

А. А. НИКИТИН
З. Б. РУДЗИКАС

ОСНОВЫ
ТЕОРИИ
СПЕКТРОВ
АТОМОВ
И ИОНОВ



А. А. НИКИТИН, Э. Б. РУДЗИКАС

ОСНОВЫ ТЕОРИИ СПЕКТРОВ АТОМОВ И ИОНОВ



МОСКВА «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
1983

Никитин А. А., Рудзикас З. Б. Основы теории спектров атомов и ионов.— М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983, 320 с.

В книге изложена современная теория энергетических спектров и электронных переходов в атомах и ионах. Особое внимание обращено на развитые в последние годы методы теоретического исследования многократно ионизованных атомов, учитывающие релятивистские эффекты, что особенно актуально для проблем внеатмосферной астрофизики и лабораторной высокотемпературной плазмы, в частности, управляемого термоядерного синтеза. Рассмотрены астрофизические приложения.

Для астрономов и физиков — специалистов, аспирантов и студентов вузов.

Табл. 59, илл. 9, библи. 284 назв.

Алексей Алексеевич Никитин, Зенонас Брониславович Рудзикас

ОСНОВЫ ТЕОРИИ СПЕКТРОВ АТОМОВ И ИОНОВ

Редактор *И. Г. Вирко*

Техн. редактор *Л. В. Лихачева.*

Корректор *А. Л. Платова*

ИБ № 11611

Сдано в набор 29.11.82. Подписано к печати 27.07.83. Т-14277. Формат 60×90^{1/16}. Бумага офсетная. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Услови. печ. л. 20. Уч.-изд. л. 23,01. Тираж 2100 экз. Заказ № 423. Цена 3 р. 80 к.

Издательство «Наука»

Главная редакция физико-математической литературы,
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
От авторов	9
Глава 1. Систематика состояний многоэлектронного атома	15
§ 1. Уравнение Шредингера и приближение центрального поля. Волновая функция электрона. Квантовые числа	15
Уравнение Шредингера (15). Приближение центрального поля (18). Волновая функция электрона. Квантовые числа (18). Спин электрона (20).	
§ 2. Конфигурация из двух электронов. Различные типы связи	21
Ортогональность волновых функций (21). Спин-орбитальное взаимодействие. Волновые функции несвязанных и связанных моментов (22). Конфигурация из двух электронов. Антисимметричность волновой функции (24). Электронные взаимодействия как взаимодействия моментов (26). Различные типы связи (28). Классификация уровней в различных типах связи (30).	
§ 3. Состояния оболочки эквивалентных электронов. s^N , p^N и d^N оболочки. Квантовое число старшинства. Квазиспин	31
Два эквивалентных электрона (31). Построение волновой функции оболочки эквивалентных электронов с помощью генеалогических коэффициентов (33). s^N , p^N и d^N оболочки. Квантовое число старшинства (36). Квазиспин (40). Оболочка эквивалентных электронов в случае jj -связи (43).	
§ 4. Классификация состояний оболочки f^N	44
Собственные значения операторов Казимира в теории оболочки эквивалентных электронов f^N (44). Генеалогические коэффициенты в случае оболочки f^N (48). jj -связь в оболочке f^N (49).	
Глава 2. Получение энергетического спектра многоэлектронного атома	51
§ 5. Оператор энергии многоэлектронного атома. Учет релятивистских эффектов в виде поправок и в релятивистском приближении. Оболочка эквивалентных электронов	51
Нерелятивистский оператор энергии многоэлектронного атома. Релятивистские поправки (51). Выражение оператора энергии через неприводимые тензоры (53). Матричные элементы операторов энергии взаимодействия в случае оболочки эквивалентных электронов (57). Релятивистский оператор Брейта и его матричные элементы (66).	
§ 6. Энергия взаимодействия между двумя оболочками эквивалентных электронов. Вычисление матричных элементов операторов энергии электростатического и магнитных взаимодействий	72
Взаимодействие между оболочками двух оболочек в LS -связи (72). Электростатическое взаимодействие (74). Релятивистский оператор энергии (78).	
§ 7. Изотопический и лэмбовский сдвиг, сверхтонкая структура энергетических уровней	86
Изотопический и лэмбовский сдвиг уровней (86). Сверхтонкая структура энергетических уровней в нерелятивистском приближении (89). Сверхтонкая структура в релятивистском приближении (93).	

§ 8.	Вычисление энергетического спектра атома. Идентификация и классификация уровней энергии. Автоионизационные состояния	96
	Составление матриц энергии. Учет магнитных взаимодействий в упрощенном виде (96). Идентификация и классификация уровней энергии, полученных в результате диагонализации полной матрицы энергии (102). Автоионизационные состояния (107).	
§ 9.	Полуэмпирические методы анализа энергетических спектров	108
	Метод наименьших квадратов (108). Параметризация уровней энергии в случае конфигурации типа l^N и $l^N l'$. Учет релятивистских и корреляционных эффектов в виде поправок (112). Зависимость матричных элементов оператора энергии от заряда ядра Z (117). Полуэмпирический метод модельного потенциала (120).	
Глава 3. Соотношения между различными типами связи моментов в сложных электронных конфигурациях		
§ 10.	Различные типы векторной связи в случае сложных электронных конфигураций. Метод эффективных операторов	122
	Особенности реализации типов связи в сложных электронных конфигурациях (122). Метод эффективных операторов (126).	
§ 11.	Взаимосвязь между весами волновых функций двух различных типов связи. Матрицы преобразования	132
	Преобразования наборов весов волновых функций в промежуточной связи (132). Элементы теории матриц преобразования (134). Связь матриц преобразования с $3j$ -коэффициентами (137).	
§ 12.	Случай одной оболочки эквивалентных электронов	138
	Переход от LS - к jj -связи внутри оболочки эквивалентных электронов (138). Частный случай p^N оболочки (141).	
§ 13.	Две оболочки эквивалентных электронов	144
	Матрицы преобразования от одного типа связи к другому в случае неэквивалентных электронов (144). Матрицы преобразования при изменении типа связи внутри оболочек эквивалентных электронов (147). Примеры установления оптимального типа связи (150).	
Глава 4. Основные величины теории электронных переходов		
§ 14.	Операторы электрических и магнитных мультипольных переходов	153
	Классическое рассмотрение операторов электронных переходов (153). Получение операторов мультипольных переходов из квантовоэлектродинамической матрицы рассеяния первого порядка (157).	
§ 15.	Сила линии в мультиплете, сила осциллятора, вероятность и интенсивность перехода. Принцип спектроскопической устойчивости	161
	Понятия силы линии и мультиплета. Принцип спектроскопической устойчивости (161). Сила осциллятора (165). Вероятность перехода и его интенсивность (167).	
§ 16.	Правила отбора для электронных переходов и правила сумм «Точные» правила отбора (170). «Приближенные» правила отбора. Промежуточная связь. Интеркомбинационные переходы (173). Правила сумм для сил линий (175).	170
Глава 5. Электрические (E_k) и магнитные (M_k) мультипольные переходы		
§ 17.	Альтернативные выражения для оператора электрических мультипольных переходов. Нерелятивистское и релятивистское приближения. Релятивистские поправки к операторам переходов	179
	Релятивистские операторы электрических мультипольных переходов (179). Переход к нерелятивистским операторам (182). Релятивистские поправки к операторам $E1$ -переходов (185).	

§ 18. Матричные элементы оператора электрических мультипольных переходов без участия электронов остова	186
Одноэлектронные субматричные элементы операторов переходов (186). <i>E_k</i> -переходы без участия электронов остова в случае различных типов связи (190). Правила отбора и правила сумм (192). <i>E_k</i> -переходы между уровнями одной и той же конфигурации (195).	
§ 19. Переходы с участием электронов остова	196
Релятивистское приближение (196). Нерелятивистское приближение (200). Правила отбора и правила сумм (203).	
§ 20. Матричные элементы оператора магнитных мультипольных переходов. Релятивистское и нерелятивистское приближения. <i>M₁</i> и <i>E₂</i> -переходы в оболочке эквивалентных электронов	205
Релятивистские и нерелятивистские <i>M_k</i> -переходы (205). <i>M₁</i> - и <i>E₂</i> -переходы между уровнями одной и той же конфигурации (208).	
Глава 6. Расчет спектров атомов и ионов	213
§ 21. Методы определения радиальных интегралов	213
Нерелятивистские хартри-фоковские радиальные орбитали (213). Релятивистские хартри-фоковские радиальные орбитали (216). Аналитические радиальные орбитали (218). Вычисление радиальных интегралов электронных переходов (220).	
§ 22. Особенности исследования электронных переходов в промежуточной связи. Правила отбора и правила сумм. Линии <i>E₂</i> -переходов	224
Изучение электронных переходов при разных частых типах связи (224). <i>E₁</i> - и <i>E₂</i> -переходы в промежуточной связи. Правила отбора и правила сумм (225). <i>E₁</i> -переходы с учетом релятивистских эффектов (230).	
§ 23. Краткий обзор методов учета корреляционных эффектов. Двух-электронные переходы	234
Методы учета корреляционных эффектов (234). Недиagonальные относительно конфигураций матричные элементы оператора энергии электростатического взаимодействия (238). Двухэлектронные переходы (241).	
§ 24. Особенности расшифровки спектров высоко ионизованных атомов. Сателлитные линии	243
Сочетание теоретических и экспериментальных методов исследования спектров высоко ионизованных атомов. Сателлитные линии (243). Релятивистские и корреляционные эффекты в спектрах многозарядных ионов. Квазивырожденные конфигурации (247). Изoeлектронные последовательности (250).	
Глава 7. Астрофизические спектры многоэлектронных атомов и ионов	255
§ 25. Спектр поглощения и спектр хромосферы Солнца	255
Вводные замечания (255). Общая характеристика спектра поглощения Солнца (256). Основы теоретического анализа ФС Солнца (258). Эмиссионный спектр хромосферы Солнца. Основные наблюдательные данные по видимой части спектра (260). УФ спектр хромосферы (261).	
§ 26. Спектр солнечной короны	264
Спектр короны в видимом диапазоне (264). Линии спектра короны в УФ и рентгеновском диапазоне (265).	
§ 27. Спектры поглощения стационарных звезд	270
Некоторые интегральные характеристики звездных радиационных потоков (270). Общие принципы полумпирической спектральной классификации (271). Звездные линейчатые спектры поглощения (273). Некоторые проблемы теоретического анализа звездных спектров поглощения (275).	
§ 28. Спектры планетарных туманностей	277
Общая характеристика планетарных туманностей (277). Спектры планетарных туманностей видимой области (278). УФ спектры планетарных туманностей (280). ИК спектры планетарных туманностей (281). Некоторые вопросы интерпретации спектров планетарных туманностей (282).	

§ 29. Спектры нестационарных звезд и квазаров	285
Спектры нестационарных звезд (285). Общая характеристика спектров квазаров (287).	
<i>Приложение I. Элементы теории момента количества движения . .</i>	292
Коэффициенты Клебша — Гордана и Вигнера (292). Одноэлектронные субматричные элементы оператора сферической функции $(U C^k U')$ (293). Определения некоторых $3lj$ -коэффициентов (294). Произведения тензоров. Их матричные элементы (298).	
<i>Приложение II. Таблицы генеалогических коэффициентов с одним отщепленным электроном и субматричных элементов неприводимых тензорных операторов, составленных из единичных тензоров</i>	299
Генеалогические коэффициенты (299). Субматричные элементы неприводимых операторов, составленных из единичных тензоров (306).	
Литература	310
Предметный указатель	318

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга посвящена двум основным разделам атомной физики — систематике и определению энергетических спектров многоэлектронных атомов и ионов и общей теории радиационных переходов — как дипольных, так и мультипольных. Характерной особенностью книги является одновременное рассмотрение обоих разделов в перерелятивистском и релятивистском приближениях, упор на сложные многоэлектронные атомы, содержащие несколько незаполненных оболочек, и на многозарядные ионы, а также детальное рассмотрение других, отличных от LS , типов связи. В изложенном математическом аппарате теории широко использованы свойства симметрии многочастичных систем, что значительно повысило его универсальность и эффективность, позволило в едином подходе охватить атомы практически всей периодической системы, а также ионы различных степеней ионизации, включая и очень высоко ионизованные атомы. Учет релятивистских эффектов как в виде поправок, так и на основе релятивистского оператора энергии и релятивистских волновых функций, как выяснилось, является весьма существенным при анализе структуры спектров и радиационных переходов для ионов высоких степеней ионизации.

Монография в своей основе ориентирована на астрофизиков, но в той же мере она будет полезна всем спектроскопистам и особенно тем, кто занимается исследованием горячей плазмы. Изложение материала достаточно подробно и замкнуто; книгой можно пользоваться без большого привлечения других учебников или монографий. Материал книги изложен таким образом, что читатели, которым нужны только конкретные расчеты и общее представление о предмете, могут получить все это, знакомясь с отдельными главами и параграфами, указанными во введении. Астрофизическая часть книги наряду с общим обзором наблюде-

ний содержит некоторые результаты анализа астрофизических спектров планетарных туманностей, солнечной короны и т. д., иллюстрирующих общую теорию.

Я полагаю, что появление этой книги весьма своевременно и она окажется полезной астрофизикам, спектроскопистам, аспирантам и студентам старших курсов, всем тем, кто хочет ознакомиться с современными проблемами теории атома и теории радиационных переходов.

Член-корреспондент АН СССР
проф. В. А. Крат

ОТ АВТОРОВ

Спектральные методы исследования являются одними из самых эффективных способов изучения строения атомов, молекул и их образований, а также процессов их взаимодействия. Развитие спектроскопии позволяет получить много новых важных сведений о веществе, без которых немислим дальнейший прогресс во многих областях физики, астрономии, химии, биологии и техники.

Спектры — фундаментальная характеристика атома, главный источник информации о его структуре и свойствах. По спектрам также можно судить о многих макроскопических параметрах излучающей плазмы (плотность, температура, скорость движения, наличие магнитных полей и т. д.), т. е. производить диагностику плазмы. Исследования строения атомов привели к возникновению основной науки о микромире — квантовой механики, которая в свою очередь стимулировала бурное развитие ряда других областей науки и техники. Дальнейшее развитие теоретических и экспериментальных исследований в атомной спектроскопии наряду с чисто научными целями тесно связано с важнейшими перспективными направлениями в современной технике.

Теоретическая спектроскопия в настоящее время поставлена на принципиально новую базу благодаря широкому использованию электронных вычислительных машин, которые открыли большие перспективы для разработки и внедрения численных методов изучения сложнейших атомов и ионов, автоматизации технической части исследований. Развитие вычислительной техники позволило производить расчеты сравнительно реалистических моделей рассматриваемых систем и получать на этом пути результаты, довольно хорошо согласующиеся с экспериментом. С другой стороны, открывшиеся вычислительные возможности настоятельно стимулируют разработку новейших математических моделей, описывающих многоэлектронные системы и процессы их взаимодействия, усовершенствование имеющихся и создание новых коллещественных методов расчета основных спектральных характеристик.

Развитию спектроскопии, как прежде, так и теперь, в значительной мере дают импульс многие астрофизические исследова-

ния: достаточно вспомнить проблемы, возникшие при отождествлении запрещенных линий в спектрах планетарных туманностей и солнечной короны (линии «небулия» и «корония»). Интерес к спектроскопии особенно возрос в связи с возникновением новых перспективных научных направлений — внеатмосферной астрофизики, обусловленной все более широким использованием искусственных спутников земли и космических кораблей для исследования излучения Солнца, звезд, галактик, пульсаров, квазаров и других космических образований, а также лазерной спектроскопии. Возник целый ряд важных и интересных прикладных проблем: диагностика термоядерной плазмы, создание лазеров рентгеновского диапазона и др. Использование лазерной плазмы, мощных термоядерных установок — токамаков, вакуумной искры, врывающихся проволочек, пучково-лазерных и пучково-пленочных методик, — наряду с исследованиями спектров Солнца и других астрофизических объектов, — открыло интересный и своеобразный мир очень высоко ионизованных атомов, как правило, излучающих в далекой ультрафиолетовой или даже рентгеновской области спектра. С другой стороны, проникновение в инфракрасный диапазон спектра Солнца, звезд и туманностей дало мощный толчок теоретическому анализу спектров, возникающих при переходах между высоковозбужденными ридберговскими состояниями. Все большее значение приобретают исследования сложных атомов и ионов, характеризующихся наличием двух, трех и более незаполненных оболочек. Расшифровка спектров всех этих систем практически невозможна без соответствующих теоретических расчетов, без теоретического их моделирования.

Книга Кондона и Шортли [1] долгие годы была единственным исчерпывающим руководством по теории атомных спектров. Появление работ Ракаха [2—4], в которых удачно сочетались методы неприводимых тензорных операторов и генеалогических коэффициентов, открыло широкие возможности для исследования многоэлектронных атомов. Свое дальнейшее развитие эти методы получили в монографиях [5—16].

Теория самосогласованного поля Хартри — Фока изложена в книгах [17—18]. Особенности теоретического исследования структуры и спектров многоэлектронных атомов, а также их взаимодействия с полями рассматривались в монографиях [19—24].

Делаются попытки систематизировать данные по спектрам атомов и ионов. Появляются таблицы энергий уровней для групп атомов и ионов (см., например, [25—27]) или для всех ионов определенного элемента (например, [28—32]). Таблицы длин волн, вероятностей и интенсивностей электронных переходов для большинства элементов периодической таблицы собраны в [33, 34]. Обширные таблицы ряда определенных теоретически спектральных характеристик атомов и ионов, как свободных, так и находящихся во внешних полях, представлены в книгах [35—37].

Создаются комплексы универсальных автоматизированных алгоритмов и программ для электронных вычислительных машин, использование которых позволяет оперативно проводить расчеты необходимых величин энергетических спектров, вероятностей переходов и т. д. атомов и ионов (см., например, [38, 39]).

Библиография работ по атомным уровням энергии и спектрам, охватывающая период от июля 1968 г. до июня 1979 г., приведена в [40—42]. Аналогичные данные по вероятностям переходов в атомах за период от 1914 г. до марта 1980 г. представлены в [43, 44].

Многие вопросы атомной спектроскопии применительно к астрофизическим проблемам рассматривались в монографиях [45—51]. Спектроскопические данные измерений и наблюдений публикуются в виде каталогов (например, [52—57]). Имеются обстоятельные обзоры по отдельным вопросам астроспектроскопии (например, [58—61]). Исчерпывающие обзоры по крупным разделам астрофизики публикуются в изданиях ВИНТИ «Итоги науки и техники, сер. Астрономия». Среди них необходимо отметить том 9 (Рентгеновское излучение Солнца и других космических объектов, 1974), том 14 (Физика Солнца, 1978 г.), том 21 (Вспышки на звездах, сверхновые, звезды WR, Солнце и т. д., 1981). Много полезной информации такого рода можно найти в периодических обзорах «Annual Review Astron. and Astroph. (USA)» и в трудах симпозиумов Международного астрономического союза (IAU Sympos.).

В данной книге излагается теория энергетических спектров и электронных переходов в атомах и ионах, основанная на варпационном подходе, являющемся наиболее универсальным и эффективным методом, позволяющим в различных приближениях находить спектры атомов и ионов от гелия до трансурановых элементов. Определенный вклад в ее развитие внесла школа вильнюсских физиков-теоретиков, созданная академиком АН Литовской ССР А. П. Юцисом. Особое внимание обращено на разработанные в последние годы методы теоретического исследования многократно ионизованных атомов, учитывающие релятивистские эффекты, что особенно актуально для проблем внеатмосферной астрофизики и лабораторной высокотемпературной плазмы, в частности, управляемого термоядерного синтеза. Подробно рассмотрен учет релятивистских эффектов в виде поправок и в релятивистском подходе, а также использование других, отличных от традиционной LS -связи, способов связывания моментов электронов и, тем самым, классификации энергетических уровней исследуемых систем, единственной возможностью установления которых являются теоретические рассуждения.

Основное содержание книги изложено в семи главах и двух приложениях. Глава 1 посвящена систематике состояний многоэлектронного атома, их классификации с помощью определенных

наборов квантовых чисел. Подробно рассмотрены случаи p^N , d^N и f^N оболочек, а также их релятивистских вариантов.

В главе 2 описан вывод формул, необходимых для определения энергетического спектра многоэлектронного атома с учетом релятивистских эффектов в виде поправок и в релятивистском приближении, исходя из релятивистского оператора энергии и релятивистских волновых функций. Кратко изложена методика теоретического изучения изотопического сдвига и сверхтонкой структуры энергетических уровней. Обсуждена проблема идентификации и классификации уровней энергии в промежуточной связи, а также использование полуэмпирических методов анализа энергетических спектров.

В главе 3 детально рассмотрен вопрос классификации уровней с помощью квантовых чисел различных типов связи, что особенно важно для высокоионизованных атомов, для которых зачастую ни один тип связи не является точным. Много внимания уделено способам перехода от одного типа связи к другому в случае сложных электронных конфигураций и выбора оптимального типа связи.

В главе 4 представлены определения основных характеристик электронных переходов, обсуждены правила отбора и правила сумм для соответствующих матричных элементов, а также процедуры оценки порядков величин основных членов в разложении соответствующих операторов по мультиполям (см. также §§ 20, 22 и 24). Заметим, что в книге сила осциллятора электронного перехода определена положительной для излучения (например, формула (15.24)).

Глава 5 посвящена теории электрического и магнитного мультипольного излучения. Получены общие релятивистские и нерелятивистские выражения для соответствующих операторов, в случае электрического мультипольного излучения содержащие неконкретизированное значение калибровочной постоянной потенциала электромагнитного поля; установлен вид релятивистских поправок к нерелятивистским операторам электрических дипольных переходов. Приведены выражения для матричных элементов рассматриваемых операторов переходов между сложными электронными конфигурациями.

В главе 6 рассмотрены вопросы практического применения изложенного выше математического аппарата к расчету спектров атомов и ионов. Описаны методы определения радиальных интегралов, а также особенности исследования электронных переходов, в том числе и двухэлектронных, в промежуточной связи и расшифровки спектров высокоионизованных атомов.

Глава 7 посвящена специфике использования теоретических расчетов при идентификации астрофизических спектров атомов и ионов. В ней излагаются как наблюдательные данные, так и теоретический анализ спектров излучения и поглощения Солнца,

его хромосферы и короны, спектров планетарных туманностей, стационарных и некоторых нестационарных звезд и квазаров. Ее результаты тесно коррелируют со спектроскопическим материалом предыдущих глав.

В Приложении вынесены определения и таблицы некоторых основных величин теории спектров многоэлектронных систем (коэффициенты Клебша — Гордана, субматричные элементы оператора сферической функции, $3nj$ -коэффициенты, элементы тензорного анализа и расчета матричных элементов, генеалогические коэффициенты и субматричные элементы операторов, составленных из единичных тензоров, в LS - и jj -связи). Наличие этих данных позволяет вручную производить расчеты для простейших систем; в более сложных случаях целесообразно применение электронных вычислительных машин.

В книге используются общеприятые единицы измерения и стандартная система фаз, определяемая для эрмитовой составляющей оператора, например, $C_q^{(k)}$, равенством

$$C_q^{(k)\dagger} = (-1)^{k-q} C_{-q}^{(k)}$$

Здесь «†» означает комплексное сопряжение, обычно указываемое звездочкой, и транспонирование. Ранги тензоров в стандартной системе фаз помещены в круглые скобки. Единичные тензорные операторы и их суммы представляются в псевдостандартной системе фаз (ранги тензоров без скобок), определяемой для единичного тензора t^h следующим образом:

$$t_q^{h\dagger} = (-1)^q t_{-q}^h$$

Заметим, что в более ранних работах (например, [1, 9, 10, 22]) обычно использовалась псевдостандартная система фаз, а в более поздних (например, [7, 11, 14, 62]) — стандартная.

Список литературы не претендует на полноту. В основном (особенно в первых шести главах) цитируются работы, явившиеся исходным пунктом соответствующих рассмотрений или содержащие более подробную информацию (вывод формул, таблицы, набор наблюдательного материала и др.) по данному вопросу, а также монографии и обзорные статьи.

Книга охватывает весьма широкий круг вопросов: нерелятивистскую и релятивистскую теорию атомных энергетических спектров, электрических и магнитных мультипольных переходов, спектры Солнца, звезд, туманностей и квазаров. Каждая из названных областей имеет свои уже устоявшиеся обозначения основных величин, отказываться от которых было бы нецелесообразно. При изложении всего этого материала в одной книге неизбежны некоторые совпадения, необходимость одной и той же буквой обозначать различные величины. Однако, как правило, в таких случаях они различаются своим положением (множитель, индекс,

координата, ранг и т. д.). Поэтому эти неоднозначности не должны приводить к недоразумениям.

В основной своей части книга рассчитана на астрономов, занимающихся спектроскопическими исследованиями, а также физиков, работающих над теорией многоэлектронных систем или интересующихся спектроскопией лабораторной плазмы, и спектроскопистов-прикладников, нуждающихся в теоретических расчетах при интерпретации тех или иных измеренных или наблюдаемых данных. В определенной степени она может служить полезным учебным пособием для студентов старших курсов и аспирантов — астрофизиков и физиков.

