

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ISSN 2410-4914



ПРЕПРИНТ

Л.А. ВАЙНШТЕЙН, А.П. ШЕВЕЛЬКО

3

**СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И ИОНОВ.**

**Часть I**

Москва — 2016

# **ПРЕПРИНТЫ ФИАН им. П. Н. ЛЕБЕДЕВА**

**ISSN 2410-4914**

**Главный редактор** В. И. Ритус, **зам. главного редактора** А. А. Гиппиус,  
**научный секретарь** С. А. Богачев, **ответственный секретарь** Л. В. Селезнев

**Редакционная коллегия:** В. С. Бескин, А. А. Горбацевич, О. Д. Далькаров,  
Е. И. Демихов, И. Г. Зубарев, К. П. Зыбин, А. А. Ионин, Н. Н. Колачевский,  
Е. Р. Корешева, С. Ф. Лихачев, А. С. Насибов, И. Д. Новиков, В. Н. Очкин,  
Н. Г. Полухина, В. С. Лебедев, Н. Н. Сибельдин, Д. Р. Хохлов, С. А. Чайковский

## **Информация**

Препринты ФИАН им. П. Н. Лебедева издаются с 1964 г.

**Издатель:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН)

**Адрес редакции:** Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53, ФИАН  
Тел.: +7 (499) 132-6137, +7 (499) 783-3640;  
E-mail: [preprints@sci.lebedev.ru](mailto:preprints@sci.lebedev.ru), [irinakh@sci.lebedev.ru](mailto:irinakh@sci.lebedev.ru)

Страница сборника «Препринты ФИАН им. П. Н. Лебедева» в интернете:  
<http://preprints.lebedev.ru/>

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П.Н. ЛЕБЕДЕВА

Л. А. Вайнштейн, А. П. Шевелько

**СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И ИОНОВ.**  
**Часть I**

**№ 3**

Москва 2016

**Печатается по результатам обсуждения на заседании кафедры  
Квантовой радиофизики 04.04.2016 г.**

*(Издание подготовлено за счет средств гранта Российского  
научного фонда (Проект № 14-22-00273))*

# СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ и ИОНОВ. Часть I.

Л.А. Вайнштейн, А.П. Шевелько  
Физический институт им. П.Н. Лебедева

31 марта 2016 г.

## Содержание

<b>1 Введение</b>	<b>4</b>
1.1 Система единиц и некоторые обозначения . . . . .	4
<b>2 Модель Бора</b>	<b>5</b>
<b>3 Квантовомеханическое описание атома</b>	<b>6</b>
3.1 Волновая функция . . . . .	6
3.2 Определение средних значений и вероятностей переходов . . . . .	7
3.3 Волновое уравнение . . . . .	8
<b>4 Приближение центрального поля</b>	<b>8</b>
4.1 Общая формулировка приближения . . . . .	8
4.2 Электрон в центральном поле . . . . .	9
4.3 Угловые функции . . . . .	10
4.4 Радиальные функции . . . . .	10
4.5 $\varepsilon < 0$ - связанные состояния . . . . .	11
4.6 $\varepsilon > 0$ - свободное состояние . . . . .	12
4.7 Четность . . . . .	13
<b>5 Энергетический спектр и оптические переходы</b>	<b>13</b>
5.1 Водород и изоэлектронная последовательность $[H]$ . . . . .	13
5.2 Поле распределенного заряда . . . . .	14
5.3 Оптические переходы . . . . .	15
<b>6 Многоэлектронный атом</b>	<b>16</b>
6.1 Спиновый момент . . . . .	16
6.2 Распределение электронов по оболочкам . . . . .	17
6.3 Периодическая система . . . . .	17
<b>7 Нецентральное взаимодействие и термы</b>	<b>18</b>
7.1 Нецентральное взаимодействие . . . . .	18
7.2 Система из двух электронов . . . . .	19
7.3 Генеалогическая схема, термы . . . . .	20

<b>8 Оболочки эквивалентных электронов</b>	<b>21</b>
8.1 Эквивалентные электроны . . . . .	21
8.2 Заполненные и почти заполненные оболочки . . . . .	22
8.3 Правило Гунда . . . . .	23
<b>9 Правила отбора</b>	<b>23</b>
<b>10 Волновые функции и матричные элементы</b>	<b>23</b>
10.1 Волновые функции многоэлектронного атома . . . . .	23
10.2 Аддитивные и бинарные операторы . . . . .	24
10.3 Матричные элементы аддитивных и бинарных операторов . . . . .	25
10.4 Примеры . . . . .	27
<b>11 Вычисление радиальных волновых функций</b>	<b>28</b>
11.1 Метод самосогласованного поля . . . . .	29
11.2 Полуэмпирический метод . . . . .	30
<b>12 Релятивистские эффекты</b>	<b>30</b>
12.1 Кинематические поправки . . . . .	31
12.2 Спин-орбитальное взаимодействие . . . . .	32
12.3 Атом водорода . . . . .	34
<b>13 Тонкая структура в спектрах многоэлектронных атомов</b>	<b>35</b>
13.1 Схемы связи . . . . .	37
<b>14 Эффекты ядра</b>	<b>38</b>
14.1 Изотопический сдвиг . . . . .	39
14.2 Сверхтонкая структура . . . . .	39
<b>15 Атом во внешнем поле</b>	<b>40</b>
15.1 Атом в магнитном поле (эффект Зеемана) . . . . .	40
<b>16 Атом в электрическом поле (эффект Штарка)</b>	<b>42</b>
<b>17 Линейный эффект Штарка</b>	<b>44</b>
17.1 Атом водорода . . . . .	44
17.2 Случайное вырождение и переходный случай . . . . .	45
<b>18 Неоднородное и переменное поле</b>	<b>46</b>
18.1 Атом в поле заряженного центра . . . . .	46
18.2 Переменное поле . . . . .	47
<b>19 Вероятности процессов</b>	<b>48</b>
19.1 Введение . . . . .	48
19.2 Вероятности и сечения процессов . . . . .	48
<b>20 Взаимно обратные процессы</b>	<b>49</b>

<b>21 Радиационные переходы, взаимодействие с излучением</b>	<b>51</b>
21.1 Основные характеристики перехода . . . . .	51
21.2 Дипольное приближение . . . . .	52
<b>22 Вычисление и свойства радиационных характеристик</b>	<b>54</b>
22.1 Разделение переменных, угловые факторы . . . . .	54
22.2 Вычисление радиальных частей . . . . .	56
22.3 Свойства сил осцилляторов и вероятностей переходов . . . . .	57
<b>23 Правила отбора, мультипольное излучение</b>	<b>58</b>
23.1 Правила отбора . . . . .	58
23.2 Нарушение $SL$ -связи . . . . .	58
23.3 Мультипольное излучение . . . . .	59
<b>24 Непрерывный спектр</b>	<b>61</b>
24.1 Фотоионизация и фоторекомбинация . . . . .	61
24.2 Тормозное излучение . . . . .	63
<b>25 Столкновения электронов с атомами и ионами</b>	<b>64</b>
25.1 Типы столкновений . . . . .	64
<b>26 Возбуждение атомов электронами</b>	<b>64</b>
26.1 Квазиклассическая теория . . . . .	65
26.2 Квантовая теория . . . . .	66
26.3 Сечения ионизации . . . . .	67
26.4 Применимость приближения Борна . . . . .	68
26.5 Возбуждение и ионизация ионов . . . . .	68
26.6 Переходы с изменением спина ( $\Delta S = 1$ ) . . . . .	69
26.7 Погрешность теории I порядка . . . . .	70
<b>27 Скорость возбуждения и взаимно обратные процессы</b>	<b>71</b>
<b>28 Диэлектронная рекомбинация</b>	<b>72</b>
<b>29 Appendix A. 3j- и 6j-символы</b>	<b>73</b>

# 1 Введение

Настоящий курс лекций представляет собой введение в теорию атомных спектров и использование спектров для диагностики плазмы. В значительной степени курс является более детальным развитием квантовой механики атома.

Курс "Спектроскопия атомов и ионов" включает следующие основные темы:

Часть I

1 - строение атомов и ионов и их спектры;

2 - атомы во внешнем поле;

3 - взаимодействие атомов с электромагнитным полем и с электронами;

Часть II

4 - излучение оптически тонкой плазмы;

5 - распределение по возбужденным уровням и степеням ионизации, интенсивности линий и непрерывного спектра;

6 - уширение спектральных линий;

7 - понятие о пленении излучения.

Часть I (настоящее издание) включает пп 1-3.

Основной упор делается не на обоснование основных принципов, а на их приложение. В большинстве случаев выкладки и громоздкие формулы опускаются. За подробностями отсылаем к указанным ниже книгам.

Здесь и всюду ниже термин "атом" относится для краткости как к нейтральным атомам, так и к положительным ионам. Свойства ионов, в т.ч. многозарядных, являются важной составной частью курса. Горячая плазма с температурой миллионы градусов стала предметом всестороннего исследования физиков и астрофизиков. В такой плазме излучают в основном ионы, потерявшие 10 и более электронов. В ряде лабораторий мира (в т.ч. в ФИАН и ИСАН) получены спектры ионов, потерявшими 30-60 и даже 90 электронов.

## 1.1 Система единиц и некоторые обозначения

В курсе используется система единиц CGSE и атомная система единиц. Температура  $T$  выражается в единицах энергии, т.е. постоянная Больцмана  $k_B = 1$ . В некоторых случаях для удобства оценок энергия и температура выражаются в эВ (eV):

$$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 11600 \text{ K}, \quad 1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}, \quad \lambda(\text{\AA}) = 12.4/E(\text{keV}) \quad (1.1)$$

где  $\lambda$  и  $E$  - длина волны и энергия фотона.

Атом (ион) представляет собой систему из ядра с зарядом  $Z_n$  и  $N$  электронов. Каждый электрон движется в поле атомного остатка (ядро и  $N - 1$  электронов), которое на достаточно больших расстояниях является Кулоновским полем с зарядом  $ze$ :

$$U(r) \rightarrow -\frac{ze}{r}, \quad r \rightarrow \infty, \quad z = Z_n - N + 1 \quad (1.2)$$

Асимптотический заряд  $z$  - одна из важнейших характеристик атома. Величина  $z$  совпадает со спектроскопическим символом иона, который обычно обозначается римскими цифрами. Для нейтральных атомов ( $X$  или  $X^{0+}$  или  $X\text{ I}$ )  $z = 1$ , для однократных ионов ( $X^+$  или  $X\text{ II}$ )  $z = 2$  и т.д.

Атом  $X$  и совокупность ионов с тем же числом электронов  $N$  составляют изоэлектронную последовательность  $[X]$ . Члены этой последовательности (их называют  $X$ -подобные ионы) отличаются зарядами  $z$  и  $Z_n$ .

## 2 Модель Бора

Боровская модель атома (1913г.) была первой, в которой введено квантование. Она была сформулирована для водородоподобных ионов, т.е. для систем из ядра (Кулоновского центра) и одного электрона. Распространить эту модель на более сложные системы не удалось. Сама модель является довольно искусственной смесью классического и квантового подходов и в дальнейшем была полностью вытеснена квантовой механикой. Следует, однако, отметить, что количественные результаты теории Бора для  $[H]$  были подтверждены как экспериментом, так и точными квантовомеханическими расчетами. Более того, позднее было показано, что квантизированный расчет рассеяния электрона на Кулоновском центре также дает точный результат! Учитывая сказанное, полезно для наглядной интерпретации дальнейшего изложить основные результаты боровской модели. Мы ограничимся частным случаем круговых орбит.

Согласно модели Бора электрон движется в атоме только по тем орбитам, на которых удовлетворяется соотношение

$$\oint \mathbf{p} d\mathbf{q} = 2\pi n\hbar \quad (2.1)$$

где  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{q}$  - сопряженные импульс и координата,  $n$  - целое число,  $\hbar$  - постоянная Планка. Для круговых орбит  $p = mv r$  - момент количества движения,  $q = \varphi$  - фаза электрона на орбите, т.е.

$$mv r = n\hbar \quad (2.2)$$

Отсюда видно, что длина боровской орбиты равна

$$2\pi r = \frac{2\pi\hbar}{v} n = \lambda_e n \quad (2.3)$$

где  $\lambda_e$  - дебройлевская длина волны электрона.

Таким образом, условие Бора (2.1) означает, что на длине орбиты укладывается целое число длин волн и происходит интерференционное усиление электронной волны. Между боровскими орбитами электронные волны гасятся интерференцией. К (2.2) надо добавить равенство центростремительной силы силе Кулоновского притяжения:

$$ze^2/r^2 = mv^2/r \quad (2.4)$$

Отсюда легко находим радиус  $n$ -й орбиты  $r_n$ , энергию электрона  $E_n$  и его скорость  $v_n$ :

$$r_n = \frac{\hbar^2 n^2}{zme^2}, \quad E_n = \frac{z^2 e^4 m}{2\hbar^2 n^2}, \quad v_n = \frac{ze^2}{\hbar n} \quad (2.5)$$

Эти величины удобно записать в форме:

$$r_n = \frac{n^2}{z} a_0, \quad E_n = \frac{z^2}{n^2} Ry, \quad v_n = \frac{z}{n} v_0 \quad (2.6)$$

где

$a_0 = h^2/me^2 = 0.529 \cdot 10^{-8}$  - радиус первой боровской орбиты атома водорода;

$v_0 = e^2/\hbar = c/l37$  - скорость электрона на этой орбите;

$Ry = e^4/2\hbar^2 = 13.60 \text{ eV}$  - энергия ионизации атома водорода ("Ридберг");

$\alpha = e^2/\hbar c = v_0/c = 1/137$  безразмерная постоянная тонкой структуры.

В атомной физике часто используется система атомных единиц, в которой  $m = e = \hbar = 1$ . Очевидно, что при этом единица длины равна  $a_0$ , единица скорости -  $v_0$ , единица энергии -  $2Ry$ . Единицей времени будет величина  $\tau_0 = a_0/v_0 = 2.42 \cdot 10^{-17} \text{ сек}$ .

Помимо обычной атомной системы единиц, часто используется ее модификация, в которой за единицу энергии принят  $Ry$ , а не  $2Ry$ . В такой системе необходимо в обычных формулах заменять энергию  $E$  на  $E/2$ . Фактически это приводит к некоторому упрощению - исчезают множители  $1/2$  и  $2$  в ряде выражений.

Ниже мы будем пользоваться именно этой системой единиц, т.е. атомной системой с единицей Ридберга для энергии. В частности, для боровских орбит (2.6) получаем:

$$r_n = \frac{n^2}{z}, \quad E_n = \frac{z^2}{n^2}, \quad v_n = \frac{z}{n} \quad (2.7)$$

Отметим, что соотношение кинетической энергии и импульса в этой системе приобретает вид (для электрона):

$$E_{kin} = p^2 = k^2 = v^2 \quad (2.8)$$

где  $k = 2\pi/\lambda_e$  - волновое число электрона.

### 3 Квантовомеханическое описание атома

#### 3.1 Волновая функция

В этом параграфе мы лишь кратко напомним основные положения квантовомеханического описания многоэлектронного атома, отсылая за подробностями и выводами к курсам квантовой механики. Пока мы ограничиваемся нерелятивистским приближением и будем, кроме того, считать ядро атома бесконечно тяжелым (т.е. неподвижным).

Электроны в атоме описываются не их орбитами (совокупностью мгновенных положений и скоростей), а волновой функцией  $\Psi$ . Для  $N$ -электронного атома величина  $|\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)|^2$  дает вероятность обнаружить электрон 1 в точке  $\mathbf{r}_1$ , электрон 2 в точке  $\mathbf{r}_2$  и т.д. Саму функцию  $\Psi$  можно в этом смысле называть амплитудой вероятности. В соответствии с общим представлением о вероятности волновая функция нормируется на единицу:

$$\int |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = 1 \quad (3.1)$$

Вероятность обнаружить электрон 1 в точке  $\mathbf{r}_1$  независимо от положений других электронов равна

$$w_1 = \int |\Psi|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.2)$$

В случае независимых электронов волновая функция записывается в виде произведения одночастичных функций:

$$\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \prod_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (3.3)$$

При этом, очевидно,

$$w_1 = |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 \quad (3.4)$$

в согласии с (3.2).

Нормировка (3.1) имеет смысл только в том случае, когда все электроны сосредоточены в ограниченной области пространства (финитное движение). В случае инфинитного движения, например, электрона 1,  $\psi_1(\mathbf{r}_1)$  остается отличной от нуля при всех  $\mathbf{r}_1$ . Нормировка (3.1) означает при этом, что  $\psi$  бесконечно мало, что весьма неудобно. Поэтому для инфинитного

движения принимается иная нормировка: волновая функция полагается конечной и налагается определенное условие на ее амплитуду в асимптотической области  $r_1 \rightarrow \infty$ . Мы принимаем это условие таким, что

$$\int \Psi_{E'}^* \Psi_E d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \delta(E - E') \quad (3.5)$$

Выражение (3.5) называют нормировкой на  $\delta$ -функцию от энергии.

Как известно, финитное движение связано с дискретным энергетическим спектром, т.е. допускаются лишь состояния, в которых энергия приобретает значение из некоторого дискретного набора. При инфинитном движении ограничения на энергию не возникают. Эта ситуация тесно связана с принципом неопределенности.

Таким образом, можно сказать, что нормировка согласно (3.1) или (3.5) имеет место соответственно для состояний дискретного или непрерывного спектра.

### 3.2 Определение средних значений и вероятностей переходов

Если волновая функция для состояния "A" известна, мы можем определить динамические характеристики системы как средние значения от соответствующих операторов. Среднее значение оператора определяется как диагональный матричный элемент:

$$\langle L \rangle = \langle A | L | A \rangle = \int \Psi^* L \Psi d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.6)$$

В частности, энергия атома равна

$$E_A = \langle A | H | A \rangle \quad (3.7)$$

где  $H$ -гамильтониан атома:

$$H = \sum_i \left[ \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Z_n e}{r_i} \right] + \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.8)$$

Здесь  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  - оператор импульса,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ; суммирование проводится по всем N электронам атома.

В отсутствие внешнего возмущения атом может неограниченно долго оставаться в данном состоянии. Поэтому такие состояния называются стационарными. Под влиянием внешнего поля  $V$  возможен переход из одного состояния в другое. Вероятность перехода  $A \rightarrow B$  пропорциональна квадрату матричного элемента, связывающего эти состояния:

$$W_{AB} = |\langle A | V | B \rangle|^2 \quad (3.9)$$

Таким образом, знания волновых функций достаточно для определения как динамических характеристик данного состояния атома, так и для расчета различных процессов, связанных с изменением состояния атома.

По поводу стационарных состояний следует сделать два замечания. Первое относится к так называемым "спонтанным излучательным переходам", в которых атом самопроизвольно переходит на более низкий энергетический уровень с испусканием кванта  $\hbar\omega = E_A - E_B$ . В квантовой электродинамике показано, что фактически переход обусловлен взаимодействием атома с "нулевыми колебаниями" электромагнитного поля.

Второе замечание относится к случаю вырожденных состояний. Вырожденными называются состояния, описываемые различными волновыми функциями (т.е. различными квантовыми

числами), но имеющие одинаковую энергию. Переход между такими состояниями не требует внешнего воздействия, т.е. может происходить самопроизвольно (за счет внутренних взаимодействий). Примером такого перехода является известный процесс автоионизации, т.е. переход из связанного состояния в состояние непрерывного спектра с той же энергией.

В соответствующих разделах курса мы остановимся на обоих процессах подробнее.

### 3.3 Волновое уравнение

Для нахождения волновой функции нужно решить волновое уравнение Шредингера.

$$i\hbar \frac{d\Psi(t)}{dt} = H\Psi(t). \quad (3.10)$$

В отсутствии взаимодействий, явно зависящих от времени, получаем стационарное решение и уравнение Шредингера для стационарной волновой функции  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$ :

$$\Psi(t) = \Psi \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right), \quad H\Psi = E\Psi \quad (3.11)$$

Таким образом, с принципиальной стороны задача формулируется весьма просто. Однако, фактически получить явное решение уравнения (3.11) удается лишь для весьма ограниченного числа модельных случаев. Более того, даже численное решение с гамильтонианом (3.8) фактически возможно лишь для системы с двумя электронами (атом Не). Для проведения расчетов для реальных атомов приходится прибегать к приближенным методам. При этом гамильтониан  $H$  заменяется на приближенный гамильтониан  $H_0$ , для которого уравнение Шредингера можно решить аналитически или численно. Тем самым мы получаем исходное (нулевое) приближение  $\Psi^{(0)}$  и  $E^{(0)}$ . Поправка за счет возмущения  $V = H - H_0$  находится затем по теории возмущений.

## 4 Приближение центрального поля

### 4.1 Общая формулировка приближения

Главные трудности в решении точной задачи о строении атома связаны с межэлектронным взаимодействием  $\sum_{i,j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$  в гамильтониане (3.8). В качестве нулевого приближения в теории атома электроны рассматриваются как квазинезависимые, причем каждый электрон движется в некотором центральном поле. Это означает, что гамильтониан разбивается на части:

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_i \left[ \frac{p_i^2}{2m} + U_i(r_i) \right] \\ V &= \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i \left[ \frac{Z_ne}{r_i} + U(r_i) \right] \end{aligned} \quad (4.1)$$

Волновая функция квазинезависимых электронов, очевидно, записывается в виде произведения, а энергия равна сумме одноэлектронных энергий:

$$\Psi^{(0)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \prod_i \psi_i(\mathbf{r}_i), \quad E^{(0)} = \sum_i \varepsilon_i \quad (4.2)$$

и каждая одноэлектронная функция  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$  удовлетворяет уравнению центрального поля:

$$\left[ \frac{p_i^2}{2m} + U_i(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (4.3)$$

Такое описание атома называется приближением центрального поля. В качестве центрального поля  $U_i(r)$  можно принять поле ядра плюс усредненное по движению (распределению) поле  $N - 1$  электронов. Очевидно, что при этом само поле будет зависеть от функций  $\psi$ . Такое поле называется самосогласованным. Задачу надо решать методом последовательных приближений: приняв какое-либо исходное поле, например чисто Кулоновское, найти  $\psi_i(\mathbf{r})$ , уточнить по нему поле и т.д. К методу самосогласованного поля мы еще вернемся позднее, но некоторые суждения о виде поля  $U_i(r)$  можно получить из физических соображений, не решая общей задачи. Среднее поде электронов - это поле распределенного сферически симметричного заряда. Этот заряд экранирует поле ядра, причем чем дальше от ядра, тем сильнее экранировка. Вблизи ядра экранировка отсутствует, т.к. поле в центре сферы равно нулю. Таким образом, поле  $U_i(r)$  можно записать в виде

$$U(r) = -\frac{\zeta(r)}{r}, \quad \zeta(0) = Z_n, \quad \zeta(r) \rightarrow z \quad r \rightarrow \infty \quad (4.4)$$

Знак минус означает, что всюду  $U(r)$  - поле притяжения, т.к. нигде экранировка не может быть полной.

## 4.2 Электрон в центральном поле

Здесь мы рассмотрим общие свойства одночастичной волновой функции  $\psi(\mathbf{r})$  - решения уравнения (4.3) с произвольным полем  $U(r)$  типа (4.4). Подставляя  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  и переходя к атомным единицам с единицей  $Ry$  для энергии, получим:

$$[-\nabla^2 + 2U(r) - \varepsilon] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (4.5)$$

В операторе  $\nabla^2$  можно разделить радиальные и угловые переменные, введя оператор квадрата углового момента  $\widehat{M^2}$ , зависящий только от  $\theta$  и  $\varphi$ . Уравнение (4.5) запишется в виде:

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi) + \frac{1}{r^2} \widehat{M^2}\psi + 2U(r)\psi - \varepsilon\psi = 0 \quad (4.6)$$

Будем искать решение, являющееся собственной функцией энергии, квадрата момента и проекции момента  $\widehat{M_z}$ :

$$\widehat{M^2}\psi = l(l+1)\psi, \quad \widehat{M_z}\psi = m\psi \quad (4.7)$$

где  $l, m$  - целые числа, причем

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (4.8)$$

$l, m$  определяют величину момента и его проекции на ось  $z$ .  $l$  называется орбитальным квантовым числом,  $m$  - магнитным квантовым числом (т.к. оно проявляется при наличии магнитного поля, характеризуя ориентацию атома относительно поля). В дальнейшем мы будем говорить о моменте  $l$ , подразумевая, что квадрат модуля момента равен  $l(l+1)$ . В обычных единицах момент равен  $\hbar l$ .

Решения (4.9) записываются в виде произведения функций от  $r$  и  $\theta, \varphi$

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4.9)$$

где множитель  $1/r$  выделен для удобства. Радиальная функция  $P(r)$  удовлетворяет уравнению:

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + 2U(r) - \varepsilon \right] P(r) = 0 \quad (4.10)$$

Состояние электрона в соответствии с (4.7),(4.10) определяется набором значений  $\varepsilon, l, m$ . При этом энергия  $\varepsilon$  не зависит от  $m$ , т.е. состояние вырождено с кратностью  $2l+1$ . Эта величина называется статистическим весом состояния  $\varepsilon, l$  и будет обозначаться  $g$ .

В спектроскопии принято обозначать состояния с заданным  $l$  определенной буквой, а именно:

$$l = \begin{matrix} 0, 1, 2, 3, 4, \dots \\ s, p, d, f, g, \dots \end{matrix} \quad (4.11)$$

### 4.3 Угловые функции

Согласно (4.9) в центральном поле функция  $\psi$  разделяется на радиальный и угловой множители. Угловая функция  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  не зависит от поля  $U(r)$ , т.е. одинакова для всех атомов. Очевидно,  $Y_{lm}$  удовлетворяет тем же уравнениям (4.7):

$$\widehat{M^2} Y_{lm} = l(l+1) Y_{lm}, \quad \widehat{M_z} Y_{lm} = m Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.12)$$

Такие функции называются сферическими. Как обычно, будем полагать  $Y$  нормированной на единицу. Функции с разными  $l, m$ , как собственные функции одного уравнения (4.12), ортогональны. Объединяя условия ортогональности и нормировки, имеем:

$$\int Y_{l'm'}(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) dO = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (4.13)$$

где  $dO = \sin \theta d\theta d\varphi$  - элемент телесного угла.

Сферическую функцию можно представить в виде

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = C P_{lm}(\theta) e^{im\varphi} \quad (4.14)$$

где  $P_{lm}(\theta)$  - присоединенный полином Лежандра, множитель  $C$  определяется условием нормировки (4.13).

### 4.4 Радиальные функции

Рассмотрим теперь общие свойства решения радиального уравнения

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + 2U(r) - \varepsilon \right] P(r) = 0 \quad (4.15)$$

Слагаемые в квадратных скобках соответствуют кинетической, центробежной, потенциальной и полной энергии. Радиальное уравнение отражает всю специфику конкретного атома. Потенциал  $U(r)$  согласно (4.4) есть поле притяжения, причем эффективный заряд  $\zeta(r)$  растет с

приближением к ядру (ослабляется экранировка). Из непрерывности  $\psi(\mathbf{r})$  следуют граничные условия:

$$P(0) = 0, \quad P(r) \rightarrow \infty \quad (4.16)$$

Для однородного уравнения общее решение фактически содержит одну произвольную постоянную; вторая - просто нормировочный множитель. При  $r \rightarrow \infty$  решение (4.15) можно записать в виде:

$$P(r) \sim e^{-\alpha r} + C e^{\alpha r} \quad r \rightarrow \infty, \quad \alpha = \sqrt{-\varepsilon} \quad (4.17)$$

причем  $C = C(\varepsilon)$  определяется граничным условием  $P(0) = 0$ . Дальнейшее зависит от знака  $\varepsilon$ .

## 4.5 $\varepsilon < 0$ - связанные состояния

При  $\varepsilon < 0$   $P(r)$  ограничена только если  $C(\varepsilon) = 0$ . Поскольку величина  $C(\varepsilon)$  определяется граничным условием при  $r = 0$ , это возможно лишь при некоторых отдельных значениях  $\varepsilon = \varepsilon_n$ . Таким образом, при  $\varepsilon < 0$  допустимый набор энергий имеет дискретный характер (дискретный спектр). При этом электрон движется в ограниченной области пространства  $r \lesssim 1/\alpha_n$ ,  $\alpha_n = |\varepsilon_n|^{1/2}$ , т.е. находится в связанном состоянии.

Очевидно, вообще говоря,  $\varepsilon_n$  зависит от  $l$ . Совокупность энергетических уровней  $\varepsilon$  при заданном  $l$  называется спектральной серией. Можно показать, что в случае поля (4.4) с Кулоновской асимптотикой число состояний в каждой серии бесконечно, причем существует конечное ианизированное состояние с энергией  $\varepsilon_{\min}$  (поскольку  $\varepsilon < 0$ ,  $|\varepsilon_{\min}| \geq |\varepsilon_n|$ ). При  $\varepsilon_n \rightarrow 0$  имеет место точка существования уровней.

Условимся нумеровать состояния в порядке возрастания  $\varepsilon$  вдоль серии, причем для низшего состояния примем  $n = n_{\min} = l + 1$ . Определенный таким образом номер уровня  $n$  называется главным квантовым числом. Таким образом, каждый энергетический уровень характеризуется двумя квантовыми числами  $n$ ,  $l$  - "главным" и "орбитальным". В соответствии с (4.11) и условием нумерации имеем следующие состояния:

$s$  - серия ( $l = 0$ )

$p$  - серия ( $l = 1$ )

$d$  - серия ( $l = 2$ )

$f$  - серия ( $l = 3$ )

Для полной характеристики состояния: (т.е. волновой функции  $\psi$ ) необходимо еще третье квантовое число  $m$  - "магнитное", по которому имеет место вырождение.

Отметим, что принятное в атомной спектроскопии правило нумерации:  $n \geq l + 1$  является чисто условным. Оно, однако, удобно, т.к. при этом для атома водорода воспроизводится формула Бора (см. ниже разд. 12.4). В ядерной спектроскопии, например, принято другое правило нумерации состояний.

Радиальные функции и энергии будем теперь писать в виде  $P_{nl}(r)$  и  $\varepsilon_{nl}$ . Они получаются как собственные значения и собственные функции уравнения (4.15) при граничных условиях (4.16). При  $\varepsilon < 0$  (а в ряде случаев и при  $\varepsilon > 0$ )  $P_{nl}(r)$  можно выбрать действительными. Функции с одинаковыми  $l$  удовлетворяют условиям ортогональности и нормировки:

$$\int_0^\infty P_{n'l}(r) P_{nl}(r) dr = \delta_{nn'} \quad (4.18)$$

Условия (4.13) и (4.18) обеспечивают нормировку и ортогональность полной функции

$$\int \psi_{n'l'm'}^* \psi_{nlm} d\mathbf{r} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (4.19)$$

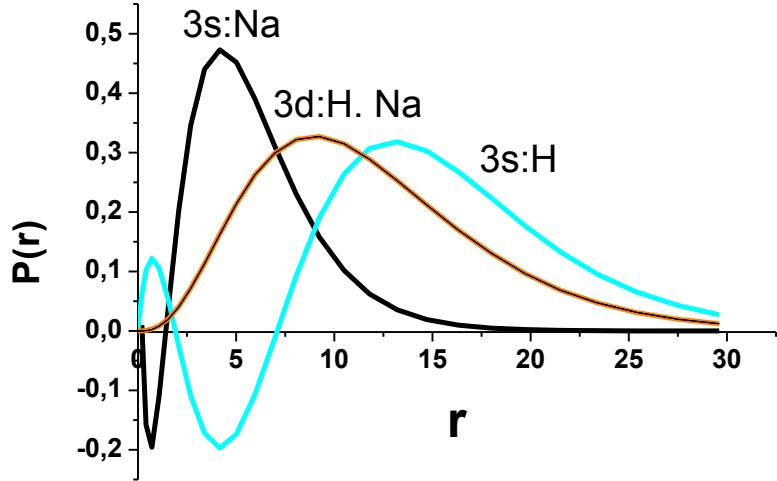


Рис. 4.1: Радиальные функции состояний  $3s$  и  $3d$  атомов  $Na$  и  $H$ .

