма широких пределах.

Для ряда приложений полезно выразить оператор квадрупольного момента в состоянии с заданным значением I через компоненты I . Тензор $Q_{\alpha\beta}$ симметричен и имеет равный нулю след. Единственным тензором такого типа, который можно построить из компонент вектора I , является тензор

$$D_{\alpha\beta} = I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha - \frac{2}{3} I^2 \delta_{\alpha\beta}. \quad (22.24)$$

Положив $Q_{\alpha\beta} = A D_{\alpha\beta}$, можно определить постоянную A , сравнив матричные элементы $Q_{\alpha\beta}$ и $D_{\alpha\beta}$. Согласно (22.17)

$$\begin{aligned} \langle \gamma I M | Q_{zz} | \gamma I M \rangle &= A \langle \gamma I M | 2I_z^2 - \frac{2}{3} I^2 | \gamma I M \rangle = \\ &= \frac{2}{3} A \{ 3M^2 - I(I+1) \}, \end{aligned} \quad (22.25)$$

откуда

$$A = \frac{3}{2} \frac{Q}{I(2I-1)}, \quad (22.26)$$

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \frac{Q}{I(2I-1)} \left\{ I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha - \frac{2}{3} I^2 \delta_{\alpha\beta} \right\}. \quad (22.27)$$

В случае (22.19)

$$Q_{\alpha\beta} = - \langle I^2 \rangle \frac{3}{(2I-1)(2I+3)} \left\{ I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha - \frac{2}{3} I^2 \delta_{\alpha\beta} \right\}. \quad (22.28)$$

Таблица 68

Спины и квадрупольные моменты ряда ядер

Ядро	I	$Q, 10^{-24} \text{ см}^2$	Ядро	I	$Q, 10^{-24} \text{ см}^2$
Be ⁹	3/2	+0,02	As ⁷⁵	3/2	+0,3
B ¹¹	3/2	+0,0355	Kr ⁸³	9/2	+0,15
O ¹⁷	5/2	-0,004	Kr ⁸⁵	9/2	+0,25
O ¹⁶	0	0	In ¹¹³	9/2	+0,750
Al ²⁷	5/2	+0,149	In ¹¹⁵	9/2	+0,761
S ³³	3/2	-0,064	Eu ¹⁵¹	5/2	+1,2
S ³⁵	3/2	+0,038	Eu ¹⁵³	5/2	+2,5
Cl ³⁵	3/2	-0,0789	Ta ¹⁸¹	7/2	+5,9
Cu ⁶⁵	3/2	-0,15	Re ¹⁸⁵	5/2	+2,8
Ga ⁶⁹	3/2	+0,178	Hg ²⁰¹	3/2	0,65
Ga ⁷¹	3/2	+0,112	U ²³⁸	0	+11

§ 23. Сверхтонкое расщепление

1. **Общий характер расщепления.** Ядра с отличными от нуля моментами μ и Q испытывают дополнительное взаимодействие с электронной оболочкой

$$W = W_{\mu} + W_Q = -\mu H(0) + \frac{1}{6} e \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}}. \quad (23.1)$$

Здесь H , φ — соответственно напряженность магнитного поля и электростатический потенциал, создаваемые электронами в месте нахождения ядра. Взаимодействие (23.1) приводит к расщеплению уровня с моментом J на ряд компонент, каждая из которых соответствует определенному значению полного момента атома F

$$F = I + J.$$

Это расщепление носит название сверхтонкого. Физический смысл сверхтонкого расщепления очевиден. Вследствие взаимодействия (23.1) каждый из моментов I и J в отдельности не сохраняется. Сохраняется только полный момент атома F . Взаимодействие (23.1) всегда очень мало, поэтому расщепление каждого уровня можно рассматривать независимо от расщепления всех остальных. В этом приближении для определения энергии расщепления необходимо усреднить (23.1) по состоянию $JIFM_F$. Ситуация в данном случае полностью аналогична той, с которой мы встречались выше при рассмотрении спин-орбитального взаимодействия при LS -связи.

Рассмотрим сначала первый член в (23.1). Магнитный момент ядра со спином I направлен по I и равен $g_I I$. Среднее значение H

в состоянии с заданным значением J направлено по J , поэтому

$$\left. \begin{aligned} W_\mu &= -g_I I \alpha J = A I J = \frac{1}{2} A \{F^2 - J^2 - I^2\} \\ \langle \gamma J I F M | W_\mu | \gamma J I F M \rangle &= \\ &= \frac{1}{2} A \{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)\}. \end{aligned} \right\} \quad (23.2)$$

формула (23.2) с точностью до замены $J \rightarrow L$, $I \rightarrow S$ и $F \rightarrow J$ совпадает с формулой (19.4) для спин-орбитального расщепления терма. Таким образом, уровень J вследствие взаимодействия магнитного момента ядра с электронной оболочкой расщепляется на ряд компонент

$$F = J + I, \quad J + I - 1, \dots, |J - I|.$$

При $J \geq I$ ($J < I$) число компонент сверхтонкой структуры равно $2I + 1$ ($2J + 1$). Сверхтонкое расщепление подчиняется правилу интервалов Ланде

$$\Delta E_F - \Delta E_{F-1} = A F. \quad (23.3)$$

Это правило аналогично правилу интервалов Ланде для мультиплетного расщепления. Так же как и в случае тонкого расщепления «центр тяжести» сверхтонкой структуры уровня не смещается

$$\sum_F (2F + 1) \Delta E_F = 0.$$

Перейдем теперь к квадрупольному взаимодействию. Второй член в (23.1) удобно записать в несколько ином виде. Рассмотрим взаимодействие двух зарядов, распределенных в пространстве с плотностями $\varrho(\mathbf{r})$ и $\varrho'(\mathbf{r}')$, причем эти плотности отличны от нуля в области $\mathbf{r}' < \mathbf{r}$. В этом случае

$$\begin{aligned} W &= \int \frac{\varrho(\mathbf{r}) \varrho'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varrho(\mathbf{r}) \varrho'(\mathbf{r}') \sum_k \frac{r'^k}{r^{k+1}} P_k(\cos \alpha) = \\ &= \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varrho(\mathbf{r}) \varrho'(\mathbf{r}') \sum_k \frac{r'^k}{r^{k+1}} (C^k(\theta\varphi) C^k(\theta'\varphi')). \end{aligned} \quad (23.4)$$

Квадрупольному взаимодействию в сумме (23.4) соответствует член $k = 2$. Определим квадрупольный момент Q_{2m} соотношением (22.15)

$$e' Q_{2m} = \int \varrho'(\mathbf{r}') r'^2 C_m^2(\theta'\varphi') d\mathbf{r}' \quad (23.5)$$

и введем обозначение

$$e \eta_{2m} = \int \varrho(\mathbf{r}) \frac{1}{r^3} C_m^2(\theta\varphi) d\mathbf{r}. \quad (23.6)$$

После этого член $k=2$ в (23.4) приобретает вид

$$ee' \sum_m Q_{2m} \eta_{2m}^* \quad (23.7)$$

Согласно (23.7) взаимодействие квадрупольного момента ядра с электронной оболочкой W_Q можно записать следующим образом:

$$W_Q = -e^2 \sum_m Q_{2m} \eta_{2m}^* \quad (23.8)$$

$$\eta_{2m} = \sum_i \frac{1}{r^3} C_m^2(\theta_i \varphi_i) \quad (23.9)$$

Выражение (23.8) представляет собой скалярное произведение неприводимых тензорных операторов второго ранга, причем Q_{2m} не содержит электронных переменных, а η_{2m} — ядерных. Используя поэтому формулу (14.63), получаем

$$\begin{aligned} \langle \gamma J I F M | W_Q | \gamma J I F M \rangle &= \\ &= -e^2 (-1)^{I+J-F} (\gamma I \| Q_2 \| \gamma I) (\gamma J \| \eta_2 \| \gamma J) W(J I J I; F 2) = \\ &= \Delta + BC(C+1), \quad (23.10) \end{aligned}$$

$$C = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1), \quad (23.11)$$

причем константа расщепления B и не зависящий от F сдвиг Δ определяются выражениями

$$B = -\frac{3}{2} \frac{e^2 (\gamma I \| Q_2 \| \gamma I) (\gamma J \| \eta_2 \| \gamma J)}{\sqrt{J(J+1)(2J-1)(2J+1)(2J+3)I(I+1)(2I-1)(2I+1)(2I+3)}}, \quad (23.12)$$

$$\Delta = 2 \frac{e^2 (\gamma I \| Q_2 \| \gamma I) (\gamma J \| \eta_2 \| \gamma J) J(J+1)I(I+1)}{\sqrt{J(J+1)(2J-1)(2J+1)(2J+3)I(I+1)(2I-1)(2I+1)(2I+3)}}. \quad (23.13)$$

Используя (22.16), легко также получить

$$B = -\frac{3}{4} \frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \frac{(\gamma J \| \eta_2 \| \gamma J)}{\sqrt{J(J+1)(2J-1)(2J+1)(2J+3)}}, \quad (23.14)$$

$$\Delta = \frac{e^2 Q (I+1)}{(2I-1)} \frac{(\gamma J \| \eta_2 \| \gamma J) J(J+1)}{\sqrt{J(J+1)(2J-1)(2J+1)(2J+3)}}. \quad (23.15)$$

Таким образом, полное выражение для сверхтонкого расщепления уровня имеет вид (не зависящий от F член опускается)

$$\begin{aligned} \Delta E_F &= \frac{1}{2} AC + BC(C+1), \\ C &= F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)^1. \quad (23.16) \end{aligned}$$

¹) Иногда константу квадрупольного расщепления B определяют несколько иначе, записывая член $BC(C+1)$ в виде

$$\frac{3}{8} B' \frac{C(C+1)}{I(2I-1)J(2J-1)}, \quad B = \frac{3}{8} \frac{B'}{I(2I-1)J(2J-1)}.$$

Расщепление уровня, определяемое формулой (23.16), по своему характеру значительно более сложно, чем чисто магнитное расщепление (23.2). В частности, при $B \neq 0$ правило интервалов Ланде не выполняется.

2. Вычисление константы A сверхтонкого расщепления. Определив экспериментально константы сверхтонкого расщепления A и B , в принципе можно найти величины ядерных моментов μ и Q . Для этого, однако, необходимо знать связь констант A и B с μ и Q . В установлении этой связи и состоит задача вычисления констант сверхтонкого расщепления. Из выражения (23.1) следует, что для вычисления констант A и B надо знать значения магнитного поля, а также вторых производных от электростатического потенциала в точке нахождения ядра, т. е. в начале координат.

Магнитное поле $\mathbf{H}(0)$, создаваемое электронами в точке нахождения ядра, можно представить в виде суммы

$$\mathbf{H}_l(0) + \mathbf{H}_s(0).$$

Первый член обусловлен орбитальным движением электронов, **второй** — спинами электронов. Магнитное поле, создаваемое заряженной частицей, совершающей стационарное движение, определяется известной формулой

$$\mathbf{H} = \frac{e[\mathbf{r}\mathbf{v}]}{cr^3}.$$

Подстановка в это выражение $[\mathbf{r}\mathbf{v}] = m\mathbf{h}l$ дает

$$\mathbf{H}_l(0) = \frac{e\hbar}{mc} \frac{1}{r^3} \mathbf{l} = -\frac{2}{r^3} \mathbf{l}\mu_0. \quad (23.17)$$

Соответствующий член в энергии взаимодействия имеет вид

$$W_{ll} = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{H}_l(0) = g_l\mu_0^2 \left(\frac{m}{m_p}\right) \frac{2}{r^3} \mathbf{l} = a_l \mathbf{l}, \quad (23.18)$$

где

$$a_l = \frac{2}{r^3} g_l\mu_0^2 \left(\frac{m}{m_p}\right) = g_l\alpha^2 a_0^3 \left(\frac{m}{m_p}\right) \frac{1}{r^3} \text{Ry}, \quad (23.19)$$

$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ — постоянная тонкой структуры, $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$. Магнитное поле, создаваемое собственным магнитным моментом электрона $\boldsymbol{\mu}_s = -2\mu_0\mathbf{s}$, определяется выражением

$$\mathbf{H}_s(0) = \frac{2\mu_0}{cr^3} \{\mathbf{s} - 3(\mathbf{s}\mathbf{n})\mathbf{n}\}, \quad (23.20)$$

где \mathbf{n} — единичный вектор, направленный по \mathbf{r} . Из (23.20) следует

$$W_{ls} = -a_s \{I\mathbf{s} - 3(\mathbf{s}\mathbf{n})(I\mathbf{n})\}. \quad (23.21)$$

Таким образом, полное выражение для энергии взаимодействия магнитного момента ядра с атомным электроном имеет вид

$$W = a_l I I - a_l \{s - 3(sn)n\} I. \quad (23.22)$$

Начнем с рассмотрения одноэлектронной задачи. В этом случае для вычисления энергии расщепления необходимо усреднить выражение (23.22) по состоянию $l j I F$. Используя результаты § 14, запишем (см. (14.52), (14.61)) второй член в (23.22) в виде

$$-a_l \sqrt{10} \sum_q (-1)^q [C^2 \times s^1]_q^1 I_{-q}. \quad (23.23)$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \langle slj IFM | W | slj IFM \rangle &= \langle a_l \rangle (-1)^{j+l-F} (I \| I \| I) \{ (slj \| I \| slj) - \\ &- \sqrt{10} (slj \| [C^2 \times s^1]^1 \| slj) \} W(j I j I; F 1). \end{aligned} \quad (23.24)$$

Приведенные матричные элементы, содержащиеся в правой части (23.24), определяются формулами (14.42), (16.67), (14.76), причем $9j$ -символ в (14.67) можно вычислить с помощью формул, приводимых в разделе 3 § 20. Сравнивая (23.24) с (23.2), получаем

$$A = \langle a_l \rangle \frac{l(l+1)}{j(j+1)} = a^2 g_I \left(\frac{m}{m_p} \right) \left\langle \frac{a_0^3}{r^3} \right\rangle \frac{l(l+1)}{j(j+1)} \text{Ry}. \quad (23.25)$$

Выражение (23.25) неприменимо при $l=0$. В этом специальном случае взаимодействие электрона с магнитным моментом ядра имеет вид

$$W = a_s I s, \quad (23.26)$$

$$a_s = \frac{8\pi}{3} a^2 g_I \left(\frac{m}{m_p} \right) a_0^3 |\psi_s(0)|^2 \text{Ry}^1, \quad (23.27)$$

$$\langle W \rangle = a_s (-1)^{j+l-F} (I \| I \| I) (slj \| s \| slj) W(j I j I; F 1). \quad (23.28)$$

Таким образом, в общем случае

$$A = \langle a_l \rangle \frac{l(l+1)}{j(j+1)} (1 - \delta_{l0}) + a_s \delta_{l0}. \quad (23.29)$$

Для водородоподобного атома

$$\left\langle \frac{a_0^3}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{n^3 (l+1) \left(l + \frac{1}{2} \right) l}, \quad (23.30)$$

$$|\psi_s(0)|^2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3 n^3} \quad (23.31)$$

¹⁾ См., например, [Л. Л.], стр. 547.

и

$$l \neq 0 \quad A_l = \frac{\alpha^2 g_l Z^3}{n^3 (l + \frac{1}{2}) j(j+1)} \left(\frac{m}{m_p} \right) \text{Ry}, \quad (23.32)$$

$$l = 0 \quad A_s = a_s = \frac{8\alpha^2 g_l Z^3}{3n^3} \left(\frac{m}{m_p} \right) \text{Ry}. \quad (23.33)$$

Формула (23.29) применима и к атомам щелочных металлов. В этом случае, однако, факторы $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ и $|\psi_s(0)|^2$ не могут быть вычислены точно. Поэтому вместо (23.30) и (23.33) приходится использовать различные приближенные выражения. Особенно часто используется приближение, положенное в основу (19.18) и состоящее в замене фактора $\frac{Z^3}{n^3}$ на $\frac{Z_a^2 Z_i}{n_*^3}$. В этом случае

$$\left\langle \frac{\alpha^3}{r^3} \right\rangle = \frac{Z_a^2 Z_i}{n_*^3 (l+1) (l + \frac{1}{2}) l}, \quad (23.34)$$

причем параметр Z_i можно определить из величины мультиплетного расщепления. Можно и непосредственно выразить a_l через ζ_l

$$l \neq 0 \quad A_l = \zeta_l \frac{g_l l (l+1)}{Z_{ij} j (j+1)} \left(\frac{m}{m_p} \right). \quad (23.35)$$

В том же приближении нетрудно вычислить и $|\psi_s(0)|^2$. Для этого достаточно заменить в выражении (23.21) $\frac{Z^3}{n^3}$ на $\frac{Z_a^2 Z_i}{n_*^3}$ и положить $Z_i = Z$. Однако лучшие результаты получаются, если положить

$$Z_i = Z \left(1 + \left| \frac{\partial \Delta}{\partial n} \right| \right), \quad (23.36)$$

где Δ — квантовый дефект для термов $ns^2 S_{1/2}$. В этом случае

$$|\psi_s(0)|^2 = \frac{Z_a^2 Z}{\pi \alpha^3 n_*^3} \left(1 + \left| \frac{\partial \Delta}{\partial n} \right| \right), \quad (23.37)$$

$$A_s = \frac{8}{3} \frac{\alpha^2 g_l Z_a^2 Z}{n_*^3} \left(\frac{m}{m_p} \right) \left(1 + \left| \frac{\partial \Delta}{\partial n} \right| \right) \text{Ry}^1). \quad (23.38)$$

1) Обоснование и вывод приводимых выше приближенных выражений для константы A см. в работах: S. Goudsmith, Phys. Rev. **43**, 636, 1933; В. А. Фок, ДАН **1**, 256, 1933; E. Fermi, E. Segre, Zs. f. Phys. **82**, 729, 1933; L. L. Foldy, Phys. Rev. **111**, 1023, 1958.

Формула (23.38) носит название формулы Ферми — Сегре. Зависимость квантового дефекта Δ от n невелика и $\left(1 + \left|\frac{\partial\Delta}{\partial n}\right|\right)$ близко к 1, так как Δ почти постоянна для данной серии (см. § 9). Тем не менее учет

члена $\frac{\partial\Delta}{\partial n}$ в ряде случаев оказывается существенным.

Приводимые выше выражения для константы сверхтонкого расщепления A получены в нерелятивистском приближении. Для водорода и водородоподобных ионов с малым значением Z релятивистские поправки мало существенны. При больших значениях Z вычисление константы A в рамках релятивистской теории дает значения, сильно отличающиеся от приводимых выше. Это расхождение принято компенсировать введением в нерелятивистские формулы поправочных множителей $F_r(jZ_i)$ так называемых релятивистских поправок. В формулу (23.35) одновременно с $F_r(jZ_i)$ надо ввести также поправку $H_r(lZ_i)$. С целью дальнейшего уточнения выражений для константы A учитывают также некоторые дополнительные эффекты, что приводит к дополнительным поправкам. Наиболее важной является поправка на конечные размеры ядра, которую принято записывать в виде $(1 - \delta)$. Приведем окончательные формулы

$$l=0 \quad A_s = \frac{8}{3} \frac{\alpha^2 g_l Z_a^2 Z}{n_*^3} \left(1 + \left|\frac{\partial\Delta}{\partial n}\right|\right) (1 - \delta) F_r\left(\frac{1}{2} Z\right) \left(\frac{m}{m_p}\right) \text{Ry}, \quad (23.39)$$

$$l \neq 0 \quad A_l = \frac{\alpha^2 g_l Z_a^2 Z_i F_r(jZ_i)}{n_*^3 \left(l + \frac{1}{2}\right) j(j+1)} \left(\frac{m}{m_p}\right) (1 - \delta) \text{Ry} = \\ = \zeta_l \frac{g_l l(l+1) F_r(jZ_i)}{j(j+1) H_r(lZ_i)} (1 - \delta) \left(\frac{m}{m_p}\right) \text{Ry}. \quad (23.40)$$

Вычисление поправок $F_r(jZ_i)$, $H_r(lZ_i)$ и $(1 - \delta)$ приводится в § 27. На рис. 23 показана зависимость F_r и H_r от Z_i при $l=1$. Из

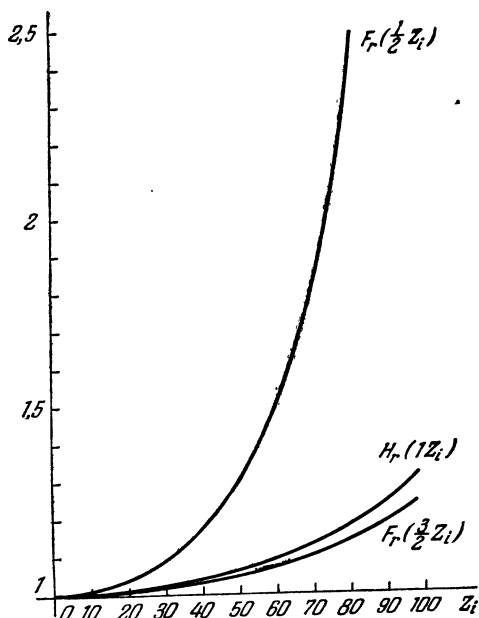


Рис. 23. Релятивистские поправки F_r и H_r при $l=1$.

рисунка видно, что учет релятивистских поправок необходим при $Z_i \geq 20-30$, причем и F_r и H_r быстро возрастают с увеличением Z_i .

Фактор $(1-\delta)$ также становится существенным при больших Z . С увеличением Z δ монотонно возрастает. Для не очень больших значений Z $\delta \leq 0,1$. Лишь при $Z \approx 80-90$ δ достигает значений $0,15-0,20$. Зависимость δ от Z показана на рис. 24. Значения $(1-\delta)$, $F_r \left(\frac{1}{2}Z\right)$ и $\left(1 + \left|\frac{\partial \Delta}{\partial n}\right|\right)$ для ряда атомов приводятся в таблице 69.

Таблица 69

Значения поправочных факторов в формуле для константы сверхтонкого расщепления

Элемент	Z	Уровень	Z_a	n^*	$1 + \left \frac{\partial \Delta}{\partial n}\right $	$F_r \left(\frac{1}{2}Z\right)$	$(1-\delta)$
Li I	3	$2s^2S_{1/2}$	1	4,02	1,00	1,00	1,00
Na I	11	$3s^2S_{1/2}$	1	4,31	1,03	1,01	1,00
K I	19	$4s^2S_{1/2}$	1	5,55	1,06	1,04	1,00
Sc III	21	$4s^2S_{1/2}$	3	13,48	—	1,04	0,998
Rb I	37	$5s^2S_{1/2}$	1	5,88	1,08	1,15	0,995
In III	49	$5s^2S_{1/2}$	3	9,127	1,124	1,29	0,973
Cs I	55	$6s^2S_{1/2}$	1	6,532	1,101	1,39	0,96
La III	57	$6s^2S_{1/2}$	3	18,53	1,08	1,43	0,955
Hg II	80	$6s^2S_{1/2}$	2	4,943	1,943	2,26	0,88
Tl III	81	$7s^2S_{1/2}$	3	30,40	1,100	2,32	0,88
Bi V	83	$6s^2S_{1/2}$	5	12,98	1,14	2,46	0,86

Перейдем теперь к многоэлектронным атомам. Рассмотрим прежде всего атом, среди валентных электронов которого имеется s -электрон. Как правило, в этом случае сверхтонкое расщепление определяется в основном взаимодействием магнитного момента ядра с этим s -электроном. Поэтому приближенно можно положить

$$W = a_s I s. \quad (23.41)$$

Усреднение оператора (23.41) можно провести в несколько этапов. Сначала усредним (23.41) по состоянию с заданным значением спина атома S . Это дает

$$\langle s \rangle = \frac{\langle s S \rangle}{S(S+1)} S = \frac{S(S+1) + s(s+1) - S_1(S_1+1)}{2S(S+1)} S, \quad (23.42)$$

где S_1 — спин исходного иона ($S = S_1 + s$). Затем усредним S по состоянию с заданным значением J

$$\langle S \rangle = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} J. \quad (23.43)$$

Используя (23.42) и (23.43), легко получить

$$A = a_s \frac{S(S+1) + s(s+1) - S_1(S_1+1)}{2S(S+1)} \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (23.44)$$

Рассмотрим также конфигурацию l^n . В этом случае

$$W = a_l L I - a_l \sum_i \{s_i - 3(s_i n_i) n_i\} I. \quad (23.45)$$

Усреднение первого члена, очевидно, не представляет труда. При усреднении второго члена снова удобно воспользоваться формулой

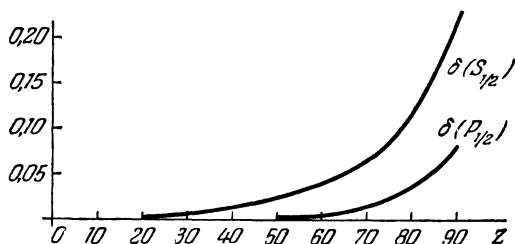


Рис. 24. Зависимость фактора δ от Z .

(23.23). Это позволяет выразить среднее значение рассматриваемого оператора через приведенный матричный элемент оператора V^{12} (см. §§ 18, 19). Приведем окончательный результат¹⁾

$$A = \langle a_i \rangle \left\{ (2-g) - \sigma \frac{6\Gamma(2-g) - 2(g-1)L(L+1)}{(2L-1)(2L+3)} \right\}, \quad (23.46)$$

$$\Gamma = \frac{1}{2} \{ J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \}, \quad (23.47)$$

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{фактор Ланде}), \quad (23.48)$$

$$\sigma = - (l \| C^2 \| l) \sqrt{\frac{(2L-1)(2L+3)}{L(L+1)(2L+1)S(S+1)(2S+1)}} (l^n \gamma S L \| V^{12} \| l^n \gamma S L). \quad (23.49)$$

Эта формула является обобщением (23.25) на случай нескольких эквивалентных электронов. Для $n=1$, $L=l$, $S=\frac{1}{2}$ ($l^n \gamma S L \| V^{12} \| l^n \gamma S L = \sqrt{\frac{3}{2}}$, $\sigma = -1$) и выражение (23.46) переходит в (23.25). С помощью

¹⁾ R. E. Tress, Phys. Rev. 92, 308, 1953.

таблиц приведенных матричных элементов V^{12} (§ 18) легко вычислить значения A для любой из конфигураций p^n, d^n . В случае более сложных конфигураций постоянная A содержит несколько различных параметров $\langle a_l \rangle$, что резко увеличивает неточность численных оценок.

3. Вычисление константы B сверхтонкого расщепления. Для атома с одним валентным электроном вычисление константы квадрупольного расщепления B согласно (23.6) и (23.14) сводится к вычислению приведенного матричного элемента

$$\langle l s j | | \eta_2 | | l s j \rangle = \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle l s j | | C^2 | | l s j \rangle. \quad (23.50)$$

Используя (14.80), получаем

$$\langle l s j | | \eta_2 | | l s j \rangle = -\frac{1}{4} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \sqrt{\frac{(2j+3)(2j+1)(2j-1)}{j(j+1)}}, \quad (23.51)$$

$$B = \frac{3e^2 Q}{16I(2I-1)j(j+1)} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle. \quad (23.52)$$

В нерелятивистском приближении (легкие ядра) фактор $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ может быть вычислен с помощью приближенной формулы (23.34).

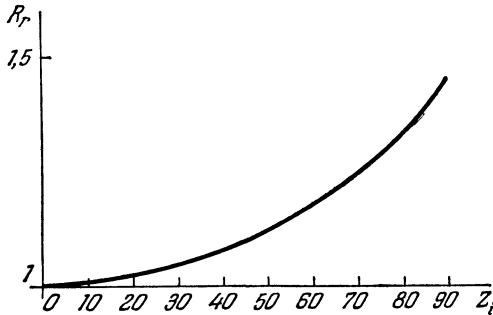


Рис. 25. Релятивистская поправка в R_r при $l=1$.

Учет релятивистских эффектов приводит к появлению поправочного множителя R_r (см. § 27). Таким образом,

$$B = \frac{3e^2 Q}{16I(2I-1)j(j+1)} \cdot \frac{Z_a^2 Z_i R_r}{n_s^3 a_0^3 (l+1) \left(l + \frac{1}{2} \right) l} \quad (23.53)$$

Релятивистская поправка R_r , так же как и F_r , становится особо существенной для тяжелых ядер. На рис. 25 показана зависимость R_r от Z_i при $l=1, j=3/2$.

Константа B может быть выражена также через постоянную мультиплетного расщепления ζ_l . Используя (23.42) и (23.49) и учитывая,

что $\frac{e^2}{a_0} = 2R\gamma$, получаем

$$B = \frac{3e^2 Q}{16I(2I-1)j(j+1)} \frac{\xi_l}{\alpha^2 a_0^3 Z_i \cdot R\gamma} \cdot \frac{R_r}{H_r} = \\ = \frac{3}{8} \frac{Q}{I(2I-1)j(j+1)} \cdot \frac{\xi_l}{\alpha^2 a_0^3 Z_i} \cdot \frac{R_r}{H_r}. \quad (23.54)$$

Рассмотрим также, как вычисляется константа B для группы эквивалентных электронов l^n . В этом случае

$$(l^n \gamma SLJ || \eta_2 || l^n \gamma SLJ) = \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle (l || C^2 || l) (l^n \gamma SLJ || \sum_i u_i^2 || l^n \gamma SLJ), \quad (23.55)$$

где u_i^2 — единичный тензор второго ранга, введенный в §§ 17, 18 и определяемый соотношением

$$(l || u^2 || l) = 1. \quad (23.56)$$

Оператор

$$U^2 = \sum_i u_i^2. \quad (23.57)$$

не содержит спиновых переменных. Поэтому

$$(l^n \gamma SLJ || U^2 || l^n \gamma SLJ) = \\ = (-1)^{S+2-L-J} (l^n \gamma SL || U^2 || l^n \gamma SL) (2J+1) W(LJLJ; S2), \quad (23.58)$$

$$(l^n \gamma SLJ || \eta_2 || l^n \gamma SLJ) = - \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \sqrt{\frac{l(l+1)(2l+1)}{(2l-1)(2l+3)}} \times \\ \times (-1)^{S-L-J} (2J+1) (l^n \gamma SLJ || U^2 || l^n \gamma SLJ) W(LJLJ; S2) \quad (23.59)$$

и

$$B = \frac{3}{4} \frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \sqrt{\frac{l(l+1)(2l+1)}{(2l-1)(2l+3)}} (l^n \gamma SL || U^2 || l^n \gamma SL) \times \\ \times (-1)^{S-L-J} \frac{(2J+1) W(LJLJ; S2)}{\sqrt{J(J+1)(2J-1)(2J+1)(2J+3)}}. \quad (23.60)$$

Значения приведенных матричных элементов U^2 для термов конфигураций p^n и d^n приводятся в таблицах 35—42.

4. Радиационные переходы между компонентами сверхтонкой структуры уровней¹⁾. Электрические дипольные переходы между компонентами сверхтонкой структуры двух разных уровней γJ и $\gamma' J'$ (предполагается, что переходы между этими уровнями разрешены) подчиняются дополнительным правилам отбора

$$\Delta F = 0, \pm 1; \quad F + F' \geq 1. \quad (23.61)$$

¹⁾ В этом разделе без доказательства перечисляются основные результаты. Подробнее о радиационных переходах см. главу IX.

Для относительных интенсивностей переходов можно сформулировать следующее правило сумм.

Сумма интенсивностей всех линий сверхтонкой структуры перехода $\psi J \rightarrow \psi' J'$, берущих начало с F -компоненты уровня ψJ , пропорциональна статистическому весу этой компоненты $2F+1$.

Сумма интенсивностей всех линий сверхтонкой структуры перехода $\psi J \rightarrow \psi' J'$, оканчивающихся на F' -компоненте уровня $\psi' J'$, пропорциональна статистическому весу этой компоненты $2F'+1$.

Электрические дипольные переходы между компонентами сверхтонкой структуры одного и того же уровня запрещены правилом отбора по четности. Разрешены только магнитно-дипольные переходы и квадрупольные переходы. В первом случае имеют место правила отбора (23.61), во втором

$$\Delta F = 0, \pm 1, \pm 2; \quad F + F' \geq 2. \quad (23.62)$$

5. Определение спина ядра I и моментов μ , Q из сверхтонкого расщепления. Сверхтонкое расщепление атомных уровней, обусловленное магнитным моментом ядра, по порядку величины равно

$$g_I \mu_0^2 \left(\frac{m}{m_p} \right) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = g_I \alpha^2 \text{Ry} \left\langle \frac{a_0^3}{r^3} \right\rangle \left(\frac{m}{m_p} \right). \quad (23.63)$$

Мультиплетное же расщепление имеет порядок величины

$$\alpha^2 Z_i \left\langle \frac{a_0^3}{r^3} \right\rangle \text{Ry}.$$

Таким образом, отношение сверхтонкого расщепления к мультиплетному имеет порядок величины $g_I \left(\frac{m}{m_p Z} \right) \sim 10^{-4}$. Тем не менее в спектрах почти всех элементов, для которых спин ядра $I \neq 0$, имеются линии, сверхтонкая структура которых может быть разрешена с помощью приборов высокой разрешающей силы, таких как интерферометр Фабри—Перо. (Напомним, что фактор $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ быстро растет с увеличением Z_i .) Для определения из сверхтонкого расщепления спектральных линий спина ядра I не нужны точные измерения расщепления. Величина I может быть определена по числу компонент, отношению интервалов между компонентами или по относительным интенсивностям компонент. Наиболее просто определить I из сверхтонкого расщепления, если $J, J' \geq I$. В этом случае каждый из уровней расщепляется на $2I+1$ компоненту, а число компонент линии нетрудно найти, используя правило отбора (23.61). При $J = J'$ число компонент сверхтонкого расщепления линии равно $6I+1$, а при $J = J' \pm 1$ $4I+1$.

Если в начальном или конечном состоянии $J < I$, то для определения I необходимо использовать правило интервалов или отношение интенсивностей компонент. Очень часто расщепление одного из уров-

ней остается неразрешенным. При этом расщепление линий, так же как и расщепление уровней, подчиняется правилу интервалов Ланде, а интенсивность сверхтонких компонент пропорциональна $2F+1$. Кроме того, в этом случае при $J \geq I$ число компонент равно $2I+1$. Например, ряд линий $Pg II$, связанных с переходом на уровень 2K_7 , расщеплен на шесть компонент. Интервалы между этими компонентами довольно хорошо следуют закономерности 19: 17: 15: 13: 11, а интенсивности компонент относятся как 10: 9: 8: 7: 6: 5. Все это с несомненностью свидетельствует, что спин ядра Pg равен $5/2$, а $2I+1=6$,

$$F = \frac{19}{2}; \frac{17}{2}; \frac{15}{2}; \frac{13}{2}; \frac{11}{2}; \frac{9}{2},$$

$$2F+1=20; 18; 16; 14; 12; 10^1).$$

Исследование сверхтонкого расщепления является одним из наиболее простых и эффективных методов определения спина ядра. Для большинства из примерно 130 стабильных и долгоживущих нестабильных изотопов с $I \neq 0$ значение I было впервые определено из сверхтонкого расщепления спектральных линий.

Задача определения магнитного момента ядра μ из сверхтонкого расщепления спектральных линий значительно более сложна. Измеряемая экспериментально величина расщепления определяется произведением μ и $H(0)$. Величина $H(0)$ не может быть определена из каких-либо дополнительных экспериментальных данных. Поэтому точность получаемых значений μ ограничивается как экспериментальными ошибками, так и точностью вычисления $H(0)$, т. е. константы расщепления A . Долгое время значения μ , полученные из сверхтонкого расщепления, считались малонадежными, так как во многих случаях они отличались от результатов прямых радиочастотных измерений на 10—15% и более. Ситуация изменилась к лучшему после того, как при вычислении константы стала вводиться поправка на конечность ядерного объема $(1-\delta)$. Формула Ферми—Сегре, дополненная релятивистской поправкой и фактором $(1-\delta)$, позволяет в ряде случаев определить μ по сверхтонкому расщеплению с точностью порядка 1%. Например, по измерению сверхтонкого расщепления магнитные моменты Ag^{107} и Ag^{109} равны

$$\mu^{107} = -0,111,$$

$$\mu^{109} = -0,129,$$

тогда как более поздние радиочастотные измерения дали

$$\mu^{107} = -0,113064 \pm 4 \cdot 10^{-6},$$

$$\mu^{109} = -0,129914 \pm 4 \cdot 10^{-6} {}^2).$$

¹⁾ С. Э. Фриш, Спектроскопическое определение ядерных моментов, Гостехиздат, 1948.

²⁾ Н. Корфеган, Proceeding of the Rydberg Centennial Conference on Atomic Spectroscopy, Lund., 1955.

Значения магнитного момента цезия, полученные радиочастотным методом и из сверхтонкого расщепления уровня $6s^2S_{1/2}$, отличаются на 0,4%. Формула Ферми—Сегре без фактора $(1 - \delta)$ дает расхождение в 3,9%. Аналогичным образом для La III введение фактора $(1 - \delta)$ уменьшает ошибку с 4,2 до 0,1%¹⁾.

При определении из сверхтонкого расщепления квадрупольного момента ядра возникают дополнительные трудности. Наличие $Q \neq 0$ приводит к нарушению правила интервалов Ланде. Обычно эти отклонения невелики, особенно для легких ядер. В отдельных случаях (большие Q и маленькие μ) полностью меняется характер расщепления. В принципе по этим отклонениям можно определить Q . Для этого надо знать вторую производную электростатического потенциала $\varphi''(0)$, создаваемого электронами в ядре. Хотя эта величина, или пропорциональная ей постоянная расщепления B , вычисляются в том же приближении, что и A , ситуация здесь значительно хуже. В настоящее время нет достаточно точных прямых измерений Q , которые бы позволили оценить точность этих расчетов и роль различных поправок. В частности, не вполне ясно, в какой мере и как надо учитывать поправку на поляризацию электронных оболочек ядерным квадрупольным моментом (так называемая поправка

Таблица 70

Значения $H(0)$ и $\varphi''(0)$ для атомов Na, Rb, Cs

		$H(0), \text{гс}$	$\varphi''(0), \text{в/см}^2$
Na	$3s^2S_{1/2}$	$4,5 \cdot 10^5$	—
	$3p^2P_{1/2}$	$4,2 \cdot 10^4$	—
	$3p^2P_{3/2}$	$2,5 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^{16}$
Rb	$5s^2S_{1/2}$	$1,3 \cdot 10^5$	—
	$5p^2P_{1/2}$	$1,6 \cdot 10^5$	—
	$5p^2P_{3/2}$	$8,6 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^{17}$
Cs	$6s^2S_{1/2}$	$2,1 \cdot 10^5$	—
	$6p^2P_{1/2}$	$2,8 \cdot 10^5$	—
	$6p^2P_{3/2}$	$1,3 \cdot 10^5$	$11 \cdot 10^{18}$

¹⁾ М. F. Crawford, A. L. Schawlow, Phys. Rev. **76**, 1310, 1949. Подробное обсуждение данных по сверхтонкому расщеплению и их интерпретация содержится в обзорах: G. Breit, J.O.S. of America **47**, 446, 1957; Rev. Mod. Phys. **30**, 507, 1958. Различные вопросы, связанные с дальнейшим уточнением формул для константы A , обсуждаются в работе: C. Schwartz, Phys. Rev. **105**, 173, 1957.

Штернхеймера)¹⁾. Вследствие перечисленных обстоятельств точность определения Q значительно меньше, чем точность определения μ .

Если μ и Q известны, то из сверхтонкого расщепления можно определить $H(0)$ и $\varphi''(0)$. Ряд типичных значений этих величин приводится в таблице 70.

6. Высшие мультипольные моменты ядра. Потенциал электростатического поля, создаваемого распределением заряда $\varrho(\mathbf{r}')$, может быть представлен в виде суммы потенциалов различных мультипольных моментов (см. (23.4))

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int \frac{\varrho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \varphi_{lm}(\mathbf{r}), \quad (23.64)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{lm} &= \frac{1}{r^{l+1}} C_m^l(\theta, \varphi) Q_{lm}, \\ Q_{lm} &= \int r'^l C_m^l(\theta', \varphi') \varrho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \end{aligned} \right\} \quad (23.65)$$

Значениям $l=0, 1, 2, \dots$ соответствуют поля полного заряда системы, дипольного момента, квадрупольного момента и т. д.

В соответствии с (23.66) оператор мультипольного момента ядра порядка l, m имеет вид

$$Q_{lm} = \sum_i r_i^l C_m^l(\theta_i, \varphi_i), \quad (23.66)$$

где суммирование проводится по всем протонам ядра. Поскольку при операции инверсии сферические функции с четным значением l не меняются, а с нечетным l умножаются на (-1) , среднее значение оператора (23.66) по состоянию ядра определенной четности отлично от нуля только для четных значений l . Таким образом, ядро имеет отличные от нуля электрические мультипольные моменты порядка $l=0, 2, 4, \dots$. Все нечетные моменты, например дипольный момент ($l=1$), равны нулю.

Аналогичным образом магнитное поле ядра представляется в виде разложения по полям магнитных мультипольных моментов M_{lm} . Можно показать, что в этом случае, наоборот, все четные моменты M_{lm} равны нулю.

Наличие высших мультипольных моментов также сказывается на величине сверхтонкого расщепления. По-видимому, наибольшее значение имеет октупольный ($l=3$) магнитный момент ядра. В принципе величину этого момента, так же как и моментов μ, Q , можно определить по величине сверхтонкого расщепления²⁾. Однако из-за

¹⁾ R. Sternheimer, Rhys. Rev. 80, 102, 1950; 84, 244, 1951; 86, 316, 1952; 95, 736, 1954; 105, 158, 1957.

²⁾ См., например, C. Schwartz, Phys. Rev. 97, 380, 1955; 105, 173, 1957.

малости соответствующей добавки к расщеплению, обусловленному μ и Q , при реализации этой возможности возникнет ряд трудностей. В настоящее время вопрос о роли высших мультипольных моментов ядра в сверхтонком расщеплении атомных линий изучен очень мало.

§ 24. Изотопический эффект¹⁾

1. Изотопический сдвиг атомных уровней и структура ядра.

Уровни энергии двух изотопов какого-либо элемента сдвинуты друг относительно друга. Простейшим примером этого изотопического сдвига является различие в термах водорода и дейтерия. В этом случае

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{\mu e^4}{\hbar^2 n^2} = -\frac{1}{2} \frac{m e^4}{\hbar^2 n^2} \cdot \frac{M}{m+M} \approx -\frac{Ry}{n^2} \left(1 - \frac{m}{M}\right) = E_n^0 \left(1 - \frac{m}{M}\right), \quad (24.1)$$

где E_n^0 — энергия нулевого приближения, соответствующая неподвижному ядру. Для водорода $M = m_p$, дейтерия $M = 2m_p$, поэтому уровни дейтерия сдвинуты относительно водородных вниз на величину $\frac{1}{n^2} \frac{m}{2m_p} Ry$. Таким образом, линии спектра дейтерия сдвинуты в сторону больших частот или меньших длин волн.

Изотопический сдвиг (24.1) связан с движением ядра относительно центра инерции атома. При $M \rightarrow \infty$ изотопический сдвиг исчезает. У сложных атомов к этому эффекту конечности массы добавляется еще эффект конечности объема ядра. Поле внутри ядра не является кулоновским, что естественно находит отражение в расположении термов. Добавление одного или пары нейтронов к ядру приводит к изменению радиуса ядра r_0 и, следовательно, к смещению уровней. Энергия связи электронов в атоме меньше для изотопа с большей массой ($M' > M$; $r'_0 > r_0$). Уровни этого изотопа соответственно сдвинуты вверх. Таким образом, эффект объема противоположен по знаку эффекту массы (24.1). Изотопический сдвиг принято считать положительным, если спектральная линия, соответствующая более тяжелому изотопу, сдвинута в сторону больших частот (как в случае (24.1)). Таким образом, эффект объема дает отрицательный сдвиг.

Ядра изотопов могут отличаться не только массой и радиусом, но и другими свойствами. Например, эти ядра могут быть в различной степени несферичными, что также приводит к изотопическому

¹⁾ Подробное изложение экспериментальных и теоретических данных по изотопическому эффекту содержится в обзоре А. Р. Стриганова, Ю. П. Донцова, УФН 55, 315, 1955; см. также G. Breit, Rev. Mod. Phys. 30, 507, 1958, P. Brix, H. Kopfermann, Rev. Mod. Phys. 30, 517, 1958. Г. Копферман, Ядерные моменты, ИЛ, 1960.

сдвигу. О всех этих эффектах, связанных по существу с распределением протонного заряда в ядре, мы будем говорить коротко как об эффекте объема. У легких элементов эффект объема пренебрежимо мал по сравнению с эффектом массы. Наоборот, у тяжелых элементов ($Z \geq 60$) эффект объема является решающим. Для элементов середины периодической системы величина обоих эффектов примерно одинакова.

Исследование эффекта объема позволяет получить ряд ценных сведений о структуре ядра, поэтому именно этот эффект представляет наибольший интерес. Для выделения эффекта объема необходимо вычислить ту часть изотопического сдвига, которая определяется различием масс изотопов, и вычесть ее из наблюдаемого сдвига.

При анализе изотопического эффекта для четно-нечетных, нечетно-четных и нечетно-нечетных ядер необходимо учитывать возможное наличие сверхтонкого расщепления. Изотопическое смещение в этих случаях определяется по расстоянию между центрами тяжести сверхтонкой структуры.

2. Эффект массы (нормальный и специфический). В системе центра инерции атома импульс ядра P и импульсы электронов p_i связаны соотношением

$$P - \sum_i p_i = 0.$$

Поэтому кинетическая энергия ядра в этой системе координат может быть выражена через p_i

$$\frac{P^2}{2M} = \frac{m}{M} \frac{\sum_i p_i^2}{2m} = \frac{m}{M} \left\{ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i \neq k} \frac{p_i p_k}{2m} \right\}. \quad (24.2)$$

Согласно (24.2) кинетическая энергия ядра примерно в $\frac{m}{M}$ раз меньше кинетической энергии электронов. Это позволяет в первом приближении считать ядро неподвижным, а движение ядра учесть в рамках теории возмущений. В соответствии с (24.2) движение ядра приводит к сдвигу уровней на величину

$$\frac{m}{M} \left\langle \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle + \frac{m}{M} \left\langle \sum_{i \neq k} \frac{p_i p_k}{2m} \right\rangle = \Delta E_n + \Delta E_c. \quad (24.3)$$

Первый член в (24.3) получил название нормального смещения, второй — специфического. Вычисление нормального смещения не представляет труда. Для периодического движения среднее значение кинетической энергии равно взятому с обратным знаком среднему значению полной энергии (теорема вириала)

$$\Delta E_n = -\frac{m}{M} E. \quad (24.4)$$

Таким образом, нормальный эффект определяется тем же выражением, что и изотопическое смещение в случае одноэлектронной задачи (24.1).

Второе слагаемое в (24.2)

$$V = \frac{m}{M} \sum_{i \neq k} \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_k}{2m} = \frac{1}{M} \sum_{i > k} \mathbf{p}_i \mathbf{p}_k \quad (24.5)$$

представляет собой симметричный двухэлектронный оператор. Поэтому при вычислении ΔE_C можно использовать ряд результатов, полученных выше в §§ 16—18. Начнем с рассмотрения наиболее простого случая двухэлектронной конфигурации ll' . При вычислении матричных элементов оператора $V = \frac{1}{M} \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2$ можно приписать состояние l первому электрону, состояние l' — второму и добавить к V обменный член

$$\begin{aligned} \langle ll'SL | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 | ll'SL \rangle = \\ = \langle l_1 l_2' SL | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 | l_1 l_2' SL \rangle - \langle l_1 l_2' SL | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 | l_2 l_1' SL \rangle. \end{aligned} \quad (24.6)$$

Поскольку матричные элементы операторов \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 отличны от нуля только для переходов $l_1 \rightarrow l_1 \pm 1$, $l_2' \rightarrow l_2' \pm 1$, первый член в (24.6) обращается в нуль. Для обменного члена имеем

$$\begin{aligned} - \langle l_1 l_2' SL | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 | l_2 l_1' SL \rangle = \\ = (-1)^{-S-L+l+l'} \langle l_1 l_2' SL | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 | l_1' l_2 SL \rangle. \end{aligned} \quad (24.7)$$

Матричные элементы \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 можно выразить через матричные элементы \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , поскольку $\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{r}}$

$$\langle a | \mathbf{p} | b \rangle = -im\omega_{ab} \langle a | \mathbf{r} | b \rangle.$$

Поэтому матричный элемент в правой части (24.7) можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \sum_{L''=L, L_{\pm 1}} \langle l_1 l_2' SL | \mathbf{p}_1 | l_1' l_2' SL'' \rangle \langle l_1' l_2' SL'' | \mathbf{p}_2 | l_1' l_2 SL \rangle = \\ = m^2 \sum_{L''} \omega^2 (ll; l'l'') \langle l_1 l_2' SL | \mathbf{r}_1 | l_1' l_2' SL'' \rangle \langle l_1' l_2' SL'' | \mathbf{r}_2 | l_1' l_2 SL \rangle. \end{aligned} \quad (24.8)$$

Если в этой сумме пренебречь зависимостью частоты $\omega (ll; l'l'')$ от L'' и положить $\omega = \omega_{ll}$, то выражение (24.8) примет вид

$$m^2 \omega_{ll}^2 \langle l_1 l_2' SL | \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | l_1' l_2 SL \rangle = m^2 \omega_{ll}^2 \langle r \rangle_{ll}^2 \langle l_1 l_2' SL | C_1^1 C_2^1 | l_1' l_2 SL \rangle.$$

Теперь уже легко получить

$$\begin{aligned} \Delta E_C &= \pm \frac{1}{M} (l \| C^1 \| l')^2 W(l'l'l; L1) m^2 \omega_{ll'}^2 \langle r \rangle_{ll'}^2 = \\ &= \pm \frac{1}{M} l_{\max} W(l'l'l; L1) m^2 \omega_{ll'}^2 \langle r \rangle_{ll'}^2, \end{aligned} \quad (24.9)$$

$$\langle r \rangle_{ll'}^2 = \left| \int R_{nl} r R_{n'l'} r^2 dr \right|. \quad (24.10)$$

Верхний знак в (24.9) соответствует синглетным состояниям, нижний — триплетным. Коэффициент W в (24.9) удовлетворяет условию треугольника $\Delta(l'l')$, поэтому $\Delta E_C \neq 0$ только при условии $l = l' \pm 1$. Таким образом, специфическое смещение имеет место только в том случае, если электроны находятся в состояниях, между которыми возможны дипольные переходы. Так, для конфигураций $pnp'd$, $psn'p \dots \Delta E_C \neq 0$, а для конфигураций $nsn'd$, $pnp'p$, $ndn'd$, $pnp'f \dots \Delta E_C = 0$. Из приведенного вывода видно, что специфическое смещение имеет чисто обменный характер. Фактор $m^2 \omega_{ll'}^2 \langle r \rangle_{ll'}^2$ можно выразить через силу осциллятора перехода $nl \rightarrow n'l'$ (см. (31.47)):

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{ll'}^2 &= \frac{3\hbar}{2m\omega_{ll'}} \frac{2l+1}{l_{\max}} f_{nl, n'l', 1} \\ \Delta E_C &= \pm \frac{m}{M} \frac{3}{2} \hbar \omega (2l+1) W(l'l'l; L1) f_{nl, n'l'}. \end{aligned} \quad (24.11)$$

Наибольший практический интерес представляют конфигурации, содержащие s -электрон (гелий и гелиеподобные ионы). Положив $l' = 0$, получаем

$$\begin{aligned} W(l00l; L1) &= \frac{\delta_{l1} \delta_{l1}}{2l+1} = \frac{1}{3} \delta_{l1} \delta_{l1}, \\ \Delta E_C (nsn'p^1P) &= \frac{m}{M} \frac{\hbar \omega}{2} f_{nsn'p'}. \end{aligned} \quad (24.12)$$

$$\Delta E_C (ns n' p^3P) = - \frac{m}{M} \frac{\hbar \omega}{2} f_{nsn'p'}. \quad (24.13)$$

Согласно (24.12), (24.13) точность вычисления ΔE_C определяется той точностью, с какой возможно вычисление силы осциллятора $f_{nl, n'l'}$. Из вывода (24.9), а также из сравнения (24.9) с (17.45) нетрудно видеть, что $\langle V \rangle$ совпадает с членом $\pm g_1 G^1$ обменного электростатического взаимодействия электронов l, l' , если заменить радиальный интеграл G^1 на $\frac{1}{M} m^2 \omega_{ll'}^2 \langle r \rangle_{ll'}^2$.

Перейдем теперь к многоэлектронным конфигурациям. В том же приближении, которое было использовано выше при вычислении $\langle V \rangle$

¹⁾ Понятие силы осциллятора перехода имеет в данном случае несколько формальный характер, так как оба состояния nl и $n'l'$ заняты.

для конфигурации ll' , $\Delta E_C = \langle V \rangle$ можно получить из обменной части электростатического взаимодействия, заменив слэтеровские интегралы $G^1(nl; n'l')$ на $\frac{1}{M} m^2 \omega^2 \langle r \rangle_{nl, n'l'}^2$ и опуская все остальные члены с $k \neq 1$. Интегралы G^1 могут входить:

в обменное взаимодействие двух заполненных оболочек ($-2(l \| C^1 \| l')^2 G^1$), в обменное взаимодействие валентного электрона l с заполненной оболочкой $l' = l \pm 1$ ($-(2l+1)^{-1} (l \| C^1 \| l')^2 G^1$), и в обменное взаимодействие валентных электронов.

Таким образом, ΔE_C складывается из трех частей

$$\Delta E_C = \Delta E'_C + \Delta E''_C + \Delta E'''_C, \quad (24.14)$$

$$\Delta E'_C(ll') = -\frac{1}{M} 2l_{\max} m^2 \omega^2 \langle r \rangle_{ll'}^2, \quad l = l' \pm 1, \quad (24.15)$$

$$\Delta E''_C(ll') = -\frac{1}{M} \frac{l_{\max}}{2l+1} m^2 \omega^2 \langle r \rangle_{ll'}^2, \quad l = l' \pm 1. \quad (24.16)$$

Члены $\Delta E'_C$ и $\Delta E''_C$ в (24.14) определяются суммой членов (24.15), (24.16) по всем оболочкам. Все эти члены имеют тот же знак, что и ΔE_H . Член $\Delta E'''_C$ отличен от нуля в тех случаях, когда среди валентных электронов есть одна или несколько пар $l, l' = l \pm 1$. Вклад каждой такой пары l, l' в $\Delta E'''_C$ равен

$$\frac{1}{M} g_1 m^2 \omega^2 \langle r \rangle_{ll'}^2, \quad (24.17)$$

где g_1 — коэффициент в выражении для энергии при слэтеровском интеграле G^1 . В отличие от $\Delta E'_C$ и $\Delta E''_C$ $\Delta E'''_C$ может иметь оба знака. Для термов 1L и 3L двухэлектронной конфигурации ll' (см. (24.9))

$$g_1 = \pm l_{\max} W(ll'l'; L1).$$

Для конфигураций, содержащих три и более электронов, коэффициенты g_1 можно вычислить с помощью методов, излагаемых в § 18. Для большого числа многоэлектронных конфигураций, представляющих практический интерес, значения этих коэффициентов можно взять непосредственно из известных выражений для энергии [К.Ш.; R II; R III].

Характерной особенностью эффекта массы и нормального и специфического является пропорциональность $\frac{1}{M}$. Таким образом, для двух изотопов с массовыми числами A_1 и A_2

$$\delta E_{12} = \Delta E_1 - \Delta E_2 \approx \frac{1}{A_1} - \frac{1}{A_2} = \frac{A_2 - A_1}{A_1 A_2}.$$

При достаточно больших значениях A (практически при $Z \geq 10$) можно положить приближенно $A_1 A_2 \approx A^2$ и $\delta E_{12} \approx \frac{A_2 - A_1}{A^2}$. В этом

случае изотопические сдвиги с достаточно хорошей точностью пропорциональны разностям массовых чисел

$$\delta E_{12} : \delta E_{23} : \dots = (A_2 - A_1) : (A_3 - A_2) : (A_4 - A_3) : \dots \quad (24.18)$$

Если $|A_2 - A_1| = |A_3 - A_2| = |A_4 - A_3| \dots$, то интервалы между линиями изотопов одинаковы. Что касается знака смещения, то, даже в том случае, если ΔE_C имеет тот же знак, что и ΔE_n , сдвиг линии не обязательно положителен. Необходимо еще, чтобы верхний терм смещался меньше, чем нижний. В противном случае сдвиг спектральной линии будет отрицательным.

Если пренебречь изменением состояний внутренних электронов при оптическом переходе, то член $\Delta E'_C$ одинаков в начальном и конечном состояниях атома. Поэтому сдвиг линии определяется разностью значений суммы

$$\Delta E''_C + \Delta E'''_C$$

для начального и конечного термов.

Сравнение полученных формул с (24.2) показывает, что специфическое смещение линии имеет тот же порядок величины, что и нормальное. В принципе полный сдвиг вследствие эффекта массы может быть как положительным, так и отрицательным. Однако, как правило, этот сдвиг положителен (таблица 71).

Зависящий от массы изотопический сдвиг быстро уменьшается с увеличением A (согласно (24.17) примерно как $\frac{1}{A^2}$). При $Z \sim 20$ этот сдвиг составляет уже тысячные доли $см^{-1}$. В качестве иллюстрации к сказанному в таблице 71 приводятся данные по изотопическому сдвигу для некоторых линий ряда легких элементов. В последнем столбце таблицы проводится сопоставление экспериментальных значений сдвига $\Delta v_{\text{эксп}}$ и рассчитанных значений $\Delta v_n + \Delta v_c$. В тех случаях, когда $\Delta v_c \neq 0$, эти расчеты требуют знания или вычисления сил осцилляторов переходов $f_{nl, n'l'}$ (см. § 33). Поэтому нельзя ожидать очень хорошего согласия расчета и эксперимента.

За редким исключением расхождение расчетных и наблюдаемых значений сдвига невелико. Однако обращает на себя внимание то обстоятельство, что в случаях большого расхождения, как, например, у Ne или Mg, расчетные значения Δv меньше наблюдаемых. Возможной причиной этого является неучет деформации внутренних электронных оболочек при оптическом переходе. В результате этой деформации величина $\Delta E'_C$ различна в начальном и конечном состояниях. Изменение $\Delta E'_C$ при оптическом переходе отнюдь не мало и может дать основной вклад в наблюдаемое смещение¹⁾. Для атомов

¹⁾ И. Гольдман, ЖЭТФ 24, 177, 1953.

Таблица 71

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений изотопических сдвигов

Элемент	Переход	$\lambda, \text{ \AA}$	$\Delta\nu_{\text{эксп}}, \text{ см}^{-1}$	Расчет			$\frac{\Delta\nu_{\text{эксп}} - \Delta\nu_{\text{расч}}}{\Delta\nu_{\text{эксп}}}, \%$
				$\Delta\nu_{\text{H}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{C}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{H}} + \Delta\nu_{\text{C}}, \text{ см}^{-1}$	
H ¹ —H ²	$1s^2S - 2p^2P$	1215,7	22,300	22,365	—	22,365	—
He ³ —He ⁴	$2s^1S - 3p^1P$	5015,7	0,849	0,893	-0,117	0,776	8,6
	$2s^2S - 3p^2P$	3888,6	1,404	1,153	0,175	1,328	5,4
B ¹⁰ —B ¹¹	$2p^2P_{\frac{3}{2}} - 3s^2S_{\frac{1}{2}}$	2497,7	-0,168	0,198	-0,366	-0,168	0
C ¹² —C ¹³	$2p^2^1S_0 - 2p3s^1P_1$	2478,5	-0,156	0,142	-0,295	-0,153	1,9
O ¹⁶ —O ¹⁸	$3s^3S_1 - 3p^3P_1$	8446,4	0,14	0,05	0,08	0,13	7,1
Ne ²⁰ —Ne ²²	$3s - 3p$	7173,9	0,068	0,034	-0,0038	0,030	56
Mg ²⁴ —Mg ²⁶	$3s^2^1S_0 - 3s3p^1P_1$	2852,1	0,061	0,062	-0,0094	0,053	13,1
	$3s^2^1S_0 - 3s3p^3P_1$	4571,1	0,083	0,038	0,012	0,050	39,7
	$3s3p^1P_1 - 3s3d^1D_2$	8806,8	0,085	0,020	0,024	0,044	48,2
Cl ³⁵ —Cl ³⁷	$4s^5S_2 - 4p^5P_2$	4810,1	0,035	0,018	—	—	—
K ³⁹ —K ⁴¹	$4s^2S_{\frac{1}{2}} - 4p^2P_{\frac{1}{2}}$	7699,0	0,008	0,009	—	—	—

с числом электронов $Z < 10$ $\Delta E'_C$ тождественно равно нулю, так как такие атомы имеют лишь две заполненные оболочки $(1s)^2$ и $(2s)^2$. Член $\Delta E'_C$ впервые появляется у Ne и Mg (взаимодействие оболочки $2p^6$ с оболочками $1s^2$ и $2s^2$). Как раз для этих элементов расчетные значения $\Delta \nu_C$ оказываются резко заниженными, в то время как для лития, бора, углерода, азота и кислорода расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными.

Величина изотопического смещения может зависеть от некоторых дополнительных эффектов, таких как взаимодействие конфигураций. Например, имеет место систематическое расхождение расчетных и экспериментальных значений сдвига для $1s ns S$ - и $1sndD$ -термов He. В этом случае можно было бы ожидать точного согласия, так как для этих термов специфическое смещение равно нулю.

Для атомов с числом электронов $Z > 20$ начинает играть роль эффект объема, поэтому анализ экспериментальных данных должен проводиться с учетом этого эффекта.

3. Эффект объема. Изотопическое смещение уровней энергии s -электрона, вызванное различием в радиусах ядер δr_0 , определяется формулой Рака и Розенталя, Брэйта

$$\delta E = \frac{4\pi a_0^3}{Z} |\psi_s(0)|^2 \frac{\gamma + 1}{[\Gamma(2\gamma + 1)]^2} B(\gamma) \left(\frac{2Zr_0}{a_0}\right)^{2\gamma} \frac{\delta r_0}{r_0} R\gamma, \quad (24.19)$$

где $\gamma = \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2}$, α — постоянная тонкой структуры, $|\psi_s(0)|^2$ — квадрат модуля нерелятивистской электронной волновой функции в точке $r=0$. Фактор $B(\gamma)$ зависит от распределения протонного заряда в ядре. Если предположить, что ядро сферически симметрично и что заряд распределен равномерно по поверхности ядра

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad r \geq r_0, \quad (24.20)$$

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r_0}, \quad r < r_0,$$

то

$$B(\gamma) = \frac{1}{2\gamma + 1}. \quad (24.21)$$

Для равномерного распределения протонного заряда по объему ядра

$$V(r) = \left\{ -\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 \right\} \frac{Ze^2}{r_0}, \quad r \leq r_0, \quad (24.22)$$

$$B = \frac{3}{(2\gamma + 1)(2\gamma + 3)}. \quad (24.23)$$

Фактор $B(\gamma)$ можно вычислить и в ряде других случаев. Например, для потенциала весьма общего вида

$$V(r) = \left\{ -\frac{n+1}{n} + \frac{1}{n} \left(\frac{r}{r_0} \right)^n \right\} \frac{Ze^2}{r_0}, \quad r < r_0, \quad (24.24)$$

$$B(\gamma) = \frac{n+1}{(2\gamma+n+1)(2\gamma+1)}. \quad (24.25)$$

Формула (24.19) была получена в рамках теории возмущений. Вместе с тем возмущение, равное разности истинного потенциала $V(r)$ и кулоновского потенциала $-\frac{Ze^2}{r}$, при $r \rightarrow 0$ неограниченно возрастает. Это обстоятельство делает необходимым дополнительную оценку точности этой формулы. Более строгий вывод формулы объемного эффекта, не использующий теории возмущений (см. § 27), показывает, что в случае потенциала $V(r)$ (24.20) в формулу (24.19) надо ввести поправочный множитель ¹⁾

$$\xi(\gamma) = \frac{2\gamma^2(2-\gamma)(2\gamma+1)}{(\gamma+1)(2+\gamma)}. \quad (24.26)$$

Для легких ядер $\xi \approx 1$. Для тяжелых ядер отличие ξ от 1 становится существенным. Так, для ртути $\xi = 0,8$.

Формулу (24.19) нетрудно обобщить на случай $l \neq 0$. Однако наибольший интерес представляет именно случай $l=0$, так как при $l \neq 0$ эффект значительно меньше, чем для s -электрона.

Строение электронной оболочки атома отражено в формуле (24.19) фактором $|\psi_s(0)|^2$. При вычислении $|\psi_s(0)|^2$ можно воспользоваться формулой (23.37). Эта формула, как это было показано выше, обеспечивает неплохую точность. Подстановка (23.37) в (24.19) дает

$$\delta E = \frac{4Z^2}{n_*^3} \left(1 + \left| \frac{d\Delta}{dn} \right| \right) \frac{1+\gamma}{[\Gamma(2\gamma+1)]^2} B(\gamma) \left(\frac{2Zr_0}{a_0} \right)^{2\gamma} \frac{\delta r_0}{r_0} \text{Ry}. \quad (24.27)$$

Согласно этой формуле эффект объема противоположен по знаку нормальному эффекту массы и растет с увеличением заряда и радиуса ядра. Если предположить, что радиус ядра пропорционален корню кубическому из массового числа

$$r_0 = \lambda A^{1/3}, \quad (24.28)$$

то смещение пропорционально приращению массовых чисел

$$\frac{\delta r_0}{r_0} = \frac{\delta A}{A}. \quad (24.29)$$

¹⁾ Я. А. Смородинский, ЖЭТФ 27, 1034, 1947.

Для удобства сравнения формулы (24.27) с экспериментальными данными представим ее в виде

$$\delta E = \frac{Z_a^2}{n_*^2} \left(1 + \left| \frac{d\Delta}{dn} \right| \right) C R \gamma, \quad (24.30)$$

$$C = 4 \frac{1 + \gamma}{[\Gamma(2\gamma + 1)]^2} B(\gamma) \left(\frac{2Zr_0}{a_0} \right)^{2\gamma} \frac{\delta r_0}{r_0}. \quad (24.31)$$

Величина C не зависит от строения электронной оболочки атома и целиком определяется свойствами ядра. Сравнение теоретического значения C , вычисленного по формуле (24.31) в рамках какой-либо определенной модели ядра с экспериментальным значением

$$C_{\text{эксп}} = \delta E \frac{n_*^3}{Z_a^2} \left(1 + \left| \frac{d\Delta}{dn} \right| \right)^{-1}, \quad (24.32)$$

позволяет оценить пригодность модели. Анализ экспериментальных данных показывает, что теория в общем правильно передает основные качественные особенности явления. В частности, в соответствии с приводимыми выше формулами, изотопическое смещение растет с увеличением Z . Задаваясь каким-либо конкретным распределением протонного заряда $\rho(r)$, по объему ядра можно провести количественное сопоставление теории и эксперимента.

Если в (24.31), (24.34) подставить значение $\lambda = 1,2 \cdot 10^{-13}$ см (это значение следует из экспериментальных данных по рассеянию электронов на ядрах), то в среднем для потенциалов типа (24.20), (24.22), (24.24) отношение $\frac{C_{\text{эксп}}}{C_{\text{расч}}} \approx \frac{1}{2} \div \frac{3}{4}$. Таким образом, подобные расчеты дают завышенные значения смещения. Введение поправочного фактора $\xi(\gamma)$ приводит к некоторому уменьшению других расчетных значений C , но не спасает положения¹⁾.

Значительно лучшее согласие получается, если исходить из непрерывного распределения $\rho(r)$ (без четко выраженной границы). Можно показать²⁾, что в этом случае сдвиг уровней выражается через среднеквадратичный радиус $\bar{r} = \langle r^2 \rangle^{1/2} = (\int \rho \cdot r^4 dr)^{1/2}$. Этой же величиной определяются и некоторые другие эффекты, например рассеяние быстрых электронов на атомах. Анализ всех этих эффектов, включая и изотопический сдвиг, приводит к близким значениям $\bar{r} = (1,1 \div 1,2) \times 10^{-13}$ А^{1/2}.

Отношение $C_{\text{эксп}}/C_{\text{расч}}$ имеет резкие пики в области редкоземельных элементов, а именно в спектрах неодима, самария и европия

¹⁾ Обсуждение других возможных причин отмеченного расхождения см. А. Р. Стриганов, Ю. П. Донцов, УФН 55, 315, 1955.

²⁾ А. R. Vodmer, Proc. Phys. Soc. A66, 1041, 1953; Н. Н. Колесников, Диссертация, МГУ 1955.

($N=88$, $N'=90$). Такого же типа скачки, правда, менее резкие, имеют место и при значениях $N=50$, 82, 126.

Наличие этих аномалий Брикс и Копферман²⁾ связали с несферичностью ядер. Наибольшее смещение дают изотопы ${}_{64}\text{Eu}^{151}$ и ${}_{63}\text{Eu}^{153}$. Для этой же пары изотопов характерны аномально большие значения квадрупольных моментов, причем квадрупольный момент у Eu^{153} примерно в два раза больше, чем у Eu^{151} .

Четно-четные изотопы ${}_{62}\text{Sm}^{150}$ и ${}_{62}\text{Sm}^{152}$ согласно оболочечной модели не должны иметь квадрупольных моментов. Брикс и Копферман предположили, что ядра Sm^{150} и Sm^{152} несферичны и имеют квадрупольные моменты примерно такие же, как у ядер Eu с тем же числом нейтронов. Если по величине этих квадрупольных моментов оценить степень несферичности ядер самария и затем рассчитать соответствующее увеличение изотопического смещения, то получается хорошее согласие с экспериментом. Аналогичным образом объясняется смещение линий изотопов ${}_{60}\text{Nd}^{148}$ и ${}_{60}\text{Nd}^{150}$.

²⁾ См. Г. Копферман, Ядерные моменты, ИЛ, 1960.

ГЛАВА VII

РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ПОПРАВКИ ¹⁾

§ 25. Уравнение Дирака

1. Уравнение Дирака. В релятивистской теории стационарные состояния электрона в произвольном электромагнитном поле, характеризуемом потенциалами φ , \mathbf{A} , определяются уравнением Дирака

$$\{E + e\varphi - \beta E_0 - \boldsymbol{\alpha}(c\mathbf{p} + e\mathbf{A})\}u = 0. \quad (25.1)$$

В этом уравнении $E_0 = mc^2$ — энергия массы покоя, $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ — оператор импульса, α_x , α_y , α_z и β — матрицы

$$\alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (25.2)$$

$$\alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Члены E и $e\varphi$ в фигурных скобках в (25.1), не содержащие $\boldsymbol{\alpha}$ и β , предполагаются умноженными на единичную матрицу I . Волновая функция u , удовлетворяющая уравнению (25.1), также представляет собой четырехрядную матрицу

$$u = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix}. \quad (25.3)$$

¹⁾ В теории атомных спектров необходимость учета релятивистских эффектов возникает крайне редко, а сами эффекты играют роль малых поправок. Поэтому ниже излагаются лишь основные сведения об уравнении Дирака для электрона в кулоновском поле, необходимые для понимания метода вычисления этих поправок. По той же причине в этой главе совсем не рассматриваются вопросы, связанные с взаимодействием электрона с полем излучения, например лэмбовский сдвиг. Эти очень важные в принципиальном отношении вопросы не имеют большого практического значения для спектроскопии. Подробнее о релятивистских эффектах: [Б. С.]; А. И. А х и е з е р, В. Б. Б е р е с т е ц к и й, Квантовая электродинамика. Физматгиз, 1959.

В уравнении (25.1) принят обычный закон умножения матриц. Например,

$$(\beta u)_i = \sum_{k=1}^4 \beta_{ik} u_k; \quad (u^* \beta)_i = \sum_{k=1}^4 u_k^* \beta_{ki}; \quad (u^* u) = \sum_{k=1}^4 u_k^* u_k. \quad (25.4)$$

Таким образом, в релятивистской теории состояние электрона характеризуется четырьмя функциями $u_1(\mathbf{r})$, $u_2(\mathbf{r})$, $u_3(\mathbf{r})$, $u_4(\mathbf{r})$ — компонентами волновой функции u . Уравнение (25.1) представляет собой систему четырех уравнений относительно этих функций

$$\begin{aligned} (E + e\varphi - E_0) u_1 &= \\ &= (cp_x + eA_x) u_4 - i(cp_y + eA_y) u_4 + (cp_z + eA_z) u_3, \\ (E + e\varphi - E_0) u_2 &= \\ &= (cp_x + eA_x) u_3 + i(cp_y + eA_y) u_3 - (cp_x + eA_x) u_4, \\ (E + e\varphi + E_0) u_3 &= \\ &= (cp_x + eA_x) u_2 - i(cp_y + eA_y) u_2 + (cp_z + eA_z) u_1, \\ (E + e\varphi + E_0) u_4 &= \\ &= (cp_x + eA_x) u_1 + i(cp_y + eA_y) u_1 - (cp_z + eA_z) u_2. \end{aligned} \quad (25.5)$$

Согласно (25.4) вероятность того, что электрон находится в элементе объема $d\mathbf{r}$, равна

$$d\mathbf{r} \sum_{k=1}^4 u_k^* u_k. \quad (25.6)$$

Аналогичным образом обобщаются остальные соотношения нерелятивистской теории, в частности формулы теории возмущений. К интегрированию по координатам, как это имеет место в шредингеровской теории, добавляется суммирование по компонентам u . Так, матричный элемент некоторого оператора H' определяется следующей формулой:

$$\langle u^* | H' | v \rangle = \sum_{i, k=1}^4 \int u_i^* H'_{ik} v_k d\mathbf{r}. \quad (25.7)$$

Имеется в виду, что оператор H' построен с помощью дираковских матриц α , β и единичной матрицы I . Такими операторами, например, являются

$$Ie\varphi = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} e\varphi; \quad \alpha_z eA_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} eA_z. \quad (25.8)$$

Уравнение (25.1) можно записать также в несколько иной форме. Выразим матрицы α_x , α_y , α_z через двухрядные матрицы Паули

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (25.9)$$

α матрицу β через двухрядную единичную матрицу, которую мы обозначим, так же как и четырехрядную единичную матрицу, посредством I

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}; \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}. \quad (25.10)$$

Введем также двухкомпонентные волновые функции

$$\psi = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}; \quad \chi = \begin{pmatrix} u_3 \\ u_4 \end{pmatrix}; \quad u = \begin{pmatrix} \psi \\ \chi \end{pmatrix}. \quad (25.11)$$

Подставляя (25.10) (25.11), в (25.1), получаем систему уравнений относительно двухкомпонентных функций ψ , χ

$$\left. \begin{aligned} (E + e\varphi - E_0)\psi + \sigma(cp + eA)\chi &= 0, \\ (E + e\varphi + E_0)\chi + \sigma(cp + eA)\psi &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (25.12)$$

В такой форме записи, как это легко видеть, объединяются первое и второе, а также третье и четвертое уравнения (25.5).

Отметим, что α , а также σ не являются векторами в обычном смысле, поскольку α_x , α_y , α_z ; σ_x , σ_y , σ_z не зависят от выбора системы координат. Обозначение оператора $\alpha_x p_x + \alpha_y p_y + \alpha_z p_z$ посредством αp (и аналогичное обозначение других операторов того же типа) представляет собой лишь удобную форму записи.

Из определения матриц σ следует тождество

$$(\sigma G)(\sigma F) = GF + i\sigma[GF], \quad (25.13)$$

где G , F —произвольные векторные операторы. В частности, при $G=F$

$$(\sigma F)(\sigma F) = F^2. \quad (25.14)$$

2. Спин электрона. Для удобства интерпретации преобразуем уравнение (25.1) в дифференциальное уравнение второго порядка. Подействовав на (25.1) оператором

$$\{E + e\varphi + \beta E_0 - \alpha(cp + eA)\}$$

и используя (25.14), (25.13), а также перестановочные соотношения для матриц $\alpha_x = \alpha_1$, $\alpha_y = \alpha_2$, $\alpha_z = \alpha_3$, $\beta = \alpha_4$

$$\alpha_i \alpha_k + \alpha_k \alpha_i = 2\delta_{ik}, \quad (25.15)$$

нетрудно получить

$$\left\{ E + e\varphi - E_0 - \frac{1}{2m} \left(p + \frac{e}{c} A \right)^2 + \frac{1}{2mc^2} (E + e\varphi - E_0)^2 - \right. \\ \left. - \frac{e\hbar}{2mc} \Sigma H + i \frac{e\hbar}{2mc} \alpha \mathfrak{E} \right\} u = 0, \quad (25.16)$$

где \mathfrak{E} , H обозначают напряженности электрического и магнитного полей

$$\mathfrak{E} = -\nabla\varphi; \quad H = \text{rot } A$$

и

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix}. \quad (25.17)$$

Сравним уравнение (25.16) с уравнением Шредингера, соответствующим релятивистскому гамильтониану

$$H = -e\varphi + \sqrt{c^2 \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + m^2 c^4}. \quad (25.18)$$

Разлагая корень в (25.18) в ряд по степеням $\frac{v}{c}$, имеем

$$\left. \begin{aligned} H + e\varphi &\approx mc^2 + \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{1}{8m^3 c^2} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^4, \\ \left\{ (E + e\varphi - mc^2) - \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{1}{8m^3 c^2} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^4 \right\} \psi &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (25.19)$$

При $\frac{v}{c} \rightarrow 0$ (25.19) переходит в обычное нерелятивистское уравнение Шредингера

$$\left(W + e\varphi - \frac{p^2}{2m} \right) \psi = 0, \quad E - mc^2 = W. \quad (25.20)$$

В приближении (25.19)

$$\begin{aligned} c^2 \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 &= (E + e\varphi)^2 - m^2 c^4 = (E + e\varphi - mc^2) (E + e\varphi + mc^2) \approx \\ &\approx (E + e\varphi - mc^2) 2mc^2, \\ \frac{1}{8m^3 c^2} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^4 &\approx \frac{1}{2mc^2} (E + \varphi - mc^2)^2, \end{aligned}$$

поэтому три первых члена уравнения (25.16) содержатся в релятивистском уравнении Шредингера (25.19). Последние два члена

$$-\frac{e\hbar}{2mc} \Sigma H \quad \text{и} \quad i \frac{e\hbar}{2mc} \alpha \mathfrak{E} \quad (25.21)$$

характерны именно для теории Дирака. Только эти члены содержат матрицы Σ и α . Первый из этих членов можно интерпретировать как взаимодействие магнитного момента

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e\hbar}{2mc} \Sigma = -2\mu_0 \frac{1}{2} \Sigma \quad (25.22)$$

с магнитным полем, второй — как взаимодействие электрического момента $-i \frac{e\hbar}{2mc} \alpha$ с электрическим полем.

Рассмотрим несколько подробнее первый из членов (25.21), для чего введем матрицы s_x , s_y , s_z , определив их соотношением

$$\mathbf{s} = \frac{1}{2} \Sigma = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix}. \quad (25.23)$$

Эти матрицы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\left. \begin{aligned} s_x s_y - s_y s_x &= i s_z, \\ s_y s_z - s_z s_y &= i s_x, \\ s_z s_x - s_x s_z &= i s_y, \end{aligned} \right\} \quad (25.24)$$

которые совпадают с перестановочными соотношениями для компонент углового момента. Кроме того, можно показать, что при повороте системы координат на угол δ' вокруг оси, направленной по единичному вектору \mathbf{n} , волновая функция $u(0)$ (частица находится в начале координат) преобразуется по закону

$$u(0) = (1 + i\delta' \mathbf{n} \mathbf{s}) u'(0). \quad (25.25)$$

Поскольку для системы с угловым моментом \mathbf{k} оператор бесконечно малого поворота есть

$$1 + i\delta' \mathbf{n} \mathbf{k}$$

и орбитальный момент в рассматриваемом случае равен нулю, из (25.24) и (25.25) следует, что матрицы $\mathbf{s} = \frac{1}{2} \Sigma$ являются оператором собственного момента количества движения электрона — спина. Подставляя в (25.25) двухкомпонентные функции ψ и χ , получаем

$$\left. \begin{aligned} \psi &= \left(1 + \frac{i}{2} \delta' \mathbf{n} \boldsymbol{\sigma} \right) \psi', \\ \chi &= \left(1 + \frac{i}{2} \delta' \mathbf{n} \boldsymbol{\sigma} \right) \chi'. \end{aligned} \right\} \quad (25.26)$$

Таким образом, компоненты u_1 и u_2 функции ψ при повороте системы координат преобразуются друг через друга, не затрагивая компонент u_3 и u_4 функции χ . Последние в свою очередь преобразуются друг через друга независимо от компонент u_1 , u_2 . Двухкомпонентная, функция, преобразующаяся при повороте системы координат в соответствии с (25.26), называется спинором. Волновую функцию u , представляющую собой совокупность двух спиноров ψ и χ , называют биспинором.

Сравнение (25.22), (25.23) показывает, что отношение магнитного момента электрона к его угловому моменту равно $-2\mu_0$, т. е. в два раза больше обычного значения.

3. Нерелятивистское приближение (теория Паули). В слабом поле $|e\varphi| \ll mc^2$ существуют стационарные состояния, в которых $v \ll c$. При этом полная энергия E близка к энергии покоя E_0 , поэтому

$$\begin{aligned} (E + e\varphi - E_0) &\sim mv^2 \ll mc^2, \\ (E + e\varphi + E_0) &\sim 2mc^2, \\ \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{c}\mathbf{p} + e\mathbf{A}) &\sim mvc \ll mc^2, \end{aligned}$$

и из второго уравнения (25.12) следует

$$\chi \approx \frac{1}{2mc} \sigma \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \psi \sim \frac{v}{c} \psi. \quad (25.27)$$

Таким образом, при $v \ll c$ компоненты u_3 , u_4 малы по сравнению с u_1 , u_2 . Это позволяет получить приближенное уравнение относительно одних только больших компонент u_1 , u_2 . Проще всего это сделать, исходя из уравнения (25.16).

Подставляя (25.11) в (25.16) и обозначая энергию электрона а вычетом массы покоя $E - E_0$ через W , получаем

$$\left\{ W + e\varphi - \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{1}{2mc} (W + e\varphi)^2 - \frac{e\hbar}{2mc} \sigma \mathbf{H} \right\} \psi + \\ + i \frac{e\hbar}{2mc} \sigma \mathbf{E} \chi = 0 \quad (25.28)$$

(второе уравнение, связывающее функции ψ и χ , мы не выписываем).

Член $i \frac{e\hbar}{2mc} \sigma \mathbf{E} \chi$ по порядку величины равен

$$\frac{e}{mc} i \hbar \nabla \varphi \chi \approx \frac{p}{mc} e\varphi \frac{v}{c} \psi \approx e\varphi \left(\frac{v}{c} \right)^2 \psi.$$

Поэтому в первом приближении по $\frac{v}{c}$ имеем

$$\left\{ W + e\varphi - \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \mu_0 \sigma \mathbf{H} \right\} \psi = 0. \quad (25.29)$$

Это уравнение носит название уравнения Паули. Оно является основным уравнением нерелятивистской теории. Отличие от уравнения Шредингера состоит в том, что (25.29) содержит член $-\mu_0 \sigma \mathbf{H}$, обусловленный спином электрона. Таким образом, в нерелятивистском приближении электрон ведет себя как частица, обладающая собственным угловым моментом

$$\mathbf{s} = \frac{1}{2} \sigma \quad (25.30)$$

и собственным магнитным моментом $-2\mu_0 \mathbf{s}$. Состояния движения электрона описываются двухкомпонентным спинором ψ ($\chi \rightarrow 0$). Компоненты u_1 и u_2 спинорной функции ψ имеют простой физический смысл. Положив $u_2 = 0$, имеем

$$s_z \psi = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} u_1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \psi. \quad (25.31)$$

Если же $u_1 = 0$, то

$$s_z \psi = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ u_2 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ u_2 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \psi. \quad (25.32)$$

В первом случае функция ψ описывает состояние, в котором собственное значение оператора s_z равно $\frac{1}{2}$. Величина

$$\psi^* \psi d\mathbf{r} = u_1^*(\mathbf{r}) u_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

определяет вероятность того, что электрон находится в элементе объема $d\mathbf{r}$ и z -компонента его спина равна $\frac{1}{2}$. Во втором случае функция ψ описывает состояние, в котором z -компонента спина равна $-\frac{1}{2}$.

Функции u_1 и u_2 удовлетворяют уравнениям

$$\left\{ \begin{aligned} \left\{ W + e\varphi - \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \mu_0 H \right\} u_1 &= 0, \\ \left\{ W + e\varphi - \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \mu_0 H \right\} u_2 &= 0. \end{aligned} \right. \quad (25.33)$$

В общем случае $u_1 \neq 0$, $u_2 \neq 0$ вероятность того, что спин электрона направлен по оси z , равна

$$\int u_1^*(\mathbf{r}) u_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

а вероятность того, что спин электрона направлен против оси z , равна

$$\int u_2^*(\mathbf{r}) u_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Таким образом, индекс у компонент спинора u_1 , u_2 играет роль четвертой переменной, определяющей направление спина. В отличие от координат электрона эта переменная дискретна и принимает лишь два значения.

При такой интерпретации вместо двухкомпонентной функции ψ можно описывать состояния электрона обычной волновой функцией $\psi(\mathbf{r}, \mu)$, зависящей от \mathbf{r} и от дополнительной спиновой переменной μ . В качестве этой переменной удобно выбрать величину z -компоненты спина. Таким образом, μ принимает два значения $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$. Если электрон находится в состоянии с определенным значением $\mu = \mu_0$, то

$$\psi(\mathbf{r}, \mu) = \psi(\mathbf{r}) \delta(\mu \mu_0). \quad (25.34)$$

Между значениями функции $\psi(\mathbf{r}, \mu)$ в точках $\mu = \frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ и компонентами u_1 , u_2 имеют место очевидные соотношения

$$\psi\left(\mathbf{r}, \frac{1}{2}\right) = u_1(\mathbf{r}); \quad \psi\left(\mathbf{r}, -\frac{1}{2}\right) = u_2(\mathbf{r}).$$

Спиновые функции $\delta\left(\frac{1}{2}\mu\right)$ и $\delta\left(-\frac{1}{2}\mu\right)$ взаимно ортогональны

$$\sum_{\mu} \delta\left(\frac{1}{2}\mu\right) \delta\left(-\frac{1}{2}\mu\right) = \\ = \delta\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right) \delta\left(-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right) + \delta\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \delta\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = 0,$$

поэтому произвольная волновая функция $\psi(\mathbf{r}, \mu)$ может быть представлена в виде линейной комбинации функций

$$\psi(\mathbf{r}) \delta\left(\frac{1}{2}\mu\right); \quad \psi(\mathbf{r}) \delta\left(-\frac{1}{2}\mu\right).$$

§ 26. Центральное поле

1. Нерелятивистское приближение. Положив в уравнении Паули — $e\varphi = V(r)$; $\mathbf{A} = 0$, $\mathbf{H} = 0$, получаем

$$\left(W - V(r) - \frac{p^2}{2m}\right) \psi = 0; \quad (26.1)$$

это эквивалентно двум независимым уравнениям для двух компонент ψ

$$\left. \begin{aligned} \left(W - V(r) - \frac{p^2}{2m}\right) u_1 &= 0, \\ \left(W - V(r) - \frac{p^2}{2m}\right) u_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (26.2)$$

В отсутствие внешнего магнитного поля u_1 и u_2 удовлетворяют одному и тому же уравнению Шредингера. Это связано с тем, что гамильтониан

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (26.3)$$

не содержит спиновых операторов σ . Отличие состоит лишь в том, что в состоянии u_1 z -компонента спина μ равна $\frac{1}{2}$, а в состоянии u_2 она равна $-\frac{1}{2}$. Поэтому u_1 и u_2 можно получить, умножив решение уравнения (26.2)

$$R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta\varphi) \quad (26.4)$$

соответственно на $\delta\left(\frac{1}{2}\mu\right)$ и $\delta\left(-\frac{1}{2}\mu\right)$

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta\varphi) \delta\left(\frac{1}{2}\mu\right), \\ u_2 &= R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta\varphi) \delta\left(-\frac{1}{2}\mu\right). \end{aligned} \right\} \quad (26.5)$$

Общее решение уравнения (26.2) имеет вид

$$\psi = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta\varphi) \begin{pmatrix} C_1 \delta \left(\frac{1}{2} \mu \right) \\ C_2 \delta \left(-\frac{1}{2} \mu \right) \end{pmatrix}. \quad (26.6)$$

Поскольку волновые функции (26.4) нормированы, коэффициенты C_1 , C_2 подчинены условию

$$|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1.$$

При $C_1 = 1$ и $C_2 = 0$ (26.6) определяет волновую функцию состояния, в котором заданы z -компоненты орбитального момента m_l и спина μ , причем $\mu = \frac{1}{2}$

$$\psi_{m_l \mu = \frac{1}{2}} = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta\varphi) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (26.7)$$

Если $C_1 = 0$, $C_2 = 1$, то

$$\psi_{m_l \mu = -\frac{1}{2}} = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta\varphi) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (26.8)$$

В общем виде можно записать

$$\psi_{m_l \mu} = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta\varphi) q_\mu, \quad (26.9)$$

где q_μ — спиновые функции, являющиеся собственными функциями оператора s_z . Эти функции имеют вид

$$q_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad q_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (26.10)$$

Частным случаем (26.6) являются также волновые функции ψ_{ljm} — собственные функции операторов \mathbf{l}^2 , \mathbf{s}^2 , \mathbf{j}^2 и j_z (через \mathbf{j} обозначается полный момент электрона: $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$). Используя общее правило построения волновых функций, при сложении моментов получаем

$$\begin{aligned} \psi_{ljm} &= \sum_{m_l + \mu = m} C_{m_l \mu}^j \psi_{m_l \mu} = R_{nl}(r) \sum_{m_l + \mu = m} C_{m_l \mu}^j Y_{lm_l} q_\mu = \\ &= R_{nl}(r) \left\{ C_{m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^j Y_{lm - \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + C_{m + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^j Y_{lm + \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\} \end{aligned}$$

или

$$\psi_{ljm} = R_{nl}(r) \begin{pmatrix} C_{m - \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^j Y_{lm - \frac{1}{2}}(\theta\varphi) \\ C_{m + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^j Y_{lm + \frac{1}{2}}(\theta\varphi) \end{pmatrix}. \quad (26.11)$$

Входящие в (26.11) коэффициенты Клебша — Гордана определяются следующими формулами:

$$\begin{aligned}
 C^j_{m-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} &= \left(l \frac{1}{2} m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| l \frac{1}{2} j m \right. \right) = \\
 &= \begin{cases} \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}}, & j=l+\frac{1}{2}, \\ \sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}}, & j=l-\frac{1}{2}, \end{cases} \\
 C^j_{m+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} &= \left(l \frac{1}{2} m + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \left| l \frac{1}{2} j m \right. \right) = \\
 &= \begin{cases} -\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}}, & j=l+\frac{1}{2}, \\ \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}}, & j=l-\frac{1}{2}. \end{cases}
 \end{aligned} \tag{26.12}$$

2. Второе приближение по $\frac{v}{c}$. Тонкое расщепление. Подставляя в (25.28) функцию χ из (25.27) и сохраняя члены порядка $W \left(\frac{v}{c} \right)^2$, можно получить ¹⁾

$$\left\{ W + e\varphi - \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} H + \frac{1}{8m^2c^2} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^4 - \right. \\
 \left. - \frac{\mu_0}{2mc} \boldsymbol{\sigma} [\boldsymbol{\xi} \mathbf{p}] + \frac{\mu_0 \hbar}{4mc} \Delta \varphi \right\} \psi = 0. \tag{26.13}$$

В случае центрального поля это уравнение приобретает вид

$$\left\{ W - V(r) - \frac{p^2}{2m} + \frac{p^4}{8m^2c^2} - \frac{\mu_0}{2mc} \boldsymbol{\sigma} [\boldsymbol{\xi} \mathbf{p}] - \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V \right\} \psi = 0. \tag{26.14}$$

Последние три члена в (26.14)

$$\frac{p^4}{8m^2c^2} - \frac{\mu_0}{2mc} \boldsymbol{\sigma} [\boldsymbol{\xi} \mathbf{p}] - \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V \tag{26.15}$$

¹⁾ При выводе этого уравнения возникают трудности с нормировкой ψ . В условии нормировки точной теории $\int (\psi^* \psi + \chi^* \chi) d\tau = 1$ член $\chi^* \chi$ имеет порядок $\left(\frac{v}{c} \right)^2 \psi^* \psi$ и поэтому в рассматриваемом приближении не может быть опущен. Именно при корректном учете этого обстоятельства уравнение второго приближения по $\left(\frac{v}{c} \right)^2$ приобретает вид (26.13). Подробное обсуждение этого вопроса см. А. И. Ахизер, В. Б. Берестецкий, Квантовая электродинамика, Физматгиз, 1959.

определяют поправки порядка $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ к нерелятивистской теории. Первый из этих членов учитывает зависимость массы электрона от скорости. Второй член

$$-\frac{\mu_0}{2mc} \sigma [\mathbf{E} \rho] = -2\mu_0 s \frac{1}{2c} [\mathbf{E}, \mathbf{v}] \quad (26.16)$$

дает спин-орбитальное взаимодействие. Подставляя в (26.16)

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi = -\frac{\partial\varphi}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{r}$$

и используя определение орбитального углового момента $\hbar \mathbf{l} [\mathbf{r} \rho]$, получаем

$$-\frac{\mu_0}{mc} s [\mathbf{E} \rho] = \frac{\mu_0 \hbar}{mc} \frac{\partial\varphi}{\partial r} \frac{1}{r} \mathbf{l} s. \quad (26.17)$$

Последний член в (26.15) не имеет классического аналога и поэтому не может быть интерпретирован с помощью каких-либо наглядных представлений.

Оператор (26.15) коммутирует с операторами \mathbf{l}^2 , \mathbf{s}^2 , \mathbf{j}^2 , j_z , но не коммутирует с оператором \mathbf{l} , поэтому уравнение (26.14) не имеет решений типа (26.6) с произвольными коэффициентами C_1 и C_2 . В частности, невозможны стационарные состояния $\psi_{m\mu}$, в которых однозначно определены z -компоненты m_l , μ орбитального момента и спина электрона. Только при вполне определенном выборе этих коэффициентов, таком, при котором функция ψ является собственной функцией операторов \mathbf{j}^2 , j_z

$$\psi_{ljm} = R(r)^j \begin{pmatrix} C^l_{m-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} Y_{lm-\frac{1}{2}} \\ C^l_{m+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} Y_{lm+\frac{1}{2}} \end{pmatrix}, \quad (26.18)$$

можно удовлетворить уравнению (26.14). Функция (26.18) описывает стационарные состояния, в которых заданы абсолютные величины моментов \mathbf{s} , \mathbf{l} , \mathbf{j} и z -компонента полного момента m .

Подставляя (26.18) в (26.14), нетрудно получить радиальное уравнение для определения $R(r)$. Это уравнение отличается от радиального уравнения первого приближения (уравнения Паули) для функций $R_{nl}(r)$ членами порядка $W\left(\frac{v}{c}\right)^2$. Поэтому для определения функций $R(r)$, а также соответствующих уровней энергии, можно воспользоваться теорией возмущений.

Легко видеть, что состояниям $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$ соответствуют различные уровни энергии. Это следует хотя бы из того, что радиальные уравнения для этих состояний различны.

Действительно,

$$\begin{aligned} l s \psi_{l j m} &= \frac{1}{2} \left\{ \mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2 \right\} \psi_{l j m} = \frac{1}{2} \left\{ j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \right\} = \\ &= \frac{1}{2} \begin{cases} l \psi_{l j m}, & j = l + \frac{1}{2}, \\ -(l+1) \psi_{l j m}, & j = l - \frac{1}{2}. \end{cases} \end{aligned} \quad (26.19)$$

Таким образом, под действием возмущения (26.17) уровень nl расщепляется на два подуровня $j = l \pm \frac{1}{2}$. Это расщепление носит название тонкого. Величина тонкого расщепления определяется, очевидно, разностью поправок $\Delta E_{nlj=l+\frac{1}{2}}$ и $\Delta E_{nlj=l-\frac{1}{2}}$, причем

$$\Delta E_{nlj} = \Delta E'_{nlj} + \Delta E''_{nlj} + \Delta E'''_{nlj}, \quad (26.20)$$

$$\Delta E_{nlj} = -\frac{1}{8m^2c^2} \int \psi_{nljm}^* \mathbf{p}^4 \psi_{nljm} d\mathbf{r}, \quad (26.21)$$

$$\Delta E''_{nlj} = -\frac{\mu_0 \hbar}{mc} \int \psi_{nljm}^* \frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{1}{r} l s \psi_{nljm} d\mathbf{r}, \quad (26.22)$$

$$\Delta E'''_{nlj} = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \int \psi_{nljm}^* \Delta V \psi_{nljm} d\mathbf{r}. \quad (26.23)$$

Прежде чем перейти к вычислению этих поправок, покажем, что $\Delta E'''_{nlj}$ отлично от нуля только для s -состояний ($l=0$). Действительно, $\Delta E'''_{nlj}$ пропорционально матричному элементу $\Delta \varphi = -4\pi \rho$, где ρ — плотность зарядов, создающих поле. Если поле создается ядром с зарядом Ze , то $\rho = Ze \delta(\mathbf{r})$. Поэтому

$$\Delta E'''_{nlj} = \frac{\pi e^2 Z \hbar^2}{2m^2 c^2} \int \psi_{nljm}^* \delta(\mathbf{r}) \psi_{nljm} d\mathbf{r} = \frac{\pi e^2 Z \hbar^2}{2m^2 c^2} \left| \psi_{nljm}(0) \right|^2, \quad (26.24)$$

а $|\psi_{nljm}(0)|^2 \neq 0$ только при $l=0$. Таким образом, в случае $l \neq 0$

$$\Delta E_{nlj} = \Delta E'_{nlj} + \Delta E''_{nlj}. \quad (26.25)$$

Вычислим поправки (26.20) в случае кулоновского поля $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ (атом водорода и водородоподобные ионы). Вычисление (26.25) уже было проведено в § 4. При $l \neq 0$

$$\Delta E'_{nlj} = -\alpha^2 \left\{ \frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right\} \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}, \quad (26.26)$$

$$\Delta E''_{nlj} = \alpha^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)} \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}, \quad (26.27)$$

$$\Delta E_{nlj} = \Delta E'_{nlj} + \Delta E''_{nlj} = \alpha^2 \left\{ \frac{3}{4n} - \frac{1}{j+\frac{1}{2}} \right\} \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}. \quad (26.28)$$

При $l=0$ к (26.25) добавляется член (26.24), который в данном случае равен (см. формулу (23.31))

$$\Delta E''_{nlj} = \frac{\pi e^2 Z \hbar^2}{2m^2 c^2} \left| \psi_{n0}(0) \right|^2 = \frac{\pi e^2 Z \hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{Z^3}{\pi n^3} \left(\frac{m e^2}{\hbar^2} \right)^3 = \alpha^2 \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}. \quad (26.29)$$

Кроме того, в этом случае выражение (26.27) теряет смысл, поскольку и числитель, и знаменатель (26.27) обращаются в нуль. Эту неопределенность нетрудно устранить. Выше при выводе (26.14) было использовано приближенное выражение (25.27)

$$\chi \approx \frac{\sigma (cp + eA)}{2mc^2} \psi, \quad (26.30)$$

в то время как точное выражение имеет вид

$$\chi = \frac{\sigma (cp + eA)}{E + E_0 - V} \psi. \quad (26.31)$$

Если основной вклад в интеграл дает область малых значений r , для которых условие $mc^2 \gg \frac{Ze^2}{r}$ не выполняется, в знаменателе (26.31) членом $V(r)$ пренебречь нельзя. Сохраняя этот член, получаем

$$\begin{aligned} \Delta E''_{nlj} &= -\mu_0 \hbar e \int \psi_{nljm}^* \frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{1}{r} \frac{2Is}{(2mc^2 - V(r))} \psi_{nljm} d\mathbf{r} = \\ &= -\frac{\mu_0 \hbar}{mc} \int \psi_{nljm}^* \frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{1}{r} Is \left(1 + \frac{\alpha^2 Z a_0}{2} \frac{a_0}{r} \right)^{-1} \psi_{nljm} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (26.32)$$

Радиальный интеграл в (26.32) конечен, поэтому при $l=0$ (26.32), в отличие от (26.27), обращается в нуль. Следовательно, при $l=0$ имеем

$$\begin{aligned} \Delta E_{nlj} &= \Delta E'_{nlj} + \Delta E''_{nlj} = -\alpha^2 \left\{ 2 - \frac{3}{4n} \right\} \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry} + \alpha^2 \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry} = \\ &= -\alpha^2 \left\{ 1 - \frac{3}{4n} \right\} \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}. \end{aligned} \quad (26.33)$$

Это же выражение можно получить, подставив в (26.28) $l=0$, $j = \frac{1}{2}$. Таким образом, при всех значениях l , включая $l=0$,

$$\Delta E_{nlj} = \alpha^2 \left\{ \frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right\} \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}. \quad (26.34)$$

Существенной особенностью этого выражения является независимость от l . Релятивистские поправки порядка $\left(\frac{v}{c} \right)^2$ приводят к расщеплению по j , но не снимают специфического для кулоновского поля вырождения по l .

3. Уравнение Дирака. В случае центрального поля уравнение (26.1) принимает вид

$$\{E - V(r) - \beta E_0 - \alpha c p\} u = 0. \quad (26.35)$$

Гамильтониан

$$H = \beta E_0 + V(r) + \alpha c p \quad (26.36)$$

не коммутирует ни с компонентами орбитального момента l , ни с l^2 . Поэтому уравнение Дирака (26.32) не имеет решений, являющихся собственными функциями оператора l^2 . Вместе с тем гамильтониан (26.36) коммутирует с операторами j^2 , j_z и оператором инверсии. Это указывает на существование решений u_{jm} , описывающих стационарные состояния с заданными значениями квадрата полного момента j и его z -компоненты m . Каждое такое состояние характеризуется также определенной четностью. В нерелятивистской теории четность однозначно определяется значением орбитального момента l . При четном значении $l = j \pm \frac{1}{2}$ состояние j, m четно, при нечетном — нечетно. В данном случае орбитальный момент электрона не определен. Тем не менее удобно характеризовать четность состояния индексом l , который при заданном значении j принимает два значения $j + \frac{1}{2}$, $j - \frac{1}{2}$, — одно четное и одно нечетное. Волновые функции u_{ljm} имеют вид

$$u_{ljm} = \begin{pmatrix} \psi_{ljm} \\ \chi_{ljm} \end{pmatrix}, \quad (26.37)$$

$$\psi_{ljm} = g(r) \begin{pmatrix} C_{m-\frac{1}{2}}^j \cdot \frac{1}{2} Y_{lm-\frac{1}{2}}(\theta\varphi) \\ C_{m+\frac{1}{2}}^j \cdot -\frac{1}{2} Y_{lm+\frac{1}{2}}(\theta\varphi) \end{pmatrix}, \quad (26.38)$$

$$\chi_{ljm} = if(r) \begin{pmatrix} C_{m-\frac{1}{2}}^j \cdot \frac{1}{2} Y_{\tilde{l}m-\frac{1}{2}}(\theta\varphi) \\ C_{m+\frac{1}{2}}^j \cdot -\frac{1}{2} Y_{\tilde{l}m+\frac{1}{2}}(\theta\varphi) \end{pmatrix},$$

где $\tilde{l} = 2j - l$. При $j = l + \frac{1}{2}$, $\tilde{l} = l + 1$, а при $j = l - \frac{1}{2}$, $\tilde{l} = l - 1$.

Легко видеть, что волновая функция (26.37) не является собственной функцией оператора l^2 . Действительно,

$$l^2 \psi_{ljm} = l(l+1) \psi_{ljm}; \quad l^2 \chi_{ljm} = \tilde{l}(\tilde{l}+1) \chi_{ljm},$$

поэтому

$$l^2 u_{ljm} \neq l(l+1) u_{ljm}.$$

Представим волновую функцию u_{ljm} в виде суммы $u_{ljm}^{(1)} + u_{ljm}^{(2)}$

$$u_{ljm}^{(1)} = \begin{pmatrix} \Psi_{ljm} \\ 0 \end{pmatrix}; \quad u_{ljm}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{ljm} \end{pmatrix}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} l^2 u_{ljm} &= l(l+1) u_{ljm}^{(1)} + \tilde{l}(\tilde{l}+1) u_{ljm}^{(2)} = \\ &= l(l+1) u_{ljm} + \{ \tilde{l}(\tilde{l}+1) - l(l+1) \} u_{ljm}^{(2)}. \end{aligned} \quad (26.39)$$

У функции $u_{ljm}^{(2)}$ отличны от нуля лишь малые компоненты χ_{ljm} . Поэтому при малых скоростях электрона $\left(\frac{v}{c}\right) \ll 1$ второй член в (26.39) мал (примерно в $\left(\frac{v}{c}\right)$ раз меньше первого), и с той точностью, которая соответствует пренебрежению малыми компонентами χ по сравнению с ψ , имеет место сохранение абсолютной величины орбитального момента. Таким образом, в нерелятивистском приближении индекс l приобретает смысл орбитального момента. В общем же случае релятивистских скоростей понятие орбитального момента не имеет физического смысла. Напротив, понятие спина не связано с каким-либо приближением, так как оператор $s^2 = \frac{3}{4}$ как всякая константа коммутирует с любым оператором, в том числе и с гамильтонианом (26.36). Что касается z -компоненты спина, то она является сохраняющейся величиной только в нерелятивистском приближении.

Радиальные функции $g(r)$, $f(r)$ удовлетворяют системе дифференциальных уравнений

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right) r g(r) &= \frac{1}{\hbar c} (E + E_0 - V) r f(r), \\ \left(\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r}\right) r f(r) &= -\frac{1}{\hbar c} (E - E_0 - V) r g(r), \end{aligned} \right\} \quad (26.40)$$

$$\kappa = \begin{cases} -\left(j + \frac{1}{2}\right) = -l - 1, & j = l + \frac{1}{2}, \\ \left(j + \frac{1}{2}\right) = l, & j = l - \frac{1}{2}, \end{cases} \quad (26.41)$$

которую можно получить, подставив (26.38) в (26.35). Если

$$\begin{aligned} V(r) &\rightarrow 0 \quad \text{при } r \rightarrow \infty, \\ V(r) &\rightarrow -\frac{Ze^2}{r} \quad \text{при } r \rightarrow 0, \end{aligned}$$

то функции $g(r)$ и $f(r)$ должны удовлетворять граничным условиям

$$\left. \begin{aligned} \left. \begin{aligned} r g \\ r f \end{aligned} \right\} &\rightarrow 0 \quad \text{при } r \rightarrow 0, \\ \left. \begin{aligned} r g \\ r f \end{aligned} \right\} &\not\rightarrow \infty \quad \text{при } r \rightarrow \infty. \end{aligned} \right\} \quad (26.42)$$

Поскольку угловые части функций ψ и χ в (26.38) нормированы, из общего условия нормировки

$$\sum_i \int u_i^* u_i dr = \int (\psi^* \psi + \chi^* \chi) dr^* = 1$$

следует

$$\int \{g^2 + f^2\} r^2 dr = 1.$$

Граничные условия (26.42) обеспечивают существование этого интеграла. Асимптотическое поведение функций g, f определяется системой дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr}(rg) - \frac{1}{\hbar c}(E + E_0)rf &= 0, \\ \frac{d}{dr}(rf) + \frac{1}{\hbar c}(E - E_0)rg &= 0. \end{aligned} \quad (26.43)$$

Общее решение этой системы имеет вид

$$\left. \begin{aligned} rg(r) &= C_1 e^{\lambda_1 r} + C_2 e^{\lambda_2 r}, \\ rf(r) &= \sqrt{\frac{E_0 - E}{E_0 + E}} \{C_1 e^{\lambda_1 r} - C_2 e^{\lambda_2 r}\}, \\ \lambda_1 &= \frac{1}{\hbar c} \sqrt{E_0^2 - E^2}, \quad \lambda_2 = -\frac{1}{\hbar c} \sqrt{E_0^2 - E^2}. \end{aligned} \right\} \quad (26.44)$$

Решения системы (26.40) при $r \rightarrow \infty$ должны совпадать с (26.44). Это условие, дополненное условием нормировки, позволяет определить постоянные C_1, C_2 . Решения системы (26.40) зависят от энергии и момента электрона, поэтому C_1, C_2 являются функцией двух параметров E и κ .

Из (26.44) следует, что решения системы (26.40) обладают существенно различными свойствами при $E > E_0$ и $E < E_0$. В первом случае λ_1, λ_2 мнимы и функции $rg(r), rf(r)$ ограничены при любом значении E . Во втором случае λ_1 и λ_2 вещественны, причем $\lambda_1 > 0, \lambda_2 < 0$. Если $C_1 \neq 0$, то члены, пропорциональные $e^{\lambda_1 r}$, при $r \rightarrow \infty$ экспоненциально возрастают, поэтому необходимо потребовать, чтобы

$$C_1(E, \kappa) = 0. \quad (26.45)$$

Таким образом, при $E > E_0$ спектр E непрерывен, а при $E < E_0$ — дискретен. Возможные уровни энергии определяются корнями уравнения (26.45).

4. Кулоновское поле. Уровни энергии. Подставляя в (26.40)

$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$, имеем

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right) rg(r) &= \left\{ \frac{1}{\hbar c}(E_0 + E) + \alpha \frac{Z}{r} \right\} rf(r), \\ \left(\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r}\right) rf(r) &= \left\{ \frac{1}{\hbar c}(E_0 - E) - \alpha \frac{Z}{r} \right\} rg(r), \end{aligned} \right\} \quad (26.46)$$

где $\alpha^2 = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ — постоянная тонкой структуры. Для $E < E_0$ решения системы (26.46), удовлетворяющие необходимым условиям конечности, существуют при следующих значениях E :

$$E = E_0 \left\{ 1 + \left(\frac{\alpha Z}{n - |\kappa| + \sqrt{\kappa^2 - \alpha^2 Z^2}} \right)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} =$$

$$= E_0 \left\{ 1 + \left(\frac{\alpha Z}{n' + \sqrt{\kappa^2 - \alpha^2 Z^2}} \right)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}}, \quad (26.47)$$

$$n' = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots, & \kappa < 0, \\ 1, 2, 3, \dots, & \kappa > 0, \end{cases} \quad (26.48)$$

$$n = n' + |\kappa| = n' + k, \quad |\kappa| = k. \quad (26.49)$$

Таким образом, уровни энергии электрона в кулоновском поле определяются двумя квантовыми числами n и k . Главное квантовое число n (ниже будет показано, что при предельном переходе $\frac{v}{c} \rightarrow 0$ квантовое число n совпадает с главным квантовым числом нерелятивистской теории) принимает целочисленные значения 1, 2, 3, ... Квантовое число k однозначно определяется значением j , так как $k = j + \frac{1}{2}$. При заданном значении главного квантового числа возможны n различных значений k : 1, 2, 3, ..., n . Каждому значению k , за исключением $k = n$, в свою очередь соответствуют два значения l : $j + \frac{1}{2} = k$, $j - \frac{1}{2} = k - 1$. При $k = n$ $n' = 0$. Это может иметь место только при условии $\kappa < 0$, и, следовательно, $l = j - \frac{1}{2} = k - 1$.

Поскольку в нерелятивистском приближении квантовое число l определяет орбитальный момент электрона, состояние n, κ, l может быть записано в обычных спектроскопических обозначениях:

$$\begin{array}{cccccccc} s_{\frac{1}{2}} & p_{\frac{1}{2}} & p_{\frac{3}{2}} & d_{\frac{3}{2}} & d_{\frac{5}{2}} & f_{\frac{5}{2}} & f_{\frac{7}{2}} & \dots \\ \kappa = -1 & 1 & -2 & 2 & -3 & 3 & -4 & \dots \end{array}$$

Таким образом, имеем

$$\begin{array}{llll} n=1 & k=1 & \left(j = \frac{1}{2} \right) & l=0 & 1s_{\frac{1}{2}} \\ n=2 & k=1 & \left(j = \frac{1}{2} \right) & l=0, 1 & 2s_{\frac{1}{2}} 2p_{\frac{1}{2}} \\ & k=-2 & \left(j = \frac{3}{2} \right) & l=1 & 2p_{\frac{3}{2}} \end{array}$$

$$\begin{array}{llll}
 n=3 & k=1 & \left(j=\frac{1}{2}\right) & l=0, 1 & 3s_{\frac{1}{2}}3p_{\frac{1}{2}} \\
 & k=2 & \left(j=\frac{3}{2}\right) & l=1, 2 & 3p_{\frac{3}{2}}3d_{\frac{3}{2}} \\
 & k=3 & \left(j=\frac{5}{2}\right) & l=2 & 3d_{\frac{5}{2}} \\
 n=4 & k=1 & \left(j=\frac{1}{2}\right) & l=0, 1 & 4s_{\frac{1}{2}}4p_{\frac{1}{2}} \\
 & k=2 & \left(j=\frac{3}{2}\right) & l=1, 2 & 4p_{\frac{3}{2}}4d_{\frac{3}{2}} \\
 & k=3 & \left(j=\frac{5}{2}\right) & l=2, 3 & 4d_{\frac{5}{2}}4f_{\frac{5}{2}} \\
 & k=4 & \left(j=\frac{7}{2}\right) & l=3 & 4f_{\frac{7}{2}}
 \end{array}$$

Для легких ядер $Z \ll 137$ можно получить приближенное выражение для энергии, разложив (26.47) в ряд по степеням αZ

$$E = E_0 \left\{ 1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2n^2} - \frac{\alpha^4 Z^4}{2n^3} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right) + \dots \right\}. \quad (26.50)$$

Вычитая из (26.50) энергию массы покоя $E_0 = mc^2$ и учитывая, что

$$\alpha^2 mc^2 = \frac{me^4}{\hbar^2},$$

получим с точностью до членов порядка $\alpha^2 Z^2$

$$\begin{aligned}
 W = E - E_0 &= - \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right) \right\} \frac{Z^2}{n^2} \text{Ry} = \\
 &= - \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right\} \frac{Z^2}{n^2} \text{Ry}. \quad (26.51)
 \end{aligned}$$

Первый член в (26.51) представляет собой нерелятивистское выражение для энергии (формула Бальмера). Вторым членом определяется тонкое расщепление уровней. Тонкое расщепление, как это уже отмечалось выше, не зависит от l . Существенно, что вырождение по l не связано с приближенным характером формулы (26.51), поскольку (26.47) также зависит лишь от j (от k) и не зависит от l . Все уровни n, k ($k \neq n$) двукратно вырождены по l .

Учитывать в разложении (26.50) члены более высокого порядка по αZ , в частности члены порядка $\alpha^4 Z^4$, не имеет смысла. Дело в том, что уравнение Дирака (25.1) не содержит взаимодействия электрона с его собственным полем излучения. Это взаимодействие

приводит к так называемым радиационным поправкам, которые для небольших значений Z превышают $Ry \alpha^4 Z^4$ (но меньше, чем $Ry \alpha^2 Z^2$). По этой же причине формула (26.47) в той же мере не точна, что и приближенная формула (26.51).

Для тяжелых ядер отличие формул (26.51), (26.47) становится существенным. В приближении (26.51), т. е. с точностью до членов порядка $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ включительно, расстояние между уровнями $j' = l + \frac{1}{2}$ и $j'' = l - \frac{1}{2}$ равно

$$\delta E_{j'j''} = \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)} Ry. \quad (26.52)$$

Вместе с тем из точной формулы (26.47) следует ($\kappa' = l + 1$; $k' = l + 1$; $\kappa'' = -l$; $k'' = l$; $\gamma' = \sqrt{\kappa'^2 - \alpha^2 Z^2}$; $\gamma'' = \sqrt{\kappa''^2 - \alpha^2 Z^2}$)

$$E_{nk'} - E_{nk''} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n - k' + \gamma')^2}}} - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n - k'' + \gamma'')^2}}} \right\}. \quad (26.53)$$

Разность $\gamma - k$ мала по сравнению с n , поэтому

$$\frac{1}{[n + (\gamma - k)]^2} \approx \frac{1}{n^2 + 2n(\gamma - k)} \approx \frac{n^2 - 2n(\gamma - k)}{n^4}.$$

Подставляя это выражение в (26.53) и разлагая корни в (26.53) ряд по степеням $\alpha^2 Z^2$ получаем

$$E_{nk'} - E_{nk''} \approx \frac{Z^2}{n^3} \{\gamma' - \gamma'' - k' + k''\} = \frac{Z^2}{n^3} \{\gamma' - \gamma'' - 1\}. \quad (26.54)$$

Отношение величин (26.54) и (26.52) равно

$$\frac{E_{nk'} - E_{nk''}}{\delta E_{j'j''}} = \frac{2l(l+1) \{\gamma' - \gamma'' - 1\}}{\alpha^2 Z^2} = H_r(lZ). \quad (26.55)$$

Таким образом,

$$E_{nk'} - E_{nk''} = \delta E_{j'j''} H_r(lZ) = \frac{\alpha^2 Z^4 H_r(lZ)}{n^3 l(l+1)} Ry. \quad (26.56)$$

Величина $H_r(lZ)$ носит название релятивистской поправки к формуле дублетного расщепления.

Значение $H_r(lZ)$ при $l = 1$ приводится в таблице 72 (см. также рис. 23). Для малых значений Z $H_r(lZ)$ практически совпадает с единицей. Так, для $Z = 1, 2, 10$ значения $H_r(1Z)$ соответственно равны 1,0000; 1,0001; 1,0023. При дальнейшем увеличении Z H_r возрастает, достигая для самых тяжелых ядер значения $\sim 1,25$.

5. Кулоновское поле. Радиальные функции. Радиальные функции дискретного спектра $g_{nx}(r)$ и $f_{nx}(r)$, удовлетворяющие системе уравнений (26.46), а также граничным условиям (26.42), имеют вид

$$g_{nx}(r) = -C_0 \sqrt{4n^2 - \alpha^2 Z^2} e^{-\frac{1}{2} \rho} \rho^{\gamma-1} \left\{ -(n-k) F(-n+k+1, 2\gamma+1, \rho) + (N-\kappa) F(-n+k, 2\gamma+1, \rho) \right\}, \quad (26.57)$$

$$f_{nx}(r) = -C_0 \alpha Z e^{-\frac{1}{2} \rho} \rho^{\gamma-1} \left\{ (n-k) F(-n+k+1, 2\gamma+1, \rho) + (N-\kappa) F(-n+k, 2\gamma+1, \rho) \right\}, \quad (26.58)$$

где

$$k = |\kappa| \quad \rho = \frac{2Zr}{Na_0}, \quad \gamma = \sqrt{\kappa^2 - \alpha^2 Z^2} = \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}, \quad (26.59)$$

$$C_0 = \frac{1}{n\Gamma(2\gamma+1)} \sqrt{\frac{\Gamma(2\gamma+n-k+1)}{(n-k)! 8N(N-\kappa)} \left(\frac{2Z}{Na_0}\right)^{\frac{3}{2}}};$$

$$N = \sqrt{n^2 - 2(n-k)[k - \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}]}. \quad (26.60)$$

Прежде всего выясним, в каком соотношении находятся функции (26.57), (26.58) и шредингеровская радиальная функция $R_{nl}(r)$ из (2.18). Положив $\alpha Z = 0$, $\kappa = k = l$, имеем $N = n$, $\gamma = l$

$$\Gamma(2\gamma+n-k+1) = (n+l)!, \quad \Gamma(2\gamma+1) = (2l)!$$

и

$$C_0 = \frac{1}{n(2l)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l)! 8n(n-l)} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{\frac{3}{2}}}. \quad (26.61)$$

Кроме того, для функции $F(\alpha, \beta, x)$ имеет место рекуррентное соотношение

$$F(\alpha+1, \beta, x) - F(\alpha, \beta, x) = \frac{x}{\beta} F(\alpha+1, \beta+1, x), \quad (26.62)$$

с помощью которого получаем

$$g_{nx}(r) \rightarrow R_{nl}(r) = \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)! 2n} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l \times$$

$$\times F\left(-n+l+1, 2l+2, \frac{2Zr}{na_0}\right); f_{nx}(r) \rightarrow 0. \quad (26.63)$$

Рассмотрим, далее, поведение функций g_{nx} , f_{nx} при больших и малых значениях r , ограничиваясь случаем легких ядер

$$Z \ll 137, \quad \alpha Z \ll 1, \quad N \approx n - \frac{n-k}{2nk} \alpha^2 Z^2.$$

Сравнение формул (26.57), (26.58) и (26.63) показывает, что во всей области $\rho \gtrsim 1$ отличие функции g_{nx} от R_{nl} крайне невелико.

Отношение

$$\frac{g_{nx} - R_{nl}}{R_{nl}}$$

по порядку величины не превосходит $\alpha^2 Z^2$. Такой же порядок величины имеет в этой области и отношение $\left(\frac{f_{nx}}{g_{nx}}\right)^2$.

При малых значениях r

$$g_{nx} \sim \left(\frac{2Zr}{Na_0}\right)^{l-1}; \quad f_{nx} \sim \left(\frac{2Zr}{Na_0}\right)^{l-1}; \quad R_{nl} \sim \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l. \quad (26.64)$$

Нетрудно показать, что для состояний $j = l - \frac{1}{2}$, $\gamma \approx |\kappa| = l$

$$\frac{g_{nx} - R_{nl}}{R_{nl}} \sim \alpha^2 Z^2 \left(\frac{2Zr}{Na_0}\right)^{-1}. \quad (26.65)$$

В области $\alpha Z \ll \left(\frac{2Zr}{na_0}\right) \ll 1$ разность $g_{nx} - R_{nl}$ не превосходит $\alpha Z R_{nl}$. Для меньших значений r эта разность быстро возрастает.

Для состояний $j = l + \frac{1}{2}$, $\gamma \approx |\kappa| = |l - 1|$ разность $g_{nx} - R_{nl}$ также растет с уменьшением r , но медленнее, чем в случае $j = l - \frac{1}{2}$.

При $j = \frac{1}{2}$ в обоих случаях $l = 0$, $\kappa = -1$ (состояние $s_{\frac{1}{2}}$) и $l = 1$, ($\kappa = 1$ (состояние $p_{\frac{1}{2}}$)) функции g_{nx} и f_{nx} имеют особенность в начале координат, поскольку

$$\gamma \approx |\kappa| \left(1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2\kappa^2}\right) = \left(1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2}\right); \quad \gamma - 1 \approx -\frac{\alpha^2 Z^2}{2}.$$

Таким образом, для легких ядер $Z \ll 137$ отличие функций g_{nx}^2 и $(g_{nx}^2 + f_{nx}^2)$ от R_{nl}^2 пренебрежимо мало всюду, за исключением области малых значений r .

Для больших значений Z ($\alpha Z \gtrsim 0,5$) различие становится более заметным.

Рассмотрим теперь несколько подробнее область малых значений r . При достаточно малых r во втором из уравнений (26.46) можно пренебречь членом $E_0 - E$ по сравнению с $\frac{e^2 Z}{r}$. Исключая затем $g(r)$, получаем

$$f'' + \frac{3}{r} f' + \left\{ \frac{2Z}{a_0 r} + (1 - \gamma^2) \frac{1}{r^2} \right\} f = 0, \quad (26.66)$$

$$g = -\frac{1}{\alpha Z} (rf)' + \frac{\kappa}{\alpha Z} f. \quad (26.67)$$

Решение уравнения (26.66), удовлетворяющее граничным условиям (26.42), имеет вид

$$f(r) = \text{const } r^{-1} J_{2\gamma} \left(\sqrt{\frac{8Zr}{a_0}} \right), \quad (26.68)$$

где $J_{2\gamma}$ — функция Бесселя первого рода. Используя известную формулу дифференцирования бesselевых функций

$$\frac{dJ_p}{dx} = -\frac{p}{x} J_p + J_{p-1}$$

и обозначая постоянную в (26.68) через $C\alpha Z$, получаем

$$rg(r) = C \left\{ (\gamma + \kappa) J_{2\gamma} \left(\sqrt{\frac{8Zr}{a_0}} \right) - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8Zr}{a_0}} J_{2\gamma-1} \left(\sqrt{\frac{8Zr}{a_0}} \right) \right\}, \quad (26.69)$$

$$rf(r) = C\alpha Z J_{2\gamma} \left(\sqrt{\frac{8Zr}{a_0}} \right). \quad (26.70)$$

При малых значениях r

$$J_{2\gamma} \left(\sqrt{\frac{8Zr}{a_0}} \right) \rightarrow \frac{1}{\Gamma(2\gamma+1)} \left(\frac{2Zr}{a_0} \right)^\gamma, \quad (26.71)$$

$$f(r) \rightarrow \frac{C\alpha Z}{\Gamma(2\gamma+1)} \left(\frac{2Zr}{a_0} \right)^{\gamma-1} \left(\frac{2Z}{a_0} \right), \quad (26.72)$$

в то время как из (26.58) имеем

$$f(r) \rightarrow -C_0 \alpha Z \left(\frac{2Zr}{Na_0} \right)^{\gamma-1} (n + N - k - \kappa). \quad (26.73)$$

Сравнение формул (26.72) и (26.73) дает

$$C = -C_0 (n + N - k - \kappa) \Gamma(2\gamma + 1) N^{1-\gamma} \left(\frac{a_0}{2Z} \right). \quad (26.74)$$

§ 27. Релятивистские поправки

1. Вычисление некоторых радиальных интегралов. В различных приложениях, например при вычислении констант сверхтонкого расщепления уровней, встречаются интегралы

$$\int (g^2 + f^2) r^{-p} r^2 dr, \quad (27.1)$$

$$\int gfr^{-p} r^2 dr. \quad (27.2)$$

При $p \geq 2$ основной вклад в эти интегралы дает область малых значений r . Это позволяет при вычислении (27.1), (27.2) использовать приближенные выражения (26.69), (26.70) для функций g, f^1 .

¹) С. Schwartz, Phys. Rev. 97, 380, 1955. Отметим, что именно этот случай наиболее интересен. Если вклад области малых значений r невелик, то можно ограничиться нерелятивистским приближением.

С помощью этих функций интегралы (27.1), (27.2) можно вычислить в явном виде

$$\int (g^2 + f^2) r^{-p} r^2 dr = \int (g^2 + f^2) r^{-q+1} dr = \\ = C^2 \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^q \frac{(2q-2)!}{q!(q-1)!} \frac{\{q(-2\kappa+q)(-2\kappa+q-1) - 4\alpha^2 Z^2 (q-3)\}}{(2\gamma+q)(2\gamma+q-1)\dots(2\gamma-q)}, \quad (27.3)$$

$$\int gfr^{-p} r^2 dr = \int gfr^{-q+1} dr = \\ = C^2 \frac{1}{2} \alpha a_0 \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^{q+1} \frac{(2q-1)!}{q!(q-1)!} \frac{(2\kappa-q)}{(2\gamma+q)(2\gamma+q-1)\dots(2\gamma-q)}. \quad (27.4)$$

Формулы (27.3), (27.4) имеют смысл при $q \geq 1$ ($p \geq 2$). В нерелятивистском приближении

$$C^2 = \frac{Z}{n^3 a_0} \beta, \quad \beta = \frac{(n-l)(n-l+1)\dots(n+l)}{n^{2l+1}}. \quad (27.5)$$

Подставляя (27.5) в (27.3) и полагая $\alpha Z = 0$, $\kappa = l$, $\gamma = l$, получаем

$$\langle r^{-2} \rangle = \frac{Z^2}{n^3 a_0^2} \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \beta, \quad (27.6)$$

$$\langle r^{-3} \rangle = \frac{Z^3}{n^3 a_0^3} \frac{1}{l(l+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)} \beta. \quad (27.7)$$

Выражения (27.6), (27.7) отличаются от (1.26) лишь фактором β . При $n \gg l$

$$\beta = \frac{n^2 - l^2}{n^2} \cdot \frac{n^2 - (l-1)^2}{n^2} \dots \frac{n^2 - 1}{n^2} \approx 1. \quad (27.8)$$

Таким образом, используемое приближение дает хорошие результаты при малых значениях l и больших n (при $l=0$ β точно равно единице). По терминологии боровской теории этот случай соответствует сильно вытянутым орбитам. В случае $\frac{n}{l} \approx 1$, особенно при $n=l+1$, $l \neq 0$, отличие (27.3), (27.4) от точных выражений становится существенным. Можно несколько уменьшить ошибку, если определить постоянную C таким образом, чтобы в нерелятивистском приближении (27.3) давало правильное выражение для $\langle r^{-p} \rangle$, т. е. положить $C^2 = \frac{Z}{n^3 a_0}$.

Формулы (27.3), (27.4) можно использовать и для неводородоподобных атомов, предполагая, что в существенной для интегрирования области поле $U(r)$ аппроксимируется кулоновским потенциалом. В этом случае, однако, функции g и f при больших значениях r неизвестны, поэтому возникают трудности в определении нормировочной постоянной C .

Для атомов щелочных элементов хорошие результаты дает определение постоянной C из экспериментального значения дублетного расщепления δE . В соответствии с (26.56)

$$\delta E = \alpha^2 Z \left(l + \frac{1}{2} \right) H_r \langle r^{-3} \rangle a_0^3 R_y. \quad (27.9)$$

Подставляя в это выражение

$$\langle r^{-3} \rangle = C^2 \frac{Z^2}{l(l+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)} a_0^{-3}, \quad (27.10)$$

получаем

$$C^2 = \frac{l(l+1)}{\alpha^2 Z^3 H_r} \left(\frac{\delta E}{R_y} \right) \frac{1}{a_0}. \quad (27.11)$$

2. Вычисление константы A сверхтонкого расщепления. Из уравнения (25.1) следует, что взаимодействие электрона с магнитным полем определяется выражением

$$H' = e\alpha A = eA \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}, \quad (27.12)$$

где A — вектор-потенциал поля. Если поле создается магнитным дипольным моментом μ , то

$$A = -ir^{-2} L \sum_{q=-1}^1 C_{1q}(\theta\varphi) \mu_q^*, \quad (27.13)$$

где $C_{1q} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1q}(\theta\varphi)$, $L = -i[r\nabla]$ — оператор углового момента, μ_q — сферические компоненты вектора μ ,

$$\mu_0 = \mu_z; \quad \mu_{\pm q} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_x \pm i\mu_y). \quad (27.14)$$

Введем обозначение

$$-ier^{-2} \alpha L C_{1q}(\theta\varphi) = T_q. \quad (27.15)$$

Тогда

$$H' = \sum_q T_q \mu_q^*. \quad (27.16)$$

Выражение (27.16) представляет собой скалярное произведение неприводимых тензорных операторов первого ранга, поэтому при вычислении матричных элементов H' можно воспользоваться общими формулами § 14.