Материал книги изложен так, что отдельные ее главы и даже параграфы или их группы являются весьма автономными, могут прочитываться или опускаться в зависимости от подготовки, целей или намерений читающего. Например, интересующиеся проблемами отождествления спектральных линий на первом этапе могут читать лишь §§ 8, 9, 10, 22 и 24, выбором оптимального типа связи — §§ 2, 10, 11, 13 и 24, и т. д.

При работе над книгой ценными были советы членов-корреспондентов АН СССР О. А. Мельникова, В. А. Крата, академика В. В. Соболева и проф. Н. П. Пенкина. Ряд важных замечаний был сделан Е. А. Юковым и М. А. Лившицем. Существенная часть результатов, представленных в данной книге, получена сотрудниками Отдела теории атома Института физики АН Литовской ССР. Технически рукопись оформила С. П. Шульнюкене. Всем им авторы приносят искреннюю благодарность.

Все замечания, касающиеся содержания книги, замеченных ее недостатков и упущений, просьба направлять по адресу: 198178, Ленинград, Васильевский остров, 10 линия, 33, Кафедра астрономии ЛГУ, Никитину А. А., или в г. Вильнюс. 232600, ул. К. Пожелос, 54, Институт физики АН Литовской ССР, Рудзикасу З. Б.

А. А. Никитин, З. Б. Рудзикас

ГЛАВА 1

СИСТЕМАТИКА СОСТОЯНИЙ МНОГОЭЛЕКТРОННОГО АТОМА

§ 1. Уравнение Шредингера и приближение центрального поля. Волновая функция электрона. Квантовые числа

Уравнение Шредингера. Изложение материала данной книги будет базироваться на квантовомеханическом подходе. В нем каждой физической величине F сопоставляется оператор $\hat{F}(\mathbf{r}, t)$, определяемый его действием на волновую функцию системы $\psi(\mathbf{r}, t)$ (\mathbf{r} соответствует пространственным, а t — временной переменной).

$$F(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}, t), \quad (1.1)$$

т. е. оператор, действуя на волновую функцию ψ определенного состояния, переводит ее, вообще говоря, в волновую функцию φ , описывающую уже другое состояние. Тогда численная величина физической характеристики в момент t получается как среднее значение

$$\bar{F} = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{F} \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (1.2)$$

Здесь звездочка у ψ означает комплексное сопряжение. Независимо от сложности рассматриваемой системы, нашей целью будет нахождение как можно более точного вида ее волновой функции и с помощью последней, зная выражение для оператора, соответствующего искомой физической величине, определение ее возможных средних значений.

Если имеет место равенство

$$\hat{F}\psi = F\psi, \quad (1.3)$$

где F — постоянная, то волновая функция ψ называется собственной функцией оператора \hat{F} , а F — его собственное значение. Сама формула (1.3) называется в этом случае уравнением на собственные значения. Тогда среднее значение оператора в силу норми-

ровки волновых функций просто равно его собственному значению, т. е.

$$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = F \int \psi^* \psi d\tau = F. \quad (1.4)$$

Если два оператора \hat{A} и \hat{B} имеют те же самые собственные функции, то они коммутируют между собой:

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} \quad \text{или} \quad [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0. \quad (1.5)$$

Две величины, изображаемые коммутирующими операторами, одновременно имеют определенные значения. В теории атома очень важно найти полный набор коммутирующих операторов, что позволяет однозначно описать рассматриваемую систему. Коммутирующие операторы имеют общие собственные функции, составляющие полную систему функций. Последним понятием мы будем часто пользоваться в дальнейшем, ибо если мы имеем полную систему функций ψ_i ($i = 1, \dots, N$), то часто бывает удобно волновую функцию произвольного состояния ψ разложить в виде линейной комбинации волновых функций этой системы:

$$\psi = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i, \quad (1.6)$$

где в силу нормировки волновых функций на квадраты модулей коэффициентов c_i накладывается условие

$$\sum_{i=1}^N |c_i|^2 = 1. \quad (1.7)$$

В квантовой механике показывается, что волновую функцию и операторы можно представить в виде матриц, причем волновая функция записывается в виде одностолбцовой матрицы, индексы которой различают возможные состояния (дискретные или непрерывные) рассматриваемой системы, а операторы — в виде прямоугольной матрицы. Заметим, что многие операторы, например, энергии, соответствуют квадратным матрицам. Тогда все искомые величины будут представлять собой матричные элементы соответствующих матриц

$$F_{kj} = \int \psi_k^*(x) \hat{F}(x) \psi_j(x) dx, \quad (1.8)$$

где

$$\psi_j(x) = \begin{pmatrix} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (1.9)$$

$$F_{kj} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}. \quad (1.10)$$

Если волновые функции являются собственными функциями оператора \hat{F} , т. е. удовлетворяют условию (1.3), то тогда из (1.8) следует, что

$$F_{kj} = F_j \int \psi_k^*(x) \psi_j(x) dx = F_j \delta(k, j), \quad (1.11)$$

ибо условие ортогональности волновых функций имеет вид

$$\int \psi_k^*(x) \psi_j(x) dx = \delta(k, j), \quad (1.12)$$

где $\delta(k, j)$ — символ Кронекера, определяемый следующим образом:

$$\delta(k, j) = \begin{cases} 1, & \text{если } j = k; \\ 0, & \text{если } j \neq k. \end{cases} \quad (1.13)$$

В этом случае матрица собственных значений имеет неравные нулю только диагональные члены:

$$F_{ii} = \begin{pmatrix} F_{11} & 0 & \dots \\ 0 & F_{22} & \dots \\ \cdot & \cdot & \dots \\ \cdot & \cdot & \dots \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

Поэтому нахождение собственных значений некоторого оператора может рассматриваться также и как диагонализация соответствующей матрицы.

Обобщение экспериментальных фактов привело к постулированию следующего основного уравнения квантовой механики — общего уравнения Шредингера (волнового уравнения):

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\psi, \quad (1.15)$$

где $\hat{\mathcal{H}}$ — гамильтониан рассматриваемой микросистемы, ψ — ее волновая функция, \hbar — постоянная Планка, равная $1,05459 \times 10^{-27}$ эрг · с. Это уравнение содержит первую производную относительно временной переменной и (это мы увидим далее) вторую — относительно пространственных переменных. Поэтому при его решении необходимо задаться одним начальным и двумя граничными условиями.

В общем случае и гамильтониан, и волновая функция зависят от времени. Если гамильтониан от времени не зависит, а зависимость волновой функции от времени дается формулой

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \varphi(\mathbf{r}), \quad (1.16)$$

то тогда вместо (1.15) мы получаем уравнение

$$\hat{\mathcal{H}}\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}), \quad (1.17)$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ зависит только от пространственных переменных. Фор-

мула (1.17) называется стационарным уравнением Шредингера и по виду совпадает с уравнением на собственные значения (1.3). В этом случае гамильтониан \hat{H} является оператором энергии, а E — это его собственные значения. Таким образом, если система находится в стационарном состоянии, то она имеет определенное значение энергии, а ее зависимость от времени описывается равенством (1.16).

Набор величин, операторы которых коммутируют между собой и с гамильтонианом, будет иметь в стационарном состоянии определенные (измеримые или вычисляемые) значения и может составить полный набор коммутирующих операторов, позволяющих однозначно описать рассматриваемую квантовомеханическую систему, а характеристики соответствующих волновых функций будут нумеровать ее возможные состояния.

Приближение центрального поля. Уравнение Шредингера точно решается только для ряда простых квантовомеханических систем (например, атом водорода). Для многочастичных систем (многоэлектронный атом) приходится пользоваться приближенными методами, позволяющими найти приближенные волновые функции. Обычно в теории атома для этой цели используется теория возмущений, и многочастичная задача сводится к одночастичной, некоторому подобию одноэлектронного атома.

В теории возмущений необходимо иметь малый параметр, по степеням которого можно было бы разлагать операторы и волновые функции. Однако в атоме электростатические взаимодействия электронов с ядром и между собой являются величинами одного порядка, поэтому на первый взгляд тут нет такого параметра. Тем не менее, хотя электроны в многоэлектронном атоме и взаимодействуют весьма сильно, однако основную (сферически-симметричную) часть этого взаимодействия можно добавлять к взаимодействию электронов с ядром. Все это образует некоторое эффективное центрально-симметрическое поле. Оставшаяся часть межэлектронного взаимодействия, имеющая более сложную симметрию и не представляемая в виде центрального экранирующего поля, рассматривается как возмущение и обычно учитывается в первом порядке.

Таким образом, состояние каждого электрона в многоэлектронном атоме определяется полем ядра и экранирующим полем, создаваемым остальными электронами. Последнее поле существенным образом зависит от состояний этих электронов, поэтому задача установления вида этого центрального поля должна быть согласована с отысканием самих волновых функций электронов. Наиболее эффективным образом это делается с использованием различных модификаций метода самосогласованного поля Хартри — Фока. Более подробно этот вопрос рассмотрен в § 21.

Волновая функция электрона. Квантовые числа. Рассмотрим метод теоретического описания движения одного электрона в

центрально-симметрическом поле $U(r)$ атома с зарядом ядра Ze , где Z — число протонов в ядре (порядковый номер элемента в таблице Менделеева), e — абсолютная величина заряда электрона. Уравнение Шредингера в этом случае может быть представлено в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) \right] \psi = E\psi. \quad (1.18)$$

Здесь m — масса электрона (ядро атома считается неподвижным, начало системы координат помещено в его центре). Первый член в квадратных скобках описывает кинетическую энергию электрона. Если считать ядро точечным, то заряд ядра будет создавать чисто кулоновский потенциал, и тогда $U(r) = -Ze^2/r$, где r — относительное расстояние движущегося электрона от ядра.

Ввиду центрального характера поля сохраняться будет не только энергия электрона, но также квадрат момента количества движения и одна из его составляющих. Таким образом, волновая функция стационарного состояния электрона в атоме является собственной функцией оператора полной энергии, квадрата орбитального момента количества движения I^2 и одной из его составляющих (например, I_z). Соответствующие операторы и будут составлять в рассматриваемом случае полный набор коммутирующих операторов. Они удовлетворяют следующим уравнениям:

$$I^2\psi = \hbar^2 l(l+1)\psi, \quad (1.19)$$

$$I_z\psi = \hbar m_l\psi, \quad (1.20)$$

где $\hbar^2 l(l+1)$ и $\hbar m_l$ являются собственными значениями соответствующих операторов. Таким образом, стационарное состояние движущегося в поле ядра электрона описывается системой уравнений (1.18)—(1.20) и может характеризоваться тремя параметрами — полной энергией E , орбитальным моментом количества движения I и одной из его составляющих (например, I_z). Решения этой системы уравнений обычно ищется в виде

$$\psi = R_{nl}(r) Y_{m_l}^{(l)}(\theta, \varphi) = \frac{P_{nl}^{(l)}(r)}{r} Y_{m_l}^{(l)}(\theta, \varphi), \quad (1.21)$$

где $R_{nl}(r)$ — радиальная часть волновой функции, а угловая часть $Y_{m_l}^{(l)}(\theta, \varphi)$ описывается сферическими функциями. Последние имеют сравнительно простые алгебраические выражения, однако мы их здесь не приводим, так как в дальнейшем будем пользоваться только свойствами их сложения и преобразования.

Задание волновой функции в виде выражения (1.21) означает, что мы пользуемся сферической системой координат и приближением, в котором переменные разделяются.

Основное n и орбитальное l квантовые числа, а также квантовое число проекции момента количества движения m_l (часто

называемое магнитным квантовым числом), будут составлять тот набор квантовых чисел, который описывает дискретный спектр состояний одноэлектронного атома. Возможные значения l определяются из равенства $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), а $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Таким образом, при фиксированном n орбитальное квантовое число имеет n различных значений, а магнитное квантовое число $2l + 1$ значение.

Ввиду равнозначности всех направлений в случае центрально-симметрического поля энергия атома не зависит от магнитного квантового числа m_l . Поэтому говорят, что уровень энергии, характеризующейся квантовыми числами n и l , является $(2l + 1)$ -кратно вырожденным; ему соответствует $2l + 1$ состояние, имеющее одинаковую энергию. Когда поле является чисто кулоновским, то существует дополнительное (водородное) вырождение: энергия атома не зависит также от l .

Волновая функция (1.21) характеризуется еще одним квантовым числом — четностью, определяемой ее поведением при инверсии (изменении знаков) координат. Можно показать, что при этом у волновой функции появляется фазовый множитель $(-1)^l$. Состояния, характеризующиеся положительными его значениями, называются четными, а отрицательными — нечетными.

Спин электрона. В 1925 г. Дж. Уленбек и С. Гаудсмит предположили существование у электрона спинового механического момента и связанного с ним магнитного момента. Таким образом, возникло понятие спина — внутреннего момента количества движения микрочастицы, имеющего сугубо квантовую природу и только в очень грубом приближении представляемого как характеристика вращающегося вокруг своей оси заряженного тела.

Спин имеет квантовую природу. Его наличие непосредственно следует из релятивистской квантовой теории. В математический аппарат нерелятивистской квантовой механики его можно формально ввести, предположив существование соответствующего квантового числа спинового момента количества движения s , определяемого аналогично случаю орбитального момента количества движения (1.19) и (1.20):

$$s^2 \chi = \hbar^2 s(s+1) \chi, \quad (1.22)$$

$$s_z \chi = \hbar m_s \chi, \quad (1.23)$$

где $\hbar^2 s(s+1)$ и $\hbar m_s$ — собственные значения соответствующих операторов, а χ — их собственные функции, зависящие только от спиновой координаты. В случае электрона $s = 1/2$ и $m_s = \pm 1/2$, а спиновая координата σ принимает два дискретных значения $1/2$ и $-1/2$. Тогда полная волновая функция электрона, ввиду независимости в рассматриваемом приближении орбитального и спинового движений, представляется в виде произведения трех функций, две из которых зависят от пространственных, а третья —

от спиновой переменной,

$$\psi_{nlsm_l m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma) = R_{nl}(r) Y_{m_l}^{(l)}(\vartheta, \varphi) \chi_{m_s}^{(s)}(\sigma). \quad (1.24)$$

Далее мы увидим, что существует глубокая аналогия между свойствами орбитального и спинового моментов количества движения, что обуславливает и общность соответствующего математического аппарата.

§ 2. Конфигурация из двух электронов. Различные типы связи

Ортогональность волновых функций. Из рассмотрения уравнений на собственные значения (1.3) следует, что собственные волновые функции, соответствующие различным собственным значениям, являются ортогональными. Это значит, что соответствующие волновые функции имеют хотя бы одну пару различающихся квантовых чисел. Условия ортогональности можно записать для каждой (радиальной, угловой и спиновой) части полной волновой функции отдельно:

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^*(r) R_{n'l'}(r) r^2 dr = \delta(n, n'), \quad (2.1)$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{m_l}^{(l)*}(\vartheta, \varphi) Y_{m_l'}^{(l')}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \delta(l, l') \delta(m_l, m_l'). \quad (2.2)$$

В связи с дискретностью спиновой переменной соответствующее условие ортогональности записывается через сумму

$$\sum_{\sigma} \chi_{m_s}^{(s)*} \chi_{m_s'}^{(s')} = \delta(s, s') \delta(m_s, m_s'). \quad (2.3)$$

Так как в случае электрона $s = 1/2$, то требование $\delta(s, s')$ всегда удовлетворяется. Условие ортогональности полной волновой функции (1.24), в силу ортогональности отдельных ее сомножителей, имеет вид

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \psi_{nlsm_l m_s}^*(r, \vartheta, \varphi, \sigma) \psi_{n'l's'm_l' m_s'}(r, \vartheta, \varphi, \sigma) r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \\ = \delta(n, n') \delta(l, l') \delta(s, s') \delta(m_l, m_l') \delta(m_s, m_s'). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Левая часть равенства (2.4) равна нулю, если хотя бы одна пара квантовых чисел неодинакова (не удовлетворено хотя бы одно условие вида $\delta(a, a')$). Условия (2.2) и (2.3) являются точными, однако равенство (2.1) может выполняться лишь приближенно (подробнее см. в § 21). При удовлетворении условий ортогональности правые части формул (2.1)–(2.4) равны единице, т. е. соответствующие функции являются нормированными. В общем случае говорят, что волновые функции, удовлет-

воряющие условиям (2.1)—(2.4), являются ортонормированными. Таким образом, электрон может находиться в различных состояниях, характеризующихся соответствующими наборами квантовых чисел. Принцип ортогональности волновых функций отражает тот факт, что в действительности реализуется только одно состояние, описываемое точными квантовыми числами; пребывание электрона одновременно в двух или в большем числе физических состояний невозможно.

Спин-орбитальное взаимодействие. Волновые функции несвязанных и связанных моментов. Как уже указывалось, считая орбитальное и спиновое движения электрона независимыми, его волновую функцию можно записать в виде произведения радиальной $R_{nl}(r)$, угловой $Y_{m_l}^{(l)}(\vartheta, \varphi)$ и спиновой $\chi_{m_s}^{(s)}$ частей (формула (1.24)). Такая волновая функция обычно называется функцией несвязанных моментов, а в более общем случае многоэлектронных конфигураций применение такой методики называется представлением несвязанных моментов или $m_l m_s$ -представлением. В этом случае энергия электрона, описываемого квантовыми числами $n l s m_l m_s$, определяется только энергией орбитального движения. В силу сферической симметрии поля заряда ядра, в котором движется атомный электрон, энергия электрона не зависит от ориентации его орбитального момента m_l . В рассматриваемом представлении его энергия также не зависит от проекции спинового момента, т. е. от m_s . Поэтому состояния $n l s m_l m_s$ со всеми возможными значениями m_l и m_s относятся к одному уровню энергии электрона $n l$. Такие уровни называются вырожденными. Кратность вырождения (статистический вес) уровня есть

$$g(l s) = (2l + 1)(2s + 1) = 2(2l + 1). \quad (2.5)$$

Квантовые числа n и l определяют конфигурацию электрона. Таким образом, конфигурация одноэлектронного атома запишется в виде $n l$. В атомной спектроскопии общепринято значения n обозначать арабскими цифрами, а значения $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, \dots$ — буквами латинского алфавита $s, p, d, f, g, h, i, k, l, \dots$, соответственно, т. е. использовать обозначения вида $1s, 3p, 4d$ и т. д.

Однако фактически допущение, что орбитальный и спиновой моменты количества движения не взаимодействуют, является в подавляющем большинстве случаев неточным; оно верно лишь в нулевом приближении, когда не учитывается наличие у электрона спинового момента. При учете спин-орбитального взаимодействия оператор энергии в уравнении Шредингера (1.18) должен быть дополнен членом, описывающим энергию магнитного момента спина в магнитном поле, созданном движением электрона. Основная часть энергии спин-орбитального взаимодействия охватывается выражением, пропорциональным скалярному про-

изведению векторов орбитального и спинового моментов количества движения электрона, а именно

$$\widehat{W} = \xi(r)(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}), \quad (2.6)$$

т. е. эта энергия пропорциональна величинам соответствующих моментов, а также зависит от угла между ними, иными словами, — от их взаимной ориентации.

Коэффициент пропорциональности, зависящий лишь от расстояния до ядра, имеет вид $U(r)$ — потенциал поля, в котором движется атомный электрон)

$$\xi(r) = -\frac{e\hbar}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r}. \quad (2.7)$$

Спин-орбитальное взаимодействие (2.6) для атомов, как правило, значительно меньше электростатического, поэтому в ряде задач им можно пренебречь. Выражением этого является наличие в (2.7) малого параметра $1/c^2$ (c — скорость света в вакууме), пропорционального квадрату постоянной тонкой структуры, определяемой согласно

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137,0360}. \quad (2.8)$$

Из (2.6) следует, что спин-орбитальное взаимодействие можно представить как взаимодействие соответствующих моментов количества движения. Если два момента взаимодействуют между собой, то соответствующие квантовые числа уже не являются точными. Точным квантовым числом является лишь их векторная сумма $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ и ее составляющая $m = m_l + m_s$ (рис. 1).

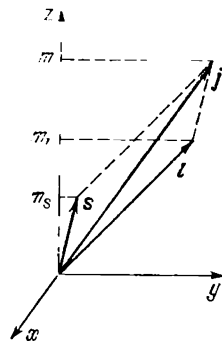


Рис. 1. Векторное сложение моментов.

Энергия спин-орбитального взаимодействия зависит от величины полного момента количества движения электрона $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$. В случае одного электрона j принимает два значения $j_{\mp} = l \mp 1/2$. При учете спин-орбитального взаимодействия вместо ранее существовавшего одного уровня, описываемого квантовыми числами nl , мы получаем в соответствии с двумя возможными значениями j два уровня nlj_{-} и nlj_{+} , т. е. уровень расщепился на два подуровня. Кратности вырождения (статистические веса) этих уровней определяются числом возможных ориентаций момента j (иными словами, возможными значениями его составляющей $m = j, j-1, \dots, -j+1, -j$):

$$g(j) = 2j + 1. \quad (2.9)$$

В частных случаях j_{-} и j_{+} $g(j_{-}) = 2l$ и $g(j_{+}) = 2l + 2$, что в сумме дает, как и для несвязанных моментов, величину $4l + 2$.

Таким образом, мы подошли к использованию другого представления — представления связанных моментов (для краткости в дальнейшем его будем называть jm -представлением). В jm -представлении волновая функция электрона должна быть собственной функцией операторов \mathbf{j}^2 и j_z :

$$\mathbf{j}^2 \psi_{nlsjm} = \hbar^2 j(j+1) \psi_{nlsjm}, \quad (2.10)$$

$$j_z \psi_{nlsjm} = \hbar m \psi_{nlsjm}. \quad (2.11)$$

Простейший рассмотренный случай взаимодействия орбитального и спинового моментов количества движения позволяет наглядно иллюстрировать использование модели векторного сложения моментов, а также возникновение другого представления волновых функций — представления связанных моментов. Каждый из видов волновых функций (связанных и несвязанных моментов) составляет полную систему, поэтому функции $m_l m_s$ -представления могут быть разложены согласно (1.6) в виде линейной комбинации функций jm -представления и наоборот, т. е. мы можем переходить от одного представления к другому посредством некоторого преобразования. Соответствующие соотношения имеют вид

$$\psi_{nlsjm} = R_{nl} \sum_{m_l m_s} \begin{bmatrix} l & s & j \\ m_l & m_s & m \end{bmatrix} Y_{m_l}^{(l)} \chi_{m_s}^{(s)} = \sum_{m_l m_s} \begin{bmatrix} l & s & j \\ m_l & m_s & m \end{bmatrix} \psi_{nls m_l m_s}, \quad (2.12)$$

$$\psi_{nls m_l m_s} = \sum_j \begin{bmatrix} l & s & j \\ m_l & m_s & m \end{bmatrix} \psi_{nlsjm}. \quad (2.13)$$

Стоящая в квадратных скобках величина называется коэффициентом Клебша — Гордана. Он является фундаментальной величиной в теории момента количества движения и, тем самым, в теории спектров сложных атомов и ионов. Подробно его определение и свойства изучены в ряде монографий. Мы же в Приложении I приведем лишь основные его свойства и краткую таблицу его алгебраических значений (табл. П. I. 1).

Рассмотрев взаимодействие орбитального и спинового моментов (спин-орбитальное взаимодействие) одного электрона, мы можем теперь легко перейти к изучению характера взаимодействий между электронами. Ниже мы увидим, что в рамках центрального поля все взаимодействия приближенно могут быть представлены как взаимодействия моментов, что в свою очередь позволяет очень наглядно ввести и рассмотреть понятие различных типов векторных связей.

Конфигурация из двух электронов. Антисимметричность волновой функции. Рассмотрим атом, содержащий два электрона. Методика построения его волновых функций легко обобщается на многоэлектронный случай, однако даже на такой простой системе можно проиллюстрировать большинство проблем, возникающих при рассмотрении многочастичных задач. Уже для двух-

электронного атома уравнение Шредингера не решается точно, и приходится прибегать к использованию приближенных методов. Обычно, как уже указывалось в § 1, используется модель центрального поля, и многочастичная задача сводится к задаче движения одного электрона в поле заряда ядра и остальных электронов. Получаемые этим путем одноэлектронные волновые функции (орбитали) вида (1.24) или (2.12) затем используются для построения полной волновой функции рассматриваемого атома или иона. Таким образом, угловая и спиновая части полной волновой функции строятся из известных одноэлектронных величин; для определения радиальной части приходится решать соответствующие уравнения, обычно получаемые из варпационного принципа.

Известно, что частицы, обладающие полуцелым значением спинового момента количества движения, должны подчиняться так называемой статистике Ферми — Дирака. Математическим выражением этого факта является требование, чтобы волновая функция системы, состоящей из частиц такого сорта, была антисимметричной по отношению к перестановке координат двух частиц. Электрон обладает полуцелым спином, поэтому полная волновая функция любого атома и иона должна быть антисимметричной относительно перестановки координат (или квантовых чисел) любой пары электронов. Заметим попутно, что и частицы, составляющие атомное ядро (протоны и нейтроны), обладают полуцелыми спинами и также подчиняются статистике Ферми — Дирака.

Антисимметричность атомной волновой функции обеспечивается в математическом аппарате теории многоэлектронного атома учет принципа Паули, гласящего, что в атоме не может быть двух или более электронов в одном и том же состоянии, т. е. имеющих одинаковые наборы одноэлектронных квантовых чисел. В частном случае двухэлектронного атома при перестановке наборов квантовых чисел (или координат) электронов волновая функция всего атома должна менять знак.