Остановимся теперь коротко на поведении функций  $P_{nl}(r)$  (см. рис.4.1). Из уравнения (4.15) с учетом условий  $P_{nl}(0) = 0$ ,  $C(\varepsilon) = 0$  находим:

$$\begin{aligned} r \rightarrow 0 \quad P_{nl}(r) &\sim r^{l+1} \\ r \rightarrow \infty \quad P_{nl}(r) &\sim r^\mu e^{-\alpha r} = e^{-\alpha r + \mu \ln(r)}, \quad \alpha = \sqrt{-\varepsilon_{nl}}, \quad \mu = z/\alpha \end{aligned} \quad (4.20)$$

Наличие логарифмического члена в асимптотике  $P_{nl}(r)$  характерно для Кулона поля. В промежуточной области  $P_{nl}(r)$  может осциллировать. Из общей теории дифференциальных уравнений, однако, следует, что в низшем состоянии ( $n_0 = l+1$ ) функция  $P_{nl}(r)$  не имеет узлов, за исключением краевых точек  $(0, \infty)$ . Для каждого последующего  $n$   $P_{nl}(r)$  приобретает один узел, так что общее число узлов (не считая краевых точек) равно  $n-l-1$ . Последний максимум всегда наиболее высок и широк. Он называется главным максимумом радиальной функции и соответствует области, где наиболее вероятно обнаружить электрон. Положение главного максимума можно приблизенно оценить по асимптотической формуле (4.20)

$$r_m \approx \frac{\mu}{\alpha} = \frac{z}{|\varepsilon_{nl}|} \quad (4.21)$$

## 4.6 $\varepsilon > 0$ - свободное состояние

При  $\varepsilon > 0$  на параметр  $C$  в (4.17) не накладывается каких-либо ограничений. Асимптотику  $P(r)$  можно при этом переписать в виде

$$P(r) \sim e^{-ikr} + Ce^{ikr} \sim \sin(kr + \eta), \quad k = \sqrt{\varepsilon} \quad (4.22)$$

если положить  $C = e^{-2i\eta}$ . Здесь  $k$  - волновое число, т.е. импульс. Как видно,  $P(r)$  остается конечной на любом расстоянии от атомного остатка (свободное состояние электрона). Возможны любые значения энергии, т.е. при  $\varepsilon > 0$  мы имеем непрерывный спектр. Поэтому будем характеризовать состояние не дискретными квантовыми числами  $n$ , а энергией  $\varepsilon$ . Радиальные функции будем обозначать  $P_{\varepsilon l}(r)$ .

В поле с Кулоновской асимптотикой (4.22) нужно уточнить, учтя предэкспоненциальный множитель при решении уравнения. В результате так же, как в (4.20), получаем "Кулоновский логарифм":

$$P(r) \sim \sin\left(kr + \frac{z}{k} \ln(r) + \eta\right) \quad (4.23)$$

Нормировка функций непрерывного спектра осуществляется в соответствии с (3.5):

$$\int_0^\infty P_{\varepsilon'l}(r)P_{\varepsilon l}(r)dr = \delta(\varepsilon - \varepsilon') \quad (4.24)$$

## 4.7 Четность

Состояние электрона в центральном поле характеризуется тремя квантовыми числами  $nlm$  (в непрерывном спектре  $\varepsilon lm$ ). Эти квантовые числа соответствуют трем динамическим переменным, которые сохраняются в центральном поле - энергии, орбитальному моменту, проекции момента. Можно сказать и в общем случае, что используемые для описания системы квантовые числа являются "правильными" только в том случае, когда они соответствуют сохраняющимся величинам, операторы которых коммутируют с гамильтонианом.

Гамильтониан центрального поля коммутирует также с оператором инверсии  $I$  - изменением знаков всех координат. Если при инверсии волновая функция не меняется или меняет знак:

$$I\psi(\mathbf{r}) \equiv \psi(-\mathbf{r}) = \pm\psi(\mathbf{r}) \quad (4.25)$$

то говорят, что состояние имеет определенную четность - соответственно, четно или нечетно.

Для состояний, описываемых волновой функцией (4.9),

$$I\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P(r) \cdot Y_{lm}(\pi - \theta, -\varphi) = (-1)^l \frac{1}{r} P(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.26)$$

четность состояния задана и равна  $(-1)^l$ .

Задание четности не несет, вообще говоря, дополнительной информации о состоянии. Оно, однако, полезно для исследования матричных элементов. В частности, нетрудно показать, что для нечетных операторов (например,  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{p}$  и т.п.) отличны от нуля лишь недиагональные матричные элементы между состояниями различной четности, т.е. при  $\Delta l$  - нечетном.

Для атома  $H$  имеет место вырождение по  $l$  (см. также разд. 5.1). Это означает, что наряду с (4.9) можно рассматривать состояние с волновой функцией вида

$$\psi = \sum_l c_l \psi_{nlm} = \sum_l c_l \frac{1}{r} P_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.27)$$

Такие состояния не имеют определенной четности.

## 5 Энергетический спектр и оптические переходы

### 5.1 Водород и изоэлектронная последовательность [H]

Для чисто Кулоновского поля  $U(r) = -\frac{z}{r}$  можно получить аналитическое решение радиального уравнения в виде ( $\varepsilon < 0$ ):

$$P_{nl}(r) = Ar^\mu e^{-\alpha r} \sum_k b_k r^{-k} \quad (5.1)$$

Подставляя (5.1) в (4.15), получим рекуррентное соотношение для коэффициентов  $b_k$ . Мы не будем останавливаться на деталях (см. курсы квантовой механики); приведем лишь результат. Чтобы  $P_{nl}(r)$  была ограничена при  $r \rightarrow \infty$ , необходимо, чтобы ряд обрывался на некотором  $k_1$ . Из условия  $b_{k_1+1}(\varepsilon l) = 0$  получаем

$$\varepsilon_{k_1} = -z^2/n^2, \quad n = k_1 + l + 1 \quad (5.2)$$

т.е. снова получаем формулу Бора при условии нумерации уровней  $n \geq l + 1$ . Как и в теории Бора, состояния оказываются вырожденными по орбитальному квантовому числу  $l$ . Полная кратность вырождения  $n$ -го уровня

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (5.3)$$

Основное состояние водородоподобного иона  $[H]$ , очевидно,  $1s$ . Излучение происходит при переходе  $k - n$ . При этом испускается квант с энергией

$$\hbar\omega_{kn} = z^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) Ry \quad (5.4)$$

Всю совокупность линий делят на спектральные серии в зависимости от  $n$ :

Серия Лаймана  $\hbar\omega_{k1} = z^2 (1 - 1/k^2) Ry \quad k > 1$ ,

Серия Бальмера  $\hbar\omega_{k2} = z^2 (1/4 - 1/k^2) Ry \quad k > 2$ ,

Серия Пащена  $\hbar\omega_{k3} = z^2 (1/9 - 1/k^2) Ry \quad k > 3$

и т.д. Здесь  $Ry = 13.6 \text{ eV} = 109673 \text{ cm}^{-1}$ .

Последовательные линии серии Лаймана обозначаются  $L_\alpha, L_\beta, L_\gamma, L_\delta, \dots$  для переходов с  $\Delta n = 1, 2, 3, 4, \dots$ . Соответствующие линии в серии Бальмера обозначаются  $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta, \dots$

## 5.2 Поле распределенного заряда

В поле  $U(r) = -\zeta(r)/r \quad \varepsilon = \varepsilon(n, l)$ , т.е. зависит как от  $n$ , так и от  $l$ . В большинстве случаев зависимость от  $n$  сильнее, чем от  $l$ , и уровни группируются в группы с одинаковыми  $n$  и различными  $l$ . С увеличением  $l$  энергия  $\varepsilon$  растет ( $|\varepsilon|$  убывает). Это связано с тем, что при малых  $l$  электрон заметное время проводит вблизи ядра, где  $\zeta(r) \gg z$ . Другими словами, при малых  $l$  электрон существенным образом проникает в область меньшей экранировки. Поскольку везде  $\zeta(r) \geq z$ , все уровни  $\varepsilon_{nl}$  лежат ниже соответствующих водородоподобных:

$$\varepsilon_{nl} \leq \varepsilon_n^H = -z^2/n^2 \quad (5.5)$$

При больших  $l$  электрон почти все время находится в области асимптотического поля, т.е. уровни становятся водородоподобными. Энергию электрона в поле  $U(r)$  удобно записать в виде

$$\varepsilon_{nl} = -\frac{z^2}{(n - \Delta)^2} = -\frac{z^2}{n_*^2} \quad (5.6)$$

Определяемая этим соотношением величина  $\Delta$  называется квантовым дефектом, а  $n_* = n - \Delta$  - эффективным главным квантовым числом. В предыдущем разделе говорилось, что число узлов радиальной функции равно  $n - l - 1$ . Фактически  $n - n_*$  из них лежат в узкой области вблизи  $r = 0$ .

Из сказанного выше следует, что  $\Delta > 0$  и убывает с ростом  $l$ . Для больших  $l$   $\Delta \rightarrow 0$ . Понятие квантового дефекта особенно полезно потому, что  $\Delta$  в основном зависит от  $l$  и лишь

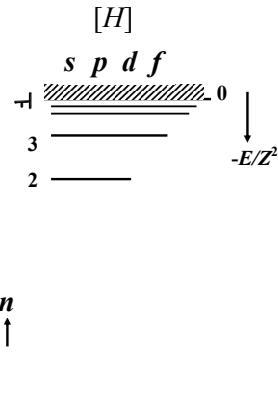


Рис. 5.1: Схема уровней энергии атома  $H$ .

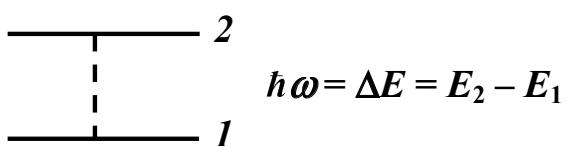


Рис. 5.2: Оптический переход

весьма слабо от  $n$ . Это значит, что вдоль спектральной серии  $\Delta \approx const$ . Зная  $\varepsilon_{nl}$  для первых уровней серии, можно определить  $\Delta(l)$  и затем  $\varepsilon_{nl}$  для остальных уровней.

Схему уровней атома удобно изобразить в виде диаграммы (рис.5.1). Штриховка изображает непрерывный спектр. Вниз от границы непрерывного спектра откладывается величина  $-\varepsilon_{nl}/z^2$ . Для  $[H]$  эта величина не зависит от  $z$ ; для других полей - зависит от  $z$ , но сравнительно слабо. Вправо идут спектральные серии  $s, p, d \dots$ . Волнистые линии означают излучательные переходы. Диаграммы для реальных атомов будут рассмотрены позднее.

### 5.3 Оптические переходы

При взаимодействии с полем излучения атом может переходить с уровня на уровень, испуская или поглощая фотон с энергией  $\hbar\omega$  (рис.5.2). Вероятность перехода  $a_1 - a_2$  пропорциональна спектральной плотности излучения на частоте  $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$ .

Кроме того, даже при нулевой плотности излучения атом может из возбужденного состояния перейти в более низкое  $a_1$ , испустив фотон  $\hbar\omega$ . Такие переходы называются спонтанными.

Вероятность любого типа перехода пропорциональна квадрату матричного элемента от гамильтониана взаимодействия излучения с веществом. Подробнее процессы излучения и поглощения мы рассмотрим позднее. Здесь же приведем лишь выражение для вероятности спонтанного перехода  $a_2 - a_1$  в наиболее важном случае ""дипольного излучения". Эта величина называется коэффициентом Эйнштейна  $A_{21}$ . Для невырожденных состояний  $a_2$  и  $a_1$

$$A_{21} = \frac{\Delta\varepsilon^3}{6 \cdot 137^3 \tau_0} |\langle a_2 | \mathbf{r} | a_1 \rangle|^2, \quad \tau_0 = \frac{a_0}{v_0} = \frac{\hbar^3}{me^4} \quad (5.7)$$

где  $\tau_0$  - атомная единица времени,  $\Delta\varepsilon = \Delta E/Ry = \hbar\omega/Ry$ .  $A_{21}$  имеет размерность  $s^{-1}$  и

порядок величины  $10^{-10} \text{ s}^{-1}$  (при  $z = 1$ ). В действительности каждое состояние вырождено по магнитным квантовым числам  $m$ . Вероятность перехода надо просуммировать по конечным состояниям  $m_1$  и усреднить по начальным состояниям  $m_2$ . Обозначив статвес состояния  $a_2$  через  $g_2 = 2l_2 + 1$ , получаем:

$$A_{21} = \frac{\Delta\varepsilon^3}{6 \cdot 137^3 \tau_0 g_2} \sum_{m_1 m_2} |\langle n_2 l_2 m_2 | \mathbf{r} | n_1 l_1 m_1 \rangle|^2 \quad (5.8)$$

Матричный элемент от векторного оператора  $\mathbf{r}$  отличен от нуля только при выполнении условия

$$\Delta l = l_2 - l_1 = \pm 1 \quad (5.9)$$

Это соотношение называется правилом отбора. Оно является следствием сохранения момента и четности системы "атом + поле излучения". В случае дипольного излучения фотон обладает моментом  $s_\nu = 1$  и является нечетной частицей. Из сохранения момента системы следует  $\mathbf{l}_2 = \mathbf{l}_1 + \mathbf{s}_\nu$ , т.е.  $l_1$  может принимать значения  $l_2 + 1, l_2, l_2 - 1$ . Из сохранения четности следует (ср. разд.4.5), что  $\Delta l$  - нечетное. Два условия дают соотношение (5.9).

## 6 Многоэлектронный атом

### 6.1 Спиновый момент

В приближении центрального поля волновая функция электрона была представлена в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

В действительности каждый электрон обладает спином - внутренним моментом количества движения. В каком-то смысле это свойство подобно моменту волчка, но аналогия весьма ограничена. Величина собственного момента для всех электронов одинакова  $s = \frac{1}{2}$ ; его проекция на ось  $z$  может принимать два значения  $m^s = \pm 1/2$ .

Полная волновая функция электрона должна описывать и его собственный момент, т.е. она имеет вид

$$\psi(\mathbf{r}, \sigma) = |nlm^l m^s\rangle = \frac{1}{r} P_{nl}(r) \cdot Y_{lm^l}(\theta, \varphi) \eta_{m^s}(\sigma) \quad (6.1)$$

Здесь и ниже проекция орбитального момента  $l$  обозначается  $m^l$ . Спиновая координата  $\sigma$  принимает дискретные значения  $\pm 1/2$ . Для частиц с заданным значением  $m^s$   $\eta_{m^s}(\sigma) = \delta(\sigma, m^s)$ . Возможны, разумеется, и смешанные состояния. Во всех случаях

$$\sum_{\sigma} \eta_{m_1^s}(\sigma) \eta_{m_2^s}(\sigma) = \delta(m_1^s, m_2^s) \quad (6.2)$$

и следовательно

$$\langle n_1 l_1 m_1^l m_1^s | n_2 l_2 m_2^l m_2^s \rangle = \delta(n_1, n_2) \delta(l_1, l_2) \delta(m_1^l, m_2^l) \delta(m_1^s, m_2^s) \quad (6.3)$$

В рамках нерелятивистской теории спин электрона не входит непосредственно в уравнение Шредингера и потому не оказывается на орбитальном движении одного электрона. Однако, благодаря тождественности электронов величина спина налагает условия на симметрию волновой функции и, следовательно, оказывается на распределении электронов в многоэлектронном атоме (см. ниже).

## 6.2 Распределение электронов по оболочкам

Оболочкой мы будем называть группу одноэлектронных состояний с данными  $n, l$  и произвольными  $m^l, m^s$  (иногда для состояний  $n, l$  используется термин подоболочка, а оболочкой называют совокупность подоболочек с данным  $n$  и любыми  $l$ ). Распределение электронов в атоме по состояниям определяется двумя основными принципами: принципом минимума энергии и принципом Паули. Согласно первому – электроны занимают энергетически низшие доступные состояния. Однако принцип Паули не позволяет всем электронам расположиться в самом низком состоянии  $1s$ . Согласно принципу Паули в каждом состоянии может находиться не более одного электрона.

Энергия электрона в приближении центрального поля не зависит от квантовых чисел  $m^l, m^s$ , т.е. все электроны в оболочке имеют одну и ту же энергию. Очевидно, что в каждой оболочке может находиться не более

$$g_{nl} = 2(2l + 1) \quad (6.4)$$

электронов, т.е. в  $ns$  оболочке – не более 2 электронов, в  $np$  оболочке – не более 6 и т.д. Величина  $g_{nl}$  называется статистическим весом состояния  $nl$ .

Число состояний с данными  $n$  и любым  $l$ , очевидно, равно

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2 \quad (6.5)$$

Состояние, в котором  $q$  электронов находятся в оболочке  $nl$ , будем в дальнейшем обозначать  $nl^q$  ( $1 \leq q \leq g_{nl}$ ).

Принцип Паули связан с тождественностью электронов и с тем, что спин электрона полуцелый. Тот же принцип можно сформулировать на координатном языке: в одной точке не может находиться более одного электрона с одним направлением спина. Это означает, что  $\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)$  обращается в нуль при  $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$  для любой пары электронов с параллельными спинами. Для электронов с антипараллельными спинами это ограничение отсутствует. Таким образом, благодаря принципу Паули ориентация спинов оказывается на распределении плотности электронов и, следовательно, на энергии состояния.

## 6.3 Периодическая система

Принцип минимума энергии и принцип Паули определяют для каждого атома в нормальном состоянии распределение электронов по оболочкам  $nl$ . Тем самым мы приходим к оболочечной теории периодической системы Менделеева. В соответствии со сказанным в разделе 5.2 наиболее существенно для энергии главное квантовое число  $n$ , а при данном  $n$  энергия растет с ростом  $l$ . Поэтому оболочки заполняются в последовательности  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d\dots$ .

Оболочки  $1s$  соответствуют атомы:  $H(1s)$  и  $He(1s^2)$ . Далее следует 2-й период, в котором заполняются оболочки  $2s$  и  $2p$ :  $Li(2s), Be(2s^2), B(2p), \dots$ . Для краткости мы, где можно, будем опускать уже заполненные оболочки.

В третьем периоде заполняются оболочки  $3s$  и  $3p$ : до  $Ar(3s^23p^6)$ . Далее последовательность заполнения оболочек нарушается. Энергетически состояние  $4s$  оказывается более выгодным, чем  $3d$ , т.е. за  $Ar$  следуют  $K(4s), Ca(4s^2)$  и лишь затем  $Sc(3d4s^2), Ti(3d^24s^2)$  и т.д.

Объяснить это нарушение можно следующим образом. С приближением к центру атома поле притяжения быстро растет, т.к. экранировка ядра электронами уменьшается. Электрон  $3d$  в среднем находится несколько ближе к ядру, чем  $4s$ , но в области наиболее сильного поля

$\psi_{3d} \sim r^2$ , т.е. весьма мала. В то же время  $\psi_{4s} \sim r^0 = const$  при  $r \rightarrow 0$  и область малых  $r$  дает существенный вклад в энергию. Поэтому  $\varepsilon(4s) < \varepsilon(3d)$  (напомним, что энергия притяжения отрицательна). Из этого объяснения видно, что нарушение последовательности заполнения связано с тем, что при  $z = 1$  отношение эффективных зарядов  $\zeta(0)/\zeta(\infty) \ll Z_n/z$  – велико. Для ионов достаточно высокой кратности ( $z \gg 1$ ) это отношение меньше и последовательность заполнения восстанавливается:  $\varepsilon(3d) < \varepsilon(4s)$  при  $z \gg 1$  (фактически уже при  $z > 3$ ).

В литературе часто используется правило  $n + l$ , согласно которому последовательность заполнения оболочек определяется величиной  $n + l$ . Как видно из сказанного, это правило справедливо только для нейтральных атомов и первых ионов. Вообще, помимо периодической системы для нейтральных атомов, можно говорить о периодических системах для ионов различной кратности. Очевидно, эти системы будут несколько различны.

## 7 Нецентральное взаимодействие и термы

### 7.1 Нецентральное взаимодействие

В приближении центрального поля энергия атома определяется набором квантовых чисел  $n_il_i$  для всех электронов. Такой набор будем называть конфигурацией и обозначать  $(nl)$ . Состояние атома характеризуется конфигурацией  $(nl)$  и набором квантовых чисел  $(m)$  – проекций моментов  $m_i^l m_i^s$ . Если  $H_0$  – гамильтониан центрального поля, то:

$$H_0 \Psi_{(nlm)}^{(0)} = \sum_i [p_i^2 + 2U_i(r_i)] \Psi_{(nlm)}^{(0)} = E_{(nl)}^{(0)} \Psi_{(nlm)}^{(0)} \quad (7.1)$$

причем

$$\begin{aligned} E_{(nl)}^{(0)} &= \sum_i \varepsilon_{n_il_i}, \quad U_i(r) = -\frac{\zeta(r)}{r} \\ \Psi_{(nlm)}^{(0)} &= \prod_i \psi_i(\mathbf{r}_i \sigma_i) = \prod_i |n_il_i m_i^s m_i^l\rangle \end{aligned} \quad (7.2)$$

Каждое состояние  $(nlm)$  многократно вырождено. Кроме функций (7.2) собственной функцией  $H_0$  является любая линейная комбинация

$$\Psi = \sum_{(m)} \sum_P C_{(m)} C_P \hat{P} \Psi_{(nlm)}^{(0)}, \quad (7.3)$$

где сумма берется по наборам магнитных квантовых чисел (ш) и по всевозможным перестановкам  $\hat{P}$  электронов.

Ограничимся пока нерелятивистским приближением. Тогда гамильтониан многоэлектронного атома равен (в ед.  $Ry$ ):

$$\begin{aligned} H &= H_0 + V \\ V &= \sum'_{i \neq j} \frac{2}{r_{ij}} - \sum_i \frac{2}{r_i} - \sum_i U(r_i) \end{aligned} \quad (7.4)$$

При решении точной задачи вырождение по  $(m)$  по крайней мере частично снимается. Взаимодействие  $V$  нецентрально: оно зависит от межэлектронных расстояний и, следовательно, от взаимной ориентации орбит (т.е. от  $m_i^l$ ) и от симметрии волновой функции (т.е. от  $m_i^s$ ). Для решения задачи в первом порядке теории возмущений с учетом вырождения мы должны решить систему уравнений:

$$\sum_{a'} [\langle a | V | a' \rangle - \Delta E \delta(a, a')] C_{a'} = 0 \quad (7.5)$$

где индексы  $a$  и  $a'$  – это комплекты магнитных квантовых чисел ( $m$ ) при заданной конфигурации ( $nl$ ). Поправка к энергии  $I$  порядка  $\Delta E$  определяется решением векового уравнения:

$$|\langle a | V | a' \rangle - \Delta E \delta(a, a')| = 0 , \quad (7.6)$$

а коэффициенты  $C_a = C_{(m)}$  определяют "правильную" волновую функцию согласно (7.3). Отметим, что при  $V \rightarrow 0$  поправка к энергии  $\Delta E \rightarrow 0$ , но коэффициенты  $C_{(m)}$  остаются конечными. Следовательно, "правильные" функции имеют смысл независимо от величины поля. Матрица  $H_{aa'}$  в новых функциях будет диагональна. Поэтому описанную процедуру часто называют диагонализацией  $H$ .

Указанная процедура требует громоздких численных расчетов. Можно, однако, угадать (классифицировать) "правильные" волновые функции, не прибегая к расчетам. Правильная функция должна быть собственной функцией всех динамических переменных, которые сохраняются вместе с энергией атома. Такими переменными являются прежде всего полные моменты : орбитальный  $\mathbf{L}$  и спиновый  $\mathbf{S}$ :

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i , \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i \quad (7.7)$$

Вместо векторных характеристик мы будем, как обычно, использовать величины моментов  $L$  и  $S$  и их проекции на ось  $z$  :  $M_L$  и  $M_S$ . Другими словами, правильные функции должны быть собственными функциями операторов  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $L_z$ ,  $S_z$

$$\begin{aligned} \widehat{L^2}\Psi &= L(L+1)\Psi, & \widehat{S^2} &= S(S+1)\Psi, & \widehat{L_z}\Psi &= M_L\Psi, & \widehat{S_z}\Psi &= M_S\Psi \\ \Psi &= |\gamma SLM_S M_L\rangle \end{aligned} \quad (7.8)$$

где  $\gamma$  - набор прочих квантовых чисел (в т.ч.  $(nl)$ ). Состояние  $\gamma SLM_S M_L$  вырождено по  $M_S M_L$ , т.е. статистический вес состояния равен  $g_{SL} = (2S+1)(2L+1)$ .

## 7.2 Система из двух электронов

Состояние системы двух электронов полностью определяется заданием конфигураций и полных моментов:  $n_1 l_1 n_2 l_2 SLM_S M_L$ . При этом  $L$  в соответствии с правилами векторного сложения квантовой механики может принимать все целочисленные значения от  $|l_1 - l_2|$  до  $l_1 + l_2$ . Аналогично  $S$  может быть равно  $s_1 - s_2 = 0$  или  $s_1 + s_2 = 1$ . Проекции моментов складываются алгебраически, т.е.  $M_L = m_1^l + m_2^l$  и  $M_S = m_1^s + m_2^s$ .

Нетрудно убедиться, что число состояний в представлении  $(nl)SLM_S M_L$  то же, что в представлении  $(nl)m_1^s m_2^s m_1^l m_2^l$

$$\sum_{SL} (2S+1)(2L+1) = 4(2l_1+1)(2l_2+1) \quad (7.9)$$

Это частный случай общего "принципа спектроскопической стабильности": число возможных состояний  $N$ -электронной системы не зависит от представления. Этот принцип очень удобен для проверки правильности и полноты выбранного представления. В некоторых случаях его можно использовать для нахождения возможных состояний системы. Ниже мы воспользуемся этим приемом.

Волновая функция двух электронов в представлении полных моментов определяется линейной комбинацией (7.3). Очевидно, что при этом орбитальные и спиновые функции преобразуются независимо, а радиальные функции  $P(r)$  вообще не затрагиваются преобразованием,

т.к. не зависят от  $(m)$ . Это означает, что коэффициенты  $C_{(m)}$  не зависят от квантовых чисел  $n$ . Эти коэффициенты описывают преобразование от функций  $|m_1^l m_2^l\rangle$  к функциям  $|LM_L\rangle$  и аналогично для спиновых функций. Перепишем (7.3) в более явной форме:

$$\Psi_{SLM_S M_L} \equiv |n_1 l_1 n_2 l_2 SLM_S M_L\rangle \\ = \sum_{(m)} \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} S M_S | \frac{1}{2} m_1^s \frac{1}{2} m_2^s \right) \left( l_1 l_2 L M_L | l_1 m_1^l l_2 m_2^l \right) |n_1 l_1 m_1^s m_1^l\rangle |n_2 l_2 m_2^s m_2^l\rangle \quad (7.10)$$

Матричные элементы типа  $(j_1 j_2 J M_J | j_1 m_1 j_2 m_2)$ , где  $j$  и  $J$  соответствуют орбитальным или спиновым моментам, называются коэффициентами Клебша-Гордона. Эти коэффициенты не зависят от каких-либо взаимодействий электронов, т.е. определяют лишь переход от одного описания пары моментов к другому описанию (представлению). Их можно определить весьма общими методами, например, с помощью теории групп. Два коэффициента (спиновой и орбитальный) в формуле (7.10) функционально совершенно одинаковы и отличаются лишь значениями аргументов.

Часто вместо коэффициентов Клебша-Гордона используются более симметричные величины – ”3j-символы” (Вигнер):

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} \frac{1}{(2j_1 + 1)^{1/2}} (j_1 j_2 j_3 - m_3 | j_1 m_1 j_2 m_2) \quad (7.11)$$

Основные соотношения для 3j-символов приведены в Appendix'e.

### 7.3 Генеалогическая схема, термы

В случае трех и более электронов задания полных моментов уже недостаточно для полной характеристики системы. Нужно задать еще промежуточные суммы. Так для трех электронов сначала складываются моменты двух электронов  $\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 = \mathbf{L}_{12}$ , затем к  $\mathbf{L}_{12}$  добавляется момент третьего электрона:  $\mathbf{L}_{12} + \mathbf{l}_3 = \mathbf{L}$ . Разумеется, точно сохраняется лишь полный момент  $\mathbf{L}$ . Для промежуточных моментов  $\mathbf{L}_{12}$  приближенно сохраняется их модуль, аналогично сохранению модулей  $l_1, l_2, \dots$ . Все сказанное можно повторить для спинов.

Совокупность моментов  $l_1 l_2 (L_{12}) l_3 L M_L$  и  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} (S_{12}) \frac{1}{2} S M_S$  полностью определяет состояние системы трех электронов. Возможен и другой набор состояний, например,  $l_1 l_3 (L_{13}) l_2 L M_L$ . Эти правила можно очевидным образом распространить на любое число электронов. Задание последовательности сложения моментов называется *генеалогической схемой*. Состояние многоэлектронного атома, определяемое данной генеалогической схемой и полными моментами  $S, L$ , называется *термом*:

$$n_1 l_1 n_2 l_2 (S_2 L_2) n_3 l_3 (S_3 L_3) \dots S L = \gamma S L, \quad (7.12)$$

где через  $\gamma$  обозначена совокупность всех других квантовых чисел, определяющих состояние.

Для нас основной интерес представляет внешний (оптический) электрон, с переходами которого связан спектр излучения атома. Атом без оптического электрона называется *атомным остатком* (”соге”). Обозначив состояние атомного остатка  $(\gamma_c S_c L_c)$  и состояние оптического электрона  $n l$ , можно записать терм в форме:

$$(\gamma_c S_c L_c) n l S L \quad (7.13)$$

Во многих случаях мы будем для простоты ограничиваться указанием лишь значений полных моментов  $S L$ .

Подобно тому, как состояния с  $l = 0, 1, 2, \dots$  обозначались  $s, p, d, \dots$ , состояния с данным  $L$  обозначаются соответствующими большими буквами:

$$L = 0, 1, 2, 3, \dots \rightarrow S, P, D, \dots \quad (7.14)$$

Пару чисел  $SL$  принято записывать в форме  $^{2S+1}L$ . В соответствии со значениями  $2S+1 = 1, 2, 3, \dots$  говорят о синглетных, дублетных, триплетных, ... термах (см. ниже – разд. 13 о тонкой структуре). Для двух электронов, например, возможны  $^1S, ^3S, ^1P, ^3P, \dots$ . Для трех электронов  $spd$  возможны термы:

$$\begin{aligned} sp(^1P)d\, {}^2P, \quad sp(^1P)d\, {}^2D, \quad sp(^1P)d\, {}^2F \\ sp(^3P)d\, {}^{2,4}P, \quad sp(^3P)d\, {}^{2,4}D, \quad sp(^3P)d\, {}^{2,4}F \end{aligned}$$

где  ${}^{2,4}P$  означает  ${}^2P$  и  ${}^4P$ .

Для атома с электронной конфигурацией  $(nl)$ , заданной генеалогической схемой и моментами  $SL$ , волновая функция состояния описывается линейной комбинацией (7.3):

$$\Psi \equiv |\gamma SLM_S M_L\rangle \sum_{(m)} C_{(m)} |(nlm)\rangle, \quad (7.15)$$

где коэффициенты  $C_{(m)}$  – произведения коэффициентов Клебша-Гордона.