В представлении $\gamma j I F M$ (I — спин ядра, F — полный момент атома) матричный элемент H' имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \gamma j I F M | H' | \gamma j I F M \rangle = \\ = (-1)^{j+I+F} (\gamma j || T || \gamma j) (\gamma I || \mu || \gamma I) W(j I j; F 1). \end{aligned} \quad (27.17)$$

Подставляя соответствующее выражение для коэффициента W и учитывая, что

$$(\gamma I \| \mu \| \gamma I) = g_I \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \left(\frac{m}{m_p} \right) \mu_0, \quad (27.18)$$

получаем

$$\begin{aligned} & \langle \gamma j I F M | H' | \gamma j I F M \rangle = \\ & = - \frac{(\gamma j \| T \| \gamma j)}{\sqrt{2j(2j+1)(2j+2)}} g_I \left(\frac{m}{m_p} \right) \mu_0 \{ j(j+1) + I(I+1) - F(F+1) \}. \end{aligned} \quad (27.19)$$

Сравнивая это выражение с формулой (23.2), находим

$$A = -g_I \left(\frac{m}{m_p} \right) \mu_0 \frac{(\gamma j \| T \| \gamma j)}{\sqrt{j(j+1)(2j+1)}}. \quad (27.20)$$

Для определения приведенного матричного элемента T достаточно вычислить матричный элемент $\langle \gamma j m | T_0 | \gamma j m \rangle$ при $m = j$, поскольку

$$\langle \gamma j j | T_0 | \gamma j j \rangle = \frac{(\gamma j \| T \| \gamma j) j}{\sqrt{j(j+1)(2j+1)}}. \quad (27.21)$$

Из (27.15) следует

$$\begin{aligned} \langle \gamma j m | T_0 | \gamma j m \rangle & = -ie \int u_{jm}^* r^{-2} (LC_{10}) \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} u_{jm} d\tau = \\ & = -ie \left\{ \int \psi_{jm}^* r^{-2} (LC_{10}) \sigma \chi_{jm} d\tau + \int \chi_{jm}^* r^{-2} (LC_{10}) \sigma \psi_{jm} d\tau \right\}, \end{aligned} \quad (27.22)$$

причем волновые функции ψ_{jm} , χ_{jm} определяются формулами (26.38). Учитывая, что

$$r^{-2} (LC_{10}) \sigma \chi = (L\sigma r^{-2} C_{10}) \chi = (L\sigma r^{-2} C_{10} \chi) - r^{-2} C_{10} (L\sigma \chi),$$

а также эрмитовость операторов

$$\int \psi_{jm}^* (L\sigma r^{-2} C_{10} \chi_{jm}) d\tau = \int (L\sigma \psi_{jm})^* r^{-2} C_{10} \chi_{jm} d\tau,$$

вместо первого из интегралов в правой части (27.22) получаем

$$\int (L\sigma \psi_{jm})^* r^{-2} C_{10} \chi_{jm} d\tau - \int \psi_{jm}^* r^{-2} C_{10} (L\sigma \chi_{jm}) d\tau.$$

Аналогичным образом можно преобразовать и второй интеграл в (27.22). Далее, из определения функций ψ_{jm} , χ_{jm} (26.38) следует

$$\begin{aligned} \sigma L \psi_{jm} & = 2s L \psi_{jm} = \left\{ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right\} \psi_{jm} = \\ & = -(\kappa + 1) \psi_{jm}, \quad (27.23) \\ \sigma L \chi_{jm} & = 2s L \chi_{jm} = \left\{ j(j+1) - \tilde{l}(\tilde{l}+1) - \frac{3}{4} \right\} \chi_{jm} = (\kappa - 1) \chi_{jm}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\langle \gamma jm | T_0 | \gamma jm \rangle = ie2\kappa \left\{ \int \Psi_{jm}^* r^{-2} C_{10} \chi_{jm} d\tau + \int \chi_{jm}^* r^{-2} C_{10} \Psi_{jm} d\tau \right\}. \quad (27.24)$$

Согласно (26.38) функции Ψ_{jm} , χ_{jm} являются собственными функциями операторов j^2 , s^2 , l^2 , причем в состоянии Ψ_{jm} эти операторы имеют собственные значения $j(j+1)$, $\frac{3}{4}$, $l(l+1)$, а в состоянии χ_{jm} $j(j+1)$, $\frac{3}{4}$, $\tilde{l}(\tilde{l}+1)$. Поэтому, отделяя в (27.24) интегрирование по угловым переменным, получаем

$$\langle \gamma jm | T_0 | \gamma jm \rangle = -4e\kappa \langle sljm | C_{10} | \tilde{s}l\tilde{j}m \rangle \int g(r) f(r) r^{-2} r^2 dr, \quad (27.25)$$

$$(\gamma j || T || \gamma j) = -4e\kappa \int gfr^{-2}r^2 dr (slj || C_1 || \tilde{s}\tilde{l}\tilde{j}). \quad (27.26)$$

Таким образом,

$$A = -4eg_I \left(\frac{m}{m_p} \right) \mu_0 \frac{\kappa (slj || C_1 || \tilde{s}\tilde{l}\tilde{j})}{\sqrt{j(j+1)(2j+1)}} \int gfr^{-2}r^2 dr. \quad (27.27)$$

Для приведенного матричного элемента C_1 имеем

$$\left(\frac{1}{2} l j || C_1 || \frac{1}{2} \tilde{l} \tilde{j} \right) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{(2j+1)}{j(j+1)}}. \quad (27.28)$$

Поэтому

$$A = eg_I \left(\frac{m}{m_p} \right) \mu_0 \frac{2\kappa}{j(j+1)} \int gfr^{-2}r^2 dr. \quad (27.29)$$

Воспользуемся для интеграла в (27.29) приближенной формулой (27.4)

$$\int gfr^{-2}r^2 dr = C^2 \frac{\hbar}{2mc} \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^2 \frac{2\kappa - 1}{(2\gamma + 1) 2\gamma (2\gamma - 1)}, \quad (27.30)$$

$$A = C^2 a_0 \alpha^2 Z^2 g_I \left(\frac{m}{m_p} \right) \frac{2\kappa (2\kappa - 1)}{j(j+1) (4\gamma^2 - 1) \gamma} \text{Ry}. \quad (27.31)$$

Подставляя в (27.31) $\kappa = l$, $\gamma = l$, а также $C^2 = \frac{Z}{n^3 a_0}$ (см. формулу (27.5) и последующее обсуждение), получаем

$$A = \alpha^2 g_I \left(\frac{m}{m_p} \right) \frac{Z^3}{n^3 j(j+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)} \text{Ry}, \quad (27.32)$$

что в точности совпадает с формулой (23.32).

Если ввести обозначение

$$F_r(jZ) = \frac{2j(j+1)(2j+1)}{\gamma(4\gamma^2-1)}, \quad (27.33)$$

то формулу (27.30) можно переписать в следующем виде:

$$\int g f r^{-2} r^2 dr = C^2 \frac{\hbar}{2mc} \left(\frac{2Z}{a_0}\right)^2 \frac{(2\kappa-1)F_r(jZ)}{4j(j+1)(2j+1)}. \quad (27.34)$$

Используя (27.34), нетрудно получить следующее приближенное выражение для константы A :

$$A = \alpha^2 g_I \left(\frac{m}{m_p}\right) \frac{Z^3 F_r(jZ)}{n^3 j(j+1) \left(l + \frac{1}{2}\right)} \text{Ry}. \quad (27.35)$$

Фактор $F_r(jZ)$ носит название релятивистской поправки к постоянной тонкой структуры A . При $\alpha Z = 0$ $F_r = 1$. Значения $F_r(jZ)$ для значения $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ приводятся в таблице 72 (см. также рис. 23).

Если использовать для определения константы C выражение (27.11), то при $l \neq 0$

$$A = g_I \left(\frac{m}{m_p}\right) \frac{l(l+1)}{j(j+1) \left(l + \frac{1}{2}\right)} \frac{F_r}{Z} \delta E, \quad (27.36)$$

или

$$A = g_I \frac{1}{Z} \left(\frac{m}{m_p}\right) \frac{l(l+1) F_r}{j(j+1) H_r} \zeta_l, \quad (27.37)$$

где ζ_l — постоянная дублетного расщепления.

Таблица 72

Зависимость релятивистских поправок F_r , H_r , R_r от Z_i

Z_i	$F_r\left(\frac{1}{2}Z_i\right)$	$F_r\left(\frac{3}{2}Z_i\right)$	$H_r(1Z_i)$	$R_r(1Z_i)_{j=\frac{3}{2}}$
1	1,0001	1,0000	1,0000	1,0000
5	1,0024	1,0005	1,0006	1,0010
10	1,0098	1,0021	1,0023	1,0042
15	1,0224	1,0047	1,0053	1,0095
20	1,0404	1,0084	1,0094	1,0171
25	1,0643	1,0132	1,0148	1,0268
30	1,0948	1,0191	1,0216	1,0389
35	1,1328	1,0261	1,0296	1,0535
40	1,1795	1,0343	1,0391	1,0706
45	1,2365	1,0438	1,0502	1,0905
50	1,3058	1,0545	1,0629	1,1133
55	1,3904	1,0666	1,0775	1,1392
60	1,4941	1,0801	1,0940	1,1686
65	1,6226	1,0951	1,1128	1,2016
70	1,7837	1,1116	1,1340	1,2387
75	1,9892	1,1299	1,1581	1,2803
80	2,2573	1,1500	1,1853	1,3268
85	2,6174	1,1721	1,2164	1,3790
90	3,1205	1,1963	1,2518	1,4373

3. Вычисление константы B сверхтонкого расщепления. Взаимодействие электрона с электрическим полем

$$H' = -e\varphi \quad (27.38)$$

не содержит дираковских матриц α , β , поэтому при вычислении константы B можно исходить непосредственно из выражений (23.8), (23.9). Отличие от вывода § 23 состоит лишь в том, что теперь

$$\begin{aligned} \langle \gamma l j m | \eta_{20} | \gamma l j m \rangle &= \int u_{jm}^* \eta_{20} \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} u_{jm} d\tau = \\ &= \left\{ \int \Psi_{jm}^* \eta_{20} \Psi_{jm} d\tau + \int \chi_{jm}^* \eta_{20} \chi_{jm} d\tau \right\} = \\ &= \left\{ \int g^2 r^{-3} r^2 dr (l j m | C_{20} | l j m) + \int f^2 r^{-3} r^2 dr (\tilde{l} j m | C_{20} | \tilde{l} j m) \right\}, \\ (\gamma j || \eta_2 || \gamma j) &= \\ &= \int g^2 r^{-3} r^2 dr (s l j || C_2 || s l j) + \int f^2 r^{-3} r^2 dr (\tilde{s} l j || C_2 || \tilde{s} l j). \end{aligned} \quad (27.39)$$

Поскольку приведенный матричный элемент $(s l j || C_2 || s l j)$ не зависит от l и

$$(s l j || C_2 || s l j) = (s \tilde{l} j || C_2 || s \tilde{l} j) = -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{(2j+3)(2j+1)(2j-1)}{j(j+1)}}, \quad (27.40)$$

из (27.39) и (23.14) следует

$$B = \frac{3e^2 Q}{16I(2l-1)j(j+1)} \int (g^2 + f^2) r^{-3} r^2 dr. \quad (27.41)$$

Формулы (27.41), (23.52) отличаются лишь радиальными интегралами. Используем для радиального интеграла в (27.41) приближенное выражение (27.3)

$$\int (g^2 + f^2) r^{-3} r^2 dr = C^2 \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^2 \frac{2(2\kappa-2)(2\kappa-1) + 4\alpha^2 Z^2}{(2\gamma+2)(2\gamma+1)2\gamma(2\gamma-1)(2\gamma-2)}. \quad (27.42)$$

Формулу (27.42) удобно переписать в следующем виде:

$$\int (g^2 + f^2) r^{-3} r^2 dr = C^2 \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^2 \frac{R_r}{l(2l+1)(2l+2)}, \quad (27.43)$$

$$R_r = \frac{l(2l+1)(l+1)}{\gamma(\gamma^2-1)(4\gamma^2-1)} \{3\kappa(\kappa-1) - \gamma^2 + 1\}. \quad (27.44)$$

В нерелятивистском приближении ($\kappa = l$, $\gamma = l$, $\alpha Z = 0$, $C^2 = \frac{Z}{n^3 a_0}$) $R_r = i$ и формула (27.44) переходит в (23.52). Фактор R_r носит название релятивистской поправки к постоянной сверхтонкого расщепления B . Значения фактора R_r для состояний $l=1$ приводятся в таблице 72 (см. также рис. 25). Подстановка (27.43), (27.44) в

(27.41) дает

$$B = \frac{3(Qa_0^{-2})Z^3 R_r}{8n^3 l(2l-1)j(j+1)(l+1)\left(l + \frac{1}{2}\right)l} \text{Ry.} \quad (27.45)$$

Если постоянную C в (27.43) выразить через постоянную дублетного расщепления ζ_l , то

$$B = \frac{3(Qa_0^{-2})R_r}{8a^2 Z l(2l-1)j(j+1)H_r} \zeta_l. \quad (27.46)$$

4. Изотопический сдвиг уровней (эффект объема). На расстояниях r порядка размеров ядра поле $V(r)$ не является кулоновским. Будем считать, что

$$\begin{aligned} V(r) &= -\frac{Ze^2}{r}, & r \geq r_0, \\ V(r) &\neq -\frac{Ze^2}{r}, & r \leq r_0, \end{aligned} \quad (27.47)$$

причем при $r \rightarrow 0$ $V(r) \rightarrow V_0$. Пусть E, g, f по-прежнему обозначают энергию электрона и радиальные функции в кулоновском поле, а $E + \varepsilon, G, F$ — энергию и радиальные функции в поле (27.47). Тогда для случая $\kappa = -1$, который нас в дальнейшем и будет интересовать, в области $r > r_0$ имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \right) rg &= \left\{ \frac{1}{\hbar c} (E + E_0) + \alpha \frac{Z}{r} \right\} rf, \\ \left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{r} \right) rf &= \left\{ \frac{1}{\hbar c} (E - E_0) - \alpha \frac{Z}{r} \right\} rg, \end{aligned} \quad (27.48)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \right) rG &= \left\{ \frac{1}{\hbar c} (E + E_0 + \varepsilon) + \alpha \frac{Z}{r} \right\} rF, \\ \left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{r} \right) rF &= \left\{ \frac{1}{\hbar c} (E - E_0 + \varepsilon) - \alpha \frac{Z}{r} \right\} rG. \end{aligned} \quad (27.49)$$

Умножим уравнения (27.48) и (27.49) соответственно на $rF, -rG, -rf, rg$. Складывая затем все четыре уравнения, получаем

$$\frac{d}{dr} r^2 (Fg - Gf) = \frac{\varepsilon}{\hbar c} r^2 (fF + gG) \quad (27.50)$$

и

$$r_0^2 \{F(r_0)g(r_0) - G(r_0)f(r_0)\} = \frac{\varepsilon}{\hbar c} \int_{r_0}^{\infty} (fF + gG) r^2 dr. \quad (27.51)$$

Функции G, F отличаются от функций g, f в небольшой области $r \sim r_0$. Пренебрегая вкладом этой области в нормировочный интеграл, получаем

$$\int_{r_0}^{\infty} (fF + gG) r^2 dr \approx \int_0^{\infty} (f^2 + g^2) r^2 dr = 1.$$

Таким образом, смещение уровня ε выражается через значения функций g, f, G, F в точке $r=r_0^{-1}$

$$\varepsilon = \hbar c r_0^2 \{F(r_0)g(r_0) - G(r_0)f(r_0)\}. \quad (27.52)$$

При вычислении (27.52) можно воспользоваться приближенными выражениями (26.69) и (26.70) для функций g, f . Учитывая лишь первые члены разложения g и f , имеем

$$r g = -C \frac{\gamma+1}{\Gamma(2\gamma+1)} \left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^\gamma, \quad (27.53)$$

$$r f = C \alpha Z \frac{1}{\Gamma(2\gamma+1)} \left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^\gamma. \quad (27.54)$$

В области $r > r_0$ функции G, F удовлетворяют тем же уравнениям, что и функции g, f . Имеется, однако, существенное отличие, которое состоит в том, что теперь потенциал $V(r)$ при $r \rightarrow 0$ не обращается в $-\infty$. По этой причине на функции G нет необходимости накладывать первое из граничных условий (26.42). Уравнению (26.66) удовлетворяет как функция $r^{-1}J_{2\gamma}$, так и функция $r^{-1}J_{-2\gamma}$, которая при $r \rightarrow 0$ пропорциональна $r^{-\gamma-1}$. Поэтому для $r > r_0$

$$r F = C \alpha Z \frac{1}{\Gamma(2\gamma+1)} \left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^\gamma + C \zeta \left(\frac{r}{a_0}\right)^{-\gamma}, \quad (27.55)$$

$$r G = -C \frac{\gamma+1}{\Gamma(2\gamma+1)} \left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^\gamma + C \zeta \frac{\gamma-1}{\alpha Z} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{-\gamma}. \quad (27.56)$$

Дополнительная постоянная ζ будет определена ниже из условий сшивания (27.55) и (27.56) с функциями G, F в области $r < r_0$.

Предположим, что при $r < r_0$

$$V(r) = V_0 = -\frac{Ze^2}{r_0}. \quad (27.57)$$

Тогда для этой области в том же приближении, что и (27.53) — (27.56), нетрудно получить

$$r G = A r, \quad (27.58)$$

$$r F = -A \frac{\alpha Z}{3} \frac{r^2}{r_0}. \quad (27.59)$$

Приравнявая при $r=r_0$ (27.55) и (27.59), а также (27.56) и (27.58), получаем два уравнения относительно трех постоянных C, ζ, A , которые позволяют выразить ζ и A через C . В дальнейшем нам понадобится только постоянная ζ . Эту постоянную проще всего определить, приравнявая при $r=r_0$ отношения $\frac{G}{F}$ из (27.58) и (27.59)

$$\left(\frac{G}{F}\right)_{r=r_0} = -\frac{3}{\alpha Z}, \quad (27.60)$$

¹⁾ Я. Смородинский, ЖЭТФ 17, 1034, 1947.

и из (27.55) и (27.56)

$$\left(\frac{G}{F}\right)_{r=r_0} = - \frac{(\gamma+1) \left(\frac{2Zr_0}{a_0}\right)^\gamma - \xi \Gamma (2\gamma+1) \frac{\gamma-1}{\alpha Z} \left(\frac{r_0}{a_0}\right)^{-\gamma}}{\alpha Z \left(\frac{2Zr_0}{a_0}\right)^\gamma + \xi \Gamma (2\gamma+1) \left(\frac{r_0}{a_0}\right)^{-\gamma}}. \quad (27.61)$$

Из (27.60), (27.61) следует

$$\xi = \alpha Z \frac{\gamma-2}{\Gamma (2\gamma+1) (\gamma+2)} (2Z)^\gamma \left(\frac{r_0}{a_0}\right)^{2\gamma}. \quad (27.62)$$

Полагая в (27.53)–(27.56) $r=r_0$ и подставляя соответствующие выражения в (27.52), получаем

$$\varepsilon = C^2 \hbar c \alpha Z \frac{(2-\gamma) 2\gamma}{[\Gamma (2\gamma+1)]^2 (\gamma+2)} \left(\frac{2Zr_0}{a_0}\right)^{2\gamma}. \quad (27.63)$$

Если радиусы двух изотопов отличаются на величину δr_0 , то соответствующие уровни этих изотопов смещены на величину

$$\delta \varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dr_0} \delta r_0. \quad (27.64)$$

Используя (27.63) и подставляя в качестве постоянной C нерелятивистское выражение (см. (27.5))

$$C^2 = \frac{Z}{n^2 a_0} = |\psi_s(0)|^2 \frac{\pi a_0^2}{Z^2}, \quad (27.65)$$

получаем следующее выражение для изотопического сдвига уровней:

$$\delta \varepsilon = \frac{8\pi a_0^3}{Z} |\psi_s(0)|^2 \frac{(2-\gamma) \gamma^2}{[\Gamma (2\gamma+1)]^2 (\gamma+2)} \left(\frac{2Zr_0}{a_0}\right)^{2\gamma} \frac{\delta r_0}{r_0} \text{Ry}. \quad (27.66)$$

Введем обозначение

$$\xi = \frac{2\gamma^2 (2-\gamma) (2\gamma+1)}{(\gamma+1) (2+\gamma)}, \quad (27.67)$$

тогда

$$\delta \varepsilon = \xi \frac{4\pi a_0^3}{Z} |\psi_s(0)|^2 \frac{\gamma+1}{[\Gamma (2\gamma+1)]^2 (2\gamma+1)} \left(\frac{2Zr_0}{a_0}\right)^{2\gamma} \frac{\delta r_0}{r_0} \text{Ry}. \quad (27.68)$$

В нерелятивистском приближении $\alpha Z=0$, $\gamma=1$, $\xi=1$, и формула (27.68) совпадает с формулой Рака и Розенталя, Брейта (24.19).

5. Поправка на конечность ядерного объема в теории сверхтонкого расщепления. Радиальные интегралы, входящие в константы сверхтонкого расщепления A и B , вычислялись выше с помощью функций g , f кулоновского поля. При учете конечного объема ядра в соответствующих интегралах надо сделать замену

$$g \rightarrow G, \quad f \rightarrow F. \quad (27.69)$$

Это эквивалентно введению в выражение для констант расщепления

поправочных множителей: поправка такого типа к константе A

$$(1-\delta) = \frac{\int_0^{\infty} GFr^{-2}r^2 dr}{\int_0^{\infty} gfr^{-2}r^2 dr} \quad (27.70)$$

была введена Кроуфордом и Шавловым¹⁾. В приближении (27.57) поправочный множитель (27.70) вычисляется сравнительно просто, так как в существенной для интегрирования области r можно воспользоваться полученными выше выражениями для функций G и F .

Вычисления можно привести и для потенциалов $V(r)$ более сложного вида. В цитированной работе Кроуфорда и Шавлова вычисления проводились следующим образом. Определим параметр r_1 соотношением

$$\int_0^{\infty} GFr^{-2}r^2 dr = \int_{r_1}^{\infty} gfr^{-2}r^2 dr \quad (27.71)$$

и подставим (27.71) в (27.70). Это дает

$$\delta = \frac{\int_0^{r_1} gfr^{-2}r^2 dr}{\int_0^{\infty} gfr^{-2}r^2 dr}. \quad (27.72)$$

Интеграл в числителе можно вычислить, используя функции (27.53), (27.54)

$$\int_0^{r_1} gfr^{-2}r^2 dr = -C^2 \left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{2\gamma} \alpha Z \frac{\gamma+1}{[\Gamma(2\gamma+1)]^2} \frac{r_1^{2\gamma-1}}{2\gamma-1}. \quad (27.73)$$

Интеграл в знаменателе определяется формулой (27.30). Подставляя соответствующее выражение в (27.72), получаем

$$\delta = \frac{(\gamma+1)(2\gamma+1)2\gamma}{3[\Gamma(2\gamma+1)]^2} \left(\frac{2Zr_1}{a_0}\right)^{2\gamma-1}. \quad (27.74)$$

Эта формула соответствует состоянию $\kappa = -1$. При $\kappa \neq -1$

$$\delta = \frac{(\kappa-\gamma)(2\gamma+1)2\gamma}{[\Gamma(2\gamma+1)]^2(2\kappa-1)} \left(\frac{2Zr_1}{a_0}\right)^{2\gamma-1}. \quad (27.75)$$

Параметр r_1 определяется или непосредственным вычислением интеграла в левой части (27.71), или графически. Вычисления показывают, что для потенциала (27.57) и ряда других потенциалов, близких к (27.57), $r_1 \approx r_0$.

¹⁾ M. F. Crowford, A. L. Schawlov, Phys. Rev. 76, 1310 (1949).

ВОЗБУЖДЕНИЕ И ИЗЛУЧЕНИЕ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ

ГЛАВА VIII

АТОМ ВО ВНЕШЕМ ПОЛЕ

§ 28. Электрическое поле. Эффект Штарка

1. Квадратичный штарк-эффект. Эффект Штарка состоит в расщеплении и смещении атомных уровней под действием внешнего электрического поля¹⁾.

Энергия атома в однородном электрическом поле равна взятому с обратным знаком скалярному произведению напряженности электрического поля \mathfrak{E} и дипольного момента атома D

$$H' = -\mathfrak{E}D = e\mathfrak{E}\sum_i r_i. \quad (28.1)$$

Матричные элементы D , связывающие состояния одной четности, и в том числе диагональные матричные элементы, равны нулю. Поэтому в первом приближении теории возмущений взаимодействие (28.1) не приводит к какому-либо изменению энергии атома. Расщепление уровней определяется поправками второго приближения теории возмущений. Направим ось z по направлению поля \mathfrak{E} . Тогда $H' = -\mathfrak{E}D_z$, и для поправки к энергии состояния γJM получаем

$$\Delta E_{\gamma JM} = \mathfrak{E}^2 \sum_{\gamma' J'} \frac{|\langle \gamma JM | D_z | \gamma' J' M \rangle|^2}{E_{\gamma J} - E_{\gamma' J'}}. \quad (28.2)$$

Зависимость матричных элементов D_z от M можно вычислить в явном виде (см. § 31)

$$\langle \gamma JM | D_z | \gamma' J' M \rangle \propto \begin{cases} \sqrt{J^2 - M^2} & J' = J - 1, \\ M, & J' = J, \\ \sqrt{J^2 - M^2}, & J' = J + 1. \end{cases} \quad (28.3)$$

¹⁾ Это явление было открыто Р. Штарком в 1913 г.

Отсюда следует

$$\Delta E_{\gamma JM} = \mathcal{E}^2 \{A_{\gamma J} + B_{\gamma J} M^2\}^{-1}. \quad (28.4)$$

Таким образом, при наложении однородного электрического поля уровень γJ расщепляется на компоненты

$$|M| = J, J-1, \dots, \quad (28.5)$$

причем величина расщепления пропорциональна квадрату напряженности электрического поля. Все уровни, за исключением уровня $M=0$, двукратно вырождены по знаку проекции момента. Уровни $J=0, J=1$ очевидно, не расщепляются и испытывают только сдвиг. Характерной особенностью (28.4) является асимметрия расщепления.

Сказанным практически полностью исчерпываются общие закономерности расщепления. Дальнейшее исследование формулы (28.2) требует уточнения конкретных особенностей рассматриваемого случая. Для приложений наибольший интерес представляет случай LS -связи. Если пренебречь мультиплетной структурой возмущающих термов и положить $E_{\gamma' J'} \approx E_{\gamma'}$, то оказывается возможным вычислить в явном виде зависимость $A_{\gamma J}$ и $B_{\gamma J}$ от J ([Л.Л.], стр. 291). Приведем результаты:

$$A_{\gamma J} = \alpha_{\gamma} + \frac{\beta_{\gamma} C_2}{2}, \quad B_{\gamma J} = \beta_{\gamma} C_1, \quad (28.6)$$

$$C_1 = \frac{3 \langle LJ \rangle [2 \langle LJ \rangle - 1] - 2J(J+1)L(L+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}, \quad (28.7)$$

$$C_2 = 2 \frac{L(L+1)[2J(J+1)-1] - \langle LJ \rangle [2 \langle LJ \rangle - 1]}{(2J-1)(2J+3)}. \quad (28.8)$$

Здесь $\alpha_{\gamma}, \beta_{\gamma}$ — новые постоянные; под γ понимается совокупность квантовых чисел, характеризующих терм и

$$2 \langle LJ \rangle = J(J+1) + L(L+1) - S(S+1). \quad (28.9)$$

Из-за своей сложности формула (28.2) мало пригодна для конкретных вычислений²⁾. Исключением являются основное состояние и случай

¹⁾ Может показаться, что константы $A_{\gamma J}$ и $B_{\gamma J}$ неявным образом зависят от M , так как при $M=J$ в сумме (28.2) отсутствуют члены $J'=J-1$ (наибольшее значение M' в этом случае равно $J-1$). На самом деле это не так. Недостающие члены, пропорциональные $(J^2 - M^2)$, при $M=J$ обращаются в нуль, и поэтому различие несущественно.

²⁾ В последние годы было опубликовано несколько работ (см., например, A. Dalgaard, L. Lewis, Proc. Roy. Soc. A233, 70, 1955; C. Schwartz, App. of Phys. 6, 156, 1959), посвященных вычислению поляризуемости атома и основанных на операторной форме записи суммы типа (28.2)

$$J = \sum_k' \frac{V_{nk} V_{kn}}{E_n - E_k + \varepsilon} = \int \psi_n^* V (E_n - H \mp \varepsilon)^{-1} (V - V_{nn}) \psi_n dt,$$

где H — гамильтониан невозмущенной системы. Вычисление состоит в при-

сильного взаимодействия с ближайшим уровнем, когда основной вклад в (28.2) дает один из членов суммы. В случае основного состояния энергетические разности $E_{\gamma J} - E_{\gamma' J'}$ в (28.2) для уровней $E_{\gamma' J'}$ дискретного спектра больше E_r , но меньше E_i . Поскольку $E_i - E_r < E_i$, E_r (напомним, что для водорода $E_r = \frac{3}{4} E_i$), сумму (28.2) приближенно можно записать в следующем виде:

$$\Delta E_{\gamma JM} = \mathcal{E}^2 I^{-1} \sum_{\gamma'} |\langle \gamma JM | D_2 | \gamma' J' M \rangle|^2 = \mathcal{E}^2 I^{-1} \langle \gamma JM | D_2^2 | \gamma JM \rangle,$$

где I имеет порядок величины E_r , E_i . Положив $I = E_r$ или $I = E_i$, можно дать приближенную оценку суммы (28.2).

Для возбужденных состояний такие оценки оказываются слишком грубыми, так как величины $E_{\gamma J} - E_{\gamma' J'}$ меняются в очень широких пределах.

Второй случай обычно имеет место, если одна из разностей $E_{\gamma J} - E_{\gamma' J'}$ много меньше всех остальных. Для таких двух сильно взаимодействующих уровней приближенно можно положить

$$\Delta E_{\gamma JM} = \mathcal{E}^2 (E_{\gamma J} - E_{\gamma' J'})^{-1} |\langle \gamma JM | D_2 | \gamma' J' M \rangle|^2, \quad (28.10)$$

$$\Delta E_{\gamma' J' M'} = \mathcal{E}^2 (E_{\gamma' J'} - E_{\gamma J})^{-1} |\langle \gamma' J' M | D_2 | \gamma JM \rangle|^2 = -\Delta E_{\gamma JM}. \quad (28.11)$$

В формулах (28.10), (28.11) квадрат матричного элемента D_2 можно заменить на силу осциллятора перехода $f(\gamma J; \gamma' J')$ (см. § 31)

$$\Delta E_{\gamma JM} = -\Delta E_{\gamma' J' M} = \frac{3e^2}{2m\omega^2} (2J+1) f(\gamma J; \gamma' J') \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 0 & M \end{pmatrix}^2. \quad (28.12)$$

Формула (28.12) пригодна только для грубых оценок. Вклад большой совокупности опущенных в (28.2) малых членов может быть того же порядка, что и (28.12). Отметим, что для ряда близко расположенных взаимодействующих уровней эксперимент показывает характерную для приближения двух уровней симметрию расщепления ($\Delta E_{\gamma JM} = -\Delta E_{\gamma' J' M'}$). Приведем в качестве примера расщепление уровней однократно понижованного аргона $4d^2 D_{\frac{3}{2}}$ ($172\,830.63 \text{ см}^{-1}$) и $4p^2 P_{\frac{1}{2}}$ ($172\,817.14 \text{ см}^{-1}$). Расстояние между этими уровнями состав-

ближенном решении дифференциального уравнения для функции f

$$(H - E_n + \varepsilon) f = (V - V_{nn}) \psi_n$$

и последующем интегрировании

$$\int \psi_n^* V f \, d\tau.$$

В принципе этот же метод можно использовать и для вычисления констант штарковского расщепления возбужденных состояний. До сих пор, однако, такие вычисления не были проведены. Отметим, что поскольку точных выражений для собственных функций ψ_n нет, трудно надеяться на хорошие результаты.

влетает всего $13,5 \text{ см}^{-1}$, тогда как другие ближайшие возмущающие уровни отстоят на несколько тысяч см^{-1} . Информацию о поведении рассматриваемых уровней в электрическом поле можно получить из расщепления линий $\lambda = 4474,76 \text{ \AA}$ и $\lambda = 4537,65 \text{ \AA}$. Первая из этих линий начинается с уровня $P_{1/2}$, вторая —

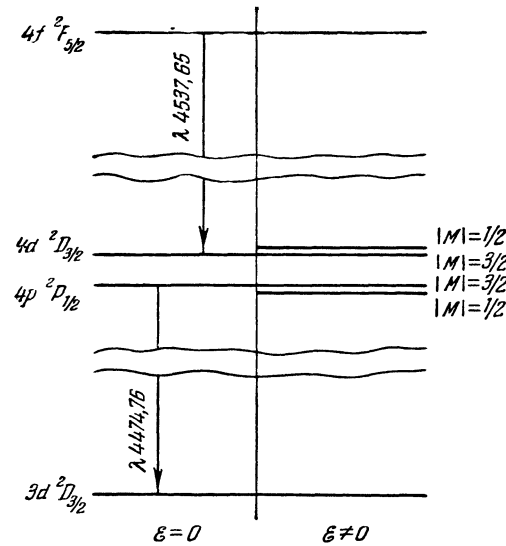


Рис. 26. Расщепление линий $\lambda 4537,65$, $\lambda 4474,76 \text{ \AA}$ Ag II в электрическом поле.

оканчивается на уровне $D_{3/2}$ (рис. 26). Уровни $4f^2 F_{5/2}$ и $3d^2 D_{3/2}$ не имеют близких возмущающих уровней, поэтому можно ожидать, что их расщепление несущественно. Если расщепление уровней определяется формулой (28.12), то обе линии в электрическом поле должны сместиться в сторону больших λ на одну

и ту же величину. Именно такого типа смещение и наблюдалось. При $\mathcal{E} = 10^2 \text{ кВ/см}$

$$\text{для } \lambda = 4474,76 \quad \Delta\nu = -1,42 \text{ см}^{-1};$$

$$\text{для } \lambda = 4537,65 \quad \Delta\nu = -1,45 \text{ см}^{-1}.$$

Формулы (28.10), (28.12) справедливы до тех пор, пока поправки к энергии малы по сравнению с первоначальным расщеплением $E_{\gamma J} - E'_{\gamma' J'}$. В общем случае надо одновременно учитывать взаимодействие с полем H' и внутриатомные взаимодействия H'' , приводящие к расщеплению уровней γJ , $\gamma' J'$. Последнее складывается из трех частей: центрально-симметрического потенциала, электростатического взаимодействия электронов и спин-орбитального взаимодействия. Матрицы всех этих взаимодействий диагональны по квантовым числам J и M . Определим H'' таким образом, чтобы матрица H'' была также диагональна по квантовым числам γ , причем

$$\left. \begin{aligned} E_{\gamma J} &= E_0 + \langle \gamma J M | H'' | \gamma J M \rangle = E_0 + \frac{\Delta}{2}, \\ E_{\gamma' J'} &= E_0 + \langle \gamma' J' M | H'' | \gamma' J' M \rangle = E_0 - \frac{\Delta}{2}, \end{aligned} \right\} \quad (28.13)$$

$$E_0 = \frac{1}{2}(E_{\gamma J} + E_{\gamma' J'}), \quad \Delta = E_{\gamma J} - E_{\gamma' J'}. \quad (28.14)$$

Нетрудно видеть, что такой выбор H'' действительно возможен. В отсутствие поля поправки первого приближения теории возмущений от H'' дают правильные значения энергии состояний ψJ и $\psi' J'$. При одновременном учете взаимодействий H' и H'' уровни энергии определяются корнями векового уравнения

$$\begin{vmatrix} \frac{\Delta}{2} - \Delta E & \langle \psi J M | H' | \psi' J' M \rangle \\ \langle \psi' J' M | H' | \psi J M \rangle & -\frac{\Delta}{2} - \Delta E \end{vmatrix} = 0. \quad (28.15)$$

Подставляя в (28.15) $H' = -\mathcal{E}D_z$, находим

$$\Delta E_{1,2} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + |\langle \psi J M | D_z | \psi' J' M \rangle|^2 \mathcal{E}^2}. \quad (28.16)$$

В отсутствие поля, как и должно быть,

$$\Delta E_{1,2} = \pm \frac{\Delta}{2}. \quad (28.17)$$

Если $\left(\frac{\Delta}{2}\right) \gg |\langle \psi J M | D_z | \psi' J' M \rangle|^2 \mathcal{E}^2$, разложение корня в (28.16) в ряд дает формулы квадратичного штарк-эффекта (28.10), (28.11)

$$\Delta E_1 = -\Delta E_2 = \frac{\Delta}{2} + \frac{|\langle \psi J M | D_z | \psi' J' M \rangle|^2}{\Delta} \mathcal{E}^2. \quad (28.18)$$

Если же взаимодействие с полем настолько велико, что второй член под корнем в (28.16) становится значительно больше первого, то

$$\begin{aligned} \Delta E_{1,2} &= \\ &= \pm |\langle \psi J M | D_z | \psi' J' M \rangle| \mathcal{E}. \end{aligned} \quad (28.19)$$

Таким образом, при больших полях имеет место переход квадратичного эффекта в линейный.

Полная зависимость расщепления от напряженности поля показывается на рис. 27. Эта зависимость характерна, конечно, только для приближения двух уровней. С увеличением \mathcal{E} все большую роль начинают играть опущенные члены суммы (28.2), квадратичные по \mathcal{E} . Вследствие этого линейная зависимость от \mathcal{E} заменяется более сложной.

Применимость общей формулы квадратичного штарк-эффекта (28.2)

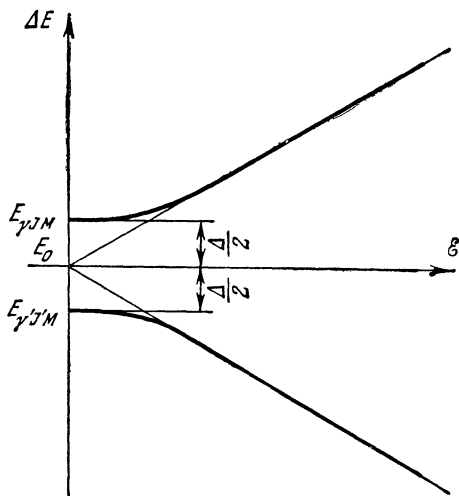


Рис. 27. Переход квадратичного эффекта в линейный.

также ограничена условием малости $\Delta E_{\gamma JM}$ по сравнению с разностями $E_{\gamma J} - E_{\gamma' J'}$. Если сдвиг $\Delta E_{\gamma JM}$ становится сравнимым с одной из этих разностей, то квадратичная зависимость расщепления от \mathcal{E} нарушается. Особая ситуация возникает при точном вырождении уровней $\gamma J, \gamma' J'$, когда расщепление линейно зависит от \mathcal{E} при сколь угодно малых значениях \mathcal{E} . Примером является водород, уровни которого вырождены по l . Этот случай будет специально рассмотрен в следующем разделе.

Перейдем теперь к расщеплению спектральных линий. Это расщепление, так же как и поляризация излучения, зависит от направления наблюдения. При наблюдении по оси z (по направлению поля \mathcal{E}) излучение поляризовано в плоскости x, y и связано с переходами $M \rightarrow M \pm 1$. Компоненты линии, соответствующие таким переходам, называются σ -компонентами. В направлении, перпендикулярном к оси z , кроме σ -компонент наблюдаются также π -компоненты, поляризованные по оси z и обусловленные переходами $M \rightarrow M$. Частоты π - и σ -компонент определяются очевидными соотношениями

$$\begin{aligned}\omega_{\pi}(M) &= \omega_0 + \{(A - A') + (B - B')M^2\} \mathcal{E}^2, \\ \omega_{\sigma}(M) &= \omega_0 + \{(A - A') + BM^2 - B'(M \pm 1)^2\} \mathcal{E}^2.\end{aligned}$$

Напряженности электрических полей, с которыми обычно приходится иметь дело, не превышают значительно 10^5 в/см ($0,33 \cdot 10^3$ абс. ед.). Подставляя эту величину в (28.12), получаем, что при $f \approx 1$ и $\frac{1}{2\pi\hbar c}(E_{\gamma J} - E_{\gamma' J'}) \sim 10^3$ см $^{-1}$ расщепление имеет масштаб величины порядка 1 см $^{-1}$. Величина расщепления быстро падает с увеличением $E_{\gamma J} - E_{\gamma' J'}$, поэтому, как правило, наблюдаемое расщепление линии целиком определяется расщеплением верхнего терма. В этом случае

$$\left. \begin{aligned}\omega_{\pi}(M) &= \omega_0 + (A + BM^2) \mathcal{E}^2, \\ \omega_{\sigma}(M) &= \omega_0 + (A + BM^2) \mathcal{E}^2.\end{aligned} \right\} \quad (28.20)$$

Приведем также результаты вычисления относительных интенсивностей π - и σ -компонент линии при поперечном наблюдении — таблица 73 (эти вычисления проводятся в § 31).

Таблица 73

Относительные интенсивности π - и σ -компонент линии при поперечном наблюдении

Переход	I_{π}	I_{σ}
$\gamma J \rightarrow \gamma' J$	$2M^2$	$\alpha J(J+1) - M^2$
$\gamma J \rightarrow \gamma' J - 1$	$2(\alpha J^2 - M^2)$	$\alpha J(J-1) + M^2$
$\gamma J \rightarrow \gamma' J + 1$	$2[\alpha(J+1)^2 - M^2]$	$\alpha(J+1)(J+2) + M^2$
$\alpha = 1$ при $M \neq 0$ и $1/2$ при $M = 0$		

2. Водородоподобные уровни. Линейный штарк-эффект. Как уже отмечалось выше, уровни энергии водорода вследствие вырождения по l испытывают расщепление, пропорциональное \mathcal{E} . Этот линейный штарк-эффект обусловлен взаимным возмущением состояний с одним значением n и различными l . Для нижних уровней (небольшие n) расчет сравнительно прост, особенно в том случае, если пренебречь тонким расщеплением, что для водорода вполне оправдано. Рассмотрим уровень $n=2$. К этому уровню (без учета тонкого расщепления) относятся 4 состояния: $l=0, m=0$; $l=1, m=0, \pm 1$, причем отличен от нуля лишь матричный элемент $\langle 00 | D_z | 10 \rangle$.

Поэтому общее секулярное уравнение, определяющее расщепление уровня $n=2$, распадается на два уравнения первого порядка для $m = \pm 1$

$$\Delta E_1 = \Delta E_{-1} = 0 \quad (28.21)$$

и уравнение второго порядка для $m=0$

$$\begin{vmatrix} \Delta E_0 & \langle 00 | D_z | 10 \rangle \mathcal{E} \\ \langle 10 | D_z | 00 \rangle \mathcal{E} & \Delta E_0 \end{vmatrix} = 0, \quad (28.22)$$

$$\Delta E_0^{(1)} = + \langle 00 | D_z | 10 \rangle \mathcal{E}; \quad \Delta E_0^{(2)} = - \langle 00 | D_z | 10 \rangle \mathcal{E}. \quad (28.23)$$

Следовательно, уровень $n=2$ расщепляется на три подуровня, один из которых двукратно вырожден. Это расщепление симметрично. Рассмотрим также расщепление уровня $n=3$. К этому уровню относятся состояния $l=0, m=0$; $l=1, m=0, \pm 1$; $l=2, m=0, \pm 1, \pm 2$. Поправки к энергии определяются уравнениями

$m = \pm 2$

$$\Delta E_2 = \Delta E_{-2} = 0, \quad (28.24)$$

$m = \pm 1$

$$\begin{vmatrix} \Delta E_m & \langle 1m | D_z | 2m \rangle \mathcal{E} \\ \langle 2m | D_z | 1m \rangle \mathcal{E} & \Delta E_m \end{vmatrix}, \quad (28.25)$$

$$\Delta E_1^{(1)} = \Delta E_{-1}^{(1)} = \langle 1m | D_z | 2m \rangle \mathcal{E}, \quad (28.26)$$

$$\Delta E_1^{(2)} = \Delta E_{-1}^{(2)} = - \langle 1m | D_z | 2m \rangle \mathcal{E}, \quad (28.27)$$

$m=0$

$$\begin{vmatrix} \Delta E_0 & \langle 00 | D_z | 10 \rangle \mathcal{E} & 0 \\ \langle 10 | D_z | 00 \rangle \mathcal{E} & \Delta E_0 & \langle 10 | D_z | 20 \rangle \mathcal{E} \\ 0 & \langle 20 | D_z | 10 \rangle \mathcal{E} & \Delta E_0 \end{vmatrix} = 0, \quad (28.28)$$

$$\Delta E_0 = 0, \quad (28.29)$$

$$\Delta E_0^{(1)} = \sqrt{|\langle 00 | D_z | 10 \rangle|^2 + |\langle 10 | D_z | 20 \rangle|^2} \mathcal{E}, \quad (28.30)$$

$$\Delta E_0^{(2)} = - \sqrt{|\langle 00 | D_z | 10 \rangle|^2 + |\langle 10 | D_z | 20 \rangle|^2} \mathcal{E}. \quad (28.31)$$

Таким образом, уровень $n=3$ расщепляется на 5 компонент, причем расщепление симметрично и линейно по \mathcal{E} . Схема расщепления уровней $n=2$ и $n=3$ (в произвольном масштабе), а также возможные радиационные переходы показываються на рис. 28.

Из этого рисунка видно, что линия H_α в электрическом поле расщепляется на 15 компонент (8 π -компонент из 7 σ -компонент).

Продолжать эти вычисления для других возбужденных уровней нецелесообразно, так как для этого необходимо решать вековое урав-

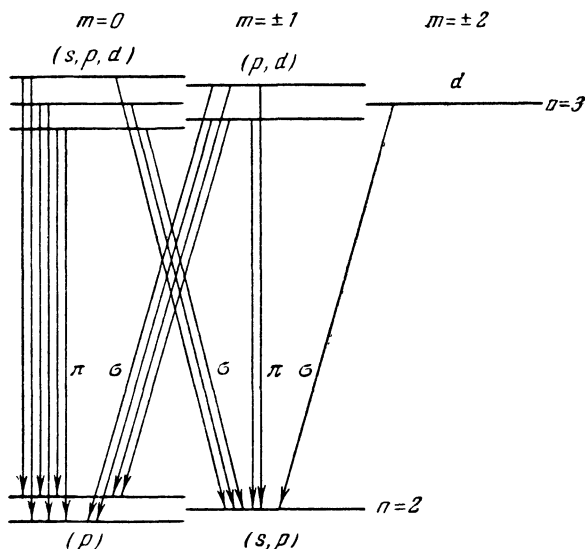


Рис. 28. Расщепление уровней водорода $n=2, 3$ в электрическом поле.

нение высоких порядков. Удобнее воспользоваться тем обстоятельством, что переход от декартовых координат к параболическим

$$\xi = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} + z = r(1 + \cos \theta), \quad (28.32)$$

$$\eta = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} - z = r(1 - \cos \theta), \quad (28.33)$$

$$\varphi = \arctg \frac{y}{x} \quad (28.34)$$

приводит матрицу $D_z = \frac{1}{2}(D_\xi - D_\eta)$ к диагональному виду¹⁾. В параболических координатах стационарное состояние дискретного

¹⁾ Исследование уравнения Шредингера для водорода в параболических координатах без учета и с учетом электрического поля, а также вывод приводимых ниже формул см. в [К. Ш.], [Л. Л.] и А. Зоммерфельд, Строение атома и спектры, Гостехиздат, 1956.

спектра определяется «параболическими» квантовыми числами n_1 , n_2 и магнитным квантовым числом m . Главное квантовое число n связано с n_1 , n_2 соотношением

$$n = n_1 + n_2 + |m| + 1. \quad (28.35)$$

При заданном n число $|m|$ может принимать n различных значений $0, 1, \dots, n-1$. Для каждого $|m|$ число n_1 пробегает значения $0, 1, \dots, n-|m|-1$. Поправки первого приближения теории возмущений к уровням энергии имеют вид

$$\Delta E^{(1)} = \frac{3}{2} n (n_1 - n_2) e \mathcal{E} a_0. \quad (28.36)$$

При заданном n разность $(n_1 - n_2)$ может принимать значения $n-1, n-2, n-3, \dots, -(n-1)$.

Таким образом, уровень n расщепляется на $2(n-1) + 1 = 2n-1$ компонент. Это согласуется с рассмотренными выше примерами $n=2, 3$. Расщепление спектральной линии, соответствующей переходу $n \rightarrow n'$, характеризуется возможными значениями разности

$$\Delta = n(n_1 - n_2) - n'(n'_1 - n'_2). \quad (28.37)$$

Правила отбора по магнитному квантовому числу m остаются прежними

$$\begin{aligned} \Delta m &= 0 && \pi\text{-компоненты,} \\ \Delta m &= \pm 1 && \sigma\text{-компоненты.} \end{aligned} \quad (28.38)$$

В параболических координатах удается получить простое выражение также и для поправки второго приближения теории возмущений

$$\Delta E^{(2)} = -\frac{n^4}{16} \left\{ 17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19 \right\} \mathcal{E}^2 a_0^3. \quad (28.39)$$

Отличие от (28.36) квадратичный эффект зависит от $|m|$. Таким образом, при больших значениях \mathcal{E} имеет место дальнейшее снятие вырождения. Сравнение (28.36) и (28.39) показывает, что нарушение линейной зависимости расщепления от \mathcal{E} начинается при полях

$$\mathcal{E} \sim 0,1 \frac{e}{n^4 a_0^2} \sim \frac{10^6}{n^4} \text{ абс. ед.} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ эВ}}{n^4 \text{ см}}. \quad (28.40)$$

Штарк-эффект того же типа, что и у водорода, характерен также для ряда сильно возбужденных водородных уровней других атомов.

3. Неоднородное поле. Квадрупольное расщепление. В случае неоднородного электрического поля к дипольному взаимодействию (28.1) надо добавить члены, учитывающие высшие мультипольные моменты атома. Если изменение поля на расстоянии порядка размеров атома невелико, то основную роль играет квадрупольное взаимодействие. Для дальнейшего наибольший интерес представляют поля, создаваемые заряженными частицами — электронами и ионами. В этом случае

энергия квадрупольного взаимодействия может быть записана в виде (23.7).

Поместим начало координат в центр атома и направим ось z на заряд e' , создающий поле. Тогда

$$H' = -\frac{ee'}{R^3} Q_{20}, \quad (28.41)$$

где R — расстояние до заряда e' , Q_{20} — компонента $q=0$ оператора квадрупольного момента атома

$$Q_{2q} = \sum_i r_i^2 C_q^2(\theta_i, \varphi_i). \quad (28.42)$$

Из формул (22.14), (22.17) следует

$$\langle \gamma JM | H' | \gamma JM \rangle = -\frac{ee'}{R^3} \frac{1}{2} Q \frac{3M^2 - J(J+1)}{J(2J-1)}, \quad (28.43)$$

$$Q = 2(\gamma J \| Q_2 \| \gamma J) \sqrt{\frac{J(2J-1)}{(2J+3)(2J+1)(J+1)}}. \quad (28.44)$$

Таким образом, для уровней $J \neq 0, 1/2$ имеет место линейное по полю квадрупольное расщепление.

Для одноэлектронных атомов (один электрон сверхзаполненных оболочек)

$$Q = -\langle r^2 \rangle \frac{2j-1}{2j+2} \quad (28.45)$$

(см. (22.21)), поэтому

$$\langle \gamma jm | H' | \gamma jm \rangle = -\frac{ee'}{R^3} \langle r^2 \rangle \frac{j(j+1) - 3m^2}{4j(j+1)}. \quad (28.46)$$

Для $j=3/2$ расщепление симметрично

$$\left\langle \gamma \frac{3}{2} \frac{3}{2} | H' | \gamma \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle = -\left\langle \gamma \frac{3}{2} \frac{1}{2} | H' | \gamma \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle.$$

Для всех остальных значений j расщепление асимметрично. Найдем также зависимость расщепления от J в общем случае LS -связи. Из (28.44) имеем

$$Q = 2(\gamma SL \| Q_2 \| \gamma SL) (-1)^{S-L-J} \sqrt{\frac{J(2J-1)(2J+1)}{(2J+3)(J+1)}} W(LJLJ; S2). \quad (28.47)$$

Приведенный матричный элемент $(\gamma SL \| Q_2 \| \gamma SL)$ можно вычислить только в отдельных конкретных случаях. Мы рассмотрим два наиболее простых примера — конфигурации l^l и l^n . В первом случае, используя общие формулы §§ 14, 16, а также (22.18), легко получить $(l^l SL \| Q_2 \| l^l SL) = (l_1' l_2' SL \| Q_2(1) \| l_1 l_2' SL) + (l_1 l_2' SL \| Q_2(2) \| l_1 l_2' SL) =$

$$= \langle r_1 \rangle^2 (l \| C^2 \| l) (-1)^{l'-l-L} (2L+1) W(lLlL; l'2) +$$

$$+ \langle r_2 \rangle^2 (l' \| C^2 \| l') (-1)^{l'-l'-L} (2L+1) W(l' l' l' l; l2). \quad (28.48)$$

Таким образом,

$$Q(l'l'SL) = (-1)^{S-J+l-l'} 2 \{ \langle r_1^2 \rangle (l \| C^2 \| l) W(lLlL; l'2) + \\ + \langle r_2^2 \rangle (l' \| C^2 \| l') W(l'L'l'L; l2) \} (2L+1) \sqrt{\frac{J(2J-1)(2J+1)}{(2J+3)(J+1)}} \times \\ \times W(LJlJ; S2). \quad (28.49)$$

В случае конфигурации l^n

$$(l^n \gamma SL \| Q_2 \| l^n \gamma SL) = n \sum_{\gamma' S' L'} |G_{\gamma' S' L'}^{jSL}|^2 (\gamma' S' L' l_n SL \| Q_2(n) \| \gamma' S' L' l_n SL) = \\ = n \sum_{\gamma' S' L'} |G_{\gamma' S' L'}^{jSL}|^2 \langle r^2 \rangle (l \| C^2 \| l) (-1)^{L'-l-L} (2L+1) W(lLlL; L'2), \\ Q(l^n \gamma SL) = \langle r^2 \rangle (l \| C^2 \| l) (2L+1) (-1)^{-l-L} n \sum_{\gamma' S' L'} |G_{\gamma' S' L'}^{jSL}|^2 (-1)^{L'} \times \\ \times W(lLlL; L'2). \quad (28.50)$$

Выше мы рассмотрели специальный случай квадрупольного расщепления в поле заряда e' . Все результаты легко обобщить на случай произвольного неоднородного поля, имеющего осевую симметрию.

Достаточно только в полученных выше формулах заменить $\frac{e'}{R^3}$ на $\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$, где φ — электростатический потенциал.

4. Переменное поле. Начнем изучение штарк-эффекта в переменном поле с рассмотрения общего случая возмущения $V(t)$, зависящего явным образом от времени. Пусть до включения возмущения ($t < t_0$) атом находился в состоянии n . Разложим волновую функцию $\psi_n(t)$ по волновым функциям невозмущенного атома

$$\psi_k^{(0)}(t) = \psi_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t}, \quad (28.51)$$

$$\psi_n(t) = \sum_k a_{kn} \psi_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t}. \quad (28.52)$$

Коэффициенты этого разложения $a_{kn}(t)$ определяются известными уравнениями теории возмущений

$$i\hbar \dot{a}_{kn} = \sum_s V_{ks} a_{sn} e^{i\omega_{ks} t}, \quad (28.53)$$

$$\hbar \omega_{ks} = E_k - E_s \quad (28.54)$$

и удовлетворяют начальным условиям

$$a_{kn}(t_0) = \delta_{kn}. \quad (28.55)$$

Для дальнейшего удобно сделать подстановку

$$a_{nn} = e^{-i\alpha_n} \quad (28.56)$$

и положить $t_0 = 0$. После этого получаем систему уравнений

$$\begin{aligned} \dot{h}\dot{\alpha}_n &= V_{nn} + \sum_s' e^{i\alpha_n} V_{ns} a_{sn} e^{i\omega_{ns}t}, \\ k \neq n \quad i\hbar\dot{a}_{kn} &= e^{-i\alpha_n} V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} + \sum_s' V_{ks} a_{sn} e^{i\omega_{ks}t} \end{aligned} \quad (28.57)$$

с начальными условиями

$$a_{nk}(0) = \delta_{nk}, \quad \alpha_n(0) = 0. \quad (28.58)$$

Интегрируя систему (28.57) в рамках теории возмущений, можно во втором уравнении опустить сумму по s , содержащую малые величины a_{ns} и V_{ns} , и положить $e^{-i\alpha_n} \approx 1$. После этого

$$a_{kn} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{kn}(t') e^{i\omega_{kn}t'} dt'. \quad (28.59)$$

Подставляя это выражение в первое уравнение (28.57), в котором также полагается $e^{i\alpha_n} = 1$, во втором приближении теории возмущений получаем

$$\alpha_n(t) = \frac{1}{\hbar} \int_0^t V_{nn}(t') dt' - \frac{1}{\hbar^2} \sum_s' \int_0^t V_{ns}(t') e^{i\omega_{ns}t'} dt' \int_0^t V_{ns}^*(t'') e^{-i\omega_{ns}t''} dt''. \quad (28.60)$$

В общем случае фаза $\alpha_n(t)$ комплексна

$$\alpha_n(t) = \eta_n(t) - i\Gamma_n(t). \quad (28.61)$$

Выясним физический смысл величин η_n и Γ_n . Из (28.60) нетрудно получить¹⁾

$$2\Gamma_n(\infty) = -\text{Im } 2\alpha_n(\infty) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_s' \left| \int_0^\infty V_{ns} e^{i\omega_{ns}t} dt \right|^2. \quad (28.62)$$

Правая часть (28.62) совпадает с обычным выражением для полной вероятности переходов с уровня n на все остальные уровни²⁾. Таким

¹⁾ При выводе (28.62) используется очевидное соотношение

$$\begin{aligned} \text{Im} i \int_0^t \Phi(t') dt' \int_0^{t'} \Phi^*(t'') dt'' &= \int_0^t \text{Re } \Phi(t') dt' \int_0^{t'} \text{Re } \Phi(t'') dt'' + \\ &+ \int_0^t \text{Im } \Phi(t') dt' \int_0^{t'} \text{Im } \Phi(t'') dt'', \end{aligned}$$

а также то обстоятельство, что для произвольной функции f

$$\int_0^t f(t') dt' \int_0^{t'} f(t'') dt'' = \frac{1}{2} \left| \int_0^t f(t') dt' \right|^2.$$

²⁾ См. формулу (41.2) в [Л.Л.].

образом, мнимая часть фазы α_n характеризует «затухание» состояния n , вызываемое возмущением $V(t)$. Физический смысл η_n проще всего выяснить, если рассмотреть постоянное или медленно меняющееся возмущение. В этом случае, интегрируя во втором члене (28.60) по частям, получаем

$$\begin{aligned} & \int_0^{t'} V_{ns}^*(t'') e^{-i\omega_{ns}t''} dt'' = \\ & = V_{ns}^*(t') \left. \frac{e^{-i\omega_{ns}t''}}{-i\omega_{ns}} \right|_0^{t'} - \int_0^{t'} \frac{dV^*}{dt''} \frac{e^{-i\omega_{ns}t''}}{-i\omega_{ns}} dt'' \approx V_{ns}^*(t') \frac{e^{-i\omega_{ns}t'}}{-i\omega_{ns}}. \end{aligned} \quad (28.63)$$

Поэтому

$$\eta_n(t) \approx \alpha_n(t) \approx \frac{1}{\hbar} \int_0^t \left\{ V_{nn}(t') + \sum_s' \frac{|V_{ns}(t')|^2}{\hbar\omega_{ns}} \right\} dt'. \quad (28.64)$$

Выражение, заключенное в фигурные скобки под интегралом, представляет собой сдвиг уровня n под действием возмущения V .

Таким образом, η_n есть приращение фазы $\frac{1}{\hbar} \int_0^t \Delta E(t') dt'$, вызванное смещением уровня n (напомним, что фаза невозмущенной волновой функции ψ_n равна $\frac{E_n}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt'$, а сдвиг уровня ΔE_n в постоянном поле приводит к дополнительному изменению фазы на величины $\frac{\Delta E_n}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt'$).

Из (28.63), (28.64) следует, что возмущение, мало меняющееся за время порядка $\frac{1}{\omega_{ns}}$, не вызывает переходов из состояния n в другие состояния. С точностью до опущенного в (28.63) малого члена фаза α_n действительна.

Положив в (28.64) $V = -\mathcal{E}D_z$, $V_{nn} = 0$, получаем формулу квадратичного штарк-эффекта

$$\Delta E(t') = \mathcal{E}^2(t') \sum_s' \frac{|(D_z)_{ns}|^2}{\hbar\omega_{ns}}. \quad (28.65)$$

Теперь только в эту формулу входит зависящая от времени величина $\mathcal{E}^2(t')$. Таким образом, в каждый данный момент времени сдвиг уровня определяется той же формулой, что и в случае постоянного поля.

Совсем иная ситуация имеет место для быстромменяющегося поля. Предположим, что поле включается на короткое время Δt , малое

по сравнению с периодами движения электронов $T_{ns} = \frac{2\pi}{\omega_{ns}}$. В этом случае множитель $e^{-i\omega_{ns}t'}$ можно вынести за знак интеграла, взяв его значение в момент наложения возмущения. При этом фаза α_n оказывается чисто мнимой и $\eta_n = 0$. Таким образом, быстро переменное возмущение вызывает переходы между уровнями, но не дает сдвига. Рассмотрим этот эффект подробнее в частном случае возмущения, постоянного на интервале Δt ($t_0, t_0 + \Delta t$). Выполняя интегрирование во втором члене (28.60), получим для приращения фазы η_n за время Δt следующее выражение:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{\hbar} \sum'_s \frac{|V_{ns}|^2}{\hbar\omega_{ns}} \left[\Delta t - \frac{\sin \omega_{ns}\Delta t}{\omega_{ns}} \right] \approx \\ &\approx \frac{1}{\hbar} \sum'_s \frac{|V_{ns}|^2}{\hbar\omega_{ns}} \frac{\omega_{ns}^2 \Delta t^2}{6} \Delta t. \end{aligned} \quad (28.66)$$

Вычисление той же величины по формуле квадратичного шарк-эффекта для постоянного поля дает

$$\eta = \frac{1}{\hbar} \sum'_s \frac{|V_{ns}|^2}{\hbar\omega_{ns}} \Delta t. \quad (28.67)$$

Таким образом, мгновенный сдвиг уровня оказывается значительно меньшим, чем в постоянном поле той же величины. Атом как бы не успевает следить за полем. Этот эффект имеет простой физический смысл. В отсутствие поля атом не имеет дипольного момента. Последний появляется только вследствие поляризации атома полем, т. е. вследствие деформации электронных оболочек. Если поле включается на короткий отрезок времени $\Delta t < T_{ns}$, то из-за инерционности системы оболочка не успевает деформироваться.

В рассмотренном выше примере уменьшение сдвига из-за эффектов запаздывания определяется факторами $\left(\frac{\Delta t}{T_{ns}}\right)^2$. Для атома, как правило, $T_{ns} \leq 10^{-14}$ сек. Таким образом, под переменными полями надо понимать поля, величина которых существенно меняется за время порядка 10^{-14} сек. Такие времена изменения электрического поля вполне реальны. Если, например, мимо атома на расстоянии 10^{-7} см пролетает заряженная частица со скоростью $v \approx 10^8$ см/сек (в случае электрона такой скорости соответствует кинетическая энергия порядка 3 эВ), то поле включается на время порядка 10^{-15} сек. В этом случае учет нестационарности поля оказывается весьма существенным (см. § 39).

Рассмотрим также периодическое возмущение

$$V = -D_2 \mathcal{E}_0 \cos \omega t = -D_2 \mathcal{E}_0 \frac{1}{2} \{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\}. \quad (28.68)$$

В этом случае интегрирование второго члена в (28.60) не представляет труда. Для среднего по времени значения фазы $\bar{\alpha}_n$ получаем

$$\bar{\alpha}_n = \frac{1}{4} \frac{\mathcal{E}_0^2}{\hbar^2} \sum'_s \left\{ \frac{1}{\omega_{ns} + \omega} + \frac{1}{\omega_{ns} - \omega} \right\} |(D_z)_{ns}|^2. \quad (28.69)$$

Таким образом, средний сдвиг уровня $\Delta \bar{E}_n$ связан со средним значением квадрата напряженности поля $\bar{\mathcal{E}}^2 = \frac{1}{2} \mathcal{E}_0^2$ соотношением

$$\begin{aligned} \Delta \bar{E}_n &= \frac{1}{2\hbar} \sum'_s |(D_z)_{ns}|^2 \left\{ \frac{1}{\omega_{ns} + \omega} + \frac{1}{\omega_{ns} - \omega} \right\} \bar{\mathcal{E}}^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum'_s \frac{\omega_{ns} |(D_z)_{ns}|^2}{\omega_{ns}^2 - \omega^2} \bar{\mathcal{E}}^2. \end{aligned} \quad (28.70)$$

В предельном случае статического поля $\omega \rightarrow 0$ (28.70) переходит в обычную формулу квадратичного штарк-эффекта. При больших частотах $\omega \gg \omega_{ns}$ соответствующие члены сумм (28.70) и (28.65) отличаются примерно в $\left(\frac{\omega_{ns}}{\omega}\right)^2$ раз.

5. Высвечивание уровня 2s атома водорода в электрическом поле. Из правил отбора для излучения следует, что радиационные переходы из состояния 2s в состояние 1s запрещены. Нетрудно показать, что этот запрет снимается даже весьма слабым электрическим полем.

При наложении электрического поля уровень 2s расщепляется на компоненты $n_1 = 1, n_2 = 0, m = 0$ и $n_1 = 0, n_2 = 0, m = \pm 1$. Следовательно, собственными функциями гамильтониана $H_0 - \mathcal{E}D_z$ являются «параболические» функции $\psi_{n_1 n_2 m}$. Эти функции можно представить в виде линейной комбинации функций ψ_{lm} . Коэффициенты разложения легко определяются по общим формулам теории возмущений

$$\begin{aligned} \psi_{001} &= \psi_{p, 1}; \quad \psi_{00, -1} = \psi_{p, -1}; \quad \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{s0} - \psi_{p0}); \\ \psi_{010} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{s0} + \psi_{p0}). \end{aligned} \quad (28.71)$$

Пусть в начальный момент $t=0$ в результате какого-либо процесса возбуждения атом оказался в состоянии ψ_{s0} . При $t>0$ зависящая от времени волновая функция атома в электрическом поле $\Psi(t)$ может быть записана в виде линейной комбинации волновых функций стационарных состояний $n_1 = 1, n_2 = 0, m = 0$ и $n_1 = 0, n_2 = 1, m = 0$:

$$\Psi(t) = A\psi_{100} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 + \Delta)t} + B\psi_{010} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 - \Delta)t}, \quad (28.72)$$

где в соответствии с (28.36) $\Delta = 3ea_0\mathcal{E}$.

Коэффициенты A , B находятся из начального условия: при $t = 0$ $\Psi(0) = \psi_{s_0}$. Подставляя в (28.72), (28.71), получаем

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{100} e^{-\frac{i}{\hbar} (E_0 + \Delta) t} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{010} e^{-\frac{i}{\hbar} (E_0 - \Delta) t} = \\ &= \left\{ \cos \frac{\Delta}{\hbar} t \cdot \psi_{s_0} + i \sin \frac{\Delta}{\hbar} t \cdot \psi_{p_0} \right\} e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t}. \end{aligned} \quad (28.73)$$

Из (28.73) следует, что в электрическом поле орбитальный момент электрона не сохраняется. Если при $t = 0$ $\Psi(0) = \psi_{s_0}$, то через время $T = \frac{\pi \hbar}{\Delta}$ $|\Psi(T)| = |\psi_{p_0}|$. Атом переходит из состояния ψ_{s_0} в состояние ψ_{p_0} и обратно с периодом T . Оценим величину этого периода. При $\mathcal{E} \sim 1 \text{ CGSE}$ (300 в/см) $\frac{\Delta}{\hbar} \sim 7,5 \cdot 10^9$. Следовательно, даже в таком слабом электрическом поле атом перейдет из состояния $2s_0$ в состояние $2p_0$ за время того же порядка, что и время τ , необходимое для радиационного перехода $2p_0 - 1s_0$.

Таким образом, если на атом в состоянии $2s_0$ наложить электрическое поле, то оказывается возможным радиационный переход в состояние $1s_0$. Вероятность этого перехода для $\mathcal{E} \sim 300 \text{ в/см}$ примерно равна вероятности перехода $2p_0 - 1s_0$.

В сильном электрическом поле, когда $T \gg \tau$, в течение всего времени высвечивания состояния $2s_0$ и $2p_0$ заселены примерно одинаково (независимо от того, в каком из этих состояний атом находился в начальный момент $t = 0$). Поэтому вероятности радиационных переходов $2s_0 - 1s_0$, $2p_0 - 1s_0$ в присутствии сильного электрического поля одинаковы и равны $\frac{1}{2\tau}$. Очевидно, что электрическое поле снимает также запреты других переходов $n's - n's$.

§ 29. Магнитное поле. Эффект Зеемана¹⁾

1. Слабое поле. Магнитное поле, в отличие от электрического, полностью снимает вырождение уровней по M . Взаимодействие атома с магнитным полем имеет вид

$$W = -\mu H, \quad (29.1)$$

где μ — магнитный момент атома. Этот момент, вообще говоря, складывается из двух частей — электронного и ядерного. Последний, однако, по крайней мере на три порядка меньше первого. Поэтому для магнитного момента атома в состоянии ψJ можно положить

$$\mu = -\mu_0 g J. \quad (29.2)$$

¹⁾ Расщепление спектральных линий в магнитном поле впервые наблюдал Зееман в 1896 г.

Здесь $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ — магнетон Бора, \mathbf{J} — полный электронный момент, g — гиромангнитное отношение, которое часто называется просто g -фактором (см. § 22). Направив ось z по направлению \mathbf{H} , получим

$$\langle W \rangle = g_0 \mu H M. \quad (29.3)$$

Таким образом, уровень γJ в магнитном поле расщепляется на $2J + 1$ компоненту $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$. Это расщепление линейно по H и симметрично. Абсолютная величина расщепления определяется величиной H и g -фактором. По порядку величины $g = 1$, поэтому абсолютная величина расщепления в см^{-1} $\frac{e}{2mc^2} H \approx \frac{1}{3} \cdot 10^{-3} H$. При H порядка 10^4 э расщепление достигает 1 см^{-1} . Величина g -фактора существенно зависит от типа связи. Наиболее просто вычислить g -фактор в случае LS -связи. Оператор магнитного момента электрона определяется выражением

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_0 (g_l \mathbf{L} + g_s \mathbf{S}), \quad (29.4)$$

причем $g_l = 1$, $g_s = 2$, поэтому

$$g\mathbf{J} = \langle (g_l \sum_i \mathbf{L}_i + g_s \sum_i \mathbf{S}_i) \rangle = \langle (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \rangle \quad (29.5)$$

(см. § 22). Под усреднением в (29.5) понимается усреднение по состоянию с заданным значением полного момента. Воспользовавшись равенством

$$\mathbf{L} + 2\mathbf{S} = \mathbf{J} + \mathbf{S}$$

и вычисляя среднее значение \mathbf{S} с помощью формулы (14.74)

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{\langle \mathbf{S} \mathbf{J} \rangle}{J(J+1)} \mathbf{J}, \quad (29.6)$$

получаем

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (29.7)$$

Это есть так называемый фактор Ланде. При $S = 0$ $g = 1$, при $L = 0$ $g = 2$ и при $L = S$ $g = 3/2$. В общем случае для компонент тонкой структуры термов $L \geq S$

$$\frac{L+2S}{L+S} \geq g \geq \frac{L-2S+1}{L-S+1}$$

и $L < S$

$$\frac{L+2S}{L+S} \geq g \geq \frac{2S+2-L}{S-L+1}.$$

Для одного электрона сверх заполненных оболочек

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + \frac{3}{4}}{2j(j+1)}. \quad (29.8)$$

Для некоторых уровней (например, ${}^4D_{\frac{1}{2}}$, 6F_1) фактор Ланде равен нулю. Это означает, что в первом приближении теории возмущений такие уровни не расщепляются.

В случае jj -связи вычисление g -факторов оказывается значительно более сложной задачей. Простые общие формулы можно получить только для конфигураций jj' и j^n . В первом случае

$$gJ = \langle (g(j)j + g(j')j') \rangle,$$

$$g(J) = g(j) \frac{J(J+1) - j'(j'+1) + j(j+1)}{2J(J+1)} +$$

$$+ g(j') \frac{J(J+1) - j(j+1) + j'(j'+1)}{2J(J+1)}, \quad (29.9)$$

причем каждый из g -факторов в правой части (29.9) определяется формулой (29.8). Во втором случае

$$\sum_i g(j)j_i = g(j)J,$$

поэтому

$$g(j^n J) = g(j). \quad (29.10)$$

В случае связи промежуточного типа g -фактор для уровня αJ можно выразить через g -факторы приближения LS -связи. Уровни αJ и собственные функции $\Psi_{\alpha J}$ находятся диагонализацией матрицы электростатического и спин-орбитального взаимодействий электронов, причем

$$\Psi_{\alpha J} = \sum_{\gamma SL} (\gamma SLJ | \alpha J) \Psi_{\gamma SLJ}. \quad (29.11)$$

Поэтому

$$g(\alpha J) = \sum_{\gamma SL} |(\gamma SLJ | \alpha J)|^2 g(\gamma SL). \quad (29.12)$$

В одноконфигурационном приближении суммирование по γSL означает суммирование по всем термам данной конфигурации, для которых $L+S \geq J \geq |L-S|$. Из свойства унитарности коэффициентов преобразования $(\gamma SLJ | \alpha J)$

$$\sum_{\alpha} (\gamma SLJ | \alpha J) (\alpha J | \gamma' S' L' J) = \delta_{\gamma\gamma'} \delta_{SS'} \delta_{LL'}$$

следует важное правило сумм

$$\sum_{\alpha} g(\alpha J) = \sum_{\gamma SL} g(\gamma SL). \quad (29.13)$$

Таким образом, сумма g -факторов по всем уровням данной конфигурации, имеющим одно и то же значение J , не зависит от типа связи. В частности, эта сумма одинакова в двух предельных случаях LS - и jj -связей.

Рассмотрим в качестве примера уровни $J=1$ конфигурации $npn'p$. В приближении LS -связи

$$g(^1P_1) = 1, \quad g(^3S_1) = 2, \quad g(^3P_1) = \frac{3}{2}, \quad g(^3D_1) = \frac{1}{2}, \quad \sum g = 5.$$

В приближении jj -связи

$$g\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) = \frac{2}{3}, \quad g\left(\frac{1}{2} \frac{3}{2}\right) = g\left(\frac{3}{2} \frac{1}{2}\right) = \frac{3}{2}, \quad g\left(\frac{3}{2} \frac{3}{2}\right) = \frac{4}{3}, \quad \sum g = 5.$$

В тех случаях, когда имеет место сильное взаимодействие каких-либо двух конфигураций, суммирование в (29.13) надо распространить на термы обеих конфигураций.

Перейдем к расщеплению спектральных линий в магнитном поле. Так же как и в случае штарк-эффекта, в направлении оси z наблюдаются σ -компоненты ($\Delta M = \pm 1$) и в направлении, перпендикулярном к оси z , — σ - и π -компоненты ($\Delta M = 0$). Из (29.3) следует

$$\left. \begin{aligned} \omega_{\pi} &= \omega_0 + \frac{1}{\hbar} \mu_0 H (g - g') M, \\ \omega_{\sigma} &= \omega_0 + \frac{1}{\hbar} \mu_0 H (gM - g'(M \pm 1)). \end{aligned} \right\} \quad (29.14)$$

Если $g = g'$,

$$\omega_{\pi} = \omega_0, \quad \omega_{\sigma} = \omega_0 \pm \frac{1}{\hbar} \mu_0 H. \quad (29.15)$$

Следовательно, в этом случае вдоль по полю наблюдается дублет, причем компоненты дублета располагаются по обе стороны от ω_0 на равном расстоянии $\mu_0 H$. При наблюдении перпендикулярно к полю наблюдается триплет — к σ -компонентам добавляется несмещенная π -компонента. Расщепление такого типа по установившейся традиции часто называют нормальным эффектом Зеемана; а общий случай (29.14) — аномальным эффектом. Это название связано с тем, что до открытия спина электрона расщепление (29.14) не находило теоретического объяснения, тогда как (29.15) следовало из классической электронной теории. При $S=0$ $g = g' = 1$.

В общем случае формулы (29.14) расщепление имеет значительно более сложный вид. В качестве примера на рис. 29 показано расщепление спектральных линий, соответствующих различным переходам между термами $S=0$ и $S=\frac{1}{2}$. Принятые на этом рисунке обозначения π - и σ -компонент (π -компоненты сверху, σ -компоненты снизу) являются общепринятыми. Относительные интенсивности π - и σ -компонент линии вычисляются в § 32. Результаты собраны в таблице 74. Из таблицы 74 следует, что интенсивности π -, а также σ -компонент, расположенных симметрично относительно ω_0 , одинаковы. При поперечном наблюдении интенсивность σ -компонент в два раза меньше, чем при продольном. Это объясняется тем,

что при продольном наблюдении в интенсивность дают вклад D_x - и D_y -компоненты дипольного момента, а при поперечном только одна из них (D_x -компоненты при наблюдении вдоль оси y и D_y -компонента при наблюдении вдоль оси x).

Из приведенных формул следует также ряд общих закономерностей для распределения интенсивности по π - и σ -компонентам линии. Так, для переходов $\gamma J \rightarrow \gamma' J'$ интенсивность π -составляющих

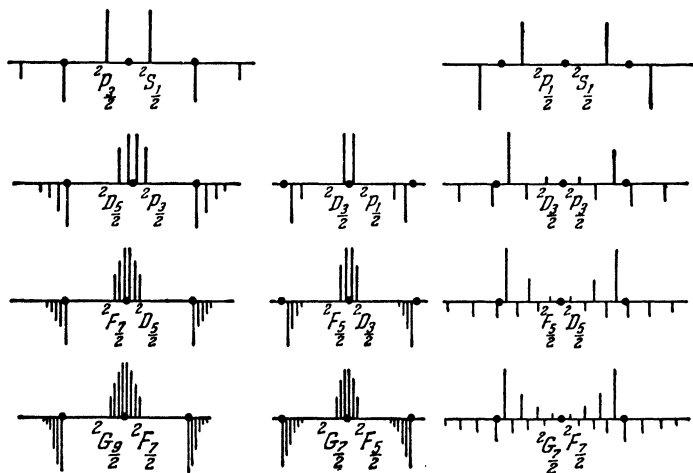


Рис. 29. Зеемановское расщепление дублетных линий ${}^2L - {}^2L'$.

возрастает при удалении от ω_0 (увеличение M), а для переходов $\gamma J \rightarrow \gamma' J' \pm 1$ убывает¹⁾. На рис. 29 интенсивность каждой из компонент характеризуется высотой соответствующего штриха.

Уровни $J=0$ в магнитном поле не расщепляются. Обычно во втором приближении теории возмущений такие уровни испытывают сдвиг, так как поправка к энергии

$$\Delta E''_{JM} = \sum'_{\gamma' J'} \frac{|\langle \gamma J M | W | \gamma' J' M \rangle|^2}{E_{\gamma J} - E_{\gamma' J'}} \quad (29.16)$$

при $J=M=0$ не равна нулю. Матричные элементы W отличны от нуля для переходов между компонентами тонкой структуры терма. Поэтому в тех случаях, когда тонкое расщепление невелико,

¹⁾ Подробное рассмотрение различных возможных случаев зеемановского расщепления приводится в монографии: М. А. Ельясевич, Спектры редких земель, Гостехиздат, 1953. Там же помещены обширные таблицы g -факторов и относительных интенсивностей π - и σ -компонент.

Таблица 74

Относительные интенсивности компонент зеемановского расщепления

Поперечное наблюдение			
Переход	I_{π}	$I_{\sigma}(M \rightarrow M-1)$	$I_{\sigma}(M \rightarrow M+1)$
$\gamma^J \rightarrow \gamma' J$	M^2	$\frac{1}{4}(J+M)(J+1-M)$	$\frac{1}{4}(J-M)(J+1+M)$
$\gamma^J \rightarrow \gamma'(J-1)$	$J^2 - M^2$	$\frac{1}{4}(J+M)(J-1+M)$	$\frac{1}{4}(J-M)(J-1-M)$
$\gamma^J \rightarrow \gamma'(J+1)$	$(J+1)^2 - M^2$	$\frac{1}{4}(J+1+M)(J+M)$	$\frac{1}{4}(J+1-M)(J-M)$
Продольное наблюдение			
Переход	I_{π}	$I_{\sigma}(M \rightarrow M-1)$	$I_{\sigma}(M \rightarrow M+1)$
$\gamma^J \rightarrow \gamma' J$	0	$\frac{1}{2}(J+M)(J+1-M)$	$\frac{1}{2}(J-M)(J+1+M)$
$\gamma^J \rightarrow \gamma'(J-1)$	0	$\frac{1}{2}(J+M)(J-1+M)$	$\frac{1}{2}(J-M)(J-1-M)$
$\gamma^J \rightarrow \gamma'(J+1)$	0	$\frac{1}{2}(J+1+M)(J+M)$	$\frac{1}{2}(J+1-M)(J-M)$

поправки (29.16) могут играть существенную роль и для уровней $J \neq 0$.

Исследование зеемановского расщепления спектральных линий имеет исключительно важное значение для целей систематики спектров. По характеру расщепления и распределению интенсивности можно установить тип уровней, ответственных за данную спектральную линию. Из расщепления можно найти также значения g -факторов для комбинирующих уровней. Это дает очень ценную информацию о типе связи, в частности о степени отклонений от LS -связи.

2. Сильное поле. В тех случаях, когда энергия атома в магнитном поле W становится больше спин-орбитального взаимодействия, характер расщепления существенно меняется. Рассмотрим расщепление термина γSL в предельном случае $W \gg ALS$, когда спин-орбитальным взаимодействием вообще можно пренебречь. Из (29.1) и (29.5) имеем

$$W = \mu_0 H(L_z + 2S_z). \quad (29.17)$$

Теперь нам надо найти среднее значение W по состоянию с заданными моментами L и S , так как при отсутствии спин-орбитального взаимодействия сохраняется каждый из этих моментов в отдельности. Учитывая, что усреднение сводится просто к замене L_z на M_L и S_z на M_S , получаем

$$\langle W \rangle = \mu_0 H (M_L + 2M_S). \quad (29.18)$$

Согласно (29.18) терм γSL расщепляется на ряд компонент, каждая из которых характеризуется определенными значениями суммы $(M_L + 2M_S)$. В общем случае некоторые из этих компонент вырождены, так как одно и то же значение $(M_L + 2M_S)$ можно получить с помощью различных комбинаций M_L , M_S .

Поправка к энергии состояния $SLM_S M_L$, обусловленная спин-орбитальным взаимодействием, имеет вид

$$\langle ALS \rangle = AM_L M_S, \quad (29.19)$$

поэтому в следующем приближении уровни энергии определяются формулой:

$$\Delta E_{SLM_S M_L} = \mu_0 H (M_L + 2M_S) + AM_S M_L. \quad (29.20)$$

Радиационные переходы между компонентами расщепления двух термов подчиняются правилам отбора

$$\Delta M_S = 0, \quad \Delta M_L = 0, \pm 1, \quad (29.21)$$

поэтому

$$\left. \begin{aligned} \omega_\pi &= \omega_0 + (A - A') M_S M_L, \\ \omega_\sigma &= \omega_0 \pm \mu_0 H + AM_S M_L - A' M_S (M_L \pm 1). \end{aligned} \right\} \quad (29.22)$$

Таким образом, расщепление линии $\gamma SL \rightarrow \gamma' S' L'$ в общих чертах такое же, как и при нормальном зееман-эффекте. В данном случае, однако, каждая из π - и σ -компонент имеет мультиплетную структуру. Без учета мультиплетного расщепления формула (29.22) совпадает с формулой нормального зеемановского расщепления (29.15). Расщепление линий рассмотренного типа носит название эффекта Пашена — Бака. Впервые подобное расщепление наблюдалось Пашеном и Баком в 1912 г. на ряде линий Li. Надо отметить, что в чистом виде эффект Пашена — Бака наблюдается очень редко. Даже в тех случаях, когда мультиплетное расщепление сравнительно мало, этот эффект должен проявляться в полях $H \sim 2 \cdot 10^5$ э. Обычно же работают с полями порядка $3 \cdot 10^4$ — $4 \cdot 10^4$ э и значительно реже — с полями $H \lesssim 10^5$ э. При таких значениях H , как правило, наблюдается промежуточный случай: отклонения от зеемановского расщепления становятся существенными, но все еще не очень велики¹⁾.

¹⁾ Ссылки на примеры такого типа можно найти в обзоре: J. C. van den Bosch, Handbuch Der Phys. XXVIII, 296, 1957. Springer Verlag.

В общем случае $W \sim ALS$ оба взаимодействия должны учитываться одновременно. При этом в качестве функций нулевого приближения можно выбрать как функции $\Psi_{M_S M_L}$, так и любые независимые линейные комбинации из этих функций. В частности, можно исходить из функций Ψ_{JM} . В ряде случаев это оказывается наиболее удобным, так как матрица спин-орбитального взаимодействия в представлении JM диагональна. Матрица $(L_z + 2S_z)$ в представлении JM диагональна по M , но недиагональна по J . Поэтому поправки к энергиям M -состояний определяются корнями векового уравнения

$$\begin{vmatrix} \langle \gamma JM | W + ALS | \gamma JM \rangle - \Delta E & \langle \gamma JM | W | \gamma J' M \rangle \dots \\ \langle \gamma J' M | W | \gamma JM \rangle & \langle \gamma J' M | W + ALS | \gamma J' M \rangle - \Delta E \dots \\ \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (29.23)$$

Каждому возможному значению M соответствует вековое уравнение типа (29.23), причем для $M = L + S$ порядок этого уравнения равен единице ($J = L + S$), для $M = L + S - 1$ — двум ($J = L + S$; $L + S - 1$), для $M = L + S - 2$ — трем ($J = L + S$; $L + S - 1$; $L + S - 2$) и т. д.

Рассмотрим, каким образом вычисляются недиагональные матричные элементы W , входящие в (29.23). Матрица J_z диагональна по J , поэтому

$$\langle \gamma SLJM | L_z + 2S_z | \gamma SLJ' M \rangle = \langle \gamma SLJM | S_z | \gamma SLJ' M \rangle. \quad (29.24)$$

Используя, далее, общие формулы § 14, нетрудно получить

$$\begin{aligned} \langle \gamma SLJM | S_z | \gamma SLJ' M \rangle = \\ = (-1)^{J-M} (\gamma SLJ || S || \gamma SLJ') \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 0 & M \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (29.25)$$

$$\begin{aligned} (\gamma SLJ || S || \gamma SLJ') = (-1)^{L+1-S-J} \times \\ \times \sqrt{S(S+1)(2S+1)(2J+1)(2J'+1)} W(SJSJ'; L1). \end{aligned} \quad (29.26)$$

Рассмотрим в качестве примера расщепление термина 2P . В этом случае $J = 3/2, 1/2$; $M = \pm 3/2, \pm 1/2$. Матричные элементы не зависят от M и определяются выражением

$$\langle {}^2P_{\frac{3}{2}} | ALS | {}^2P_{\frac{3}{2}} \rangle = \frac{1}{2} A, \quad \langle {}^2P_{\frac{1}{2}} | ALS | {}^2P_{\frac{1}{2}} \rangle = -A, \quad (29.27)$$

где A — постоянная тонкой структуры данного термина. Диагональные матричные элементы W равны

$$\left. \begin{aligned} \langle {}^2P_{\frac{3}{2}} M | W | {}^2P_{\frac{3}{2}} M \rangle &= \mu_0 H g ({}^2P_{\frac{3}{2}}) M = \frac{4}{3} \mu_0 H M, \\ \langle {}^2P_{\frac{1}{2}} M | W | {}^2P_{\frac{1}{2}} M \rangle &= \mu_0 H g ({}^2P_{\frac{1}{2}}) M = \frac{2}{3} \mu_0 H M, \end{aligned} \right\} \quad (29.28)$$

где $g({}^2P_{\frac{3}{2}})$, $g({}^2P_{\frac{1}{2}})$ — факторы Ланде для соответствующих уровней. Не-диагональные матричные элементы W вычисляются с помощью формул (29.24) — (29.26). Для $M = \pm \frac{1}{2}$

$$\langle {}^2P_{\frac{3}{2}} M | W | {}^2P_{\frac{1}{2}} M \rangle = \langle {}^2P_{\frac{1}{2}} M | W | {}^2P_{\frac{3}{2}} M \rangle = \mu_0 H \frac{\sqrt{2}}{3}. \quad (29.29)$$

Поэтому для $M = \pm \frac{3}{2}$

$$\frac{4}{3} \mu_0 H M + \frac{1}{2} A - \Delta E = 0 \quad (29.30)$$

и для $M = \pm \frac{1}{2}$

$$\begin{vmatrix} \frac{4}{3} \mu_0 H M + \frac{1}{2} A - \Delta E & \mu_0 H \frac{\sqrt{2}}{3} \\ \mu_0 H \frac{\sqrt{2}}{3} & \frac{2}{3} \mu_0 H M - A - \Delta E \end{vmatrix} = 0. \quad (29.31)$$

Таким образом, поправки к энергии имеют вид

$$\Delta E_{M=\pm\frac{3}{2}} = \frac{4}{3} \mu_0 H M + \frac{1}{2} A, \quad (29.32)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{M=\pm\frac{1}{2}}^{(1)} &= \left(\mu_0 H M - \frac{1}{4} A \right) + \\ &+ \sqrt{\left(\mu_0 H M - \frac{1}{4} A \right)^2 + \mu_0^2 H^2 \frac{2}{9} - \left(\frac{4}{3} \mu_0 H M + \frac{1}{2} A \right) \left(\frac{2}{3} \mu_0 H M - A \right)}, \end{aligned} \quad (29.33)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{M=\pm\frac{1}{2}}^{(2)} &= \left(\mu_0 H M - \frac{1}{4} A \right) - \\ &- \sqrt{\left(\mu_0 H M - \frac{1}{4} A \right)^2 + \mu_0^2 H^2 \frac{2}{9} - \left(\frac{4}{3} \mu_0 H M + \frac{1}{2} A \right) \left(\frac{2}{3} \mu_0 H M - A \right)}. \end{aligned} \quad (29.34)$$

В случае слабого поля из (29.33) — (29.34) следуют формулы зееман-эффекта

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_{M=\pm\frac{3}{2}} &= \frac{1}{2} A + \frac{4}{3} \mu_0 H M = \frac{1}{2} A + g({}^2P_{\frac{3}{2}}) \mu_0 H M, \\ \Delta E_{M=\pm\frac{1}{2}}^{(1)} &= \frac{1}{2} A + \frac{4}{3} \mu_0 H M = \frac{1}{2} A + g({}^2P_{\frac{3}{2}}) \mu_0 H M, \\ \Delta E_{M=\pm\frac{1}{2}}^{(2)} &= -A + \frac{2}{3} \mu_0 H M = -A + g({}^2P_{\frac{1}{2}}) \mu_0 H M. \end{aligned} \right\} \quad (29.35)$$

В случае сильного поля в (29.33) — (29.34) можно положить $A=0$, после чего

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_{M=\pm\frac{3}{2}} &= \frac{4}{3} \mu_0 H M, \\ \Delta E_{M=\pm\frac{1}{2}}^{(1)} &= 2\mu_0 H M, \\ \Delta E_{M=\pm\frac{1}{2}}^{(2)} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (29.36)$$

Легко убедиться, что формулы (29.36) совпадают с (29.18). При $M = \pm 3/2$ $M_L = \pm 1$, $M_S = \pm 1$, поэтому $M_L + 2M_S = \frac{4}{3} M$. При $M = \pm 1/2$ имеются две возможности: $M_L = 0$, $M_S = \pm 1/2$ и $M_L = \pm 1$, $M_S = \mp 1/2$. В первом случае $M_L + 2M_S = 2M$, а во втором $M_L + 2M_S = 0$.

На рис. 30 показывается расщепление термина 2P в зависимости от величины напряженности магнитного поля. Качественное представление о характере расщепления в области промежуточных значений

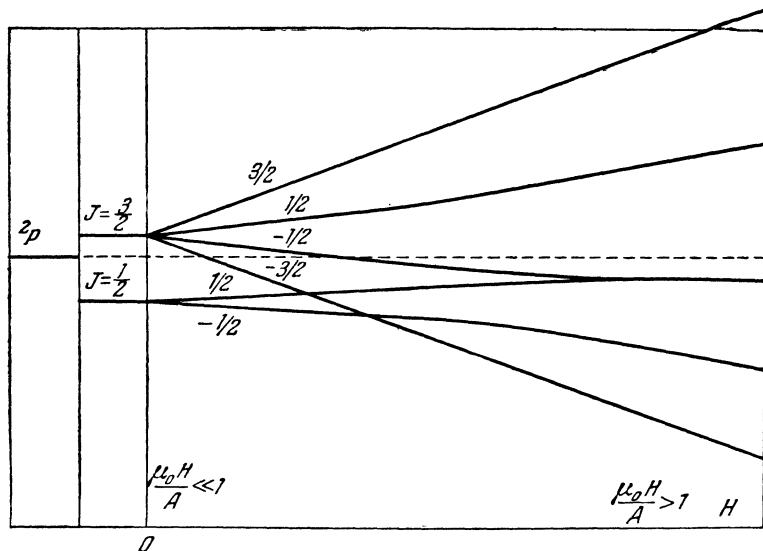


Рис. 30. Расщепление термов 2P в слабом и сильном магнитных полях.

H можно получить, сопоставляя два предельных случая слабого поля и сильного поля. При увеличении напряженности поля H зеемановское расщепление непрерывным образом переходит в расщепление Пашена — Бака. Этот переход всегда осуществляется таким образом,

что уровни с одинаковым значением M не пересекаются¹⁾. Этим условием обеспечивается однозначность сопоставления. Иллюстрацией сказанного является рис. 30.

Отступления от зеемановского расщепления в области промежуточных значений H можно учитывать также введением поправок второго приближения теории возмущений. Особенный интерес представляет взаимное возмущение каких-либо двух уровней γJM и $\gamma J'M$. В этом случае из (29.16) и (29.24) — (29.26) следует

$$\Delta E_{\gamma JM} = \frac{(J_m - L + S)(J_m + L - S)(L + S + 1 + J_m)(L + S + 1 - J_m)}{4J_m^2(2J_m - 1)(2J_m + 1)} \times \\ \times (J_m^2 - M^2) \frac{\mu_0^2 H^2}{E_{\gamma J} - E_{\gamma J'}}, \quad (29.37)$$

J_m — наибольшее из чисел J, J' . Из-за возмущения (29.37) различным M подуровням могут соответствовать различные наблюдаемые значения g -факторов, причем это различие должно возрастать с увеличением H .

3. Расщепление компонент сверхтонкой структуры в магнитном поле. Расщепление компонент сверхтонкой структуры в слабом поле (расщепление мало по сравнению со сверхтонким) определяется средним значением оператора (29.2) по состоянию $JIFM$.

Среднее значение \mathbf{J} по состоянию с заданным значением F равно

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \frac{\langle \mathbf{JF} \rangle}{F(F+1)} \mathbf{F} = \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \mathbf{F},$$

поэтому

$$\langle \gamma JIFM | W | \gamma JIFM \rangle = \\ = \mu_0 g \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} MH. \quad (29.38)$$

Таким образом, расщепление компонент сверхтонкой структуры в магнитном поле во всем подобно расщеплению J -уровней. Относительные интенсивности π - и σ -компонент также определяются формулами таблицы 74, в которых надо заменить J на F . Масштаб расщепления определяется g -фактором g_F , который связан с фактором Ланде g_J соотношением

$$g_F = g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}. \quad (29.39)$$

¹⁾ Непересечение уровней с одинаковым M является следствием общей теоремы, определяющей поведение собственных значений в тех случаях, когда гамильтониан системы зависит от некоторого параметра [Л. Л.]. Отметим, что учет поправки второго приближения теории возмущений приводит к отталкиванию уровней с одним значением M , тем большему, чем меньше расстояние между уровнями.

Из-за малости сверхтонкого расщепления применимость формулы (29.38) ограничена областью сравнительно малых значений H . В предельном случае сильного поля (расщепление велико по сравнению со сверхтонким) сверхтонкое расщепление накладывается как малый эффект на обычное зеемановское расщепление J -уровня. Ситуация здесь полностью аналогична той, которая имеет место в случае эффекта Пашена-Бака. Уровень γJ расщепляется на ряд компонент, каждая из которых характеризуется определенными значениями квантовых чисел $M_J M_I$

$$\Delta E_{M_J M_I} = \mu_0 g_J \cdot H M_J + A M_J M_I, \quad (29.40)$$

где A — константа сверхтонкого расщепления. Поскольку радиационные переходы удовлетворяют правилу отбора $\Delta M_J = 0$, из (29.40) следует, что каждая из зеемановских компонент в свою очередь расщеплена на $(2I + 1)$ составляющих. Таким образом, в тех случаях, когда это расщепление разрешается аппаратурой, можно определить спин ядра I . Например, ряд зеемановских компонент линии $\lambda = 4722 \text{ \AA}$ Vi I в свою очередь расщепляется на 10 компонент. Это дает для ядра Vi^{209} значение $I = 9/2$.

ГЛАВА IX

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМА С ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

§ 30. Излучение электромагнитных волн

1. Поле излучения в волновой зоне. Произвольное электромагнитное поле всегда может быть разложено на монохроматические волны, поэтому дальше мы будем рассматривать только монохроматическое поле частоты ω . В этом случае все величины, описывающие поле,— напряженности \mathbf{E} , \mathbf{H} , потенциалы \mathbf{A} , φ , а также плотности зарядов и токов, создающих поле, ρ и \mathbf{j} зависят от времени посредством множителя $e^{-i\omega t}$.

В свободном от зарядов пространстве напряженности поля \mathbf{E} и \mathbf{H} однозначно определяются заданием векторного потенциала поля \mathbf{A}

$$\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}, \quad \mathbf{E} = i \frac{c}{\omega} \text{rot rot } \mathbf{A}. \quad (30.1)$$

При определении вектора \mathbf{A} мы будем исходить из известного выражения для запаздывающего потенциала

$$\mathbf{A}(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{c} \int \mathbf{j}(\mathbf{r}) \frac{e^{-i\omega(t - \frac{r'}{c})}}{r'} d\mathbf{r}. \quad (30.2)$$

Здесь посредством \mathbf{R} , \mathbf{r} и r' обозначены радиус-вектор точки наблюдения, радиус-вектор объема $d\mathbf{v}$, по которому ведется интегрирование, и расстояние от этого объема до точки наблюдения.

Как следует из (30.2), при интегрировании значения \mathbf{j} берутся в момент времени $t - \frac{r'}{c}$. Тем самым учитывается запаздывание взаимодействия. Выберем начало координат где-нибудь внутри системы зарядов и рассмотрим поле излучения в так называемой волновой зоне, т. е. на расстояниях, больших как по сравнению с размерами системы зарядов, так и по сравнению с длиной световой волны λ . При этом имеет место соотношение

$$r' \approx R - nr, \quad nr \ll R. \quad (30.3)$$

В первом приближении в знаменателе выражения (30.2) можно заменить r' на R ; в числителе же в общем случае множитель $e^{i\frac{\omega}{c}nr}$ нельзя заменить единицей. Для этого необходимо, чтобы

$$\frac{\omega}{c} nr \ll 1, \quad (30.4)$$

что может и не иметь места. Поэтому

$$\mathbf{A} = e^{-i\omega\left(t-\frac{R}{c}\right)} \int \mathbf{j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (30.5)$$

В волновой зоне вычисление напряженностей поля \mathbf{E} и \mathbf{H} значительно упрощается, так как можно с достаточно хорошей точностью считать, что в ограниченных участках пространства поле имеет вид плоской волны $e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}-\omega t)}$, $\mathbf{k} = k \cdot \mathbf{n}$, $k = \frac{\omega}{c}$.

В этом случае из соотношений (30.1) легко получить

$$\mathbf{H} = i[\mathbf{k}\mathbf{A}], \quad \mathbf{E} = -\frac{i}{k}[\mathbf{k}[\mathbf{k}\mathbf{A}]]. \quad (30.6)$$

Найдем энергию dI , излучаемую системой зарядов в элемент телесного угла $dO = \sin\theta d\theta d\varphi$. Эта величина равняется количеству энергии, протекающему в 1 сек через элемент шаровой поверхности $R^2 dO$, или, другими словами, средней плотности потока энергии \bar{S} , умноженной на $R^2 dO$. Выражение для потока энергии (вектора Пойнтинга) $\mathbf{S} = S\mathbf{n}$ в волновой зоне в соответствии с (30.6) имеет вид

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} (\text{Re } H)^2 \mathbf{n} = \frac{ck^2}{4\pi} (\text{Re } A_{\perp})^2 \mathbf{n}. \quad (30.7)$$

Здесь $\text{Re } A_{\perp}$ — действительная часть поперечной составляющей векторного потенциала, т. е. проекции \mathbf{A} на плоскость, перпендикулярную \mathbf{k} . Обозначив посредством \mathbf{e}_k единичный вектор поляризации волны, получим для интенсивности излучения, поляризованного по \mathbf{e}_k , следующее выражение:

$$dI = \bar{S} R^2 dO = \frac{\omega^2}{8\pi c^3} \left| \mathbf{e}_k \int \mathbf{j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 dO. \quad (30.8)$$

Поскольку плоская волна произвольной поляризации может быть представлена в виде суперпозиции двух плоскополяризованных волн, полную интенсивность можно получить, просуммировав (30.8) по двум взаимно-перпендикулярным направлениям поляризации $\mathbf{e}_{\rho k}$: $\rho = 1, 2$,

$$dI = \frac{\omega^2}{8\pi c^3} \sum_{\rho=1,2} \left| \mathbf{e}_{\rho k} \int \mathbf{j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 dO.$$

2. Излучение электрического диполя. Предположим теперь, что условие (30.4) выполняется. Для этого необходимо, чтобы длина волны $\lambda = 2\pi \frac{c}{\omega}$ была много больше размеров системы. Положив $e^{ikr} = 1$, преобразуем интеграл, входящий в (30.8), используя уравнение непрерывности

$$\operatorname{div} \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

которое в нашем случае принимает вид

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = i\omega \rho.$$

Умножим это соотношение на x и проинтегрируем по произвольному объему

$$x \operatorname{div} \mathbf{j} = \operatorname{div} (x\mathbf{j}) - \mathbf{j} \operatorname{grad} x = \operatorname{div} (x\mathbf{j}) - j_x.$$

Интеграл от $\operatorname{div} (x\mathbf{j})$ может быть преобразован в интеграл по поверхности. Поскольку плотность тока \mathbf{j} за пределами системы обращается в нуль, этот интеграл равен нулю. Таким образом,

$$-\int j_x dv = i\omega \int \rho x dv.$$

Аналогичные соотношения легко получить и для $j_y j_z$. Поэтому

$$\int \mathbf{j} d\mathbf{r} = -i\omega \int \rho \cdot \mathbf{r} d\mathbf{r} = -i\omega \mathbf{D}, \quad (30.9)$$

где \mathbf{D} — дипольный момент системы¹⁾

$$d\mathbf{I} = \frac{\omega^4}{8\pi c^3} \sum_{\rho=1,2} |\mathbf{e}_{\rho k} \mathbf{D}|^2 dO. \quad (30.10)$$

Направим ось z по вектору \mathbf{D} . Векторы поляризации \mathbf{e}_{1k} , \mathbf{e}_{2k} можно выбрать таким образом, чтобы

$$\mathbf{e}_{1k} \cdot \mathbf{D} = D \cos(\mathbf{e}_{1k} \mathbf{D}) = D \sin \theta, \quad \mathbf{e}_{2k} \mathbf{D} = 0$$

и

$$dI = \frac{\omega^4}{8\pi c^3} D^2 \sin^2 \theta d\theta d\varphi. \quad (30.11)$$

Проинтегрировав (30.11) по $d\varphi$ от 0 до 2π и по θ от 0 до π , получаем полную интенсивность излучения

$$I = \frac{\omega^4}{3c^3} D^2. \quad (30.12)$$

¹⁾ В том случае, когда поле создается точечным зарядом, осциллирующим с частотой ω , $\int \mathbf{j} d\mathbf{r} = e\mathbf{v}$, $\int \rho \mathbf{r} d\mathbf{r} = e\mathbf{r}$, и соотношение (30.9) приобретает особенно наглядный смысл $\mathbf{v} = -i\omega \mathbf{r}$.

Найдем также полную интенсивность излучения, поляризованного по направлению $e_{\rho k}$, усредненную по всем возможным ориентациям вектора D в пространстве

$$dI_{\rho} = \frac{\omega^4}{8\pi c^3} |e_{\rho k} D|^2 dO = \frac{\omega^4 D^2}{8\pi c^3} \cos^2 \theta_{eD} dO. \quad (30.13)$$

Среднее значение $\cos^2 \theta_{eD}$ по ориентациям вектора D равно $\frac{1}{3}$, поэтому

$$dI_{\rho} = \frac{\omega^4 D^2}{3 \cdot 8\pi c^3} dO, \quad (30.14)$$

$$I_{\rho} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega^4 D^2}{3c^3}. \quad (30.15)$$

Важной особенностью (30.14), (30.15) является изотропность излучения и независимость от выбора направления поляризации. Это позволяет записать (30.14) в виде

$$dI_{\rho} = I_{\rho} \frac{dO}{4\pi}. \quad (30.16)$$

Умножая (30.15) на 2, что соответствует двум независимым направлениям поляризации, получаем для полной интенсивности излучения прежний результат — формулу (30.12). Таким образом, излучение диполя, усредненное по его ориентации в пространстве, а также излучение совокупности свободно ориентирующихся диполей неполяризовано и изотропно.

Продолжая разложение множителя $e^{i \frac{\omega}{c} \mathbf{n} \mathbf{r}}$ в ряд по степеням $\frac{\omega}{c} \mathbf{n} \mathbf{r}$, можно получить в дополнение к (30.12) излучение, определяемое магнитным моментом системы

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2c} \int [\mathbf{r} \mathbf{j}] d\mathbf{r} \quad (30.17)$$

(магнитное дипольное излучение) и электрическим квадрупольным моментом

$$Q_{\alpha\beta} = \int q (3r_{\alpha} r_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} r^2) d\mathbf{r} \quad (30.18)$$

(электрическое квадрупольное излучение). Дальнейшее разложение по степеням $\frac{\omega}{c} \mathbf{n} \mathbf{r}$ дает излучение высших электрических и магнитных мультипольных моментов. Этот вопрос рассматривается в § 32.

3. **Квантование поля излучения**¹⁾. Произвольное поле излучения в свободном от электрических зарядов объеме V можно представить в виде разложения по плоским волнам $e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}-\omega t)}$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \{ \mathbf{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \}, \quad \mathbf{a}_{\mathbf{k}} \sim e^{-i\omega t}. \quad (30.19)$$

Величины $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ однозначно определяют поле в любой точке рассматриваемого объема V . Поэтому описание поля заданием дискретного набора переменных $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ вполне эквивалентно описанию поля посредством непрерывных функций координат $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ или $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$. Выразим через величины $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ энергию поля

$$\mathcal{E} = \frac{1}{8\pi} \int_V (\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2) d\mathbf{v} = \frac{1}{4\pi} \int_V \mathbf{E}^2 d\mathbf{v}. \quad (30.20)$$

Для каждой из плоских волн, участвующих в разложении (30.19), вектор-потенциал $\mathbf{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ связан с напряженностью поля \mathbf{E} соотношением (30.6), поэтому

$$\mathbf{E} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{E}_{\mathbf{k}}, \quad \mathbf{E}_{\mathbf{k}} = ik(\mathbf{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}). \quad (30.21)$$

Подставляя (30.21) в (30.20) и учитывая условия ортогональности

$$\int_V e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} d\mathbf{v} = V\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'},$$

получаем

$$\mathcal{E} = \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{\mathbf{k}}, \quad \mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \frac{Vk^2}{2\pi} \mathbf{a}_{\mathbf{k}} \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*. \quad (30.22)$$

Таким образом, энергия поля представляется в виде суммы энергий плоских волн, участвующих в разложении.

Плоская волна произвольной поляризации в свою очередь может быть представлена в виде суперпозиции двух плоскополяризованных волн. Поэтому векторы $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ имеют две независимые компоненты

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}} = \sum_{\rho=1,2} e_{\rho\mathbf{k}} a_{\rho\mathbf{k}}. \quad (30.23)$$

¹⁾ В этом разделе предполагается, что потенциалы электромагнитного поля выбираются так, что $\varphi=0$, $\operatorname{div} \mathbf{A}=0$. Это является частным случаем калибровки $\operatorname{div} \mathbf{A} + \frac{1}{c} \dot{\varphi} = 0$, которой соответствует формула (30.2) для \mathbf{A} . Условие $\operatorname{div} \mathbf{A}=0$ обеспечивает поперечность \mathbf{A} . Подобный выбор \mathbf{A} удобен по той причине, что продольная составляющая \mathbf{A} не имеет отношения к полю излучения.

Единичные векторы e_{1k} и e_{2k} взаимно-перпендикулярны. В соответствии с (30.23)

$$\mathcal{E}_k = \sum_{\rho=1,2} \mathcal{E}_{\rho k}, \quad \mathcal{E}_{\rho k} = \frac{V k^2}{2\pi} a_{\rho k} a_{\rho k}^*. \quad (30.24)$$

Перейдем от переменных $a_{\rho k}$ к новым переменным

$$Q_{\rho k} = \sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}} (a_{\rho k} + a_{\rho k}^*), \quad P_{\rho k} = -i\omega_k \sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}} (a_{\rho k} - a_{\rho k}^*). \quad (30.25)$$

Введение «канонически сопряженных» переменных Q и P удобно тем, что выраженная в этих переменных функция Гамильтона, совпадающая с полной энергией, имеет тот же вид, что и функция Гамильтона линейного гармонического осциллятора

$$H_{\rho k} = \frac{1}{2} (P_{\rho k}^2 + \omega_k^2 Q_{\rho k}^2), \quad P_{\rho k} = \dot{Q}_{\rho k}. \quad (30.26)$$

Таким образом, функция Гамильтона распадается на сумму независимых членов $H_{\rho k}$, каждый из которых соответствует волне с определенным волновым вектором k и поляризацией $e_{\rho k}$. Энергия каждой из таких волн совпадает с энергией линейного гармонического осциллятора с частотой ω_k и амплитудой $Q_{\rho k}$. Поэтому о полученном выше разложении часто говорят как о разложении на осцилляторы.

Согласно (30.26) переменные $Q_{\rho k}$ удовлетворяют уравнениям движения линейного гармонического осциллятора

$$\ddot{Q}_{\rho k} + \omega_k^2 Q_{\rho k} = 0. \quad (30.27)$$

Эти уравнения играют роль уравнений движения для поля.

Предположим для простоты, что объем V имеет форму куба с ребром L . В этом случае компоненты вектора k пробегают дискретный ряд значений

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad (30.28)$$

где n_x, n_y, n_z — целые числа. Таким образом, число осцилляторов, для которых компоненты волнового вектора k_x, k_y, k_z заключены в интервалах $\Delta k_x, \Delta k_y, \Delta k_z$, равно

$$\Delta n = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z. \quad (30.29)$$

Этим же выражением определяется число осцилляторов, для которых абсолютная величина волнового вектора заключена в интервале dk , а направление — в элементе телесного угла $d\Omega$.

Действительно, $d\mathbf{k} = dk_x dy dz = k^2 dk dO$, поэтому

$$dn = \frac{L^3}{(2\pi)^3} k^2 dk dO = \frac{V}{(2\pi)^3} dk. \quad (30.30)$$

Поскольку $dn \propto V$, $\frac{dk}{(2\pi)^3}$ есть число осцилляторов на единицу объема.

Представление поля в виде суперпозиции плоских волн, т. е. разложение поля на осцилляторы, позволяет крайне просто перейти к квантовомеханическому описанию поля. Для этого необходимо перейти от классических уравнений движения для переменных поля к квантовомеханическим. Проще всего это сделать, подчинив канонически сопряженные переменные Q , P перестановочным соотношениям

$$[P, Q] = PQ - QP = -i\hbar. \quad (30.31)$$

Результат такого квантования в применении к гармоническому осциллятору хорошо известен. Собственные значения энергии осциллятора равны

$$\mathcal{E}_{\rho k} = \hbar\omega_k \left(n_{\rho k} + \frac{1}{2} \right), \quad (30.32)$$

где $n_{\rho k}$ — целые числа, определяющие число квантов в поле излучения, т. е. число фотонов с волновым вектором \mathbf{k} и поляризацией $e_{\rho k}$. Состояние поля излучения теперь задается перечислением чисел $n_{\rho k}$ для всех осцилляторов поля. Классическим амплитудам $Q_{\rho k}$ в квантовой теории будут соответствовать матрицы $(Q_{\rho k})_{nn'}$, элементы которых равны

$$Q_{n, n+1} = Q_{n+1, n}^* = \sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{2\omega}}, \quad (30.33)$$

$$Q_{nn'} = 0, \quad n' \neq n \pm 1. \quad (30.34)$$

Используя (30.33), можно также получить

$$(a_{\rho k})_{n, n+1} = \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar(n+1)}{\omega V}}, \quad (30.35)$$

$$(a_{\rho k}^*)_{n+1, n} = \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar(n+1)}{\omega V}},$$

все остальные матричные элементы $(a_{\rho k})_{nn'}$ и $(a_{\rho k}^*)_{nn'}$ равны нулю.

4. Вероятности радиационных переходов и принцип соответствия для спонтанного излучения. Теперь можно перейти к вычислению вероятностей радиационных переходов. Малость взаимодействия атома с полем излучения позволяет использовать теорию возмущений. В нулевом приближении (без учета взаимодействия) состояние системы атом + поле излучения определяется заданием состояния атома и чисел фотонов $n_{\rho k}$. Взаимодействие приводит к переходам атома из одного стационарного состояния в другое,

сопровождающимся излучением или поглощением квантов света. Вероятность этих процессов определяется матричными элементами

$$M = \int \psi_a^* U^* \dots U \psi_b U \dots U \dots d\tau. \quad (30.36)$$

Здесь ψ_a , ψ_b — атомные функции, $U \dots U \dots$ — функции, описывающие состояние поля, H' — взаимодействие атома с полем излучения. В атомной спектроскопии можно ограничиться нерелятивистским приближением, поэтому

$$H' = -\frac{e}{mc} \mathbf{p} \mathbf{A},$$

где \mathbf{p} — импульс электрона. Матричные элементы $a_{\rho k}$ и $a_{\rho k}^*$ отличны от нуля только для таких переходов, при которых квантовые числа $n_{\rho k}$ уменьшаются или увеличиваются на единицу. Таким образом, в первом приближении может быть излучен или поглощен только один фотон.

Рассмотрим излучение (или поглощение) атомом фотона с частотой ω_k , волновым вектором \mathbf{k} и поляризацией $\mathbf{e}_{\rho k}$. В разложении векторного потенциала \mathbf{A} по плоским волнам этому фотону соответствует член

$$\mathbf{e}_{\rho k} \{ a_{\rho k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + a_{\rho k}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \}.$$

Поэтому взаимодействие атомного электрона с электромагнитным полем можно записать в виде

$$H' = -\frac{e}{mc} \mathbf{p} \mathbf{e}_{\rho k} \{ a_{\rho k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + a_{\rho k}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \}. \quad (30.37)$$

Это выражение легко обобщить на случай нескольких электронов, заменив \mathbf{p} на $\sum_i \mathbf{p}_i$.

Подставляя (30.37) в (30.36) и учитывая (30.35), получаем соответственно для излучения и поглощения фотона

$$\begin{aligned} M_{an, bn+1} &= -\frac{e}{mc} (a_{\rho k})_{n, n+1} \mathbf{e}_{\rho k} \langle a | \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} | b \rangle = \\ &= -\frac{e}{mc} \sqrt{\frac{2\pi c^2 (n+1) \hbar}{\omega V}} \mathbf{e}_{\rho k} \langle a | \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} | b \rangle, \end{aligned} \quad (30.38)$$

$$\begin{aligned} M_{bn, an-1} &= -\frac{e}{mc} (a_{\rho k}^*)_{n, n-1} \mathbf{e}_{\rho k} \langle b | \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} | a \rangle = \\ &= -\frac{e}{mc} \sqrt{\frac{2\pi c^2 n \hbar}{\omega V}} \mathbf{e}_{\rho k} \langle b | \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} | a \rangle \end{aligned} \quad (30.39)$$

(мы опустили для простоты записи индексы ρk у $n_{\rho k}$). Вероятность перехода $a \rightarrow b$, сопровождающегося излучением фотона с волновым вектором в интервале \mathbf{k} , $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ и поляризацией $\mathbf{e}_{\rho k}$ согласно

общей формуле теории возмущений равна [Л. Л.]

$$dW_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{an, \mathbf{k}, bn, \mathbf{k}+1}|^2 \delta(E_b - E_a + \hbar\omega_k) \frac{V d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}.$$

Наличие δ -функции в этом выражении обеспечивает сохранение энергии. Для того чтобы получить полную вероятность (в единицу времени) радиационного перехода $a \rightarrow b$, надо просуммировать это выражение по $\rho = 1, 2$ и проинтегрировать по $d\mathbf{k}$

$$W_{ab} = \sum_{\rho=1, 2} \frac{2\pi}{\hbar} \int |M_{an, \mathbf{k}, bn, \mathbf{k}+1}|^2 \delta(E_b - E_a + \hbar\omega_k) \frac{V d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (30.40)$$

Обозначая $\frac{1}{\hbar}(E_a - E_b)$ через ω и учитывая, что $\delta(\hbar\omega_k - \hbar\omega) = \frac{1}{\hbar} \delta(\omega_k - \omega)$, получаем

$$W_{a, b} = \sum_{\rho=1, 2} \frac{2\pi}{\hbar} \int |M|^2 \delta(\omega_k - \omega) \frac{\omega_k^2 d\omega_k \cdot V}{(2\pi c)^3 \hbar} dO.$$

Интегрирование по $d\omega_k$ из-за наличия в подынтегральном выражении δ -функции сводится к замене ω_k на ω . Поэтому окончательно

$$W_{a, b} = \sum_{\rho=1, 2} \int dW_{\rho},$$

где dW_{ρ} — есть вероятность излучения фотона, поляризованного по $\mathbf{e}_{\rho\mathbf{k}}$, в элемент телесного угла dO :

$$dW_{\rho} = \frac{e^2 \omega}{2\pi \hbar c^3 m^2} |\mathbf{e}_{\rho\mathbf{k}} \langle a | \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} | b \rangle|^2 (\bar{n}_{\rho\mathbf{k}} + 1) dO. \quad (30.41)$$

Здесь $\bar{n}_{\rho\mathbf{k}}$ — среднее число световых квантов данной поляризации на осциллятор с волновым вектором \mathbf{k} в интервале $\mathbf{k}, \mathbf{k} + d\mathbf{k}$. Аналогично для вероятности поглощения получаем $W_{ba} = \sum_{\rho=1, 2} \int dW_{\rho}$:

$$dW_{\rho} = \frac{e^2 \omega}{2\pi \hbar c^3 m^2} |\mathbf{e}_{\rho\mathbf{k}} \langle b | \mathbf{p} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} | a \rangle|^2 \bar{n}_{\rho\mathbf{k}} dO. \quad (30.42)$$

Умножив (30.41) на энергию кванта $\hbar\omega$, получим интенсивность излучения в элементе телесного угла dO

$$dI_{\rho} = \frac{e^2 \omega^2}{2\pi c^3 m^2} |\mathbf{e}_{\rho\mathbf{k}} \langle a | \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} | b \rangle|^2 (\bar{n}_{\rho\mathbf{k}} + 1) dO. \quad (30.43)$$

Эта интенсивность согласно формуле (30.43) состоит из двух частей. Первая не зависит от интенсивности радиации, имевшейся до излучения, и связана с так называемым спонтанным излучением атома.

Формула для интенсивности спонтанного излучения с точностью до замены

$$e^2 |e_{\rho k} \langle a | \mathbf{v} e^{i\mathbf{k}r} | b \rangle|^2 \rightarrow \frac{1}{4} \left| e_{\rho k} \int \mathbf{j} e^{i\mathbf{k}r} d\mathbf{r} \right|^2 \quad (30.44)$$

совпадает с классической формулой (30.8). Это является частным случаем общей связи между квантовомеханическими и классическими величинами, следующей из принципа соответствия. В частном случае периодического движения с частотой ω , который мы рассматриваем, этот принцип может быть сформулирован следующим образом: квадрат модуля матричного элемента $|f_{ab}|^2$ некоторой физической величины

$$f = |F| \cos \omega t = \frac{1}{2} \{ F e^{i\omega t} + F^* e^{-i\omega t} \} \quad (30.45)$$

в классическом пределе переходит в $\frac{1}{2} \bar{f}^2 = \frac{1}{4} |F|^2$, где черта означает усреднение по времени¹⁾.

Таким образом, принцип соответствия позволяет получить формулу для интенсивности спонтанного излучения непосредственным обобщением классической формулы. Например, из формулы (30.11) для дипольного излучения следует

$$I = \frac{4\omega^4}{3c^3} |\langle a | \mathbf{D} | b \rangle|^2, \quad W = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\langle a | \mathbf{D} | b \rangle|^2. \quad (30.46)$$

Эти формулы легко получить также в дипольном приближении непосредственно из (30.41), просуммировав это выражение по $\rho = 1, 2$ и выполняя интегрирование по углам аналогично тому, как это было сделано при выводе (30.12).

5. Вынужденное излучение и поглощение. Коэффициенты Эйнштейна. Если $\bar{n}_{\rho k} \neq 0$, то к интенсивности спонтанного излучения добавляется член, пропорциональный $\bar{n}_{\rho k}$. Это дополнительное излучение носит название вынужденного или индуцированного. Существование индуцированного излучения было постулировано Эйнштейном еще до создания квантовой теории на основании термодинамических соображений (эти соображения станут понятными из дальнейшего).

Введем понятие спектральной интенсивности $I_{\rho k}$ падающего излучения с поляризацией $e_{\rho k}$, определив эту величину таким образом, чтобы

$$I_{\rho k} d\omega dO \quad (30.47)$$

¹⁾ В общем случае согласно принципу соответствия матричные элементы f_{ab} в классическом пределе переходят в фурье-компоненты f_{ω} классической функции $f(t)$, причем $\omega = \frac{E_a - E_b}{\hbar}$.

давало энергию, падающую из телесного угла dO на 1 см^2 в 1 сек . Эта величина связана со спектральной плотностью излучения $U_{\rho\omega}$ соотношением

$$U_{\rho\omega} = \frac{1}{c} \int I_{\rho k} dO. \quad (30.48)$$

Определим также спектральную интенсивность I_k и спектральную плотность U_{ω} излучения безотносительно к его поляризации как суммы

$$I_k = \sum_{\rho=1, 2} I_{\rho k} = I_{1k} + I_{2k}, \quad U_{\omega} = \sum_{\rho=1, 2} U_{\rho\omega} = U_{1\omega} + U_{2\omega}. \quad (30.49)$$

Из (30.47), (30.48) следует, что $U_{\rho\omega}$ есть энергия в единице объема, или плотность энергии, приходящаяся на частотный интервал $d\omega$. Эту величину можно найти, умножив число осцилляторов поля на среднее число квантов, на осциллятор $\bar{n}_{\rho k}$ и на энергию кванта $\hbar\omega$

$$U_{\rho\omega} d\omega = \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{(2\pi c)^3} \int \bar{n}_{\rho k} dO. \quad (30.50)$$

Сравнивая (30.48) и (30.50), получаем

$$\bar{n}_{\rho k} = \frac{8\pi^3 c^2}{\hbar\omega^3} I_{\rho k}. \quad (30.51)$$

Согласно (30.51) вероятности поглощения $dW_{\rho}^{\text{погл}}$ и индуцированного излучения $dW_{\rho}^{\text{ин}}$ следующим образом связаны с вероятностью спонтанного излучения $dW_{\rho}^{\text{сп}}$ и спектральной интенсивностью падающего излучения $I_{\rho k}$:

$$dW_{\rho}^{\text{погл}}(ba) = dW_{\rho}^{\text{ин}}(a, b) = dW_{\rho}^{\text{сп}}(a, b) \frac{8\pi^3 c^2}{\hbar\omega^3} I_{\rho k}. \quad (30.52)$$

Из (30.41), (30.52) следует важная особенность индуцированного излучения. Это излучение имеет ту же частоту, то же направление и ту же поляризацию, что и падающая радиация.

Если падающее излучение изотропно $I_{\rho k} = I_{\rho\omega}$ и

$$\frac{1}{c} \int I_{\rho k} dO = \frac{4\pi}{c} I_{\rho\omega} = U_{\rho\omega}, \quad (30.53)$$

то интегрирование (30.52) по всем углам дает

$$\begin{aligned} W_{\rho}^{\text{погл}}(ba) &= W_{\rho}^{\text{ин}}(a, b) = \\ &= W_{\rho}^{\text{сп}}(a, b) \frac{8\pi^3 c^2}{\hbar\omega^3} I_{\rho\omega} = W_{\rho}^{\text{сп}}(a, b) \frac{2\pi^2 c^3}{\hbar\omega^3} U_{\rho\omega}. \end{aligned} \quad (30.54)$$

Если, кроме того, падающее излучение естественно поляризовано

$$I_{1k} = I_{2k} = \frac{1}{2} I_k, \quad U_{1\omega} = U_{2\omega} = \frac{1}{2} U_{\omega}, \quad (30.55)$$

то

$$\begin{aligned}
 W_p^{\text{погл}}(b, a) &= W_p^{\text{нн}}(a, b) = W_p^{\text{сп}}(a, b) \frac{4\pi^2 c^2}{\hbar \omega^3} I_\omega = \\
 &= W_p^{\text{сп}}(a, b) \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3} \cdot U_\omega.
 \end{aligned}
 \tag{30.56}$$

Коэффициент пропорциональности между $W_p^{\text{погл}}$, $W_p^{\text{нн}}$ и $W_p^{\text{сп}}$ в данном случае не зависит от направления поляризации $e_{\rho k}$, поэтому, просуммировав (30.56) по $\rho = 1, 2$, получаем, что полные вероятности $W^{\text{погл}}$, $W^{\text{нн}}$ и $W^{\text{сп}}$ тоже удовлетворяют соотношениям (30.56).

Все приводимые выше формулы для излучения и поглощения относились к переходам между двумя состояниями a и b . Обобщим эти формулы на переходы между вырожденными уровнями γ , γ' . Пусть кратность вырождения или статистический вес уровня γ есть g и уровня $\gamma' - g'$. Предположим, что атом с одинаковой вероятностью, равной $\frac{1}{g}$, может находиться в любом из состояний a , относящихся к уровню γ . Тогда полную вероятность перехода $\gamma - \gamma'$ можно получить, просуммировав $W(a, b)$ по всем состояниям a, b начального и конечного уровней и умножив результат на $\frac{1}{g}$:

$$W_{\gamma\gamma'} = \frac{1}{g} \sum_{a, b} W(a, b).
 \tag{30.57}$$

Аналогично

$$W_{\gamma'\gamma} = \frac{1}{g'} \sum_{a, b} W(b, a).
 \tag{30.58}$$

Запишем вероятности радиационных переходов между уровнями γ , γ' в виде

$$\left. \begin{aligned}
 W^{\text{сп}} &= \sum_{\rho=1, 2} W_\rho^{\text{сп}}(\gamma\gamma') = A_{\gamma\gamma'}, \\
 W^{\text{нн}} &= \sum_{\rho=1, 2} W_\rho^{\text{нн}}(\gamma\gamma') = B_{\gamma\gamma'} U_\omega, \\
 W^{\text{погл}} &= \sum_{\rho=1, 2} W_\rho^{\text{погл}}(\gamma'\gamma) = B_{\gamma'\gamma} U_\omega
 \end{aligned} \right\}
 \tag{30.59}$$

(предполагается, что падающее на атом излучение изотропно и естественно поляризовано). Величины $A_{\gamma\gamma'}$, $B_{\gamma\gamma'}$ и $B_{\gamma'\gamma}$ носят название коэффициентов Эйнштейна для спонтанного излучения, индуцированного излучения и поглощения. В соответствии с (30.56),

(30.57) и (30.58) эти коэффициенты удовлетворяют соотношениям

$$gB_{\gamma\gamma'} = g'B_{\gamma'\gamma}, \quad (30.60)$$

$$A_{\gamma\gamma'} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} B_{\gamma\gamma'} = \frac{\hbar\omega^3 g'}{\pi^2c^3 g} B_{\gamma'\gamma^{-1}}. \quad (30.61)$$

Если концентрация атомов на уровнях γ , γ' равна N_γ , $N_{\gamma'}$, то число переходов $\gamma \rightarrow \gamma'$ и $\gamma' \rightarrow \gamma$ в 1 сек равно соответственно

$$(A_{\gamma\gamma'} + B_{\gamma\gamma'}U_\omega)N_\gamma \text{ и } B_{\gamma'\gamma}N_{\gamma'}U_\omega. \quad (30.62)$$

В состоянии термодинамического равновесия число переходов $\gamma \rightarrow \gamma'$ равно числу переходов $\gamma' \rightarrow \gamma$, и, кроме того;

$$\frac{N_\gamma}{N_{\gamma'}} = \frac{g}{g'} e^{-\frac{E_\gamma - E_{\gamma'}}{kT}} = \frac{g}{g'} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}},$$

поэтому

$$\left. \begin{aligned} A_{\gamma\gamma'} \left(1 + \frac{\pi^2c^3}{\hbar\omega^3} U_\omega \right) e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} &= \frac{\pi^2c^3}{\hbar\omega^3} U_\omega A_{\gamma'\gamma}, \\ U_\omega &= \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)}. \end{aligned} \right\} \quad (30.62')$$

Выражение (30.62) представляет собой формулу Планка для спектрального распределения энергии излучения черного тела. При малых частотах $\hbar\omega \ll kT$ (30.62) переходит в формулу Рэлея — Джинса

$$U_\omega = \frac{kT\omega^2}{\pi^2c^3}. \quad (30.63)$$

Обе эти формулы, формулу Планка и классическую (не содержащую \hbar) формулу Рэлея — Джинса, можно получить только при условии существования вынужденного излучения. Именно из этих соображений вынужденное излучение, а также соотношения (30.60), (30.61) были постулированы Эйнштейном.

Вернемся к общей формуле для вероятности излучения (30.41) и рассмотрим переход $\gamma J \rightarrow \gamma' J'$, предполагая, что атом с равной вероятностью может находиться в любом из M -состояний. Тогда в соответствии с (30.57)

$$dW_p(\gamma J; \gamma' J') = \frac{1}{2J+1} \sum_{MM'} dW_p(\gamma JM; \gamma' J' M'). \quad (30.64)$$

1) Если от циклических частот ω перейти к частотам $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, то $U_\omega = \frac{U_\nu}{2\pi}$ и соотношение (30.61) принимает вид

$$A_{\gamma\gamma'} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{\gamma\gamma'} = \frac{8\pi h\nu^3 g'}{c^3 g} B_{\gamma'\gamma}$$

Усреднение по переходам $M \rightarrow M'$ эквивалентно в классической теории усреднению по всем возможным ориентациям излучающей системы в пространстве. Как показывается в §§ 31, 32 (см. формулы (31.17), (31.18)), такое усреднение дает результат, аналогичный (30.16),

$$dW_\rho(\gamma J; \gamma' J') = W_\rho(\gamma J; \gamma' J') \frac{dO}{4\pi}. \quad (30.65)$$

Таким образом,

$$dW_\rho^{\text{сп}}(\gamma J; \gamma' J') = \frac{1}{2} A_{\gamma J; \gamma' J'} \frac{dO}{4\pi}, \quad (30.66)$$

$$\begin{aligned} \frac{2J'+1}{2J+1} dW_\rho^{\text{погл}}(\gamma'; J \gamma J) &= dW_\rho^{\text{ин}}(\gamma J; \gamma' J') = \\ &= \frac{1}{2} A_{\gamma J; \gamma' J'} \frac{8\pi^3 c^2}{\hbar \omega^3} I_{\rho k} \frac{dO}{4\pi}, \end{aligned} \quad (30.67)$$

где $A_{\gamma J; \gamma' J'}$ — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения, соответствующий переходу $\gamma J \rightarrow \gamma' J'$.

6. Эффективное сечение поглощения. Коэффициент поглощения. Определим эффективное сечение поглощения $\sigma_{\rho\omega}$ как отношение поглощенной энергии $dI_\rho^{\text{погл}}$ к плотности потока энергии $I_{\rho k} d\omega dO$ в телесном угле dO . При вычислении $dI_\rho^{\text{погл}}$ необходимо принять во внимание, что спектральные линии всегда имеют отличную от нуля ширину. Атом способен поглощать и излучать не строго монохроматическую частоту ω , а целый интервал частот около ω . Ниже будет показано, что вследствие взаимодействия атома с электромагнитным полем происходит расширение спектральных линий. Имеются и другие причины уширения (см. главу X). Вероятности переходов, которыми мы выше оперировали, представляют собой интегральные характеристики. Так, вероятность спонтанного перехода A может быть записана в виде

$$A = \int a_\omega d\omega, \quad (30.68)$$

где $a_\omega d\omega$ — вероятность спонтанного излучения в интервале частот $d\omega$. Поскольку $a_\omega d\omega$ имеет размерность сек^{-1} , величина a_ω безразмерна.

Учитывая сказанное, получаем для энергии, поглощенной атомом в интервале частот $d\omega$, следующее выражение:

$$dI_\rho^{\text{погл}} = \frac{g}{g'} \hbar \omega \frac{1}{2} a_\omega \frac{8\pi^3 c^2}{\hbar \omega^3} I_{\rho k} \frac{dO}{4\pi} d\omega, \quad (30.69)$$

где $g = 2J + 1$, $g' = 2J' + 1$. Поделив (30.69) на $I_{\rho k} d\omega dO$, находим

$$\sigma_{\rho\omega}^{\text{погл}} = \frac{g}{g'} a_\omega \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} = \frac{1}{4} \frac{g}{g'} a_\omega \lambda^2. \quad (30.70)$$

То же самое выражение справедливо и для эффективного сечения σ_{ω} , определяющего поглощение излучения, поляризованного произвольным образом, в частности естественно поляризованного:

$$\sigma_{\omega}^{\text{погл}} = \sigma_{\omega}^{\text{погл}} = \frac{1}{4} \frac{g}{g'} a_{\omega} \lambda^2. \quad (30.71)$$

Это следует из того, что в общем случае и $dI^{\text{погл}} \propto (I_{1k} + I_{2k})$, и плотность потока энергии пропорциональна $(I_{1k} + I_{2k})$. Аналогичным образом для эффективного сечения индуцированного излучения трудно получить

$$\sigma^{\text{ин}} = a_{\omega} \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} = \frac{1}{4} a_{\omega} \lambda^2. \quad (30.72)$$

Зная $\sigma^{\text{погл}}$ и $\sigma^{\text{ин}}$, можно найти ослабление пучка света, проходящего через вещество. Это ослабление принято характеризовать коэффициентом k_{ω} . Пусть свет распространяется вдоль оси x . Тогда

$$dI_{\omega} = -k_{\omega} I_{\omega} dx. \quad (30.73)$$

Согласно (30.73) спектральные интенсивности пучка в точках x_0 и x связаны соотношением

$$I_{\omega}(x) = I_{\omega}(x_0) e^{-k_{\omega}(x-x_0)}. \quad (30.74)$$

Таким образом, при прохождении слоя вещества в 1 см монохроматический пучок ослабляется в $e^{-k_{\omega}}$ раз.

Из определения $\sigma_{\omega}^{\text{погл}}$, $\sigma_{\omega}^{\text{ин}}$ и k_{ω} следует, что

$$k_{\omega} = N_{\gamma'} \sigma_{\omega}^{\text{погл}} - N_{\gamma} \sigma_{\omega}^{\text{ин}} = \frac{1}{4} a_{\omega} \lambda^2 \frac{g}{g'} N_{\gamma'} \left[1 - \frac{g' N_{\gamma}}{g N_{\gamma'}} \right], \quad (30.75)$$

где N_{γ} , $N_{\gamma'}$ — концентрации атомов на уровнях $\gamma\gamma'$. Формулы (30.73) — (30.75) справедливы при любой поляризации пучка. Единственным ограничением является требование равной заселенности каждого из состояний, относящихся к уравнениям $\gamma\gamma'$. Вторым членом в скобках в (30.75) определяется поправка на вынужденное излучение. Эта поправка сводится к замене $N_{\gamma'}$ на $N_{\gamma'} \left(1 - \frac{g' N_{\gamma}}{g N_{\gamma'}} \right)$. В условиях термодинамического равновесия

$$\frac{g' N_{\gamma}}{g N_{\gamma'}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$$

и

$$k_{\omega} = \frac{1}{4} a_{\omega} \lambda^2 \frac{g}{g'} N_{\gamma'} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right). \quad (30.76)$$

В области больших частот $\hbar\omega \gg kT$ эта поправка незначительна.