Этим же свойством обладают определители, поэтому волновую функцию всего атома можно записать в виде определителя, составленного из одноэлектронных орбиталей. Антисимметричная волновая функция двухэлектронного атома $\psi(x_1, x_2)$ тогда будет иметь вид

$$\begin{aligned} \psi(x_1, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi^1(x_1) & \psi^1(x_2) \\ \psi^2(x_1) & \psi^2(x_2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi^1(x_1)\psi^2(x_2) - \psi^2(x_1)\psi^1(x_2)], \quad (2.14) \end{aligned}$$

где $\psi^i(x_i)$ — одноэлектронная волновая функция i -го электрона, а x_i — набор всех его координат; множитель $1/\sqrt{2}$ обеспечивает

нормировку полной волновой функции. Если $x_1 = x_2$, то обе строки определителя будут равны и сам определитель превратится в нуль. Таким образом, волновую функцию двухэлектронной системы можно составить из антисимметризованного произведения одноэлектронных функций, однако в этом случае она получается в представлении несвязанных моментов. При учете взаимодействия моментов более удобным является представление связанных моментов, поэтому нам необходимо рассмотреть возможные способы сложения моментов двух электронов и методы построения соответствующих волновых функций.

Электронные взаимодействия как взаимодействия моментов. Ранее мы видели, что спин-орбитальное взаимодействие (2.6) представляется как взаимодействие орбитального и спинного моментов количества движения электрона. Нетрудно показать, что в приближении центрального поля и электростатическое взаимодействие электронов можно представить в виде взаимодействия соответствующих моментов, что и обосновывает модель векторного сложения моментов, а также позволяет наглядно ввести и рассмотреть различные типы векторных связей моментов и, тем самым, различные способы классификации электронных состояний.

Для нахождения энергии электростатического взаимодействия нам необходимо вычислить согласно формуле (1.4) среднее значение оператора $1/r_{12}$ относительно волновых функций вида (2.14). Полученное выражение будет содержать два вида слагаемых. Первый (так называемый прямой член) соответствует кулоновскому взаимодействию двух зарядов и определяется только орбитальной частью волновой функции (не зависит от спиновых квантовых чисел). Второй (обменный член), обусловленный наличием в разложении определителя (2.14) второго слагаемого, в котором координаты x_1 и x_2 обменяны местами по сравнению с первым членом, описывает чисто квантовый эффект и не имеет классической интерпретации.

Выражение для обменной части взаимодействия содержит зависимость от спинов в виде множителя $\delta(m_s^1, m_s^2)$, из-за которого обменное взаимодействие обращается в нуль, если спины электронов ориентированы противоположно, т. е. $m_s^1 = -m_s^2$. Таким образом, обменная часть электростатического взаимодействия оказывается зависящей от угла между спинами s_1 и s_2 , который определяется их скалярным произведением. Поэтому зависимость обменной части электростатического взаимодействия от спиновых квантовых чисел вместо $\delta(m_s^1, m_s^2)$ может быть представлена следующим образом:

$$\delta(m_s^1, m_s^2) = \frac{1}{2} [1 + 4(s_1 \cdot s_2)], \quad (2.15)$$

и ее можно рассматривать как взаимодействие спиновых момен-

тов s_1 и s_2 . Прямая часть (кулоновское взаимодействие), как мы уже упоминали, от спиновых моментов не зависит.

Аналогичным образом можно рассмотреть зависимость электростатического взаимодействия от орбитальных квантовых чисел l_1 и l_2 . Для этого необходимо разложить $1/r_{12}$ в ряд по сферическим функциям:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{r_{>}}^{r_{<}} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (C_1^{(k)} \cdot C_2^{(k)}), \quad (2.16)$$

где $r_{<}$ и $r_{>}$ — соответственно меньший и больший из r_1 и r_2 , скалярное произведение определено формулой (П. 1. 29), а

$$C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_q^{-(k)}. \quad (2.17)$$

Обозначение и нормировка сферической функции в виде (2.17) оказываются удобными, когда она используется в разложении операторов, т. е. сама выступает как оператор. Этот оператор играет очень важную роль в теории спектров многоэлектронных атомов.

При использовании разложения (2.16) интегрирование в матричном элементе оператора электростатической энергии по радиальным и угловым переменным разделяется. Зависимости матричных элементов от радиальных переменных будут содержаться в так называемых радиальных интегралах, а интегралы относительно угловых переменных берутся и превращаются в некоторые множители. В случае прямой части взаимодействия эти множители зависят от проекций m_1^1 и m_1^2 , т. е. от ориентации орбитальных моментов l_1 и l_2 . Физически ясно, что значение может иметь лишь их взаимная ориентация, т. е. угол между l_1 и l_2 . Поэтому на кулоновское взаимодействие можно смотреть как на взаимодействие между орбитальными моментами l_1 и l_2 .

Аналогичные рассуждения для обменной части электростатического взаимодействия показывают, что оно зависит от взаимной ориентации не только орбитальных, но и спиновых моментов, однако тоже представимо как взаимодействие соответствующих моментов.

При рассмотрении матричного элемента оператора электростатического взаимодействия (2.16) нетрудно убедиться, что наибольшим будет постоянный, не зависящий от углов член с $k=0$. Он соответствует сферически-симметричной части потенциала, представляемой в виде экранирующего центрального поля. Оставшаяся несимметричная часть поля значительно меньше симметричной, что и обуславливает хорошую применимость приближения центрального поля.

Можно и по другому (с помощью понятия мультиполей) интерпретировать физический смысл матричных элементов прямой

части электростатического взаимодействия. Заметим, что в этом случае суммирование по k пробегает значения $0, 2, \dots, 2l$. Поэтому член с $k=0$ будет соответствовать взаимодействию заряд-заряд, член с $k=2$ — квадруполь-квадруполь и т. д.

Основная часть спин-орбитального взаимодействия получается простым суммированием по координатам всех электронов выражения вида (2.6), уже представленного как взаимодействие соответствующих моментов. Таким образом, мы убедились, что все основные взаимодействия в двухэлектронной конфигурации могут быть интерпретированы как взаимодействия соответствующих орбитальных и спиновых моментов количества движения l_1, l_2, s_1 и s_2 .

Различные типы связи. Энергия нулевого приближения центрального поля, описываемая сферически-симметричной частью потенциала, не содержит взаимодействия моментов. Поэтому в нулевом приближении все состояния данной конфигурации, отличающиеся друг от друга квантовыми числами $m_l^i m_s^i$, т. е. различной ориентацией орбитальных и спиновых моментов l_i и s_i , имеют одну и ту же энергию, соответствующий уровень оказывается $(4l+2)$ -кратно вырожденным.

Взаимодействие моментов содержится в несферической части электростатического взаимодействия и в спин-орбитальном взаимодействии. Величина энергии взаимодействия двух моментов зависит от угла между ними, поэтому в этом случае устанавливается определенная взаимная ориентация всех одноэлектронных моментов. Состояния с различной ориентацией моментов имеют разную энергию, т. е. уровень нулевого приближения расщепляется на подуровни и вырождение снимается.

Взаимная ориентация моментов возникает при их векторном сложении (связывании), так как величина суммарного момента определяется углом между двумя связываемыми моментами. Отсюда видно, что расщепление нулевого уровня, т. е. структура энергетического спектра рассматриваемой конфигурации зависит от схемы связывания моментов, иными словами, — от типа связи. Напомним, что если два момента взаимодействуют, то их величины уже не являются точными квантовыми числами; таковым бывает только суммарный (резльтирующий) момент количества движения.

В первую очередь связывается максимально взаимодействующая пара моментов, в результате чего возникает некоторое расщепление исходного уровня и определенные промежуточные суммарные моменты, или, что одно и то же, некоторая взаимная ориентация моментов этой пары. Затем следует связать пару следующих по величине взаимодействий (ими могут быть пары моментов других электронов, или ранее полученные промежуточные моменты и момент одного из оставшихся электронов), при этом возникает дальнейшее расщепление подуровней, и таким

образом продолжать эту процедуру до тех пор, пока все моменты не будут связаны в полный момент \mathbf{J} и пока не получатся все возможные уровни рассматриваемой конфигурации. Ниже эту методику мы продемонстрируем на примере двух неэквивалентных (имеющих хоть одно различное квантовое число из n и l) электронов $n_1 l_1 n_2 l_2$.

Два электрона будут характеризоваться четырьмя моментами количества движения: двумя орбитальными \mathbf{I}_1 и \mathbf{I}_2 и двумя спиновыми \mathbf{s}_1 и \mathbf{s}_2 . Учитывая свойство аддитивности сложения, а также то обстоятельство, что взаимодействие орбитального момента данного электрона с его спиновым моментом значительно сильнее, чем со спиновым моментом другого электрона, мы получаем четыре различных типа связывания моментов:

$$\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 = \mathbf{L}, \quad \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{S}, \quad \mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J} \quad (LS\text{-связь}), \quad (2.18)$$

$$\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 = \mathbf{L}, \quad \mathbf{L} + \mathbf{s}_1 = \mathbf{K}, \quad \mathbf{K} + \mathbf{s}_2 = \mathbf{J} \quad (LK\text{-связь}), \quad (2.19)$$

$$\mathbf{I}_1 + \mathbf{s}_1 = \mathbf{j}_1, \quad \mathbf{j}_1 + \mathbf{I}_2 = \mathbf{K}, \quad \mathbf{K} + \mathbf{s}_2 = \mathbf{J} \quad (jK\text{-связь}), \quad (2.20)$$

$$\mathbf{I}_1 + \mathbf{s}_1 = \mathbf{j}_1, \quad \mathbf{I}_2 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{j}_2, \quad \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = \mathbf{J} \quad (jj\text{-связь}). \quad (2.21)$$

Во всех случаях мы имеем один и тот же результирующий (суммарный) момент \mathbf{J} и два промежуточных квантовых числа, используемых для обозначения получаемого типа связи. Эти моменты могут рассматриваться как дополнительные квантовые числа, позволяющие однозначно классифицировать полученные уровни. Заметим, что в частном случае конфигурации с одним электроном ($l_2 = 0$) $\mathbf{j}_1 = \mathbf{K}$, $\mathbf{j}_2 = \mathbf{s}_2$, $\mathbf{L} = \mathbf{I}_1$, и тогда последние три типа связи совпадают между собой.

Способы сложения моментов (2.18)—(2.21) отражают относительные величины взаимодействий соответствующих моментов. При LS -связи (формула (2.18)) наиболее сильно взаимодействуют отдельно орбитальные и спиновые моменты обоих электронов, затем суммарные орбитальный \mathbf{L} и спиновой \mathbf{S} моменты связываются в полный момент \mathbf{J} . В противоположность этому в случае jj -связи (формула (2.21)) наиболее сильны спин-орбитальные взаимодействия каждого электрона. В этих случаях моменты связываются попарно, оба электрона выступают совершенно равноправно, поэтому указанные типы связи (LS и jj) называются однородными.

Оставшиеся два типа связи обычно называются неоднородными; они характеризуются последовательным способом сложения моментов. LK -связь имеет место, если одно из спин-орбитальных взаимодействий становится больше обменной, но остается меньше кулоновской несферической части электростатического взаимодействия двух электронов; при этом второе спин-орбитальное взаимодействие может сравниться с обменным. В случае jK -связи спин-орбитальное взаимодействие одного из электронов

больше не только обменной, но и кулоновской несферической части электростатического взаимодействия.

Общее число уровней с данным J одинаково для всех типов связи. Если имеется только один уровень с данным значением J , то для его описания одинаково пригодны все типы связи. Примером такого уровня может служить уровень с максимальным значением J , для получения которого необходимо все складываемые моменты направить параллельно, т. е. сложить одним-единственным способом.

Однако, как мы убедимся далее, в большинстве случаев ни один из указанных типов связи не является точным, и приходится использовать промежуточные типы связи. Но и в таких случаях для однозначной классификации и идентификации уровней энергии все равно приходится исходить из определенного способа связывания моментов и использовать являющиеся приближенными квантовые числа одного из указанных типов связи (2.18)—(2.24).

Классификация уровней в различных типах связи. В LS -связи уровни энергии двухэлектронной конфигурации будут характеризоваться, согласно (2.18), промежуточными квантовыми числами L и S , а также результирующим моментом количества движения J . Обычно вместо LSJ пишется $^{2S+1}L_J$; квантовые числа L и S обозначают группу уровней, называемую спектральным термом, или просто термом, причем величина $2S + 1$ указывает мультиплетность терма. J описывает так называемую тонкую структуру терма, а LSJ — уровень энергии. Каждый уровень в соответствии с $M = -J, \dots, J$ состоит из $2J + 1$ состояний. Число уровней терма равно $2S + 1$, т. е. его мультиплетности, если $L \geq S$, и равно $2L + 1$, если $L < S$. L пробегает целые (а S и J — целые и полужелые) положительные значения (включая и $L = S = J = 0$), однако для обозначения L по традиции обычно используются заглавные буквы латинского алфавита в соответствии с

$$L = \begin{cases} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & \dots \\ S & P & D & F & G & H & I & K & L & M & N & \dots \end{cases} \quad (2.22)$$

Исходя из (2.18), нетрудно установить, что, например, в случае конфигурации $nsn's$ мы получаем уровни 1S_0 и 3S_1 , для $nsn'p - ^1P_1$ и $^3P_{0,1,2}$, для $nnp'p - ^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^3S_1, ^3P_{0,1,2}, ^3D_{1,2,3}$ и т. д. При $2S + 1 = 1, 2, 3, 4, 5 \dots$ термы соответственно называются синглетными, дублетными, триплетными, квартетными, квинтетными и т. д.

При необходимости указывать четность конфигурации, определяемую как $(-1)^{l_1+l_2}$, к обозначению терма присоединяется еще значок o (от английского слова *odd* — нечетный), если конфигурация является нечетной. Например, в случае конфигурации $nsn'p$ уровни тогда будем обозначать $^1P_1^o, ^3P_{0,1,2}^o$. Таким образом,

спектры рассматриваемой конфигурации будут состоять из синглетов и триплетов.

Символы LS -связи очень широко используются для обозначения уровней энергии отчасти по традиции, отчасти из-за того, что для наиболее хорошо изученных спектров легких нейтральных и невысоко ионизованных атомов эта связь ближе всех к действительности.

Обозначения уровней энергии с помощью других типов связи более громоздки и не так наглядны. Они легко получаются, исходя из формул (2.19)—(2.21). В случае LK - и jK -связи уровни обозначаются как XKJ или $X[K]_J$, где $X = L, j$. Для L можно использовать или буквенные, или цифровые обозначения. Например, для $npn'r$ конфигурации возможны следующие уровни:

$$LK\text{-связь: } S \left[\frac{1}{2} \right]_{0,1}, P \left[\frac{1}{2} \right]_{0,1}, P \left[\frac{3}{2} \right]_{1,2}, D \left[\frac{3}{2} \right]_{1,2}, D \left[\frac{5}{2} \right]_{2,3}; \quad (2.23)$$

$$jK\text{-связь: } \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \right]_{0,1}, \frac{3}{2} \left[\frac{1}{2} \right]_{0,1}, \frac{1}{2} \left[\frac{3}{2} \right]_{1,2}, \frac{3}{2} \left[\frac{3}{2} \right]_{1,2}, \frac{3}{2} \left[\frac{5}{2} \right]_{2,3}. \quad (2.24)$$

Из (2.23) и (2.24) видно, что в случае LK - и jK -связей энергетический спектр состоит из дублетов. Эти дублеты еще подразделяются на группы согласно значениям L и j соответственно.

В случае jj -связи уровни обозначаются как j_1j_2J или $[j_1j_2]_J$ и для конфигурации $npn'r$ получаем

$$\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right]_{0,1}, \left[\frac{1}{2} \frac{3}{2} \right]_{1,2}, \left[\frac{3}{2} \frac{1}{2} \right]_{1,2}, \left[\frac{3}{2} \frac{3}{2} \right]_{0,1,2,3}. \quad (2.25)$$

Наряду с обозначениями (2.23)—(2.25) используется и запись всех символов в одну строчку. Сравнивая все четыре типа связи, нетрудно убедиться, что число уровней в данной конфигурации, так же как и число уровней с данным J , не зависит от вида связи.

§ 3. Состояния оболочки эквивалентных электронов. s^N, p^N и d^N оболочки. Квантовое число старшинства.

Квазиспин

Два эквивалентных электрона. Два электрона называются эквивалентными, если $n_1l_1 = n_2l_2$ (случай LS -связи) или $n_1l_1j_1 = n_2l_2j_2$ (случай jj -связи). Соответствующие конфигурации тогда будем обозначать в виде nl^2 или nlj^2 . На состояния эквивалентных электронов определенные ограничения налагает принцип Паули, требующий антисимметричности соответствующих волновых функций относительно перестановки координат двух электронов.

Волновую функцию связанных моментов двухэлектронной конфигурации можно легко построить, исходя из метода вектор-

ного сложения моментов с помощью коэффициентов Клебша — Гордана согласно формуле вида (2.12). Тогда антисимметричная волновая функция двух эквивалентных электронов при использовании общего равенства (2.14) с учетом свойств симметрии коэффициентов Клебша — Гордана и изменения нормировки волновой функции (вместо множителя $1/\sqrt{2}$ должно быть $1/2$) будет в LS - и jj -связи соответственно иметь вид

$$\psi(nl^2LSJ) = \frac{1}{2} [1 + (-1)^{L+S}] \psi(nlnlLSJ), \quad (3.1)$$

$$\psi(nlj^2J) = \frac{1}{2} [1 + (-1)^J] \psi(nljnljJ). \quad (3.2)$$

Здесь $\psi(nlnlLSJ)$ и $\psi(nljnljJ)$ — волновые функции связанных моментов (см. (3.7) при $N=2$).

Из (3.1) и (3.2) видно, что в случае двух эквивалентных электронов реализуются только состояния, для которых в LS -связи $L+S$, а в jj -связи J являются четными числами. Например, для конфигурации p^2 разрешены термы 1S , 3P и 1D ; в общем случае конфигурации l^2 имеются термы 1S , 3P , 1D , ..., 1L , где $L=2l$. В случае nlj^2 получаем только четные возможные значения $J=0, 2, 4, \dots, 2j-1$.

Таким образом, принцип Паули разрешает только часть состояний, получаемых векторным сложением соответствующих моментов количества движения, так как другие состояния оказываются не антисимметричными, и их волновые функции согласно (3.1) или (3.2) превращаются в нуль. При этом, опять-таки из принципа Паули, вытекает, что в случае эквивалентных электронов возможны лишь однородные (парные) типы связи LS и jj , в которых электроны участвуют совершенно равноправным, симметричным образом, что следует из принципиальной неразличимости эквивалентных электронов. Из формул сложения моментов двух электронов в случае LK - и JK -связей (2.19) и (2.20) наглядно видна неравноправность отдельных моментов, что и обуславливает невозможность реализации этих типов векторной связи для эквивалентных электронов.

Существование только двух типов связи в случае эквивалентных электронов непосредственно следует также из рассмотрения соответствующих взаимодействий. Когда электроны эквивалентны, прямая и обменная части электростатического взаимодействия объединяются в одно выражение; спин-орбитальные взаимодействия каждого электрона также равны между собой, поэтому остается только одна возможность — сравнивать величину несферической части электростатического взаимодействия со спин-орбитальным. Если указанные электростатические взаимодействия преобладают над спин-орбитальными, то реализуется LS -связь; в обратном случае имеет место jj -связь. Как мы увидим в дальнейшем, для подавляющего большинства атомов и ионов, вклю-

чая и весьма высокоионизованные атомы, внутри оболочки эквивалентных электронов имеет место LS -связь, поэтому ей мы будем уделять основное внимание.

Построение волновой функции оболочки эквивалентных электронов с помощью генеалогических коэффициентов. Сказанное относительно двух эквивалентных электронов легко обобщается на случай оболочки эквивалентных электронов, которую в LS - и jj -связи (в ней она обычно называется подоболочкой, или j -оболочкой; см. также конец § 3) будем обозначать в виде nl^N и nlj^N соответственно. Согласно векторной модели моменты электронов в первом случае будут складываться в моменты L и S , квантовые числа последних будут указывать вид терма и его мультиплетность, а их векторная сумма $L+S$, обусловливаемая спин-орбитальным взаимодействием, дает квантовое число J , различающее уровни данного терма. В jj -связи мы сразу получаем характеристику уровня J .

Заметим, что в оболочке l^N возможна также так называемая LL -связь, при которой электроны разделяются на две группы в соответствии с двумя возможными значениями проекции спина каждого электрона [63]. Орбитальные моменты этих групп затем векторно складываются. Однако этот тип связи не нашел широкого применения, поэтому далее мы его не будем рассматривать.

В дальнейшем мы увидим, что в оболочке эквивалентных электронов будут появляться повторяющиеся термы и уровни. Необходимые для однозначной классификации уровней квантовые числа обозначим пока дополнительным индексом α . Тогда полный набор квантовых чисел уровня оболочки (в LS -) и подоболочки (в jj -связи) эквивалентных электронов будет записываться в виде $nl^N\alpha LSJ$ и $nlj^N\alpha J$, а состояния — $nl^N\alpha LSJM$ и $nlj^N\alpha JM$ соответственно.

Число уровней терма (его статистический вес) есть

$$g(LS) = (2L + 1)(2S + 1), \quad (3.3)$$

или

$$g(LS) = \sum_J g(J) = \sum_J (2J + 1). \quad (3.4)$$

Сумма статистических весов всех термов оболочки определяет ее статистический вес

$$g(l^N) = \sum_{LS} g(LS) = \binom{4l+2}{N} = \frac{(4l+2)!}{N!(4l+2-N)!}, \quad (3.5)$$

где $\binom{4l+2}{N}$ — число сочетаний из $4l+2$ по N . При $N=4l+2$ оболочка называется заполненной или замкнутой и ее статистический вес равен единице. В заполненной оболочке возможно лишь состояние 1S_0 .

Четность оболочки эквивалентных электронов l^N определяется произведением четностей отдельных электронных состояний

$$\pi = (-1)^{\sum l_i} = (-1)^{Nl}. \quad (3.6)$$

Из (3.6) следует, что конфигурация полностью определяет четность получаемых состояний, поэтому обычно мы будем опускать квантовое число четности π . Это утверждение действительно и в случае сложных конфигураций, состоящих из ряда оболочек эквивалентных электронов. Из (3.6) вытекает, что четность замкнутой оболочки всегда положительна.

Оболочки эквивалентных электронов в соответствии с возможными значениями $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ обычно обозначают строчными буквами латинского алфавита s, p, d, f, g, \dots (оболочки s^N, p^N, d^N и т. д.). Максимальное возможное число электронов в них, согласно значению $4l + 2$, получается равным 2, 6, 10, 14, 18, \dots .

Довольно часто пользуются и другими обозначениями (особенно в рентгеновской спектроскопии): существующие наборы оболочек с фиксированным значением основного квантового числа $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ обозначаются заглавными буквами K, L, M, N, O, P, \dots . В этом случае, например, символ K соответствует оболочке $1s$, символ M — оболочкам $3s, 3p$ и $3d$ и т. д.

Принцип Паули не позволяет непосредственно получать возможные состояния оболочки эквивалентных электронов из модели векторного сложения моментов, как это имело место в случае двух неэквивалентных электронов. Когда в оболочке имеется больше двух эквивалентных электронов, то никакие состояния, полученные непосредственным связыванием моментов согласно возможным в этом случае LS или jj типам связи, не являются, вообще говоря, разрешенными; таковыми являются лишь их определенные линейные комбинации.

Для установления возможных, разрешенных принципом Паули, состояний оболочки эквивалентных электронов и построения соответствующих волновых функций очень эффективным оказывается метод генеалогических коэффициентов. Суть его заключается в следующем. Антисимметричная волновая функция оболочки N эквивалентных электронов $\psi(l^N \alpha L S M_L M_S)$ получается рекуррентным образом, исходя из антисимметричной волновой функции $N - 1$ электрона $\psi(l^{N-1} \alpha_1 L_1 S_1 M_{L_1} M_{S_1})$. Вначале строится волновая функция l^N оболочки связанных моментов согласно формуле вида (2.12), а именно:

$$\psi(l^{N-1}(\alpha_1 L_1 S_1) l L S M_L M_S) = \sum_{M_{L_1} M_{S_1} m_l m_s} \psi(l^{N-1} \alpha_1, L_1 S_1 M_{L_1} M_{S_1}) \times \\ \times \psi(l s m_l m_s) \begin{bmatrix} L_1 & l & L \\ M_{L_1} & m_l & M_L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_1 & s & S \\ M_{S_1} & m_s & M_S \end{bmatrix}. \quad (3.7)$$

Эта функция является антисимметричной относительно $N-1$ электрона, но не антисимметричной относительно перестановки координат последнего электрона с любым из $N-1$ электронов. Удовлетворяющая принципу Паули, т. е. антисимметричная относительно всех электронов волновая функция оболочки l^N является линейной комбинацией функций связанных моментов (3.7):

$$\begin{aligned} \psi(l^N \alpha L S M_L M_S) &= \\ = \sum_{\alpha_1 L_1 S_1} \psi(l^{N-1}(\alpha_1 L_1 S_1) l L S M_L M_S) (l^{N-1}(\alpha_1 L_1 S_1) l \| l^N \alpha L S). \end{aligned} \quad (3.8)$$

Аналогичное равенство в случае jj -связи будет иметь вид

$$\psi(l j^N \alpha J M) = \sum_{\alpha_1 J_1} \psi(l j^{N-1}(\alpha_1 J_1) j J M) (j^{N-1}(\alpha_1 J_1) j \| j^N \alpha J). \quad (3.9)$$

Множители при функциях связанных моментов в (3.8) и (3.9) называются генеалогическими коэффициентами с одним отщепленным электроном. Они обеспечивают антисимметричность волновой функции и тем самым возможность появления в рассматриваемой конфигурации только разрешенных принципом Паули термов и состояний.