Моменты  $SLM_S M_L$  – точно сохраняются, а величины  $(nl)$  и промежуточные моменты сохраняются в I порядке. Поэтому матрица межэлектронного взаимодействия  $V$  диагональна, и изменение энергии в I порядке теории возмущений равно

$$\Delta E(\gamma SL) = \langle \gamma SL | V | \gamma SL \rangle \quad (7.16)$$

Таким образом, состояние центрального поля  $(nl)$  расщепляется на термы  $\gamma SL$ , т.е. вырождение частично снимается. Каждое состояние  $\gamma SL$  остается вырождено с кратностью

$$g_{SL} = (2S + 1)(2L + 1). \quad (7.17)$$

Для системы из двух электронов возможны состояния с параллельными спинами ( $S = 1$ ) и с антипараллельными ( $S = 0$ ). В первом случае электроны, как уже отмечалось выше, не могут находиться в одной точке. Это означает, что среднее значение  $\langle r_{12} \rangle$  при  $S = 1$  больше, чем при  $S = 0$ . Поэтому энергия межэлектронного взаимодействия меньше при  $S = 1$ :

$$\Delta E({}^3L) < \Delta E({}^1L) \quad (7.18)$$

- триплетные уровни лежат ниже, чем синглетные (при данном  $L$ ).

## 8 Оболочки эквивалентных электронов

### 8.1 Эквивалентные электроны

Электроны, имеющие одинаковые  $nl$ , называются эквивалентными. Группу из эквивалентных электронов будем обозначать  $nl^k$  или просто  $l^k$ . Такие электроны различаются лишь значениями пары магнитных квантовых чисел  $m^l m^s$ , которые будем здесь для наглядности писать в виде  $m^\pm$  (для  $m^s = \pm \frac{1}{2}$ ).

Согласно принципу Паули значения  $m^{\pm}$  для всех электронов должны быть различны. Поэтому не все термы  $SL$  оказываются возможны. Так для двух электронов  $s^2$  возможна лишь комбинация  $0^+0^-$  и, следовательно, один терм  ${}^1S$  вместо двух:  ${}^1S$  и  ${}^3S$ . Комбинации  $0^+0^+$  и  $0^-0^-$  запрещены принципом Паули, комбинация  $0^-0^+$  для эквивалентных электронов совпадает с  $0^+0^-$ .

Для системы  $p^2$  возможны лишь термы  ${}^1S, {}^3P, {}^1D$  из шести:  ${}^{1,3}S, {}^{1,3}P, {}^{1,3}D$ . Доказательство проще провести используя принцип спектроскопической устойчивости. Число возможных состояний для конфигурации  $p^2$  определяется числом сочетаний из 6 величин  $1^{\pm}, 0^{\pm}, -1^{\pm}$  по 2, т.е. равно 15. Состояние с параллельными спинами  ${}^3L$  должно иметь разные  $m^l$ , т.е.  $M_L \leq 1$ . Получим терм  ${}^3P$ , для которого число состояний  $g({}^3P) = (2S + 1)(2L + 1) = 9$ . Состояние с максимальным  $L = 2$  возможно лишь при разных  $m^s$ :  $1^+1^-$ , т.е. имеем  ${}^1D$ , для которого  $g({}^1D) = 5$ . Таким образом, мы использовали 14 из 15 возможных состояний. Единственным термом с  $g = 1$  является  ${}^1S$  и мы получаем уже упомянутый набор термов. Аналогично можно показать, что для системы  $p^3$  возможны термы  ${}^4S, {}^2P, {}^2D$ .

Можно показать, что для двух электронов  $l^2$  возможны лишь термы с четной суммой  $S + L$ . К сожалению, для большего числа электронов такого простого правила нет.

Для эквивалентных электронов теряет смысл понятие генеалогической схемы, т.к. мы уже не можем занумеровать электроны и указать последовательность сложения их моментов. Это означает, что терм атомного остатка для эквивалентных электронов не задан. Однако часто бывает удобным выполнить формальное разложение функции  $|l^k SL\rangle$  по функциям, построенным по генеалогической схеме:

$$|l^k SL\rangle = \sum_{S_1 L_1} G_{S_1 L_1}^{SL} |l^{k-1}(S_1 L_1) l S L\rangle \quad (8.1)$$

Коэффициенты  $G_{S_1 L_1}^{SL}$  называются генеалогическими коэффициентами (Rakah). Они вычисляются общими методами атомной спектроскопии и табулированы в соответствующих руководствах.

## 8.2 Заполненные и почти заполненные оболочки

Число различных значений  $m^s m^l$  равно  $2(21 + 1)$ . Поэтому в группе  $l^k$  не может быть больше, чем  $N = 2(21 + 1)$  электронов. Оболочка  $l^N$  называется заполненной. Для заполненной оболочки возможен единственный терм, для которого  $M_S = M_L = 0$ , т.е. терм  ${}^1S$ . Распределение заряда в такой оболочке обладает максимальной сферической симметрией. Атом в основном состоянии обычно имеет несколько заполненных оболочек и одну незаполненную ("открытую"):

$$a' = n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} \dots n_l l^k S L, \quad N_i 2(2l_i + 1) \quad (8.2)$$

Мы опускаем указание моментов  ${}^1S$  заполненных оболочек, т.к. их роль в схеме сложения моментов тривиальна.

Как правило, нас будут интересовать возбужденные состояния, в которых возбужден электрон из открытой оболочки:

$$a' = n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} \dots n_l l^k (S_c L_c) n' l' S L = (\gamma_c S_c L_c) n' l' S L \quad (8.3)$$

Возможны однако и переходы из внутренних заполненных оболочек:

$$a' = n_1 l_1^{N_1} \dots n_i l_i^{N_{i-1}} ({}^2L_i) \dots n_2 l_2^{N_2} \dots n_l l^k (S_1 L_1) (S_c L_c) n' l' S L \quad (8.4)$$

Такие конфигурации содержат три открытые оболочки. Поэтому они значительно сложнее: имеют очень много термов.

Конфигурация  $l^{N-1}$  называется почти заполненной оболочкой. Во многих отношениях она эквивалентна комбинации заполненной оболочки и одной "дырки". Термы такой оболочки те же, что у одного электрона (знак заряда, очевидно, не играет роли): возможен один терм  $^2L$ , причем  $L = l$ . Аналогично оболочку  $l^{N-2}$  можно рассматривать как заполненную плюс 2 эквивалентные дырки. Ее термы – те же, что для оболочки  $l^2$ .

### 8.3 Правило Гунда

Термы основной конфигурации (8.2) располагаются в соответствии с правилом Гунда: ниже лежат термы с максимальным  $S$ , а при одинаковых  $S$  ниже лежат термы с максимальным  $L$ . Условие (7.18), очевидно, удовлетворяет этому правилу.

## 9 Правила отбора

Оптические переходы, сопровождающиеся испусканием кванта, подчиняются определенным правилам отбора. По существу эти правила, отражают законы сохранения моментов и четности. Для случая одного электрона правила отбора были рассмотрены в разделе 5.3. Мы строим многоэлектронный атом на базисе приближения центрального поля, т.е. исходим из одноэлектронных волновых функций. При этом электромагнитное поле взаимодействует с одним оптическим электроном. В результате квантовые числа атомного остатка  $\gamma_c S_c L_c$  не меняются. Изменяются лишь квантовые числа оптического электрона  $nl$  и полные моменты  $SL$ . Из законов сохранения момента и четности следует (как и в случае одного электрона):  $\Delta l = \pm 1$ , т.к. квант имеет момент 1 и является нечетным. Из сохранения момента следует также:  $\Delta L = 0, \pm 1$ . Спин не взаимодействует с электромагнитным полем (с точностью до релятивистских эффектов), т.е.  $\Delta S = 0$ . Таким образом, получаем следующие правила отбора:

$$\begin{aligned} \Delta\gamma_c &= 0, & \Delta S_c &= 0, & \Delta L_c &= 0 \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta L &= 0, \pm 1, & L_1 + L_2 &\geq 1, & \Delta S &= 0 \end{aligned} \tag{9.1}$$

Условие  $L_1 + L_2 \geq 1$  запрещает переход  $0 - 0$ , который, очевидно, противоречит условию сохранения полного момента системы.

## 10 Волновые функции и матричные элементы

### 10.1 Волновые функции многоэлектронного атома

Простейшей приближенной волновой функцией является функция вида (7.2):

$$\Psi_{(nlm)}^{(0)} = \prod_i |n_i l_i m_i^s m_i^l\rangle = \prod_i \psi_i(\xi_i), \quad \xi = \mathbf{r}\sigma, \tag{10.1}$$

где  $\xi_i$  – совокупность пространственных и спиновой координат  $\mathbf{r}_i \sigma_i$ . Функцию (10.1) будем называть функцией типа П (произведения). Эта функция неантисимметрична по перестановкам электронов и не является собственной функцией полных моментов  $S, L$ . Другими словами, функция типа П не удовлетворяет принципу Паули и не отражает схему сложения моментов

в атоме. Для устранения первого недостатка нужно построить антисимметричную линейную комбинацию функций  $\Pi$ . Этому требованию удовлетворяет детерминант

$$D_{(nlm)}^{(0)} = \hat{A} \prod_i |n_i l_i m_i^s m_i^l\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) \psi_1(\xi_2) \dots \psi_1(\xi_N) \\ \psi_2(\xi_1) \psi_2(\xi_2) \dots \psi_2(\xi_N) \\ \dots \\ \psi_N(\xi_1) \psi_N(\xi_2) \dots \psi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (10.2)$$

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P}} (-1)^p \hat{P} \quad (10.3)$$

Здесь  $N$  - число электронов в атоме,  $\hat{P}$  - оператор перестановки,  $p$  - четность перестановки. Оператор  $\hat{A}$  называют оператором антисимметризации. Функцию (10.2) будем называть функцией типа  $D$ .

Для построения собственных функций полных (и промежуточных) моментов  $S, L$  нужно взять линейную комбинацию по  $(m)$  функций типа  $D$  (или  $\Pi$ )

$$|\gamma SL\rangle = \sum_{(m)} C_{(m)} D_{(nlm)} , \quad (10.4)$$

причем коэффициенты  $C_{(m)}$  представляют собой произведения коэффициентов Клебша-Гордона (или  $3j$ -символов), соответствующие схеме последовательного сложения моментов:

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 &= \mathbf{L}_2 , \quad \mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3 = \mathbf{L}_3 , \quad \dots \mathbf{l}_{N-1} + \mathbf{l}_N = \mathbf{L} , \\ \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 &= \mathbf{S}_2 , \quad \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 = \mathbf{S}_3 , \quad \dots \mathbf{s}_{N-1} + \mathbf{s}_N = \mathbf{S} . \end{aligned}$$

Случай линейной комбинации функций типа  $\Pi$  для двух электронов дается формулой (7.10). Функции типа  $\Pi, D, |\gamma SL\rangle$  можно теперь использовать для вычисления матричных элементов операторов. С переходом к более сложной функции результаты естественно становятся более точными, но структура формул усложняется.

## 10.2 Аддитивные и бинарные операторы

Операторы, с которыми приходится иметь дело в атомной физике, бывают двух типов – аддитивные и бинарные. Из тождественности электронов следует, что все операторы должны быть симметричны по координатам  $\xi_i$ .

Аддитивный оператор имеет вид:

$$F = \sum_i f_i \quad (10.5)$$

где  $f_i$  - оператор, действующий только на  $i$ -й электрон, точнее на координаты  $\xi_i$  полной волновой функции  $\Psi$ . Из условия симметрии полного оператора  $F$  следует, что все  $f_i$  функционально одинаковы. Примеры аддитивных операторов – дипольный момент  $\mathbf{d} = \Sigma e \mathbf{r}_i$ , кинетическая энергия  $T = \Sigma p_i^2$  и т.п.

Бинарный оператор имеет вид:

$$Q = \sum_{i>j} q_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} q_{ij} , \quad q_{ji} = q_{ij} , \quad (10.6)$$

где  $q_{ij}$  действует только на координаты  $\xi_i$  и  $\xi_j$  и все  $q_{ij}$  функционально одинаковы. Наиболее важным представителем бинарных операторов является оператор электростатического взаимодействия электронов:

$$V = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (10.7)$$

### 10.3 Матричные элементы аддитивных и бинарных операторов

Рассмотрим теперь вычисление матричных элементов  $\langle A | F | B \rangle$  и  $\langle A | Q | B \rangle$ . Обозначим набор квантовых чисел  $n_il_im_i^sm_i^l$  через  $a_i$  для атома в состоянии  $A$  и через  $b_i$  для атома в состоянии  $B$ . При получении выражений для матричных элементов чрезвычайно важную роль играют условия ортогональности и нормировки одноэлектронных функций. В соответствии с (4.19) эти условия имеют вид

$$\langle a_i | a_j \rangle = \delta(a_i, a_j), \quad \langle b_i | b_j \rangle = \delta(b_i, b_j) \quad (10.8)$$

Теперь мы потребуем большего, а именно

$$\langle a_i | b_j \rangle = \delta(a_i, b_j) \quad (10.9)$$

В дальнейшем всюду будем предполагать, что это условие выполняется. Следует, однако, отметить, что в действительности условие (10.9) выполняется далеко не всегда. При изменении состояния атома, вообще говоря, меняется эффективное центральное поле, так что волновые функции электронов атома в состоянии  $A$  могут оказаться неортогональными функциями электронов атома в состоянии  $B$ . В большинстве случаев однако этот эффект невелик.

Начнем с простейшего случая волновых функций типа  $\Pi$  (т.е. (10.1)). С учетом (10.9) матричный элемент аддитивного оператора равен:

$$\langle A | F | B \rangle = \langle a_1 | f_1 | b_1 \rangle \delta(a_2, b_2) \delta(a_3, b_3) \dots + \delta(a_1, b_1) \langle a_2 | f_2 | b_2 \rangle \delta(a_3, b_3) \dots$$

В каждом слагаемом в правой части одна пара одноэлектронных состояний связана оператором  $f$ , а остальные должны быть попарно одинаковы. Отсюда следует, что  $\langle A | F | B \rangle$  отличен от 0, если  $A = B$  (диагональный матричный элемент), либо  $A$  отличается от  $B$  состоянием одного электрона. Таким образом:

$$\begin{aligned} \langle A | F | B \rangle &= \langle a_i | f_1 | b_i \rangle : a_i \neq b_i, a_k = b_k, k \neq i \\ \langle A | F | A \rangle &= \sum_i \langle a_i | f_1 | a_i \rangle \end{aligned} \quad (10.10)$$

Выбор индекса  $y$  не играет роли, т.к. соответствует обозначению переменной интегрирования. С помощью аналогичного рассуждения можно показать, что для бинарного оператора

$$\begin{aligned} \langle A | Q | B \rangle &= \langle a_i a_j | q_{12} | b_i b_j \rangle : a_i \neq b_i, a_j \neq b_j, a_k = b_k, k \neq i, j \\ \langle A | Q | B \rangle &= \sum_j \langle a_i a_j | q_{12} | b_i b_j \rangle : a_i \neq b_i, a_k = b_k, k \neq i \\ \langle A | F | A \rangle &= \sum_i \langle a_i | f_i | a_i \rangle \end{aligned} \quad (10.11)$$

Перейдем к антисимметричным функциям типа  $D$ . Рассуждение, аналогичное использованному выше, хотя и более громоздкое, показывает, что для аддитивного оператора сохраняется результат (10.10). В случае бинарного оператора матричный элемент по-прежнему отличен от 0, если состояния  $A$  и  $B$  отличаются друг от друга состояниями не более, чем двух

электронов. Однако в выражениях для матричных элементов появляются дополнительные члены: в каждом выражении (10.11) следует заменить:

$$\langle a_i a_j | q_{12} | b_i b_j \rangle \implies \langle a_i a_j | q_{12} | b_i b_j \rangle - \langle a_i a_j | q_{12} | b_j b_i \rangle \quad (10.12)$$

Напомним, что по определению:

$$\langle a_i a_j | q_{12} | b_i b_j \rangle = \iint d\xi_1 d\xi_2 q_{12} \psi_{a_i}^*(\xi_1) \psi_{b_i}(\xi_1) \psi_{a_j}^*(\xi_2) \psi_{b_j}(\xi_2) \quad (10.13)$$

Два члена в правой части (10.12) называются соответственно прямым и обменным. Последнее название связано с перестановкой электронов в одной из обкладок матричного элемента. Отметим, однако, что названия "прямой" и "обменный" становятся однозначными лишь для диагонального элемента:

$$\langle a_i a_j | q_{12} | a_i a_j \rangle - \langle a_i a_j | q_{12} | a_j a_i \rangle$$

При  $a_i a_j \neq b_i b_j$  можно с равным успехом 2-й член в (10.12) назвать прямым, а 1-й - обменным.

Таким образом, учет принципа Паули (т.е. использование антисимметрических функций типа  $D$ ) приводит к появлению обменных членов в матричных элементах бинарных операторов, в т.ч. в матричных элементах электростатического взаимодействия электронов.

Аналогичным способом можно было бы вычислить матричный элемент и для общего случая функций  $|\gamma SL\rangle$  (10.4). При этом результат оказывается весьма громоздким, т.к. содержит большое число слагаемых. Ситуация существенно упрощается, если заметить, что в функции (10.4) суммирование по  $(m)$  не затрагивает радиальные функции  $\frac{1}{r} P_{nl}(r)$ . Поэтому радиальную часть волновой функции можно выделить в виде множителя:

$$|\gamma SL\rangle = \hat{A} \Pi_i \frac{1}{r_i} P_{n_i l_i}(r) \sum_{(m)} C_{(m)} Y_{l_i m_i^l} \eta_{m_i^s} \quad (10.14)$$

Теперь для радиальной части матричного элемента можно получить формулы типа (10.10) - (10.12). Например, для недиагонального матричного элемента с изменением соответственно одного или двух одноэлектронных состояний получаем:

$$\begin{aligned} \langle A | F | B \rangle &= K_1 \rho(a_i, b_i) \\ \langle A | Q | B \rangle &= K_d R(a_i a_j, b_i b_j) - K_e R(a_i a_j, b_j b_i) \end{aligned} \quad (10.15)$$

где  $\rho$  и  $R$  – радиальные части матричных элементов:

$$\begin{aligned} \rho(a, b) &= \int P_a(r) f(r) P_b(r) dr \\ R(a' a'', b' b'') &= \iint P_{a'}(r_1) P_{a''}(r_2) q(r_1, r_2) P_{b'}(r_1) P_{b''}(r_2) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (10.16)$$

Здесь  $f(r)$  и  $q(r_1 r_2)$  – радиальные части операторов  $f$  и  $q$ . В формулах (10.15) и (10.16)  $a$  и  $b$  обозначают не четверки квантовых чисел  $nlm^s m^l$ , а пары  $nl$ . Два члена в правой части второй формулы (10.15) соответствуют прямому и обменному членам.

Коэффициенты  $K_1$ ,  $K_d$ ,  $K_e$  – угловые части матричных элементов. В отличие от радиальных частей  $\rho$  и  $R$  эти коэффициенты включают суммы по  $(m)$  и зависят от всех квантовых чисел атома. Обобщение формул (10.15) на случай  $a_j = b_j$  и на диагональный матричный элемент  $B - A$  аналогично формулам (10.10), (10.11).

Таким образом, согласно формулам (10.15) вычисление матричных элементов в общем случае разбивается на два существенно различных этапа – вычисление радиальной и угловой частей.

1) Радиальные волновые функции зависят не только от квантовых чисел  $n, l$ , но и от центрального поля  $U(r)$ , т.е. они существенно различны для каждого конкретного атома и иона. Как правило, функции  $P(r)$  известны лишь в численной форме. Поэтому вычисление радиальной части матричного элемента требует численного интегрирования. С другой стороны, общее выражение для радиальной части весьма просто – все сводится к однократному или двукратному интегралу ( $\rho, R$ ).

2) Выражения для угловых частей  $K_1, K_d, K_e$ , вообще говоря, гораздо сложнее, т.к. включают большое число слагаемых сложной формы. В то же время все входящие величины – коэффициенты Клебша-Гордона и угловые волновые функции (орбитальная часть  $Y_{lm^l}$  и спиновая часть  $\eta_{m^s}$ ) – известны в аналитической форме. Они полностью определяются квантовыми числами угловых моментов и не зависят от других свойств конкретного атома. Поэтому вычисления можно проводить в аналитической форме. Для этого используется специальный аппарат неприводимых тензорных операторов, а результаты выражаются через специальные функции:  $3j$ -символы,  $6j$ -символы и т.д. Подробнее см. Appendix и книгу Собельмана [1].

Резюмируя, можно сказать, что вычисление угловой части матричного элемента выполняется аналитически по определенным рецептам и не зависит от свойств конкретного атома. При этом угловая часть определяется чисто кинематическими характеристиками атома (не зависит от взаимодействий). Поэтому основная проблема – расчет радиальной части матричного элемента, которая отражает динамику движения электронов в атоме. В свою очередь расчет радиальной части сводится в основном к нахождению радиальных функций. Эту задачу мы рассмотрим ниже.

## 10.4 Примеры

Здесь мы рассмотрим два примера расчета матричных элементов: дипольного момента и энергии.

1) Матричный элемент дипольного момента  $\langle A | \mathbf{d} | A' \rangle = \langle A | \sum_i \mathbf{r}_i | A' \rangle$  отличен от 0 лишь при  $A' \neq A$ , причем  $A$  и  $A'$  имеют противоположные четности. Пусть  $A = \dots (S_c L_c) n l S L$ ,  $A' = \dots (S_c L_c) n' l' S' L'$ , где  $\dots (S_c L_c)$  – состояние атомного остатка. В соответствии с разд. 10.3  $A$  и  $A'$  отличаются лишь состояниями одного ("оптического") электрона.

Прежде всего необходимо разделить радиальную и угловую части оператора. Для этого удобно использовать сферические компоненты вектора  $\mathbf{a}$ , которые будем обозначать  $a_\mu$ , ( $\mu = \pm 1, 0$ ). Можно показать, что для радиуса-вектора  $\mathbf{r}$

$$r_\mu = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1\mu}(\theta\varphi) \quad (10.17)$$

Соотношение типа (10.17) имеет место и для любого другого вектора. Пропорциональность  $a_\mu$  сферической функции  $Y_{1\mu}(\theta\varphi)$  является основным преимуществом сферических компонент.

Для этих компонент имеем:

$$\begin{aligned} \langle A | \mathbf{d} | A' \rangle &= \langle A | \sum_i r_{i\mu} | A' \rangle = K_1 \rho \\ \rho(nl, n'l') &= \int_0^\infty P_{nl}(r) r P_{n'l'}(r) dr, \quad K_1 = \left\langle A \left| \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1\mu} \right| A' \right\rangle \end{aligned}$$

При расчете  $K_1$  необходимо учитывать, что оператор  $Y_{1\mu}$  не действует на спиновые переменные и на переменные атомного остатка. Используя формулы из [1], получим:

$$K_1 = (-1)^{L_c - l - 1 + M} \begin{pmatrix} L & 1 & L' \\ -M & \mu & M \end{pmatrix} \cdot [l_{\max}(2l+1)(2L'+1)]^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} L & l & L_c \\ l' & L' & 1 \end{array} \right\} \delta(S, S') \quad (10.18)$$

где  $l_{\max} = \max(l, l')$

2) Энергия атома равна диагональному матричному элементу гамильтониана:

$$\begin{aligned} E &= \langle A | H | A \rangle = \langle A | H_0 + V | A \rangle \\ H_0 &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_i \frac{Z_n e^2}{r_i}, \quad V = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (10.19)$$

Согласно разд.4.2

$$p^2 \psi = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) + \frac{l(l+1)}{r^2} \psi \right]$$

Как видно, угловые функции  $Y_{lm}(\theta\varphi)$  являются собственными функциями оператора  $H_0$ . При этом фактор  $K_1$  в (10.15) равен 1 и, следовательно:

$$\langle A | H_0 | A \rangle = \sum_i \int_0^\infty P_{n_il_i}(r) \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{Z_n e^2}{r} \right] P_{n_il_i}(r) dr \quad (10.20)$$

Для вычисления матричного элемента от  $V$  разложим  $\frac{1}{r_{12}}$  по сферическим функциям:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_\kappa \frac{r_-^\kappa}{r_+^{\kappa+1}} \sum_\mu \frac{4\pi}{2\kappa+1} Y_{\kappa\mu}(\theta_1\varphi_1) Y_{\kappa\mu}^*(\theta_2\varphi_2), \quad (10.21)$$

где  $\mu = 0, \pm 1, \dots, \pm \kappa$ ,  $r_-$  и  $r_+$  - соответственно  $\min$  и  $\max$  из  $r_1$  и  $r_2$ .  $\sum_\mu Y_{\kappa\mu}(\theta_1\varphi_1) Y_{\kappa\mu}^*(\theta_2\varphi_2)$  - это скалярное произведение сферических тензоров  $Y_{\kappa\mu}$  ранга  $\kappa$ .

Обобщая (10.15) на диагональный матричный элемент, получим

$$\langle A | Q | A \rangle = \sum_{i>j} \sum_\kappa [K_d(ij) R(a_i a_j, a_i a_j) - K_e(ij) R(a_i a_j, a_j a_i)] \quad (10.22)$$

где  $a = nl$  и  $R(aa', aa')$  и  $R(aa', a'a)$  – прямой и обменный радиальные интегралы:

$$\begin{aligned} R(aa', aa') &= \iint_0^\infty P_a^2(r_1) P_{a'}^2(r_2) \frac{r_-^\kappa}{r_+^{\kappa+1}} dr_1 dr_2 \\ R(aa', a'a) &= \iint_0^\infty P_a(r_1) P_{a'}(r_1) P_{a'}(r_2) P_a(r_2) \frac{r_-^\kappa}{r_+^{\kappa+1}} dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (10.23)$$

Мы не будем здесь приводить выражения для коэффициентов  $K_d$  и  $K_e$  через  $3j$ - и  $6j$ -символы [1]. В общем случае они довольно громоздки.

## 11 Вычисление радиальных волновых функций

Радиальная функция  $P_{nl}(r)$  определяется радиальным уравнением (4.10) с центральным полем  $U(r)$ . Существует ряд методов, отличающихся различными приближениями для поля  $U(r)$  и другими деталями. Ниже используются атомные единицы с единицей Ry для энергии.

## 11.1 Метод самосогласованного поля

Рассмотрим  $N$ -электронный атом. Радиальное уравнение для  $i$ -го электрона имеет вид (4.10):

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - 2U_i(r) + \varepsilon_i \right] P_i(r) = 0 \quad (11.1)$$

В качестве  $U_i(r)$  можно принять среднее поле, создаваемое остальными  $N - 1$  электронами со сферическим распределением плотности заряда  $P_i^2(r)$ :

$$\begin{aligned} U_i(r) &= -\frac{Z_n}{r} + \sum_{j \neq i} \left[ \frac{1}{r} \int_0^r P_i^2(r_1) dr_1 + \int_r^\infty \frac{1}{r_1} P_i^2(r_1) dr_1 \right] \\ &= -\frac{Z_n}{r} + \sum_{j \neq i} \int_0^{r_>} \frac{1}{r_>} P_i^2(r_1) dr_1, \quad r_> = \max(r, r_1) \end{aligned} \quad (11.2)$$

Выражение в квадратных скобках соответствует теореме Гаусса-Остроградского: потенциал в точке  $r$  равен потенциалу заряда, находящегося внутри сферы радиуса  $r$ , сосредоточенного в центре сферы, плюс потенциал в центре сферы от заряда, находящегося вне сферы. Как видно из (11.2),  $U_i(r)$  удовлетворяет условиям (4.4).

Уравнения (11.1),(11.2) с  $i = 1\dots N$  образуют систему связанных уравнений. Они называются уравнениями самосогласованного поля (CCP, SCF), т.к. поля и решения уравнений согласованы друг с другом. Уравнения CCP были получены в 1928г. английским физиком Хартри (D. Hartree) и называются уравнениями Хартри. Уравнения Хартри получены из наглядных соображений и определение потенциала  $U_i(r)$  содержит заметный произвол. Более строгое решение задачи было получено ленинградским физиком Фоком в 1930г. на основе вариационного принципа:

$$\delta \langle \Psi | H - E | \Psi \rangle = 0 \quad (11.3)$$

при дополнительном условии  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ . Если  $\Psi$  - произвольная непрерывная функция  $\mathbf{r}_1\dots \mathbf{r}_N$  из 11.3 следует уравнение Шредингера для  $\Psi$ . Если же  $\Psi$  – приближенная функция (с разделенными переменными) типа П (10.1), то уравнения Эйлера этой вариационной задачи дают уравнения Хартри (11.1). В случае функций более общего типа (10.4) получаем систему уравнений:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - 2U_i(r) + \varepsilon_i \right] P_i(r) = \sum_j W_{ij}(r) P_j(r) \quad (11.4)$$

Здесь  $U_i(r)$  отличаются от потенциала (11.2) дополнительными членами, соответствующими мультипольным взаимодействиям:

$$U_i(r) = \sum_\kappa U_i^\kappa(r), \quad U_i^\kappa(r) = \sum_{j \neq i} C_{ij}^\kappa \int_0^\infty P_i^2(r_1) \frac{r_<^\kappa}{r_>^{\kappa+1}} dr_1. \quad (11.5)$$

Правая часть в (11.4) представляет собой обменное взаимодействие и

$$W_{ij}(r) = \sum_{\kappa'} \sum_{j \neq i} \widetilde{C}_{ij}^{\kappa'} \int_0^\infty P_i(r_1) P_j(r_1) \frac{r_<^{\kappa'}}{r_>^{\kappa'+1}} dr_1. \quad (11.6)$$

Т.е.  $W_{ij}(r)$  включает искомую функцию  $P_i(r)$  под знаком интеграла.

Уравнения ССП представляют собой систему нелинейных уравнений. Их решение осуществляется численно методом последовательных приближений. За исходное приближение принимают простые функции  $P_i(r)$  (например, водородоподобные); вычисляются  $U_i(r)$ ,  $W_{ij}(r)$  и затем находится следующее приближение для  $P_i(r)$  путем решения уравнений (11.1 или 11.4). Далее процесс повторяется до обеспечения сходимости. Одновременно определяются собственные значения энергетических параметров  $\varepsilon_i$ .

## 11.2 Полуэмпирический метод

Решение системы уравнений ССП представляет довольно сложную задачу даже при использовании компьютеров. Поэтому часто используется более простое приближение, в котором рассматривается лишь одно уравнение типа (11.1) для оптического электрона с каким-либо известным полем  $U_i(r)$ . Для расчета  $U_i(r)$  используют, например, водородоподобные функции, статистический метод Томаса-Ферми и т.д. Само по себе такое приближение довольно грубо. Существенное уточнение результатов можно получить, если подставить в уравнение экспериментальное значение энергии  $\varepsilon_{ex}$ :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - 2U(r) + \varepsilon \right] P(r) = 0, \quad \varepsilon = \varepsilon_{ex}, \quad (11.7)$$

где  $\varepsilon_{ex}$  - энергия уровня, отсчитываемая от границы ионизации. В большинстве случаев эти энергии известны, и задача состоит в расчете волновых функций и матричных элементов.

Такой метод называется полуэмпирическим. При этом особенно существенно уточняется поведение  $P(r)$  при больших  $r$ , т.к. значение  $\varepsilon$  определяет асимптотику  $P(r)$ . Разумеется  $\varepsilon_{ex}$  не является собственным значением уравнения с приближенным  $U(r)$ . Поэтому при  $r \rightarrow 0$  решение расходится и его необходимо оборвать при некотором достаточно малом значении  $r$ .

Часто используется еще более простой вариант полуэмпирического метода, в котором  $U(r)$  полагается равным асимптотическому Кулонову полю:

$$U(r) = -\frac{z}{r}, \quad z = Z_n - N + 1 \quad (11.8)$$

Это приближение называется Кулоновским. Его существенным достоинством является возможность аналитического решения уравнения (11.7).