В неравновесных условиях возможны значения $\frac{g'}{g} \frac{N_{\gamma}}{N_{\gamma'}} > 1$ и $k_{\omega} < 1$. Это означает, что при прохождении через вещество пучок не ослабляется, а усиливается. Об этом эффекте часто говорят как об отрицательном поглощении. Это явление имеет большое практическое значение, так как позволяет использовать квантовые системы (атомы и молекулы) для усиления и генерирования электромагнитных волн. Построенные на этом принципе источники света (когерентные генераторы) характеризуются очень высокой монохроматичностью и направленностью излучения. Как правило, для уровней $\gamma, \gamma' (E_{\gamma} > E_{\gamma'})$, ответственных за излучение и поглощение в видимой области спектра, $N_{\gamma} \ll N_{\gamma'}$ и

$$k_{\omega} = \sigma_{\omega}^{\text{погл}} N_{\gamma'} = \frac{1}{4} a_{\omega} \lambda^2 \frac{g'}{g} N_{\gamma'}. \quad (30.77)$$

Величина (30.75), имеющая размерность см^{-1} , носит название коэффициента поглощения. Заметим, что эффективное сечение поглощения $\sigma_{\omega}^{\text{погл}}$ часто называют коэффициентом поглощения на один атом.

Рассмотрим поглощение слоем газа конечной толщины l . Согласно (30.74)

$$I_{\omega}(x_0) - I_{\omega}(x_0 + l) = I_{\omega}(x_0) \left(1 - \exp \left[- \int_0^l k_{\omega} dx \right] \right) = \\ = I_{\omega}(x_0) (1 - e^{-\tau_{\omega}}), \quad (30.78)$$

где

$$\tau_{\omega} = \int_0^l k_{\omega} dx = \sigma_{\omega}^{\text{погл}} \int_0^l N_{\gamma'} \left(1 - \frac{g' N_{\gamma}}{g N_{\gamma'}} \right) dx = \\ = \frac{1}{4} a_{\omega} \left(\frac{2\pi c}{\omega} \right)^2 \frac{g'}{g} \int_0^l N_{\gamma'} \left(1 - \frac{g' N_{\gamma}}{g N_{\gamma'}} \right) dx \quad (30.79)$$

есть оптическая глубина, или оптическая толщина слоя. Для однородного слоя

$$\tau_{\omega} = k_{\omega} l = \sigma_{\omega}^{\text{погл}} N_{\gamma'} \left(1 - \frac{g' N_{\gamma}}{g N_{\gamma'}} \right) l = \\ = \frac{1}{4} a_{\omega} \left(\frac{2\pi c}{\omega} \right)^2 \frac{g'}{g} N_{\gamma'} \left(1 - \frac{g' N_{\gamma}}{g N_{\gamma'}} \right) l. \quad (30.80)$$

При $\tau_{\omega} = 1$ интенсивность пучка на частоте ω ослабляется в e раз.

Обозначим распределение интенсивности в падающем пучке через $I_0(\omega)$ и распределение интенсивности в линии поглощения, определяемое разностью (30.78), через $I(\omega)$. В соответствии с (30.78)

$$I(\omega) = I_0(\omega) [1 - e^{-\tau_{\omega}}]. \quad (30.81)$$

Если $I_0(\omega)$ мало меняется в области линии поглощения и $\tau_\omega \ll 1$ для всех частот, на которых происходит поглощение, то

$$I(\omega) = I_0 \tau_\omega \omega I_0 a_\omega l N_{\text{эфф}}, \quad N_{\text{эфф}} = N_{\gamma'} \left(1 - \frac{g' N_{\gamma'}}{g N_{\gamma'}} \right). \quad (30.82)$$

Следовательно, в этом случае (и только в этом) линия поглощения имеет ту же форму, что и линия испускания. Проинтегрировав (30.81) по всем частотам, получим полное изменение интенсивности пучка

$$\int I(\omega) d\omega = \int I_0(\omega) [1 - e^{-\tau_\omega}] d\omega. \quad (30.83)$$

В соответствии с (30.83) энергия $d\varepsilon$, поглощаемая из пучка с интенсивностью $I_0(\omega)$, угловыми размерами dO и поперечным сечением S (предполагается, что угол dO настолько мал, что сечение пучка можно считать постоянным на длине поглощения l), равна

$$d\varepsilon = l S dO = S dO \int I_0(\omega) [1 - e^{-\tau_\omega}] d\omega.$$

Часто величину поглощения характеризуют отношением поглощенной энергии $d\varepsilon$ к падающей $d\varepsilon_0$

$$\frac{d\varepsilon}{d\varepsilon_0} = \left[\int I_0(\omega) (1 - e^{-\tau_\omega}) d\omega \right] \left[\int I_0(\omega) d\omega \right]^{-1}.$$

Эта величина не зависит ни от S , ни от dO . Если $I_0(\omega) = \text{const} = I_0$ (в области линии поглощения), то

$$d\varepsilon = S I_0 dO \int [1 - e^{-\tau_\omega}] d\omega.$$

Если, кроме того, для всей линии $\tau_\omega \ll 1$, то

$$d\varepsilon = A_{\gamma\gamma'} \frac{g}{g'} \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} I_0 \cdot S N_{\text{эфф}} l dO.$$

Используя (30.67), это выражение можно также записать в виде

$$d\varepsilon = dW^{\text{погл}} (\gamma'\gamma) \hbar \omega_0 \cdot S N_{\text{эфф}} l.$$

В общем случае, когда для центральной части линии условие $\tau_\omega \ll 1$ не выполняется, выражение для $d\varepsilon$ имеет гораздо более сложную структуру. Это связано с тем, что в поглощении света частоты ω принимают участие лишь атомы наружного слоя с оптической глубиной $\tau_\omega \sim 1$. Дальше излучение практически не проникает. Следовательно, число атомов, участвующих в поглощении, различно для разных значений ω .

Заметим, что форма линии поглощения определяется формулой (30.81) только в том случае, если атомы поглощающего объема не излучают в рассматриваемой области частот и если, кроме того,

выполняется ряд дополнительных условий. В общем случае образование линии поглощения определяется целым рядом различных процессов. Атом, поглотивший фотон, может затем излучить его в том же интервале частот $\Delta\omega$ и направлений ΔO , т. е. вернуть в первичный пучок. Кроме того, фотон может покинуть пучок не только в результате поглощения, но и вследствие рассеяния. Распространение излучения в среде с учетом всех возможных процессов поглощения, излучения фотонов и перераспределение их по частотам и направлениям описывается так называемым уравнением переноса излучения¹⁾.

7. Интенсивность спектральных линий. Возбуждение спектров. Под интенсивностью спектральной линии обычно понимают энергию, излучаемую в 1 сек единицей объема ($\text{эрг/см}^{-3} \text{сек}$) в результате спонтанных переходов. Для перехода $i \rightarrow k$ атома, или r -кратно ионизованного иона, эта величина равна

$$I_{ik} = \hbar\omega_{ik} A_{ik} N_i^r, \quad (30.84)$$

где A_{ik} — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения, N_i^r — концентрация атомов на уровне i ($r=0$ — нейтральный атом, $r=1$ — однократный ион и т. д.). Величины N_i^r существенно зависят от тех условий, в которых находится излучающая среда.

В общем случае заселенность уровня i можно найти, приравняв число актов возбуждения и девозбуждения уровня i в 1 сек. Обозначим суммарную вероятность излучательных и безызлучательных переходов с уровня i на все остальные уровни (включая непрерывный спектр) через Γ_i (сек^{-1}) и полное число актов возбуждения уровня i в 1 см³ в 1 сек через q_i ($\text{см}^{-3} \text{сек}^{-1}$). В стационарных условиях

$$N_i^r \Gamma_i = q_i, \quad I_{ik} = \hbar\omega_{ik} A_{ik} \frac{q_i}{\Gamma_i}.$$

Величины q_i , Γ_i могут определяться целым рядом самых различных процессов. К таким процессам относятся: спонтанное и вынужденное излучение атомов, поглощение, столкновение атомов и ионов с электронами и друг с другом, столкновения со стенками и т. д. Относительная роль перечисленных процессов сильно зависит от конкретных условий. Так, при малых плотностях величины Γ_i определяются радиационными переходами и столкновениями со стенками, при больших плотностях — столкновениями с окружающими частицами.

¹⁾ Обсуждение проблемы переноса излучения см.: А. Митчелл, М. Земанский, Резонансное излучение и возбужденные атомы ОНТИ, 1937; Д. А. Франк-Каменецкий, Физические процессы внутри звезд, Физматгиз, 1959; Л. Х. Аллер, Астрофизика, ИЛ, 1955; А. Унзольд, Физика звездных атмосфер, ИЛ, 1949; В. А. Амбарцумян, Э. Р. Муфель, А. Б. Северный, В. В. Соболев, Теоретическая астрофизика, Гостехиздат, 1952; Л. М. Биберман, ЖЭТФ 17, 416, 1947.

Точно так же в зависимости от условий величины q_i могут определяться столкновениями, радиационными переходами или обоими процессами одновременно.

Мы не будем детально анализировать все возможные процессы возбуждения и девозбуждения уровней, а остановимся лишь на нескольких наиболее простых и типичных случаях.

При достаточно больших плотностях радиационные переходы играют пренебрежимо малую роль по сравнению с безызлучательными, и среда может находиться в состоянии термодинамического равновесия. Это означает, что полные концентрации ионов N^r и концентрация электронов N_e удовлетворяют формуле Саха

$$\frac{N_e}{2} \cdot \frac{N^{r+1}}{S_{r+1}} = \frac{N^r}{S_r} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{I_r}{kT}}, \quad (30.85)$$

и распределение атомов и ионов по уровням является больцмановским

$$N_i^r = N_1^r \frac{g_i}{g_1} e^{-\frac{E_i}{kT}} = g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \frac{N^r}{S_r}. \quad (30.86)$$

В формулах (30.85), (30.86) N_1^r — концентрация на основном уровне, $S_r = \sum_i g_i \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\right]$ — статистическая сумма, g_i — статистические веса уровней, I_r — потенциал ионизации r -кратного иона, E_i — энергии, отсчитываемые от основного уровня.

Поскольку $N^0 + N^1 + \dots = N$ и концентрация электронов N_e может быть выражена через концентрации ионов (предполагается, что плазма в целом нейтральна), задание плотности (т. е. N) и температуры полностью определяет все числа N_i^r .

Согласно (30.85), (30.86) при малых T ионы практически отсутствуют и $N_i^0 \ll N_i^1 \approx N^0$. При увеличении T числа N_i^0 ($i \neq 1$) сначала возрастают, а затем вследствие ионизации атомов начинают убывать. Надо отметить, что ионизация начинается не при $kT \sim I$, а при значительно меньших температурах. Это связано с величиной предэкспоненциального множителя в (30.85). При $kT \sim I$ газ почти полностью ионизован. Поскольку E_i и I — величины одного порядка, концентрации атомов в возбужденных состояниях всегда малы ($N_i \ll N_1$). Такого же типа зависимость от T (с максимумом при некоторой температуре) имеет место и для чисел N_i^r ($r \neq 0$). Таким образом, при заданной плотности спектр некоторого r -кратного иона может наблюдаться лишь в некотором определенном интервале температур.

Источники света, в которых соблюдаются условия (30.85), (30.86), часто называют «больцмановскими излучателями».

Согласно (30.86) интенсивность линии $i \rightarrow k$ равна

$$I_{ik} = \hbar \omega_{ik} A_{ik} \frac{g_i}{g_1} e^{-\frac{E_i}{kT}} N_1^r = \hbar \omega_{ik} A_{ik} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \frac{N^r}{S_r}, \quad (30.87)$$

а интенсивности двух каких-либо линий $i \rightarrow k$ и $j \rightarrow l$ относятся как

$$\frac{I_{ik}}{I_{jl}} = \frac{g_i A_{ik} \omega_{ik}}{g_j A_{jl} \omega_{jl}} e^{-\frac{E_i - E_j}{kT}}. \quad (30.88)$$

Если линии $i \rightarrow k$, $j \rightarrow l$ являются компонентами мультиплета, для которого $(E_i - E_j) \ll kT$ и $\omega_{ik} \approx \omega_{jl}$, то интенсивности этих линий удовлетворяют соотношению

$$I_{ik} (A_{ik} g_i)^{-1} = I_{jl} (A_{jl} g_j)^{-1}.$$

Как будет показано в § 31, из этого соотношения следует сформулированное выше правило относительных интенсивностей для компонент мультиплета.

Отметим, что при определенных условиях распределение атомов по уровням может быть бoльцмановским и тогда, когда среда не находится в состоянии термодинамического равновесия. Так, часто в газоразрядной плазме распределение электронов и атомов по скоростям является максвелловским, или близко к максвелловскому, однако температура электронов T_e значительно превышает температуру атомов T_a . Можно показать, что если при этом возбуждение и де-возбуждение уровней осуществляется за счет столкновений с электронами (вероятности радиационных переходов относительно малы), то атомы распределены по уровням в соответствии с формулой Больцмана, в которую входит температура электронов T_e . При этом с точностью до замены T на T_e формулы для интенсивности линий (в частности, (30.87)) совпадают с теми, которые имеют место при термодинамическом равновесии.

В другом предельном случае малых плотностей, когда основной вклад в Γ_i дают радиационные переходы $\Gamma_i \approx \Gamma_i^{\text{рад}}$ и

$$I_{ik} = \hbar \omega_{ik} A_{ik} \frac{q_i}{\Gamma_i^{\text{рад}}}.$$

Прежде чем перейти к обсуждению процессов, которые могут быть ответственны за величину q_i , отметим одно важное обстоятельство. Если $\Gamma_i^{\text{рад}} = A_{ik}$, т. е. рассматриваемый переход является основной причиной опустошения уровня i , то $I_{ik} = \hbar \omega_{ik} q_i$ и не зависит от A_{ik} , т. е. полностью определяется числом актов возбуждения уровня i .

8. Эффективные сечения возбуждения. Число актов возбуждения $k \rightarrow i (E_k < E_i)$ за счет столкновений атома с частицами некоторого определенного сорта можно выразить через концентрацию этих

частиц N и эффективное сечение перехода σ_{ki} . Эффективным сечением перехода (размерности см^2) называется вероятность перехода, отнесенная к единичному потоку падающих частиц. Вероятность перехода в единицу времени w_{ki} и число таких переходов в 1 сек в 1 см^3 q_{ki} соответственно равны

$$w_{ki} = N \langle v \sigma_{ki} \rangle, \quad q_i = N_k w_{ki} = N_k N \langle v \sigma_{ki} \rangle, \quad (30.89)$$

где N_k — концентрация атомов на исходном уровне и угловые скобки означают усреднение по относительным скоростям сталкивающихся частиц v

$$\langle v \sigma_{ki} \rangle = \int_{v_0}^{\infty} v \sigma_{ki}(v) f(v) dv. \quad (30.90)$$

В этом выражении $f(v)$ — нормированная на единицу функция распределения по v , v_0 — минимальное значение v , при котором возможен переход. Величина v_0 определяется очевидным условием

$E = \frac{\mu v^2}{2} \geq E_i - E_k$, где μ — приведенная масса сталкивающихся частиц. Энергию $E_0 = \frac{\mu v_0^2}{2}$ принято называть пороговой.

Из (30.89), (30.90) следует, что эффективность возбуждения существенно зависит от того, каков вид функции $\sigma_{ki}(v)$ (или $\sigma_{ki}(E)$).

В случае возбуждения нейтрального атома электронами типичный вид функции $\sigma_{ki}(E)$ для оптически разрешенного перехода $k \rightarrow i$ показан ниже на рис. 69. При $E = E_0$ $\sigma_{ki} = 0$. При $E > E_0$ σ_{ki} возрастает и достигает максимального значения в области $(E - E_0) \sim \sim (1 \div 2) E_0$. При дальнейшем увеличении E $\sigma_{ki} \rightarrow 0$. Для оптически запрещенных переходов общий вид функции $\sigma_{ki}(E)$ примерно такой же, однако максимум расположен несколько ближе к порогу.

Для ионов эффективные сечения возбуждения достигают максимума сразу у порога ($\sigma \neq 0$ при $E \approx E_0$).

В газоразрядной плазме средняя кинетическая энергия электронов, как правило, меньше E_0 , поэтому возбуждение происходит за счет «хвоста» максвелловского распределения, причем величина $\langle v \sigma \rangle$ тем больше (при одном и том же значении σ_{\max}), чем ближе к порогу расположен максимум функции $\sigma(E)$.

Эффективные сечения возбуждения атомов тяжелыми частицами (атомами и ионами) достигают максимальных значений при значительно больших энергиях, порядка $10^2 E_0$. В области же $E \sim (1 \div 2) E_0$ эти сечения малы. По этой причине в большинстве случаев в газоразрядной плазме возбуждением атомов тяжелыми частицами можно пренебречь¹⁾. Различие в зависимости от энергии эффективных

¹⁾ Отметим, что неупругие столкновения атомов с тяжелыми частицами изучены очень мало. В частности, почти полностью отсутствуют надежные экспериментальные данные.

сечений возбуждения атомов тяжелыми и легкими частицами связано с тем, что при одинаковых энергиях скорости атомов много меньше скоростей электронов (в $\sqrt{\frac{M}{m}}$ раз, где M —масса атома, m —масса электрона). Вместе с тем нетрудно показать, что столкновения сопровождаются переходами между уровнями только в том случае, если относительная скорость сталкивающихся частиц достаточно велика. Необходимо, чтобы отношение $\frac{v}{q}$, где q —линейный размер области взаимодействия, было бы порядка частоты перехода $\frac{E_0}{\hbar}$. Для электронов такие значения скорости достигаются при $E \sim E_0$. Для тяжелых частиц при $E \sim \sqrt{\frac{M}{m}} E_0$. Исключением являются столкновения возбужденных и невозбужденных атомов с близкими или совпадающими уровнями, при которых возможна резонансная передача энергии возбуждения. Эффективные сечения таких столкновений могут быть весьма велики и при малых энергиях. Столкновения такого типа рассматриваются в § 41.

Вернемся к общей формуле для I_{ik} и предположим, что возбуждение уровня i обусловлено столкновениями с электронами, причем основную роль играют переходы с основного уровня. В этом случае $q_i = N_1 N_e \langle v \sigma_{1i} \rangle$, где N_1 —концентрация атомов на основном уровне, N_e —концентрация электронов, и

$$I_{ik} = \hbar \omega_{ik} A_{ik} \frac{N_e \langle v \sigma_{1i} \rangle}{\Gamma_i} N_1. \quad (30.91)$$

Как это уже отмечалось выше, величина $\langle v \sigma_{1i} \rangle$ сильно зависит от значения порога возбуждения E_0 . Поэтому эту величину удобно выразить через $\langle v \sigma_{i1} \rangle$, где σ_{i1} —эффективное сечение перехода $i \rightarrow 1$, обратного переходу $1 \rightarrow i$. Величина $\langle v \sigma_{i1} \rangle$, очевидно, не зависит от порога возбуждения E_0 (переходы $i \rightarrow 1$ возможны при любой энергии электронов) и определяется в основном максимальной величиной сечения σ_{i1} . Связь между величинами $\langle v \sigma_{1i} \rangle$ и $\langle v \sigma_{i1} \rangle$ можно найти, воспользовавшись тем обстоятельством, что в условиях термодинамического равновесия число переходов $1 \rightarrow i$ равно числу обратных переходов $i \rightarrow 1$: $N_e N_1 \langle v \sigma_{1i} \rangle = N_e N_i \langle v \sigma_{i1} \rangle$. Выразив также N_i через N_1 , получим

$$\langle v \sigma_{1i} \rangle = \frac{g_i}{g_1} e^{-\frac{E_i}{kT}} \langle v \sigma_{i1} \rangle^1. \quad (30.92)$$

¹) Эта формула справедлива, конечно, лишь при максвелловском распределении электронов по скоростям. В общем случае надо воспользоваться принципом детального равновесия для сечений σ_{ik} и σ_{ki} , см. главу XI.

Следовательно,

$$I_{ik} = \hbar \omega_{ik} A_{ik} \frac{N_e \langle v \sigma_{i1} \rangle}{\Gamma_i} \frac{g_i}{g_1} e^{-\frac{E_i}{kT}} N_1. \quad (30.93)$$

Это выражение отличается от выражения (30.87) множителем $N_e \langle v \sigma_{i1} \rangle \Gamma_i^{-1}$. Согласно (30.93) отношение интенсивностей линий $i \rightarrow k$, $j \rightarrow l$ равно

$$\frac{I_{ik}}{I_{jl}} = \frac{g_i}{g_j} \frac{A_{ik}}{A_{jl}} \frac{\omega_{ik}}{\omega_{jl}} \frac{\Gamma_j \langle v \sigma_{i1} \rangle}{\Gamma_i \langle v \sigma_{j1} \rangle} e^{-\frac{E_i - E_j}{kT}}. \quad (30.94)$$

В отличие от (30.88) это отношение явным образом зависит от эффективных сечений переходов σ_{i1} и σ_{j1} , что может приводить к нарушению правила относительных интенсивностей для компонент мультиплета. Однако зависящий от T явным образом экспоненциальный множитель в обоих случаях одинаков.

Возбуждение уровня i может происходить не только за счет переходов с основного уровня, но и через различные промежуточные уровни i' . Для возбуждений такого типа в рассматриваемых условиях

$$q_i = \sum_{i'} N_{i'} N_e \langle v \sigma_{i'i} \rangle = N_1 N_e^2 \sum_{i'} \frac{\langle v \sigma_{i'i} \rangle \langle v \sigma_{i'1} \rangle}{\Gamma_{i'}}. \quad (30.95)$$

Таким образом, число актов возбуждения через промежуточный уровень пропорционально N_e^2 .

Возможны также так называемые каскадные переходы. За счет столкновений с электронами возбуждается уровень i' ($E_{i'} > E_i$), с которого атомы переходят на уровень i в результате спонтанного излучения. В этом случае

$$q_i = \sum_{i'} N_{i'} A_{i'i} = N_1 N_e \sum_{i'} \frac{\langle v \sigma_{i'i} \rangle}{\Gamma_{i'}} A_{i'i}. \quad (30.96)$$

Отметим, что каскадные переходы необходимо учитывать при экспериментальном определении эффективных сечений возбуждения. В этом случае атомы возбуждаются монохроматическим пучком электронов. Поскольку электроны с энергией E могут возбуждать только уровни $E_{i'} < E$, имеем

$$q_i(v) = N_1 N_e \left\{ v \sigma_{i1}(v) + v \sum_{\substack{i' \\ (E_{i'} < E)}} \frac{\sigma_{i'i}(v)}{\Gamma_{i'}} A_{i'i} \right\} = N_1 N_e v Q_i(v). \quad (30.97)$$

Измерив при различных значениях v интенсивность спектральной линии I_{ik} , можно определить функции $q_i(v)$ и $Q_i(v)$. В общем случае из-за наличия каскадных переходов $Q_i \neq \sigma_{i1}$. Определение функции $\sigma_{i1}(v)$ возможно лишь в тех случаях, когда каскадные

переходы отсутствуют или играют малую роль. Роль каскадных переходов при измерении эффективных сечений возбуждения исследовалась в ряде работ С. Э. Фриша и его сотрудников¹⁾.

В заключение отметим, что приводимые выше формулы позволяют вычислить интенсивности спектральных линий только для оптически тонкого излучающего слоя. Если излучающий слой не является оптически тонким, необходимо решать задачу о переносе излучения (см. раздел 6 этого параграфа). В другом предельном случае больших оптических толщин интенсивность определяется формулой Планка для излучения черного тела.

§ 31. Электрическое дипольное излучение

1. Правила отбора, поляризация и угловое распределение.

В частном случае электрического дипольного перехода между состояниями γJM , $\gamma' J' M'$ общая формула для вероятности спонтанного излучения (см. (30.41)) принимает вид

$$dW_{\rho}(\gamma JM; \gamma' J' M') = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} |e_{\rho k} \langle \gamma JM | D | \gamma' J' M' \rangle|^2 d\Omega, \quad (31.1)$$

где D — оператор дипольного момента атома, $e_{\rho k}$ — единичный вектор поляризации фотона. В дальнейшем с целью упрощения записи мы будем опускать индекс k у $e_{\rho k}$.

Преобразуем выражение (31.1), используя теорему сложения для сферических функций (12.16)

$$e_{\rho} D = D \cos \theta_{eD} = D \sum_q C_{1q}^*(\theta_e \varphi_e) C_{1q}(\theta_D \varphi_D) = \sum_q e_q^* D_q, \quad (31.2)$$

$$\begin{aligned} e_{\rho} \langle \gamma JM | D | \gamma' J' M' \rangle &= \sum_q C_{1q}^*(\theta_e \varphi_e) \langle \gamma JM | D_q | \gamma' J' M' \rangle = \\ &= \sum_q e_q^* \langle \gamma JM | D_q | \gamma' J' M' \rangle. \end{aligned} \quad (31.3)$$

Здесь e_q , D_q — сферические компоненты векторов e_{ρ} и D . В соответствии с общей формулой (14.14)

$$\langle \gamma JM | D_q | \gamma' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \langle \gamma J \| D \| \gamma' J' \rangle \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M \end{pmatrix}. \quad (31.4)$$

Из свойств $3j$ -символов (13.5), (13.6) следует, что матричные элементы (31.4) отличны от нуля только в том случае, если

$$\Delta J = J - J' = 0, \pm 1; \quad J + J' \geq 1, \quad (31.5)$$

$$\Delta M = M - M' = 0, \pm 1. \quad (31.6)$$

К правилам отбора (31.5), (31.6) надо добавить правило отбора по четности. Компоненты дипольного момента D , как и компоненты

¹⁾ См., например, С. Э. Фриш, УФН 61, 461, 1957.

всякого полярного вектора, при преобразовании инверсии меняют знак. Поэтому электрические дипольные переходы возможны только между состояниями различной четности.

$$\text{Четное состояние} \rightleftharpoons \text{нечетное состояние.} \quad (31.7)$$

Для каждого из трех возможных переходов $\Delta M = 0, \pm 1$ в сумме (31.3) отличен от нуля только один член. При $\Delta M = 0$

$$\sum_q = e_0 \langle \gamma JM | D_0 | \gamma' J' M \rangle = e_z \langle \gamma JM | D_z | \gamma' J' M \rangle. \quad (31.8)$$

При $\Delta M = +1$

$$\sum_q = e_1^* \langle \gamma JM | D_1 | \gamma' J' M - 1 \rangle = \frac{1}{2} (e_x - ie_y) \langle \gamma JM | D_x + iD_y | \gamma' J' M - 1 \rangle. \quad (31.9)$$

При $\Delta M = -1$

$$\begin{aligned} \sum_q &= e_{-1}^* \langle \gamma JM | D_{-1} | \gamma' J' M + 1 \rangle = \\ &= \frac{1}{2} (e_x + ie_y) \langle \gamma JM | D_x - iD_y | \gamma' J' M + 1 \rangle. \end{aligned} \quad (31.10)$$

Таким образом, переходам $\Delta M = 0$ соответствует излучение, поляризованное по оси z , а переходам $\Delta M = \pm 1$ — в плоскости xu (правокруговая и левокруговая поляризации). Угловое распределение излучения для каждого из переходов $\Delta M = 0, \pm 1$ определяется множителем $|C_{1q}^*(\theta_e \varphi_e)|^2$; $q = 0, \pm 1$, в котором углы θ_e, φ_e , характеризующие направление вектора поляризации e_{pk} , надо выразить через $\theta_k = \theta$ и $\varphi_k = \varphi$. В общем случае угловое распределение оказывается весьма сложным. Однако при специальном выборе векторов поляризации e_{1k} и e_{2k} формулы значительно упрощаются. Рассмотрим в качестве примера переход $\Delta M = 0$. В этом случае векторы e_{1k}, e_{2k} можно выбрать таким образом, что

$$\cos \theta_{e_1} = \sin \theta, \quad \cos \theta_{e_2} = 0.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} dW_1(\gamma JM; \gamma' J' M) &= \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} |\langle \gamma JM | D_z | \gamma' J' M \rangle|^2 \sin^2 \theta dO, \\ dW_2(\gamma JM; \gamma' J' M) &= 0. \end{aligned} \quad (31.11)$$

Суммируя по $q = 1, 2$ и интегрируя по углам, получаем в согласии с (30.46)

$$W(\gamma JM; \gamma' J' M) = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\langle \gamma JM | D_z | \gamma' J' M \rangle|^2. \quad (31.12)$$

Если ни одно из направлений в пространстве не выделено каким-либо внешним возмущением, то атом может с равной вероятностью находиться в любом из γJM -состояний. Поэтому вероятность пере-

хода с уровня γJ на уровень $\gamma' J'$ можно получить, просуммировав (31.1) по M' и усреднив по M

$$dW_p(\gamma J, \gamma' J') = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} \frac{1}{2J+1} \sum_{MM'} |e_p \langle \gamma JM | \mathbf{D} | \gamma' J' M' \rangle|^2 dO. \quad (31.13)$$

Подставляя в сумму по MM' (31.3) и (31.4) и используя (13.14), получаем

$$\begin{aligned} & \sum_{MM'} |e_p \langle \gamma JM | \mathbf{D} | \gamma' J' M' \rangle|^2 = \\ & = |(\gamma J \| D \| \gamma' J')|^2 \sum_{MM'} \sum_{qq'} C_{1q}^* (\theta_e \varphi_e) C_{1q'} (\theta_e \varphi_e) \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} = \\ & = \frac{1}{3} |(\gamma J \| D \| \gamma' J')|^2 \sum_q C_{1q}^* (\theta_e \varphi_e) C_{1q} (\theta_e \varphi_e) = \\ & = \frac{1}{3} |(\gamma J \| D \| \gamma' J')|^2. \end{aligned} \quad (31.14)$$

Выражение (31.14) не зависит от выбора e_p , т.е. справедливо для любой компоненты вектора \mathbf{D} и, в частности, для компоненты D_x , D_y , D_z . Поэтому

$$\left. \begin{aligned} \sum_{MM'} |\langle \gamma JM | D_x | \gamma' J' M' \rangle|^2 &= \sum_{MM'} |\langle \gamma JM | D_y | \gamma' J' M' \rangle|^2 = \\ &= \sum_{MM'} |\langle \gamma JM | D_z | \gamma' J' M' \rangle|^2 = \frac{1}{3} |(\gamma J \| \mathbf{D} \| \gamma' J')|^2, \\ \sum_{MM'} |\langle \gamma JM | \mathbf{D} | \gamma' J' M' \rangle|^2 &= |(\gamma J \| \mathbf{D} \| \gamma' J')|^2 \end{aligned} \right\} \quad (31.15)$$

и

$$\begin{aligned} dW_p(\gamma J; \gamma' J') &= \frac{\omega^3}{6\pi\hbar c^3} \frac{1}{2J+1} \sum_{MM'} |\langle \gamma JM | \mathbf{D} | \gamma' J' M' \rangle|^2 dO = \\ &= \frac{\omega^3}{6\pi\hbar c^3} \frac{1}{2J+1} |(\gamma J \| \mathbf{D} \| \gamma' J')|^2 dO. \end{aligned} \quad (31.16)$$

Множитель при dO в правой части (31.16) не зависит ни от углов, ни от направления поляризации. Это позволяет проинтегрировать (31.16) по всем углам, и просуммировать по двум независимым направлениям поляризации. В результате получаем

$$\begin{aligned} W_p(\gamma J; \gamma' J') &= \frac{2\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{2J+1} |(\gamma J \| \mathbf{D} \| \gamma' J')|^2, \\ dW_p(\gamma J; \gamma' J') &= W_p(\gamma J; \gamma' J') \frac{dO}{4\pi}, \end{aligned} \quad (31.17)$$

$$\begin{aligned} W(\gamma J; \gamma' J') &= \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{2J+1} |(\gamma J \| \mathbf{D} \| \gamma' J')|^2, \\ dW(\gamma J; \gamma' J') &= W(\gamma J; \gamma' J') \frac{dO}{4\pi}. \end{aligned} \quad (31.18)$$

Таким образом, полное излучение атома при переходе $\gamma J \rightarrow \gamma' J'$ изотропно и неполяризовано. Этот результат имеет простой физический смысл. До тех пор, пока на атом не наложено внешнее поле, все направления в пространстве эквивалентны.

2. Силы осцилляторов переходов и силы линий. Введем понятие силы осциллятора $f(\gamma J; \gamma' J')$ перехода $\gamma J \rightarrow \gamma' J'$, определив эту безразмерную величину соотношением

$$\begin{aligned} -f(\gamma J; \gamma' J') &= \frac{2m}{3\hbar e^2} \frac{\omega_{\gamma J, \gamma' J'}}{2J+1} \sum_{MM'} |\langle \gamma JM | D | \gamma' J' M' \rangle|^2 = \\ &= \frac{2m}{3\hbar e^2} \frac{\omega_{\gamma J, \gamma' J'}}{2J+1} |(\gamma J \| D \| \gamma' J')|^2, \end{aligned} \quad (31.19)$$

где

$$\omega_{\gamma J, \gamma' J'} = \frac{1}{\hbar} (E_{\gamma J} - E_{\gamma' J'}).$$

Физический смысл этого понятия легче всего выяснить, сравнивая квантовомеханическое выражение для поляризуемости атома, усредненное по всем M -состояниям уровня γJ

$$\alpha(\gamma J) = -\frac{2}{3\hbar} \sum_{\gamma' J'} \frac{\omega_{\gamma J, \gamma' J'} |(\gamma J \| D \| \gamma' J')|^2}{(2J+1) [\omega_{\gamma J, \gamma' J'}^2 - \omega^2]} \quad (31.20)$$

с классической формулой для поляризуемости осциллятора частоты ω_0

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (31.21)$$

Если воспользоваться формулой (31.19), то (31.20) можно переписать в следующем виде:

$$\alpha(\gamma J) = \frac{e^2}{m} \sum_{\gamma' J'} \frac{f(\gamma J; \gamma' J')}{\omega_{\gamma J, \gamma' J'}^2 - \omega^2}. \quad (31.22)$$

Таким образом, поляризуемость атома равна сумме поляризуемостей атомных осцилляторов, в которой каждый осциллятор представлен с эффективной «силой» $f(\gamma' J'; \gamma J)$.

1) Согласно этому определению сила осциллятора положительна для поглощения.

2) Поляризуемость атома в состоянии n $\alpha(n)$ можно получить из соотношения $\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} (\Delta E_n) = -\alpha(n) \mathcal{E}$, где ΔE_n — сдвиг уровня в электрическом поле \mathcal{E} . Используя для этой величины выражение (28.70), имеем

$$\alpha(\gamma JM) = -\frac{2}{\hbar} \sum_{\gamma' J'}' \frac{\omega_{\gamma J, \gamma' J'} |\langle \gamma JM | D_z | \gamma' J' M \rangle|^2}{\omega_{\gamma J, \gamma' J'}^2 - \omega^2}.$$

Усреднение по M -состояниям уровня γJ сводится в согласии с (31.15) к замене $|\langle \gamma JM | D_z | \gamma' J' M \rangle|^2$ на $\frac{1}{3} |(\gamma J \| D \| \gamma' J')|^2$ и делению на $(2J+1)$.

Согласно (31.19) вероятность $W(\gamma J; \gamma' J')$ выражается следующим образом через силу осциллятора соответствующего перехода:

$$W(\gamma J; \gamma' J') = \frac{2\omega^2 e^2}{mc^3} |f(\gamma J; \gamma' J')| \quad (31.23)$$

(мы опускаем индексы $\gamma J; \gamma' J'$ у ω). Из (31.19) следует, что

$$(2J+1)f(\gamma J; \gamma' J') = -(2J'+1)f(\gamma' J'; \gamma J). \quad (31.24)$$

Силы осцилляторов переходов удобны тем, что они безразмерны и, кроме того, удовлетворяют важным правилам сумм (см. § 33). Сумму квадратов матричных элементов, входящую в (31.16) и (31.19), принято называть силой линии перехода и обозначать

$$S(\gamma J; \gamma' J') = S(\gamma' J'; \gamma J) = \sum_{MM'} |\langle \gamma JM | \mathbf{D} | \gamma' J' M' \rangle|^2 = \\ = |(\gamma J || \mathbf{D} || \gamma' J')|^2. \quad (31.25)$$

Вследствие своей симметрии относительно начального и конечного состояний силы линии являются очень удобной характеристикой перехода. Вероятность перехода и сила осциллятора перехода связаны с силой линии соотношениями

$$W(\gamma J; \gamma' J') = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{2J+1} S(\gamma J; \gamma' J'), \quad (31.26)$$

$$-f(\gamma J; \gamma' J') = \frac{2m}{3\hbar e^2} \frac{\omega_{\gamma J, \gamma' J'}}{2J+1} S(\gamma J; \gamma' J'). \quad (31.27)$$

Понятие силы линии и силы осциллятора можно определить и в общем случае перехода между любыми уровнями γ, γ' , вырожденными с кратностью g, g' :

$$\left. \begin{aligned} S(\gamma\gamma') &= S(\gamma'\gamma) = \sum_{a,b} |\langle a | \mathbf{D} | b \rangle|^2, \\ -f(\gamma\gamma') &= \frac{2m}{3\hbar e^2} \frac{\omega_{\gamma\gamma'}}{g(\gamma)} S(\gamma\gamma'), \end{aligned} \right\} \quad (31.28)$$

$$W(\gamma\gamma') = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{g} S(\gamma\gamma') = \frac{2\omega^2 e^2}{mc^3} |f(\gamma\gamma')|. \quad (31.29)$$

Рассмотрим в качестве примера переход между двумя термами γSL и $\gamma' SL'$, пренебрегая тонким расщеплением этих термов. В этом случае $g = [(2L+1)(2S+1)]^{-1}$, $g' = [(2L'+1)(2S'+1)]^{-1}$ и

$$S(\gamma SL; \gamma' SL') = \sum_{JJ'} \sum_{MM'} |\langle \gamma SLJM | \mathbf{D} | \gamma' SL' J' M' \rangle|^2 = \\ = \sum_{JJ'} S(\gamma SLJ; \gamma' SL' J'). \quad (31.30)$$

Таким образом, суммарная вероятность перехода $\gamma SL \rightarrow \gamma' SL'$ определяется формулой (31.29), в которую в качестве силы линии

надо подставить сумму сил линий всех компонент мультиплетта. Аналогичным образом если пренебречь электростатическим расщеплением, то суммарная вероятность перехода между уровнями, соответствующими каким-либо двум электронным конфигурациям $\gamma\gamma'$, также определяется формулой (31.29), причем

$$S(\gamma\gamma') = \sum_{\alpha\alpha'} \sum_{J J'} S(\alpha J; \alpha' J') = \sum_{\alpha\alpha'} S(\alpha\alpha'). \quad (31.31)$$

Здесь α, α' обозначает совокупность квантовых чисел, характеризующих термы конфигурации $\gamma\gamma'$. Свойства аддитивности (31.30), (31.31) также являются важной особенностью сил линии. Соответствующие соотношения между вероятностями переходов (или силами осцилляторов переходов) более сложны. Так, из (31.29), (31.30) следует

$$\left. \begin{aligned} W(\gamma SL; \gamma' SL') &= \\ &= \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_{J J'} (2J+1) W(\gamma SLJ; \gamma' SL' J'), \\ f(\gamma SL; \gamma' SL') &= \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_{J J'} (2J+1) f(\gamma J; \gamma' J'). \end{aligned} \right\} \quad (31.32)$$

Ниже в этом параграфе в качестве основной теоретической характеристики переходов всюду используются силы линий. Вероятность переходов, а также силы осцилляторов можно выразить через силы линий с помощью формул (31.26), (31.27) и (31.29).

Характеризовать переходы силами линий удобно также по той причине, что интенсивности линий пропорциональны силам линий. Действительно, интенсивность линий в спектре пропорциональна вероятности перехода и числу атомов, принимающих участие в излучении. Концентрация атомов на уровне γ в свою очередь пропорциональна статистическому весу этого уровня g . Поэтому

$$I \propto W \propto g |f| \propto S.$$

3. Приближение LS -связи. Относительные интенсивности компонент мультиплетта. В приближении LS -связи состояние атома характеризуется квантовыми числами $\gamma SLJM$, поэтому сила линии определяется выражением

$$S(\gamma SLJ; \gamma' S' L' J') = (\gamma SLJ \| D \| \gamma' S' L' J'). \quad (31.33)$$

Зависимость силы линии от J может быть найдена в явном виде. Поскольку оператор дипольного момента D коммутирует с S ,

$$\begin{aligned} &(\gamma SLJ \| D \| \gamma' S' L' J') = \\ &= (-1)^{S+1-L-J'} (\gamma L \| D \| \gamma' L') \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} W(LJL'J'; S1) \delta_{SS'}. \end{aligned} \quad (31.34)$$

Из этого соотношения, а также из условия треугольника $\Delta(LL'1)$ для W -коэффициента следуют правила отбора

$$\left. \begin{aligned} \Delta S &= 0, \\ \Delta L &= 0, \pm 1, L + L' \geq 1. \end{aligned} \right\} \quad (31.35)$$

Таким образом, в приближении LS -связи общие правила отбора (31.5), (31.7) дополняются условиями (31.35). В соответствии с (31.34)

$$\begin{aligned} S(\gamma SLJ; \gamma' SL'J') &= \\ &= (2J+1)(2J'+1) W^2(LJL'J'; S1) |(\gamma L \| D \| \gamma' L')|^2. \end{aligned} \quad (31.36)$$

Это выражение удобно преобразовать таким образом, чтобы сила линии (31.33) выражалась через суммарную силу линии мультиплетта

$$S(\gamma SL; \gamma' SL') = \sum_{J'} S(\gamma SLJ; \gamma' SL'J').$$

Согласно формулам (13.51), (13.55) коэффициенты $W(LJL'J'; S1)$ удовлетворяют следующему правилу сумм:

$$\sum_{J'} (2J'+1) W^2(LJL'J'; S1) = \frac{1}{2L+1}. \quad (31.37)$$

Кроме того,

$$\sum_{J'} (2J+1) = (2L+1)(2S+1)$$

(см. (5.1)). Поэтому

$$S(\gamma SL; \gamma' SL') = (2S+1) |(\gamma L \| D \| \gamma' L')|^2 \quad (31.38)$$

и

$$S(\gamma SLJ; \gamma' SL'J') = S(\gamma SL; \gamma' SL') Q(SLJ; SL'J'), \quad (31.39)$$

$$Q(SLJ; SL'J') = \frac{(2J+1)(2J'+1)}{2S+1} W^2(LJL'J'; S1). \quad (31.40)$$

Величинами $Q(SLJ; SL'J')$ определяются, очевидно, относительные интенсивности компонент мультиплетта, причем

$$\sum_{J'} Q(SLJ; SL'J') = \frac{2J+1}{(2L+1)(2S+1)}, \quad (31.41)$$

$$\sum_{J'} Q(SLJ; SL'J') = 1. \quad (31.42)$$

Коэффициенты W в (31.40) нетрудно вычислить с помощью формул, приводимых в § 13. Для удобства вычислений в таблице 75 дается сводка формул непосредственно для факторов Q . Как будет видно из дальнейшего, функции $Q(xyz; x'y'z')$ входят еще в ряд формул для сил линий. Этими же функциями определяются относительные интенсивности различных мультиплеттов.

Таблица 75

Сводка формул для факторов Q , определяющих относительные интенсивности компонент мультиплета

y'	z'	$Q(xy'z; xy'z') = Q(xy'z'; xyz)$
y	z	$\frac{\{y(y+1) + z(z+1) - x(x+1)\}^2 (2z+1)}{4y(y+1)(2y+1)z(z+1)(2x+1)}$
$y-1$	z	$\frac{(x+y+z+1)(y+z-x)(x+y-z)(x+z-y+1)(2z+1)}{4z(z+1)(2y-1)(2y+1)y(2x+1)}$
y	$z-1$	$\frac{(x+y+z+1)(y+z-x)(x+z-y)(y+x+1-z)}{4y(y+1)(2y+1)z(2x+1)}$
$y-1$	$z-1$	$\frac{(y+x+z)(y+x+z+1)(y+z-x-1)(y+z-x)}{4(2y-1)y(2y+1)z(2x+1)}$
$y+1$	$z-1$	$\frac{(x+z-y-1)(x+z-y)(x+y-z+1)(x+y-z+2)}{4(2y+1)(y+1)(2y+3)z(2x+1)}$

Анализ формул таблицы 75 показывает, что среди компонент мультиплета наиболее интенсивны те, для которых изменение J и L одинаково. Такие линии называются главными. Наибольшим значениям J начального уровня соответствуют наиболее интенсивные главные линии. С уменьшением J интенсивности главных линий убывают. Остальные компоненты мультиплета называются спутниками. В соответствии с их интенсивностями спутники в свою очередь подразделяются на спутники первого порядка ($\Delta J = 0$, $\Delta L = \pm 1$) и спутники второго порядка ($\Delta J = 1$, $\Delta L = -1$ или $\Delta J = -1$, $\Delta L = +1$). Спутники второго порядка, для которых J и L меняются в противоположных направлениях, наиболее малоинтенсивны. Из (31.39), (31.41) следует, что $\sum_{J'} S(\gamma J; \gamma' J') \propto (2J+1)$, а $\sum_{J'} W(\gamma J; \gamma' J')$ не зависит от J .

Таким образом, суммарная вероятность всех переходов (а также сумма сил осцилляторов) в пределах данного мультиплета, берущих начало с уровня γJ , не зависит от J , а сумма сил линий пропорциональна $(2J+1)$. Поэтому в тех случаях, когда относительная концентрация атомов на уровнях J_1 , J_2 определяется отношением статистических весов этих уровней,

$$N_1 : N_2 = (2J_1 + 1) : (2J_2 + 1)$$

(это имеет место, например, при больцмановском распределении с температурой $kT \gg \Delta E_{J_1, J_2}$, см. раздел 7 § 30), можно сформулировать следующее правило для относительных интенсивностей компонент мультиплета.

Сумма интенсивностей всех линий мультиплета, имеющих один и тот же начальный уровень, пропорциональна статистическому весу данного уровня.

Можно показать, что имеет место аналогичное правило и для всех линий мультиплета, имеющих один и тот же конечный уровень, поскольку все использованные при выводе этого правила формулы симметричны относительно перестановки начального и конечного состояний.

Сумма интенсивностей всех линий мультиплета, имеющих один и тот же конечный уровень, пропорциональна статистическому весу этого уровня.

Сформулированные правила в ряде случаев позволяют определить относительные интенсивности компонент мультиплета, не прибегая к формулам таблицы 75.

Найдем, далее, суммарную вероятность всех переходов в пределах данного мультиплета $W(\gamma SL; \gamma' SL')$. Предположим, что все состояния, относящиеся к терму γSL , заселены с одинаковой вероятностью, равной $[(2L+1)(2S+1)]^{-1}$. Тогда вероятность найти атом на уровне J равна $(2J+1)[(2L+1)(2S+1)]^{-1}$ и

$$\begin{aligned} W(\gamma SL; \gamma' SL') &= \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_{JJ'} (2J+1) W(JJ') = \\ &= \frac{4}{3hc^3} \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_{JJ'} \omega_{JJ'}^3 S(JJ'). \end{aligned}$$

Если пренебречь различием в частотах разных компонент мультиплета и положить $\omega_{JJ'} = \omega_0$, то эта вероятность оказывается такой же, как и в отсутствие тонкого расщепления, и определяется силой линии $S(\gamma SL; \gamma' SL')$.

4. Один электрон вне заполненных оболочек. В этом случае квантовые числа SLJ совпадают с квантовыми числами slj валентного электрона, поэтому формулы (31.36), (31.40) дают

$$S(nlj; n'l'j') = 2Q \left(\frac{1}{2} lj; \frac{1}{2} l'j' \right) |(nl||D||n'l')|^2.$$

Так как $D = -er = -ern$, где n — единичный вектор, направленный по r , то

$$(nl||D||n'l') = -e \int R_{nl} R_{n'l'} r r^2 dr (l||n||l'). \quad (31.43)$$

Вводя обозначение

$$R_{n'l'}^{nl} = \int R_{nl} R_{n'l'} r r^2 dr \quad (31.44)$$

и используя (14.34), получаем

$$S(nlj; n'l'j') = 2Q \left(\frac{1}{2} lj; \frac{1}{2} l'j' \right) l_{\max} (eR_{n'l'}^{nl})^2, \quad (31.45)$$

$$\left. \begin{aligned} -f(nlj; n'l'j') &= \frac{4m}{3\hbar} \frac{\omega}{2j+1} Q \left(\frac{1}{2} lj; \frac{1}{2} l'j' \right) l_{\max} (R_{n'l'}^{nl})^2, \\ Q \left(\frac{1}{2} lj; \frac{1}{2} l'j' \right) &= \frac{1}{2} (2j+1)(2j'+1) W^2 \left(lj'l'j'; \frac{1}{2} 1 \right). \end{aligned} \right\} \quad (31.46)$$

В соответствии с (31.42) суммарная сила линии и суммарная сила осциллятора мультиплета равны

$$\left. \begin{aligned} S(nl; n'l') &= 2l_{\max} (eR_{n'l'}^{nl})^2, \\ -f(nl; n'l') &= \frac{2m\omega}{3\hbar} \frac{l_{\max}}{2l+1} (R_{n'l'}^{nl})^2. \end{aligned} \right\} \quad (31.47)$$

Этими величинами определяется, очевидно, полная интенсивность всех компонент мультиплета, если пренебречь небольшим отличием в частотах $\omega_{jj'}$. В этом приближении спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению линии $nl \rightarrow n'l'$ на ряд $nlj \rightarrow n'l'j'$ компонент, но не сказывается на полной интенсивности перехода.

5. Приближение генеалогической схемы. В приближении генеалогической схемы сила линии в соответствии с (31.38), (31.39) выражается через приведенный матричный элемент

$$(\alpha S_1 L_1, ISL \| D \| \alpha S_1 L_1, I' S L') = (\alpha S_1 L_1, I_N S L \| D_N \| \alpha S_1 L_1, I'_N S L').$$

Квантовые числа $\alpha S_1 L_1$ характеризуют терм исходного иона. Переходы возможны только без изменения состояния исходного иона. Оператор D_N коммутирует с L_1 , поэтому

$$\begin{aligned} (\alpha S_1 L_1, I_N S L \| D_N \| \alpha S_1 L_1, I'_N S L') &= \\ &= (-1)^{L_1+1-l-l'} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} W(IL'l'; L_1 1) (I_N \| D_N \| I'_N). \end{aligned}$$

Отсюда, а также из (31.38)–(31.40) и (31.43) следует

$$\begin{aligned} S(\gamma J; \gamma' J') &= \\ &= (2S+1)(2L_1+1) Q(SLJ; SL'J') Q(L_1 I L; L_1 I' L') l_{\max} (eR_{\gamma'}^{\gamma})^2, \end{aligned} \quad (31.48)$$

причем $Q(L_1 I L; L_1 I' L')$ определяется формулой (31.40), в которой надо сделать замену $S \rightarrow L_1$, $L \rightarrow l$, $J \rightarrow L$. При вычислениях можно использовать также таблицу 75.

В обозначении радиального интеграла $R_{\gamma'}^{\gamma}$ в формуле (31.48) учитывается то обстоятельство, что в общем случае (в частности, в приближении самосогласованного поля Фока (§ 21)) одноэлектронные радиальные функции зависят не только от квантовых чисел nl , $n'l'$, но и от всех остальных квантовых чисел наборов γ , γ' .

Как будет видно из дальнейшего, силу линии перехода S всегда можно представить в виде произведения $(eR_{\gamma}^{\gamma'})^2$ на множитель s , не зависящий от вида радиальных функций

$$S(\gamma\gamma') = s(\gamma\gamma')(eR_{\gamma}^{\gamma'})^2. \quad (31.49)$$

Всюду ниже, как правило, будут приводиться формулы только для фактора $s(\gamma\gamma')$.

Просуммировав (31.48) по всем переходам $J \rightarrow J'$ в пределах данного мультиплета, получаем силу линии этого мультиплета

$$s(\alpha S_1 L_1, l S L; \alpha S_1 L_1, l' S L') = \\ = (2S + 1)(2L_1 + 1) Q(L_1 l L; L_1 l' L') l_{\max}. \quad (31.50)$$

Суммирование по LL' , также выполняемое с помощью (31.42), дает силу линии супермультиплета¹⁾

$$s(\alpha S_1 L_1 l S; \alpha S_1 L_1 l' S) = (2S + 1)(2L_1 + 1) l_{\max}. \quad (31.51)$$

Наконец, суммируя (31.50) по всем термам конфигураций I, II, получаем силу линии $S(I II)$ совокупности переходов $I \rightarrow II$, порождаемых одноэлектронным переходом $nl \rightarrow n'l'$.

Из (31.41) следует

$$\sum_{\alpha S_1 L_1 S L L'} (2S + 1)(2L_1 + 1) Q(L_1 l L; L_1 l' L') = \\ = \sum_{\alpha S_1 L_1 S L} (2S + 1)(2L_1 + 1) \sum_{L'} Q(L_1 l L; L_1 l' L') = \\ = \frac{1}{2l+1} \sum_{\alpha S_1 L_1 S L} (2S + 1)(2L + 1) = \frac{g_1}{2l+1}, \quad (31.52)$$

где g_1 — статистический вес конфигурации I. Поэтому

$$s(I, II) = g_1 \frac{l_{\max}}{2l+1}. \quad (31.53)$$

Нетрудно написать также соответствующие выражения и для сил осцилляторов переходов (см. (31.28)). Эти силы осцилляторов имеет смысл вводить только в случае малости и спин-орбитального, и электростатического расщепления, когда расстояния между термами рассматриваемых конфигураций невелики. В этом приближении суммарная сила осциллятора совокупности переходов $\alpha S_1 L_1 l S L J \rightarrow \alpha S_1 L_1 l' S L' J'$ та же, что и сила осциллятора одноэлектронного перехода $nl \rightarrow n'l'$, вычисленная без учета электростатического

¹⁾ Напомним, что под супермультиплетом понимаются все переходы между термами одной мультиплетности $\alpha S_1 L_1 l S L$ и $\alpha S_1 L_1 l' S L'$, а под совокупностью переходов — все переходы между термами двух электронных конфигураций.

взаимодействия электронов и спин-орбитального взаимодействия. Поскольку $\sum_{L'} Q(L_1 L; L_1' L') \propto (2L+1)$, сумма сил линий (31.50) по L' пропорциональна $(2L+1)(2S+1)$, точно так же сумма сил линий (31.50) по L пропорциональна $(2L'+1)(2S+1)$. Это позволяет сформулировать правило для относительных интенсивностей различных мультиплетов $SL \rightarrow SL'$ того же типа, что и правило относительных интенсивностей компонент мультиплетта.

Сумма интенсивностей мультиплетов, берущих начало с терма SL , пропорциональна статистическому весу этого терма $(2L+1)(2S+1)$. Сумма интенсивностей мультиплетов, оканчивающихся на терме SL' , пропорциональна статистическому весу этого терма $(2L'+1)(2S+1)$. Еще одно правило можно сформулировать для относительных интенсивностей различных супермультиплетов. Согласно (31.51) полная интенсивность супермультиплетта пропорциональна $(2S+1)$.

6. Эквивалентные электроны. К переходам, в которых участвует один из электронов группы l^N , формулы предыдущего раздела неприменимы. Эти переходы надо рассмотреть отдельно. Достаточно разобрать два случая: переходы $l^N \rightarrow l^{N-1} l'$ и переходы $l^N l' P \rightarrow l^{N-1} l' P+1$, так как все остальные возможные переходы нетрудно свести к этим двум. В первом случае из общей формулы (16.21) для матричных элементов симметричного оператора F следует

$$\begin{aligned} & (l^N \gamma SL \| D \| l^{N-1} [\gamma_1 S_1 L_1] l' SL') = \\ & = \sqrt{N} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL} (\gamma_1 S_1 L_1, l_N SL \| D_N \| \gamma_1 S_1 L_1, l' SL'). \end{aligned} \quad (31.54)$$

Это выражение отличается от (31.48) лишь множителем $\sqrt{N} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL}$, поэтому силу линии перехода можно получить, умножив правую часть (31.49) на $N | G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL} |^2$. Таким образом, для перехода $l^N \rightarrow l^{N-1} l' s(\gamma J; \gamma' J') =$

$$= N | G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL} |^2 (2S+1) (2L_1+1) Q(SLJ; SL' J') Q(L_1 L; L_1' L') l_{\max}. \quad (31.55)$$

В частном случае двух эквивалентных электронов $N=2$ для разрешенных термов SL конфигурации l^2 $G_{\frac{1}{2} l}^{SL} = 1$ (см. § 15), поэтому сила осциллятора перехода $l^2 SLJ \rightarrow l' SLJ$ в два раза больше, чем для перехода $n_1 l n l SLJ \rightarrow n_1 l n' l' SL' J'$.

Просуммировав (31.55) по J, J' , легко получить силу линии мультиплетта

$$\begin{aligned} & s(l^N \gamma SL; l^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1 l' SL') = \\ & = N | G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL} |^2 (2S+1) (2L_1+1) Q(L_1 L; L_1' L') l_{\max}. \end{aligned} \quad (31.56)$$

Это выражение является естественным обобщением (31.50). В отличие от (31.50) интенсивности мультиплетов $L \rightarrow L'$ в данном случае

пропорциональны $|G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL}|^2 Q(L_1 l L; L_1 l' L')$. Поскольку дополнительный множитель $|G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL}|^2$ не зависит от L' , суммирование (31.56) по L' выполняется так же, как и суммирование (31.50) — $\sum_{L'} |G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL}|^2 Q(L_1 l L; L_1 l' L') \propto |G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL}|^2 (2L+1)$. Таким образом, сумма интенсивностей мультиплетов, берущих начало с терма SL , пропорциональна $|G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL}|^2 (2L+1)(2S+1)$.

Просуммировать (31.56) по L так же просто, как и (31.50), нельзя. По этой причине сформулировать правило для суммы интенсивностей мультиплетов, оканчивающихся на данном терме, не представляется возможным.

Просуммируем (31.56) по всем термам конфигураций l^N и $l^{N-1}l'$

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma SL \gamma_1 S_1 L_1} |G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL}|^2 (2S+1)(2L_1+1) \sum_{L'} Q(L_1 l L; L_1 l' L') &= \\ = \sum_{\gamma SL \gamma_1 S_1 L_1} |G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL}|^2 \frac{(2S+1)(2L+1)}{2l+1}. \end{aligned} \quad (31.57)$$

Поскольку генеалогические коэффициенты удовлетворяют условию

$$\sum_{\gamma_1 S_1 L_1} |G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma SL}|^2 = 1 \quad (31.58)$$

(см. § 15), сумма (31.57) равна $\frac{g(l^N)}{2l+1}$, где $g(l^N)$ — статистический вес конфигурации l^N . Поэтому

$$\left. \begin{aligned} s(l^N; l^{N-1}l') &= Ng(l^N) \frac{l_{\max}}{2l+1}, \\ -f(l^N; l^{N-1}l') &= \frac{2m\omega}{3\hbar} N \frac{l_{\max}}{2l+1} (R_{n' l'}^{nl})^2. \end{aligned} \right\} \quad (31.59)$$

Выражение (31.59) отличается от (31.53) множителем N . Таким образом, суммарная сила осциллятора совокупности переходов $l^N \rightarrow l^{N-1}l'$ в N раз больше силы осциллятора одноэлектронного перехода $l \rightarrow l'$.

Перейдем к переходу $l^N[\gamma_1 S_1 L_1], l'^p[\gamma_2 S_2 L_2] SL \rightarrow l^{N-1}[\gamma_1' S_1' L_1'], l'^{p+1}[\gamma_2' S_2' L_2'] SL'$. Общее выражение для матричного элемента симметричного оператора F , соответствующего переходу такого типа, также было получено в § 16 — формула (16.24). Согласно этой формуле

$$\begin{aligned} (l^N[\gamma_1 S_1 L_1], l'^p[\gamma_2 S_2 L_2] SL \| D \| l^{N-1}[\gamma_1' S_1' L_1'] l'^{p+1}[\gamma_2' S_2' L_2'] SL') = \\ = (-1)^{L_2 + S_2 + L_2' + S_2' - l' - \frac{1}{2}} \sqrt{N(p+1)} G_{\gamma_1' S_1' L_1'}^{\gamma_1 S_1 L_1} \cdot G_{\gamma_2' S_2' L_2'}^{\gamma_2 S_2 L_2} \times \\ \times (\gamma_1' S_1' L_1' l_N [S_1 L_1], l'^p[\gamma_2 S_2 L_2] SL \| D_N \| \gamma_1' S_1' L_1', \\ l_N l'^p[\gamma_2 S_2 L_2] S_2' L_2' SL'). \end{aligned} \quad (31.60)$$

Поменяем в правой части приведенного матричного элемента в (31.60) схему сложения моментов

$$S'_1 L'_1, l' S_2 L_2 [S'_2 L'_2] S L' \rightarrow S'_1 L'_1 l' [S_3 L_3] S_2 L_2 S L'$$

Это осуществляется с помощью формулы (12.39)

$$\begin{aligned} & (\gamma'_1 S'_1 L'_1 l'_N [S_1 L_1], l''^p [\gamma_2 S_2 L_2] S L \| D_N \| \gamma'_1 S'_1 L'_1, l'_N l''^p [\gamma_2 S_2 L_2] S'_2 L'_2 S L') = \\ & = \sum_{L_3 S_3} \sqrt{(2S'_2 + 1)(2S_3 + 1)(2L'_2 + 1)(2L_3 + 1)} W\left(S'_1 \frac{1}{2} S S_2; S_3 S'_2\right) \times \\ & \quad \times W(L'_1 l' L' L_2; L_3 L'_2) (\gamma'_1 S'_1 L'_1 l'_N [S_1 L_1], l''^p [\gamma_2 S_2 L_2] \\ & \quad S L \| D_N \| \gamma'_1 S'_1 L'_1 l'_N [S_3 L_3], l''^p [\gamma_2 S_2 L_2] S L'). \end{aligned}$$

После этого преобразования при вычислении приведенного матричного элемента D_N можно воспользоваться общими методами § 14

$$\begin{aligned} & (S'_1 L'_1 l'_N [S_1 L_1] S_2 L_2 S L \| D_N \| S'_1 L'_1 l'_N [S_3 L_3] S_2 L_2 S L') = \\ & = (L'_1 l'_N [L_1] L_2 L \| D_N \| L'_1 l'_N [L_3] L_2 L') = \\ & = (-1)^{L_2 + 1 - L_3 - L} \sqrt{(2L + 1)(2L' + 1)} W(L_1 L L_3 L'; L_2 1) \times \\ & \quad \times (-1)^{L'_1 + 1 - l' - L_3} \sqrt{(2L_1 + 1)(2L_3 + 1)} W(l L_1 l' L_3; L'_1 1) (l \| D \| l'). \end{aligned}$$

Собирая все эти результаты вместе и учитывая, что переходы возможны только при условии $S_3 = S_1$, получаем для квадрата модуля приведенного матричного элемента (31.60) следующее выражение:

$$\begin{aligned} & N(p + 1) \left| G_{\gamma'_1 S'_1 L'_1}^{\gamma'_1 S'_1 L'_1} \right|^2 \left| G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma'_2 S'_2 L'_2} \right|^2 (2S'_2 + 1)(2L'_2 + 1)(2L + 1)(2L' + 1) \times \\ & \quad \times (2L_1 + 1)(2S_1 + 1) W^2\left(S'_1 \frac{1}{2} S S_2; S_1 S'_2\right) |l \| D \| l'|^2 \times \\ & \quad \times \left| \sum_{L_3} (2L_3 + 1) W(L'_1 l' L' L_2; L_3 L'_2) W(L_1 L L_3 L'; L_2 1) W(l L_1 l' L_3; L'_1 1) \right|^2. \end{aligned}$$

Сумму по L_3 можно выразить через $9j$ -символ, который мы обозначим через X

$$\sum_{L_3} \begin{Bmatrix} l' & 1 & l \\ L_2 & L & L_1 \\ L'_2 & L' & L'_1 \end{Bmatrix} = X. \quad (31.61)$$

Поэтому окончательно

$$S(\gamma J; \gamma' J') = S(\alpha SL; \alpha' SL') Q(SLJ; SL' J'), \quad (31.62)$$

$$\begin{aligned} s(\alpha SL; \alpha' SL') = N(p+1) & \left| G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma_1 S_1 L_1'} \right|^2 \left| G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_2 S_2 L_2'} \right|^2 (2S+1)(2L+1) \times \\ & \times (2S_1+1)(2L_1+1)(2S_2'+1)(2L_2'+1)(2L'+1) \times \\ & \times W^2 \left(S_1' \frac{1}{2} SS_2; S_1 S_2' \right) X^2 l_{\max}^{-1}. \end{aligned} \quad (31.63)$$

Силы линий (31.63) нетрудно просуммировать по LL' . Используя правило сумм для $9j$ -символов (13.78), получаем

$$\sum_{LL'} (2L+1)(2L'+1) X^2 = \frac{1}{(2l+1)(2l'+1)}$$

и

$$\begin{aligned} s(\alpha S; \alpha' S) = N(p+1) & \left| G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma_1 S_1 L_1'} \right|^2 \left| G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_2 S_2 L_2'} \right|^2 (2S+1)(2S_1+1)(2L_1+1) \times \\ & \times (2S_2'+1)(2L_2'+1) W^2 \left(S_1' \frac{1}{2} SS_2; S_1 S_2' \right) \frac{l_{\max}}{(2l+1)(2l'+1)}. \end{aligned} \quad (31.64)$$

Этим выражением определяются силы линий супермультиплетов. Просуммируем, далее, (31.64) по S . Поскольку

$$\sum_S (2S+1) W^2 \left(S_1' \frac{1}{2} SS_2; S_1 S_2' \right) = \sum_S (2S+1) W^2 \left(S_1' S \frac{1}{2} S_2; S_2' S_1 \right) = \frac{1}{2},$$

получаем

$$\begin{aligned} s(l^N [\gamma_1 S_1 L_1], l'^p [\gamma_2 S_2 L_2]; l^{N-1} [\gamma_1' S_1' L_1'] l'^{p+1} [\gamma_2' S_2' L_2']) = \\ = N(p+1) \left| G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma_1 S_1 L_1'} \right|^2 \left| G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_2 S_2 L_2'} \right|^2 \frac{1}{2} (2S_1+1)(2L_1+1) \times \\ \times (2S_2'+1)(2L_2'+1) \frac{l_{\max}}{(2l+1)(2l'+1)}. \end{aligned} \quad (31.65)$$

1) При $p=0$ формула (31.63), как это и должно быть, совпадает с (31.56). В этом случае $L_2=S_2=0$, $S_1=S$, $L_1=L$, $S_2'=\frac{1}{2}$, $L_2'=l'$, поэтому

$$X^2 = W^2(l l' L'; L_1' 1) \frac{1}{(2L+1)(2l'+1)}, \quad W^2 \left(S_1' \frac{1}{2} S_0; S \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2(2S+1)}$$

и

$$\begin{aligned} s = N \left| G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma_1 S_1 L_1'} \right|^2 (2S+1)(2L+1)(2L'+1) W^2(l l' L'; L_1' 1) l_{\max} = \\ = N \left| G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma_1 S_1 L_1'} \right|^2 (2S+1)(2L_1'+1) Q(L_1' l L; L_1' l' L') l_{\max} \end{aligned}$$

Поскольку

$$\sum_{\gamma_1 S_1 L_1} \left| G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma_1 S_1 L_1} \right|^2 = 1, \quad \sum_{\gamma_2 S_2 L_2} \left| G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_2 S_2 L_2} \right|^2 = 1,$$

суммирование (31.65) по термам конфигурации l^{N-1} и l'^p дает

$$s(l^N [\gamma_1 S_1 L_1] l'^p; l^{N-1} l'^{p+1} [\gamma_2 S_2 L_2]) = N(p+1) \times \\ \times \frac{1}{2} (2S_1 + 1)(2L_1 + 1)(2S_2' + 1)(2L_2' + 1) \frac{l_{\max}}{(2l+1)(2l'+1)}. \quad (31.66)$$

В некоторых случаях могут понадобиться суммы сил линий (31.65) только по термам конфигурации l^{N-1} , или только по термам конфигурации l'^p . Эти суммы, очевидно, вычисляются так же просто, как и (31.66), поэтому мы не будем приводить соответствующих формул.

Далее,

$$\sum_{\gamma_1 S_1 L_1} (2S_1 + 1)(2L_1 + 1) = g(l^N), \quad \sum_{\gamma_2 S_2 L_2} (2S_2' + 1)(2L_2' + 1) = g(l'^{p+1}),$$

где $g(l^N)$, $g(l'^{p+1})$ — статистические веса конфигураций l^N и l'^{p+1} , поэтому окончательно

$$s(l^N l'^p; l^{N-1} l'^{p+1}) = \frac{N(p+1)}{2} g(l^N) g(l'^{p+1}) \frac{l_{\max}}{(2l+1)(2l'+1)}, \quad (31.67)$$

$$-f(l^N l'^p; l^{N-1} l'^{p+1}) = \\ = \frac{2m\omega}{3\hbar} \frac{N(p+1)}{2} \frac{g(l'^{p+1})}{g(l'^p)} \frac{l_{\max}}{(2l+1)(2l'+1)} (R_{n'l'})^2. \quad (31.68)$$

Статистический вес конфигурации l^n равен числу возможных сочетаний по n из $2(2l+1)$. Отсюда следует, что

$$\left. \begin{aligned} \frac{g(l'^{p+1})}{g(l'^p)} &= \frac{4l'+3-p-1}{p+1}, \\ -f(l^N l'^p; l^{N-1} l'^{p+1}) &= \frac{2m\omega}{3\hbar} \frac{N}{2} (4l'+2-p) \frac{l_{\max}}{(2l+1)(2l'+1)}. \end{aligned} \right\} \quad (31.69)$$

При $p=0$ формулы (31.67) — (31.69) совпадают с (31.59).

Формула (31.63) для силы линии мультиплетта значительно упрощается в специальном случае переходов $p^N s \rightarrow p^{N-1} s^2$, представляющих большой практический интерес. Для таких переходов

$$p=1, \quad L_1=L, \quad l'=0, \quad S_2=\frac{1}{2}, \quad L_2=0, \quad S_1=S, \quad L_1=L', \quad S_2'=0, \quad L_2'=0,$$

$$l_{\max}=1, \quad G_{\gamma_2 S_2 L_2}^{\gamma_2 S_2 L_2}=1, \quad X^2 = \frac{1}{3} \frac{1}{(2L+1)(2L'+1)}, \\ W^2 \left(S \frac{1}{2} S \frac{1}{2}; S_1, 0 \right) = \frac{1}{2(2S+1)},$$

$$s \left(p^N [S_1, L], s \left[\frac{1}{2} 0 \right] SL; p^{N-1} [SL'] s^2 [00] SL' \right) = \\ = N |G_{SL'}^{S_1 L}|^2 \frac{(2S_1 + 1)(2L + 1)}{3}. \quad (31.70)$$

Полученные выше формулы легко обобщить на переходы между более сложными конфигурациями. Рассмотрим в качестве примера переход

$$I^N [\gamma_1 S_1 L_1] I''^k [\gamma_0 S_0 L_0] SL \rightarrow I^{N-1} [\gamma_1 S_1 L_1] I' S_1 L_1', I''^k [\gamma_0 S_0 L_0] SL'.$$

Приведенный матричный элемент D для такого перехода нетрудно выразить через приведенный матричный элемент

$$(I^N \gamma_1 S_1 L_1 \| D \| I^{N-1} [\gamma_1 S_1 L_1] I' S_1 L_1'),$$

уже рассмотренный выше. Действительно,

$$\begin{aligned} (I^N [\gamma_1 S_1 L_1] I''^k [\gamma_0 S_0 L_0] SL \| D \| I^{N-1} [\gamma_1 S_1 L_1] I' S_1 L_1', I''^k [\gamma_0 S_0 L_0] SL') = \\ = \sqrt{N} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma_1 S_1 L_1'} (I^{N-1} [\gamma_1 S_1 L_1] I_N S_1 L_1' I''^k [\gamma_0 S_0 L_0] SL \| D_N \| I^{N-1} [\gamma_1 S_1 L_1] I_N' S_1 L_1' I''^k [\gamma_0 S_0 L_0] SL') = \\ = \sqrt{N} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma_1 S_1 L_1'} (-1)^{L_0+1-L_1-L_1'} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} W(L_1 L L_1' L'; L_0, 1) \times \\ \times (I^{N-1} [\gamma_1 S_1 L_1] I_N S_1 L_1 \| D_N \| I^{N-1} [\gamma_1 S_1 L_1] I_N' S_1 L_1') = \\ = \sqrt{N} G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma_1 S_1 L_1'} (-1)^{L_0+1-L_1-L_1'} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} W(L_1 L L_1' L'; L_0, 1) \times \\ \times (-1)^{L_1+1-L-L_1'} \sqrt{(2L_1+1)(2L_1'+1)} W(IL_1 L' L_1'; L_1, 1) (I \| D \| I'). \end{aligned}$$

Таким образом, все отличие рассматриваемого перехода от перехода $I^N SL \rightarrow I^{N-1} [\gamma_1 S_1 L_1] I' SL'$ состоит в том, что в выражении для силы линии $S(\gamma J; \gamma' J')$ множитель

$$W^2(IL' L'; L_1, 1)$$

заменяется на

$$(2L_1 + 1)(2L_1' + 1) W^2(IL_1 L' L_1'; L_1, 1) W^2(L_1 L L_1' L'; L_0, 1).$$

Точно так же не представляет труда сведение других возможных переходов к двум, рассмотренным выше¹⁾. Таким образом, приводимыми выше формулами охватываются практически все возможные случаи радиационных переходов, в которых участвуют эквивалентные электроны. В частности, с помощью этих формул нетрудно получить

¹⁾ Ряд случаев такого типа рассмотрен в работах F. Röhrlich, *Astrophis. J.* **129**, стр. 441, 449 (1959).

выражение для сил осцилляторов переходов, представленных в таблицах Гольдберга, а также для целого ряда переходов того же типа, не включенных в эти таблицы¹⁾.

7. JJ -связь. Используя генеалогическую схему, будем характеризовать состояния атома квантовыми числами $\alpha J_1 j J M$, где J_1 — полный момент исходного иона, j — полный момент оптического электрона и J — полный момент атома.

Сила линии перехода $\alpha J_1 j J \rightarrow \alpha J_1 j' J'$ согласно (31.28) определяется следующим выражением:

$$S(\gamma J; \gamma' J') = \sum_{MM'} |\langle \alpha J_1 j J M | \mathbf{D} | \alpha J_1 j' J' M' \rangle|^2 = |(J_1 j J \| D \| J_1 j' J')|^2. \quad (31.71)$$

Приведенный матричный элемент D в (31.71) вычисляется теми же методами, что и в случае LS -связи

$$\begin{aligned} (J_1 j J \| D \| J_1 j' J') &= \\ &= (-1)^{J_1+1-l-j'} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} W(j j' J'; J_1 1) (j \| D \| j'), \\ (j \| D \| j') &= (s l j \| D \| s l' j') = \\ &= (-1)^{\frac{1}{2}+1-l-j'} \sqrt{(2j+1)(2j'+1)} W(l j l' j'; \frac{1}{2} 1) (l \| D \| l'). \end{aligned}$$

Поэтому

$$\begin{aligned} s(\gamma J; \gamma' J') &= (2J+1)(2J'+1) W^2(j j' J'; J_1 1) (2j+1)(2j'+1) \times \\ &\quad \times W^2(l j l' j'; \frac{1}{2} 1) I_{\max} = \\ &= 2(2J_1+1) Q(J_1 j J; J_1 j' J') Q\left(\frac{1}{2} l j; \frac{1}{2} l' j'\right) I_{\max}. \quad (31.72) \end{aligned}$$

Это выражение имеет ту же структуру, что и соответствующие формулы приближения LS -связи. Так,

$$\sum_j S(\gamma J; \gamma' J') \propto (2J'+1), \quad \sum_{j'} S(\gamma J; \gamma' J') \propto (2J+1).$$

Отсюда следует, что относительные интенсивности переходов $\alpha J_1 j J \rightarrow \alpha J_1 j' J'$ подчиняются правилу, аналогичному тому, которое имело место при LS -связи.

Сумма интенсивностей линий, имеющих один и тот же начальный уровень J (или один и тот же конечный уровень J'), пропорциональна статистическому весу этого уровня $2J+1$ или $(2J'+1)$. Факторы $Q(J_1 j J; J_1 j' J')$, которыми определяется зависимость от JJ' , а также $Q\left(\frac{1}{2} l j; \frac{1}{2} l' j'\right)$, можно найти с помощью таблицы 75.

¹⁾ L. Goldberg, *Astrophis. J.* **82**, 1, 1935; D. H. Menzel, L. Goldberg, *Astrophis. J.* **84**, 1, 1936.

Суммируя (31.72) по JJ' , можно определить силу линии «мультиплета» $J_1 j \rightarrow J_1 j'$

$$s(\alpha J_1 j; \alpha J_1 j') = 2(2J_1 + 1) Q\left(\frac{1}{2} l j; \frac{1}{2} l' j'\right) l_{\max}. \quad (31.73)$$

Найдем также суммарную силу линии всех переходов между рассматриваемыми конфигурациями I, II. Аналогично тому, как это было сделано при вычислении (31.53),

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\alpha J_1 j j'} 2(2J_1 + 1) Q\left(\frac{1}{2} l j; \frac{1}{2} l' j'\right) &= \\ &= \sum_{\alpha J_1 j} 2(2J_1 + 1) \sum_{j'} Q\left(\frac{1}{2} l j; \frac{1}{2} l' j'\right) = \\ &= \frac{1}{2l+1} \sum_{\alpha J_1 j} (2J_1 + 1) (2j + 1) = \frac{g_I}{2l+1}, \\ s(I, II) &= g_I \frac{l_{\max}}{2l+1}. \end{aligned} \right\} \quad (31.74)$$

Таким образом, так же как и в случае LS -связи, сила линии $S(I, II)$ определяется той же формулой, что и для одного электрона вне заполненных оболочек. При вычислении сил линий переходов $j^n \rightarrow j^{n-1} j'$; $j^n j^p \rightarrow j^{n-1} j'^p + 1$ и т. д. можно использовать те же методы, что и в предыдущем разделе. Мы не будем проводить эти вычисления, так как они не содержат каких-либо новых моментов.

Отметим в заключение, что в случае jj -связи к общим правилам отбора (31.5), (31.7) добавляется условие

$$\Delta j = 0, \pm 1, \quad j + j' \geq 1.$$

8. Относительные интенсивности зеемановских и штарковских компонент линий. При исследовании зеемановского расщепления спектральных линий наблюдения обычно ведутся по двум направлениям распространения света — вдоль поля (по оси z) и перпендикулярно к полю (по оси x). В первом случае вектор \mathbf{k} направлен по оси z , а векторы поляризации $\mathbf{e}_{\rho\mathbf{k}}$ лежат в плоскости x, y . В качестве двух независимых направлений поляризации $\rho = 1, 2$ можно выбрать направления x и y . При этом из (31.1) получаем

$$dW = dW_1 + dW_2 \infty \{ |\langle \gamma JM | D_x | \gamma' J' M' \rangle|^2 + |\langle \gamma JM | D_y | \gamma' J' M' \rangle|^2 \} dO$$

или

$$dW \infty \sum_{q=\pm 1} |\langle \gamma JM | D_y | \gamma' J' M' \rangle|^2. \quad (31.75)$$

Таким образом, вдоль оси z распространяется свет с правокруговой (переходы $\Delta M = 1$) и левокруговой (переходы $\Delta M = -1$) поляризацией. Интенсивности соответствующих компонент линии, которые принято называть σ -компонентами, согласно (31.4) пропорциональны квадратам

3j-символов

$$\begin{aligned} \Delta M = 1 \quad dW &\propto \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 1 & M-1 \end{pmatrix}^2 dO, \\ \Delta M = -1 \quad dW &\propto \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & -1 & M+1 \end{pmatrix}^2 dO. \end{aligned} \quad (31.76)$$

При поперечном наблюдении (по оси x) векторы поляризации $e_{p,k}$ лежат в плоскости yz . Выбирая в качестве двух независимых направлений поляризации направления y, z , получаем

$$dW = dW_1 + dW_2 \propto \{ |\langle \chi JM | D_z | \chi' J' M' \rangle|^2 + |\langle \chi JM | D_y | \chi' J' M' \rangle|^2 \} dO$$

или

$$dW \propto \{ |\langle \chi JM | D_0 | \chi' J' M' \rangle|^2 + \frac{1}{2} \sum_{q=\pm 1} |\langle \chi JM | D_q | \chi' J' M' \rangle|^2 \} dO. \quad (31.77)$$

Таким образом, в направлении перпендикулярном к H , кроме σ -компонент наблюдаются также π -компоненты (переходы $\Delta M = 0$), поляризованные по оси z . Интенсивность этих компонент определяется выражением

$$\Delta M = 0 \quad dW \propto \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 0 & M \end{pmatrix}^2. \quad (31.78)$$

Что касается σ -компонент, то их интенсивности в два раза меньше, чем при продольном наблюдении. 3j-символы в (31.76), (31.78) вычисляются по формулам § 13. Результаты этих вычислений сведены в таблицу 74.

Относительные интенсивности штарковских π - и σ -компонент линии (имеется в виду квадратичный штарк-эффект) подсчитываются точно таким же образом. Отличие состоит лишь в том, что электрическое поле не снимает вырождения по знаку z -компоненты момента. Все уровни, за исключением уровня $M = 0$, двукратно вырождены — к каждому относятся два состояния M и $-M$. Поэтому интенсивности π -компонент пропорциональны

$$2 \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 0 & M \end{pmatrix}^2, \quad (31.79)$$

а интенсивности σ -компонент пропорциональны

$$\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 1 & M-1 \end{pmatrix}^2 + \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & -1 & -M+1 \end{pmatrix}^2 = 2 \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 1 & M-1 \end{pmatrix}^2 \quad (31.80)$$

при продольном наблюдении и

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 1 & M-1 \end{pmatrix}^2 + \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & -1 & -M+1 \end{pmatrix}^2 = \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 1 & M-1 \end{pmatrix}^2 \quad (31.81)$$

при поперечном наблюдении. Если расщепление одного из уровней значительно меньше, чем второго, и σ -компоненты линии $M \rightarrow M \pm 1$ не разрешаются аппаратурой, то вместо (31.80) легко получить

$$2 \left\{ \left(\begin{array}{ccc} J & 1 & J' \\ -M & 1 & +M-1 \end{array} \right)^2 + \left(\begin{array}{ccc} J & 1 & J' \\ -M & -1 & M+1 \end{array} \right)^2 \right\}, \quad |M| \neq 0, \\ 2 \left(\begin{array}{ccc} J & 1 & J' \\ -M & 1 & M-1 \end{array} \right)^2, \quad M = 0. \quad (31.82)$$

Эти формулы относятся к продольному наблюдению. При поперечном наблюдении интенсивность σ -компонент, как это уже отмечалось выше, в два раза меньше. Вычисленные по формулам (31.79), (31.82) относительные интенсивности приводятся в таблице 73.

§ 32. Мультипольное излучение

1. Поля электрических и магнитных мультипольных моментов.

В § 30 уже отмечалось, что излучение высших мультиполей можно получить из (30.8), продолжая разложение множителя $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ по степеням $\mathbf{k}\mathbf{r}$. На этом пути, однако, трудно разделить поля электрических и магнитных мультипольных моментов, поэтому целесообразнее определить эти поля непосредственно из волнового уравнения.

В свободном от зарядов пространстве напряженности поля \mathbf{E} и \mathbf{H} , так же как и вектор потенциала \mathbf{A} , удовлетворяют волновому уравнению

$$\Delta \mathbf{G} + k^2 \mathbf{G} = 0. \quad (32.1)$$

Решения этого уравнения можно получить, подействовав оператором углового момента $\mathbf{L} = -i[\mathbf{R}\nabla]$ на функцию Φ , удовлетворяющую скалярному волновому уравнению

$$\Delta \Phi + k^2 \Phi = 0. \quad (32.2)$$

Это следует из того, что операторы \mathbf{L} и Δ коммутативны

$$\Delta \mathbf{L}\Phi + k^2 \mathbf{L}\Phi = \mathbf{L}(\Delta \Phi + k^2 \Phi) = 0.$$

Будем искать решения (32.1), имеющие вид расходящихся сферических волн. Такие решения можно построить, задав Φ в виде $\Phi_{lm}(R, \theta, \varphi) = R_l(R) Y_{lm}(\theta, \varphi)$, где

$$R_l(R) = (-1)^l \left(\frac{R}{k} \right)^l \left(\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \right)^l \frac{e^{ikR}}{R} = \begin{cases} (-i)^l \frac{e^{ikR}}{R}, & kR \gg l, \\ \frac{(2l-1)!!}{2^{\ell-1} k^{\ell}} \frac{1}{R^{\ell+1}}, & kR \ll 1^1. \end{cases} \quad (32.3)$$

¹⁾ $l!! = 2 \cdot 4 \cdot 6 \dots a$, если a — четное число, и $l!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots a$, если a нечетно.

Введем обозначение: $LY_{lm} = Y_{lm}$. Векторные функции Y_{lm} , как это нетрудно проверить, удовлетворяют условию ортогональности

$$\int Y_{lm}^* Y_{l'm'} dO = l(l+1) \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (32.4)$$

Поскольку оператор L действует только на угловые переменные, имеем $G_{lm} = L\Phi_{lm} = R_l \cdot Y_{lm}$. Таким образом,

$$G_{lm} = R_l(R) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \begin{cases} (-i)^l \frac{e^{ikR}}{R} Y_{lm}, & kR \gg l, \\ \frac{(2l-1)!!}{2^{l-1} k^l} \frac{1}{R^{l+1}} Y_{lm}, & kR \ll 1. \end{cases} \quad (32.5)$$

С помощью (32.5) можно двояким образом определить E и H

$$H_{lm} = -a_{lm} G_{lm}, \quad E_{lm} = -a_{lm} \frac{i}{k} \text{rot } G_{lm} \quad (32.6)$$

и

$$E_{lm} = a_{lm} G_{lm}, \quad H_{lm} = -a_{lm} \frac{i}{k} \text{rot } G_{lm}. \quad (32.7)$$

Здесь a_{lm} — произвольные постоянные.

Выбор знаков в (32.6), (32.7) диктуется удобством написания последующих формул. Рассмотрим оба возможных способа определения поля. Согласно (32.5)

$$e_R G_{lm} = -ie_R [R\nabla] \Phi_{lm} = 0. \quad (32.8)$$

Поэтому, в случае (32.6) $e_R H_{lm} = 0$, т. е. магнитное поле не имеет радиальной составляющей. Радиальная же составляющая E отлична от нуля, причем при $kR \ll 1$ $E_R \sim R^{-l-2}$. Таким образом, на близких расстояниях имеет место такая же зависимость от R , что и для статического поля электрического мультиполя (см. § 23). В случае (32.7), наоборот, $e_R E_{lm} = 0$, а $e_R H_{lm} \neq 0$. При $kR \ll 1$ $H_R \sim R^{-l-2}$. Такая зависимость от R характерна для статического поля магнитного мультипольного момента. Обозначим поля (32.6), (32.7) соответственно через H_{lm}° , E_{lm}° , H_{lm}^M , E_{lm}^M .

В общем случае поле излучения некоторой системы зарядов может быть представлено в виде суперпозиции полей E_{lm}° , E_{lm}^M , H_{lm}° , H_{lm}^M

$$E = \sum_l \sum_{m=-l}^l \{E_{lm}^{\circ} + E_{lm}^M\}, \quad (32.9)$$

$$H = \sum_l \sum_{m=-l}^l \{H_{lm}^{\circ} + H_{lm}^M\}, \quad (32.10)$$

причем постоянные a_{lm}° и a_{lm}^M определяются соотношениями

$$a_{lm}^{\circ} = \frac{k^{l+1}}{l(2l-1)!!} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Q_{lm}^*(t), \quad (32.11)$$

$$Q_{lm}(t) = e^{-i\omega t} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} e \int r^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (32.12)$$

$$a_{lm}^M = -\frac{k^{l+1}}{l(2l-1)!!} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \mathfrak{M}_{lm}^*(t), \quad (32.13)$$

$$\mathfrak{M}_{lm}(t) = -e^{-i\omega t} \frac{1}{(l+1)c} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int (\text{grad } r^l Y_{lm}(\theta, \varphi)) [\mathbf{j}\mathbf{r}] d\mathbf{r}. \quad (32.14)$$

В предельном случае $\omega \rightarrow 0$ (32.12) совпадает со статическим электрическим мультипольным моментом порядка l, m . Одновременно, как это легко проверить, формулы (32.6), (32.11) дают поле этого момента. Аналогичным образом формулами (32.7), (32.13) в предельном случае $\omega \rightarrow 0$ определяется статическое поле магнитного мультипольного момента.

Рассмотрим в качестве примера частный случай $l=1, m=0$. Из (32.11) и (32.13) имеем

$$a_{10}^{\circ} = k^2 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Q_{10}^* = k^2 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} e \int z \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = k^2 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} D_z,$$

$$a_{10}^M = -k^2 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \mathfrak{M}_{10}^* = k^2 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{1}{2c} \int [\mathbf{r}\mathbf{j}]_z d\mathbf{r} = k^2 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \mathfrak{M}_z.$$

Поля (32.6), (32.7) принято называть полями электрического и магнитного мультипольных моментов порядка l, m .

Полная энергия поля \mathcal{E} и момент количества движения \mathbf{K} определяются выражениями

$$\mathcal{E} = \frac{1}{4\pi} \int (\mathbf{E}\mathbf{E}^* + \mathbf{H}\mathbf{H}^*) dv, \quad (32.15)$$

$$\mathbf{K} = \frac{1}{4\pi c} \int \{[\mathbf{R}[\mathbf{E}\mathbf{H}^*]] + [\mathbf{R}[\mathbf{E}^*\mathbf{H}]]\} dv. \quad (32.16)$$

Если подставить в (32.15), (32.16) выражения для \mathbf{E}_{lm}° , \mathbf{H}_{lm}° или \mathbf{E}_{lm}^M , \mathbf{H}_{lm}^M , то в обоих случаях можно получить следующие важные соотношения:

$$K_z = \frac{m}{\omega} \mathcal{E}, \quad K^2 = \frac{l(l+1)}{\omega^2} \mathcal{E}^2. \quad (32.17)$$

¹⁾ Формулу (32.14) можно преобразовать к несколько иному виду

$$[\mathbf{j}\mathbf{r}] \nabla r^l Y_{lm} = \text{div} [\mathbf{j}\mathbf{r}] r^l Y_{lm} - r^l Y_{lm} \text{div} [\mathbf{j}\mathbf{r}],$$

интеграл от $\text{div} [\mathbf{j}\mathbf{r}] r^l Y_{lm}$ может быть преобразован в интеграл по поверхности, поскольку вне системы зарядов $\mathbf{j}=0$ этот интеграл обращается в нуль. Таким образом,

$$\int (\text{grad } r^l Y_{lm}(\theta, \varphi)) [\mathbf{j}\mathbf{r}] d\mathbf{r} = \int r^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \text{div} [\mathbf{r}\mathbf{j}] d\mathbf{r}.$$

Эти соотношения будут использованы ниже. Теперь же определим понятие четности поля излучения. Это понятие можно ввести, поскольку оператор $(\Delta + k^2)$ инвариантен относительно инверсии. Удобно определить четность поля мультипольного излучения таким образом, чтобы она совпадала с четностью соответствующего мультипольного момента Q_{lm} или \mathfrak{M}_{lm} . Это достигается таким определением, при котором четность поля совпадает с четностью \mathbf{H} . Поле излучения четно, если при операции инверсии ($X \rightarrow -X$, $Y \rightarrow -Y$, $Z \rightarrow -Z$) напряженность магнитного поля \mathbf{H} не меняет знака, и нечетно, если \mathbf{H} меняет знак. Поскольку в свободном пространстве \mathbf{E} и \mathbf{H} связаны соотношением

$$-ik\mathbf{E} = \text{rot } \mathbf{H}, \quad (32.18)$$

четному \mathbf{H} соответствует нечетное \mathbf{E} и, наоборот, — нечетному \mathbf{H} соответствует четное \mathbf{E} . Таким образом,

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H}(\mathbf{R}) &= \mathbf{H}(-\mathbf{R}), & \mathbf{E}(\mathbf{R}) &= -\mathbf{E}(-\mathbf{R}) \text{ — четная волна,} \\ \mathbf{H}(\mathbf{R}) &= -\mathbf{H}(-\mathbf{R}), & \mathbf{E}(\mathbf{R}) &= \mathbf{E}(-\mathbf{R}) \text{ — нечетная волна.} \end{aligned} \right\} \quad (32.19)$$

Установим теперь четность полей электрических и магнитных мультиполей. Четность Y_{lm} , как это было показано в § 4, определяется множителем $(-1)^l$. Поэтому четность \mathbf{H}_{lm}^3 равна $(-1)^l$. Четность же \mathbf{H}_{lm}^M в соответствии с (32.7) равна $-(-1)^l$. Таким образом, четность излучения электрического мультиполя l, m равна $(-1)^l$, четность излучения магнитного мультиполя l, m равна $-(-1)^l$. Нетрудно видеть, что выбранное определение четности волны (четность волны определяется четностью \mathbf{H} , а не \mathbf{E}) удовлетворяет поставленному выше условию. Четность поля совпадает с четностью соответствующего мультипольного момента Q_{lm} или \mathfrak{M}_{lm} .

2. Интенсивность мультипольного излучения. В случае чисто электрического или чисто магнитного мультипольного излучения порядка l, m интенсивность излучения dI в телесный угол $dO = \sin^2 \theta d\theta d\varphi$ равна

$$dI = \bar{S} R^2 \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (32.20)$$

причем средняя по времени плотность потока энергии \bar{S} в данном случае определяется выражением

$$\bar{S} = \frac{c}{4\pi} (\text{Re } H)^2 = \frac{c}{8\pi} \mathbf{H}_{lm} \mathbf{H}_{lm}^*. \quad (32.21)$$

Поэтому

$$dI = \frac{c}{8\pi} \mathbf{H}_{lm} \mathbf{H}_{lm}^* R^2 \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (32.22)$$

Подставляя в (32.22) выражения для \mathbf{H}_{lm}^3 , получаем

$$dI = \frac{ck^{2l+2}}{2(2l+1)} \left\{ \frac{1}{l!(2l-1)!!} \right\}^2 |Q_{lm}|^2 Y_{lm} Y_{lm}^* dO. \quad (32.23)$$

Выражение (32.23) можно проинтегрировать по углам, воспользовавшись соотношением (32.4). Окончательно

$$I_{lm}^{\text{э}} = \frac{c(2l+1)(l+1)}{2l} \left\{ \frac{k^{l+1}}{(2l+1)!!} \right\}^2 |Q_{lm}|^2. \quad (32.24)$$

Для излучения магнитного мультиполя порядка l , m аналогичным образом получаем

$$I_{lm}^{\text{м}} = \frac{c(2l+1)(l+1)}{2l} \left\{ \frac{k^{l+1}}{(2l+1)!!} \right\}^2 |M_{lm}|^2. \quad (32.25)$$

В общем случае интенсивность излучения можно получить, подставив (32.9) и (32.10) в общее выражение для интенсивности

$$dI = \frac{c}{8\pi} \mathbf{H} \mathbf{H}^* R^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi. \quad (32.26)$$

Надо иметь в виду, что поля различных электрических и магнитных мультиполей интерферируют, поэтому (32.26) не распадается на сумму независимых членов $dI_{lm}^{\text{э}}$ и $dI_{lm}^{\text{м}}$. Однако при интегрировании по всем углам вследствие условия ортогональности (32.4) интерференционные члены обращаются в нуль. Полные интенсивности, таким образом, аддитивны

$$I = \sum_{lm} (I_{lm}^{\text{э}} + I_{lm}^{\text{м}}). \quad (32.27)$$

Порядок величины членов суммы (32.27) можно оценить, воспользовавшись формулами (32.24), (32.25)

$$I_{lm}^{\text{э}} \sim \left(\frac{a}{\lambda} \right)^{2l} l \left\{ \frac{1}{(2l+1)!!} \right\}^2 \frac{ce^2}{\lambda^2}, \quad I_{lm}^{\text{м}} \sim \left(\frac{v}{c} \right)^2 \left(\frac{a}{\lambda} \right)^{2l} l \left\{ \frac{1}{(2l+1)!!} \right\}^2 \frac{ce^2}{\lambda^2}. \quad (32.28)$$

Здесь a — порядок величины линейных размеров излучающей системы зарядов, λ — длина волны излучения и v — скорость зарядов. В атомной спектроскопии практически во всех случаях $a \ll \lambda$ (например, размер атома 10^{-8} см, а λ — в видимой области спектра $5 \cdot 10^{-5}$ см), поэтому $I_{lm}^{\text{э}}$, $I_{lm}^{\text{м}}$ очень быстро убывают с увеличением l . Как правило, достаточно учитывать лишь первый, необращающийся в нуль член суммы по l в (32.27). Оценить порядок отношения $\frac{a}{\lambda}$

можно еще и следующим образом. Для атома $a \sim a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ и для оптической области спектра $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} = \frac{2\pi c \hbar}{\hbar \omega} \sim \frac{\hbar c}{\varepsilon_0} = \frac{\hbar c \hbar^2}{me^4} = \frac{\hbar c}{e^2} \frac{\hbar^2}{me^2}$. Сле-

довательно, $\frac{a}{\lambda} \sim \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$. Скорость внешних электронов атома имеет порядок величины 10^7 см/сек, поэтому отношение v/c примерно такое же, как и отношение a/λ . Отсюда следует, что члены $I_{lm}^{\text{э}}$ и $I_{l+1, m}^{\text{э}}$ могут оказаться одного порядка величины.

Суммарную интенсивность излучения мультипольного момента порядка l можно получить, просуммировав (32.24), (32.25) по m

$$I_l^{\mathcal{Q}} = \frac{c(2l+1)(l+1)}{2l} \left\{ \frac{k^{l+1}}{(2l+1)!!} \right\}^2 \sum_{m=-l}^l |Q_{lm}|^2,$$

$$I_l^{\mathcal{M}} = \frac{c(2l+1)(l+1)}{2l} \left\{ \frac{k^{l+1}}{(2l+1)!!} \right\}^2 \sum_{m=-l}^l |\mathcal{M}_{lm}|^2. \quad (32.29)$$

Как легко проверить из (32.29), при $l=1$ следует нужное выражение для дипольного излучения

$$I^{\mathcal{Q}} = \frac{ck^4}{3} \sum_{m=-1}^1 |Q_{1m}|^2 = \frac{ck^4}{3} |D|^2, \quad I^{\mathcal{M}} = \frac{ck^4}{3} |\mathcal{M}|^2. \quad (32.30)$$

Квантовомеханические формулы для интенсивности спонтанного мультипольного излучения можно получить, воспользовавшись сформулированным выше принципом соответствия. В данном случае в соответствующих формулах надо произвести замену

$$|Q_{lm}|^2 \rightarrow 4| \langle a | Q_{lm} | b \rangle |^2, \quad |\mathcal{M}_{lm}|^2 \rightarrow 4| \langle a | \mathcal{M}_{lm} | b \rangle |^2. \quad (32.31)$$

Разделив интенсивность на энергию излучаемого кванта $\hbar\omega$, получим вероятность радиационного перехода. Согласно сказанному выше вероятность перехода $\gamma JM \rightarrow \gamma' J' M'$, сопровождающегося мультипольным излучением порядка κq , определяется следующими выражениями:

$$W_{\kappa q}^{\mathcal{Q}} = \frac{2(2\kappa+1)(\kappa+1)}{\{(2\kappa+1)!!\}^2 \kappa} \frac{k^{2\kappa+1}}{\hbar} |\langle \gamma JM | Q_{\kappa q} | \gamma' J' M' \rangle|^2, \quad (32.32)$$

$$W_{\kappa q}^{\mathcal{M}} = \frac{2(2\kappa+1)(\kappa+1)}{\{(2\kappa+1)!!\}^2 \kappa} \frac{k^{2\kappa+1}}{\hbar} |\langle \gamma JM | \mathcal{M}_{\kappa q} | \gamma' J' M' \rangle|^2. \quad (32.33)$$

Операторы $Q_{\kappa q}$, $\mathcal{M}_{\kappa q}$ в соответствии с (32.12), (32.14) имеют вид

$$Q_{\kappa q} = -e \sum_i r_i^{\kappa} C_{\kappa q}(\theta_i \varphi_i), \quad (32.34)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{\kappa q} &= \frac{e}{(x+1)c} \sum_i (\text{grad } r_i^{\kappa} C_{\kappa q}(\theta_i \varphi_i)) [\mathbf{v}_i \mathbf{r}_i] = \\ &= -\frac{1}{x+1} \frac{e\hbar}{mc} \sum_i (\text{grad } r_i^{\kappa} C_{\kappa q}(\theta_i \varphi_i)) \mathbf{l}_i, \end{aligned} \quad (32.35)$$

где $\mathbf{l}_i = \frac{1}{\hbar} [\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i]$ — оператор момента количества движения и суммирование по i означает суммирование по всем электронам атома. Выражением (32.35) не учитываются спиновые магнитные моменты электронов. Можно показать, что учет последних приводит к замене

члена $\frac{1}{\kappa+1} l_i$ в (32.35) на $\left(\frac{1}{\kappa+1} l_i + s_i\right)$. Этот вопрос обсуждается также в разделе, посвященном магнитному дипольному излучению.

Приводимые выше формулы для спонтанного излучения без труда обобщаются на поглощение и индуцированное излучение.

3. Правила отбора. Из общей формулы (14.14) и свойств $3j$ -символов следует, что матричные элементы

$$\langle \gamma JM | Q_{\kappa q} | \gamma' J' M' \rangle; \quad \langle \gamma JM | \mathfrak{M}_{\kappa q} | \gamma' J' M' \rangle \quad (32.36)$$

отличны от нуля только в том случае, если выполняется условие треугольника $\Delta(JJ'\kappa)$ и $M - M' = q$. Таким образом, мультипольное излучение порядка κ , q подчиняется следующим правилам отбора:

$$|\Delta J| = |J' - J| = \kappa, \quad \kappa - 1, \dots, 0; \quad J + J' \geq \kappa, \quad (32.37)$$

$$\Delta M = M' - M = q = -\kappa, \quad -\kappa + 1, \dots, \kappa. \quad (32.38)$$

Эти правила отбора имеют простой физический смысл. Мультипольный радиационный переход порядка κ , q сопровождается излучением кванта $\hbar\omega$. Поскольку излучаемая энергия связана с квадратом углового момента и z -компонентой момента соотношениями (32.17), каждому кванту поля мультипольного излучения соответствует момент количества движения, определяемый порядком мультипольности κ , q (квадрат момента $\hbar^2 \kappa(\kappa+1)$ и z -компонента момента $\hbar q$). При излучении наряду с сохранением энергии имеет место также закон сохранения момента $J = J' + \kappa$. Выражением этого закона сохранения и являются правила отбора (32.37), (32.38).

Кроме правил отбора по моменту имеется еще правило отбора по четности. Матричные элементы (32.36) должны быть инвариантны относительно преобразования инверсии. Четность операторов электрического и магнитного мультипольных моментов равна соответственно $(-1)^\kappa$ и $-(-1)^\kappa$. Таким образом, при электрическом мультипольном переходе порядка κ

$$\text{четность атомного состояния меняется как величина } (-1)^\kappa \text{ при магнитном переходе,} \quad (32.39)$$

$$\text{четность атомного состояния меняется как величина } -(-1)^\kappa. \quad (32.40)$$

Правила отбора по четности и правила отбора (32.37), (32.38), связанные с сохранением момента, являются абсолютно строгими. Кроме этих правил в различных конкретных случаях (например, в приближении LS -связи или jj -связи) можно сформулировать дополнительные правила отбора, выполнение которых зависит от того, в какой мере применимо используемое приближение.

4. Электрическое мультипольное излучение. Полная вероятность электрического мультипольного перехода порядка κ с уровня γJ

на уровень $\gamma' J'$ равна

$$W_x^g(\gamma J; \gamma' J') = \frac{1}{2J+1} \sum_{q M M'} W_{xq}^g(\gamma J M; \gamma' J' M') = \\ = \frac{2(2\kappa+1)(\kappa+1)}{\{(2\kappa+1)!!\}^2 \kappa} \frac{k^{2\kappa+1}}{\hbar} \frac{1}{2J+1} \sum_{M M' q} |\langle \gamma J M | Q_{xq} | \gamma' J' M' \rangle|^2. \quad (32.41)$$

Введем понятие силы линии электрического мультипольного перехода порядка κ , определив эту величину соотношением, аналогичным (31.25)

$$S_x(\gamma J; \gamma' J') = S_x(\gamma' J'; \gamma J) = \sum_{M M' q} |\langle \gamma J M | Q_{xq} | \gamma' J' M' \rangle|^2, \quad (32.42)$$

$$W_x^g(\gamma J; \gamma' J') = \frac{2(2\kappa+1)(\kappa+1)}{\{(2\kappa+1)!!\}^2 \kappa} \frac{k^{2\kappa+1}}{\hbar} \frac{1}{2J+1} S_x(\gamma J; \gamma' J'). \quad (32.43)$$

В общем случае перехода между уровнями γ ; γ' , вырожденными с кратностью g ; g' ,

$$\left. \begin{aligned} S_x(\gamma\gamma') &= \sum_{a, b, q} |\langle a | Q_{xq} | b \rangle|^2, \\ W_x^g(\gamma\gamma') &= \frac{2(2\kappa+1)(\kappa+1)}{\{(2\kappa+1)!!\}^2 \kappa} \frac{k^{2\kappa+1}}{\hbar} \frac{1}{g} S_x(\gamma\gamma'). \end{aligned} \right\} \quad (32.44)$$

Можно ввести также силу осциллятора перехода $f_x(\gamma\gamma')$, определив ее соотношением (31.29),

$$-f_x(\gamma\gamma') = \frac{mc}{\hbar e^2} \frac{(2\kappa+1)(\kappa+1)}{\{(2\kappa+1)!!\}^2 \kappa} \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2\kappa-1} \frac{1}{g} S(\gamma\gamma'). \quad (32.45)$$

По порядку величины $f_x \sim \kappa [(2\kappa+1)!!]^{-2} \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^{2\kappa-2} f_1$. С помощью (14.17) находим

$$S_x(\gamma J; \gamma' J') = |(\gamma J \| Q_x \| \gamma' J')|^2. \quad (32.46)$$

Исходя из этого выражения и используя общие соотношения для матричных элементов тензорных операторов, нетрудно обобщить все результаты предыдущего параграфа на случай электрического мультипольного излучения произвольного порядка.

В приближении LS -связи

$$S_x(\gamma J; \gamma' J') = |(\gamma S L J \| Q_x \| \gamma' S L' J')|^2 = \\ = (2J+1)(2J'+1) W^2(L J L' J'; S_x) |(\gamma L \| Q_x \| \gamma' L')|^2. \quad (32.47)$$

¹⁾ Отметим, что сумма $\sum_{M' q} |\langle \gamma J M | Q_{xq} | \gamma' J' M' \rangle|^2 = \frac{1}{2J+1} S_x(\gamma J; \gamma' J')$

носит название приведенной вероятности перехода. С точностью до постоянного множителя эта величина совпадает с $W_x(\gamma J; \gamma' J')$.

Далее, надо различать два случая: переходы между уровнями различных конфигураций и переходы между уровнями одной конфигурации. Рассмотрим сначала первый случай.

В приближении генеалогической схемы матричный элемент в (32.47) можно выразить через соответствующий радиальный интеграл. Повторяя в точности те же рассуждения, что и в случае дипольного излучения, получаем

$$\begin{aligned} & \langle [\gamma_1 S_1 L_1] l \gamma SL \| Q_x \| [\gamma_1 S_1 L_1] l' \gamma' SL' \rangle = \\ & = (-1)^{L_1 + x - l - L'} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \cdot W(ILL'L'; L_1, x) (nl \| Q_x \| n'l'). \end{aligned}$$

Теперь остается определить одноэлектронный приведенный матричный элемент $(nl \| Q_x \| n'l')$. Учитывая, что

$$\begin{aligned} & \langle nlm | Q_{xq} | n'l'm' \rangle = \\ & = -e \sqrt{\frac{4\pi}{2x+1}} \int Y_{lm}^* Y_{xq} Y_{l'm'} \sin \theta d\theta d\varphi \int R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^x r^2 dr, \end{aligned} \quad (32.48)$$

и обозначая радиальный интеграл в (32.48) через $R_{n'l'}^{nl}(x)$, получаем

$$(nl \| Q_x \| n'l') = -e R_{n'l'}^{nl}(x) (l \| C^x \| l'). \quad (32.49)$$

Формулы для приведенных матричных элементов $(l \| C^x \| l')$ приводятся в § 14. Так же как и в § 31, дальше будут выписывать формулы для фактора s , определяемого соотношением

$$S = s e R_{l'}^{l'}(x).$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} s_x(\gamma J; \gamma' J') = & (2J+1)(2J'+1) W^2(LJL'J'; Sx) (2L+1)(2L'+1) \times \\ & \times W^2(ILL'L'; L_1, x) |(l \| C^x \| l')|^2. \end{aligned} \quad (32.50)$$

Из правила сумм для коэффициентов W следует, что $\sum_{J'} s_x(\gamma J; \gamma' J') \propto \propto (2J+1)$. Поэтому сформулированное выше для дипольного излучения правило относительных интенсивностей компонент мультиплета справедливо и в общем случае произвольного электрического мультипольного излучения порядка x . Суммируя (32.50) по всем возможным значениям J, J' , получаем

$$\begin{aligned} s_x(\gamma SL; \gamma' SL') = & (2S+1)(2L+1)(2L'+1) \times \\ & \times W^2(ILL'L'; L_1, x) |(l \| C^x \| l')|^2. \end{aligned} \quad (32.51)$$

Для относительных интенсивностей переходов $\gamma SL \rightarrow \gamma' SL'$ имеет место то же правило, что и в дипольном случае. Это опять следует из правила сумм для W коэффициентов.

Точно так же суммируя по всем L, L' -переходам, получаем полную силу линии супермультиплета

$$s_x(\gamma S_1 L_1, l; \gamma_1 S_1 L_1, l') = (2S+1)(2L_1+1) |(l \| C^x \| l')|^2. \quad (32.52)$$

Просуммировав, наконец, (32.51) по всем термам конфигурации I, II аналогично тому, как это было сделано при выводе (31.52), найдем силу линии s_x (I, II) совокупности переходов $nl \rightarrow n'l'$

$$s_x(I, II) = \frac{g_1}{2l+1} |(l||C^x||l')|^2, \quad (32.53)$$

$$W_x^0(I, II) = \frac{2(2\kappa+1)(\kappa+1)k^{2\kappa+1}}{\{(2\kappa+1)!\}^2 \kappa} \frac{1}{\hbar} \frac{1}{2l+1} |(l||C^x||l')|^2 e^2 \{R_{n'l'}^{nl}(\kappa)\}^2. \quad (32.54)$$

При $\kappa=1$ все эти формулы переходят в соответствующие формулы предыдущего параграфа для дипольного излучения. Так, при $\kappa=1$ и $|(l||C^1||l')|^2 = I_{\max}^2$ (32.53) совпадает с (31.53).

Точно так же нетрудно обобщить на случай $\kappa>1$ все остальные результаты предыдущего параграфа, в частности формулы для эквивалентных электронов, для jj -связи и т. д.

Например, в приближении jj -связи вместо формул (32.50), (32.51) будем иметь (используется генеалогическая характеристика термов; J_1 — полный момент исходного иона)

$$s_x(\gamma J; \gamma' J') = (2J+1)(2J'+1) W^2(jJj'J'; J_1\kappa)(2j+1)(2j'+1) \times \\ \times W^2(lj'l'j'; \frac{1}{2}\kappa) |(l||C^x||l')|^2, \quad (32.55)$$

$$s_x(\gamma J_1 j; \gamma' J_1 j') = (2j'+1) W^2(lj'l'j'; \frac{1}{2}\kappa) |(l||C^x||l')|^2. \quad (32.56)$$

Суммарная вероятность всех переходов, порождаемых одноэлектронным переходом $nl \rightarrow n'l'$, и в этом случае будет определяться формулой (32.54).

Для атомной спектроскопии наибольший интерес помимо дипольных переходов представляют квадрупольные переходы. В этом случае $\kappa=2$, и правила отбора по J приобретают вид

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2; \quad J + J' \geq 2. \quad (32.57)$$

При $\kappa=2$ $(l||C^2||l') \neq 0$ для $l' = l, l \pm 2$ (см. (14.35)—(14.37)).

Следовательно, $\Delta l = 0, 2$. Это правило отбора обеспечивает также правило отбора по четности — квадрупольный переход возможен только между состояниями одинаковой четности.

В приближении LS -связи можно сформулировать дополнительное правило отбора

$$\text{при } \Delta S = 0 \quad \Delta L = 0, \pm 1, \pm 2, \quad L + L' \geq 2. \quad (32.58)$$

В случае jj -связи силы линий квадрупольных переходов определяются формулами (32.55), (32.56), в которых надо положить $\kappa=2$. Коэффициенты W , входящие в (32.55), (32.56) при $\kappa=2$ отличны от нуля при условии

$$\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2; \quad j + j' \geq 2. \quad (32.59)$$

Перейдем теперь к переходам между уровнями одной электронной конфигурации. Такие переходы возможны лишь при четных значениях κ . Наибольший практический интерес представляют конфигурации l^p , рассмотрением которых мы и ограничимся. В волновую функцию $\Psi(l^p)$ входят одноэлектронные функции с одинаковыми значениями квантовых чисел n, l . Поэтому приведенный матричный элемент $(l^p \gamma SL \| Q_x \| l^p \gamma' SL')$ можно записать в виде

$$(l^p \gamma SL \| Q_x \| l^p \gamma' SL') = \\ = -eR_T^{\gamma}(\kappa)(l \| C^x \| l)(l^p \gamma SL \| U^x \| l^p \gamma' SL'), \quad (32.60)$$

где

$$U_x^z = \sum_i u_{x\mu}(i), \quad (l \| u_x \| l) = 1.$$

Приведенные матричные элементы U^z были вычислены в § 18 — формула (18.12). Для конфигураций p^n и d^n значения этих приведенных матричных элементов сведены в таблицы 35—42 (при $\kappa=2$).

Таким образом,

$$s_{\kappa}(l^p \gamma SLJ; l^p \gamma' SL' J') = \\ = (2J+1)(2J'+1)W^2(LJL'J'; S\kappa) |(l^p \gamma SL \| U^z \| l^p \gamma' SL')|^2 (l \| C^x \| l)^2. \quad (32.61)$$

5. Магнитное дипольное излучение. Для атомной спектроскопии основной интерес представляет магнитное мультипольное излучение при $\kappa=1$ (дипольное излучение). Положив в (32.35) $\kappa=1$, получим

$$\mathfrak{M}_{1q} = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_i (\text{grad } r_i C_q^1(\theta_i \varphi_i) l_i, \quad (32.62)$$

или в декартовых компонентах

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_i l_{iz}, \quad \mathfrak{M}_x = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_i l_{ix}, \quad \mathfrak{M}_y = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_i l_{iy}, \quad (32.63)$$

$$W = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\langle \gamma JM | \mathfrak{M} | \gamma' J' M' \rangle|^2, \quad (32.64)$$

$$\mathfrak{M} = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_i l_i. \quad (32.65)$$

Как уже отмечалось выше, выражение (32.65) учитывает только орбитальный магнитный момент электронов. Собственный магнитный момент электрона $-\frac{e\hbar}{mc} \mathbf{s}$ имеет тот же порядок величины, что и орбитальный, поэтому в (32.65) необходимо добавить соответствующие члены. Дальнейшее рассмотрение будет основываться на следующем выражении для оператора магнитного момента:

$$\mathfrak{M} = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_i (l_i + 2s_i). \quad (32.66)$$

Определим опять силу линии перехода $\gamma J \rightarrow \gamma' J'$ формулой, аналогичной (31.25). Тогда

$$S(\gamma J; \gamma' J') = \sum_{MM} |\langle \gamma J M | \mathfrak{M} | \gamma' J' M' \rangle|^2 = |(\gamma J | \mathfrak{M} | \gamma' J')|^2, \quad (32.67)$$

$$W(\gamma J; \gamma' J') = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{2J+1} S(\gamma J; \gamma' J'). \quad (32.68)$$

Начнем исследование формул (32.67), (32.68) с одноэлектронной задачи. В этом случае

$$(nslj | \mathfrak{M} | n's'l'j') = -\frac{\hbar}{2mc} (nslj | l | n's'l'j') - \frac{e\hbar}{mc} (nslj | s | n's'l'j'). \quad (32.69)$$

С помощью формул (14.75), (14.76) нетрудно показать, что переходы возможны только при $n=n'$, $l=l'$, $j=j' \pm 1$, т. е. между компонентами тонкой структуры уровней $j=l+\frac{1}{2}$, $j'=l-\frac{1}{2}$, причем

$$\begin{aligned} S(nlj; nlj-1) &= \\ &= \left(\frac{e\hbar}{2mc}\right)^2 \frac{\left(l+\frac{1}{2}+j+1\right)\left(l+\frac{1}{2}-j+1\right)\left(\frac{1}{2}+j-l\right)\left(j+l-\frac{1}{2}\right)}{4j}. \end{aligned} \quad (32.70)$$

Точно таким же образом проводится вычисление силы линии для многоэлектронного атома в приближении LS -связи. Оператор магнитного момента в этом случае можно записать в виде

$$\mathfrak{M} = -\frac{e\hbar}{2mc} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}). \quad (32.71)$$

Приведенные матричные элементы L и S отличны от нуля при $L'=L$, $S'=S$, $\gamma=\gamma'$, поэтому магнитные дипольные переходы возможны только между компонентами тонкой структуры одного терма. Выражение для силы линии $S(\gamma SLJ; \gamma SLJ-1)$ можно получить, заменив в (32.70) n , l , $\frac{1}{2}$, j соответственно на γ , L , S , J :

$$\begin{aligned} S(\gamma SLJ; \gamma SLJ-1) &= \\ &= \left(\frac{e\hbar}{2mc}\right)^2 \frac{(L+S+J+1)(L+S-J+1)(S+J-L)(J+L-S)}{4J}. \end{aligned} \quad (32.72)$$

Правила отбора для магнитного дипольного излучения в приближении LS -связи имеют вид

$$\Delta L = 0, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta J = \pm 1. \quad (32.73)$$

В приближении jj -связи вычисление приведенного матричного элемента $(\gamma J | \mathfrak{M} | \gamma' J')$ значительно усложняется. В частности, выражение (32.71)

в этом случае теряет смысл. Представим \mathfrak{M} в виде

$$\begin{aligned}\mathfrak{M} &= -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_i (l_i + 2s_i) = -\frac{e\hbar}{2mc} \left\{ \sum_i j_i + \sum_i s_i \right\} = \mathfrak{M}' + \mathfrak{M}'' \\ \mathfrak{M}' &= -\frac{e\hbar}{2mc} J, \quad \mathfrak{M}'' = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_i s_i.\end{aligned}\quad (32.74)$$

Приведенный матричный элемент \mathfrak{M}' отличен от нуля только при условии $\gamma = \gamma'$, $J = J'$. Поэтому радиационные переходы определяются членом \mathfrak{M}'' . Приведенный матричный элемент \mathfrak{M}'' вычисляется с помощью общих методов, использованных выше при рассмотрении электрического дипольного излучения. Например, в случае перехода $\gamma J_1 j J M \rightarrow \gamma' J_1 j' J' M'$

$$\begin{aligned}(\gamma J_1 j J \| \mathfrak{M}'' \| \gamma' J_1 j' J') &= -\frac{e\hbar}{2mc} (\gamma J_1 j_N J \| s_N \| \gamma' J_1 j'_N J') = \\ &= -\frac{e\hbar}{2mc} (-1)^{J_1+1-i-j'} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times \\ &\quad \times W(jj'J'; J_1 1) (l s j \| s \| l s j').\end{aligned}\quad (32.75)$$

Отсюда следует

$$\begin{aligned}S(\gamma J_1 j J; \gamma' J_1 j' J') &= \\ &= \frac{3}{2} \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 (2J+1)(2J'+1) W^2(jj'J'; J_1 1) \times \\ &\quad \times (2j+1)(2j'+1) W^2(sjsj'; l1).\end{aligned}\quad (32.76)$$

Формулы для вероятности магнитно-дипольных переходов не содержат радиальных интегралов. Вместо радиального интеграла (точнее, вместо eR_n^{nl}) входит боровский магнетон

$$\frac{e\hbar}{2mc} = \frac{1}{2} \alpha e a_0, \quad (32.77)$$

где α — постоянная тонкой структуры. Таким образом, вероятность магнитного дипольного излучения примерно в α^2 раз меньше вероятности электрического дипольного излучения той же частоты.

6. Переходы между компонентами сверхтонкой структуры. Радиоизлучение водорода $\lambda = 21$ см. Сила линии электрического дипольного перехода между компонентами сверхтонкой структуры двух различных уровней γJ и $\gamma' J'$ определяется выражением

$$S(\gamma JIF; \gamma' J'IF') = \sum_{MM'} |\langle \gamma JIFM | \mathbf{D} | \gamma' J'IF'M' \rangle|^2. \quad (32.78)$$

Поскольку дипольный момент атома \mathbf{D} коммутирует со спином ядра, из (14.69) следует

$$\begin{aligned}|\langle \gamma JIF \| \mathbf{D} \| \gamma' J'IF' \rangle|^2 &= \\ &= (2F+1)(2F'+1) W^2(JFJ'F'; I1) |\langle \gamma J \| \mathbf{D} \| \gamma' J' \rangle|^2.\end{aligned}$$

Используя (31.25), (31.40), получаем

$$S(\gamma JIF; \gamma' J' IF') = (2I + 1) Q(JF; IJ' F') S(\gamma J; \gamma' J'), \quad (32.79)$$

$$\sum_{FF'} S(\gamma JIF; \gamma' J' IF') = (2I + 1) S(\gamma J; \gamma' J'). \quad (32.80)$$

Если положить $I = 0$, то сумма сил линий (32.79) по всем возможным переходам F, F' совпадает с силой линии $S(\gamma J; \gamma' J')$. При $I \neq 0$ в (32.80) входит дополнительный множитель $(2I + 1)$. Это связано с тем, что в случае $I \neq 0$ статистический вес уровня γJ равен $(2J + 1) \times (2I + 1)$. Легко видеть, что выражение для полной вероятности перехода $\gamma J; \gamma' J'$ остается прежним, так как

$$\begin{aligned} W(\gamma J; \gamma' J') &= \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{(2J + 1)(2I + 1)} \sum_{FF'} S(\gamma JIF; \gamma' J' IF') = \\ &= \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{2J + 1} S(\gamma J; \gamma' J'). \end{aligned} \quad (32.81)$$

Относительные интенсивности переходов $\gamma JIF \rightarrow \gamma' J' IF'$ определяются факторами Q , которые могут быть вычислены с помощью таблицы 75. Из (32.79), (32.80) следуют правила сумм для относительных интенсивностей компонент сверхтонкой структуры линии того же типа, что и для компонент тонкой структуры.

Из закона сохранения углового момента при излучении следуют правила отбора

$$\left. \begin{aligned} \Delta F &= 0, \pm 1, F + F' \geq 1, \\ \Delta M_F &= 0, \pm 1. \end{aligned} \right\} \quad (32.82)$$

Электрические дипольные переходы между компонентами сверхтонкого расщепления одного и того же уровня запрещены правилом отбора по четности. Разрешены, очевидно, только квадрупольные и магнитно-дипольные переходы. Квадрупольные переходы возможны только при условии $2J \geq 2$.

По этой причине для переходов между компонентами сверхтонкой структуры основных уровней $S_{1/2}$ и $P_{1/2}$ особый интерес представляет магнитное дипольное излучение. Магнитно-дипольные переходы являются единственной причиной высвечивания верхних подуровней сверхтонкой структуры таких уровней. Рассмотрим переход между компонентами сверхтонкой структуры одноэлектронного атома (атом водорода или щелочного металла). В этом случае

$$S(\gamma JIF; \gamma' J' IF') = |(\gamma JIF || \mathfrak{M} || \gamma' J' IF')|^2, \quad (32.83)$$

$$\begin{aligned} (\gamma JIF || \mathfrak{M} || \gamma' J' IF') &= \\ &= (-1)^{J'+1-i-F} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} W(jFjF'; I1) (\gamma j || \mathfrak{M} || \gamma' j), \end{aligned} \quad (32.84)$$

$$\begin{aligned} (nslj || \mathfrak{M} || nslj) &= \\ &= -\frac{e\hbar}{2mc} \left\{ 1 + \frac{j(j+1) + \frac{3}{4} - l(l+1)}{2j(j+1)} \right\} \sqrt{j(j+1)(2j+1)}. \end{aligned} \quad (32.85)$$

Выражение в фигурных скобках равно фактору Ланде g , поэтому

$$\begin{aligned} S(\gamma jIF; \gamma jIF') &= \\ &= g^2 \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 (2F+1)(2F'+1) W^2(jFjF'; I) j(j+1)(2j+1) = \\ &= g^2 \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 (2I+1) Q(IjF; IjF') j(j+1)(2j+1). \end{aligned} \quad (32.86)$$

Аналогичным образом в общем случае переходов между компонентами F, F' сверхтонкой структуры уровня γSLJ

$$\begin{aligned} S(\gamma JIF; \gamma JIF') &= \\ &= g^2 \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 (2F+1)(2F'+1) W^2(JFJF'; I) J(J+1)(2J+1) = \\ &= g^2 \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 (2I+1) Q(IJF; IJF') J(J+1)(2J+1), \end{aligned} \quad (32.87)$$

где g — фактор Ланде для этого уровня.

Формулы (32.86), (32.87) не содержат радиальных интегралов. Это обстоятельство значительно упрощает получение численных результатов. Рассмотрим в качестве примера переход между компонентами сверхтонкой структуры основного уровня водорода $1s_{1/2}$. Подставляя в (32.86) $j=1/2, I=1/2, F=1, F'=0$, получаем

$$W = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2. \quad (32.88)$$

Величина расщепления в данном случае равна $2\pi \cdot 1420,4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$. Поэтому

$$W = 2,85 \cdot 10^{-15} \text{ сек}^{-1}.$$

Эта величина в 10^{23} раз меньше типичных значений вероятности электрических дипольных переходов в оптической области спектра.

Несмотря на такое исключительно малое значение вероятности перехода, линия $\lambda = 21 \text{ см}$, соответствующая рассматриваемому переходу, наблюдается в радиоизлучении межзвездного водорода. Первое обнаружение дискретного радиоизлучения $\lambda = 21 \text{ см}$ относится к 1951 г.

Это событие сыграло важную роль в развитии нового раздела астрономии — радиоастрономии¹⁾. К настоящему времени исследование радиоизлучения водорода позволило получить целый ряд очень важных сведений о плотности и температуре межзвездного газа, о строении Галактики и т. п.

¹⁾ См. И. С. Шкловский, Космическое радиоизлучение, Гостехиздат, 1956.

§ 33. Вычисление сил осцилляторов

1. Приближенные методы вычисления вероятностей радиационных переходов. В предыдущих параграфах было показано, что в приближении полного разделения электронных переменных вероятности радиационных переходов $\gamma \rightarrow \gamma'$ можно выразить через одноэлектронные радиальные интегралы $R_{\gamma\gamma'} = \int P_{\gamma}(r) r P_{\gamma'}(r) dr$. Поэтому основной задачей, возникающей при вычислении вероятностей переходов, является нахождение радиальных функций $P_{\gamma}(r)$, $P_{\gamma'}(r)$.

Для всех атомов и ионов, за исключением одноэлектронных (атом H и ионы He^+ , Li^{++} , ...) ¹⁾, радиальные функции можно найти только с помощью каких-либо приближенных методов. Основными приближенными методами вычисления радиальных функций являются: различные варианты вариационных методов (метод самосогласованного поля Хартри—Фока, прямые вариационные методы, основанные на использовании аналитических функций) и полуэмпирические методы. Существуют различные полуэмпирические методы. Общим для всех них является использование экспериментальных значений уровней энергии.

Вариационные методы являются наиболее точными методами расчета энергии атома. Из этого обстоятельства, однако, не следует, что волновые функции, полученные вариационными методами, должны давать наилучшие результаты при вычислении других величин. Вариационные методы обеспечивают хорошее качество функций $P_{\gamma}(r)$ в той области значений r , которая наиболее существенна при вычислении энергии. При больших же значениях r эти функции могут оказаться весьма неточными. Например, метод Фока позволяет получить термы щелочных атомов с точностью порядка $1 - 2\%$. Точность же вычисления вероятностей переходов на много меньше.

С помощью полуэмпирических методов, как это будет видно из дальнейшего, легче получить функции $P_{\gamma}(r)$, точные при больших значениях r , т. е. как раз в той области, которая наиболее важна при вычислении вероятностей переходов. Поэтому может оказаться, что значительно более простой полуэмпирический метод дает лучшее согласие с экспериментом (имеется в виду точность вычисления вероятностей перехода), чем, скажем, метод самосогласованного поля. Подробнее полуэмпирический метод будет обсуждаться в разделе 4 настоящего параграфа. Сейчас же мы обсудим некоторые специфические вопросы, возникающие при приближенных вычислениях вероятностей перехода ²⁾.

¹⁾ Относительно вычисления вероятностей переходов в водородоподобных спектрах см. [Б. С.]

²⁾ Эти вопросы рассматриваются в работах: М. Г. Веселов, Вестник ЛГУ, № 8, серия матем., физич. и хим., 181, 1953; S. Chandrasekhar *Astrophys. J.* **102**, № 2, 233, 1945.

2. Три возможные формы записи формул для вероятностей переходов. В нерелятивистском приближении взаимодействие атома с полем излучения определяется оператором

$$H' = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \sum_j \mathbf{p}_j, \quad (33.1)$$

где \mathbf{p}_j — операторы импульса электронов. В соответствии с (33.1) в дипольном приближении, т. е. в пренебрежении запаздыванием, матричный элемент перехода $a \rightarrow b$ пропорционален $(\sum_j \mathbf{p}_j)_{ab}$. Матричный элемент H'_{ab} можно представить также в другом виде, выразив \mathbf{p}_j через \mathbf{r}_j или $\dot{\mathbf{p}}_j$.

Для произвольного оператора F , не зависящего явным образом от времени, и его производной $\dot{F} = \frac{dF}{dt}$, имеет место соотношение

$$\dot{F} = \frac{i}{\hbar} (HF - FH), \quad (33.2)$$

где H — гамильтониан рассматриваемой системы. Следовательно,

$$(\dot{F})_{ab} = \frac{i}{\hbar} (E_a - E_b) F_{ab}. \quad (33.3)$$

Поэтому

$$(\sum_j \mathbf{p}_j)_{ab} = \frac{im}{\hbar} (E_a - E_b) (\sum_j \mathbf{r}_j)_{ab}, \quad (33.4)$$

$$(\sum_j \dot{\mathbf{p}}_j)_{ab} = \frac{i}{\hbar} (E_a - E_b) (\sum_j \mathbf{p}_j)_{ab}. \quad (33.5)$$

Таким образом,

$$\frac{im}{\hbar} (E_a - E_b) (\sum_j \mathbf{r}_j)_{ab} = (\sum_j \mathbf{p}_j)_{ab} = -i\hbar (E_a - E_b)^{-1} (\sum_j \dot{\mathbf{p}}_j)_{ab}. \quad (33.6)$$

Поскольку все три оператора $\sum_j \mathbf{r}_j$, $\sum_j \mathbf{p}_j$ и $\sum_j \dot{\mathbf{p}}_j$ являются тензорными операторами первого ранга, вычисление угловых частей матричных элементов H'_{ab} во всех трех случаях проводится одинаковым образом. Различие состоит лишь в радиальных интегралах.

Используя явный вид оператора $\mathbf{p}_j = -i\hbar \nabla_j$, а также то обстоятельство, что в нерелятивистском приближении, когда

$$H = \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + V, \quad V = -\sum_j \frac{Ze^2}{r_j} + \sum_{i>k} \frac{e^2}{r_{jk}}, \quad \dot{\mathbf{p}}_j = \frac{i}{\hbar} (H\mathbf{p}_j - \mathbf{p}_j H) = \\ = \frac{i}{\hbar} (V\mathbf{p}_j - \mathbf{p}_j V) = \nabla_j V,$$

из очевидного соотношения $\nabla_j \frac{e^2}{r_{jk}} = -\nabla_k \frac{e^2}{r_{jk}}$ следует $\sum_j \dot{p}_j = \sum_j \nabla_j V = = Ze^2 \sum_j \frac{r_j}{r_j^3}$, получаем

$$\omega_{\gamma\gamma'} R_{\gamma\gamma'} = \omega_{\gamma\gamma'} \int P_\gamma r P_{\gamma'} dr, \quad (33.7)$$

$$\omega_{\gamma\gamma'} R_{\gamma\gamma'} = \frac{\hbar}{m} \int P_\gamma \left[\frac{dP_{\gamma'}}{dr} \mp l_{\max} \frac{P_{\gamma'}}{r} \right] dr, \quad (33.8)$$

$$\omega_{\gamma\gamma'} R_{\gamma\gamma'} = \frac{Ze^2}{m\omega_{\gamma\gamma'}} \int P_\gamma \frac{1}{r^2} P_{\gamma'} dr. \quad (33.9)$$

Знак \mp в (33.8) соответствует переходам $l \rightarrow l-1$, $l \rightarrow l+1$, l_{\max} — наибольшее из чисел l, l' .