Генеалогические коэффициенты играют фундаментальную роль в теории спектров многоэлектронных атомов. В ряде случаев удается получить аналитические выражения для них, однако обычно пользуются таблицами их численных значений, вычисляемых рекуррентным образом, исходя из формулы

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha_1 L_1 S_1} (-1)^{2S} \sqrt{(2L_0 + 1)(2S_0 + 1)(2L_1 + 1)(2S_1 + 1)} \times \\ \times \begin{Bmatrix} l & l & L_0 \\ L & L_2 & L_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} s & s & S_0 \\ S & S_2 & S_1 \end{Bmatrix} : \\ \cdot (l^{N-2}(\alpha_2 L_2 S_2) l \| l^{N-1}(\alpha_1 L_1 S_1) (l^{N-1}(\alpha_1 L_1 S_1) l \| l^N \alpha L S) = 0 \end{aligned} \quad (3.10)$$

($L_0 + S_0$ — нечетное число).

К системе уравнений (3.10) необходимо присоединить условие ортонормированности генеалогических коэффициентов

$$\sum_{\alpha_1 L_1 S_1} (l^N \alpha L S \| l^{N-1}(\alpha_1 L_1 S_1) l) (l^{N-1}(\alpha_1 L_1 S_1) l \| l^N \alpha' L S) = \delta(\alpha, \alpha'). \quad (3.11)$$

Из (3.10) и (3.11) можно определить численные значения генеалогических коэффициентов оболочки l^N , исходя из соответствующих величин в случае одного и двух электронов, а именно:

$$\begin{aligned} (0(0)l \| ls) &= 1, \\ (l(ls)l \| l^2 LS) &= \frac{1}{2} [1 + (-1)^{L+S}]. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Некоторые трудности при определении генеалогических коэффициентов возникают в случае конфигураций, имеющих повторяющиеся термы. Способы классификации повторяющихся термов мы рассмотрим ниже и в § 4 (случай f^N оболочки). В Приложении II приведены некоторые дополнительные свойства генеалогических коэффициентов и таблицы их численных значений, соответствующие p^N и d^N оболочкам (табл. П.И.1 и П.И.2). Здесь же лишь укажем аналоги формул (3.10)–(3.12) для jj -связи:

$$\sum_{\alpha_1 J_1} (-1)^{2J_1} \sqrt{(2J_0 + 1)(2J_1 + 1)} \begin{Bmatrix} j & j & J_0 \\ J & J_2 & J_1 \end{Bmatrix} \times (j^{N-2} (\alpha_2 J_2) j \| j^{N-1} \alpha_1 J_1) (j^{N-1} (\alpha_1 J_1) j \| j^N \alpha J) = 0 \quad (3.10a)$$

(J_0 — нечетное число),

$$\sum_{\alpha_1 J_1} (j^N \alpha J \| j^{N-1} (\alpha_1 J_1) j) (j^{N-1} (\alpha_1 J_1) j \| j^N \alpha' J) = \delta(\alpha, \alpha'), \quad (3.11a)$$

$$(0(0) j \| jj) = 1,$$

$$(j(j) j \| j^2 J) = \frac{1}{2} [1 + (-1)^J]. \quad (3.12a)$$

Рассмотренные величины представляют собой генеалогические коэффициенты с одним отщепенным электроном, сокращенно обозначаемые как $(N-1, 1\|N)$. Заметим, что $(N-1, 1\|N) = (N\|N-1, 1)$.

В ряде физических задач могут использоваться генеалогические коэффициенты с большим числом отщепенных электронов $(N-p, p\|N)$. Обычно они выражаются через генеалогические коэффициенты с одним отщепенным электроном [14].

s^N , p^N и d^N оболочки. Квантовое число старшинства. Как мы уже упоминали, максимальное возможное число эквивалентных электронов в оболочке l^N равно $4l+2$. При $l=0$ мы имеем наиболее простой случай оболочки s^N , в которой возможно наличие одного и двух электронов. В первом случае разрешен лишь терм 2S , а во втором — 4S . Полные их статистические веса согласно (3.5) равны 2 и 1 соответственно.

В p^N -оболочке может находиться до 6 электронов. Здесь уместно рассмотреть примечательную особенность заполнения оболочки электронами — взаимосвязь между состояниями так называемых дополнительных оболочек. При $N < 2l+1$ оболочка называется частично заполненной, при $N = 2l+1$ — полузаполненной, а при $N > 2l+1$ — почти заполненной. Если число электронов в частично заполненной оболочке обозначать через N , тогда в почти заполненной оболочке будет находиться $4l+2-N$ электронов. Дополнительными оболочками называются конфигурации l^N и l^{4l+2-N} ; они дополняют друг друга до полностью заполненной оболочки, характеризуемой квантовыми числами $L = S = 0$.

Оказывается, что дополнительные оболочки имеют один и тот же набор термов. Действительно, чтобы эти оболочки в сумме составляли сферически-симметричную систему, характеризующую нулевыми значениями орбитального L и спинового S моментов количества движения, необходимо, чтобы

$$L_{4l+2-N} = -L_N, \quad S_{4l+2-N} = -S_N. \quad (3.13)$$

С другой стороны, на электроны в почти заполненной оболочке можно смотреть как на «дырки» в полностью заполненной оболочке. Количество «дырок» будет равно числу электронов в соответствующей частично заполненной оболочке.

В случае p^N оболочки полузаполненной является конфигурация p^3 , а дополнительными — оболочки p^1 и p^5 , p^2 и p^4 . Анализируя волновые функции этих конфигураций (см. формулу (3.8)), исходя из генеалогических коэффициентов (3.12), мы устанавливаем следующие возможные термы, указанные в таблице 1. В ней

Т а б л и ц а 1. Возможные термы и полные статистические веса оболочек s^N , p^N и d^N

l^N	Возможные термы	Число уровней	Стат. вес оболочек $g(l^N)$
s^0, s^2	$1S$	1	1
s^1	$2S$	1	2
p^0, p^6	$1S$	1	1
p^1, p^5	$2P$	2	6
p^2, p^4	$1S, 3P, 1D$	5	15
p^3	$4S, 2P, 2D$	5	20
d^0, d^{10}	$1S$	1	1
d^1, d^9	$2D$	2	10
d^2, d^8	$1S, 3P, 1D, 3F, 1G$	9	45
d^3, d^7	$4P, 2P, (2) 2D, 4F, 2F, 2G, 2H$	19	120
d^4, d^6	$(2) 1S, (4) 3P, 5D, 3D, (2) 1D, (2) 3F, 1F, 3G, (2) 1G, 3H, 1I$	40	210
d^5	$6S, 2S, 4P, 2P, 4D, (3) 2D, 4F, (2) 2F, 4G, (2) 2G, 2H, 2I$	37	252

представлены возможные конфигурации, термы, числа уровней и полные статистические веса конфигураций в случае электронных оболочек s^N , p^N и d^N .

Полные статистические веса p^N конфигураций получаются равными 6, 15 и 20, соответственно. Напомним, что конфигурации p^1 , p^3 и p^5 являются нечетными, и к обозначению их термов иногда присоединяют букву «о» (например, $2P^o$). Возможные значения уровней находим с помощью векторного сложения моментов L и S . Например, в случае $2P$ имеем $J = 1/2$ и $3/2, 1D - J = 2$,

${}^4S - J = 3/2$, ${}^3P - J = 0, 1, 2$ и т. д. Соответствующие уровни будут обозначаться как ${}^2P_{1/2, 3/2}$; 1D_2 ; ${}^4S_{3/2}$ и ${}^3P_{0,1,2}$.

В случае d^N оболочки максимально возможное число электронов равняется 10, полузаполненной будет d^5 оболочка. Разрешенные термы, числа уровней и полные статистические веса всех возможных конфигураций d^N оболочки также представлены в табл. 1. Числа в скобках перед некоторыми термами указывают количество возможных термов с одними и теми же значениями L и S в данной конфигурации. Таким образом, уже в d^N оболочке мы сталкиваемся с наличием повторяющихся термов, т. е. с недостаточностью квантовых чисел полного орбитального и спинного моментов количества движения для однозначной классификации термов. Первым и простейшим таким случаем является конфигурация d^3 , в которой имеются два терма 2D .

В атомной спектроскопии очень важно иметь полный набор квантовых чисел, позволяющих различать повторяющиеся термы и таким образом однозначно классифицировать весь энергетический спектр. Поэтому был предпринят ряд попыток найти дополнительные квантовые числа, позволяющие каждому терму оболочки эквивалентных электронов приписать различный их набор. Значительный шаг вперед в этом направлении сделал Дж. Раках в работе [3], введший понятие квантового числа старшинства.

Формула (3.8) показывает, как строить с помощью генеалогических коэффициентов с одним отщепенным электроном антисимметричную волновую функцию оболочки l^N , исходя из соответствующей функции для конфигурации l^{N-1} . Однако для этой цели мы можем исходить также и из волновой функции конфигурации l^{N-2} и использовать генеалогические коэффициенты с двумя отщепенными электронами. Тогда вместо (3.8) мы будем иметь (из дополнительных квантовых чисел выделим одно и обозначим его через v)

$$\psi(l^N \alpha \nu L S M_L M_S) = \sum_{\alpha_0 \nu_0 L_0 S_0, L_2 S_2} \psi(l^{N-2}(\alpha_0 \nu_0 L_0 S_0) l^2(L_2 S_2) \nu \nu_0 L S M_L M_S) (l^{N-2}(\alpha_0 \nu_0 L_0 S_0) l^2(L_2 S_2) \| l^N \alpha \nu L S). \quad (3.14)$$

Раках показал, что в частном случае $L_2 = S_2 = 0$ генеалогический коэффициент в (3.14) имеет простое аналитическое выражение (здесь $N \leq 2l + 1$)

$$(l^{N-2}(\alpha_0 \nu_0 L_0 S_0) l^2({}_0S) \| l^N \alpha \nu L S) = \delta(\alpha_0 \nu_0 L_0 S_0, \alpha \nu L S) \sqrt{2Q(N, v)/N(N-1)(2l+1)}, \quad (3.15)$$

где

$$Q(N, v) = \frac{1}{4}(N-v)(4l+4-N-v). \quad (3.16)$$

Из (3.15) следует, что если к волновой функции состояния $(l^{N-2} \alpha_0 \nu_0 L_0 S_0 M_{L_0} M_{S_0})$ присоединить два электрона в состоянии

1S , то получаем волновую функцию конфигурации l^N с теми же самыми квантовыми числами моментов количества движения $LS = L_0S_0$. Такая связь термов с данными L и S конфигураций l^N и l^{N-2} , l^{N-4} , ... как раз и используется для выделения повторяющихся термов. При $N = v$ генеалогический коэффициент (3.15) равен нулю. Это значит, что терм $avLS$ появился впервые в конфигурации l^v и он не может быть получен из конфигурации l^{v-2} присоединением двух электронов l^2 в состоянии 1S . При $N > v$ ($N = v + 2, v + 4, \dots$) генеалогический коэффициент (3.15) не равен нулю, что свидетельствует о возможности получения данного терма путем присоединения пары электронов $l^2 {}^1S$ к конфигурации l^{N-2} и, таким образом, о существовании этого терма в конфигурации, содержащей на два электрона меньше.

Таким образом, повторяющиеся в данной конфигурации l^N термы могут быть разделены на две группы: на впервые появившиеся в рассматриваемой конфигурации и на уже имеющиеся в конфигурациях с числом электронов, меньшим на 2, 4 и т. д. Использование этого метода позволяет установить минимальное число электронов (оно и обозначается обычно через v), при котором впервые появляется терм LS . Это число называется квантовым числом старшинства и обычно указывается слева и снизу от символа терма — ${}^{2S+1}_vL$.

Простейший пример применения этой методики — разделение двух термов 2D конфигурации d^3 . Из табл. 1 видим, что терм 2D впервые появляется в конфигурации d^1 . Ему присваивается значение $v = 1$, и тогда терм 2_1D в конфигурации d^3 будет характеризоваться не равным нулю генеалогическим коэффициентом (3.15). Второй терм 2D должен впервые появиться только в конфигурации d^3 ; ему присписывается $v = 3$ и он будет иметь равный нулю генеалогический коэффициент (3.15). Таким образом могут быть установлены значения квантового числа старшинства для всех термов оболочки эквивалентных электронов l^N .

Обычно для термов дополнительных оболочек используют одни и те же квантовые числа старшинства. Например, $d^3 {}^2_1D$ и $d^7 {}^2_1D$. Однако если принять во внимание, что генеалогический коэффициент (3.15) равен нулю также при $v = 4l + 4 - N$, и ввести обозначение $\bar{v} = 4l + 4 - v$, то можно было бы термы почти заполненных оболочек характеризовать квантовым числом \bar{v} . Ему также можно придать определенный физический смысл. Если v показывает число электронов, при котором впервые появляется некоторый терм при заполнении электронами оболочки, то \bar{v} будет соответствовать числу электронов, при котором этот терм уже исчезает. Таким образом, v и \bar{v} ограничивают интервал числа электронов в оболочке, в котором существует терм с данным v . Использование \bar{v} упростило бы некоторые фазовые соотношения в математическом аппарате теории спектров слож-

ных атомов, однако по традиции как для частично, так и для почти заполненных оболочек обычно используется одно и то же значение квантового числа старшинства v .

С устоявшимися квантовыми числами старшинства термы оболочки l^N ($l = 0, 1$ и 2) будут выглядеть так: $s^1 - \frac{1}{0}S$; $s^2 - \frac{1}{0}S$; p^1 , $p^5 - \frac{2}{1}P$; p^2 , $p^4 - \frac{1}{0}S, \frac{3}{2}P, \frac{1}{2}D$; $p^3 - \frac{4}{3}S, \frac{2}{1}P, \frac{2}{3}D$; $d^1, d^9 - \frac{2}{1}D$; $d^2, d^8 - \frac{1}{0}S, \frac{3}{2}P, \frac{1}{2}D, \frac{3}{2}F, \frac{1}{2}G$; $d^3, d^7 - \frac{4}{3}P, \frac{2}{3}P, \frac{2}{1}D, \frac{2}{3}D, \frac{4}{3}F, \frac{2}{3}F, \frac{2}{3}G, \frac{2}{3}H$; $d^4, d^6 - \frac{1}{0}S, \frac{1}{4}S, \frac{3}{2}P, \frac{3}{4}P, \frac{5}{4}D, \frac{3}{4}D, \frac{1}{2}D, \frac{1}{4}D, \frac{3}{2}F, \frac{3}{4}F, \frac{1}{4}F, \frac{3}{4}G, \frac{1}{2}G, \frac{1}{4}G, \frac{3}{4}H, \frac{1}{4}I$; $d^5 - \frac{6}{5}S, \frac{2}{5}S, \frac{4}{3}P, \frac{2}{3}P, \frac{4}{5}D, \frac{2}{5}D, \frac{2}{5}D, \frac{2}{5}D, \frac{4}{5}F, \frac{2}{5}F, \frac{2}{5}F, \frac{4}{5}G, \frac{2}{5}G, \frac{2}{5}G, \frac{2}{5}H, \frac{2}{5}I$. Уже из табл. 1 видно, что для s^N и p^N оболочек нет необходимости в квантовом числе старшинства, однако ради общности используемого математического аппарата его часто указывают.

В [64] было получено в случае p^N оболочки равенство

$$L(L+1) = \frac{v}{2}(8-v) - 2S(S+1), \quad (3.17)$$

из которого при учете положительности величин L , v и S следует возможность отказа от любого одного из названных квантовых чисел; таким образом, оболочку p^N электронов можно с одинаковым успехом классифицировать с помощью любой пары квантовых чисел LS , Lv или vS . Однако обычно используют первый набор квантовых чисел L и S , опуская квантовое число старшинства v .

Примечательно, что с учетом квантового числа старшинства удается устранить все повторения термов в оболочке d^N . Таким образом, использование тройки квантовых чисел vLS позволяет однозначно классифицировать термы оболочки l^N ($l = 0, 1$ и 2), и в этом случае нет необходимости в указывании дополнительного квантового числа α .

Наличие повторяющихся термов обуславливает определенные трудности при ортогонализации генеалогических коэффициентов, при определении их фазовых множителей, а также соотношений между дополнительными оболочками. Значительно усложняется проблема нахождения аналитических выражений для генеалогических коэффициентов и других величин соответствующего математического аппарата.

Квазиспин. Выше мы ввели понятие квантового числа старшинства довольно формально, хотя и руководствуясь весьма наглядными физическими соображениями. Однако его можно полнее учесть также из теории групп и их представлений. Оказывается, что квантовое число старшинства — это параметр, характеризующий представления так называемой спмлектической группы Sp_{4+2} . Одноэлектронным квантовым числом орбитального l и спинного s моментов количества движения также можно придать определенный теоретико-групповой смысл. Орбитальное квантовое число l характеризует представления группы вращения трех-

мерного пространства ортогональной группы R_3 , а спиновое нумерует представления унитарной унимодулярной группы SU_2 . Таким образом, указанные квантовые числа — это характеристики базисных функций представлений соответствующих групп, описывающих свойства симметрии рассматриваемых величин в пространстве этих групп.

Однако квантовому числу старшинства можно придать еще одну интерпретацию, представив его в виде так называемого квазиспина. Если вместо ν ввести квантовое число

$$Q = \frac{1}{2}(2l + 1 - \nu), \quad (3.18)$$

то можно показать, что оно будет обладать свойствами, аналогичными свойствам спина. Например, рассматривая Q как оператор некоего момента количества движения, легко убедиться, что его компоненты будут удовлетворять точно таким же коммутационным соотношениям, что и спиновый момент количества движения. Поэтому Q обычно и называют квазиспиновым квантовым числом, или просто квазиспином. Его проекция

$$M_Q = -\frac{1}{2}(2l + 1 - N) \quad (3.18a)$$

показывает тот интервал заполненности оболочки с рассматриваемым l , в котором существует терм LS , характеризуемый квантовым числом старшинства ν . Таким образом, вся теория момента количества движения может быть распространена и на случай квазиспина. Так, например, вспомнив, что применение теоремы Вигнера — Экарта позволяет выделить зависимость матричного элемента некоторого оператора $T_q^{(k)}$ от проекционных параметров моментов количества движения в коэффициент Клебша — Гордана

$$(\alpha jm | T_q^{(k)} | \alpha' j' m') = \frac{(-1)^{2k}}{\sqrt{2j+1}} \begin{bmatrix} j' & k & j \\ m' & q & m \end{bmatrix} (\alpha j || T^{(k)} || \alpha' j') \quad (3.19)$$

(величина $(||)$ называется приведенным матричным или субматричным элементом тензора $T^{(k)}$), аналогичное равенство можно записать и для квазиспина:

$$\begin{aligned} & (l^N \alpha QLSM_Q || T_{M_1}^{(K_1 K_2 K_3)} || l^N \alpha' Q' L' S' M_{Q'}) = \\ & = \frac{(-1)^{2K_1}}{\sqrt{2Q+1}} \begin{bmatrix} Q' & K_1 & Q \\ M_{Q'} & M_1 & M_Q \end{bmatrix} (l \alpha QLS ||| T^{(K_1 K_2 K_3)} ||| l \alpha' Q' L' S'). \end{aligned} \quad (3.20)$$

Обычно теорему Вигнера — Экарта используют только для выделения зависимости матричных элементов от проекций орбитального и спинового моментов количества движения. Ее применение в квазиспиновом пространстве позволяет выделить всю зависимость рассматриваемого субматричного элемента (3.20) от

числа электронов N в оболочке l^N в один коэффициент Клебша — Гордана. Величина $(\parallel \parallel)$ в (3.20) уже не зависит от N . Заметим, что в (3.20) величина $T^{(K_1 K_2 K_3)}$ является тензором ранга K_1 , K_2 и K_3 в квазиспиновом, орбитальном и спиновом пространствах соответственно, а также введено следующее обозначение волновой функции с учетом понятия квазиспина и его проекции:

$$|l^N \alpha \nu LS\rangle = |l^N \alpha QLS' M_Q\rangle. \quad (3.21)$$

Логичнее было бы правую часть равенства (3.21) обозначать в виде $|\alpha QLS M_Q\rangle$, так как M_Q однозначно определяет оболочку l^N , и поэтому указывать еще l^N излишне, но мы сохраняем и этот символ как более привычный и органически связанный с традиционным определением конфигурации.

Выразив генеалогические коэффициенты через операторы вторичного квантования, можно затем и для них применить теорему Вигнера — Экарта в квазиспиновом пространстве и получить так называемые субгенеалогические коэффициенты, не зависящие при данном значении квантового числа старшинства от числа электронов в оболочке [65]:

$$\begin{aligned} (l^N \alpha QLS \parallel l^{N-1} (\alpha' Q' L' S') l) = \\ = \frac{(-1)^{(N+1)[\varphi(N)+1]} \left[\begin{matrix} Q' & q & Q \\ M_{Q'} & \frac{1}{2} & M_Q \end{matrix} \right] (l \alpha QLS \parallel l (\alpha' Q' L' S') l), \end{aligned} \quad (3.22)$$

где

$$\varphi(N) \begin{cases} = 1, & \text{если } N \geq 2l + 1, \\ = 0, & \text{если } N \leq 2l + 1. \end{cases} \quad (3.23)$$

Таблицы субгенеалогических коэффициентов значительно меньше по объему, чем обычных генеалогических коэффициентов, поэтому более удобны при практических расчетах (см., например, П.И.2 в Приложениях).

Таким путем может быть разработана новая модификация математического аппарата теории спектров многоэлектронных атомов, полностью учитывающая тензорные свойства оператора квазиспина и требующая значительно меньше исходных данных в виде таблиц ([65, 66]). В [67, 68] она обобщена на случай сложных электронных конфигураций.

При обозначении термов можно было бы вместо ν указывать Q , т. е. вместо ${}^{2S+1}L$ писать ${}^{2S+1}Q L$. Оказывается, что между волновыми функциями термов ${}^{2S+1}Q L$ и ${}^{2Q+1}S L$ существует определенная связь — квантовые числа спина и квазиспина можно переставлять друг с другом. Подробно это свойство рассмотрено в работе [69]. Изучение свойств генеалогических коэффициентов и субматричных элементов неприводимых тензорных операторов

относительно перестановки квантовых чисел спина и квазиспина в оболочке эквивалентных электронов позволило установить ряд новых соотношений между указанными величинами, а также найти в некоторых случаях для них сравнительно простые алгебраические выражения.

Оболочка эквивалентных электронов в случае jj -связи. Если в оболочке эквивалентных электронов спин-орбитальные взаимодействия преобладают над несферической частью электростатических взаимодействий, то в ней осуществляется jj -связь и сама оболочка l^N расщепляется на две подоболочки с $j = l \mp 1/2 = l_{\mp}$.

Тогда вместо конфигурации $l^N aLSJ$ мы имеем $nl_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J$. В этом случае l надо сохранять для указания четности конфигурации. Таким образом, весь набор уровней оболочки l^N расщепляется на ряд j -конфигураций в зависимости от числа возможных комбинаций значений N_1 и N_2 . Это число не должно превышать величину $N + 1$, но может быть и меньше. Например, в случае конфигурации p^3 имеются уровни ${}^4S_{3/2}$, ${}^2P_{1/2,3/2}$ и ${}^2D_{3/2,5/2}$. В jj -связи вместо этих характеристик получаем уровни, сгруппированные в три подконфигурации $p_{+}^{-1} p_{+}^{N_2} J_1 J_2 J_3$: $p_{+}^3 0^{3/2} 3/2$; $p_{-}^2 p_{+}^1 0^{3/2} 3/2$, и $p_{-}^1 p_{+}^2 1/2 0^{1/2}$, $p_{-}^1 p_{+}^2 1/2 2^{3/2}$, $p_{-}^1 p_{+}^2 1/2 2^{5/2}$.

Таким образом, в jj -связи уже сразу приходится иметь дело с более сложной структурой электронных конфигураций (разбиение обычной оболочки эквивалентных электронов на подоболочки, необходимость расчета недиагональных относительно конфигураций матричных элементов и т. д.). Однако эти трудности компенсируются простотой самих подоболочек и легкостью классификации их уровней. Действительно, имея в виду, что j -оболочка является заполненной при $N = 2j + 1$, получаем, что аналогично заполненным оболочкам s^N , p^N , d^N и f^N подоболочки $[1/2]^N$, $[3/2]^N$, $[5/2]^N$ и $[7/2]^N$ будут содержать 2, 4, 6 и 8 электронов соответственно. Полузаполненные эти подоболочки $j^{(2j+1)/2}$ будут состоять из 1, 2, 3 и 4 электронов соответственно. Заметим, что, например, подоболочка $[3/2]^N$ может возникать как из p_{+}^N , так и из d_{-}^N .