Полуэмпирический метод (в т.ч. Кулоновское приближение) особенно эффективен для расчета матричных элементов, в которых основной вклад вносит область больших  $r$ . Важным примером является матричный элемент дипольного момента  $\langle A | \mathbf{r} | A' \rangle$ , который определяет вероятность оптического перехода. Вообще, следует отметить, что полуэмпирический метод в ряде случаев может давать лучшие результаты, чем метод Хартри-Фока. Действительно, метод Хартри-Фока обеспечивает наилучшие радиальные функции для расчета энергии. Но те же функции могут быть не оптимальными для вычисления матричных элементов других операторов, в частности, для недиагональных матричных элементов. Особенно это относится к случаю переходов между возбужденными состояниями.

## 12 Релятивистские эффекты

До сих пор мы ограничивались нерелятивистским приближением. Задача настоящего раздела – рассмотрение релятивистских поправок. Можно выделить два основных типа релятивистских

эффектов: кинематические поправки и магнитные взаимодействия. Наиболее важным из них является взаимодействие спинового магнитного момента движущегося электрона с электрическим полем (спин-орбитальное взаимодействие). Это взаимодействие приводит к расщеплению энергетических уровней на ряд компонент, т.е. к качественному изменению спектра. Указанное расщепление называется тонкой структурой уровней (термов).

Кинематические поправки связаны в основном с зависимостью массы электрона от скорости. Эти поправки приводят лишь к сравнительно небольшому сдвигу энергетических уровней без качественного изменения спектра (без дополнительной структуры). Поэтому эти поправки следует учитывать лишь в таких расчетах, которые претендуют на высокую точность. Принципиальное значение эти поправки имеют для спектра атома водорода и водородоподобных ионов, т.к. в этом случае возможен точный аналитический расчет уровней и экспериментальная проверка основных принципов теории.

При расчете релятивистских поправок важную роль играет безразмерная постоянная тонкой структуры

$$\frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.036}$$

Ниже она всюду обозначается 1/137. Порядок величины релятивистских поправок

$$\sim \left(\frac{v}{c}\right)^2 \sim \left(\frac{v_0 z}{c}\right)^2 \sim \left(\frac{z}{137}\right)^2$$

В большинстве случаев релятивистское изменение энергии невелико, но для тяжелых атомов оно может быть весьма значительным. Тем не менее ниже всюду используется теория возмущений. Точный расчет релятивистских эффектов для электрона в центральном поле осуществляется в теории Дирака, но здесь мы ее рассматривать не будем. Начнем с рассмотрения релятивистских эффектов для одного электрона в центральном поле.

## 12.1 Кинематические поправки

Релятивистский гамильтониан электрона в центральном поле  $U(r)$  равен

$$H_{rel} = (p^2 c^2 + m^2 c^2)^{1/2} + U(r) \quad (12.1)$$

При вычислении возмущения за счет отличия  $H_{rel}$  от нерелятивистского гамильтониана  $H_0$  необходимо дополнительно вычесть энергию покоя:

$$H' = H_{rel} - H_0 - mc^2 = (p^2 c^2 + m^2 c^2)^{1/2} - \frac{p^2}{2m} - mc^2 \approx -\frac{p^4}{8m^3 c^2} \quad (12.2)$$

Соответствующая поправка к энергии с учетом равенства  $H_0\psi = \varepsilon\psi$  имеет вид

$$\Delta\varepsilon'_k = -\frac{1}{8m^3 c^2} \langle p^4 \rangle = -\frac{1}{2mc^2} \langle |\varepsilon - U(r)|^2 \rangle$$

В атомной системе единиц с ед. Ry имеем:

$$\Delta\varepsilon'_k = -\frac{1}{4 \cdot 137^2} \langle |\varepsilon - 2U(r)|^2 \rangle \quad (12.3)$$

Вблизи ядра этот вывод не годится, т.к.  $U(r) \sim 1/r$  уже не является малым. Более точный расчет показывает, что при этом к  $H'$  добавляется дополнительный член  $\sim \nabla^2 U(r) = -4\pi\rho(r)$ ,

где  $\rho(r)$  - плотность заряда, создающего поле  $U(r)$ . Этот дополнительный член называется контактным, т.к. он отличен от нуля лишь в точках, где  $\rho(r) \neq 0$ . Полный кинематический сдвиг уровня равен:

$$\Delta\varepsilon_k = \Delta\varepsilon'_k + \Delta\varepsilon_c, \quad \Delta\varepsilon_c = -\frac{1}{4 \cdot 137^2} \left\langle |\nabla^2 U(r)|^2 \right\rangle \quad (12.4)$$

В случае Кулонова поля  $U(r) = -z/r$  поправка за счет контактного члена равна

$$\Delta\varepsilon_c = -\frac{1}{4 \cdot 137^2} \left| \frac{1}{r} P(r) \right|_{r=0}^2 \delta(l, 0)$$

т.е. он отличен от 0 только для  $s$ -состояний.

Кинематическая поправка  $\Delta\varepsilon_k$  для водорода и водородоподобного иона  $[H]$  может быть рассчитана аналитически:

$$\Delta\varepsilon_k = -\frac{1}{137^2} \frac{z^4}{n^3} \left[ \frac{2}{2l+1} - \frac{3}{4n} - \delta(l, 0) \right] \quad (12.5)$$

Как видно, поправка быстро растет с ростом  $z$  и убывает с ростом  $n$ . Даже относительная величина  $\Delta\varepsilon_k/\varepsilon \sim z^2/n$ . Это связано с тем, что с ростом  $z$  и уменьшением  $n$  растет скорость на орбите и, следовательно, растут релятивистские эффекты. Отметим, что зависимость

$$\Delta\varepsilon = \sim \frac{1}{137^2} \frac{z^4}{n^3} \quad (12.6)$$

характерна и для других релятивистских поправок.

## 12.2 Спин-орбитальное взаимодействие

Спин-орбитальным взаимодействием называется магнитное взаимодействие спинового магнитного момента электрона с полем  $U(r)$  за счет движения электрона по орбите.

Всякая заряженная частица, обладающая механическим моментом  $\hbar l$ , обладает магнитным моментом

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\mu_0 \mathbf{l}, \quad \mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}. \quad (12.7)$$

Множитель  $\mu_0$  называется гиromагнитным отношением или магнетоном Бора. Знак минус связан с отрицательным зарядом электрона.

Соотношение (12.7) легко получить методами классической физики. Для электрона, движущегося по круговой орбите,

$$\mu_l = \frac{1}{c} IS = \frac{ev}{2\pi r c} \pi r^2 = \frac{e}{2mc} pr = \frac{e\hbar}{2mc} l = \mu_0 l$$

где  $I$  - "сила тока",  $p$  - импульс электрона.

Аналогичным образом со спином электрона связан магнитный момент  $\boldsymbol{\mu}_s$ , но гиromагнитное отношение для неклассического момента  $\mathbf{s}$ , как показал эксперимент Эйнштейна - де Хааза, оказывается вдвое большим:

$$\boldsymbol{\mu}_s = -2\mu_0 \mathbf{s} \quad (12.8)$$

Если частица, обладающая магнитным моментом, движется в электрическом поле, на нее действует дополнительная сила. Проще всего это взаимодействие оценить в системе координат,

связанной с электроном. При переходе к этой системе возникает дополнительное магнитное поле

$$\vec{\mathcal{H}} = \frac{1}{c} [\mathbf{v} \vec{\mathcal{E}}] = -\frac{1}{ce} [\mathbf{v} \nabla U] = -\frac{1}{ce} [\mathbf{v} \mathbf{r}] \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} = \frac{\hbar}{mce} \mathbf{l} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr}$$

Здесь  $\vec{\mathcal{E}} = -\frac{1}{e} \nabla U$  - напряженность электрического поля (напомним, что  $U$  - энергия, а не потенциал). Спин-орбитальное взаимодействие равно энергии взаимодействия  $\mu_s$  с полем  $\vec{\mathcal{H}}$ . При этом следует, однако, добавить дополнительный множитель  $\frac{1}{2}$  (т.наз. поправка Томаса), обусловленный тем, что система координат, связанная с электроном, не является инерциальной. Таким образом, гамильтониан спин - орбитального взаимодействия равен:

$$H_{sl} = -(\mu_s \vec{\mathcal{H}}) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} (\mathbf{s}\mathbf{l}) \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \quad (12.9)$$

Для расчета изменения энергии  $\Delta\varepsilon$  используем теорию возмущений. Чтобы избежать решения сложного векторного уравнения для вырожденных состояний  $|slm^s m^l\rangle$ , мы перейдем к другому представлению, в котором матрица возмущения  $H_{sl}$  диагональна. Благодаря возмущению орбитальный и спиновый моменты электрона не сохраняются - они связаны магнитным взаимодействием ( $H_{sl}$  зависит от угла между  $\mathbf{s}$  и  $\mathbf{l}$ ). Сохраняющейся величиной является полный момент

$$\mathbf{j} = \mathbf{s} + \mathbf{l} \quad (12.10)$$

т.к. внутреннее взаимодействие  $H_{sl}$ , не может изменить его. Таким образом, в базисе  $|sljm\rangle$  ( $m$ -проекция  $\mathbf{j}$  на ось  $z$ ) матрица  $H_{sl}$  диагональна по вырожденным состояниям  $jm$ :

$$\langle sljm | H_{sl} | slj'm' \rangle \sim \delta(j, j') \delta(m, m')$$

В этом случае можно использовать простой вариант теории возмущений, в котором изменение энергии  $\Delta\varepsilon$  равно среднему от возмущения:

$$\Delta\varepsilon(j) = \langle sljm | H_{sl} | sljm \rangle = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} a_{nl} \langle (\mathbf{s}\mathbf{l}) \rangle \quad (12.11)$$

где

$$a_{nl} = \int_0^\infty P_{nl}(r) \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} P_{nl}(r) dr \quad (12.12)$$

Величина  $\Delta\varepsilon$  не зависит от  $m$ , которое характеризует только ориентацию атома в пространстве.

Волновую функцию  $|nsljm\rangle$  можно вычислить, используя коэффициент Клебша-Гордона:

$$|nsljm\rangle = \sum_{m^s m^l} P_{nl}(r) \frac{1}{r} (sljm | slm^s m^l ) |sm^s\rangle |lm^l\rangle \quad (12.13)$$

Однако оценить  $\langle (\mathbf{s}\mathbf{l}) \rangle$  можно более простым путем, не прибегая к этому разложению. Возведем в квадрат операторное равенство (12.10) и возьмем среднее значение от обеих частей равенства:

$$\langle \mathbf{j}^2 \rangle = j(j+1) = l(l+1) + s(s+1) + 2 \langle (\mathbf{s}\mathbf{l}) \rangle \quad (12.14)$$

где мы использовали соотношение (4.7). Определяя отсюда  $\langle (\mathbf{s}\mathbf{l}) \rangle$  и используя атомные единицы с ед. Ру для энергии, получим:

$$\Delta\varepsilon(j) = \frac{1}{2 \cdot 137^2} a_{nl} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (12.15)$$

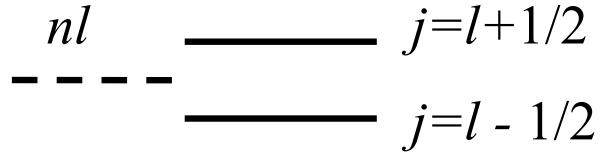


Рис. 12.1: Спин-орбитальное расщепление.

Зависимость  $\Delta\varepsilon(j)$  означает, что уровень  $nl$  расщепляется за счет спин-орбитального взаимодействия на две компоненты, соответствующих двум значениям  $j = l \pm \frac{1}{2}$  (рис.12.1). Это расщепление называется тонкой структурой. Поскольку  $U(r) = -\zeta(r)/r$ , где  $\zeta(r)$  - монотонно убывающая функция,  $dU/dr > 0$ . Поэтому  $a_{nl} > 0$  и, следовательно, компонента с  $j = l + \frac{1}{2}$  лежит выше исходного уровня  $nl$ , а компонента с  $j = l - \frac{1}{2}$  - ниже. Уровень  $s$  ( $l = 0$ ) естественно не расщепляется.

В спектральных обозначениях значение  $j$  пишется в виде индекса справа внизу: например,  $1s_{1/2}, 2p_{1/2}, 1s_{1/2}, 2p_{1/2}$  и т.д. Для Кулона поля  $U(r) = -z/r$

$$a_{nl} = \int_0^\infty P_{nl}(r) \frac{z}{r^3} P_{nl}(r) dr \sim \frac{z^4}{n^3} \quad (12.16)$$

Как видно,  $\Delta\varepsilon \sim \frac{z^4}{n^3}$  аналогично тому, как это было для  $\Delta\varepsilon_k$  (см. (12.5),(12.6)).

В общем случае  $\Delta\varepsilon \sim \frac{Z_{ef}^4}{n^3}$ , где  $Z_{ef}$  - эффективный заряд. Быстрый рост  $H_{sl}$  при  $r \rightarrow 0$  приводит к тому, что  $Z_{ef} > z$ . Для оценок можно полагать  $Z_{ef}^2 = z \cdot Z_N$ .

Отметим, в заключение, следующее обстоятельство. Если  $\Delta\varepsilon \sim z^4$ , то соответствующее изменение длины волны перехода с  $\Delta n > 0$   $\Delta\lambda \sim \Delta\varepsilon/\varepsilon^2$  не зависит от  $z$ . В случае  $\Delta\varepsilon \sim Z_{ef}^4$   $\Delta\lambda \sim (Z_{ef}/z)^4 \approx (Z_N/z)^2$ , т.е. быстро растет для тяжелых элементов, особенно при небольших  $z$ .

### 12.3 Атом водорода

В нерелятивистском приближении для атома водорода и водородо-подобных ионов  $[H]$  имеет место случайное вырождение по  $l$ : энергия  $\varepsilon = -z^2/n^2$  зависит только от главного квантового числа  $n$ . Релятивистские поправки для  $[H]$  вычисляются точно и даются формулами (12.5), (12.15) и (12.16). Складывая кинематический и спин-орбитальный сдвиги, получим полную релятивистскую поправку к энергии:

$$\Delta\varepsilon(j) = \Delta\varepsilon_k + \Delta\varepsilon_{sl}(j) = \frac{z^4}{137^2 n^3} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \quad (12.17)$$

В частности, для резонансной линии  $L_\alpha (1s - 2p)$  расщепление равно

$$\delta\varepsilon = \Delta\varepsilon(2p_{3/2}) - \Delta\varepsilon(2p_{1/2}) = 0.365z^4 \text{ cm}^{-1}, \quad \delta\lambda = 0.0054 \text{ \AA} \quad (12.18)$$

Отметим для сравнения, что сдвиг основного уровня (без расщепления) равен  $\Delta\varepsilon(1s) = 1.46z^4 \text{ cm}^{-1}$ , что дает  $\delta\lambda = 0.021 \text{ \AA}$ .

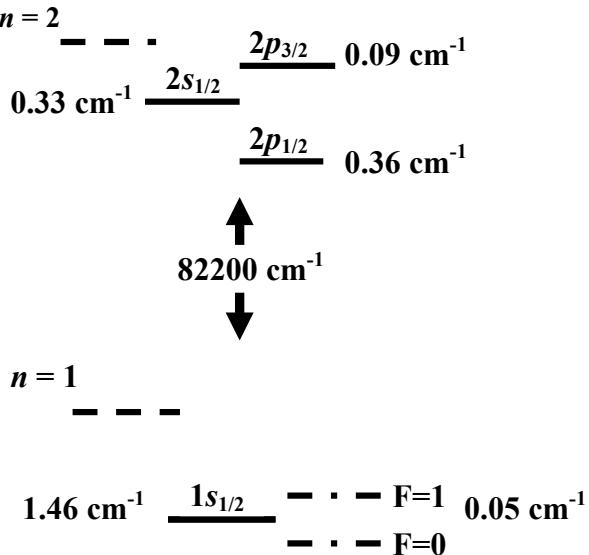


Рис. 12.2: Тонкая структура и Лэмбовский сдвиг уровня  $n = 2$  атома  $H$ .

Из Формулы (12.17) видно, что полная релятивистская поправка зависит от  $j$ , но не зависит от  $l$ . Таким образом, случайное Кулоновское вырождение частично сохраняется - уровни  $2s_{1/2}$  и  $2p_{1/2}$ ,  $3s_{1/2}$  и  $3p_{1/2}$ ,  $3p_{3/2}$  и  $d_{3/2}$  и т.д. попарно совпадают. Этот результат остается справедливым и в более высоких порядках теории возмущений и при точном решении уравнения Дирака.

Эксперименты Лэмба и Резерфорда (1947г.) показали, что уровни  $2s_{1/2}$  и  $2p_{1/2}$  атома  $H$  в действительности не совпадают. Расстояние между ними  $\sim 0.035 \text{ cm}^{-1}$ , т.е.  $\sim 0.1 \delta\varepsilon$ . Это расщепление называется лэмбовским сдвигом. Вскоре после экспериментального обнаружения лэмбовского сдвига было дано его теоритическое объяснение за счет т.наз. "радиационных поправок". По существу, именно необходимость объяснения лэмбовского сдвига послужила толчком для построения новой современной квантовой электродинамики, в т.ч. теории перенормировок.

Лэмбовский сдвиг имеет место для всех уровней и таким образом окончательно снимает Кулоновское вырождение по  $l$ . Его величина пропорциональна  $z^4$ , но полная формула весьма сложна.

Структура уровней  $n = 1$  и  $n = 2$  с учетом лэмбовского сдвига показана на (рис.12.2).

## 13 Тонкая структура в спектрах многоэлектронных атомов

В реальных многоэлектронных атомах, помимо описанных выше кинематических поправок и спин-орбитального взаимодействия ( $s_i l_i$ ), возможны другие магнитные взаимодействия:

а) спин - чужая орбита ( $s_i l_j$ ) - взаимодействие спинового магнитного момента  $i$ -го электрона с орбитальным магнитным моментом  $j$ -го электрона;

б) спин - спин ( $s_i s_j$ ) - взаимодействие спиновых магнитных моментов двух электронов;

в) орбита-орбита ( $l_i l_j$ ) - взаимодействие орбитальных магнитных моментов двух электронов.

Эти взаимодействия пропорциональны  $Z^3$ , а не  $Z^4$ , т.к. не включают полного поля  $U(r)$ . Наиболее важным остается спин-орбитальное взаимодействие. По существу лишь в случае атома Не поправки за счет взаимодействий (а) - (в) оказываются существенными. В даль-

нейшем мы ограничимся спин-орбитальным взаимодействием, причем остановимся лишь на качественных закономерностях.

Подобно случаю одного электрона в центральном поле оператор спин-орбитального взаимодействия пропорционален  $(\mathbf{S} \cdot \mathbf{L})$  - единственному скаляру, который можно построить из векторов, характеризующих спиновое и орбитальное состояния. В результате взаимодействия каждый из векторов  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{L}$  перестает сохраняться. Сохраняется вектор полного момента:

$$\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L} \quad (13.1)$$

Используя наглядные представления векторной модели, можно сказать, что вектора  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{L}$  прецессируют вокруг вектора  $\mathbf{J}$  под действием внутреннего поля. Для расчета поправки к энергии  $\Delta E$  необходимо перейти к представлению

$$|\gamma SLJM\rangle = \sum_{M_S M_L} (SLJM | SLJM_s M_L) |\gamma SLJM_s M_L\rangle \quad (13.2)$$

где  $\gamma$  - прочие квантовые числа. Аналогично (12.11) имеем

$$\Delta E(J) = \langle \gamma SLJM | H'_{sl} | \gamma SLJM \rangle = A \langle (\mathbf{S}\mathbf{L}) \rangle$$

где  $H'_{sl}$  - оператор суммарного (по электронам) спин-орбитального взаимодействия. Подобно выводу формулы (12.14) получим

$$\Delta E(J) = \frac{1}{2} A [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (13.3)$$

Здесь  $A = A(S, L)$  - выражается через радиальные интегралы типа (12.12) для всех электронов и  $b_j$  - символы. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению терма  $SL$  на компоненты, характеризуемые различными значениями  $J$ . Величина  $J$  в соответствии с (13.1) может принимать значения от  $|L - S|$  до  $L + S$ . При  $L \geq S$  число компонент равно, очевидно,  $2S+1$ . Совокупность компонент называется мультиплетом, а величина  $2S+1$  - мультиплетностью. При  $L < S$ , однако, число компонент равно  $2L+1$ , а не мультиплетности  $2S+1$ .

Каждая компонента мультиплета обозначается  $^{2S+1}L_J$ , где  $L$  - соответствующий спектроскопический символ соответственно (7.14). Например, мультиплет (терм)  $^2D$  имеет компоненты  $^2D_{3/2}$  и  $^2D_{5/2}$ .

Для оболочки, заполненной менее, чем наполовину, т.е.  $l^q q < 2l+1$ , величина  $A > 0$  в (13.3). При этом  $\Delta E$  растет с ростом  $J$ . Такой порядок компонент в мультиплете называется нормальным. Если число электронов в оболочке  $q > 2l+1$ ,  $A < 0$  и компоненты мультиплета расположены в обратном порядке. При  $q = 2l+1$  в I порядке расщепление равно нулю и  $\Delta E$  приходится вычислять в следующем порядке теории возмущений.

Расстояние между компонентами

$$\delta E = \Delta E(J) - \Delta E(J-1) = AJ \quad (13.4)$$

т.е. пропорционально  $J$ . Эта закономерность называется правилом интервалов Ланде. Правило интервалов является хорошим показателем применимости теории возмущений.

Пример нормального мультиплета  $^4D$  показан на (рис.13.1).

В разд.9 были даны правила отбора для оптических переходов между термами:  $\gamma SL - \gamma' S'L'$ . Для переходов  $\gamma SLJ - \gamma' S'L'J'$  между компонентами тонкой структуры добавляется еще одно правило для полного момента  $J$ :

$$\Delta J = \pm 1, 0, \quad J + J' \geq 1 \quad (13.5)$$

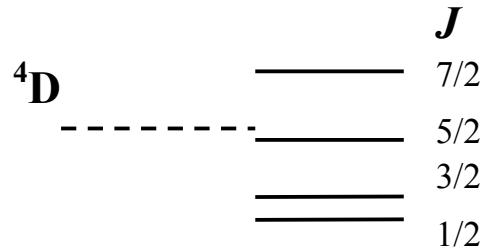


Рис. 13.1: Тонкая структура мультиплета  $^4D_J$ .

Оно аналогично правилу отбора для орбитального момента  $L$ . Благодаря магнитному взаимодействию моменты  $L$  и  $S$  сохраняются лишь в I порядке теории возмущений. Поэтому правила отбора (9.1) для  $\Delta L$  и  $\Delta S$  становятся приближенными, в то время как правила (13.5) для  $\Delta J$  выполняются точно (для дипольного излучения!).

### 13.1 Схемы связи

Во всем предыдущем изложении использовалась определенная схема сложения моментов в атоме:

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i = \mathbf{L}_p + \mathbf{l}, \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i = \mathbf{S}_p + \mathbf{s}, \quad \mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L} \quad (13.6)$$

Связывание одноэлектронных моментов  $\mathbf{l}_i$  в  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{s}_i$  в  $\mathbf{S}$  обусловлено нецентральным электростатическим взаимодействием  $V_e$ . Связывание моментов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  в  $\mathbf{J}$  обусловлено магнитным взаимодействием  $V_m$ . Схема (13.6) основана на допущении, что

$$V_m \ll V_e. \quad (13.7)$$

Такое соотношение взаимодействий и вытекающая из него схема сложения моментов (13.6) называется схемой  $SL$ -связи (в литературе чаще используется название  $LS$ -связь, мы вернемся к этому в конце раздела). Эта схема наиболее часто используется в атомной спектроскопии. Как правило, таблицы уровней и линий приводятся именно в схеме  $SL$ -связи.

Магнитное взаимодействие  $V_m \sim Z_N^2 z^2$ , в то время как  $V_e$  слабо зависит от  $Z_N$  и  $z$ . Поэтому для больших  $Z_N$  и  $z$  соотношение (13.7) может нарушаться. В противоположном предельном случае возникает схема  $jj$ -связи:

$$V_m \gg V_e, \quad \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i = \mathbf{j}_i, \quad \sum_i \mathbf{j}_i = \mathbf{J} \quad (13.8)$$

Однако такой предельный случай в атомной спектроскопии реализуется довольно редко. Более целесообразно рассматривать взаимодействия  $V_e$  и  $V_m$  отдельно для атомного остатка (core)  $V_e(c)$  и  $V_m(c)$  и для взаимодействия оптического электрона с атомным остатком -  $V_e(nc)$ ,  $V_m(nc)$ . В случае почти заполненных оболочек или сильно возбужденных состояний возможно следующее соотношение взаимодействий:

$$V_e(c) \gg V_m(c) \gg V_e(nc) \gg V_m(nc) \quad (13.9)$$

Это соотношение соответствует следующей схеме сложения моментов

$$\mathbf{S}_c + \mathbf{L}_c = \mathbf{J}_c, \quad \mathbf{J}_c + \mathbf{l} = \mathbf{K}, \quad \mathbf{K} + \mathbf{s} = \mathbf{J}, \quad (13.10)$$

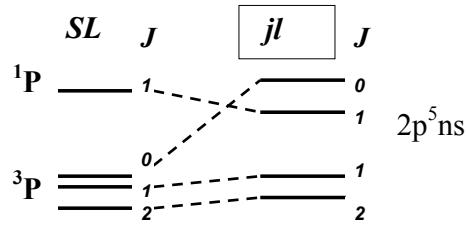


Рис. 13.2: Тонкая структура мультиплета  ${}^4D_J$ .

т.е. осуществляется схема  $SL$  связи в рамках атомного остатка с образованием полного момента  $J_c$ . Затем под влиянием взаимодействия  $V_e (nc)$   $\mathbf{J}_c$  и орбитальный момент оптического электрона  $\mathbf{l}$  связываются в "промежуточный" момент  $\mathbf{K}$  и, наконец, спин-орбитальное взаимодействие  $V_m (nc)$  приводит к образованию полного момента  $\mathbf{J}$ .

Соотношения (13.9)-(13.10) называют схемой  $jl$ -связи (или  $J_{cl}$ -связи). Возможны и другие схемы связи, на которых мы не останавливаемся.

Для каждой схемы связи характерно свое расположение уровней. Так в схеме  $SL$ -связи все уровни разбиваются на группы - мультиплеты с числом компонент  $2S + 1$  (или  $2L + 1$ ). Расстояние между компонентами  $\delta E(J) \ll \delta E(SL)$  - расстояния между группами. Для схемы  $jl$ -связи характерно наличие пар уровней (дублетов), т.к. согласно (13.7)  $J = K \pm \frac{1}{2}$ . Сопоставляя экспериментальный спектр с теоретическими схемами, можно оценить характер фактических взаимодействий в атоме.

Рассмотрим в качестве иллюстрации конфигурацию  $2p^5 ({}^2P) ns$  (рис.13.2). В случае  $SL$ -связи имеем два терма  $({}^2P) ns$   ${}^1P$  и  ${}^3P$ . Первый не расщепляется, а второй дает триплет  ${}^3P_{2,1,0}$  (с обратным порядком компонент). В схеме  $jl$ -связи имеем  $({}^2P_{1/2}) ns (K = \frac{1}{2})$  и  $({}^2P_{3/2}) ns (K = \frac{3}{2})$ . Каждый расщепляется в дублет. Из (рис.13.2) видно существенное различие структуры уровней в двух схемах. Аналогичные структуры (но с нормальным мультиплетом) имеет конфигурация  $2pns$ .

Фактически структура уровней  $2pns$  оказывается ближе к  $SL$ -связи, а структура  $2p^5 ns$  - ближе к  $jl$ -связи. Возможны, разумеется, и промежуточные случаи.

Ситуация, когда структуру уровней можно описать с помощью той или иной схемы связи, называется случаем чистой связи. Случай, когда ни одна из схем связи не оказывается адекватной, называют случаем промежуточной связи. При наличии чистой связи расчеты угловых частей матричных элементов можно осуществить аналитически, используя хорошо разработанные методы. В случае промежуточной связи это невозможно. Приходится решать секулярное уравнение теории возмущений со сложной матрицей  $\langle \alpha | V_e + V_m | \beta \rangle$ , что возможно лишь численно.

## 14 Эффекты ядра

Под эффектами ядра имеется в виду влияние массы, объема и магнитного момента ядра на оптические спектры. Эти эффекты очень малы:  $\lesssim \frac{m}{M}$ , где  $m, M$  - массы электрона и ядра. В ряде случаев их, однако, необходимо учитывать, в частности, когда надо выделить одну монохроматическую линию. Разумеется, их можно использовать для исследования характеристик ядра.

Эффекты ядра делятся на изотопический сдвиг и сверхтонкую структуру. Первые сводятся

к разнице энергий уровней разных изотопов. Структура линий возникает только при использовании смеси изотопов. Сверхтонкая структура - это дополнительное расщепление уровней благодаря взаимодействию магнитного момента ядра с магнитным полем электронной оболочки. Ниже мы veryma кратко остановимся на этих эффектах.

## 14.1 Изотопический сдвиг

В предыдущих разделах фактически предполагалось, что масса ядра бесконечна. В случае конечной массы ядро и электроны движутся вокруг общего центра инерции. Энергия атома при этом увеличивается на величину кинетической энергии ядра. В системе центра инерции ( $\mathbf{P}_n$  - импульс ядра,  $\mathbf{p}_i$  - импульсы электронов):

$$\mathbf{P}_n = - \sum_i \mathbf{p}_i, \quad \Delta E_M = \left\langle \frac{\mathbf{P}_n^2}{2M} \right\rangle = \frac{m}{M} \left[ \sum_i \left\langle \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\rangle + \sum_{i>j} \left\langle \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j}{m} \right\rangle \right]$$

Кинетическая энергия электронов в первом члене по теореме вириала равна  $-E_\infty$ , где  $E_\infty$  - энергия уровня для бесконечной массы. Таким образом,

$$\Delta E_M = -\frac{m}{M} E_\infty + \Delta E_s, \quad \Delta E_s = \frac{1}{M} \sum_{i>j} \langle \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j \rangle \quad (14.1)$$

Первый член является основным;  $\Delta E_s$  называется специфическим эффектом - он играет роль лишь для тяжелых атомов.

Дополнительное изменение энергии возникает за счет размеров ядра и называется эффектом объема  $\Delta E_V$ . Ввиду конечных размеров ядра его поле при  $r \rightarrow 0$  отлично от Кулонова:

$$\Delta E_V = \left\langle U_n + \frac{Z_n e}{r} \right\rangle \quad (14.2)$$

Этот эффект зависит от распределения нуклонов по ядерным оболочкам и потому меняется с атомным номером немонотонно.

## 14.2 Сверхтонкая структура

Нуклоны в ядре имеют орбитальный и спиновый моменты, которые складываясь образуют полный момент (или "спин") ядра  $\mathbf{I}$ . Магнитные моменты нуклонов пропорциональны ядерному магнетону, который отличается от магнетона Бора  $\mu_0$  заменой  $m$  на массу протона  $M_p$ . Поэтому магнитный момент ядра, соответствующий механическому моменту  $\mathbf{I}$ , можно записать в виде:

$$\boldsymbol{\mu}_n = \frac{m}{M_p} \mu_0 g_I \mathbf{I} \quad (14.3)$$

Фактор  $g_I$  учитывает различные гиromагнитные отношения протонов и нейтронов. Протоны в ядре имеют тенденцию образовывать пары с компенсацией их моментов. Аналогично ведут себя нейтроны. Поэтому в четно-четных ядрах (четные числа протонов и нейтронов) полный момент ядра  $I = 0$ . В остальных ядрах полный спин ядра в основном состоянии  $I$  складывается из моментов одного или двух нуклонов.

Изменение энергии за счет взаимодействия  $\boldsymbol{\mu}_n$  с магнитным полем электронной оболочки  $H(r)$  равно

$$\Delta E = -\langle \boldsymbol{\mu}_n \mathbf{H}(0) \rangle = -\frac{m}{M_p} \mu_0 g_I \frac{\mathbf{J}}{J} \langle H(0) \cdot (\mathbf{I}\mathbf{J}) \rangle$$

Вектор  $\mathbf{H} = H \frac{\mathbf{J}}{J}$ , т.е. направлен вдоль  $\mathbf{J}$  - единственного вектора, характеризующего электронную оболочку в целом.