Если при вычислении матричного элемента взаимодействия H' используются точные волновые функции, т. е. собственные функции оператора H , то все три формы записи H'_{ab} совершенно равноправны и должны приводить к одному результату. В случае же приближенных функций результаты могут оказаться совершенно различными. Основной вклад в радиальные интегралы (33.7) — (33.9) дают различные области значений r . Очевидно, что лучшие результаты получаются в том случае, если функции P_γ , $P_{\gamma'}$ будут определены с наибольшей точностью именно для тех значений r , которые наиболее важны при вычислении интегралов $R_{\gamma\gamma'}$.

Отметим, что в (33.7), (33.9) входят не экспериментально наблюдаемые частоты, а разности $\frac{E_\gamma - E_{\gamma'}}{\hbar}$, где

$$E_\gamma = \int \Psi_\gamma^* H \Psi_\gamma d\tau, \quad E_{\gamma'} = \int \Psi_{\gamma'}^* H \Psi_{\gamma'} d\tau. \quad (33.10)$$

Подстановка в (33.7) — (33.9) наблюдаемых значений $\omega_{\gamma\gamma'}$ приводит к дополнительным ошибкам. Способ определения частоты перехода должен быть согласован со способом вычисления матричного элемента.

В цитированной выше работе М. Г. Веселова было проведено вычисление вероятностей радиационных переходов

$$1s2p^1P - 1s^21S, \quad 1s2p^3P - 1s2s^3S, \quad 1s2p^1P - 1s2s^1S, \\ 1s^22p^21S - 1s^22s2p^1P \text{ и } 1s^22p^23P - 1s^22s2p^3P$$

в спектрах ряда двухэлектронных и четырехэлектронных атомов и ионов. Вычисления проводились с помощью аналитических функций, полученных вариационным методом, причем использовались первые два выражения для $R_{\gamma\gamma'}$ — (33.7), (33.8). В этих двух случаях для всех переходов, за исключением перехода $1s2p^1P - 1s2s^1S$, результаты для нейтральных атомов различаются на 20—50%. Для ионов различие меньше, так как в изоэлектронном ряду точность используемых функций повышается с увеличением заряда ядра.

Расчеты показали, что небольшое изменение параметров волновых функций, мало влияющее на значение энергии, может привести к существенному изменению значения вероятности перехода.

Переход $1s2p^1P-1s2s^1S$ рассчитывался с наименее точными функциями, параметры которых принимались такими же, как и для триплетных состояний $1s2s^3P$ и $1s2s^3S$. В этом случае результаты отличаются в 4—5 раз.

Методы самосогласованного поля, а также прямые вариационные методы обеспечивают точность волновых функций в среднем, что необходимо при вычислении энергии. Точность этих функций при больших r значительно хуже, так как эта область дает малый вклад в энергию. Поэтому при вычислении вероятностей переходов с помощью методов такого типа следует отдать предпочтение формуле (33.8). В полуэмпирических методах следует использовать формулу (33.7).

Третьей формой записи H'_{ab} (через оператор \hat{p}_j), по-видимому, вообще не имеет смысла пользоваться в приближенных расчетах.

Одноэлектронный оператор \hat{p}_j , как было показано выше, равен полной силе $\nabla_j V$, действующей на электрон j со стороны ядра и других электронов атома. Однако из оператора $\sum_j \hat{p}_j$ экранировочное взаимодействие электронов выпадает. Экранировка входит только через функции P_γ , $P_{\gamma'}$. Поэтому эти функции должны быть определены в области малых значений r с очень большой точностью, которую вряд ли можно обеспечить в расчетах многоэлектронных атомов.

3. Теоремы о суммах сил осцилляторов. При вычислении вероятностей радиационных переходов принято исходить из выражения для силы осциллятора перехода f , связанной с вероятностью W и силой линии S -перехода соотношениями (31.23), (31.27).

Как уже отмечалось в § 31, силы осцилляторов переходов удовлетворяют так называемому правилу сумм. Это правило можно сформулировать для произвольной многоэлектронной системы.

Оператор импульса \hat{p}_j и радиус-вектор электрона \mathbf{r}_j удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\hat{p}_j \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j \hat{p}_j = -i3\hbar. \quad (33.11)$$

Просуммировав (33.11) по всем электронам системы, получим

$$\sum_j (\hat{p}_j \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j \hat{p}_j) = -i3\hbar N, \quad (33.12)$$

где N —полное число электронов. Поскольку операторы импульсов и координаты различных электронов коммутируют

$$\hat{p}_j \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_k \hat{p}_j = 0, \quad (33.13)$$

соотношение (33.12) можно записать также в следующем виде:

$$(\sum_j \mathbf{p}_j)(\sum_j \mathbf{r}_j) - (\sum_j \mathbf{r}_j)(\sum_j \mathbf{p}_j) = -i3\hbar N. \quad (33.14)$$

Диагональный матричный элемент левой части (33.14) равен

$$\sum_b \{ (\sum_j \mathbf{p}_j)_{ab} (\sum_j \mathbf{r}_j)_{ba} - (\sum_j \mathbf{r}_j)_{ab} (\sum_j \mathbf{p}_j)_{ba} \}. \quad (33.15)$$

Но в соответствии с (33.4)

$$(\sum_j \mathbf{p}_j)_{ab} = im\omega_{ab} (\sum_j \mathbf{r}_j)_{ab}. \quad (33.16)$$

Поэтому

$$\sum_b \omega_{ab} | \langle a | \sum_j \mathbf{r}_j | b \rangle |^2 = -\frac{2\hbar}{3m} N. \quad (33.17)$$

Пусть состояние a есть некоторое произвольное состояние атома γJM . Тогда

$$-\frac{2m}{3\hbar} \sum_{\gamma' J'} \omega(\gamma J; \gamma' J') \sum_{M'} | \langle \gamma JM | \sum_j \mathbf{r}_j | \gamma' J' M' \rangle |^2 = N. \quad (33.18)$$

В § 31 было показано, что сумма по M' в (33.18) не зависит от M . Поэтому левую часть (33.18) можно записать в виде (ср. с (31.19))

$$\begin{aligned} -\frac{2m}{3\hbar} (2J+1)^{-1} \sum_{\gamma' J'} \omega(\gamma J; \gamma' J') \sum_{MM'} | \langle \gamma JM | \sum_j \mathbf{r}_j | \gamma' J' M' \rangle |^2 = \\ = \sum_{\gamma' J'} f(\gamma J; \gamma' J'). \end{aligned} \quad (33.19)$$

Таким образом,

$$\sum_{\gamma' J'} f(\gamma J; \gamma' J') = N.$$

Соотношение (33.19) представляет собой общую теорему о сумме сил осцилляторов переходов. Эта теорема является точной, так как при ее выводе были использованы только перестановочные соотношения и формула (33.3).

Для атома водорода и одноэлектронных ионов $N=1$.

В случае многоэлектронного атома суммирование по $\gamma' J'$ в (33.19) распространяется на уровни дискретного и непрерывного спектров атома, причем учитываются переходы всех атомных электронов, в том числе и электронов внутренних оболочек.

В такой общей формулировке теорема о сумме сил осцилляторов не имеет большого практического значения, так как обычно представляют интерес лишь переходы одного из валентных электронов. Для таких одноэлектронных переходов точной теоремы сумм не существует. Тем не менее оказывается возможным сформулировать приближенные правила, полезные в ряде приложений. С помощью

правил такого типа можно оценить, например, верхнюю границу наиболее интенсивного перехода.

Рассмотрим переходы с уровня γSLJ электронной конфигурации, содержащей кроме заполненных оболочек группу эквивалентных электронов $(nl)^N$, т. е. переходы

$$\gamma_0 (nl)^N \gamma SLJ \rightarrow \gamma_0 (nl)^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1 n' l' S' L' J'.$$

Предположим, что волновые функции

$$\Psi_{\gamma SLJ}(\gamma_0 (nl)^N), \quad \Psi_{S' L' J'}(\gamma_0 (nl)^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1 n' l')$$

построены из одноэлектронных функций и антисимметризованы по всем N_0 электронам атома. Кроме того, предположим, что эти функции являются собственными функциями некоторого приближенного гамильтониана H . (Напомним, что волновые функции одноэлектронного приближения не являются собственными функциями точного гамильтониана.) Из результатов § 16 следует, что для любого симметричного одноэлектронного оператора $\sum_i^{N_0} f_i = F$ имеет место соотношение

$$\begin{aligned} \langle \gamma_0 (nl)^N \gamma SLJ | \sum_i^{N_0} f_i | \gamma_0 (nl)^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1 n' l' S' L' J' \rangle = \\ = \langle (nl)^N \gamma SLJ | \sum_i^N f_i | (nl)^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1 n' l' S' L' J' \rangle. \end{aligned} \quad (33.20)$$

Поэтому, повторяя вывод формулы (33.19), без труда получаем

$$\sum_{n' l' S' L' J'} f(\gamma_0 (nl)^N \gamma SLJ; \gamma_0 (nl)^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1 n' l' S' L' J') = N. \quad (33.21)$$

Для одного электрона вне заполненных оболочек

$$\sum_{n' l' j'} f(nl j; n' l' j') = 1. \quad (33.22)$$

В отличие от (33.19) правило сумм (33.22) является приближенным, так как оно выполняется только в том случае, если в выражениях для сил осцилляторов подставить частоты ω , равные разности собственных значений приближенного гамильтониана. Причем именно такого гамильтониана, собственными функциями которого являются функции Ψ , использованные при вычислении f .

Если при определении f матричные элементы $\sum_j r_j$ или $\sum_j p_j$ вычисляются с помощью какого-либо приближенного метода, а частоты переходов берутся из эксперимента, то правила сумм (33.21), (33.22), вообще говоря, не должны выполняться. Имеется еще одна важная особенность вывода (33.21), (33.22), которую необходимо отметить. Основываясь на (33.20), мы исключаем из рассмотрения

электроны заполненных оболочек, заменяя их некоторым эффективным полем. На величину матричных элементов $\sum_f r_j$ и $\sum_f p_j$ (в рассматриваемом приближении) это не влияет, так как при выводе (33.20) никаких дополнительных упрощающих предположений не делалось. Однако при этом суммирование по b в сумме $\sum_b (\sum_f p_j)_{ab} (\sum_f r_j)_{ba}$ распространяется и на заполненные состояния. Так, например, в случае атома Na в сумме (33.22) для сил осцилляторов переходов с уровня np надо учитывать реально несуществующие переходы на уровни $1s, 2s$.

Очевидно также, что экспериментальные значения f правилам сумм (33.21), (33.22) не обязаны удовлетворять. Это обстоятельство весьма существенно. Известно, что экспериментальные данные в ряде случаев находятся в противоречии с правилом сумм. Так, наиболее точные измерения, выполненные методом крюков Рождественского (аномальная дисперсия), показывают, что суммы сил осцилляторов для резонансных серий Na, Rb и Cs значительно превышают 1 (примерно на 20%)¹⁾.

Выше при выводе (33.22) накладывались весьма жесткие условия на тип волновых функций, используемых при вычислении f . Например, волновые функции, полученные методом самосогласованного поля Фока, этим условиям не удовлетворяют. Специальное рассмотрение этого вопроса показало²⁾, что обменное взаимодействие валентного электрона с электронами заполненных оболочек приводит к появлению в правой части (33.22) поправочного члена. Для щелочных элементов этот поправочный член невелик. Например, для резонансной серии Na он равен $-0,006$. Значительно большую ошибку вносит физически неосуществимый переход $2p-3s$, так как $f_{2p-3s} = -0,037$. Учет обеих поправок дает $\sum_{n=3}^{\infty} f_{np-3s} = 1,031$. Это значение также отличается от экспериментального.

Для электрона в центрально-симметрическом поле можно установить еще ряд дополнительных правил сумм (например, для сил осцилляторов $f(nl; n'l-1)$ и $f(nl; n'l+1)$) (см. [Б. С.] §§ 61, 62).

4. Полуэмпирические методы вычисления сил осцилляторов³⁾. В методе самосогласованного поля волновые функции находятся од-

¹⁾ См. Н. П. Пенкин, Доклады и сообщения на совещании, посвященном измерению и вычислению сил осцилляторов в спектрах атомов, Изд. ЛГУ, 1959, стр. 59.

²⁾ В. Фок, Zs. Phys. 89, 744, 1934; см. также раздел 9 обзора новейшей литературы в [К. Ш.].

³⁾ Обсуждение полуэмпирических методов расчета сил осцилляторов см.: М. И. Петрашнев, И. В. Абаренков, Доклады и сообщения на совещании, посвященном измерению и вычислению сил осцилляторов в спектрах атомов, Изд. ЛГУ, 1959, стр. 9; Л. А. Вайнштейн, Труды ФИАН СССР XV, 3 (1961).

новременно с собственными значениями системы дифференциальных уравнений — энергетическими параметрами ε_γ . При вычислении вероятностей радиационных переходов более целесообразен другой подход. Можно заранее задаться значениями ε_γ и искать такие одноэлектронные радиальные функции $P_\gamma(r)$, чтобы вычисленные значения ε_γ совпадали с выбранными. Задачу самосогласованного поля при этом обычно не решают, заменяя систему уравнений одним уравнением для оптического электрона в некотором эффективном поле. Это уравнение имеет вид

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - \varepsilon_\gamma \right\} P_\gamma(r) = 0. \quad (33.23)$$

Как было показано в § 21, энергетический параметр ε_γ равен разности энергий атома E_a и «замороженного» атомного остатка E'_i , причем $|\varepsilon_\gamma| > I_\gamma$, где $I_\gamma = |E_a - E'_i|$ есть энергия ионизации электрона. (Если рассматриваемый электрон является одним из эквивалентных электронов группы l^n , то под ε_γ понимается среднее значение по термам атомного остатка — см. § 21.)

Очевидно, что точность функций $P_\gamma(r)$ в большой мере зависит от того, как близко выбранное значение ε_γ к истинному значению разности $E_a - E'_i$. В полуэмпирическом методе энергетический параметр — ε_γ приравнивается экспериментальному значению потенциала ионизации I_γ . Тем самым допускается погрешность, связанная с пренебрежением средней поляризацией атомного остатка оптическим электроном. Поскольку разность $E_a - E'_i$ не может быть измерена экспериментально, величину этой погрешности можно оценить только, сравнивая I_γ с хартри-фоковским значением $|E_a - E'_i|_{x.f.}$. При таком сравнении надо иметь в виду, что I_γ включает мгновенное взаимодействие электронов (корреляцию), которое не учитывается в приближении самосогласованного поля. Поэтому в принципе возможны оба случая $I_\gamma > |E_a - E'_i|_{x.f.}$ и $I_\gamma < |E_a - E'_i|_{x.f.}$. В первом случае корреляционный эффект превышает эффект поляризации. Во втором случае наоборот. Поскольку и $|E_a - E'_i|_{x.f.}$ и I_γ меньше точного значения $|E_a - E'_i|$, следует ожидать, что полуэмпирический метод будет давать лучшие результаты в тех случаях, когда $I > |E_a - E'_i|_{x.f.}$

Эффект поляризации тем больше, чем больше перекрываются волновые функции оптического электрона и электронов атомного остатка. Поэтому он наиболее существен для основных состояний атомов, имеющих много электронов во внешней оболочке. Например, для основного состояния атома кислорода (6 электронов в состояниях $2s^2 2p^4$) метод Хартри — Фока дает $|E_a - E'_i|_{x.f.} = 0,630$, тогда

как $I = 0,500^1$). В этом случае $|E_a - \bar{E}_i'|_{x,\phi} > I$, и хартри-фоковская функция $P_{2p}(r)$ должна иметь лучшую асимптотику, чем полуэмпирическая.

Но уже для щелочноземельных атомов и тем более для щелочных имеет место обратное соотношение $|E_a - \bar{E}_i'|_{x,\phi} < I$. Так, для основного состояния Ca ($|E_a - \bar{E}_i'|_{x,\phi} = 0,195$, а $I = 0,225^2$). Именно в таких случаях наиболее целесообразно применять полуэмпирический метод расчета.

При выборе эффективного потенциала $V(r)$ возможны различные приближения. Как правило, разные авторы решают этот вопрос самым различным образом. Характер этих приближений, естественно, сказывается на точности результатов. Однако даже при самых грубых приближениях (с одним из них мы познакомимся в следующем разделе) функции $P_\gamma(r)$ имеют хорошую асимптотику, так как поведение этих функций при больших r в основном определяется выбором ϵ_γ .

Выбранное значение ϵ_γ не является собственным значением уравнения (33.23). Поэтому это уравнение, вообще говоря, не имеет решений, одновременно удовлетворяющих обоим граничным условиям $P(0) = 0$, $P(\infty) = 0$. Эту трудность можно обойти двумя способами. Можно при численном интегрировании уравнения (33.23) отправляться от больших значений r . Выше уже отмечалось, что при расчетах полуэмпирическим методом следует воспользоваться выражением (33.7) для радиального интеграла. В этом случае вид функций P_γ , P'_γ на малых расстояниях от ядра несуществен и интегрирование можно оборвать на некотором конечном значении r , не доводя его до нуля.

Другой метод состоит в том, что потенциал $V(r)$ выбирается в виде функции некоторого параметра, значение которого подгоняется таким образом, чтобы удовлетворить обоим граничным условиям³).

Надо отметить еще одно преимущество полуэмпирического метода, связанное с тем, что при вычислении силы осциллятора перехода способ определения частоты перехода должен быть согласован со способом вычисления матричного элемента. В рамках полуэмпирического метода в качестве частоты перехода в формулу для f надо подставить экспериментальное значение.

5. Таблицы Бейтса—Дамгаард. Потенциал $-\frac{Z}{r} + V(r)$ в уравнении (33.23) на больших расстояниях от ядра имеет асимптотический

¹) D. Hartree, W. Hartree, B. Swirles, Phil. Trans. A 238, 229, 1939.

²) D. Hartree, W. Hartree, Proc. Roy. Soc. 51, 702, 1955.

³) Подробности см. в цитированных выше работах М. И. Петрашень и И. В. Аборенкова и Л. А. Вайнштейна.

вид $-\frac{\zeta}{r}$, где $\zeta = Z - N$ (Z — заряд ядра, N — число электронов в атомном остатке). Для нейтрального атома $\zeta = 1$, для однократного иона $\zeta = 2$ и т. д. Используя то обстоятельство, что основной вклад в радиальный интеграл $R_{\gamma\gamma'} = \int P_{\gamma}(r) r P_{\gamma'}(r) dr$ дает область больших значений r , Бейтс и Дамгаард¹⁾ предложили максимально упростить задачу, положив

$$-\frac{Z}{r} + V(r) = -\frac{\zeta}{r}. \quad (33.24)$$

При этом решение уравнения (33.23) выражается через вырожденную гипергеометрическую функцию. С помощью асимптотического ряда для этих функций были вычислены радиальные интегралы $R_{\gamma\gamma'}$ для переходов $s-p$, $p-d$ и $d-f$. Результаты этих вычислений можно представить в виде

$$R_{\gamma\gamma'} = R(n_{l-1}^* l-1; n_l^* l; \zeta) = \frac{1}{\zeta} \frac{3n_l^*}{2} \sqrt{n_l^{*2} - l^2} I(n_{l-1}^* n_l^* l) a_0^2. \quad (33.25)$$

Здесь n_{l-1}^* , n_l^* — эффективные главные квантовые числа, определяемые по экспериментальным значениям термов E_{l-1} , E_l , выраженным в Ry

$$n_{l-1}^* = \frac{\zeta}{\sqrt{E_{l-1}}}, \quad n_l^* = \frac{\zeta}{\sqrt{E_l}}. \quad (33.26)$$

Интеграл $I(n_{l-1}^*, n_l^* l)$ был затабулирован. Значения этого интеграла для переходов $s-p$ ($l=1$), $p-d$ ($l=2$) и $d-f$ ($l=3$) приводятся в таблицах 76, 77, 78.

Эти таблицы получили широкое распространение, и ими часто пользуются для приближенных оценок сил осцилляторов переходов.

Несмотря на грубость используемого приближения, метод Бейтса—Дамгаард в ряде случаев, особенно для переходов между сильно возбужденными состояниями, дает хорошие результаты.

Очевидно, что метод Бейтса—Дамгаард наиболее обоснован в тех случаях, когда максимумы обеих функций P_{nl} , $P_{n'l'}$ лежат вне атомного остатка. Это условие можно сформулировать в явном виде. Необходимо, чтобы имели место неравенства $n > n_0$, $n' > n_0$, где n_0 — наибольшее из главных квантовых чисел электронов атомного остатка. Кроме того, должно выполняться условие $n_l^* > l + \frac{1}{2}$. Как правило, оба условия выполняются одновременно, но первое является несколько более жестким.

В ряде случаев, в частности для переходов в основное состояние двухвалентных элементов, эти условия нарушаются. При этом метод Бейтса—Дамгаард приводит к совершенно неверным результатам:

¹⁾ D. R. Bates, A. Damgaard, Phil. Trans. 242, 101, 1949.

Таблица 76

Радиальный интеграл $I(n_l^* - \nu, n_l^* \cdot l) l = 1$ переход $s - p$

n_l^*	n_l^*	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$n_l^* - \nu - n_l^*$												
-4,0						0	(-0,003)	-0,003 ₇				
-3,9						+0,000	-0,003	-0,003 ₃				
-3,8						0,000	-0,003	-0,003 ₄				
-3,7						0,000	-0,002	-0,003 ₆				
-3,6						0,001	-0,001	-0,003 ₆				
-3,5						0,002	+0,000	-0,001 ₃				
-3,4						0,004	0,003	+0,002 ₃				
-3,3						0,006	0,005	0,003 ₃				
-3,2						0,008	0,010	0,011 ₈				
-3,1						0,011	0,014	0,017 ₈				
-3,0				0	+0,007	0,013	0,018	0,021	+0,023	+0,025	+0,027	+0,028
-2,9				-0,000	0,008	0,015	0,020	0,024	0,027	0,029	0,031	0,032
-2,8				-0,000	0,008	0,015	0,021	0,025	0,028	0,030	0,032	0,033
-2,7				-0,001	0,007	0,014	0,020	0,024	0,027	0,029	0,031	0,033
-2,6				-0,003	+0,004	0,010	0,015	0,019	0,021	0,023	0,024	0,025
-2,5				-0,006	-0,001	+0,004	+0,008	+0,011	0,013	0,014	0,015	0,016
-2,4				-0,010	-0,008	-0,005	-0,002	-0,000	+0,001	+0,002	+0,003	+0,003
-2,3				-0,016	-0,016	-0,016	-0,015	-0,014	-0,014	-0,014	-0,014	-0,014
-2,2				-0,024	-0,027	-0,029	-0,029	-0,030	-0,031	-0,032	-0,033	-0,034
-2,1				-0,032	-0,038	-0,042	-0,044	-0,046	-0,048	-0,049	-0,050	-0,051
-2,0				-0,041	-0,049	-0,055	-0,059	-0,062	-0,064	-0,065	-0,066	-0,067
-1,9			-0,025	-0,048	-0,058	-0,066	-0,072	-0,075	-0,077	-0,079	-0,080	-0,081
-1,8		+0,000	-0,029	-0,051	-0,063	-0,072	-0,079	-0,083	-0,085	-0,087	-0,088	-0,089
-1,7		0,001	-0,030	-0,051	-0,063	-0,073	-0,080	-0,084	-0,087	-0,089	-0,090	-0,091
-1,6		0,004	-0,028	-0,050	-0,063	-0,073	-0,080	-0,084	-0,087	-0,089	-0,090	-0,091
-1,5		0,012	-0,019	-0,041	-0,055	-0,064	-0,071	-0,076	-0,079	-0,081	-0,082	-0,083
-1,4		0,026	-0,003	-0,024	-0,037	-0,046	-0,053	-0,058	-0,061	-0,063	-0,064	-0,065
-1,3		0,048	+0,023	+0,004	-0,007	-0,015	-0,022	-0,026	-0,029	-0,031	-0,032	-0,033

Продолжение

n_l^*	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$n_l^* - n_l$											
-1,3	0,050	0,060	0,045	+0,035	+0,028	+0,022	+0,018	+0,016	+0,014	+0,013	+0,012
-1,2	0,123	0,109	0,098	0,090	0,084	0,080	0,077	0,074	0,072	0,071	0,070
-1,1	0,180	0,170	0,163	0,158	0,154	0,151	0,148	0,146	0,145	0,144	0,143
-1,0	0,248	0,244	0,241	0,238	0,235	0,233	0,232	0,230	0,229	0,228	0,228
-0,9	0,329	0,329	0,328	0,328	0,327	0,326	0,325	0,324	0,323	0,322	0,322
-0,8	0,418	0,422	0,424	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425	0,424	0,424
-0,7	0,514	0,520	0,524	0,526	0,527	0,528	0,528	0,528	0,528	0,528	0,528
-0,6	0,612	0,619	0,624	0,627	0,629	0,630	0,631	0,632	0,632	0,633	0,633
-0,5	0,703	0,715	0,720	0,723	0,725	0,727	0,728	0,729	0,730	0,731	0,731
-0,4	0,797	0,804	0,803	0,811	0,813	0,815	0,816	0,817	0,818	0,819	0,819
-0,3	0,875	0,880	0,884	0,887	0,888	0,890	0,891	0,892	0,892	0,893	0,893
-0,2	0,937	0,941	0,943	0,945	0,946	0,947	0,948	0,949	0,949	0,949	0,949
-0,1	0,980	0,981	0,983	0,984	0,984	0,985	0,985	0,985	0,985	0,986	0,986
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
+0,1	0,996	0,995	0,994	0,993	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,991	0,991
+0,2	0,967	0,965	0,964	0,962	0,961	0,961	0,960	0,960	0,960	0,959	0,959
+0,3	0,915	0,913	0,911	0,909	0,908	0,907	0,907	0,907	0,906	0,906	0,906
+0,4	0,842	0,839	0,837	0,836	0,835	0,834	0,833	0,832	0,831	0,830	0,830
+0,5	0,749	0,748	0,747	0,746	0,745	0,744	0,744	0,743	0,743	0,743	0,743
+0,6	0,643	0,643	0,643	0,643	0,642	0,642	0,642	0,642	0,642	0,642	0,642
+0,7	0,528	0,530	0,531	0,531	0,531	0,532	0,532	0,532	0,532	0,532	0,532
+0,8	0,409	0,412	0,415	0,416	0,417	0,418	0,419	0,420	0,420	0,421	0,421
+0,9	0,292	0,297	0,300	0,300	0,304	0,306	0,307	0,308	0,309	0,310	0,311
+1,0	0,181	0,187	0,192	0,196	0,198	0,200	0,202	0,203	0,204	0,205	0,206
+1,1	+0,031	0,038	0,094	0,099	0,102	0,104	0,106	0,107	0,108	—	—
+1,2	-0,004	+0,034	+0,011	+0,016	+0,019	+0,021	+0,023	+0,024	+0,025	—	—
+1,3	-0,071	-0,063	-0,056	-0,051	-0,047	-0,044	-0,042	-0,041	-0,040	—	—
+1,4	-0,120	-0,112	-0,105	-0,100	-0,096	-0,093	-0,091	-0,090	-0,089	—	—

Продолжение

n_l^*	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$n_l^* n_{l-1}^* \dots n_1^*$											
1,5	-										
1,6	-0,160	-0,155	-0,150	-0,146	-0,142	-0,140	-0,138	-0,137	-0,136		
1,7	-0,155	-0,151	-0,148	-0,145	-0,142	-0,140	-0,138	-0,137	-0,136		
1,8	-0,137	-0,135	-0,133	-0,131	-0,128	-0,126	-0,124	-0,123	-0,122		
1,9	-0,108	-0,108	-0,108	-0,107	-0,105	-0,103	-0,102	-0,101	-0,101		
2,0	-0,074	-0,075	-0,076	-0,077	-0,077	-0,077	-0,077	-0,077	-0,077		
2,1	-0,036	-0,039	-0,041	-0,043	-0,044	-0,045	-0,045	-	-		
2,2	+0,000	-0,004	-0,007	-0,009	-0,011	-0,012	-0,013	-	-		
2,3	0,032	+0,027	+0,024	+0,021	+0,019	+0,018	+0,017	-	-		
2,4	0,058	0,053	0,049	0,046	0,044	0,043	0,042	-	-		
2,5	0,076	0,071	0,067	0,064	0,062	0,060	0,059	-	-		
2,6	0,085	0,081	0,078	0,075	0,073	0,071	0,070	-	-		
2,7	0,085	0,082	0,080	0,078	0,076	0,075	0,074	-	-		
2,8	0,077	0,075	0,074	0,072	0,071	0,070	0,070	-	-		
2,9	0,063	0,062	0,062	0,061	0,061	0,060	0,060	-	-		
3,0	0,044	0,045	0,045	0,045	0,045	+0,045	+0,045	-	-		
3,1	0,022	0,024	0,025	0,026	0,026	-	-	-	-		
3,2	+0,000	+0,003	+0,005	+0,006	+0,007	-	-	-	-		
3,3	-0,020	-0,017	-0,014	-0,012	-0,011	-	-	-	-		
3,4	-0,037	-0,034	-0,031	-0,028	-0,027	-	-	-	-		

Продолжение

n_l^*	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$n_{l-1}^* - n_l^*$											
3,5	-0,049	-0,046	-0,043	-0,041	-0,039	—	—	—	—	—	—
3,6	-0,056	-0,053	-0,051	-0,049	-0,047	—	—	—	—	—	—
3,7	-0,057	-0,055	-0,053	-0,051	-0,050	—	—	—	—	—	—
3,8	-0,052	-0,051	-0,050	-0,048	-0,047	—	—	—	—	—	—
3,9	-0,043	-0,042	-0,042	-0,041	-0,041	—	—	—	—	—	—
4,0	-0,030	-0,031	-0,031	-0,031	-0,031	—	—	—	—	—	—

Таблица 77

Радиальный интеграл $I(n_{l-1}^*, n_l^*, l)$ $l=2$ переход $p-d$

n_l^*	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$n_{l-1}^* - n_l^*$									
-4,0	—	—	—	—	—	—	-0,013	—	—
-3,9	—	—	—	—	—	—	-0,012	—	—
-3,8	—	—	—	—	—	—	-0,009	—	—
-3,7	—	—	—	—	—	—	-0,005	—	—
-3,6	—	—	—	—	—	—	-0,000	—	—

Продолжение

n_l^*	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$n_l^* - 1$	0,734	0,688	0,657	0,537	0,623	0,613	0,604	0,597	0,590
	0,814	0,776	0,750	0,732	0,720	0,711	0,703	0,697	0,691
	0,885	0,834	0,833	0,818	0,808	0,801	0,794	0,789	0,784
	0,944	0,919	0,903	0,892	0,884	0,878	0,872	0,868	0,864
	0,987	0,969	0,957	0,947	0,943	0,939	0,935	0,932	0,929
	1,011	1,000	0,993	0,988	0,984	0,981	0,978	0,976	0,974
	1,016	1,010	1,007	1,005	1,003	1,001	1,000	0,999	0,998
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
	0,933	0,968	0,971	0,973	0,975	0,976	0,977	0,978	0,978
	0,907	0,915	0,921	0,925	0,928	0,931	0,933	0,934	0,935
	0,834	0,844	0,852	0,858	0,862	0,866	0,868	0,870	0,871
	0,746	0,758	0,767	0,774	0,779	0,783	0,786	0,788	0,790
	0,646	0,660	0,670	0,677	0,683	0,687	0,691	0,694	0,696
	0,540	0,554	0,564	0,572	0,578	0,583	0,587	0,590	0,593
	0,431	0,445	0,455	0,463	0,469	0,475	0,479	0,482	0,485
	0,324	0,336	0,346	0,354	0,360	0,365	0,369	0,372	0,375
	0,222	0,233	0,242	0,249	0,255	0,260	0,264	0,267	0,270
	0,129	0,139	0,147	0,153	0,158	0,163	0,166	0,169	0,172
	+0,049	+0,057	+0,063	+0,068	0,073	0,077	0,080	—	—
	-0,017	-0,011	-0,006	-0,002	+0,002	+0,005	+0,008	—	—
	-0,067	-0,063	-0,060	-0,057	-0,054	-0,052	-0,050	—	—
	-0,101	-0,099	-0,097	-0,095	-0,093	-0,092	-0,091	—	—
	-0,120	-0,119	-0,119	-0,118	-0,117	-0,116	-0,116	—	—
	-0,124	-0,125	-0,126	-0,126	-0,126	-0,126	-0,126	—	—
	-0,117	-0,119	-0,120	-0,121	-0,122	-0,123	-0,123	—	—
	-0,099	-0,102	-0,104	-0,106	-0,107	-0,108	-0,109	—	—
	-0,076	-0,079	-0,082	-0,084	-0,085	-0,087	-0,088	—	—
	-0,048	-0,051	-0,054	-0,055	-0,058	-0,060	-0,061	—	—

Таблица 78

Радиальный интеграл $I(n_{l-1}^*, n_l^*, l) \quad l=3$ переход $d-f$

n_l^*	4	5	6	7	n_l^*		4	5	6	7
					$n_{l-1}^* - n_l^*$	$n_{l-1}^* - n_l^*$				
$n_{l-1}^* - n_l^*$										
-4,0				-0,014		-0,9	0,731	0,569	0,500	0,462
-3,9				-0,014		-0,8	0,813	0,668	0,603	0,567
-3,8				-0,008		-0,7	0,888	0,761	0,703	0,669
-3,7				-0,001		-0,6	0,952	0,845	0,794	0,764
-3,6				0,007		-0,5	1,004	0,916	0,874	0,848
-3,5				0,016		-0,4	1,040	0,972	0,938	0,918
-3,4				0,024	0,037	-0,3	1,058	1,010	0,985	0,970
-3,3				0,032	0,041	-0,2	1,058	1,028	1,012	1,001
-3,2				0,039	0,043	-0,1	1,038	1,024	1,017	1,012
-3,1				0,042	0,042	0	1,000	1,000	1,000	1,000
-3,0				0,038	0,038	0,1	0,944	0,955	0,962	0,967
-2,9				0,032	0,032	0,2	0,872	0,892	0,904	0,912
-2,8				0,021	0,021	0,3	0,786	0,813	0,829	0,840
-2,7				0,008	0,008	0,4	0,691	0,722	0,740	0,753
-2,6				-0,009	-0,009	0,5	0,588	0,621	0,641	0,655

Продолжение

n_l^*	4	5	6	7	n_l^*	4	5	6	7
$n_{l-1}^* - n_l^*$					$n_{l-1}^* - n_l^*$				
-2,5		-0,073	-0,028	-0,010	0,6	0,483	0,515	0,535	0,550
-2,4		-0,087	-0,048	-0,031	0,7	0,379	0,409	0,428	0,442
-2,3		-0,100	-0,069	-0,053	0,8	0,279	0,305	0,323	0,335
-2,2		-0,109	-0,087	-0,074	0,9	0,186	0,209	0,224	0,235
-2,1		-0,113	-0,102	-0,093	1	0,105	0,122	0,134	0,143
-2,0		-0,111	-0,111	-0,107	1,1	0,035	0,047	0,057	
-1,9		-0,100	-0,112	-0,114	1,2	-0,020	-0,013	-0,007	
-1,8		-0,080	-0,104	-0,111	1,3	-0,061	-0,059	-0,055	
-1,7		-0,050	-0,084	-0,098	1,4	-0,088	-0,089	-0,088	
-1,6	0,183	-0,007	-0,052	-0,072	1,5	-0,101	-0,105	-0,107	
-1,5	0,244	0,047	-0,007	-0,032	1,6	-0,103	-0,109	-0,113	
-1,4	0,313	0,113	0,051	0,021	1,7	-0,095	-0,102	-0,106	
-1,3	0,389	0,190	0,123	0,089	1,8	-0,079	-0,087	-0,092	
-1,2	0,471	0,276	0,206	0,169	1,9	-0,059	-0,066	-0,071	
-1,1	0,557	0,370	0,298	0,259	2,0	-0,036	-0,042	-0,046	
-1,0	0,644	0,469	0,397	0,358					

ошибка в силах осцилляторов достигает иногда порядка и более. Если вместо радиальных функций Бейтса—Дамгаард взять радиальные функции, полученные численным интегрированием уравнения (33.23) с потенциалом, учитывающим специфику рассматриваемого случая, то ошибка становится значительно меньше. Как правило, в тех случаях, когда применимо приближение LS -связи, ошибка не превышает 100%.

6. О возможных методах уточнения расчетов. Изложенные выше методы расчета основывались на приближении полного разделения электронных переменных. Естественно, напрашиваются два способа уточнения расчетов: неполное разделение переменных и многоконфигурационное приближение. Как показывают специально проведенные расчеты, использование многоконфигурационного приближения в некоторых случаях может изменить величину f на несколько десятков процентов. Отказ от полного разделения переменных, т. е. учет зависимости волновой функции от r_{ik} , θ_{ik} , также приводит к улучшению результатов¹⁾. К сожалению, оба метода требуют весьма трудоемких вычислений и поэтому вряд ли могут быть использованы в настоящее время для проведения систематических расчетов сил осцилляторов.

Значительно более простым методом частичного учета корреляции в движении электронов является введение поправки на поляризацию атомного остатка полем излучения²⁾. Учет этого эффекта приводит к тому, что в формуле для матричного элемента дипольного перехода оператор $\sum_i r_i$ заменяется на

$$\sum_i \{r_i + G(r_i)\}.$$

Общее выражение для поправочного члена $G(r_i)$ весьма сложно.

Для приближенных оценок величины эффекта можно воспользоваться следующими формулами:

$$G(r_i) = \begin{cases} \frac{\alpha}{r_0^3} r_i, & r_i < r_0, \\ \frac{\alpha}{r_i^3} r_i, & r_i > r_0, \end{cases} \quad (33.27)$$

¹⁾ См.: Доклады и сообщения на совещании, посвященном измерению и вычислению сил осцилляторов в спектре атомов, Изд. ЛГУ, 1959, стр. 36—38; а также А. Б. Болотин, А. П. Юцис, ЖЭТФ 24, 537, 1953; А. П. Юцис, К. К. Ушпалис, В. И. Кавецкис и И. Б. Левинсон, Оптика и спектроскопия 1, 602, 1956.

²⁾ Эта поправка была предложена И. Б. Берсукером (Изв. АН СССР, серия физич. 22, 749, 1958) из наглядных соображений и позднее теоретически обоснована в работе М. Г. Веселова, И. Б. Берсукера, Изв. АН СССР, серия физич. 22, 662, 1958.

где α — поляризуемость атомного остатка и r_0 — его радиус. Такие оценки показывают, что в случае щелочных элементов поправка на поляризацию остова может устранить отмечавшееся ранее расхождение между теоретическим и экспериментальным значением суммы сил осцилляторов. Приближенная формула (33.27), очевидно, весьма груба и не может дать сколь-нибудь точной количественной оценки величины эффекта. Общее же выражение для $G(r_i)$ до сих пор в конкретных расчетах использовано не было.

7. Учет магнитных взаимодействий. В схеме LS -связи интеркомбинационные переходы, т. е. переходы с изменением полного спина атома S , запрещены. Однако в действительности правило отбора $\Delta S = 0$ нарушается из-за магнитных взаимодействий.

Выше, в § 19 уже было показано, что магнитные взаимодействия быстро растут с увеличением Z . Аналогично ведут себя и интенсивности интеркомбинационных линий. Например, как это уже упоминалось ранее, в спектре He такие линии практически отсутствуют, а в спектре Hg линия 2537 \AA (переход $6s^2 \ ^1S - 6s6p \ ^3P$) очень интенсивна.

При вычислении сил осцилляторов интеркомбинационных переходов необходимо отказаться от приближения LS -связи и вести расчет с учетом электростатического и магнитных взаимодействий одновременно.

В общем случае волновые функции стационарных состояний Ψ_α можно представить в виде разложения по функции LS -связи Ψ_γ . Поэтому матричные элементы дипольного момента атома D в α -представлении можно найти, если известна матрица D в схеме LS -связи $D_{\gamma\gamma'}$:

$$D_{\alpha\alpha'} = \sum (\alpha | \gamma) D_{\gamma\gamma'} (\gamma' | \alpha'). \quad (33.28)$$

Для нахождения коэффициентов преобразования $(\alpha | \gamma)$ надо вычислить матрицу $H_{\gamma\gamma'}$ оператора электростатического и магнитных взаимодействий H в схеме LS -связи и привести ее к диагональному виду, т. е. решить вековое уравнение

$$| H_{\gamma\gamma'} - \epsilon \delta_{\gamma\gamma'} | = 0. \quad (33.29)$$

После этого коэффициенты преобразования $(\alpha | \gamma)$ определяются системой уравнений

$$\sum_{\gamma'} (H_{\gamma\gamma'} - \epsilon_\alpha \delta_{\gamma\gamma'}) (\gamma' | \alpha) = 0, \quad (33.30)$$

где ϵ_α — корни векового уравнения (33.29).

Рассмотрим в качестве примера переходы между уровнями конфигурации s^2 и sp^1). Конфигурации s^2 всегда соответствует один

¹⁾ Ниже используются результаты работы: Л. А. Вайнштейн, И. Л. Полуэктова, Оптика и спектроскопия 12, 460 (1962).

уровень 1S_0 . Поэтому специального рассмотрения требует лишь конфигурация sp . Для такой конфигурации в схеме LS -связи возможны 4 уровня 1P_1 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 . Поскольку матрица H диагональна по J , из недиагональных матричных элементов $H_{i'j}$ отличен от нуля лишь элемент $\langle {}^3P_1 | H | {}^1P_1 \rangle$.

Для уровней энергии, полученных диагонализацией матрицы H , ниже будет использовано обозначение ${}^1P'_1$, ${}^3P'_0$, ${}^3P'_1$, ${}^3P'_2$ (ср. с разделом 4 § 20).

Расчет уровней конфигурации $1snl$ He с учетом магнитных взаимодействий спин—своя орбита, спин—чужая орбита и спин—спин проведен в § 19. В этом расчете, однако, опускались обменные члены и делались некоторые дополнительные упрощения. В общем случае конфигурации $nsn'l$ произвольного атома такое приближение может оказаться слишком грубым. Более точные вычисления матрицы H для конфигурации sl дают следующие результаты (индексами 1, 2, 3, 4 соответственно обозначаются уровни ${}^3L_{l+1}$, 3L_l , 1L_l , ${}^3L_{l-1}$):

$$\left. \begin{aligned} H_{11} &= -g + \left(l + \frac{1}{2}\right) \delta - \frac{4l(l+1)}{2l+3} M^0, \\ H_{22} &= -g - \frac{\delta}{2}, \quad H_{33} = -g + \frac{\delta}{2}, \\ H_{44} &= -g - \left(l + \frac{1}{2}\right) \delta + \frac{4l(l+1)}{2l-1} M^0, \\ H_{23} &= H_{32} = \kappa, \end{aligned} \right\} \quad (33.31)$$

где

$$\begin{aligned} g &= G + \frac{\delta}{2}, \quad \delta = \frac{1}{2} \zeta - 3M - \nu + 2M^0, \\ \kappa &= \sqrt{l(l+1)} \left(\frac{1}{2} \zeta' + M' \right). \end{aligned} \quad (33.32)$$

В этих формулах опущены члены, ответственные за взаимодействие с центральным полем; G , ζ , ζ' , M , M' , ν и M^0 —радиальные интегралы, причем G соответствует обменному электростатическому взаимодействию, ζ и ζ' —взаимодействию спин—своя орбита, M и M' —прямому взаимодействию спин—чужая орбита, ν —обменному взаимодействию спин—чужая орбита и, наконец, M^0 —взаимодействию спин—спин. Для вычисления этих радиальных интегралов необходимо знать радиальные функции R_{ns} и $R_{n'l}$. В рамках полуэмпирического метода можно упростить задачу, определив значения этих параметров по известным из эксперимента расстояниям между уровнями. При этом, однако, приходится прибегать к дополнительным допущениям, так как число энергетических параметров превышает число независимых энергетических разностей ϵ_{ik} . В рассматриваемом случае в нашем распоряжении имеются три энергетические разности. Число же неизвестных параметров равно 4 (g , δ , κ и M^0).

Используя (33.28), нетрудно получить следующие выражения для приведенных матричных элементов D :

$$(s^2 {}^1S'_0 \| D \| s p {}^3P'_1) = \frac{\beta}{\sqrt{1+\beta^2}} (s^2 {}^1S_0 \| D \| s p {}^1P_1), \quad (33.33)$$

$$(s^2 {}^1S'_0 \| D \| s p {}^1P'_1) = \frac{1}{\sqrt{1+\beta^2}} (s^2 {}^1S_0 \| D \| s p {}^1P_1), \quad (33.34)$$

где

$$\frac{\beta}{\sqrt{1+\beta^2}} = ({}^1P_1 | {}^3P'_1) = -({}^3P_1 | {}^1P'_1). \quad (33.35)$$

Переходя к силам осцилляторов рассматриваемых переходов, получим

$$\frac{f({}^3P'_1 - {}^1S_0)}{f({}^1P'_1 - {}^1S_0)} = \frac{E({}^3P'_1) - E({}^1S_0)}{E({}^1P'_1) - E({}^1S_0)} \beta^2 = \frac{\omega_{20}}{\omega_{10}} \beta^2. \quad (33.36)$$

Подставляя в (33.29), (33.30) матричные элементы (33.31), можно выразить энергетические разности ε_{ik} , а также коэффициенты преобразования $({}^1P_1 | {}^3P'_1)$ через параметры g , δ , κ , M^0 .

Сравнение полученных таким образом формул показывает, что имеет место соотношение

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta^2} &= \frac{\varepsilon_{32}}{\Delta} - 1, & \Delta &= \sqrt{g^2 + \kappa^2} - g = \\ & & &= \left(\frac{1}{3} \varepsilon_{14} - \varepsilon_{24} \right) - \frac{24}{5} M^0 = \Delta_0 - \Delta_1. \end{aligned} \quad (33.37)$$

В соответствии со сказанным выше полностью исключить неизвестные радиальные интегралы и выразить β только через энергетические разности ε_{ik} нельзя.

Можно показать, что самым малым из радиальных интегралов, входящих в (33.31), является M^0 (ср. также раздел 7 § 19). Поэтому в большинстве случаев достаточно хорошее приближение обеспечивает формула

$$\frac{1}{\beta^2} \approx \frac{1}{\beta_0^2} = \frac{\varepsilon_{32}}{\Delta_0} - 1 = \frac{\varepsilon_{32}}{\frac{1}{3} \varepsilon_{14} - \varepsilon_{24}}. \quad (33.38)$$

Эта формула, однако, становится неприменимой при очень слабых магнитных взаимодействиях. Действительно, если δ , M^0 и κ малы по сравнению с G , то $g \gg \kappa$ и даже при $\kappa \gg M^0$ $\Delta \approx \frac{\kappa}{2g}$ κ может быть того же порядка величины, что и M^0 . В этом случае при определении β можно воспользоваться формулой, полученной Паули,

а затем Хаустоном¹⁾:

$$\frac{1}{\beta^2} \approx \frac{1}{\beta_{\Pi}^2} = \frac{3}{4} \left(\frac{\epsilon_{34} - \frac{1}{3} \epsilon_{14}}{\epsilon_{14}} \right)^2. \quad (33.39)$$

Эту формулу можно получить из (33.31), (33.37), если пренебречь обменной частью магнитных взаимодействий и принять, что $g \gg \chi$, $\zeta = \zeta'$. Формула (33.39) значительно уступает формуле (33.38) в точности и ею целесообразно пользоваться только в тех случаях, когда формула (33.38) по указанным выше причинам теряет смысл.

С помощью полученных выше формул были проведены расчеты сил осцилляторов интеркомбинационных переходов $s^2\ ^1S_0 - sp\ ^3P_1$ для атомов Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, и Hg. Результаты приведены в таблице 79. Как видно из этой таблицы, во всех случаях, за исключением Mg (наименьшее значение Z и, следовательно, очень малые магнитные взаимодействия), формула (33.38) дает весьма хорошие результаты — расхождение с экспериментом не превышает 15%. В случае Mg, для которого $\beta^2 \sim 3 \cdot 10^{-6}$, лучшее приближение дает формула (33.39), которая во всех остальных случаях приводит к значительным ошибкам.

Таблица 79

Результаты расчета сил осцилляторов $\chi = f(^1S_0 - ^3P_1)$; $f(^1S_0 - ^3P_1)$

Элемент	Mg, Z=12	Ca, Z=20	Zn, Z=30	Sr, Z=38	Cd, Z=48	Ba, Z=56	Hg, Z=80
Эксперимент	$4,7 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^3$	$1,66 \cdot 10^3$	$6,8 \cdot 10^2$	$1,65 \cdot 10^2$	$0,47 \cdot 10^2$
Формула (33.38)	$1,07 \cdot 10^5$	$3,05 \cdot 10^4$	$6,8 \cdot 10^3$	$1,58 \cdot 10^3$	$5,79 \cdot 10^2$	$1,69 \cdot 10^2$	$0,5 \cdot 10^2$
Формула (33.39)	$3,57 \cdot 10^5$	$1,95 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^2$	$1,27 \cdot 10^2$	$0,29 \cdot 10^2$

§ 34. Непрерывный спектр

1. Классификация процессов. Основными процессами, ответственными за непрерывное излучение, которые будут рассмотрены в настоящем параграфе, являются:

1) переходы электронов из состояний непрерывного спектра в состояние дискретного спектра — рекомбинационное свечение.

2) переходы электронов между различными состояниями непрерывного спектра — тормозное излучение.

¹⁾ См., например, А. Митчелл, М. Земанский, Резонансное излучение и возбужденные атомы, ОНТИ, 1937.

Возможны также и обратные процессы. В первом случае фотоионизация или фотоэффект, т. е. поглощение фотона, сопровождающееся переходом электрона в непрерывный спектр. Во втором случае тормозное поглощение.

Рекомбинация возможна не только при столкновении электрона с ионом, но также при столкновении электрона с нейтральным атомом. В последнем случае рекомбинация приводит к образованию отрицательного иона. Обратным процессом является фотодиссоциация отрицательного иона.

Часто переходы электронов между состояниями непрерывного и дискретного спектров называются свободно-связанными переходами, а переходы между состояниями непрерывного спектра свободно-свободными. Надо отметить, что эта терминология, удобная вследствие своей краткости, не совсем удачна, так как состояние непрерывного спектра отнюдь не является состоянием свободного движения. При рассмотрении перечисленных выше процессов основное внимание будет уделено вопросам, представляющим наибольший интерес для непрерывного излучения в видимой, ультрафиолетовой и отчасти ближней рентгеновской областях спектра. Поэтому мы ограничимся нерелятивистским приближением и будем пренебрегать запаздыванием во взаимодействии системы с полем излучения¹⁾.

В некоторых специальных случаях представляют интерес также двухфотонные переходы²⁾. Вероятность двухфотонных переходов много меньше вероятности однофотонных переходов. Например, вероятность перехода $2s - 1s$ атома водорода, сопровождающегося излучением двух фотонов $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \frac{3}{4} R_y$, равна $8,2 \text{ сек}^{-1}$ (наиболее

вероятно излучение фотонов примерно одинаковых частот $\omega_1 \approx \omega_2$). Тем не менее этот двухфотонный переход³⁾ может играть важную роль в образовании непрерывного спектра планетарных туманностей, примыкающего к линии L_α .

2. Фоторекомбинация и фотоионизация. Общие выражения для эффективных сечений. Начнем рассмотрение с одноэлектронной системы. Вероятность спонтанного радиационного перехода электрона из состояния непрерывного спектра a в состояние дискретного спектра b , сопровождающегося излучением фотона с волновым вектором k и вектором поляризации e_{pk} , можно вычислить по общей формуле (30.41). В качестве волновой функции ψ_a в эту формулу надо подставить волновую функцию электрона в состоянии непрерывного спектра. Движение электрона в поле атома или, как обычно

¹⁾ Рассмотрение фотопроцессов при релятивистских скоростях электронов и обсуждение эффектов запаздывания см. в [Б. С.].

²⁾ Теорию таких переходов см. А. Ахизер, В. Берестецкий, Квантовая электродинамика, Физматгиз, 1959.

³⁾ См. L. Spitzer, J. Greenstein, Astrophys. J. **114**, 407, 1951.

говорят, рассеяние электрона на атоме описывается волновой функцией, которая на больших расстояниях от атома представляет собой суперпозицию падающей на атом плоской волны

$$Ce^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}} = Ce^{i \mathbf{q} \mathbf{r}}, \quad (34.1)$$

где \mathbf{p} — импульс электрона, $\mathbf{q} = \frac{1}{\hbar} \mathbf{p}$ — волновой вектор, и расходящейся сферической волны (последняя появляется в результате взаимодействия электронов с атомом)

$$\psi \sim C \left(e^{i \mathbf{q} \mathbf{r}} + \frac{f(\theta, \mathbf{q} \mathbf{r})}{r} e^{i \mathbf{q} \mathbf{r}} \right). \quad (34.2)$$

В § 41 будет показано, что волновая функция такого типа имеет вид

$$\psi = C \psi_q^+, \quad \psi_q^+ = \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{q} \sum_{l, \mu} i^l e^{i l \eta_l} Y_{l, \mu}^*(\theta, \varphi) Y_{l, \mu}(\theta, \varphi) R_{q, l}(r), \quad (34.3)$$

где радиальная функция $R_{q, l}(r)$ нормирована условием

$$\int R_{q, l}(r) R_{q', l}(r) r^2 dr = \delta(q - q'). \quad (34.4)$$

При больших значениях r

$$R_{q, l}(r) \rightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin\left(qr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l\right)}{r}. \quad (34.5)$$

Нормировочную постоянную C удобно определить таким образом, чтобы плотность потока электронов, падающих на атом, S_q была бы равна единице. В этом случае эффективное сечение процесса $d\sigma$, связанное с вероятностью dW соотношением $d\sigma = S^{-1} dW$, просто равняется dW . Поскольку для плоской волны $Ce^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}}$ $S = vC^2 = \frac{p}{m} C^2$.

находим $C^2 = \frac{m}{p}$ и

$$\psi_a = \sqrt{\frac{1}{v}} \psi_q^+ = \sqrt{\frac{m}{\hbar q}} \psi_q^+. \quad (34.6)$$

Подставив (34.6) в (30.41) и ограничиваясь дипольным приближением, получим

$$d\sigma = dW = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2} \right) \frac{k^3}{q} \left| \mathbf{e}_{\mathbf{q}k} \int (\psi_q^+)^* \mathbf{r} \psi_b d\mathbf{r} \right|^2 dO_k, \quad (34.7)$$

где $\hbar k c = \hbar \omega = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + |E_b|$. Формулой (34.7) определяется эффективное сечение рекомбинации, сопровождающееся излучением фотона в телесный угол dO_k . В отличие от полного сечения, проинтегри-

нормированного по dO_k , величина (34.7) носит название дифференциального эффективного сечения.

Перейдем теперь к вычислению эффективного сечения обратного процесса, т. е. перехода из состояния дискретного спектра в состояние непрерывного спектра. Пусть атом в результате поглощения фотона с волновым вектором \mathbf{k} и поляризацией $e_{\nu\mathbf{k}}$ переходит в состояние непрерывного спектра ψ_a . Нас будут интересовать переходы в такие состояния непрерывного спектра, в которых электрон на больших расстояниях от атома движется в определенном направлении. Состояния такого типа описываются волновыми функциями (см. § 41)

$$\psi = C\psi_q^-, \quad \psi_q^- = \frac{(2\pi)^3}{q} \sum_{\lambda,\mu} i^\lambda e^{-i\eta_\lambda} Y_{\lambda\mu}^*(\theta_q\varphi_q) Y_{\lambda\mu}(\theta\varphi) R_{q\lambda}(r). \quad (34.8)$$

В отличие от (34.3) функция ψ_q^- на больших расстояниях от атома имеет вид суперпозиции плоской волны $Ce^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$ и сходящейся сферической волны. Воспользуемся общей формулой теории возмущений для вероятности перехода¹⁾ из некоторого состояния f_0 в состояния непрерывного спектра $f, f+df$

$$dW = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{f_0f}|^2 \delta(E_f - E_{f_0}) df. \quad (34.9)$$

В этой формуле предполагается, что при вычислении матричных элементов возмущения M_{f_0f} используются волновые функции непрерывного спектра ψ_f , нормированные условием

$$\int \psi_f^* \psi_{f'} df = \delta(f - f'). \quad (34.10)$$

Рассмотрим переход в интервал состояний $\mathbf{q}, \mathbf{q} + d\mathbf{q}$. В этом случае в формуле (34.9) надо заменить df на $d\mathbf{q}$ и в соответствии с (34.10) нормировать входящие плоские волны $Ce^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$ на δ -функцию $\delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')$. Поскольку $\int e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{r}} d\mathbf{r} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')$, надо положить

$\psi_a = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \psi_q^-$. Матричные элементы взаимодействия атома с излучением (30.38), (30.39) вычислялись в предположении, что в объеме V содержится $n_{\nu\mathbf{k}}$ фотонов с волновым вектором \mathbf{k} и поляризацией $e_{\nu\mathbf{k}}$ ($|M|^2 \propto \frac{n}{V}$). Это означает, что на атом падает поток фотонов с плотностью $c \frac{n_{\nu\mathbf{k}}}{V}$ и, следовательно, $d\sigma = \frac{V}{cn} dW$. Если

¹ См. [Л. Л.], формула (43.11).

в выражении (30.39) для матричного элемента взаимодействия M положить $n=1$, $V=1$, то

$$d\sigma = \frac{2\pi}{\hbar c} |M|^2 \delta(E - E_0) dq. \quad (34.11)$$

Энергии начального и конечного состояний системы E_0 , E равны $E_0 = -|E_b| + \hbar\omega$, $E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$, поэтому

$$\begin{aligned} \delta(E - E_0) &= \left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)^{-1} \delta(q - q_0) = \frac{m}{\hbar^2 q} \delta(q - q_0) = \\ &= \frac{m}{\hbar^2 p} \delta\left(q - \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(\hbar\omega - |E_b|)}\right). \end{aligned} \quad (34.12)$$

Подставив (34.12) в (34.11) и проинтегрировав по dq , получим

$$d\sigma = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right) kq \left| e_{\gamma k} \int \psi_b^* \mathbf{r} \psi_q^- d\mathbf{r} \right|^2 dO_q, \quad \frac{\hbar^2 q^2}{2m} = \hbar\omega - |E_b|. \quad (34.13)$$

Сравнивая (34.7) и (34.13), а также (34.3) и (34.8), легко видеть, что дифференциальные эффективные сечения рассмотренных процессов прямого и обратного связаны условием

$$\frac{1}{k^2} \frac{d\sigma_{q; bk}}{dO_k} = \frac{1}{q^2} \frac{d\sigma_{bk; q}}{dO_q}. \quad (34.14)$$

Нетрудно выяснить также, в каком соотношении находятся полные сечения. Волновые функции ψ_q^+ , ψ_q^- можно разложить по сферическим функциям

$$\psi_q^\pm = \sum_{\lambda\mu} (q^\pm | \lambda\mu) \psi_{q\lambda\mu}, \quad \psi_{q\lambda\mu} = R_{q\lambda}(r) Y_{\lambda\mu}(\theta, \varphi), \quad (34.15)$$

$$(q^\pm | \lambda\mu) = \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{q} i^\lambda e^{\pm i\eta_\lambda} Y_{\lambda\mu}(\theta_q \varphi_q). \quad (34.16)$$

Подставим (34.15) в (34.13) и проинтегрируем по dO_q . Поскольку

$$(q^+ | \lambda\mu)^* (q^+ | \lambda'\mu') dO_q = \int (q^- | \lambda\mu)^* (q^- | \lambda'\mu') dO_q = \frac{(2\pi)^3}{q^2} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'},$$

получаем

$$\sigma_p(b; q) = 4\pi^2 \frac{e^2 m}{\hbar^2} \frac{k}{q} \sum_{\lambda\mu} |\langle b | r_p | q\lambda\mu \rangle|^2. \quad (34.17)$$

Интегрирование по dO_k в формуле (34.7) можно выполнить точно таким же образом, если использовать то обстоятельство, что интегрирование по всем направлениям вектора \mathbf{k} эквивалентно интегриро-

ванию по всем направлениям вектора q :

$$\sigma_{\rho}(q; b) = 4\pi^2 \frac{e^2 m}{\hbar^2} \frac{k^3}{q^3} \sum_{\lambda, \mu} |\langle q\lambda\mu | r_{\rho} | b \rangle|^2. \quad (34.18)$$

Из (34.17) (34.18) следует

$$q^2 \sigma_{\rho}(q; b) = k^2 \sigma_{\rho}(b; q). \quad (34.19)$$

Формулы (34.17), (34.18), (34.19) относятся к таким переходам, в результате которых излучается или поглощается фотон какой-либо одной определенной поляризации.

Все полученные выше формулы для эффективных сечений легко обобщаются на случай многоэлектронной системы. Достаточно заметить в матричном элементе r_{ρ} на $\sum_i (r_i)_o$ и добавить к квантовым числам $q\lambda\mu$ дополнительные квантовые числа (обозначим их посредством a), характеризующие состояние атомного остатка. Учтем также то обстоятельство, что квантовые числа $q\lambda\mu$ не определяют полностью состояния электрона. Необходимо еще задать значение z -компоненты спина m_s .

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\rho}(b; a q m_s) &= 4\pi^2 \frac{m}{\hbar^2} \frac{k}{q} \sum_{\lambda, \mu} |\langle b | D_{\rho} | a, q\lambda\mu m_s \rangle|^2, \\ \sigma_{\rho}(a q m_s; b) &= 4\pi^2 \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{k}{q}\right)^3 \sum_{\lambda, \mu} |\langle a, q\lambda\mu m_s | D_{\rho} | b \rangle|^2. \end{aligned} \right\} \quad (34.20)$$

Рассмотрим теперь рекомбинацию электрона на некоторый определенный уровень γ . Для того чтобы получить полное эффективное сечение этого процесса, надо просуммировать второе из выражений (34.20) по всем состояниям b , относящимся к уровню γ , и усреднить по всем состояниям a уровня γ' исходного иона, а также по m_s . Кроме того, надо просуммировать по двум независимым направлениям поляризации испущенного фотона. Аналогичным образом полное эффективное сечение обратного перехода $\gamma \rightarrow \gamma' q$ можно получить, просуммировав первое из выражений (34.20) по всем конечным состояниям a и m_s и усреднив по всем начальным состояниям b и $q=1, 2$. Суммирование по a, b всегда включает суммирование по магнитным квантовым числам. Поэтому

$$\sum_{ab\mu} |\langle a, q\lambda\mu m_s | D_{\rho} | b \rangle|^2 = \frac{1}{3} \sum_{ab\mu} |\langle a, q\lambda\mu m_s | D | b \rangle|^2$$

(см. § 31), т. е. не зависит от q , вследствие чего суммирование по $q=1, 2$ сводится к умножению на 2. Учитывая это обстоятельство,

получаем

$$\sigma(\gamma'q; \gamma) = \frac{4\pi^2}{3} \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{k}{q}\right)^3 \frac{1}{g_{\gamma'}} \sum_{\lambda} \sum_{ab\mu m_s} |\langle a, q\lambda\mu m_s | \mathbf{D} | b \rangle|^2, \quad (34.21)$$

$$\sigma(\gamma; \gamma'q) = \frac{4\pi^2}{3} \frac{m}{\hbar^2} \frac{k}{q} \frac{1}{g_{\gamma}} \sum_{\lambda} \sum_{ab\mu m_s} |\langle b | \mathbf{D} | a, q\lambda\mu m_s \rangle|^2. \quad (34.22)$$

Согласно (34.21), (34.22)

$$q^2 g_{\gamma'} \sigma(\gamma'q; \gamma) = k^2 g_{\gamma} \sigma(\gamma; \gamma'q). \quad (34.23)$$

Соотношения (34.14), (34.19) и (34.23) являются частными случаями принципа детального равновесия¹⁾. Часто при вычислении эффективных сечений (34.21), (34.22) бывает удобно перейти от функций $\Psi_{a, q\lambda\mu m_s}$ к какой-либо новой системе взаимно ортогональных и нормированных функций $\Psi_{b'q\lambda}$, описывающих состояния системы, в которых электрон непрерывного спектра имеет импульс $p = \hbar q$ и угловой момент λ . В частности, такими функциями могут быть собственные функции операторов полных моментов системы атомный остаток + электрон $\mathbf{S}, \mathbf{L}, \mathbf{J}$. Используя известные свойства унитарных преобразований, легко получить²⁾

$$\sum_{a\mu m_s} |\langle b | \mathbf{D} | a, q\lambda\mu m_s \rangle|^2 = \sum_{b'} |\langle b | \mathbf{D} | b'q\lambda \rangle|^2. \quad (34.24)$$

Заменим, кроме того, радиальную функцию $R_{q\lambda}$ в интеграле $\langle b | D_{\rho} | b'q\lambda \rangle$ на функцию $R_{E\lambda} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{q}} R_{q\lambda}$, нормированную по шкале энергий, т. е. на δ -функцию $\delta(E - E')$:

$$\langle b | D_{\rho} | b'q\lambda \rangle = \hbar \sqrt{\frac{q}{m}} \langle b | D_{\rho} | b'E\lambda \rangle.$$

После всех этих преобразований формулы (34.21), (34.22) можно записать в виде

$$\frac{q^2}{\pi^2} \sigma(\gamma'E; \gamma) = \sum_{\lambda} \frac{4k^3}{3} \frac{1}{g_{\gamma'}} \sum_{bb'} |\langle b'E\lambda | \mathbf{D} | b \rangle|^2, \quad (34.25)$$

$$\frac{k^2}{\pi^2} \sigma(\gamma; \gamma'E) = \sum_{\lambda} \frac{4k^3}{3} \frac{1}{g_{\gamma}} \sum_{bb'} |\langle b | \mathbf{D} | b'E\lambda \rangle|^2. \quad (34.26)$$

¹⁾ Вывод общей формулы, связывающей эффективные сечения прямых и обратных процессов, см. в [Л. Л.].

²⁾ Коэффициенты унитарного преобразования $\psi_{\alpha} = \sum (\alpha | \gamma) \psi_{\gamma}$ удовлетворяют соотношению $\sum_{\alpha} (\alpha | \gamma) (\gamma' | \alpha) = \delta_{\gamma\gamma'}$, поэтому

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} |\langle \beta | F | \alpha \rangle|^2 &= \sum_{\alpha} \sum_{\gamma\gamma'} |\langle \beta | F | \gamma \rangle \langle \gamma' | F | \beta \rangle (\alpha | \gamma) (\gamma' | \alpha)| \\ &= \sum_{\gamma\gamma'} |\langle \beta | F | \gamma \rangle \langle \gamma' | F | \beta \rangle \delta_{\gamma\gamma'}| = \sum_{\gamma} |\langle \beta | F | \gamma \rangle|^2. \end{aligned}$$

При вычислении эффективных сечений радиационных переходов, в которых участвуют состояния непрерывного спектра, можно не учитывать тонкого расщепления. Это означает, что состояния атома и иона можно характеризовать квантовыми числами S, L, M_S, M_L .

Начнем рассмотрение с процесса фотоионизации. Пусть в результате поглощения фотона атом, первоначально находящийся на уровне SL , распадается на ион в состоянии S_1L_1 и электрон в состоянии непрерывного спектра с энергией E . В качестве волновых функций, описывающих конечное состояние системы, удобно выбрать функции $\Psi_{S_1L_1E\lambda S'L'M'_S M'_L}$, где $L' = L_1 + \lambda$, $S' = S_1 + s$ — полный орбитальный момент и полный спин системы. В этом случае в формуле (34.26)

$$\begin{aligned} \frac{1}{g_\gamma} \sum_{bb'} |\langle b | \mathbf{D} | b' E \lambda \rangle|^2 &= \frac{1}{(2S+1)(2L+1)} \times \\ &\times \sum_{S'L'} \sum_{M_L M'_L} \sum_{M M'_S} |\langle S L M_S M_L | \mathbf{D} | S_1 L_1 E \lambda S' L' M'_S M'_L \rangle|^2 = \\ &= (2L+1)^{-1} \sum_{L'} |(SL \| \mathbf{D} \| S_1 L_1 E \lambda S L')|^2. \end{aligned}$$

В приближении генеалогической схемы для ионизации l электрона, используя формулы (31.38) и (31.50) и заменив λ на l' , получим

$$\begin{aligned} |(S_1 L_1 l S L \| \mathbf{D} \| S_1 L_1, E l' S L')|^2 &= \\ &= e^2 (2L_1 + 1) Q(L_1 l L; L_1 l' L') l_{\max} \left(\int R_\gamma r R_{E l' r^2} dr \right), \end{aligned} \quad (34.27)$$

где l_{\max} — наибольшее из чисел l, l' . Таким образом, эффективное сечение процесса ионизации $S_1 L_1 n l S L \rightarrow S_1 L_1 E$ определяется выражением

$$\begin{aligned} \sigma(\gamma; \gamma' E) &= \\ &= \frac{4\pi^2}{3} e^2 k \frac{2L_1 + 1}{2L + 1} \sum_{l' = l \pm 1} \sum_{L'} Q(L_1 l L; L_1 l' L') l_{\max} \left(\int R_\gamma r R_{E l' r^2} dr \right)^2. \end{aligned} \quad (34.28)$$

Соответствующие формулы для эффективного сечения процесса фоторекомбинации $S_1 L_1, E \rightarrow S_1 L_1 n l S L$ можно получить с помощью соотношения (34.23), которое в данном случае принимает вид

$$\begin{aligned} q^2 (2S_1 + 1) (2L_1 + 1) \sigma(\gamma' E; \gamma) &= \\ &= k^2 (2S + 1) (2L + 1) \sigma(\gamma; \gamma' E), \quad q^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \end{aligned} \quad (34.29)$$

Для одного электрона сверх заполненных оболочек (а также для

одноэлектронного атома) $S_1=0$, $L_1=0$, $L=l$, $S=\frac{1}{2}$ из формул (34.28), (34.29) следует

$$\sigma(nl; E) = \frac{4\pi^2 e^2 k}{3(2l+1)} \sum_{l'=l\pm 1} l_{\max} \left(\int R_{nl} r R_{El} r^2 dr \right)^2, \quad (34.30)$$

$$q^2 \sigma(E; nl) = 2(2l+1) k^2 \sigma(nl; E). \quad (34.31)$$

Если пренебречь зависимостью радиальных функций R_γ , R_{El} , от $S_1 L_1 S L$, то нетрудно найти также полные эффективные сечения одноэлектронных переходов $nl \rightarrow E$ и $E \rightarrow nl$ для многоэлектронных атомов. Легко убедиться, что эти сечения совпадают с (34.30), (34.31). Формулы (34.30), (34.31) легко обобщить на тот случай, когда в радиационном переходе принимает участие один из электронов группы l^N . Используя (31.59), получаем

$$\begin{aligned} \sigma(l^N \gamma S L; l^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1 E) = \\ = N |G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{j S L}|^2 \sigma(\gamma_1 S_1 L_1 n l S L; \gamma_1 S_1 L_1 E), \end{aligned} \quad (34.32)$$

$$\sigma(l^N; l^{N-1} E) = N \sigma(l; E). \quad (34.33)$$

Соотношения (34.29), (34.31), очевидно, сохраняются.

3. Тормозное излучение и поглощение. Общие формулы для эффективных сечений. Эффективные сечения переходов между состояниями непрерывного спектра вычисляются точно таким же образом, как и эффективные сечения переходов между состояниями непрерывного и дискретного спектров. Начнем с рассмотрения наиболее простого случая электрона в центрально-симметрическом поле. Эффективные сечения перехода электрона из состояния непрерывного спектра q в интервал состояний непрерывного спектра q' , $q' + dq'$, сопровождающегося поглощением фотона $\hbar\omega$ можно получить из формулы (34.13), заменив в ней q на q' и ψ_b на $\frac{1}{\sqrt{v}} \psi_q^+ = \sqrt{\frac{m}{\hbar q}} \psi_q^+$. Следовательно, для дифференциального эффективного сечения тормозного поглощения имеем

$$\begin{aligned} d\sigma_{qk; q'} = \frac{m^2 e^2 k q'}{2\pi \hbar^3 q} \left| \mathbf{e}_{\rho k} \int (\psi_q^+)^* \mathbf{r} \psi_{q'}^- dr \right|^2 dO_{q'}, \quad (34.34) \\ \hbar\omega = \frac{\hbar^2 q'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 q^2}{2m}. \end{aligned}$$

При вычислении эффективного сечения обратного перехода $q' \rightarrow q$, сопровождающегося излучением фотона с волновым вектором k и поляризацией $\mathbf{e}_{\rho k}$, в общую формулу (34.9) надо подставить $df = dq \frac{V dk}{(2\pi)^3}$ и в качестве волновых функций электрона в начальном и конечном состояниях взять функции $\frac{1}{\sqrt{v}} \psi_{q'}^+$ и $\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \psi_q^-$.

После интегрирования по dq получаем для дифференциального эффективного сечения тормозного излучения фотона с частотой в интервале $d\omega$ и направлением волнового вектора в интервале dO_k следующее выражение:

$$d\sigma_{q'; qk} = \frac{m^2 e^2 k^3}{(2\pi)^4 \hbar^3 q'} \left| \mathbf{e}_{\nu k} \int (\Psi_q^+)^* \mathbf{r} \Psi_q^- d\mathbf{r} \right|^2 d\omega dO_k dO_q. \quad (34.35)$$

Согласно (34.34), (34.35) полученные дифференциальные эффективные сечения связаны соотношением

$$(2\pi)^3 \frac{d\sigma_{q'; qk}}{k^2 d\omega dO_k q^2 dO_q} = \frac{d\sigma_{qk; q'}}{q'^2 dO_{q'}}. \quad (34.36)$$

При фиксированном значении начальной энергии электронов E' могут поглощаться фотоны с частотой ω в интервале $0 < \omega < \infty$. Излучаться же могут фотоны, частота которых заключена в интервале $0 < \omega < \frac{E'}{\hbar}$. Таким образом, каждому значению E' соответствует определенная высокочастотная граница тормозного излучения.

В дальнейшем нас будут интересовать сечения, проинтегрированные по всем направлениям движения электронов и фотона. Подставив в (34.34) (34.15), выполним интегрирование по $dO_{q'}$ и усредним полученное выражение по всем возможным взаимным ориентациям векторов \mathbf{q} и \mathbf{k} .

С помощью (34.15) без труда получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int dO_q dO_{q'} \left| \mathbf{e}_{\nu k} \int (\Psi_q^+)^* \mathbf{r} \Psi_q^- d\mathbf{r} \right|^2 &= \\ &= \frac{1}{4\pi} \frac{(2\pi)^3}{q^2} \frac{(2\pi)^3}{q'^2} \sum_{\lambda\mu\lambda'\mu'} |\langle \lambda\mu | \mathbf{e}_{\nu k} | \lambda'\mu' \rangle|^2 = \\ &= \frac{2\pi^2}{3} \frac{(2\pi)^3}{q^2 q'^2} \sum_{\lambda\mu\lambda'\mu'} |\langle \lambda\mu | \mathbf{r} | \lambda'\mu' \rangle|^2. \end{aligned}$$

Поэтому

$$\sigma_s(qk; q') = \frac{8\pi^4}{3} \frac{m^2 k}{\hbar^3 q^3 q'} \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\mu\mu'} |\langle \lambda\mu | \mathbf{D} | \lambda'\mu' \rangle|^2. \quad (34.37)$$

Аналогичным образом, подставив (34.15) в (34.35) и выполняя интегрирование по $dO_q dO_k$, получим

$$\frac{d\sigma_s(q'; qk)}{d\omega} = \frac{4\pi^2}{3} \frac{m^2 k^3}{\hbar^3 q q'^3} \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\mu\mu'} |\langle \lambda\mu | \mathbf{D} | \lambda'\mu' \rangle|^2. \quad (34.38)$$

Выражение (34.37) надо просуммировать по конечным спиновым состояниям m'_s и усреднить по m_s и направлениям поляризации фотона $\varrho = 1, 2$. Выражение (34.38) надо просуммировать по m_s , ϱ и усреднить по m'_s (квантовые числа m_s и m'_s мы до сих пор не

выписывали по той причине, что матричные элементы D от них не зависят). Поскольку

$$\sum_{\mu\mu'} |\langle \lambda\mu | D | \lambda'\mu' \rangle|^2 = e^2 \lambda_{\max} \int R_{q'\lambda'} r R_{q\lambda} r^2 dr,$$

в результате получим

$$\sigma_{qk; q'} = \frac{8\pi^4 m^2 k e^2}{3 \hbar^3 q^3 q'} \sum_{\lambda, \lambda'=\lambda\pm 1} \lambda_{\max} \left(\int R_{q'\lambda'} r R_{q\lambda} r^2 dr \right)^2, \quad (34.39)$$

$$\frac{d\sigma_{q'; qk}}{d\omega} = \frac{8\pi^2 m^2 k^3 e^2}{3 \hbar^3 q q'^3} \sum_{\lambda, \lambda'=\lambda\pm 1} \lambda_{\max} \left(\int R_{q'\lambda'} r R_{q\lambda} r^2 dr \right)^2. \quad (34.40)$$

Формулы (34.39), (34.40) легко обобщить на случай переходов в поле произвольного многоэлектронного атома. Пусть рассматриваемые переходы происходят в поле атома, находящегося на уровне γ_0 . Повторяя без каких-либо существенных изменений вывод формул (34.25), (34.26), легко получить

$$\left. \begin{aligned} q'^2 \frac{d\sigma_{E'; Ek}}{d\omega} &= \frac{4k^3 \hbar}{3} \sum_{\lambda, \lambda'=\lambda\pm 1} \frac{1}{g} \sum_{aa'} |\langle \gamma_0 E \lambda a | D | \gamma_0 E' \lambda' a' \rangle|^2, \\ \frac{q^2}{\pi^2} \frac{k^2}{\pi^2} \sigma_{Ek; E'} &= \frac{4k^3 \hbar}{3} \sum_{\lambda, \lambda'=\lambda\pm 1} \frac{1}{g} \sum_{aa'} |\langle \gamma_0 E' \lambda' a' | D | \gamma_0 E \lambda a \rangle|^2, \end{aligned} \right\} (34.41)$$

$$q'^2 \frac{d\sigma_{E'; Ek}}{d\omega} = \frac{k^2}{\pi^2} q^2 \sigma_{Ek; E'}, \quad \frac{\hbar^2 q^2}{2m} = E, \quad \frac{\hbar^2 q'^2}{2m} = E', \quad \hbar\omega + E = E' \quad (34.42)$$

В этих формулах a (a') — совокупность квантовых чисел, задающих состояние системы атом + электрон, g — статистический вес рассматриваемого атомного уровня.

В качестве радиальных функций используются функции $R_{E\lambda} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{q}} R_{q\lambda}$, нормированные по шкале энергий.

Рассмотрим переходы в поле атома с полным орбитальным моментом L_1 и полным спином S_1 и выберем в качестве волновых функций $\Psi_{\gamma_0 E \lambda a}$ функции $\Psi_{S_1 L_1 E \lambda S L M_S M_L}$. В этом случае $g = (2S_1 + 1)(2L_1 + 1)$ и суммирование по a означает суммирование по $S L M_S M_L$. Повторяя те же рассуждения, что и при выводе (34.28), получим

$$\begin{aligned} q'^2 \frac{d\sigma_{E'; Ek}}{d\omega} &= q^2 \frac{k^2}{\pi^2} \sigma_{Ek; E'} = \\ &= \frac{4\pi^2}{3} e^2 \hbar k^3 \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{S L L'} \frac{2S+1}{2S_1+1} Q(L_1 \lambda L; L_1 \lambda' L') \lambda_{\max} \left(\int R_{E\lambda} r R_{E'\lambda'} r^2 dr \right)^2. \end{aligned} \quad (34.43)$$

Если пренебречь зависимостью радиальных функций $R_{E\lambda}$, $R_{E'\lambda'}$ от L , L' и S , то суммирование по L , L' , выполняемое с помощью (31.42), и по $S = S_{\pm} \pm \frac{1}{2}$, как это и следовало ожидать, дает тот же результат, что и (34.39), (34.40).

4. Коэффициенты излучения и поглощения. Зная эффективные сечения фоторекомбинации, фотоионизации и тормозных процессов, можно вычислить энергию, излучаемую или поглощаемую единицей объема среды.

Обозначим энергию, излучаемую единицей объема в 1 сек ($\text{эрг}/\text{см}^3 \text{сек}$), в результате рекомбинации электронов со скоростями v , $v + dv$ на уровень γ через $Q_{\gamma'\gamma}^p(\omega) d\omega$, где γ' — задает уровень исходного иона. Эту величину можно получить, умножив эффективное сечение рекомбинации $\sigma(\gamma'E; \gamma)$ (размерность см^2) на плотность потока падающих электронов $N_e v f(v) dv$ (N_e — концентрация электронов, $f(v)$ — нормированная на единицу функции распределения электронов по скоростям), на концентрацию ионов $N_{\gamma'}$ на уровне γ' и на энергию фотона $\hbar\omega$. Поскольку

$$\hbar\omega = \frac{mv^2}{2} + |E_{\gamma}|, \quad v dv = \frac{\hbar}{m} d\omega, \quad (34.44)$$

$$Q_{\gamma'\gamma}^p(\omega) d\omega = N_e N_{\gamma'} \frac{\hbar^2 \omega}{m} f\left(\sqrt{\frac{2}{m}(\hbar\omega - |E_{\gamma}|)}\right) \sigma(\gamma'E, \gamma) d\omega, \quad (34.45)$$

где $E = \hbar\omega - |E_{\gamma}|$.

Полная интенсивность рекомбинационного свечения $Q^p(\omega) d\omega$ получается из (34.45) суммированием по всем уровням γ' и γ , для которых $|E_{\gamma}| < \hbar\omega$:

$$Q^p(\omega) d\omega = \sum_{\gamma'\gamma} Q_{\gamma'\gamma}^p(\omega) d\omega, \quad |E_{\gamma}| < \hbar\omega. \quad (34.46)$$

Часто бывает необходимо знать также полную (проинтегрированную по всем частотам) потерю энергии на рекомбинационное излучение. Эта величина определяется выражением

$$\begin{aligned} Q^p &= \int Q^p(\omega) d\omega = N_e \sum_{\gamma'\gamma} N_{\gamma'} \int f(v) v \sigma(\gamma'E, \gamma) \left[\frac{mv^2}{2} + |E_{\gamma}| \right] dv = \\ &= N_e \sum_{\gamma'\gamma} N_{\gamma'} \left\langle v \sigma(\gamma'E, \gamma) \left[\frac{mv^2}{2} + |E_{\gamma}| \right] \right\rangle. \end{aligned} \quad (34.47)$$

Как правило, оказывается достаточным рассматривать лишь основное состояние исходного иона γ' (заселенность остальных состояний практически равна нулю). В этом случае суммирование по γ' опускается.

Аналогичным образом нетрудно вычислить интенсивность тормозного излучения $Q_{\gamma_0}^r(\omega) d\omega$ в поле атома на уровне γ_0 . Эту величину можно получить, умножив эффективное сечение $\frac{d\sigma_{E'; kE}}{d\omega}$

на $\hbar\omega N_{\gamma_0} N_e v f(v) dv$ и проинтегрировав по dv от $v_{\min} = \sqrt{\frac{2\hbar\omega}{m}}$ до ∞ . Поэтому

$$\left. \begin{aligned} Q_{\gamma_0}^r(\omega) &= N_e N_{\gamma_0} \hbar\omega \int_{\sqrt{\frac{2\hbar\omega}{m}}}^{\infty} \frac{d\sigma_{E'; kE}(\gamma_0)}{d\omega} v f(v') dv', \\ Q^r(\omega) &= \sum_{\gamma_0} Q_{\gamma_0}^r(\omega). \end{aligned} \right\} \quad (34.48)$$

Полная потеря энергии на тормозном излучении, очевидно, равна

$$Q^r = \int Q^r(\omega) d\omega. \quad (34.49)$$

Интенсивность излучения $Q(\omega) d\omega$ удобно выразить через коэффициент излучения единицы объема ε_ω , определив эту величину соотношением

$$Q(\omega) = \int \varepsilon_\omega dO. \quad (34.50)$$

Если излучение изотропно, то $Q(\omega) = \varepsilon_\omega \cdot 4\pi$.

Перейдем теперь к вычислению коэффициента поглощения k_ω (размерность $см^{-1}$), определяющего ослабление светового пучка частоты ω при прохождении его через вещество (см. раздел 6 § 30).

Коэффициент фотоионизационного поглощения можно получить, умножив эффективное сечение фотоионизации $\sigma(\gamma; \gamma'E)$ (размерность $см^2$) на концентрацию N_γ атомов на уровне γ и просуммировав по всем уровням, для которых энергия ионизации $|E_\gamma| < \hbar\omega$:

$$k_\omega = \sum_{\gamma} N_\gamma \sigma(\gamma; \gamma'E), |E_\gamma| < \hbar\omega. \quad (34.51)$$

Эффективное сечение тормозного поглощения имеет размерность $см^4 сек$, так как в этом случае вероятность перехода в единицу времени равна эффективному сечению, умноженному на плотность потока фотонов и на плотность потока электронов. Роль эффективного сечения для поглощения фотонов (размерность $см^2$) играет величина

$$N_e \int v f(v) \sigma_{Ek; E'} dv = N_e \langle v \sigma_{Ek; E'} \rangle.$$

Поэтому коэффициент тормозного поглощения фотонов определяется выражением

$$k_\omega = N_e \sum_{\gamma_0} N_{\gamma_0} \langle v \sigma_{Ek; E'}(\gamma_0) \rangle. \quad (34.52)$$

Здесь N_{γ_0} — концентрация атомов (ионов) на уровне γ_0 , $\sigma_{Ek; E'}(\gamma_0)$ — эффективное сечение тормозного поглощения в поле атома (иона) на уровне γ_0 .

При рассмотрении радиационных процессов с участием состояний непрерывного спектра наряду со спонтанным излучением и поглощением, вообще говоря, надо учитывать также вынужденное излучение. При необходимости поправки на вынужденное излучение к полученным выше формулам легко ввести точно таким же образом, как и в случае переходов между состояниями дискретного спектра (см. § 30). Так, эффективное сечение испускания фотона надо умножить на $\left(1 + \frac{4\pi^2 c^2}{\hbar \omega^3} I_k\right)$. Если излучение изотропно $I_k = \frac{c}{4\pi} U_\omega$, этот поправочный множитель можно записать также в виде $\left(1 + \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3} U_\omega\right)$.

Поправка на вынужденное излучение к коэффициенту поглощения k_ω зависит от вида функции распределения атомов и электронов по состояниям. Ниже мы будем обозначать коэффициент поглощения, вычисленный с учетом вынужденного испускания через k'_ω . В условиях термодинамического равновесия (см. (30.76))

$$k'_\omega = k_\omega \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}}\right). \quad (34.53)$$

В условиях термодинамического равновесия между коэффициентом излучения ϵ_ω и коэффициентом поглощения k'_ω имеет место универсальное соотношение

$$\frac{\epsilon_\omega}{k'_\omega} = \frac{c}{4\pi} \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\frac{\hbar \omega}{e^{kT}} - 1} = \frac{c}{4\pi} U_\omega = I_\omega, \quad (34.54)$$

где U_ω — плотность энергии излучения абсолютно черного тела (30.62). Соотношение (34.54) носит название закона Кирхгофа.

Интересно отметить, что для тормозного испускания и тормозного поглощения соотношение (34.54) может выполняться и в отсутствие полного термодинамического равновесия. Достаточно только, чтобы распределение электронов по скоростям было максвелловским. Рассмотрим тормозные процессы в поле атома на уровне γ_0 . Из (34.48), (34.53) следует

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_\omega &= \frac{1}{4\pi} N_e N_{\gamma_0} \hbar \omega \int_{\sqrt{\frac{2\hbar \omega}{m}}}^{\infty} \frac{d\sigma_{E'; Ek}}{d\omega} v' f(v') dv', \\ k'_\omega &= N_e N_{\gamma_0} \int_0^{\infty} \sigma_{Ek; E'} v f(v) dv \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}}\right). \end{aligned} \right\} \quad (34.55)$$

Из соотношения (34.42) $v'^2 \frac{d\sigma_{E'; Ek}}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^2} v^2 \sigma_{Ek; E'}$, $v'^2 = v^2 + \frac{2}{m} \hbar \omega$ следует

$$k'_\omega = N_e N_{\gamma_0} (1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}}) \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} \int_0^\infty \frac{v'^2}{v^2} \frac{d\sigma_{E'; Ek}}{d\omega} v f(v) dv.$$

Подставив в это выражение максвелловскую функцию распределения

$$f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (34.56)$$

и переходя к интегрированию по v' , получим

$$k'_\omega = N_e N_{\gamma_0} (e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1) \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} \int \frac{d\sigma_{E'; Ek}}{d\omega} v' f(v') dv'. \quad (34.57)$$

Легко видеть, что при любых значениях N_{γ_0} (и не удовлетворяющих формуле Больцмана) отношение ε_ω и k'_ω равно (34.54). Единственное предположение, которое было сделано выше, это предположение о максвелловском распределении электронов по скоростям. Вместе с тем из вывода (34.57) легко увидеть, что ни при какой другой функции распределения $f(v)$ соотношение (34.54) получить нельзя.

Соотношение (34.54) для коэффициентов рекомбинационного излучения ε_ω и фотоионизационного поглощения k'_ω можно получить аналогичным образом, воспользовавшись формулой (34.23) и предполагая, что: 1. Распределение электронов по скоростям является максвелловским. 2. Заселенность дискретных уровней определяется формулой Больцмана. 3. Концентрация ионов определяется формулой Саха (30.85).

Мы не будем приводить соответствующих выкладок, так как они не содержат каких-либо новых элементов по сравнению с только что проделанными.

Формула (34.54) позволяет выразить интенсивность излучения $Q(\omega) d\omega$ (в тех случаях, когда выполнены условия применимости (34.54)) через коэффициент поглощения k'_ω (см. (34.50)).

5. Фоторекомбинация и фотоионизация. Водородоподобные атомы. Рассмотрим процессы, в которых участвует основное состояние водородоподобного атома. В соответствии с (34.30) и (34.31) для эффективных сечений фотоионизации σ^Φ и фоторекомбинации σ^P имеем

$$\sigma^\Phi = \frac{2mc^2 E}{\hbar^2 \omega^2} \sigma^P = \frac{4\pi^2 e^2 \omega}{3c} \left(\int R_{10} r R_{E1} r^2 dr \right)^2. \quad (34.58)$$

В нерелятивистском приближении для радиальных функций R_{10} , R_{E1} интеграл в (34.58) может быть вычислен точно (см. [Б. С.], § 71)

$$\left(\int R_{10} r R_{E1} r^2 dr \right)^2 = \frac{2^8}{Z^4} \frac{a_0^3}{e^2} \left(\frac{\kappa^2}{1+\kappa^2} \right)^5 f(\kappa), \quad (34.59)$$

где

$$f(\kappa) = \frac{e^{-4\kappa \operatorname{arctg} \kappa}}{1 - e^{-2\pi\kappa}}, \quad \kappa = Z \left(\frac{Ry}{E} \right)^{\frac{1}{2}} = Z \frac{e^2}{\hbar v}, \quad (34.60)$$

v — скорость электрона.

Переход электрона из состояния $1s$ в состояние непрерывного спектра возможен при поглощении фотона частоты $\omega \geq \omega_\Gamma = \frac{E_{1s}}{\hbar} = \frac{Z^2 Ry}{\hbar}$. Здесь ω_Γ — граничная частота фотопоглощения. Из определения κ следует, что ω , κ и ω_Γ связаны соотношениями

$$\hbar\omega = Z^2 Ry + E = \hbar\omega_\Gamma \left(1 + \frac{1}{\kappa^2} \right), \quad \kappa^2 = \frac{\omega_\Gamma}{\omega - \omega_\Gamma}. \quad (34.61)$$

Подставляя (34.59) в (34.58) и учитывая (34.61), получаем¹⁾

$$\left. \begin{aligned} \sigma^p &= \frac{2^8 \pi^2}{3} \alpha^3 \frac{\omega_\Gamma^3}{\omega^2 (\omega - \omega_\Gamma)} \frac{e^{-4\kappa \operatorname{arctg} \kappa}}{1 - e^{-2\pi\kappa}} a_0^2, \\ \sigma^\phi &= \frac{2^9 \pi^2}{3} \frac{\alpha}{Z^2} \left(\frac{\omega_\Gamma}{\omega} \right)^4 \frac{e^{-4\kappa \operatorname{arctg} \kappa}}{1 - e^{-2\pi\kappa}} a_0^2. \end{aligned} \right\} \quad (34.62)$$

Выясним, какой вид принимают формулы (34.62) в случае больших и малых значений κ .

Вблизи границы поглощения $\kappa \gg 1$, $\omega - \omega_\Gamma \ll \omega_\Gamma$

$$f(\kappa) \sim e^{-4} \left(\frac{\omega}{\omega_\Gamma} \right)^{\frac{4}{3}} \approx (2,72)^{-4} \left(\frac{\omega}{\omega_\Gamma} \right)^{\frac{4}{3}}$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \sigma^p &\approx \left(\frac{4}{2,72} \right)^4 \frac{\pi^2}{3} \alpha^3 \frac{\omega_\Gamma^2}{\omega (\omega - \omega_\Gamma)} \left(\frac{\omega}{\omega_\Gamma} \right)^{\frac{1}{3}} a_0^2, \\ \sigma^\phi &= 2 \left(\frac{4}{2,72} \right)^4 \frac{\pi^2}{3} \frac{\alpha}{Z^2} \left(\frac{\omega_\Gamma}{\omega} \right)^{\frac{8}{3}} a_0^2. \end{aligned} \quad (34.63)$$

¹⁾ Эффективные сечения радиационных переходов обычно выражают в единицах $r_0^2 = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 = \alpha^4 a_0^2$. Мы используем атомные единицы a_0^2 для удобства сравнения с эффективными сечениями возбуждения атомов электронами.

Для $\kappa \sim 1$

$$f(\kappa) \sim (2,72)^{-4} \left(1 + \frac{4}{3} \frac{\omega - \omega_{\Gamma}}{\omega_{\Gamma}} \right) \approx (2,72)^{-4} \left(\frac{4}{3} \frac{\omega}{\omega_{\Gamma}} - \frac{1}{3} \right).$$

Наконец, вдали от границы поглощения $\kappa \ll 1$, $\omega - \omega_{\Gamma} \gg \omega_{\Gamma}$

$$\left. \begin{aligned} f(\kappa) &\sim \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\omega - \omega_{\Gamma}}{\omega_{\Gamma}}} \approx \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\omega}{\omega_{\Gamma}} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \text{и} \\ \sigma^p &\approx \frac{2^7 \pi}{3} \alpha^3 \frac{\omega_{\Gamma}^2}{\omega (\omega - \omega_{\Gamma})} \left(\frac{\omega_{\Gamma}}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} a_0^2 \approx \frac{2^7 \pi}{3} \alpha^3 \left(\frac{\omega_{\Gamma}}{\omega} \right)^{\frac{5}{2}} a_0^2, \\ \sigma^{\Phi} &\approx \frac{2^8 \pi}{3} \frac{\alpha}{Z^2} \left(\frac{\omega_{\Gamma}}{\omega} \right)^{\frac{7}{2}} a_0^2. \end{aligned} \right\} (34.64)$$

Таким образом, эффективное сечение фотоэффекта максимально у границы фотопоглощения

$$\sigma_{\max}^{\Phi} = \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{4}{2,72} \right)^4 \frac{\alpha}{Z^2} a_0^2.$$

При увеличении ω σ^{Φ} убывает сначала по закону $\omega^{-\frac{5}{2}}$, а затем при $\omega \gg \omega_{\Gamma}$ по закону ω^{-2} . Сечение σ^p при $\omega \gg \omega_{\Gamma}$ убывает по закону $\omega^{-\frac{5}{2}}$. При приближении к граничной частоте ω_{Γ} $\sigma^p \rightarrow \infty$.

Формулы (34.64) совпадают с результатами так называемого борновского приближения, которое можно получить из (34.58), подставив в качестве R_{E1} радиальную функцию свободного движения. Термин борновское приближение заимствован из теории атомных столкновений (см. § 42). Борновское приближение заключается в том, что в качестве функций непрерывного спектра берутся плоские волны. Условие применимости приближения Борна к рассеянию электронов в кулоновском поле $-\frac{Ze^2}{r}$ имеет вид $\frac{Ze^2}{\hbar v} \ll 1$, т. е. $\kappa \ll 1$.

В нерелятивистском приближении можно получить также точные аналитические выражения для эффективных сечений фотопроцессов, соответствующих уровням $n=2, 3, 4, \dots$ ¹⁾

Однако для $n > 2$ эти формулы весьма громоздки и малоприменимы для вычислений. Обычно для различных приближенных оценок используют простые квазиклассические формулы, впервые полученные Крамерсом. Условие квазиклассичности (см. § 41) для кулоновского

¹⁾ См. [Б. С.] и Д. А. Франк - Каменецкий, Физические процессы внутри звезд, Физматгиз, 1959.

поля обратно условию борновости $\frac{Ze^2}{\hbar v} \gg 1$. Следовательно, эти формулы справедливы для малых частот $\omega \leq \omega_\Gamma$. Мы не будем останавливаться на выводе формул Крамерса и приведем лишь окончательные результаты для эффективных сечений σ_n^p и σ_n^ϕ (согласно (34.23) они связаны соотношением $\sigma_n^\phi = \frac{q^2}{k^2} \frac{1}{2n^2} \sigma_n^p = \frac{2mc^2 E}{\hbar^2 \omega^2} \frac{1}{2n^2} \sigma_n^p$, так как $g_\Gamma = 1$, $g_\gamma = 2n^2$)

$$\left. \begin{aligned} \sigma_n^p &= \frac{32\pi}{3\sqrt{3}} \alpha^3 \frac{\omega_\Gamma^2}{\omega \left(\omega - \frac{\omega_\Gamma}{n^2} \right)} \frac{a_0^2}{n^3}, \\ \sigma_n^\phi &= \frac{64\pi}{3\sqrt{3}} \frac{\alpha}{Z^2} \left(\frac{\omega_\Gamma}{\omega} \right)^3 \frac{a_0^2}{n^3}. \end{aligned} \right\} \quad (34.65)$$

Здесь по-прежнему $\omega_\Gamma = \frac{Z^2 R\gamma}{\hbar}$. Граница фотопоглощения с уровня n определяется условием $\omega \geq \frac{\omega_\Gamma}{n^2} = \frac{Z^2 R\gamma}{\hbar n^2}$ или $\omega - \frac{\omega_\Gamma}{n^2} = \frac{E}{\hbar} \geq 0$. Сравнение (34.65) с точными формулами показывает, что квазиклассическое приближение дает хорошие результаты как для больших, так и для малых значений n . Так, для $n=1$ отношение сечений σ^p (34.65) к (34.63) равно $\frac{32\pi}{3\sqrt{3}} \frac{3}{\pi^2} \left(\frac{2,72}{4} \right)^4 \left(\frac{\omega_\Gamma}{\omega} \right)^{\frac{1}{3}} \approx 1,25 \left(\frac{\omega_\Gamma}{\omega} \right)^{\frac{1}{3}}$. Вблизи от границы поглощения $\omega \sim \omega_\Gamma$ различие несущественно. При увеличении ω оно может стать заметным.

Интересно сравнить сечения квазиклассического (σ_κ) и борновского (σ_B) приближений. При $n=1$ $\frac{\sigma_\kappa}{\sigma_B} = \frac{1}{4\sqrt{3}} \left(\frac{\omega}{\omega_\Gamma} \right)^{\frac{1}{2}}$. Часто по сложившейся традиции сечения рекомбинации и фотопоглощения записывают в виде квазиклассического сечения, умноженного на поправочный множитель g , так называемый фактор Гаунта. Такая запись формул удобна по той причине, что для видимой и ультрафиолетовой областей спектра фактор Гаунта g близок к единице. При $n=1$ $g = 8\pi \sqrt{3} \left(\frac{\omega_\Gamma}{\omega} \right) f \left(\sqrt{\frac{\omega_\Gamma}{\omega - \omega_\Gamma}} \right)$. Для $\omega - \omega_\Gamma \ll \omega_\Gamma$ $g \approx 8\pi \sqrt{3} (2,72)^{-4} \approx \approx 0,8$. Для больших ω $g \approx \frac{1}{4\sqrt{3}} \left(\frac{\omega}{\omega_\Gamma} \right)^{\frac{1}{2}}$.

Перейдем теперь к вычислению коэффициента фотопоглощения k_ω водородоподобного газа. В общем случае необходимо учитывать

поглощение как с основного, так и с возбужденных уровней. Для некоторой фиксированной частоты ω

$$k_{\omega} = \sum_{n=n_0}^{\infty} \sigma_n^{\Phi}(\omega) N_n, \quad (34.66)$$

где n_0 — наименьшее из возможных значений n , удовлетворяющих условию $\omega > \frac{\omega_{\Gamma}}{n^2} = \frac{Ry Z^2}{\hbar n^2}$. В случае $\omega > \omega_{\Gamma}$ $n_0 = 1$.

Предположим, что распределение атомов по уровням является больцмановским, и будем отсчитывать энергию уровней E_n от основного уровня E_1 ($E_n = Ry Z^2 \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$). Тогда

$$N_n = N_1 \frac{g_n}{g_1} e^{-\frac{E_n}{kT}} = N \frac{g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_{n'} g_{n'} e^{-\frac{E_{n'}}{kT}}} = \frac{N}{S} g_n e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

где N — полная концентрация атомов, g_n — статистические веса уровней (для водородоподобного атома $g_n = 2n^2$), S — статистическая сумма. Вклад возбужденных уровней в сумму по n различен при разных температурах.

Согласно (34.65) $\sigma_n^{\Phi} \propto n^{-5}$. Следовательно, при больцмановском распределении по уровням члены суммы (34.66) убывают как $n^{-3} e^{-\frac{Ry Z^2}{n^2 kT}}$. При вычислении k_{ω} на частотах $\omega > \omega_{\Gamma}$, как правило, можно пренебречь всеми членами с $n > 2$. При малых значениях ω , для которых $n_0 \neq 1$, в сумму по n дает примерно одинаковый вклад большое число уровней. Подставляя в (34.66) значения сечения σ_n^{Φ} (34.65), умноженного на фактор Гаунта $g(n, \omega)$, получим

$$k_{\omega} = \frac{128\pi}{3\sqrt{3}} \alpha a_0^2 \left(\frac{Ry}{\hbar\omega}\right)^3 Z^4 \frac{N}{S} \sum_{n=n_0}^{\infty} \frac{g(n, \omega)}{n^3} e^{-\frac{E_n}{kT}}. \quad (34.67)$$

Интересно проследить зависимость коэффициента поглощения k_{ω} (34.67) от частоты. В области больших частот $\omega > \frac{Ry Z^2}{\hbar}$ в поглощении принимают участие все уровни и $n_0 = 1$. Следовательно, k_{ω} при приближении со стороны больших частот к $\omega = \frac{Ry Z^2}{\hbar}$ возрастает (при $g(n, \omega) = 1$ пропорционально ω^{-3}). В точке $\omega = \frac{Ry Z^2}{\hbar}$ k_{ω} скачком уменьшается на величину, равную поглощению с уровня $n = 1$, так как в области $\frac{Ry Z^2}{\hbar} > \omega > \frac{Ry Z^2}{4\hbar}$ $n_0 = 2$. Величина этого скачка

тем больше, чем меньше температура. При дальнейшем уменьшении ω k_ω возрастает вплоть до границы поглощения с уровня $n=2$. Затем снова скачком уменьшается, так как для области $\frac{Ry Z^2}{4\hbar} > \omega > \frac{Ry Z^2}{9\hbar}$

$n_0=3$. Если n_0 велико (обычно достаточно, чтобы $n_0 > 4,5$), суммирование по n в (34.67) можно заменить интегрированием и положить $n_0 = \sqrt{\frac{Ry Z^2}{\hbar\omega}}$. В крамеровском приближении это дает

$$k_\omega = \frac{64\pi}{3\sqrt{3}} \alpha a_0^2 \frac{N}{S} Z^2 \left(\frac{Ry}{\hbar\omega}\right)^3 \left(\frac{kT}{Ry}\right) e^{-\frac{Ry Z^2}{kT} \frac{\hbar\omega}{kT}} (e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1). \quad (34.68)$$

Умножив (34.67) и (34.68) на поправочный множитель $(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}})$, учитывающий вынужденное испускание, можно найти k'_ω и с помощью (34.54), (34.50) коэффициент рекомбинационного излучения ϵ_ω и интенсивность излучения $Q(\omega)d\omega$.

В приближении (34.65) ($g(n, \omega) = 1$) легко найти также полную интенсивность рекомбинационного излучения. Поскольку для максвелловского распределения по скоростям $\langle v^{-1} \rangle = \frac{4}{\pi} \langle v \rangle^{-1} = \left(\frac{2m}{\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}$,

из (34.47) следует

$$Q^p = N_e N_i \sum_n \left\langle v \sigma_n^p \left(\frac{mv^2}{2} + \frac{Ry Z^2}{n^2} \right) \right\rangle =$$

$$= \frac{64\pi\alpha^2 a_0^2 Ry^2 Z^4}{3\sqrt{3}m} N_e N_i \langle v^{-1} \rangle \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3} \approx 1,2 \frac{64\alpha^2 a_0^2 Ry^2 Z^4}{3\sqrt{3}} \left(\frac{2\pi}{mkT}\right)^{\frac{1}{2}} N_e N_i. \quad (34.69)$$

Формулу, аналогичную (34.69), можно получить и для больших значений T , т. е. для больших скоростей электронов, когда приближение Крамера становится неприменимым. Анализ результатов численных расчетов ряда авторов и формул борновского приближения показывает, что во всем интервале $\kappa \approx 0 \div 3$, т. е. для $\omega \geq \omega_T$, имеет место следующее приближенное соотношение¹⁾:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sigma_n^p \approx (1,20 + 0,28\kappa) \sigma_1^p.$$

В том же приближении $\sum_n \sigma_n^p n^{-2} \approx (1,04 + 0,04\kappa) \sigma_1^p$. Используя это приближение, можно получить

$$Q^p \approx 5 \cdot 10^{-24} Z^4 N_i N_e T^{-1/2} \text{ эрг/см}^3 \text{ сек}$$

¹⁾ В. И. Коган, Сборник «Физика плазмы и проблема управляемых термоядерных реакций», Изд. АН СССР, т. 3, 1958.

(N_i, N_e выражены в $см^{-3}$, T — в эв), что практически совпадает с (34.69).

Приводимые выше формулы для σ^{Φ} часто используют для приближенных оценок эффективных сечений фотопоглощения электронами внутренних оболочек сложных атомов. В этом случае надо заменить Z на $Z_{эфф} = Z - \beta$. Для нахождения параметра β существует ряд эмпирических правил [Б. С.]. Кроме того, в соответствии с (34.33) сечение надо умножить на число электронов в оболочке.

6. Фоторекомбинация и фотоионизация. Неводородоподобные атомы. В случае неводородоподобных атомов или ионов радиальный интеграл, входящий в выражения для эффективных сечений фоторекомбинации и фотоионизации, нельзя вычислить точно. Для приближенных оценок k_{ω} и ϵ_{ω} в области малых частот, для которой существенны лишь сильно возбужденные состояния, можно воспользо-

зоваться формулой (34.68), заменив в ней $e^{-\frac{Ry Z^2}{kT}}$ на $e^{-\frac{I}{kT}}$, где I — потенциал ионизации атома, и положив $Z=1$ для нейтрального атома, $Z=2$ для однократного иона и т. д.

Иногда делается попытка распространить формулы, полученные для водородоподобных атомов, и на слабо возбужденные состояния (включая основное состояние) неводородоподобных атомов. При этом Z заменяется на эффективный заряд $Z_{эфф}$ и вводятся некоторые дополнительные поправочные множители и т. д. Обобщения такого рода совершенно не обоснованы и, как правило, дают плохие результаты.

Весьма эффективный полуэмпирический метод вычисления сечений фоторекомбинации и фотоионизации для неводородоподобных атомов был предложен Берджесом и Ситоном¹⁾. Этот метод является обобщением метода Бейтса и Дамгаард (см. § 33) на переходы в состояния непрерывного спектра. Радиальная функция дискретного спектра R_{nl} определяется точно таким же образом, как и в методе Бейтса, Дамгаард.

При вычислении радиальных функций непрерывного спектра R_{El} используется метод квантового дефекта²⁾. Величиной, определяемой из экспериментальных данных об уровнях энергии, является квантовый дефект $\Delta_{l'}(E)$. Эта величина получается экстраполяцией квантового дефекта $\Delta_{l'}$ для серии l' -термов на область непрерывного спектра так, как это показано на рис. 31.

Результаты вычислений эффективного сечения фотоионизации с помощью полученных таким образом радиальных функций можно

¹⁾ A. Burgess, M. Seaton, Rev. Mod. Phys. **30**, 992, 1958; Mon. Not. Roy. Astr. Soc. **120**, 121, 1960.

²⁾ См. F Ham, Solid State Phys. **1**, 127, 1955; Academic Press Inc. New York: M. Seaton, Mon. Not. Roy. Astr. Soc. **118**, 504, 1958.

записать в виде ¹⁾

$$\sigma = 8,56 \cdot 10^{-19} \left(\frac{\hbar\omega}{Ry} \right) \left(\frac{Ry}{I_{nl}} \right)^2 \sum_{l'=l \pm 1} C_{l'} |g(\nu l; \varepsilon' l')|^2 \text{ см}^2, \quad (34.70)$$

где в приближении генеалогической схемы для перехода $S_1 L_1 n l S L \rightarrow S_1 L_1 E l'$

$$C_{l'} = \frac{2L_1 + 1}{2L + 1} \sum_{L'} Q(L_1 l L; L_1 l' L') l_{\max}$$

и для перехода $l^N \gamma S L \rightarrow l^{N-1} \gamma_1 S_1 L_1 E l'$

$$C_{l'} = N \frac{2L_1 + 1}{2L + 1} \sum_{L'} |G_{\gamma_1 S_1 L_1}^{\gamma S L}|^2 Q(L_1 l L; L_1 l' L') l_{\max}$$

(см. формулы (34.28), (34.32)). Для одного электрона сверх заполненных оболочек $C_{l'} = \frac{l_{\max}}{2l + 1}$. Параметры ν (эффективное главное

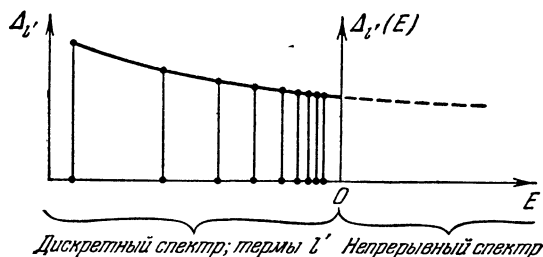


Рис. 31. Экстраполяция квантового дефекта $\Delta_{l'}$ на область непрерывного спектра.

квантовое число для уровня дискретного спектра) и ε' определяются выражениями

$$\nu^2 = \frac{Z^2 Ry}{I_{nl}}, \quad \varepsilon' = \left(\frac{E}{Ry} \right) \frac{1}{Z^2}, \quad (34.71)$$

где I_{nl} — энергия ионизации состояния nl дискретного спектра.

Для значений $\nu \geq l + 2$ функция $g(\nu l; \varepsilon' l')$ имеет вид

$$g(\nu l; \varepsilon' l') =$$

$$= (-1)^{l+1} G_{ll'}(\nu) [1 + \varepsilon' \nu^2]^{-\gamma_{ll'}(\nu)} \cos \pi [\nu + \Delta(\varepsilon') + \chi(\nu l; \varepsilon' l')], \quad (34.72)$$

$$\chi(\nu l; \varepsilon' l') = a_{ll'} + \frac{b_{ll'}}{\nu} + \frac{c_{ll'}}{\nu^2} + \frac{\varepsilon' \nu}{1 + \varepsilon' \nu} a_{ll'} + \frac{\varepsilon' \nu^2}{1 + \varepsilon' \nu^2} \beta_{ll'}. \quad (34.73)$$

Коэффициенты $a_{ll'}$, $b_{ll'}$, $c_{ll'}$, $\alpha_{ll'}$, $\beta_{ll'}$ и функции $G_{ll'}(\nu)$, $\gamma_{ll'}(\nu)$ для ряда переходов $l \rightarrow l'$ приводятся в таблицах 80, 81.

¹⁾ В формулах этого раздела, так же как и в радиальном интеграле (34.28), опускаются все квантовые числа, характеризующие терм, кроме чисел n , l .

$\Delta(\epsilon')$ — экстраполированное на непрерывный спектр значение квантового дефекта $\Delta_{l'} = n_{l'} - \nu_{l'}$ для термов l' . Во второй из цитированных работ Берджеса и Ситона приводятся также выражения для функции $g(\nu l; \epsilon' l')$ в случае $\nu < l + 2$ (переходы $l = 0 \rightarrow l' = 1$, $l = 1 \rightarrow l' = 0$ и $l = 1 \rightarrow l' = 2$). В этой же работе проводится детальное сопоставление полученных для σ формул с результатами расчетов, выполненных рядом других авторов вариационными методами, в приближении Хартри—Фока и т. д. Это сопоставление, а также анализ приближений, используемых при вычислении радиальных интегралов, показывают, что метод дает примерно ту же точность, что и метод Бейтса—Дамгаард для переходов в дискретном спектре. Условия применимости обоих методов (в частности, условия, налагаемые на величину эффективного квантового числа для дискретного уровня) также одинаковы.

Надо отметить, что ошибка в коэффициенте поглощения (при вычислении которого проводится суммирование по большому числу уровней) должна быть меньше ошибки в эффективном сечении перехода с некоторого определенного уровня.

Хотя формулы (34.70), (34.72) для эффективных сечений фотоионизации относительно просты, вычисление коэффициента фотоионизационного поглощения с помощью этих формул в общем случае представляет собой весьма трудоемкую задачу. В ряде случаев, используя некоторые дополнительные упрощения, можно получить сравнительно простую формулу и для коэффициента поглощения¹⁾.

Очень важными объектами, на которые изложенный выше метод не может быть распространен, являются отрицательные ионы²⁾. Отрицательные ионы занимают особое положение, так как у них нет системы уровней. До сих пор неизвестно ни одного устойчивого возбужденного состояния отрицательного иона. По этой причине метод Берджеса — Ситона к отрицательным ионам неприменим и приходится обращаться к непосредственному численному интегрированию уравнения Шредингера в том или ином приближении.

В настоящее время имеется значительное число расчетов для отрицательного иона H^- , выполненных различными методами. Полученные результаты можно считать достаточно надежными³⁾. Однако в этих расчетах для связанного состояния использовались вариацион-

¹⁾ См. по этому поводу Л. Биберман, Г. Норман, Оптика и спектроскопия VIII, 433, 1960.

²⁾ В целом ряде случаев радиационные переходы с участием отрицательных ионов H^- , O^- и т. п. имеют первостепенное значение. Например, фотодиссоциация отрицательного иона H^- , а также обратная этому процессу фоторекомбинация играют исключительно важную роль в образовании видимого спектра солнца и ряда других звезд, Л. Аллер, Астрофизика, ИЛ, 1955.

³⁾ Значение коэффициента поглощения отрицательными ионами можно найти в работе: S. Chandrasekhar, Astrophys. J. 104, 444, 1945; см. также Л. Аллер, Астрофизика, т. 1, ИЛ, 1955.

Таблица 80

Значения параметров $a_{ll'}$, $b_{ll'}$, $c_{ll'}$, $\alpha_{ll'}$, $\beta_{ll'}$
для ряда переходов $l \rightarrow l'$

l	l'	$a_{ll'}$	$b_{ll'}$	$c_{ll'}$	$\alpha_{ll'}$	$\beta_{ll'}$
0	1	-0,147	+0,2515	-0,078	+0,310	0,000
1	0	-0,216	-0,171	0,000	0,000	0,000
1	2	-0,120	+0,600	0,000	+0,362	+0,0535
2	1	-0,247	-0,272	0,000	-0,010	-0,019
2	3	-0,117	+1,170	0,000	+0,321	+0,106
3	2	-0,362	+0,599	-2,432	-0,390	+0,050

Таблица 81

Функции $G_{ll'}(\nu)$, $\gamma_{ll'}(\nu)$ для ряда переходов $l \rightarrow l'$

		$G_{ll'}(\nu)$					
ν		$l-l'$					
		0-1	1-0	1-2	2-1	2-3	3-2
1	2,723	—	—	—	—	—	—
2	2,095	1,028	2,840	—	—	—	—
3	1,856	1,117	2,264	0,669	3,000	—	—
4	1,718	1,152	2,010	0,818	2,413	0,468	—
5	1,623	1,168	1,856	0,899	2,139	0,599	—
6	1,553	1,175	1,749	0,952	1,971	0,704	—
7	1,498	1,177	1,666	0,988	1,854	0,793	—
8	1,452	1,176	1,601	1,014	1,765	0,868	—
9	1,414	1,173	1,546	1,033	1,694	0,933	—
10	1,381	1,170	1,501	1,047	1,635	0,991	—
11	1,352	1,165	1,461	1,058	1,585	1,041	—
12	1,327	1,161	1,427	1,065	1,543	1,085	—

		$\gamma_{ll'}(\nu)$					
1	1,754	—	—	—	—	—	—
2	1,605	1,667	1,574	—	—	—	—
3	1,591	1,667	1,582	1,819	1,447	—	—
4	1,590	1,667	1,579	1,771	1,535	1,850	—
5	1,591	1,667	1,582	1,741	1,544	1,908	—
6	1,594	1,667	1,587	1,722	1,549	1,918	—
7	1,596	1,667	1,593	1,707	1,556	1,920	—
8	1,599	1,667	1,598	1,697	1,564	1,921	—
9	1,601	1,667	1,603	1,688	1,573	1,922	—
10	1,603	1,667	1,608	1,682	1,581	1,924	—
11	1,605	1,667	1,614	1,676	1,589	1,926	—
12	1,607	1,667	1,618	1,672	1,596	1,928	—

ные волновые функции с большим числом параметров, причем оказалось, что требования к точности этих функций весьма высоки¹⁾. Для более сложных отрицательных ионов подобные методы непригодны.

В последнее время были выполнены расчеты для других отрицательных ионов. В ряде случаев для связанного состояния использовались полуэмпирические волновые функции, причем величиной, определяемой из эксперимента, являлось электронное средство²⁾.

7. Тормозное излучение и поглощение в кулоновском поле. В нерелятивистском приближении и без учета запаздывания эффективное сечение тормозного излучения в кулоновском поле было вычислено Зоммерфельдом. Точная формула Зоммерфельда для эффективного сечения тормозного излучения в спектральном интервале ω , $\omega + d\omega$ (проинтегрированного по всем направлениям движения электронов и фотонов) имеет вид

$$d\sigma = \frac{16\pi^2}{3} \alpha^3 a_0^2 \frac{|n_1|^2}{(e^{2\pi|n_1|-1})(1-e^{-2\pi|n_2|})} x_0 \frac{d}{dx_0} |F(x_0)|^2 \frac{d\omega}{\omega}; \quad (34.74)$$

здесь $F(x_0) = F(-n_1, -n_2, 1; x_0)$ — гипергеометрическая функция — $n_1 = i \frac{Ze^2}{\hbar v_1}$, $-n_2 = i \frac{Ze^2}{\hbar v_2}$, $x_0 = -\frac{4n_1 n_2}{(n_2 - n_1)^2}$, α — постоянная тонкой структуры, v_1 , v_2 — начальная и конечная скорости электронов. Поскольку $v_1 > v_2$, $|n_1| < |n_2|$.

Формула (34.74) довольно сложна и малоприводна для численных расчетов, поэтому обычно используют одно из двух асимптотических выражений для (34.74), соответствующих большим и малым значениям $|n_1|$ и $|n_2|$. Ниже мы рассмотрим оба эти случая³⁾. Малые значения $|n_1|$ и $|n_2|$ соответствуют большим скоростям электронов для которых применимо борновское приближение. В этом приближении в формулах (34.34), (34.35) можно заменить функции ψ_q^+ , ψ_q^- плоскими волнами, после чего вычисления проводятся сравнительно просто. Борновские формулы можно получить также из точной формулы (34.74) в результате разложения по степеням $|n_1|$, $|n_2|$.

Для больших значений $|n_1|$, $|n_2|$ справедливо квазиклассическое приближение.

¹⁾ См. [Б. С.], § 74, где обсуждается этот вопрос и приводятся ссылки на оригинальную литературу.

²⁾ См., например, М. Клейн, К. Врукнер, Phys. Rev. **111**, 1115, 1958; R. Vreen, J. Planet. Space Sci. **2**, 10, 1959.

³⁾ При этом мы используем ряд результатов работы: В. В. Бабиков, Сборник «Физика плазмы и проблема управляемых термоядерных реакций», Изд. АН СССР, т. 2, 1958.

Пусть $|n_1| \ll 1$, $|n_2| \ll 1$. В этом случае разложение функции $x_0 \frac{d}{dx_0} |F(x_0)|^2$ по степеням $|n_1|$, $|n_2|$ дает

$$d\sigma = \frac{64\pi^2}{3} \alpha^3 a_0^2 \frac{|n_1|^3 |n_2|}{(e^{2\pi|n_1|} - 1)(1 - e^{-2\pi|n_2|})} \ln \left[\frac{E_1}{\hbar\omega} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_1}} \right)^2 \right] \times \\ \times \xi \frac{d\omega}{\omega}, \quad (34.75)$$

где E_1 — начальная энергия электрона $\hbar\omega = E_1 - E_2$ и $\xi = 1 + a|n_1|^2 + b|n_1|^4$ — поправочный множитель порядка единицы. Коэффициенты a , b , вообще говоря, зависят от отношения $\frac{\hbar\omega}{E_1}$. Эта зависимость, однако, настолько слабая, что ею можно пренебречь и положить для всего частотного интервала $0 \leq \omega \leq \frac{E_1}{\hbar}$ $a = \frac{10}{3}$, $b = 4,4$. Аргумент логарифма в (34.75) можно выразить также через импульсы электрона p_1 и p_2

$$\left[\frac{E_1}{\hbar\omega} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_1}} \right)^2 \right] = \frac{p_1 + p_2}{p_1 - p_2}. \quad (34.76)$$

Если выполняется более сильное условие $2\pi|n_1| \ll 1$, $2\pi|n_2| \ll 1$, то из (34.75) следует простая формула борновского приближения

$$d\sigma = \frac{16}{3} \alpha^3 a_0^2 |n_1|^2 \ln \frac{p_1 + p_2}{p_1 - p_2} \cdot \frac{d\omega}{\omega} = \frac{16}{3} \alpha^3 a_0^2 Z^2 \left(\frac{\hbar}{a_0 p_1} \right)^2 \ln \frac{p_1 + p_2}{p_1 - p_2} \frac{d\omega}{\omega}. \quad (34.77)$$

При приближении к низкочастотной границе $\omega = 0$ величина $\omega \frac{d\sigma}{d\omega} \sim \frac{1}{p_1^2} \ln \frac{2p_1}{p_1 - p_2}$, т. е. при $p_2 \rightarrow p_1$ стремится к ∞ как $\ln \frac{2p_1}{p_1 - p_2}$.

Вблизи высокочастотной границы $p_2 \rightarrow 0$ $\hbar\omega \rightarrow E_1$ формула (34.77) неприменима, так как условие $|n_2| \ll 1$ в этом случае не выполняется. Оказывается возможным, однако, получить из (34.74) приближенное выражение, справедливое при $|n_1| \ll 1$ и $|n_2| \rightarrow \infty$. Это выражение имеет вид

$$d\sigma = \frac{128\pi^2}{3} \alpha^3 a_0^2 \frac{|n_1|^4}{e^{2\pi|n_1|} - 1} \left\{ 1 + \frac{10}{3} |n_1|^2 \right\} \frac{d\omega}{\omega}. \quad (34.78)$$

Следовательно, при $p_2 \rightarrow 0$ $\omega \frac{d\sigma}{d\omega}$ стремится к конечному пределу. При $2\pi|n_1| \ll 1$ формула (34.78) переходит в

$$d\sigma = \frac{64\pi}{3} \alpha^3 a_0^2 |n_1|^3 \frac{d\omega}{\omega} = \frac{64\pi}{3} \alpha^3 a_0^2 Z^3 \left(\frac{\hbar}{a_0 p_1} \right)^3 \frac{d\omega}{\omega}. \quad (34.79)$$

Как было показано Эльвертом¹⁾, при $|n_1| \ll 1$ и любых

¹⁾ G. Elwert, Ann. Physik 34, 178, 1939.

значениях $|n_2|$ с достаточно хорошей точностью выражение (34.74) можно аппроксимировать формулой

$$d\sigma = \frac{16}{3} \alpha^3 a_0^2 |n_1|^2 \frac{|n_2|}{|n_1|} \frac{1 - e^{-2\pi |n_1|}}{1 - e^{-2\pi |n_2|}} \ln \frac{\rho_1 + \rho_2}{\rho_1 - \rho_2} \frac{d\omega}{\omega}, \quad (34.80)$$

которая отличается от борновского приближения множителем

$$f_E = \frac{|n_2|}{|n_1|} \frac{1 - e^{-2\pi |n_1|}}{1 - e^{-2\pi |n_2|}}. \quad (34.81)$$

При $2\pi |n_1| \ll 1$, $2\pi |n_2| \ll 1$ поправочный множитель Эльверта $f_E = 1$ и (34.80) совпадают с борновской формулой (34.77). При $2\pi |n_1| \ll 1$, но $|n_2| \rightarrow \infty$ ($\rho_2 \rightarrow 0$), т. е. вблизи высокочастотной границы, $f_E \rightarrow 2\pi |n_2|$. Одновременно $\ln \frac{\rho_1 + \rho_2}{\rho_1 - \rho_2} \rightarrow 2 \frac{\rho_2}{\rho_1} = 2 \left| \frac{n_1}{n_2} \right|$. Следовательно, $f_E \ln \frac{\rho_1 + \rho_2}{\rho_1 - \rho_2} \rightarrow 4\pi |n_1|$ и формула Эльверта (34.80) дает тот же результат, что и формулы (34.78), (34.79).

Рассмотрим теперь, какой вид принимает выражение (34.74) при малых скоростях электронов $|n_1| \gg 1$ (при этом, поскольку $|n_1| \gg |n_2|$, одновременно выполняется условие $|n_2| \gg 1$).

Для $\frac{\hbar\omega}{E_1} \gg \frac{1}{|n_1|}$, т. е. практически для всего частотного интервала $0 < \omega < \frac{E_1}{\hbar}$, за исключением небольшой области вблизи низкочастотной границы $\omega = 0$ справедливо следующее приближение:

$$d\sigma = \frac{16\pi}{3} \frac{\alpha^3 a_0^2}{V^3} |n_1|^2 \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{\sqrt[3]{\frac{9}{4}} \Gamma^2\left(\frac{1}{3}\right)}{10\pi V^3} \frac{1}{|n_1|^{2/3}} \left(\frac{E_1}{\hbar\omega}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{\hbar\omega}{E_1}\right) \right\} \frac{d\omega}{\omega}. \quad (34.82)$$

Для малых частот $\hbar\omega \ll E_1 |n_1|^{-1}$

$$d\sigma = \frac{16}{3} \alpha^3 a_0^2 |n_1| \frac{E_1}{\hbar\omega} \sin \left[|n_1| \frac{\hbar\omega}{E_1} \ln \frac{4E_1}{\gamma |n_1| \hbar\omega} \right] \frac{d\omega}{\omega}, \quad (34.83)$$

где $\ln \gamma$ равняется постоянной Эйлера $c = 0,577$ и $\gamma \approx 1,78$.

В области совсем низких частот $\frac{\hbar\omega}{E_1} \ln \frac{\hbar\omega}{E_1} |n_1| \ll \frac{1}{|n_1|}$ имеет место простое выражение

$$d\sigma = \frac{16}{3} \alpha^3 a_0^2 |n_1|^2 \ln \frac{4E_1}{\gamma |n_1| \hbar\omega} \frac{d\omega}{\omega}. \quad (34.84)$$

Если в выражении (34.82) пренебречь вторым членом в фигурных скобках, то получим формулу Крамерса¹⁾

$$d\sigma = \frac{16\pi}{3\sqrt{3}} \alpha^3 a_0^2 |n_1|^2 \frac{d\omega}{\omega}. \quad (34.85)$$

Из сказанного выше следует, что эта формула справедлива при условии $\frac{\hbar\omega}{E_1} \gg \frac{1}{|n_1|}$ (в дополнение к общему условию квазиклассичности $|n_1| \gg 1$). Область, непосредственно примыкающая к низкочастотной границе, описывается формулой (34.84).

Эффективное сечение тормозного поглощения также часто записывают в виде формулы Крамерса, умноженной на поправочный множитель — фактор Гаунта g .

Эффективное сечение радиационного перехода $E, \omega \rightarrow E'$, обратного только что рассмотренному, можно найти, воспользовавшись соотношением (34.42):

$$\sigma_{E\omega; E'} = \frac{E' \pi^2 c^2}{E} \frac{d\sigma_{E'; E\omega}}{\omega^2 d\omega}. \quad (34.86)$$

Здесь E — начальная энергия электрона, E' — конечная, ω — частота поглощаемого излучения. Согласно (34.85) эффективное сечение тормозного поглощения можно записать в виде

$$\sigma = \frac{16\pi^3 c^2}{3\sqrt{3}\omega^3} \alpha^3 a_0^2 |n|^2 g = \frac{16\pi^3 Z^2 e^6}{3\sqrt{3}\omega^3 c^3 \hbar m^2 v^2} g, \quad (34.87)$$

где v — начальная скорость электрона, g — фактор Гаунта. Подставляя это выражение в формулу для коэффициента поглощения $k_\omega = N_e N_i \langle v\sigma \rangle$, получим

$$k_\omega = \frac{16\pi^3 Z^2 e^6}{3\sqrt{3}\omega^3 m^2 c^3 \hbar} \left\langle \frac{g}{v} \right\rangle N_i N_e. \quad (34.88)$$

В приближении Крамерса ($g=1$) и при максвелловском распределении электронов по скоростям $\left(\langle v^{-1} \rangle = \left(\frac{2m}{\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}\right)$ из этой формулы с учетом поправки на вынужденное излучение следует

$$k'_\omega = \frac{16\sqrt{2}\pi^{\frac{5}{2}} e^6 Z^2 N_i N_e}{3\sqrt{3} c^3 \hbar m^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{1}{2}} \omega^3} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right). \quad (34.89)$$

Интенсивность тормозного излучения $Q(\omega) d\omega = \frac{\varepsilon_\omega}{4\pi} d\omega$ можно найти, воспользовавшись соотношением (34.54).

¹⁾ Вывод формул (34.84), (34.85) в рамках классической электродинамики см. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Теория поля, Физматгиз, 1960.

Вернемся к выражению (34.67) для коэффициента фотоионизационного поглощения и предположим, что число атомов N (в общем случае водородоподобных ионов) связано с концентрацией ионов N_i и с концентрацией электронов N_e формулой Саха (30.85). В этой формуле в данном случае

$$S = 2 \sum_n n^2 e^{-\frac{E_n}{kT}}.$$

Выразив N через $N_i N_e$ и подставляя в (34.67), получим

$$k'_\omega = \frac{16 \sqrt{2} \pi^{\frac{5}{2}} e^6 Z^2 N_i N_e}{3 \sqrt{3} \hbar m^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{1}{2}} \omega^3} \left[\frac{2 Ry Z^2}{kT} \sum_{n=n_0}^{\infty} \frac{1}{n^3} e^{\frac{Ry Z^2}{n^2 kT}} \right] \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}} \right). \quad (34.90)$$

Это выражение отличается от (34.89) лишь множителем, заключенным в квадратные скобки, что позволяет объединить (34.89), (34.90) и ввести суммарный коэффициент поглощения, учитывающий и переходы с уровней дискретного спектра в непрерывный спектр, и переходы между состояниями непрерывного спектра:

$$k'_\omega = \frac{16 \sqrt{2} \pi^{\frac{5}{2}} e^6 Z^2 N_i N_e}{3 \sqrt{3} \hbar m^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{1}{2}} \omega^3} \left[\frac{2 Ry Z^2}{kT} \sum_{n=n_0}^{\infty} \frac{1}{n^3} e^{\frac{Ry Z^2}{n^2 kT}} + 1 \right] \times \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}} \right). \quad (34.91)$$

Если суммирование по уровням $n > n_m$ заменить интегрированием, то

$$k'_\omega = \frac{16 \sqrt{2} \pi^{\frac{5}{2}} e^6 Z^2 N_i N_e}{3 \sqrt{3} \hbar m^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{1}{2}} \omega^3} \left[\frac{2 Ry Z^2}{kT} \sum_{n=n_0}^{n_m-1} \frac{1}{n^3} e^{\frac{Ry Z^2}{n^2 kT}} + e^{\frac{Ry Z^2}{n_m^2 kT}} \right] \times \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}} \right). \quad (34.92)$$

С помощью (34.50), (34.54) можно найти также суммарную интенсивность излучения $Q(\omega) d\omega$.

Для ряда приложений представляет интерес полная (проинтегрированная по всему спектру) интенсивность тормозного излучения Q^T . Предположим, что распределение по скоростям является максвелловским, и воспользуемся приближением Крамерса. В этом случае $Q(\omega) d\omega$ можно найти или с помощью (34.89), (34.54), или непосредственно из общей формулы (34.48), которая в данном случае принимает вид

$$Q(\omega) = N_e N_i \hbar \omega \int_{\sqrt{\frac{2\hbar\omega}{m}}}^{\infty} \frac{d\sigma}{d\omega} v f(v) dv.$$

После интегрирования по $d\nu$

$$Q(\omega) d\omega = \frac{32\pi}{3\sqrt{3}} \alpha^3 a_0^2 Z^2 \frac{e^4}{\hbar} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} N_e N_i e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} d\omega. \quad (34.93)$$

При вычислении Q^T можно пренебречь логарифмическим возрастанием $d\sigma$ в малой области около низкочастотной границы и распространить формулу Крамерса на весь интервал частот. В этом приближении

$$Q^T = \int Q(\omega) d\omega = \frac{32\pi}{3\sqrt{3}} \alpha^3 a_0^2 Z^2 R_y N_e N_i \left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (34.94)$$

Если измерять T в электронвольтах, то

$$Q^T = 1,54 \cdot 10^{-25} N_e N_i Z^2 T^{\frac{1}{2}} \text{ эрг/см}^3 \text{ сек}. \quad (34.95)$$

Интересно отметить, что вычисление Q^T в борновском приближении дает выражение, отличающееся от (34.95) лишь множителем $\frac{2\sqrt{3}}{\pi} \approx 1,1$.