Квантовое число старшинства, вводимое в этом случае как (здесь $N \leq (2j + 1)/2$)

$$(j^{N-2} (vJ) j^0 l j^N vJ) = \sqrt{2Q(N, v)/N(N-1)(2j+1)}, \quad (3.24)$$

где

$$Q(N, v) = \frac{1}{2} (N - v) (2j + 3 - N - v), \quad (3.25)$$

является достаточным для однозначной классификации уровней подоболочки j^N ($j = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$). Эта классификация охватывает практически все конфигурации элементов периодической таблицы Менделеева. Возможные уровни конфигурации j^N ($j \leq$

$\leq 5/2$), их квантовые числа ν и J , числа уровней, а также статистические веса конфигураций приведены в табл. 2.

Квазиспин и его проекция в случае j^N подоболочки определяются следующим образом:

$$Q = \frac{1}{2} \left(\frac{2j+1}{2} - \nu \right), \quad M_Q = -\frac{1}{2} \left(\frac{2j+1}{2} - N \right). \quad (3.26)$$

Подробно применение метода квазиспина для j^N подоболочки

Таблица 2. Уровни и полные статистические веса конфигураций j^N ($j \leq 5/2$)

j^N	Возможные уровни (νJ)	Число уровней	Стат. вес j -оболочки
$[1/2]^0, [1/2]^2$	0 0	1	1
$[1/2]^1$	1 1/2	1	2
$[3/2]^0, [3/2]^4$	0 0	1	1
$[3/2]^1, [3/2]^3$	1 3/2	1	4
$[3/2]^2$	0 0, 2 2	2	6
$[5/2]^0, [5/2]^6$	0 0	1	1
$[5/2]^1, [5/2]^5$	1 5/2	1	6
$[5/2]^2, [5/2]^4$	0 0, 2 2, 2 4	3	15
$[5/2]^3$	1 5/2, 3 3/2, 3 9/2	3	20

рассмотрено в работе [70]. В этом случае также можно ввести субгенеалогические коэффициенты и другие приведенные в квазиспиновом пространстве матричные элементы.

§ 4. Классификация состояний оболочки f^N

Собственные значения операторов Казимира в теории оболочки эквивалентных электронов f^N . В § 3 мы уже упоминали, что используемым для классификации состояний квантовым числом можно придать определенный теоретико-групповой смысл. Теория групп (точнее, так называемые операторы Казимира) нам послужит также при поиске дополнительных квантовых чисел, необходимых для выделения одинаковых термов оболочки f^N . Однако для этого мы должны кратко остановиться на так называемых единичных операторах и собственных значениях операторов Казимира. Определим единичный тензор u^k равенством (ср. [21]):

$$(||u^k||l') = \{1k1'\} \delta(l, l') \quad (k = 1, 2, \dots, 2l), \quad (4.1)$$

где

$$(||u^0||l') = \delta(l, l') \sqrt{2l+1}, \quad (4.2)$$

а также напомним, что одноэлектронный субматричный (приведенный матричный) элемент оператора спинового момента коли-

чества движения s^1 и аналогичной скалярной величины s^0 (в единицах \hbar) равен

$$(s\|s^1\|s) = \sqrt{3/2}, \quad (s\|s^0\|s) = \sqrt{2}. \quad (4.3)$$

В (4.1) символ $\{abc\}$ означает, что параметры a , b , c удовлетворяют так называемому условию треугольника с целым периметром (любое число из указанных трех не меньше разности и не больше суммы двух остальных). Из введенных операторов мы можем составить оператор v^{k1}

$$v^{k1} = u^k s^1, \quad (4.4)$$

а также сумму операторов в (4.1) и (4.4) относительно координат оболочки эквивалентных электронов, а именно:

$$U_q^k = \sum_{i=1}^N u_q^k(i), \quad (4.5)$$

$$V_{qq'}^{k1} = \sum_{i=1}^N u_q^k(i) s_{q'}^1(i) = \sum_{i=1}^N v_{qq'}^{k1}(i). \quad (4.6)$$

Знак суммирования i в (4.5) и (4.6) означает номера координат оболочки эквивалентных электронов, причем u^k относится к пространственным (орбитальным), а s^1 — к спиновым координатам.

Операторы U_q^k являются инфинитезимальными операторами (генераторами) групп унитарных преобразований волновой функции N частиц, а u_q^k — одной частицы. Из определенных комбинаций скалярных произведений операторов (4.5) и (4.6) образуются так называемые операторы Казимира (инварианты) соответствующих групп. Мы рассмотрим эти операторы и их собственные значения в случае групп, параметры представлений которых используются для классификации состояний оболочки эквивалентных электронов. К этим группам относятся унитарная унимодулярная группа SU_{2l+1} , некоторые частные случаи ортогональной группы R_{2l+1} ($l = 1, 2, 3$), исключительная группа G_2 и симплектическая группа Sp_{4l+2} .

Оператор Казимира для $(2l+1)$ -мерной ортогональной группы R_{2l+1} следующим образом выражается через скалярное произведение операторов U^k :

$$G(R_{2l+1}) = \sum_{k_{\text{неч}}=1}^{2l-1} (2k+1)(U^k \cdot U^k). \quad (4.7)$$

В частном случае группы трехмерных вращений R_3 имеем

$$G(R_3) = 3(U^1 \cdot U^1) = \frac{3(L^1 \cdot L^1)}{l(l+1)(2l+1)}, \quad (4.8)$$

где L^1 — обычный оператор орбитального момента количества движения.

Для дополнительной классификации состояний f -оболочки при LS -связи используются параметры представлений группы R_7 и G_2 [4], в случае которых операторы Казимира имеют вид

$$G(R_7) = 3(U^1 \cdot U^1) + 7(U^3 \cdot U^3) + 11(U^5 \cdot U^5), \quad (4.9)$$

$$G(G_2) = 3(U^1 \cdot U^1) + 11(U^5 \cdot U^5). \quad (4.10)$$

Формула (4.7) является частным случаем (нечетные значения k) оператора Казимира более общей так называемой унитарной унимодулярной группы SU_{2l+1} , а именно:

$$G(SU_{2l+1}) = \sum_{k>0}^{2l} (2k+1)(U^k \cdot U^k). \quad (4.11)$$

При включении в сумму члена с $k=0$ будем иметь соответствующий оператор Казимира для унитарной группы U_{2l+1} . Оператор Казимира для симплектической группы Sp_{4l+2} , генераторами которой служат тензоры V^{k1} и U^k с нечетной суммой рангов, может быть определен следующим образом:

$$\begin{aligned} G(Sp_{4l+2}) &= 2 \sum_{k \in \tau=0}^{2l} \frac{2k+1}{(l \| u^k \| l)^2} (V^{k1} \cdot V^{k1}) + \frac{1}{2} \sum_{k \in \tau=1}^{2l-1} (2k+1)(U^k \cdot U^k) = \\ &= 2 \sum_{k \in \tau=0}^{2l} \frac{2k+1}{(l \| u^k \| l)^2} (V^{k1} \cdot V^{k1}) + \frac{1}{2} G(R_{2l+1}). \end{aligned} \quad (4.12)$$

Известны выражения для собственных значений приведенных выше операторов Казимира. Они полностью определяются трансформационными свойствами волновых функций по отношению к соответствующим группам и зависят только от индексов, характеризующих представление этой группы. Для рассматриваемых случаев они соответственно равны

$$g(R_3) = 3L(L+1)/l(l+1)(2l+1), \quad (4.13)$$

$$g(R_7) = \frac{1}{2} [w_1(w_1+5) + w_2(w_2+3) + w_3(w_3+1)], \quad (4.14)$$

$$g(G_2) = \frac{1}{3} [u_1^2 + u_1 u_2 + u_2^2 + 5u_1 + 4u_2], \quad (4.15)$$

$$g(Sp_{4l+2}) = \frac{v}{2} (4l+4-v), \quad (4.16)$$

$$g(SU_{2l+1}) = -2S(S+1) + \frac{4Nl(l+1) - N(N-1)}{2l+1} - \frac{N(N-4)}{2}. \quad (4.17)$$

Здесь w_1 , w_2 и w_3 — параметры, характеризующие представления группы R_7 ; u_1 , u_2 — соответствующие величины для группы G_2 ; v — квантовое число старшинства, более простым путем уже введенное и рассмотренное в предыдущем разделе. С другой стороны, собственные значения оператора Казимира группы R_{2l+1} сле-

дующим образом связаны с квантовыми числами v и S :

$$g(R_{2l+1}) = -S(S+1) + \frac{v}{4}(4l+4-v). \quad (4.18)$$

Отсюда следует, что квантовые числа, соответствующие параметрам представлений группы R_{2l+1} , являются излишними, так как они однозначно определяются условием (4.18) и известным требованием, чтобы индексы, характеризующие представления группы R_{2l+1} , были положительными и расположены в убывающем порядке (например, в случае $l=3$ в (4.14) должно соблюдаться условие $2 \geq w_1 \geq w_2 \geq w_3 \geq 0$). Поэтому для классификации состояний f -оболочки нет необходимости в привлечении квантовых чисел w_1 , w_2 и w_3 , для d -оболочки — w_1 , w_2 , а для p -оболочки — L (последний случай рассмотрен в § 3). Заметим, что в (4.15) параметры u_1 , u_2 удовлетворяют условиям $u_1 \geq u_2 \geq 0$, $4 \geq u_1 + u_2 \geq 0$.

С другой стороны, использование представлений группы R_{2l+1} при описании атомных состояний дает дополнительную информацию о свойствах симметрии оболочки эквивалентных электронов, позволяет получить новые соотношения между матричными элементами тензорных операторов, включая и операторы, соответствующие физическим величинам.

Таким образом, волновая функция оболочки эквивалентных f -электронов, когда внутри нее реализуется LS -связь и при учете параметров представлений групп R_7 и G_2 , может быть записана в виде

$$\Psi \left(f^N \alpha \left(\begin{matrix} u_1 & u_2 \\ w_1 & w_2 & w_3 \end{matrix} \right) v L S M_L M_S \right) \quad (4.19)$$

или

$$\Psi \left(f^N \alpha \left(\begin{matrix} u_1 & u_2 \\ w_1 & w_2 & w_3 \end{matrix} \right) v L S J M \right), \quad (4.20)$$

где α опять-таки символизирует все дополнительные квантовые числа, которые могут потребоваться для выделения повторяющихся представлений соответствующей цепочки групп или, говоря на языке спектроскопии, для однозначной классификации состояний рассматриваемой конфигурации. К сожалению, имеющиеся в (4.19) или (4.20) квантовые числа не могут однозначно классифицировать термы оболочки эквивалентных электронов f^N при $10 > N > 4$. Заметим, что заполненной f -оболочка бывает при $N=14$, полузаполненной — при $N=7$. Это самая сложная из существующих оболочек, избыточная термами и уровнями. Например, полузаполненная оболочка f^7 имеет 119 термов, распадающихся на 327 уровней.

В таблице 3 приведены основные характеристики f^N оболочек. Полные таблицы ее термов можно найти в [23], а соответствующие величины для f^N ($9 < N < 5$) — в [74].

Т а б л и ц а 3. Число термов, уровней
и полные статистические веса оболочки f^N

f^N, f^{14-N}	Число термов	Число уровней	Статистический вес оболочки $g(f^N)$
f^0, f^{14}	1	1	1
f^1, f^{13}	1	2	14
f^2, f^{12}	7	13	91
f^3, f^{11}	17	41	364
f^4, f^{10}	47	107	1001
f^5, f^9	73	198	2002
f^6, f^8	119	295	3003
f^7	119	327	3432

Генеалогические коэффициенты в случае оболочки f^N . Вычисление генеалогических коэффициентов в случае оболочки f^N непосредственно из уравнения (3.10) из-за обилия термов очень затруднительно. Раках [4] показал, что генеалогические коэффициенты с одним отщепенным электроном можно представить в виде двух сомножителей

$$(l^{N-1}(\alpha'v'L'S')\|l^N\alpha vLS) = \\ = (W'\alpha'(L'+l)\|W\alpha L)(l^{N-1}v'(S'+l)\|l^NvS), \quad (4.21)$$

удовлетворяющих следующим условиям ортогональности:

$$\sum_{v'S'} (l^NvS\|l^{N-1}v'(S'+l))(l^{N-1}v'(S'+l)\|l^Nv''S'') = \delta(vS, v''S''), \\ \sum_{\alpha'L'} (W\alpha L\|W'\alpha'(L'+l))(W'\alpha'(L'+l)\|W''\alpha''L) = \delta(W\alpha, W''\alpha''). \quad (4.22)$$

В частном случае f -электронов благодаря наличию группы G_2 рассматриваемые генеалогические коэффициенты распадаются на три сомножителя:

$$(f^{N-1}(\alpha'W'U'v'L'S')f\|f^N\alpha WUvLS) = \\ = (U'\alpha'(L'+f)\|U\alpha L)(W'(U'+f)\|WU)(f^{N-1}v'(S'+f)\|f^NvS). \quad (4.23)$$

В приведенных выше формулах $U = u_1u_2$, $W = w_1w_2w_3$. Условие ортогональности (4.22) в этом случае распадается на два:

$$\sum_{U'} (WU\|W'(U'+f))(W'(U'+f)\|W''U) = \delta(W, W''), \quad (4.24)$$

$$\sum_{\alpha'L'} (U\alpha L\|U'\alpha'(L'+f))(U'\alpha'(L'+f)\|U''\alpha''L) = \delta(U, U'')\delta(\alpha, \alpha''). \quad (4.25)$$

Для третьего сомножителя в (4.23) имеются простые алгебраические выражения, а первые два представляются в виде таб-

лиц [4]. Однако обычно, исходя как из соображений универсальности математического аппарата, так и из удобства практического пользования, сомножители в (4.23) перемножают и составляют таблицы генеалогических коэффициентов, построенные по одинаковому принципу для всех оболочек p^N , d^N и f^N . Таблицы численных значений генеалогических коэффициентов с одним отщепленным электроном в случае оболочки f^N ($N \leq 4$) имеются в [71], а полные таблицы — в [72]. Однако без привлечения мощных электронно-вычислительных машин практические расчеты характеристик атомов и ионов, содержащих незаполненные f -оболочки, весьма затруднительны или даже невозможны, поэтому мы здесь не приводим их таблицы. Заметим, что таблицы, как правило, содержат численные величины генеалогических коэффициентов только для частично заполненных оболочек. Соответствующие величины для почти заполненных оболочек получаются из равенства П.П.3 (см. Приложение II). При $N = 2l + 1$ мы имеем генеалогические коэффициенты для полузаполненной оболочки, которые могут рассматриваться двояко — как частично, так и почти заполненных оболочек.

В заключение заметим, что квантовые числа u_1 , u_2 можно ввести практически без привлечения аппарата исключительной группы G_2 , используя путь, аналогичный случаю квартового числа старшинства (см. § 3). Однако если там вводился оператор и его собственное значение, которые позволяли нумеровать термы с одинаковыми L и S по мере их появления в оболочке..., l^{N-4} , l^{N-2} и l^N , а также использовался генеалогический коэффициент вида (3.15), в котором два отщепленных электрона описывались термом 1S , то в случае f -электронов необходимо ввести скалярный оператор [4]

$$R = \sum_{i < j} r_{ij}, \quad (4.26)$$

собственное значение которого определяется равенством

$$({}^fLM | r_{ij} | {}^fLM) = 6\delta(L, 3), \quad (4.27)$$

т. е. здесь мы вместо $L = 0$ имеем $L = f = 3$. Однако для факторизации генеалогических коэффициентов и установления дополнительных свойств симметрии между отдельными частями матричных элементов оператора энергии необходимо использование упомянутых теоретико-групповых методов.

jj -связь в оболочке f^N . Как уже указывалось в предыдущем параграфе, в случае jj -связи внутри оболочки f^N мы получаем j -оболочки, содержащие от 0 до самое большее 8 электронов: полузаполненными будут являться f_-^3 и f_+^4 j -оболочки. Классификация возможных уровней $f_{-1}^{N_1} = [5/2]^{N_1}$ оболочки совпадает с таковой для $d_+^{N_1}$ оболочки и приведена в табл. 2. Оставшийся

практически необходимый случай $f_+^{N_2}$ мы кратко рассмотрим ниже.

Результирующее квантовое число момента количества движения J оболочки l^N получается при связывании моментов количества движения отдельных j -оболочек. Таким образом мы имеем в jj -связи, вместо обозначения уровня в LS -связи в виде $l^N \alpha \nu LS J$, символ

$$nlj_{-}^{N_1} j_{+}^{N-N_1} \alpha_1 \nu_1 J_1 \alpha_2 \nu_2 J_2 J. \quad (4.28)$$

В таблице 4 приведены уровни и полные статистические веса конфигурации $f_+^N = [7/2]^N$. Она как бы продолжает табл. 2 с тем,

Таблица 4. Уровни и полные статистические веса конфигурации $[7/2]^N$

$[7/2]^N$	Возможные уровни (νJ)	Число уровней	Стат. вес подоб. $[7/2]^N$
$[7/2]^0, [7/2]^8$	0 0	1	1
$[7/2]^1, [7/2]^7$	1 7/2	1	8
$[7/2]^2, [7/2]^6$	0 0, 2 2, 2 4, 2 6	4	28
$[7/2]^3, [7/2]^5$	1 7/2, 3 3/2, 3 5/2, 3 9/2, 3 11/2, 3 15/2	6	56
$[7/2]^4$	0 0, 2 2, 2 4, 4 2, 4 4, 4 5, 4 6, 4 8	8	70

чтобы полностью охватить классификацию уровней оболочки эквивалентных электронов j^N (лантаниды и актиниды).

Из таблиц 2 и 4 видим, что уровни j -оболочек $[5/2]^N$ и $[7/2]^N$ однозначно классифицируются при привлечении квантового числа старшинства. Поэтому уровни оболочки f^N , записываемой в jj -связи как $[5/2]^{N_1} [7/2]^{N-N_1}$, в этом случае однозначно классифицируются уже при привлечении только симплектической группы. Таким образом, в jj -связи нет необходимости в использовании дополнительного набора квантовых чисел α , достаточно ограничиться лишь указанием числа старшинства ν . Свойства генеалогических коэффициентов для j -оболочки более подробно рассмотрены в работе [73].

ГЛАВА 2

ПОЛУЧЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА МНОГОЭЛЕКТРОННОГО АТОМА

§ 5. Оператор энергии многоэлектронного атома. Учет релятивистских эффектов в виде поправок и в релятивистском приближении. Оболочка эквивалентных электронов

Нерелятивистский оператор энергии многоэлектронного атома. Релятивистские поправки. При нахождении волновых функций многоэлектронного атома обычно используется так называемый гамильтониан нулевого (нерелятивистского) приближения, в котором принимается во внимание оператор кинетической энергии электронов относительно ядра и оператор энергии электростатического взаимодействия электронов с ядром и между собой. Расщепление термов обуславливается учетом спин-орбитального и спин-спинового взаимодействий.

Операторы спиновых взаимодействий являются величинами второго порядка малости по отношению к оператору электростатических взаимодействий. Вместе с тем целый ряд поправок того же порядка к энергии всего терма и к полной энергии атома или иона, следующих, например, из уравнения Брейта в приближении Паули (см. формулу (39.14) в [19]), обычно не учитывается.

При вычислении сил осциллятора или вероятностей переходов важно наиболее точно определить величину разности энергий между уровнями, в особенности принадлежащими различным термам разных конфигураций. Использование для этой цели одноконфигурационного приближения и указанного выше нулевого гамильтониана (особенно в случае многократно ионизованных атомов, важных для астрофизической и лабораторной высокотемпературной плазмы, включая термоядерную) не обеспечивает хорошего согласия теоретических значений с соответствующими экспериментальными величинами. Поэтому возникает необходимость в поиске методов, уточняющих значения полной энергии атома и энергии термов. В первую очередь для этой цели необходимо учесть корреляционные и релятивистские эффекты. Первые

мы рассмотрим в § 23 и 24, а вторые — в настоящей главе. В области атомов и ионов, для которых релятивистские эффекты малы, они могут быть учтены в виде поправок относительно нерелятивистских волновых функций в рамках рассматриваемого ниже оператора Брейта, а в тех случаях, когда они сравнимы по величине с электростатическими взаимодействиями, необходимо будет использовать релятивистский гамильтониан и релятивистские волновые функции.

В данном параграфе приведем формулы, определяющие гамильтониан многоэлектронного атома в указанных приближениях, выразим его через неприводимые тензорные операторы и представим выражения для матричных элементов соответствующих операторов в случае оболочки эквивалентных электронов.

В приближении центрального поля гамильтониан многоэлектронного атома, рассматриваемый относительно нерелятивистских волновых функций и учитывающий члены порядка α^2 (α — постоянная тонкой структуры (2.8)) включительно, может быть представлен в виде (ср. [19])

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + W. \quad (5.1)$$

Здесь \mathcal{H}_0 — гамильтониан нулевого (нерелятивистского) приближения, а W — релятивистские члены порядка α^2 . Более подробно они могут быть записаны следующим образом:

$$\mathcal{H}_0 = T + P + Q, \quad (5.2)$$

$$W = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 + \mathcal{H}_4 + \mathcal{H}_5, \quad (5.3)$$

где

$$T = \sum_i \mathbf{p}_i^2 / 2m \quad (5.4)$$

— кинетическая энергия электронов;

$$P = - \sum_i Ze^2 / r_i \quad (5.5)$$

— потенциальная энергия электронов, движущихся в поле заряда ядра Ze/r ;

$$Q = \sum_{i>j} e^2 / r_{ij} \quad (5.6)$$

— электростатическое взаимодействие между электронами;

$$\mathcal{H}_1 = - \frac{1}{8m^3 c^2} \sum_i \mathbf{p}_i^4 \quad (5.7)$$

— релятивистская поправка, обусловленная зависимостью масс электронов от скорости;

$$\mathcal{H}_2 = - \frac{e^2}{2m^2 c^2} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \left\{ (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j) + \frac{(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_i)(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^2} \right\} \quad (5.8)$$

— поправка на запаздывание электромагнитного поля, вызванного электроном (называемая еще оператором взаимодействия орбита — орбита). Оператор контактного взаимодействия равен

$$\mathcal{H}_3 = \mathcal{H}'_3 + \mathcal{H}''_3 = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2} \sum_i \delta(\mathbf{r}_i) - \frac{\pi e^2\hbar^2}{m^2c^2} \sum_{i>j} \delta(\mathbf{r}_{ij}). \quad (5.9)$$

Оператор спин-орбитального взаимодействия имеет вид

$$\mathcal{H}_4 = \frac{e^2\hbar}{2m^2c^2} \left(\left\{ \sum_i \frac{Z}{r_i^3} [\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i] - \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}^3} [\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i] + \sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}^3} [\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_j] \right\} \mathbf{s}_i \right). \quad (5.10)$$

И последний оператор:

$$\mathcal{H}_5 = \mathcal{H}'_5 + \mathcal{H}''_5 = -\frac{e^2\hbar^2}{m^2c^2} \frac{8\pi}{3} \sum_{i>j} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) \delta(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{e^2\hbar^2}{m^2c^2} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) - \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right], \quad (5.11)$$

где \mathcal{H}'_5 — оператор контактного спин-спинового (спин-контактно-го) взаимодействия, а \mathcal{H}''_5 представляет спин-спиновое взаимодействие между электронами.

В формулах (5.4)–(5.11) использованы следующие обозначения: e — абсолютная величина заряда электрона, m — его масса, \mathbf{p} — его импульс, c — скорость света, \hbar — постоянная Планка; r_i — расстояние электрона с координатой i до ядра, \mathbf{s} — спиновый момент количества движения электрона; Ze — заряд ядра, r_{ij} — расстояние между электронами, $\delta(\mathbf{r})$ — δ -функция Дирака от векторного аргумента. Суммирование в указанных формулах производится от 1 до N , где N — число электронов.

Выражение оператора энергии через неприводимые тензоры. При нахождении энергетического спектра атома или иона, характеризваемого определенной конфигурацией электронов, необходимо уметь вычислять матричные элементы всех указанных операторов относительно волновых функций рассматриваемой системы. Полный матричный элемент каждого оператора энергии взаимодействия в случае сложной электронной конфигурации будет состоять из матричных элементов, описывающих взаимодействие внутри каждой оболочки эквивалентных электронов, а также между ними. Однако непосредственно установить формулы для матричных элементов операторов (5.4)–(5.11) не представляется возможным. Для этой цели указанные операторы необходимо выразить через неприводимые тензоры, что позволит нам затем для нахождения их матричных элементов эффективно использовать математический аппарат теории момента количества движения, а также методы генеалогических коэффициентов и не-

приводимых тензорных операторов, составленных из единичных тензоров.