Аналогично тому, как проводился расчет тонкой структуры, здесь необходимо перейти к представлению

$$|IJFM_F\rangle, \quad \mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J} \quad (14.4)$$

В результате получаем:

$$\Delta E(F) = \frac{m}{M_p} \mu_0 g_I \langle H(0) \rangle \frac{1}{2} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] \quad (14.5)$$

Уровень  $SLJ$  расщепляется на компоненты в соответствии со значениями полного момента атома  $F$ . Число компонент (при  $I < J$ ) равно  $2I+1$ . Это расщепление называется сверхтонкой структурой.

Особое значение имеет сверхтонкая структура основного состояния атома водорода  $1s_{1/2}$ . Поскольку спин ядра (протона)  $I = \frac{1}{2}$ , имеем 2 компоненты с  $F = 0$  и  $1$ . Расстояние между ними равно  $0.0476 \text{ cm}^{-1}$ . Длина волны перехода между компонентами сверхтонкой структуры равна 21 см, т.е. попадает в радиодиапазон. Наблюдение этого перехода оказалось чрезвычайно эффективным инструментом астрофизики, т.к. позволяет "просветить" межзвездную среду нашей Галактики и других галактик.

## 15 АТОМ ВО ВНЕШНEM ПОЛЕ

Теперь мы рассмотрим поведение атомных уровней во внешних магнитном и электрическом полях - эффекты Зеемана и Штарка. Всюду, кроме последнего параграфа этой главы, поле предполагается однородным и постоянным во времени. Однородное поле создает выделенное направление, которое естественно принять за ось  $z$ . Во внешнем поле энергия атома зависит от его ориентации относительно поля, т.е. от квантового числа  $M$  - проекции момента на ось  $z$ . При этом принципиальную роль играет различие между электрическим и магнитным полями. Вектор напряженности электрического поля  $\mathbf{E}$  - обычный (полярный) вектор, который не меняется при отражениях. Вектор напряженности магнитного поля  $\mathbf{H}$  - псевдовектор (аксиальный), т.е. он меняет знак при отражениях.

При отражении в плоскости, проходящей через атом и вектор  $\mathbf{E}$ , величина  $M$  - проекция аксиального вектора момента, меняет знак, а в остальном ничего не меняется. Поэтому изменение энергии атома в электрическом поле  $\Delta E = \Delta E(|M|)$ , т.е. не зависит от знака  $M$ . К случаю магнитного поля это не относится, т.к. вектор  $\mathbf{H}$  при отражении тоже меняет знак.

### 15.1 АТОМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ (ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА)

Энергия взаимодействия атома с магнитным полем равна

$$V = -(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}), \quad \boldsymbol{\mu} = \mu_0 g_l \sum \mathbf{l}_i + \mu_0 g_s \sum \mathbf{s}_i \quad (15.1)$$

Здесь  $\boldsymbol{\mu}$  - полный магнитный момент атома, который складывается из магнитных моментов за счет орбитального движения и спинов отдельных электронов. Множители  $g_l = -1$  и  $g_s = -2$  - гиromагнитные отношения для орбитального момента и спина. Примем направление поля  $\mathbf{H}$  за ось квантования  $z$ . Тогда

$$V = \mu_0 \mathbf{H} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \mu_0 H (J_z + S_z) \quad (15.2)$$

и, следовательно, изменение энергии:

$$\Delta E = \langle V \rangle = \mu_0 H g M \quad (15.3)$$

где фактор  $g = 1 + \langle S_z \rangle / M$ . Для вычисления  $\langle S_z \rangle$  заметим, что  $\langle \mathbf{S} \rangle = c\mathbf{J}$ , т.к. вектор  $\mathbf{J}$  - единственное выделенное направление в атоме (в отсутствие поля). Следовательно:

$$\langle \mathbf{JS} \rangle = c \langle \mathbf{J}^2 \rangle = c J (J + 1)$$

С другой стороны, из равенства  $\mathbf{J} - \mathbf{S} = \mathbf{L}$  следует:

$$\langle \mathbf{JS} \rangle = \frac{1}{2} \langle \mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2 \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]$$

Определяя отсюда  $c$ , находим  $\langle S_z \rangle = c J_z = c M$  и

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (15.4)$$

Величину  $g$  называют  $g$ -фактором или фактором Ланде. Выражение 15.4 для  $g$ -фактора получено в предположении  $SL$  - связи. Поэтому, измеряя величину  $g$  с помощью (15.3) и сравнивая результат с (15.4), можно судить о степени применимости  $SL$  - связи.

Согласно (15.3) спектральная линия перехода  $S_2 L_2 J_2 - S_1 L_1 J_1$  расщепляется на компоненты со сдвигом частоты

$$\Delta\omega = \frac{1}{\hbar} \mu_0 H (g_2 M_2 - g_1 M_1) \quad (15.5)$$

Для синглетных термов  $S = 0$  (т.е.  $L = J$ ) согласно (15.4)  $g_1 = g_2 = 1$ , т.е.

$$\Delta\omega = \frac{1}{\hbar} \mu_0 H \cdot \Delta M, \quad S = 0 \quad (15.6)$$

Правило отбора для  $M$  аналогично правилу отбора для  $J$ :  $\Delta M = 0, \pm 1$ . Поэтому в случае  $S = 0$  линия расщепляется на три компоненты независимо от значения  $J$ . Этот случай называется нормальным эффектом Зеемана.

В общем случае  $g_1 \neq g_2$  и число компонент намного больше, как нетрудно видеть из (15.5) (аномальный эффект Зеемана). В случае  $L = S = 0, J = 0$ , величина  $\Delta E = 0$  в  $I$  порядке. В более высоких порядках теории возмущений  $\Delta E \neq 0$  аналогично диамагнетизму в макротелах.

Компоненты спектральной линии (15.5) или (15.6) оказываются поляризованными, т.к. соответствуют определенному изменению ориентации атома  $M_2 \rightarrow M_1$ . Более того, излучение в отдельных компонентах анизотропно (поляризация и анизотропия связаны друг с другом). В частности, относительные интенсивности компонент зависят от угла зрения относительно направления поля. Компонента с  $\Delta M = 0$  соответствует излучению, поляризованному вдоль оси  $z$ . Поэтому при наблюдении вдоль поля эта компонента отсутствует (волна поперечна!).

Приведенные выше формулы справедливы при условии  $\Delta E \ll \Delta E_{rel}$ , где  $\Delta E_{rel}$  - релятивистская поправка к энергии (тонкая структура). При достаточно больших полях может иметь место обратное неравенство  $\Delta E \gg \Delta E_{rel}$ . Чтобы найти уровни энергии в магнитном поле в этом случае, мы должны сначала пренебречь релятивистским взаимодействием. При этом атом описывается моментами  $L$  и  $S$ , которые сохраняются независимо. Вместо (15.2)-(15.3) теперь имеем

$$V = \mu_0 H (L_z + 2S_z), \quad \Delta E = \mu_0 H (M_L + 2M_S) \quad (15.7)$$

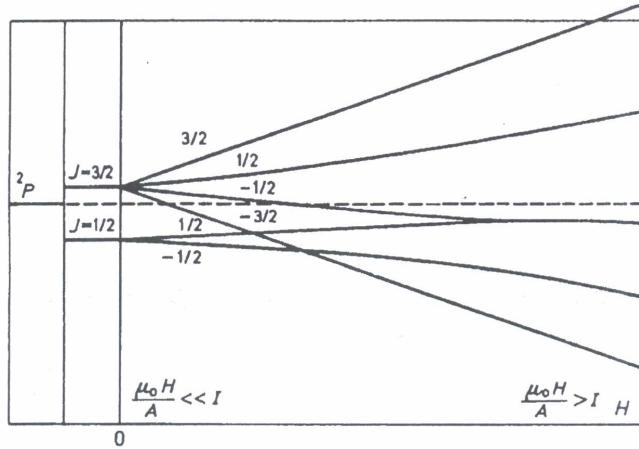


Рис. 15.1: Тонкая структура мультиплета  $^4D_J$ .

Таким образом, уровень расщепляется на компоненты, характеризуемые величиной суммы  $M_L + 2M_S$  при всевозможных значениях  $M_L$  и  $M_S$ .

В свою очередь каждая компонента имеет тонкую структуру

$$\Delta E_{rel} = AM_L M_S \quad (15.8)$$

Это выражение аналогично использованному в разд.13:  $\Delta E_{rel} = A \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \rangle$ , но в данном случае (в поле  $H$ ) сохраняются уже не  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{S}$ , а только  $M_L, M_S$ .

Таким образом, при очень слабых полях  $H$  каждая компонента мультиплета расщепляется согласно (15.5), причем  $\Delta E$  растет линейно с  $H$ . По достижении  $\Delta E \sim \Delta E_{rel}$  происходит разрыв связи  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$ , т.е. вектор  $\mathbf{J}$  перестает быть сохраняющейся величиной. При еще больших полях расщепление дается формулой (15.7) и также линейно зависит от  $H$ . Но в переходной области зависимость от  $H$ , разумеется, нелинейна (рис.15.1).

При еще больших полях аналогичным образом может разорваться связь  $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$  и  $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ . В лабораторных условиях таких полей фактически не бывает, но в астрофизических задачах они встречаются. Так, вблизи нейтронных звезд магнитное поле может достигать  $10^{12}$  гс (и даже больше). В таких условиях магнитное поле может конкурировать даже с Кулоновским полем ядра. При этом атом полностью теряет сферическую симметрию и скорее похож на веретено.

Отметим, что при больших полях может оказаться существенной также поправка второго порядка ( $\sim H^2$ ).

## 16 Атом в электрическом поле (эффект Штарка)

Энергия взаимодействия атома с электрическим полем  $\mathbf{E}$  равна (ср. (15.1)):

$$V = -\mathbf{d}\mathbf{E} = \sum_i e\mathbf{r}_i \mathbf{E} \quad (16.1)$$

где  $\mathbf{d}$  - вектор дипольного момента атома. Для электрического поля среднее значение  $\langle V \rangle = 0$ . Действительно, при инверсии координат  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  волновая функция преобразуется в виде:

$$\Psi(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi(-\mathbf{r}) = (-1)^{\sum l_i} \Psi(\mathbf{r}) \quad (16.2)$$

и, следовательно:

$$-\langle \mathbf{r} \rangle = \langle -\mathbf{r} \rangle = \int |\Psi(\mathbf{r})|^2 (-\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int |\Psi(\mathbf{r}_1)|^2 (\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \langle \mathbf{r} \rangle$$

Это означает, что  $\langle \mathbf{r} \rangle = 0$ . Разумеется этот вывод справедлив лишь для состояний с заданной четностью, т.е. с заданным набором одноэлектронных моментов  $l_i$ . Если состояние вырождено по  $l$  (например, атом  $H$ ), можно построить линейную комбинацию функций с разными  $l$ , для которой преобразование инверсии не сводится к фактору  $\pm 1$ . Этот случай будет рассмотрен в следующем параграфе.

Таким образом, как правило, поправка к энергии атома отлична от нуля лишь во втором порядке. Для состояния  $a$

$$\Delta E_a = \sum_{b \neq a} \frac{1}{E_a - E_b} |\langle a | d_z | b \rangle|^2 \mathcal{E}^2 = K_2 \mathcal{E}^2 \quad (16.3)$$

т.е.  $\Delta E \sim \mathcal{E}^2$  (квадратичный Штарк-эффект). Коэффициент  $K_2$  называется константой Штарка.

Для основного состояния все  $E_b > E_a$  и согласно (16.3)  $\Delta E_a < 0$ . Для возбужденных состояний возможен любой знак в зависимости от того, какие уровни "b" дают больший вклад в сумму. Однако практически всегда знак  $\Delta E_a$  одинаков для всех  $M$ -компонент одного уровня.

$\Delta E_a$  связана с дипольной поляризуемостью атома  $\alpha$ :

$$\Delta E_a = \int_0^{\mathcal{E}} d_{in}(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2 \quad (16.4)$$

где  $d_{in} = \alpha \mathcal{E}$  - величина индуцированного (наведенного) дипольного момента. Поляризуемость  $\alpha = 2K_2$  для состояния с моментом  $J$  можно представить в форме:

$$\alpha(JM) = \alpha^s(J) + \alpha^t(J) \xi(JM), \quad \xi(JM) = \frac{3M^2 - J(J+1)}{J(2J-1)} \quad (16.5)$$

Здесь  $\alpha^s$  - скалярная часть, независящая от  $M$ , т.е. дающая общий сдвиг уровня;  $\alpha^t \xi(JM)$  - тензорная часть (ранга 2), дающая расщепление на  $M$ -компоненты. Можно показать, что среднее  $\langle \alpha^t \xi(JM) \rangle = 0$ :

$$\xi(JM) \sim (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & J & 2 \\ M & -M & 0 \end{pmatrix}, \quad \sum_M \xi(M) = 0$$

Состояния "b" в (16.3), по которым проводится суммирование, часто называют возмущающими уровнями. Суммирование должно проводиться по таким состояниям, для которых  $\langle a | d_z | b \rangle \neq 0$ , т.е. по состояниям с четностью, противоположной четности рассматриваемого состояния "a":

$$l_b = l_a \pm 1 \quad (16.6)$$

Матричный элемент в (16.3) совпадает с матричным элементом в формуле (5.6) для вероятности оптического перехода  $a - b$ . Поэтому вклад в сумму по  $b$  дают те состояния, которые удовлетворяют правилам отбора оптических переходов  $b - a$ ; правило (16.6) является фактически одним из них.

Наличие бесконечной суммы в (16.3) делает расчет  $\Delta E_a$  трудоемким. Для оценок иногда ограничиваются одним главным членом в сумме - т.н. приближение одного возмущающего уровня. Очевидно, наибольший вклад дает ближайший к  $a$  уровень  $b_1$ , для которого  $\langle a | d_z | b_1 \rangle \neq 0$ . Для основного состояния атома  $b_1$  - резонансный уровень. Вообще, как правило,  $b_1$  - уровень с квантовым числом  $n_{b_1} = n_a$ . Как известно, расстояние между уровнями  $nl$  и  $n(l+1)$  убывает с ростом  $l$ . Поэтому для больших  $l$  расстояние до ближайшего уровня очень мало, и, следовательно, константа Штарка  $K_2$  очень велика. По аналогичной причине  $K_2$  быстро растет с ростом  $n$  и убывает с ростом  $z$ :

$$E_a - E_{b_1} \sim \frac{z}{n_*^3}, \quad \langle a | d_z | b_1 \rangle \sim \frac{n_*^2}{z} \quad (16.7)$$

Таким образом, квадратичный Штарк-эффект особенно велик для состояний с большими  $l$  и для высоких уровней. Для ионов высокой кратности Штарк-эффект существенно меньше.

## 17 Линейный эффект Штарка

### 17.1 Атом водорода

В атоме  $H$  и в водородоподобных ионах имеется "случайное" вырождение по  $l$ . При этом собственными функциями являются не только функции  $|nlm\rangle$  с заданной четностью  $(-1)^l$ , но и функции

$$\Psi_a(r) = \sum_l C_{al} |nlm\rangle, \quad (17.1)$$

для которых четность не определена. Для решения задачи об атоме  $H$  в электрическом поле надо теперь использовать теорию возмущений для вырожденных состояний: найти "правильные" волновые функции типа (17.1), которые обеспечивают диагональность матрицы возмущений  $\langle a | d_z \mathcal{E} | a' \rangle$ . Для этого надо решить секулярное уравнение

$$| -\Delta E \cdot \delta(lm, l'm') + \langle nlm | d_z \mathcal{E} | nl'm' \rangle | = 0 \quad (17.2)$$

Поскольку  $\langle nlm | d_z \mathcal{E} | nl'm' \rangle \sim \delta(m, m')$ , уравнение (17.2) распадается на независимые уравнения для каждого  $m$ . Порядок уравнения равен  $n - |m|$ , т.к. при заданных  $n$  и  $m$  возможны значения  $l = n - 1, n - 2, \dots, |m|$ .

При  $n = 2, m = 0$  получаем уравнение

$$\begin{vmatrix} -\Delta E & \langle 200 | d_z | 210 \rangle \mathcal{E} \\ \langle 210 | d_z | 200 \rangle \mathcal{E} & -\Delta E \end{vmatrix} = (\Delta E)^2 - |\langle 200 | d_z | 210 \rangle \mathcal{E}|^2 = 0$$

т.е. получаем две компоненты со сдвигом

$$\Delta E^{(1)} = \pm |\langle 200 | d_z | 210 \rangle| \mathcal{E} \quad (17.3)$$

Для  $m = \pm 1$  уравнение 1-го порядка дает  $\Delta E = 0$ . Таким образом, имеем 1 несмещенную компоненту ( $m = \pm 1$ ) и 2 симметричных смещенные ( $m = 0$ ).

Для произвольного  $n$  каждое состояние  $nm$  расщепляется на  $n - |m|$  компонент. Поскольку некоторые компоненты оказываются совпадающими (например, каждое состояние с нечетным  $n - |m|$  дает компоненту с  $\Delta E = 0$ ), общее число компонент оказывается равным  $2n - 1$ . Величина расщепления крайних компонент

$$\Delta E_{\max}^{(1)} \sim \frac{n^2}{z} \quad (17.4)$$

Описанная выше теория учитывает взаимное влияние вырожденных уровней  $nl'$  с различными  $l'$  при заданном  $n$ , приводящее к эффекту I порядка. Наряду с этим влияние уровней с  $n' \neq n$  приводит к эффекту II порядка, квадратичному по  $\mathcal{E}$ . Величину квадратичного эффекта можно оценить по формуле, аналогичной (16.3), введя дополнительное ограничение на суммирование:  $n_b \neq n_a$  и подставляя в качестве  $a$  "правильные" функции (17.1). Расчет величин  $\Delta E$  и функций (17.1) удобнее производить в т.н. параболических координатах, обеспечивающих диагональность матрицы взаимодействия без решения секулярного уравнения. Ограничимся указанием качественных закономерностей.

Величина  $\Delta E^{(2)} \sim n^6$  и отрицательна, в то время как сдвиги  $\Delta E^{(1)} \sim n^2$  и симметричны относительно исходного уровня. Поэтому квадратичный эффект как бы замедляет сдвиг уровней в сторону границы ионизации атома. При больших  $n$  сдвиг  $\Delta E$  оказывается порядка и более расстояния между соседними уровнями. Теория возмущений при этом неприменима, но решение задачи в параболических координатах по-прежнему возможно.

## 17.2 Случайное вырождение и переходный случай

Линейный штарк-эффект возможен не только в атоме H, но и во всех случаях, когда имеет место вырождение хотя бы двух уровней, у которых  $l$  отличаются на 1. При этом, естественно, возникает вопрос, с какой точностью такие уровни должны совпадать. Отметим, что подобный вопрос возникает и в случае атома  $H$ , т.к. благодаря релятивистским эффектам и лэмбовскому сдвигу вырождение по  $l$  снимается (хотя величина расщепления весьма мала).

Рассмотрим в этой связи поведение пары уровней 1 и 2 ( $l_2 - l_1 = \pm 1$ ) в электрическом поле  $\mathcal{E}$ . При  $\mathcal{E} = 0$  энергии уровней отличаются на величину  $\delta = E_2 - E_1$  (положим  $\delta > 0$ ). Для решения задачи введем такое центральное (некулоновское) поле  $W(r)$ , которое приводит к слиянию уровней, т.е.  $W_{22} - W_{11} = \delta$ . Это всегда возможно, т.к. в некулоновском поле сдвиг уровня зависит от  $l$ . Запишем полный гамильтониан с учетом взаимодействия с полем  $V = -\mathbf{d}\mathbf{E}$  в виде:

$$H_0 + V = H'_0 + V - W, \quad H'_0 = H_0 + W \quad (17.5)$$

Для  $H'_0$  уровни 1 и 2 вырождены, и секулярное уравнение для возмущения имеет вид:

$$\begin{vmatrix} -W_{11} - \varepsilon & V_{12} \\ V_{21} & -W_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad \Delta E_i = \varepsilon + W_{ii} \quad (17.6)$$

Мы учли, что для центрального поля  $W$  при  $l_2 - l_1 = \pm 1$   $W_{12} = 0$ . Решения этого уравнения имеют вид:

$$\Delta E_{2,1} = \mp \frac{\delta}{2} \pm \sqrt{\frac{\delta^2}{4} + |V_{12}|^2}, \quad (17.7)$$

где знаки  $\pm$  соответствуют индексам 2 и 1. В двух предельных случаях, слабого и сильного поля, (17.7) дает квадратичный и линейный штарк-эффект:

$$\begin{aligned} \Delta E_{2,1} &= \pm \frac{|V_{12}|^2}{\delta} = c_2 \mathcal{E}^2 & |V_{12}| \ll \delta \\ \Delta E_{2,1} &= \mp \frac{\delta}{2} \pm |V_{12}| = \mp \frac{\delta}{2} \pm c_1 \mathcal{E} & |V_{12}| \gg \delta \end{aligned} \quad (17.8)$$

Таким образом, при малом  $\mathcal{E}$  два уровня смещаются квадратично по  $\mathcal{E}$  в противоположные стороны ("отталкиваются"), пока  $\Delta E \ll \delta$ . Когда же  $\Delta E$  становится порядка  $\delta$ , рост  $\Delta E$

замедляется и переходит в линейный эффект. Чем меньше  $\delta$ , тем быстрее рост  $\Delta E$ , но тем быстрее он замедляется и переходит в линейный эффект, не зависящий от  $\delta$ .

При  $l \gg 1$  уровни атома становятся водородоподобными, т.е. почти вырожденными по  $l$ . Для таких уровней штарковское смещение очень велико и линейно по полю. Заметим, что оно было бы еще больше, если бы мы "по ошибке" попытались сосчитать его по формуле квадратичного эффекта, хотя  $|V_{12}| \gg \delta$ .

## 18 Неоднородное и переменное поле

Выше речь шла об атоме в однородном постоянном во времени электрическом поле. В этом разделе мы коротко рассмотрим эффекты неоднородности и переменности поля.

### 18.1 Атом в поле заряженного центра

На атомы (и ионы) в плазме действуют электрические поля заряженных частиц. При не слишком больших расстояниях между частицами электрическое поле оказывается неоднородным на размере атома. Пусть атом находится в Кулоновом поле точечного заряда  $q$ . Взаимодействие заряда с атомом можно разложить в ряд по мультиполям:

$$V = \frac{Zeq}{r} - \sum_i \frac{eq}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} \approx \sum_{\kappa=0}^{\infty} V_{\kappa}$$

$$V_0 = \frac{(Z - N) eq}{R}, \quad V_{\kappa} = -eq \sum_i \frac{r_i^{\kappa}}{R^{\kappa+1}} P_{\kappa}(\cos \theta_i), \quad r_i < R \quad (18.1)$$

где  $R$  - расстояние заряда  $q$  до центра атома,  $\mathbf{r}_i$  - координаты электронов,  $\cos \theta_i = (\mathbf{r}_i \mathbf{R}) / r_i R$ , а  $P_{\kappa}$  - полином Лежандра.

Первый член в правой части не зависит от  $r$  и, следовательно, одинаков для всех уровней, т.е. не меняет спектра. Член с  $\kappa = 1$  соответствует обычному штарк-эффекту в однородном поле:

$$V_1 = -d_z \mathcal{E}, \quad d_z = \sum_i e r_i P_1(\cos \theta_i), \quad \mathcal{E} = \frac{q}{R^2} \quad (18.2)$$

При наличии вырождения (например, атом  $H$ )  $\Delta E_1^{(1)} \sim \mathcal{E}$ , в остальных случаях  $\Delta E_1^{(2)} \sim \mathcal{E}^2$  т.е.

$$\Delta E_1^{(1)} = C_2 R^{-2}, \quad \Delta E_1^{(2)} = C_4 R^{-4} \quad (18.3)$$

$\Delta E_1^{(1)}$  - соответствует взаимодействию поля  $\mathcal{E}$  с дипольным моментом атома;  $\Delta E_1^{(2)}$  - взаимодействию с наведенным дипольным моментом.

Член с  $\kappa = 2$  соответствует взаимодействию частицы  $q$  с квадрупольным моментом  $Q$  атома. Величина  $Q \sim r^2$ , т.е. является четной функцией. Среднее значение ее отлично от нуля, т.е. имеет место линейный эффект:

$$\Delta E_2^{(1)} = C_3 R^{-3} \quad (18.4)$$

Таким образом, в неоднородном поле к обычным линейному и квадратичному дипольному эффекту Штарка добавляется линейный квадрупольный эффект  $\sim \nabla \mathcal{E}$ .

Сравнивая  $\Delta E_2^{(1)}$  и  $\Delta E_1^{(2)}$  мы видим, что при очень низких плотностях (больших  $R$ ) может преобладать линейный квадрупольный эффект. С увеличением плотности квадратичный дипольный эффект ( $\sim R^{-4}$ ) растет быстрее и становится более существенным.

## 18.2 Переменное поле

Если электрическое поле  $\mathcal{E}$  зависит от времени, но меняется достаточно медленно, то сдвиг уровня  $\Delta E$  также медленно меняется вместе с  $\mathcal{E}(t)$ . Этот случай называется квазистационарным и не требует нового подхода для решения задачи.

Если же изменение  $\mathcal{E}(t)$  происходит быстро, то задача становится существенно нестационарной. Понятие энергии уровня, как собственного значения стационарного уравнения Шредингера, теряет смысл. Для описания атома необходимо воспользоваться нестационарной теорией возмущений, в которой

$$\Psi(t) = \sum_k a_k(t) \Psi_k(\mathbf{r}) e^{-iE_k t}, \quad (18.5)$$

где  $\Psi_k$  и  $E_k$  - невозмущенная координатная волновая функция и энергия  $k$ -го уровня.

В случае столкновения атома с заряженной частицей  $\mathcal{E}(t) = 0$  при  $t = \pm\infty$ . При этом можно говорить о стационарных состояниях до и после столкновения. Если эти состояния совпадают, то единственный результат столкновения - изменение фазы функции  $\Psi(t)$ :

$$\Psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t} \rightarrow \Psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t + i\eta_n} \quad (18.6)$$

В квазистационарном случае

$$\eta_n = \int_0^\infty \Delta E_n(t) dt, \quad (18.7)$$

где интеграл берется по столкновению. В нестационарном случае  $\eta$  определяется системой дифференциальных уравнений теории возмущений для  $a_k(t)$ . При этом  $\eta$  оказывается комплексной величиной, что означает переход из состояния  $n$  в другое состояние  $k$ .

Характеристикой "быстроты" переменности  $\mathcal{E}(t)$  может служить величина

$$\tau_s = \frac{\hbar}{|E_s - E_n|}, \quad (18.8)$$

где  $E_s$  - ближайший возмущающий уровень в формуле (16.3) для квадратичного Штарк-эффекта. Если характерное время переменности  $\mathcal{E}(t)$  (например длительность столкновения)  $\tau \gg \tau_s$ , имеем квазистационарный случай. При  $\tau \ll \tau_s$  случай существенно нестационарный.

# 19 Вероятности процессов

## 19.1 Введение

В предыдущих разделах основное внимание уделялось классификации и энергиям уровней атомов и ионов. Эта информация с учетом правил отбора позволяет получить энергию излучательных переходов и, следовательно, длины волн спектральных линий. Теперь мы перейдем к вопросам, связанным с интенсивностями спектральных линий.

Атом (или ион) в состоянии  $\gamma$  может перейти в более низкое состояние  $\gamma'$  и испустить фотон с энергией

$$\hbar\omega_{\gamma\gamma'} = \Delta E_{\gamma\gamma'} = E_\gamma - E_{\gamma'} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{c} \gamma \\ | \\ \gamma' \end{array}$$

Интенсивность линии из излучающего объема  $V$

$$I(\gamma - \gamma') = CVN_\gamma A_{\gamma\gamma'} \hbar\omega_{\gamma\gamma'} \quad (19.1)$$

Коэффициент С зависит только от геометрии, если излучающий объем плазмы является оптически тонким в данной спектральной линии. Другими словами, предполагается, что испущенный фотон  $\hbar\omega_{\gamma\gamma'}$  выходит из объема, не испытав вторичного рассеяния или поглощения.

В формуле (19.1)  $N_\gamma$  [ $cm^{-3}$ ] - населенность уровня  $\gamma$  (число атомов в состоянии  $\gamma$  в единице объема),  $A_{\gamma\gamma'} [s^{-1}]$  - вероятность излучательного перехода в единицу времени (коэффициент Эйнштейна).  $A_{\gamma\gamma'}$  является атомной характеристикой, т.е. не зависит от излучающей плазмы.  $N_\gamma$ , напротив, существенным образом зависит от свойств плазмы, в частности, от ее макрохарактеристик - температуры  $T$  и электронной плотности  $N_e$ . С другой стороны, населенности  $N_\gamma$  зависят от атомных характеристик - энергии уровня, вероятностей возбуждения и ионизации атома и др. В последующих разделах мы рассмотрим сначала вероятности различных процессов, а затем закономерности, определяющие населенности уровней.

## 19.2 Вероятности и сечения процессов

Для характеристики процесса перехода в атоме между уровнями  $\gamma, \gamma'$  нужно знать число переходов  $W$  в единицу времени на один атом. Для спонтанного (независящего от внешних воздействий) излучательного перехода

$$X(\gamma) \rightarrow X(\gamma') + \hbar\omega \quad (19.2)$$

$W$  - есть введенный выше коэффициент Эйнштейна  $A_{\gamma\gamma'}$ .

Возможна, однако, иная ситуация. Рассмотрим процесс возбуждения атома при столкновении с электроном:

$$X(\gamma) + e \rightarrow X(\gamma') + e \quad (19.3)$$

Число переходов в 1 с на один атом  $X(\gamma)$ , очевидно пропорционально плотности потока электронов  $N_e v$ , где  $v$  - скорость электронов:

$$W(\gamma, \gamma') = N_e v \sigma(\gamma, \gamma') \quad (19.4)$$

Коэффициент пропорциональности  $\sigma$  в отличие от  $W$  уже не зависит от электронной плотности, т.е. является атомной характеристикой. Поскольку  $\sigma$  имеет размерность  $cm^2$  ее называют

эффективным сечением возбуждения. Разумеется, сечение  $\sigma$  зависит от энергии (скорости) внешнего электрона  $\mathcal{E}$ . Там, где это существенно, будем писать

$$\sigma(\gamma, \gamma' | \mathcal{E}) \equiv \sigma(\mathcal{E})$$

Таким образом, если в начальном состоянии присутствуют свободные частицы, атомной характеристикой является эффективное сечение  $\sigma$  - вероятность перехода, отнесенная к единичному потоку частиц  $Nv$ .

В качестве другого примера приведем сечение фотоионизации

$$X_z + \hbar\omega = X_{z+1} + e, \quad W_{\omega i} = N_{\omega} c \sigma_{\omega i} \quad (19.5)$$

где  $N_{\omega}$  - плотность фотонов,  $c$  - скорость света.

В плазме с распределением электронов по энергиям  $F(\mathcal{E})$  необходимо усреднить (19.4) по энергиям:

$$\begin{aligned} W(\gamma, \gamma') &= N_e \langle v \sigma(\gamma, \gamma') \rangle \\ \langle v \sigma(\gamma, \gamma') \rangle &= \int_{\Delta E}^{\infty} \sigma(\gamma, \gamma' | \mathcal{E}) F(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad \Delta E = E_{\gamma} - E_{\gamma'}, \end{aligned} \quad (19.6)$$

где  $\Delta E$  - пороговая энергия для процесса  $\gamma \rightarrow \gamma'$ .