Формулы этого раздела, полученные для тормозных процессов в кулоновском поле, можно использовать для приближенных оценок эффективных сечений тормозных переходов в поле неводородоподобных ионов. В этом случае основную роль играет область больших расстояний, в которой поле близко к кулоновскому. Ошибки, связанные с отличием поля от кулоновского на малых расстояниях, невелики.

В случае тормозных переходов в поле нейтрального атома ситуация значительно хуже. Основной трудностью является вычисление функций непрерывного спектра. Как будет показано ниже, эта задача тесно связана с задачей об упругом рассеянии электронов на атоме. Поэтому основные особенности приближенных вычислений эффективных сечений таких переходов будут обсуждаться в разделе 8 § 44.

УШИРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ¹⁾

§ 35. Радиационное и доплеровское уширение

1. Радиационное уширение спектральных линий. Свободные колебания излучающей системы обязательно должны быть затухающими, так как излучая система теряет энергию. Но затухающее колебание не является монохроматическим, а содержит целый набор частот. Таким образом радиационное затухание, присущее каждой излучающей системе, приводит к уширению спектральных линий. В рамках классической электродинамики распределение интенсивности в спектре излучения осциллятора частоты ω_0 описывается так называемой дисперсионной формулой

$$I(\omega) d\omega = I \frac{\gamma}{2\pi} \frac{d\omega}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \quad (35.1)$$

Величина γ носит название константы радиационного затухания. Этой величиной определяется потеря энергии на излучение $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 e^{-\gamma t}$.

Согласно (35.1) максимум интенсивности ²⁾ соответствует частоте ω_0 . На расстоянии $|\omega - \omega_0| = \frac{\gamma}{2}$ от ω_0 интенсивность равна $\frac{1}{2} I(\omega_0)$. Поэтому константу затухания γ называют также радиа-

¹⁾ Обсуждение теоретических и экспериментальных работ, посвященных уширению спектральных линий, содержится в обзорах: В. Вейскопф, УФН 13, 596, 1933; Н. Маргенау, W. Watson, Rev. Mod. Phys. 8, 22, 1936; А. Унзольд, Сборник статей «Современные проблемы астрофизики и физики солнца», ИЛ, 1951, стр. 7; И. И. Собельман, УФН 54, 552, 1954; R. Вегене, Rev. Mod. Phys. 29, 94, 1957; S. Chen, M. Takeo, Rev. Mod. Phys. 29, 20, 1957 (русский перевод: УФН 66, 391, 1958); Н. Маргенау, M. Lewis, Rev. Mod. Phys. 31, 56, 1959; G. Traving, Über die Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien, Karlsruhe, 1960.

²⁾ Вообще говоря, затухание приводит также к небольшому смещению максимума интенсивности порядка $\frac{\gamma^2}{\omega_0}$. Однако это смещение очень мало и не представляет интереса.

ционной шириной линии. На больших расстояниях от ω_0 , $|\omega - \omega_0| \gg \gamma$, $I(\omega) \approx I \frac{\gamma}{2\pi(\omega - \omega_0)^2}$.

Для линейного гармонического осциллятора с частотой ω_0 , представляющего собой частицу с зарядом e и массой m , на упругом подвесе

$$\gamma = \frac{2e^2\omega_0^2}{3mc^3}. \quad (35.2)$$

Подставляя в качестве e и m заряд и массу электрона, получаем

$$\frac{\gamma}{\omega_0} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{mc^2} \frac{\omega_0}{c} = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{\lambda} \approx 1,2 \cdot 10^{-12} \frac{1}{\lambda}.$$

Следовательно, для видимой области спектра $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-5}$ см $\frac{\gamma}{\omega_0} \sim 2 \cdot 10^{-6}$. При увеличении λ (инфракрасный спектр) отношение $\frac{\gamma}{\omega_0}$ уменьшается, при уменьшении λ — возрастает.

Квантовомеханическое рассмотрение¹⁾ также приводит к форме линии (35.1). Вероятность излучения фотона с частотой в интервале ω , $\omega + d\omega$ при переходе из состояния a в состояние b ($E_a - E_b = \hbar\omega_0$) определяется выражением

$$W(\omega) d\omega = W_{ab} \frac{\gamma}{2\pi} \frac{d\omega}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}, \quad (35.3)$$

где W_{ab} — полная вероятность (в единицу времени) перехода $a \rightarrow b$, причем $\int W(\omega) d\omega = W_{ab}$.

Ширина линии γ согласно квантовой теории равна

$$\gamma = \gamma_a + \gamma_b, \quad \gamma_a = \sum_{(E_a > E_c)} W_{ac}, \quad \gamma_b = \sum_{(E_b > E_c)} W_{bc}. \quad (35.4)$$

Величины γ_a , γ_b принято называть радиационными ширинами уровней. Согласно (35.4) радиационная ширина уровня a (b) равна сумме вероятностей радиационных переходов с уровня a (b) на все остальные уровни. Величиной $\tau_a = \gamma_a^{-1}$ определяется время жизни атома в состоянии a . Таким образом, радиационная ширина линии складывается из радиационных ширин начального и конечного уровней. Для основного состояния $\gamma_b = 0$ и $\tau_b = \infty$. Поэтому ширины линий, связанных с переходами в основное состояние, определяются радиационными ширинами верхних уровней. Для резонансной линии $a \rightarrow b$

$$\gamma = W_{ab} = \frac{2e^2\omega_0^2}{mc^3} f_{ab}. \quad (35.5)$$

¹⁾ См. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.

Это выражение отличается от классической формулы (35.2) множителем $3f_{ab}$ (численный коэффициент 3 связан с тем, что (35.2) соответствует линейному осциллятору). То обстоятельство, что в излучении, соответствующем переходу $a \rightarrow b$, представлена не одна частота $\omega_0 = \frac{E_a - E_b}{\hbar}$, а целый спектр частот, отнюдь не означает нарушения закона сохранения энергии. Энергия фотона всегда точно равна энергии, теряемой атомом. Просто, в соответствии с соотношением неопределенности $\Delta E \cdot \tau \sim \hbar$, в состоянии a с конечным временем жизни τ_a энергия атома может отличаться от E_a на величину $\Delta E \sim \frac{\hbar}{\tau_a}$. В какой мере реализуются все возможные значения энергии, допускаемые условием $\Delta E \sim \frac{\hbar}{\tau_a}$, зависит от условий возбуждения. Радиационное уширение такого типа, о котором говорилось выше, имеет место только при условии, что спектр возбуждения достаточно широк. Так, если возбуждение осуществляется за счет поглощения электромагнитного излучения (резонансная флуоресценция), то следует различать две возможности.

1) Падающее излучение имеет непрерывный спектр. В этом случае ширина линии резонансной флуоресценции определяется формулой (35.3) и $\gamma = \gamma_a$.

2) Падающее излучение сосредоточено в узком частотном интервале шириной $\Gamma \ll \gamma_a$ вокруг ω_n , причем

$$\hbar\omega_n \approx E_a^0 - E_b^0 \text{ и } |\hbar\omega_n - (E_a^0 - E_b^0)| < \gamma_a.$$

В этом случае форма линии резонансной флуоресценции совпадает с формой линии первичного излучения и, следовательно, имеет ширину $\gamma = \Gamma \ll \gamma_a$ ¹⁾. При возбуждении атома за счет столкновений с электронами, ионами, другими атомами и молекулами, очевидно, имеет место та же ситуация, что и при возбуждении электромагнитным излучением с непрерывным спектром.

В формулах (35.3), (35.4) подразумевается, что на атом не падает излучение, которое он способен поглощать. Если интенсивность падающего на атом излучения достаточно велика, то при вычислении формы линии надо учитывать поглощение и вынужденное излучение. В этом случае, например, время жизни атома в основном состоянии конечно (оно определяется поглощением). Надо отметить, что уширение линии, связанное с индуцированными переходами, в общем случае не определяется простой дисперсионной формулой (35.3). Например, в сильном монохроматическом поле

¹⁾ Вычисление формы линии резонансной флуоресценции было проведено в работе: V. Weisskopf, Ann. d. Phys. 9, 23, 1931.

с частотой ω в области линии поглощения ($|\omega - \omega_0| < \gamma$) линия спонтанного излучения может расщепиться на три компоненты¹⁾.

2. Допплеровское уширение. В подавляющем большинстве случаев ширины линий эмиссионных спектров во много раз превышают радиационные ширины, а контуры линий оказываются значительно более сложными, чем дисперсионные. Причиной этого дополнительного уширения являются доплер-эффект и взаимодействие излучающего атома с окружающими его частицами — другими атомами и молекулами, ионами и электронами. В этом параграфе будет рассмотрено доплеровское уширение, причем сначала мы предположим, что всеми другими причинами уширения, в том числе и радиационным затуханием, можно пренебречь.

Частота осциллятора, составляющая скорости которого в направлении луча зрения равна v , в соответствии с принципом Допплера смещена на величину $\omega_0 \frac{v}{c}$. Пусть распределение излучающих атомов по v определяется функцией $W(v)$. Тогда $\omega = \omega_0 + \frac{v}{c} \omega_0$, $v = \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} c$ и

$$I(\omega) d\omega = W\left(c \cdot \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}\right) \frac{c}{\omega_0} d\omega. \quad (35.6)$$

При максвелловском распределении

$$W(v) dv = \frac{1}{V\pi} e^{-\left(\frac{v}{v_0}\right)^2} \frac{dv}{v_0}, \quad (35.7)$$

где $v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$, получаем

$$I(\omega) d\omega = \frac{1}{V\pi} \exp\left[-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D}\right)^2\right] \frac{d\omega}{\Delta\omega_D}, \quad \Delta\omega_D = \omega_0 \frac{v_0}{c}. \quad (35.8)$$

Распределение интенсивности (35.8) симметрично относительно частоты осциллятора ω_0 . Величина уширения определяется параметром $\Delta\omega_D$. На расстоянии $\Delta\omega_D$ от ω_0 интенсивность убывает в e раз. Через параметр $\Delta\omega_D$ выражаются ширина линии, которую мы обозначим посредством δ , и интенсивность в максимуме $I(\omega_0)$. Определим ширину линии δ аналогично тому, как это было сделано выше в случае радиационного уширения, т. е. как расстояние между точками контура ω_1 , ω_2 , для которых $I(\omega_1) = I(\omega_2) = \frac{1}{2} I(\omega_0)$. В соответствии с (35.8)

$$\delta = 2\sqrt{\ln 2} \Delta\omega_D, \quad (35.9)$$

$$I(\omega_0) = \frac{1}{V\pi \Delta\omega_D} \quad (35.10)$$

¹⁾ См. С. Раутиан, И. Собельман, ЖЭТФ 41, 456, 1961.

(часто доплеровской шириной линии называют непосредственно $\Delta\omega_D$). Согласно (35.8) при $\omega - \omega_0 < \Delta\omega_D$ $I(\omega)$ сравнительно медленно убывает с увеличением $\omega - \omega_0$. При $\omega - \omega_0 > \Delta\omega_D$ уменьшение интенсивности становится очень быстрым.

В тех случаях, когда распределение атомов по v не является максвелловским, доплеровское уширение определяется общей формулой (35.6). Заметим, что применимость этой формулы ограничена условием малости длины волны $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega_0}$ по сравнению с vT , где T — время, в течение которого лучевая скорость атома v не меняется. В случае чисто теплового движения атомов это условие принимает вид

$$2\pi L \gg \lambda, \quad (35.11)$$

где L — длина свободного пробега. Этот вопрос будет подробно обсужден в разделе 6 § 36.

3. Совместное действие радиационного затухания и доплер-эффекта. С учетом радиационного уширения распределение интенсивности в линии излучения атома, имеющего лучевую скорость v , имеет вид

$$I_v(\omega) = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{\left(\omega - \omega_0 - \frac{v}{c} \omega_0\right)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \quad (35.12)$$

Для того чтобы получить контур линии излучения совокупности атомов, надо просуммировать (35.12) по всем атомам. Обозначим опять нормированную на единицу функцию распределения излучающих атомов по лучевым скоростям v через $W(v)$. Тогда

$$I(\omega) = \frac{\gamma}{2\pi} \int \frac{W(v) dv}{\left(\omega - \omega_0 - \frac{v}{c} \omega_0\right)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \quad (35.13)$$

При максвелловском распределении (35.7)

$$I(\omega) = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{\pi} v_0} \int \frac{\exp\left(-\frac{v}{v_0}\right)^2 dv}{\left(\omega - \omega_0 - \frac{v}{c} \omega_0\right)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \quad (35.14)$$

В следующем параграфе будет показано, что в ряде случаев совместный учет радиационного затухания, доплер-эффекта и взаимодействия атома с окружающими его частицами также приводит к формуле (35.14), причем константа γ может быть на несколько порядков больше радиационной ширины. По этой причине ниже рассматриваются оба предельных случая $\Delta\omega_D \ll \frac{\gamma}{2}$ и $\Delta\omega_D \gg \frac{\gamma}{2}$, хотя при чисто радиационном затухании случай $\Delta\omega_D \ll \frac{\gamma_{\text{рад}}}{2}$ практически не реализуется.

При $\Delta\omega_D \ll \frac{\gamma}{2}$ в знаменателе в (35.14) можно пренебречь членом $\omega_0 \frac{v}{c}$, после чего интегрирование по v , выполняемое с учетом нормировки функции распределения $W(v)$, дает дисперсионное распределение с шириной γ . Следовательно, при $\Delta\omega_D \ll \frac{\gamma}{2}$ доплеровским уширением можно пренебречь. При $\Delta\omega_D \gg \frac{\gamma}{2}$ существенный вклад в интеграл (35.14) могут дать две области значений v : $v \sim 0$ и $v \sim \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} c$. В первой из этих областей можно пренебречь членом $\frac{v}{c} \omega_0$ в знаменателе, а во второй заменить в числителе v на $\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} c$. После этого легко получить два приближенных выражения для $I(\omega)$, справедливые для центра линии $\omega - \omega_0 \ll \Omega_D$ и крыла $\omega - \omega_0 \gg \Omega_D$, где Ω_D определяется условием

$$\Omega_D^2 = \Delta\omega_D^2 \ln \left[2\pi^{\frac{3}{2}} \frac{\Delta\omega_D}{\gamma} \left(\frac{\Omega_D}{\Delta\omega_D} \right)^2 \right]. \quad (35.15)$$

В области $\omega - \omega_0 \ll \Omega_D$ $I(\omega)$ совпадает с обычным доплеровским распределением (35.8). В крыле линии $I(\omega) = \frac{\gamma}{2\pi} (\omega - \omega_0)^{-2}$. Таким образом, при любом соотношении $\Delta\omega_D$ и $\frac{\gamma}{2}$ при достаточно больших значениях $(\omega - \omega_0)$ доплеровское распределение сменяется дисперсионным крылом. Согласно (30.68), (30.77) коэффициент поглощения в линии, уширенной в соответствии с (35.14), определяется выражением

$$k_\omega = \frac{1}{4} \lambda^2 \frac{g}{g'} N' A \frac{\gamma}{2\pi \sqrt{\pi} v_0} \int \frac{\exp \left[- \left(\frac{v}{v_0} \right)^2 \right] dv}{\left(\omega - \omega_0 - \frac{v}{c} \omega_0 \right)^2 + \left(\frac{\gamma}{2} \right)^2}, \quad (35.16)$$

где A — коэффициент Эйнштейна для спонтанного перехода, соответствующего данной линии, N' — число атомов на нижнем уровне, g, g' — статистические веса верхнего и нижнего уровней. (При учете вынужденного излучения N' надо заменить на $N' \left(1 - \frac{g'}{g} N \right)$, где N — концентрация атомов на верхнем уровне, см. § 30.)

С помощью полученных выше приближенных выражений для $I(\omega)$ нетрудно получить простые приближенные формулы и для k_ω . В общем случае вычисление k_ω по формуле (35.16) требует

численного интегрирования. Запишем (35.16) в виде ¹⁾

$$k_{\omega} = k_0 \frac{a}{\pi} \int \frac{e^{-y^2} dy}{(u-y)^2 + a^2} = k_0 H(a, u), \quad (35.17)$$

где

$$y = \frac{v}{v_0} = \frac{v\omega_n}{c\Delta\omega_D}, \quad u = \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D}, \quad a = \frac{\gamma}{2\Delta\omega_D}.$$

Существует целый ряд различных приближенных методов вычисления функции $H(a, u)$ ²⁾. Значения функции $H(a, u)$ для $a=0; 0,5; 1;$

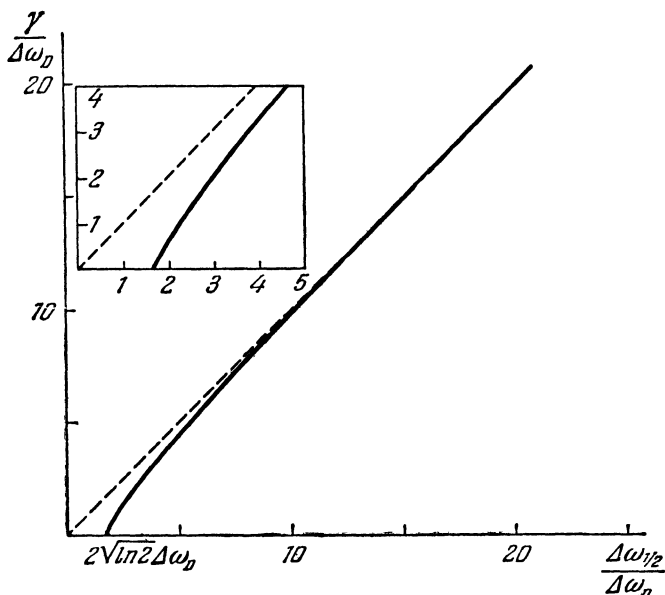


Рис. 32. Зависимость отношения $\frac{\gamma}{\Delta\omega_D}$ от $\frac{\Delta\omega_{1,2}}{\Delta\omega_D}$ при совместном действии доплеровского и радиационного уширений.

1,5; 2; 10 приводятся в таблице 82. С помощью этой таблицы нетрудно найти значения u , которым соответствует $k_{\omega} = \frac{1}{2} k_{\max}$ и, сле-

¹⁾ Во избежание недоразумений отметим, что значение k_{ω} в максимуме линии $k_{\max} \neq k_0$.

²⁾ См. А. Митчелл, М. Земанский, Резонансное излучение и возбужденные атомы, ОНТИ, 1937; М. Борн, Оптика, Харьков, Киев, 1937. При $a \ll 1$ функция $H(a, u)$ может быть представлена в виде ряда по степеням a . См. D. Harris, Astrophis. J. 108, 112, 1948 (русский перевод: Сборник статей «Современные проблемы астрофизики и физики солнца», ИЛ, 1951).

довательно, $I(\omega) = \frac{1}{2} I_{\max}$. Тем самым устанавливается связь параметра a с величиной отношения $\frac{\Delta\omega_{1/2}}{\Delta\omega_D}$, где $\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ — ширина контура

(35.14) $\left(\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \omega' - \omega'', I(\omega') = I(\omega'') = \frac{1}{2} I_{\max} \right)$. Из определения u следует, что

$$u = \frac{\omega' - \omega_0}{\Delta\omega_D} = \frac{1}{2} \frac{\Delta\omega_{1/2}}{\Delta\omega_D} \text{ при } I(\omega) = \frac{1}{2} I_{\max}.$$

Зная $\Delta\omega_D$, можно по величине $\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ найти a и, следовательно, определить величину константы γ . Зависимость отношения $\gamma/\Delta\omega_D$ от $\frac{\Delta\omega_{1/2}}{\Delta\omega_D}$ показана на рис. 32. При больших значениях a (практически при $a > 5$) $\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \gamma$. При $a \rightarrow 0$ $\Delta\omega_{\frac{1}{2}} \rightarrow \delta = 2\sqrt{\ln 2} \Delta\omega_D$.

Таблица 82

Функция $\frac{k_\omega}{k_0} = H(a, u)$

u	$a=0$	u	$a=0,5$	$a=1$	$a=1,5$	$a=2$	u	$a=10$
	H		H	H	H	H		H
0,0	1,0000	0,0	0,6157	0,4276	0,3216	0,257	0	0,0561
0,2	0,9608	0,2	0,6015	0,4215	0,3186	—	2	0,0541
0,4	0,8521	0,4	0,5613	0,4038	0,3097	0,252	4	0,0486
0,6	0,6977	0,6	0,5011	0,3766	0,2958	—	6	0,0414
0,8	0,5273	0,8	0,4294	0,3425	0,2779	0,236	8	0,0344
1,0	0,3679	1,0	0,3549	0,3047	0,2571	—	10	0,0283
1,2	0,2369	1,2	0,2846	0,2662	0,2349	0,212	12	0,0232
1,4	0,1409	1,4	0,2233	0,2292	0,2123	—	14	0,0191
1,6	0,0773	1,6	0,1728	0,1954	0,1902	0,178	16	0,0159
1,8	0,0392	1,8	0,1333	0,1657	0,1695	—	18	0,0134
2,0	0,0183	2,0	0,1034	0,1402	0,1504	0,148	20	0,0114
2,2	0,0079	4,0	0,0183	0,037	0,0487	0,0598	22	0,00965
2,4	0,0032	6,0	0,0081	0,016	0,0228	0,0291	24	0,00835
2,6	0,0012	8,0	0,004	0,009	0,0131	0,0169	26	0,00728
2,8	0,0004	10	0,003	0,005	0,0083	—	28	0,00637
3,0	0,0001						30	0,00564
							32	0,00502
							34	0,00451
							36	0,00406
							38	0,00366
							40	0,00333

§ 36. Общая теория эффектов давления в бинарном приближении

1. Модель осциллятора с переменной частотой. Уширение спектральных линий, вызываемое взаимодействием атома с окружающими частицами, зависит от концентрации возмущающих частиц. Поэтому об уширении такого типа мы в дальнейшем будем говорить как об эффекте давления.

Вычисление контура спектральной линии с учетом всех возможных взаимодействий представляет собой крайне сложную задачу. По этой причине изучение эффектов давления целесообразно начать с рассмотрения максимально упрощенной модели. Сделаем следующие предположения:

1) относительное движение атома и возмущающей частицы квазиклассично, что позволяет пользоваться понятием траектории возмущающей частицы;

2) эта траектория прямолинейна;

3) основную роль в уширении играют взаимодействия с ближайшей возмущающей частицей (бинарные взаимодействия), поэтому тройными и другими многочастичными взаимодействиями можно пренебречь;

4) возмущение адиабатично, т. е. не вызывает переходов между различными состояниями атома.

В рамках этих предположений механизм уширения спектральных линий рисуется следующим образом. При пролете возмущающей частицы на атом накладывается внешнее поле

$$V(R) = V \sqrt{q^2 + v^2(t - t_0)^2}, \quad (36.1)$$

где R — расстояние до возмущающей частицы в данный момент времени t , q — прицельное расстояние, t_0 — момент наибольшего сближения и v — относительная скорость. В результате уровни энергии атома и, следовательно, частота колебаний атомного осциллятора меняются во времени. Поэтому колебание атомного осциллятора можно записать в виде

$$f(t) = \exp \left[i\omega_0 t + i \int_{-\infty}^t \kappa(t') dt' \right], \quad (36.2)$$

где ω_0 — невозмущенная частота и $\kappa(t)$ — сдвиг частоты, обусловленный взаимодействием. Нарушение монохроматичности колебаний приводит к уширению соответствующей спектральной линии. При заданном законе изменения частоты осциллятора $\kappa(t)$ форма линии

определяется разложением функции $f(t)$ в интеграл Фурье

$$I(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left| \frac{1}{\sqrt{2\pi T}} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2 =$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \left| \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} e^{-t(\omega - \omega_0) + i\eta(t)} dt \right|^2, \quad (36.3)$$

$$\eta(t) = \int_{-\infty}^t \kappa(t') dt'. \quad (36.4)$$

Обычно уширение линии характеризуют двумя параметрами — шириной и сдвигом максимума. Всюду ниже под шириной линии будет пониматься расстояние между точками контура ω_1 и ω_2 , для которых $I(\omega_1) = I(\omega_2) = \frac{1}{2} I_{\max}$.

Предположим, что возмущающая частица, находящаяся на расстоянии R от атома, приводит к сдвигу частоты

$$\kappa(R) = \frac{C_n}{R^n}, \quad (36.5)$$

где n — целое число, а C_n — константа. Тогда в результате большого числа столкновений с параметрами q_i , t_i имеем

$$\kappa(t) = C_n \sum_i \{q_i^2 + v^2(t - t_i)^2\}^{-\frac{n}{2}}. \quad (36.6)$$

Для простоты во всех членах суммы (36.6) скорости v_i , в общем случае различные, приняты равными средней скорости относительного движения v .

Как будет видно из дальнейшего, выбранная модель, хотя и позволяет установить ряд важных общих закономерностей уширения, не передает многих существенных черт рассматриваемого явления. Поэтому в последнем разделе этого параграфа будут подробно обсуждены границы применимости полученных результатов. Уточнение модели, состоящее в отказе от некоторых из сделанных выше упрощающих предположений, будет проведено в § 37—39 при рассмотрении различных конкретных типов взаимодействий.

Для дальнейшего удобно преобразовать общую формулу (36.3) для $I(\omega)$ к несколько иному виду. Формулу (36.3) можно переписать

следующим образом:

$$\begin{aligned}
 I(\omega) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t_1) e^{-i\omega t_1} dt_1 \int_{-T/2}^{T/2} f^*(t_2) e^{i\omega t_2} dt_2 = \\
 &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \int_{-T/2}^{T/2} \int_{-T/2}^{T/2} f(t_1) f^*(t_2) e^{-i\omega(t_1 - t_2)} dt_1 dt_2. \quad (36.7)
 \end{aligned}$$

Перейдем в выражении (36.7) к новым переменным $t_2 = t$ и $t_1 - t_2 = \tau$

$$\begin{aligned}
 I(\omega) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \int_{-T}^T e^{-i\omega\tau} d\tau \int_{-T/2}^{T/2} f^*(t) f(t + \tau) dt = \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau} \Phi(\tau) d\tau, \quad (36.8)
 \end{aligned}$$

где

$$\Phi(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f^*(t) f(t + \tau) dt = \overline{f^*(t) f(t + \tau)}. \quad (36.9)$$

Назовем функцию $\Phi(\tau)$ функцией корреляции. В соответствии с (36.8) распределение интенсивности в линии есть компонента Фурье функции корреляции. Поскольку $I(\omega)$ действительно, функция корреляции должна удовлетворять соотношению

$$\Phi(-\tau) = \Phi^*(\tau) \quad (36.10)$$

(нетрудно видеть, что (36.9) удовлетворяет этому условию). Это позволяет при вычислении $\Phi(\tau)$ ограничиться областью положительных значений τ . Поэтому

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} e^{-i\omega\tau} \Phi(\tau) d\tau. \quad (36.11)$$

Черта сверху в (36.9) означает усреднение по времени. Как показывается в теории стационарных случайных процессов, это усреднение можно заменить усреднением по статистическому ансамблю величин, определяющих функцию $f(t)$. Обозначая такое усреднение угловыми скобками, вместо (36.9) можно также записать

$$\Phi(\tau) = \langle f(\tau) f^*(0) \rangle. \quad (36.12)$$

После подстановки в формулы (36.9) и (36.12) выражения (36.2) получаем

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} e^{-t(\omega - \omega_0)\tau} \Phi(\tau) d\tau, \quad (36.13)$$

$$\Phi(\tau) = \overline{\exp \left[i \int_t^{t+\tau} \kappa(t') dt' \right]} = \overline{\exp \left[-i \{ \eta(t) - \eta(t+\tau) \} \right]} \quad (36.14)$$

или ¹⁾

$$\Phi(\tau) = \langle \exp \left[i \int_0^{\tau} \kappa(t') dt' \right] \rangle = \langle e^{i\eta(\tau)} \rangle. \quad (36.15)$$

Как будет видно из дальнейшего, при вычислении $I(\omega)$ значительно удобнее пользоваться формулами корреляционной теории (36.13), (36.14) или (36.13), (36.15), чем непосредственно (36.3).

В заключение напомним об одном известном следствии теории интеграла Фурье, которое неоднократно будет использоваться ниже.

Если имеются два статистически независимых механизма уширения спектральной линии, причем первый характеризуется функцией корреляции $\Phi_1(\tau)$, а второй функцией корреляции $\Phi_2(\tau)$, то при совместном действии обоих механизмов уширения

$$\Phi(\tau) = \Phi(\tau_1) \Phi(\tau_2) \quad (36.16)$$

и

$$I(\omega) = \int I_1(\omega - x) I_2(x) dx, \quad (36.17)$$

где

$$I_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} e^{-t(\omega - \omega_0)\tau} \Phi_1(\tau) d\tau,$$

$$I_2(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} e^{-t(\omega - \omega_0)\tau} \Phi_2(\tau) d\tau.$$

2. Ударная теория. Вычисление контура линии $I(\omega)$ по общим формулам (36.3) и (36.6) или эквивалентным им формулам корреляционной теории встречается с серьезными трудностями. Поэтому при решении этой задачи обычно идут на дальнейшие упрощения. В этом разделе будет рассмотрено приближение, получившее название ударного из-за аналогии с ударной теорией уширения Лорентца. В основе

¹⁾ Вообще говоря, в соответствии с (36.9) функцию корреляции надо было бы определить как $\Phi(\tau) = \overline{\exp \left[i \omega_0 \tau - i \{ \eta(t) - \eta(t+\tau) \} \right]}$. Однако для дальнейшего удобно выделить множитель $\exp \left[i \omega_0 \tau \right]$. Как правило, ниже будет использовано определение (36.13)—(36.15).

теории Лорентца лежит допущение, что решающим фактором уширения линии является нарушение когерентности колебаний атомного осциллятора при столкновениях. Лорентц не уточнял механизма столкновений, которые считались мгновенными. Предполагалось просто, что вследствие столкновений колебание осциллятора разбивается на ряд независимых цугов. В пределах каждого из цугов частота атомного осциллятора равна ω_0 . Разложение такой совокупности цугов в интеграл Фурье не представляет труда, так как полная интенсивность складывается из интенсивностей отдельных цугов

$$I(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \sum_i \left| \int_{t_i}^{t_i + \tau_i} e^{-t(\omega - \omega_0)t} dt \right|^2 = \\ = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi T} \sum_i \frac{1 - \cos(\omega - \omega_0)\tau_i}{(\omega - \omega_0)^2}.$$

Обозначая усреднение по всем возможным значениям времени свободного пробега τ угловыми скобками, получаем

$$I(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi T} \frac{T}{\tau_0} \left\langle \frac{1 - \cos(\omega - \omega_0)\tau}{(\omega - \omega_0)^2} \right\rangle = \frac{1}{\pi \tau_0} \left\langle \frac{1 - \cos(\omega - \omega_0)\tau}{(\omega - \omega_0)^2} \right\rangle,$$

где τ_0 — среднее время свободного пробега. Нормированная на единицу функция распределения для τ имеет вид

$$W(\tau) = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}},$$

поэтому.

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi \tau_0} \int_0^{\infty} \frac{1 - \cos(\omega - \omega_0)\tau}{(\omega - \omega_0)^2} \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau = \\ = \frac{1}{\pi \tau_0} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_0}\right)^2}. \quad (36.18)$$

Согласно (36.18) лорентцевское уширение имеет тот же дисперсионный характер, что и радиационное. Ширина линии γ в данном случае равна $\frac{2}{\tau_0}$, где $\frac{1}{\tau_0}$ — частота столкновений или число столкновений в 1 сек. Ширину линии удобно выразить через эффективное сечение столкновений σ , определив эту величину соотношением

$$\frac{1}{\tau_0} = N\nu\sigma, \quad \gamma = 2N\nu\sigma, \quad (36.19)$$

где N — концентрация возмущающих частиц. Формула (36.19) для γ аналогична формуле (35.4) для радиационной ширины. В данном

случае $\gamma_a = \gamma_b = \frac{1}{\tau_0}$, так как τ_0 есть время жизни атома на уровнях a, b . Величины σ теория Лоренца не давала. Естественно возникает вопрос: как подойти к оценке σ ?

Совершенно ясно, что нет никаких оснований приравнять эффективное сечение σ газокинетическому значению, поскольку, согласно основному допущению лорентцовой теории, для уширения линии существуют такие столкновения, которыми нарушается когерентность колебаний атомного осциллятора.

Поставленный вопрос впервые был решен в работах Ленца и Вейскопфа. Сохранив представление о решающей роли сильных столкновений и считая так же, как и в лорентцовой теории, столкновения мгновенными, Ленц и Вейскопф указали конкретный механизм нарушения когерентности. При пролете возмущающей частицы частота атомного осциллятора смещается. Хотя сами интервалы времени, в течение которых $\omega \neq 0$, крайне малы, фаза осциллятора в результате столкновения приобретает дополнительное приращение. Если этот дополнительный сдвиг фазы η достаточно велик, т. е. превосходит некоторое значение η_0 , то когерентность колебаний нарушается. Таким образом, столкновениями надо считать пролеты, при которых $\eta \geq \eta_0$. Исходя из (36.5), нетрудно найти сдвиг фазы η для пролета на определенном расстоянии ϱ

$$\eta(\varrho) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{C_n dt}{\{\varrho^2 + v^2 t^2\}^{\frac{n}{2}}} = \alpha_n \frac{C_n}{v \varrho^{n-1}}, \quad (36.20)$$

где

$$\alpha_n = \sqrt{\pi} \frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}. \quad (36.21)$$

Подставляя в (36.21) значения $n = 2, 3, 4, 5, 6$, получаем

$n = 2$	3	4	5	6
$\alpha_n = \pi$	2	$\pi/2$	$4/3$	$3\pi/8$

Приравняв правую часть (36.20) η_0 , можно определить наибольшее значение ϱ_0 , при котором пролеты еще эффективны, т. е. определить эффективный радиус столкновений. При этом сразу возникает вопрос о выборе η_0 . Согласно Вейскопфу надо положить $\eta_0 = 1$. Это дает для эффективного радиуса взаимодействия (так называемого радиуса Вейскопфа) следующее выражение:

$$\varrho_0 = \left(\frac{\alpha_n C_n}{v} \right)^{\frac{1}{n-1}}. \quad (36.22)$$

Таким образом,

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \pi \rho_0^2 = \pi \left(\frac{\alpha_n C_n}{v} \right)^{\frac{2}{n-1}}, \\ \gamma &= 2\pi N v \left(\frac{\alpha_n C_n}{v} \right)^{\frac{2}{n-1}}. \end{aligned} \right\} \quad (36.23)$$

Изложенный выше метод подсчета γ страдает двумя недостатками. Во-первых, в силу произвольности выбора предельного значения фазы η_0 (почему 1, а не, например, π или $\frac{\pi}{2}$?) формулы (36.23) не могут дать больше, чем порядок величины γ . Во-вторых, из рассмотрения совершенно выпадают пролеты вне ρ_0 . Ниоткуда не следует, что малые, но зато гораздо более частые сдвиги фазы несущественны для уширения. Оба эти недостатка ударного приближения нетрудно устранить. Вернемся к выражению (36.13) для $I(\omega)$, причем функцию $\Phi(\tau)$ определим соотношением (36.15). (Тот же результат можно получить, если исходить и из (36.14)¹.)

Образум разность $\Delta\Phi = \Phi(\tau + \Delta\tau) - \Phi(\tau)$; в соответствии с (36.15)

$$\Delta\Phi = \langle e^{i\eta(\tau + \Delta\tau)} \rangle - \langle e^{i\eta(\tau)} \rangle = \langle e^{i\eta(\tau)} e^{i\eta} \rangle - \langle e^{i\eta(\tau)} \rangle, \quad (36.24)$$

где через η обозначен сдвиг фазы за время $\Delta\tau$. В приближении ударной теории величина η не зависит от значения фазы в момент τ , поэтому усреднение обоих сомножителей в первом члене правой части (36.24) можно проводить раздельно. Таким образом,

$$\Delta\Phi = \langle e^{i\eta(\tau)} \rangle \{ \langle e^{i\eta} \rangle - 1 \} = -\Phi(\tau) \langle 1 - e^{i\eta} \rangle.$$

Обозначим число возмущающих частиц, пролетающих за единицу времени через кольцевой элемент $2\pi\rho \cdot d\rho$, через $P(\rho) d\rho$. Тогда

$$\begin{aligned} \langle 1 - e^{i\eta} \rangle &= \Delta\tau \int P(\rho) d\rho [1 - e^{i\eta}], \\ \Delta\Phi &= -\Phi \theta \Delta\tau, \quad \Phi = e^{-\theta\tau}, \end{aligned} \quad (36.25)$$

где

$$\theta = \int P(\rho) d\rho [1 - e^{i\eta(\rho)}]. \quad (36.26)$$

Поскольку $P(\rho) d\rho = Nv2\pi\rho d\rho$, из (36.25) следует

$$\Phi = e^{-Nv\tau(\theta' - i\sigma')}, \quad (36.27)$$

¹ Излагаемый ниже метод вычисления $\Phi(\tau)$ был предложен в работе P. Anderson, Phys. Rev. 16, 647, 1949.

где

$$\sigma' = 2\pi \int_0^{\infty} \{1 - \cos \eta(\varrho)\} \varrho \, d\varrho, \quad (36.28)$$

$$\sigma'' = 2\pi \int_0^{\infty} \sin \eta(\varrho) \varrho \, d\varrho. \quad (36.29)$$

Подставляя (36.27) в (36.13), легко получить

$$I(\omega) = \frac{Nv\sigma'}{\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0 - Nv\sigma'')^2 + (Nv\sigma')^2} \quad (36.30)$$

Это выражение аналогично (36.18), но теперь ширина линии определяется соотношением

$$\gamma = 2Nv\sigma' \quad (36.31)$$

и максимум линии сдвинут от ω_0 на величину

$$\Delta = Nv\sigma''. \quad (36.32)$$

Выражение (36.30) точно совпадает с формулой Лорентца (36.18) если в последнюю подставить $\frac{1}{\tau_0} = Nv\sigma = Nv(\sigma' - i\sigma'')$. Так же как и в лорентцевской теории, ширина линии пропорциональна концентрации возмущающих частиц N . При больших значениях $\omega - \omega_0$, т. е. в крыльях линии, формула Линдхольма дает то же выражение, что и формула Лорентца

$$I(\omega) \sim \frac{Nv\sigma'}{\pi} (\omega - \omega_0)^{-2} = \frac{\gamma}{2\pi} (\omega - \omega_0)^{-2}.$$

Оценим вклад дальних и ближних пролетов в σ' и σ'' для $n \geq 3$. (При $n=2$ возникает особая ситуация, которая ниже будет рассмотрена отдельно.) Запишем (36.28), (36.29) в виде суммы двух интегралов, взятых в пределах от 0 до радиуса Вейскопфа ϱ_0 и от ϱ_0 до ∞ . Для $0 \leq \varrho \leq \varrho_0$, $\eta(\varrho) \geq 1$, следовательно, $\cos \eta(\varrho)$ и $\sin \eta(\varrho)$ быстро осциллируют, в соответствии с чем

$$\int_0^{\varrho_0} \{1 - \cos \eta(\varrho)\} 2\pi\varrho \cdot d\varrho \approx \pi\varrho_0^2,$$

$$\int_0^{\varrho_0} \sin \eta(\varrho) 2\pi\varrho \cdot d\varrho \ll \pi\varrho_0^2.$$

Таким образом, пролеты внутри ϱ_0 дают уширение линии примерно той же величины, что и в теории Вейскопфа, и не дают заметного

¹⁾ Формулы (36.28) — (36.30) были впервые получены Линдхольмом: E. Lindholm, Archiv. Mat. Astr. o. Fys. 28B, № 3, 1941.

вклада в сдвиг. Наоборот, пролеты вне q_0 ($\eta(q) < 1$) мало существенны для уширения, так как

$$\int_{q_0}^{\infty} \{1 - \cos \eta(q)\} 2\pi q \cdot dq \leq \pi q_0^2,$$

но дают основной вклад в σ'' . Из сказанного следует, что при грубых оценках ширины линии можно использовать формулу Вейскопфа. Из (36.29) следует, что при изменении знака $\eta(q)$ σ'' меняет знак. Если столкновения разных типов, сопровождающиеся сдвигом фазы $\eta > 0$ и $\eta < 0$, равновероятны, то суммарный сдвиг Δ линии равен нулю. В противоположность этому $\sigma' > 0$ при любом знаке η .

Если в интегралах (36.28), (36.29) сделать замену переменных $\eta(q) = \frac{\alpha_n C_n}{v q^{n-1}} = x$, то легко показать, что отношение $\frac{\sigma'}{\sigma''}$ не зависит от C_n . Таким образом, отношение ширины к сдвигу для заданного значения n является постоянной величиной.

Подставляя в (36.28), (36.29) $\eta(q)$ из (36.20), можно получить следующие выражения для γ , Δ :

$$\left. \begin{aligned} n=3 \quad \gamma &= 2\pi^2 C_3 N, \\ n=4 \quad \gamma &= 2^{-\frac{2}{3}} \pi^{\frac{5}{3}} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) C_4^{\frac{2}{3}} v^{\frac{1}{3}} N \approx 11,4 C_4^{\frac{2}{3}} v^{\frac{1}{3}} N, \\ \frac{\gamma}{\Delta} &= \frac{2}{\sqrt{3}} = 1,15, \\ n=6 \quad \gamma &= 8,16 C_6^{\frac{2}{3}} v^{\frac{2}{3}} N, \quad \frac{\gamma}{\Delta} = 2,8. \end{aligned} \right\} (36.33)$$

Полученные значения γ при $n=3, 4, 6$ немного больше, чем по Вейскопфу, — соответственно в $\frac{\pi}{2}$; 1,35 и 1,2 раза¹⁾.

В случае $n=2$ $\eta(q) \propto q^{-1}$. Следствием этого является расходимость интегралов (36.28), (36.29). При больших q $[1 - \cos \eta(q)] q \propto q^{-1}$, а $\sin \eta(q) \cdot q$ от q не зависит. Поэтому σ' расходится как $\ln q$, а σ'' расходится как q . Физического смысла эта расходимость, очевидно, не имеет, так как формулы (36.28), (36.29) получены в бинарном приближении. Это приближение заведомо неприменимо при значениях q , больших среднего расстояния между возмущающими частицами, т. е. при $q \geq N^{-1/3}$. Поэтому расходимость интегралов (36.28), (36.29) можно интерпретировать как указание на возможную непригодность схемы парных столкновений. Во всяком случае очевидно, что дальние возмущения надо рассматривать с учетом многочастичных взаимодействий. Можно надеяться, что такой учет окажется эквивалентным об-

¹⁾ Величины Δ при $n=3$ и γ , Δ при $n=5$ для атомной спектроскопии интереса не представляет.

резанию интегралов (36.28), (36.29) на некотором эффективном расстоянии ϱ_m . Поэтому мы приведем соответствующие выражения для γ и Δ , полезные для различных оценок:

$$\begin{aligned} \gamma_2 &= 4\pi\nu N \int_0^{\rho_m} \left[1 - \cos \frac{\pi C_2}{v\varrho} \right] \varrho d\varrho \approx \\ &\approx 2\pi^3 C_2^2 v^{-1} N \left\{ 0,923 + \ln \left(\frac{\varrho_m}{\varrho_0} \right) + \frac{1}{24} \left(\frac{\varrho_0}{\varrho_m} \right)^2 + \dots \right\}, \end{aligned} \quad (36.34)$$

$$\begin{aligned} \Delta_2 &= 2\pi\nu N \int_0^{\rho_m} \sin \frac{\pi C_2}{v\varrho} \varrho d\varrho \approx \\ &\approx 2\pi^3 C_2^2 v^{-1} N \left\{ \frac{\varrho_m}{\varrho_0} - \frac{\pi}{4} + \frac{1}{2} \left(\frac{\varrho_0}{\varrho_m} \right) + \dots \right\}, \end{aligned} \quad (36.35)$$

$$\varrho_0 = \frac{\pi C_2}{v}.$$

3. Статистическая теория. К проблеме уширения спектральных линий вследствие эффектов давления можно подойти и с другой точки зрения. Излучающий атом находится во внешнем поле. Наличие поля приводит к смещению термов и, следовательно, к сдвигу частоты атомного осциллятора. Если внешнее поле квазистатично, т. е. меняется достаточно медленно, то можно принять, что $I(\omega) d\omega$ просто пропорционально статистическому весу конфигурации возмущающих частиц, при которой частота атомного осциллятора заключена в интервале ω , $\omega + d\omega$. В бинарном приближении сдвиг частоты создается ближайшей частицей. Следовательно, для вычисления $I(\omega)$ необходимо найти вероятность $W(R) dR$ того, что ближайшая частица находится на расстоянии R , $R + dR$ от атома. Эта вероятность равна

$$W(R) dR = 4\pi R^2 N e^{-\frac{4\pi}{3} NR^3} dR = e^{-\left(\frac{R}{R_0}\right)^3} d\left(\frac{R}{R_0}\right), \quad (36.36)$$

где $R_0 = \left(\frac{3}{4\pi N}\right)^{1/3}$. Подставив в (36.36) $\kappa = \omega - \omega_0 = C_n R^{-n}$, получим распределение вероятности для сдвига частоты атомного осциллятора. В соответствии с основным допущением статистической теории этим распределением и определяется форма спектральной линии. Если ввести обозначение $\Delta\bar{\omega} = \frac{C_n}{R_0^n}$, то из (36.36) следует

$$I(\omega) d\omega = \frac{4\pi N C_n \frac{3}{n}}{n(\omega - \omega_0)^{\frac{3+n}{n}}} \exp \left[-\left(\frac{\Delta\bar{\omega}}{\omega - \omega_0}\right)^{\frac{3}{n}} \right] d\omega. \quad (36.37)$$

В этом разделе мы не будем касаться вопроса о границах применимости самой статистической теории и отметим только, что выражение (36.37) имеет смысл лишь для достаточно больших значений

$(\omega - \omega_0)$, для которых $R = \left(\frac{\omega - \omega_0}{C_n}\right)^{\frac{1}{n}}$ значительно меньше R_0 . При $R \geq R_0$ бинарное приближение незаконно. Таким образом, выражением (36.37) заведомо не описывается внутренняя часть линии. Условие $R \ll R_0$ означает, что $\Delta\bar{\omega} \ll \omega - \omega_0$. Поэтому в (36.37) можно опустить экспоненциальный множитель, после чего получим

$$I(\omega) d\omega = \frac{4\pi N C_n^{\frac{n}{s+n}}}{n(\omega - \omega_0)^{\frac{s}{n}}} d\omega. \quad (36.38)$$

4. Соотношение и границы применимости ударной и статистической теорий. Ударная и статистическая теории дают резко отличающиеся выражения для формы и ширины линии. Это обстоятельство вынуждает поставить вопрос о границах применимости обеих теорий, соотношении между ними и их связи с общими выражениями (36.3), (36.4).

В основе статистической теории лежит допущение о квазистатичности, т. е. о достаточно медленном изменении возмущения. Для того чтобы установить границы применимости статистической теории, которую, кстати, правильнее было бы назвать квазистатической, надо выяснить, что является критерием квазистатичности.

Вернемся к общим соотношениям (36.3), (36.4). Рассмотрим сначала (36.3) для больших значений $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$. Если $\Delta\omega$ велико, подинтегральное выражение в (36.3) сильно осциллирует всюду, кроме окрестности точек t_k , в которых

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{t_k} = \kappa(t_k) = \Delta\omega.$$

Поэтому основной вклад в (36.3) дают малые области $\Delta\tau_k$ вокруг этих точек и вместо (36.3) можно записать

$$I(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi T)} \left| \sum_k \int_{\Delta\tau} e^{i[\eta(t) + (\omega_0 - \omega)(t - t_k) + (\omega_0 - \omega)t_k]} dt \right|^2. \quad (36.39)$$

Разложим функцию $\eta(t)$ в ряд вблизи t_k по степеням $t - t_k$. Так как $\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{t_k} = \Delta\omega$, то члены, линейные относительно $t - t_k$, в показателе экспоненты в (36.39) сокращаются, и ряд начинается с члена

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2\eta}{dt^2}\right)_{t_k} (t - t_k)^2.$$

При интегрировании существенна область $\Delta\tau_k$, где этот член меньше единицы (далее начинаются сильные осцилляции). Отсюда легко

получить размеры этой области

$$\Delta\tau_k \approx V\sqrt{2} \left| \left(\frac{d^2\eta}{dt^2} \right)_{t_k} \right|^{-\frac{1}{2}} = V\sqrt{2} \left| \left(\frac{d\kappa}{dt} \right)_{t_k} \right|^{-\frac{1}{2}}. \quad (36.40)$$

Если в пределах этой области следующий член разложения

$$\frac{1}{6} \left| \left(\frac{d^3\eta}{dt^3} \right)_{t_k} (t - t_k)^3 \right| \ll 1, \quad (36.41)$$

для чего необходимо выполнение неравенства

$$\left| \left(\frac{d^3\eta}{dt^3} \right)_{t_k} \right| \cdot \left| \left(\frac{d^2\eta}{dt^2} \right)_{t_k} \right|^{-\frac{3}{2}} = \left| \left(\frac{d^2\kappa}{dt^2} \right)_{t_k} \right| \cdot \left| \left(\frac{d\kappa}{dt} \right)_{t_k} \right|^{-\frac{3}{2}} \ll 1, \quad (36.42)$$

то ряд можно оборвать на члене, пропорциональном $(t - t_k)^2$, и в каждом члене суммы (36.39) пределы интегрирования распространить от $-\infty$ до ∞ (вне $\Delta\tau_k$ из-за осцилляций подынтегрального выражения интегрирование дает нуль); при этом¹⁾

$$\left. \begin{aligned} I(\omega) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \left| \sum_k \exp i[\eta(t_k) + (\omega_0 - \omega)t_k] \int_{-\infty}^{\infty} \exp i \times \right. \\ &\quad \times \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d^2\eta}{dt^2} \right)_{t_k} (t - t_k)^2 \right] dt \Big|^2 = \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left| \sum_k \exp i[\eta(t_k) + (\omega_0 - \omega)t_k + \frac{\pi}{4}] \left(\frac{d^2\eta}{dt^2} \right)_{t_k}^{-\frac{1}{2}} \right|^2, \\ I(\omega) d\omega &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_k \left(\frac{d\kappa}{dt} \right)_{t_k}^{-1} d\omega. \end{aligned} \right\} \quad (36.43)$$

Легко видеть, что $\sum_k \left(\frac{d\kappa}{dt} \right)_{t_k}^{-1}$ есть время, в течение которого

$\kappa(t)$ заключено в интервале $\omega - \omega_0$, $\omega - \omega_0 + d\omega$. Действительно, $d\tau_k$ и $d\omega$ на рис. 33 связаны соотношением $\left(\frac{d\kappa}{dt} \right)_{t_k} d\tau_k = d\omega$, поэтому (36.43) является не чем иным, как статистическим распределением интенсивности $W(\omega - \omega_0) d\omega$. Заменим суммирование в (36.43) интегрированием. Число пролетов через кольцевой элемент $2\pi q d\varrho$ за время T будет равно $2\pi q d\varrho N\nu T$, где N — концентрация возмущающих частиц. Учитывая, что каждое столкновение при

$\kappa_{\max} = \frac{C_n}{\varrho^n} \geq \Delta\omega$ или $\varrho \leq \varrho_{\Delta\omega} = \left(\frac{C_n}{\Delta\omega} \right)^{\frac{1}{n}}$ дает две точки t_k (рис. 33),

¹⁾ Здесь предполагается, что фазы $\alpha_k = [\eta(t_k) + (\omega_0 - \omega)t_k]$ независимы. Ниже будет показано, что это предположение выполняется.

получим

$$I(\omega) d\omega = d\omega \int_0^{\rho \Delta \omega} 4\pi q \left(\frac{dx}{dt} \right)^{-1} N v dQ = \frac{4\pi N C \frac{n}{n}}{n \Delta \omega^{1 + \frac{s}{n}}} d\omega, \quad (36.44)$$

т. е. статистическое распределение в крыле линии.

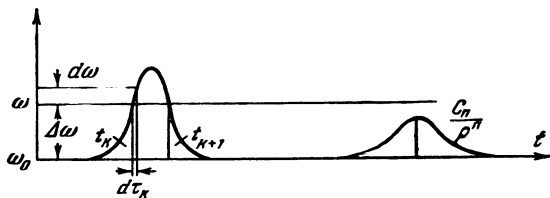


Рис. 33. Функция $x(t)$.

Если опустить из рассмотрения малую окрестность вокруг момента наибольшего сближения t_0 , то

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{C_n v}{q^{n+1}}, \quad \frac{d^2x}{dt^2} \approx \frac{C_n v^2}{q^{n+2}} \quad (36.45)$$

и соотношение (36.42) принимает вид

$$\frac{C_n}{v q^{n-1}} \gg 1. \quad (36.46)$$

Как легко увидеть из рис. 33, точки t_k (в которых $\left(\frac{d\eta}{dt} \right)_{t_k} = \Delta\omega$) дают лишь те пролеты, для которых $\frac{C_n}{q^n} \geq \Delta\omega$, другими словами, нас интересуют столкновения с $q \leq q_{\Delta\omega} = \left(\frac{C_n}{\Delta\omega} \right)^{\frac{1}{n}}$. Учитывая это, (36.46) можно переписать в другом виде:

$$\Delta\omega \gg \frac{v^{\frac{n}{n-1}}}{C_n^{\frac{n-1}{n}}} = \Omega. \quad (36.47)$$

Соотношение (36.47) является условием применимости статистической теории. Из него следует, что статистическая теория применима для больших $\Delta\omega$, т. е. в крыле линии.

Рассмотрим теперь (36.3) в предельном случае малых $\Delta\omega$. Если $\Delta\omega$ мало настолько, что $\frac{1}{\Delta\omega}$ много больше длительности столкновения

$$\frac{1}{\Delta\omega} \gg \frac{q}{v}, \quad (36.48)$$

то изменение фазы при столкновении можно считать мгновенным. Но мгновенность столкновения как раз и является исходной предпосылкой ударной теории, позволяющей крайне просто вычислить $I(\omega) d\omega$. Основную роль в ударном уширении линии играют столкновения с $q \sim q_0 \approx \left(\alpha_n \frac{C_n}{v} \right)^{\frac{1}{n-1}}$. Подставляя q_0 в (36.48), получаем соотношение, обратное (36.47)

$$\Delta\omega \ll \frac{v^{\frac{n}{n-1}}}{C_n^{\frac{1}{n-1}}} = \Omega.$$

Таким образом, в центре линии $\Delta\omega \ll \Omega$ справедливо ударное (дисперсионное) распределение интенсивности. Для больших же значений $\Delta\omega$, $\Delta\omega \gg \Omega$, ударное распределение сменяется статистическим. Статистическое крыло может располагаться как с длинноволновой, так и с коротковолновой стороны в зависимости от направления сдвига термов.

Выясним теперь, при каких условиях большая часть интегральной интенсивности линии сосредоточена в ударной области. Легко видеть, что для этого необходимо, чтобы Ω значительно превышало ударную ширину γ . Учитывая, что $\gamma \approx 2\pi q_0^2 N v = 2\pi N v \left(\alpha_n \frac{C_n}{v} \right)^{\frac{2}{n-1}}$, получим

$$2\pi q_0^2 N v \ll \Omega = \frac{v^{\frac{n}{n-1}}}{C_n^{\frac{1}{n-1}}} = \frac{v}{q_0},$$

откуда

$$2\pi q_0^3 N \ll 1 \text{ или } 2\pi \left(\frac{C_n}{v} \right)^{\frac{3}{n-1}} N \ll 1. \quad (36.49)$$

Таким образом, для малых давлений и больших скоростей, пока выполняется неравенство (36.49), ударный механизм уширения играет решающую роль. На долю статистического крыла приходится относительно ничтожная часть общей интенсивности. При больших давлениях и малых скоростях, когда неравенство (36.49) нарушается, т. е. при

$$h = q_0^3 N \sim 1, \quad (36.50)$$

ударная теория неприменима даже к внутренней части линии.

Отметим, что если условие (36.49) не выполняется, то, вообще говоря, нет никаких оснований использовать бинарное приближение. Действительно, соотношение (36.50) означает, что эффективный радиус q_0 примерно равен среднему расстоянию между возмущающими

частицами. Хотя при $q_0^3 N \gg 1$ статистическая теория применима практически ко всему контуру, выражения (36.37), (36.38) не описывают центральной части линии. К крылу линии, как нетрудно видеть, эти формулы применимы. Действительно, большие сдвиги частоты создаются наиболее сильными возмущениями, т. е. взаимодействием с ближайшей частицей.

Выше при выводе формулы (36.43) было сделано предположение о независимости фаз α_k . Для точек t_k, t_j , относящихся к разным столкновениям, независимость фаз α_k, α_j очевидна. Нетрудно показать, что сделанное предположение справедливо и для точек t_k, t_{k+1} , относящихся к одному столкновению. Действительно, $\frac{C_n}{q^n} \frac{q}{v}$ с точностью до множителя порядка единицы представляет собой полный сдвиг фазы при столкновении. Следовательно, согласно (36.46) основную роль в образовании статистического крыла играет излучение в течение сильных столкновений, для которых $\eta \gg 1$. Отсюда вытекает, что $(\alpha_{k+1} - \alpha_k) \gg 1$, причем эта разность различна для разных столкновений.

Проведенный в этом разделе анализ дает, конечно, лишь весьма общее представление о контуре линии. Так, вопрос о распределении интенсивности в промежуточной области $\omega - \omega_0 \sim \Omega$ остался нерешенным. Кроме того, неясно, насколько хорошо дисперсионное распределение описывает центральную часть линии, если неравенство (36.49) выполняется с небольшим запасом, т. е. если Ω , хотя и больше γ , но имеет тот же порядок величины. На эти вопросы может дать ответ лишь вычисление $I(\omega)$, не связанное с упрощающими предположениями ударной или статистической теории. Такие вычисления были проведены Андерсоном и Талмэном¹⁾. Получить общие аналитические выражения для всего контура оказалось невозможным. Поэтому Андерсон и Талмэн детально исследовали предельные выражения для $I(\omega)$, справедливые для внутренней части и для крыльев линии, и, кроме того, построили интерполяционные выражения для промежуточной части. Эти вычисления дали целый ряд уточнений контура спектральной линии. Все эти уточнения, однако, невелики и представляют интерес скорее с принципиальной, чем с практической точки зрения. Поправки к контуру, полученному плавным соединением дисперсионного распределения со статистическим крылом, лежат в пределах той точности, на которую вообще можно рассчитывать в рамках рассматриваемой модели.

5. Обсуждение границ применимости и возможности уточнения модели. Изложенная выше теория эффектов давления основывалась на следующих главных допущениях:

- 1) движение возмущающих частиц квазиклассично;

¹⁾ См. цитированный выше обзор С. Чена и М. Такео.

2) уширение связано с модуляцией частоты атомного осциллятора, причем эта модуляция подчиняется простому закону (36.6);

3) основную роль играют бинарные взаимодействия. Кроме того, в процессе вычислений делались некоторые дополнительные упрощения менее принципиального характера. Так, траектория возмущающей частицы считалась прямолинейной; вместо усреднения по скорости в соответствующие формулы просто подставлялась средняя скорость и т. д. Упрощения такого типа в этом разделе обсуждаться не будут, так как связанные с ними погрешности, как правило, лежат в пределах той точности, которая может быть получена в рамках рассматриваемой модели. В тех случаях, когда это оказывается необходимым, соответствующее уточнение расчетов не представляет особого труда.

Прежде всего необходимо выяснить, в какой мере обоснована используемая модель и в каких случаях возникает необходимость в отказе от одного или нескольких из главных упрощающих предположений. Если возмущение создается тяжелыми частицами, атомами, молекулами или ионами, то условие квазиклассичности всегда выполняется (специальное рассмотрение может потребоваться только для самых легких атомов H и He при низких температурах). Для электронов квазиклассическое приближение, вообще говоря, не оправдано. Поэтому в разделе § 37 излагается квантовомеханическая теория и выясняются условия, при которых уширение электронами можно описывать квазиклассически.

Перейдем, далее, к обсуждению формулы (36.6). Очевидно, что простая зависимость $\chi(t)$ от параметров столкновений типа (36.6) справедлива только для вполне определенных (обычно достаточно больших) значений q . Например, в случае возмущения неводородоподобного атома заряженными частицами на больших расстояниях $\chi \sim R^{-4}$ (квадратичный штарк-эффект в поле $\mathcal{E} \sim R^{-2}$). На малых расстояниях необходимо учитывать нестационарность возмущения. В ряде случаев существен квадрупольный штарк-эффект (см. § 28).

Выше неявно предполагалось, что возмущение является адиабатическим, т. е. что столкновения не индуцируют переходов между различными стационарными состояниями атома. Это предположение существенно с двух точек зрения. Во-первых, оно позволяет считать, что возмущение проявляется в изменении фазы осциллятора, не влияя на его амплитуду. Во-вторых, отсутствие переходов между вырожденными состояниями в пределах одного уровня позволяет рассматривать уширение отдельных компонент линии независимо друг от друга.

При вычислении энергии расщепления терма удобно направить ось z на возмущающую частицу. В этом случае в силу аксиальной симметрии возмущения энергия взаимодействия не зависит от координат x и y атомного электрона. В матрице же координаты z отличны

от нуля только элементы для переходов без изменения M , а поэтому состояния с различными M ведут себя при применении теории возмущений независимо друг от друга. Однако выбранная таким образом система координат не остается неподвижной в пространстве. В течение времени столкновения ось z , следуя за возмущающей частицей, поворачивается на угол π . Если переходы между различными M -состояниями в такой вращающейся системе координат отсутствуют, то вектор полного момента \mathbf{J} «адиабатически» следует за осью z и атом переориентируется в пространстве. Слово адиабатически взято в кавычки по той причине, что в данном случае его употребление не имеет однозначного смысла. Действительно, в неподвижной системе координат переориентация атома является следствием нарушения адиабатичности.

Расщепление уровня по M во вращающейся системе координат имеет порядок величины $\hbar C_n \varrho^{-n}$. Если $C_n \varrho^{-n} \gg \frac{v}{Q}$, где $\frac{Q}{v}$ — длительность столкновения, то возмущение не вызывает переходов между M -компонентами. Другими словами, для прицельных расстояний $\varrho \ll \left(\frac{C_n}{v}\right)^{\frac{1}{n-1}} \approx Q_0$ возмущение адиабатично во вращающейся системе координат.

Таким образом, близкие столкновения (пролеты внутри радиуса Вейскопфа) сопровождаются переориентацией атома. В результате же далеких пролетов ($\varrho \gg Q_0$) ориентация углового момента атома в пространстве не меняется. В промежуточной области $\varrho \sim Q_0$ может иметь место неполная переориентация.

Это рассуждение показывает, что простой способ вычисления сдвига частоты осциллятора, предполагающий независимость отдельных компонент линии (отсутствие переходов между M -подуровнями), годится только для сильных столкновений, ответственных за статистическое крыло линии. В области ударного уширения выделение отдельных компонент линии не имеет смысла. Поэтому вырождение по M должно учитываться уже на первом этапе вычислений.

Обсудим, наконец, последнее из перечисленных выше допущений. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, область применимости бинарного приближения к центральной части линии определяется условием

$$h = N Q_0^3 = N \left(\alpha_n \frac{C_n}{v} \right)^{\frac{3}{n-1}} \ll 1. \quad (36.51)$$

В альтернативном случае $h \gg 1$, а также при $h \sim 1$ пренебрегать одновременным возмущающим действием многих частиц нельзя. Из качественных соображений ясно, что при заданных значениях N и v параметр h тем меньше, чем больше n , т. е. условию (36.51) легче

удовлетворить в случае короткодействующих взаимодействий. Наоборот, для далекодействующих взаимодействий, каким является, например, линейный штарк-эффект ($n=2$), ограничение (36.51) может оказаться очень сильным.

Выход за рамки бинарного приближения крайне усложняет вычисления. Прежде всего возникает вопрос о законе сложения взаимодействий. Выше указывалось, что расчет расщепления уровня значительно упрощается, если направить ось z на возмущающую частицу. Если возмущение создается одновременно несколькими частицами, этого сделать нельзя. Поэтому возникают трудности, связанные с необходимостью решения секулярного уравнения. Эти трудности обычно обходят, переходя к «векторному» закону сложения взаимодействий. Поясним этот термин на примере возмущения, создаваемого заряженными частицами. Каждая из возмущающих частиц создает в точке нахождения атома электрическое поле с напряженностью \mathfrak{E}_i (i — номер частицы). Нетрудно видеть, что при вычислении полного расщепления нельзя суммировать расщепления, создаваемые каждой из возмущающих частиц в отдельности ($\kappa \neq \sum_i \kappa_i$), так как секулярные уравнения для возмущений $V_i = -D\mathfrak{E}_i$ и $V_k = -D\mathfrak{E}_k$ дают поправки к энергии $\Delta E_1^{(i)}$, $\Delta E_2^{(i)}$, ..., $\Delta E_f^{(i)}$ и $\Delta E_1^{(k)}$, $\Delta E_2^{(k)}$, ..., $\Delta E_f^{(k)}$, соответствующие совершенно различным состояниям атома $\psi_1^{(i)} \psi_2^{(i)} \dots \psi_f^{(i)}$ и $\psi_1^{(k)} \psi_2^{(k)} \dots \psi_f^{(k)}$.

Эту трудность можно обойти, если сначала найти результирующее поле

$$\mathfrak{E} = \sum_i \mathfrak{E}_i, \quad (36.52)$$

а затем определить расщепление уровня в этом поле.

Подытоживая все сказанное, можно сделать следующее заключение. Теория эффектов давления, основанная на модели осциллятора с переменной частотой и бинарном приближении, является крайне упрощенной и не отражает многих важных особенностей механизма уширения спектральных линий. Результаты, полученные в рамках этой теории, надо рассматривать как предварительные, могущие претерпеть серьезные изменения при более детальном подходе.

6. Совместный учет радиационного затухания, доплер-эффекта и эффектов давления. Поскольку радиационное уширение и уширение, вызываемое взаимодействием, статистически независимы, совместный учет обоих этих эффектов в соответствии с (36.17) приводит к распределению интенсивности

$$I(\omega) = \int I_{\text{рад}}(x) I_{\text{взаим}}(\omega - x) dx = \frac{\Gamma}{2\pi} \int \frac{I_{\text{взаим}}(\omega - x) dx}{(x - \omega_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}, \quad (36.53)$$

где Γ — радиационная ширина линии. Обычно Γ много меньше ударной ширины линии $\gamma' = 2Nv\sigma'$ и, кроме того, всегда выполняется условие $\Gamma \ll \Omega = \left(\frac{v^n}{C_n}\right)^{\frac{1}{n-1}}$. Поэтому радиационное уширение не влияет на распределение интенсивности в статистическом крыле линии. Это позволяет подставить в качестве $I_{\text{взаим}}$ в (36.53) ударное распределение интенсивности (36.30). Выполняя интегрирование, получаем

$$I(\omega) = \frac{\Gamma + \gamma'}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0 - \Delta)^2 + \left(\frac{\Gamma + \gamma'}{2}\right)^2}, \quad (36.54)$$

т. е. дисперсионное распределение того же типа, что и (36.30), но с шириной $\gamma = 2Nv\sigma' + \Gamma$.

Теперь включим в рассмотрение также доплеровское уширение. В принципе возможны оба случая: $\Delta\omega_D \ll \Omega$ и $\Delta\omega_D \gg \Omega$. В первом случае центральная часть линии $\omega - \omega_0 \ll \Omega$ в соответствии с (35.7), (36.54) описывается формулой

$$I(\omega) = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{V \pi v_0} \int \frac{e^{-\left(\frac{v}{v_0}\right)^2} dv}{\left(\omega - \omega_0 - \Delta - \omega_0 \frac{v}{c}\right)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \quad (36.55)$$

В крыле линии $\omega - \omega_0 \gg \Omega$ имеет место статистическое распределение интенсивности.

Формула (36.55) с точностью до замены $\omega_0 + \Delta = \omega_0 + Nv\sigma'$ на ω_0 совпадает с формулой (35.14), которая была подробно исследована в § 35. Если $\gamma \ll \Delta\omega_D$, то в области частот $(\omega - \omega_0 - \Delta) \leq \Omega_D$ имеет место доплеровское распределение интенсивности. В промежуточной области $\Omega_D \ll (\omega - \omega_0) \leq \Omega$ доплеровское распределение сменяется дисперсионным $\gamma [2\pi(\omega - \omega_0)^2]^{-1}$, которое в свою очередь при $(\omega - \omega_0) \gg \Omega$ переходит в статистическое крыло. Если $\Omega_D \geq \Omega$, то доплеровское распределение в крыле линии сменяется статистическим. В случае $\Delta\omega_D \ll \gamma$ доплеровским уширением вообще можно пренебречь.

Как уже отмечалось в § 35, все сказанное выше о доплеровском уширении справедливо только при условии малости длины световой волны λ по сравнению с длиной свободного пробега L . Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее. При выводе (35.8) неявно используется приближение статистической теории уширения, поскольку предполагается, что в спектре осциллятора с лучевой скоростью v содержится только одна частота $\omega_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right)$. Это действительно так, если v не меняется во времени или остается постоянной величиной в течение достаточно большого времени τ . Необходимо, чтобы доп-

плеровский сдвиг фазы $\omega_0 \frac{v}{c} \tau$ был много больше 1. При этом излучение на интервале τ дает вклад в интенсивность в узком спектральном интервале (ширины $\frac{1}{\tau}$) вокруг $\omega_0 + \omega_0 \frac{v}{c}$. Подставляя для v и τ средние значения \bar{v} и τ_0 (время свободного пробега), получаем

$$\frac{\omega_0}{c} \bar{v} \gg \frac{1}{\tau_0} \quad \text{или} \quad 2\pi L \gg \lambda.$$

В общем случае доплеровское уширение определяется разложением в интеграл Фурье функции

$$f(t) = \exp \left[i\omega_0 t + i \frac{\omega_0}{c} x(t) \right], \quad x(t) = \int_{-\infty}^t v(t') dt'. \quad (36.56)$$

Подставляя (36.56) в (36.11), (36.12), получаем

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} e^{-i(\omega - \omega_0)\tau} \Phi(\tau) d\tau, \quad \Phi(\tau) = \langle e^{i \frac{\omega_0}{c} x(\tau)} \rangle. \quad (36.57)$$

Если ограничиться рассмотрением таких случаев, когда для случайной величины $x(\tau)$, представляющей собой перемещение атома за время τ , справедливо гауссово распределение, то функцию корреляции $\Phi(\tau)$ можно выразить через $\langle x^2(\tau) \rangle$ ¹⁾. Действительно,

$$\Phi(\tau) = 1 + i \frac{\omega_0}{c} \langle x(\tau) \rangle + \frac{1}{2!} \left(i \frac{\omega_0}{c} \right)^2 \langle x^2(\tau) \rangle + \frac{1}{3!} \left(i \frac{\omega_0}{c} \right)^3 \langle x^3(\tau) \rangle + \dots$$

Средние значения нечетных степеней $x(\tau)$, очевидно, равны нулю. Для средних значений четных степеней $x(\tau)$ при гауссовом распределении имеет место соотношение $\langle x^{2n}(\tau) \rangle = (2n-1)!! \langle x^2(\tau) \rangle$. Поэтому

$$\Phi(\tau) = e^{-\frac{1}{4} \frac{\omega_0^2}{c^2} w^2}, \quad w^2 = 2 \langle x^2(\tau) \rangle. \quad (36.58)$$

Движение излучающей частицы в плотном газе имеет характер броуновского движения. Для движения такого типа²⁾

$$w^2 = 4D \left[\tau - \frac{1 - e^{-\beta\tau}}{\beta} \right], \quad \beta = \frac{kT}{mD}, \quad (36.59)$$

где D — коэффициент диффузии, m — масса частицы. Подставив (36.58), (36.59) в (36.57), можно вычислить $I(\omega)$. Эти вычисления требуют численного интегрирования. Однако не представляет большого труда

¹⁾ М. И. Подгоревский, А. В. Степанов, ЖЭТФ 90, 561, 1961.

²⁾ См. С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИЛ, 1947, стр. 49.

исследовать различные предельные случаи и выяснить общий характер функции $I(\omega)$. При малых $\tau, \beta\tau \ll 1$, $\omega^2 \approx 2 \frac{kT}{m} \tau^2 = v_0^2 \tau^2$ и

$$\Phi(\tau) \approx \exp -\frac{1}{4} \frac{\omega_0^2}{c^2} v_0^2 \tau^2. \quad (36.60)$$

Подставляя (36.60) в (36.57), легко получить обычное доплеровское распределение. В другом предельном случае $\beta\tau \gg 1$

$$\Phi(\tau) \approx \exp -\frac{\omega_0^2}{c^2} D\tau. \quad (36.61)$$

Подстановка (36.61) в (36.57) дает дисперсионное распределение

$$I(\omega) = \frac{\omega_0^2 D}{2\pi c^2} \cdot \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\omega_0^2}{c^2} D\right)^2} \quad (36.62)$$

с шириной $\gamma = 2 \frac{\omega_0^2}{c^2} D = \frac{8\pi^2}{\lambda^2} D$. Коэффициент диффузии D по порядку величины равен Lv_0 , где L — длина свободного пробега. Следовательно,

$$\beta\tau \sim \frac{kT}{m} \cdot \frac{\tau}{Lv_0} \sim \frac{\tau}{\tau_0},$$

где $\tau_0 = \frac{L}{v_0}$ и условия применимости (36.60) и (36.61) можно записать в виде $\tau \ll \tau_0$ и $\tau \gg \tau_0$. Таким образом (ср. с обсуждением границ применимости ударного и статистического распределений), формула (35.8) применима лишь в области частот $|\omega - \omega_0| \gg \frac{1}{\tau_0}$. Внутренняя часть линии $|\omega - \omega_0| \ll \frac{1}{\tau_0}$ описывается дисперсионным распределением (36.62).

При малых плотностях, когда $2\pi L \gg \lambda$ и $\frac{4\pi^2 D}{\lambda^2} \sim \left(\frac{2\pi L}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{v_0}{L} \gg \frac{1}{\tau_0} = \frac{v_0}{L}$, практически весь контур линии попадает в область применимости обычного доплеровского распределения (35.8). В противоположном случае $2\pi L \ll \lambda$ подавляющая часть интенсивности сосредоточена в области $|\omega - \omega_0| \ll \frac{1}{\tau_0}$. Следовательно, в этом случае линия должна иметь дисперсионный контур (36.62)¹). Лишь в далеком крыле линии $I(\omega) \propto \exp \left[-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D}\right)^2 \right]$.

¹) Впервые этот результат был получен Дике (R. Dicke, Phys. Rev. 82, 472, 1953).

Отношение ширин контуров (36.62) и (35.8) $2 \cdot \frac{4\pi^2 D}{\lambda^2} \sim 2 \left(\frac{2\pi L}{\lambda} \right)^2 \frac{v_0}{L}$ и $\Delta\omega_D = \frac{2\pi}{\lambda} v_0$ примерно равно $\frac{2\pi L}{\lambda}$. Следовательно, при увеличении плотности (в области $2\pi L \ll \lambda$) имеет место уменьшение доплеровской ширины примерно в $\frac{2\pi L}{\lambda}$ раз. Подобное сужение доплеровского контура, очевидно, может иметь место только в тех случаях, когда отсутствует или мало уширение из-за взаимодействий¹⁾. Необходимо отметить, что в общем случае нет никаких оснований разделять эффекты взаимодействия и доплер-эффект. Действительно, нарушение когерентности колебаний при столкновении может быть вызвано как сдвигом фазы, так и изменением скорости атома. Совместный учет обоих эффектов требует вычисления функции корреляции

$$\Phi(\tau) = \langle e^{i\eta(\tau)} e^{i\frac{\omega_0}{c} x(\tau)} \rangle. \quad (36.63)$$

Если принять, что приращение фазы $\eta(\tau)$ и перемещение атома $x(\tau)$ за время τ статистически независимы, то $\Phi(\tau) = \Phi_{\text{взаим}}(\tau) \cdot \Phi_{\text{допл}}(\tau)$ и $I(\omega)$ определяется сверткой вычисленных независимо $I_{\text{взаим}}(\omega)$ и $I_{\text{допл}}(\omega)$.

В ударном приближении

$$\Phi(\tau) = e^{-Nv(\sigma' - i\sigma'')\tau - \frac{1}{4} \frac{\omega_0^2}{c^2} \omega^2 \tau^2} \approx \begin{cases} \exp \left[-Nv(\sigma' - i\sigma'')\tau - \frac{1}{4} \Delta\omega_D^2 \tau^2 \right], & \tau \ll \tau_0, \end{cases} \quad (36.64)$$

$$\approx \begin{cases} \exp \left[-Nv(\sigma' - i\sigma'')\tau - \frac{\omega_0^2}{c^2} D\tau \right], & \tau \gg \tau_0. \end{cases} \quad (36.65)$$

Легко видеть, что выражение (36.64) приводит к формуле (36.55) для $I(\omega)$, а выражение (36.65) дает дисперсионный контур с шириной $2Nv\sigma' + 2 \frac{\omega_0^2}{c^2} D$ и сдвигом $Nv\sigma''$.

Мы не будем подробнее рассматривать функции корреляции (36.63) по той причине, что как раз в оптической области спектра доплеровское уширение обычно представляет интерес именно при условии $L > \lambda$, когда справедливо (35.8). Действительно, характерный доплеровский параметр $\Delta\omega_D$ можно записать в виде

$$\Delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} v_0 = \frac{\omega_0}{c} \frac{L}{\tau_0} = 2\pi \left(\frac{L}{\lambda} \right) N\bar{v}\sigma_0 = \pi \left(\frac{L}{\lambda} \right) \gamma \frac{\sigma_0}{\sigma'},$$

¹⁾ В некоторых специальных случаях доплеровское уширение и при больших плотностях, т. е. при $L \ll \lambda$, не маскируется эффектами взаимодействия. В оптической области спектра примером такого типа является релеевское рассеяние в газе. Как известно, линия релеевского рассеяния не испытывает уширения из-за столкновений, так как это рассеяние определяется вынужденными, а не собственными колебаниями осциллятора.

где σ_0 — газокинетическое эффективное сечение атома, σ' — эффективное сечение ударного уширения и γ — ударная ширина. В оптической области спектра, как правило, $\sigma' \gtrsim \sigma_0$ и, следовательно, $\Delta\omega_D < \left(\frac{L}{\lambda}\right)\gamma$. С другой стороны, доплер-эффект дает существенный вклад в уширение в случае $\Delta\omega_D \gtrsim \gamma$, т. е. при условии $L > \lambda$.

§ 37. Квантовомеханическое обобщение теории

1. Метод фурье-анализа. В квазиклассическом приближении воздействие на атом окружающих частиц можно описать введением зависящего от времени возмущения $V(t)$. В этом случае координаты возмущающих частиц можно считать заданными функциями времени, а не динамическими переменными; что позволяет перейти от возмущения $V(R)$ к возмущению $V(t)$. Поэтому в этом разделе будет показано, каким образом вычисляется форма линии в том случае, если атом подвергается произвольному возмущению $V(t)$.

Используя общие методы теории возмущений, нетрудно показать, что распределение интенсивности в линии, соответствующей переходу между состояниями α , β атома, определяется выражением

$$I(\omega) \propto \left| \int P_{\alpha\beta}(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2, \quad (37.1)$$

где $P_{\alpha\beta}(t)$ — матричный элемент дипольного момента атома, вычисленный с помощью возмущенных волновых функций $\Psi_\alpha(t)$, $\Psi_\beta(t)$. Эти функции являются решением уравнения Шредингера для гамильтониана

$$H = H_0 + V(t). \quad (37.2)$$

Формула (37.1) представляет собой естественное обобщение классической формулы (36.3). Для дальнейшего ее удобно записать в виде, аналогичном (36.11). Повторяя те же преобразования, что и при выводе формулы (36.11), получаем

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega\tau} \Phi(\tau), \quad (37.3)$$

где

$$\Phi(\tau) = \overline{P_{\alpha\beta}(t+\tau) P_{\alpha\beta}^*(t)} = \overline{P_{\alpha\beta}(t+\tau) P_{\beta\alpha}(t)} \quad (37.4)$$

или

$$\Phi(\tau) = \langle P_{\alpha\beta}(\tau) P_{\beta\alpha}(0) \rangle. \quad (37.5)$$

Рассмотрим далее переход между двумя вырожденными уровнями a , b , причем индексами α и β пронумеруем состояния, относящиеся соответственно к начальному и конечному уровням. Будем считать, что

все состояния α заселены с равной вероятностью. В этом случае

$$I_{ab}(\omega) = \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta}(\omega),$$

поэтому вместо (37.4), (37.5) надо положить

$$\Phi(\tau) = \sum_{\alpha\beta} \overline{P_{\alpha\beta}(t+\tau) P_{\beta\alpha}(t)}, \quad (37.6)$$

или

$$\Phi(\tau) = \sum_{\alpha\beta} \langle P_{\alpha\beta}(\tau) P_{\beta\alpha}(0) \rangle. \quad (37.7)$$

Возмущенные волновые функции $\Psi_\alpha(t)$, $\Psi_\beta(t)$ можно представить в виде разложения по функциям изолированного атома

$$\Psi_\alpha(t) = \sum_s a_{s\alpha} \Psi_s^{(0)}(t), \quad \Psi_s^{(0)}(t) = \psi_s e^{-\frac{i}{\hbar} E_s t}.$$

При этом

$$P_{\alpha\beta}(t) = \sum_{ss'} a_{s\alpha}^*(t) a_{s\beta}(t) e^{i\omega_{ss'}t} P_{ss'}, \quad (37.8)$$

где $\hbar\omega_{ss'} = E_s - E_{s'}$, $P_{ss'}$ — не зависящий от t матричный элемент $\langle s | P | s' \rangle$.

В общем случае сумма (37.8) распространяется на все стационарные состояния атома. Однако в интересующей нас задаче вычисления интенсивности в узком частотном интервале вокруг несмещенной частоты $\omega_0 = \frac{1}{\hbar}(E_a^0 - E_b^0)$ представляют интерес лишь те члены этой суммы, для которых $\omega_{ss'} = \omega_0$. Поэтому можно положить

$$P_{\alpha\beta}(t) = e^{i\omega_0 t} \sum_{\alpha'\beta'} a_{\alpha'\alpha}^*(t) a_{\beta'\beta}(t) P_{\alpha'\beta'}. \quad (37.9)$$

Подставляя (37.9) в (37.6) или (37.7), можно выразить функцию $\Phi(\tau)$ через средние значения произведений коэффициентов $a(t)$. Пусть возмущение включается в момент времени $t=0$. Тогда

$$P_{\alpha\beta}(0) = \langle \alpha | P | \beta \rangle = P_{\alpha\beta}$$

и из (37.9) и (37.7) следует

$$\Phi(\tau) = e^{i\omega_0 \tau} \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} P_{\alpha'\beta'} P_{\beta\alpha} \langle a_{\alpha'\alpha}^*(\tau) a_{\beta'\beta}(\tau) \rangle. \quad (37.10)$$

Коэффициенты $a_{\gamma\gamma'}$ определяются известными уравнениями теории возмущений

$$i\hbar \dot{a}_{\gamma\gamma'} = \sum_{\gamma''} V_{\gamma\gamma''}(t) a_{\gamma''\gamma'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\gamma'} - E_{\gamma''})t}, \quad (37.11)$$

где

$$V_{\gamma\gamma'}(t) = \int \psi_{\gamma}^* V(t) \psi_{\gamma'} dq.$$

Уравнения (37.11) должны решаться при начальных условиях

$$a_{\gamma\gamma'}(0) = \delta_{\gamma\gamma'}.$$

Таким образом, формулы (37.6), (37.7) и (37.9) в принципе позволяют рассчитать распределение интенсивности в линии с учетом вырождения начального и конечного уровней и для любого возмущения $V(t)$, как адиабатического, так и неадиабатического. Из этих формул, в частности, легко получить все результаты предыдущего параграфа. Если возмущение адиабатично, т. е. не вызывает переходов между различными состояниями, то матрица a диагональна и из уравнений (37.13) следует

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a}_{\gamma\gamma} &= V_{\gamma\gamma} a_{\gamma\gamma}, \\ a_{\gamma\gamma} &\propto \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{\gamma\gamma}(t') dt' \right]. \end{aligned}$$

Поэтому

$$P_{\alpha\beta}(t) \propto P_{\alpha\alpha} \exp \left[-i \int_{-\infty}^t \kappa_{\alpha\beta}(t') dt' \right],$$

где $\kappa_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{\hbar} (V_{\alpha\alpha} - V_{\beta\beta})$ — мгновенный сдвиг частоты перехода $\alpha \rightarrow \beta$, и

$$\Phi(\tau) = \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\tau), \quad \Phi_{\alpha\beta}(\tau) \propto \langle \exp \left[i \int_0^{\tau} \kappa_{\alpha\beta}(t') dt' \right] \rangle.$$

Таким образом, мы пришли к модели осциллятора с переменной частотой, причем каждая компонента линии $\alpha \rightarrow \beta$ уширяется независимо от всех остальных.

Формулы (37.6), (37.7) легко обобщить на тот случай, когда линия образована совокупностью переходов между двумя группами близко расположенных уровней. Пронумеруем индексом α состояния, относящиеся к начальному уровню, и индексом β — к конечным и обозначим через W_{α} вероятность заселения состояния α . Тогда

$$I(\omega) = \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha} J_{\alpha\beta}(\omega) \quad (37.12)$$

и

$$\Phi(\tau) = \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha} \overline{P_{\alpha\beta}(t+\tau) P_{\beta\alpha}(t)} = \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha} \langle P_{\alpha\beta}(\tau) P_{\beta\alpha}(0) \rangle. \quad (37.13)$$

Формула (37.13), очевидно, справедлива и в случае вырождения. Выражения (37.13) можно записать также в виде следа оператора $Q = \rho P(t + \tau) P(t)$

$$\Phi(\tau) = \text{Spur } \rho \overline{P(t + \tau) P(t)} = \text{Spur } \rho \langle P(\tau) P(0) \rangle, \quad (37.14)$$

где ρ — статистическая матрица или матрица плотности, $\text{Spur } Q = \sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha}$.

В (37.14) предполагается, что квантовые числа α выбраны таким образом, что матрица ρ в представлении α диагональна. При этом условии

$$Q_{\alpha\beta} = W_{\alpha} \delta_{\alpha\beta}.$$

В такой форме записи особенно наглядной становится связь приводимых выше формул для $\Phi(\tau)$ с формулами предыдущего параграфа. Согласно общему соотношению между классическими и квантовомеханическими величинами некоторой физически наблюдаемой величине f в квантовой механике соответствует оператор F , причем наблюдаемое значение f для системы, описываемой статистической матрицей ρ , равно $\text{Spur}(\rho \cdot F)$. Подставляя (37.9) в (37.13), получаем

$$\Phi(\tau) = \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} W_{\alpha} e^{i\omega_{\alpha'\beta'}\tau} P_{\alpha'\beta'} P_{\alpha\beta} \langle a_{\alpha'}^*(\tau) a_{\beta}(\tau) \rangle. \quad (37.15)$$

В этой формуле, как уже отмечалось выше, индексами α, β пронумерованы состояния, относящиеся к двум группам близко расположенных уровней, переходами между которыми образована рассматриваемая линия. В общем случае вычисление функции корреляции $\Phi(\tau)$ по формулам (37.10), (37.15) представляет собой весьма сложную задачу, поэтому обычно в конкретных расчетах делаются дополнительные упрощения. В следующем разделе мы проведем это вычисление в ударном приближении.

Приводимые в этом разделе формулы для $I(\omega)$ и $\Phi(\tau)$ относятся к излучению определенной поляризации. В общем случае в этих формулах надо заменить $P_{\alpha'\beta'} P_{\beta\alpha}$ на $P_{\alpha'\beta'} P_{\beta\alpha}$. Эта замена может сказаться на результате только в том случае, когда одно из направлений в пространстве выделено. Всюду ниже для упрощения записи мы будем рассматривать излучение некоторой определенной поляризации, подразумевая, что суммирование по поляризациям можно выполнить в окончательных формулах.

2. Ударная теория уширения с учетом вырождения уровней и нестационарности возмущения¹⁾. Рассмотрим сначала случай точного вырождения. Будем исходить из общей формулы (37.10) для функции

¹⁾ В этом разделе мы основываемся на работах: А. Kolb, Н. Griem, Phys. Rev. III, 514, 1958; Н. Griem, А. Kolb, К. Shen, Phys. Rev. 116, 4, 1959; Л. А. Вайнштейн, И. И. Собельман, Оптика и спектроскопия 6, 440, 1959.

корреляции, причем с целью упрощения выкладок предположим, что возмущением одного из уровней можно пренебречь. Это не является сколько-нибудь серьезным ограничением общности. Все окончательные формулы можно без труда обобщить и на случай возмущения обоих уровней. Пусть не возмущается уровень b . В этом случае $a_{\beta'\beta}(\tau) = \delta_{\beta'\beta}$ и

$$\Phi(\tau) = e^{i\omega_0\tau} \sum_{\alpha\beta\alpha'} P_{\alpha'\beta} P_{\beta\alpha} \langle a_{\alpha'\alpha}^*(\tau) \rangle, \quad (37.16)$$

где

$$i\hbar \dot{a}_{\alpha'\alpha} = \sum_{\gamma} V_{\alpha'\gamma} a_{\gamma\alpha} \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_{\alpha'} - E_{\gamma}) t \right]. \quad (37.17)$$

Суммирование по γ в (37.17) распространяется на все стационарные состояния атома.

Прежде чем перейти к вычислению (37.16), удобно переписать это выражение в несколько ином виде. Коэффициенты $a_{\alpha'\alpha}$ представляют собой матричные элементы некоторого оператора $a(\tau)$

$$a_{\alpha'\alpha} = \langle \alpha' | a(\tau) | \alpha \rangle,$$

причем в (37.16) входят средние значения этих матричных элементов по параметрам столкновений. Переставляя порядок выполнения операций усреднения по столкновениям и интегрирования по координатам атомного электрона, получаем

$$\{a_{\alpha\alpha'}(\tau)\} = \{ \langle \alpha' | a(\tau) | \alpha \rangle \} = \langle \alpha' | \{a(\tau)\} | \alpha \rangle, \quad (37.18)$$

$$\Phi(\tau) = e^{i\omega_0\tau} \sum_{\alpha\beta\alpha'} P_{\alpha'\beta} P_{\beta\alpha} \langle \alpha | \{a^*(\tau)\} | \alpha' \rangle. \quad (37.19)$$

Начиная с этих формул, во избежание путаницы, мы будем обозначать усреднение по столкновениям фигурными скобками. Уравнение (37.17) также можно записать в операторной форме. Введем оператор

$$\tilde{V} = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}. \quad (37.20)$$

Для матричных элементов $e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t}$ имеем $(e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t})_{\gamma\gamma'} = e^{\frac{i}{\hbar} E_{\gamma} t} \delta_{\gamma\gamma'}$. Это соотношение нетрудно получить, разлагая $e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t}$ в ряд и вычисляя матричные элементы от каждого из членов ряда. Поэтому $\tilde{V}_{\alpha'\alpha} = e^{\frac{i}{\hbar} E_{\alpha'} t} V_{\alpha'\alpha} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\alpha} t}$, и вместо (37.17) получаем

$$i\hbar \dot{a} = \tilde{V} a. \quad (37.21)$$

Будем искать решение этого уравнения методом последовательных приближений: Учитывая начальные условия $a(0) = 1$ ($a_{\gamma\gamma'}(0) = \delta_{\gamma\gamma'}$),

получаем $a(t) = 1 + a^{(1)}(t) + a^{(2)}(t) + \dots$,

$$i\hbar \dot{a}^{(1)} = \tilde{V}, \quad i\hbar \dot{a}^{(2)} = \tilde{V}a^{(1)}, \quad \dots, \quad i\hbar \dot{a}^{(n)} = \tilde{V}a^{(n-1)},$$

$$\left. \begin{aligned} a(t) = 1 + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \int_0^t \tilde{V}(t') dt' + \\ + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t \tilde{V}(t') dt' \int_0^{t'} \tilde{V}(t'') dt'' + \dots \end{aligned} \right\} (37.22)$$

Усреднение по столкновениям в (37.19) можно выполнить с помощью метода, изложенного в § 36 (см. вывод формулы (36.25)). Образует разность

$$\Delta \{a(\tau)\} = \{a(\tau + \Delta\tau) - a(\tau)\} = \{a(\tau) a(\tau, \tau + \Delta\tau)\} - \{a(\tau)\}$$

и воспользуемся приближением ударной теории. Если столкновения мгновенны, то приращение оператора a на интервале $\tau, \tau + \Delta\tau$ не зависит от величины $a(\tau)$ и усреднение обоих сомножителей в первом члене этой разности можно проводить раздельно. Поэтому

$$\Delta \{a(\tau)\} = \{a(\tau)\} \{a(\tau, \tau + \Delta\tau)\} - \{a(\tau)\} = \{a(\tau)\} \int P(v) dv [a - 1] \Delta\tau$$

и

$$\{a(\tau)\} = \exp \left[\tau \int P(v) dv [a(v) - 1] \right], \quad (37.23)$$

где $a(v)$ есть приращение оператора a , вызываемое столкновением типа v (под v понимается совокупность параметров, характеризующих столкновение), $P(v) dv$ — число столкновений с параметрами $v, v + dv$ в единицу времени. Если обозначить возмущение, вызываемое столкновением с параметрами v , через $V_v(t)$, то $a(v)$ будет определяться формулой (37.22), в которой надо заменить $V(t)$ на $V_v(t)$ и положить $t = \infty$. Учитывая, что вклад в интеграл дает лишь малая область порядка $\frac{Q}{v}$, вокруг точки наибольшего сближения t_0 , можно положить также нижний предел интегрирования равным $-\infty$ и $t_0 = 0$. После этого

$$\begin{aligned} a(v) = 1 + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{V}_v(t') dt' + \\ + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{V}_v(t) dt' \int_{-\infty}^{t'} \tilde{V}_v(t'') dt'' + \dots \end{aligned} \quad (37.24)$$

Подставляя (37.23) в (37.19), получаем

$$\Phi(\tau) = e^{i\omega_0\tau} \sum_{\alpha\beta\alpha'} P_{\alpha'\beta} P_{\beta\alpha} \langle \alpha | e^{-\beta\tau} | \alpha' \rangle, \quad (37.25)$$

где

$$\theta = \int P(\nu) d\nu [1 - a(\nu)]. \quad (37.26)$$

Если состояния α относятся к группе близких уровней, то, исходя из (37.15) и повторяя все рассуждения, легко получить

$$\Phi(\tau) = \sum_{\alpha\beta\alpha'} W_\alpha e^{i\omega_{\alpha'\beta'}} P_{\alpha'\beta} P_{\beta\alpha} \langle \alpha | e^{-\theta^*} | \alpha' \rangle. \quad (37.27)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^\infty e^{-i\omega\tau} \Phi(\tau) d\tau = \\ &= \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \sum_{\alpha\beta\alpha'} W_\alpha P_{\alpha'\beta} P_{\beta\alpha} \langle \alpha | \int_0^\infty e^{-i(\omega - \omega_{\alpha'\beta})\tau - \theta^*\tau} d\tau | \alpha' \rangle = \\ &= \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \sum_{\alpha\beta\alpha'} W_\alpha P_{\alpha'\beta} P_{\beta\alpha} \langle \alpha | \frac{1}{i(\omega - \omega_{\alpha'\beta}) + \theta^*} | \alpha' \rangle. \end{aligned} \quad (37.28)$$

Нетрудно показать, что в адиабатическом приближении формулы (37.27), (37.28) переходят в обычные выражения ударной теории. Если матрица оператора $a(\nu)$, а следовательно и θ , диагональна, то

$$\begin{aligned} \langle \alpha | e^{-\theta^*\tau} | \alpha' \rangle &= e^{-\langle \alpha | \theta^* | \alpha \rangle \tau} \delta_{\alpha\alpha'}, \\ \Phi(\tau) &= \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\tau), \\ \Phi_{\alpha\beta}(\tau) &= W_\alpha e^{i\omega_{\alpha\beta}\tau} |P_{\alpha\beta}|^2 e^{-\langle \alpha | \theta^* | \alpha \rangle \tau}, \end{aligned} \quad (37.29)$$

$$I(\omega) = \sum_{\alpha\beta} W_\alpha |P_{\alpha\beta}|^2 \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_{\alpha\beta} - \Delta_{\alpha\beta})^2 + \left(\frac{\gamma_{\alpha\beta}}{2}\right)^2}, \quad (37.30)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta} &= 2 \operatorname{Re} \langle \alpha | \theta^* | \alpha \rangle, \\ \Delta_{\alpha\beta} &= \operatorname{Im} \langle \alpha | \theta^* | \alpha \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (37.31)$$

Кроме того, в этом случае из уравнения (37.21) следует

$$i\hbar a_{\alpha\alpha} = \tilde{V}_{\alpha\alpha} a_{\alpha\alpha}, \quad a_{\alpha\alpha} = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{\alpha\alpha}(t') dt' \right]$$

и

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \theta^* | \alpha \rangle &= \int P(\nu) d\nu \left[1 - \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^0 \langle \alpha | V_\nu(t') | \alpha \rangle dt' \right] \right] = \\ &= \int P(\nu) d\nu [1 - e^{i\eta}]. \end{aligned} \quad (37.32)$$

Подставляя (37.32) в (37.29), получаем выражение того же типа, что и (36.25).

Заметим, что формулы (37.29)—(37.31) справедливы и в том случае, когда возмущение V неадиабатично, но матричные элементы $a(\nu)$ и θ диагональны по квантовым числам α, α' . Нетрудно видеть (хотя бы из (37.24)), что матрицы $a(\nu)$ и θ могут быть диагональными и при неадиабатическом возмущении. Необходимо только, чтобы оператор V не имел отличных от нуля матричных элементов для переходов между компонентами α, α' одного уровня.

Нетрудно проверить, что нормировка распределений (37.28) и (37.30) одинакова. В обоих случаях интеграл от $I(\omega)$ по всем частотам равен $\sum_{\alpha\beta} W_\alpha |P_{\alpha\beta}|^2$. Действительно,

$$\int_0^\infty d\tau \int_0^\infty d\omega \exp[-i(\omega - \omega_{\alpha'\beta}) - \theta^*] \tau = \int_0^\infty 2\pi\delta(\tau) e^{-\theta^*\tau} d\tau = \pi,$$

поэтому из (37.28), так же как и из (37.30), следует

$$\int I(\omega) d\omega = \text{Re} \sum_{\alpha\beta\alpha'} W_\alpha P_{\alpha'\beta} P_{\beta\alpha} \delta_{\alpha\alpha'} = \sum_{\alpha\beta} W_\alpha |P_{\alpha\beta}|^2. \quad (37.33)$$

Для того чтобы получить распределение интенсивности $I(\omega) d\omega$, нормированное на единицу, надо разделить правые части (37.28), (37.30) на (37.33). В общем случае вычисления по формуле (37.28) сопряжены с большими трудностями, так как приходится вычислять матричные элементы оператора $[i(\omega - \omega_{\alpha'\beta}) + \theta^*]^{-1}$. Однако для крыла линии и в этом случае легко получить простое выражение. При больших значениях $(\omega - \omega_{\alpha'\beta})$

$$\begin{aligned} \left\langle \alpha \left| \frac{1}{i(\omega - \omega_{\alpha'\beta}) + \theta^*} \right| \alpha' \right\rangle &\approx \left\langle \alpha \left| \frac{-i(\omega - \omega_{\alpha'\beta}) + \theta}{(\omega - \omega_{\alpha'\beta})^2} \right| \alpha' \right\rangle = \\ &= -\frac{i}{\omega - \omega_{\alpha'\beta}} \delta_{\alpha\alpha'} + \frac{1}{(\omega - \omega_{\alpha'\beta})^2} \langle \alpha | \theta | \alpha' \rangle. \end{aligned}$$

Первый чисто мнимый член этого выражения не дает вклада в $I(\omega)$. Поэтому, учитывая нормировку (37.33), получаем

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \frac{1}{\pi} \text{Re} \sum_{\alpha\beta\alpha'} W_\alpha P_{\alpha'\beta} P_{\beta\alpha} \langle \alpha | \theta | \alpha' \rangle \frac{1}{(\omega - \omega_{\alpha'\beta})^2} = \\ &= \sum_{\alpha'\beta} W_{\alpha'} |P_{\alpha'\beta}|^2 \frac{\gamma_{\alpha'\beta}}{2\pi(\omega - \omega_{\alpha'\beta})^2}, \quad (37.34) \end{aligned}$$

$$\gamma_{\alpha'\beta} = (W_{\alpha'} |P_{\alpha'\beta}|^2)^{-1} 2 \text{Re} \sum_{\alpha} W_\alpha P_{\alpha'\beta} P_{\beta\alpha} \langle \alpha | \theta | \alpha' \rangle. \quad (37.35)$$

Таким образом, крыло линии образовано наложением дисперсионных контуров с ширинами $\gamma_{\alpha'\beta}$. В далеком крыле линии, когда разность

$\omega_0 - \omega_{\alpha\beta}$, где ω_0 — среднее значение частот $\omega_{\alpha\beta}$, много меньше $(\omega - \omega_0)$

$$I(\omega) = \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha} |P_{\alpha\beta}|^2 \frac{\gamma}{2\pi (\omega - \omega_0)^2}, \quad (37.36)$$

$$\gamma = \left(\sum_{\alpha\beta} W_{\alpha} |P_{\alpha\beta}|^2 \right)^{-1} 2 \operatorname{Re} \sum_{\alpha\beta\alpha'} W_{\alpha} P_{\alpha'\beta} P_{\beta\alpha} \langle \alpha | \theta | \alpha' \rangle. \quad (37.37)$$

В адиабатическом приближении, а также в тех случаях, когда матрица θ диагональна по $\alpha\alpha'$, формулы (37.35) принимают вид

$$\gamma_{\alpha'\beta} = 2 \operatorname{Re} \langle \alpha' | \theta | \alpha' \rangle, \quad (37.38)$$

$$\gamma = \left(\sum_{\alpha\beta} W_{\alpha} |P_{\alpha\beta}|^2 \right)^{-1} \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha} |P_{\alpha\beta}|^2 \langle \alpha | \theta | \alpha \rangle. \quad (37.39)$$

Сравнение формул (37.35), (37.37) и (37.38), (37.39) позволяет ответить на вопрос, какую роль в уширении линии играет неадиабатичность возмущения.

Пусть уровень a невырожден, и пусть, кроме того, расстояния до ближайших соседних уровней велики по сравнению с уширением. В этом случае из (37.25) следует

$$\Phi(\tau) = e^{i\omega_0\tau} |P_{\alpha\beta}|^2 \exp \left[-\tau \int P(\nu) d\nu (1 - \langle \alpha | a^*(\nu) | \alpha \rangle) \right]. \quad (37.40)$$

Для дальнейшего удобно ввести фазу δ_{α} , определив ее соотношением $\langle \alpha | a | \alpha \rangle = e^{-i\delta_{\alpha}}$. Подставляя это выражение в (37.40) и опуская несущественный множитель $|P_{\alpha\beta}|^2$, влияющий лишь на нормировку $I(\omega)$, получаем

$$\Phi(\tau) = \exp \left\{ \tau \left[i\omega_0 - \int P(\nu) d\nu (1 - e^{i\delta_{\alpha}^*(\nu)}) \right] \right\}. \quad (37.41)$$

Фаза δ_{α} была вычислена выше, в § 28 при рассмотрении штарк-эффекта в переменном поле — формула (28.60). Используя эту формулу и повторяя те же рассуждения, что и при выводе (37.24), получаем

$$\begin{aligned} \delta_{\alpha}(\nu) = & \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \alpha | V_{\nu}(t') | \alpha \rangle dt' - \\ & - \frac{i}{\hbar^2} \sum_s' \int_{-\infty}^{\infty} \langle \alpha | V_{\nu}(t') | s \rangle e^{i\omega_{\alpha s} t'} dt' \times \\ & \times \int_{-\infty}^{t'} \langle s | V_{\nu}(t'') | \alpha \rangle e^{i\omega_{s\alpha} t''} dt'' + \dots \end{aligned} \quad (37.42)$$

Это выражение, очевидно, находится в полном согласии с (37.22) и (37.24) и могло бы быть получено непосредственно из (37.17) или (37.21).

Ограничимся первыми двумя членами (37.42). В этом приближении фаза δ_α комплексна

$$\delta_\alpha = \eta_\alpha - i\Gamma_\alpha, \quad (37.43)$$

причем, как это было показано в § 28,

$$2\Gamma_\alpha = \frac{1}{\hbar^2} \sum_s' \left| \int_{-\infty}^{\infty} \langle \alpha | V_s(t) | s \rangle e^{i\omega_{\alpha s} t} dt \right|^2 \quad (37.44)$$

есть полная вероятность перехода из состояния α во все остальные стационарные состояния атома. Действительная часть η_α определяется смещением уровня

Формулу (37.41) нетрудно обобщить на тот случай, когда возмущаются оба уровня — начальный и конечный. Повторяя все выкладки, легко получить вместо (37.41)

$$\begin{aligned} \Phi(\tau) &= e^{i\omega_0 \tau} \exp \left[-\tau \int P(\nu) d\nu (1 - \langle \alpha | a^*(\nu) | \alpha \rangle \langle \beta | a(\nu) | \beta \rangle) \right] = \\ &= \exp \left\{ \tau \left[i\omega_0 - \int P(\nu) d\nu (1 - e^{-(\Gamma_\alpha + \Gamma_\beta) + i(\eta_\alpha - \eta_\beta)}) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (37.45)$$

Фаза $\delta_\beta = \eta_\beta - i\Gamma_\beta$ определяется формулой (37.42), в которой только надо заменить индекс α на индекс β .

Из (37.44) следует дисперсионное распределение интенсивности

$$I(\omega) = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0 - \Delta)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}, \quad (37.46)$$

причем ширина и сдвиг определяются выражениями

$$\begin{aligned} \gamma &= 2 \int P(\nu) d\nu [1 - e^{-\Gamma(\nu)} \cos \eta(\nu)] \\ \Delta &= \int P(\nu) d\nu e^{-\Gamma(\nu)} \sin \eta(\nu), \end{aligned} \quad (37.47)$$

где $\Gamma(\nu) = \Gamma_\alpha(\nu) + \Gamma_\beta(\nu)$, $\eta(\nu) = \eta_\alpha(\nu) - \eta_\beta(\nu)$.

Если под ν понимать прицельное расстояние ϱ , как это делалось в § 36, то

$$\gamma = 2N\nu\sigma', \quad \sigma' = 2\pi \int_0^\infty \varrho [1 - e^{-\Gamma(\varrho)} \cos \eta(\varrho)] d\varrho, \quad (37.48)$$

$$\Delta = N\nu\sigma'', \quad \sigma'' = 2\pi \int_0^\infty \varrho e^{-\Gamma(\varrho)} \sin \eta(\varrho) d\varrho. \quad (37.49)$$

Таким образом, учет неадиабатичности приводит к дополнительному уширению линии, которое имеет простой физический смысл. Переходы из состояния a в другие состояния под действием возмущения приводят к уменьшению времени жизни атома в состоянии a , что

эквивалентно уширению соответствующего уровня. Это уширение уровня симметрично, поэтому оно увеличивает ширину и уменьшает сдвиг линии. На языке модели осциллятора переходы, индуцированные возмущением, означают затухание колебаний осциллятора. Неадиабатичность возмущения сказывается и на действительной части фазы η . Это обстоятельство будет подробно обсуждено в § 39 на примере уширения линий неводородоподобных спектров вследствие квадратичного штарк-эффекта.

3. Квантовомеханическая теория уширения спектральных линий электронами ¹⁾. Выше было показано, что в тех случаях, когда относительное движение атома и возмущающих частиц можно описывать в рамках классической механики, теория уширения спектральных линий является естественным обобщением классической теории, основанной на модели осциллятора. Поэтому под квантовомеханической теорией мы будем понимать такую теорию эффектов давления, в которой не только движение атомных электронов, но и относительное движение атома и возмущающих частиц описывается уравнением Шредингера. Необходимость построения такой теории возникает, по существу только в одном случае, а именно в случае уширения электронами. В дальнейшем все вычисления будут проводиться с учетом этого обстоятельства.

Рассмотрим систему, состоящую из атома и $p = NV$ взаимодействующих с ним частиц, заключенную в некотором объеме V (в дальнейшем мы перейдем к пределу $V \rightarrow \infty$, сохраняя концентрацию возмущающих частиц постоянной). Взаимодействие этой системы с полем излучения приводит к излучению и поглощению квантов света. При излучении светового кванта в общем случае меняется состояние всей системы. Если система переходит из стационарного состояния с энергией W_n в стационарное состояние с энергией $W_{n'}$, то в соответствии с законом сохранения энергии излучается квант

$$\hbar\omega = W_n - W_{n'}. \quad (37.50)$$

Вероятность такого перехода пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента системы, вычисленного с помощью

¹⁾ В качестве отправного пункта в этом разделе будет использована работа А. Яблонского (A. Jablonski, Phys. Rev. **68**, 78, 1945) — одна из первых работ, посвященных квантовомеханической теории уширения спектральных линий. Хотя в этой работе рассматривается уширение тяжелыми частицами и конкретные вычисления проводятся в рамках статистической теории с использованием квазиклассических волновых функций, общая постановка задачи такова, что позволяет включить в рассмотрение и электроны. Задача построения квантовомеханической теории уширения применительно к электронам была рассмотрена в работах И. И. Собельмана, Оптика и спектроскопия **1**, 617, 1956; M. Vaganger, Phys. Rev. **111**, 481, 1958; **111**, 494, 1958; **112**, 855, 1958.

волновых функций Ψ_n всей системы

$$I(\omega) \propto \left| \int \Psi_n^*(q_1, r_1, \dots, r_p) P \Psi_{n'}(q_1, r_1, \dots, r_p) dq dr_1, \dots, dr_p \right|^2, \quad (37.51)$$

где q — координаты атомных электронов, r_i — координаты возмущающих частиц. Если взаимодействие между атомом и окружающими его частицами отсутствует, то при оптическом переходе состояние движения последних не меняется и частота кванта равняется разности начального и конечного термов изолированного атома. Если же взаимодействие имеет место, то часть энергии возбуждения атома может перейти на внешние степени свободы, что и является причиной уширения линии. Распределение интенсивности в линии определяется зависимостью I от $(W_n - W_{n'})$ или, что то же, от ω . С целью упрощения (37.51) мы предположим, что основной вклад в интеграл (37.51) дает область больших значений r_i . Нетрудно видеть (это будет также подтверждено полученными ниже результатами), что такое приближение эквивалентно приближению ударной теории. Пренебрегая областью малых значений r_i , мы тем самым пренебрегаем излучением в течение столкновений, что как раз и характерно для ударной теории, в которой столкновения считаются мгновенными. Выбор использованного приближения основан на том, что по оценкам классической теории § 36 электроны всегда создают ударное уширение (см. по этому поводу §§ 38, 39). Будем считать также, что возмущающие частицы не взаимодействуют друг с другом. В этом случае для $r_i \gg r_0$, где r_0 — порядок атомных размеров, можно положить

$$\Psi = \varphi_a(q, r_1, \dots, r_p) \psi_{a f_1}(r_1) \psi_{a f_2}(r_2) \dots \psi_{a f_p}(r_p). \quad (37.52)$$

Волновая функция (37.52) описывает движение возмущающих частиц в поле атома в состоянии a ; волновая функция атома φ_a в свою очередь зависит от координат возмущающих частиц как от параметров. Поскольку нас интересует спектральный состав излучения в малом частотном интервале вокруг несмещенной частоты атома ω_0 , в выражении (37.51) можно положить $P = eq$. После этого

$$I(\omega) = \left| \int q_{aa'}(r_1, \dots, r_p) \psi_{a f_1}^*(r_1) \psi_{a' f_1'}(r_1) \dots \psi_{a f_p}^*(r_p) \psi_{a' f_p'}(r_p) \times \right. \\ \left. \times dr_1 \dots dr_p \right|^2, \quad (37.53)$$

где

$$q_{aa'}(r_1, \dots, r_p) = \int \varphi_a^*(qr_1, \dots, r_p) q \varphi_{a'}(qr_1, \dots, r_p) dq. \quad (37.54)$$

При больших значениях r_i (37.54) совпадает с матричным элементом $q_{aa'}$ невозмущенного атома. Представим поэтому (37.54) в виде

$$q_{aa'}(r_1, \dots, r_p) = q_{aa'} + \varepsilon(r_1, \dots, r_p), \quad (37.55)$$

где $\varepsilon(r_1, \dots, r_p) \rightarrow 0$ при $r_i \rightarrow \infty$.

Подставим в (37.53) первый член разложения (37.54). Это дает

$$I(\omega) \sim |\langle \Psi_{af_1} | \Psi_{a'f'_1} \rangle|^2 \dots |\langle \Psi_{af_p} | \Psi_{a'f'_p} \rangle|^2. \quad (37.56)$$

Волновые функции Ψ_{af} и $\Psi_{a'f'}$ соответствуют различным потенциалам $U_a(\mathbf{r})$ и $U_{a'}(\mathbf{r})$ и поэтому неортогональны. Следовательно, интеграл перекрытия

$$\langle \Psi_{af} | \Psi_{a'f'} \rangle = \int \Psi_{af}^*(\mathbf{r}) \Psi_{a'f'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (37.57)$$

вообще говоря, отличен от нуля при любых квантовых числах f, f' . Таким образом, уже в нулевом приближении (37.57) возможно излучение квантов с частотой $\omega = \frac{1}{\hbar} (W_n - W_{n'}) \neq \omega_0$, так как при оптическом переходе $a \rightarrow a'$ возможно изменение состояний движения возмущающих частиц $f \rightarrow f'$. Поэтому ниже мы ограничимся рассмотрением именно этого нулевого приближения. Выражением (37.56) определяется вероятность излучения фотона с частотой

$$\omega = \frac{1}{\hbar} \{W_n - W_{n'}\} = \frac{1}{\hbar} \{E_a - E_{a'} + \mathcal{E}_{f_1} - \mathcal{E}_{f'_1} + \dots + \mathcal{E}_{f_p} - \mathcal{E}_{f'_p}\}, \quad (37.58)$$

где $E_a, E_{a'}$ — начальный и конечный уровни энергии невозмущенного атома, \mathcal{E}_{f_i} — энергия i -й частицы в поле атома в состоянии a , $\mathcal{E}_{f'_i}$ — энергия i -й частицы в поле атома в состоянии a' .

Вычисление $I(\omega)$ значительно упрощается, если сначала найти функцию корреляции $\Phi(\tau)$, а потом уже искать $I(\omega)$. В соответствии с определением функции корреляции (36.8), (36.13)

$$\Phi(\tau) \sim \int I(\omega) e^{i(\omega - \omega_0)\tau} d\omega. \quad (37.59)$$

Интегрирование по ω можно заменить суммированием по всем возможным конечным состояниям системы f'_1, f'_2, \dots, f'_p . Поэтому в соответствии с (37.56), (37.58)

$$\begin{aligned} \Phi(\tau) \sim \sum_{f'_1 f'_2 \dots f'_p} |\langle \Psi_{af_1} | \Psi_{a'f'_1} \rangle|^2 \dots |\langle \Psi_{af_p} | \Psi_{a'f'_p} \rangle|^2 \times \\ \times \exp \frac{i}{\hbar} [(\mathcal{E}_{f_1} - \mathcal{E}_{f'_1}) + \dots + (\mathcal{E}_{f_p} - \mathcal{E}_{f'_p})] \tau^1. \end{aligned} \quad (37.60)$$

Рассмотрим один из сомножителей в (37.60)

$$\varphi(\tau) = \sum_{f'} |\langle \Psi_{af} | \Psi_{a'f'} \rangle|^2 \exp \frac{i}{\hbar} (\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_{f'}) \tau. \quad (37.61)$$

¹⁾ Вообще говоря, надо было бы усреднить (37.60) по всем начальным состояниям. В данном случае это усреднение означает усреднение по скоростям налетающих электронов. Для простоты мы опускаем это усреднение, так как при необходимости его всегда можно выполнить на последнем этапе вычислений.

Предположим для определенности, что объем V , в котором заключена система, представляет собой шар с радиусом R , причем атом находится в центре шара¹⁾. Пусть на поверхности объема V заданы такие граничные условия, что волновая функция ψ_{af} на больших расстояниях от атома имеет вид

$$\psi_{af} = \psi_{ak} = \frac{C}{k} \sum_l^{l_0} i^l (2l+1) e^{i\eta_l} P_l(\cos \theta_{kr}) \frac{\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l\right)}{r}. \quad (37.62)$$

Волновая функция такого типа при $l_0 = \infty$ описывает состояние частицы в центрально-симметрическом поле, при котором на бесконечности имеется распространяющаяся в направлении \mathbf{k} плоская волна и расходящаяся (рассеянная) сферическая волна (см. § 41). Фазы η_l определяются видом потенциала, на котором происходит рассеяние. В данном случае мы ограничились суммой по угловым моментам l падающих частиц условием $l \leq l_0$, так как рассматривается конечный объем. При $V \rightarrow \infty$ $l_0 \rightarrow \infty$. Пронормируем волновые функции (37.62) условием

$$\int_V |\psi_{ak}|^2 dr = 1, \quad (37.63)$$

т. е. таким образом, чтобы в объеме V содержалась одна частица. Подставляя (37.62) в (37.63) и учитывая, что

$$\int P_l(\cos \theta_{kr}) P_{l'}(\cos \theta_{kr}) dO = \frac{4\pi}{2l+1} \delta_{ll'}, \quad (37.64)$$

$$\int_0^R \sin^2\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l\right) dr = \frac{1}{2} R, \quad (37.65)$$

получаем

$$C^2 \cdot 2R \frac{\pi}{k^2} \sum_l^{l_0} (2l+1) = 1. \quad (37.66)$$

При больших значениях l , когда движение квазиклассично,

$\sum_{\Delta l} \frac{\pi}{k^2} (2l+1) \approx 2\pi q \cdot dq$, поэтому $\frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{l_0} (2l+1) \approx \pi R_0^2$ представляет собой полное поперечное сечение падающей волны. Выберем l_0 таким образом, чтобы

$$2R \cdot \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{l_0} (2l+1) = V, \quad C = \frac{1}{\sqrt{V}}. \quad (37.67)$$

¹⁾ Ввиду большой разницы масс электронов и атомов атом можно считать неподвижным.

Перейдем затем к вычислению функции корреляции (37.61)

$$\varphi(\tau) = \sum_{k'} |\langle \Psi_{ak} | \Psi_{a'k'} \rangle|^2 e^{\frac{i}{\hbar} (\mathcal{E} - \mathcal{E}') \tau}. \quad (37.68)$$

Подставляя в интеграл перекрытия функции (37.62) и учитывая, что

$$\begin{aligned} & (2l+1)(2\tilde{l}+1) \int P_l(\cos \theta_{kr}) P_{\tilde{l}}(\cos \theta_{k'r}) dO = \\ & = (4\pi)^2 \sum_{mm'} Y_{lm}^*(\theta_k \varphi_k) Y_{\tilde{l}m}(\theta_{k'} \varphi_{k'}) \int Y_{lm}(\theta \varphi) Y_{\tilde{l}m}^*(\theta \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \\ & = 4\pi \delta_{l\tilde{l}} (2l+1) P_l(\cos \theta_{kk'}), \end{aligned} \quad (37.69)$$

получаем

$$\langle \Psi_{ak} | \Psi_{a'k'} \rangle = \frac{4\pi}{V k k'} \sum_l e^{i(\eta_l - \eta'_l)} (2l+1) P_l(\cos \theta_{kk'}) J_l, \quad (37.70)$$

$$= \int_0^R \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \eta_l\right) \sin\left(k'r - \frac{\pi l}{2} + \eta'_l\right) dr. \quad (37.71)$$

Суммирование по k' в (37.68) можно заменить интегрированием. Число состояний с волновым вектором k' , $k' + dk'$ равно $\frac{V dk'}{(2\pi)^3} = \frac{V k'^2 dk' dO_k}{(2\pi)^3}$, поэтому

$$\sum_{k'} \rightarrow \int \frac{V dk'}{(2\pi)^3}.$$

Интегрирование по $dO_{k'}$ дает

$$\int P_l(\cos \theta_{kk'}) P_{\tilde{l}}(\cos \theta_{kk'}) dO_{k'} = \frac{4\pi}{2l+1} \delta_{ll'},$$

таким образом,

$$\varphi(\tau) \sim \frac{1}{V} \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \int_0^\infty dk' \exp\left[\frac{i}{\hbar} (\mathcal{E} - \mathcal{E}') r\right] |J_l|^2. \quad (37.72)$$

В радиальном интеграле (37.71) можно положить

$$\begin{aligned} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \eta_l\right) \sin\left(k'r - \frac{\pi l}{2} + \eta'_l\right) & \approx \\ & \approx \frac{1}{4} \left\{ e^{i[(k-k')r + (\eta_l - \eta'_l)]} + e^{-i[(k-k')r + (\eta_l - \eta'_l)]} \right\}, \end{aligned}$$

опуская члены, содержащие быстроосциллирующие множители $e^{i(k+k')r}$ и $e^{-i(k+k')r}$. Заметим, далее, что

$$\begin{aligned} & \int_0^R \left\{ e^{i[(k-k')r + (\eta_l - \eta'_l)]} + e^{-i[(k-k')r + (\eta_l - \eta'_l)]} \right\} dr = \\ & = e^{i(\eta_l - \eta'_l)} \int_{-R}^R e^{i[(k-k')x + \eta(x)]} dx, \end{aligned} \quad (37.73)$$

где

$$\eta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ -2(\eta_l - \eta_{l'}), & x > 0. \end{cases} \quad (37.74)$$

И, наконец, учитывая, что $\frac{1}{\hbar} \mathcal{E} = \frac{\hbar k^2}{2m}$ и $\frac{1}{\hbar} \Delta \mathcal{E} = \frac{\hbar k}{m} \Delta k = v \Delta k$, заменим в (37.72) $\frac{1}{\hbar} (\mathcal{E} - \mathcal{E}')$ на $v(k - k')$. После всех этих преобразований интеграл в (37.72) приобретает вид

$$\int_0^\infty dk' \int_{-R}^R dx_1 \int_{-R}^R dx_2 \exp[i(k - k')v\tau] \exp\{i[(k - k')x_1 + \eta(x_1)]_l - i[(k - k')x_2 + \eta(x_2)]\}. \quad (37.75)$$

Сначала выполним интегрирование по k' . Заменив $(k - k')$ на y и интегрируя по y в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, получим

$$\int_{-R}^R \int_{-R}^R dx_1 dx_2 \delta(v\tau + x_1 - x_2) e^{i[\eta(x_1) - \eta(x_2)]} = \int_{-R}^R dx_1 e^{i\eta(x_1)} e^{-i\eta(x_1 + v\tau)} = 2R - v\tau [1 - e^{i(\eta_l - \eta'_l)}]. \quad (37.76)$$

Таким образом (см. (37.67)),

$$\begin{aligned} \Phi(\tau) &\propto \frac{1}{V} \frac{\pi}{k^2} \sum_l^{l_0} (2l + 1) \{2R - v\tau [1 - e^{i(\eta_l - \eta'_l)}]\} = \\ &= 1 - \frac{v\tau}{V} \frac{\pi}{k^2} \sum_l^{l_0} (2l + 1) \{1 - e^{i(\eta_l - \eta'_l)}\}. \end{aligned} \quad (37.77)$$

Из (37.77) следует, что уширение линии, создаваемое одним электроном в объеме V , представляет собой эффект, пропорциональный $\frac{1}{V}$, и, следовательно, стремится к 0 при $V \rightarrow \infty$. Суммарное уширение, создаваемое всеми $p = NV$ электронами, в соответствии с (37.60) определяется функцией корреляции

$$\Phi(\tau) \propto [\varphi(\tau)]^p = [\varphi(\tau)]^{NV}.$$

Переходя в этом выражении к пределу $V \rightarrow \infty$, $l_0 \rightarrow \infty$, получим

$$\Phi(\tau) \propto e^{-Nv(\sigma' - i\sigma'')\tau}, \quad (37.78)$$

$$\sigma' = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \{1 - \cos 2(\eta_l - \eta'_l)\}, \quad (37.79)$$

$$\sigma'' = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \sin 2(\eta_l - \eta'_l). \quad (37.80)$$

Формула (37.78) точно совпадает с полученным ранее выражением (36.27) для функции корреляции. Таким образом, искомое распределение интенсивности в линии $I(\omega)$ имеет дисперсионный характер, причем ширина и сдвиг связаны с эффективными сечениями (37.79), (37.80) выражениями (36.31), (36.32). Выражения (37.79), (37.80) устанавливают связь между уширением линий и упругим рассеянием электронов, поскольку оба эти явления определяются одними и теми же фазами η_l (см. § 41). Сечения σ' и σ'' определяются, правда, не самими фазами η_l , подобно эффективному сечению рассеяния (см. (41.19)), а разностью $\eta_l - \eta'_l$. В тех случаях, когда возмущением одного из уровней можно пренебречь, $\sigma' = \frac{1}{2} \sigma$. (Напомним, что ширина линий γ определяется как $2N\nu\sigma'$.) В § 41 будет показано, что в квазиклассическом приближении формулы (37.79), (37.80) переходят в формулы классической теории (36.28), (36.29) и $2(\eta_l - \eta'_l)$ точно совпадает с $\eta(q)$ из (36.20).

Таким образом, уширение, создаваемое электронами, носит совершенно такой же характер, что и ударное уширение, создаваемое тяжелыми частицами, причем формулы (37.79) и (37.80) для σ' и σ'' , определяющие ширину и сдвиг линии, совпадают с классическими выражениями (36.28) и (36.29), если последние соответствующим образом обобщить¹⁾, заменив интегрирование по q суммированием по l и фазы $\eta(q)$ на $2(\eta_l - \eta'_l)$. Вычисление фаз рассеяния η_l в общем случае представляет собой крайне сложную задачу. Поэтому очень важно выяснить, при каких условиях справедливы формулы (36.28), (36.29). Формула (37.20) является предельным выражением общей квазиклассической формулы для фазы $2(\eta_l - \eta'_l)$ (см. (41.37)), справедливой (в случае поля $\hbar D_n r^{-n}$) при условии

$$\frac{\mu D_n k^{n-2}}{\hbar} \gg 1. \quad (37.81)$$

Нетрудно видеть, что это условие можно переписать в виде

$$Q_0 \gg \lambda = \frac{\hbar}{\mu v}. \quad (37.82)$$

Сечение σ' можно выразить через амплитуды рассеяния $f(\theta)$ и $f'(\theta)$ для начального и конечного состояний (см. § 41)

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [e^{2i\eta_l} - 1] P_l(\cos \theta), \quad (37.83)$$

$$\sigma' = \frac{1}{2} \int |f(\theta) - f'(\theta)|^2 d\Omega = \pi \int_0^\pi |f(\theta) - f'(\theta)|^2 \sin \theta d\theta^2. \quad (37.84)$$

¹⁾ Впервые это сделал Линдхольм (E. Lindholm, Archiv. Mat. Astr. Fys. 28B, № 3, 1943).

²⁾ Выражение (37.84) является более общим, чем (37.79), так как оно справедливо и для взаимодействий, не обладающих центральной симметрией.

Рассмотрим, какой вид принимает выражение (37.87) в борновском приближении, т. е. при больших скоростях электронов. В этом случае (см. § 42)

$$f(\theta) = \frac{2\mu e^2}{\hbar^2 q^2} [Z - F(q)], \quad (37.85)$$

где Z — полное число электронов в атоме, $F(q)$ — атомный формфактор (фактор рассеяния), $q = \frac{2k}{\hbar} \sin \frac{\theta}{2}$. Подстановка (37.85) в (37.84) дает

$$\sigma' = \frac{4\pi\mu^2 e^4}{\hbar^2 k^2} \int_0^{2k} \frac{[F(q) - F'(q)]^2}{q^4} q dq. \quad (37.86)$$

При больших скоростях рассеяние происходит в основном на малые углы. Это означает, что подынтегральное выражение в интеграле (37.86) отлично от нуля только для малых значений θ и, следовательно, этот интеграл не зависит от верхнего предела ($q = 2k$ при $\theta = \frac{\pi}{2}$). Поэтому интегрирование в (37.86) можно распространить до $q = \infty$. После этого интеграл в (37.86) уже не зависит от k и

$$\sigma' \propto \frac{1}{k^2} \propto \frac{1}{v^2}, \quad \gamma \propto \frac{1}{v}. \quad (37.87)$$

Таким образом, при больших скоростях ширина линии обратно пропорциональна скорости, причем это имеет место для потенциалов любого типа. Необходимо только, чтобы интеграл (37.86) сходилась.

Полученные выше формулы нетрудно обобщить таким образом, чтобы они включали также неупругие столкновения. Как известно (см. § 41), формально неупругие столкновения можно учесть введением вместо действительных фаз η_l комплексных фаз $\delta_l = \eta_l + i\beta_l$. Все вычисления вплоть до перехода к действительным сечениям σ' и σ'' остаются без изменения. При определении σ' и σ'' теперь получаем

$$\frac{\pi}{k^2} \sum (2l+1) \{e^{-2i(\delta_l^* - \delta_l')} - 1\} = -(\sigma' - i\sigma''),$$

что дает

$$\sigma' = \frac{\pi}{k^2} \sum (2l+1) [1 - e^{-2(\beta_l + \beta_l')} \cos 2(\eta_l - \eta_l')], \quad (37.88)$$

$$\sigma'' = \frac{\pi}{k^2} \sum (2l+1) e^{-2(\beta_l + \beta_l')} \sin 2(\eta_l - \eta_l'). \quad (37.89)$$

В квазиклассическом приближении эти формулы переходят в (37.49). Если возмущением одного из состояний (начального или конечного)

можно пренебречь, то выражение для сечения уширения приобретает особенно простой вид

$$\sigma' = \frac{\pi}{k^2} \sum (2l+1) \{1 - e^{-2\beta l} \cos 2\eta_l\} = \frac{1}{2} \{\sigma_{\text{неупр}} + \sigma_{\text{упр}}\}, \quad (37.90)$$

где $\sigma_{\text{неупр}}$ и $\sigma_{\text{упр}}$ — соответственно сечения неупругого и упругого рассеяния (ср. с (41.60)). Все полученные выше формулы относятся к переходу между двумя невырожденными уровнями. Общий случай вырожденных уровней, а также нескольких близких уровней, дающих перекрывающиеся спектральные линии, был специально исследован Баранже в последней из трех цитированных выше работ. Мы не будем излагать результаты этой работы, так как они не понадобятся нам в дальнейшем. Ниже все конкретные расчеты будут проводиться в квазиклассическом приближении, а квантовомеханическая теория будет использоваться лишь для оценок границ применимости этих расчетов, а также при интерпретации полученных результатов. При выполнении подобных оценок можно пренебречь вырождением.

§ 38. Уширение линий водородного спектра в плазме¹⁾

1. Уширение ионами. Теория Хольцмарка. Основной причиной уширения линий водородного спектра в плазме является линейный штарк-эффект в полях электронов и ионов. Рассмотрим сначала уширение ионами. Ион на расстоянии R от атома создает расщепление уровней пропорциональное R^{-2} . Поэтому в выражении (36.5) для сдвига частоты осциллятора в данном случае надо положить $n=2$.

Из формулы (28.36) для линейного штарк-эффекта следует, что константа расщепления C_2 для уровня с главным квантовым числом n имеет порядок величины $Zn(n-1)\frac{e^2 a_0}{\hbar} \approx Zn(n-1) \text{ см}^2/\text{сек}$. Оценим величину безразмерного параметра $h = N\left(\pi \frac{C_2}{v}\right)^2$ (см. (36.50), (36.51)).

С практической точки зрения наибольший интерес представляет область температур $T = 5 \cdot 10^3 - 30 \cdot 10^3 \text{ К}^\circ$ и концентраций $N = 10^{14} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Полагая поэтому $v \sim 2 \cdot 10^6 \text{ см}/\text{сек}$, получаем

$$\begin{array}{ccc} n=3 & 4 & 5 \\ h \approx 3 \cdot 10^{-17} NZ^3 & 2 \cdot 10^{-16} NZ^3 & 10^{-15} NZ^3 \end{array}$$

При больших значениях N (порядка $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$) $h > 1$. Это означает, что уширение имеет статистический характер, причем бинарное приближение неприменимо и необходимо учитывать совместное воздействие на атом большого числа ионов. При меньших значениях N (порядка $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и $Z=1$ для начальных линий серии Баль-

¹⁾ Подробное рассмотрение данного вопроса, а также обсуждение ряда смежных проблем содержатся в цитированном выше обзоре Маргенау и Люиса.

мера $h \ll 1$. Однако и в этом случае, как это нетрудно увидеть, сравнивая доплеровскую ширину $\Delta\omega_D$ с $\Omega = \frac{v^2}{C_2}$, основной интерес представляет статистический механизм уширения, так как вне доплеровской ширины имеет место статистическое распределение интенсивности или близкое к нему.

Таким образом, первая задача, которая возникает при рассмотрении уширения ионами, состоит в нахождении статистического распределения интенсивности с учетом одновременного воздействия на атом большого числа ионов. Если условия применимости статистической теории выполняются, то каждая из штарковских компонент линии уширяется независимо от всех остальных.