Практически преобразование оператора к неприводимому виду в теории атомных спектров означает, что мы используем сферическую систему координат, все величины представляем в виде тензоров соответствующего ранга (скаляр — тензор нулевого ранга, вектор — тензор первого ранга и т. д.) и далее их выражаем, в зависимости от конкретного вида оператора, через различные функции от радиальной переменной, через оператор момента количества движения $L^{(1)}$, сферические функции $C^{(k)}$ (2.17), а также коэффициенты Клебша — Гордана и $3nj$ -коэффициенты. Ниже мы проиллюстрируем эти утверждения на примере операторов (5.4) — (5.11).

Все операторы (5.4) — (5.11) можно разделить на две группы: на одноэлектронные операторы (5.4), (5.5), (5.7), а также первые члены в (5.9) и (5.10), действующие на координаты каждого электрона в отдельности, и остальные — двухэлектронные, сразу затрагивающие координаты двух электронов. Выражение одноэлектронных операторов через неприводимые тензоры и сходившие их матричных элементов значительно проще, чем двухэлектронных. Их сначала мы и рассмотрим.

Далее при исследовании этого гамильтониана будем использовать атомную систему единиц, в которой абсолютная величина заряда e и масса m электрона, а также постоянная Планка \hbar равны единице, а единица длины равна радиусу первой боровской орбиты атома водорода. Для преобразования оператора (5.4) к неприводимому виду используем равенство

$$p_q^{(1)} = -i\nabla_q^{(1)}, \quad (5.12)$$

где

$$\nabla^{(1)} = C^{(1)} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{i\sqrt{2}}{r} [C^{(1)} \times L^{(1)}]^{(1)} = C^{(1)} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \nabla^{*(1)}; \quad (5.13)$$

тогда

$$p_i^{(1)2} = -\Delta_i, \quad (5.14)$$

где лапласиан может быть записан в виде

$$\Delta = (\nabla^{(1)} \cdot \nabla^{(1)}) = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{2}{3} (L^{(1)} \cdot L^{(1)}) + \sqrt{\frac{2}{3}} (C^{(2)} \cdot L^{(2)}) \right] = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - (L^{(1)} \cdot L^{(1)}) \right]. \quad (5.15)$$

Таким образом, при использовании наиболее удобного выражения для лапласиана, оператор кинетической энергии электронов (5.4) в неприводимом виде будет выглядеть так:

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{r_i^2} \left[\frac{\partial}{\partial r_i} \left(r_i^2 \frac{\partial}{\partial r_i} \right) - (L_i^{(1)} \cdot L_i^{(1)}) \right]. \quad (5.16)$$

Заметим, что для получения (5.15) мы применили так называемую теорему сложения сферических функций

$$[C^{(h)} \times C^{(h')}]^{(K)} = i^{h+h'-K} \begin{bmatrix} h & h' & K \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} C^{(K)}. \quad (5.17)$$

Оператор (5.5) является чистым скаляром и нахождение его матричного элемента не представляет затруднений. Оператор энергии электростатического взаимодействия электронов при учете (2.16) сразу получается в неприводимом виде

$$Q = \sum_{i>j} \sum_k \sum_{\substack{r'_k \\ r'_k >}} \frac{r_k^k}{r_{k+1}^{k+1}} (C_i^{(h)} \cdot C_j^{(h)}). \quad (5.18)$$

Неприводимый вид поправки (5.7) получается при учете равенств:

$$p^4 = \Delta \cdot \Delta \quad (5.19)$$

и формулы (5.15). Преобразование операторов взаимодействия орбита — орбита, спин — орбита и спин — спин к неприводимому виду является весьма трудоемкой задачей, поэтому здесь мы выпишем только окончательные результаты. Подробности можно найти в [14] и цитируемых там оригинальных работах. Неприводимый вид оператора взаимодействия орбита — орбита записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 = & \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i>j} \sum_k \left\{ [(k+1)(k+2) (C_i^{(h+1)} \cdot C_j^{(h+1)}) - \right. \\ & \left. - k(k-1) (C_i^{(h-1)} \cdot C_j^{(h-1)})] \frac{a_k}{2k+1} \frac{\partial}{\partial r_i} \frac{\partial}{\partial r_j} + \right. \\ & + 2i(1+P_{ij}) [\sqrt{(k+1)(k+2)} (C_i^{(h+1)} \times L_i^{(1)})^{(h+1)} \cdot C_j^{(h+1)}] - \\ & - \sqrt{k(k-1)} (C_i^{(h-1)} \times L_i^{(1)})^{(h-1)} \cdot C_j^{(h-1)}] \frac{1}{2k+1} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial a_k}{\partial r_i} + \frac{a_k}{r_i} \right) \frac{\partial}{\partial r_j} - \\ & - [(C_i^{(h+1)} \times L_i^{(1)})^{(h+1)} \cdot (C_j^{(h+1)} \times L_j^{(1)})^{(h+1)}] - \\ & - [(C_i^{(h-1)} \times L_i^{(1)})^{(h-1)} \cdot (C_j^{(h-1)} \times L_j^{(1)})^{(h-1)}] \frac{(k-1)(k+2)}{2k+1} \frac{a_k}{r_i r_j} - \\ & \left. - 2 [(C_i^{(h-1)} \times L_i^{(1)})^{(h)} \cdot (C_j^{(h-1)} \times L_j^{(1)})^{(h)}] \frac{2k-1}{k+1} \frac{a_k}{r_i r_j} \right\}. \quad (5.20) \end{aligned}$$

Здесь

$$a_k = r_{<}^k / r_{>}^{k+1}, \quad (5.21)$$

а P_{ij} — оператор перестановки индексов i и j .

Перейдем далее к оператору (5.9). Заменяя δ -функцию Дирака от векторного аргумента на соответствующую величину от скалярного параметра, для \mathcal{H}'_3 получаем

$$\mathcal{H}'_3 = Z \frac{\alpha^2}{8} \sum_i \frac{\delta(r_i)}{r_i^2}. \quad (5.22)$$

Принимая во внимание свойство полноты сферических функций, находим следующий неприводимый вид поправки \mathcal{H}_3^n :

$$\mathcal{H}_3^n = -\frac{\alpha^2}{4} \sum_{i>j} \frac{\delta(r_{ij})}{r^2} \sum_k (2k+1) (C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}). \quad (5.23)$$

Аналогичным образом получается неприводимый вид и оператора спин-контактного взаимодействия \mathcal{H}'_5 в (5.11):

$$\mathcal{H}'_5 = -\frac{2}{3} \alpha^2 \sum_{i>j} \frac{\delta(r_{ij})}{r^2} (s_i^{(1)} \cdot s_j^{(1)}) \sum_k (2k+1) (C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}). \quad (5.24)$$

Интересная особенность формул (5.23) и (5.24) — это независимость радиальной части оператора от параметра суммирования k .

Оператор спин-орбитального взаимодействия \mathcal{H}_4 (5.10) может быть преобразован к виду

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_4 = & \sum_i \mathcal{H}^{s0}(i) + \sum_{i>j} \mathcal{H}^{s00}(i, j) = \frac{Z\alpha^2}{2} \sum_i \frac{1}{r_i^3} (\mathbf{L}_i \cdot \mathbf{s}_i) - \\ & - \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}^3} \{([\mathbf{L}_{ij} + 2\mathbf{L}_{ji}] \cdot \mathbf{s}_i) + ([\mathbf{L}_{ji} + 2\mathbf{L}_{ij}] \cdot \mathbf{s}_j)\}, \end{aligned} \quad (5.25)$$

где \mathbf{L}_{ij} — момент количества движения i -го электрона относительно j -го. Первая сумма в (5.25) является одноэлектронным оператором, уже записанным в неприводимом виде, и часто называется взаимодействием спин — своя орбита, в то время как вторая сумма — сложный двухэлектронный оператор — представляет взаимодействие спин — чужая орбита. Для \mathcal{H}^{s00} имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{s00} = & \frac{\alpha^2}{\sqrt{2}} \sum_{kKK'} \frac{i}{\sqrt{(2k+1)(K'+k+1)}} \sum_{i>j} (1 + P_{ij}) \times \\ & \times \left\{ \left([P_i^{(K1K')} \times C_j^{(k)}]^{(1)} \cdot [s_i^{(1)} + 2s_j^{(1)}] \right) \frac{1}{r_i} \left(D_i^K \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \right) + \right. \\ & \left. + \left([C_i^{(K1K')} \times C_j^{(k)}]^{(1)} \cdot [s_i^{(1)} + 2s_j^{(1)}] \right) \left(D_i^K \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \right) \frac{\partial}{\partial r_i} \right\}. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Здесь

$$P^{(K1K')} = i \sqrt{2} a_{KK'} [C^{(K)} \times [C^{(1)} \times L^{(1)}]^{(1)}]^{(K')}, \quad (5.27)$$

$$C^{(K1K')} = a_{KK'} [C^{(K)} \cdot C^{(1)}]^{(K')}, \quad (5.28)$$

где

$$\begin{aligned} a_{KK'} = & i^{k+1-K} \sqrt{(2k+1)(K'+k+1)(2K+1)(2K'+1)} \times \\ & \times \begin{bmatrix} k & 1 & K \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k & 1 & K \\ 1 & K' & 1 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Символ в фигурных скобках в (5.29) представляет $6j$ -коэффициент. Его определение и свойства симметрии указаны в Приложении I. Величина D^K в (5.26) равна

$$D^K = \frac{\partial}{\partial r} + \begin{cases} (k+1)/r & (K = k-1), \\ -k/r & (K = k+1). \end{cases} \quad (5.30)$$

Пределы суммирования по параметрам K и K' в (5.26) определяются условиями неисчезновения коэффициентов Клебша — Гордана и $6j$ -коэффициентов.

Оператор спин-спинового взаимодействия \mathcal{H}_5'' (вторая сумма в (5.11)) может быть представлен в форме

$$\mathcal{H}_5'' = \alpha^2 \sum_{i>j} \left[(s_i^{(1)} \cdot \nabla_i^{(1)}) (s_j^{(1)} \cdot \nabla_j^{(1)}) \frac{1}{r_{ij}} \right]. \quad (5.31)$$

В неприводимом виде этот оператор выглядит так:

$$\mathcal{H}_5'' = \frac{\alpha^2}{\sqrt{5}} \sum_{i>j} \sum_{kKK'} \frac{\sqrt{k(k+1)(2k+3)(2k-1)}}{(2k+1)\sqrt{2k+1}} \times \\ \times \left([C_i^{(K)} \times C_j^{(K')}]^{(2)} \cdot [s_i^{(1)} \times s_j^{(1)}]^{(2)} \right) \left(D_i^K D_j^{K'} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \right). \quad (5.32)$$

Здесь

$$D_i^K D_j^{K'} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} = \\ = -(2k+1)^2 \begin{cases} r_i^{k-1}/r_j^{k+2} & (r_i \leq r_j, K = k-1, K' = k+1), \\ r_j^{k-1}/r_i^{k+2} & (r_j \leq r_i, K = k+1, K' = k-1). \end{cases} \quad (5.33)$$

Примечательная особенность выражений для операторов энергии взаимодействия спин — чужая орбита и спин — спин в неприводимом виде (формулы (5.26) и (5.32)) заключается в том, что результирующие ранги тензоров в орбитальном и спиновом пространствах получаются фиксированными и равными для (5.26) единице, а для (5.32) — двум.

Таким образом, мы выразили нерелятивистский гамильтониан многоэлектронного атома с учетом релятивистских поправок порядка α^2 в рамках оператора Брейта (формулы (5.4) — (5.11)) через неприводимые тензорные операторы (формулы (5.16), (5.5), (5.18) — (5.20), (5.22) — (5.24), (5.26) и (5.32), соответственно).

Матричные элементы операторов энергии взаимодействия в случае оболочки эквивалентных электронов. Перейдем к получению матричных элементов рассмотренных выше операторов в случае одной оболочки эквивалентных электронов l^N . Будем подразумевать, что внутри нее реализуется LS -связь. Вначале займемся одноэлектронными операторами, а затем — двухэлектронными.

К первым относятся операторы (5.16) и (5.5), представляющие кинетическую энергию электронов и энергию их взаимодействия с ядром, соответственно, а также релятивистские поправки к ним порядка α^2 (5.7) с учетом (5.19) и член \mathcal{H}'_3 (5.22). Заметим, что здесь и далее мы будем указывать операторы, уже представленные в неприводимом виде. Одноэлектронную часть оператора (5.25) рассмотрим несколько позднее (формула (5.75)).

Операторы энергии являются скалярами, по этой причине их матричные элементы согласно теореме Вигнера — Экарта (3.19) диагональны относительно результирующих моментов количества движения и не зависят от проекционных параметров, поэтому мы далее будем опускать последние. Формула для матричного элемента одноэлектронных операторов (5.16) и (5.5), представляющих собой полные скаляры, общезвестна, и для оболочек эквивалентных электронов, ввиду симметричности модуля волновой функции всей оболочки l^N , просто равна одноэлектронному матричному элементу, умноженному на число электронов:

$$(nl^N \alpha LS | (T + P) | nl^N \alpha' L' S') = \delta(\alpha LS, \alpha' L' S') N I(nl), \quad (5.34)$$

где

$$I(nl) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty P(nl | r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P(nl | r) dr. \quad (5.35)$$

В случае конфигураций, состоящих из нескольких оболочек, соответствующий матричный элемент равен сумме выражений типа (5.34). Для \mathcal{H}^1 и \mathcal{H}'_3 будем иметь

$$(nl^N \alpha LS | \mathcal{H}_1 | nl^N \alpha' L' S') = -\delta(\alpha LS, \alpha' L' S') \frac{\alpha^2}{8} N \{ I''(nl | 0) + 2l(l+1) I'(nl | -2) + l(l+1)[l(l+1) - 6] I(nl | -4) \}, \quad (5.36)$$

$$(nl^N \alpha LS | \mathcal{H}'_3 | nl^N \alpha' L' S') = \delta(\alpha LS, \alpha' L' S') \frac{\alpha^2}{8} Z N \left| \frac{P(nl | r)}{r} \right|_{r=0}^2. \quad (5.37)$$

Здесь

$$I(nl | -\delta) = \int_0^\infty \frac{1}{r^\delta} P^2(nl | r) dr, \quad (5.38)$$

$$I'(nl | -\beta) = \int_0^\infty \frac{1}{r^\beta} P'^2(nl | r) dr, \quad (5.39)$$

$$I''(nl | 0) = \int_0^\infty P''^2(nl | r) dr. \quad (5.40)$$

Формула (5.36) получена при замене интеграла от $\psi^* \Delta \psi$ на интеграл от $(\Delta \psi)^2$ (см. формулу (36.15) в [19]). Обобщение (5.36)

и (5.37) на случай более сложных конфигураций осуществляется аналогично матричным элементам (5.34). Из приведенных выражений видно, что матричные элементы операторов T , P , \mathcal{H}_1 и \mathcal{H}'_3 не зависят от квантовых чисел конфигурации, кроме N , n и l , поэтому они не влияют на взаимное расположение термов, а лишь сдвигают их все на одинаковую величину. Эти операторы существенны в теории электронных переходов, когда необходимо как можно точнее знать разность энергий между различными конфигурациями. Учет релятивистских поправок \mathcal{H}_1 и \mathcal{H}'_3 позволяет уточнить эту величину.

Теперь перейдем к двухэлектронным операторам. Методика получения соответствующих матричных элементов вкратце такова. Матричный элемент любого неприводимого тензорного оператора $t^{(k)}$ может быть представлен в виде

$$t_i^{(k)} \stackrel{*}{=} (l \| t^{(k)} \| l) u_i^k / (l \| u^k \| l). \quad (5.41)$$

Здесь i указывает координаты, на которые действует оператор, а единичный тензор u^k определен равенствами (4.1) и (4.2). Значок $\stackrel{*}{=}$ обозначает, что равенство имеет место в случае матричных элементов. При использовании (5.41) угловую часть скалярного произведения операторов, действующих на координаты i и j и не затрагивающих спиновые переменные, можно представить следующим образом:

$$\sum_{j>i=1}^N (t_i^{(k)} \cdot t_j^{(k)}) \stackrel{*}{=} \frac{(l \| t^{(k)} \| l) (l \| t'^{(k)} \| l)}{2 (l \| u^k \| l)^2} \left[(U^k \cdot U^k) - \sum_{i=1}^N (u_i^k \cdot u_i^k) \right], \quad (5.42)$$

где U^k определены согласно (4.5). Вся зависимость матричного элемента (5.42) от структуры оболочки содержится в находящихся в квадратных скобках слагаемых, а специфика самих операторов заключена в одноэлектронных субматричных элементах. Матричный элемент второго слагаемого при любом k равен

$$\frac{1}{(l \| u^k \| l)^2} \left(l^N \alpha LS \left| \sum_{i=1}^N (u_i^k \cdot u_i^k) \right| l^N \alpha' LS \right) = \frac{\delta(\alpha, \alpha') N}{2l + 1}. \quad (5.43)$$

Матричный элемент первого слагаемого в (5.42) не может быть в общем случае получен в простом аналитическом виде, поэтому обычно для его нахождения используются таблицы численных значений матричных элементов операторов U^k , в наиболее полном виде охватывающие также и операторы V^{k1} (4.6), приведенные в [71]. В случае операторов, зависящих и от спиновых переменных, аналог формулы (5.41) будет иметь вид

$$t_i^{(k)} s_i^1 \stackrel{*}{=} \frac{(l \| t^{(k)} \| l) v^{k1}}{l \| u^k \| l}, \quad (5.44)$$

и тогда возникает аналогичная проблема отыскания выражений для матричных элементов скалярных произведений $(V^{k1} \cdot V^{k1})$ и $\sum_{i=1}^N (v_i^{k1} \cdot v_i^{k1})$. Для последнего члена аналогично (5.43) получаем

$$\frac{1}{(l \|u^k\| l)^2} \left(l^N \alpha LS \left| \sum_{i=1}^N (v_i^{k1} \cdot v_i^{k1}) \right| l^N \alpha' LS \right) = \frac{\delta(\alpha, \alpha') 3N}{4(2l+1)}, \quad (5.45)$$

а для первого скалярного произведения опять необходимо использовать численные значения субматричных элементов операторов V^{k1} [71]. Деление на $(l \|u^k\| l)$ в (5.41) и (5.44) введено с тем, чтобы получаемые выражения для матричных элементов (например, (5.43)) охватывали и случай $k=0$. Если этого не делать, тогда случай $k=0$ необходимо оговаривать особо.

Первым из двухэлектронных операторов рассмотрим электростатическое взаимодействие (5.18). Используя (5.42), легко находим (заметим, что здесь и далее в этом разделе параграфа $N \leq 2l+1$, т. е. оболочка l^N будет считаться частично или полузаполненной)

$$(nl^N \alpha LS | Q | nl^N \alpha' LS) = \sum_{k=0}^{2l} f_k (l^N \alpha LS, l^N \alpha' LS) F^k(nl, nl), \quad (5.46)$$

где

$$f_k (l^N \alpha LS, l^N \alpha' LS) = \frac{1}{2} (l \|C^{(k)}\| l)^2 \times \\ \times \left\{ \frac{1}{(l \|u^k\| l)^2} (l^N \alpha LS | (U^k \cdot U^k) | l^N \alpha' LS) - \frac{\delta(\alpha, \alpha') N}{2l+1} \right\}. \quad (5.47)$$

Здесь радиальный интеграл определен следующим образом:

$$F^k(nl, n'l') = \int_0^\infty \int_0^\infty P^2(nl | r_1) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} P^2(n'l' | r_2) dr_1 dr_2. \quad (5.48)$$

Символ интегрирования от функций $r_1^{k_1} r_2^{k_2}$ означает:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \dots \frac{r_1^{k_1}}{r_1^{k_1+1}} \dots dr_1 dr_2 = \int_0^\infty \dots dr_1 \left\{ \frac{1}{r_1^{k_1+1}} \int_0^{r_1} \dots r_2^{k_2} dr_2 + r_1^{k_1} \int_{r_1}^\infty \dots \frac{1}{r_2^{k_2+1}} dr_2 \right\}, \quad (5.49)$$

т. е. полная область интегрирования разбивается на две, соответствующие значениям $r_2 \leq r_1$ и $r_2 > r_1$. Скалярное произведение в (5.47) можно раскрыть с помощью следующей общей формулы:

$$(\alpha j m | (T^{(k)} \cdot U^{(k)}) | \alpha' j' m') = \frac{\delta(jm, j'm')}{V^{2j+1}} (\alpha j \| (T^{(k)} \cdot U^{(k)}) \| \alpha' j) = \\ = \frac{\delta(jm, j'm')}{2j+1} \sum_{\alpha'' j''} (-1)^{j-j''} (\alpha j \| T^{(k)} \| \alpha'' j'') (\alpha'' j'' \| U^{(k)} \| \alpha' j). \quad (5.50)$$

Субматричный элемент тензора U^k имеет такое определение:

$$\begin{aligned} (l^N \alpha L S \| U^k \| l^N \alpha' L' S') = \\ = \delta(S, S') N \sqrt{(2L+1)(2S+1)(2L'+1)} \sum_{\alpha_1 L_1 S_1} (-1)^{L_1+l+L+k} \times \\ \times (l^N \alpha L S \| l^{N-1}(\alpha_1 L_1 S_1) l \| l^{N-1}(\alpha_1 L_1 S_1) l \| l^N \alpha' L' S') \begin{Bmatrix} L_1 & l & L \\ k & L' & l \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (5.51)$$

Приведем также определение субматричного элемента тензора V^{k_1} , которое нам понадобится далее:

$$\begin{aligned} (l^N \alpha L S \| V^{k_1} \| l^N \alpha' L' S') = N! \sqrt{\frac{3}{2}(2L+1)(2S+1)(2L'+1)(2S'+1)} \times \\ \times \sum_{\alpha_1 L_1 S_1} (-1)^{L_1+S_1+L+S-l-s+k} (l^N \alpha L S \| l^{N-1}(\alpha_1 L_1 S_1) l \| \\ \times (l^{N-1}(\alpha_1 L_1 S_1) l \| l^N \alpha' L' S') \begin{Bmatrix} L_1 & l & L \\ k & L' & l \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_1 & s & S \\ 1 & S' & s \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (5.52)$$

При $k=0$ (5.47) для любого $0 \leq N \leq 4l+2$ превращается в равенство

$$f_0 = \delta(\alpha, \alpha') N(N-1)/2. \quad (5.53)$$

В случае почти заполненной оболочки, используя равенство ($k_1 + k_2 > 0$)

$$\begin{aligned} (l^N \alpha v L S \| F^{k_1 k_2} \| l^N \alpha' v' L' S') = (-1)^{k_1+k_2+1+(v-v')/2} \times \\ \times (l^{4l+2-N} \alpha v L S \| F^{k_1 k_2} \| l^{4l+2-N} \alpha' v' L' S'), \end{aligned} \quad (5.54)$$

где тензор $F^{k_1 k_2}$ в частном случае может быть равен U^k или V^{k_1} , получаем следующее соотношение для коэффициентов f_k , связывающих дополнительные оболочки ($k > 0$, и в явном виде выписываем квантовое число старшинства v):

$$\begin{aligned} f_k (l^{4l+2-N} \alpha v L S, l^{4l+2-N} \alpha' v' L S) = \\ = (-1)^{(v-v')/2} f_k (l^N \alpha v L S, l^N \alpha' v' L S) - \\ - \delta(\alpha v, \alpha' v') (2l+1-N) (2l+1)^{-1} (l \| C^{(k)} \| l)^2. \end{aligned} \quad (5.55)$$

В случае полностью заполненной оболочки из (5.55) следует равенство

$$f_k (l^{4l+2} {}_0 S, l^{4l+2} {}_0 S) = - (l \| C^{(k)} \| l)^2. \quad (5.56)$$

Полные таблицы численных значений коэффициентов (5.47), охватывающие оболочки эквивалентных p -, d - и f -электронов, можно найти в [14, 72].

Применение некоторых свойств собственных значений операторов Казимира, упомянутых в § 4, позволяет получить ряд ин-

тересных свойств матричных элементов оператора энергии электростатического взаимодействия. Так, оказывается, что в случае p -оболочки коэффициенты (5.47) непосредственно выражаются через квантовые числа, характеризующие оболочку

$$(np^N LS | Q | np^N LS) = \frac{N(N-1)}{2} F^0(np, np) - \\ - \frac{1}{50} [3L(L+1) + 12S(S+1) + 5N(N-4)] F^2(np, np). \quad (5.57)$$

Для любого N коэффициенты f_k оказываются связанными равенством

$$2 \sum_{k=0}^{2l} \frac{2k+1}{(l \| C^{(k)} \| l)^2} f_k(l^N \alpha v LS, l^N \alpha' v' LS) = \\ = \delta(\alpha v, \alpha' v') [Nl - v(4l+4-v)/4 - S(S+1) - N(N-4)/2]. \quad (5.58)$$

Интересная особенность формулы (5.58) — диагональность относительно всех квантовых чисел. Это позволяет получить очень простое соотношение между недиагональными коэффициентами f_k^H , а именно:

$$\sum_{k>0}^{2l} \frac{2k+1}{(l \| C^{(k)} \| l)^2} f_k^H(l^N \alpha v LS, l^N \alpha' v' LS) = 0, \quad (5.59)$$

что, например, в частном случае d -оболочки приводит к равенству

$$5f_2^H(d^N v LS, d^N v' LS) = -9f_4^H(d^N v LS, d^N v' LS). \quad (5.60)$$

Использование (5.58) в (5.47) позволяет выделить из всего коэффициента его диагональную относительно всех квантовых чисел часть. Например, в случае d -оболочки получаем формулу

$$(nd^N v LS | Q | nd^N v' LS) = f_2(d^N v LS, d^N v' LS) \times \\ \times [F^2(nd, nd) - \frac{5}{9} F^4(nd, nd)] + \delta(v, v') \frac{N(N-1)}{2} F^0(nd, nd) - \\ - \delta(v, v') \frac{5}{63} [S(S+1) - v(12-v)/4 + 7N(N-6)/10] F^4(nd, nd), \quad (5.61)$$

содержащую только один коэффициент f_2 , имеющих недиагональные элементы, для вычисления которого необходимо прибегнуть к таблицам субматричных элементов оператора U^2 .