Величину  $\langle v \sigma \rangle$  называют скоростью (коэффициентом скорости) процесса (rate, rate coefficient). Наиболее важен случай, когда выполняется Максвелловское распределение злекtronов по энергиям:

$$F(\mathcal{E}) = \frac{2}{\sqrt{\pi T^{3/2}}} \mathcal{E}^{1/2} \exp(-\mathcal{E}/T) \quad (19.7)$$

Вероятности и сечения даются квадратом недиагонального матричного элемента:

$$W, \sigma \sim \sum \langle \gamma, \nu | V | \gamma', \nu' \rangle$$

Здесь  $\nu$  - характеристики внешнего агента (электрона, фотона, ...),  $V$  - взаимодействие, вызывающее переход, а сумма выполняется по возможной структуре (вырождению) состояний  $\gamma, \gamma'$  и по другим параметрам (например, поляризации фотонов).

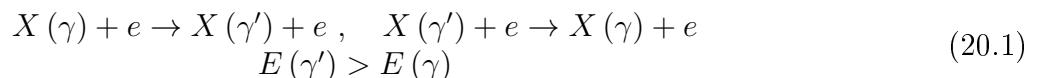
Часто можно воспользоваться квазиклассическим подходом, в котором внешний электрон рассматривается как классический, движущийся по определенной траектории  $r(t)$  с прицельным расстоянием  $\rho$ . Тогда сечение

$$\sigma = \int W(\rho) \cdot 2\pi\rho d\rho,$$

где  $W(\rho)$  - вероятность того, что за время пролета произойдет переход (подробнее см. ниже).

## 20 Взаимно обратные процессы

Среди всевозможных процессов, происходящих в плазме, можно выделить пары взаимно обратных процессов, которые отличаются лишь направлением протекания реакции. Например, возбуждению атома электроном с переходом  $\gamma - \gamma'$  соответствует обратный процесс - тушение возбуждения ( $\gamma' - \gamma$ ):



В первом процессе внешний электрон теряет энергию  $\Delta E = E(\gamma') - E(\gamma)$ , а во втором - отнимает у атома энергию  $\Delta E$ . В остальном оба процесса идентичны, и их сечения связаны простым соотношением. Это соотношение можно получить из квантовомеханического выражения для сечений. Но более просто это можно сделать с помощью принципа детального баланса.

Пусть атомы (ионы)  $X$  находятся в объеме плазмы, находящейся в полном термодинамическом равновесии. Тогда, как показано в статистической физике, выполняется принцип детального баланса: число взаимно обратных процессов в единицу времени в единице объема одинаково. Для процессов (20.1) это означает:

$$N_e N_\gamma \langle v\sigma(\gamma, \gamma') \rangle = N_e N_{\gamma'} \langle v\sigma(\gamma', \gamma) \rangle \quad (20.2)$$

В условиях термодинамического равновесия населенность уровней  $N_\gamma$  определяется распределением Больцмана

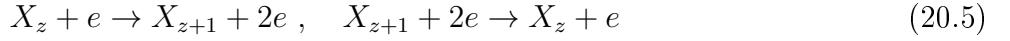
$$N_\gamma = N_0 \frac{g_\gamma}{g_0} \exp\left(-\frac{E_\gamma - E_0}{T}\right), \quad (20.3)$$

где  $N_0$  - населенность основного состояния,  $g_\gamma$  и  $g_0$  - статистические веса состояний. Из (20.2, 20.3) получаем

$$g_\gamma \langle v\sigma(\gamma, \gamma') \rangle = g_{\gamma'} \langle v\sigma(\gamma', \gamma) \rangle \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right), \quad \Delta E = E_{\gamma'} - E_\gamma > 0 \quad (20.4)$$

Это соотношение уже не зависит от населенностей  $N_\gamma$ . Это означает, что соотношение (20.4) справедливо и тогда, когда распределение Больцмана, т.е. локальное термодинамическое равновесие (ЛТР), не выполняется. Однако, Максвелловское распределение электронов необходимо, т.к. (20.4) зависит от электронной температуры  $T$ . Оно носит интегральный характер по  $\sigma_{\gamma, \gamma'}(\mathcal{E})$ . Нетрудно, используя формулы (19.6, 19.7), получить соотношение непосредственно для  $\sigma$ , не зависящее от температуры и, следовательно, свободное от требования Максвелловского распределения. Мы вернемся к этому позднее.

Другим примером взаимно обратных процессов являются ионизация и рекомбинация при столкновениях с электронами:



Второй процесс называется трехчастичной (или просто тройной) рекомбинацией, поскольку в начальном состоянии присутствуют 3 частицы. Используя условие равновесия

$$N_e N_z \langle v\sigma_{iz} \rangle = N_e^2 N_{z+1} \kappa \quad (20.6)$$

и распределение Саха

$$N_{z+1} = N_z \frac{g_{z+1}}{g_z} S \exp\left(-\frac{E_z}{T}\right), \quad S = 2 \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{1}{N_e} \quad (20.7)$$

получим соотношение скоростей ионизации  $\langle v\sigma_{iz} \rangle$  и рекомбинации  $\kappa$

$$g_z \langle v\sigma_{iz} \rangle = g_{z+1} (S N_e) \kappa \exp\left(-\frac{E_z}{T}\right) \quad (20.8)$$

Здесь  $E_z$  - энергия ионизации иона  $X_z$  из основного состояния. Отметим, что в соответствии с (20.6) размерность  $\kappa$  отличается от размерности  $\langle v\sigma_{iz} \rangle$ . Безразмерный множитель  $S$  называется фактором Саха.

Несколько сложнее обстоит дело с излучательными переходами. В условиях термодинамического равновесия распределение фотонов по энергиям (спектральная плотность фотонов) дается более сложной, чем (20.3), функцией Планка:

$$N_\omega = \frac{\rho(\omega)}{\exp(\hbar\omega/T) - 1}, \quad \rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} = \frac{4}{c\lambda^2}, \quad (20.9)$$

где  $\lambda = 2\pi c/\omega$  - длина волны.

Число переходов  $\gamma - \gamma'$  в единицу времени с поглощением фотона равно  $B_{\gamma\gamma'} N_\omega$ , где  $B_{\gamma\gamma'}$  - коэффициент Эйнштейна для поглощения. Атом в возбужденном состоянии  $\gamma'$  может перейти в нижнее состояние спонтанно (без воздействия внешнего поля излучения) с вероятностью  $A_{\gamma'\gamma}$  или индуцированно с вероятностью  $B_{\gamma'\gamma} N_\omega$ . Условие равновесия имеет теперь вид:

$$N_\gamma N_\omega B_{\gamma\gamma'} = N_{\gamma'} (A_{\gamma'\gamma} + N_\omega B_{\gamma'\gamma}) \quad (20.10)$$

Аналогичное уравнение (20.2) и вытекающее из него соотношение (20.4) содержало величины  $\langle v\sigma \rangle$ , зависящие от температуры электронов. Чтобы получить соотношение непосредственно для атомных характеристик  $\sigma$ , необходимо раскрыть интегральное соотношение (20.4). В отличие от (20.2) уравнение (20.10) связывает непосредственно атомные характеристики - коэффициенты Эйнштейна  $A$ ,  $B$ . Это связано с тем, что фотон не может отдать часть своей энергии: он поглощается целиком. Поэтому энергия фотона в (20.10) жестко связана с атомными уровнями

$$\hbar\omega = E_{\gamma'} - E_\gamma \quad (20.11)$$

Следовательно,  $A$  и  $B$  зависят только от частоты  $\omega$ , но не от температуры излучения  $T$ . Ввиду существенно различной зависимости от  $T$  в распределениях Больцмана (20.3) и Планка (20.9) удовлетворить этому требованию можно лишь с тремя параметрами  $A_{\gamma'\gamma}$ ,  $B_{\gamma'\gamma}$ ,  $B_{\gamma\gamma'}$  (т.е. необходимо индуцированное излучение). Подставляя (20.3) в (20.10) и потребовав, чтобы оно выполнялось при любых  $T$ , получаем:

$$g_\gamma B_{\gamma\gamma'} = g_{\gamma'} B_{\gamma'\gamma}, \quad A_{\gamma'\gamma} = \rho(\omega) B_{\gamma'\gamma} \quad (20.12)$$

Отметим в заключение следующее. Мы определили здесь коэффициенты  $B$  по отношению к плотности фотонов  $N_\omega$ , чтобы яснее показать аналогию с возбуждением электронами. Однако чаще используется определение по отношению к плотности энергии  $U_\omega = \hbar\omega N_\omega$  или к интенсивности  $I_\omega = \frac{c}{2\pi} U_\omega$ . Соотношение (20.12) остается в силе, но соответствующим образом должно быть изменено определение  $\rho(\omega)$  (20.9).

## 21 Радиационные переходы, взаимодействие с излучением

### 21.1 Основные характеристики перехода

Простейшим радиационным процессом является спонтанный переход с верхнего уровня на нижний с испусканием фотона:

$$X(a_2) \rightarrow X(a_1) + \hbar\omega, \quad \hbar\omega = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (21.1)$$

Коэффициент Эйнштейна  $A_{21}$  [ $s^{-1}$ ] показывает, как быстро такой переход произойдет:

$$A_{21} = 1/\tau_{21}, \quad A_2 = 1/\tau_2 = \sum_{a_1 < a_2} A_{21} \quad (21.2)$$

Величина  $\tau_2$  называется (радиационным) временем жизни уровня  $a_2$ , а  $\tau_{21}$  - парциальным временем жизни для канала (перехода)  $a_2 - a_1$ . Условие  $a_1 < a_2$  означает суммирование только по уровням  $a_1$ , лежащим ниже  $a_2$ .

Все переходы в атоме с испусканием или поглощением фотона происходят за счет взаимодействия электронов атома с электромагнитным полем на частоте перехода  $\omega$ :

$$H' = \frac{1}{c} \mathbf{j} \cdot \mathbf{A} = \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}, \quad (21.3)$$

где  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{p}$  - плотность тока и импульс электрона,  $\mathbf{A}$  - вектор-потенциал внешнего поля. Хотя переход (21.1) называется спонтанным, он не является исключением: происходит за счет взаимодействия с нулевыми колебаниями электромагнитного поля. Вероятность перехода пропорциональна квадрату матричного элемента от  $H'$ . Его вычисление осуществляется методами квантовой электродинамики (или вторичного квантования в нерелятивистской квантовой механике). Здесь мы наметим лишь основные идеи.

Вектор-потенциал разлагается по осцилляторам:

$$\mathbf{A} = \sum \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \exp(-i\mathbf{qr}) \cdot a^+(\mathbf{q}, \boldsymbol{\varepsilon}),$$

где  $\mathbf{q}$ ,  $\boldsymbol{\varepsilon}$  - волновой вектор ( $q = \omega/c$ ) и вектор поляризации фотона,  $a^+$  - оператор рождения фотона. Вероятность перехода

$$\begin{aligned} &\sim \int |\langle a_2 \nu_2 | H' | a_1 \nu_1 \rangle|^2 \delta(\Delta E - \hbar\omega) \omega^2 d\omega \\ &\sim \sum_{\boldsymbol{\varepsilon}} \int dO_q |\boldsymbol{\varepsilon} \langle a_2 | \mathbf{p} \cdot \exp(-i\mathbf{qr}) | a_1 \rangle \langle \nu_2 | a^+ | \nu_1 \rangle|^2 \omega^2. \end{aligned}$$

Радиационная часть  $|\langle \nu_2 | a^+ | \nu_1 \rangle|^2 \sim (N_\omega + 1)/\omega c$  для испускания фотона. Аналогичное выражение для поглощения  $\sim N_\omega/\omega c$ , где  $N_\omega$  - плотность фотонов на частоте  $\omega$ . Для спонтанных переходов надо положить  $N_\omega = 0$ .

Таким образом, вероятность спонтанного перехода с испусканием фотона (коэффициент Эйнштейна  $A$ ):

$$A_{21} \sim \frac{\omega^2}{c^3} \int dO_q |\boldsymbol{\varepsilon} \langle a_2 | \mathbf{p} \cdot \exp(-i\mathbf{qr}) | a_1 \rangle|^2 \quad (21.4)$$

Аналогично можно получить формулы для вероятностей поглощения  $B_{12}$  и индуцированного испускания  $B_{21}$ . Однако, проще их получить с помощью общего соотношения (20.12).

## 21.2 Дипольное приближение

Матричный элемент в (21.4) можно разложить в ряд по сферическим функциям ("мультиполям"). Можно показать, что это (почти) эквивалентно разложению по степеням  $qa \sim a/\lambda \sim v/c$ , где  $a$  и  $v$  - радиус орбиты и скорость электрона в атоме. Поскольку этот параметр  $\ll 1$ , наиболее важен первый член, соответствующий замене в (21.4)  $\exp(-iqr)$  на 1. Этот случай называется дипольным приближением.

Из (21.4) с учетом всех коэффициентов в результате получаем:

$$A_{21} = \frac{4e^2 \Delta E}{3\hbar^2 m^2 c^3} |\langle 2 | \mathbf{p} | 1 \rangle|^2 \quad (21.5)$$

Матричный элемент импульса  $\mathbf{p}$  можно выразить через матричный элемент радиуса  $\mathbf{r}$ . Из общей формулы коммутатора

$$[\mathbf{r}, f(\mathbf{p})] = i\hbar \frac{\partial f(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \quad (21.6)$$

для  $H = \mathbf{p}^2/2m + V(r)$  следует

$$[\mathbf{p}, H] = \mathbf{r}H - H\mathbf{r} = \frac{i\hbar}{m}\mathbf{p}.$$

В 1-м слагаемом используем  $H|1\rangle = E_1|1\rangle$ , а во 2-м  $\langle 2|H = \langle 2|E_2$ . Тогда

$$\langle 2|\mathbf{p}|1\rangle = i\frac{m}{\hbar}(E_2 - E_1)\langle 2|\mathbf{r}|1\rangle \quad (21.7)$$

Подставляя в (21.5) получим:

$$A_{21} = \frac{4e^2\Delta E^3}{3\hbar^4c^3} |\langle 2|\mathbf{r}|1\rangle|^2 = \frac{1}{3 \cdot 137^3\tau_0} \left(\frac{\Delta E}{Ry}\right)^3 \left| \left\langle 2 \left| \frac{\mathbf{r}}{a_0} \right| 1 \right\rangle \right|^2 \quad (21.8)$$

Формулы (21.5) и (21.8) равноправны, но лишь в том случае, когда  $|a\rangle$  и  $E$  являются точными собственными решениями и собственными значениями гамильтониана  $H$ . В случае приближенных функций две формулы будут давать разные результаты. При этом предпочтительной является та, в которой приближенная функция более соответствует оператору  $\mathbf{p}$  или  $\mathbf{r}$ .

В частности, полуэмпирические функции обеспечивают более правильную асимптотику для оптического электрона:

$$\psi \sim r^\mu \exp(-\alpha r), \quad \alpha = \sqrt{-\varepsilon}, \quad \mu = z/\alpha,$$

где  $\varepsilon$  - экспериментальное значение энергии уровня (в  $Ry$ ). В этом случае более точный результат даст формула (21.8), т.к. оператор  $\mathbf{r}$  взвешивает большие значения  $r$ . Оператор  $\mathbf{p}$  взвешивает средние и малые  $r$  и является предпочтительным для волновых функций самосогласованного поля. В дальнейшем мы будем исходить как правило из формулы (21.8), поскольку оператор  $\mathbf{r}$  проще и полуэмпирические функции часто используются в приложениях.

До сих пор мы писали формулы для одного электрона и невырожденных состояний. Для многоэлектронного атома нужно просто заменить  $\mathbf{r}$  на  $\sum \mathbf{r}_i$ . Вырожденное состояние запишем в виде  $a\alpha$ , где  $a$  - квантовые числа, определяющие данный уровень энергии,  $\alpha$  - квантовые числа, по которым предполагается вырождение. Простейший пример:  $a = (nl)SLJ$ ,  $\alpha = M$  - вырождение по проекции полного момента  $J$ . Если мы не интересуемся тонкой структурой, можно положить  $a = (nl)SL$ ,  $\alpha = JM$  или  $\alpha = M_S M_L$  и т.п.

Введем симметричную по начальному и конечному состоянию величину - силу линии

$$S_{12} = S_{21} = \sum_{\alpha_1 \alpha_2} \left| \left\langle 2\alpha_2 \left| \sum \mathbf{r}_i/a_0 \right| 1\alpha_1 \right\rangle \right|^2 \quad (21.9)$$

В отличие от  $S_{21}$  вероятность перехода  $A_{21}$  не симметрична: суммирование по вырожденным подуровням  $\alpha_1$  конечного состояния и усреднение по подуровням  $\alpha_2$  начального состояния, т.к. перед переходом атом находился на каком-то одном подуровне. Таким образом,

$$A_{21} = \frac{1}{3 \cdot 137^3\tau_0 g_2} \Delta\varepsilon^3 S_{21}, \quad \tau_0 = \frac{a_0}{v_0} = \frac{a_0}{137c} = 2.41 \cdot 10^{-17}s, \quad (21.10)$$

где  $g_2$  - статистический вес исходного (верхнего) состояния,  $\Delta\varepsilon = \Delta E/Ry$ . Из (20.12) находим

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} = \frac{2\pi^2 a_0^3}{3\tau_0^2} \Delta\varepsilon S_{21} \quad (21.11)$$

Широко используется еще одна радиационная характеристика - сила осциллятора  $f$ . Это безразмерная величина, также пропорциональная  $S_{12}$  и удовлетворяющая правилу сумм:

$$\sum_b f_{ab} = N , \quad (21.12)$$

где  $N$  - число электронов в атоме (ионе).

Пусть сначала  $N = 1$ . Воспользуемся известным коммутационным соотношением

$$[\mathbf{p}, \mathbf{r}] = \mathbf{pr} - \mathbf{rp} = -3i\hbar ,$$

Возьмем матричный элемент от обеих частей равенства и воспользуемся формулой (21.7):

$$\begin{aligned} -3i\hbar &= \langle a | \mathbf{pr} - \mathbf{rp} | a \rangle = \sum_b \langle a | \mathbf{p} | b \rangle \langle b | \mathbf{r} | a \rangle - \sum_b \langle a | \mathbf{r} | b \rangle \langle b | \mathbf{p} | a \rangle \\ &= 2i \frac{m}{\hbar} \sum_b (E_b - E_a) |\langle b | \mathbf{r} | a \rangle|^2 . \end{aligned}$$

Отсюда следует, что определив

$$f_{ab} = \frac{2m}{3\hbar^2} (E_b - E_a) |\langle b | \mathbf{r} | a \rangle|^2 = \frac{\Delta E}{3Ry} \left| \left\langle b \left| \frac{\mathbf{r}}{a_0} \right| a \right\rangle \right|^2 \quad (21.13)$$

мы получим  $\sum_b f_{ab} = 1$ , что и требуется.

Как видно из вывода,  $f_{ab}$  должна быть определена для всех уровней  $b$ , причем  $f_{ab} > 0$  для переходов вверх ( $\Delta E > 0$ ) и  $f_{ab} < 0$  для переходов вниз ( $\Delta E < 0$ ). Для произвольного числа электронов  $N$  и вырожденных состояний надо заменить квадрат матричного элемента в (21.13) на силу линии. Нетрудно проверить, что при этом получим соотношение (21.12). Таким образом, получаем:

$$f_{12} = \frac{2ma_0^2}{3\hbar^2 g_1} (E_2 - E_1) S_{12} = \frac{\Delta\varepsilon}{3g_1} S_{12} , \quad \Delta\varepsilon = (E_2 - E_1) / Ry \quad (21.14)$$

Сравнивая с (21.10, 21.11), находим

$$\begin{aligned} f_{12} &= 4kB_{12} , \quad g_1 f_{12} = k\lambda^2 g_2 A_{21} \\ k &= \frac{137m}{8\pi^2\hbar} = \frac{137^2}{8\pi^2 a_0 c} = 1.50 \text{ s/cm}^2 \end{aligned} \quad (21.15)$$

где  $\lambda$  - длина волны перехода 1 – 2 (в см).

## 22 Вычисление и свойства радиационных характеристик

### 22.1 Разделение переменных, угловые факторы

Все радиационные характеристики выражаются через силу линии  $S_{12}$  (21.9), т.е. через матречный элемент аддитивного оператора  $\Sigma r_i$ . Как показано ранее, такие матричные элементы

представляются в виде произведения угловой и радиальной частей. Поэтому  $S_{12}$  можно представить в виде:

$$\begin{aligned} S_{12} &= Q(a_1 a_2) S'(n_1 l_1, n_2 l_2) \\ S'(n_1 l_1, n_2 l_2) &= 2\rho^2(n_1 l_1, n_2 l_2) = 2l_m \left| \int_0^\infty P_1(r) P_2(r) r dr \right|^2 \\ l_m &= (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = \max(l_1, l_2) \end{aligned} \quad (22.1)$$

где  $\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  - 3j символ.

Два множителя  $Q$  и  $S'$  играют существенно различную роль.  $S'$ - одноэлектронная сила линии (или радиальная часть  $S_{12}$ ). Она зависит только от квантовых чисел  $nl$  и радиальных волновых функций  $P(r)$  и не зависит от полных моментов  $SLJ$  и от схемы сложения моментов в многоэлектронном атоме. Возможна, правда, неявная зависимость через выражение для центрального поля  $U(r)$ , в котором определяются функции  $P(r)$ . Мы вернемся к расчету  $S'$  позднее.

Угловой фактор  $Q$  дает всю зависимость  $S_{12}$  от схемы сложения моментов  $SLJ$ . В то же время,  $Q$  не зависит от радиальных функций и главных квантовых чисел  $n$ . Это автоматически означает, что  $Q$  не зависит от конкретных взаимодействий  $U(r)$  в атоме, т.е. определяется лишь кинематикой движения электронов. Следует однако подчеркнуть, что это справедливо лишь в приближении определенной схемы связи ( $SL, jl$ ), и  $Q$  естественно зависит от принятой схемы.

В случае  $SL$ -связи фактор  $Q$  можно вычислить общими методами атомной спектроскопии, и результат выражается через специальные функции - так наз. 6j-символы  $\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix}$ .

Для перехода между состояниями с заданной генеалогией:  $a = \gamma_p(S_p L_p) nl SLJ$

$$\begin{aligned} Q(a_1, a_2) &= \frac{1}{2} q(L_p l L) \delta(S_1, S_2) q(SLJ) \\ q(SLJ) &= (2J_1 + 1)(2J_2 + 1) \begin{Bmatrix} J_1 & J_2 & 1 \\ L_2 & L_1 & S \end{Bmatrix}^2, \quad S = S_1 = S_2 \end{aligned} \quad (22.2)$$

и  $q(L_p l L)$  - та же функция от указанных аргументов. "1" соответствует дипольному ( $E1$ ) излучению. Для электрического  $2\kappa$ -полярного перехода ( $E\kappa$ ) имеет место аналогичная формула с заменой 1 на  $\kappa$ .

Не останавливаясь подробно на формулах для  $Q$ , приведем лишь важные правила сумм, которые вытекают из известных формул суммирования  $j$ -символов. Обозначив  $Q(\dots SL_1 J_1, \dots SL_2 J_2) = Q(J_1, J_2)$ , имеем:

$$\begin{aligned} \sum_{J_2} Q(J_1, J_2) &\sim 2J_1 + 1, \quad \sum_{J_1} Q(J_1, J_2) \sim 2J_2 + 1 \\ Q(SL_1, SL_2) &= \sum_{J_1 J_2} Q(J_1, J_2) = (2S + 1) Q(L_1, L_2) \end{aligned} \quad (22.3)$$

Аналогично

$$\begin{aligned} \sum_{L_2} Q(L_1, L_2) &\sim 2L_1 + 1, \quad \sum_{L_1} Q(L_1, L_2) \sim 2L_2 + 1 \\ Q(S_p L_p l_1, l_2) &= \sum_{SL_1 L_2} Q(SL_1, SL_2) = (2S_p + 1)(2L_p + 1) \end{aligned} \quad (22.4)$$

Очевидно, таким же правилам удовлетворяет сила линии, т.к.  $S'$  не зависит от  $SLJ$ . Поскольку  $(2S_p+1)(2L_p+1) = g_p$  - стат. вес исходного иона, суммарная по термам  $SL$  и тонкой структуре  $J$  сила линии равна

$$S(S_p L_p l_1, l_2) = g_p S'(n_1 l_1, n_2 l_2) \quad (22.5)$$

Вероятности  $A_{21}$  и силы осциллятора  $f_{12}$  - несимметричны по начальному и конечному состоянию:

$$\begin{aligned} \sum_{J_1} A(J_2, J_1) &\sim \frac{1}{g_2} \sum_{J_1} Q(J_2, J_1) = \text{const}(J_2) \\ \sum_{J_1} f(J_1, J_2) &\sim \frac{1}{g_1} \sum_{J_2} Q(J_1, J_2) = \text{const}(J_1) \end{aligned} \quad (22.6)$$

В качестве примера применения правил сумм (22.3,22.6) рассмотрим переход  $ns - n'p$  в щелочном атоме. Сумма по  $J$  сводится к одному члену, т.е.

$$\begin{array}{c} p_{3/2} \\ \hline \underbrace{\qquad\qquad}_{\zeta} \quad s_{1/2} \\ \hline p_{1/2} \end{array} \quad S(s_{1/2} - p_j) \sim 2j + 1, \quad \frac{S(s_{1/2} - p_{3/2})}{S(s_{1/2} - p_{1/2})} = 2$$

$$\frac{f(s_{1/2} - p_{3/2})}{f(s_{1/2} - p_{1/2})} = 2, \quad \frac{A(p_{3/2} - s_{1/2})}{A(p_{1/2} - s_{1/2})} = 1$$

## 22.2 Вычисление радиальных частей

Вычисление радиальной части  $S'$  силы линии практически сводится к расчету радиальных функций  $P(r)$ , поскольку вычисление радиального интеграла

$$\rho(n_1 l_1, n_2 l_2) = \sqrt{l_m} \int_0^\infty P_1(r) P_2(r) r dr$$

не представляет труда для современной вычислительной техники. Наиболее точные одноэлектронные радиальные функции в рамках одной заданной электронной конфигурации получаются методом самосогласованного поля Хартри-Фока ( $HF$ ). Задача сводится к решению системы интегродифференциальных уравнений, причем число уравнений равно числу занятых оболочек  $nl$  в данной конфигурации. Хотя эти расчеты достаточно сложны, они далеко не всегда обеспечивают необходимую точность.

Основное ограничение функций  $HF$  - то, что они относятся к одной электронной конфигурации. Более точные результаты можно получить с помощью многоконфигурационного метода  $HF$  ( $MCHF$ ), в котором волновая функция  $\Psi = \sum C_\gamma \Psi_\gamma$ , где  $\Psi_\gamma$  - функции типа  $HF$ , а  $\gamma$  относятся к различным конфигурациям. Коэффициенты  $C_\gamma$  получаются из вариационного принципа, а  $\Psi_\gamma$  из общей системы уравнений, включающей одновременно различные конфигурации  $\gamma$ . Сумма включает рассматриваемую конфигурацию и  $M$  других конфигураций. Разумеется соответствующие расчеты еще более громоздки, чем в обычном методе  $HF$ .

Существенно более простым подходом является полуэмпирический метод, в котором используется экспериментальное значение энергии оптического электрона. Вместо системы уравнений рассматривается одно уравнение для оптического электрона

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{(l+1)l}{r^2} + 2U(r, b) - \varepsilon \right] P(r) = 0, \quad (22.7)$$

где  $U(r, b)$  - некоторый эффективный потенциал,  $\varepsilon$  - экспериментальное значение энергии ионизации с данного уровня. Подгоночный параметр  $b$  подбирается так, чтобы это  $\varepsilon$  было собственным значением уравнения (22.7), т.е. чтобы выполнялись два граничных условия:

$$P(0) = 0, \quad P(r) \sim \exp(-\alpha r), \quad \alpha = \sqrt{-\varepsilon}, \quad r \rightarrow \infty \quad (22.8)$$

Простая версия полуэмпирического метода - Кулоновское приближение:  $U(r, b)$  заменяется асимптотическим Кулоновским потенциалом

$$U \Rightarrow U^c = -\frac{z}{r}, \quad z = Z - N + 1 \quad (22.9)$$

Этот потенциал не содержит подгоночного параметра, и два условия (22.8) не могут выполняться одновременно. Следует отдать предпочтение второму условию, т.к. экспериментальное значение  $\varepsilon$  обеспечивает правильную асимптотику. При  $r \rightarrow 0$  возникает расходимость, и  $P(r)$  обрезается на некотором значении  $r$ .

Кулоновское приближение использовалось английскими авторами Бейтсом и Дамгаард для расчета радиальных интегралов перехода в (22.1). Были построены таблицы радиальных интегралов для наиболее важных пар  $l_1, l_2 = l_1 + 1$  как функции  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . Фактически вместо  $\varepsilon$  удобнее использовать эффективные квантовые числа  $n^*$ :

$$n^* = \frac{z}{\sqrt{-\varepsilon}} \quad (22.10)$$

Таблицы Бейтса-Дамгаард широко используются для оценки сил осцилляторов, особенно для переходов между возбужденными состояниями  $n > n_0$ , где  $n_0$  - наибольшее главное квантовое число электрона в основном состоянии.

### 22.3 Свойства сил осцилляторов и вероятностей переходов

Согласно (21.12)

$$\sum_b f_{1b} = N \quad (22.11)$$

где  $N$  - число электронов в атоме. Это точное соотношение. Однако более важны приближенные правила сумм для переходов внешнего (оптического) электрона. Рассмотрим сначала состояния "1" типа  $\gamma_c n_1 l_1$  ( $\gamma_c$  - квантовые числа исходного иона). Переходы внешнего электрона дают вклад в полную сумму:

$$\sum_{nl} f(n_1 l_1 - nl) \approx 1 \quad (22.12)$$

Эти переходы составляют наиболее интересную для приложений сравнительно низкочастотную часть спектра. Отметим два обстоятельства.

- 1) Сумма (22.12) фактически включает и интеграл по непрерывному спектру (т.е. фотоионизацию  $n_1 l_1 - kl$ ). Для атома  $H(1s)$  переходы в непрерывный спектр вносят около 50% суммы. Для атома  $Na(3s)$  - всего  $\sim 1\%$ .
- 2) В сумму входят и отрицательные члены от уровней  $nl$ , лежащих ниже  $n_1 l_1$ . Поэтому некоторые слагаемые могут быть больше 1, однако обычно не намного больше (кроме случая  $n \gg 1$ ).

Остаток  $N - 1$  полной суммы (22.11) образуется переходами, затрагивающими остов. Они весьма многочисленны и приходятся на более коротковолновую часть спектра. В дальнейшем мы их не касаемся.

В случае переходов из состояния  $\gamma_c (n_1 l_1)^m$

$$\sum_{nl} f(\gamma_c (n_1 l_1)^m - \gamma_c (n_1 l_1)^{m-1} nl) \approx m \quad (22.13)$$

Простая оценка суммарной по  $l$  силы осциллятора дается классической формулой Крамерса:

$$f(n_1, n) = \frac{2n_1 n^3}{(n^2 - n_1^2)^3} = \frac{2(\varepsilon_1 \varepsilon)^{3/2}}{n_1^2 (\Delta \varepsilon)^3} \quad (22.14)$$

Эта формула получена для  $[H]$  иона (т.е. Кулонова поля) при условии  $n, n_1 \gg \Delta n \gg 1$ . Однако она дает разумную оценку и для других атомов и для небольших  $n$  и  $\Delta n$ . Согласно (22.14):

$$\begin{aligned} \Delta n = 1 & : f(n-1, n) = n/4 \\ \Delta n \gg 1 & : f(n_1, n) = 2n_1/n^3 \end{aligned} \quad (22.15)$$

В предельно "плохом" случае  $n_1 = 1, n = 2$  эта оценка дает  $f = 0,25$ , формула (22.14) - 0.59, точный расчет для атома  $H$  - 0.415.

Случай  $n \gg 1$  соответствует известным в астрофизике радиолиниям водорода. Как видно для них  $f \gg 1$ .