Рассмотрим компоненту $\alpha \rightarrow \beta$ линии (под α и β понимается совокупность параболических квантовых чисел nl_1n_2m и $n'n'_1n'_2m'$) и обозначим через

$$\kappa_{\alpha\beta} = B_{\alpha\beta} \mathcal{E}, \quad B_{\alpha\beta} = \frac{(C_2)_{\alpha\beta}}{Ze} \quad (38.1)$$

сдвиг этой компоненты. Для поля \mathcal{E} имеем

$$\mathcal{E} = \sum_i \mathcal{E}_i = -Ze \sum_i \frac{R_i}{R_i^3}. \quad (38.2)$$

Согласно основному постулату статистической теории распределение интенсивности $I_{\alpha\beta}(\omega)$ определяется функцией распределения $W(\mathcal{E}) = W(|\mathcal{E}|)$,

$$I_{\alpha\beta}(\omega) d\omega = I_{\alpha\beta} W(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{I_{\alpha\beta}}{B_{\alpha\beta}} W\left(\frac{\omega - \omega_0}{B_{\alpha\beta}}\right) d\omega. \quad (38.3)$$

Общее распределение интенсивности в линии $I(\omega)$ можно получить, просуммировав (38.3) по всем штарковским компонентам с учетом их относительных интенсивностей

$$I(\omega) d\omega = \sum_{\alpha, \beta} \frac{I_{\alpha\beta}}{B_{\alpha\beta}} W\left(\frac{\omega - \omega_0}{B_{\alpha\beta}}\right) d\omega. \quad (38.4)$$

Таким образом, задача нахождения контура линии $I(\omega)$ сводится к вычислению функции распределения $W(\mathcal{E})$. Эта функция была вычислена Хольцмарком в приближении идеального газа. В этом приближении не учитывается взаимная корреляция положений ионов, т. е. считается, что каждый из ионов может с равной вероятностью оказаться в любой точке рассматриваемого объема независимо от того, как располагаются все остальные ионы¹⁾. В дальнейшем мы будем

¹⁾ Подробное изложение теории Хольцмарка, а также изложение общего метода решения ряда аналогичных задач см. С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИЛ, 1947.

обозначать хольцмарковскую функцию распределения $W_H(\mathcal{E})$. Согласно Хольцмарку

$$W_H(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = H\left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0}\right) \frac{d\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0}, \quad (38.5)$$

где

$$H(\beta) = \frac{2}{\pi\beta} \int_0^{\infty} x \sin x \exp\left[-\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\right] dx \quad (38.6)$$

и

$$\mathcal{E}_0 = 2\pi \left(\frac{4}{15}\right)^{\frac{2}{3}} ZeN^{\frac{2}{3}} = 2,6031 ZeN^{\frac{2}{3}}. \quad (38.7)$$

Значения функции $H(\beta)$ для широкого интервала значений β приводятся в таблице 83. Кроме того, график функции $H(\beta)$ показан на

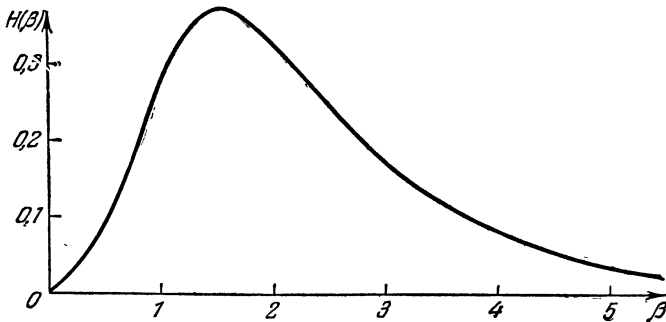


Рис. 34. Распределение Хольцмарка.

рис. 34. Максимуму функции $H(\beta)$ соответствует точка $\beta = 1,607$. В двух предельных случаях, больших и малых, значений β функция $H(\beta)$ может быть аппроксимирована рядами

$$H(\beta) \approx \begin{cases} 1,496\beta^{-\frac{5}{2}}(1 + 5,107\beta^{-\frac{3}{2}} + 14,93\beta^{-3} + \dots), & \beta \gg 1, \\ \frac{4}{3\pi}\beta^2(1 - 0,463\beta^2 + 0,1227\beta^4 + \dots), & \beta \ll 1. \end{cases} \quad (38.8)$$

Если в выражении для $H(\beta)$ переопределить поле \mathcal{E}_0 , положив $\mathcal{E}_0 = ZeR_0^{-2}$, где $R_0 = \left(\frac{3}{4\pi N}\right)^{\frac{1}{3}}$, то вместо (38.8) получим $H(\beta) \approx \approx 1,5\beta^{-\frac{5}{2}}$, что совпадает с бинарным распределением (36.36). Отметим, что с практической точки зрения отличие в обоих опреде-

Таблица 83

Распределение Хольцмарка

β	$H(\beta)$	β	$H(\beta)$	β	$H(\beta)$
0,0	0,000000	2,2	0,30951	5,8	0,02683
0,1	0,004225	2,4	0,27485	6,0	0,02417
0,2	0,016666	2,6	0,238	6,2	0,02188
0,3	0,036643	2,8	0,206	6,4	0,01988
0,4	0,063084	3,0	0,176	6,6	0,01814
0,5	0,094601	3,2	0,150	6,8	0,01660
0,6	0,129598	3,4	0,128	7,0	0,01525
0,7	0,166380	3,6	—	7,2	0,01405
0,8	0,203270	3,8	—	7,4	0,01297
0,9	0,238704	4,0	—	7,6	0,01201
1,0	0,271322	4,2	—	7,8	0,01115
1,1	0,30003	4,4	0,06734	8,0	0,01038
1,2	0,32402	4,6	0,05732	9,0	0,00745
1,3	0,34281	4,8	0,04944	10,0	0,00556
1,4	0,35620	5,0	0,04310	15,0	0,00188
1,6	0,36726	5,2	0,03790	20,0	0,00089
1,8	0,36004	5,4	0,03357	30,0	0,00031
2,0	0,33918	5,6	0,02993		

лениях \mathcal{E}_0 несущественно. Согласно (37.8) в крыле линии

$$V I(\omega) \sim (\omega - \omega_0)^{-\frac{5}{2}}:$$

$$I(\omega) \sim (\omega - \omega_0)^{-\frac{5}{2}} 1,5 \sum_{\alpha, \beta} I_{\alpha\beta} (B_{\alpha\beta})^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}_0^{\frac{3}{2}} \quad (38.10)$$

в полном согласии с бинарным распределением (36.38). Это связано с тем, что наиболее сильные поля создаются в основном ближайшим ионом. Надо отметить, что вообще функция распределения бинарного приближения довольно близка к $H(\beta)$ всюду, за исключением области малых значений β . Слабые поля, очевидно, создаются большой совокупностью сравнительно удаленных ионов. Формулу (38.10) удобно переписать в виде

$$I(\omega) \sim I_0 1,5 (\omega - \omega_0)^{-\frac{5}{2}} (B \mathcal{E}_0)^{\frac{3}{2}}, \quad I_0 = \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta}, \quad (38.11)$$

где в соответствии с (38.1)

$$B^{\frac{3}{2}} = I_0^{-1} \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} \left(\frac{e}{\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} [z_{\alpha\alpha} - z_{\beta\beta}]^{\frac{3}{2}}, \quad (38.12)$$

z — координата атомного электрона. Сравнение с результатами точных численных расчетов показывает, что для водородоподобного иона с зарядом ядра $Z_i e$ сумму по α, β можно аппроксимировать

выражением

$$\left(\frac{e}{\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{8} (n^2 - n'^2)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\hbar^2}{Z_i m e^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

(n, n' — главные квантовые числа начального и конечного уровней¹⁾).
Поэтому

$$B \approx \left(\frac{3}{8}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar}{Z_i m e} (n^2 - n'^2). \quad (38.13)$$

Аналогичным образом для контура линии (38.4) также можно воспользоваться приближенным выражением

$$I(\omega) = \frac{I_0}{B \mathcal{E}_0} T_H \left(\frac{\omega - \omega_0}{B \mathcal{E}_0}\right). \quad (38.14)$$

Зависимость $T_H(\beta)$ от β определяется следующим образом:

$\beta=0$	0,5	1	2	3	5	7	10	15	20
$T_H(\beta)=0.1$	0,1	0,098	0,086	0,070	0,039	0,02	0,0072	0,0023	0,00099

При больших значениях β $T_H(\beta) \rightarrow 1,5\beta^{-\frac{5}{2}}$. Поскольку контур линии (38.4), а также (38.13) симметричен относительно ω_0 , хольцмарковская ширина линии $\Delta\omega_H$ примерно равна $8B\mathcal{E}_0$. Используя (38.13), получим для линий водородного спектра

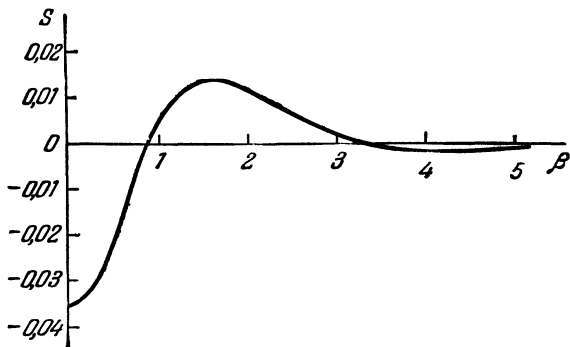
$$\Delta\omega_H \approx 12,5 (n^2 - n'^2) N^{\frac{2}{3}}. \quad (38.15)$$

Формула (38.14) достаточно хорошо описывает контур линии (особенно при больших значениях n) всюду, за исключением центральной области. Однако распределение интенсивности в этой области в значительной мере определяется доплер-эффектом, а также взаимодействием с электронами (это будет показано ниже). Оценки показывают, что приближение (38.13), (38.14) приводит к ошибкам в результирующем контуре линии, не превышающим 10%.

2. Поправка на тепловое движение и взаимодействие ионов. Можно указать две причины, ограничивающие область применимости теории Хольцмарка как со стороны больших значений T и малых значений N , так и со стороны малых T и больших N . Этими причинами являются неучет теплового движения ионов, заложенный в самом подходе к проблеме уширения в статистической теории, и неучет взаимной корреляции положений ионов. Остановимся сначала на первой причине. Проведенные выше оценки величин \hbar и Ω показывают, что пренебрежение тепловым движением ионов, вообще говоря, нельзя считать обоснованным. Особенно это относится к тем случаям, когда концентрация ионов мала, а температура плазмы

¹⁾ См. H. Griem, *Astrophys. J.* **132**, 883, 1960. Из этой же работы заимствована формула (38.14).

высока. Общая задача вычисления контура водородных линий, уширенных вследствие возмущения атома большим числом хаотически и независимо движущихся ионов, была рассмотрена В. И. Коганом¹⁾. В рамках адиабатического приближения В. И. Коган получил общее выражение для распределения интенсивности в штарковской компоненте, не связанное с каким-либо конкретным приближением (статистическим или ударным), и исследовал различные предельные случаи.

Рис. 35. Функция $S(\beta)$.

При $h = \infty$ это выражение переходит в хольцмарковское распределение. При конечных значениях h

$$I_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\Delta\omega_0} \left\{ \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_0} \right) + \pi^2 h^{-\frac{2}{3}} S \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_0} \right) \right\}, \quad \Delta\omega_0 = B_{\alpha\beta} \mathcal{E}_0. \quad (38.16)$$

Второй член в (38.16) представляет собой поправку на тепловое движение ионов. Формула (38.16) справедлива при условии, что этот поправочный член мал по сравнению с хольцмарковским. Это условие, очевидно, выполняется при достаточно больших значениях h и, кроме того, как это следует из приводимых ниже выражений для функции S , при любых h , в частности и при $h \ll 1$, если $(\omega - \omega_0)$ достаточно велико. Функция S определяется таблицей 84 (рис. 35).

Для $\beta \gg 1$ и $\beta \ll 1$ имеют место разложения

$$\left. \begin{aligned} S(\beta) &\approx -\frac{5}{256\pi} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{15}{4} \right)^{\frac{5}{3}} \beta^{-\frac{7}{2}}, & \beta \gg 1, \\ S(\beta) &\approx \frac{2}{135\pi^2} \left(\frac{15}{4} \right)^{\frac{5}{3}} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \left\{ -1 + \frac{25}{7} \cdot \frac{2^{\frac{1}{6}}}{\sqrt{2\pi}} \Gamma\left(\frac{5}{6}\right) \beta^2 \right\}, & \beta \ll 1. \end{aligned} \right\} (38.17)$$

¹⁾ См. В. И. Коган, Сборник «Физика плазмы и проблема управляемых термоядерных реакций», т. 4, Изд. АН СССР, 1958, стр. 258.

Таблица 84

Функция $S(\beta)$

β	$S(\beta) \cdot 10^2$	β	$S(\beta) \cdot 10^2$	β	$S(\beta) \cdot 10^4$	β	$S(\beta) \cdot 10^4$
0,0	— 3,66	0,8	— 0,589	2,0	134	3,8	— 1,60
0,1	— 3,45	1,0	+ 0,376	2,4	80,8	4,2	— 3,95
0,2	— 3,29	1,2	1,09	2,8	37,9	4,6	— 4,23
0,4	— 2,66	1,4	1,50	3,2	13,0	5,0	— 3,71
0,6	— 1,67	1,6	1,64	3,4	5,86		

При больших значениях β $S(\beta) \sim \beta^{-\frac{7}{2}}$, т. е. функция S убывает с возрастанием β значительно быстрее функции Хольцмарка. Согласно (38.16) поправка к хольцмарковскому контуру, обусловленная тепловым движением ионов, пропорциональна $h^{-\frac{2}{3}}$, т. е. $N^{-\frac{2}{3}}T$. С ростом T и уменьшением N распределение интенсивности в компоненте немного сужается.

Условие применимости теории Хольцмарка можно получить, полагая второй член в фигурных скобках (38.16) малым по сравнению с первым. Используя (38.8) и (38.17), нетрудно показать, что при $h \ll 1$, в полном соответствии с (36.47), статистическая теория применима к крылу линии $\omega - \omega_0 \gg \Omega$.

При больших, но конечных значениях h теорией Хольцмарка охватывается также не весь контур, а только его внешняя часть

$$\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_0} \gg \frac{vN^{-\frac{1}{3}}}{B_{\alpha 2}}. \quad (38.18)$$

Нетрудно видеть, однако, что этим условием исключается лишь малая область вблизи ω_0 , ширина которой для бальмеровских линий сравнима с доплеровской шириной. Поэтому уточненные критерии применимости статистической теории не сильно отличаются от тех, которые были получены в § 36.

Перейдем теперь к эффектам, связанным с взаимодействием самих возмущающих ионов. Для системы из p не взаимодействующих частиц вероятность конфигурации $R_1, R_1 + dR_1; R_2, R_2 + dR_2, \dots, R_p, R_p + dR_p$ пропорциональна элементу объема конфигурационного пространства $dR_1 \cdot dR_2 \dots dR_p$. Если же частицы взаимодействуют, то эта вероятность пропорциональна

$$e^{-V(R_1, R_2, \dots, R_p) \frac{1}{kT}} dR_1 dR_2 \dots dR_p,$$

где $V(R_1 \dots R_p)$ — энергия взаимодействия. Таким образом, пренебрегая взаимодействием, мы завышаем относительную вероятность

таких конфигураций, которым соответствуют большие положительные значения V , т. е. малые расстояния между ионами. В частности, теория Хольцмарка дает слишком высокие вероятности больших сдвигов частоты ν , т. е. больших значений \mathcal{E} , и заниженные вероятности малых ν . Наиболее простой путь введения соответствующих поправок к теории Хольцмарка состоит в учете дебай-хюккелевского экранирования. Поле иона, окруженного облаком других ионов и электронов плазмы, на расстояниях, больших по сравнению с радиусом Дебая,

$$R_D = \left[\frac{kT}{4\pi N e^2 (1 + Z^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (38.19)$$

вследствие экранировки стремится к нулю пропорционально $e^{-\frac{R}{R_D}}$. Вычисление функции $W(\mathcal{E})$ с учетом этого экранирования было проведено Эккером¹⁾. Отличие функции распределения Эккера $W_E(\mathcal{E})$ от хольцмарковской зависит от величины параметра

$$\delta = \frac{4\pi R_D^3}{3} N \sim T^{\frac{3}{2}} N^{-\frac{1}{2}}, \quad (38.20)$$

который представляет собой число ионов внутри дебаевской сферы. Очевидно, что при $R_D \rightarrow \infty$ функция $W_E(\mathcal{E})$ должна совпадать с $W_H(\mathcal{E})$. Различие между этими распределениями тем больше, чем меньше δ . Графики функции $W_E(\mathcal{E})$ для ряда значений δ приводятся на рис. 36. Как видно из этого рисунка и (38.20), условием применимости хольцмарковского распределения является неравенство

$$\delta = \frac{4\pi}{3} \left\{ \frac{kT}{4\pi e^2 (1 + Z^2)} \right\}^{\frac{3}{2}} N^{-\frac{1}{2}} \gg 1, \quad (38.21)$$

причем уже при $\delta = 10$ функции W_E и W_H отличаются довольно сильно. Подставляя в (38.20) $T = 10\,000^\circ\text{K}$, получаем для $N = 10^{16}$ $\delta \approx 40$; для $N = 10^{18}$ $\delta \approx 4$. Это показывает, что при больших значениях N необходимо использовать функцию распределения $W_E(\mathcal{E})$.

Особая ситуация возникает в тех случаях, когда рассматривается уширение линий водородоподобных ионов, например ионов He^+ , Li^{++} и т. д., и при вычислении $W(\mathcal{E})$ надо учитывать обратное действие излучающего иона на возмущающие (по этому поводу см. обзор Маргенау и Люиса).

3. Уширение электронами. Из оценок, основанных на результатах § 36, следует, что во всей интересующей нас области температур и концентраций уширение электронами имеет ударный характер

¹⁾ G. Ecker, Z. Phys. **148**, 593, 1957; см. также G. Ecker, K. G. Müller, Z. Phys. **153**, 317, 1958; O. Theimer, H. Hoffman, Astrophys. J. **127**, 477, 1958.

(все оценки опять проводятся для начальных линий серии Бальмера). Действительно, принимая электронную скорость равной $6 \cdot 10^7$ см/сек ($T \approx 10^4$ °K), получаем

$$h = 0,5 \cdot 10^{-23} N C_2^2, \quad \Omega = \frac{3,6 \cdot 10^{15}}{C_2} \frac{1}{\text{сек}}.$$

Отсюда следует, что даже для больших значений N (порядка 10^{18} см $^{-3}$) $h \ll 1$ и, кроме того, вся практически доступная наблюдению область частот лежит внутри интервала $\omega - \omega_0 < \Omega$.

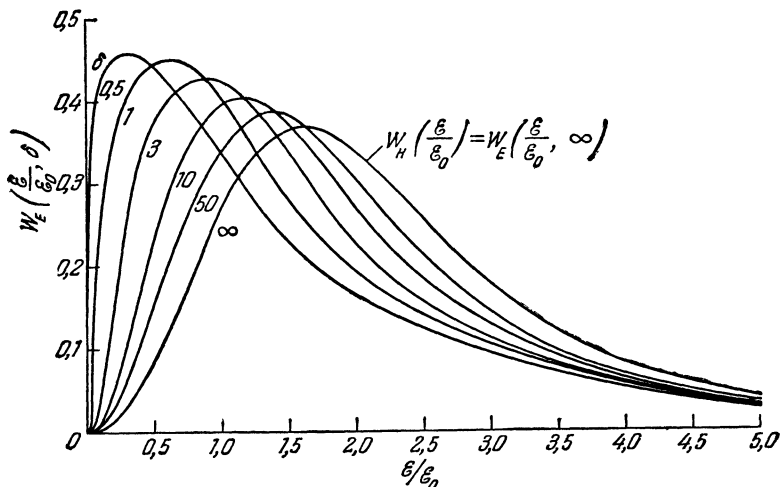


Рис. 36. Сравнение распределений Хольцмарка $W_H\left(\frac{\xi}{\xi_0}\right)$ и Эккера $W_E\left(\frac{\xi}{\xi_0}\right)$ для ряда значений δ .

Последовательная теория уширения линий водородного спектра электронами должна учитывать два момента: неадиабатичность возмущения и неприменимость бинарного приближения к возмущению, пропорциональному R^{-2} . Поскольку в данном случае расщепление уровней симметрично (линейный штарк-эффект), результаты очень сильно зависят от того, насколько корректно учитывается неадиабатичность возмущения. Это видно из следующего рассуждения. Если вести все рассмотрение в системе координат с осью z , направленной на возмущающий электрон, и пренебречь переходами между различными штарковскими подуровнями (это приближение мы будем называть адиабатическим приближением во вращающейся системе координат), то форма линии будет определяться наложением штарковских компонент, уширенных в соответствии с формулами (36.34), (36.35). Для плазмы существуют два характерных линейных размера, которые в принципе могли бы войти в качестве параметра обрезания

Q_m в эти формулы: среднее расстояние между частицами $\bar{R} \sim N^{-1/3}$ и дебаевский радиус R_D . Оставляя пока в стороне вопрос об обосновании того или иного выбора величины Q_m , приравняем Q_m меньшему из этих двух значений, т. е. положим $Q_m = N^{-1/3}$. Это дает

$$\begin{aligned} \gamma &\sim 2\pi^3 C_2^2 v^{-1} N \left[0,92 + \ln \frac{vN^{-\frac{1}{3}}}{\pi C_2} \right], \\ \Delta &\sim 2\pi^3 C_2^2 v^{-1} N \frac{vN^{-\frac{1}{3}}}{\pi C_2} = 2\pi^2 C_2 N^{\frac{2}{3}}. \end{aligned} \quad (38.22)$$

Поскольку для электронов $h = N \left(\pi \frac{C_2}{v} \right)^3 \ll 1$, т. е. $C_2 N^{1/3} \ll v$, ширина отдельной штарковской компоненты много меньше ее сдвига и поэтому эффективная ширина всей линии определяется сдвигом компонент, т. е. значительно превышает значение γ из (38.22).

Если же рассматривать столкновения атома с электронами в некоторой неподвижной в пространстве системе координат и снова воспользоваться адиабатическим приближением, то можно получить совершенно другие результаты. После усреднения по всем столкновениям (это усреднение включает усреднение по направлениям векторов Q , v) для каждой из штарковских компонент $\gamma \sim 2\pi^3 C_2^2 v^{-1} N$ и $\Delta = 0$ (напомним, что знак сдвига зависит от направления поля). В этом случае ширина всей линии имеет тот же порядок величины, что и ширины отдельных штарковских компонент.

Совместное рассмотрение обоих эффектов (отступление от адиабатичности и неприменимость бинарного приближения) представляет собой весьма сложную задачу, не получившую до сих пор удовлетворительного разрешения. Поэтому ниже мы ограничимся бинарным приближением.

Ранее было показано, что в случае взаимодействия, пропорционального R^{-2} , основной вклад в уширение дают сравнительно слабые столкновения, т. е. столкновения с прицельными параметрами $Q > Q_0$. Таким столкновениям соответствуют большие значения угловых моментов l . Это позволяет использовать квазиклассическое приближение. Таким образом, мы приходим к следующей постановке задачи:

- 1) воздействие электронов на атом можно описывать введением зависящего от времени возмущения $V(t)$;
- 2) это возмущение неадиабатично;
- 3) электроны создают ударное уширение.

В такой постановке задача вычисления формы линий водородного спектра в плазме рассмотрена в работе Грима, Колба и Шена¹⁾.

¹⁾ Н. R. Griem, A. C. Kolb, K. Y. Shen, Phys. Rev. **116**, 4, 1959.

В этой работе проведены детальные вычисления контуров ряда лаймановских и бальмеровских линий, причем получено очень хорошее согласие с экспериментом. По этой причине ниже мы будем основываться на этой работе. Следуя Гриму, Колбу и Шену, сделаем некоторые дополнительные упрощающие предположения. Будем прежде всего считать, что возмущением одного из уровней можно пренебречь. Это позволяет воспользоваться общими формулами второго раздела § 37. При не очень больших скоростях электронов основную роль играют переходы между состояниями, относящимися к одному уровню, поэтому мы пренебрежем всеми остальными переходами. Это означает, что в уравнениях (37.17) можно положить $V_{\alpha'\gamma} = 0$ для $\gamma \neq \alpha''$.

В этом приближении операторы $\tilde{V} = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}$ (см. (37.20)) можно заменить на V . Следовательно,

$$a(\nu) = 1 + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \int_{-\infty}^{\infty} V_{\nu}(t') dt' + \\ + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} V_{\nu}(t') dt' \int_{-\infty}^{t'} V_{\nu}(t'') dt'' + \dots \quad (38.23)$$

Выберем некоторую неподвижную в пространстве систему координат и обозначим через ρ , ν радиус-вектор и скорость возмущающего электрона в момент наибольшего сближения. Если ограничиться дипольным приближением, то столкновению с параметрами ρ , ν соответствует возмущение

$$V_{\rho\nu}(t) = e^2 r_a \frac{\rho + \nu t}{[Q^2 + \nu^2 t^2]^{\frac{3}{2}}}, \quad (38.24)$$

где r_a — радиус-вектор атомного электрона, причем предполагается, что отличны от нуля только матричные элементы $\langle \alpha | r_a | \gamma \rangle$ при $\gamma = \alpha'$. Поэтому

$$\langle \alpha | r_a r_a | \alpha' \rangle = \sum_{\alpha''} \langle \alpha | r_a | \alpha'' \rangle \langle \alpha'' | r_a | \alpha' \rangle. \quad (38.25)$$

Подставляя эти выражения в (38.23), получаем

$$a(\rho, \nu) - 1 = \left(-\frac{i}{\hbar}\right) e^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{r_a(\rho + \nu t)}{[Q^2 + \nu^2 t^2]^{\frac{3}{2}}} dt + \\ + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 e^4 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{r_a(\rho + \nu t)}{[Q^2 + \nu^2 t^2]^{\frac{3}{2}}} dt \int_{-\infty}^t \frac{r_a(\rho + \nu t')}{[Q^2 + \nu^2 t'^2]^{\frac{3}{2}}} dt'. \quad (38.26)$$

¹⁾ В общем случае $\langle \alpha | r r | \alpha' \rangle = \sum_{\gamma} \langle \alpha | r | \gamma \rangle \langle \gamma | r | \alpha' \rangle$, поэтому r_a не является радиус-вектором электрона r в обычном смысле.

Усреднение по параметрам столкновений в (37.23) подразумевает усреднение как по абсолютным величинам векторов ρ , ν , так и по их направлениям в пространстве. Нетрудно видеть, что при усреднении по различным направлениям ρ , ν первый член в правой части (38.26) обращается в нуль. Усреднение по направлениям ρ , ν величины

$$r_a(\rho + \nu t) r_a(\rho + \nu t') = \sum_{i,k} (r_a)_i (Q_i + \nu_i t) (r_a)_k (\nu_k + \nu_k t')$$

дает

$$\sum_i (r_a)_i^2 (Q_i^2 + \nu_i^2 t t') = \frac{1}{3} \sum_i (r_{ai})^2 (Q^2 + \nu^2 t t') = \frac{1}{3} r_a r_a (Q^2 + \nu^2 t t').$$

Следовательно, второй член в (38.25) приобретает вид

$$\begin{aligned} -\frac{e^4}{\hbar^2} \frac{1}{3} r_a r_a \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{[Q^2 + \nu^2 t^2]^{\frac{3}{2}}} \int_{-\infty}^t \frac{Q^2 + \nu^2 t t'}{[Q^2 + \nu^2 t'^2]^{\frac{3}{2}}} dt' = \\ = -\frac{e^4}{\hbar^2} \frac{1}{3} r_a r_a \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{\nu [Q^2 + \nu^2 t^2]} = -\frac{2}{3} \frac{e^4}{\hbar^2} r_a r_a \frac{1}{Q^2 \nu^2}. \end{aligned}$$

Таким образом, после усреднения (38.26) по всем направлениям векторов ρ , ν , получаем

$$a(Q, \nu) - 1 = -\frac{2}{3} \frac{e^4}{\hbar^2} r_a r_a \frac{1}{Q^2 \nu^2} + \dots \quad (38.27)$$

Число столкновений с параметрами Q , $Q + dQ$; ν , $\nu + d\nu$ равно $\nu N f(\nu) d\nu 2\pi Q \cdot dQ$, где $f(\nu)$ — нормированная на единицу функция распределения для ν . Поэтому если ограничиться в (38.27) одним только первым членом, то для оператора θ в (37.27) получим следующее выражение:

$$\theta = 2\pi N \int \nu f(\nu) d\nu \int_0^{p_m} Q \cdot dQ \left[\frac{2}{3} \frac{e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{Q^2 \nu^2} \right] r_a r_a. \quad (38.28)$$

Приближение (38.28), очевидно, законно только в том случае, когда основную роль в уширении играют столкновения с большими значениями Q , для которых (см. (38.27))

$$\frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{Q\nu} \langle r_a r_a \rangle^{\frac{1}{2}} \sim \frac{C_2}{Q\nu} \ll 1.$$

Это приближение соответствует замене в формуле (36.28) фактора $[1 - \cos \eta(Q)] = \left[1 - \cos \frac{\pi C_2}{\nu Q} \right]$ первым членом разложения по степеням $\pi C_2 \nu^{-1} Q^{-1}$, равным $\frac{1}{2} \left(\frac{\pi C_2}{\nu Q} \right)^2$. Ранее при анализе формул (36.28),

(36.29) уже отмечалось, что

$$\int_0^{\rho_0} \{1 - \cos \eta(\rho)\} 2\pi\rho \cdot d\rho \approx \pi\rho_0^2,$$

где ρ_0 — радиус Вейскопфа, причем этот интеграл мало чувствителен к изменению вида функции $\eta(\rho)$. Поэтому

$$\begin{aligned} \int_0^{\rho_m} \{1 - \cos \eta(\rho)\} 2\pi\rho \cdot d\rho &\approx \pi\rho_0^2 + \int_{\rho_0}^{\rho_m} \left[1 - \cos \frac{\pi C_2}{v\rho}\right] 2\pi\rho \cdot d\rho \approx \\ &\approx \pi\rho_0^2 + \int_{\rho_0}^{\rho_m} \left(\frac{\pi C_2}{v\rho}\right)^2 \pi\rho \cdot d\rho = \pi\rho_0^2 \left(1 + \ln \frac{\rho_m}{\rho_0}\right). \end{aligned}$$

Используя аналогичное приближение при вычислении оператора θ , получаем

$$\begin{aligned} \int_0^{\rho_m} 2\pi\rho \cdot d\rho [1 - a(\rho, v)] &= \int_0^{\rho_0} 2\pi\rho \cdot d\rho [1 - a(\rho, v)] + \\ &+ \int_{\rho_0}^{\rho_m} 2\pi\rho \cdot d\rho [1 - a(\rho, v)] \approx \pi\rho_0^2 + \frac{4\pi}{3} \frac{e^4}{\hbar^2} \mathbf{r}_a \mathbf{r}_a \frac{1}{v^2} \ln \frac{\rho_m}{\rho_0} \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \theta &= \pi N \int v f(v) dv \left[\rho_0^2 + \frac{4}{3} \frac{e^4}{\hbar^2} \frac{\mathbf{r}_a \mathbf{r}_a}{v^2} \ln \left(\frac{\rho_m}{\rho_0} \right) \right], \\ \rho_0 &= \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{e^2}{\hbar} \langle \mathbf{r}_a \mathbf{r}_a \rangle^{\frac{1}{2}} v^{-1}. \end{aligned} \quad (38.29)$$

В качестве $\langle \mathbf{r}_a \mathbf{r}_a \rangle$ можно взять среднее, для данного уровня, из величин $|\langle \alpha | \mathbf{r}_a \mathbf{r}_a | \alpha \rangle|$. Как будет показано ниже, основную роль в (38.29) играет второй член. Поэтому ρ_0^2 в (38.29) можно или совсем опустить, или заменить выражением $\frac{2}{3} \frac{e^4}{\hbar^2} v^{-2} \mathbf{r}_a \mathbf{r}_a$. При этом

$$\theta = \frac{2}{3} \pi N \frac{e^4}{\hbar^2} \mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_a \int \frac{1}{v} f(v) dv \left[1 + 2 \ln \frac{\rho_m}{\rho_0} \right]. \quad (38.30)$$

Предположим, что распределение электронов по скоростям является максвелловским

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

При $v \rightarrow 0$ $\rho_0 \propto \frac{1}{v} \rightarrow \infty$. Но все предыдущее рассмотрение основано на пренебрежении далекими столкновениями, для которых $\rho > \rho_m$.

Поэтому нижний предел интегрирования по v надо положить равным $v_{\min} \neq 0$. Нетрудно видеть, что область малых значений v дает небольшой вклад в интеграл и, следовательно, этот интеграл слабо зависит от v_{\min} . Определим v_{\min} из условия $\varrho_0(v_{\min}) = \varrho_m$. Тогда, после интегрирования по частям, получим

$$\int_{v_{\min}}^{\infty} \frac{1}{v} \left[1 + 2 \ln \frac{\varrho_m}{\varrho_0} \right] f(v) dv = \\ = \left(\frac{2m}{\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \exp \left[-\frac{mv_{\min}^2}{2kT} \right] + 2 \int_{v_{\min}}^{\infty} \frac{1}{v} \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] dv \right\}. \quad (38.31)$$

Для значений N , T , представляющих наибольший интерес, $\frac{mv_{\min}^2}{2kT}$ мало (как правило, $< 0,1$). Поэтому первый член в (38.31) не сильно отличается от

$$\langle v^{-1} \rangle = \left(\frac{2m}{2kT} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{4}{\pi} \langle v^{-1} \rangle.$$

При вычислении второго члена можно воспользоваться простой аппроксимацией

$$\int_{v_{\min}}^{\infty} \frac{1}{v} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \approx -\frac{1}{2} \left(\ln \frac{mv_{\min}^2}{2kT} + 0,577 \right) = \\ = -\frac{1}{2} \left(2 \ln \frac{v_{\min}}{\langle v \rangle} + \ln \frac{\pi}{4} + 0,577 \right) = \ln \frac{\varrho_m}{\varrho_0 \langle \langle v \rangle \rangle} - 0,17.$$

В результате

$$\theta \approx \frac{16}{3} N \frac{e^4}{\hbar^2} \langle v \rangle^{-1} \left[\ln \frac{\varrho_m}{\varrho_0 \langle \langle v \rangle \rangle} + 0,33 \right] r_a r_a. \quad (38.32)$$

4. Упрощенная теория. Зная оператор θ , можно вычислить контур линии с помощью формулы (37.28). Поскольку такие вычисления весьма трудоемки и требуют применения численных методов, представляется целесообразным сначала рассмотреть несколько упрощенную задачу. Пренебрежем недиагональными матричными элементами θ (что, вообще говоря, неэквивалентно адиабатическому приближению). В этом случае согласно (37.30) $I(\omega)$ будет определяться наложением дисперсионных контуров $J_{\alpha\beta}(\omega)$, причем ширина $\gamma_{\alpha\beta}$ и сдвиг $\Delta_{\alpha\beta}$ каждого из этих контуров могут быть вычислены по формулам (37.31). Поскольку оператор θ действителен, сдвиг каждой из компонент $\Delta_{\alpha\beta}$ тождественно равен нулю.

Отсюда следует, что результирующий контур, полученный наложением штарковских компонент, близок к дисперсионному, с шириной

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{32}{3} N \frac{e^4}{\hbar^2} \langle r_a r_a \rangle \langle v \rangle^{-1} \left[0,33 + \ln \frac{\varrho_m}{\varrho_0 \langle v \rangle} \right] = \\ &= 16N \langle v \rangle \varrho_0^2 \langle v \rangle \left[0,33 + \ln \frac{\varrho_m}{\varrho_0 \langle v \rangle} \right], \quad (38.33) \end{aligned}$$

$$\varrho_0^2 \langle v \rangle = \frac{2}{3} \frac{e^4}{\hbar^2} \langle r_a r_a \rangle \langle v \rangle^{-2} \approx \frac{2}{3} \left(\frac{\pi m}{8kT} \right) \frac{e^4}{\hbar^2} n^2 (n-1)^2 \left(\frac{\hbar^2}{Z_i m e^2} \right)^2. \quad (38.34)$$

Здесь n — главное квантовое число, Z_i — заряд ядра водородоподобного иона. Если пренебречь отличием истинного контура (37.28) от дисперсионного, то ширину γ можно вычислить также с помощью общей формулы (37.37)

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{32}{3} N \frac{e^4}{\hbar^2} \langle v \rangle^{-1} \left[0,33 + \ln \frac{\varrho_m}{\varrho_0 \langle v \rangle} \right] \cdot \left(\sum_{\alpha\beta} W_\alpha |P_{\alpha\beta}|^2 \right)^{-1} \sum_{\alpha\beta\alpha'} W_\alpha P_{\alpha'\beta} P_{\beta\alpha} \times \\ &\quad \times \langle \alpha | r_a r_a | \alpha' \rangle. \quad (38.35) \end{aligned}$$

Вычисление суммы по $\alpha\beta\alpha'$ в (38.35) для ряда уровней атома водорода показывает, что в случае равной заселенности всех α -подуровней с достаточной степенью точности можно положить¹⁾

$$\left(\sum_{\alpha\beta} W_\alpha |P_{\alpha\beta}|^2 \right)^{-1} \sum_{\alpha\beta\alpha'} W_\alpha P_{\alpha'\beta} P_{\beta\alpha} \langle \alpha | r_a r_a | \alpha' \rangle \approx \frac{1}{3} n^5 \left(\frac{\hbar^2}{Z_i m e^2} \right)^2. \quad (38.36)$$

В приближении (38.36) величина $\varrho_0^2 \langle v \rangle$ в формуле (38.33) определяется выражением

$$\varrho_0^2 \approx \frac{2}{9Z_i^2} \left(\frac{\pi m}{8kT} \right) \frac{\hbar^2}{m^2} n^5. \quad (38.37)$$

Если, наконец, учесть возмущение электронами обоих уровней, начального и конечного, то в приближении, аналогичном (38.35), можно получить¹⁾

$$\varrho_0^2 \approx \frac{2}{9Z_i^2} \left(\frac{\pi m}{8kT} \right) \frac{\hbar^2}{m^2} (n^5 + n'^5), \quad (38.38)$$

где n, n' — главные квантовые числа.

Сравнение формул (38.33) и (36.34), (36.35), (38.22) показывает, что вычисление контура линии, основанное на адиабатическом приближении во вращающейся системе координат, приводит к сильно завышенным значениям ширины. Действительно, в этом приближении ширина линии в основном определяется сдвигом компонент, пропорциональным ϱ_m (см. (38.22) и последующее обсуждение). Согласно же (38.33) ширина линии зависит от ϱ_m лишь логарифмически.

¹⁾ См. Н. Griem, *Astrophys. J.* **132**, 883, 1960.

Как было показано ранее, относительный вклад в γ слабых ($Q_0 < Q < Q_m$) и сильных ($Q < Q_0$) столкновений определяется отношением второго и первого членов в квадратных скобках (38.33). Оценим величину этого отношения. Для этого необходимо задаться значением Q_m . Очевидно, что обоснование того или иного выбора Q_m нельзя дать в рамках теории, основанной на бинарном приближении. Из качественных соображений можно ожидать, что последовательное рассмотрение множественных столкновений приведет к одному из следующих

двух значений: $Q_m \sim N^{-1/3}$ или $Q_m \sim R_D = \left(\frac{kT}{4\pi e^2 N}\right)^{1/2}$. Однако для наиболее интересного с практической точки зрения интервала значений N ($10^{15} \div 10^{18}$) и T ($5 \cdot 10^3 \div 40 \cdot 10^3$ °K) различие между $N^{-1/3}$ и R_D настолько невелико ($5 \geq R_D N^{1/3} \geq 1$), что $\ln \frac{R_D}{Q_0} \approx \ln \frac{N^{-1/3}}{Q_0}$. Учитывая это обстоятельство, положим $Q_m = N^{-1/3}$. При таком определении Q_m из (38.37) получаем

$$\ln \frac{Q_m}{Q_0} \sim \ln \frac{N^{-\frac{1}{3}} \langle v \rangle}{\frac{s}{n^2}}.$$

Если n не очень велико (например, для начальных линий бальмеровской серии), то при $N \sim 10^{15} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $T > 5 \cdot 10^3$ °K $\ln \frac{Q_m}{Q_0} \gg 0,33$ и, следовательно, основную роль играет второй член в (38.33). Поэтому член 0,33 в квадратных скобках в (38.32) вообще можно было бы опустить.

5. Совместное действие электронов и ионов. В квазинейтральной плазме атом одновременно испытывает воздействие электронов и ионов. Электрическое поле \mathbf{E} , создаваемое ионами в точке нахождения атома, меняется очень медленно — настолько, что к ионам применима статистическая теория уширения. Поэтому результирующий контур спектральной линии можно получить, вычислив уширение электронами при фиксированном ионном поле $I_s(\omega)$ и усреднив результат по всем возможным значениям \mathbf{E} . При вычислении $I_s(\omega)$ удобно направить ось z по полю \mathbf{E} . В этом случае в формуле (37.28)

$$\begin{aligned} \omega_{\alpha\beta} &= \omega_0 - \frac{1}{\hbar} \langle \alpha' | \mathcal{E} P_z | \alpha' \rangle + \frac{1}{\hbar} \langle \beta | \mathcal{E} P_z | \beta \rangle = \\ &= \omega_0 + \frac{e}{\hbar} \mathcal{E} (z_{\alpha'\alpha'} - z_{\beta\beta}), \end{aligned} \quad (38.39)$$

причем через α, β обозначается совокупность параболических квантовых чисел nn_1n_2m . Подставляя в (37.28) формулу (38.32) для θ и предполагая, что все штарковские компоненты уровня a заселены одинаково, получаем для $I_s(\omega)$ и для суммарного уширения $I(\omega)$

следующие выражения:

$$I_{\alpha}(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \sum_{\alpha\beta\alpha'} P_{\alpha'\beta} P_{\alpha\beta} \langle \alpha | \frac{1}{i \left[\omega - \omega_0 - \frac{e}{\hbar} \mathcal{E} (z_{\alpha'\alpha'} - z_{\beta\beta}) \right] + \theta} | \alpha' \rangle, \quad (38.40)$$

$$I(\omega) = \int I_{\alpha}(\omega) \mathcal{W}(\mathcal{E}) d\mathcal{E}. \quad (38.41)$$

При вычислении $I_{\alpha}(\omega)$ проводится суммирование по всем возможным направлениям поляризации излучения. В данном случае это необходимо по той причине, что одно из направлений в пространстве направление z) выделено внешним полем \mathcal{E} .

В формуле (38.40)

$$\alpha \equiv n_1 n_2 m, \quad \alpha' \equiv n_1 n_2 m, \quad \beta = n^0 n_1^0 n_2^0 m^0.$$

Суммирование проводится по квантовым числам $n_1, n_2, m, n_1', n_2', n_1^0, n_2^0, m^0$, причем использовано то обстоятельство, что матрица оператора (38.28) диагональна по квантовым числам m . Вычисление контура линии по формулам (38.40), (38.41) требует трудоемких численных расчетов. Выясним поэтому, какой вид имеет контур линии $I(\omega)$, если для электронного уширения воспользоваться изложенной выше упрощенной теорией. В этом случае вместо (38.41) можно записать

$$I(\omega) = \frac{\gamma}{2\pi} \sum_{\alpha\beta} \frac{I_{\alpha\beta}}{B_{\alpha\beta}} \int \mathcal{W} \left(\frac{\omega' - \omega_0}{B_{\alpha\beta}} \right) \frac{d\omega'}{(\omega - \omega')^2 + \left(\frac{\gamma}{2} \right)^2} = \frac{\gamma}{2\pi} \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} \int \frac{\mathcal{W}(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{(\omega - \omega_0 - B_{\alpha\beta} \mathcal{E})^2 + \left(\frac{\gamma}{2} \right)^2} = \frac{\gamma}{2\pi} \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta}(\omega). \quad (38.42)$$

Найдем асимптотическое выражение для $I(\omega)$, справедливое в крыле линии. Поскольку линия симметрична, достаточно рассмотреть область частот $\omega - \omega_0 > 0$. При $\omega - \omega_0 \gg B_{\alpha\beta} \mathcal{E}_0$ и $B_{\alpha\beta} > 0$ основной вклад в интеграл $F_{\alpha\beta}(\omega)$ дают области $\mathcal{E} \sim \mathcal{E}_0$ и $\mathcal{E} \sim \frac{\omega - \omega_0}{B_{\alpha\beta}}$. При $\omega - \omega_0 \gg |B_{\alpha\beta} \mathcal{E}_0|$ и $B_{\alpha\beta} < 0$ существенный вклад в интеграл $F_{\alpha\beta}(\omega)$ дает только область $\mathcal{E} \sim \mathcal{E}_0$. Учитывая это обстоятельство, нетрудно получить

$$\left. \begin{aligned} B_{\alpha\beta} > 0 & \quad F_{\alpha\beta}(\omega) \approx (\omega - \omega_0)^2 + \frac{2\pi}{\gamma} \frac{1}{B_{\alpha\beta}} \mathcal{W} \left(\frac{\omega - \omega_0}{B_{\alpha\beta}} \right), \\ B_{\alpha\beta} \leq 0 & \quad F_{\alpha\beta}(\omega) \approx (\omega - \omega_0)^2. \end{aligned} \right\} \quad (38.43)$$

При $\mathcal{E} \gg \mathcal{E}_0$ функция $W(\mathcal{E})$ имеет вид $W(\mathcal{E}) \approx 1,5 \mathcal{E}_0^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{-\frac{5}{2}}$ (см. (38.8), (38.10)). Поэтому подстановка (38.43) в (38.42) дает

$$I(\omega) \approx (\omega - \omega_0)^{-\frac{5}{2}} \left\{ 1,5 \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} (B_{\alpha\beta} \mathcal{E}_0)^{\frac{3}{2}} + \sqrt{\omega - \omega_0} \frac{\gamma}{2\pi} \right\} \quad (B_{\alpha\beta} > 0). \quad (38.44)$$

В этой формуле предполагается, что $I(\omega)$ нормировано на единицу, т. е. что $\sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} = 1$. Если электронное уширение отсутствует ($\gamma = 0$), то (38.44) совпадает с (38.10). Таким образом, первый член в (38.44) соответствует уширению ионами, второй — уширению электронами. Оценив величину отношения $\frac{\gamma}{B\mathcal{E}_0}$ (с помощью формул (38.33), (38.38), (38.13)), нетрудно убедиться, что электроны дают существенный вклад в крыло линии, причем относительная роль этого вклада растет с увеличением главного квантового числа n ($B^{\frac{3}{2}} \propto n^3$, $\gamma \propto n^5$).

Если уширение ионами описывать простой приближенной формулой (38.14), а уширение электронами в том же приближении, что и в (38.42), то для нормированного на единицу распределения интенсивности легко получить

$$I(\omega) = \frac{1}{B\mathcal{E}_0} T\left(\frac{\omega - \omega_0}{B\mathcal{E}_0}; \frac{\gamma}{B\mathcal{E}_0}\right), \quad (38.45)$$

где функция $T(x, y)$ определяется выражением

$$T(x, y) = \frac{y}{2\pi} \int \frac{T_H(x') dx'}{(x - x')^2 + \left(\frac{y}{2}\right)^2}. \quad (38.46)$$

Т а б л и ц а 85

lg $T(x, y)$

y	x									
	0	0,5	1	2	3	5	7	10	15	20
0,0	1,004	1,000	2,992	2,936	2,846	2,591	2,292	3,860	3,370	4,996
0,5	2,963	2,958	2,943	2,912	2,828	2,579	3,313	3,975	3,455	3,159
1,0	2,912	2,911	2,905	2,862	2,794	2,588	2,356	3,050	3,580	3,252
1,5	2,874	2,872	2,864	2,826	2,768	2,592	2,385	2,092	3,666	3,354
2,0	2,837	2,834	2,826	2,794	2,742	2,588	2,402	2,123	3,729	3,434
3,0	2,768	2,766	2,759	2,733	2,692	2,570	2,415	2,175	3,822	3,550
4,0	2,706	2,704	2,699	2,678	2,645	2,545	2,417	2,208	3,888	3,633
5,0	2,651	2,649	2,646	2,628	2,600	2,518	2,410	2,228	3,938	3,698
7,0	2,556	2,554	2,552	2,540	2,520	2,461	2,382	2,242	2,001	3,786
10,0	2,440	2,439	2,438	2,430	2,417	2,379	2,324	2,228	2,043	3,864

Значения функции $\log T(x, y)$ приводятся в таблице 85¹⁾. При $y \rightarrow 0$ $T(x, y) \rightarrow T_H(x)$. При больших значениях x

$$T(x, y) \approx 1,5x^{-\frac{5}{2}} + \frac{y}{2\pi} x^{-2}.$$

С помощью формул (38.45), (38.33), (38.38), (38.13) и таблицы 85 легко построить контур линии для любого водородоподобного иона. Сравнение формулы (38.45) с результатами численных расчетов по формулам (38.40), (38.41) показывает, что эта формула обеспечивает необходимую для большинства приложений точность.

Формулой (38.45) можно воспользоваться и тогда, когда помимо уширения заряженными частицами имеется еще какое-либо уширение, приводящее к дисперсионному контуру с шириной γ' . В этом случае под γ надо понимать сумму электронной ширины $\gamma_{эл}$ и γ' .

6. Результаты численных расчетов. Выше уже отмечалось, что вычисление контура линии по формулам (38.40), (38.41) требует трудоемких численных расчетов. Такие вычисления были проведены Гримом, Колбом и Шеном для линий L_α , L_β , H_α , H_β , H_γ и H_δ для ряда значений N и T . В этих вычислениях опускался член πQ_0^2 , ответственный за сильные столкновения, распределение электронов по скоростям предполагалось максвелловским и параметр Q_m принимался равным дебаевскому радиусу. В качестве функции $W(\mathcal{E})$ использовалось распределение Эккера (см. раздел 2 этого параграфа). Результаты вычислений приводятся на рис. 37—54. На этих рисунках по оси абсцисс откладывается величина $\alpha = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda}$ в \AA .

По оси ординат отложена функция $S(\alpha) = \frac{2\pi c}{\lambda^2} \mathcal{E}_0 I \left(\frac{2\pi c}{\lambda^2} \mathcal{E}_0 \alpha \right)$, $I(\omega) d\omega = S(\alpha) d\alpha$, удовлетворяющая нормировке $\int S(\alpha) d\alpha = 1$. Минимальное значение N для каждой линии выбирается таким образом, чтобы штарковское уширение значительно превышало доплеровское.

Согласно Гриму, Колбу и Шену основными факторами, влияющими на точность результатов, являются замена оператора \tilde{V} на V при вычислении $a(\nu)$ (см. (38.23)) и пренебрежение членом Q_0^2 , ответственным за сильные столкновения. Остальные источники ошибок: квазиклассическое приближение, дипольное взаимодействие, пренебрежение неоднородностью поля, неучет возмущения нижнего уровня²⁾ и т. д. имеют меньшее значение. По оценкам авторов величина суммарной погрешности не превышает $(10 \div 20)\%$. Далекие крылья

¹⁾ Эта таблица заимствована из работы: H. Griem, *Astrophys. J.* 132, 883, 1960.

²⁾ При вычислении контура линии H_α вводилась поправка на возмущение уровня $n=2$.

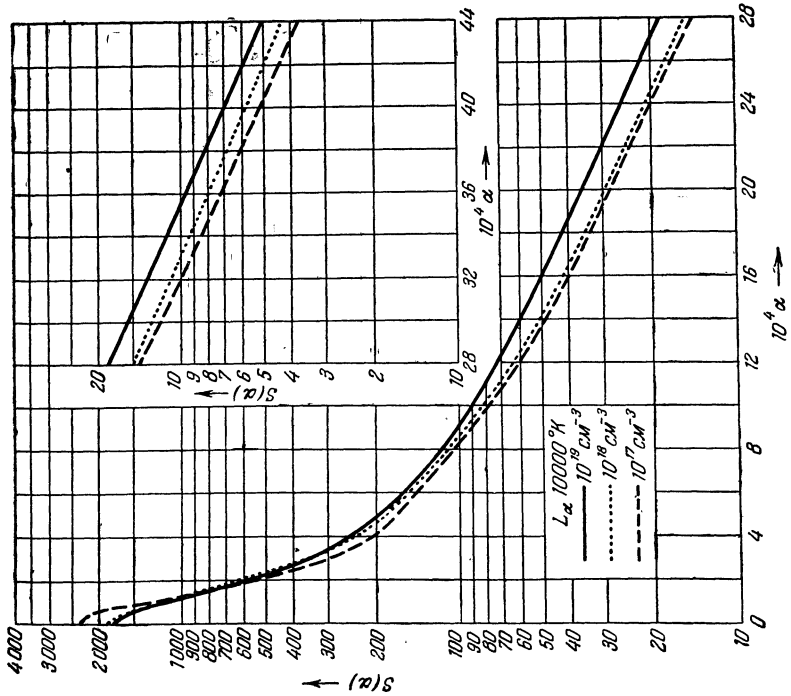


Рис. 37. Контур линии L_{α} .

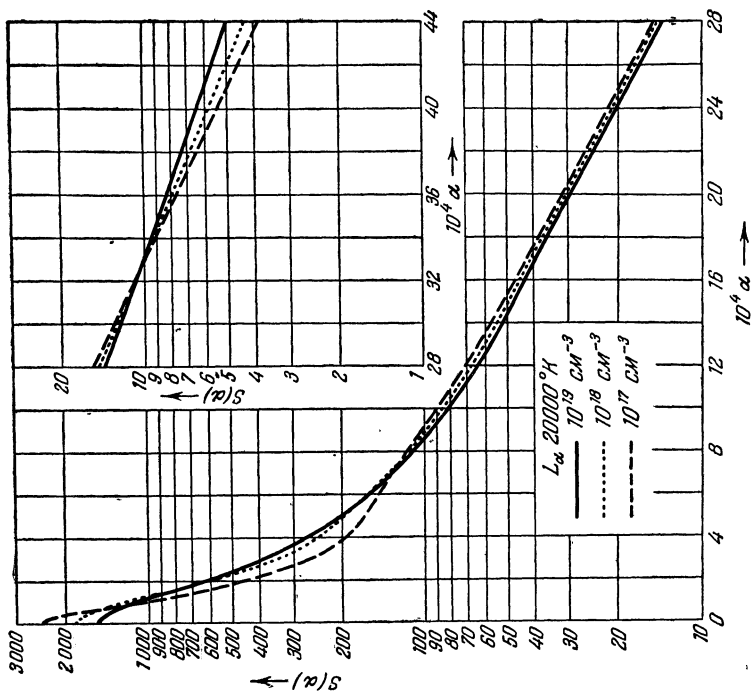
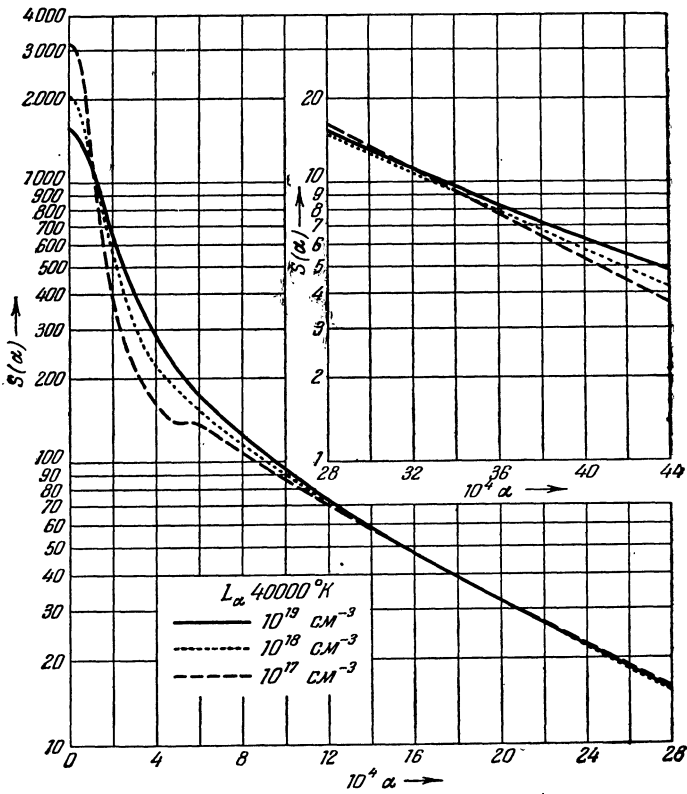


Рис. 38. Контур линии L_{α} .

Рис. 39. Контур линии L_{α} .

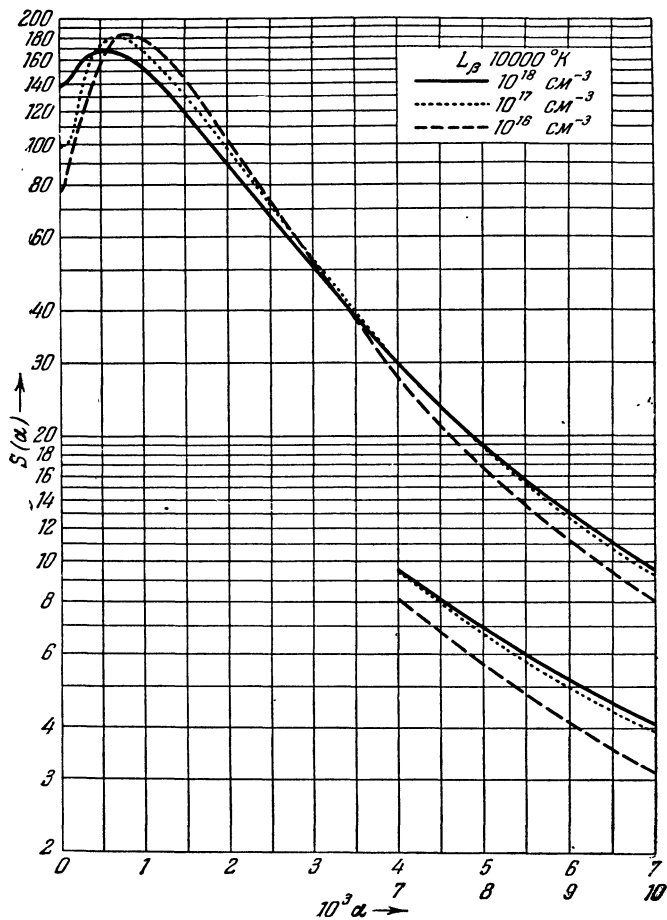
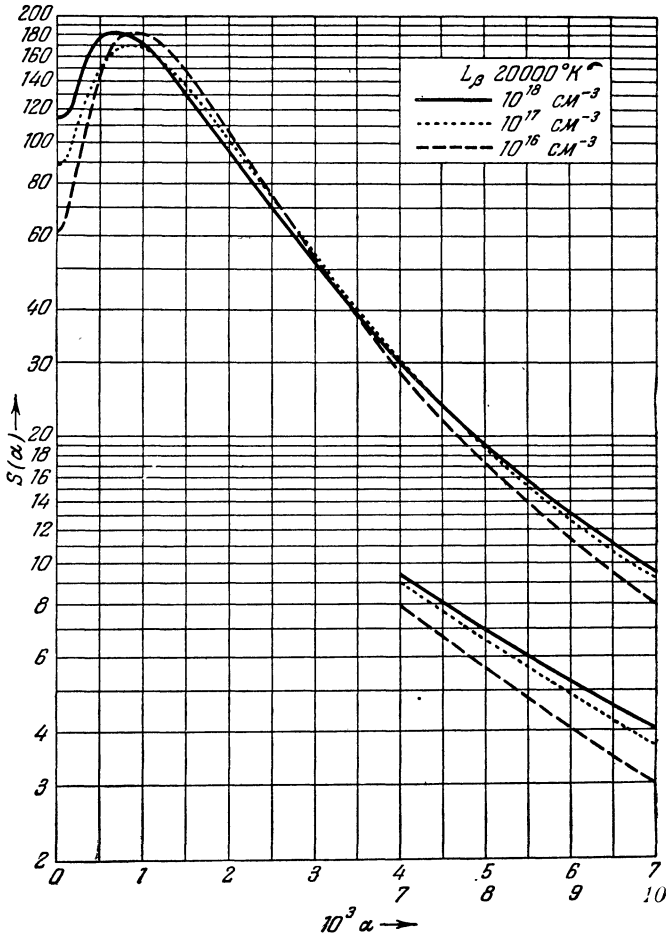
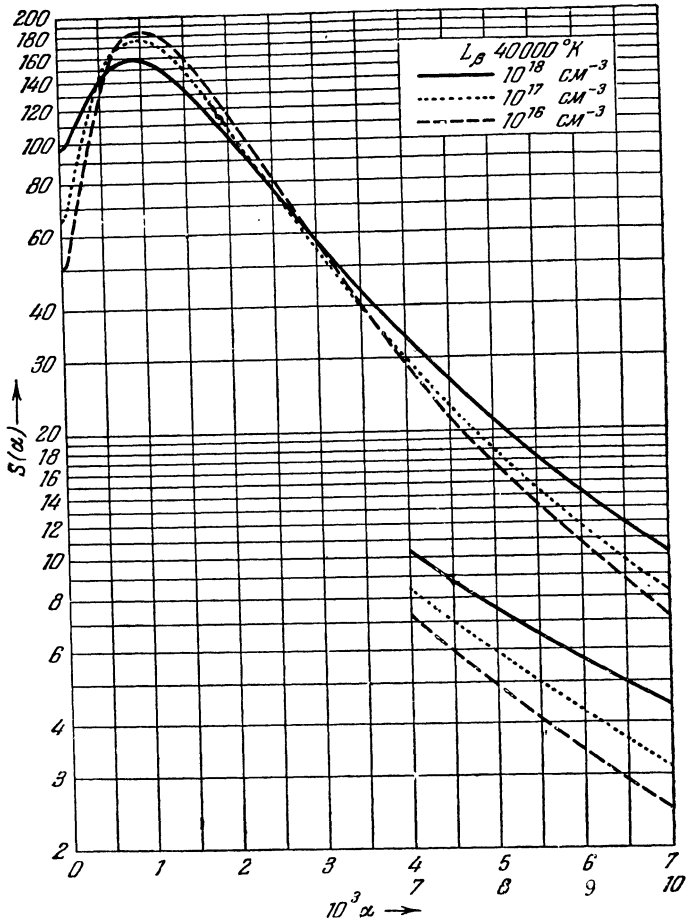


Рис. 40. Контур линии L_{β} .

Рис. 41. Контур линии L_β .

Рис. 42. Контур линии L_{β} .

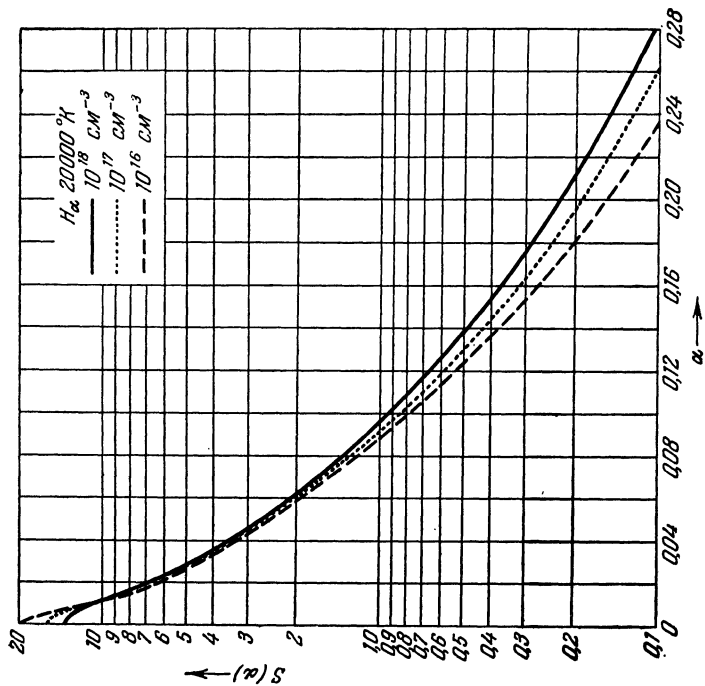


Рис. 44. Контур линии H_{α} .

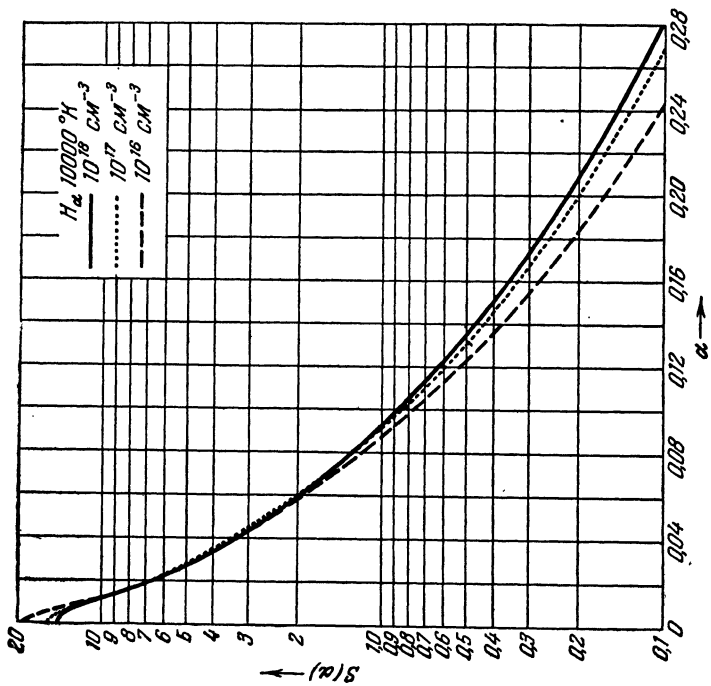


Рис. 43. Контур линии H_{α} .

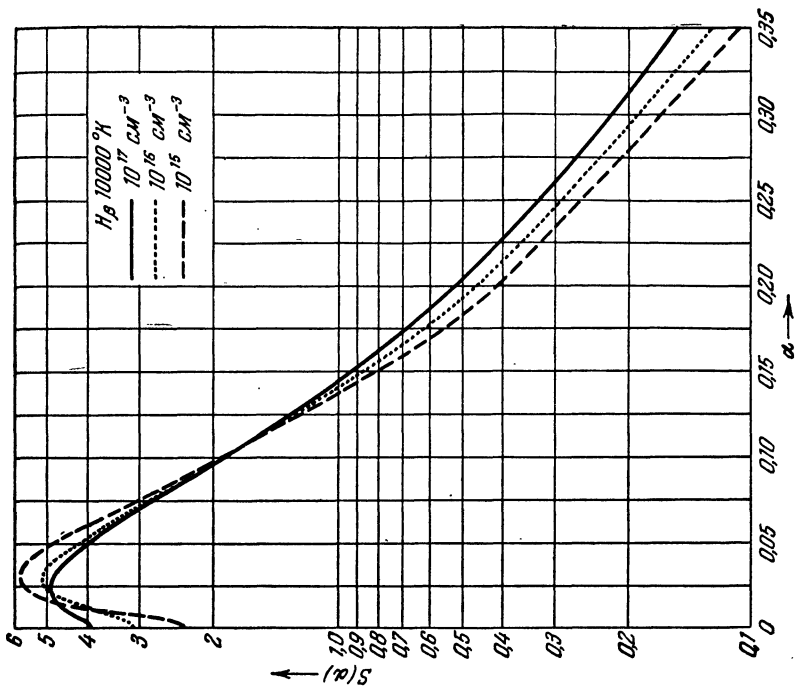


Рис. 46. Контур линии H_{β} .

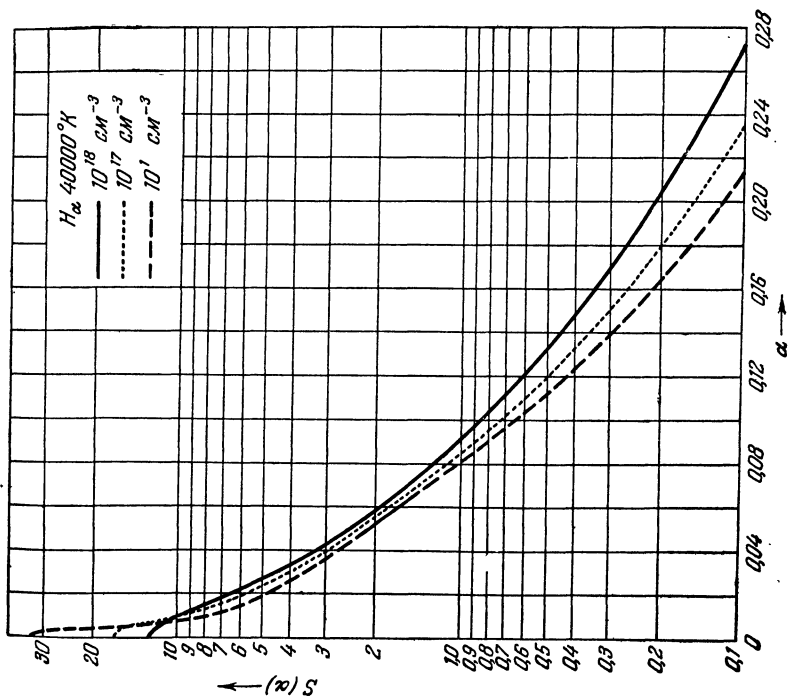


Рис. 45. Контур линии H_{α} .

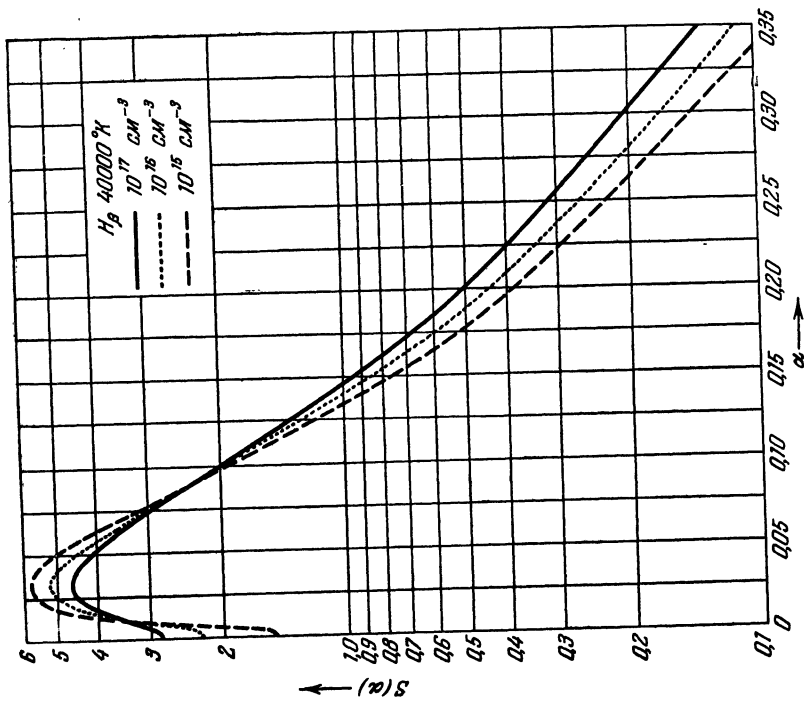


Рис. 48. Контур линии H_{β} .

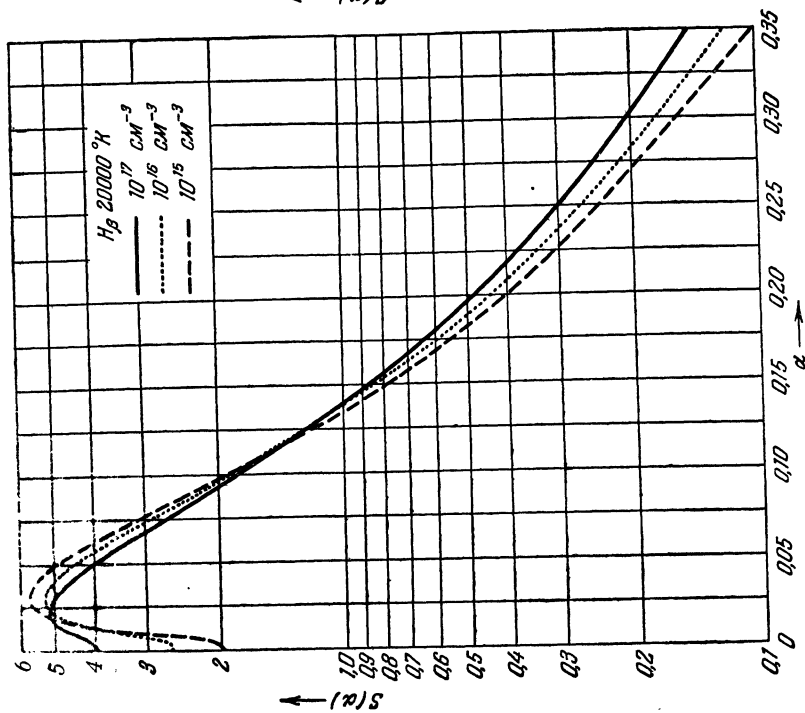


Рис. 47. Контур линии H_{β} .

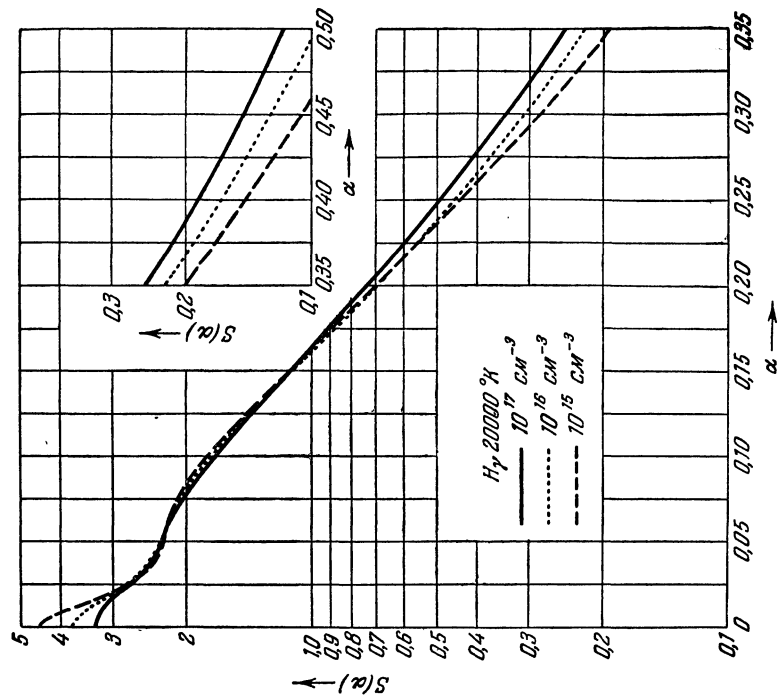


Рис. 50. Контур линии H_{γ} .

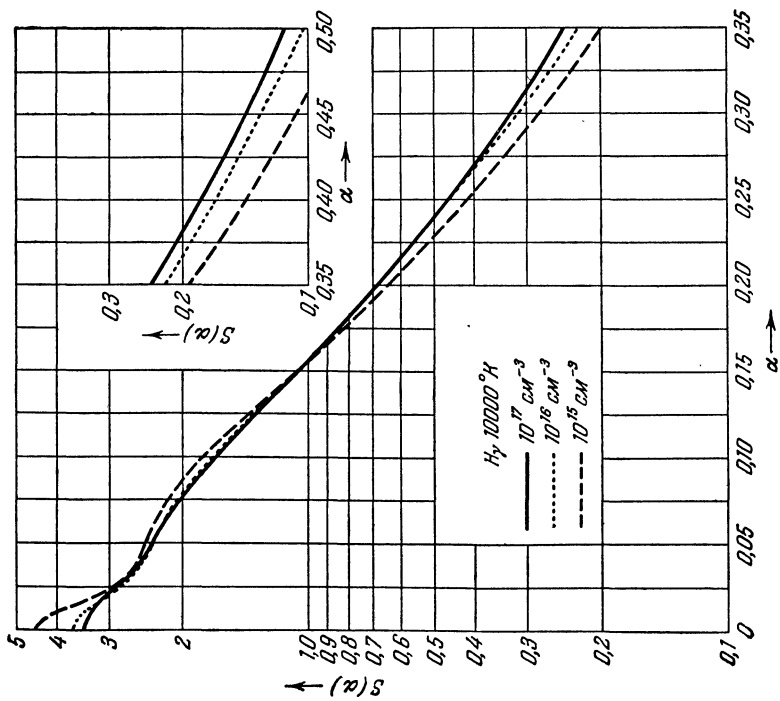


Рис. 49. Контур линии H_{γ} .

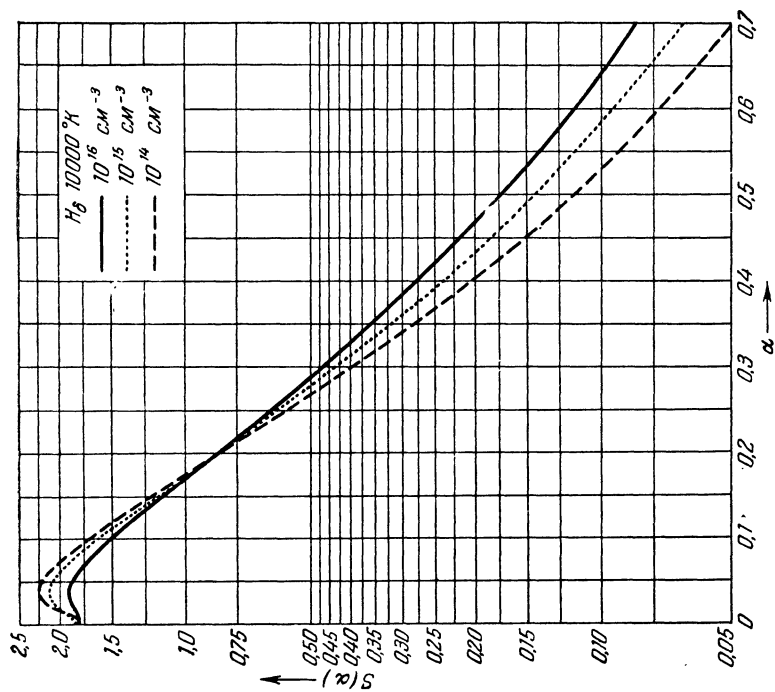


Рис. 52. Контур линии H_b .

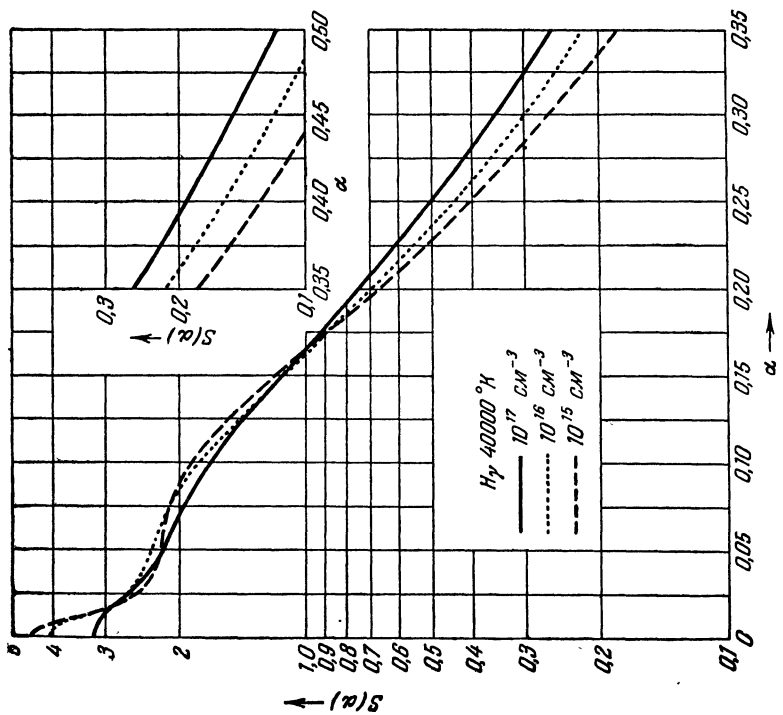


Рис. 51. Контур линии H_γ .

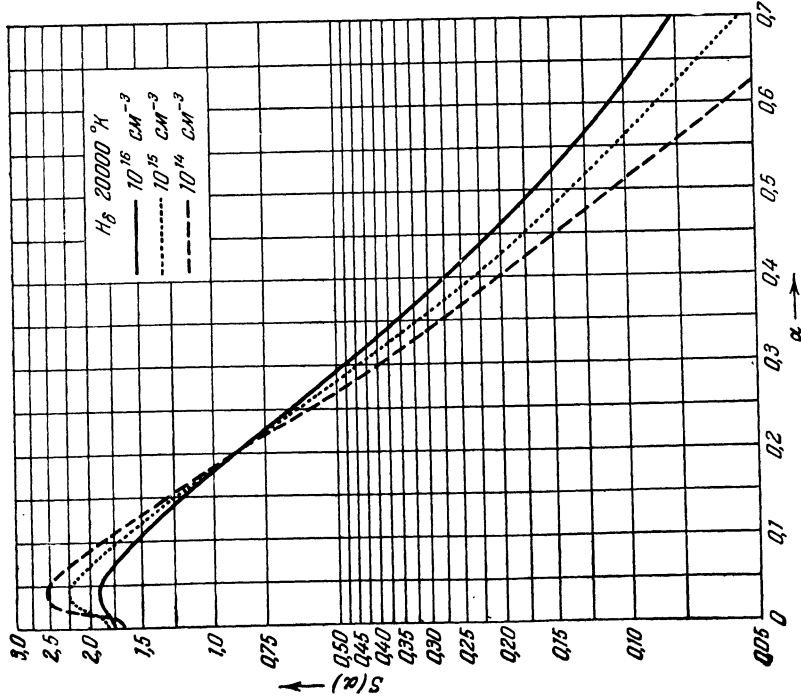


Рис. 53. Контур линии H_{δ} .

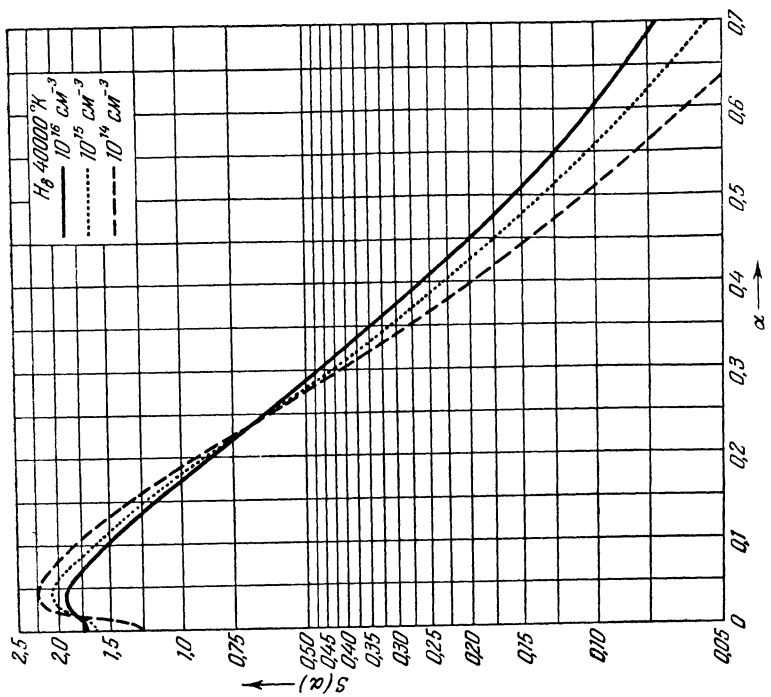


Рис. 54. Контур линии H_{δ} .

линии, не показанные на рис. 37—54, описываются асимптотической формулой

$$S(\alpha) = S_i(\alpha) + S_e(\alpha) = \frac{G}{\alpha^2} \left[1 + \sqrt{\alpha \mathcal{E}_0} R(N, T) \right], \quad (38.47)$$

где

$$G = 1,5 \left(\frac{\lambda^2}{2\pi c} \right)^2 \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} B_{\alpha\beta}^2 \quad (B_{\alpha\beta} > 0), \quad (38.48)$$

а значение фактора $R(N, T)$ приводится в таблице 86. Для ряда начальных линий серий Лаймана и Бальмера из (38.48) следует

$$G = \begin{matrix} L_\alpha & L_\beta & H_\alpha & H_\beta & H_\gamma & H_\delta \\ 3,4 \cdot 10^{-18} & 1,78 \cdot 10^{-17} & 1,3 \cdot 10^{-15} & 3,57 \cdot 10^{-15} & 6 \cdot 10^{-15} & 9,8 \cdot 10^{-15} \end{matrix}$$

Если $\Delta\lambda = \alpha \mathcal{E}_0$ измерять в \AA , то приводимые выше величины надо умножить на 10^{12} . В этом случае

$$G = \begin{matrix} L_\alpha & L_\beta & H_\alpha & H_\beta & H_\gamma & H_\delta \\ 3,4 \cdot 10^{-6} & 1,78 \cdot 10^{-5} & 1,3 \cdot 10^{-3} & 3,57 \cdot 10^{-3} & 6 \cdot 10^{-3} & 9,8 \cdot 10^{-3} \end{matrix}$$

Формула, аналогичная (38.47), следует и из приближенного выражения (38.44) для крыла линии. В эту формулу входит та же постоянная G , что и в (38.47), так как величина этой постоянной, очевидно, не зависит от того, каким образом вычисляется электронное уширение. Как уже отмечалось выше, сумму по α, β в (38.48) можно вычислить приближенно с помощью (38.13). Для фактора же $R(N, T)$, которым определяется относительный вклад электронов в крыло, в приближении (38.44) справедливо простое выражение

$$R(N, T) \approx \left(\frac{\lambda^2}{2\pi c} \right) \mathcal{E}_0^{-\frac{3}{2}} G^{-1} \frac{\nu}{2\pi}. \quad (38.49)$$

Легко проверить, что значения фактора $R(N, T)$, приводимые в таблицах, очень мало отличаются от тех, которые следуют из формулы (38.49). Так для линии H_β при $T = 10^4 \text{ }^\circ\text{K}$ с помощью (38.49) и (38.33), (38.38) получаем (принимая $q_m = R_D$)

$$R(N, T) = \begin{matrix} N = 10^{12} & 10^{14} & 10^{16} & 10^{18} & \text{см}^{-3}, \\ 0,78 & 0,55 & 0,32 & 0,09 \end{matrix}$$

Таблица 86 для выбранных значений N дает

$$R(N, T) = 0,81 \quad 0,56 \quad 0,31 \quad 0,07$$

Наибольшее расхождение имеет место при $N = 10^{18}$, что связано с пренебрежением членом πQ_0^2 в θ при численных расчетах. Напомним, что в формулах (38.49), (38.33) вклад сильных столкновений учитывается (хотя и весьма приближенно).

Таблица 86

Фактор $R(N, T)$ по Гриму, Колбу и Шену

$T, ^\circ\text{K}$	$0,5 \cdot 10^4$	10^4	$2 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$0,5 \cdot 10^4$	10^4	$2 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$
$N, \text{см}^{-3}$								
	H_α				H_β			
10^{10}	1,50	1,05	0,79	0,60	1,39	1,05	0,80	0,60
10^{11}	1,34	0,93	0,71	0,54	1,21	0,93	0,71	0,54
10^{12}	1,17	0,82	0,63	0,48	1,04	0,81	0,62	0,48
10^{13}	1,01	0,70	0,54	0,42	0,86	0,68	0,54	0,42
10^{14}	0,85	0,59	0,46	0,36	0,69	0,56	0,45	0,35
10^{15}	0,68	0,47	0,38	0,30	0,51	0,44	0,36	0,29
10^{16}	0,52	0,35	0,30	0,25	0,34	0,31	0,27	0,23
10^{17}	0,35	0,24	0,22	0,19	0,17	0,19	0,19	0,17
10^{18}	—	0,12	0,14	0,13	—	0,07	0,10	0,11
	H_γ				H_δ			
10^{10}	1,79	1,37	1,04	0,79	2,17	1,66	1,27	0,96
10^{11}	1,56	1,20	0,92	0,70	1,87	1,45	1,12	0,85
10^{12}	1,32	1,03	0,80	0,62	1,57	1,24	0,97	0,75
10^{13}	1,08	0,87	0,68	0,53	1,27	1,03	0,82	0,64
10^{14}	0,84	0,70	0,57	0,45	0,97	0,81	0,67	0,54
10^{15}	0,61	0,53	0,45	0,37	0,67	0,60	0,52	0,43
10^{16}	0,38	0,36	0,33	0,28	0,37	0,39	0,37	0,32
10^{17}	—	0,20	0,21	0,20	—	—	—	—
	L_α				L_β			
10^{10}	2,11	1,93	1,45	1,09	4,30	3,29	2,47	1,86
10^{12}	2,01	1,54	1,17	0,89	3,31	2,56	1,96	1,50
10^{14}	1,45	1,14	0,89	0,69	2,29	1,83	1,45	1,14
10^{16}	0,88	0,74	0,61	0,49	1,26	1,11	0,94	0,77
10^{17}	0,60	0,55	0,47	0,39	0,74	0,74	0,68	0,59
10^{18}	0,32	0,35	0,33	0,29	—	0,38	0,42	0,41

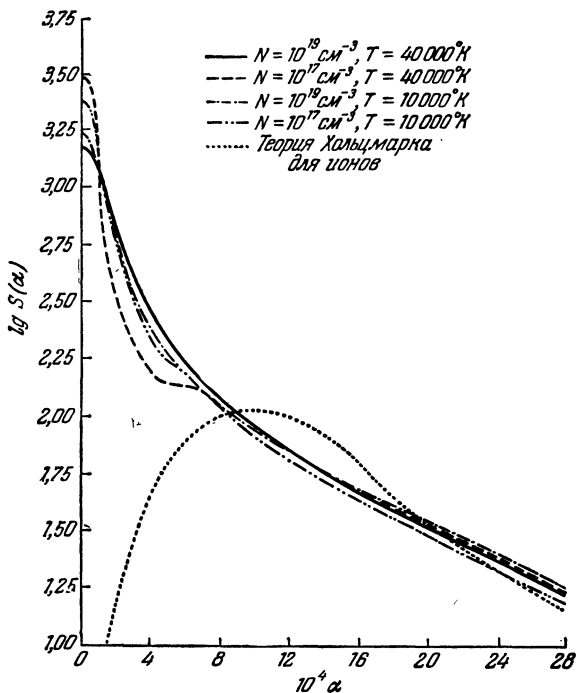


Рис. 55. Сопоставление различных приближений при расчете контура L_α . Совместное уширение электронами и ионами.

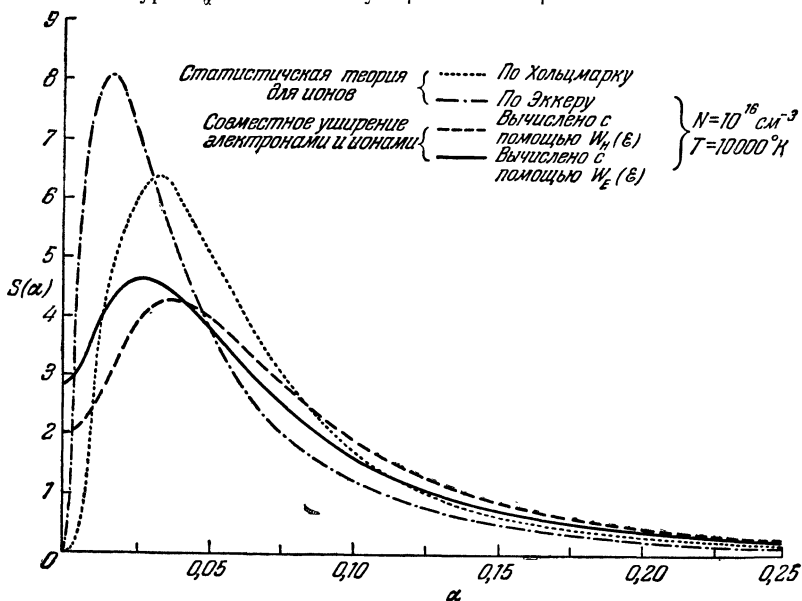


Рис. 56. Сопоставление различных приближений при расчете контура H_β .

Выше (см. формулу (38.44)) уже было показано, что уширение электронами весьма существенно сказывается на крыле линии. Электроны оказывают заметное влияние и на центральную часть контура линии. Особенно велико это влияние для линий, имеющих несмещенную штарковскую компоненту. В качестве примера на рис. 55¹⁾ приводятся контуры линии L_{α} , вычисленные с учетом

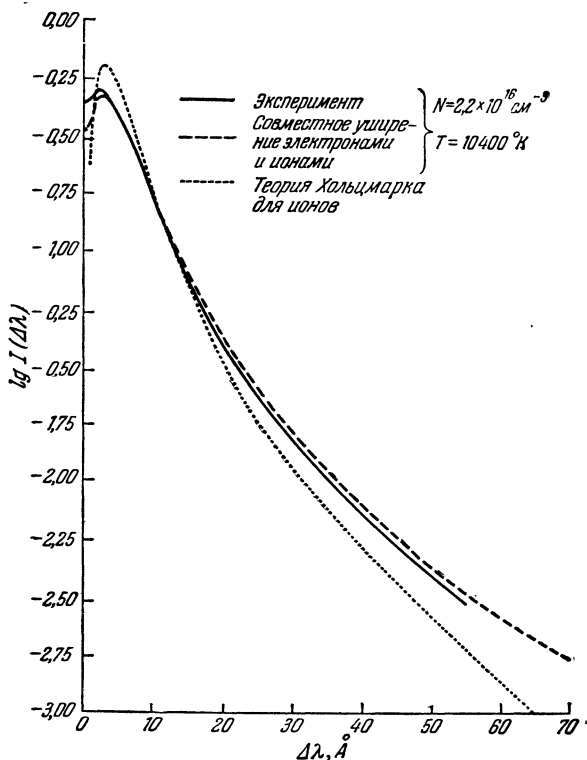


Рис. 57. Сравнение расчетного и экспериментального контуров линии H_{β} .

совместного уширяющего действия электронов и ионов, а также хольцмарковский контур, обязанный одним ионом. Для линий, не имеющих несмещенной штарковской компоненты, таких как H_{β} , H_{δ} , ..., роль электронов в образовании центральной части контура несколько меньше (рис. 56). Тем не менее и в этом случае контуры линий, полученных при учете уширения одними ионами и при учете совместного действия электронов и ионов, существенно различны. Если пренебречь уширяющим действием электронов, то

¹⁾ Рис. 55, 56 взяты из цитированной выше работы Грима, Колба и Шена.

значения концентрации заряженных частиц N , определенные по ширине и по крылу линии (совмещением рассчитанного контура с наблюдаемым), отличаются примерно в 2 раза. Если же вычисление контура проводится с учетом совместного действия электронов и ионов, то оба значения N практически совпадают. На рис. 57, 58 приводятся расчетные графики и наблюдаемые контуры линий H_α , H_β ¹⁾.

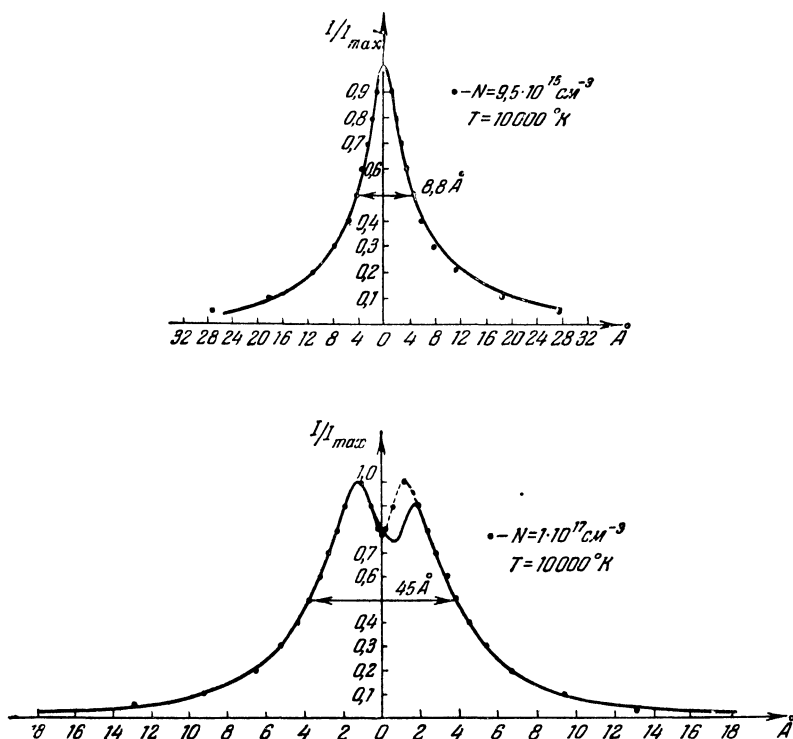


Рис. 58. Сравнение расчетного (.....) и экспериментального контуров линий H_α , H_β .

Как видно из этих рисунков, наблюдаемые и расчетные контуры очень близки. Всюду, за исключением небольшой области частот вблизи ω_0 , различия между расчетными и наблюдаемыми контурами лежат в пределах точности эксперимента. Что касается центральной части, то здесь расхождение вполне естественно, так как при вычислении контуров не принималось во внимание доплеровское уши-

¹⁾ На рис. 57 наблюдаемый контур взят из работы: P. Vogel, Z. Phys. 149, 62 (1957). На рис. 58 использованы данные В. Ф. Китаевой, Н. Н. Соболева, Докл. АН СССР 137, 92, 1961.

рение. Для линии H_3 , не имеющей центральной компоненты, доплеровское уширение приводит, очевидно, к увеличению интенсивности $I(\omega_0)$ в центре линии. Для линии H_α , наоборот, — значение $I(\omega_0)$ уменьшается. При увеличении T и уменьшении N роль доплеровского уширения возрастает. В частности, для N , значительно меньших тех минимальных, которые приводятся на рис. 37—54, центральная часть определяется в основном доплер-эффектом. Контур линии H_3 на рис. 58 немного асимметричен. Эта асимметрия может быть связана с квадратичным штарк-эффектом. Отношение поправок первого и второго приближений теории возмущений к энергии атома водорода имеет порядок величины

$$\frac{\Delta E^{(1)}}{\Delta E^{(2)}} \approx 24 \cdot \frac{1}{n^4} \frac{e}{\varepsilon a_0} \approx \frac{24}{n^4} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2.$$

Нетрудно видеть, что для начальных членов серии Бальмера эффекты, пропорциональные \mathcal{E}^2 , проявляются только при малых значениях R , порядка $a_0 n^2$, т. е. при $R \sim \varrho_0$. Легко также показать, что при этих же значениях R , т. е. при $R \sim a_0 n^2$, может оказаться существенной неоднородность поля. Для столкновений $\varrho > \varrho_0$ неоднородностью поля можно пренебречь.

§ 39. Уширение линий неводородоподобных спектров в плазме

1. Предварительные оценки. Спектральные линии неводородоподобных атомов в присутствии постоянного и однородного электрического поля испытывают смещение (а также расщепление), пропорциональное \mathcal{E}^2 , — квадратичный штарк-эффект. Предположим, что поле $\mathcal{E} = \frac{Q}{R^2}$, создаваемое зарядом Q , мало меняется на протяжении атома (это справедливо для достаточно больших значений R). Тогда в выражении (36.5) для сдвига частоты осциллятора $n = 4$ и $\kappa = C_4 R^{-4}$. Оценим величины параметров h_e (уширение электронами) и h_i (уширение ионами)

$$h_e = N \left(\frac{\pi C_4}{2 v_e} \right), \quad h_i = N \left(\frac{\pi C_4}{2 v_i} \right). \quad (39.1)$$

Константы квадратичного штарк-эффекта C_4 , как правило, имеют порядок величины $10^{-12} - 10^{-15} \text{ см}^4/\text{сек}$, хотя встречаются и значения $C_4 < 10^{-15}$ и $C_4 \sim 10^{-11} - 10^{-10} \text{ см}^4/\text{сек}$. Подставляя $C_4 = 10^{-12} \div 10^{-15} \text{ см}^4/\text{сек}$ в (39.1) и принимая $v_e = 5 \cdot 10^7 \text{ см}^4/\text{сек}$, $v_i = 2 \cdot 10^5 \text{ см}^4/\text{сек}$, получаем

$$h_e = 3 \cdot (10^{-19} \div 10^{-22}) N, \quad h_i = 0,75 (10^{-17} \div 10^{-20}) N.$$

При не очень больших значениях концентрации заряженных частиц $N < 10^{15}$ $h_e \ll 1$, $h_i \ll 1$ и, следовательно, и электроны и ионы создают ударное уширение.

Согласно (36.33) γ_4 , $\Delta_4 \propto v^{\frac{1}{2}}$. Таким образом, основную роль в уширении линии играют электроны. Взаимодействие с ионами лишь немного увеличивает ударную ширину и сдвиг линии — примерно на 15% — 20%, так как $\left(\frac{v_e}{v_i}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{M}{m}\right)^{\frac{1}{6}} \approx 5 \div 6$. Поскольку $\kappa \propto Q^2$, направление сдвига линии одинаково для ионов и электронов.

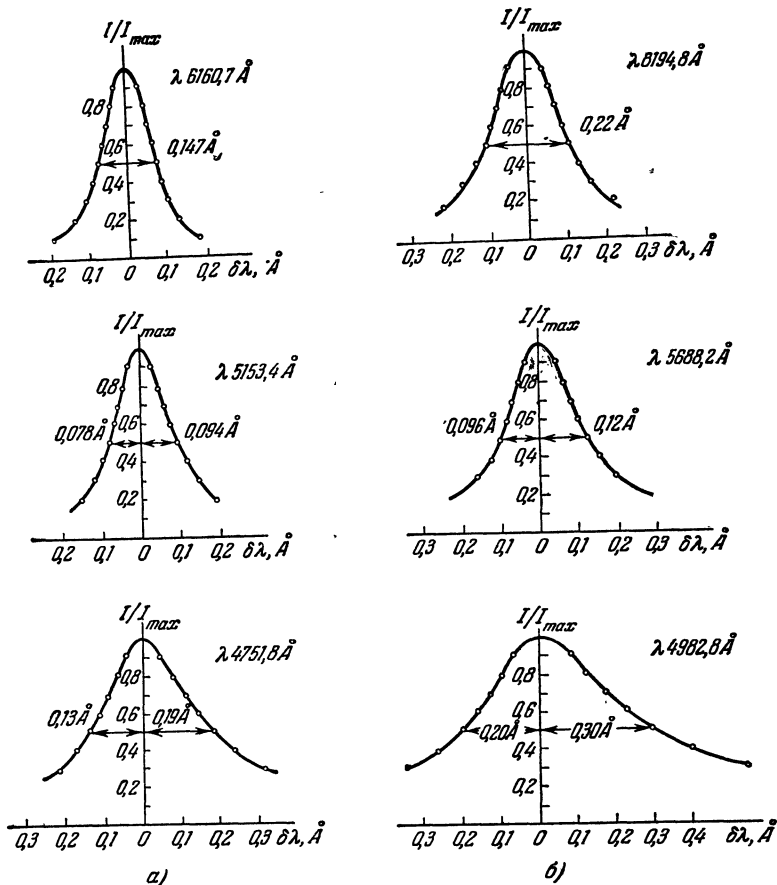


Рис. 59. Контуры спектральных линий резкой (а) и диффузной (б) серий Na.

Для линий с большими значениями константы квадратичного штарк-эффекта S_4 возможно появление статистического крыла, создаваемого ионами. Статистическое крыло располагается с одной сто-

роны от ядра линии, а именно с коротковолновой (если $C_4 > 0$) или длинноволновой (если $C_4 < 0$). Это крыло должно быть расположено в области $\omega - \omega_0 \gg \Omega = \frac{v_i^{1/3}}{C_4^{1/3}}$. Нетрудно видеть, что эта область

частот вполне доступна наблюдению. Например, для уширения линии Mg 5528 Å ($3^1P_1 - 4^1D_2$) ионами H^+ при $T = 5000^\circ K$

$$C_4 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^4/\text{сек}, \quad v_i = 10^6 \text{ см}/\text{сек} \text{ и } \Omega = 10^{12} \text{ сек}^{-1},$$

$$\Delta\lambda_{\text{гр}} = \frac{\lambda^2}{2\pi c} \Omega = 1,75 \text{ \AA}.$$

Асимметрия спектральных линий с большими значениями C_4 , обусловленная наличием статистического крыла, неоднократно наблюдалась. В качестве примера на рис. 59 приводятся контуры ряда линий резкой и диффузной серии Na в условиях дугового разряда $T = 5000^\circ K$, $N = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Этим линиям соответствуют следующие значения констант C_4 и параметров h_i , Ω :

λ , Å	4751,8	5153,4	6160,7	4982,8	5688,2	8194,8
C_4 , см ⁴ /сек	$38 \cdot 10^{-13}$	$12,5 \cdot 10^{-13}$	$36 \cdot 10^{-14}$	$41 \cdot 10^{-12}$	$8,2 \cdot 10^{-12}$	$11 \cdot 10^{-13}$
h_i	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	0,7	0,15	$12 \cdot 10^{-2}$
Ω , сек ⁻¹	$1,1 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	$2,4 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	$8,3 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{11}$
$\frac{\Omega}{\Delta\omega_D} = \frac{\Delta\lambda_{\text{гр}}}{\Delta\lambda_D}$	1	1,5	2,75	0,47	0,9	2,6

Как видно из рис. 59, асимметрия контура максимальна для линии 4982,8 Å, которой соответствуют наибольшие значения константы C_4 и параметра h_i . Контур линии 6160,7 Å ($C_4 = 36 \cdot 10^{-14}$, $h_i \sim 0,006$) симметричен.

При больших значениях C_4 и N может реализоваться условие $h_i \gtrsim 1$. Это условие означает, что ионы создают статистическое уширение, причем это уширение обязано совместному воздействию на атом большого числа ионов. В полной аналогии с (38.4), (38.5) это уширение определяется функцией распределения $W(\mathcal{E})$. Положим

$$\omega - \omega_0 = \frac{C_4}{R^2} = B' \mathcal{E}^2, \quad (39.2)$$

$$B' = \frac{1}{Z^2 e^2} C_4. \quad (39.3)$$

Тогда

$$I_{\alpha\beta}(\omega) d\omega = I_{\alpha\beta} W(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{I_{\alpha\beta}}{2 \sqrt{B'_{\alpha\beta}(\omega - \omega_0)}} W\left(\sqrt{\frac{\omega - \omega_0}{B'_{\alpha\beta}}}\right) d\omega, \quad (39.4)$$

$$I(\omega) d\omega = \sum_{\alpha\beta} \frac{I_{\alpha\beta}}{2 \sqrt{B'_{\alpha\beta}(\omega - \omega_0)}} W\left(\sqrt{\frac{\omega - \omega_0}{B'_{\alpha\beta}}}\right) d\omega. \quad (39.5)$$

Ширина линии, уширенной в соответствии с (39.5), примерно равна

$$\Delta\omega = C_4(2,6)^2 N^{\frac{4}{3}}. \quad (39.6)$$

При больших значениях $\omega - \omega_0$ из (39.5) и (38.8) следует

$$I(\omega) = \frac{1,5(2,6)^{\frac{2}{3}}}{2} N(\omega - \omega_0)^{-\frac{7}{4}} \sum_{\alpha^3} I_{\alpha^3} (C_4)_{\alpha^3}^{\frac{4}{3}}, \quad (39.7)$$

т. е. формула (36.38) бинарного приближения. Сравним величины $\gamma_{эл}$ и $\Delta\omega$ из (39.6)

$$\frac{\Delta\omega}{\gamma_{эл}} \approx \frac{(2,6)^2 C_4 N^{\frac{4}{3}}}{11,4 C_4^{\frac{2}{3}} v_e^{\frac{1}{3}} N} = 0,58 C_4^{\frac{1}{3}} v_e^{-\frac{1}{3}} N^{\frac{1}{3}} \approx 0,58 h_e^{\frac{1}{3}}. \quad (39.8)$$

Следовательно, до тех пор пока $h_e \ll 1$, $\gamma_{эл} > \Delta\omega$ и основную роль играет уширение электронами.

В рамках ударной теории Вейскопфа — Линдхольма при $n = 4$

$$\gamma = 11,4 C_4^{\frac{2}{3}} v_e^{\frac{1}{3}} N, \quad \Delta = 9,8 C_4^{\frac{2}{3}} v_e^{\frac{1}{3}} N, \quad \frac{\gamma}{\Delta} = 1,15. \quad (39.9)$$

Следовательно $\gamma, \Delta \propto C_4^{\frac{2}{3}} v_e^{\frac{1}{3}}$, причем отношение ширины к сдвигу постоянно и одинаково для всех линий. Вместе с тем выше было показано (см. (37.87)), что в самом общем случае при больших скоростях электронов должна иметь место зависимость $\gamma \propto v^{-1}$. Это показывает, что применимость формул (39.9) ограничена областью малых значений v . К такому же заключению можно прийти и на основании простых качественных соображений. Радиус Вейскопфа ρ_0

в случае уширения электронами имеет порядок величины $(C_4 v_e^{-1})^{\frac{1}{3}} \sim 3(10^{-8} \div 10^{-7})$ см. Нетрудно видеть, что длительность столкновения $\frac{\rho_0}{v_e}$ при больших значениях v_e сравнима с периодами движения атомных электронов $\frac{2\pi}{\omega_0}$, что делает необходимым учет неадиабатичности возмущения. Отметим, что хотя во многих случаях наблюдаемые значения γ, Δ , а также $\frac{\gamma}{\Delta}$ вполне удовлетворительно согласуются с (39.9), имеется ряд экспериментальных данных, находящихся в полном противоречии с (39.9). Так, детальное исследование уширения ряда линий Ar II в искровом разряде¹⁾ показало, что отношение

¹⁾ С. Л. Мандельштам, М. А. Мазинг, Изв. АН СССР, серия физич. 28, 1018, 1959. В условиях эксперимента уширение линии целиком определялось заряженными частицами, причем выполнялось условие $h_e \ll 1$, $h_i \ll 1$.

ширины к сдвигу не является постоянной для всех линий величиной и для многих линий не равно 1,15. Величина отношения $\frac{\gamma}{\Delta}$ для ряда исследованных линий оказалась порядка $2 \div 3$, а для некоторых и порядка $5 \div 10$. Кроме того, зависимость γ от константы C_4 оказалась значительно слабее, чем следует из закона $C_4^{\frac{2}{3}}$. Так, при изменении C_4 на 2 порядка ширина линии меняется не в 20 раз, а только в три раза.

2. Уширение электронами¹⁾. Общие квантовомеханические формулы § 37, описывающие уширение электронами, малопригодны при конкретных расчетах, так как в настоящее время не существует простых и достаточно эффективных методов вычисления эффективных сечений упругого и неупругого рассеяний электронов на атомах (см. главу XI). Поэтому все дальнейшее рассмотрение будет проводиться в рамках квазиклассической теории. Условие квазиклассичности (37. 81) в данном случае можно записать в виде $m\hbar^{-1}C_4k^2 \gg 1$, где m — масса электрона, $k = \frac{mv}{\hbar}$ — волновое число.

При k порядка $4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$, что соответствует электронной температуре $T_e = 5000^\circ \text{ К}$, получаем $1,4 \cdot 10^{15} C_4 \gg 1$. Следовательно, это условие выполняется для линий с константами $C_4 > 10^{-14} \text{ см}^4/\text{сек}$.

Так же как и при рассмотрении уширения водородных линий, ниже мы ограничимся дипольным приближением и предположим вначале, что возмущением одного из уровней можно пренебречь (при квадратичном штарк-эффекте это предположение в большинстве случаев выполняется).

В случае неводородоподобных атомов матричные элементы дипольного возмущения V отличны от нуля только для переходов между состояниями, относящимися к разным уровням. Поэтому при вычислении $a(\nu)$ (формула 37,24) нельзя использовать приближение (38.23), т. е. заменить оператор $\tilde{V} = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t} V e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}$ на V . Это обстоятельство существенно усложняет вычисления. Однако в случае квадратичного штарк-эффекта можно сделать ряд упрощений другого типа. При квадратичном штарк-эффекте все M -компоненты уровня смещаются в одну сторону, причем направление этого сдвига не зависит от направления электрического поля. Поэтому результаты вычислений зависят от выбора системы координат (неподвижная или вращающаяся) значительно меньше, чем в случае водородоподобных уровней. Учитывая это обстоятельство, ограничимся вначале приближением вращающейся системы координат и направим ось z

¹⁾ В этом разделе изложение основывается на работе: Л. А. Вайнштейн, И. И. Соболевман, Оптика и спектроскопия 6, 440, 1959.

на возмущающий электрон. При этом

$$V = -eP_z \frac{1}{Q^2 + v^2 t^2}, \quad P_z = \sum_i e z_i. \quad (39.10)$$

Поскольку матрица P_z диагональна по M , уширение каждой из шарковских компонент линии можно рассматривать независимо друг от друга так, как если бы вырождение по M отсутствовало. В частности, можно использовать формулы (37.47)¹⁾.

Рассмотрим одну из компонент линии $n \rightarrow k$ и предположим, что уровень k не возмущается. В соответствии со сказанным нормированное на единицу распределение интенсивности в этой компоненте определяется дисперсионной формулой, причем ширина γ и сдвиг Δ равны

$$\gamma = 2Nv2\pi \int_0^\infty Q dQ [1 - e^{-\Gamma(Q)} \cos \eta(Q)], \quad (39.11)$$

$$\Delta = Nv2\pi \int_0^\infty Q dQ e^{-\Gamma(Q)} \sin \eta(Q), \quad (39.12)$$

где

$$\begin{aligned} \eta - i\Gamma &= \\ &= -\frac{i}{\hbar^2} \sum_s' \int_{-\infty}^\infty \langle n | V(t) | s \rangle e^{i\omega_{ns}t} dt \int_{-\infty}^t \langle s | V(t') | n \rangle e^{-i\omega_{ns}t'} dt' = \\ &= -\frac{i}{\hbar^2} \sum_s' \int_0^\infty d\tau e^{i\omega_{ns}\tau} \int_{-\infty}^\infty \langle n | V(t) | s \rangle \langle s | V(t-\tau) | n \rangle dt. \end{aligned} \quad (39.13)$$

Выполняя интегрирование в (39.13), нетрудно получить

$$\eta = \frac{\pi}{2vQ^3} \sum_s C_s F\left(\frac{Q}{Q_s}\right), \quad (39.14)$$

$$\Gamma = \frac{\pi}{4\pi Q^3} \sum_s C_s \frac{Q}{Q_s} e^{-\left|\frac{Q}{Q_s}\right|}, \quad (39.15)$$

где

$$C_s = \frac{1}{\hbar} \frac{e^2}{\hbar\omega_{ns}} |\langle n | P_z | s \rangle|^2, \quad Q_s = \frac{v}{2\omega_{ns}} = \frac{\hbar v}{2\Delta E_{ns}}, \quad (39.16)$$

$$F(x) = \frac{x}{2} [e^{-x} \text{Ei}(x) - e^x \text{Ei}(-x)], \quad \text{Ei}(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt. \quad (39.17)$$

¹⁾ Как будет видно из дальнейшего, ошибки, связанные с таким приближением, невелики и качественно не меняют результатов.

При $q \gg q_s$, $\Gamma = 0$, $F\left(\frac{q}{q_0}\right) \approx 1$ и (37.14) переходит в обычное выражение адиабатической теории

$$\eta = \frac{\pi C_4}{2\nu q^3}, \quad C_4 = \sum_s C_s. \quad (39.18)$$

Отклонения от адиабатичности начинаются для прицельных расстояний $q \leq q_s$. При $q \ll q_s$, η оказывается много меньше, чем это следует из адиабатической теории. Одновременно сильно возрастает роль неупругих столкновений, так как Γ возрастает при уменьшении q .

Очень часто основной вклад в сумму (39.14), а также в сумму $\sum_s C_s$ дает ближайший уровень, для которого $\langle n | P_z | s \rangle \neq 0$. Такой уровень в дальнейшем мы будем называть ближайшим возмущающим уровнем. В этом случае

$$\eta = 4\pi\beta^2 \left(\frac{q_s}{q}\right)^3 F\left(\frac{q}{q_s}\right), \quad \Gamma = 2\pi\beta^2 \left(\frac{q_s}{q}\right)^2 e^{-\left|\frac{p}{p_s}\right|},$$

$$\beta = \frac{C_4^{\frac{1}{2}} |\Delta E|^{\frac{3}{2}}}{\hbar^{\frac{3}{2}} \nu^2}. \quad (39.19)$$

Для того чтобы получить результирующий контур всей линии, надо сложить отдельные $M-M'$ -компоненты линии, уширенные в соответствии с (39.11), (39.12). В пределах той точности, на которую вообще имеет смысл рассчитывать в рамках рассматриваемого приближения, можно принять, что такое суммирование дает дисперсионный контур. Для ширины и сдвига линии из формул (39.19) можно получить следующие выражения:

$$\gamma = 2N\nu\sigma'_0 I'(\beta), \quad I'(\beta) = A\beta^{-\frac{4}{3}} \int_0^\infty [1 - e^{-\Gamma(x)} \cos \eta(x)] x dx, \quad (39.20)$$

$$\Delta = N\nu\sigma''_0 I''(\beta), \quad I''(\beta) = \frac{A}{\sqrt{3}} \beta^{-\frac{4}{3}} \int_0^\infty e^{-\Gamma(x)} \sin \eta(x) \cdot x dx. \quad (39.21)$$

В этих формулах $\sigma'_0 = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{5}{3}} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) C_4^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{2}{3}} \approx 5,7 C_4^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{2}{3}}$, $\sigma''_0 = \sqrt{3}\sigma_0$ — сечения уширения и сдвига адиабатической теории (формулы (36.33)), $A = 4 \left[\left(\frac{\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \right]^{-1}$, $C_4 = \frac{e^2}{\hbar \Delta E} \cdot \frac{S}{3g}$ — среднее для

данной линии значение константы квадратичного штарк-эффекта (в приближении одного возмущающего уровня) и

$$\beta = \left(\frac{S}{3e^2 a_0^2 g} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{|\Delta E|}{mv^2} = \left(f \frac{Ry}{|\Delta E|} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{|\Delta E|}{mv^2}, \quad (39.22)$$

где ΔE — расстояние от уровня n до ближайшего возмущающего уровня, S и f — сила линии и сила осциллятора перехода с уровня n на возмущающий уровень, g — статистический вес уровня n .

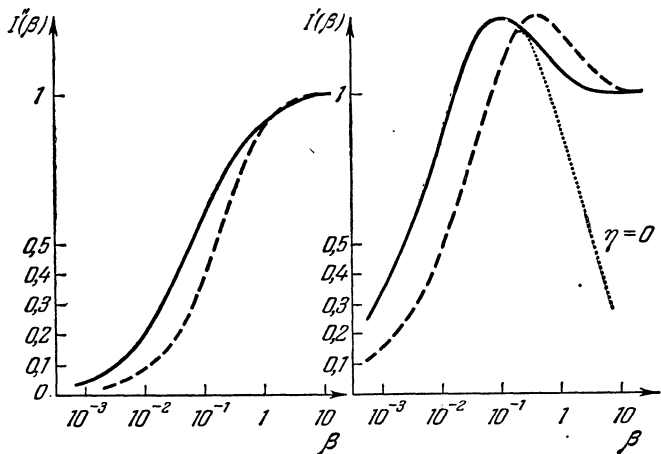


Рис. 60. Зависимость интегралов I' , I'' от параметра β ; сплошная кривая — приближение вращающейся системы координат; пунктирная — неподвижная система координат.

Множители $I'(\beta)$ и $I''(\beta)$, определяющие поправки на нестационарность возмущения, зависят только от безразмерного параметра β . При $\beta \gg 1$ $I' = I'' = 1$. При $\beta \sim 1$ и $\beta < 1$ интегралы I' , I'' были вычислены численно. Зависимость I' и I'' от β показана на рис. 60. Отклонения от адиабатической теории начинают проявляться при $\beta \leq 5$. В области $\beta \approx 5 \div 0,02$ I' превышает единицу примерно на $10 \div 20\%$, что обусловлено неупругими столкновениями ($\Gamma \neq 0$). Сравнение интегралов $\int (1 - e^{-\Gamma} \cos \eta) \varrho d\varrho$ и $\int (1 - e^{-\Gamma}) \varrho d\varrho$ показывает, что при $\beta < 2$ ширина линии почти целиком определяется неупругими столкновениями. Это связано с тем, что при малых значениях β механизм уширения Вейскопфа становится малоэффективным вследствие сильного уменьшения η . При $\beta < 0,1$ интеграл I' быстро убывает с уменьшением β .

На сдвиг линии неупругие столкновения влияют мало, причем всегда уменьшают Δ , поэтому при уменьшении β I'' монотонно убывает. При $\beta \ll 1$ имеют место асимптотические выражения

$$\sigma' = \pi^3 \left(\frac{\hbar}{mv} \right)^2 \left(\frac{S}{3e^2 a_0^2 g} \right) \ln \left\{ \frac{mv^2}{2|\Delta E|} \left(\frac{3e^2 a_0^2 g}{S} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (39.23)$$

$$\sigma'' = \frac{\pi^4}{2} \left(\frac{\hbar}{mv} \right)^2 \left(\frac{S}{3e^2 a_0^2 g} \right) \frac{\Delta E}{|\Delta E|}. \quad (39.24)$$

С точностью до постоянного множителя $\frac{1}{2}$ в аргументе логарифма

$\sigma' = \frac{1}{2} \sigma_{\text{неупр.}}$ (ср. (39.23) и (45.30)). Как видно из формулы (39.24), при $\beta \ll 1$ σ'' вообще не зависит явным образом от величины ΔE . Это означает, что при вычислении σ'' , вообще говоря, нельзя пренебрегать вкладом далеких возмущающих уровней. Ниже будет показано, что при учете нескольких возмущающих уровней s , удовлетворяющих условию $\beta_s \ll 1$, выражение для σ'' имеет вид

$$\sigma'' = \frac{\pi^4}{2} \left(\frac{\hbar}{mv} \right)^2 \sum_s \left(\frac{S_{ns}}{3e^2 a_0^2 g} \right) \frac{\Delta E_{ns}}{|\Delta E_{ns}|}. \quad (39.25)$$

Если не прибегать к приближению вращающейся системы координат, а использовать общие формулы параграфа 37, то вычисления значительно усложняются. Поэтому ниже мы воспользуемся сравнительно простым приближением, которое вместе с тем дает достаточно хорошие результаты.

Анализ результатов расчетов интегралов I' , I'' показывает, что в той области, где I' и I'' заметно отличаются от единицы (отклонения от адиабатической теории), основной вклад дают сравнительно слабые столкновения, т. е. большие значения q .

Для таких столкновений в (39.20), (39.21) можно воспользоваться приближением, линейным по Γ и η :

$$[1 - e^{-\Gamma(x)} \cos \eta(x)] \approx \Gamma(x), \quad e^{-\Gamma(x)} \sin \eta(x) \approx \eta(x).$$

Это означает, что при рассмотрении столкновений в неподвижной в пространстве системе координат для ширины и сдвига линии есть основание воспользоваться формулами (39.11), (39.12), подставив в них значения Γ и η , усредненные по всем направлениям q и v и по всем M -, M' -компонентам уровней. Для таких усредненных значений η и Γ можно получить следующие выражения:

$$\eta = \sum'_s \eta_s = \sum'_s 2 \left(\frac{\hbar}{mv} \right)^2 \left(\frac{S_{ns}}{3e^2 a_0^2 g} \right) \frac{1}{q^2} B \left(\frac{\omega_{ns} Q}{v} \right), \quad (39.26)$$

$$\Gamma = \sum'_s \Gamma_s = \sum'_s 2 \left(\frac{\hbar}{mv} \right)^2 \left(\frac{S_{ns}}{3e^2 a_0^2 g} \right) \frac{1}{q^2} A \left(\frac{\omega_{ns} Q}{v} \right), \quad (39.27)$$

где

$$B(y) - iA(y) = -\frac{i}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{x_1} dx_2 \frac{1 + x_1 x_2}{(1 + x_1^2)^{\frac{3}{2}} (1 + x_2^2)^{\frac{3}{2}}} e^{iy(x_1 - x_2)}. \quad (39.28)$$

Для $y \gg 1$ и $y \rightarrow 0$ имеют место выражения

$$\left. \begin{aligned} A(y) &\approx \pi y e^{-2y}, & B(y) &\approx \frac{\pi}{4y}, & y &\gg 1, \\ A(y) &\rightarrow 1, & B(y) &\rightarrow 0. \end{aligned} \right\} \quad (39.29)$$

Если основной вклад в (39.26), (39.27) дает ближайший возмущающий уровень, то все вычисления проводятся точно таким же образом, как и в приближении вращающейся системы координат. Ширина и сдвиг линии будут определяться формулами (39.20), (39.21); изменятся лишь выражения для I' и I'' . При $\beta \gg 1$, так же как и в приближении вращающейся системы координат, $I'(\beta) = I''(\beta) \approx 1$. При $\beta \ll 1$ новые выражения для интегралов I' , I'' отличаются от полученных ранее множителем $\frac{4}{\pi^2}$. Поэтому асимптотические выражения для эффективных сечений σ' , σ'' можно получить из формул (39.23),

(39.24), заменив в них численные коэффициенты π^2 и $\frac{\pi^4}{2}$ соответственно на 4π и $2\pi^2$. Результаты численных расчетов интегралов I' и I'' приводятся на рис. 60. Как видно из этого рисунка, два способа вычисления этих интегралов (неподвижная и вращающаяся системы координат) приводят к качественно одинаковым результатам. Количественное различие максимально ($\sim \frac{4}{\pi^2}$) при малых β . На

рис. 60 приводится также график для интеграла $I'_{\tau_1=0} = A\beta^{-\frac{4}{3}} \times \int_0^{\infty} [1 - e^{-\Gamma(x)}] x dx$. Этим интегралом определяется вклад в уширение неупругих столкновений. При $\beta < 0,2$ $I'_{\tau_1=0} = I'$, т. е. все уширение целиком связано с неупругими столкновениями.

Формулами (39.20), (39.21) определяются ширина и сдвиг линии при фиксированной скорости электронов. Наибольший же практический интерес представляют значения γ и Δ , усредненные по максвелловскому распределению скоростей. Нетрудно показать, что такое усреднение приводит к выражениям

$$\gamma = 2N \langle v \rangle \sigma'_0(\langle v \rangle) J'(\tilde{\beta}), \quad (39.30)$$

$$\Delta = N \langle v \rangle \sigma''_0(\langle v \rangle) J''(\tilde{\beta}), \quad (39.31)$$

где

$$\tilde{\beta} = \left(\frac{S}{3e^2 a_0^2 g} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{|\Delta E|}{m \langle v \rangle^2} = \left(\frac{S}{3e^2 a_0^2 g} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\pi |\Delta E|}{8kT}, \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (39.32)$$

$$J'(\tilde{\beta}) = \left(\frac{4}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \tau^{\frac{2}{3}} e^{-\tau} I' \left(\frac{4\tau}{\pi} \tilde{\beta} \right) d\tau,$$

$$J''(\tilde{\beta}) = \left(\frac{4}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \tau^{\frac{2}{3}} e^{-\tau} I'' \left(\frac{4\tau}{\pi} \tilde{\beta} \right) d\tau.$$

Интегралы $J'(\tilde{\beta})$, $J''(\tilde{\beta})$ были вычислены численно, причем в этих вычислениях были использованы значения I' , I'' , соответствующие рассмотрению столкновений в неподвижной системе координат. Результаты этих вычислений приводятся в таблице 87. При $\beta \rightarrow \infty$, $J' \rightarrow \left(\frac{4}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma \left(\frac{5}{3} \right) \approx 0,97$.

Рассмотрим теперь, в какой мере полученные выше результаты можно обобщить на случай нескольких возмущающих уровней. Этот

можно обобщить на случай нескольких возмущающих уровней. Этот

Таблица 87

Значения интегралов $J'(\tilde{\beta})$, $J''(\tilde{\beta})$

$\tilde{\beta}$	$J'(\tilde{\beta})$	$J''(\tilde{\beta})$	$\tilde{\beta}$	$J'(\tilde{\beta})$	$J''(\tilde{\beta})$
64	0,97	0,97	$0,156 \cdot 10^{-1}$	0,594	0,151
32	0,97	0,97	$0,78 \cdot 10^{-2}$	0,451	0,094
16	1,02	0,97	$0,39 \cdot 10^{-2}$	0,334	0,063
8	1,03	0,96	$0,195 \cdot 10^{-2}$	0,239	0,0405
4	1,06	0,94	$0,97 \cdot 10^{-3}$	0,171	0,0245
2	1,12	0,90	$0,48 \cdot 10^{-3}$	0,119	0,0167
1	1,17	0,861	$0,24 \cdot 10^{-3}$	0,0824	0,0103
0,5	1,20	0,746	$0,12 \cdot 10^{-3}$	0,056	0,0065
0,25	1,15	0,604	$0,61 \cdot 10^{-4}$	0,038	0,004
0,125	1,09	0,455	$0,305 \cdot 10^{-4}$	0,024	0,0026
$0,625 \cdot 10^{-1}$	0,927	0,326	$0,15 \cdot 10^{-4}$	0,017	0,0016
$0,312 \cdot 10^{-1}$	0,764	0,223			

вопрос, очевидно, возникает лишь в том случае, когда для одного или нескольких возмущающих уровней параметр β порядка или меньше единицы. Действительно, в адиабатической теории γ и Δ выражаются через постоянную квадратичного штарк-эффекта S_4 для данной линии. Величина этой постоянной определяется суммарным возмущающим влиянием всех атомных уровней.

Если для ближайших возмущающих уровней, играющих основную роль в уширении, параметры $\beta \leq 0,1$, обобщение формул (39.20),

(39.21) и (39.30), (39.31) не представляет труда. Как уже отмечалось выше, в этих случаях основной вклад в интегралы $I'(\beta)$, $I''(\beta)$ дает область больших значений β (слабые столкновения), для которой

$$1 - \exp \left[- \sum'_s \Gamma_s \right] \cos \left[\sum'_s \eta_s \right] \approx \sum'_s \Gamma_s,$$

$$\exp \left[- \sum'_s \Gamma_s \right] \sin \left[\sum'_s \eta_s \right] \approx \sum'_s \eta_s.$$

Поэтому ширину и сдвиг линии можно вычислять по формулам

$$\gamma = 2N \langle v \rangle \sum'_s \sigma'_{os}(\langle v \rangle) J'(\tilde{\beta}_s), \quad (39.33)$$

$$\Delta = N \langle v \rangle \sum'_s \sigma''_{os}(\langle v \rangle) J''(\tilde{\beta}_s). \quad (39.34)$$

Из (39.34), в частности, следует асимптотическое выражение (39.25) для σ'' .

Таблица 88

Значения γ и Δ для ряда линий He I при $N=10^{18}$

Т, °К		Расчеты по формулам, (39.33), (39.34) в Å				Численные расчеты Грима, Баранже, Колба и Ортеля в Å				
		5000	10 000	20 000	40 000	5000	10 000	20 000	40 000	
Линии He I	λ 3889 Å									
	2^3S-3^3P	γ	26,6	29	30,4	29	21,2	23,4	24,6	24,4
		Δ	6	5,12	3,92	3,03	7,73	5,85	4,18	2,93
	λ 5876 Å	γ	38	41,6	43,2	44,8	33	35,2	36,2	36
	2^3P-3^3D	Δ	-5,4	-3,6	-1,8	-0,4	-9,9	-5,8	-2,35	-0,36
	λ 4713 Å	γ	70,8	83	98,4	98,8	71	86	98	103,8
	2^3P-4^3S	Δ	40,7	40,3	36,8	31,5	52,7	53,7	50	42,7
	λ 3188 Å	γ	72,6	77,2	76,6	73,2	66,4	71,6	72,4	69,4
	2^3S-4^3P	Δ	16,7	13,5	10,4	7,65	23,2	17,5	13,1	9,35
	λ 4121 Å	γ	165,2	190	206	216	165,8	196,2	216	222
	2^3P-5^3S	Δ	92	92	78	65	114	112	99	81
	λ 5016 Å	γ	79,8	76,8	70,6	63,4	80,2	75,8	70,4	63,8
	2^3S-3^3P	Δ	22,3	18,5	12,8	9,2	27,6	22	17,2	12,7
	λ 5048 Å	γ	126,6	141,6	151,2	154	130	151	163,4	164,6
	2^3P-4^3S	Δ	70	66,5	59	48,5	86	82,5	71,8	58,4

Хотя такое приближение (суммирование $\sigma'_{0s} J'(\tilde{\beta}_s)$ и $\sigma''_{0s} J''(\beta_s)$ для различных возмущающих уровней) обосновано для $\tilde{\beta} < 0,1$, оно дает хорошие результаты и при $\tilde{\beta} \approx 0,1 \div 0,4$. Больше того, если уширение определяется неупругими столкновениями ($\beta < 2$ — см. рис. 60), то ошибки, связанные с приближением (39.33), (39.34), в большинстве случаев невелики. В качестве примера в таблице 88 проводится сравнение значений γ и Δ для линий He I, полученных по формулам (39.33), (39.34), с результатами численных расчетов¹⁾. В таблице 89 для каждой из этих линий приводится уровень, ответственный за уширение, а также ближайшие к нему возмущающие уровни и соответствующие им значения $\tilde{\beta}_s$.

Отметим, что при больших значениях параметров $\tilde{\beta}_s$ формулы (39.33), (39.34) не переходят в формулы адиабатической теории. Поэтому распространение их на область значений $\tilde{\beta}_s \geq 2$ может привести к совершенно неверным результатам. Дело в том, что в приближении (39.33) вклады всех возмущающих уровней в ширину линии γ суммируются независимо от знака энергетических разностей ΔE_{ns} . Это оправдано при условии, что уширение обязано неупругим столкновениям, т. е. определяется величиной Γ . Нетрудно показать, что все члены суммы (39.27) при любых знаках ω_{ns} больше нуля. В адиабатической же теории уширение определяется упругими столкновениями, т. е. величиной η_s , причем знаки отдельных членов суммы (39.26) различны для $\Delta E_{ns} > 0$ и $\Delta E_{ns} < 0$.