Мы довольно подробно рассмотрели получение и свойства матричных элементов оператора энергии электростатического взаимодействия в случае оболочки эквивалентных электронов. Соответствующие выражения для других двухэлектронных операторов устанавливаются аналогичным образом, поэтому здесь мы приведем лишь окончательные результаты. В случае реляти-

вистских поправок к электростатической энергии \mathcal{H}_2 , \mathcal{H}_3'' и \mathcal{H}_5' (формулы (5.20), (5.23) и (5.24) соответственно) находим

$$(nl^N \alpha v LS | \mathcal{H}_2 | nl^N \alpha' v' LS) = \\ = \delta(v, v') \sum_{k=0}^{2l-2} m_k (l^N \alpha v LS, l^N \alpha' v' LS) M^k(nl, nl), \quad (5.62)$$

где

$$m_k = -\frac{4(2k+1)(2k+3)}{k+2} l(l+1)(2l+1)(l \| C^{(k)} \| l)^2 \left\{ \begin{matrix} k & 1 & k+1 \\ l & l & l \end{matrix} \right\}^2 \times \\ \times \left\{ (l^N \alpha v LS | (U^{k+1} \cdot U^{k+1}) | l^N \alpha' v' LS) - \frac{\delta(\alpha, \alpha') N}{2l+1} \right\}, \quad (5.63)$$

а

$$M^k(nl, n'l') = \frac{\alpha^2}{4} \int_0^\infty r^{-k-3} P^2(nl | r) dr \int_0^r r_1^k P^2(n'l' | r_1) dr_1; \quad (5.64)$$

$$(l^N \alpha v LS | \mathcal{H}_5' | l^N \alpha' v' LS) = -2\delta(v, v') (l^N \alpha v LS | \mathcal{H}_3'' | l^N \alpha' v' LS) = \\ = \delta(v, v') \left\{ \sum_{k=0}^{2l} (2k+1) [(l \| C^{(k)} \| l) / (l \| u^k \| l)]^2 \times \right. \\ \times (l^N \alpha v LS | (U^k \cdot U^k) | l^N \alpha' v' LS) - \delta(\alpha, \alpha') N(2l+1) \left. \right\} R_2(nl), \quad (5.65)$$

где интеграл $R_2(nl)$ является частным случаем ($n_1 l_1 = n_2 l_2$) интеграла

$$R_2(n_1 l_1, n_2 l_2) = \frac{\alpha^2}{4} \int_0^\infty r^{-2} P^2(n_1 l_1 | r) P^2(n_2 l_2 | r) dr. \quad (5.66)$$

Из (5.65) видно, что угловая часть поправок \mathcal{H}_3'' и \mathcal{H}_5' пропорциональна соответствующему выражению для электростатической энергии, поэтому эти члены могут учитываться как некоторые поправки к интегралам электростатического взаимодействия

$$(nl^N \alpha v LS | (Q + \mathcal{H}_3'' + \mathcal{H}_5') | nl^N \alpha' v' LS) = \\ = \sum_k f_k (l^N \alpha v LS, l^N \alpha' v' LS) [F^k(nl, nl) + \delta(v, v') (2k+1) R_2(nl)]. \quad (5.67)$$

Опять-таки используя свойства операторов Казимира, для рассматриваемых поправок можно получить следующие алгебраические выражения ($0 \leq N \leq 4l+2$, для s -электронов взаимодействие

орбита — орбита исчезает):

$$(p^N LS | \mathcal{H}_2 | p^N LS) = -2[L(L+1) - 2N] M^0, \quad (5.68)$$

$$(d^N v LS | \mathcal{H}_2 | d^N v LS) = -2L(L+1) \left(M^0 - \frac{6}{49} \dot{M}^2 \right) - \\ - \frac{120}{49} g(R_5) M^2 + 12N \left(M^0 + \frac{2}{7} M^2 \right), \quad (5.69)$$

$$(f^N \alpha LS | \mathcal{H}_2 | f^N \alpha LS) = \\ = -2L(L+1) \left(M^0 - \frac{5}{121} M^4 \right) + 8g(G_2) \left(M^2 - \frac{35}{121} M^4 \right) - \\ - 8g(R_7) M^2 + 8N \left(3M^0 + M^2 + \frac{5}{11} M^4 \right), \quad (5.70)$$

$$(p^N LS | (\mathcal{H}_3'' + \mathcal{H}_5') | p^N LS) = \frac{3}{10} [5N - L(L+1) - \\ - 4S(S+1)] R_2(p), \quad (5.71)$$

$$(d^N v LS | (\mathcal{H}_3'' + \mathcal{H}_5') | d^N v LS) = \frac{5}{7} \left[\frac{7}{2} N - \frac{v}{4} (12 - v) - \right. \\ \left. - S(S+1) \right] R_2(d). \quad (5.72)$$

В (5.69) значение $g(R_5)$ непосредственно следует из (4.18). Таким образом, в случае p - и d -оболочек мы имеем алгебраические выражения для коэффициентов при радиальных интегралах всех релятивистских поправок порядка α^2 к электростатической энергии. В случае f -оболочки это возможно лишь для взаимодействия орбита — орбита. Для почти заполненной оболочки находим

$$(nl^{4l+2-N} \alpha v LS | (\mathcal{H}_3'' + \mathcal{H}_5') | nl^{4l+2-N} \alpha' v LS) = \\ = (nl^N \alpha v LS | (\mathcal{H}_3'' + \mathcal{H}_5') | nl^N \alpha' v LS) + \\ + \delta(\alpha, \alpha') (2l+1)(2l+1-N) R_2(nl). \quad (5.73)$$

Случай заполненной оболочки следует из (5.73) при $N=0$.

Операторы \mathcal{H}_4 и \mathcal{H}_5'' , представляющие спин-орбитальные и спин-спиновые взаимодействия, обуславливают тонкую структуру термов. При этом в большинстве случаев основная роль принадлежит оператору \mathcal{H}_4 . Одноэлектронная часть выражения (5.25) часто называется оператором энергии взаимодействия спин — своя орбита, а в случае многоэлектронного атома — упрощенным оператором энергии спин-орбитального взаимодействия. Зависимость указанных матричных элементов от результирующего квантового числа момента количества движения J опреде-

ляется из равенства

$$(LSJ | \mathcal{H}^a | L'S'J) = (-1)^{L'+S+J+a} (LS \| \mathcal{H}^a \| L'S') \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & a \end{Bmatrix}. \quad (5.74)$$

Здесь $a = 1$ и 2 для спин-орбитального и спин-спинового взаимодействий соответственно. Субматричный элемент оператора взаимодействия спин — своя орбита имеет вид

$$(nl^N \alpha v LS \| \mathcal{H}^{s0} \| nl^N \alpha' v' L' S') = \\ = \sqrt{l(l+1)(2l+1)} (l^N \alpha v LS \| V^{11} \| l^N \alpha' v' L' S') \eta(nl), \quad (5.75)$$

$$\text{где} \quad \eta(nl) = \int_0^\infty \xi(r) P^2(nl | r) dr. \quad (5.76)$$

Интересная особенность взаимодействия спин — своя орбита — его исчезновение для диагональных матричных элементов в случае полузаполненных оболочек.

Субматричный элемент оператора энергии взаимодействия спин — чужая орбита выглядит так:

$$(nl^N \alpha v LS \| \mathcal{H}^{s00} \| nl^N \alpha' v' L' S') = \\ = \sum_k m'_{k-1} (l^N \alpha v LS, l^N \alpha' v' L' S') M^{k-1}(nl, nl), \quad (5.77)$$

где

$$m'_{k-1} (l^N \alpha v LS, l^N \alpha' v' L' S') = \\ = -2\sqrt{6} \sum_K a(Kll) \sqrt{\frac{2K+1}{K+k+1}} (l \| C^{(K)} \| l)^2 \times \\ \times \left\{ \frac{1}{(l \| u^K \| l)_{\alpha'' v'' L''}} \sum_{\alpha'' v'' L''} (-1)^{L+L'} \begin{Bmatrix} k & K & 1 \\ L' & L & L'' \end{Bmatrix} \times \right. \\ \times \left[\frac{1}{\sqrt{2S'+1}} (l^N \alpha v LS \| V^{k1} \| l^N \alpha'' v'' L'' S') \times \right. \\ \times (l^N \alpha'' v'' L'' S' \| U^K \| l^N \alpha' v' L' S') + \\ \left. \left. + \frac{2}{\sqrt{2S'+1}} (l^N \alpha v LS \| U^k \| l^N \alpha'' v'' L'' S') (l^N \alpha'' v'' L'' S' \| V^{K1} \| l^N \alpha' v' L' S') \right] - \right. \\ \left. - 3 \begin{Bmatrix} k & K & 1 \\ l & l & l \end{Bmatrix} (l^N \alpha v LS \| V^{11} \| l^N \alpha' v' L' S') \right]. \quad (5.78)$$

Здесь

$$a(Kll) = -\frac{\sqrt{2k+1}}{2\sqrt{3}} \times \\ \begin{cases} [(l+l'+k+2)(l+l'-k) \times \\ \times (-l+l'+k+1)(l-l'+k+1)]^{1/2} & (K=k+1), \\ [(l+l'+k+1)(l+l'-k+1) \times \\ \times (-l+l'+k)(l-l'+k)]^{1/2} & (K=k-1). \end{cases} \quad (5.79)$$

Субматричный элемент оператора взаимодействия спин — спин $\mathcal{H}_s'' = \mathcal{H}^{ss}$ (5.32) может быть представлен в форме

$$(nl^N \alpha v LS \| \mathcal{H}^{ss} \| nl^N \alpha' v' L' S') = \\ = \sum_k m_{k-1}'' (l^N \alpha v LS, l^N \alpha' v' L' S') M^{k-1} (nl, nl), \quad (5.80)$$

где

$$m_{k-1}'' (l^N \alpha v LS, l^N \alpha' v' L' S') = \delta(v, v') 4 \sqrt{5} \sum_k (-1)^{L+S+L'+S'} \times \\ \times \sqrt{k(k+1)(2k-1)(2k+1)(2k+3)} \times \\ \times (l \| C^{(k-1)} \| l) (l \| C^{(k+1)} \| l) (l \| u^k \| l)^{-1} \times \\ \times \sum_{\alpha'' L'' S''} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ S & S' & S'' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k-1 & k+1 & 2 \\ L' & L & L'' \end{matrix} \right\}. \\ \times (l^N \alpha v LS \| V^{k-1} \| l^N \alpha'' v L'' S'') (l^N \alpha'' v L'' S'' \| V^{k+1} \| l^N \alpha' v' L' S'). \quad (5.81)$$

Диагональность формулы (5.81) относительно v объясняется соответствующими свойствами субматричных элементов тензоров V^{kt} с нечетной суммой рангов.

Релятивистский оператор Брейта и его матричные элементы. В заключение параграфа аналогичным образом рассмотрим релятивистский оператор Брейта, наиболее часто используемый в релятивистском подходе. Релятивистский гамильтониан N -электронного атома может быть представлен в атомных единицах в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N (\mathcal{H}_i^1 + \mathcal{H}_i^2 + \mathcal{H}_i^3) + \sum_{i>j=1}^N (\mathcal{H}_{ij}^4 + \mathcal{H}_{ij}^5 + \mathcal{H}_{ij}^6). \quad (5.82)$$

Здесь

$$\mathcal{H}_i^1 = c (\alpha_i^{(1)} \cdot p_i^{(1)}); \quad \mathcal{H}_i^2 = \beta_i c^2; \quad \mathcal{H}_i^3 = V(r_i); \\ \mathcal{H}_{ij}^4 = \frac{1}{r_{ij}}; \quad \mathcal{H}_{ij}^5 = -\frac{1}{2r_{ij}} (\alpha_i^{(1)} \cdot \alpha_j^{(1)}); \\ \mathcal{H}_{ij}^6 = -\frac{1}{2r_{ij}^3} (\alpha_i^{(1)} \cdot r_{ij}^{(1)}) (\alpha_j^{(1)} \cdot r_{ij}^{(1)}). \quad (5.83)$$

В этих выражениях $\alpha^{(1)}$ и β — матрицы Дирака

$$\alpha^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^{(1)} \\ \sigma^{(1)} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \hat{I} & 0 \\ 0 & -\hat{I} \end{pmatrix}, \quad (5.84)$$

а $\sigma^{(1)}$ и \hat{I} — двумерная матрица Паули и двумерная единичная матрица. В (5.82) \mathcal{H}^1 , \mathcal{H}^2 и \mathcal{H}^3 — это обычные одноэлектронные операторы Дирака для электрона, движущегося в поле заряда ядра Z , соответствующие его кинетической энергии, одноэлектронной части спин-орбитального взаимодействия, эффекту массы и потенциальной энергии, в таком случае имеющей вид $-Z/r_i$.

Из двухэлектронных операторов \mathcal{H}^4 соответствует электростатическому взаимодействию электронов, \mathcal{H}^5 — оператор магнитных взаимодействий и часть оператора запаздывающая, а \mathcal{H}^6 — остав-

шаяся часть оператора запаздывания. Сумму операторов $\mathcal{H}^5 + \mathcal{H}^6$ часто называют оператором Брейта, также иногда представляемым в виде суммы магнитных \mathcal{H}^m и запаздывающих \mathcal{H}^r взаимодействий:

$$\mathcal{H}_{\text{Br}} = \mathcal{H}^5 + \mathcal{H}^6 = \mathcal{H}^m + \mathcal{H}^r, \quad (5.85)$$

$$\text{где } \mathcal{H}_{ij}^m = -(\alpha_i^{(1)} \cdot \alpha_j^{(1)})/r_{ij}, \quad (5.86)$$

$$\mathcal{H}_{ij}^r = -\frac{1}{2}(\alpha_i^{(1)} \cdot \nabla_i^{(1)})(\alpha_j^{(1)} \cdot \nabla_j^{(1)})r_{ij}. \quad (5.87)$$

Операторы \mathcal{H}^1 , \mathcal{H}^2 и \mathcal{H}^3 , как уже сказано, одноэлектронные. Их преобразование к неприводимому виду не представляет никаких трудностей: \mathcal{H}^2 и \mathcal{H}^3 — чистые скаляры и не требуют никаких преобразований, а для \mathcal{H}_i^1 необходима простая подстановка равенств (5.12) и (5.13), что дает

$$\mathcal{H}_i^1 = -ic(\alpha_i^{(1)} \cdot C_i^{(1)})\frac{\partial}{\partial r_i} + \sqrt{2}\frac{c}{r_i}(\alpha_i^{(1)} \cdot [C_i^{(1)} \times L_i^{(1)}]). \quad (5.88)$$

Оператор энергии электростатического взаимодействия имеет такое же выражение, что и в нерелятивистском случае ($\mathcal{H}^k = Q$, где Q определено согласно (5.6)); его неприводимый вид задан формулой (5.18). Для получения неприводимого вида оператора магнитных взаимодействий \mathcal{H}_{ij}^m используем равенство (5.18) и преобразуем схему связывания тензоров к такой, в которой операторы, действующие на одни и те же координаты, были бы непосредственно связаны в тензорное произведение. Окончательно получаем

$$\mathcal{H}_{ij}^m = -\sum_{kK} \frac{r_{ij}^k}{r_{ij}^{k+1}} ([C_i^{(k)} \cdot \alpha_i^{(1)(K)}] \cdot [C_j^{(k)} \times \alpha_j^{(1)(K)}]). \quad (5.86a)$$

Очевидно, что соответствующее выражение для оператора \mathcal{H}^5 будет отличаться от (5.86a) множителем 1/2.

Наиболее сложно преобразование к неприводимому виду оператора запаздывающих взаимодействий \mathcal{H}^r . Конечный результат может быть представлен в форме (ср. с [74])

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ij}^r = & \sum_i \left\{ \left[\frac{k}{2k-1} ([C_i^{(k)} \cdot \alpha_i^{(1)}]^{(k-1)} \cdot [C_j^{(k)} \times \alpha_j^{(1)}]^{(k-1)}) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{k+1}{2k+3} ([C_i^{(k)} \cdot \alpha_i^{(1)}]^{(k+1)} \cdot [C_j^{(k)} \times \alpha_j^{(1)}]^{(k+1)}) \right] \frac{r_{ij}^k}{r_{ij}^{k+1}} + \right. \\ & \left. + \frac{(k+1)(k+2)(2k+1)(2k+5)}{2(2k+3)} \left[([C_i^{(k)} \cdot \alpha_i^{(1)}]^{(k+1)} \cdot [C_j^{(k+2)} \times \alpha_j^{(1)}]^{(k+1)}) \times \right. \right. \\ & \left. \left. \times \left[\frac{r_j^{k+2}}{r_j^{k+3}} - \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} \right] + ([C_i^{(k+2)} \cdot \alpha_i^{(1)}]^{(k+1)} \cdot [C_j^{(k)} \times \alpha_j^{(1)}]^{(k+1)}) \times \right. \right. \\ & \left. \left. \times \left[\frac{r_j^{k+2}}{r_i^{k+3}} - \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}} \right] \right] \right\}. \quad (5.87a) \end{aligned}$$

Перейдем к нахождению матричных элементов операторов (5.82) и (5.83) в случае одной подболочки эквивалентных электронов. Однако вначале нам необходимо определить релятивистскую волновую функцию электрона. В релятивистской теории состояние одного электрона также может быть охарактеризовано общепринятыми квантовыми числами n, l, j, m . Однако в релятивистском случае вместо волновой функции типа (1.24) или (2.12) мы в стандартной системе фаз имеем

$$\begin{aligned} \psi_{nljm}(r, \vartheta, \varphi) &= \begin{pmatrix} \varphi_{nljm}(r, \vartheta, \varphi) \\ \chi_{nl'jm}(r, \vartheta, \varphi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |ljm\rangle \vartheta, \varphi & f(nlj|r) \\ (-1)^\beta |l'jm\rangle \vartheta, \varphi & g(nl'j|r) \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} r^{-1} |ljm\rangle \vartheta, \varphi & P(nlj|r) \\ (-1)^\beta r^{-1} |l'jm\rangle \vartheta, \varphi & Q(nl'j|r) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (5.89)$$

Здесь $\beta = (1 + l - l')/2$, а шаровой спинор $|ljm\rangle \vartheta, \varphi$ имеет вид

$$|ljm\rangle \vartheta, \varphi = \sum_{\sigma=\pm 1/2} \begin{bmatrix} l & s & j \\ m - \sigma & \sigma & m \end{bmatrix} Y_{m-\sigma}^{(l)}(\vartheta, \varphi) \Phi_\sigma, \quad (5.89a)$$

где

$$\Phi_{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Phi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

а $f(nlj|r)$ и $g(nl'j|r)$ — соответственно большие и малые компоненты радиальной волновой функции, являющиеся в случае определения (5.89) реальными. При этом $l' = 2j - l$. Угловые части волновой функции (5.89) удовлетворяют обычным условиям ортогональности относительно всех квантовых чисел, а для радиальных функций имеем

$$\int_0^\infty [f(nlj|r)f(n'lj|r) + g(nl'j|r)g(n'l'j|r)] r^2 dr = \delta(n, n'). \quad (5.90)$$

Таким образом, если в нерелятивистском случае волновая функция электрона (1.24) являлась двухкомпонентным спинором (тензором полуцелого ранга), то при релятивистском рассмотрении она становится, ввиду наличия большой и малой компонент, уже четырехкомпонентным спинором. В целом же обобщение (5.89) на многоэлектронный случай проводится обычным образом; только с самого начала надо иметь в виду, что весь соответствующий математический аппарат строится в jj -связи.

Заканчивая параграф, укажем выражения для матричных элементов операторов (5.82) и (5.83), представленных в неприводимом виде, в случае подболочки эквивалентных электронов, описываемой волновой функцией типа (3.9). Для этой цели мы опять-таки должны ввести единичные тензоры в j -пространстве (ср. с (4.1))

$$(j||t^k||j') = \delta(j, j'), \quad 0 \leq k \leq 2j. \quad (5.91)$$

Из тензора t^k можно составить следующие двухчастичные скалярные операторы, которые будут полезны при нахождении матричных элементов оператора энергии:

$$T^{kh0} = \sum_{i>j=1}^N (t_i^k \cdot t_j^k) = \frac{1}{2} (T^k \cdot T^k) - \frac{1}{2} \sum_i (t_i^k \cdot t_i^k), \quad (5.92)$$

где

$$T^k = \sum_i t_i^k, \quad (5.93)$$

а его субматричный элемент записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} (j^N \alpha J \| T^k \| j^N \alpha' J') = \\ = N \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \sum_{\alpha_1 J_1} (-1)^{J_1+j+J+k} \times \\ \times (j^N \alpha J \| j^{N-1}(\alpha_1 J_1) j \| j^{N-1}(\alpha_1 J_1) j \| j^N \alpha' J') \left\{ \begin{matrix} J & J & J_1 \\ j & j & k \end{matrix} \right\}. \end{aligned} \quad (5.94)$$

Соотношение для субматричных элементов операторов (5.93), соединяющих дополнительные оболочки, имеет вид ($k > 0$)

$$\begin{aligned} (j^{2j+1-N} \alpha v J \| T^k \| j^{2j+1-N} \alpha' v' J') = \\ = (-1)^{\frac{v-v'}{2} + k + 1} (j^N \alpha v J \| T^k \| j^N \alpha' v' J'). \end{aligned} \quad (5.95)$$

Для одночастичных операторов энергии, ввиду их скалярного характера, нет необходимости в использовании единичных тензоров. Соответствующее выражение для подоболочки эквивалентных электронов nlj^N получается равным (здесь и далее матричные элементы операторов относительно релятивистских волновых функций будем обозначать как $\langle | \ \rangle$)

$$\langle nlj^N \alpha J | (\mathcal{H}^1 + \mathcal{H}^2 + \mathcal{H}^3) | nlj^N \alpha' J' \rangle = \delta(\alpha J, \alpha' J') N E(nlj), \quad (5.96)$$

где

$$\begin{aligned} E(nlj) = \langle nlj | \mathcal{H}^1 + \mathcal{H}^2 + \mathcal{H}^3 | nlj \rangle = \\ = \int_0^\infty \left\{ c g(\lambda') \left[\frac{df(\lambda)}{dr} + \frac{1+\kappa}{r} f(\lambda) \right] - (c^2 - V) g^2(\lambda') - \right. \\ \left. - c f(\lambda) \left[\frac{dg(\lambda')}{dr} + \frac{1-\kappa}{r} g(\lambda') \right] + (c^2 + V) f^2(\lambda) \right\} r^2 dr. \end{aligned} \quad (5.97)$$

Здесь

$$\lambda = nlj, \quad \lambda' = nl'j, \quad \kappa = (-1)^{l+s+j} (j + 1/2). \quad (5.98)$$

В случае первого из двухчастичных операторов — оператора энергии электростатического взаимодействия — использование волновой функции вида (3.9) и соотношения (5.92) приводит к сле-

дующему выражению для его матричного элемента:

$$\langle nlj^N \alpha J | \mathcal{H}^e | nlj^N \alpha' J \rangle = \sum_{k_{\text{чет}}} f_k(j^N \alpha \alpha' J) \times \\ \times [1 + P(\lambda, \lambda')] [R_k(\lambda\lambda, \lambda\lambda) + R_k(\lambda\lambda', \lambda\lambda')], \quad (5.99)$$

где оператор $P(\lambda, \lambda')$ производит замену $\lambda \rightleftharpoons \lambda'$ в стоящих за ним множителях, а радиальный интеграл определен следующим образом:

$$R_k(\lambda_1 \lambda_2, \lambda_3 \lambda_4) = (l_1 l_3 k) (l_2 l_4 k) \times \\ \times \int_0^\infty \int f(\lambda_1 | r_1) f(\lambda_2 | r_2) \frac{r_1^{2k}}{r_2^{2k}} f(\lambda_3 | r_1) f(\lambda_4 | r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2. \quad (5.100)$$

Здесь $(l_i l_j k)$ означает, что параметры l_i , l_j и k составляют треугольник с четным периметром. Если в радиальном интеграле вместо $\lambda_i = n_i l_i j_i$ стоит $\lambda'_i = n_i l'_i j_i$, то в соответствующих местах интеграла вместо функций типа f должны стоять функции g , и квантовое число l_i заменяется на l'_i . Коэффициент f_k имеет выражение

$$f_k(j^N \alpha \alpha' J) = \frac{2j+1}{\sqrt{2J+1}} \begin{bmatrix} k & j & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}^2 (j^N \alpha J \| T^{k k 0} \| j^N \alpha' J), \quad (5.101)$$

где

$$(j^N \alpha J \| T^{k k 0} \| j^N \alpha' J) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{2J+1}} \sum_{\alpha'' J''} (-1)^{J-J''} (j^N \alpha J \| T^k \| j^N \alpha'' J'') \times \right. \\ \left. \times (j^N \alpha'' J'' \| T^k \| j^N \alpha' J) - \delta(\alpha, \alpha') N \sqrt{2J+1} / (2j+1) \right]. \quad (5.102)$$

В частном случае $k=0$ (5.102) превращается в

$$(j^N \alpha J \| T^{000} \| j^N \alpha' J) = \delta(\alpha, \alpha') N(N-1) \sqrt{2J+1} / 2(2j+1), \quad (5.103)$$

и тогда

$$f_0(j^N \alpha \alpha' J) = \delta(\alpha, \alpha') N(N-1)/2.$$

Как видно из (5.101), коэффициент f_k в случае одной подоболочки не зависит от орбитального квантового числа l , а k принимает значения $0, 2, \dots, 2j-1$, коэффициенты f_k для дополнительных подоболочек, ввиду равенства (5.95), связаны соотношением

$$f_k(j^{2j+1-N} \alpha \nu \alpha' \nu' J) = (-1)^{(v-v')/2} f_k(j^N \alpha \nu \alpha' \nu' J) - \\ - \delta(\alpha \nu, \alpha' \nu') \frac{2j+1-2N}{2} \begin{bmatrix} k & j & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}^2. \quad (5.104)$$

В случае заполненной подоболочки (5.101) дает

$$f_k(j^{2j+1} 00) = -\frac{2j+1}{2} \begin{bmatrix} k & j & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}^2. \quad (5.105)$$

Использование свойств собственных значений соответствующих операторов Казимира приводит к соотношению

$$\sum_{k_{\text{чет}}=0}^{2j-1} (2k+1) f_k(j^N \alpha v \alpha' v' J) \left[\begin{matrix} k & j & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right]^2 = \\ = \delta(\alpha v, \alpha' v') \frac{2j+1}{4} [2N(2-N) - 2v(j+1) + v(v-1) + 2jN], \quad (5.106)$$

полезному для упрощения формул и проверки их численных значений.