В приближении Крамерса  $f$  не зависит от  $z$ . При  $\Delta n = 1$  и небольшом  $n$   $f \sim 1$ , а при больших  $n$   $f \sim 1/n^3$ , что обеспечивает в частности сходимость суммы  $\sum f(n_1 n)$ .

Вероятность перехода  $A \sim f \Delta \varepsilon^2 / g_n$ , т.е.

$$A \sim \Delta \varepsilon^2 \sim z^4, \quad A(n, n_1) \sim 1/n^5, \quad n \gg \Delta n \gg n_1 \quad (22.16)$$

Время жизни на уровне  $n$ :

$$\tau_n \sim \left[ \sum_{n_1} A(n, n_1) \right]^{-1} \sim \frac{n^5}{\ln(n)} \quad (22.17)$$

Все приведенные оценки относятся к суммарным по  $l$  характеристикам. Для переходов  $nl - n_1 l_1$  следует выделить случай  $\Delta n = 0$  для неводородоподобных атомов. Формулы Крамерса здесь, очевидно, неприменимы. Для нейтрального атома  $f(\Delta n = 0) \sim 1$ . Для ионов с  $z \gg 1$   $\Delta \varepsilon \sim z$ , а не  $z^2$ , т.е.

$$f \sim \Delta \varepsilon \left| \int P_n(r) P_{n_1}(r) r dr \right|^2 \sim z/z^2 = 1/z$$

Таким образом, основной вклад в  $\sum f$  для  $z \sim 1$  (нейтральный атом, первые ионы) дает переход  $\Delta n = 0$ , а для ионов с  $z \gg 1$  - переход  $\Delta n = 1$ .

## 23 Правила отбора, мультипольное излучение

### 23.1 Правила отбора

Правила отбора для дипольных переходов были сформулированы выше:

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1, \quad \Delta J = \pm 1, 0, \quad J_1 + J_2 \geq 1 \\ \Delta S &= 0, \quad \Delta L = \pm 1, 0, \quad L_1 + L_2 \geq 1 \\ \Delta \gamma_p &= 0 \end{aligned} \quad (23.1)$$

где  $\gamma_p$  - квантовые числа исходного иона. Эти правила вытекают из формул для угловых факторов  $Q$  и отражают законы сохранения момента и четности для случая электрического дипольного фотона: момент равен 1, нечетный, не взаимодействует со спином.

Правила отбора для  $\Delta l$  и  $\Delta J$  выполняются в любой схеме связи, правила для  $\Delta S$  и  $\Delta L$  - только в случае  $SL$ -связи. В случае  $J_p l$ -связи понятие полного спина  $S$  отсутствует и, следовательно, нет вопроса о сохранении спина. Вместо правила для  $\Delta L$ , имеет место аналогичное правило  $\Delta K = \pm 1, 0, \quad K_1 + K_2 \geq 1$ .

## 23.2 Нарушение $SL$ -связи

Здесь мы рассмотрим случай, когда  $SL$ -связь и никакая другая чистая связь не выполняется. Первым следствием нарушения  $SL$ -связи является ослабление запрета интеркомбинационных переходов с  $\Delta S = \pm 1$ . Оценить этот эффект можно, используя экспериментальные данные для энергий уровней. Рассмотрим наиболее простой случай щелочноземельного атома - переход  $ns^2$   $^2S$  -  $nsnp$   $^3P$ .

Спин-орбитальное взаимодействие создает примесь синглетного состояния к триплетному

$$\Psi(^3P_1) = |^3P_1\rangle + \beta |^1P_1\rangle$$

$$\langle \Psi(^3P_1) | \mathbf{r} | \Psi(^1S_0) \rangle = \langle ^3P_1 | \mathbf{r} | ^1S_0 \rangle + \beta \langle ^3P_1 | \mathbf{r} | ^1S_0 \rangle = \beta \langle ^3P_1 | \mathbf{r} | ^1S_0 \rangle ,$$

где  $|SL\rangle$  - волновая функция чистого состояния  $SL$ -связи. Пусть можно применить I порядок теории возмущений, и ограничимся возмущением от одного уровня с тем же главным квантовым числом, для которого  $\Delta E (^1P_1 - ^3P_1)$  минимально. Тогда

$$\beta = \frac{1}{\Delta E} \langle n^3P_1 | V_m | n^1P_1 \rangle \sim \frac{1}{\Delta E} \langle ^3P_J | V_m | ^3P_J \rangle$$

Два матричных элемента отличаются лишь угловыми частями, поэтому коэффициент пропорциональности вычисляется аналитически. Он не сильно отличается от 1 и одинаков для всех щелочноземельных атомов. Последний матричный элемент дает сдвиг уровня в тонкой структуре. Таким образом,

$$f(^1S, ^3P) = \beta^2 f(^1S, ^1P) , \quad \beta = \frac{\delta E (^3P_2 - ^3P_0)}{\Delta E (^1P_1 - ^3P_1)} \quad (23.2)$$

Величина  $\Delta E \sim z$ ,  $\delta E \sim z^2 Z_n^2$ , т.е.  $\beta \sim z Z_n^2$  ( $Z_n$  - заряд ядра). В частности для  $n = n_0$   $\beta^2 = 2 \cdot 10^{-6}$  для  $Mg(^3P - ^3S)$ , и  $\beta^2 = 2 \cdot 10^{-2}$  для  $Hg(6P - 6S)$ .

## 23.3 Мультипольное излучение

Нарушение схемы  $SL$ -связи делает возможными радиационные переходы с  $\Delta S \neq 0$  и  $\Delta L > 1$ . Однако правила отбора по  $\Delta l$  и  $\Delta J$  остаются неизменными, т.е. переходы с  $|\Delta l| \neq 1$  и  $|\Delta J| > 1$  остаются запрещенными. Снятие запрета возможно лишь за счет испускания фотонов любой четности с моментом  $\kappa > 1$ , а также четного фотона с  $\kappa = 1$ . Такие фотоны называют мультипольными в отличие от "обычного" дипольного фотона.

Мультипольные переходы связаны с множителем  $\exp(i\mathbf{qr})$  в общей формуле (21.4) для матричного элемента взаимодействия с излучением:

$$\langle 2 | \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{p} \cdot \exp(i\mathbf{qr}) | 1 \rangle \approx \langle 2 | \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{p} | 1 \rangle + i \langle 2 | \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{p} \cdot \mathbf{qr} | 1 \rangle + \dots ,$$

где  $\boldsymbol{\epsilon}$ ,  $\mathbf{q}$  - вектор поляризации и волновой вектор фотона. Используем известное векторное соотношение

$$(\boldsymbol{\epsilon} \mathbf{p}) (\mathbf{qr}) - (\mathbf{pq}) (\boldsymbol{\epsilon} \mathbf{r}) = [\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{q}] [\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}] = [\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{q}] \hbar .$$

Отсюда, подставляя  $\mathbf{q} = \mathbf{n}\omega/c = \mathbf{n}\Delta\mathbf{E}/\hbar c$ , получаем

$$\begin{aligned} & \boldsymbol{\epsilon} \langle 2 | \mathbf{p} \exp(i\mathbf{qr}) | 1 \rangle \\ &= i\hbar \Delta E \boldsymbol{\epsilon} \langle 2 | \mathbf{r} | 1 \rangle - \frac{\Delta E^2}{\hbar c} \boldsymbol{\epsilon} \langle 2 | (\mathbf{rn}) \mathbf{r} | 1 \rangle + i \frac{\Delta E}{\hbar c} [\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{n}] \langle 2 | \mathbf{l} | 1 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (23.3)$$

Это разложение матричного элемента взаимодействия по мультиполям. Первый член включает электрический дипольный момент  $\sim \mathbf{r}$  и дает (обычное) электрическое дипольное излучение (обозначается  $E1$ ) - фононы с моментом  $\kappa = 1$  и отрицательной четностью. Второй включает квадрупольный момент  $(\mathbf{r}\mathbf{n})\mathbf{r}$  и дает электрическое квадрупольное излучение ( $E2$ ),  $\kappa = 2$ , положительная четность. Наконец, последний член в (23.3) включает орбитальный магнитный момент  $\boldsymbol{\mu}_l \sim \mathbf{l}$ . Его следует теперь дополнить спиновым магнитным моментом  $\boldsymbol{\mu}_s \sim \mathbf{s}$ , т.к. в исходной формуле  $H' \sim (\mathbf{p}\mathbf{A})$  мы не учитывали взаимодействие  $\mathbf{H}$  и  $\boldsymbol{\mu}_s$ . В результате получим магнитное дипольное излучение ( $M1$ ) с моментом  $\kappa = 1$ , положительной четностью (т.к.  $\mathbf{l}$  - аксиальный вектор) и матричным элементом

$$i \frac{\Delta E}{\hbar c} [\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{n}] \langle 2 | \mathbf{l} + 2\mathbf{s} | 1 \rangle \quad (23.4)$$

Последующие члены дали бы излучение высших мультиполей  $E3, M2, \dots$  с чередующейся четностью и возрастающими моментами. Как видно из (23.3),  $E2$  и  $M1$  матричные элементы содержат лишний фактор  $\frac{1}{c} = \frac{1}{137}$  (в ат.е.д.). Соответствующая вероятность  $\sim 10^{-4}$  от вероятности дипольного перехода и ее нужно учитывать только в случае дипольно запрещенных переходов, т.е. для указанных в начале раздела случаев  $|\Delta l| \neq 1$  или  $|\Delta J| > 1$ . Из сохранения момента и четности следуют правила отбора:

$$\begin{aligned} E1 : \quad & \Delta l = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad J = 1 \geq 1 \\ E2 : \quad & \Delta l = 0, \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \quad J = 1 \geq 1 \\ M1 : \quad & \Delta l = 0, \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad J = 1 \geq 1 \end{aligned} \quad (23.5)$$

Матричный элемент (23.4) для многоэлектронного атома включает

$$\sum \mathbf{l}_i + 2 \sum \mathbf{s}_i = \mathbf{L} + 2\mathbf{S}$$

и не содержит радиального оператора. Отсюда следуют дополнительные правила отбора

$$M1 : \quad \Delta L = \Delta S = 0, \quad \Delta n = 0 \quad (23.6)$$

Таким образом,  $M1$  переход возможен только между компонентами тонкой структуры одного мультиплета  $\Delta J = \pm 1$ . Случай  $\Delta J = 0$  надо отбросить, т.к. при этом вообще нет перехода.

Переходы  $M1$  и  $E2$  одного порядка по  $1/c$ . Однако, как видно из (23.3) вероятность  $E2$  содержит дополнительный фактор  $(\Delta E/z^2 Ry)$ . Для близких уровней он мал, так что переходы между компонентами тонкой структуры в основном связаны с переходами  $M1$ .

Важную роль в приложениях, особенно в астрофизике, играют  $E2$  и  $M1$  переходы в атомах и ионах изоэлектронных последовательностей  $C$  и  $O$ :

- между термами основной конфигурации  $2p^2 \ ^3P, \ ^1D, \ ^1S$
- между компонентами тонкой структуры  $^3P \ J = 0, 1, 2$ .

Разумеется, правила (23.6) справедливы только для случая  $SL$ -связи. Особый интерес представляет случай переходов  $1s2s \ ^3S - 1s^2 \ ^1S$  в  $[He]$ -ионе. Этот переход запрещен для  $E1$  по четности, для  $E\kappa, M\kappa$  ( $\kappa > 1$ ) по  $J_1 + J_2 > \kappa$ . Остается  $M1$  переход, запрещенный ввиду  $\Delta S = 1$  и  $\Delta n = 1$ . Если описывать атом уравнением Дирака оба эти запрета снимаются за счет матричного элемента

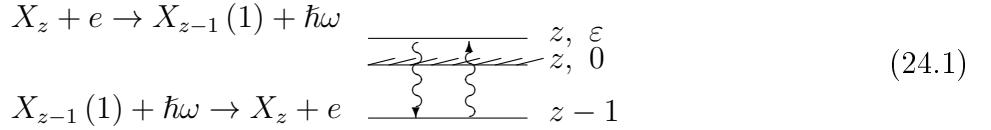
$$\left\langle \varphi_2 \left| \sum \mathbf{l}_i + 2 \sum \mathbf{s}_i \right| \chi_1 \right\rangle,$$

где  $\varphi, \chi$  - большая и малая компоненты дираковского биспинора. Вероятность такого перехода очень мала:  $z \left( \frac{z}{137} \right)^9$  (ср.  $\left( \frac{z}{137} \right)^4$  для разрешенного  $E1$  перехода). С другой стороны, этот переход - единственный канал распада в отсутствии столкновений.

## 24 Непрерывный спектр

### 24.1 Фотоионизация и фоторекомбинация

До сих пор мы говорили о дискретных переходах 1 – 2. Если уровень 2 находится в непрерывном спектре, имеем пару электрон + ион:



1-й процесс - фоторекомбинация иона  $X_z$  с испусканием фотона, 2-й - фотоионизация атома (иона  $X_{z-1}$ ).

Если в начальном состоянии имеется свободная частица, вероятность перехода пропорциональна потоку этих частиц, а независимой от внешних условий атомной характеристикой является эффективное сечение  $\sigma$  (разд.19.2). Таким образом, процессы (24.1) характеризуются сечениями фоторекомбинации  $\sigma_r$  и фотоионизации  $\sigma_\nu$ .

Можно распространить на непрерывный спектр силу осциллятора, но ее теперь следует относить к единичному интервалу энергии в конечном состоянии, т.е.

$$f_{1\varepsilon} = \frac{df}{d\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon}{3g_1} S_{1\varepsilon}, \quad \varepsilon_\omega = \hbar\omega/Ry = \varepsilon - \varepsilon_1 = \varepsilon + |\varepsilon_1| \quad (24.2)$$

Здесь  $\varepsilon_1$  - энергия дискретного уровня  $X_{z-1}(1)$  ( $\varepsilon_1 < 0$ ), а  $\varepsilon$  - кинетическая энергия электрона, выбитого при поглощении фотона  $\hbar\omega$ . Все энергии в ед. Ry.  $S_{1\varepsilon}$  определяется аналогично (21.9), но в матричный элемент надо подставлять волновую функцию непрерывного спектра, нормированную на  $\delta(\varepsilon - \varepsilon')$ . Величина  $f_{1\varepsilon}$  связана с сечением фотоионизации:

$$\sigma_\nu = \frac{4\pi}{137} f_{1\varepsilon} [\pi a_0^2] \quad (24.3)$$

Отметим, что согласно принципу соответствия величины  $f_{1\varepsilon}$  и  $f_{1n}\delta n$  должны непрерывно переходить одна в другую в пороге фотоионизации, если  $\delta n$  соответствовал единичному интервалу энергии соответственно определению  $f_{1\varepsilon}$ :  $\delta n = \frac{d\varepsilon}{dn} \delta\varepsilon = \frac{2z^2}{n^3}$  (рис.24.1).

В формулу сумм сил осцилляторов (22.12,22.13) должен входить интеграл по непрерывному спектру:

$$\sum_{nl} f(n_1 l_1^m - n_1 l_1^{m-1} n l) + \sum_l \int d\varepsilon f(n_1 l_1^m - n_1 l_1^{m-1} \varepsilon l) = m \quad (24.4)$$

Сечения двух взаимно обратных процессов (24.1) связаны простым соотношением, аналогичным (20.12):

$$g_z k^2 \sigma_r = g_1 q^2 \sigma_\nu, \quad g_z \sigma_r = \left( \frac{\hbar\omega}{mv} \right)^2 g_1 \sigma_\nu, \quad (24.5)$$

где  $k = mv/\hbar$  и  $q = \omega/c$  - волновые числа фотона и электрона.

Для оценки суммарных по  $l_1$  (и термам) сечений  $\sigma_r$  и  $\sigma_\nu$  можно воспользоваться формулами Крамерса, аналогичными формуле (22.14) для дискретного спектра, если заменить  $f_{1n} \Rightarrow \frac{df}{dn} = \frac{df}{d\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dn} = \frac{df}{d\varepsilon} 2\varepsilon^{3/2}$ :

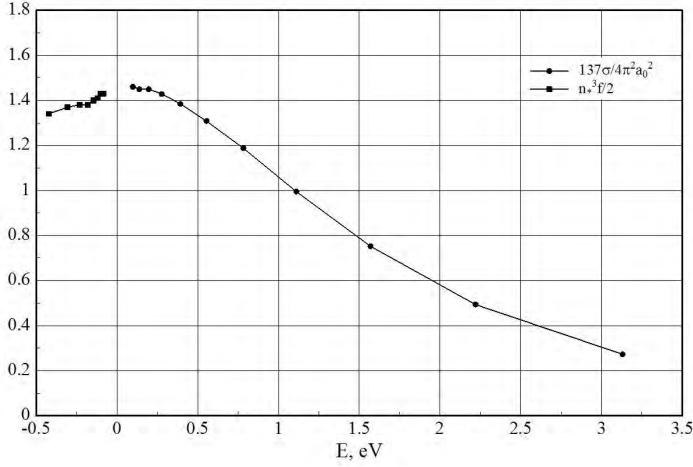


Рис. 24.1: Непрерывная связь сечения фотоионизации и величин  $f_{1n}\delta n$ .

$$\sigma_\nu^{Kr} = \frac{4\pi}{137} \frac{z\varepsilon_1^{3/2}}{n_1^2 \varepsilon_\omega^3} [\pi a_0^2], \quad \sigma_r^{Kr} = \frac{\pi}{137^3} \frac{z\varepsilon_1^{3/2}}{g_{z-1} \varepsilon_\omega \varepsilon} [\pi a_0^2]. \quad (24.6)$$

Согласно (24.6) при заданной энергии электрона  $\varepsilon$  сечение рекомбинации на уровень  $n_1$

$$\begin{aligned} \sigma_r^{Kr} &\sim \frac{z^2}{n_1^4}, \quad |\varepsilon_1| \gg \varepsilon \\ \sigma_r^{Kr} &\sim \frac{z^4}{n_1^3}, \quad |\varepsilon_1| \ll \varepsilon \end{aligned} \quad (24.7)$$

Из этих формул видно, что рекомбинация происходит в основном на нижний уровень, но суммарно существенный вклад вносит рекомбинация в полосу уровней  $|\varepsilon_1| > \varepsilon$ . При больших энергиях  $\varepsilon \gg |\varepsilon_0|$  рекомбинация идет в основное состояние (точнее на все уровни  $n_0 l_0$  с минимальным  $n = n_0$ ).

Сечение фотоионизации в пороге  $\sigma_\nu(\hbar\omega = \varepsilon_1 Ry) \sim n_1/z^2$ , а при больших частотах  $\sigma_\nu(\omega) \sim z^4/\omega^3$ . Для сложных атомов эффективное значение  $z$  для внутренних оболочек, очевидно, растет, т.е.  $\sigma_\nu$  в пороге уменьшается. Однако при больших частотах наоборот преобладает фотоионизация из внутренних оболочек. Это поведение иллюстрируется (рис.24.2), где показан ход полного (суммарного по оболочкам) сечения фотоионизации атома с внешней оболочкой  $n = 3$ .

Формулы Крамерса (24.6), разумеется, приближенны: 1) они получены для чисто Кулонова поля  $-\frac{z}{r}$ ; 2) при выводе сделаны дополнительные приближения. В частности, при больших  $\omega$   $\sigma_\nu \sim \omega^{-\alpha}$ , где  $\alpha$  отлично от крамерсовского значения  $\alpha^{Kr} = 3$  (обычно в диапазоне 2.8 - 3.2). Точное (или более точное) сечение часто записывают в виде

$$\sigma = \sigma^{Kr} G \quad (24.8)$$

Величина  $G$  называется фактором Гаунта. Поскольку  $\sigma^{Kr}$  описывает основные зависимости от  $z$ ,  $\varepsilon$ ,  $\omega$ , фактор Гаунта зависит от них сравнительно слабо и потому удобен для приложений.

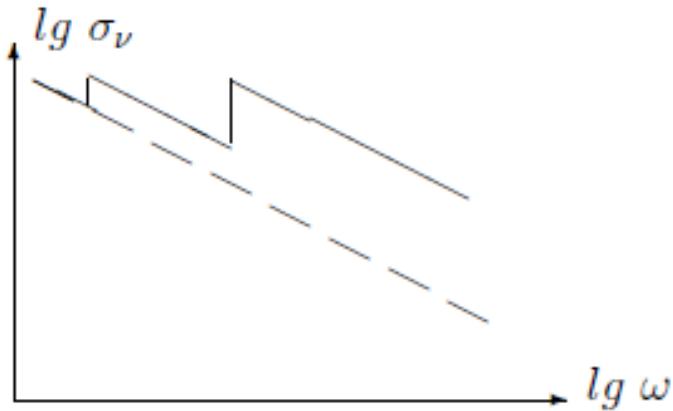
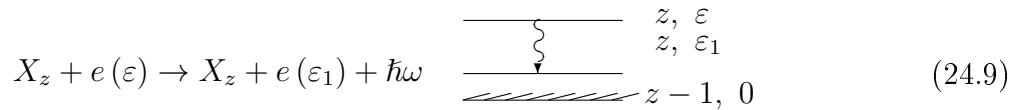


Рис. 24.2: Полное сечение фотоионизации атома с внешней оболочкой  $n=3$ , пунктир - вклад внешней оболочки.

## 24.2 Тормозное излучение

Другой тип излучения в непрерывном спектре связан со свободно-свободными переходами, когда как начальное, так и конечное состояния находятся в непрерывном спектре.



Другими словами фотон испускается при пролете электрона в поле иона. Отсюда название - тормозное излучение. Этот процесс наиболее естественно рассматривается средствами классической электродинамики. Интенсивность излучения электрона в Кулоновом поле  $-\frac{z}{r}$  после деления на  $\hbar\omega$  дает сечение тормозного излучения  $\sigma_t$  (для перехода в единичный интервал энергий  $\varepsilon_1$ ):

$$\sigma_t = \frac{\pi}{137^3} \frac{z^2}{\varepsilon \varepsilon_\omega} [\pi a_0^2] \quad (24.10)$$

(при выводе сделаны некоторые приближения, существенно упрощающие результат). Это формула Крамерса для свободно-свободных переходов.

Если уровень  $\varepsilon_1$  переместить ниже границы ионизации в область дискретного спектра, получим свободно-связанный переход  $\varepsilon - n_1$ , т.е. фоторекомбинацию. Согласно принципу соответствия сечения  $\sigma_t$  и  $\sigma_1$  должны непрерывно переходить друг в друга. Нужно только учесть, что  $\sigma_t$  отнесено к единичному интервалу  $\varepsilon_1$ , а  $\sigma_1$  - к одному уровню  $n_1$ . Поскольку  $\delta\varepsilon = \frac{2z^2}{n^3}\delta n$ , имеем

$$\sigma_r = \sigma_t \frac{2\pi z^4}{137^3 n_1^3 \varepsilon \varepsilon_\omega}, \quad n_1 \rightarrow \infty, \quad \varepsilon \rightarrow 0$$

т.е. получаем формулу (24.6).

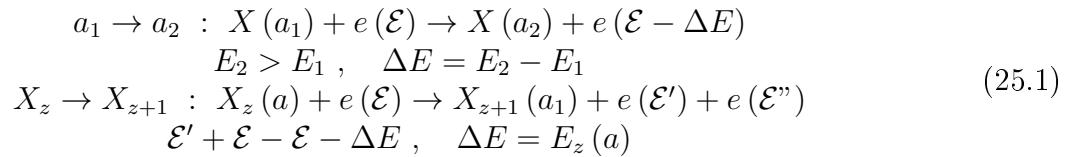
Аналогично, перемещая уровень  $\varepsilon$  в область дискретного спектра, получим формулу Крамерса для дискретных (связанно-связанных) переходов (22.14).

## 25 Столкновения электронов с атомами и ионами

### 25.1 Типы столкновений

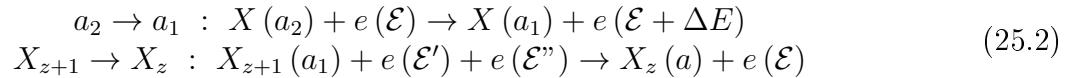
В этом разделе мы переходим к столкновениям заряженных (точечных) частиц с атомами и ионами. Такие столкновения могут быть упругими и неупругими. При неупругих столкновениях происходит изменение внутренней энергии атома (переход на другой уровень, ионизация) за счет кинетической энергии налетающей частицы. Упругие столкновения (т.е. без изменения внутренней энергии атома) определяют, например, тепло- и электропроводность плазмы и т.п. Мы ограничимся рассмотрением неупругих столкновений, которые наиболее важны для спектроскопии плазмы. Следует различать столкновения с электронами и с "тяжелыми" частицами (протонами, ионами). Обычно мы будем говорить о столкновениях с электронами, которые, как правило (но не всегда), играют в плазме основную роль.

Неупругие столкновения - это в основном возбуждение и ионизация:



где  $\mathcal{E}, \mathcal{E}', \mathcal{E}''$  - энергии свободных электронов,  $E_z(a)$  - энергия ионизации атома (иона)  $X_z$  с уровня  $a$ ,  $\Delta E$  - пороговая энергия ( $\mathcal{E} \geq \Delta E$ ) реакций (25.1). Если ионизация происходит с основного состояния, обычно будем писать  $E_z$  без указания уровня.

Обратные процессы:



Последний процесс называют трехчастичной рекомбинацией, в отличие от двухчастичной радиационной рекомбинации (24.1). Процессы (25.2), идущие с увеличением энергии электрона, называют столкновениями II рода, а процессы (25.1) - столкновениями I рода.

Во всех случаях электрон до реакции находится в непрерывном спектре. Вероятность перехода  $W \sim N_e$  (для 3-частичной рекомбинации  $\sim N_e^2$ ). Атомной характеристикой является эффективное сечение  $\sigma$  - вероятность перехода при единичном потоке электронов:  $W = N_e v \sigma$ . Величина  $v \sigma$  или усредненная по Максвелловскому распределению электронов величина  $\langle v \sigma \rangle$ , называется коэффициентом скорости процесса (или просто скоростью процесса).

В дальнейшем будем рассматривать как правило "прямые процессы" - возбуждение и ионизацию.  $\sigma$  и  $\langle v \sigma \rangle$  для прямых и обратных процессов связаны простыми соотношениями (см. подробнее ниже).

## 26 Возбуждение атомов электронами

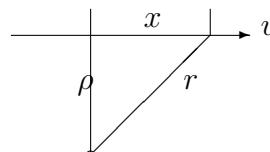
При столкновениях заряженных частиц с атомами и ионами имеет место обычное электростатическое взаимодействие. Для радиационных переходов (столкновений с фотонами) параметр электромагнитного взаимодействия  $e^2/\hbar c = 1/137 \ll 1$ . Аналогичный параметр для электростатического взаимодействия  $e^2/\hbar v \sim 1$  при тепловых скоростях электронов. При этом теория возмущений, вообще говоря, неприменима. В теории столкновений разработан ряд методов вне теории возмущений. Однако все эти методы весьма громоздки и как правило не универсальны

и мало наглядны. С другой стороны оказалось, что в большинстве случаев теория возмущений дает качественно разумные результаты и ее погрешность обычно в рамках множителя порядка 2. В тех случаях, когда это не так, часто можно указать физическую причину и сравнительно простой путь получения более точного результата.

Учитывая сказанное, мы будем использовать I порядок теории возмущений или ее простые модификации. В теории столкновений I порядок теории возмущений называется приближением Борна. При этом предполагается, что атом и внешняя частица (электрон) исходно не возмущают друг друга и их взаимодействие является лишь причиной перехода в атоме. Другими словами, атом и внешний электрон описываются невозмущенными волновыми функциями.

## 26.1 Квазиклассическая теория

Мы начнем с квазиклассического приближения ввиду его наглядности. При этом внешний электрон описывается как классическая частица, движущаяся по траектории  $\mathbf{r}(t)$ . В Борновском приближении это прямолинейное движение с постоянной скоростью



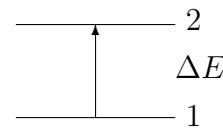
$$r^2 = \rho^2 + v^2 t^2 = \rho^2 + x^2 \quad (26.1)$$

где  $\rho$  - прицельное расстояние,  $v$  - скорость электрона. Взаимодействие электрона с атомом определяется зависящим от времени потенциалом

$$U(r) = -\frac{Z_n}{r} + \sum_i \frac{1}{|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_i|} \quad (26.2)$$

Отметим, что фактически  $U$  зависит от  $x$  и лишь параметрически согласно (26.1) от  $t$ . В результате столкновения с вероятностью  $w(\rho)$  в атоме может произойти переход  $1 \rightarrow 2$

$$w(\rho) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} U_{12} e^{i\omega t} dt \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2 v^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} U_{12}(x) \exp\left(\frac{i\omega x}{v}\right) dx \right|^2$$

$$\omega = \Delta E/\hbar, \quad U_{12} = \langle 1 | U | 2 \rangle$$


$$(26.3)$$

Эффективное сечение возбуждения перехода  $1 \rightarrow 2$  равно

$$\sigma = \sigma_{12} = 2\pi \int_0^{\infty} w(\rho) \rho d\rho \quad (26.4)$$

Из формул (26.3, 26.4) вытекают следующие свойства сечений.

1. При  $v \rightarrow \infty$   $w, \sigma \sim 1/v^2$ , т.к.  $\exp\left(\frac{i\omega x}{v}\right) \rightarrow 1$ .

При  $v \rightarrow 0$   $w, \sigma \rightarrow 0$ , т.к.  $\exp\left(\frac{i\omega x}{v}\right)$  быстро осциллирует.

Таким образом,  $\sigma(v)$  обращается в 0 при малых и больших скоростях. Оно проходит через максимум при некоторой скорости  $v = v_m$ .

2. Сечение возбуждения  $\sigma$  зависит от скорости частицы, а не от ее энергии (масса в формуле (26.3) не входит. Для электронов скорость  $v_m$  соответствует энергии  $\mathcal{E}_m \sim (2 - 4)\Delta E$ , а для тяжелых частиц (ионов)  $\mathcal{E}_m$  в  $M/m$ , т.е.  $\sim 10^4$  раз больше. В плазме  $\mathcal{E} \gtrsim T$  и обычно  $T_i = T_e$ , а  $\Delta E \sim T$ . В этих условиях фактически только электроны ответственны за возбуждение атомов и ионов.

Исключение составляют переходы между очень близкими уровнями с  $\Delta E \ll T$  (например, между компонентами тонкой структуры), для которых возбуждение ионами может стать существенным.

3. Очевидно, что при энергии электрона  $\mathcal{E} = mv^2/2 < \Delta E$ , возбуждение невозможно, т.е. должно быть  $\sigma = 0$ . Однако из (26.3) это не следует - квазиклассическое приближение не описывает скачок скорости в момент перехода.

4. При очень сильном взаимодействии  $U_{12}$ ,  $w(\rho)$  в (26.3) неограниченно возрастает, что противоречит физическому смыслу вероятности:  $w \leq 1$ . Это следствие I порядка теории возмущений. При сильном взаимодействии нужно обрезать  $w(\rho)$ , например, положив  $w(\rho) = \frac{1}{2}$  при  $\rho < \rho_0$ , где  $\rho_0$  - максимальное прицельное расстояние, на котором  $w$  достигает  $\frac{1}{2}$ .

## 26.2 Квантовая теория

В квантовой механике мы не можем описывать налетающий электрон движущимся по некоторой траектории. Вместо этого мы должны рассмотреть волновую функцию  $\Psi$  системы из атома и внешнего электрона. I порядок теории возмущений теперь соответствует плоским волнам  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  для внешнего электрона, а сечение возбуждения пропорционально квадрату матричного элемента:

$$\sigma \sim \int d\hat{\mathbf{k}}_2 |\langle e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}} \psi_1 | U | e^{i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}} \psi_2 \rangle|^2 \quad (26.5)$$

где  $\psi_1$  и  $\psi_2$  - волновые функции атома. В отличие от квазиклассической теории здесь переход совершает не только атом (из состояния 1 в 2), но и внешний электрон (из  $\mathbf{k}_1$  в  $\mathbf{k}_2$ ). При этом из сохранения энергии следует

$$k_2^2 = k_1^2 - \Delta E \quad (26.6)$$

(в ат.ед. с ед. Ry для энергии) и берется интеграл по всем направлениям рассеяния электрона  $d\hat{\mathbf{k}}_2 = 2\pi \sin(\theta) d\theta$ .