Сказанное выше можно резюмировать следующим образом. Если основную роль в уширении играют упругие столкновения (для наиболее существенных возмущающих уровней $\beta_s > 5$, — см. рис. 60), то следует применять формулы адиабатической теории

$$\gamma = 11N \langle v \rangle^{\frac{1}{3}} C_4^{\frac{2}{3}}, \quad \Delta = 9,6N \langle v \rangle^{\frac{1}{3}} C_4^{\frac{2}{3}}. \quad (39.35)$$

¹⁾ Н. Griem, М. Baranger, А. Kolb, G. Oertel, Phys. Rev. 125, 177, 1962. В этой работе ширина и сдвиг вычислялись по формулам $\gamma = 2Nv [\pi q_0^2 + \int_{\rho_0}^{\infty} 2\pi \sum_s' \Gamma_s q dq]$, $\Delta = Nv \int_{\frac{3}{4}\rho_0}^{\infty} 2\pi \sum_s' \eta_s q dq$ с последующим усреднением по v , причем параметр q_0 определялся из условия

$$\left| \sum_s' \{ \Gamma_s(q_0) - i\eta_s(q_0) \} \right| \approx \left(\frac{3}{4} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

При таком выборе q_0 обеспечивается предельный переход к формулам адиабатического приближения. Из этой же работы заимствованы экспериментальные данные, приводимые в таблице 90.

Таблица 89

Относительный вклад различных возмущающих уровней

Уровень	Возмущающие уровни	$\Delta E_{ns}, \text{ см}^{-1}$	$\tilde{\beta}$ (5000° K)	$\tilde{\beta}$ (10 000° K)	Относительный вклад возмущающих уровней в ширину при $T = 10\,000^\circ \text{ K}$ (в %)
3^3P	3^3S	-2330	0,91	0,457	21,4
	3^3D	547	0,3	0,150	66,7
	4^3S	4733	0,97	0,483	4,4
	4^3D	5880	2,2	1,1	7,5
3^3D	2^3P	-17015	3	1,5	2,4
	3^3P	-547	0,284	0,142	68,1
	4^3P	5116	0,432	0,216	2,2
	4^3F	6250	2,8	1,4	23,1
	5^3F	7850	1,34	0,67	4,2
4^3S	3^3P	-4732	1,66	0,83	4
	4^3P	919	1,14	0,57	94
	5^3P	3503	0,6	0,3	2
4^3P	4^3S	-919	0,68	0,34	21,3
	4^3D	228	0,26	0,13	74,7
	5^3S	2130	0,8	0,4	4
5^3S	4^3P	-2085	1,4	0,7	5,4
	5^3P	454	0,9	0,45	92,5
	6^3P	1846	0,42	0,21	1,6
	7^3P	2700	0,34	0,17	0,5
3^1P	3^1S	-1344	0,3	0,15	23,5
	3^1D	-107	0,04	0,02	69
	4^1S	4800	0,52	0,26	1,5
	4^1D	5300	1,5	0,75	6
4^1S	3^1P	-4731	1,4	0,7	2,3
	4^1P	553	0,76	0,38	94,4
	5^1P	3003	0,88	0,44	3,3

Если, наоборот, основную роль играют неупругие столкновения ($\beta_s < 2$), то можно воспользоваться формулами (39.33), (39.34). В тех случаях, когда возмущением одного из уровней n или k пренебречь нельзя, надо вычислить γ_n , Δ_n и γ_k , Δ_k , а затем найти полную ширину и сдвиг

$$\gamma = \gamma_n + \gamma_k, \quad \Delta = \Delta_n - \Delta_k. \quad (39.36)$$

При $0,4 \leq \beta \leq 2$ применение формул (39.33), (39.34) может привести к заметным ошибкам. Величина погрешности зависит от расположе-

ния возмущающих уровней и их относительного вклада в уширение. В отдельных случаях ошибки могут достигать нескольких десятков процентов. Однако обычно они не превосходят 20%.

Если вклад упругих и неупругих столкновений в уширение примерно одинаков, то в каждом конкретном случае необходимо прибегать к численным расчетам. Надо отметить, что практически такие случаи встречаются весьма редко.

3. Совместное действие электронов и ионов. Зная распределение интенсивности в линии, обусловленное взаимодействием с электронами $I_e(\omega)$ и ионами $I_i(\omega)$, нетрудно найти результирующий контур. Для этого надо образовать свертку из I_e и I_i (см. (36.17)).

Если $I_i(\omega)$ определяется дисперсионной формулой (ударное уширение), то результирующий контур также будет дисперсионным, причем

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_i, \quad \Delta = \Delta_e + \Delta_i. \quad (39.37)$$

Развитая в предыдущем разделе теория, в принципе может быть применена и к ионам. Легко показать, что для ионов с зарядом Ze и массой M $\tilde{\beta}_i = \frac{Z^2 M}{m} \tilde{\beta}_e$, где m — масса электрона. Во всех практически интересных случаях $\tilde{\beta}_i \gg 1$. Следовательно, законно адиабатическое приближение.

Выясним, каким образом γ и Δ зависят от температуры. На рис. 61 показывается зависимость γ_e , γ_i и γ ($\frac{Z^2 M}{m} = 3 \cdot 10^4$) от параметра $\chi = \tilde{\beta}_e^{-1}$. Пунктир соответствует адиабатической теории. При $\chi < 0,2$ полная ширина $\gamma = \gamma_e + \gamma_i$ совпадает с тем значением, которое следует из адиабатической теории. В области $0,2 < \chi < 10$ γ_e немного больше, чем по адиабатической теории за счет неупругих столкновений с электронами. При $\chi \geq 30$ зависимость $\gamma_e \propto v_e^{\frac{1}{2}}$ заменяется зависимостью $\gamma_e \propto v_e^{-1}$. В то же время $\gamma_i \propto v_i^{\frac{1}{2}}$, в соответствии с адиабатической теорией, вплоть до $\chi \sim 10^8$, т. е. во всей представляющей практический интерес области значений T и ΔE^1). Поэтому

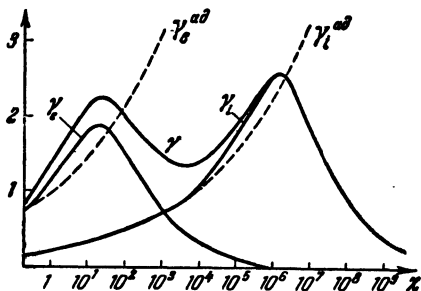


Рис. 61. Зависимость электронной ширины γ_e , ионной ширины γ_i , полной ширины γ от температуры плазмы $\chi = \frac{kT}{\Delta E}$. Пунктиром показана зависимость γ_e и γ_i от χ по адиабатической теории.

¹⁾ Для не очень малых значений ΔE , соответствующих неводородоподобным уровням, $\chi > 10^6$ при температуре в десятки миллионов градусов.

в области $10^2 < \chi < 10^4$ γ_e и γ_i — величины одного порядка. При $\chi > 10^4$ основную роль начинает играть уширение ионами: $\gamma_i \gg \gamma_e$, $\gamma \approx \gamma_i$. Из рис. 61 видно, что γ очень слабо зависит от T . При изменении χ , а следовательно и T , на 6 порядков ($10 < \chi < 10^7$) γ меняется меньше, чем в 2 раза и притом немонотонно.

Интеграл $I''(\tilde{\beta})$ убывает с уменьшением $\tilde{\beta}$ быстрее, чем $I'(\tilde{\beta})$. По этой причине при $\chi > 5 \cdot 10^2$ $\Delta_i \gg \Delta_e$ и $\Delta \approx \Delta_i$.

В адиабатической теории отношение $\frac{\gamma}{\Delta} = 1,15$ для всех линий.

Теперь оно зависит от $\tilde{\beta}_e$ (рис. 62) и близко к 1,15 лишь в двух предельных случаях: $\tilde{\beta}_e \gg 1$ (и электроны, и ионы описываются адиабатической теорией) и $\tilde{\beta}_e < 10^{-4}$ (электроны вообще не играют роли).

В приближении одного возмущающего уровня $\frac{\gamma}{\Delta} \leq 2,5$. При учете не-

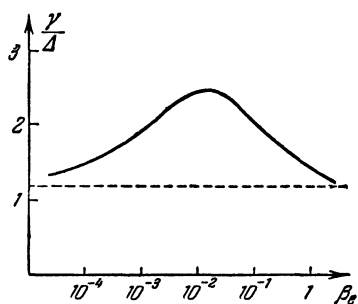


Рис. 62. Зависимость отношения ширины к сдвигу от β_e .

Δ_e от C_4 . Из-за того, что ΔE меняется в значительно более широких пределах, чем S , увеличение C_4 обычно связано с уменьшением ΔE , и следовательно β_e . Поэтому интегралы J' и J'' в большинстве случаев убывают с увеличением C_4 .

Все эти результаты качественно согласуются с экспериментальными данными. Так, на рис. 63 приводятся значения отношения $\frac{\gamma}{\Delta}$ для ряда линий Ar II и He I¹⁾.

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений γ и Δ для ряда линий He I проводится в таблице 90. При сравнении теории с экспериментом надо учитывать следующее обстоятельство. В большинстве случаев $\beta_e < 1$, и следовательно, электронный вклад в уширение линии определяется величиной эффективного сечения неупругого рассеяния электронов

$$\gamma = N v_e \sigma_e^{\text{неупр}} + \gamma_i.$$

¹⁾ По данным работ: С. М а н д е л ь ш т а м, М. М а з и н г, Изв. АН СССР, серия физич. 23, 1017, 1959; Н. W u l f f, Z. Phys. 150, 614, 1958.

скольких возмущающих уровней $E_s > E_n$ и $E_s < E_n$ из-за взаимной компенсации сдвигов возможно $\frac{\gamma}{\Delta} > 2,5$. Отметим, что для ионов в случае малых $|\Delta E|$ и малых Q возможен переход квадратичного штарк-эффекта в линейный. Это может также сказаться на величине отношения $\frac{\gamma}{\Delta}$.

В адиабатической теории $\gamma, \Delta \propto C_4^{\frac{2}{3}}$.

Для электронов, вне области применимости адиабатической теории, не существует однозначной зависимости γ_e ,

В настоящее время нет достаточно простых и вместе с тем эффективных методов вычисления таких сечений. В рамках простых приближений — квазиклассического и борновского можно получить лишь оценку порядка величины. Поэтому в тех случаях, когда

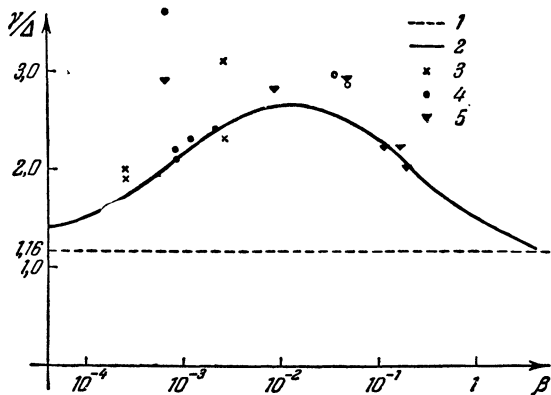


Рис. 63. Зависимость отношения ширины к сдвигу γ/Δ .
 1 — адиабатическая теория, 2 — неадиабатическая теория (приближение одного возмущающего уровня), 3 — экспериментальные данные для линий Ag II, 4 — экспериментальные данные для линий He (С. Л. Манделъштам, М. А. Мазинг), 5 — экспериментальные данные для линий He I (H. Wulfi).

вкладом электронов нельзя пренебречь, трудно ожидать полного количественного согласия теоретического значения γ с экспериментальным. То же самое относится и к Δ .

4. Учет неоднородности поля. Для неводородоподобного уровня поправка первого приближения теории возмущений, обусловленная дипольным взаимодействием V , равна нулю. Поправка второго порядка от V (квадратичный штарк-эффект) пропорциональна R^{-4} , в то время как квадрупольное расщепление пропорционально R^{-3} (см. § 28). Вследствие этого квадрупольное расщепление в неоднородном поле может играть основную роль в уширении линии. В качестве примера укажем на резонансную линию Ca $\lambda = 4227 \text{ \AA}$ (переход $4s^2 \ ^1S_0 - 4s4p \ ^1P_1$). Квадрупольный штарк-эффект, обусловленный неоднородности поля, играет решающую роль в уширении этой линии, приводя к ширине порядка $4 \cdot 10^{-6} N$ ($N = N_e = N_i$), тогда как $\gamma_4 \approx 4,4 \cdot 10^{-7} N^1$). Характерной особенностью квадрупольного уширения является независимость от ν , так как при $n = 3$ $\gamma = 2\pi^2 |C_3| N$ и, следовательно, равенство γ_e и γ_i . При одинаковой плотности электронов и ионов суммарный сдвиг линии отсутствует. Оценки показывают, что для линий с константами C_4 порядка $10^{-14} \text{ см}^4/\text{сек}$ и больше квадрупольным расщеплением можно пренебречь.

¹⁾ И. И. Собельман, УФН 54, 551, 1954.

Таблица 90

Расчетные и экспериментальные значения γ и Δ для линий He I

Линия		C_{12} , 10^{-18} $\frac{\text{см}^4}{\text{свк}}$	N , 10^{17} $\frac{\text{см}^{-3}}$	T , °K	Эксперимент, Å		Грим, Колб, Баранже, Ортел, Å		Формулы (39.33), (39.34), Å	
λ , Å	переход				γ	Δ	γ	Δ	γ	Δ
5016	2^1S-3^1P	-1334	1,65	25 000	13	-4,8	14,5	-6	14,4	-4,7
4713	2^2P-4^2S	1250	1,3	20 000	14	6	15,2	8,9	15	5,7
4713	2^2P-4^2S	1250	0,25	30 000	3	1,5	2,8	1,4	3	1,1
3889	2^2S-3^2P	264	1,5	25 000	4,5	1,2	4,2	1,1	5,4	1
3889	2^2S-3^2P	264	0,25	30 000	0,74	0,25	0,68	0,15	0,9	0,17
3188	2^2S-4^2P	2600	1,5	30 000	13,4	4,1	12,6	3,8	14,4	2,6
5048	2^1P-4^1S	2405	0,25	30 000	4,2	2,1	4,6	2,3	4,6	2,0
4121	2^2P-5^2S	6410	0,25	30 000	6,2	2,8	6,6	3	6,2	2,8

§ 40. Уширение незаряженными частицами¹⁾

1. Возмущение атомами постороннего газа (ван-дер-ваальсовое взаимодействие). На рис. 64 показан типичный вид потенциальных кривых Франка—Кондона, изображающих начальный и конечный термы излучающего атома, как функции расстояния R до возмущающей частицы. В настоящее время не существует ни теории, ни экспериментальных методов, позволяющих определить точный ход этих кривых. Дисперсионная формула Лондона достаточно точно описывает лишь взаимодействие атомов в нормальных состояниях при больших значениях R . Для возбужденных же состояний в целом ряде случаев даже качественный ход кривых остается неясным. Так, для сильно возбужденных состояний $V(R)$ может не иметь минимума.

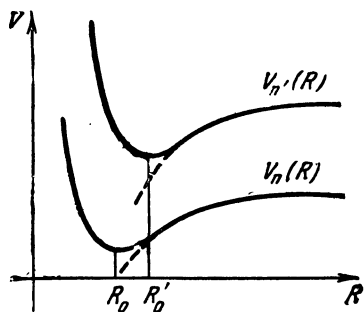


Рис. 64 Потенциальные кривые взаимодействия нейтральных атомов.

Разложение $V(R)$ по степеням R^{-1} начинается с члена, пропорционального R^{-6} . Поэтому обычно полагают

$$\kappa = C_6 R^{-6}, \quad (40.1)$$

¹⁾ Подробное изложение теории и обширного экспериментального материала, касающегося уширения нейтральными частицами, содержится в цитированном выше обзоре С. Чена и М. Такео.

отбрасывая все последующие члены разложения (на рис. 64 это соответствует пунктирному продолжению кривых). Очевидно, это приближение законно только в том случае, если основную роль играет взаимодействие на сравнительно больших расстояниях $R \geq R_0$. Ниже мы не будем рассматривать отдельно уширение различных $M \rightarrow M'$ -компонент линии, а введем общую для всей линии константу C_0 . Это связано с тем, что в рассматриваемом случае ван-дер-ваальсова взаимодействия все M -компоненты уровня смещаются в одну сторону, причем различия в значениях $(C_0)_M$ невелики.

Из приближенных оценок, а также из анализа экспериментальных данных следует, что константа взаимодействия C_0 имеет порядок $10^{-30} - 10^{-22} \text{ см}^6/\text{сек}$. Следовательно, при $T \approx 300 - 5000^\circ \text{ K}$ ($v \approx 5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$)

$$\hbar = \left(\frac{3\pi}{8} \frac{C_0}{v} \right)^{\frac{2}{3}} N \approx 3 \cdot 10^{-23} \div 10^{-21} N. \quad (40.2)$$

Это показывает, что при малых давлениях уширение линий можно описывать в ударном приближении.

Сравним также величины $\Omega = v^{\frac{6}{5}} C_0^{-\frac{1}{5}}$ и $\Delta\omega_D$. В рассматриваемом интервале температур $\Omega \approx 10^{12} \frac{1}{\text{сек}}$, $\Delta\omega_D \approx 10^{10} \frac{1}{\text{сек}}$. Следовательно, $\Omega \gg \Delta\omega_D$, и область ударного расширения простирается далеко за пределы доплеровской ширины.

Распределение интенсивности в статистическом крыле в случае взаимодействия (40.1) должно иметь вид

$$I(\omega) = \frac{2\pi N C_0^{\frac{1}{2}}}{3(\omega - \omega_0)^{\frac{3}{2}}}. \quad (40.3)$$

Параметр \hbar достигает значений порядка 1 лишь при $N \geq 10^{21}$, т. е. при давлениях в десятки атмосфер. При этом среднее расстояние между частицами имеет тот же порядок величины, что и R_0 (рис. 64). Поэтому можно ожидать, что существенную роль начинают играть внутренние участки кривых, где (40.1) заведомо неприменимо. Следовательно, при построении статистической теории уширения, вообще говоря, не имеет смысла основываться на законе взаимодействия (40.1). Тем не менее обычно в качестве первого приближения сохраняют выражение (40.1) для κ .

Статистическая теория уширения, учитывающая совместное воздействие на атом большого числа возмущающих частиц, создающих сдвиг частоты осциллятора

$$\kappa = \sum_i C_i R_i^{-6}, \quad (40.4)$$

была построена Маргенау¹⁾. Для $C_6 < 0$ $I(\omega) \neq 0$ при $\omega_0 - \omega > 0$

$$I(\omega) = \frac{2\pi N |C_6|^{\frac{1}{2}}}{3 (\omega_0 - \omega)^{3/2}} \exp \left[-\frac{4\pi}{9} |C_6| \frac{N^2}{\omega_0 - \omega} \right]. \quad (40.5)$$

Для ширины и сдвига максимума контура, который направлен в сторону больших длин волн, имеют место соотношения

$$\left. \begin{aligned} \Delta &= -\left(\frac{2}{3}\pi\right)^3 |C_6| N^2, \\ \gamma &= 0,82\pi^3 |C_6| N^2. \end{aligned} \right\} \quad (40.6)$$

Таким образом, в статистической теории уширения сдвиг линии и ширина пропорциональны N^2 (конечно, при условии, что $\kappa \propto R^{-6}$). При больших значениях $(\omega_0 - \omega)$ формула (40.5) переходит в (40.3).

Уширение спектральных линий, вызываемое взаимодействием с атомами постороннего газа, исследовалось целым рядом авторов. Особенно много экспериментальных данных имеется для спектров поглощения щелочных металлов. Давление постороннего газа (в большинстве случаев He, Ne, Ar, Kr, Xe и H_2 , N_2) доводилось примерно до тысячи атмосфер.

Экспериментальные данные, полученные при небольших значениях давления, меньших 10 атм, находятся в качественном согласии с ударной теорией. Расширение и сдвиг линий пропорциональны концентрации возмущающих частиц. При увеличении давления, обычно начиная с нескольких десятков атмосфер, обнаруживаются отклонения от линейной зависимости, что находится в полном согласии с (40.2). Согласно (36.33) при $n=6$ отношение ширины линии к сдвигу $\frac{\gamma}{\Delta} = 2,8$, причем для взаимодействия, показанного на рис. 64 (область больших значений R), $C_6 < 0$ и линии должны иметь красный сдвиг, т. е. должны быть сдвинуты в сторону малых частот. Величина отношения $\frac{\gamma}{\Delta}$ весьма чувствительна к виду взаимодействия, поэтому выполнение соотношения $\frac{\gamma}{\Delta} = 2,8$ может служить хорошей проверкой формулы (40.1). Экспериментальные данные²⁾ показывают, что для начальных членов главной серии, как правило, наблюдается именно красный сдвиг. Отношение $\frac{\gamma}{\Delta}$ для многих линий близко к 2,8. В ряде случаев в крыле линии наблюдалось

¹⁾ См. обзор Маргенау и Ватсона, а также Н. Маргенау, *Rhys. Rev.* 48, 755, 1935.

²⁾ См. цитированные выше обзоры Маргенау и Ватсона, а также С. Чена и М. Такео.

убывание интенсивности по закону $I(\omega) \propto (\omega - \omega_0)^{-\frac{3}{2}}$, что также согласуется с общими результатами § 36.

Однако нередко отношение $\frac{\gamma}{\Delta}$ заметно отличается от 2,8 в ту или другую сторону. В ряде случаев (обычно для высших членов главной серии) наблюдался фиолетовый сдвиг, причем знак сдвига одной и той же линии может быть различным для разных возмущающих частиц. Так, для высших членов главной серии ряда щелочных металлов газы He, Ne, N_2 и N_2 создают фиолетовый сдвиг, а газы Ar, Kr, Xe — метан, этан и пропан — красный.

В отдельных случаях, например для коротковолновой компоненты ($^2P_{3/2}$) резонансного дублета Rb, сначала имеет место красный сдвиг, который растет вплоть до некоторого давления (в случае уширения из-за взаимодействия с молекулами N_2 это давление примерно равно 160 атм). При дальнейшем повышении давления сдвиг уменьшается и даже меняет знак. Все это свидетельствует о необходимости уточнения закона взаимодействия, особенно при больших плотностях, когда существенную роль начинают играть внутренние участки кривых, где (40.1) неприменимо.

Как уже отмечалось выше, в настоящее время не представляется возможным рассчитать ход кривых $V(R)$ и предсказать характер уширения. Скорее, экспериментальные данные по уширению могут быть использованы для выяснения основных особенностей взаимодействия нейтральных атомов. С этой точки зрения значительный интерес представляет различие в уширении и сдвиге отдельных компонент мультиплетов. Такое различие было обнаружено, в частности, для резонансного дублета Rb — уширение компоненты $S_{\frac{1}{2}} - P_{\frac{3}{2}}$ больше, чем компоненты $S_{\frac{1}{2}} - P_{\frac{1}{2}}$ ¹⁾. Этот эффект можно объяснить, если при расчете кривых $V(R)$ в области $R > R_0$ принять во внимание наличие в состоянии $P_{\frac{3}{2}}$ квадрупольного момента.

Часто кроме уширения спектральных линий наблюдается также появление сателлитов — узких диффузных полос. Эти полосы могут быть отнесены за счет образования квазиустойчивых молекул (минимум на потенциальной кривой $V(R)$ соответствует квазиустойчивой конфигурации атом — возмущающая частица). В некоторых случаях у одной линии наблюдалось несколько сателлитов. Все это является дополнительным свидетельством сложности взаимодействия на малых расстояниях.

2. Уширение в однородном газе (собственное давление). При увеличении плотности однородного газа линии, соответствующие

¹⁾ См. обзор С. Чена и М. Такео, а также J. Robin, S. Robin, Compt. Rend. 233, 1019, 1951; J. Robin, Thèse, Paris, 1953.

переходам на основной уровень, уширяются значительно сильнее, чем при добавлении постороннего. Это связано с тем, что при столкновении двух одинаковых атомов, один из которых возбужден, возможна резонансная передача энергии возбуждения, причем эффективные сечения таких столкновений весьма велики; они могут значительно (на несколько порядков) превосходить газокINETические сечения.

Рассмотрим уширение спектральной линии, соответствующей переходу с уровня J на основной уровень J_0 . Столкновения возбужденного атома с невозбужденными, сопровождающиеся резонансной передачей энергии возбуждения, т. е. переходом первого атома на уровень J_0 и возбуждением второго, приводят к сокращению времени жизни атома на уровне J . Вследствие этого спектральные линии, начинающиеся или оканчивающиеся на уровне J , должны уширяться. Уширение такого типа описывается дисперсионной формулой, а ширина линии равна¹⁾

$$\gamma = 2N \langle v \sigma(JJ_0; J_0J) \rangle, \quad (40.7)$$

где $\sigma(JJ_0, J_0J)$ — эффективное сечение столкновения, сопровождающегося переходом $J \rightarrow J_0$, $J_0 \rightarrow J$. Эффективные сечения такого типа вычисляются в § 45. Согласно (45.31) и (45.32) (при $\kappa_1 = \kappa_2 = 1$,

$$S_{z_1} = S_{z_2} = S = \frac{3\hbar e^2 g_1}{2m\omega_0} f_{JJ_0}, \quad g_1 = 2J + 1, \quad g_2 = 2J_0 + 1)$$

$$\gamma \approx \frac{e^2}{m\omega_0} f_{JJ_0} \sqrt{\frac{2J+1}{2J_0+1}} N, \quad (40.8)$$

где ω_0 , f_{JJ_0} — частота и сила осциллятора перехода $J \rightarrow J_0$, N — концентрация атомов на уровне J_0 , e , m — заряд и масса электрона.

Оценим с помощью (40.8) ширины резонансных линий атомов щелочных металлов. Из формулы (40.8) следует, что отношение ширин компонент дублета ${}^2S_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{1}{2}}$ и ${}^2S_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}}$ должно быть

равно отношению величин $\sqrt{2J+1} f_{JJ_0}$ для соответствующих переходов. Принимая $f=1$ и $\omega_0 = 3 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$, получаем $\gamma \sim 10^{-6} N$, тогда как в случае ван-дер-ваальсовского взаимодействия

различных атомов при $T = 300^\circ \text{ К}$ $\gamma = 8,16 C_6^{\frac{2}{3}} v^{\frac{2}{3}} N \sim 10^{-8} N$. Этим объясняется значительно большее уширение резонансных линий при увеличении собственного давления, чем при добавлении постороннего газа.

Эффективные сечения столкновений, сопровождающихся передачей энергии возбуждения, могут быть весьма велики не только при точном резонансе, но и в общем случае столкновения двух

¹⁾ Впервые такой механизм уширения был рассмотрен А. Власовым и В. Фурсовым, ЖЭТФ 10, 378, 1936.

атомов с близкими уровнями. Обозначим через $\sigma(J_1 J_2; J'_1 J'_2)$ эффективное сечение столкновения, в результате которого один атом переходит с возбужденного уровня J_1 на уровень J'_1 , а второй с основного уровня J_2 на уровень J'_2 , причем $E_{J_1} - E_{J'_1} \approx E_{J'_2} - E_{J_2}$.

В общем случае нескольких близких уровней J'_1 , а также J'_2 формула (40.7) должна быть следующим образом обобщена:

$$\gamma = 2N(J_2) \sum_{J'_1 J'_2} \langle v \sigma(J_1 J_2; J'_1 J'_2) \rangle. \quad (40.9)$$

Так при вычислении ширины компоненты ${}^2P_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}$ резонансного дублета щелочного атома к члену $N({}^2S_{\frac{1}{2}}) \langle v \sigma({}^2P_{\frac{1}{2}} {}^2S_{\frac{1}{2}}; {}^2S_{\frac{1}{2}} {}^2P_{\frac{1}{2}}) \rangle$ в (40.7) надо добавить еще член $N({}^2S_{\frac{1}{2}}) \langle v \sigma({}^2P_{\frac{1}{2}} {}^2S_{\frac{1}{2}}; {}^2S_{\frac{1}{2}} {}^2P_{\frac{3}{2}}) \rangle$. Этот член соответствует столкновениям, в результате которых один атом переходит с уровня ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ на уровень ${}^2S_{\frac{1}{2}}$, а второй переходит с уровня ${}^2S_{\frac{1}{2}}$ на уровень ${}^2P_{\frac{3}{2}}$. Если расстояние ΔE между уровнями ${}^2P_{\frac{1}{2}}$, ${}^2P_{\frac{3}{2}}$ достаточно мало, то оба сечения имеют один порядок величины. В разделе 5 § 41 показывается, что для этого необходимо, чтобы выполнялось условие

$$\beta = \frac{\lambda^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\Delta E}{\hbar} \right)^{\frac{4}{3}}}{v^2} \ll 1, \quad \lambda = \frac{S}{\hbar 3g} = \frac{e^2}{2m\omega_0} f. \quad (40.10)$$

Для всех атомов щелочных металлов, за исключением Li, тонкое расщепление резонансного уровня настолько велико, что в (40.9) можно оставить лишь один член, соответствующий точному резонансу. В случае Li дублетное расщепление резонансного уровня равно $0,34 \text{ см}^{-1}$, т. е. $\frac{\Delta E}{\hbar} \approx 6 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}$ и при $v = 10^5 \text{ см/сек}$ $\beta \lesssim 1$.

Уширение резонансных линий под действием собственного давления хорошо изучено почти для всех щелочных элементов. Во всех случаях при малых давлениях (ниже 1 мм ртутного столба) наблюдалось дисперсионное уширение, пропорциональное N . Значения ширин в пределах той точности, на которую может претендовать расчет, согласуются с формулой (40.8)¹⁾.

¹⁾ Обсуждение экспериментальных данных содержится в цитированном выше обзоре С. Чена и М. Такео.

ГЛАВА XI ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМОВ¹⁾

§ 41. Основы теории рассеяния

1. Упругое рассеяние в центральном поле. Задачу об относительном движении двух взаимодействующих частиц с массами m_1 и m_2 можно свести к задаче о движении одной частицы с приведенной массой $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. Обозначим через $U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ взаимодействие между частицами, которое предполагается центрально-симметрическим, и через $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ импульсы частиц и перейдем в гамильтониане

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (41.1)$$

к переменным $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$; $R = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$. Тогда решение уравнения Шредингера можно записать в виде

$$\Psi = \Phi(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}), \quad (41.2)$$

где

$$\Delta \Phi + \frac{2(m_1 + m_2)}{\hbar^2} E_0 \Phi = 0, \quad (41.3)$$

$$\Delta \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(\mathbf{r})] \psi = 0; \quad (41.4)$$

¹⁾ Из всех многочисленных вопросов теории атомных столкновений ниже рассматриваются только те, которые непосредственно связаны с вычислением эффективных сечений возбуждения атомов. Основное внимание уделяется столкновениям с электронами. Подробнее о теории атомных столкновений см.: Н. Мотт и Г. Месси, Теория атомных столкновений, ИЛ, 1951; Г. Месси и Е. Бархоп, Электронные и ионные столкновения, ИЛ, 1958 [Л.Л.]; Ю. Н. Демков, Вариационные принципы в теории столкновений, Физматгиз, 1958; Г. Ф. Друкарев, Вестник ЛГУ, серия матем., физич. и хим., № 8, 153, 1953; Г. Месси, УФН 64, 589, 1958 (см. также цитированную выше книгу Месси и Бархоба); D. Bates, A. Fundaminsky, H. Massey, J. Leech, Phil. Trans. Roy. Soc. 243, 93, 117, 1950; M. Seaton, Rev. Mod. Phys. 30, 979, 1958.

E_0 — энергия движения системы как целого, E — энергия относительного движения. Уравнение (41.3) является уравнением движения центра инерции системы (движение частицы с массой $(m_1 + m_2)$ и импульсом $\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$). Это уравнение, очевидно, не имеет отношения к рассеянию частиц. Уравнение (41.4), описывающее относительное движение частиц, представляет собой уравнение для частицы с массой μ , движущейся в поле $U(r)$.

Рассеяние частиц принято характеризовать отношением числа частиц, рассеянных в элементе телесного угла dO в 1 сек, к плотности потока падающих частиц, т. е. к числу частиц, падающих в 1 сек на площадку в 1 см². Это отношение $d\sigma$ имеет размерность площади и носит название дифференциального эффективного сечения рассеяния.

Пусть частицы падают на рассеивающий центр вдоль оси z со скоростью v . Свободное движение таких частиц описывается волновой функцией $\psi = e^{ikz}$, $k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\mu v}{\hbar}$. Эта волновая функция нормирована таким образом, что плотность потока равна $v |e^{ikz}|^2 = v$. Рассеянными частицам вдали от рассеивающего центра соответствует расходящаяся сферическая волна $\frac{f(\theta)}{2} e^{ikr}$, где угол θ отсчитывается от направления оси z . Поэтому на больших расстояниях

$$\psi \sim e^{ikz} + \frac{f(\theta)}{r} e^{iiz}. \quad (41.5)$$

Согласно (41.5) число частиц, рассеиваемых в 1 сек в элементе телесного угла dO , равно

$$vr^2 dO \left| \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr} \right|^2 = v |f(\theta)|^2 dO. \quad (41.6)$$

Отсюда для дифференциального эффективного сечения рассеяния получаем

$$d\sigma = |f(\theta)|^2 dO. \quad (41.7)$$

Таким образом, задача вычисления $d\sigma$ состоит в нахождении функции $f(\theta)$, которая называется амплитудой рассеяния.

Разложим плоскую волну e^{ikz} по сферическим функциям. Это разложение имеет вид

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) j_l(kr), \quad (41.8)$$

где $j_l(kr)$ — сферическая функция Бесселя

$$j_l(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J_{l+\frac{1}{2}}(kr). \quad (41.9)$$

Для больших значений r

$$j_l(kr) \sim \frac{\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}{kr}, \quad (41.10)$$

поэтому

$$\begin{aligned} \psi \sim e^{ikr} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr} = -\frac{1}{2ik} \sum_l i^l (2l+1) P_l(\cos\theta) \frac{e^{-i\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}}{r} + \\ + \frac{1}{2ik} \left\{ \sum_l (2l+1) P_l(\cos\theta) + 2ikf(\theta) \right\} \frac{e^{ikr}}{r}. \end{aligned} \quad (41.11)$$

С другой стороны, уравнение Шредингера для частицы в центрально-симметрическом поле имеет решения $R_{kl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$, причем при больших значениях r радиальная функция R_{kl} , удовлетворяющая радиальному уравнению

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(r)] R = 0, \quad (41.12)$$

имеет вид ¹⁾

$$R_{kl} \sim \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l\right)}{r}. \quad (41.13)$$

Фазы η_l в асимптотических выражениях для функций R_{kl} определяются видом потенциала во всей области $0 \leq r \leq \infty$. Для определения этих фаз необходимо найти решение уравнения (41.12).

Очевидно, что волновые функции (41.5), как и любое другое не зависящее от угла φ решение уравнения (41.4), можно представить в виде

$$\begin{aligned} \psi = \sum_l A_l P_l(\cos\theta) \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{k} R_{kl}(r) \sim \sum_l A_l P_l(\cos\theta) \frac{\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l\right)}{kr} = \\ = \frac{e^{ikr}}{2ikr} \sum_l A_l P_l(\cos\theta) e^{i\eta_l - i\frac{l\pi}{2}} - \frac{e^{-ikr}}{2ikr} \sum_l A_l P_l(\cos\theta) e^{-i\eta_l + i\frac{l\pi}{2}}. \end{aligned} \quad (41.14)$$

¹⁾ Мы предполагаем, что при увеличении r $U(r)$ убывает быстрее, чем $\frac{1}{r}$. В случае кулоновского поля в аргументе синуса появляется дополнительный член $\frac{1}{k} \ln 2kr$. Обобщение всех результатов на этот специальный случай не представляет труда [Л. Л].

Сравнивая (41.11) и (41.14), получаем $A_l = i^l (2l + 1) e^{i\eta_l}$ и

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l + 1) [e^{2i\eta_l} - 1] P_l(\cos \theta), \quad (41.15)$$

$$\psi = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{k} \sum_l i^l (2l + 1) e^{i\eta_l} P_l(\cos \theta) R_{kl}(r). \quad (41.16)$$

Формула (41.16) позволяет выразить амплитуду рассеяния $f(\theta)$ через фазы η_l , которые носят название фаз рассеяния. При больших r

$$\psi \sim \frac{1}{2ik} \sum_l i^l (2l + 1) P_l(\cos \theta) \left\{ -\frac{e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2})}}{r} + e^{2i\eta_l} \frac{e^{i(kr - \frac{l\pi}{2})}}{r} \right\}. \quad (41.17)$$

Каждый член суммы по l $\psi = \sum_l \psi_l$ соответствует частицам с угловым моментом l . Из формулы (41.17) видно, что функция ψ_l представляет собой суперпозицию сходящейся и расходящейся сферических волн равной интенсивности. Отличие (41.17), и следовательно (41.5), от функции свободного движения e^{ikz} заключается лишь в множителях $e^{2i\eta_l}$ в амплитудах расходящихся волн. Равенство модулей амплитуд при членах $\frac{\exp\left[-i\left(kr + \frac{l\pi}{2}\right)\right]}{r}$ и $\frac{\exp i\left(kr + \frac{l\pi}{2}\right)}{r}$ связано с тем, что в результате упругого рассеяния число частиц с заданной энергией и заданным угловым моментом не меняется.

Подставим (41.15) в (41.7) и выполним интегрирование по углам. Поскольку

$$\int_0^\pi P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}, \quad (41.18)$$

для полного эффективного сечения упругого рассеяния получим

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \sin^2 \eta_l. \quad (41.19)$$

Сравнивая (41.19) с (41.15), нетрудно заметить, что эффективное сечение рассеяния можно выразить через амплитуду рассеяния вперед $f(0)$, а именно

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} f(0) = -\frac{2\pi i}{k} \{f(0) - f^*(0)\}. \quad (41.20)$$

Соотношение (41.20) носит название оптической теоремы. Оно имеет общий характер и справедливо также в общем случае нецентрального поля.

Приводимые выше формулы для сечений относятся к системе центра инерции сталкивающихся частиц. Не представляет труда перейти к так называемой лабораторной системе, в которой частица с массой m_2 до столкновения покоится. Полные сечения в обоих системах одинаковы $\sigma_L = \sigma$.

2. Волновые функции ψ_k^+ , ψ_k^- . Формулу (41.16) легко обобщить на тот случай, когда падающие на рассеивающий центр частицы движутся по некоторому произвольному направлению $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{k}}{k}$. Достаточно заменить в этой формуле угол θ на $\theta_{nr} = \theta_{kr}$. Обозначим полученную таким образом функцию через ψ_k^+ :

$$\psi_k^+ = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{k} \sum_l i^l (2l+1) e^{i\eta_l} P_l(\cos \theta_{kr}) R_{kl}(r). \quad (41.21)$$

Функция (41.21) при больших значениях r представляет собой суперпозицию плоской волны e^{ikr} , распространяющейся в направлении \mathbf{k} , и расходящейся волны

$$\psi_k^+ \sim e^{ikr} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr}. \quad (41.22)$$

Волновая функция (41.5) является, очевидно, частным случаем (41.21), (41.22) при $k_x = k_y = 0$, $k_z \neq 0$.

Заменим в функции ψ_k^+ множитель $e^{i\eta_l}$ на $e^{-i\eta_l}$ и обозначим полученную функцию через ψ_k^- . Тогда

$$\begin{aligned} \psi_k^- &= \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{k} \sum_l i^l (2l+1) e^{-i\eta_l} P_l(\cos \theta_{kr}) R_{kl}(r) \sim \\ &\sim \frac{1}{2ik} \sum_l i^l (2l+1) P_l(\cos \theta_{kr}) \left\{ -e^{-2i\eta_l} \frac{e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2})}}{r} + \frac{e^{i(kr - \frac{l\pi}{2})}}{r} \right\} \end{aligned} \quad (41.23)$$

или

$$\psi_k^- \sim e^{ikr} + \frac{f(\theta)}{r} e^{-ikr}. \quad (41.24)$$

Следовательно, функция ψ_k^- при больших значениях r представляет собой суперпозицию плоской волны e^{ikr} и сходящейся волны. Эта функция, так же как и ψ_k^+ , удовлетворяет уравнению Шредингера (41.4). Нетрудно показать, что волновые функции ψ_k^+ , ψ_k^- нормированы условием

$$\int (\psi_k^+)^* \psi_{k'}^+ dr = \int (\psi_k^-)^* \psi_{k'}^- dr = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (41.25)$$

Нетрудно также проверить, что

$$\Psi_{\mathbf{k}}^- = (\Psi_{-\mathbf{k}}^+)^*. \quad (41.26)$$

В общем случае произвольного (нецентрального) поля $U(\mathbf{r})$ волновые функции $\Psi_{\mathbf{k}}^+$ и $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ можно определить и не прибегая к разложению на парциальные волны. Можно показать¹⁾, что волновая функция Ψ , являющаяся решением уравнения Шредингера

$$(\Delta + k^2) \Psi = \frac{2\mu}{\hbar^2} U(\mathbf{r}) \Psi, \quad k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2},$$

и имеющая асимптотический вид (41.22), удовлетворяет интегральному уравнению

$$\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \int G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (41.27)$$

где $G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — функция Грина для свободного движения. Эта функция удовлетворяет уравнению

$$(\Delta + k^2) G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

и имеет вид

$$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (41.28)$$

С помощью (41.26) легко также получить

$$\Psi_{\mathbf{k}}^-(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \int G_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \Psi_{\mathbf{k}}^-(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (41.29)$$

При больших значениях \mathbf{r}

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \approx \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'}, \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k} \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad \theta = (\widehat{\mathbf{k}\mathbf{k}'}),$$

откуда

$$f(\theta) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (41.30)$$

В частном случае центрального потенциала (41.30) в точности эквивалентно (41.21). Если взаимодействие $U(\mathbf{r})$ мало, решение (41.27) можно найти методом последовательных приближений

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{\pm} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \int G_{\pm\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}' + \dots, \quad (41.31)$$

$$f(\theta) = f_1(\theta) + f_2(\theta) + \dots, \quad (41.32)$$

$$f_1(\theta) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}', \quad (41.33)$$

$$f_2(\theta) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}'') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'' \quad (41.34)$$

¹⁾ См., например, Л. Ш и Ф Ф, Квантовая механика, ИЛ, 1957.

Первое приближение теории возмущений (41.33) для амплитуды рассеяния носит название первого борновского приближения, второе приближение (41.34) — второго борновского приближения и т. д.

3. Квазиклассическое приближение. Как уже отмечалось выше, нахождение точных фаз рассеяния η_l в общем случае представляет собой сравнительно сложную задачу, так как требует численного решения радиального уравнения (41.12). Эта задача существенно упрощается в квазиклассическом приближении. В этом приближении радиальная часть волновой функции R_l для частицы с моментом l в центрально-симметрическом поле $U(r)$ имеет вид

$$R_l \sim \frac{1}{r} \sin \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_{r_1}^r p_r dr + \frac{\pi}{4} \right\} = \\ = \frac{1}{r} \sin \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_{r_1}^r \sqrt{2\mu [E - U(r)] - \hbar^2 \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 r^{-2}} dr + \frac{\pi}{4} \right\}, \quad (41.35)$$

где p_r — радиальная составляющая импульса частицы. Для свободного движения

$$R_l \sim \frac{1}{r} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^r \sqrt{2\mu E - \hbar^2 \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 r^{-2}} dr + \frac{\pi}{4} \right). \quad (41.36)$$

Нижние пределы интегрирования в (41.35), (41.36) — точки поворота r_1 , r_0 , определяются приравнением нулю подкоренных выражений.

Сравнивая (41.35), (41.36), нетрудно видеть, что наличие рассеивающего потенциала $U(r)$ приводит к появлению в аргументе синуса дополнительной фазы

$$\eta_l = \int_{r_1}^{\infty} \sqrt{2\mu \hbar^{-2} [E - U(r)] - \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 r^{-2}} dr - \\ - \int_{r_0}^{\infty} \sqrt{2\mu \hbar^{-2} E - \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 r^{-2}} dr, \quad (41.37)$$

которая может быть отождествлена с фазой рассеяния.

Можно показать, что квазиклассическое приближение дает хорошие результаты при вычислении эффективного сечения упругого рассеяния при условии, что в это сечение дает существенный вклад большое число парциальных волн ψ_l . Это означает, что в сумме по l (41.19) основную роль играют члены с большими значениями l .

Нетрудно видеть, что при больших значениях l нижние пределы интегрирования в (41.37) также велики:

$$r_1 \sim \frac{\hbar l}{\sqrt{2\mu(E-U)}}, \quad r_0 \sim \frac{\hbar l}{\sqrt{2\mu E}}.$$

Если $|U(r)|$ убывает при увеличении r настолько быстро, что для всей области интегрирования выполняется условие

$$U(r) \ll E, \quad (41.38)$$

то $r_1 \approx r_0 \approx lk^{-1}$, где $\hbar k = \sqrt{2\mu E} = \mu v$ и

$$\eta_l = - \int_{l/k}^{\infty} \frac{\mu U(r) dr}{\hbar^2 \sqrt{k^2 - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 r^{-2}}}. \quad (41.39)$$

В квазиклассическом приближении момент количества движения частицы равен $\mu v \varrho$, где ϱ — прицельное расстояние, поэтому $\hbar \sqrt{l(l+1)} \approx \hbar l \approx \mu v \varrho$ и

$$l \approx \frac{\mu v}{\hbar} \varrho = k \varrho. \quad (41.40)$$

Подставляя (41.40) в (41.39), получаем

$$\eta_l = \frac{1}{2} \eta(\varrho), \quad \eta(\varrho) = -2 \int_{\varrho}^{\infty} \frac{\mu U(r) dr}{\hbar^2 k \sqrt{1 - \varrho^2 r^{-2}}}. \quad (41.41)$$

Если, далее, при вычислении $\eta(\varrho)$ заменить действительную траекторию частицы на прямолинейную

$$r^2 = \varrho^2 + v^2 t^2, \quad v^2 = \frac{2}{\mu} E \quad (41.42)$$

(что, очевидно, также эквивалентно условию (41.38)), и перейти к интегрированию по dt , то

$$\eta(\varrho) = -\frac{2}{\hbar} \int_0^{\infty} U(\sqrt{\varrho^2 + v^2 t^2}) dt = -\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} U(\sqrt{\varrho^2 + v^2 t^2}) dt. \quad (41.43)$$

Легко проверить, что для поля $U(r) = \frac{\hbar C}{r^n}$ формула (41.43) дает тот же результат, что и формула (41.39). Подставляя $U(r) = \frac{\hbar C}{r^n}$ в (41.39), (41.43), нетрудно получить

$$2\eta_l = -\frac{\mu C k^{n-2}}{\hbar l^{n-1}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \quad (41.44)$$

и

$$\eta(\varrho) = -\frac{C}{v\varrho^{n-1}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}. \quad (41.45)$$

Поскольку $\left(\frac{k}{l}\right)^{n-1} = \frac{1}{\varrho^{n-1}}$, $\frac{\hbar k}{\mu} = v$, $2\eta_l = \eta(\varrho)$.

Заменим суммирование по l в (41.19) интегрированием по ϱ . Для суммы $\frac{\pi}{k^2} \sum (2l+1)$, распространенной на интервал значений Δl , имеем

$$\frac{\pi}{k^2} \sum_{\Delta l} (2l+1) \approx \frac{2\pi}{k^2} l \Delta l \approx 2\pi \varrho d\varrho, \quad (41.46)$$

поэтому

$$\sigma = 4\pi \int [1 - \cos \eta(\varrho)] \varrho d\varrho. \quad (41.47)$$

Применив формулу (41.43) к рассеянию некоторой частицы на атоме, можно дать простую интерпретацию квазиклассической фазе рассеяния. Упругое рассеяние на атоме в α -состоянии определяется потенциалом $U_{\alpha\alpha}(r)$, который является результатом усреднения энергии взаимодействия атома с возмущающей частицей по α -состоянию. Но $U_{\alpha\alpha}$ есть ни что иное, как поправка к энергии α -состояния ΔE_α , обусловленная взаимодействием с рассеиваемой частицей. Следовательно,

$$2\eta_l = \eta(\varrho) = - \int_{-\infty}^{\infty} \Delta E_\alpha(t) dt. \quad (41.48)$$

Другими словами, в квазиклассическом приближении удвоенная фаза рассеяния на атоме равна интегралу (по столкновению) от сдвига атомного уровня. В свете всех этих результатов становится понятной связь теории уширения спектральных линий и общей теории рассеяния, установленная в § 37.

Как это уже отмечалось выше, квазиклассическое приближение справедливо в тех случаях, когда существенный вклад в сечение дают парциальные волны с $l \gg 1$. Это означает, что прицельные расстояния ϱ , для которых еще имеется значительное взаимодействие, должны удовлетворять условию

$$\varrho \gg \frac{\hbar}{\mu v} = \lambda, \quad (41.49)$$

где λ — длина волны де-Бройля.

Заметим, что если рассматривать рассеяние на некоторый определенный угол θ , то в дополнение к (41.49) необходимо, чтобы не-

определенность в поперечной составляющей импульса Δp_{\perp} была бы мала по сравнению с $p_{\perp} \sim p\theta$ и одновременно $\Delta q \ll q$. Поскольку $\Delta p_{\perp} \sim \frac{\hbar}{\Delta q} \gg \frac{\hbar}{q}$, получаем

$$q\theta \gg \frac{\hbar}{\mu v} = \lambda. \quad (41.50)$$

Условие (41.50), очевидно, автоматически обеспечивает выполнение (41.49). Его можно переписать также в несколько иной форме. Поперечная составляющая импульса по порядку величины равна произведению силы $-\frac{\partial U}{\partial q}$ на длительность столкновения $\frac{q}{v}$. Следовательно,

$$\frac{\hbar}{q} \ll \left| \frac{\partial U}{\partial q} \right| \frac{q}{v} \quad \text{или} \quad \left| \frac{\partial U}{\partial q} \right| q^2 \gg \hbar v. \quad (41.51)$$

Если $|U(r)|$ убывает с увеличением r не очень быстро, например, по закону r^{-n} , где n невелико, то $\left| \frac{\partial U}{\partial q} \right| q^2 \sim U(q)$ и (41.51) принимает вид

$$U(q) \gg \frac{\hbar v}{q}. \quad (41.52)$$

4. Неупругое рассеяние. В общем случае, когда имеет место как упругое рассеяние, так и неупругое, т. е. поглощение частиц или изменение их энергии (за счет передачи энергии рассеивающей системе), волновая функция, помимо падающей плоской волны, должна содержать целый ряд расходящихся волн, соответствующих различным типам или, как говорят, каналам рассеяния. Если раньше в случае чисто упругого рассеяния интенсивности сходящихся и расходящихся парциальных волн (l -волн) были одинаковы, то теперь интенсивность расходящейся волны, описывающей упругое рассеяние, должна быть меньше, чем сходящейся. Учитывая это обстоятельство и используя (41.17), волновую функцию ψ , описывающую упругое рассеяние, в общем случае можно записать (для больших r) в виде

$$\psi = \sum_l (\varphi_l' + \varphi_l'') \sim \frac{1}{2ik} \sum_l i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \left\{ -\frac{e^{-l(kr - \frac{l\pi}{2})}}{r} + e^{-2\beta_l} e^{2i\eta_l} \frac{e^{l(kr - \frac{l\pi}{2})}}{r} \right\}, \quad (41.53)$$

где $\beta_l \geq 0$. Сравнивая это выражение с (41.17), получаем

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1) [e^{-2\beta_l + 2i\eta_l} - 1] P_l(\cos \theta). \quad (41.54)$$

Это выражение отличается от (41.15) только тем, что вместо действительной фазы η_l входит комплексная $\eta_l + i\beta_l$. Из (41.7) следует

$$\sigma_{\text{упр}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) |1 - e^{-2\beta_l + i2\eta_l}|^2. \quad (41.55)$$

С помощью (41.53) можно найти также эффективное сечение неупругих столкновений. Согласно (41.53) за 1 сек в сферу достаточно большого радиуса входит

$$\int v |\varphi_l'|^2 r^2 dO = v \frac{\pi}{k^2} (2l+1) \quad (41.56)$$

частиц и выходит

$$\int v |\varphi_l''|^2 r^2 dO = v \frac{\pi}{k^2} (2l+1) |e^{-2\beta_l + 2i\eta_l}|^2 \quad (41.57)$$

частиц. Разница между этими величинами, очевидно, дает число частиц, претерпевающих неупругое рассеяние

$$v \frac{\pi}{k^2} (2l+1) \{1 - |e^{-2\beta_l + 2i\eta_l}|^2\}. \quad (41.58)$$

Просуммировав это выражение по l и поделив на плотность потока падающих частиц v , получим полное сечение неупругого рассеяния

$$\sigma_{\text{неупр}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \{1 - |e^{-2\beta_l + 2i\eta_l}|^2\} = \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \{1 - e^{-4\beta_l}\}, \quad (41.59)$$

а также полное сечение

$$\sigma = \sigma_{\text{упр}} + \sigma_{\text{неупр}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \{1 - e^{-2\beta_l} \cos 2\eta_l\}. \quad (41.60)$$

При $\beta_l = 0$ формула (41.55) совпадает с (41.19) и $\sigma = \sigma_{\text{упр}}$. При $\beta_l = \infty$ ($e^{-2\beta_l} = 0$) $\sigma_{l\text{упр}} = \sigma_{l\text{неупр}} = \frac{\pi}{k^2} (2l+1)$. Сравнивая это выражение с (41.56), нетрудно заметить, что $\frac{\pi}{k^2} (2l+1)$ есть число частиц с моментом l , падающих на рассеивающий центр за 1 сек, если пучок нормирован на единичную плотность потока. Выше было показано, что при больших l $\frac{\pi}{k^2} \sum_{\Delta l} (2l+1) \approx 2\pi Q dQ$, т. е. в терминах классической механики $\frac{\pi}{k^2} (2l+1)$ — поперечное сечение пучка частиц с угловым моментом l .

С помощью формул (41.55), (41.59) и (41.60) легко установить пределы изменения эффективных сечений $\sigma_{\text{упр}}$, $\sigma_{\text{неупр}}$ и σ

$$\left. \begin{aligned} 0 \leq \sigma_{\text{Iупр}} &\leq \frac{4\pi}{k^2} (2l+1), \\ 0 \leq \sigma_{\text{Iнеупр}} &\leq \frac{\pi}{k^2} (2l+1), \\ 0 \leq \sigma_l &\leq \frac{4\pi}{k^2} (2l+1). \end{aligned} \right\} \quad (41.61)$$

Из (41.61) следует, что парциальное эффективное сечение неупругого рассеяния не может превышать максимального значения $\frac{\pi}{k^2} (2l+1)$. Отметим, что неупругому рассеянию всегда сопутствует упругое. Если $e^{-2\delta_l} \neq 1$, то при любом значении η_l , включая $\eta_l = 0$, $\sigma_{\text{упр}} \neq 0$.

§ 42. Приближение Борна

1. Применение теории возмущений к задаче о рассеянии. При выполнении любого из двух условий

$$|U(r)| \ll \frac{\hbar}{\mu r^2} \quad (42.1)$$

или

$$|U(r)| \ll \frac{\hbar v}{r} \quad (42.2)$$

взаимодействие $U(r)$ в уравнении (41.4) можно рассматривать как малое возмущение. В этом случае оказывается возможным получить простые общие формулы для эффективных сечений упругого и неупругого рассеяния, не прибегая к разложению на парциальные волны ψ_l . Действительно, выписав по общим формулам теории возмущений вероятность перехода, вызываемого взаимодействием $U(r)$, и поделив ее на плотность потока, мы получим эффективное сечение интересующего нас процесса. Это приближение годится, очевидно, не только для центрально-симметрических взаимодействий. Согласно (42.2) борновское приближение применимо при любых взаимодействиях, если скорости возмущающих частиц достаточно велики.

В дальнейшем для определенности мы будем говорить о рассеянии на атоме (это не ограничивает общности рассуждений, так как все результаты можно распространить и на ионы), причем сначала рассмотрим переходы между состояниями дискретного спектра.

Согласно известной формуле теории возмущений вероятность перехода атома между состояниями дискретного спектра a_0 ; a , сопровождающегося изменением волнового вектора возмущающей

частицы $k_0 \rightarrow k$, определяется выражением

$$dW_{a_0 k_0; a k} = \frac{2\pi}{\hbar} |U_{a_0 k_0; a k}|^2 \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0) dk, \quad (42.3)$$

где

$$\begin{aligned} U_{a_0 k_0; a k} &= \int \psi_{a_0}^*(r_i) \psi_{k_0}^*(r) U(r_i; r) \psi_a(r_i) \psi_k(r) dr d\tau = \\ &= \int \psi_{k_0}^*(r) U_{a_0 a}(r) \psi_k(r) dr, \end{aligned} \quad (42.4)$$

$$U_{a_0 a}(r) = \int \psi_{a_0}^*(r_i) U(r_i; r) \psi_a(r_i) d\tau, \quad (42.5)$$

$\mathcal{E}_0 = E_{a_0} + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2\mu}$; $\mathcal{E} = E_a + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$; ψ_{a_0} , ψ_a — атомные волновые функции; r_i — координаты атомных электронов; ψ_{k_0} , ψ_k — волновые функции свободного движения возмущающей частицы. Волновая функция конечного состояния ψ_k должна быть нормирована на δ -функцию $\delta(k - k')$, т. е. $\psi_k = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{ikr}$. Волновую функцию ψ_{k_0} начального состояния удобно нормировать на единичную плотность потока $\psi_{k_0} = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{ik_0 r}$, так как в этом случае дифференциальное эффективное сечение $d\sigma$ совпадает с dW (ср. § 34).

Подставив в (42.3) $\delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0) = \frac{\mu}{\hbar^2 k} \delta\left(k - \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(E_{a_0} - E_a) + k_0^2}\right)$ и интегрируя по dk , получим

$$d\sigma_{a_0 k_0; a k} = \frac{\mu^2}{4\pi^2 \hbar^4} \frac{k}{k_0} \left| \int e^{-i(k_0 - k)r} U_{a_0 a}(r) dr \right|^2 dO, \quad (42.6)$$

где $k^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}(E_{a_0} - E_a) + k_0^2$. Формула (42.6) носит название формулы Борна. Случай $a_0 = a$, $k_0 = k$ соответствует упругому рассеянию; случай $a_0 \neq a$, $k_0 \neq k$ — неупругому. В случае упругого рассеяния $k_0 = k$ формула (42.6), как это и должно быть, совпадает с общей формулой для $d\sigma$, если в нее подставить первое приближение для амплитуды рассеяния (41.33). Сделав в (42.6) замену $a_0 \rightleftharpoons a$, $k_0 \rightleftharpoons k$, получим

$$\frac{d\sigma_{a_0 k_0; a k}}{k^2 dO_k} = \frac{d\sigma_{a k; a_0 k_0}}{k_0^2 dO_{k_0}}. \quad (42.7)$$

Это соотношение является частным случаем принципа детального равновесия, с которым мы уже неоднократно встречались в § 34.

2. Столкновения быстрых электронов с атомами. Разложение по мультиполям. Для применимости борновского приближения к электронам достаточно, чтобы скорость налетающего электрона была велика по сравнению со скоростями атомных электронов. При

рассмотрении столкновений с электронами можно принять, что система координат с началом отсчета в центре атома совпадает с системой координат центра инерции системы, и положить $\mu = m$, где m — масса электрона. Энергия взаимодействия налетающего электрона с ядром и N -электронами атома имеет вид (в случае иона $N \neq Z$)

$$U = -\frac{Ze^2}{r} + \sum_i^N \frac{e^2}{|r-r_i|}. \quad (42.8)$$

Подставив это выражение в (42.6) и выполнив интегрирование по $d\mathbf{r}$ с помощью формулы

$$\int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|} d\mathbf{r} = \frac{4\pi}{k^2} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}, \quad (42.9)$$

получим

$$\int e^{-i(\mathbf{k}_0-\mathbf{k})\mathbf{r}} U_{a_0 a}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{4\pi e^2}{q^2} \left\{ -Z\delta_{a_0 a} + \int \psi_{a_0}^* \psi_a \sum_i e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} d\tau \right\} \quad (42.10)$$

и

$$d\sigma_{a_0 k_0; a k} = 4 \left(\frac{me^2}{\hbar^2} \right) \frac{k}{k_0} \frac{1}{q^4} |F_{a_0 a}(q) - Z\delta_{a_0 a}|^2 dO, \quad (42.11)$$

где

$$F_{a_0 a}(q) = \int \psi_{a_0}^* \psi_a \sum_i e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} d\tau, \quad (42.12)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}, \quad q^2 = k_0 + k^2 - 2k_0 k \cos \theta_{k_0 k}, \quad dO = \frac{2\pi}{k_0 k} q dq. \quad (42.13)$$

Формулу (42.11) можно переписать также в следующем виде:

$$d\sigma_{a_0 a} = 8\pi \left(\frac{me^2}{\hbar^2 k_0} \right)^2 |F_{a_0 a}(q) - Z\delta_{a_0 a}|^2 \frac{dq}{q^3}. \quad (42.14)$$

Величина $F(q) = F_{a_0 a_0}(q)$ носит название атомного фактора рассеяния или формфактора.

Вычисление интеграла $F_{a_0 a}(q)$ представляет собой весьма сложную задачу. В случае упругого рассеяния эта задача существенно облегчается в двух предельных случаях: $q \ll \frac{1}{a}$, где a — порядок величины атомных размеров (рассеяние на малые углы), и $q \gg \frac{1}{a}$ (рассеяние на большие углы, сводящееся к Резерфордскому рассеянию на атомном ядре). Мы не будем останавливаться на этих вопросах, так как они подробно излагаются в большинстве цитированных выше руководств по теории атомных столкновений, а сосредоточим внимание на получении формул, наиболее удобных для численных расчетов. Некоторые приближенные формулы для оценочных расчетов эффективных сечений неупругих столкновений будут получены в следующем разделе.

Для вычисления $F_{a_0 a}(q)$ необходимо в интеграле (42.12) разделить радиальные и угловые переменные, что достигается разложением e^{iqr_i} по сферическим функциям.

Из (41.8) имеем

$$\sum_i e^{iqr_i} = \sum_{\kappa\mu} \frac{i^\kappa q^\kappa}{(2\kappa+1)!!} \sqrt{4\pi(2\kappa+1)} Y_{\kappa\mu}^*(\theta_q \varphi_q) T_{\kappa\mu}, \quad (42.15)$$

$$\begin{aligned} T_{\kappa\mu} &= \frac{(2\kappa+1)!!}{q^\kappa} \sum_i j_\kappa(qr_i) \sqrt{\frac{4\pi}{2\kappa+1}} Y_{\kappa\mu}(\theta_i \varphi_i) = \\ &= \frac{(2\kappa+1)!!}{q^\kappa} \sum_i j_\kappa(qr_i) C_{\kappa\mu}(\theta_i \varphi_i)^1. \end{aligned} \quad (42.16)$$

Подставим (42.15), (42.16) в (42.12). Для дальнейшего удобно выделить из суммы по κ, μ в (42.15) член $\kappa=0, \mu=0$. Поэтому

$$\begin{aligned} F_{a_0 a}(q) - Z\delta_{a_0 a} &= \langle a_0 | T_{00} - Z | a \rangle + \\ &+ \sum_{\kappa \neq 0, \mu} \frac{i^\kappa q^\kappa}{(2\kappa+1)!!} \sqrt{4\pi(2\kappa+1)} Y_{\kappa\mu}^*(\theta_q \varphi_q) \langle a_0 | T_{\kappa\mu} | a \rangle. \end{aligned} \quad (42.17)$$

Пусть в общем случае состояние атома характеризуется набором квантовых чисел γJM . Подставим (42.17) в (42.11), положив $a_0 \equiv \gamma_0 J_0 M_0$, $a \equiv \gamma JM$, и проведем суммирование по конечным состояниям M и усреднение по начальным состояниям M_0 . При выполнении этих операций возникают суммы

$$\sum_{\mu\mu'} \sum_{MM'} Y_{\kappa\mu}^*(\theta_q \varphi_q) Y_{\kappa'\mu'}(\theta_q \varphi_q) \langle \gamma_0 J_0 M_0 | T_{\kappa\mu} | \gamma JM \rangle \langle \gamma JM | T_{\kappa'\mu'} | \gamma_0 J_0 M_0 \rangle, \quad (42.18)$$

которые с помощью формул (14.14)–(14.17) легко приводятся к виду

$$\begin{aligned} \delta_{\kappa\kappa'} (2\kappa+1)^{-1} \sum_{\mu} |Y_{\kappa\mu}(\theta_q \varphi_q)|^2 |(\gamma_0 J_0 \| T_{\kappa} \| \gamma J)|^2 = \\ = |(\gamma_0 J_0 \| T_{\kappa} \| \gamma J)|^2 \frac{\delta_{\kappa\kappa'}}{4\pi}. \end{aligned} \quad (42.19)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \frac{1}{g_0} \sum_{M_0 M} |F_{\gamma_0 J_0 M_0; \gamma JM}(q) - Z\delta_{\gamma_0 \gamma} \delta_{J_0 J} \delta_{M_0 M}|^2 = \\ = \frac{1}{g_0} \left\{ |(\gamma_0 J_0 \| T_0 - Z \| \gamma J)|^2 + \sum_{\kappa \neq 0} \frac{(2\kappa+1) q^{2\kappa}}{\{(2\kappa+1)!!\}^2} |(\gamma_0 J_0 \| T_{\kappa} \| \gamma J)|^2 \right\}. \end{aligned} \quad (42.20)$$

Дальнейшее рассмотрение удобно проводить отдельно для упругого и неупругого рассеяния. Начнем с неупругого рассеяния.

¹) Как будет видно из дальнейшего, подобное определение оператора $T_{\kappa\mu}$ удобно по той причине, что при $q \rightarrow 0$ $T_{\kappa\mu}$ с точностью до множителя $-e$ совпадает с оператором мультипольного электрического момента атома $Q_{\kappa\mu}$.

Из определения оператора T_{κ} следует, что при $\kappa \neq 0$ $e^2 |(\gamma_0 J_0 \| T_{\kappa} \| \gamma J)|^2$ совпадает с выражением для силы линии электрического мультипольного перехода порядка κ $S_x(\gamma_0 J_0; \gamma J)$ (32.46), если в этом выражении заменить радиальный интеграл

$$R_{\gamma_0 \gamma}^x = \int R_{\gamma_0} r^{\kappa} R_{\gamma} r^{\kappa} dr \quad (42.21)$$

на

$$R_{\gamma_0 \gamma}^x(q) = \frac{(2\kappa+1)!!}{q^{\kappa}} \int R_{\gamma_0} i_x(qr) R_{\gamma} r^{\kappa} dr. \quad (42.22)$$

Следовательно,

$$|(\gamma_0 J_0 \| T_{\kappa} \| \gamma J)|^2 = s_x(\gamma_0 J_0; \gamma J) \{R_{\gamma_0 \gamma}^x(q)\}^2, \quad (42.23)$$

причем множитель $s_x(\gamma_0 J_0; \gamma J)$ определяется из соотношения

$$S_x(\gamma_0 J_0; \gamma J) = e^2 s_x(\gamma_0 J_0; \gamma J) \{R_{\gamma_0 \gamma}^x\}^2 \quad (42.24)$$

с помощью формул § 32.

При $\kappa=0$ радиальный интеграл (42.21) обращается в нуль. Тем не менее формула (42.23), не содержащая $R_{\gamma_0 \gamma}^x$, остается справедливой и в этом случае. Подставляя (42.20), (42.23) в (42.14), интегрируя по dq в пределах от $q_{\min} = k_0 - k$ до $q_{\max} = k_0 + k$ и включив $J_0(J)$ в набор квантовых чисел $\gamma_0(\gamma)$, получим

$$\sigma = \sum_{\kappa} \sigma_{\kappa}, \quad \sigma_{\kappa} = 8\pi a_0^2 \left(\frac{Ry}{E_0}\right) \frac{1}{g} \frac{2\kappa+1}{[(2\kappa+1)!!]^2} s_x(\gamma_0; \gamma) \left\{ a_0^{-2} \int_{k_0-k}^{k_0+k} [q^{\kappa} R_{\gamma_0 \gamma}^x(q)]^2 \frac{dq}{q^3} \right\}, \quad (42.25)$$

где $E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$ — энергия налетающего электрона. Если пренебречь тонкой структурой, то под $\gamma_0; \gamma$ в этой формуле надо понимать наборы квантовых чисел, характеризующих термы. Если, кроме того, пренебречь и электростатическим расщеплением, то $\gamma_0; \gamma$ определяются заданием электронных конфигураций. Сумма по κ в (42.25) содержит небольшое число членов, — как правило, 2—3 члена. Для переходов между уровнями конфигураций, отличающихся одноэлектронными квантовыми числами $nl; n'l'$, κ заключено в пределах $|l-l'| \leq \kappa \leq l+l'$.

Для различных приближенных оценок σ_{κ} удобно выразить через силы осцилляторов f_x рассматриваемого перехода (32.45)

$$\sigma_{\kappa}(\gamma_0, \gamma) = 8\pi a_0^2 \left(\frac{Ry}{E_0}\right) \frac{2^{2\kappa-1} \kappa}{\kappa+1} f_x(\gamma_0 \gamma) \left(\frac{Ry}{E_{\gamma_0 \gamma}}\right)^{2\kappa-1} \int_{k_0-k}^{k_0+k} \left[\frac{R_{\gamma_0 \gamma}^x(q)}{R_{\gamma_0 \gamma}^x} \right]^2 (a_0 q)^{2\kappa-2} \frac{dq}{q}, \quad (42.26)$$

$$f_x = \alpha^{-2\kappa+2} f_x' = \frac{(\kappa+1)(2\kappa+1)}{2^{2\kappa-1} \kappa [(2\kappa+1)!!]^2} \left(\frac{E_{\gamma_0 \gamma}}{Ry}\right)^{2\kappa-1} \frac{1}{g_0} s_x(\gamma_0 \gamma) [R_{\gamma_0 \gamma}^x a_0^{-\kappa}]^2, \quad (42.27)$$

где $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$. При $\kappa = 0$ (42.26), очевидно, несправедливо, так как понятие силы осциллятора имеет смысл только при $\kappa \neq 0$. Согласно (42.16) $T_{00} = \sum_i j_0(qr_i) = \sum_i \frac{\sin qr_i}{qr_i}$. Следовательно, σ_0 отлично от

нуля только для таких переходов $\gamma_0 \rightarrow \gamma$, в которых все квантовые числа, за исключением главных квантовых чисел n , не меняются. Например, в приближении генеалогической схемы разрешены только переходы типа $\gamma_1 S_1 L_1 n' SLJ \rightarrow \gamma_1 S_1 L_1 n' SLJ$.

Перейдем теперь к упругому рассеянию. В общем случае вычисление диагональных матричных элементов $T_{\kappa\mu}$ представляет собой более сложную задачу, чем вычисление недиагональных. В ряде случаев эта задача упрощается, если выразить приведенные матричные элементы $T_{\kappa\mu}$ через приведенные матричные элементы оператора U^κ , введенного в § 18. Приведем окончательный результат для электронной конфигурации, содержащей кроме заполненных оболочек одну незаполненную оболочку l'^p :

$$d\sigma = 4 \left(\frac{me^2}{\hbar^2 q^2} \right)^2 \left\{ \left[\left\langle \frac{\sin qr}{qr} \right\rangle - Z \right]^2 + \sum_{\kappa \neq 0} a_\kappa \langle j_\kappa(qr) \rangle_{n'l'}^2 \right\} d\Omega, \quad (42.28)$$

$$\left\langle \frac{\sin qr}{qr} \right\rangle = \int \frac{\sin qr}{qr} \varrho(r) r^2 dr, \quad (42.29)$$

$$\varrho(r) = \sum_{nl} 2(2l+1) R_{nl}^2(r) + p R_{n'l'}^2(r), \quad \int \varrho(r) r^2 dr = N, \quad (42.30)$$

$$\langle j_\kappa(qr) \rangle_{n'l'} = \int R_{n'l'}^2(r) j_\kappa(qr) r^2 dr, \quad (42.31)$$

$$a_\kappa = \frac{2\kappa+1}{2L+1} |(l' \| C^\kappa \| l')|^2 (l'^p \gamma SL \| U^\kappa \| l'^p \gamma SL). \quad (42.32)$$

Число членов в сумме по κ определяется условием $\kappa \leq 2l'$, $\kappa \leq 2L$. В случаях $l' = 0$ или $l' \neq 0$, но $L = 0$ (сферически симметричное распределение заряда) в (42.28) отличен от нуля лишь первый член. При $l' = 1$, $L \neq 0$ в сумме по κ остается один член $\kappa = 2$, который можно выразить через квадрупольный момент атома $Q(l'^p \gamma SL)$ (см. (28.50)).

3. Формула Бете. Из формулы (42.12) следует, что основной вклад в полное эффективное сечение неупругого рассеяния дает область малых значений $q \leq \frac{1}{a}$, где a — порядок величины атомных размеров. При $q \gg \frac{1}{a}$ вследствие сильной осцилляции функций e^{iqr_i} интеграл (42.12) близок к нулю. Имея ввиду это обстоятельство, можно заменить в формулах (42.25), (24.26) верхний предел интегрирования $k_0 + k$ на $q_0 \sim \frac{1}{a}$ и одновременно разложить функции $j_\kappa(qr)$

в ряд по степеням qr . При $qr \rightarrow 0$

$$j_0 \rightarrow 1 - \frac{1}{6} (qr)^2, \quad j_x \neq 0 \rightarrow \frac{q^x}{(2x+1)!} r^x. \quad (42.33)$$

В результате этого разложения

$$R_{\gamma_0\gamma}^x(q) \rightarrow R_{\gamma_0\gamma}^x, \quad R_{\gamma_0\gamma}^0(q) \rightarrow -\frac{q^2}{6} \int R_{\gamma_0} r^2 R_{\gamma} r^2 dr = -\frac{q^2}{6} R_{\gamma_0\gamma}^2. \quad (42.34)$$

Рассмотрим переход $\gamma_0 \rightarrow \gamma$, разрешенный правилами отбора для электрического дипольного излучения. В этом случае в формуле (42.25) $\sigma_0 = 0$. Ограничиваясь в сумме по κ первым неисчезающим членом σ_1 (отметим, что в особенно интересном случае $s-p$ -переходов остальные члены отсутствуют), получим

$$\sigma(\gamma_0\gamma) = 8\pi a_0^2 \left(\frac{Ry}{E_0}\right) f_{\gamma_0\gamma} \left(\frac{Ry}{E_{\gamma_0\gamma}}\right) \ln\left(\frac{q_0}{k_0 - k}\right). \quad (42.35)$$

Поскольку в борновском приближении предполагается, что энергия возбуждения $E_{\gamma_0\gamma}$ мала по сравнению с энергиями налетающего и рассеянного электронов $\frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$; $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, положим

$$\frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2 k_0}{m} (k_0 - k), \quad k_0 - k \approx \frac{E_{\gamma_0\gamma}}{\hbar v} = \frac{m}{\hbar^2} E_{\gamma_0\gamma} \frac{1}{k_0}.$$

Следовательно,

$$\frac{q_0}{k_0 - k} \approx \frac{e^2 q_0}{E_{\gamma_0\gamma}} (a_0 k_0) \sim \frac{e^2}{a} \frac{1}{E_{\gamma_0\gamma}} a_0 k_0 = \beta_{\gamma_0\gamma}^2 a_0 k_0,$$

где $\beta_{\gamma_0\gamma}$ — некоторый безразмерный параметр (при $q_0 \sim a_0^{-1}$ и $E_{\gamma_0\gamma} \sim Ry$, $\beta_{\gamma_0\gamma} \sim 1$), который нельзя вычислить в общем виде.

Окончательный результат удобно записать в следующем виде:

$$\sigma(\gamma_0\gamma) = \frac{2\pi a_0^2 f_{\gamma_0\gamma}}{e_{\gamma_0\gamma}^2} \frac{2e}{\varepsilon_0} \ln(\beta_{\gamma_0\gamma} \varepsilon), \quad \varepsilon_{\gamma_0\gamma} = \frac{E_{\gamma_0\gamma}}{Ry}, \quad \varepsilon_0 = \frac{E_0}{Ry}. \quad (42.36)$$

Формула (42.36) носит название формулы Бете. С помощью этой формулы эффективное сечение $\sigma(\gamma\gamma')$ выражается через силу осциллятора электрического дипольного перехода. Поскольку параметр β стоит под логарифмом, сечение слабо зависит от величины β . При малых энергиях формула (42.36) неприменима. В частности, у порога возбуждения ($E_0 \approx E_{\gamma_0\gamma}$) (42.36) не обращается в нуль.

Строго говоря, при малых энергиях неприменимы и общие формулы борновского приближения (42.25). Однако в отличие от (42.36) эти формулы дают по крайней мере качественно правильную зависимость сечения от энергии E_0 и могут быть использованы для приближенных

оценок. Ряд конкретных расчетов, выполненных в борновском приближении, показывает¹⁾, что для большого числа различных переходов сечения, выраженные в пороговых единицах

$$x = \left(\frac{E_0 - E_{\gamma_0\gamma}}{E_{\gamma_0\gamma}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\gamma_0\gamma}}{\varepsilon_{\gamma_0\gamma}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (42.37)$$

ведут себя сходным образом. Сечения возбуждения достигают максимального значения при $x \approx 1 \div 2$, причем величина σ_{\max} сравнительно хорошо передается фактором $\pi a_0^2 \frac{2f}{\varepsilon_{\gamma_0\gamma}^2}$, содержащимся в формуле (42.36). Это позволяет предложить следующую эмпирическую формулу:

$$\sigma = \pi a_0^2 \frac{2f}{\varepsilon_{\gamma_0\gamma}^2} \Phi(x), \quad \Phi(x) = \frac{x^2(1+c)^2}{(1+x^2)(c^2+x^2)}, \quad (42.38)$$

где параметр c определяется положением максимума сечения $c = x_{\max}^2$, $\sigma_{\max} = \sigma(x_{\max})$. Если величина x_{\max} неизвестна, можно принять $c = 1$. В этом случае

$$\Phi(x) = \frac{4x^2}{(1+x^2)^2}. \quad (42.39)$$

Согласно (42.38) при $x \ll 1$ $\sigma \propto x^2$, при $x = c$ $\sigma = \sigma_{\max}$ и при $x \gg 1$ $\sigma \propto \frac{1}{x^2}$. Приведем также выражение для усредненного по максвелловскому распределению произведения $v\sigma$

$$\langle v\sigma \rangle = f \varepsilon_{\gamma_0\gamma}^{-\frac{3}{2}} \frac{1+c^2}{c} U(y c^2) e^{-y} 10^{-8} \frac{см^3}{сек},$$

$$y = \frac{E_{\gamma_0\gamma}}{kT} = \varepsilon_{\gamma_0\gamma} \frac{Ry}{kT}; \quad U(z) = 4,4z^{\frac{1}{2}} [1 - ze^z \text{Ei}(-z)] < 1,8,$$

$$z \ll 1 \quad U(z) \approx 4,4z^{\frac{1}{2}},$$

$$z \gg 1 \quad U(z) \approx 4,4z^{-\frac{1}{2}}.$$

Формула (42.38) не содержит логарифмического множителя и поэтому при больших скоростях отличается как от борновского приближения, так и от экспериментальных значений. Этот недостаток можно устранить за счет небольшого усложнения формулы (42.39)

$$\sigma = \pi a_0^2 \frac{2f}{\varepsilon_{\gamma_0\gamma}^2} 4C_1 \frac{x^2}{(1+x^2)^2} \ln(C_2 x), \quad (42.40)$$

¹⁾ Обсуждение результатов расчета сечений возбуждения различными приближенными методами см. в § 44.

где C_1, C_2 — константы порядка единицы. При таком выборе этих констант формула (42.40) дает, как правило, хорошее согласие с экспериментом.

Формулы (42.38), (42.40) не годятся для интеркомбинационных переходов. Здесь надо отметить два обстоятельства. Во-первых, эффективное сечение интеркомбинационного перехода нельзя даже в самом грубом приближении связать с силой осциллятора этого перехода f . В приближении LS -связи $f=0$. Этот запрет может быть снят магнитными взаимодействиями (взаимодействием спин—орбита, спин—спин и т. д.). Поэтому в тех случаях, когда $f \neq 0$, величина f определяется величиной этих взаимодействий, эффективное же сечение интеркомбинационного перехода $\sigma \neq 0$ даже при строгом выполнении приближения LS -связи, что связано с обменным взаимодействием.

Во-вторых, эффективные сечения интеркомбинационных переходов обнаруживают существенно другую зависимость от E_0 . Максимум функции $\sigma(x)$ расположен значительно ближе к порогу. Кроме того, при $x \gg 1$ $\sigma(x)$ убывает намного быстрее, чем это следует из формулы (42.38).

Общий характер зависимости $\sigma(x)$ для интеркомбинационных переходов при больших x значительно ближе к экспоненциальному. Перейдем теперь к переходам, разрешенным правилами отбора для электрического квадрупольного излучения. В общем случае для таких переходов отличны от нуля σ_0 и σ_2 . Используя (42.25), (42.26), (42.27) и (42.34), легко получить

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \frac{64}{3} \pi a_0^2 \left(\frac{Ry}{E_0} \right) \tilde{f}_2 \left(\frac{Ry}{E_{\gamma_0\gamma}} \right)^2 2a_0^2 \int_{k_0-k}^{q_0} q dq \left(\frac{Ry}{E_{\gamma_0\gamma}} \right), \\ \tilde{f}_2 &= \frac{1}{2 \cdot 5!} \left(\frac{E_{\gamma_0\gamma}}{Ry} \right)^3 \frac{1}{g} \left[s_2(\gamma_0\gamma) + \frac{5}{4} s_0(\gamma_0\gamma) \right] \{ a_0^{-2} R_{\gamma_0\gamma}^2 \}^2. \end{aligned} \right\} (42.41)$$

В данном случае величина эффективного сечения очень сильно зависит от выбора q_0 , что показывает, вообще говоря, на необоснованность используемого приближения. При грубых оценках можно

$$\text{положить } \left(\frac{Ry}{E_{\gamma_0\gamma}} \right) 2a_0^2 \int_{k_0-k}^{q_0} q dq \approx 1.$$

Для квадрупольных переходов (неинтеркомбинационных) для грубых оценок также можно воспользоваться эмпирической формулой (42.38), в которой надо заменить f на \tilde{f} . В этом случае, однако, максимум, как правило, расположен ближе к порогу, поэтому $c < 1$.

4. Второе борновское приближение. Как уже отмечалось выше, приближение Борна должно давать хорошие результаты при больших

энергиях $\frac{E_0}{E_{\gamma_0\gamma}} \gg 1$. Вместе с тем основной интерес для спектроскопистов представляет область сравнительно небольших энергий $E_0 \sim E_{\gamma_0\gamma}$. В этой области становятся существенными искажение падающей и рассеянной волны полем атома и возмущение атомных волновых функций внешним электроном (поляризация атома). В принципе оба эти эффекта можно учесть уже в рамках теории возмущений.

Выражение (42.3) для вероятности перехода соответствует первому приближению теории возмущений. Во втором приближении теории возмущений в общую формулу для вероятности перехода $a_0 k_0 - a k$ вместо матричного элемента $U_{a_0 k_0; a k}$ надо подставить

$$M = M^{(1)} + M^{(2)} = U_{a_0 k_0; a k} + \sum_{a'} \int d\mathbf{k}' \frac{U_{a_0 k_0; a' k'} U_{a' k'; a k}}{E_{a_0} - E_{a'} + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}}. \quad (42.42)$$

В этом выражении сумма по a' означает суммирование по всем возможным состояниям атома (как дискретного, так и непрерывного спектра), волновые функции $\psi_{k'}$ нормированы на δ -функцию $\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$.

Запишем второй член (42.42) в развернутом виде

$$M^{(2)} = \sum_{a'} \int e^{-i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}} U_{a_0 a'}(\mathbf{r}) \left[\int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{E_{a_0} - E_{a'} + \frac{\hbar^2}{2m}(k_0^2 - k'^2)} \right] \times \\ \times U_{a' a}(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \mathbf{r}'} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (42.43)$$

и выполним интегрирование по $d\mathbf{k}'$. В результате получим

$$M^{(2)} = \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{a'} \int e^{-i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}} U_{a_0 a'}(\mathbf{r}) G_{k'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U_{a' a}(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \mathbf{r}'} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (42.44)$$

где $G_{k'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — функция Грина (41.28) и $\frac{\hbar^2}{2m} k'^2 = E_{a_0} - E_{a'} + \frac{\hbar^2}{2m} k_0^2$.

В случае упругого рассеяния в потенциальном поле $U(\mathbf{r})$ ($a_0 = a = a'$, $U_{a_0 a_0}(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})$) из (42.44) следует (41.34).

Для удобства интерпретации формулы (42.44) выделим из суммы по a' два члена $a' = a_0$, $a' = a$ и обозначим их вклад в $M^{(2)}$ через $M_1^{(2)}$. Введем также обозначение

$$\Phi_{\mathbf{k}}^{\pm} = \frac{2\mu}{\hbar^2} \int G_{\pm k}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U_{aa}(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \mathbf{r}'} d\mathbf{r}'. \quad (42.45)$$

Согласно (41.31) $\Phi_{\mathbf{k}}^{\pm}$ ($\Phi_{\mathbf{k}_0}^{\pm}$) представляют собой вторые члены разложения функций (41.31), описывающих упругое рассеяние в поле $U_{aa}(\mathbf{r})$ ($U_{a_0 a_0}(\mathbf{r})$).

¹⁾ См. Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, 1957.

В случае неупругого рассеяния с точностью до членов третьего порядка малости

$$M^{(1)} + M_1^{(2)} = \int (e^{ik_0 r} + \Phi_{k_0}^-)^* U_{a_0 a} (e^{ikr} + \Phi_k^+) dr, \quad (42.46)$$

в случае упругого рассеяния $a_0 = a$ в сумме по a' содержится лишь один член рассматриваемого типа $a' = a_0$, поэтому

$$\begin{aligned} M^{(1)} + M_1^{(2)} &= \int e^{-ik_0 r} U_{a_0 a_0}(\mathbf{r}) (e^{ikr} + \Phi_k^+) dr = \\ &= \int (e^{ik_0 r} + \Phi_{k_0}^-)^* U_{a_0 a_0}(\mathbf{r}) e^{ikr} dr. \end{aligned} \quad (42.47)$$

Обозначим оставшуюся часть суммы по a' через $M_2^{(2)}$. Для $M_2^{(2)}$ имеем

$$M_2^{(2)} = \int e^{-ik_0 r} V_{a_0 a}(\mathbf{r}) e^{ikr} dr, \quad (42.48)$$

где

$$V_{a_0 a}(\mathbf{r}) = + \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{(a' \neq a_0, a)} \int U_{a_0 a'}(\mathbf{r}) G_{k'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U_{a' a}(\mathbf{r}') e^{ik(\mathbf{r}' - \mathbf{r})} d\mathbf{r}'. \quad (42.49)$$

Таким образом, с точностью до членов третьего порядка малости

$$\begin{aligned} a_0 \neq a \quad M &= M^{(1)} + M^{(2)} = \int [e^{ik_0 r} + \Phi_{k_0}^-]^* U_{a_0 a}(\mathbf{r}) [e^{ikr} + \Phi_k^+] dr + \\ &+ \int e^{-ik_0 r} V_{a_0 a}(\mathbf{r}) e^{ikr} dr, \end{aligned} \quad (42.50)$$

$$\begin{aligned} a_0 = a \quad M &= M^{(1)} + M^{(2)} = \int e^{-ik_0 r} U_{a_0 a_0}(\mathbf{r}) [e^{ikr} + \Phi_k^+] dr + \\ &+ \int e^{-ik_0 r} V_{a_0 a_0}(\mathbf{r}) e^{ikr} dr. \end{aligned} \quad (42.51)$$

Из выражений (42.50), (42.51) следует, что членом $M_1^{(2)}$ описывается искажение падающей и рассеянной волн полем атома. Член $M_2^{(2)}$ можно интерпретировать как результат возмущения атомных волновых функций, что эквивалентно введению дополнительного потенциала $V_{a_0 a}(\mathbf{r})$, который носит название поляризованного.

Рассмотрим подробнее выражение (42.49). Предположим, что основной вклад в $M_2^{(2)}$ дают такие значения k' , для которых $E_{a_0} - E_{a'} \gg \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k'^2)$. В этом случае в интеграле по dk' в (42.43) можно пренебречь членом $\frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k'^2)$ в знаменателе, после чего

$$\int \frac{dk'}{(2\pi)^3} \frac{e^{ik'(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{E_{a_0} - E_{a'}} = (E_{a_0} - E_{a'})^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (42.52)$$

Формулой (42.52) определяется функция Грина в адиабатическом приближении. Подставляя это выражение в (42.49) вместо $G_{k'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

и интегрируя по dr' , находим

$$V_{a_0 a}(\mathbf{r}) = \sum_{a'}' \frac{U_{a_0 a'}(\mathbf{r}) U_{a' a}(\mathbf{r})}{E_a - E_{a'}}. \quad (42.53)$$

Подставим в качестве взаимодействия U в (42.53) выражение (42.8), положим $N=Z$ (нейтральный атом) и рассмотрим, какой вид принимает потенциал (42.53) при больших значениях $\mathbf{r} \gg \mathbf{r}_i$:

$$U \approx -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \sum_{i=1}^Z \left(\frac{1}{r} + \frac{r_i}{r^2} \cos \theta_{r_i r} \right) = -\frac{e}{r^2} D, \quad (42.54)$$

где $D = -e \sum_i r_i \cos \theta_{r_i r}$ — проекция дипольного момента атома на направление \mathbf{r} . Следовательно, при $\mathbf{r} \gg \mathbf{r}_i$

$$V_{a_0 a}(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{e^2}{r^4} \sum_{a'}' \frac{D_{a_0 a'} D_{a' a}}{E_{a_0} - E_{a'}}. \quad (42.55)$$

В случае упругого рассеяния этим выражением описывается добавка к энергии атома, обусловленная квадратичным штарк-эффектом в постоянном электрическом поле $\mathcal{E} = -\frac{e}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r}$, т. е. квазистатическая поляризуемость атома.

В общем случае (42.49) потенциал $V_{a_0 a}(\mathbf{r})$ зависит от k_0 , т. е. от скорости возмущающей частицы. Выше, в § 28 было показано, что квадратичный штарк-эффект в переменном поле хорошо описывается квазистатической теорией только в том случае, если поле мало меняется за времена порядка $\hbar |E_{a_0} - E_a|^{-1}$. Ниже мы еще вернемся к обсуждению свойств поляризационного потенциала.

5. Учет обмена. Всюду выше при рассмотрении рассеяния электронов атомами мы пренебрегали обменным взаимодействием. В принципе соответствующее обобщение метода Борна не представляет труда. Достаточно к матричному элементу прямого взаимодействия добавить соответствующий обменный член. Полученное таким образом приближение называется приближением Борна—Оппенгеймера.

Вид обменного члена зависит от структуры электронных оболочек атома (см. §§ 16—18). Для простейшего случая одноэлектронного атома матричный элемент взаимодействия M с учетом обмена имеет вид

$$M = \int e^{-ik_0 r_1} \psi_{a_0}^*(\mathbf{r}_2) U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_2) e^{ikr_1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ + (-1)^S \int e^{-ik_0 r_1} \psi_{a_0}^*(\mathbf{r}_2) U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_1) e^{ikr_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (42.56)$$

где S — полный спин атомного и внешнего электронов. В случае многоэлектронного атома при написании матричного элемента M

можно воспользоваться формулами § 18. Вычисление обменного члена в (42.56) связано со значительно большими трудностями, чем вычисление прямого. В первую очередь это связано с невозможностью выполнения в общем виде интегрирования по dr_1 (ср. с (42.9)). Поэтому обменный член нельзя представить в виде простой суммы по мультипольным взаимодействиям.

Вместе с тем расчеты, проведенные для ряда простых случаев, показывают, что учет обменного члена в рамках борновского приближения в области малых энергий приводит не к улучшению, а наоборот, к существенному ухудшению результатов; сплошь и рядом сечения в максимуме на порядок и более превосходят экспериментальные значения, причем в большинстве случаев парциальные сечения оказываются больше максимально допустимых (ср. (41.61)).

6. Переходы в состояния непрерывного спектра. Ионизация атомов и тройная рекомбинация. Формулу Борна нетрудно обобщить на тот случай, когда одно из состояний атома, начальное или конечное, является состоянием непрерывного спектра. Переход атома из состояния дискретного спектра в состояние непрерывного спектра означает ионизацию атома. Обратный процесс носит название тройной рекомбинации. Этот процесс состоит в захвате электрона ионом при одновременном рассеянии на этой системе какой-либо третьей частицы¹⁾.

Начнем с рассмотрения процесса ионизации. Пусть атом переходит из состояния дискретного спектра a в состояние непрерывного спектра $a'k_f$, где a' есть совокупность квантовых чисел, характеризующих состояние атомного остатка. Для эффективного сечения этого процесса нетрудно получить

$$d\sigma_{k; k_f k'} = \frac{\mu^2}{(2\pi)^5 \hbar^4} \frac{k'}{k} \left| \int e^{-i(k-k')r} U_{a; a'k_f}(r) dr \right|^2 dk_f dO', \quad (42.57)$$

где

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} + E_a - E_{a'} - \frac{\hbar^2 k_f^2}{2\mu}.$$

Эффективное сечение процесса тройной рекомбинации, в результате которого атом переходит из состояния непрерывного спектра ak_f в состояние дискретного спектра a' , определяется формулой

$$d\sigma_{k_f k; k'} = \frac{\mu^2 m}{4\pi^2 \hbar^5} \frac{k'}{k k_f} \left| \int e^{-i(k-k')r} U_{ak_f; a'}(r) dr \right|^2, \quad (42.58)$$

где

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} + E_a - E_{a'}.$$

¹⁾ Присутствие третьей частицы необходимо для выполнения законов сохранения энергии и импульса.

Сравним формулы (42.57), (42.58) для процесса ионизации $ak - a'k_fk'$ и обратного ему процесса тройной рекомбинации. Выполнив в (42.58) замену $a \rightleftharpoons a'$ и $k \rightleftharpoons k'$, находим

$$(2\pi)^3 \frac{m}{\hbar} \frac{d\sigma_{ak; a'k_fk'}}{k_f^2 dk_f dO_j k'^2 dO'} = \frac{d\sigma_{a'k_fk'; ak}}{k^2 dO}. \quad (42.59)$$

В дальнейшем нас будут интересовать дифференциальное эффективное сечение ионизации, проинтегрированное по всем направлениям вектора $k_f (d\sigma_{k; k_fk'})$, и дифференциальное эффективное сечение рекомбинации, усредненное по всем взаимным ориентациям векторов k и $k_f (d\sigma_{R_fk; k'})$. Для таких сечений из формул (42.57) — (42.58) следует

$$2\pi^2 \frac{m}{\hbar} \frac{d\sigma_{ak; a'k_fk'}}{k_f^2 dk_f k'^2 dO'} = \frac{d\sigma_{a'k_fk'; ak}}{k^2 dO}. \quad (42.60)$$

Из формул (42.57) — (42.60) видно, что в то время как эффективное сечение ионизации имеет размерность $см^2$, эффективное сечение рекомбинации имеет размерность $см^4 сек$. Именно такая размерность $d\sigma$ и необходима, чтобы после умножения $d\sigma$ на плотность потока возмущающих частиц $S_k [см^{-2} сек^{-1}]$ и на плотность потока электронов $S_{k_f} [см^2 сек^{-1}]$ получить вероятность перехода dW с размерностью $сек^{-1}$.

Все приводимые выше формулы относятся к общему случаю произвольной возмущающей частицы $\mu \neq m$. Если этой частицей является электрон, то $\mu = m$. Ниже мы будем рассматривать исключительно этот специальный случай.

При проведении конкретных вычислений формулы (42.57), (42.58) удобно представить в виде разложения по мультипольным взаимодействиям аналогично тому, как это было сделано выше в случае переходов в дискретном спектре.

Пусть ионизация происходит с уровня γ , и пусть в результате ионизации ион оказывается на уровне γ_0 . Для такого процесса

$$d\sigma(\gamma; \gamma_0 k_f) = \\ = 8\pi \left(\frac{me^2}{\hbar^2 k} \right)^2 \frac{1}{g_\gamma} \sum_{\gamma' \gamma_0} \sum_x \frac{2x+1}{[(2x+1)!!]^2} s_x(\gamma\gamma') \{q^x R_{\gamma'}^x, \gamma' k_f(q)\}^2 dk_f \frac{dq}{q^3}. \quad (42.61)$$

Под суммированием по $\gamma'|\gamma_0$ в этой формуле надо понимать суммирование по всем квантовым числам набора γ' , не входящим в γ_0 . Например, если под γ' понимать совокупность квантовых чисел $\gamma_0 l S L$, где l, S, L соответственно орбитальный момент электрона и полные моменты системы в конечном состоянии, то суммирование проводится по l, S, L . Радиальные интегралы $R_{\gamma'}^x, \gamma' k_f(q)$ определяются формулой

(42.22), в которой надо заменить радиальную функцию дискретного спектра $R_{\gamma'}$ функцией непрерывного спектра $R_{\gamma'k_f}$.

В формуле (42.61) удобно перейти от волновых чисел k , k_f к энергиям E , E_f . Выполняя соответствующие преобразования, получим

$$d\sigma(\gamma; \gamma_0 E_f) = 8\pi \left(\frac{Ry}{E}\right) \frac{1}{g_\gamma} \sum_{\gamma'|\gamma_0} \sum_x \frac{2x+1}{[(2x+1)!!]^2} s_x(\gamma\gamma') \{q^x R_{\gamma' E_f}^x(q)\}^2 dE_f \frac{dq}{q^3}. \quad (42.62)$$

Этой формулой определяется дифференциальное эффективное сечение рассеяния, сопровождающегося переходом одного из атомных электронов в интервал состояний непрерывного спектра dE_f . Напомним, что q зависит от E_f , $q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$, $k'^2 - k^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}(E_\gamma - E_{\gamma_0} - E_f)$.

Аналогичным образом в случае процесса тройной рекомбинации нетрудно найти

$$d\sigma(\gamma_0 k_f; \gamma') = 8\pi \left(\frac{me^2}{\hbar^2 k}\right)^2 \frac{\pi^2}{v_f k_f^2} \frac{1}{g_{\gamma_0}} \sum_{\gamma|\gamma_0} \sum_x \frac{2x+1}{[(2x+1)!!]^2} s_x(\gamma; \gamma') \{q^x R_{\gamma k_f}^x(q)\}^2 \frac{dq}{q^3} \quad (42.63)$$

или

$$d\sigma(\gamma_0 E_f; \gamma') = 8\pi \left(\frac{Ry}{E}\right) \hbar \pi^2 a_0^2 \left(\frac{Ry}{E_f}\right) \frac{1}{g_{\gamma_0}} \sum_{\gamma|\gamma_0} \sum_x \frac{2x+1}{[(2x+1)!!]^2} \times \\ \times s_x(\gamma; \gamma') \{q^x R_{\gamma E_f}^x(q)\}^2 \frac{dq}{q^3}. \quad (42.64)$$

В этих формулах $q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$, $k^2 - k'^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}(E_{\gamma'} - E_{\gamma_0} - E_f)$ квантовыми числами γ_0 , γ' задаются соответственно уровни иона и атома. Суммирование по $\gamma|\gamma_0$, так же как и в (42.61), (42.62), означает суммирование по всем квантовым числам набора γ , не входящим в γ_0 . В представлении полных моментов системы ион + электрон $\gamma_0 ISL$ суммирование по $\gamma|\gamma_0$ сводится к суммированию по ISL .

Внешне формулы (42.61), (42.62) близки к соответствующим формулам для переходов между состояниями дискретного спектра. Однако на самом деле они значительно сложнее последних. Суммирование по $\gamma'|\gamma_0$ ($\gamma|\gamma_0$) включает суммирование по орбитальным моментам l вылетевшего (налетающего) электрона. Каждому значению l соответствует несколько отличных от нуля членов суммы по x . Таким образом, формулы (42.61), (42.62) содержат бесконечно большое число членов. Основной вклад в сечение дают, конечно, несколько членов с минимальными значениями l , x .

Имея в виду грубо приближенные оценки величины сечения ионизации, положим в (42.62) $R_{\gamma}^x; \gamma' E_f(q) \approx R_{\gamma}^x; \gamma' E_f(0) = R_{\gamma}^x; \gamma' E_f$ и опустим в сумме по κ все члены, кроме одного $\kappa = 1$. После этого

$$d\sigma(\gamma; \gamma_0 E_f) = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{Ry}{E}\right) \frac{1}{g_{\gamma}} \sum_{\gamma' | \gamma_0} s_1(\gamma\gamma') \{R_{\gamma}^1; \gamma' E_f\}^2 dE_f \frac{dq}{q}. \quad (42.65)$$

Для того чтобы выполнить интегрирование по dq , вообще говоря, надо знать зависимость радиального интеграла $R_{\gamma}^1; \gamma' E_f$ от E_f . Учитывая отмечавшийся выше крайне приближенный характер формулы (42.65), положим по аналогии с (42.35), что интегрирование по dq дает

$$d\sigma(\gamma'; \gamma_0 E_f) = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{Ry}{E}\right) \frac{1}{g_{\gamma}} \sum_{\gamma' | \gamma_0} s_1(\gamma\gamma') \{R_{\gamma}^1; \gamma' E_f\}^2 dE_f \ln(\beta^2 ka_0), \quad (42.66)$$

где

$$\beta^2 = \frac{e^2 q_0}{|E_{\gamma}| + E_f}.$$

В этой формуле можно выразить сечение через силу осциллятора перехода, отнесенную к единичному интервалу энергии $\frac{df}{dE_f}$:

$$d\sigma(\gamma; \gamma_0 E_f) = 8\pi a_0^2 \left(\frac{Ry}{E}\right) \left(\frac{Ry}{|E_{\gamma}| + E_f}\right) \sum_{\gamma' | \gamma_0} \frac{df(\gamma\gamma')}{dE_f} \ln(\beta^2 ka_0) dE_f. \quad (42.67)$$

Если ввести обозначение

$$\langle f(\gamma\gamma') \rangle = \int \frac{Ry}{|E_{\gamma}| + E_f} \frac{df(\gamma\gamma')}{dE_f} \ln(\beta^2 ka_0) dE_f, \quad (42.68)$$

то полное сечение ионизации можно записать в виде

$$\sigma(\gamma; \gamma_0) = 8\pi a_0^2 \left(\frac{Ry}{E}\right) \sum_{\gamma' | \gamma_0} \langle f(\gamma\gamma') \rangle. \quad (42.69)$$

Приведем в заключение полуэмпирические формулы для полного эффективного сечения ионизации с уровня γ . Простейшей формулой является известная классическая формула Томсона

$$\sigma_{\gamma} = \pi a_0^2 \frac{\xi_{\gamma}}{e_{\gamma}^2} \frac{4x^2}{(1+x^2)^2}, \quad x^2 = \frac{E - |E_{\gamma}|}{|E_{\gamma}|}, \quad e_{\gamma} = \frac{|E_{\gamma}|}{Ry}, \quad (42.70)$$

где ξ_{γ} — число эквивалентных электронов в оболочке γ . Несколько более точные результаты дает формула ¹⁾

$$\sigma_{\gamma} = \pi a_0^2 \frac{2f_{\gamma}}{e_{\gamma}^2} 4C_1 \frac{x^2}{(1+x^2)^2} \ln C_2 x, \quad (42.71)$$

¹⁾ Н.-В. Drawin, Zs. Physik 164, 513 (1961) (ср. с формулой (42.40)).

где

$$f_{\gamma} = \sum_{\gamma'} \int \frac{\partial f(\gamma, \gamma')}{\partial E_j} dE_j.$$

Отметим, что f_{γ} равняется ξ_{γ} минус сумма сил осцилляторов всех переходов с уровня γ на другие уровни дискретного спектра.

§ 43. Общие уравнения теории столкновений электронов с атомами

1. Введение. Рассмотренный в предыдущем параграфе метод Борна позволяет провести до конца вычисление сечений любых процессов: упругого рассеяния, возбуждения атома, ионизации и т. п. При этом задача вычисления эффективного сечения процесса сводится (после разложения по мультиполям) к взятию одного-двух радиальных интегралов. К сожалению, как это уже отмечалось выше, область применимости метода Борна ограничена большими скоростями возмущающих частиц, в то время как в задачах атомной спектроскопии наибольший интерес представляют различные процессы, связанные со сравнительно медленными электронами (в частности, для неупругих процессов — с энергиями порядка одной-двух пороговых). В этом случае, уже нельзя ограничиваться приближением плоских волн, так как искажение падающей и рассеянной волн полем атома начинает играть первостепенную роль. Кроме того, и это наиболее важно, при малых скоростях оказываются весьма существенными и другие эффекты: обменное взаимодействие, связь между упругим и неупругим процессами (так называемый эффект сильной связи), поляризация атома внешним электроном.

Учет искажения падающей и рассеянной волн, как это было показано в предыдущем параграфе, возможен еще в рамках теории возмущений. Однако замена плоских волн искаженными делает невозможным упрощение формулы для сечения с помощью фурье-преобразования, т. е. переход от формулы (42.6) к формуле (42.11), не включающей явным образом потенциал взаимодействия. Это обстоятельство, а также тот факт, что атомные волновые функции в общем случае не являются сферически симметричными (кроме случая S -состояний), заставляет вернуться снова к разложению на парциальные волны. В принципе это разложение аналогично использовавшемуся в § 41 при рассмотрении рассеяния на силовом центре. Однако теперь мы имеем дело не просто с силовым центром, а со сложной системой (N -электронный атом), обладающей определенным внутренним моментом и распределением заряда, зависящим от этого момента. Для описания всей системы, включающей атом и внешний электрон, орбитальных квантовых чисел парциальных волн уже недостаточно. Необходимо ввести квантовые числа полных моментов (мы

будем в основном придерживаться схемы LS -связи). Кроме того, как уже отмечалось, необходимо учитывать обменные эффекты, т. е. описывать систему с помощью полностью антисимметричных волновых функций. Наконец, для учета связи различных «каналов» рассеяния, а также поляризации атома внешним электроном приходится, по крайней мере в исходных уравнениях, отказаться от теории возмущений, т. е. от описания процесса матричными элементами перехода. Вместо этого мы воспользуемся вариационным принципом, подобно тому как это делается при выводе уравнений самосогласованного поля Хартри—Фока. Поскольку, однако, полная волновая функция системы атом + электрон содержит волновые функции всевозможных стационарных состояний атома, соответствующих различным каналам рассеяния, мы получим (бесконечную) систему связанных интегродифференциальных уравнений для радиальных функций внешнего электрона. Поэтому более правильно будет сказать, что эти уравнения аналогичны уравнениям Хартри—Фока для оптического электрона (при заданном остоле) в многоконфигурационном приближении.

Прежде чем переходить к конкретному осуществлению намеченной здесь программы, сделаем еще ряд замечаний относительно используемых волновых функций. Здесь и в дальнейшем мы будем говорить для простоты о рассеянии на атоме, хотя в действительности все рассуждения в равной мере относятся как к нейтральным атомам, так и к ионам (если изменить должным образом асимптотику радиальных функций). Мы будем почти исключительно рассматривать только такие неупругие процессы, в которых изменяются конфигурационные квантовые числа (nl) не более чем одного электрона, который в дальнейшем называется оптическим. Предполагается, что этим электроном является один из электронов внешней оболочки атома. Как обычно, атом без оптического электрона будет называться исходным ионом.

Для проведения реальных расчетов в случае сложных атомов необходимо провести разделение электронных переменных. В этом параграфе мы везде будем полагать, что атом описывается хартри-фоковскими волновыми функциями, построенными из одноэлектронных функций в соответствии с определенной схемой сложения моментов.

Существенное усложнение вывода радиальных уравнений возникает ввиду необходимости учета возможной неортогональности одноэлектронных функций. Полный учет неортогональности делает уравнения в общем случае совершенно необозримыми, вследствие чего приходится делать некоторые дополнительные упрощающие предположения.

2. Общие формулы для сечений. Обозначим через Ψ полностью антисимметричную волновую функцию системы, состоящей из N -электронного атома и внешнего электрона. Разложим, далее, эту функцию по собственным функциям атома Ψ_{aM} . Как было показано

в § 15, такое разложение можно представить в виде

$$\Psi = \hat{A} \sum_{aMm^s} \Psi_{aM}(\xi_1 \dots \xi_N) \Psi_{aMm^s}(\xi), \quad \hat{A} = \sum_i \frac{(-1)^{N+1-j}}{\sqrt{N+1}} P_{\xi\xi_j}, \quad (43.1)$$

где \hat{A} — оператор антисимметризации, $P_{\xi\xi_j}$ — оператор перестановки $\xi \leftrightarrow \xi_j$, ξ — совокупность пространственных (r) и спиновых (λ) переменных.

В соответствии с общим определением дифференциальное эффективное сечение для перехода $a_0 M_0 m_0^s \rightarrow aMm^s$ равно отношению числа электронов с проекцией спина m^s , рассеянных за 1 сек в телесный угол dO при условии, что атом оказывается в состоянии aM , к плотности падающего потока. Если описывать падающий поток плоской волной с единичной амплитудой, то

$$d\sigma = \frac{v}{v_0} \omega r^2 dO,$$

где v и v_0 — скорости падающего и рассеянного электронов, а ω — вероятность обнаружить один электрон в точке r ($r \rightarrow \infty$) при произвольных координатах других электронов и при выполнении указанных выше условий:

$$\omega = \sum_i \int |\hat{A} \Psi_{aM} \Psi_{aMm^s}|^2 d\tau^{(i)} \Big|_{r_i=r} = (N+1) \int |\hat{A} \Psi_{aM} \Psi_{aMm^s}|^2 d\tau. \quad (43.2)$$

Здесь $d\tau^{(i)}$ означает интегрирование по всем переменным (включая спиновые), кроме r_i , а $d\tau$ — интегрирование по всем переменным, кроме r . Поскольку нас интересует значение ω при $r \rightarrow \infty$, необходимо написать асимптотическое выражение для Ψ . Однако асимптотика Ψ_{aM} существенно зависит от того, относится ли состояние aM к дискретному или непрерывному спектру. Ограничимся для простоты случаем дискретного спектра. Тогда при $r \rightarrow \infty$ в \sum_i в формуле (43.1)

остается лишь член с $j=N+1$ ($r_j=r$), для которого координата r приписывается внешнему электрону. Все прочие члены содержат r в атомной волновой функции Ψ_{aM} , которая по условию экспоненциально затухает на больших расстояниях. Следовательно,

$$\Psi \sim (N+1)^{-1/2} \sum_{aMm^s} \Psi_{aM} \chi_{m^s} \left\{ e^{ikr} \delta_{aMm^s, a_0 M_0 m_0^s} + f_{aMm^s}(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right\}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (43.3)$$

Подставляя в (43.2) aMm^s -компоненту из (43.3) и учитывая, что функции Ψ_{aM} дискретного спектра нормированы на единицу, получаем для дифференциального эффективного сечения следующее выражение:

$$d\sigma_{a_0 M_0 m_0^s}^{aMm^s} = \frac{v}{v_0} \left| f_{aMm^s}(\theta, \varphi) \right|^2 dO. \quad (43.4)$$

Как уже отмечалось в разделе 1 этого параграфа, для практического решения задачи в общем случае необходимо выполнить разделение радиальных и угловых переменных. Это разделение достигается разложением по парциальным волнам. Прежде всего перейдем от плоской падающей волны к сферическим. Для упрощения формул в дальнейшем за ось z принято направление вектора \mathbf{k}_0 . Тогда

$$\Psi = \Psi^{a_0 M_0 m_0^s k_0} = \sum_{l_0} \beta_{l_0} \tilde{\gamma}_{l_0} \Psi_{l_0} \quad (\gamma_0 = a_0 M_0 \tilde{l}_0 \frac{1}{2} 0 m_0^s). \quad (43.5)$$

Верхними индексами всюду обозначается начальное состояние.

Введем, далее, полную ортонормированную систему функций Φ_γ :

$$\Phi_\gamma(\xi_1, \dots, \xi_N, \theta, \varphi, \lambda) = \Psi_{aM}(\xi_1, \dots, \xi_N) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{m^s}(\lambda), \quad (43.6)$$

$$\gamma = aM \tilde{l} \frac{1}{2} m m^s.$$

Очевидно, Φ_γ антисимметрична по ξ_1, \dots, ξ_N , но неантисимметрична относительно перестановок ξ_1, \dots, ξ_N с ξ .

Разложим Ψ_{l_0} по Φ_γ :

$$\Psi_{l_0} = \hat{A} \frac{1}{r} \sum_{\gamma} F_{\gamma}^{\gamma_0}(r) \Phi_{\gamma}, \quad (43.7)$$

где $F_{\gamma}^{\gamma_0}(0) = 0$, а при $r \rightarrow \infty$ имеют асимптотику

$$F_{\gamma}^{\gamma_0}(r) \sim \delta_{\gamma \gamma_0} \sin\left(k_0 r - \frac{\tilde{l}\pi}{2}\right) + T_{\gamma \gamma_0} e^{i\left(kr - \frac{\tilde{l}\pi}{2}\right)}. \quad (43.8)$$

Подставляя (43.7) и (43.8) в (43.5), заменяя, как и выше, сумму из \hat{A} одним членом и сравнивая результат с (43.3), получаем два соотношения

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi_{a_0 M_0} e^{ik_0 r} \chi_{m_0^s} = \sum_{l_0} \beta_{l_0} \tilde{l}_0 \frac{\sin\left(k_0 r - \frac{\tilde{l}_0 \pi}{2}\right)}{r} \Phi_{l_0},$$

$$\Psi_{aM} f_{aMm^s}(\theta, \varphi) \chi_{m^s} = \sum_{l_0 \tilde{l} m} \beta_{l_0} \tilde{l}_0 e^{-i \frac{\tilde{l}\pi}{2}} T_{\gamma \gamma_0} \Phi_{\gamma}.$$

Учитывая (43.6) и разлагая плоскую волну по сферическим, находим из первого соотношения

$$\beta_{l_0} = i \tilde{l}_0 \sqrt{\frac{4\pi(2\tilde{l}_0 + 1)}{k_0}}. \quad (43.9)$$

Аналогично второе соотношение дает разложение амплитуды рассеяния f_{aMm^s} по сферическим волнам

$$f_{aMm^s}(\theta, \varphi) = \sum_{l_0 \tilde{l} m} \tilde{l}_0^{-1} k_0^{-1} \sqrt{4\pi(2\tilde{l}_0 + 1)} T_{\gamma \gamma_0} Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (43.10)$$

Таким образом, зная радиальные функции $F_{\gamma}^{\Gamma_0}(r)$, а следовательно, и матрицу $T_{\gamma\Gamma_0}$, можно определить $f_{aMm^s}(\theta, \varphi)$ и затем сечение рассеяния согласно формуле (43.4).

Полученное таким образом выражение для сечения удобно преобразовать к несколько иному виду. Использувавшееся до сих пор представление γ фактически мало пригодно для реального расчета радиальных функций. Перейдем поэтому к представлению полных моментов с набором квантовых чисел Γ . В схеме LS -связи

$$\Gamma \equiv a\tilde{l} \frac{1}{2} L_T S_T, \quad a \equiv (n_i l_i) LS, \quad (43.11)$$

где L, S — полные моменты атома (орбитальный и спиновый), а L_T, S_T — полные моменты системы атом плюс электрон. Если необходимо, рассматривать отдельную компоненту мультиплетта в спектре атома, то

$$\Gamma \equiv a\tilde{l} \frac{1}{2} (j) J_T, \quad a \equiv (n_i l_i) LSJ. \quad (43.12)$$

Возможна, очевидно, и другая схема, в которой сначала производится сложение $s = \frac{1}{2}$ и J , а результирующий момент складывается с \tilde{l} , давая J_T . Если не учитывать магнитного взаимодействия внешнего электрона с атомом, обе схемы, разумеется, равноправны. (Последняя схема принята при рассмотрении ядерных реакций.)

Дальнейшие формулы не зависят от конкретного вида представления Γ . Обозначим матрицу преобразования $\gamma \xrightarrow{\Gamma} \Gamma$ через $(\gamma | \Gamma)$. Тогда полная функция системы, соответствующая начальному состоянию Γ_0 , запишется в виде

$$\Psi^{\Gamma_0} = \hat{A} \frac{1}{r} \sum_{\Gamma} F_{\Gamma}^{\Gamma_0}(r) \Phi_{\Gamma}, \quad \Phi_{\Gamma} = \sum_{\gamma | \Gamma} (\Gamma | \gamma) \Phi_{\gamma}. \quad (43.13)$$

Суммирование нужно выполнить по тем квантовым числам из набора γ , которые не входят в Γ . Условно это обозначается как $\gamma | \Gamma$ (в случае LS -связи, например, $\gamma | \Gamma \equiv Mm^s$; $\Gamma | \gamma \equiv L_T S_T$).

Функция $F_{\Gamma}^{\Gamma_0}(r)$ преобразуется как матрица. Используя (43.8) и свойство унитарности преобразования, нетрудно получить

$$F_{\Gamma}^{\Gamma_0}(r) \sim \delta_{\Gamma_0 \Gamma} \sin \left(k_0 r - \frac{\tilde{l}_0 \pi}{2} \right) + T_{\Gamma \Gamma_0} e^{i \left(k r - \frac{\tilde{l} \pi}{2} \right)}, \quad (43.14)$$

$$T_{\gamma\Gamma_0} = \sum_{\Gamma_0 | \gamma_0, \Gamma | \gamma} (\gamma_0 | \Gamma_0) (\gamma | \Gamma) T_{\Gamma \Gamma_0}. \quad (43.15)$$

Наконец, подставляя (43.15) и (43.10) в (43.4) и учитывая, что $\tilde{\Gamma}\Gamma|\gamma \equiv \Gamma|a$, получаем дифференциальное эффективное сечение в виде

$$d\sigma_{aMm^s}^{a_0M_0m_0^s} = \frac{4\pi k}{k_0^3} \left| \sum_{\Gamma_0|a_0, \Gamma|a, m} i^{\tilde{l}'_0 - \tilde{l}} V \sqrt{2\tilde{l}'_0 + 1} (\gamma_0 | \Gamma_0) (\gamma | \Gamma) T_{\Gamma\Gamma_0} Y_{\tilde{l}m}(\theta, \varphi) \right|^2 dO. \quad (43.16)$$

Обычно приходится иметь дело со столкновениями неполяризованных электронов с атомами, ориентированными произвольным образом. Поляризация рассеянных электронов также не представляет интереса, в то время как ориентация возбужденных атомов (т. е. значение M) может оказаться существенной, так как она определяет поляризацию испущенного после возбуждения света. Чтобы получить соответствующее дифференциальное сечение, надо усреднить (43.16) по M_0 и m_0^s и просуммировать по m^s . Кроме того, удобно разложить содержащееся в (43.16) произведение $Y_{\tilde{l}m} Y_{\tilde{l}'m'}$ по сферическим функциям $Y_{\lambda\mu}$ от тех же углов. Нетрудно показать, что при этом $\mu = 0$, т. е. сечение не зависит от φ , как и следовало ожидать. Окончательный результат представим в виде

$$d\sigma_{aM}^{a_0} = \frac{k}{2g_0 k_0^3} \sum_{\lambda} B_{\lambda} P_{\lambda}(\cos \theta) dO, \quad (43.17)$$

$$B_{\lambda} = \sum i^{\tilde{l}'_0 - \tilde{l}'_0 + \tilde{l}' - \tilde{l} - 2m} [(2\tilde{l}'_0 + 1)(2\tilde{l}'_0 + 1)(2\tilde{l} + 1)(2\tilde{l}' + 1)]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} \tilde{l} & \tilde{l}' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{l} & \tilde{l}' & \lambda \\ -m & m & 0 \end{pmatrix} (\gamma_0 | \Gamma_0) (\gamma_0' | \Gamma_0') (\gamma | \Gamma) (\gamma' | \Gamma') T_{\Gamma\Gamma_0} T_{\Gamma'\Gamma_0'} \quad (43.18)$$

(суммирование в (43.18) проводится по $\Gamma_0|a_0, \Gamma_0'|a_0', \Gamma|a, \Gamma'|a', M_0, m_0^s, m^s, m$).

В частности, в случае схемы LS -связи (43.11)

$$B_{\lambda} = \sum \frac{2S_T + 1}{2(2S + 1)} i^{\tilde{l}'_0 - \tilde{l}'_0 + \tilde{l}' - \tilde{l} - 2m} V \sqrt{(2\tilde{l}'_0 + 1)(2\tilde{l}'_0 + 1)(2\tilde{l} + 1)(2\tilde{l}' + 1)} \times \\ \times (2\lambda + 1)(2L_T + 1)(2L_T' + 1) \begin{pmatrix} \tilde{l} & \tilde{l}' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{l} & \tilde{l}' & \lambda \\ -m & m & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_0 & \tilde{l}_0 & L_T \\ M_0 & 0 & -M_0 \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} L_0 & \tilde{l}'_0 & L_T' \\ M_0 & 0 & -M_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & \tilde{l} & L_T \\ M & m & -M_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & \tilde{l}' & L_T' \\ M & m & -M_0 \end{pmatrix} T_{\Gamma\Gamma_0} T_{\Gamma'\Gamma_0'} \quad (43.19)$$

(суммирование в (43.19) производится по $L_T, L_T', S_T, \tilde{l}_0, \tilde{l}'_0, \tilde{l}, \tilde{l}', M_0, m$).

Перейдем теперь к рассмотрению полного сечения. Формула (43.17) после интегрирования по углам дает

$$\sigma_{aM}^{a_0} = \frac{2\pi k}{g_0 k_0^3} B_0.$$

Отметим, что (43.18) и (43.19) для $\lambda = 0$ остаются почти столь же громоздкими, как и в общем случае. Можно, однако, получить значительно более простое выражение, если просуммировать по всем конечным ориентациям атома, т. е. по всем M . Используя свойства ортогональности коэффициентов $(\psi|\Gamma)$, приходим к окончательному результату

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{a_0 a} &= \sum_{\tilde{l}_0 \tilde{l}} \sigma_{a_0 a}(\tilde{l}_0 \tilde{l}), \\ \sigma_{a_0 a}(\tilde{l}_0 \tilde{l}) &= \frac{4\pi k}{k_0^3} \sum_{\Gamma_0 | a_0 \tilde{l}_0, \Gamma | a \tilde{l}} \frac{g_\Gamma}{2g_0} \left| T_{\Gamma \Gamma_0} \right|^2, \end{aligned} \right\} \quad (43.20)$$

где $2g_0$ — статистический вес атома в состоянии a_0 и внешнего электрона (плоской волны), g_Γ — статистический вес состояния Γ системы.

Формула (43.20) дает простую связь между эффективным сечением σ и матрицей T для произвольной схемы связи. Для удобства дальнейшего обсуждения в явном виде выделено суммирование по парциальным сечениям $\sigma(\tilde{l}_0 \tilde{l})$. Отметим, что

$$\sum \frac{g_\Gamma}{2g_0} = 2\tilde{l}_0 + 1.$$

Приведем теперь частные случаи (43.20) для LS - и Jj -связи. В случае LS -связи (43.11)

$$\sigma_{a_0 a}(\tilde{l}_0 \tilde{l}) = \frac{4\pi k}{k_0^3} \sum_{L_T S_T} \frac{(2L_T + 1)(2S_T + 1)}{2(2L_0 + 1)(2S_0 + 1)} \left| T_{\Gamma \Gamma_0} \right|^2. \quad (43.21)$$

Поскольку полный спиновый момент может принимать только два значения $S_T = S_0 \pm \frac{1}{2}$, эту формулу можно переписать в виде

$$\sigma = \sigma^+ + \sigma^-, \quad (43.22)$$

$$\sigma^\pm(\tilde{l}_0 \tilde{l}) = \frac{4\pi k}{k_0^3} c^\pm \sum_{L_T} \frac{(2L_T + 1)}{2(2L_0 + 1)} \left| T_{\Gamma \Gamma_0} \right|^2, \quad c^\pm = \frac{1}{2} \left(1 \mp \frac{1}{2S_0 + 1} \right). \quad (43.23)$$

Отметим, что разбиение (43.22) на σ^\pm возможно как для парциального, так и для полного сечения.

В схеме Jj -связи (43.12)

$$\sigma_{a_0 a}(\tilde{l}_0 \tilde{l}) = \frac{4\pi k}{k_0^3} \sum_{i_0 j T} \frac{2J_T + 1}{2(2J_0 + 1)} \left| T_{\Gamma \Gamma_0} \right|^2. \quad (43.24)$$

Эта формула позволяет вычислить сечение перехода между компонентами тонкой структуры уровней a_0 и a . Если магнитное взаимодействие атома с внешним электроном не учитывается (везде в дальнейшем это предполагается), то всю зависимость от квантовых чисел

JjJ_T можно выразить в явном виде через $9j$ -символы. Меняя схему сложения моментов и переходя снова к LS -связи, находим

$$\sigma_{a, a}(\tilde{l}_0 \tilde{l}) = \frac{4\pi k}{k_0^3} \sum_{L_T L'_T S_T S'_T} \frac{A}{2(2J_0 + 1)} T_{\Gamma_0} T_{\Gamma_0}^* \quad (43.25)$$

где Γ' , Γ'_0 отличаются от Γ , Γ_0 только заменой $L_T S_T$ на $L'_T S'_T$ и введены обозначения

$$g(j_1 j_2 \dots) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1), \quad (43.26)$$

$$A = \sum_{l_0 J_T} g(L_T S_T L'_T S'_T j_0 J_0 J J_T) \times$$

$$\times \begin{Bmatrix} J_T & i_0 & J_0 \\ S_T & \frac{1}{2} & S_0 \\ L_T & \tilde{l}_0 & L_0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_T & i_0 & J_0 \\ S'_T & \frac{1}{2} & S_0 \\ L'_T & \tilde{l}_0 & L_0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_T & j & J \\ S_T & \frac{1}{2} & S \\ L_T & \tilde{l} & L \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_T & j & J \\ S'_T & \frac{1}{2} & S \\ L'_T & \tilde{l} & L \end{Bmatrix}. \quad (43.27)$$

Полученные выше формулы сводят задачу вычисления эффективных сечений к вычислению матрицы T_{Γ_0} . Эта матрица определяется согласно (43.14) асимптотикой радиальных функций $F_{\Gamma_0}^{\Gamma_0}(r)$. Следующие разделы настоящей главы будут посвящены методам определения этих функций.

Определение матрицы T , принятое в этой главе, обусловлено соображениями простоты записи граничных условий (43.14), которые часто используются в дальнейшем. Обычно в теории рассеяния применяется так называемая S -матрица, связанная с матрицей T простым соотношением¹⁾

$$S_{\Gamma_0} = \delta_{\Gamma_0} - 2i \left(\frac{k}{k_0} \right)^{\frac{1}{2}} T_{\Gamma_0}. \quad (43.28)$$

Асимптотика радиальных функций представляется при этом в виде

$$F_{\Gamma_0}^{\Gamma_0}(r) \sim k^{-\frac{1}{2}} \left\{ \delta_{\Gamma_0} e^{-i \left(kr - \frac{\tilde{l}\pi}{2} \right)} - S_{\Gamma_0} e^{i \left(kr - \frac{\tilde{l}\pi}{2} \right)} \right\}. \quad (43.29)$$

Радиальные функции с такой асимптотикой отличаются от функций, определенных согласно (43.14) лишь постоянным множителем $k_0^{\frac{1}{2}} \frac{(-i)}{2}$.

Матрица S симметрична и унитарна

$$\sum_{\Gamma} |S_{\Gamma_0}|^2 = 1.$$

¹⁾ В литературе часто обозначается через T_{Γ_0} матрица $(S_{\Gamma_0} - \delta_{\Gamma_0})$.

Из (43.28) и (43.20) следует

$$\sigma_{a_0 a}(\tilde{l}_0 \tilde{l}) = \frac{\pi}{k^2} \sum \frac{g_{\Gamma}}{2g_0} |S_{\Gamma\Gamma_0} - \delta_{\Gamma\Gamma_0}|^2. \quad (43.30)$$

При использовании приближенных методов расчета определение сечения через унитарную матрицу S или линейно связанную с ней матрицу T часто оказывается неудобным, так как приближенное выражение для этой матрицы может быть уже неунитарным, что приводит к нарушению условия сохранения числа частиц. Важно отметить, что в случае приближенного решения не только может нарушиться условие (43.29), но даже отдельные слагаемые $|S_{\Gamma\Gamma_0}|^2$ могут оказаться сколь угодно большими. Чтобы избежать этого, можно воспользоваться R -матрицей, связанной с матрицей S нелинейным соотношением

$$S = \frac{I + iR}{I - iR}, \quad (43.31)$$

где I — единичная матрица: $I_{\Gamma\Gamma_0} = \delta_{\Gamma\Gamma_0}$.

Матрица R как и S симметрична, эрмитова, но неунитарна.

При этом радиальные функции действительны и имеют асимптотику

$$F_{\Gamma}^{\Gamma_0}(r) \sim k^{-\frac{1}{2}} \left\{ \delta_{\Gamma\Gamma_0} \sin\left(kr - \frac{\tilde{l}\pi}{2}\right) + R_{\Gamma\Gamma_0} \cos\left(kr - \frac{\tilde{l}\pi}{2}\right) \right\}.$$

Их можно представить в виде линейной комбинации функций с асимптотикой (43.14).

Независимо от вида приближенного выражения матрицы R матрица S , вычисленная по формуле (43.31), унитарна, и приближенные значения сечений удовлетворяют условию сохранения числа частиц. Фактически при переходе от R -матрицы к S -матрице в (43.31) приходится использовать не всю бесконечную матрицу R , а некоторую ее субматрицу (что соответствует учету конечного числа состояний). В этом случае S -матрица хотя и не будет строго унитарной, но нарушение унитарности оказывается не столь большим.

Иногда вместо сечения перехода $\sigma_{a_0 a}$ используют безразмерную величину — силу столкновения («collision strength»):

$$\Omega_{a_0 a} = \frac{2g_0 z^2 k_0^2}{\pi} \sigma_{a_0 a}, \quad (43.32)$$

где $z = Z - N + 1$ — заряд атомного остатка (для нейтрального атома $z = 1$)¹. Подставляя сюда (43.20), получаем

$$\Omega_{a_0 a} = \frac{4k}{k_0} \sum_{\Gamma_0 | a_0, \Gamma | a} g_{\Gamma} |T_{\Gamma\Gamma_0}|^2 = \sum_{\Gamma_0 | a_0, \Gamma | a} g_{\Gamma} |S_{\Gamma\Gamma_0} - \delta_{\Gamma\Gamma_0}|^2. \quad (43.33)$$

Введение величины Ω удобно по целому ряду причин. Как уже отмечалось, она безразмерна. Кроме того, она симметрична по отношению к прямым и обратным процессам

$$\Omega_{a_0 a}(k_0, k) = \Omega_{a_0 a}(k, k_0) \quad (43.34)$$

¹ Это определение $\Omega_{a_0 a}$ отличается от обычно принятого множителем z^2 . Тем самым обеспечивается одинаковый порядок величины $\Omega_{a_0 a}$ в изоэлектронном ряду ионов.

и аддитивна по структуре атомных уровней. При больших энергиях $\sigma \propto E^{-1}$ и, следовательно, $\Omega = \text{const}$ или очень медленно (логарифмически) возрастает. Выше (см. (41.61)) уже отмечалось, что полные парциальные сечения неупругих процессов удовлетворяют определенным неравенствам. Поскольку сечение определенного перехода не может превышать полное неупругое сечение, те же неравенства можно записать в виде

$$\sum_I \Omega_{a_0 a}(\tilde{l}_0 \tilde{l}) \leq 2\tilde{l}_0 + 1. \quad (43.35)$$

Наконец, отметим, что усредненное по максвелловскому распределению скоростей число переходов в плазме с электронной температурой T за единицу времени на один электрон и один атом равно

$$\langle \nu \sigma_{a_0 a} \rangle = \frac{(2\pi)^{\frac{1}{2}}}{(mkT)^{\frac{3}{2}} g_0} \int_{E_a - E_{a_0}}^{\infty} \Omega_{a_0 a} e^{-\frac{E}{kT}} dE.$$

3. Радиальные уравнения. В предыдущем разделе было дано выражение для эффективных сечений через матрицу T . Элементы этой матрицы можно было бы вычислить методами теории возмущений. Однако этот путь не всегда удобен и, кроме того, часто является совершенно недостаточным. Другая возможность состоит в вычислении радиальных волновых функций $F_{\Gamma}^{l_0}(r)$. Тогда матричные элементы $T_{\Gamma\Gamma_0}$ определяются граничными условиями (43.14). Функции $F_{\Gamma}^{l_0}(r)$ являются решениями радиальных уравнений, которые можно вывести с помощью вариационного принципа аналогично выводу уравнений Хартри — Фока для состояний дискретного спектра.

Хотя аналогия с уравнениями Хартри — Фока довольно тесная, имеют место и некоторые существенные отличия, на которых мы кратко остановимся.

Прежде всего в задачах теории столкновений полная функция системы Ψ принципиально является многоконфигурационной, так как она должна содержать различные каналы рассеяния. Следовательно, состояние внешнего электрона описывается не одной, а целой системой функций $F_{\Gamma}^{l_0}(r)$, удовлетворяющих соответственно системе (вообще говоря, бесконечной) интегро-дифференциальных уравнений.

С другой стороны, самосогласованное (т. е. усредненное по движению) поле электрона в состоянии непрерывного спектра равно нулю. Следовательно, атомные волновые функции можно определить независимо от внешнего электрона. Другими словами, при решении задачи о столкновении электрона с атомом можно считать атомные волновые функции заданными заранее. В систему радиальных уравнений теории столкновений входят лишь уравнения для волновых функций внешнего электрона.

Далее, в случае непрерывного спектра принят иной подход к вопросу об ортогональности радиальных функций. На функции внешнего электрона не накладывается никаких условий ортогональности

с атомными функциями. Уравнения выводятся с учетом возможной неортогональности. Это, естественно, приводит к расширению класса допустимых функций, но вид уравнений сильно усложняется. В общем случае уравнения получаются чересчур громоздкими. Однако если сделать некоторые дополнительные не очень сильные допущения, то уравнения существенно упрощаются и становятся аналогичными обычным уравнениям Фока.

Наконец, заметим, что энергия E системы считается также заранее заданной, в то время как в случае дискретного спектра она определяется как собственное значение задачи¹⁾.

Поскольку требование ортогональности радиальных функций отсутствует, вариационное уравнение можно писать без одноэлектронных множителей Лагранжа

$$\delta(F_{\Gamma}) \langle \Psi^* | H - E | \Psi \rangle = 0, \quad (43.36)$$

где $\delta(F_{\Gamma})$ означает варьирование по функции F_{Γ} , стоящей в левой части матричного элемента (поскольку правая и левая части являются комплексно-сопряженными, их можно варьировать независимо). Везде в дальнейшем верхний индекс, определяющий начальное состояние, будет опускаться. Согласно (43.13) полная волновая функция системы разлагается по собственным функциям представления Γ :

$$\Psi = \sum_{\Gamma} \Psi_{\Gamma} = \hat{A} \sum_{\Gamma} \frac{1}{r} F_{\Gamma}(r) \Phi_{\Gamma}. \quad (43.37)$$

Подставляя (43.37) в (43.36), получаем

$$\sum_{\Gamma'} \delta(F_{\Gamma}) \langle \Psi_{\Gamma} | H - E | \Psi_{\Gamma'} \rangle = 0. \quad (43.38)$$

Таким образом, для вывода радиальных уравнений необходимо вычислить матричный элемент $\langle \Psi_{\Gamma} | H - E | \Psi_{\Gamma'} \rangle = \langle \Gamma | H - E | \Gamma' \rangle$.

Для упрощения вывода и окончательного вида радиальных уравнений сделаем следующие допущения:

1. Учитывается лишь неортогональность радиальных функций внешнего и оптического электронов.

2. Все атомные одноэлектронные функции ортонормированы, причем это распространяется также на функции, относящиеся к разным состояниям атома в целом.

3. Одноэлектронные атомные функции удовлетворяют уравнениям Хартри — Фока.

4. В тех членах матричного элемента, которые содержат интегралы неортогональности, можно пренебречь:

¹⁾ Вообще говоря, при применении вариационного принципа к состояниям непрерывного спектра возникает ряд дополнительных вопросов более общего порядка. Мы не будем на них останавливаться, поскольку они малосущественны для конкретного вывода радиальных уравнений теории столкновений.

а) изменением волновых функций всех электронов, кроме оптического, при переходе атома,

б) некоторыми потенциалами мультипольного взаимодействия. Можно ожидать, что сделанные допущения являются не очень серьезными и мало повлияют на точность уравнений. Отметим, что в случае атома водорода они выполняются точно.

Мы не будем останавливаться на довольно громоздком выводе уравнений¹⁾ и приведем сразу окончательные формулы. Везде в дальнейшем, кроме специально оговоренных случаев, используются единица Ry для энергии и атомные единицы для всех остальных величин.

Систему интегро-дифференциальных уравнений можно записать в виде

$$[\mathcal{L}_\Gamma + k^2] F_\Gamma = \sum'_{\Gamma' \neq \Gamma} U_{\Gamma\Gamma'}(r) F_{\Gamma'}. \quad (43.39)$$

Оператор \mathcal{L}_Γ — обычный хартри-фоковский оператор

$$\mathcal{L}_\Gamma = \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\tilde{l}(\tilde{l}+1)}{r^2} - U_\Gamma(r), \quad U_\Gamma(r) = U_\Gamma^c + U_{\Gamma\Gamma}, \quad (43.40)$$

где U_Γ^c описывает взаимодействие внешнего электрона с атомным остатком, а $U_{\Gamma\Gamma}$ — взаимодействие с оптическим электроном. Потенциалы $U_{\Gamma\Gamma'}$ (в частности, и при $\Gamma' = \Gamma$) являются интегральными операторами и выражаются через радиальные интегралы

$$U_{\Gamma\Gamma'}(r) F_{\Gamma'} = \sum_x \alpha_{\Gamma\Gamma'}^x y_{\tilde{w}}^x(r) F_{\Gamma'} - \sum_x \beta_{\Gamma\Gamma'}^x y_{\tilde{w}}^x(r) P_\nu, \quad (43.41)$$

$$\left. \begin{aligned} y_{\tilde{w}}^x(r) &= 2 \int_0^{\infty} \frac{r_1^x}{r_1^{x+1}} P_l(r_1) P_{l'}(r_1) dr_1, \\ y_{\tilde{w}}^x(r) &= 2 \int_0^{\infty} \frac{r_1^x}{r_1^{x+1}} (1 - \lambda_{\Gamma\Gamma'} \delta_{x0}) P_l(r_1) F_{\tilde{l}}(r_1) dr_1. \end{aligned} \right\} \quad (43.42)$$

$P_l(r)$ — радиальные функции атомного электрона в состоянии nl .

Для параметра $\lambda_{\Gamma\Gamma'}$ возможны два выражения (они совпадают при $\Gamma' = \Gamma$):

$$\lambda_{\Gamma\Gamma'} = \frac{1}{2} (-\epsilon_a + k'^2), \quad \lambda_{\Gamma\Gamma'} = \frac{1}{2} (-\epsilon_{a'} + k^2). \quad (43.43)$$

Здесь ϵ_a и $\epsilon_{a'}$ — энергетические параметры оптического электрона в состояниях a и a' , вообще говоря, отличные от энергии уровня. Однако в рамках допущения (4) этой разницей можно пренебречь и считать, что эти выражения совпадают.

¹⁾ См. Л. Вайнштейн, И. Собельман, ЖЭТФ 39, 767, 1960.

Параметры α и β зависят только от квантовых чисел угловых моментов

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\Gamma\Gamma'}^x &= \delta_{SS'} (-1)^{L_T+L+\tilde{l}'} (I \| C^x \| I') (\tilde{l} \| C^x \| \tilde{l}') \left\{ \begin{matrix} \kappa & L & L' \\ L_T & \tilde{l}' & \tilde{l} \end{matrix} \right\} \mu_{\Gamma\Gamma'}^x, \\ \beta_{\Gamma\Gamma'}^x &= (-1)^{S_T+\frac{3}{2}-S+L+\tilde{l}'} (I \| C^x \| \tilde{l}') (\tilde{l} \| C^x \| I') \left\{ \begin{matrix} \kappa & L & \tilde{l}' \\ L_T & L' & \tilde{l} \end{matrix} \right\} \nu_{\Gamma\Gamma'}^x. \end{aligned} \right\} (43.44)$$

В приближении генеалогической схемы

$$\left. \begin{aligned} \mu_{\Gamma\Gamma'}^x &= \delta_{S_1 S_1'} \delta_{L_1 L_1'} (-1)^{x+L+L'} (2L+1)^{\frac{1}{2}} (2L'+1)^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} \kappa & L & L' \\ L_1 & L' & L \end{matrix} \right\}, \\ \nu_{\Gamma\Gamma'}^x &= \delta_{S_1 S_1'} \delta_{L_1 L_1'} (-1)^{-S_T-\frac{1}{2}-S'} (2S+1)^{\frac{1}{2}} (2S'+1)^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} S_T & \frac{1}{2} & S' \\ S_1 & \frac{1}{2} & S \end{matrix} \right\} \times \\ &\quad \times (2L+1)^{\frac{1}{2}} (2L'+1)^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} \kappa & L & \tilde{l}' \\ L_T & L' & \tilde{l} \end{matrix} \right\}^{-1} \sum_{L_2} (2L_2+1) \times \\ &\quad \times \left\{ \begin{matrix} \tilde{l} & l & L_2 \\ L_1 & L_T & L \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \tilde{l}' & l' & L_2 \\ L_1 & L_T & L' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \tilde{l} & l & L_2 \\ \tilde{l}' & l' & \kappa \end{matrix} \right\}, \end{aligned} \right\} (43.45)$$

где квантовые числа $S_1 L_1$ задают состояние атомного остатка.

Если же имеются n электронов, эквивалентных оптическому, то $\mu_{\Gamma\Gamma'}^x$ и $\nu_{\Gamma\Gamma'}^x$ надо усреднить по всем термам атомного остатка с весом $\sqrt{n} G_{L_1 S_1}^{LS}$. Отметим, что при $L_1 = S_1 = 0$ (атом водорода и вообще один электрон вне заполненных оболочек) $\mu = \nu = 1$.

Потенциал U_{Γ}^c выражается через радиальные интегралы аналогично (43.41). При вычислении коэффициентов при радиальных интегралах можно также воспользоваться методами, описанными в § 18 (см. также § 21).

Во всех приведенных выше формулах для простоты не указываются пределы суммирования по κ . Эти пределы определяются условиями треугольника (см. § 13). Во всех практически интересных случаях сумма по κ содержит очень небольшое число членов.

Радиальные уравнения (43.39) надо дополнить граничными условиями. При $r=0$ все $F_{\Gamma}(0)=0$. Что касается условий на бесконечности, то они зависят от знака k^2 :

$$k^2 > 0 \quad F_{\Gamma} \sim \delta_{\Gamma\Gamma_0} \sin \left(kr - \frac{\tilde{l}\pi}{2} \right) + T_{\Gamma\Gamma_0} e^{i \left(kr - \frac{\tilde{l}\pi}{2} \right)}, \quad (43.46)$$

$$k^2 < 0 \quad F_{\Gamma} \rightarrow 0. \quad (43.47)$$

Величина k^2 определяется законом сохранения энергии

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E - E_a = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + E_{a_0} - E_a. \quad (43.48)$$

Для энергетически недостижимых уровней ($k^2 < 0$) на бесконечности отсутствует рассеянная волна. Включение этих уровней в общую систему уравнений соответствует на языке теории возмущений учету поляризации атома.

4. Интегральные радиальные уравнения. Для исследования системы уравнений теории столкновений, а в некоторых случаях и для ее численного решения можно перейти от уравнений (43.39) к системе интегральных уравнений. Этот переход осуществляется путем формального решения уравнений с помощью функции Грина $G(r, r')$, удовлетворяющей уравнению

$$[\mathcal{L}_\Gamma + k^2] G_\Gamma(r, r') = \delta(r - r'). \quad (43.49)$$

Функцию Грина можно выразить через два линейно независимых решения соответствующего однородного уравнения

$$G_\Gamma(r, r') = -\bar{F}_\Gamma(r <) \bar{\bar{F}}_\Gamma(r >), \quad (43.50)$$

$$[\mathcal{L}_\Gamma + k^2] \bar{F}_\Gamma = [\mathcal{L}_\Gamma + k^2] \bar{\bar{F}}_\Gamma = 0, \quad (43.51)$$

$$\bar{F}_\Gamma(0) = 0, \quad \bar{\bar{F}}_\Gamma(r) = ar^{-l} \quad (r \rightarrow 0), \quad (43.52)$$

$$\bar{F}_\Gamma \sim e^{i\eta} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta\right), \quad \bar{\bar{F}}_\Gamma \sim \frac{1}{k} e^{i\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)} \quad (k^2 > 0), \quad (43.53)$$

$$\bar{F}_\Gamma \sim \frac{1}{2} e^{qr}, \quad \bar{\bar{F}}_\Gamma \sim \frac{1}{q} e^{-qr} \quad (k^2 < 0; q = -ik). \quad (43.54)$$

С помощью $G_\Gamma(r, r')$ система интегральных уравнений для F_Γ запишется в виде¹⁾

$$F_\Gamma(r) = \delta_{\Gamma\Gamma_0} \bar{F}_{\Gamma_0}(r) + \int_0^\infty G_\Gamma(r, r_1) \sum'_{\Gamma' \neq \Gamma} U_{\Gamma\Gamma'}(r_1) F_{\Gamma'}(r_1) dr_1. \quad (43.55)$$

¹⁾ См. Курант и Гильберт, Методы математической физики, т. 1, Гостехиздат, 1951. Следует заметить, что там приведена функция Грина для однородных граничных условий. Нетрудно показать, что те же формулы годятся и для неоднородных граничных условий типа (43.46) при $\Gamma \neq \Gamma_0$. При $\Gamma = \Gamma_0$ два решения однородного уравнения, из которых одно удовлетворяет граничным условиям (43.46) при $r=0$, а другое — при $r \rightarrow \infty$, оказываются линейно зависимыми. Поэтому второе решение при $\Gamma = \Gamma_0$ надо выбирать так, чтобы оно при $r \rightarrow \infty$ удовлетворяло не условию (43.46), а какому-то другому, например условию (43.46) без стоячей волны (как это имеет место при $\Gamma \neq \Gamma_0$). Тогда в выражении для F_{Γ_0} появляется дополнительный член — первое слагаемое правой части (43.55). Отметим также, что введенная здесь функция G противоположна по знаку функции, использовавшейся в книге Куранта и Гильберта. Такое определение в настоящее время более принято.

Подставляя сюда (43.50) и (43.53) и сравнивая результат с (43.46), получаем

$$T_{\Gamma_0} = e^{i\eta} \sin \eta \delta_{\Gamma_0} - \frac{1}{k} \int_0^\infty \bar{F}_\Gamma \sum'_{\Gamma' \neq \Gamma} U_{\Gamma\Gamma'} F_{\Gamma'} dr. \quad (43.56)$$

При выводе (43.55), (43.56) мы исходили из решений однородных уравнений (43.51) с оператором \mathcal{L}_Γ , определенным в (43.40). Этот оператор описывает движение частицы в поле U_Γ . Поэтому решение \bar{F} уравнения (43.51) обычно называют искаженной волной. В проведенном выше выводе интегральных уравнений, таким образом, используется представление искаженных волн. Возможны и другие представления. В частности, можно опустить в \mathcal{L}_Γ потенциал U_Γ , т. е. взять за основу оператор свободного движения. Такое представление, естественно, назвать борновским. Мы не будем на нем останавливаться подробно. Приведем только явные выражения для функций \bar{F}_Γ и \bar{F}_Γ в борновском представлении, которые понадобятся ниже:

$$\left. \begin{aligned} \bar{F}_\Gamma &= kr j_{\tilde{l}}(kr), & \bar{F}_\Gamma &= ir h_{\tilde{l}}^{(1)}(kr) & (k^2 > 0), \\ \bar{F}_\Gamma &= qr i_{\tilde{l}}(qr), & \bar{F}_\Gamma &= qr k_{\tilde{l}}(qr) & (k^2 < 0). \end{aligned} \right\} \quad (43.57)$$

Здесь $j_{\tilde{l}}$ и $h_{\tilde{l}}^{(1)}$ — сферические функции Бесселя и Ханкеля, $i_{\tilde{l}}$ и $k_{\tilde{l}}$ — те же функции для мнимого аргумента¹⁾.

5. Введение поляризационного потенциала. В предыдущих разделах было показано, что задача вычисления эффективных сечений сводится к решению бесконечной системы интегро-дифференциальных или интегральных уравнений. Решая эту систему методом последовательных приближений, можно получить другую формулировку задачи, одним из преимуществ которой является возможность наглядного физического истолкования.

Будем исходить из системы интегральных уравнений (43.55) и примем, как обычно, за нулевое приближение свободный член

$$F_\Gamma^{(0)} = \delta_{\Gamma_0} \bar{F}_{\Gamma_0}. \quad (43.58)$$

Тогда в первом приближении

$$F_{\Gamma_0}^{(1)} = \bar{F}_{\Gamma_0}, \quad F_{\Gamma \neq \Gamma_0}^{(1)} = \int_0^\infty G_\Gamma(r, r') U_{\Gamma_0}(r') \bar{F}_{\Gamma_0}(r') dr'. \quad (43.59)$$

¹⁾ Сферические функции $j_l, h_l^{(1)}, i_l, k_l$ связаны с обычными функциями Бесселя и Ханкеля $J_p, H_p^{(1)}, I_p, K_p$ соотношением

$$z_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} Z_{l+\frac{1}{2}}(x).$$

Переходя, далее, ко все более высоким приближениям, можно получить

$$\left. \begin{aligned} F_{\Gamma_0} &= \bar{F}_{\Gamma_0} + \int_0^{\infty} G_{\Gamma_0}(r, r') V_{\Gamma_0 \Gamma_0}(r') \bar{F}_{\Gamma_0}(r') dr', \\ F_{\Gamma} &= \int_0^{\infty} G_{\Gamma}(r, r') [U_{\Gamma \Gamma_0}(r') + V_{\Gamma \Gamma_0}(r')] \bar{F}_{\Gamma_0}(r') dr' \end{aligned} \right\} \quad (43.60)$$

и для матрицы T

$$\left. \begin{aligned} T_{\Gamma_0 \Gamma_0} &= e^{i\eta_0} \sin \eta_0 - \frac{1}{k_0} \int_0^{\infty} \bar{F}_{\Gamma_0} V_{\Gamma_0 \Gamma_0} \bar{F}_{\Gamma_0} dr, \\ T_{\Gamma \Gamma_0} &= -\frac{1}{k} \int_0^{\infty} \bar{F}_{\Gamma} (U_{\Gamma \Gamma_0} + V_{\Gamma \Gamma_0}) \bar{F}_{\Gamma_0} dr \quad (\Gamma \neq \Gamma_0). \end{aligned} \right\} \quad (43.61)$$

Величина $V_{\Gamma \Gamma_0}$ называется поляризационным потенциалом. Она является интегральным оператором типа

$$V(r) \varphi(r) = \int_0^{\infty} V(r, r') \varphi(r') dr' \quad (43.62)$$

(ниже ядро интегрального оператора обозначается везде той же буквой, но с двумя аргументами). Поляризационный потенциал определяется рядом

$$V_{\Gamma \Gamma_0} = \sum_{n=r}^{\infty} V_{\Gamma \Gamma_0}^{(n)}, \quad V_{\Gamma \Gamma_0}^{(n)} = \sum'_{\Gamma_1 \dots \Gamma_{n-1}} U_{\Gamma \Gamma_1 \dots \Gamma_{n-1} \Gamma_0}, \quad (43.63)$$

$$\begin{aligned} U_{\Gamma \Gamma_1 \dots \Gamma_{n-1} \Gamma_0}(r, r') &= \int_0^{\infty} dr_1 \dots dr_{n-2} U_{\Gamma \Gamma_1}(r) G_{\Gamma_1}(r, r_1) U_{\Gamma_1 \Gamma_2}(r_1) \dots \\ &\dots G_{\Gamma_{n-1}}(r_{n-2}, r') U_{\Gamma_{n-1} \Gamma_0}(r'). \end{aligned} \quad (43.64)$$

Последние формулы годятся как для $\Gamma \neq \Gamma_0$, так и для $\Gamma = \Gamma_0$. В сумме по $\Gamma_1 \dots \Gamma_{n-1}$ необходимо опускать все члены, в которых встречается хотя бы один диагональный потенциал $U_{\Gamma_k \Gamma_k}$.

Таким образом, решение системы уравнений теории столкновений выражено в замкнутой форме (43.60). Поправка к матрице $T_{\Gamma \Gamma_0}^{(1)}$ дается согласно (43.61) матричным элементом от $V_{\Gamma \Gamma_0}$. Из второй формулы (43.61) видно, что $V_{\Gamma \Gamma_0}$ представляет собой поправку к хартри-фокковскому потенциалу $U_{\Gamma \Gamma_0}$. Именно с этим связано название: поляризационный потенциал. Разумеется, строго говоря, выше получено лишь формальное решение, так как трудности решения бесконечной системы уравнений перенесены на вычисление бесконечного ряда (43.63) сложной структуры. Кроме того, остается открытым вопрос

о сходимости ряда. Однако если ряд сходится, то использование поляризационного потенциала для получения приближенного решения обладает рядом очевидных преимуществ. В частности, сформулировать приближенное выражение для потенциала иногда значительно проще, чем для волновой функции.

Может случиться, что ряд (43.63) (фактически это ряд теории возмущений в представлении метода искаженных волн) не сходится или сходится слишком медленно. В таком случае необходимо непосредственно решать систему уравнений либо обращаться к каким-либо иным методам (ср., например, § 45).

В приведенных выше формулах поляризация учитывается фактически в рамках теории возмущений. Рассмотрим теперь другое представление, в котором используются точные волновые функции упругого рассеяния \mathcal{F}_Γ , в произвольном состоянии Γ . Такая функция является решением уравнения Шредингера

$$[\mathcal{L}_\Gamma - \mathcal{V}_\Gamma - k^2] \mathcal{F}_\Gamma = 0, \quad (43.65)$$

$$\mathcal{F}_\Gamma(0) = 0, \quad \mathcal{F}_\Gamma \sim \sin\left(kr - \frac{\tilde{l}\pi}{2}\right) + T_{\Gamma\Gamma} e^{i\left(kr - \frac{\tilde{l}\pi}{2}\right)} =$$

$$= e^{i\delta} \sin\left(kr - \frac{\tilde{l}\pi}{2} + \delta\right),$$

где δ — точная фаза рассеяния, а \mathcal{V}_Γ — новый поляризационный потенциал. Нетрудно показать, что \mathcal{V}_Γ и $V_{\Gamma\Gamma}$ связаны интегральным уравнением

$$\mathcal{V}_\Gamma(rr') = V_{\Gamma\Gamma}(rr') - \int \mathcal{V}_\Gamma(rr_1) G_\Gamma(r_1 r_2) V_{\Gamma\Gamma}(r_2 r') dr_1 dr_2, \quad (43.66)$$

откуда получаем разложение для \mathcal{V}_Γ :

$$\mathcal{V}_\Gamma = \sum_n \sum'_{\Gamma_i \neq \Gamma_{n-1}} U_{\Gamma_1 \dots \Gamma_{n-1} \Gamma}, \quad (43.67)$$

где штрих у суммы, как и выше, означает отсутствие членов, включающих диагональные потенциалы $U_{\Gamma_i \Gamma_i}$. Дополнительное условие $\Gamma_i \neq \Gamma$ заметно уменьшает число членов в сумме.

Используя функции \mathcal{F} , амплитуду неупругого рассеяния можно записать тремя, вообще говоря, эквивалентными способами

$$T_{\Gamma_0} = -\frac{1}{k} \int_0^\infty \bar{F}_\Gamma (U_{\Gamma_0} + \mathcal{V}_{\Gamma_0}^0) \mathcal{F}_{\Gamma_0} dr =$$

$$= -\frac{1}{k} \int_0^\infty \mathcal{F}_\Gamma (U_{\Gamma_0} + \mathcal{V}_{\Gamma_0}^1) \bar{F}_{\Gamma_0} dr =$$

$$= -\frac{1}{k} \int_0^\infty \mathcal{F}_\Gamma (U_{\Gamma_0} + \mathcal{V}_{\Gamma_0}^s) \mathcal{F}_{\Gamma_0} dr. \quad (43.68)$$

Очевидно, это соответствует «начальному», «конечному» и «симметричному» включению поляризации. Очень важно, что при использовании приближенных выражений для \mathcal{F} и \mathcal{V}^0 три приведенные формулы приводят к разным результатам. Приведем разложения для недиагональных потенциалов

$$\mathcal{V}_{\Gamma_0}^0 = \sum_n \sum_{\substack{\Gamma_1 \dots \Gamma_{n-1} \\ (\Gamma_i \neq \Gamma_0)}} U_{\Gamma_1 \dots \Gamma_{n-1} \Gamma_0}, \quad (43.69)$$

$$\mathcal{V}_{\Gamma_0}^1 = \sum_n \sum_{\substack{\Gamma_1 \dots \Gamma_{n-1} \\ (\Gamma_i \neq \Gamma)}} U_{\Gamma_1 \dots \Gamma_{n-1} \Gamma_0}, \quad (43.70)$$

$$\mathcal{V}_{\Gamma_0}^s = \sum_n \sum_{\substack{\Gamma_1 \dots \Gamma_{n-1} \\ (\Gamma_i \neq \Gamma_0 \Gamma)}} U_{\Gamma_1 \dots \Gamma_{n-1} \Gamma_0} - \Delta \mathcal{V}_{\Gamma_0}^s, \quad (43.71)$$

$$\Delta \mathcal{V}_{\Gamma_0}^s = U_{\Gamma_0 \Gamma_0} + \sum_{\Gamma_1} [U_{\Gamma_1 \Gamma_0 \Gamma_0} + U_{\Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_0} + U_{\Gamma_0 \Gamma_0 \Gamma_1}] + \dots \quad (43.72)$$

(члены более высокого порядка в $\Delta \mathcal{V}^0$ имеют сложный вид).

Нужно отметить, что диагональные потенциалы \mathcal{V}^0 и V совпадают во 2-м порядке, а недиагональные — до 3-го порядка.

Для иллюстрации различных представлений полезно рассмотреть двухуровневую систему. В представлении искаженных волн \bar{F} амплитуда перехода запишется в виде

$$T_{10} = -\frac{1}{k_1} \int_0^{\infty} \bar{F}_1 (U_{10} + V_{10}) \bar{F}_0 dr, \quad (43.73)$$

где V_{10} — бесконечная сумма всех членов нечетного порядка

$$V_{10}(r, r') = \int dr_1 U_{10}(r) G_0(rr_1) U_{01}(r_1) G_1(r_1 r') U_{10}(r') + \dots \quad (43.74)$$

В несимметричных представлениях упруго-рассеянных волн $\mathcal{V}_{10}^0 = \mathcal{V}_{10}^1 = 0$, т. е.

$$T_{10} = -\frac{1}{k_1} \int_0^{\infty} \bar{F}_1 U_{10} \mathcal{F}_0 dr = -\frac{1}{k_1} \int_0^{\infty} \mathcal{F}_1 U_{10} \bar{F}_0 dr. \quad (43.75)$$

При этом поляризация целиком учитывается в функциях \mathcal{F} . Более того, в диагональных потенциалах отличны от нуля лишь члены второго порядка

$$\mathcal{V}_0^0(rr') = U_{01}(r) G_1(rr') U_{10}(r') \quad (43.76)$$

и аналогично \mathcal{V}_1^0 .

Симметричное представление в случае двухуровневой задачи менее удобно, так как приводит к переоценке поляризации, вследствие чего $\mathcal{V}_{10}^{2s} \neq 0$:

$$\mathcal{V}_{10}^{2s} = \Delta \mathcal{V}_{10}^2 = -V_{10}. \quad (43.77)$$

Нужно, однако, подчеркнуть, что подобный результат относится только к приближению двух уровней. При учете виртуальных уровней симметричное представление может оказаться полезным.

В случае неупругого рассеяния значительно лучше использовать третье представление, которое можно назвать представлением двух состояний (ср. раздел 4 § 44). Пусть нас интересует переход $\Gamma_0 \rightarrow \Gamma$. Тогда точные волновые функции F_{Γ_0} и F_{Γ} можно представить в виде решений системы двух уравнений:

$$\left. \begin{aligned} [\mathcal{L}_{\Gamma_0} - \mathcal{V}_{\Gamma_0\Gamma_0} + k_0^2] F_{\Gamma_0} &= (U_{\Gamma_0\Gamma} + \mathcal{V}_{\Gamma_0\Gamma}) F_{\Gamma}, \\ [\mathcal{L}_{\Gamma} - \mathcal{V}_{\Gamma\Gamma} + k^2] F_{\Gamma} &= (U_{\Gamma\Gamma_0} + \mathcal{V}_{\Gamma\Gamma_0}) F_{\Gamma_0}. \end{aligned} \right\} \quad (43.78)$$

Можно показать, что новые потенциалы \mathcal{V}° определяются рядом

$$\mathcal{V}_{\Gamma\Gamma_0}^{\circ} = \sum_n \sum_{\substack{\Gamma_1, \dots, \Gamma_{n-1} \\ \Gamma_i \neq \Gamma_0, \Gamma}} U_{\Gamma\Gamma_1 \dots \Gamma_{n-1}\Gamma_0}, \quad (43.79)$$

причем для $\mathcal{V}_{\Gamma\Gamma}^{\circ}$ и $\mathcal{V}_{\Gamma_0\Gamma_0}^{\circ}$ справедлива аналогичная формула с сохранением обоих ограничений: $\Gamma_i \neq \Gamma_0$ и $\Gamma_i \neq \Gamma$.

Новые потенциалы \mathcal{V}° симметричны по начальному и конечному состояниям. В случае двухуровневой системы все \mathcal{V}° обращаются в нуль.

§ 44. Приближенные методы

1. Первое приближение метода искаженных волн. Если ограничиться первым приближением при решении интегральных уравнений (43.55), то из (43.59) получаем

$$T_{\Gamma_0\Gamma_0}^{(1)} = e^{i\eta_0} \sin \eta_0, \quad T_{\Gamma\Gamma_0}^{(1)} = -\frac{1}{k} \int_0^{\infty} \bar{F}_{\Gamma} U_{\Gamma\Gamma_0} \bar{F}_{\Gamma_0} dr, \quad (44.1)$$

обе функции \bar{F}_{Γ} и \bar{F}_{Γ_0} являются решениями двух несвязанных однородных уравнений типа (43.51) с асимптотикой упругого рассеяния (43.53). Как уже указывалось, эти функции называются искаженными волнами, так как при их вычислении точно учитывается поле U_{Γ} или U_{Γ_0} .

Другими словами, функции \bar{F}_{Γ} являются решениями задачи Хартри—Фока для электрона в состоянии непрерывного спектра. В этом случае среднее «хартри-фовское» действие внешнего электрона на атом равно нулю, т. е. задачи самосогласования не возникает. Таким образом, в первом приближении метода искаженных волн полностью учитывается искажение падающей и рассеянной волн средним полем.

атома, но совершенно не учитывается влияние внешнего электрона на атом. С этим, в частности, связано то обстоятельство, что упругое рассеяние определяется не матричным элементом, а просто фазой волновой функции.

Первое приближение метода искаженных волн часто называют просто методом искаженных волн (например, в известной монографии Мотта и Месси).

2. Учет обмена. В предыдущем разделе, так же как в § 43, как правило, специально не оговаривалась возможность учета обменного взаимодействия. Фактически это взаимодействие присутствует в виде обменных членов в потенциалах $U_{\Gamma\Gamma'}$ (формула (43.41)).

В рамках первого приближения метода искаженных волн с учетом обмена приходится сталкиваться дважды. Прежде всего уравнение для \bar{F}_{Γ} (все сказанное в равной мере относится к \bar{F}_{Γ_0})

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\tilde{l}(\tilde{l}+1)}{r^2} - U_{\Gamma}(r) + k^2 \right] \bar{F}_{\Gamma} = 0 \quad (44.2)$$

оказывается интегро-дифференциальным, что сильно усложняет его решение. С появлением электронных счетных машин эта задача стала значительно более доступной. В следующем разделе мы остановимся подробнее на некоторых деталях ее решения.

Кроме того, обменные члены возникают в выражении для матрицы $T_{\Gamma\Gamma_0}^{(1)}$. Но здесь усложнение значительно менее существенно, так как обычно сводится к вычислению дополнительно одного-двух определенных интегралов. Отметим, что реальные расчеты почти всегда приходится проводить численно.

Задача учета обмена возникает и в любом другом приближенном методе. Всякий раз она приводит к интегро-дифференциальным уравнениям и, кроме того, к увеличению числа членов в матрице $T_{\Gamma\Gamma_0}$. Особенно громоздким становится учет обмена в поляризационных поправках (см. ниже).

3. О численном решении интегро-дифференциальных уравнений. В настоящем разделе мы будем для простоты опускать индексы Γ , l и т. п. В первом приближении метода искаженных волн достаточно знать функцию \bar{F} . В более точных методах приходится определять также функцию $\bar{\bar{F}}$, входящую в формулу (43.50) для функции Грина. В численных расчетах удобнее вместо \bar{F} и $\bar{\bar{F}}$ использовать действительные функции F' и F'' , удовлетворяющие тому же уравнению

$$[\mathcal{L}^2 + k^2] F = \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\tilde{l}(\tilde{l}+1)}{r^2} - U(r) + k^2 \right] F = 0 \quad (44.3)$$

($F = F'$ или F''), но с действительными граничными условиями

$$F' = a' r^{\tilde{l}+1}, \quad F'' = a'' r^{-\tilde{l}} \quad (r \rightarrow 0), \quad (44.4)$$

$$F' \sim \sin\left(kr - \frac{\tilde{l}\pi}{2} + \eta\right), \quad F'' \sim \cos\left(kr - \frac{\tilde{l}\pi}{2} + \eta\right) \quad (r \rightarrow \infty). \quad (44.5)$$

Из асимптотики этих функций и из (43.53) и (43.50) следует

$$G(r, r') = -\frac{1}{k} F'(r_<) F''(r_>) - \frac{i}{k} F'(r) F'(r'). \quad (44.6)$$

Практически функция F' находится путем интегрирования уравнения (44.3) от точки $r=0$ до достаточного большого значения r , при котором величиной $U(r)$ можно пренебречь (при $r \rightarrow \infty$ $U(r)$ убывает как r^{-2} или быстрее), но центробежным потенциалом пренебречь еще нельзя. При этом

$$F'(r) = a_1 r j_{\tilde{\gamma}}(kr) + a_2 r n_{\tilde{\gamma}}(kr) \sim A \sin\left(kr - \frac{\tilde{\gamma}\pi}{2} + \eta\right), \quad (44.7)$$

где $j_{\tilde{\gamma}}$ и $n_{\tilde{\gamma}}$ — сферические функции Бесселя и Неймана. Амплитуда A и фаза η определяются по значениям $F'(r)$ в двух точках

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{tg} \eta &= \frac{F'(r_1) r_2 j_{\tilde{\gamma}}(kr_2) - F'(r_2) r_1 j_{\tilde{\gamma}}(kr_1)}{F'(r_1) r_2 n_{\tilde{\gamma}}(kr_2) - F'(r_2) r_1 n_{\tilde{\gamma}}(kr_1)}, \\ A &= \frac{F'(r_1)}{kr_1 [j_{\tilde{\gamma}}(kr_1) \cos \eta - n_{\tilde{\gamma}}(kr_1) \sin \eta]}. \end{aligned} \right\} \quad (44.8)$$

Для вычисления $F''(r)$ нужно, вообще говоря, проводить численное интегрирование уравнения (44.3) от больших r к малым, причем предполагается, что η уже известно.

Рассмотрим теперь коротко методы решения интегро-дифференциального уравнения (44.3). Обычные методы численного интегрирования к таким уравнениям непосредственно неприменимы ввиду наличия интегрального оператора типа Фредгольма (т. е. интеграла от нуля до бесконечности, содержащего искомую функцию). Поэтому обычно уравнение типа (44.3) решают методом итераций. Сначала решается уравнение без обмена. Найденное решение подставляется в обменный интеграл и полученное таким образом неоднородное дифференциальное уравнение решается снова. Процедура продолжается до тех пор, пока новое приближение не окажется совпадающим с предыдущим с требуемой степенью точности.

Такой итерационный метод довольно прост в принципе, но во многих случаях очень плохо сходится, особенно при $\tilde{\gamma}=0$ или 1 и небольших k .

Существует другой метод решения таких уравнений, не связанный с итерациями. Этот метод был предложен Г. Ф. Друкаревым¹⁾ в представлении интегральных уравнений и независимо Персивалем и Марриотом²⁾ в представлении интегро-дифференциальных уравнений. Метод основан на замене уравнений (44.3) совокупностью независимых уравнений, каждое из которых может быть решено обычными численными методами. Искомое решение уравнения (44.3) получается затем в виде линейной комбинации решений вспомогательных уравнений. Остановимся на этой процедуре подробнее.

Основные трудности, возникающие при численном интегрировании уравнения, связаны с входящей в $U(r)$ величиной $y_{\tilde{\gamma}}^x(r)$, которая согласно (43.42) зависит от «будущего» поведения искомой функции $F(r)$. Запишем $y_{\tilde{\gamma}}^x(r)$ в виде

$$y^x(r) = 2 \int_0^r \left(\frac{r_1^x}{r^{x+1}} - \frac{r^x}{r_1^{x+1}} \right) P(r_1) F(r_1) dr_1 + r^x b_x [F], \quad (44.9)$$

¹⁾ Г. Ф. Друкарев. ЖЭТФ 31, 288 (1956).

²⁾ R. Marriott, Proc. Phys. Soc. 72, 121, 1958.

где $b_x[F]$ — постоянная, являющаяся линейным функционалом от F :

$$b_x[F] = 2 \int_0^{\infty} \frac{1}{r_1^{x+1}} (1 - \delta_{x0} \lambda r_1) P(r_1) F(r_1) dr_1. \quad (44.10)$$

Тогда уравнение (44.3) с учетом (43.42) переписывается в виде

$$[\mathcal{L}' + k^2] F = \sum_x b_x Q_x(r). \quad Q(x) = -\beta_x r^x P(r), \quad (44.11)$$

причем постоянные b_x предстоит еще определить. Оператор \mathcal{L}' в (44.11) отличается от \mathcal{L} заменой $y_{l_1}^x \bar{\gamma}(r)$ на $y_{l_1}^x \gamma(r) - r^x b_x$.

Пусть теперь F_0 и F_x — решения не связанных между собой уравнений

$$[\mathcal{L}' + k^2] F_0 = 0, \quad [\mathcal{L}' + k^2] F_x = Q_x(r). \quad (44.12)$$

Хотя эти уравнения также являются интегро-дифференциальными, но согласно (44.9) оператор \mathcal{L}' не зависит от поведения $F(r_1)$ при $r_1 > r$. Численное решение таких уравнений осуществляется теми же методами, что и в случае обычных дифференциальных уравнений. Эти методы хорошо изучены, и подобная задача является сравнительно несложной при использовании электронных счетных машин.

Если F_0 и F_x (удовлетворяющие тем же начальным условиям, что F) найдены, то решение уравнения (44.11), а следовательно и уравнения (44.3), представляется в виде

$$F = A (F_0 + \sum_x c_x F_x), \quad (44.13)$$

где A — нормировочный множитель. Постоянные c_x определяются подстановкой (44.13) в (44.11). Учитывая линейность функционала $b_x[F]$, получаем систему линейных алгебраических уравнений для c_x

$$\sum_x c_x \{ \delta_{xx'} - b_x [F_{x'}] \} = b_x [F_0]. \quad (44.14)$$

Решая эти уравнения и подставляя результат в (44.13), получаем искомого решение. В наиболее важном частном случае одного значения x

$$F = A \left\{ F_0 + \frac{b[F_0]}{1 - b[F_x]} F_x \right\}. \quad (44.13a)$$

Аналогичный метод в принципе можно использовать и в случае других интегро-дифференциальных уравнений, например при учете потенциала $\mathcal{V}^2(r)$.

4. Приближение двух состояний и учет сильной связи. Вернемся снова к системе (43.39). Опустив в ней все члены, включающие $F_{\Gamma'}$ при $\Gamma' \neq \Gamma_0$, получим систему из двух связанных уравнений

$$\left. \begin{aligned} \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\tilde{l}_0(\tilde{l}_0+1)}{r^2} - U_{\Gamma_0} + k_0^2 \right] F_{\Gamma_0} &= U_{\Gamma_0 \Gamma} F_{\Gamma}, \\ \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\tilde{l}(\tilde{l}+1)}{r^2} - U_{\Gamma} + k^2 \right] F_{\Gamma} &= U_{\Gamma \Gamma_0} F_{\Gamma_0}. \end{aligned} \right\} \quad (44.15)$$

Эту систему часто называют приближением двух состояний. Первое приближение искаженных волн получается отсюда, если предпо-

1) То есть является интегральным оператором типа Вольтерра.

ложить, что связь упругого рассеяния с неупругим слабая, и опустить правую часть в первом уравнении:

$$\left. \begin{aligned} \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\tilde{l}_0(\tilde{l}_0+1)}{r^2} - U_{\Gamma_0} + k_0^2 \right] F_{\Gamma_0} &= 0, \\ \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\tilde{l}(\tilde{l}+1)}{r^2} - U_{\Gamma} + k^2 \right] F_{\Gamma} &= U_{\Gamma_0} F_{\Gamma_0}. \end{aligned} \right\} \quad (44.16)$$

Можно показать, что при этом

$$F_{\Gamma_0} = \bar{F}_{\Gamma_0}, \quad T_{\Gamma\Gamma_0} = -\frac{1}{k} \int_0^{\infty} \bar{F}_{\Gamma} U_{\Gamma_0} \bar{F}_{\Gamma_0} dr \quad (\Gamma \neq \Gamma_0). \quad (44.17)$$

Этот результат совпадает с первым приближением метода искаженных волн (44.1).

В тех случаях, когда по тем или иным причинам можно ожидать наличия сильной связи между упругим и неупругим рассеянием, необходимо решать систему (44.15) точно. При этом $T_{\Gamma\Gamma_0}$ уже нельзя выразить в виде интеграла, включающего решения однородных уравнений. Для определения $T_{\Gamma\Gamma_0}$ нужно найти фазы двух точных линейно независимых решений системы (44.15). Такие решения имеют разные значения логарифмической производной при $r=0$, а при $r \rightarrow \infty$ имеют вид

$$F_i \sim A_i \sin \left(k_i r - \frac{\tilde{l}_i \pi}{2} + \eta_i \right) \quad \text{и} \quad F_i \sim B_i \sin \left(k_i r - \frac{\tilde{l}_i \pi}{2} + \xi_i \right), \quad (44.18)$$

где $i=0$ для F_{Γ_0} и $i=1$ для F_{Γ} . Составляя линейную комбинацию этих решений и используя (43.46), получаем

$$T_{\Gamma_0\Gamma_0} = \frac{A_0 B_1 e^{-i\varepsilon_1} \sin \eta_0 - A_1 B_0 e^{i\eta_1} \sin \xi_0}{A_0 B_1 e^{-i(\eta_0 + \varepsilon_1)} - A_1 B_0 e^{-i(\eta_1 + \varepsilon_0)}}, \quad (44.19)$$

$$T_{\Gamma\Gamma_0} = \frac{A_1 B_1 \sin(\eta_1 - \xi_1)}{A_0 B_1 e^{-i(\eta_0 + \varepsilon_1)} - A_1 B_0 e^{-i(\eta_1 + \varepsilon_0)}}. \quad (44.20)$$

Уравнения сильной связи (44.15) также можно решать с учетом и без учета обмена методом, аналогичным изложенному в предыдущем разделе.

5. Учет поляризации. Во многих случаях первое приближение метода искаженных волн оказывается недостаточным и необходимо принимать во внимание поляризацию атома. Как было показано в разделе 5 § 43, это можно сделать, либо сохраняя представление искаженных волн, либо переходя к представлению уточненных упругих волн. В первом случае к матричному элементу $T_{\Gamma\Gamma_0}^{(1)}$ добавляется поляризационная поправка в виде

$$\Delta T_{\Gamma\Gamma_0} = -\frac{1}{k} \int_0^{\infty} \bar{F}_{\Gamma} V_{\Gamma\Gamma_0} \bar{F}_{\Gamma_0} dr. \quad (44.21)$$

Отметим, что величина $\Delta T_{\Gamma_0 \Gamma_0}$ комплексна. Однако в случае упругого рассеяния достаточно знать модуль $\Delta T_{\Gamma_0 \Gamma_0}$, так как разность фаз $T_{\Gamma_0 \Gamma_0}^{(1)}$ и $\Delta T_{\Gamma_0 \Gamma_0}$ равна фазе упругого рассеяния η_0 в нулевом приближении:

$$T_{\Gamma_0 \Gamma_0} = T_{\Gamma_0 \Gamma_0}^{(1)} + \Delta T_{\Gamma_0 \Gamma_0} = e^{i\eta_0} \left\{ \sin \eta_0 - \frac{e^{i\eta_0}}{k_0} \int_0^\infty F'_{\Gamma_0} V_{\Gamma_0 \Gamma_0} F'_{\Gamma_0} dr \right\}, \quad (44.22)$$

где

$$F' = e^{-t\eta_0} \bar{F}.$$

Во втором случае функция, описывающая упругое рассеяние, уточняется путем решения радиального уравнения Шредингера с поляризационным потенциалом \mathcal{V}_Γ

$$[\mathcal{L}_\Gamma - \mathcal{V}_\Gamma + k^2] \mathcal{F}_\Gamma = 0. \quad (44.23)$$

Сечение упругого рассеяния выражается непосредственно через уточненную фазу рассеяния (а не через радиальный интеграл типа (44.21) с $\Gamma = \Gamma_0$). Уточнение матричного элемента неупругого рассеяния разбивается при этом на два этапа. Во-первых, матричный элемент вычисляется по уточненным упругим волнам \mathcal{F}_Γ , \mathcal{F}_{Γ_0} , и, во-вторых, вычисляется поправка непосредственно за счет недиагонального поляризационного потенциала.

Заметим, что роль первого эффекта в представлении искаженных волн отражается лишь членами высшего порядка в (44.20). Как было показано в конце раздела 5 § 43, в приближении двух состояний эта поправка обращается в нуль.

Сколько-нибудь общего обсуждения свойств поляризационного потенциала и характера поляризационных поправок до настоящего времени не проводилось. Поэтому мы не будем здесь выписывать довольно громоздкие общие выражения для $V_{\Gamma\Gamma_0}$ или $\mathcal{V}_{\Gamma\Gamma_0}$ через радиальные интегралы. В практических расчетах всегда приходится использовать приближенные выражения. Обычно ограничиваются членом второго порядка, с которого начинается разложение $V_{\Gamma\Gamma}$ и $\mathcal{V}_{\Gamma\Gamma_0}$ (напомним, что $V_{\Gamma\Gamma_0}^{(2)} = \mathcal{V}_{\Gamma\Gamma_0}^{(2)}$). Однако и такое приближение оказывается слишком сложным.

Ниже мы коротко остановимся на важном частном случае: диагональном потенциале второго порядка без учета обмена¹⁾. Будем обозначать его \mathcal{V}'_Γ . Согласно (43.63), (43.64), (43.41) ядро $\mathcal{V}'_\Gamma(r, r')$ определяется выражением

$$\mathcal{V}'_\Gamma(r, r') = \sum_{xx'} \sum_{\Gamma'} a_{\Gamma\Gamma'}^x a_{\Gamma\Gamma'}^{x'} y_{l,l}^x(r) G_{\Gamma'}(r, r') y_{l,l}^{x'}(r'). \quad (44.24)$$

¹⁾ Более подробное рассмотрение см. в статье Л. Вайнштейна.

Заметим, далее, что роль функции Грина G_{Γ_1} в подобных выражениях в основном сводится к «размазыванию» взаимодействия по сравнению с чистым одночастичным. Чтобы качественно описать это размазывание, можно ограничиться борновским приближением с $\tilde{l}_1 = 0$, так как оно определяется главным образом энергией виртуального состояния Γ_1 . Поэтому заменим G_{Γ_1} в (44.24) на функцию (ср. (43.50), (43.57))

$$G_{k_1}(r, r') = -\frac{1}{2k_1} [e^{ik_1|r-r'|} - e^{-ik_1|r+r'|}] \quad (44.25)$$

при $k_1^2 > 0$. Если $k_1^2 < 0$ (энергетически недостижимый виртуальный уровень), то G_{k_1} переходит в G_{q_1} ($q_1 = -ik_1$):

$$G_{q_1}(r, r') = -\frac{1}{2q_1} [e^{-q_1|r-r'|} - e^{-q_1|r+r'|}]. \quad (44.26)$$

После подстановки этих функций в (44.24) вся зависимость от \tilde{l}_1 и L_T входит в коэффициенты $\alpha_{\Gamma_1}^x$. Для упрощения дальнейшего обсуждения целесообразно выполнить усреднение по L_T , после чего суммирование по \tilde{l}_1 возможно аналитически. В результате получаем

$$\mathcal{V}_a^{\rho}(r, r') = \sum_{\alpha a_1} \frac{s_{\alpha a_1}^x}{(2\kappa + 1)g_a} y_{ll_1}^x(r) G_{k_1}(r, r') y_{l_1 l}^x(r'), \quad (44.27)$$

где $s_{\alpha a_1}^x$ — коэффициент в силе линии мультипольного перехода порядка κ — определяется формулой (32.51) (см. также 42.24)).

Дальнейшее упрощение потенциала \mathcal{V}_a^{ρ} возможно, если перейти к так называемому адиабатическому приближению. Почти во всех практических расчетах, выполненных до настоящего времени, использовалось именно это приближение. Оно получается из (44.27) в результате замены

$$G_{k_1} \rightarrow -\frac{1}{\varepsilon_{\alpha a_1}} \delta(r - r'), \quad \varepsilon_{\alpha a_1} = \varepsilon_a - \varepsilon_{a_1} \quad (44.28)$$

(ср. с (42.52)). При этом \mathcal{V}_a^{ρ} становится локальным потенциалом; используя (43.62), получаем

$$\mathcal{V}_a^{\rho}(r) = -\sum_x \sum_{\alpha a_1} \frac{s_{\alpha a_1}^x}{\varepsilon_{\alpha a_1}} [y_{ll_1}^x(r)]^2. \quad (44.29)$$

Из (44.29) нетрудно получить предельное выражение для $\mathcal{V}_a^{\rho}(r)$ при $r \rightarrow 0$ и $r \rightarrow \infty$. В первом случае отличен от нуля член с $\kappa = 0$, т. е. $l_1 = l$, $L_1 = L$, $s_{\alpha a_1}^x = 1$ и

$$\mathcal{V}_a^{\rho}(0) = -\sum_{n_1} \frac{4}{\varepsilon_{\alpha a_1}} \left[\int_0^{\infty} P_{n_1 l}^2(r) \frac{dr}{2} \right]^2. \quad (44.30)$$

При $r \rightarrow \infty$ основную роль играет член с $\kappa = 1$, т. е. $l_1 = l \pm 1$. Из асимптотического поведения интеграла $y_{l,l}^1(r)$ имеем

$$\mathcal{V}_a(r) \sim -\frac{b}{r^2}, \quad b = \sum_{a_1} \frac{4f_{aa_1}}{(\varepsilon_{aa_1})^2}, \quad (44.31)$$

где b — поляризуемость атома, а f_{aa_1} — сила осциллятора дипольного перехода.

В практических расчетах часто используют простой поляриза-
ционный потенциал вида

$$\mathcal{V}_a(r) = -\frac{b}{(r^2 + r_0^2)^2}, \quad (44.32)$$

где r_0 — средний радиус атома в состоянии a . Это выражение имеет правильную асимптотику и ограничено при $r \rightarrow 0$.

Адиабатическое приближение справедливо при малых скоростях внешнего электрона. Более точно: необходимо, чтобы $k^2 \ll \varepsilon_{aa_1}$, при этом во всяком случае выполняется условие $k_1^2 = k^2 - \varepsilon_{aa_1} < 0$. Для уточнения результатов можно воспользоваться функцией G_{q_1} вместо (44.28). G_{q_1} отличается от δ -функции конечной шириной распределения и, кроме того, иной нормировкой:

$$-\varepsilon_{aa_1} \int_0^\infty G_{q_1}(r, r') dr' = \frac{\varepsilon_{aa_1}}{q_1^2} (1 - e^{-q_1 r}) \neq 1. \quad (44.33)$$

Первое обстоятельство приводит, в частности, к значительному увеличению роли осцилляций волновых функций, что может уменьшить поляризационную поправку.

6. Краткое обсуждение результатов расчета сечений возбуждения атомов. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные и теоретические данные по эффективным сечениям возбуждения атомов не позволяют провести сколько-нибудь полное сравнение результатов тех или иных приближенных методов с экспериментом. Поэтому в настоящем разделе в основном будут сопоставляться результаты расчетов различными методами. К сожалению, возможности такого сравнения также весьма ограничены, так как систематические вычисления проводились лишь методом Борна.

При анализе расчетных данных естественно уделить основное внимание атому водорода, для которого известны точные волновые функции. К тому же для водорода выполнено значительное число вычислений, причем различными методами.

Экспериментальное изучение столкновений электронов с атомами водорода представляет значительные трудности, так как в обычных условиях водород находится в молекулярном состоянии. Тем не менее в последнее время появились экспериментальные данные как для

упругих, так и для различных неупругих столкновений, полученные методом атомных пучков.

Простейшим методом расчета эффективных сечений является первое борновское приближение. Однако и в этом приближении даже для водорода в общем случае нельзя получить результаты в виде сколько-нибудь обозримых аналитических формул, поэтому, как правило, приводятся численные результаты расчетов.

Обсуждение расчетов эффективных сечений возбуждения ряда уровней H , He из основного состояния, а также некоторых переходов в других элементах можно найти в цитированных выше обзорах (стр. 558). В последние годы были получены эффективные сечения атома H для большого числа переходов из основного и возбужденных состояний¹⁾. Анализ всех этих расчетов показывает, что борновские сечения, как правило, завышены. Особенно это относится к оптически разрешенным переходам, хотя аналогичная картина имеет место и для оптически запрещенных переходов. В большинстве случаев для нейтральных атомов максимальные значения борновских сечений отличаются от экспериментальных примерно вдвое. Положение максимума сдвинуто в сторону меньших энергий. В случае ионов ошибка борновского метода (без учета кулонова поля) может быть значительно большей.

В некоторых случаях (например, для щелочных элементов) парциальные сечения, вычисленные по Борну, оказываются больше теоретического предела $\frac{\pi}{k_0^2} (2\tilde{l}_0 + 1)$ (см. § 41).

В связи с этим Ситон²⁾ предложил следующую рецептуру улучшения результатов. Вычисляются парциальные сечения в борновском приближении и те, которые превосходят теоретически допустимый предел, полагаются равными $\frac{\pi}{2k_0^2} (2\tilde{l}_0 + 1)$. Такая процедура приводит, очевидно, к уменьшению полного сечения. Этот метод был применен к переходу $3s-3p$ Na и дал значительно лучшее согласие с экспериментом, чем обычный метод Борна. (Фактически в расчетах Ситона было использовано приближение Бете.)

В последнее время появились работы Ситона с сотрудниками, в которых эта методика была усовершенствована³⁾ с помощью введения R -матрицы (см. раздел 2 § 43).

¹⁾ R. McCarrroll, Proc. Phys. Soc. A70, 460, 1957; B. Moiseiwitsch, Mon. Not. Roy. Astr. Soc. 117, 189, 1957; S. Milford, Phys. Rev. 119, 149, 153, 1960; J. McCrea, T. McKirgan, Proc. Phys. Soc. 75, 235, 1960; Л. А. Вайнштейн, Оптика и спектроскопия 11, 302, 1961; T. J. Wu, Canad. J. Phys. 38, 1654, 1960.

²⁾ M. Seaton, Proc. Phys. Soc. A68, 457, 1955.

³⁾ M. Seaton, J. Lawson, W. Lawson, V. Burke, Proc. Phys. Soc. 77, 174, 184, 192, 199, 1961.

Ряд расчетов проводился с учетом обмена (метод Борна — Оппенгеймера). Почти во всех случаях этот метод дает ухудшение результатов, в частности, неправдоподобно большое завышение сечений вблизи порога возбуждения.

При вычислении эффективных сечений упругих и неупругих столкновений более точными методами приходится прибегать к разложению на парциальные волны. Полное сечение представляется в виде суммы парциальных сечений $\sigma_{a_0 a}(\tilde{l}_0 \tilde{l})$ (см. (43.20)). Обсудим некоторые общие особенности таких вычислений.

При использовании разложения на парциальные волны возникает вопрос о числе парциальных волн, дающих существенный вклад в полное сечение.

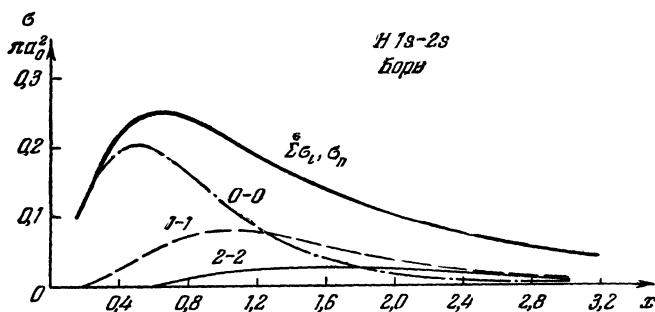


Рис. 65. Парциальные и полное (σ_n) борновские сечения для перехода $1s-2s$ атома водорода.

В первом борновском приближении, используя выражения (43.57), для \bar{F} нетрудно показать, что

$$\sigma_{a_0 a}(\tilde{l}_0 \tilde{l}) \propto k^{2\tilde{l}+1} \propto x^{2\tilde{l}+1}, \quad (44.34)$$

где k — волновое число рассеянного электрона, а x — та же величина в пороговых единицах

$$x = k \left(\frac{a_0^2 R y}{E_{aa_0}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{E - E_{aa_0}}{E_{aa_0}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (44.35)$$

Таким образом, можно ожидать, что во всех случаях при малых значениях x основную роль играют столкновения с $\tilde{l}=0$ (s -рассеяние). Конкретные расчеты хорошо подтверждают это правило. На рис. 65, 66 показаны в качестве примера парциальные борновские сечения возбуждения уровней $2s$ и $2p$ водорода. Как видно из рисунков, при $x \lesssim \frac{1}{2}$ $\sigma(0, 0)$ в первом случае и $\sigma(1, 0)$ во втором значительно превосходят все остальные парциальные сечения.

Учет искажения рассеянной и тем более падающей волн не меняет ситуации в области $x \ll 1$, т. е. в непосредственной близости от порога. Однако область энергии, в которой справедливо соотношение (44.34), существенно сужается. Если в борновском приближении соотношение (44.34) выполнялось при $x \lesssim \frac{1}{2}$, то при учете искажения падающей и рассеянной волн оно нарушается уже при $x \sim 0,1 - 0,2$.

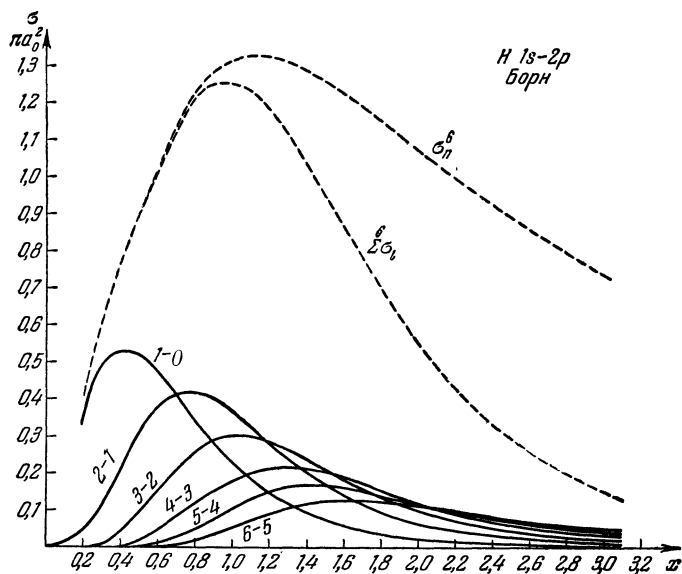


Рис. 66. Парциальные и полное (σ_{π}^B) борновские сечения для перехода $1s-2p$ атома водорода.

Парциальные сечения с $\tilde{l} > 0$ начинают играть значительную роль практически от самого порога возбуждения. Например, для оптически разрешенных переходов парциальное сечение $\tilde{l}=0$ уже при $x \sim 0,1$ пренебрежимо мало по сравнению с сечением $\tilde{l}=1$.

Сказанное иллюстрируется рис. 67, 68, на которых приводятся парциальные сечения возбуждения уровней $2s$ и $2p$ водорода, вычисленные в приближении искаженных волн без обмена.

В большинстве расчетов, выполненных до последнего времени, в представлении парциальных волн ограничивались вычислением парциальных сечений с $\tilde{l}=0$. Из сказанного выше видно, что такое приближение совершенно недостаточно и эти работы не могут дать даже качественных сведений о полных сечениях. При вычислении

полных сечений для области $x < 1$ необходимо учитывать по крайней мере две-три парциальные волны.

При $x \geq 2$ число парциальных сечений, дающих существенный вклад в сумму (43. 20), становится слишком большим. В качестве примера сошлемся на рис. 66, 68, где приведены суммы парциальных сечений до $\tilde{l} = 6$. При $x \sim 3$ для $s-p$ -перехода эта сумма составляет не более $1/3$ полного сечения. Вместе с тем уже при $x \geq 2$ метод искаженных волн дает результаты, весьма близкие к приближению

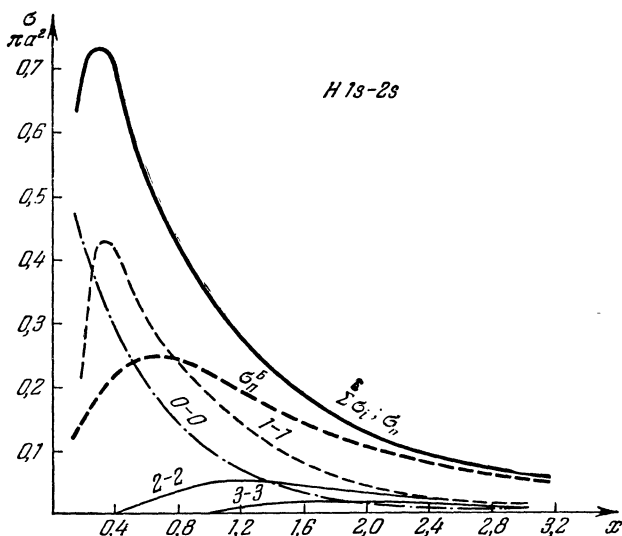


Рис. 67. Результаты расчета сечений перехода $1s-2s$ водорода в приближении искаженных волн без обмена. σ_n^B — полное сечение, σ_B^B — полное борновское сечение.

Борна. Поэтому при вычислении полных сечений можно воспользоваться формулой Борна, введя в нее поправки на искажение парциальных волн с малыми значениями \tilde{l} :

$$\sigma = \sigma^B + \sum_{\tilde{l}_0}^{\tilde{l}_m} [\sigma(\tilde{l}_0, \tilde{l}) - \sigma^B(\tilde{l}_0, \tilde{l})], \quad (44.36)$$

где σ^B и $\sigma^B(\tilde{l}_0, \tilde{l})$ — полное и парциальное борновские сечения. Как было показано в § 42, σ^B можно вычислить, не прибегая к разложению на парциальные волны. В большинстве случаев вполне достаточно взять $\tilde{l}_m = 4 \div 6$.

После этих предварительных замечаний, касающихся представления парциальных волн, перейдем к общей оценке результатов расчетов, выходящих за рамки первого борновского приближения. Сюда

относятся вычисления: с учетом искажения падающей и рассеянной волны, с учетом поляризации, с учетом искажения и обмена, с учетом сильной связи двух или нескольких состояний.

Анализ результатов, полученных методом искаженных волн без обмена, показывает, что этот метод приводит к существенному ухудшению результатов по сравнению с борновским приближением¹⁾. Полное сечение достигает максимума уже при $x \sim 0,3 - 0,4$. При

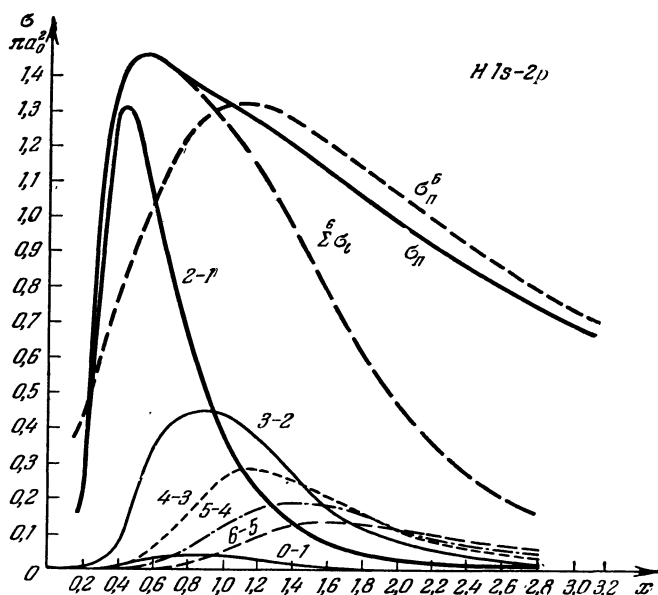


Рис. 68. Результаты расчета сечений перехода $1s-2p$ водорода в приближении искаженных волн без обмена. σ_n — полное сечение, σ_n^B — полное борновское сечение.

$x \geq 1$ сечение оказывается значительно больше борновского, в то время как экспериментальные сечения меньше борновских.

Имеющиеся в настоящее время данные не позволяют сделать окончательного заключения об относительной роли остальных эффектов. Тем не менее можно утверждать, что даже независимый учет обмена (в приближении искаженных волн) или поляризации приводит к заметному улучшению результатов. На рис. 69 сечение возбуждения атома водорода для перехода $1s-2p$, вычисленное различными приближенными методами, сопоставляется с экспериментальными данными. По-видимому, в случае возбуждения медленными

¹⁾ Исключением является учет искажения кулоновой частью поля при возбуждении ионов.

электронами нельзя ожидать хороших результатов без учета эффекта поляризации. Вместе с тем учет этого эффекта связан с большими вычислительными трудностями даже в простейших случаях. В этой

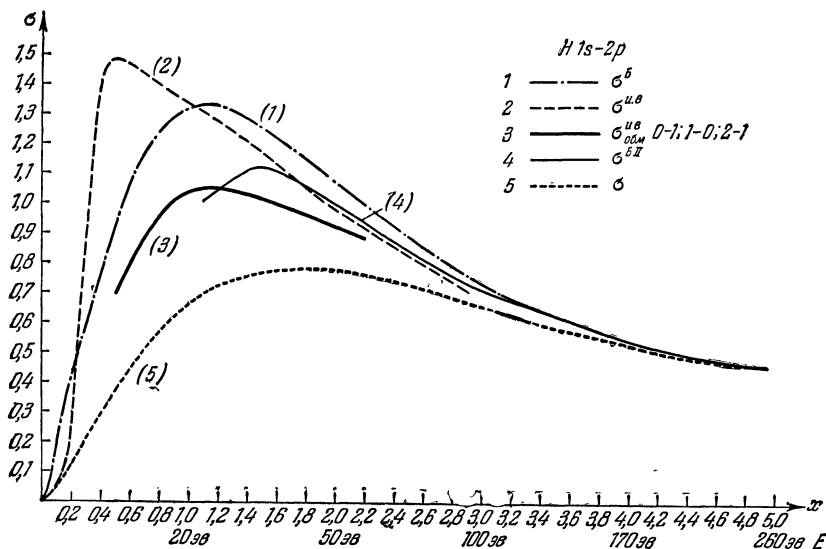


Рис. 69. Эффективные сечения перехода 1s—2p водорода.

1 — метод Борна, 2 — метод искаженных волн без обмена, 3 — метод искаженных волн с обменом, 4 — второе приближение метода Борна, 5 — эксперимент (W. Fite, R. Stebbings, R. Brackman, Phys. Rev. 116, 356, 1959).

связи весьма актуальна разработка новых методов, в которых возмущение движения атомного электрона учитывалось бы уже на первом этапе вычислений (см. § 46).

7. Упругое рассеяние. Верхняя граница длины рассеяния. Задача об упругом рассеянии электронов во многих отношениях существенно проще задачи о неупругом рассеянии. При решении этой задачи можно использовать ряд специальных методов. В свою очередь радиальные функции упругого рассеяния используются при решении многих других задач, в частности, при вычислении эффективных сечений неупругих столкновений, а также сечений радиационных переходов с учетом состояний непрерывного спектра.

При решении задачи упругого рассеяния широкое применение нашли вариационные методы Кона, Хюльтена, Швингера и др.¹⁾ В этих методах выбирается некоторая пробная волновая функция Ψ_t в аналитической форме с несколькими параметрами, которые

¹⁾ Изложение и обсуждение вариационных методов см. Ю. Н. Демков, Вариационные принципы в теории столкновений, Физматгиз, 1958.

определяются из условия экстремума функционала

$$\delta \int \Psi_t^* (H - E) \Psi_t d\tau = 0. \quad (44.37)$$

Часто в число параметров входит также фаза рассеяния.

В настоящее время наиболее интересным применением вариационных методов является решение общего уравнения Шредингера с неразделенными переменными¹⁾. При этом пробная функция включает расстояния между электронами r_{12} . Это позволяет приближенно учесть эффекты корреляции движения электронов.

Вариационные методы используются также для решения ряда общих вопросов теории столкновений. Так, с помощью вариационных методов удалось доказать очень важную с практической точки зрения теорему о верхней границе длины рассеяния²⁾.

Можно показать, что в отсутствие дальнедействующих взаимодействий типа r^{-n} при малых значениях волнового числа k имеет место разложение

$$k \operatorname{ctg} \delta_0 = -\frac{1}{a} + \frac{r_0}{2} k^2 + \dots, \quad (44.38)$$

где δ_0 — точная фаза рассеяния для s -волны. Величины a и r_0 называются соответственно длиной рассеяния и эффективным радиусом взаимодействия. При $k=0$ рассеяние определяется s -волной. Поэтому из (43.20), (43.66) и (44.38) следует:

$$\sigma^\pm(0) = 4c^\pm a_\pm^2. \quad (44.39)$$

В случае рассеяния электронов на нейтральном атоме при $r \rightarrow \infty$ остается только поляризационный потенциал, который убывает как r^{-4} . Хотя в этом случае разложение величины $k \operatorname{ctg} \delta_0$ при малых k отличается от (44.38) (появляется член, пропорциональный k , изменяются выражения для коэффициентов разложения³⁾), оно тем не менее по-прежнему содержит постоянный член. Поэтому формула (44.39) остается справедливой.

Общая формулировка теоремы о верхней границе длины рассеяния довольно сложна. Поэтому ограничимся указанием лишь некоторых частных случаев.

¹⁾ В прошлом вариационные методы широко использовались также для решения радиальных уравнений. Теперь это направление стало менее актуальным, так как с появлением электронных счетных машин задача численного интегрирования обыкновенных дифференциальных и интегро-дифференциальных уравнений стала сравнительно несложной.

²⁾ L. Spruch, L. Rosenberg, Phys. Rev. 116, 1034, 1959; 117, 1095, 1960.

³⁾ L. Spruch, F. O' Malley, L. Rosenberg, Phys. Rev. Letters 5, 375, 1960.

1) Если система из нейтрального атома и внешнего электрона не обладает связанными состояниями данной симметрии¹⁾, то длина рассеяния, вычисленная с помощью вариационного метода Кона или метода Хартри — Фока, является верхней границей точного значения a_{\pm} .

2) При наличии одного связанного состояния свойством верхней границы обладает величина a' , вычисляемая с помощью волновой функции

$$\Psi' = \Psi_t + bU_{\epsilon}, \quad (44.40)$$

где параметр b определяется тем же вариационным методом, Ψ_t — исходная пробная функция (метода Кона или метода Хартри — Фока) и U_{ϵ} — приближенная волновая функция связанного состояния. Последняя должна быть достаточно точной, чтобы обеспечить собственное значение $\epsilon < 0$.

Таким образом, ряд приближенных методов дает длину рассеяния, которая заведомо не ниже точного значения. Это обстоятельство очень полезно при сопоставлении результатов расчетов различными методами. Рассмотрим в качестве примера упругое рассеяние электронов на атоме водорода. Поскольку отрицательный ион H^{-} (связанное состояние системы) не имеет триплетных уровней, методы Кона и Хартри — Фока дают верхнюю границу a_{-} . Оценки показывают, что то же относится и к a_{+} , хотя при $S_T = 0$ известно одно связанное состояние.

В таблице 91 сопоставляются результаты вычислений разных авторов. В столбце *RSM* приведены значения a_{\pm} , полученные методом Кона, причем в пробную функцию вводились члены типа $e^{-cr_{12}^2}$). Результаты следующего столбца (*BDJS*) получены также методом Кона, но с использованием линейных членов типа cr_{12}^3). Как видно, функциям первого типа следует отдать предпочтение.

В той же таблице приведены значения a_{\pm} , полученные путем численного интегрирования уравнения (43.65) без потенциала U^0 (т. е. в приближении Хартри — Фока) и с использованием приближения (44.32). Как видно, учет поляризации даже в сравнительно грубом приближении (44.32) приводит к существенному уточнению результатов по сравнению с приближением Хартри — Фока. Следует, однако, отметить, что решение уравнения (43.65) с таким потенциалом уже не удовлетворяет теореме о верхней границе, так что значения a_{\pm} , приведенные в последнем столбце, отнюдь нельзя считать более точными, чем результаты первого столбца.

¹⁾ Например, в схеме *LS*-связи при заданных значениях полного орбитального момента системы L_T и полного спина S_T невозможно образование отрицательного иона.

²⁾ L. Rosenberg, L. Spruch, F. O'Malley, Phys. Rev. **119**, 164, 1960.

³⁾ B. Bransden, A. Dalgarno, T. John, M. Seaton, Proc. Phys. Soc. **71**, 877, 1958.

Таблица 91

Значения длины рассеяния при $S_T = 0 (a_+)$
и $S_T = 1 (a_-)$

	RSM	BDJS	Х.Ф.	$\gamma^2 = -4,5(r^2 + r_0^2)^{-2}$
a_+	6,23	7,03	8,11	5,30
a_-	1,93	2,33	2,35	1,70

Расчеты эффективного сечения упругого рассеяния электрона на атоме водорода при $k > 0$ показывают, что поляризационный потенциал играет существенную роль вплоть до энергий порядка 6—8 эв. Однако сопоставление с последними экспериментальными данными заставляет полагать, что выражение (44.32) в случае p -волн приводит к заметному завышению роли поляризационных эффектов.

8. Тормозные переходы в поле нейтрального атома. В этом разделе будут рассмотрены некоторые особенности приближенных вычислений эффективных сечений тормозных переходов в поле нейтрального атома.

Перепишем формулу (34.43) для эффективного сечения тормозного поглощения, используя обозначения, принятые в настоящей главе:

$$\sigma = \sigma^+ + \sigma^-, \quad (44.41)$$

$$\sigma^\pm = \frac{8\pi^2 a_0^5}{3c} \frac{k_1^2 - k_0^2}{k_0^3 k_1} c^\pm \sum_{\tilde{l}_0 \tilde{l}_1 L L'} Q \tilde{l}_{\max} Q^2, \quad Q = \int_0^\infty F_0(r) F_1(r) r dr, \quad (44.42)$$

$$c^\pm = \frac{2S+1}{2(2S_1+1)}, \quad S = S_1 \mp \frac{1}{2},$$

где k_0, k_1 — волновые числа электрона в начальном и конечном состояниях; \tilde{l}_{\max} — наибольшее из чисел \tilde{l}_0, \tilde{l}_1 ; $F_0(r), F_1(r)$ — радиальные функции упругого рассеяния, нормированные условием

$$F(0) = 0, \quad F(r) \sim e^{i\eta} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta\right) \quad (r \rightarrow \infty). \quad (44.43)$$

При $r \rightarrow \infty$ F_0 и F_1 ведут себя как $\sin(kr + \eta)$. Поэтому радиальный интеграл Q в (44.42) расходится. Эта расходимость, однако, не имеет физического смысла, так как расходящиеся члены имеют вид $\delta(k_0 \pm k_1)$. Поскольку $k_0 \neq k_1$ (при $k_0 = k_1$ энергия испущенного или поглощенного фотона равна нулю), эти расходящиеся члены можно опустить. Таким образом, задача состоит в вычислении той части радиального интеграла, которая остается после выделения расходящихся членов.

Наличие расходямости существенно усложняет вычисления, так как непосредственное численное интегрирование при вычислении Q оказывается невозможным. Выделение расходящихся членов должно выполняться аналитически.

Рассмотрим в качестве иллюстрации к сказанному переход $s-p$ -электрона в поле атома ($\tilde{l}_0 = 0$, $\tilde{l}_1 = 1$). При очень малых энергиях этот переход дает основной вклад в сумму (44.42). При малых энергиях искажение p -волны полем атома незначительно. Предположим поэтому, что функция F_1 является функцией свободного движения, а в качестве F_0 возьмем асимптотическое выражение

$$F_1 = k_1 r j_1(k_1 r), \quad F_0 = \sin(k_0 r + \eta_0), \quad (44.44)$$

где j_1 — сферическая функция Бесселя первого порядка. Подставляя (44.44) в (44.42) и интегрируя, получим

$$Q = \frac{\pi}{2} \cos \eta_0 \left[\frac{1}{k_1} \delta(k_0 - k_1) + \delta'(k_0 - k_1) - \frac{1}{k_1} \delta(k_0 + k_1) + \delta'(k_0 + k_1) \right] + \\ + \frac{1}{2} \sin \eta_0 \left[\frac{1}{k_1(k_1 - k_0)} + \frac{1}{k_1(k_1 + k_0)} + \frac{1}{(k_1 - k_0)^2} + \frac{1}{(k_1 + k_0)^2} \right].$$

Опустим, далее, все члены с функциями δ и δ' и приведем подобные члены. После этого (для $s-p$ -перехода)

$$Q = \frac{2k_1^2}{(k_1^2 - k_0^2)^2} \sin \eta_0. \quad (44.45)$$

Таким образом, в использованном приближении после выделения расходястей Q выражается через фазу рассеяния. Отсюда получаем приближенное выражение для сечения тормозного поглощения

$$\sigma^\pm = \frac{32\pi^2 a_0^5}{3c} \frac{c^\pm k_1^3}{k_0^3} (k_1^2 - k_0^2)^{-3} \sin^2 \eta_0 = \\ = \frac{8\pi a_0^3}{3c} \left[\frac{k_1}{k_0(k_1^2 - k_0^2)} \right]^3 \sigma_{\text{упр}}^\pm(k_0). \quad (44.46)$$

Здесь $\sigma_{\text{упр}}^\pm(k_0)$ — сечение упругого рассеяния для падающего электрона с $\tilde{l} = 0^1$.

Формула (44.45) годится только для $s-p$ -перехода. В случае $p-s$ -перехода она приобретает вид

$$Q = \frac{2k_0^2}{(k_1^2 - k_0^2)^2} \sin \eta_1. \quad (44.47)$$

¹⁾ Выражения типа (44.46) получены в работах: О. Фирсов, М. Чибисов, ЖЭТФ 39, 1770, 1960; Т. Ohmura, Н. Ohmura, Astrophys. J. 131, 8, 1960.

Использованное выше приближение (44.44) весьма грубо, поскольку совершенно не учитывается фаза p -волны и предполагается, что асимптотическая форма для s -волны имеет место при всех r . Если не делать этих допущений, то радиальный интеграл Q при произвольных \tilde{l}_0 и \tilde{l}_1 можно представить в виде

$$Q = \frac{\cos(\eta_1^* + \eta_0^*)}{2(k_1 + k_0)} \left[\frac{1}{k_1 + k_0} + \frac{\tilde{l}_0(\tilde{l}_0 + 1)}{2k_0} + \frac{\tilde{l}_1(\tilde{l}_1 + 1)}{2k_1} \right] - \\ - \frac{\cos(\eta_1^* - \eta_0^*)}{2(k_1 - k_0)} \left[\frac{1}{k_1 - k_0} - \frac{\tilde{l}_0(\tilde{l}_0 + 1)}{2k_0} + \frac{\tilde{l}_1(\tilde{l}_1 + 1)}{2k_1} \right] + \Delta, \quad (44.48)$$

$$\Delta = \int_0^\infty \left[F_0(r) F_1(r) - \sin \alpha_0 \sin \alpha_1 - \frac{\tilde{l}_0(\tilde{l}_0 + 1)}{2k_0 r} \cos \alpha_0 \sin \alpha_1 - \right. \\ \left. - \frac{\tilde{l}_1(\tilde{l}_1 + 1)}{2k_1 r} \sin \alpha_0 \cos \alpha_1 \right] r dr, \quad (44.49)$$

$$\eta^* = \eta - \frac{\tilde{l}\pi}{2}, \quad \alpha = kr + \eta^*. \quad (44.50)$$

Можно показать, что подынтегральное выражение в (44.49) при больших r пропорционально r^{-1} . Поэтому величину Δ можно вычислить численно. Численные расчеты показывают, что в случае тормозных переходов в поле атома водорода при энергиях до 5 эв приближенные выражения (44.45), (44.47) мало отличаются от точной формулы (44.48).

Для других атомов отличие может оказаться весьма существенным. Например, для кислорода при малых энергиях результаты отличаются на порядок величины.

Надо отметить, что число расчетов эффективных сечений тормозных переходов в поле нейтрального атома, выполненных до настоящего времени, невелико и почти исключительно ограничивается атомами водорода. Отметим, в частности, работу Чандрасекара и Брина¹⁾, в которой использовались радиальные функции Хартри и матричный элемент среднего ускорения. Можно показать, что радиальные матричные элементы от радиуса, скорости и среднего (по распределению электронов в атоме) ускорения в случае свободно-свободных переходов при использовании функций Хартри совпадают. Но уже при использовании функций Хартри — Фока матричный элемент среднего ускорения дает совершенно неправильный результат. Более надежные результаты были получены в работе Т. Омуре и Х. Омуре²⁾, которые провели расчеты сечений свободно-свободных переходов и коэффициента поглощения, используя формулы (44.45), (44.47).

¹⁾ S. Chandrasekhar, F. Breen, *Astrophys. J.* **104**, 430, 1946.

²⁾ T. Ohmura, H. Ohmura, *Phys. Rev.* **121**, 513, 1961.

§ 45. Неупругие столкновения в квазиклассическом приближении¹⁾

Квазиклассическое приближение применимо при вычислении эффективных сечений столкновений атома с тяжелыми частицами (атомами, ионами и т. п.). В ряде случаев оно может быть использовано также и при рассмотрении столкновений с электронами. Существенным преимуществом квазиклассического метода является его простота. Так, в приближении двух состояний с учетом сильной связи квазиклассический метод позволяет получить ряд результатов в аналитическом виде, тогда как квантовомеханическое рассмотрение этой задачи требует численных расчетов.

В рамках квазиклассического метода эффективное сечение для перехода атома с уровня γ_0 на уровень γ_1 определяется формулой

$$\sigma(v) = 2\pi \int_0^{\infty} w(\varrho, v) \varrho d\varrho, \quad (45.1)$$

где $w(\varrho, v)$ — полная вероятность перехода при столкновении с прицельным параметром ϱ и относительной скоростью v . Задача вычисления $w(\varrho, v)$ сводится к решению системы уравнений нестационарной теории возмущений. В приближении двух уровней, которым мы ограничиваемся ниже, эту систему можно записать в виде

$$\begin{cases} i\dot{a}_0 = V_0(t) a_0 + V(t) e^{-i\omega t} a_1, \\ i\dot{a}_1 = V_1(t) a_1 + V(t) e^{i\omega t} a_0, \end{cases} \quad (45.2)$$

$$a_0(-\infty) = 1, \quad a_1(-\infty) = 0, \quad |a_0(t)|^2 + |a_1(t)|^2 = 1, \quad (45.3)$$

где $\hbar\omega = E_1 - E_0$, $V_0 = \frac{1}{\hbar} V_{00}$, $V_1 = \frac{1}{\hbar} V_{11}$, $V = \frac{1}{\hbar} V_{01} = \frac{1}{\hbar} V_{10}^*$.

В дальнейшем, без какого-либо ограничения общности, можно считать, что V — действительная величина²⁾. Кроме того, в дальнейшем будет предполагаться, что $V(t)$ — четная функция: $V(t) = V(-t)$. Искомая вероятность равна $w^B = |a_1(\infty)|^2$.

Интегрируя (45.2) в первом приближении теории возмущений (т. е. полагая в правой части второго уравнения (45.2) $a_0 = 1$, $a_1 = 0$), получаем квазиклассическую формулу борновского приближения

$$w^B = \left| \int_{-\infty}^{\infty} V e^{i\omega t} dt \right|^2 = \left| \int_{-\infty}^{\infty} V \cos \omega t dt \right|^2. \quad (45.4)$$

¹⁾ В этом разделе используются результаты работы: Л. Вайнштейн, Л. Пресняков, И. Собельман, ЖЭТФ 43, 518, 1962.

²⁾ Если $V = |V| e^{i\varphi}$, то подстановка $a_0 = b_0 e^{i\frac{\varphi}{2}}$, $a_1 = b_1 e^{-i\frac{\varphi}{2}}$ снова приводит к системе (45.2), где вместо V стоит $|V|$.

В ряде случаев приближение (45.4) оказывается совершенно непригодным. Это приближение не удовлетворяет условию нормировки (45.3), из-за чего w может превысить единицу, что противоречит физическому смыслу этой величины. В связи с этим в конкретных расчетах приходится с помощью каких-либо искусственных приемов ограничивать величину w . Приближение (45.4) часто дает неверные (завышенные) результаты и при $w \ll 1$. Учет следующих членов ряда теории возмущений не приводит к существенному улучшению результатов. Поэтому в общем случае систему (45.2) надо решать, не прибегая к методу последовательных приближений.

Вернемся к этой цели к системе (45.2). Введем функцию¹⁾

$$R(t) = \mu(t) e^{i \left[\Omega(t) - \frac{\pi}{2} \right]} = \frac{a_1(t)}{a_0(t)} \exp \left[i \int_0^t (V_1 - V_0) dt' \right]. \quad (45.5)$$

Легко видеть, что фаза этой функции $\Omega(t)$ имеет простой физический смысл, ею определяется поправка и разности фаз величин a_1 и a_0 за счет потенциала $V(t)$. Как будет показано, для нахождения вероятности перехода $|a_1(\infty)|^2$ достаточно знать лишь $\Omega(t)$. Из (45.5) следует

$$|a_1(t)|^2 = \frac{|R(t)|^2}{1 + |R(t)|^2}, \quad |a_0(t)|^2 = \frac{1}{1 + |R(t)|^2}, \quad (45.6)$$

и следовательно, независимо от приближения для R удовлетворяется условие нормировки (45.3)²⁾. Подставляя (45.5) в (45.2), можно получить дифференциальное уравнение для $R(t)$ и затем из него систему уравнений для $\mu(t)$ и $\Omega(t)$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\Omega}{dt} &= -V(t) \sin \left[\int_0^t \alpha(\tau) d\tau - \Omega(t) \right] \frac{\mu^2(t) - 1}{\mu(t)}, \\ \frac{d\mu}{dt} &= V(t) \cos \left[\int_0^t \alpha(\tau) d\tau - \Omega(t) \right] (\mu^2(t) + 1), \end{aligned} \right\} \quad (45.7)$$

где

$$\alpha(t) = \omega + V_1(t) - V_0(t). \quad (45.8)$$

Из (45.7) можно найти связь между $\mu(t)$ и $\Omega(t)$, что позволяет выразить $R(t)$, а также $|a_1(t)|^2$ через фазу $\Omega(t)$:

$$R(t) = -i \operatorname{tg} \left\{ \int_{-\infty}^t \cos \left[\int_0^{t'} \alpha(\tau) d\tau - \Omega(t') \right] dt' \right\} e^{i\Omega(t)}, \quad (45.9)$$

$$|a_1(t)|^2 = \left| \sin \int_{-\infty}^t V \cos \left[\int_0^{t'} \alpha(\tau) d\tau - \Omega(t') \right] dt' \right|. \quad (45.10)$$

¹⁾ Нижний предел интегрирования $t' = 0$ обусловлен выбором начала отсчета невозмущенной фазы ωt в (45.2).

²⁾ Этот прием аналогичен переходу от S -матрицы к R -матрице в общей теории рассеяния.

Формула (45.10) дает искомую связь между вероятностью перехода и фазой $\Omega(t)$. Система (45.7) в общем виде не интегрируется.

Отметим, что если положить $\Omega(t) = 0$, то из (45.10) для малых V следует первое борновское приближение. Для нахождения приближенного выражения для $\Omega(t)$ можно воспользоваться асимптотическими методами теории дифференциальных уравнений. Отметим, что речь идет об асимптотике по некоторому характерному параметру, содержащемуся в уравнениях, а не по переменной t . Из дальнейшего будет видно, что роль такого параметра играет отношение $\frac{\lambda}{v}$, где v — скорость, а λ характеризует величину взаимодействия. Можно ожидать, что уже первый член асимптотического ряда дает сравнительно хорошее приближение для $\Omega(t)$. Асимптотические решения системы (45.2) имеют вид

$$\begin{aligned} a_{0,1}(t) &\approx \varphi_{0,1}(t) \times \\ &\times \exp \left\{ i \int_0^t \left(\mp \frac{\alpha}{2} \pm \sqrt{V^2 + \frac{1}{2} \frac{d}{d\tau} \left[\frac{\dot{V}}{V} \mp i\alpha \right] - \frac{1}{4} \left[\frac{\dot{V}}{V} \mp i\alpha \right]^2} \right) d\tau \right\}, \end{aligned} \quad (45.11)$$

где $\varphi_0(t)$, $\varphi_1(t)$ — некоторые вещественные функции. Формулы (45.11) дают следующее приближенное выражение для $\Omega(t)$, которое удобно записать в виде интеграла по траектории $x = vt$:

$$\begin{aligned} \Omega(t) = \operatorname{Re} \frac{1}{v} \int_0^{vt} dx \left\{ \alpha - \sqrt{V^2 + \frac{v^2}{2} \left[\frac{V'}{V} + i \frac{\alpha}{v} \right]' - \frac{v^2}{4} \left[\frac{V'}{V} + i \frac{\alpha}{v} \right]^2} - \right. \\ \left. - \sqrt{V^2 + \frac{v^2}{2} \left[\frac{V'}{V} - i \frac{\alpha}{v} \right]' - \frac{v^2}{4} \left[\frac{V'}{V} - i \frac{\alpha}{v} \right]^2} \right\}. \end{aligned} \quad (45.12)$$

Сказанное справедливо, вообще говоря, для четных функций $V(t)$, если $V(t)$ — нечетная функция, то к правой части (45.12) следует прибавить $\frac{\pi}{2}$. При $v \rightarrow 0$ (45.12) дает

$$\Omega(t) \approx \Omega^0(t) = \frac{1}{v} \int_0^{vt} dx \left\{ \alpha - \sqrt{\alpha^2 + 4V^2} \right\} = \int_0^t d\tau \left\{ \alpha - \sqrt{\alpha^2 + 4V^2} \right\}, \quad (45.13)$$

что совпадает с точным выражением для фазы в адиабатическом приближении. Следует также отметить, что как (45.12), так и (45.13) обеспечивают условие $\Omega(t) \rightarrow 0$ при $v \rightarrow 0$. Правда, согласно (45.12) $\Omega(t) \rightarrow 0$ быстрее, чем $\Omega^0(t)$. Но из (45.10) следует, что при $\Omega(t) \ll \int_0^t \alpha(\tau) d\tau$ $|a_1(t)|$ вообще не зависит от $\Omega(t)$. Таким образом, для квазистационарного возмущения (45.12) совпадает с (45.13),

а в условиях сильной нестационарности (45.12) и (45.13) могут сильно отличаться, но это не очень существенно для результатов. Поэтому в дальнейшем ограничимся приближением $\Omega = \Omega^0$ при всех t , при этом

$$|a_1(\infty)| = \left| \sin \int_{-\infty}^{\infty} V(t) \cos \left(\int_0^t \sqrt{\alpha^2(\tau) + 4V^2(\tau)} d\tau \right) dt \right| \equiv |\sin I|. \quad (45.14)$$

Поскольку

$$\begin{aligned} |I| < \sup \left| \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{V^2(t) + \frac{\alpha^2(t)}{4}} \cos \left(\int_0^t \sqrt{\alpha^2(\tau) + 4V^2(\tau)} d\tau \right) dt \right| = \\ = \sup \left| \sin \int_0^{\infty} \sqrt{\alpha^2(t) + 4V^2(t)} dt \right|^2 = 1, \quad (45.15) \end{aligned}$$

в выражении (45.14) можно заменить $\sin I$ на I . Такая замена не только упрощает формулы, но и приводит к некоторому уточнению результатов, поскольку вносимая ошибка противоположна по знаку ошибке, связанной с заменой $\Omega(t)$ на $\Omega^0(t)$. В частности, как будет видно из дальнейшего, в случаях прямоугольной ямы и точного резонанса при этом получаются точные значения вероятностей перехода. Таким образом, можно принять следующее выражение:

$$\begin{aligned} w &= \left| \int_{-\infty}^{\infty} V(t) \cos \left(\int_0^t \sqrt{\alpha^2(\tau) + 4V^2(\tau)} d\tau \right) dt \right|^2 = \\ &= \left| \int_{-\infty}^{\infty} V(t) \cos \left(\int_0^t \sqrt{(\omega + V_1 - V_0)^2 + 4V^2} d\tau \right) dt \right|^2. \quad (45.16) \end{aligned}$$

Формула (45.16) может быть получена и другим путем как первый член ряда адиабатического приближения. Однако исследование сходимости этого ряда и характера поправки на нестационарность связано с серьезными затруднениями. Отметим, что при частичном суммировании ряда можно получить формулу (45.14). Если $|V| \ll \alpha$, $|V_1 - V_0| \ll \omega$, то из (45.16) получаем борновское приближение.

Формулой (45.16) можно пользоваться при любых соотношениях величин ω , $V_1 - V_0$ и V . Ниже мы ограничимся рассмотрением специального случая, когда в подкоренном выражении (45.16) можно пренебречь членом $V_1 - V_0$ и (45.16) принимает вид

$$w = \left| \int_{-\infty}^{\infty} V(t) \cos \left(\int_0^t \sqrt{\omega^2 + 4V^2} d\tau \right) dt \right|^2. \quad (45.17)$$

Отметим, что если основной вклад в w дает «точка пересечения термов» $\alpha(t_0) = 0$, то оценка интеграла в (45.16) дает

$$w = \begin{cases} 2\delta & \delta \ll 1 \\ \text{const } e^{-\delta} & \delta \gg 1 \end{cases} \quad \delta = \frac{2\pi [V(x)]^2}{v |\alpha'(x)|}. \quad (45.18)$$

Эта формула при малых δ совпадает с формулой Ландау — Зинера, а при больших δ отличается от нее постоянным предэкспоненциальным множителем порядка $(1 \div 2)^{-1}$.

Приближение (45.17) представляет интерес для целого ряда приложений таких, как передача энергии возбуждения при столкновении атомов с совпадающими или близкими уровнями, возбуждение при столкновении с ионом, если переход $1 \rightarrow 0$ оптически разрешен и т. п. В этих случаях основной вклад в σ (формула (45.1)) дает область сравнительно больших значений q , для которой $V \gg V_1 - V_0$.

Для проверки используемого приближения полезно рассмотреть два примера, для которых можно найти точное решение системы (45.2) при условии $V_1 - V_0 = 0$. Из (45.17) следует

а) прямоугольная яма $V(t) = V_c$ при $|t| < T$ и $V(t) = 0$ при $|t| > T$

$$w = \frac{4V_c^2}{4V_c^2 + \omega^2} \sin^2 [T \sqrt{\omega^2 + 4V_c^2}]; \quad (45.19)$$

б) точный резонанс $\omega = 0$

$$w = \sin^2 \int_{-\infty}^{\infty} V(t) dt. \quad (45.20)$$

Точное решение системы (45.2) в обоих случаях дает те же результаты.

Отметим, что (45.20) можно записать в виде $w = \sin^2 w^B$, где w^B определяется формулой (45.4) (при $\omega = 0$). При малых V $w \approx w^B$; при увеличении V , когда w^B может стать больше единицы, w осциллирует около среднего значения $\frac{1}{2}$, не превышая единицы. Осцилляции w имеют простой физический смысл. При больших V во время столкновения атом много раз успевает перейти с одного уровня на другой и обратно. Рассмотрим теперь общий случай мультипольного взаимодействия, пропорционального R^{-n} . Будем считать, что траектория прямолинейна и ось квантования атома направлена на возмущающую частицу. При этом

$$V = \frac{\lambda}{R^n}, \quad R^2 = \varrho^2 + v^2 t^2. \quad (45.21)$$

¹⁾ См. [Л.Л.], § 87.

Интеграл (45.17) в случае потенциала (45.21) можно вычислить только приближенно. Не останавливаясь на этих вычислениях, приведем результат

$$\omega = \sin^2 \left(\frac{\alpha_n \beta_n^{\frac{n}{2}}}{\chi^{n-1}} \right) \exp \left[-2 \sqrt{2\beta_n \sin^2 \frac{\pi}{n} + \chi^2} \right], \quad \chi = \frac{\omega}{v} \varrho, \quad (45.22)$$

$$\beta_n = v^{-2} \lambda^{\frac{2}{n}} \omega^{\frac{2(n-1)}{n}}. \quad (45.23)$$

Константа α_n определяется формулой (36.21).

При $\omega = 0$ (точный резонанс) формулы (45.22), (45.20) дают один и тот же результат

$$\omega = \sin^2 \left(\frac{\alpha_n \beta_n^{\frac{n}{2}}}{\chi^{n-1}} \right) = \sin^2 \left(\frac{\alpha_n \lambda}{v \varrho^{n-1}} \right). \quad (45.24)$$

В борновском приближении (45.4) для потенциала (45.21)

$$\omega^B = \left(\frac{\alpha_n \beta_n^{\frac{n}{2}}}{\chi^{n-1}} \right)^2 e^{-2\chi}. \quad (45.25)$$

При $\beta_n \ll 1$ (45.22) практически совпадает с (45.25) при всех ϱ , для которых $\omega^B < \frac{1}{2}$, а при меньших ϱ осциллирует около среднего значения, близкого к $\frac{1}{2}$. Поэтому в данном случае при вычислении сечения σ можно ограничиться борновским приближением, положив

$$\sigma = 2\pi \left[\int_0^{\bar{\varrho}} \frac{1}{2} \varrho d\varrho + \int_{\bar{\varrho}}^{\infty} \omega^B \varrho d\varrho \right] = \frac{\pi}{2} (\bar{\varrho})^2 + 2\pi \int_{\bar{\varrho}}^{\infty} \omega^B \varrho d\varrho. \quad (45.26)$$

При $\beta_n \gg 1$ (45.22) существенно отличается от (45.25) даже в области малых значений ω и ω^B , так как $\omega < \exp \left[-2 \sin \frac{\pi}{2} \sqrt{2\beta_n} \right]$.

Например, при $n=2$ и $\beta_n=2$ $\omega < e^{-4}$. В этом случае даже при таких ϱ , для которых $\omega^B \ll 1$, ω и ω^B отличаются больше, чем на порядок. Очевидно, что при $\beta_n \gg 1$ формулы типа (45.26) нельзя использовать даже для грубых оценок σ . Подставляя (45.22) в (45.1), можно получить следующее выражение для эффективного сечения

перехода:

$$\sigma = 2\pi \left(\frac{\lambda}{v} \right)^{\frac{2}{n-1}} e^{-2V\sqrt{2\beta_n} \sin \frac{\pi}{n}} I_n(\beta_n), \quad (45.27)$$

$$I_n(\beta_n) = \int_0^{\infty} \sin^2 \left(\frac{\alpha_{n-1}}{y^{n-1}} \right) \times \\ \times \exp \left\{ -2 \left[\sqrt{2\beta_n \sin^2 \frac{\pi}{n} + \beta_n^{\frac{n}{n-1}} y^2} - \sqrt{2\beta_n} \sin \frac{\pi}{n} \right] \right\} y dy, \quad (45.28)$$

$$I_n(\beta_n) \approx \left(8\beta_n^{\frac{n}{n-1}} \right)^{-1} \left[2\sqrt{2\beta_n} \sin \frac{\pi}{n} + 1 \right], \quad \beta_n \gg 1, \quad (45.29)$$

$$I_{n>2}(0) = \left(\frac{1}{2} \right)^2 \frac{n-2}{n-1} \alpha_n^{\frac{2}{n-1}} \Gamma \left(\frac{n-3}{n-1} \right) \sin \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{n-3}{n-1} \right) \right],$$

$$I_3(0) = \frac{\pi}{2}; \quad I_2 \rightarrow \pi^2 \ln \frac{1}{\beta_2} \text{ при } \beta_2 \rightarrow 0.$$

Значения $I_n(\beta_n)$ приводятся в таблице 92. При малых скоростях (больших β) $\sigma \propto \left(\frac{\lambda}{v} \right)^{\frac{2}{n-1}} \exp \left[-v^{-1} \lambda^{\frac{1}{n}} \omega^{\frac{n-1}{n}} 2 \sin \frac{\pi}{2} \right]$, т. е. очень быстро убывает с уменьшением v . С этим связана

Таблица 92

Значения интеграла $I_n(\beta)$

β_n	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=6$
0	$\pi^2 \ln(1/\beta)$	1,57	$7,62 \cdot 10^{-1}$	$4,61 \cdot 10^{-1}$
0,02	22,4	1,47	$6,90 \cdot 10^{-1}$	$4,19 \cdot 10^{-1}$
0,04	16,8	1,38	$6,58 \cdot 10^{-1}$	$4,14 \cdot 10^{-1}$
0,08	11,6	1,26	$6,16 \cdot 10^{-1}$	$3,88 \cdot 10^{-1}$
0,16	7,00	1,08	$5,57 \cdot 10^{-1}$	$3,52 \cdot 10^{-1}$
0,32	3,47	$8,56 \cdot 10^{-1}$	$4,77 \cdot 10^{-1}$	$3,05 \cdot 10^{-1}$
0,64	1,28	$5,87 \cdot 10^{-1}$	$3,68 \cdot 10^{-1}$	$2,49 \cdot 10^{-1}$
1,28	$3,41 \cdot 10^{-1}$	$3,38 \cdot 10^{-1}$	$2,53 \cdot 10^{-1}$	$1,82 \cdot 10^{-1}$
2,56	$9,96 \cdot 10^{-2}$	$1,60 \cdot 10^{-1}$	$1,50 \cdot 10^{-1}$	$1,21 \cdot 10^{-1}$
5,12	$3,44 \cdot 10^{-2}$	$7,05 \cdot 10^{-2}$	$7,95 \cdot 10^{-2}$	$7,32 \cdot 10^{-2}$
12,2	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$3,31 \cdot 10^{-2}$	$4,14 \cdot 10^{-2}$	$4,24 \cdot 10^{-2}$
20,48	$4,10 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$2,23 \cdot 10^{-2}$	$2,47 \cdot 10^{-2}$
40,96	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$7,94 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$
81,92	$4,95 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$6,71 \cdot 10^{-3}$	$8,72 \cdot 10^{-3}$
163,84	$1,73 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$3,71 \cdot 10^{-3}$	$5,26 \cdot 10^{-3}$

отмечавшаяся в разделах 7, 8 § 30 малая эффективность возбуждения атома тяжелыми частицами. Исключением является случай малых значений ω , когда возможны значения $\beta_n \lesssim 1$ и при малых скоростях. При фиксированном значении v в области $\omega \lesssim \left(\frac{v^n}{\lambda}\right)^{\frac{1}{n-1}}$ сечение близко к максимальному, т. е. имеет порядок величины $2\pi \left(\frac{\lambda}{v}\right)^{\frac{2}{n-1}} I_n(0)$. Для значений $\omega > \left(\frac{v^n}{\lambda}\right)^{\frac{1}{n-1}}$ σ экспоненциально убывает с увеличением ω .

При $n=2$ (возбуждение зарядом Ze оптически разрешенного перехода $0 \rightarrow 1$) и $\beta \ll 1$, положив $\lambda = \frac{Ze}{\hbar} \langle (P_z)_{01} \rangle = \frac{Ze}{\hbar} \left(\frac{S}{3g}\right)^{\frac{1}{2}}$, где P_z — компонента дипольного момента атома и S — сила линии электрического дипольного перехода $0 \rightarrow 1$ (см. (31.25)), из (45.27) получаем

$$\sigma = 2\pi^3 \left(\frac{Z\hbar}{mv}\right)^2 \left(\frac{S}{3ga_0^2 e^2}\right) \ln \left\{ \frac{mv^2}{Z\hbar\omega} \left(\frac{3ga_0^2 e^2}{S}\right)^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (45.30)$$

$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ — атомная единица длины, m — масса электрона.

Оценим также максимальную величину эффективного сечения резонансной передачи энергии возбуждения. Пусть в результате столкновения первый атом переходит с уровня J_1 на уровень J'_1 , а второй с уровня J_2 на уровень J'_2 ($E_{J_1} > E_{J'_1}$; $E_{J_2} < E_{J'_2}$), причем между уровнями J_1, J'_1 и J_2, J'_2 возможны электрические мультипольные переходы порядка κ_1 и κ_2 . В этом случае $n = \kappa_1 + \kappa_2 + 1$. Положив

$$\lambda = \frac{1}{\hbar} \left[\frac{S_{\kappa_1} S_{\kappa_2}}{(2\kappa_1 + 1)(2\kappa_2 + 1) g_1 g_2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (45.31)$$

где $S_{\kappa_1}, S_{\kappa_2}$ — силы линий электрических мультипольных переходов $J_1 \rightarrow J'_1, J_2 \rightarrow J'_2$ (см. (32.42)) и g_1, g_2 — статистические веса уровней J_1, J_2 , получаем для квазирезонансной области

$$\left. \begin{aligned} \omega &= \frac{1}{\hbar} [E_{J_1} + E_{J_2} - E_{J'_1} - E_{J'_2}] \lesssim \omega_{\Gamma} = \left(\frac{v^{\kappa_1 + \kappa_2 + 1}}{\lambda}\right)^{\frac{1}{\kappa_1 + \kappa_2}}, \\ \sigma &\approx 2\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^{\frac{2}{\kappa_1 + \kappa_2}} \left[\frac{S_{\kappa_1} S_{\kappa_2}}{(2\kappa_1 + 1)(2\kappa_2 + 1) g_1 g_2} e^{-4} a_0^{-2(\kappa_1 + \kappa_2)} \right]^{\frac{1}{\kappa_1 + \kappa_2}} I_n(0) a_0^2. \end{aligned} \right\} \quad (45.32)$$

При грубых оценках порядка величины сечений выражение, заключенное в квадратные скобки в (45.31), можно положить равным

единице. При этом для сечений диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного перехода получаем соответственно

$$2\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right) a_0^2, \quad 2\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^{\frac{2}{3}} a_0^2, \quad 2\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^{\frac{1}{2}} a_0^2.$$

При $v \approx 10^5$ см/сек $\left(\frac{e^2}{\hbar v} \approx 2 \cdot 10^3\right)$ эти сечения относятся как $1 : \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^{-\frac{1}{3}}$:

$:\left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^{-\frac{1}{2}} \approx 1:0,1:0,02$. Эти оценки показывают, что эффективные сечения резонансной передачи энергии возбуждения могут быть очень велики (для диполь-дипольных переходов порядка $10^4 a_0^2$), причем повышение мультипольности переходов приводит к весьма небольшому уменьшению сечения.

Надо отметить, что потенциал $V \propto R^{-n}$ описывает мультипольное взаимодействие лишь на расстояниях, больших размеров атома. Качественно указанный эффект можно описать, заменив (45.21) на

$V = \lambda(r_0^2 + \varrho^2 + v^2 t^2)^{-\frac{n}{2}}$. Все полученные выше формулы для вероятностей перехода при этом сохраняются, если в них положить $\chi = \frac{\omega}{v}(r_0^2 + \varrho^2)^{1/2}$. Подобное видоизменение формул может оказаться особенно важным при малых λ .

В заключение этого раздела обсудим вопрос о применимости используемого выше приближения «вращающейся системы координат», (ось квантования направлена на возмущающую частицу). Будем вести все рассмотрение в некоторой неподвижной системе координат и обозначим через $\mathbf{j} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$, $\mathbf{j}' = \mathbf{J}'_1 + \mathbf{J}'_2$ суммарный угловой момент обеих частиц до и после столкновения. При этом V будет зависеть от направления векторов ϱ и \mathbf{v} и от квантовых чисел $jmj'm'$. Для того чтобы получить вероятность перехода с уровня $J_1 J_2$ системы на уровень $J'_1 J'_2$, надо вычислить $(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)(2J'_1 + 1)(2J'_2 + 1)$ величин $\omega_{jmj'm'}(\varrho, \mathbf{v})$, усреднить их по направлениям ϱ , \mathbf{v} , просуммировать по всем возможным значениям $j'm'$ и усреднить по всем возможным значениям jm . Сравнительно просто эти вычисления можно провести только при $\beta_n \ll 1$, когда можно воспользоваться борновским приближением. Можно показать, что расчет такого типа с точностью до численного множителя порядка единицы дает тот же результат, что и приближение вращающейся системы координат, если константу взаимодействия определять соотношением (45.31). Так, при $n = 2$ правочный множитель к формуле (45.30) равен $\frac{4}{\pi^2}$.

§ 46. О возможном уточнении метода Борна¹⁾

Из изложенного ранее следует, что с помощью сравнительно простых поправок к борновскому приближению для сечений неупругих столкновений, таких как учет искажения падающей и рассеянной волн, учет обмена и т. п., не удастся существенно улучшить результаты. Что касается эффектов поляризации, то учет одного-двух членов ряда также не исправляет положения²⁾. Учет же достаточно большого числа виртуальных уровней приводит к практически непреодолимым вычислительным трудностям. Недостатком методов, построенных на основе представления искаженных волн, является то обстоятельство, что на первый план выдвигается учет притяжения электрона экранированным ядром и не учитывается (в волновых функциях) отталкивание атомного электрона налетающим. Вместе с тем для неупругих столкновений как раз этот эффект имеет первостепенное значение. Поэтому возникает необходимость в поисках таких методов решения задачи, в которых отталкивание электронов учитывается уже в первом приближении, т. е. в волновых функциях. Одной из попыток, предпринятых в этом направлении, является использование импульсного приближения³⁾. Метод, излагаемый ниже, хотя и существенно отличается от импульсного приближения, весьма близок к нему по духу.

Рассмотрим неупругое столкновение атома водорода с электроном, пренебрегая обменом. Точное выражение для эффективного сечения перехода между двумя произвольными состояниями, которые ниже обозначаются индексами 0 и 1, можно записать в виде

$$\sigma_{01} = \frac{k_1}{4\pi^2 k_0} \int |\langle \varphi_1^*(\mathbf{r}_1) e^{-ik_1 r_2} | V | \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle|^2 dO, \quad (46.1)$$

где \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 — координаты атомного и налетающего электронов.

$V = \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} - \frac{1}{r_2}$, $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ есть решение уравнения Шредингера

$$\left\{ \frac{1}{2} \Delta_1 + \frac{1}{2} \Delta_2 + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} + E \right\} \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0, \quad (46.2)$$

удовлетворяющее граничным условиям

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim \varphi_0(\mathbf{r}_1) e^{ik_0 r_2} + \sum_n f_n(\theta, \varphi) \varphi_n(\mathbf{r}_1) \frac{e^{ik_n r_2}}{r_2},$$

$$r_2 \rightarrow \infty.$$

¹⁾ Добавлено при корректуре.

²⁾ Это следует из выполненных в последнее время расчетов, см., например, R. Damburg, R. Peterkop, Proc. Phys. Soc. 80 563, 1962; W. Somerville, Proc. Phys. Soc. 80, 806, 1962.

³⁾ R. Akерib, S. Borowitz, Phys. Rev. 122, 1177, 1961.

Если в качестве $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в (46.1) подставить $\varphi_0(\mathbf{r}_1)e^{ik_0r_2}$, то получим приближение Борна. Выше уже отмечалось, что формула Борна правильно передает основные качественные особенности сечений. Поэтому имеет смысл записать $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в виде

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_0(\mathbf{r}_1)e^{ik_0r_2}\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (46.3)$$

В силу вышесказанного функцию $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ следует искать не прибегая к разделению переменных и разложению в ряд. Эта функция удовлетворяет уравнению, которое нетрудно получить, подставив (46.3) в (46.2):

$$\left\{ \frac{1}{2} \Delta_1 + \frac{1}{2} \Delta_2 + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} + \frac{k_0^2}{2} \right\} e^{ik_0r_2}\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \\ = \left\{ \frac{1}{|\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1|} - \frac{1}{r_2} - (\nabla_1 \ln \varphi_0(\mathbf{r}_1)) \nabla_1 \right\} e^{ik_0r_2}\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (46.4)$$

Перейдем в этом уравнении к новым переменным $\mathbf{q} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$, $\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1)$, описывающим соответственно относительное движение атомного и налетающего электрона и движение центра инерции этих электронов в поле ядра:

$$\left\{ \frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{R}} + \frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{q}} + \frac{1}{R} - \frac{1}{q} + k_0^2 \right\} e^{ik_0(R+\mathbf{q})}\chi(\mathbf{R}, \mathbf{q}) = Q, \quad (46.5)$$

где Q — правая часть (46.4).

До настоящего момента не делалось каких-либо упрощений. Поскольку точное решение для $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ получить невозможно, будем искать приближенное выражение для χ и Ψ_0 , положив $Q=0$. При этом функция χ будет описывать рассеяние свободных электронов друг на друге и движение их центра инерции в поле ядра. В полученном таким образом уравнении переменные \mathbf{R} , \mathbf{q} разделяются, после чего интегрирование дает

$$\chi(\mathbf{R}, \mathbf{q}) = \Gamma\left(1 - \frac{i}{k_0}\right) \Gamma\left(1 + \frac{i}{k_0}\right) F\left(\frac{i}{k_0}, 1; ik_0R - ik_0\mathbf{R}\right) \times \\ \times F\left(-\frac{i}{k_0}, 1; ik_0\mathbf{q} - ik_0\mathbf{q}\right), \quad (46.6)$$

где F — вырожденные гипергеометрические функции. Используемое приближение обеспечивает нужную асимптотику функции χ , хотя каждая из функций F содержит кулоновский логарифмический член в фазе. Перейдем к вычислению матричного элемента в (46.1). В борновском приближении отличный от нуля вклад в (46.1) дает лишь первый член взаимодействия V . Имея в виду получение первой поправки к борновскому приближению, положим $V = \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}$.

Подставим (46.6) в Ψ_0 и представим $\varphi_1^*(\mathbf{r}_1)\varphi_0(\mathbf{r}_1)$ в виде интеграла Фурье

$$\varphi_1^*(\mathbf{r}_1)\varphi_0(\mathbf{r}_1) = \int \varphi(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{x}\mathbf{r}_1} d\mathbf{x}. \quad (46.7)$$

После этого матричный элемент в (46.1) можно записать в виде

$$4 \int d\mathbf{s} \varphi(\mathbf{q}-\mathbf{s}) \int e^{i\mathbf{s}\mathbf{R}\mathbf{F}} \left(\frac{i}{k_0}, 1; ik_0\mathbf{R} - ik_0\mathbf{R} \right) d\mathbf{R} \times \\ \times \int \frac{e^{i(2\mathbf{q}-\mathbf{s})\mathbf{Q}}}{Q} F \left(-\frac{i}{k_0}, 1; ik_0\mathbf{Q} - ik_0\mathbf{Q} \right) d\mathbf{Q}. \quad (46.8)$$

Поскольку $F\left(\frac{i}{k_0}, 1; ik_0\mathbf{R} - ik_0\mathbf{R}\right) \rightarrow 1$ при $\mathbf{R} \rightarrow \infty$ и интеграл по \mathbf{R} бесконечно возрастает при $s \rightarrow 0$, заменим медленно меняющуюся функцию $\varphi(\mathbf{q}-\mathbf{s})$ на $\varphi(\mathbf{q})$. После такого упрощения интеграл (46.8) можно вычислить точно¹⁾. Приведем окончательный результат:

$$\sigma_{01} = 8\pi \int_{k_0-k_1}^{k_0+k_1} \left| \int \varphi_1^*(\mathbf{r})\varphi_0(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \left[f(\mathbf{q}) \right]^2 \frac{dq}{q^3}, \quad (46.9)$$

$$f(\mathbf{q}) = \frac{\pi}{k_j} \left[\operatorname{sh} \frac{\pi}{k_j} \right]^{-1} F \left[-\frac{i}{k_j}, \frac{i}{k_j}, 1; \frac{(\mathbf{q}\mathbf{k}_0)^2}{(q^2 + \mathbf{q}\mathbf{k}_0)^2} \right], \quad (46.10)$$

где F —гипергеометрическая функция. При $k_0 \gg 1$ $f(\mathbf{q}) \approx 1$ и (46.9) переходит в формулу Борна. При $k_0 \sim 1$ и $k_0 < 1$ фактором $f(\mathbf{q})$ определяются поправки к борновскому приближению. Существенно, что при любых значениях параметров фактор $f(\mathbf{q}) \leq 1$. При фиксированном k_0 и $\mathbf{q} \rightarrow 0$ $f(\mathbf{q}) \rightarrow 1$.

Эффективные сечения ряда переходов, вычисленные по формулам (46.9), (46.10), приводятся на рис. 70²⁾. Как видно, общей особенностью метода является сильное снижение максимума сечения и сдвиг его в область больших энергий. В случае перехода $1s-2p$ это приводит к очень хорошему согласию с экспериментом. В тех случаях, когда максимум борновского сечения достигается при малых энергиях (оптически запрещенные переходы и переходы между близкими уровнями), введение поправки $f(\mathbf{q})$ приводит к очень сильному уменьшению сечения в области борновского максимума.

Для перехода $1s-2s$ это находится в противоречии с экспериментальными данными. Что касается переходов между сильно

¹⁾ При этом использован метод, предложенный Нордсиком (A. Nord-sieck, Phys. Rev. 93, 785, 1954).

²⁾ W. Fite, R. Stebbings, R. Brackmann, Phys. Rev. 116, 356, 1959; R. Stebbings, W. Fite, D. Hummer, R. Brackmann, Phys. Rev. 119, 1939, 1960; 124, 2051, 1961.

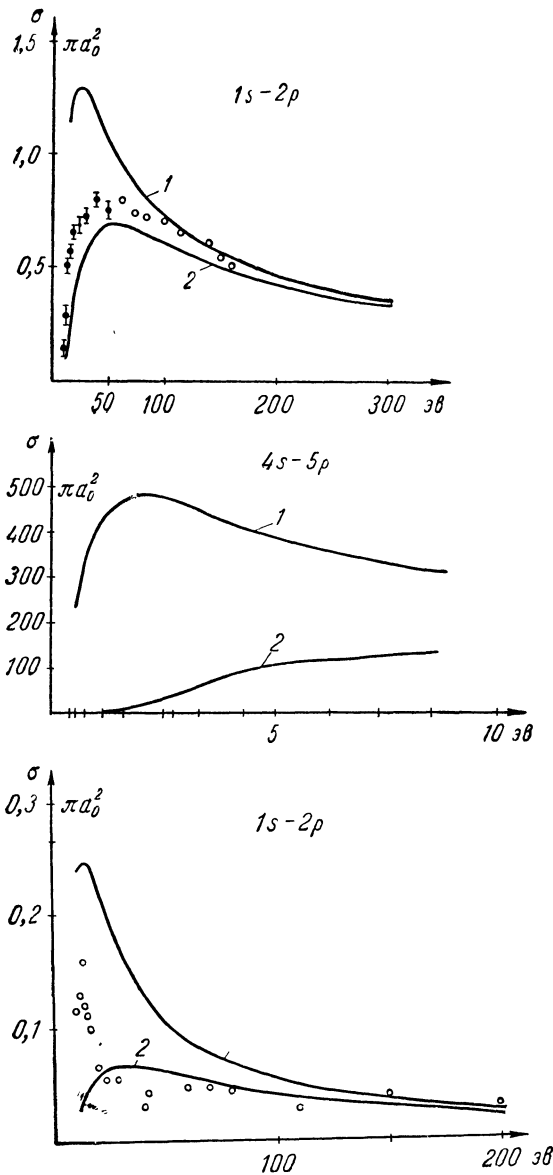


Рис. 70. Эффективные сечения для некоторых переходов в атоме водорода: 1 — приближение Борна, 2 — по формуле (46.9), точки — экспериментальные данные.

возбужденными уровнями типа $4s - 5p$, то для них экспериментальные данные отсутствуют.

Характерно, что все методы, основанные на представлении искаженных волн, приводили к сильному завышению результатов для перехода $1s - 2s$ в области максимума сечения. Как видно, использование волновых функций, включающих отталкивание атомного электрона налетающим, даже в простейшей форме, приводит к противоположному эффекту.

Аналогичным путем все вычисления можно провести и с учетом обмена. В этом случае поправочный фактор $f(q)$ в (46.9) должен вычисляться по формуле

$$f^2 = \frac{1}{4} (f_{\text{пр}} + f_{\text{обм}})^2 + \frac{3}{4} (f_{\text{пр}} - f_{\text{обм}})^2, \quad (46.11)$$

где $f_{\text{пр}}$ определяется выражением (46.10), а $f_{\text{обм}}$ имеет вид

$$f_{\text{обм}} = \frac{q}{k_0} \frac{\pi}{k_0} \left[\text{sh} \frac{\pi}{k_0} \right]^{-1} F \left(-\frac{i}{k_0}, \frac{i}{k_0}, 1; \frac{1}{4} \right). \quad (46.12)$$

Для переходов, показанных на рис. 70, учет обмена приводит к незначительному уменьшению сечений, не превышающему 10%.

В принципе изложенный метод может быть обобщен и на невродородоподобные атомы, хотя при этом неизбежны некоторые дополнительные трудности.

Приближение, использованное выше при вычислении поправочного множителя f , конечно, является весьма грубым. Однако результаты, полученные в рамках даже такого упрощенного учета отталкивания атомного электрона налетающим, показывают важность этого эффекта.

СОКРАЩЕННЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Б. С. — Г. Бете и Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз, 1960.
- К. Ш. — Е. Кондон и Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.
- Л. Л. — Л. Ландау и Е. Лифшиц, Квантовая механика, Гостехиздат, 1948.
- R I — G. Racah, Phys. Rev. **61**, 186, 1942.
- R II — G. Racah, Phys. Rev. **62**, 438, 1942.
- R III — G. Racah, Phys. Rev. **63**, 367, 1943.
- R IV — G. Racah, Phys. Rev. **76**, 1352, 1949.
-

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоионизация (эффект Оже) 185
Атомные единицы 16, 18
- Борна — Оппенгеймера приближе-
ние 580
Борна приближение в задаче атом-
ных столкновений 564, 579 и д.
— — теории уширения спек-
тральных линий 499
— —, эффективное сечение тормоз-
ного излучения 446, 447 и д., 451
— —, — фотоэффекта 438 и д.
- Вариационные методы 400 и д.
Вариационный принцип 239
Векторная модель 92
Вероятности радиационных перехо-
дов 20, 350
- Взаимодействие ван-дер-ваальсов-
ское 552 и д.
— конфигураций 165 и д., 180 и д.
— спин — орбита 27, 28, 204
— спин — своя орбита 212 и д.,
420
— спин — спин 212 и д., 216 и д.,
420
— — — чужая орбита 212 и д.,
216 и д., 420
— — термов 127, 165 и д.
- Возбуждение спектров 359 и д.
Возмущение серий 183 и д.
Время жизни возбужденного состо-
яния 453
- Генеалогическая схема 125 и д.,
145, 147
- Гиромангнитное отношение 253, 331
- Дипольное излучение магнитное
395 и д.
— — электрическое 365 и д.
- Дисперсионная формула 452 и д.
Дисперсионное распределение
457 и д.
- Длина рассеяния 616 и д.
Допплеровское уширение 452 — 455
и д., 477 и д.
Дублетное расщепление 30, 60, 61,
208
- Единица длины атомная 18
— энергии атомная 16
— — ридберговская 16
- «Замороженный» атомный остаток
407
— ион 246, 247
- Заполнение электронных оболочек
53
Заполненные электронные оболочки
58
- Излучение вынужденное (индуциро-
ванное) 351 и д., 435
— —, поправка к коэффициенту
поглощения 356, 435
— —, эффективное сечение 356
- Изотопический сдвиг 272 и д.
— — нормальный 273 и д.
— — специфический 273 и д.
— —, эффект массы 272 и д.
— —, — объема 272 и д., 279,
311 и д.
- Интеркомбинационные переходы 46,
419
- Интенсивности зеемановских компо-
нент 335, 383 и д.
— — штарковских компонент 320,
383 и д.
- Интенсивность излучения 343
— — дипольного (электрического)
344
— — мультипольного 388, 389
— — рекомбинационного 433
— — тормозного 434
— спектральных линий 359 и д.
- Исходный терм 125

- Квантовое число старшинства (seniority number) 130 и д.
 Квантовый дефект 57, 59, 262, 263
 Кирхгофа закон 435
 Корреляция электронов 407
 Коэффициент излучения 433, 434
 — поглощения 355, 356 и д., 433—436
 — тормозного 449, 450
 — фотоионизационного 440, 441, 444
 Коэффициенты векторного сложения моментов Клебша—Гордана 88, 93 и д.
 — — — — Рака 93
 — — — —, $3j$ -символы Вигнера 93
 — генеалогические 127 и д., 133—142
 — W Рака 90, 99 и д.
 — — — —, $6j$ -символы 99 и д.
 — — — —, $9j$ -символы 105 и д.
 — Эйнштейна 353
 Кулоновский интеграл 155, 156 и д.
- Линии резонансные водородоподобных ионов 24
 — — гелия 66
 — — щелочноземельных элементов 67
 — — Ba, Al, Ga, In, Tl 70
 Лэмбовский сдвиг 32 и д.
- Магические числа 251, 252
 Магнетон Бора 26
 Матрицы Дирака 283
 — Паули 284
 Метод Бейтса—Дамгаард 408 и д., 442
 — Берджеса и Ситона 442 и д.
 — самосогласованного поля (Хартри—Фока) 152 и д., 239 и д., 400
 — Слэтера (метод сумм диагональных элементов) 154 и д.
 Момент квадрупольный атома 324
 — — ядра 254 и д., 257 и д., 270 и д.
 — магнитный атома 230
 — ядра 251, 252 и д., 257 и д., 268 и д.
 Моменты мультипольные 270, 271, 285, 387
 Мультиплетное расщепление 39, 204 и д.
 Мультиплетность термина 40
 Мультиплеты 41
 — нормальные 41
 — обращенные 41
 Мультипольное излучение 385
 — —, вероятности переходов 320
 — —, интенсивность 388, 389
 — —, правила отбора 391
- Наложение конфигураций 165 и д.
 Непроводимые тензорные операторы 107 и д.
 — — — —, матричные элементы 107 и д.
 — — — —, прямое произведение 118
 — — — —, скалярное произведение 113
 — — — —, тензорное произведение 113
- Обменное взаимодействие 156 и д.
 Обменный интеграл 155, 156 и д.
 — матричный элемент 144
 Оболочечная модель ядра 251 и д.
 Оператор обмена 144 и д.
 — — электронных спинов 162
 Оптическая глубина слоя 357
 — толщина слоя 357
 Основной терм 53, 56—57
 — уровень 17
 Отрицательное поглощение 357
- Параболические квантовые числа 323
 — координаты 323
 — функции 329
 Периодическая система элементов Менделеева 57 и д.
 Полиада 43, 47
 Поляризационный потенциал 579, 599 и д.
 Поляризуемость атома 368
 Постоянная Ридберга 22, 24
 — сверхтонкого расщепления A 260 и д., 306 и д.
 — — — —, поправка на конечный объем ядра 263, 313
 — — — — B 266 и д., 310 и д.
 — тонкой структуры 29
 Правила отбора в спектре водорода 21, 30
 — — для радиационных переходов 45, 365, 391
 — — между компонентами сверхтонкой структуры 267, 268, 398
 — — при LS -связи 46
 — относительных интенсивностей компонент мультиплета 47, 361, 370 и д.
 — — — — супермультиплета 47, 376
 — — — — различных супермультиплетов 376
 Правило Гунда 39
 — интервалов Ланде 40, 205, 206, 215, 258
 Приближение квазиклассическое в теории атомных столкновений 564 и д., 622 и д.
 — — — — уширения спектральных линий 482 и д., 500, 509, 539, 551

- Приведенные вероятности переходов 392
 — матричные элементы 109, 110
 — — операторов U^k 169, 176, 177, 186—191, 203
 — — — V^k 174, 176, 191—202, 203
 — — — сферических функций 110, 112
 Принцип детального равновесия 428 и д.
 — Паули 38, 121
 — — в рамках векторной модели 92
 — — при jj -связи 50
 — соответствия 351
 Порог возбуждения 362
 Пороговые единицы 576
 Потенциал ионизации водорода 17
 — — водородоподобных ионов 24
 — — других элементов 56, 63, 67, 70
 — резонансный водорода 17
 — — водородоподобных ионов 24
 — — гелия 65
 — — щелочноземельных атомов 67
 — — щелочных металлов 63
 — — Ba, Al, Ga, In, Tl 70
 Радиальные интегралы $\langle r^k \rangle$ 19
 — — в релятивистских поправках 304 и д.
 — функции кулоновского поля нерелятивистские 18, 19
 — — — релятивистские 302, 304
 Радиационная ширина линии 452, 456
 — — уровня 453
 Радиационное затухание 456
 — уширение 452 и д.
 Радиус Вейскопфа 465
 — Дебая 507, 509
 Распределение Больцмана 360, 372
 — Максвелла 436
 — — для лучевых скоростей 455
 — Хольцмарка 500, 501 и д., 508
 — Эккера 507, 508
 Резонансная флуоресценция 454
 Резонансный уровень 17
 Релятивистские поправки к постоянной сверхтонкого расщепления 263, 308, 309, 310
 — — — тонкого расщепления 207, 263, 301, 309
 Сверхтонкая структура 251 и д.
 Связи неоднородные 239
 Связь промежуточного типа 47, 183, 223 и д., 233
 Связь jj 47 и д., 218 и д.
 — jl 75, 229 и д.
 — LS (нормальная Рессела — Саундерса) 41, 47, 231 и д.
 Серии спектральные водорода Бальмера 21
 — — — Брэкета 21
 — — — Лаймана 21
 — — — , линии $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma$ 23
 — — — , — $L_\alpha, L_\beta, L_\gamma$ 23
 — — — Пашена 21
 — — — Пфундта 21
 — — — щелочных элементов 59
 Серия спектральная главная 59
 — — диффузная 59
 — — резкая 59
 — — фундаментальная 59
 Силы линий 368 и д.
 — осцилляторов переходов 368 и д.
 Совокупность переходов 47, 375
 Спектроскопические обозначения состояний 15, 60
 Супермультиплет 47, 375
 Сферические тензоры 107 и д.
 — функции 18, 84
 Теорема Экарта—Вигнера 109
 Теоремы о суммах сил осцилляторов 403 и д.
 Термы 38 и д., 41
 — при jj -связи 50
 Тонкая структура водорода 28 и д., 293 и д.
 — — гелия 210
 Треугольника условие 94
 Уравнение Брейта 204 и д.
 — Дирака 283 и д.
 — Паули 288, 290
 — Фока 240 и д.
 — Хартри 240 и д.
 — Шредингера для кулоновского поля 13
 — — центрального поля 35
 Уровни энергии водорода 15, 16
 — — в кулоновском поле 298, 299
 — — углерода 72
 — — Be, Mg, Cd и Hg 68
 — — Li, Na, K, Rb и Cs 58
 Фактор Гаунта 439, 440, 449
 — Ланде 265, 331, 399
 — g 332
 Форма линии поглощения 358
 Формула Бальмера 300
 — Бете 574, 575

- Формула Крамерса для сечений тормозного излучения и поглощения 449
 — — — — рекомбинации и фотоэффекта 439
 — Ландау — Зинера 626
 — Лондона 552
 — Планка 354, 365
 — Рака и Розенталя, Брейта 279
 — Рэлея — Джинса 354
 — Саха 360
 — Томсона для сечения ионизации 594
 Функция Грина 563, 578, 579, 598 и д.
 — корреляции 462 и д.
 Чередование мультиплетностей 43
 Четность поля излучения 388
 — состояний 36 и д., 40
 Ширина линии 461 и д.
 Эквивалентные состояния 38
 — электроны 38, 146, 150
 Экранирование дебай-хюккелевское 507
 Электронная конфигурация 37
 Эффект Допплера 455
 — Зеемана 330 и д.
 Эффект Зеемана аномальный 333
 — — на компонентах сверхтонкой структуры 340
 — — нормальный 333
 — —, переход от слабого поля к сильному 337 и д.
 — Пашена — Бака 336
 — Штарка 315 и д.
 — — в неоднородном поле 323 и д.
 — — — переменном поле 325 и д.
 — — квадратичный 315
 — — линейный 321
 — —, переход от квадратичного к линейному 318
 Эффективные сечения возбуждения 361 и д.
 — — вынужденного излучения 356
 — — ионизации и тройной рекомбинации 581 и д.
 — — неупругих столкновений с тяжельми частицами 622
 — — — — электронами 579 и д.
 — — поглощения 355 и д.
 — — рекомбинации и фотоэффекта 423 и д.
 — — тормозного излучения и поглощения 430 и д.
 — — упругих столкновений с электронами 579 и д., 616 и д.
-

Опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
19	формула (1.22)	$(n+l)!^2 (2n)!$	$[(n+l)!]^2 2n$
19	формула (1.23)	$R_{n'l'}(r)$	$R_{n'l'}(r)$
121	8, 9 снизу	умножается на $(-1)^{i-k}$. Если разность $(i-k)$ есть нечетное число, функция Ψ меняет знак.	меняет знак. При перестановке $1, 2, \dots, i-1, i, i+1, \dots, N \rightarrow 1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, N, i$ определитель умножается на $(-1)^{i-N}$.
133	формула (15.39)	$(lvSL)$	$(l^2vS\mathcal{L})$
276	7 св.	$(-(2l+1)^{-1} (l\ C^1\ l')^2 G^1)$	$(-(2l+1)^{-1} (l\ C^1\ l')^2 G^1)$
370	формула (31.33)	$(\gamma SLJ\ D\ \gamma' S' L' J')$	$(\gamma SLJ\ D\ \gamma' S' L' J')^2$
389	формула (32.28)	∞	\sim
426	формула (34.12)	$\hbar^2 p$	$\hbar^2 q$
496	формула (37.72)	r	τ
505	формула (38.16)	$\left\{ \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta \omega_0} \right) \right.$ (38.35)	$\left\{ H \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta \omega_0} \right) \right.$ (38.37)
514	12 св.	β	ϱ
546	3 св.	$(\varphi_{k_0}^{\pm})$	$(\Phi_{k_0}^{\pm})$
578	3 св.	$x \geq 1$	$x \leq 1$
615	12 св.	$x \geq 1$	$x \leq 1$
633	формула (46.9)	8π	$\frac{8\pi}{k_0^2}$