Формулу (26.5) можно существенно упростить, т.к. интеграл по  $\mathbf{r}$  в матричном элементе вычисляется точно:

$$\int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r} = \frac{4\pi}{q^2} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_1}, \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 \quad (26.7)$$

Из определения  $\mathbf{q}$  следует

$$q^2 = k_1^2 + k_2^2 - 2k_1 k_2 \cos(\theta), \quad d\hat{\mathbf{k}}_2 = \frac{2\pi}{k_1 k_2} q dq$$

Подставляя в (26.5) и учитывая нормировку волновых функций внешнего электрона, получим формулу Борна:

$$\sigma = \frac{8\pi}{g_1 k_1^2} \int_{k_1 - k_2}^{k_1 + k_2} \frac{dq}{q^3} \left| \left\langle 1 \left| \sum_i \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_i) \right| 2 \right\rangle \right|^2 \quad (26.8)$$

Также как для сил осциллятора введен статвес исходного состояния  $g_1$ . Пределы по  $q$  соответствуют углам рассеяния  $0$  и  $\pi$ .

Если можно допустить  $qr \gg 1$  и разложить  $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$ , получим дипольное приближение. При этом матричный элемент тот же, что и для силы осциллятора. В результате получаем т.наз. формулу Бете:

$$\sigma = \frac{8\pi}{k_1^2 \Delta E} f_{12} \ln \left( \frac{q_{\max}}{k_1 - k_2} \right) \quad (26.9)$$

При больших  $q$  экспонента  $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$  в (26.8) быстро осциллирует, и эта область дает малый вклад в интеграл по  $q$ . С другой стороны, при больших  $qr$  разложение несправедливо. Поэтому верхний предел при больших  $k$  следует положить не  $k_1 + k_2$ , а  $q_{\max} \simeq 1/a_1 \simeq \sqrt{E_1}$ , где  $a_1$  - радиус оболочки атома в начальном состоянии.

Дипольное приближение можно использовать только если  $f_{12} \neq 0$ , т.е.  $\Delta l = \pm 1$ . Если это не выполняется, приходится использовать общую формулу (26.8). В случае радиационных переходов при  $\Delta l \neq \pm 1$  вероятность перехода на 4 и более порядков меньше, чем для дипольного перехода, что связано с малостью параметра  $e^2/\hbar c$ . Для электрон-атомных столкновений такого малого параметра нет. Сечения квадрупольных (и более высоких) переходов обычно в несколько раз меньше, чем для дипольных, но это отличие в разы, а не на порядки.

При не слишком малых  $\Delta E$  и  $\Delta n \geq 1$  зависимость сечения от энергии удобно записать в т.наз. пороговых единицах:

$$u = (\mathcal{E} - \Delta E) / \Delta E \quad (26.10)$$

Для ионов со спектроскопическим символом  $z$ ,  $u \sim \mathcal{E}/z^2$  при  $u > 1$ . Сечение  $\sigma(u)$  достигает максимума при  $u = u_m \sim 1$ .

При больших  $u$ ,  $\sigma \sim 1/u$  или  $(\Delta l = \pm 1) \sim \ln(u)/u$ . В максимуме сечение

$$\sigma_m = \sigma(u_m) \sim 1/\Delta E^2 \sim 1/z^4 \quad (26.11)$$

Это в частности легко видеть из формулы Бете (26.9). Для переходов с  $\Delta n \gg 1$   $\sigma_m \sim 1/n^3$ . При  $\Delta l = \pm 1$  это определяется множителем  $f_{12}$ .

### 26.3 Сечения ионизации

Сечения ионизации

$$\begin{aligned} X_z(a) + e(\mathcal{E}) &\rightarrow X_{z+1}(a_1) + e(\mathcal{E}'') + e(\mathcal{E}') \\ \mathcal{E}' + \mathcal{E}'' &= \mathcal{E} - \Delta E, \quad \Delta E = E_z \end{aligned} \quad (26.12)$$

вычисляются аналогично сечению возбуждения (26.8). Атомная волновая функция  $|l''\mathcal{E}''\rangle$  относится к непрерывному спектру и нормирована на  $\delta(E - \mathcal{E}'')$ . При этом мы получаем дифференциальное сечение  $\sigma(\mathcal{E}, \mathcal{E}'')$  для единичного интервала энергий выбитого электрона. Обычно требуется полное сечение ионизации

$$\sigma^i(\mathcal{E}) = \sum_{l''} \int_0^{E_m} \sigma^i(\mathcal{E}, l''\mathcal{E}'') d\mathcal{E}'' , \quad E_m = \mathcal{E} - E_z \quad (26.13)$$

Вблизи верхнего предела  $E_m$  выбитый электрон забирает почти всю энергию налетающего электрона, так что энергия рассеянного электрона  $\mathcal{E}'$  оказывается малой. Таким образом, в процессе ионизации приходится иметь дело с медленным электроном даже при больших энергиях налетающего электрона  $\mathcal{E}$ . Это затрудняет применение теории возмущений, однако возможен следующий выход.

Точное сечение ионизации должно быть симметрично относительно  $\mathcal{E}'$  и  $\mathcal{E}''$  ввиду тождественности электронов. Поэтому вклады в интеграл (26.13) от интервалов  $0 \div E_m/2$  и  $E_m/2 \div E_m$

для точного  $\sigma^i$  должны быть одинаковы и первый предпочтительнее с точки зрения теории возмущений, т.к. соответствует большой энергии рассеянного электрона  $E_m \div E_m/2$ . Можно показать, что тождественность электронов удваивает борновское сечение. Следовательно, оптимальная формула с использованием борновского приближения имеет вид

$$\sigma^i(\mathcal{E}) = 2 \sum_{l''} \int_0^{E_m/2} \sigma^i(\mathcal{E}, l'' \mathcal{E}'') d\mathcal{E}'' , \quad E_m = \mathcal{E} - E_z$$

При больших энергиях  $\mathcal{E}$   $\sigma^i \sim \ln \mathcal{E}/\mathcal{E}$ , т.к. в сумме по  $l''$  всегда присутствует член с  $\Delta l = \pm 1$ . Вблизи порога  $\sigma^i \sim (\mathcal{E} - E_z)^{3/2}$ , однако фактическое поведение ближе к  $\sigma^i \sim (\mathcal{E} - E_z)$ .

## 26.4 Применимость приближения Борна

Борновское приближение, которое мы использовали выше, является I порядком теории возмущений по потенциалу взаимодействия электрона с атомом. Оно применимо при больших скоростях электрона, когда это взаимодействие мало по сравнению с кинетической энергией. Средняя потенциальная энергия электрона порядка энергии  $E_0$  оптического электрона атома на орбите. Таким образом, можно ожидать, что борновское приближение справедливо при

$$\mathcal{E} \gg |E_0| \tag{26.14}$$

Фактически борновское приближение, ввиду его простоты, часто используется при всех энергиях от порога реакции. Сравнение с экспериментом показывает, что в области максимума сечения ( $\mathcal{E} \sim k\Delta E$ ,  $k = 2 - 4$ ), погрешность обычно не превосходит фактор 1.5-2. Исключение составляют переходы между очень близкими уровнями.

## 26.5 Возбуждение и ионизация ионов

При неупругих столкновениях электронов с ионами  $X_z$  ( $z > 1$ ) необходимо учитывать дополнительный фактор - Кулоново поле притяжения  $\frac{z-1}{r}$ . Поскольку это поле дальнодействующее с бесконечным радиусом, электроны притягиваются даже с очень больших расстояний, увеличивая эффективный поток. Это проявляется особенно сильно вблизи порога, когда скорость рассеянного электрона мала.

Для учета этого эффекта нужно заменить плоскую волну  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  на Кулоновскую волновую функцию  $F(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  - это Кулон-Борновское приближение. Вычисления при этом сильно усложняются, т.к. преобразование (26.7) теперь непригодно. Приходится использовать т.наз. представление парциальных волн, на котором мы здесь останавливаться не будем. Детальное рассмотрение показывает, что эффект Кулонова поля  $\sim \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}'}\right)^{1/2}$  где  $\mathcal{E}$  и  $\mathcal{E}'$  - энергии электрона до и после реакции.

Сечение возбуждения нейтрального атома в пороге равно нулю ( $\sim \sqrt{\mathcal{E}'}$ ). Сечение возбуждения иона в пороге отлично от нуля - обычно убывает монотонно от порогового значения  $\sigma_0$  (рис.26.1) .

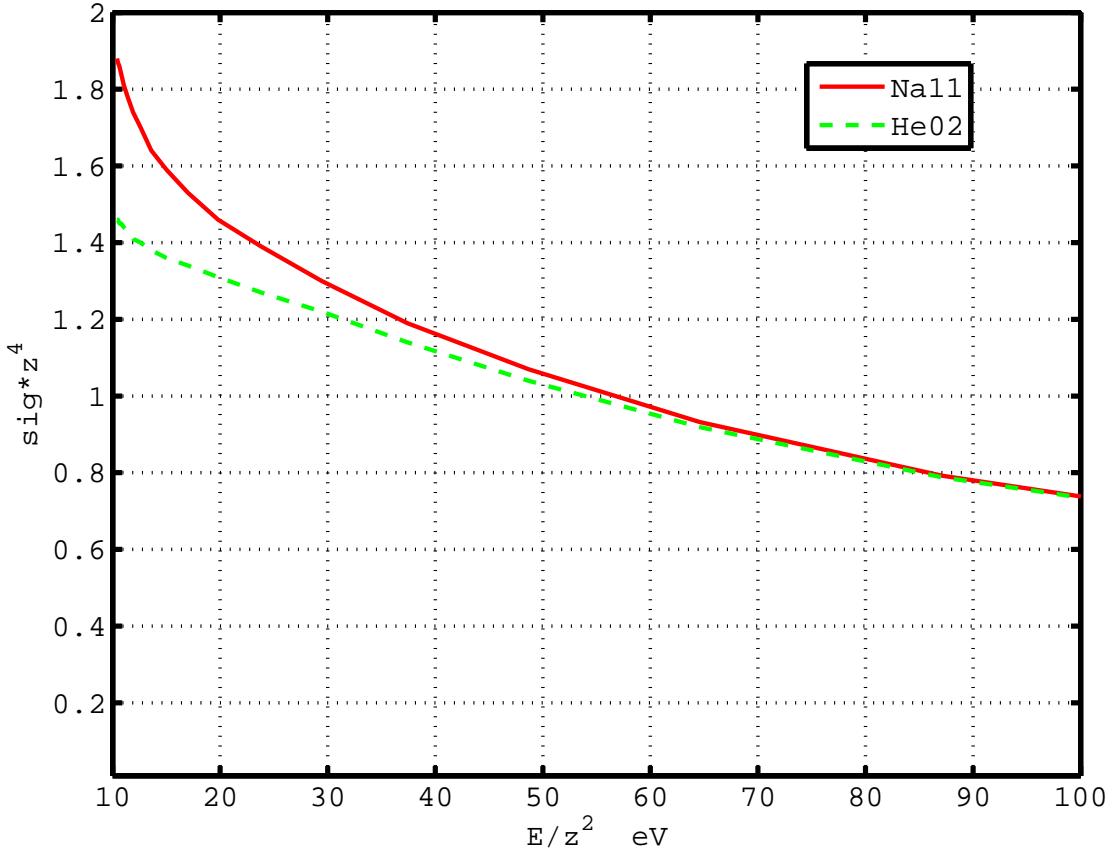


Рис. 26.1: Сечения возбуждения [H] ионов  $NaXI$  и  $HeII$ .

## 26.6 Переходы с изменением спина ( $\Delta S = 1$ )

Потенциал  $U$  в формулах (26.3,26.5) не зависит от спина. Поэтому в борновском приближении сечение для интеркомбинационного перехода (с изменением спина  $\Delta S = 1$ ) равно нулю. Подобный переход однако возможен за счет обмена. Благодаря тождественности электронов налетающий электрон может поменяться местами с оптическим и, если их спины были противоположны, спин атома изменится на 1. Сечение такого перехода не содержит малого параметра. Этим оно принципиально отличается от радиационного перехода, вероятность которого в  $(137/z)^2$  раз меньше, чем при  $\Delta S = 0$ .

Для вычисления соответствующего сечения необходимо в формуле (26.5) заменить произведение  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}_1)$  на симметричную или антисимметричную (в зависимости от спина) комбинацию. Получим т.наз. метод Борна-Оппенгеймера (БО). К сожалению, погрешность метода БО в области максимума сечения составляет не 1.5-2 раза, а часто 10-20 раз. Предлагались разные причины такого дефекта и пути его устранения. В частности, Очкур предложил в разложении матричного элемента по степеням  $1/\mathcal{E}$  опустить все члены кроме первого. Действительно при больших  $\mathcal{E}$  члены более высокого порядка несущественны, а при малых  $\mathcal{E}$  они становятся основными, что физически неразумно.

Разложение по степеням  $1/\mathcal{E}$  нетрудно осуществить для случая нейтральных атомов, когда налетающий электрон описывается плоской волной  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ . В результате получается снова

$q$ -представление и сечение в форме, аналогичной (26.8):

$$\sigma^{Och} (\Delta S = 1) = \frac{8\pi}{g_1 k_1^2} \int_{k_1 - k_2}^{k_1 + k_2} \frac{dq}{q^3} \left| \frac{q^2}{k_1^2} \left\langle 1 \left| \sum_i \exp(i\mathbf{qr}) \right| 2 \right\rangle \right|^2 \quad (26.15)$$

Как видно, при больших энергиях  $\mathcal{E} = k_1^2$  сечение возбуждения с изменением спина  $\sim 1/\mathcal{E}^3$ , т.е. убывает гораздо быстрее, чем сечение с  $\Delta S = 0$  ( $\sim 1/\mathcal{E}$ ).

Обмен следует, вообще говоря, учитывать и для переходов без изменения спина  $\Delta S = 0$ . В общем случае для перехода

$$\begin{aligned} & (\gamma_p S_p L_p) n_1 l_1 S_1 L_1 \rightarrow (\gamma_p S_p L_p) n_2 l_2 S_2 L_2 \\ \sigma^{BOch} &= \frac{8\pi}{g_1 k_1^2} \int_{k_1 - k_2}^{k_1 + k_2} \frac{dq}{q^3} B(q) |\langle 1 | \sum_i \exp(i\mathbf{qr}) | 2 \rangle|^2 \\ B(q) &= \delta(S_1, S_2) \left( 1 - \frac{q^2}{k_1^2} \right) + \frac{2S_2 + 1}{2(2S_p + 1)} \frac{q^4}{k_1^4} \end{aligned} \quad (26.16)$$

Если  $\Delta E \sim |E_1|$ , вблизи порога роль обмена может оказаться весьма существенной. При  $\Delta E \ll |E_1|$ , а также всегда при больших  $\mathcal{E}$ , роль обмена для  $\Delta S = 0$  невелика.

К сожалению, метод Очкура не удалось распространить в разумной форме на случай возбуждения ионов. Была предложена другая модификация метода БО, применимая и для ионов - т.наз. метод ортогонализованных функций. При этом приходится использовать представление парциальных волн, формулы более сложны, и мы их приводить не будем.

## 26.7 Погрешность теории I порядка

Для "обычных" переходов:

- из основного и первых возбужденных состояний,
- при не очень малых  $\Delta E$  (например,  $\Delta n > 0$ )
- при  $\Delta S = 0$ ,  $z = 1 - 4$

погрешность приближения Борна ( $z = 1$ ) или Кулон-Борна ( $z > 1$ ) обычно в пределах фактора 1.5-2, причем как правило теория дает завышенный результат. Можно ожидать, что с ростом  $z$  точность растет, но экспериментальных данных для больших  $z$  слишком мало. Разумеется, говоря о погрешности, мы имеем в виду область небольших энергий вблизи порога и максимума сечения. При больших  $\mathcal{E}$  теория возмущений I порядка дает правильный результат (если не считать погрешности вычисления матричных элементов для сложного атома).

В ряде случаев погрешность теории может быть больше "обычной". В частности:

1. С ростом взаимодействия  $\sigma^I$  (I порядок) растет неограниченно, так что поток рассеянных электронов может быть больше падающего потока, что физически бессмысленно. Это называется нарушением нормировки (унитарности  $S$ -матрицы) и обычно имеет место для малых  $\Delta E$  при  $\Delta l = \pm 1$ . При этом  $\sigma^I$  оказывается завышенным более, чем в 2 раза.

2. В некоторых случаях для квадрупольных переходов вблизи порога II порядок с двумя дипольными матричными элементами может оказаться больше I порядка. Это переход через (виртуальный) промежуточный уровень, например, для атома Na I :  $\langle 3s | V | 3d \rangle$ , II :  $\langle 3s | V | 3p \rangle \langle 3p | V | 3d \rangle$ . В подобных случаях  $\sigma^I$  в отличие от "обычной" погрешности оказывается заниженным.

## 27 Скорость возбуждения и взаимно обратные процессы

Как уже говорилось, в плазме число столкновений в 1 с атома (иона) с электронами, приводящих к переходу  $1 \rightarrow 2$ , равно

$$N_e \langle v\sigma_{12} \rangle \quad [s^{-1}],$$

где  $N_e$  - плотность электронов. Величина

$$\langle v\sigma_{12} \rangle = \int_{\Delta E}^{\infty} v\sigma_{12}(\mathcal{E}) F(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (27.1)$$

называется коэффициентом скорости возбуждения. Разумеется в процессе возбуждения участвуют лишь электроны с энергией  $\mathcal{E} > \Delta E$ . В обратном процессе - тушении возбуждения (с передачей внутренней энергии атома электрону) могут участвовать все электроны, т.е. для  $\langle v\sigma_{21} \rangle$  нижний предел в (27.1) равен 0. Наиболее часто распределение электронов по энергиям - Максвелловское:

$$F(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{T}\right) \frac{\mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E}}{T^{3/2}} \quad (27.2)$$

В стационарной плазме, находящейся в локальном термодинамическом равновесии (ЛТР), выполняется Максвелловское распределение свободных электронов и соотношение детального баланса:

$$g_1 \langle v\sigma_{12} \rangle = g_2 \langle v\sigma_{21} \rangle \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right) \quad (27.3)$$

где  $g$  - стат. вес состояния  $i$ . Подставляя (27.1, 27.2), получим

$$g_1 \int_{\Delta E}^{\infty} \sigma_{12}(\mathcal{E}) \mathcal{E} d\mathcal{E} = g_2 \int_0^{\infty} \sigma_{21}(\mathcal{E}) \mathcal{E} d\mathcal{E} \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right)$$

Интеграл в левой части заменой переменных приводится к виду

$$g_1 \int_0^{\infty} \sigma_{12}(\mathcal{E} + \Delta E) (\mathcal{E} + \Delta E) d\mathcal{E} \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right)$$

Равенство интегралов имеет место при любой температуре  $T$ , поэтому должны быть равны подинтегральные выражения:

$$g_1 \sigma_{12}(\mathcal{E} + \Delta E) (\mathcal{E} + \Delta E) = g_2 \sigma_{21}(\mathcal{E}) \mathcal{E} \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right) \quad (27.4)$$

Формула (27.4) дает соотношение между сечениями взаимно обратных процессов - возбуждения и тушения. Хотя в начале вывода предполагалось ЛТР в плазме, конечный результат не зависит от этого предположения, т.к. содержит только атомные характеристики. Формула (27.4) называется соотношением Клейна-Росселада. При больших энергиях оно сводится просто к

$$g_1 \sigma_{12}(\mathcal{E}) = g_2 \sigma_{21}(\mathcal{E}), \quad \mathcal{E} \gg \Delta E \quad (27.5)$$

Для сечений ионизации  $z \rightarrow z + 1$  и обратного процесса - трехчастичной рекомбинации, имеет место соотношение, аналогичное (27.3):

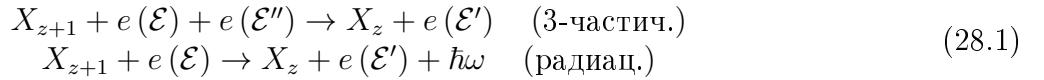
$$g_z \langle v\sigma_i \rangle = g_{z+1} \kappa_r S \exp\left(-\frac{E_z}{T}\right), \quad \kappa_r = \langle\langle v'v''\sigma_r \rangle\rangle, \quad S = 2 \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (27.6)$$

$E_z$  - энергия ионизации, а  $S$  играет роль стат. веса свободного электрона (число ячеек фазового пространства при единичной плотности). Величина  $S$  называется множителем Саха.

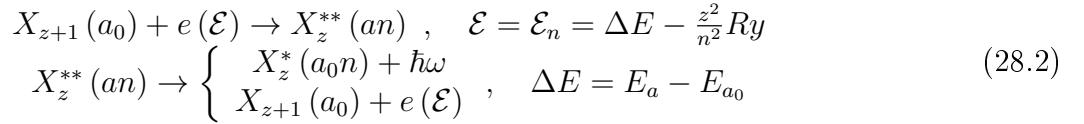
$\kappa_r$  содержит двойное усреднение по энергиям двух электронов, участвующих в рекомбинации. Это приводит к существенно более сложному (интегральному) соотношению между  $\sigma_i$  и  $\sigma_r$ . Для приложений наиболее важно соотношение между  $\langle v\sigma_i \rangle$  и  $\kappa_r$ .

## 28 Диэлектронная рекомбинация

Выше упоминались два процесса рекомбинации:



Вторая частица (электрон, фотон) в правой части необходима, чтобы унести энергию  $\mathcal{E} + |E_n|$ , освободившуюся при захвате свободного электрона на уровень  $n$ . Поэтому рекомбинация  $X_{z+1} + e(\mathcal{E}) \rightarrow X_z$  запрещена, за исключением случая резонансного процесса, когда справа и слева энергия одинакова. Таким процессом является диэлектронная рекомбинация (ниже DR), при которой энергия  $\mathcal{E} + |E_n|$  уходит на возбуждение иона  $X_{z+1}$ . Например  $Ca^+(4s) + e \rightarrow Ca(4pnl)$ . В общем случае имеем:



Атом  $X_z(an)$  вдважды возбужденном состоянии может испытать автоионизацию (т.е. вернуться в состояние  $X_{z+1}(a_0)$ ) или перейти в более низкое "устойчивое" (по отношению к автоионизации) состояние  $X_z^*(a_0n)$ , испустив фотон. Только этот последний процесс означает, что рекомбинация действительно произошла. Поэтому вероятность DR включает фактор ветвления:

$$\kappa^{DR}(a_0, anl) = \kappa_{cap} \frac{A(anl, a_0nl)}{A(anl) + W^a(anl)},$$

где  $\kappa_{cap}$  - вероятность I этапа - захвата электрона на уровень  $nl$  с одновременным возбуждением  $a_0 - a$  иона. Как видно из (28.2) захват электрона и автоионизация - взаимно обратные процессы, т.е. их вероятности пропорциональны одна другой. Поэтому

$$\kappa^{DR}(a_0, anl) \sim g(anl) W^a(anl, a_0) \frac{A(anl, a_0nl)}{A(anl) + W^a(anl)}. \quad (28.3)$$

В знаменателе стоят полные вероятности радиационного и автоионизационного распадов, включая возможные другие каналы, кроме указанных в (28.2). В дальнейшем для простоты учитывать их не будем, а также положим  $A(anl) = A(a)$ , т.е. пренебрежем влиянием "электронозрителя"  $nl$  на радиационный переход. Тогда

$$\kappa^{DR}(a_0, anl) \sim g(anl) \frac{W^a(anl) A(a, a_0)}{A(a) + W^a(anl)} \quad (28.4)$$

Нетрудно видеть, что захват электрона в (28.2) является экстраполяцией процесса возбуждения иона

$$X_{z+1}(a_0) + e(\mathcal{E}) \rightarrow X_{z+1}(a) + e(\mathcal{E}')$$

в допороговую область  $\mathcal{E}' < 0$ ,  $\mathcal{E} < \Delta E$ . Поскольку захват происходит на дискретный уровень  $nl$ , зависимость вероятности от энергии представляет собой совокупность резонансов при  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_n$ , удовлетворяющих (28.2). Если усреднить по интервалам, включающим несколько резонансов, то получим непрерывную экстраполяцию  $\sigma(a_0 - a)$  в допороговую область (рис. 28.1). Вероятность захвата в интервал энергии  $\delta E$  пропорциональна  $\sigma_{th}(a_0 - a)\delta E$ , а вероятность захвата на данный уровень  $\sim \sigma_{th}(a_0 - a) \frac{z^2}{n^3}$ , где  $\sigma_{th}$  - сечение возбуждения в пороге.

Примем, наконец, во внимание, что скорость захвата пропорциональна числу электронов с энергией  $\mathcal{E}_n$ , т.е.  $\sim F(\mathcal{E}_n) \sim T^{-3/2} \exp(-\mathcal{E}_n/T)$ , где  $F(\mathcal{E})$  - Максвелловская функция распределения. Таким образом,

$$\begin{aligned} \kappa^{DR}(a_0, anl) &\sim \frac{\exp(-\Delta E/T)}{T^{3/2}} \sum_{nl} g(anl) \frac{W^a(anl)A(a,a_0)}{A(a)+W^a(anl)} e^\delta \\ &\sim \frac{\exp(-\Delta E/T)}{T^{3/2}} \sum_{nl} g(anl) \frac{A(a,a_0)}{1+(n/n_s)^3} e^\delta \\ n_s^3 &= \frac{W^a(anl)n^3}{A(a)}, \quad \delta = \frac{\mathcal{E}_n}{T} = \frac{z^2 Ry}{n^2 T} \end{aligned} \quad (28.5)$$

$n_s$  практически не зависит от  $n$ . При небольших  $z A \ll W^a$ ,  $n_s \gg 1$  и основной вклад в сумму по  $n$  дают слагаемые с  $n \lesssim n_s$ , причем все они практически одинаковы (при данном  $l$ ). Можно показать, что вклад каждого меньше или порядка скорости фоторекомбинации (28.1). Однако суммарная DR часто превосходит фоторекомбинацию.

## 29 Appendix A. 3j- и 6j-символы

Преобразование от схемы  $j_1 j_2 m_1 m_2$  к схеме  $j_1 j_2 j m$ , где  $\mathbf{j} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$ , осуществляется с помощью коэффициентов Клебша-Гордона:

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 j m | j_1 j_2 m_1 m_2) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (29.1)$$

3j-символы почти не отличаются от коэффициентов Клебша-Гордона:

$$\left( \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{array} \right) = (-1)^{j_1-j_2-m_3} \frac{1}{(2j_1+1)^{1/2}} (j_1 j_2 j_3 - m_3 | j_1 m_1 j_2 m_2) \quad (29.2)$$

Такое определение делает все три пары моментов  $j_i m_i$  в 3j-символе эквивалентными. При перестановке любой пары меняется фаза:

$$\left( \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{array} \right) = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \left( \begin{array}{ccc} j_1 & j_3 & j_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{array} \right) \quad (29.3)$$

Из унитарности коэффициентов Клебша-Гордона следуют свойства ортогональности и нормировки 3j-символов:

$$\begin{aligned} \sum_{m_1 m_2} (2j_3 + 1) \left( \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{array} \right) \left( \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j'_3 \\ m_1 & m_2 & m'_3 \end{array} \right) &= \delta_{j_3 j'_3} \delta_{m_3 m'_3} \\ \sum_{j_3 m_3} (2j_3 + 1) \left( \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{array} \right) \left( \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ m'_1 & m'_2 & m_3 \end{array} \right) &= \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \end{aligned} \quad (29.4)$$

$3j$ -символы отличны от 0 только для целых и полуцелых  $j_i$ , удовлетворяющих правилу треугольника:

$$\Delta(j_1 j_2 j_3) : \quad j_1 + j_2 > j_3 , \quad |j_1 - j_2| < j_3 , \dots , \quad j_1 + j_2 + j_3 = \text{integer} \quad (29.5)$$

Точки соответствуют тем же соотношениям с любой перестановкой индексов. Если одно из  $j$  равно 0, имеем:

$$\begin{pmatrix} j_1 & 0 & j_3 \\ m_1 & 0 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-m_1} \frac{1}{(2j_1+1)^{1/2}} \delta_{j_1 j_3} \delta_{m_1 m_3} \quad (29.6)$$

В расчетах часто встречаются  $3j$ -символы вида  $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ . Этот символ отличен от 0, если  $j_1 + j_2 + j_3$  - четное. Имеет место равенство:

$$\begin{aligned} \langle l_1 m_1 | Y_{\kappa\mu} | l_2 m_2 \rangle &= (-1)^\mu \frac{[l_1 l_2 \kappa]}{4\pi} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & \kappa \\ m_1 & m_2 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & \kappa \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ [l_1 l_2 \kappa] &= ((2l_1+1)(2l_2+1)(2\kappa+1))^{1/2} \end{aligned} \quad (29.7)$$

$6j$ -символ  $\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{array} \right\}$  возникает при преобразовании схемы сложения моментов:

$$|j_1 j_2 (J_{12}) j_3 J M\rangle = \sum_{J_{13}} (-1)^{-J_{12}-J_{13}-j_3-j_2} [J_{12} J_{13}] \left\{ \begin{array}{ccc} J_{12} & j_3 & J \\ J_{13} & j_2 & j_1 \end{array} \right\} |j_1 j_3 (J_{13}) j_2 J M\rangle \quad (29.8)$$

Разлагая векторы состояний в правой и левой частях (29.8) согласно (29.1), (29.2) и используя соотношения (29.4), получим:

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{array} \right\} &= \sum_{\substack{m_1 m_2 m_3 \\ \mu_1 \mu_2 \mu_3}} (-1)^{l_1+l_2+l_3+\mu_1+\mu_2+\mu_3} \cdot \\ &\cdot \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & \mu_2 & \mu_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & j_2 & l_3 \\ \mu_1 & m_2 & \mu_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ \mu_1 & \mu_2 & m_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (29.9)$$

$6j$ -символ допускает перестановки любых столбцов и любой пары моментов в двух строках:

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_3 & j_2 \\ l_1 & l_3 & l_2 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & l_2 & l_3 \\ l_1 & j_2 & j_3 \end{array} \right\} = \dots \quad (29.10)$$

$6j$ -символ отличен от 0 только при выполнении правил треугольников

$$\Delta(j_1 j_2 j_3), \quad \Delta(j_1 l_2 l_3), \quad \Delta(l_1 j_2 l_3), \quad \Delta(l_1 l_2 j_3), \quad (29.11)$$

При наличии одного нуля  $6j$ -символ выражается простой формулой:

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & l_2 & l_3 \end{array} \right\} = (-1)^{j_1+j_2+j} \frac{1}{[j_2 j_3]} \delta_{j_2 l_3} \delta_{l_2 j_3} \quad (29.12)$$

## Список литературы

- [1] И.И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. Москва, Наука, 1977
- [2] Л.А. Вайнштейн, И.И. Собельман, Е.А. Юков. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. Москва, Наука, 1979
- [3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Москва, Наука, 1989
- [4] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Москва, Наука, 1989
- [5] Г. Бете, Э. Солпитер. Квантовая механика систем с одним и двумя электронами. Москва, Физматгиз, 1960.

Леонид Абрамович ВАЙНШТЕЙН  
Александр Петрович ШЕВЕЛЬКО  
**Спектроскопия атомов и ионов. Часть I**

Формат 60x84/8. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 150 экз. Заказ № 15  
Отпечатано с оригинал-макета заказчика в типографии РИИС ФИАН  
119991 Москва, Ленинский проспект 53