Выражение для матричного элемента оператора энергии магнитных взаимодействий (5.86) получается аналогично случаю электростатического взаимодействия. Оно имеет вид

$$\langle nlj^N \alpha J | \mathcal{H}^m | nlj^N \alpha' J \rangle = \sum_{k_{\text{неч}}} d_k(j^N \alpha \alpha' J) R_k(\lambda \lambda, \lambda' \lambda'), \quad (5.107)$$

где

$$d_k(j^N \alpha \alpha' J) = \\ = - \frac{4(2j+1)^3}{k(k+1)\sqrt{2j+1}} \left[\begin{matrix} k & j & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right]^2 (j^N \alpha J \| T^{k0} \| j^N \alpha' J). \quad (5.108)$$

Индекс k пробегает нечетные значения $1, 3, \dots, 2j$. Ввиду диагональности субматричных элементов оператора T^k (k — нечетное) относительно квантового числа старшинства v диагональным относительно него оказывается и выражение (5.108), т. е.

$$d_k(j^N \alpha v \alpha' v' J) = \delta(v, v') d_k(j^N \alpha \alpha' v' J). \quad (5.109)$$

Для большинства практически интересных случаев (s -, p -, d - и f -электроны) классификация уровней однозначно задается квантовыми числами v и J , поэтому магнитные взаимодействия внутри подоболочки nlj^N будут описываться полностью диагональными матрицами. Соотношения для дополнительных подболочек можно записать в следующем общем виде:

$$\langle nlj^N_1 \alpha J | \mathcal{H}^m | nlj^N_1 \alpha' J \rangle = \langle nlj^N_2 \alpha J | \mathcal{H}^m | nlj^N_2 \alpha' J \rangle + \\ + \sum_{k_{\text{неч}}} \delta(\alpha, \alpha') \frac{2(N_1 - N_2)(2j+1)^2}{k(k+1)} \left[\begin{matrix} k & j & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right]^2 R_k(\lambda \lambda, \lambda' \lambda'). \quad (5.110)$$

Для заполненной подболочки имеет место равенство

$$d_k(j^{2j+1} 00) = \delta(\alpha, \alpha') \frac{2(2j+1)^3}{k(k+1)} \left[\begin{matrix} k & j & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right]^2. \quad (5.111)$$

Аналог выражения (5.106) выглядит так:

$$\sum_{k_{\text{неч}}} k(k+1)(2k+1) d_k(j^N \alpha v \alpha' v' J) \left[\begin{matrix} k & j & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right]^2 = \\ = \delta(\alpha v, \alpha' v') (2j+1)^3 [v(v-1) + 2(N-v)(j+1)]. \quad (5.112)$$

И, наконец, аналогичные рассмотрения для оператора энергии запаздывающих взаимодействий (5.87) показывают, что

$$\langle nlj^N \alpha J | \mathcal{H}^r | nlj^N \alpha' J \rangle = 0, \quad (5.113)$$

т. е. вклад от оператора запаздывания в релятивистскую энергию в случае взаимодействия внутри подоболочки эквивалентных электронов равен нулю.

§ 6. Энергия взаимодействия между двумя оболочками эквивалентных электронов.

Вычисление матричных элементов операторов энергии электростатического и магнитных взаимодействий

Взаимодействие между электронами двух оболочек в LS -связи. В случае сложных электронных конфигураций недостаточно иметь выражения для матричных элементов рассматриваемых операторов энергии внутри каждой оболочки эквивалентных электронов — необходимы и соответствующие формулы, связывающие две оболочки эквивалентных электронов. Действительно, например, в случае основной конфигурации $1s^2 2s^2$ атома бериллия при получении энергетического спектра мы должны вычислить, исходя из изложенной в предыдущем параграфе методики, энергию взаимодействия внутри каждой из оболочек $1s^2$ и $2s^2$, а также между ними. Способ определения последней мы и опишем в настоящем параграфе. В случае большего числа оболочек необходимо, ввиду двухчастичного характера межэлектронных взаимодействий, попарно учесть его между всеми оболочками.

Заметим, что моменты количества движения каждой отдельной оболочки могут связываться в суммарные моменты различными способами. Поэтому здесь, как и в случае двух неэквивалентных электронов, возможны типы связи (2.18)—(2.21), только вместо одноэлектронных моментов будут присутствовать суммарные моменты отдельных оболочек. Специфика использования различных типов векторной связи в случае сложных электронных конфигураций будет обсуждена в третьей главе, здесь же мы для нерелятивистских волновых функций все рассуждения проведем в LS -связи, а для релятивистских — в jj -связи.

Четность конфигурации, состоящей из ряда оболочек, определяется суммой четностей каждой из них, поэтому при наличии символа конфигурации также нет необходимости в соответствующем квантовом числе. Четность надо указывать лишь при отсутствии явного символа конфигурации.

Как уже отмечалось в § 1, волновая функция атома должна быть антисимметрична относительно перестановки координат любой пары электронов. Антисимметричная волновая функция оболочки эквивалентных электронов может быть построена с помощью генеалогических коэффициентов (формулы (3.8) или (3.9)).

Антисимметризация волновой функции относительно перестановки координат электронов, принадлежащих различным оболочкам, осуществляется или с использованием сложных обобщенных генеалогических коэффициентов, или наложением определенных фазовых условий на волновую функцию при указанной перестановке электронов. Поясним это на примере конфигурации, состоящей из двух неэквивалентных электронов. Соответствующая антисимметричная волновая функция будет иметь вид (на антисимметричность волновой функции указывает запись рядом двух основных квантовых чисел $n_1 n_2$):

$$\begin{aligned} \psi(n_1 n_2 l_1 s_1 l_2 s_2 LSJM | x_1 x_2) = \\ = N \{ \psi(n_1 l_1 s_1 n_2 l_2 s_2 LSJM | x_1 x_2) + \\ + (-1)^{l_1 + l_2 - L - S} \psi(n_2 l_2 s_2 n_1 l_1 s_1 LSJM | x_1 x_2) \}, \quad (6.1) \end{aligned}$$

где

$$N = \begin{cases} 1/\sqrt{2} & (n_1 l_1 \neq n_2 l_2), \\ 1/2 & (n_1 l_1 = n_2 l_2). \end{cases} \quad (6.2)$$

В частном случае $n_1 l_1 = n_2 l_2$ формула (6.1) переходит в (3.1). При вычислении матричного элемента двухчастичного оператора относительно волновых функций вида (6.1) появляются два типа слагаемых: первые содержат волновые функции связанных моментов, характеризуемые одинаковым расположением квантовых чисел $n_1 l_1 s_1$ и $n_2 l_2 s_2$, вторые — различным. Поэтому соответствующий матричный элемент обычно разделяется на две части — прямую и обменную. Появление обменной части энергии взаимодействия является чисто квантовым эффектом, не имеющим аналога в классической механике.

Матричные элементы операторов энергии взаимодействия между двумя оболочками эквивалентных электронов могут быть выражены с помощью генеалогических коэффициентов через соответствующие двухэлектронные величины. Формулу такого рода мы приведем лишь в виде релятивистских волновых функций. При подстановке в ней явного вида двухэлектронного матричного элемента и выполнении ряда преобразований, а также использовании определения субматричных элементов операторов, составленных из единичных тензоров, приходим к более удобным выражениям для рассматриваемых матричных элементов в случае двух оболочек эквивалентных электронов. Подробности их получения можно найти в [14], здесь же, как правило, будут приведены только окончательные результаты.

В первую очередь рассмотрим одноэлектронные операторы. Их межоболочечные матричные элементы малы или исчезают, и полный матричный элемент такого оператора просто равен сумме соответствующих величин, описывающих это взаимодействие внутри каждой оболочки. Например, в случае операторов

(5.4) и (5.5) мы имеем

$$\begin{aligned} & (n_1 n_2 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2 L S | (T + P) | n_1 n_2 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha'_1 L'_1 S'_1 \alpha'_2 L'_2 S'_2 L' S') = \\ & = \delta(\alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2 L S, \alpha'_1 L'_1 S'_1 \alpha'_2 L'_2 S'_2 L' S') [N_1 I_1(n_1 l_1) + N_2 I_2(n_2 l_2)], \end{aligned} \quad (6.3)$$

где $I(n_i l_i)$ определено согласно (5.35). Равенство (6.3) тривиальным образом обобщается на любое число оболочек. Совершенно аналогично выражаются через соответствующие однооболочечные величины также и матричные элементы одноэлектронных операторов релятивистских поправок (5.7) и одноэлектронной части \mathcal{H}_s' оператора (5.9).

В случае взаимодействия спин — своя орбита (первый член в (5.25)) имеет место равенство,

$$\begin{aligned} & (n_1 n_2 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha_1 L_1 S_1 \alpha'_2 L_2 S_2 L S J | \mathcal{H}^{s0} | n_1 n_2 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha'_1 L'_1 S'_1 \alpha'_2 L'_2 S'_2 L' S' J) = \\ & = (-1)^{L'+S+J} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix} V(2L+1)(2L'+1)(2S+1)(2S'+1) \times \\ & \times \left\{ (-1)^{L_1+L_2+L'+S_1+S_2+S'} \delta(\alpha_2 L_2 S_2, \alpha'_2 L'_2 S'_2) V \overline{l_1(l_1+1)(2l_1+1)} \times \right. \\ & \quad \times \begin{Bmatrix} L_1 & L & L_2 \\ L' & L'_1 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_1 & S & S_2 \\ S' & S'_1 & 1 \end{Bmatrix} (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| V^{11} \| l_1^{N_1} \alpha'_1 L'_1 S'_1) \eta(n_1 l_1) + \\ & \quad + (-1)^{L_1+L_2'+L+S_1+S_2'+S} \delta(\alpha_1 L_1 S_1, \alpha'_1 L'_1 S'_1) V \overline{l_2(l_2+1)(2l_2+1)} \times \\ & \quad \times \left. \begin{Bmatrix} L_2 & L & L_1 \\ L' & L'_2 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_2 & S & S_1 \\ S' & S'_2 & 1 \end{Bmatrix} (l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 \| V^{11} \| l_2^{N_2} \alpha'_2 L'_2 S'_2) \eta(n_2 l_2) \right\}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Таким образом, это взаимодействие также распадается на внутриоболочечные члены. В случае полностью заполненных оболочек оно исчезает.

Электростатическое взаимодействие. В случае двух оболочек оператор энергии электростатического взаимодействия электронов (5.6), или в неприводимом виде (5.18), формально может быть записан следующим образом:

$$Q = Q_{11} + Q_{22} + Q_{12}^{\text{пр}} + Q_{12}^{\text{об}}, \quad (6.5)$$

где первые два члена представляют указанное взаимодействие внутри каждой из оболочек, а остальные два — прямую и обменную части взаимодействия между оболочками. Ввиду того, что оператор Q_{11} действует лишь на координаты волновой функции первой оболочки, его матричный элемент относительно обеих оболочек будет диагонален по всем квантовым числам второй оболочки, и наоборот. Поэтому для электростатического взаимодействия внутри обеих оболочек получим (здесь и далее $N_i \leq$

$\leq 2l_1 + 1, N_2 \leq 2l_2 + 1$):

$$\begin{aligned} & (n_1 n_2 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2 L S | (Q_{11} + Q_{22}) | n_1 n_2 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha'_1 L'_1 S'_1 \alpha'_2 L'_2 S'_2 L' S') = \\ & = \delta(LS, L'S') \delta(L_1 S_1, L'_1 S'_1) \delta(\alpha_2 L_2 S_2, \alpha'_2 L'_2 S'_2) \times \\ & \times (n_1 l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 | Q_{11} | n_1 l_1^{N_1} \alpha'_1 L'_1 S'_1) + \delta(LS, L'S') \delta(L_2 S_2, L'_2 S'_2) \times \\ & \times \delta(\alpha_1 L_1 S_1, \alpha'_1 L'_1 S'_1) (n_2 l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 | Q_{22} | n_2 l_2^{N_2} \alpha'_2 L'_2 S'_2). \quad (6.6) \end{aligned}$$

Здесь матричные элементы внутри оболочек могут быть вычислены согласно формуле (5.46). В случае взаимодействия между оболочками имеем

$$\begin{aligned} & (n_1 n_2 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2 L S | Q_{12}^{np} | n_1 n_2 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha'_1 L'_1 S'_1 \alpha'_2 L'_2 S'_2 L' S') = \\ & = \delta(LS, L'S') \delta(S_1 S_2, S'_1 S'_2) \times \\ & \times \sum_k f_k (l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha_1 L_1 \alpha'_1 L'_1 S_1, \alpha_2 L_2 \alpha'_2 L'_2 S_2, LS) F^k(n_1 l_1, n_2 l_2), \quad (6.7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (n_1 n_2 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2 L S | Q_{12}^{o6} | n_1 n_2 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha'_1 L'_1 S'_1 \alpha'_2 L'_2 S'_2 L' S') = \\ & - \delta(LS, L'S') \sum_k g_k (l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha_1 L_1 S_1 \alpha'_1 L'_1 S'_1, \alpha_2 L_2 S_2 \alpha'_2 L'_2 S'_2, LS) \times \\ & \times G^k(n_1 l_1, n_2 l_2). \quad (6.8) \end{aligned}$$

Радиальный интеграл прямой части взаимодействия F^k определен согласно (5.48), а обменной части выглядит так:

$$\begin{aligned} & G^k(nl, n'l') = \\ & = \int_0^\infty \int P(nl | r_1) P(n'l' | r_1) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} P(nl | r_2) P(n'l' | r_2) dr_1 dr_2. \quad (6.9) \end{aligned}$$

В случае взаимодействия между электронами, принадлежащими различным оболочкам $l_1^{N_1}$ и $l_2^{N_2}$, соответствующий оператор может быть записан в виде

$$\sum_k \sum_{j=N_1+1}^{N_1} \sum_{i=1}^{N_1} \frac{r_i^k}{r_i^{k+1}} (C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}), \quad (6.10)$$

а коэффициенты при радиальных интегралах F^k и G^k в формулах (6.7) и (6.8) являются матричными элементами операторов

$$(l_1 \| C^{(k)} \| l_1) (l_2 \| C^{(k)} \| l_2) (U_{N_1}^k \cdot U_{N_2}^k), \quad (6.11)$$

$$\begin{aligned} & - (l_1 \| C^{(k)} \| l_2)^2 \sum_x (-1)^x (2x + 1) \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & l_1 & x \end{Bmatrix} (l_1 \| u^x \| l_1)^{-1} \times \\ & \times (l_2 \| u^x \| l_2)^{-1} \left[\frac{1}{2} (U_{N_1}^x \cdot U_{N_2}^x) + 2 (V_{N_1}^{x1} \cdot V_{N_2}^{x1}) \right]. \quad (6.12) \end{aligned}$$

Здесь x принимает значения от 0 до меньшего из $2l_1, 2l_2$.

Коэффициенты при радиальных интегралах в (6.7) имеют выражения (ради краткости далее опустим обозначения квантовых чисел в левых частях равенств)

$$f_0 = \delta(\alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2, \alpha'_1 L'_1 S'_1 \alpha'_2 L'_2 S'_2) N_1 N_2, \quad (6.13)$$

а при $k > 0$

$$f_k(l_1^{N_1} l_2^{N_2}) = (-1)^{L'_1 + L_2 + L} \frac{(l_1 \| C^{(k)} \| l_1)(l_2 \| C^{(k)} \| l_2)}{\sqrt{(2S_1 + 1)(2S_2 + 1)}} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} L_1 & L_2 & L \\ L'_2 & L'_1 & k \end{matrix} \right\} (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| U^k \| l_1^{N_1} \alpha'_1 L'_1 S'_1) \times \\ \times (l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 \| U^k \| l_2^{N_2} \alpha'_2 L'_2 S'_2). \quad (6.14)$$

Для коэффициента g_k действительна формула

$$g_k(l_1^{N_1} l_2^{N_2}) = - (l_1 \| C^{(k)} \| l_2)^2 \sum_{x>0} (-1)^x (2x + 1) \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & l_1 & x \end{matrix} \right\} \times \\ \times \left\{ (-1)^{L'_1 + L_2 + L} \frac{\delta(S_1 S_2, S'_1 S'_2)}{2 \sqrt{(2S_1 + 1)(2S_2 + 1)}} \left\{ \begin{matrix} L_1 & L_2 & L \\ L'_2 & L'_1 & x \end{matrix} \right\} \times \right. \\ \times (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| U^x \| l_1^{N_1} \alpha'_1 L'_1 S'_1) (l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 \| U^x \| l_2^{N_2} \alpha'_2 L'_2 S'_2) + \\ \left. + 2 (-1)^{L'_1 + L_2 + L + S'_1 + S_2 + S} \left\{ \begin{matrix} L_1 & L_2 & L \\ L'_2 & L'_1 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_1 & S_2 & S \\ S'_2 & S'_1 & 1 \end{matrix} \right\} \times \right. \\ \left. \times (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| V^{x1} \| l_1^{N_1} \alpha'_1 L'_1 S'_1) (l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 \| V^{x1} \| l_2^{N_2} \alpha'_2 L'_2 S'_2) \right\} + \\ + \delta(\alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2, \alpha'_1 L'_1 S'_1 \alpha'_2 L'_2 S'_2) (l_1 \| C^{(k)} \| l_2)^2 \times \\ \times \frac{2[S_1(S_1 + 1) + S_2(S_2 + 1) - S(S + 1)] - N_1 N_2}{2(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}. \quad (6.15)$$

Распространение приведенных формул на случаи почти заполненных оболочек легко может быть произведено с помощью соотношения (5.54). Выражение (6.13) имеет место для любой степени заполненности оболочек. Если одна из оболочек, например, первая, почти заполнена, то согласно (5.54) имеем

$$f_k(l_1^{4l_1 + 2 - N_1} l_2^{N_2}) = -(-1)^{(v_1 - v'_1)/2} f_k(l_1^{N_1} l_2^{N_2}) \quad (k > 0), \quad (6.16)$$

$$g_k(l_1^{4l_1 + 2 - N_1} l_2^{N_2}) = (-1)^{(v_1 - v'_1)/2} g_k(l_1^{N_1} l_2^{N_2}) + \\ + (-1)^{(v_1 - v'_1)/2 + L'_1 + L_2 + L} (l_1 \| C^{(k)} \| l_2)^2 \sum_{\text{чет} > 0} (2x + 1) \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & l_1 & x \end{Bmatrix} \frac{\delta(S_1 S_2, S_1' S_2')}{V(2S_1+1)(2S_2+1)} \begin{Bmatrix} L_1 & L_2 & L \\ L_2' & L_1' & x \end{Bmatrix} \times \\
& \times (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| U^x \| l_1^{N_1} \alpha_1' L_1' S_1) (l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 \| U^x \| l_2^{N_2} \alpha_2' L_2' S_2) - \\
& - 4(-1)^{(v_1-v_1')/2+L_1'+L_2+L+S_1'+S_2+S} (l_1 \| C^{(k)} \| l_2)^2 \sum_{x_{\text{неч}}} (2x+1) \times \\
& \times \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & l_1 & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & L_2 & L \\ L_2' & L_1' & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ S_2' & S_1' & 1 \end{Bmatrix} (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| V^{x_1} \| l_1^{N_1} \alpha_1' L_1' S_1) \times \\
& \times (l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 \| V^{x_1} \| l_2^{N_2} \alpha_2' L_2' S_2) + \delta(\alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2, \alpha_1' L_1' S_1' \alpha_2' L_2' S_2) \times \\
& \times (l_1 \| C^{(k)} \| l_2)^2 \frac{N_1 N_2 - (2l_1+1) N_2}{(2l_1+1)(2l_2+1)}. \quad (6.17)
\end{aligned}$$

Последняя формула построена так, что в сумму четных x случай $x=0$ не включается. Если обе оболочки почти заполнены, то

$$f_k(l_1^{4l_1+2-N_1} l_2^{4l_2+2-N_2}) = (-1)^{(v_1-v_1'+v_2-v_2')/2} f_k(l_1^{N_1} l_2^{N_2}) \quad (k > 0), \quad (6.18)$$

$$\begin{aligned}
g_k(l_1^{4l_1+2-N_1} l_2^{4l_2+2-N_2}) &= (-1)^{(v_1-v_1'+v_2-v_2')/2} g_k(l_1^{N_1} l_2^{N_2}) + \\
&+ \delta(\alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2, \alpha_1' L_1' S_1' \alpha_2' L_2' S_2) (l_1 \| C^{(k)} \| l_2)^2 \times \\
&\times \left(-2 + \frac{N_1}{2l_1+1} + \frac{N_2}{2l_2+1} \right). \quad (6.19)
\end{aligned}$$

Если первая из оболочек полностью заполнена, то соответствующее выражение для f_k получается из (6.13), а для g_k будем иметь

$$g_k(l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2}) = -\delta(\alpha_2 L_2 S_2, \alpha_2' L_2' S_2') (l_1 \| C^{(k)} \| l_2)^2 N_2 / (2l_2+1). \quad (6.20)$$

Если обе оболочки полностью заполнены, то опять-таки для f_k действительна формула (6.13), а для g_k находим

$$g_k(l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2+2}) = -2 (l_1 \| C^{(k)} \| l_2)^2. \quad (6.21)$$

Рассмотренные в данном разделе случаи позволяют составить выражение для среднего значения энергии электростатического взаимодействия между любым числом оболочек. При этом лишь увеличивается количество слагаемых в соответствующих формулах. Заметим, что последние должны быть диагональными относительно квантовых чисел тех оболочек, которые не затрагиваются этими слагаемыми. Напомним также, что во всех формулах, в которых фигурирует хотя бы одна почти заполненная оболочка, подразумевается, что квантовое число старшинства ν выделено из α . Это необходимо для согласования фазовых соотно-

шений между соответствующими величинами. Исходными при этом являются условия ($\bar{v} = 4l + 4 - v$)

$$\psi(l^N \alpha v L S M_L M_S) = (-1)^{(N+v) \cdot 2+1} \psi(l^N \bar{\alpha} v \bar{L} S M_L M_S), \quad (6.22)$$

$$\psi(l^{l+2-N} \alpha v L S M_L M_S) = (-1)^{(N+v) \cdot 2+1} \psi(l^{l+2-N} \bar{\alpha} v \bar{L} S M_L M_S). \quad (6.23)$$

Если в некоторой оболочке $l_i^{N_i}$ имеется только один электрон ($N_i = 1$, $L_i = l_i$, $S_i = s = 1/2$), то электростатическое взаимодействие внутри нее равно нулю, а в формулах, описывающих взаимодействие между оболочками, соответствующие субматричные элементы операторов U^k и V^{k1} превращаются в

$$(l^1 s \| u^k \| l^1 s) = \sqrt{2}, \quad (6.24)$$

$$(l^1 s \| v^{k1} \| l^1 s) = \sqrt{3/2}. \quad (6.25)$$

Таким же образом из приведенных двухоболочечных выражений может быть получен частный случай двухэлектронных матричных элементов.

Соответствующие выражения для матричных элементов релятивистских поправок к электростатической энергии и двухэлектронных частей магнитных взаимодействий весьма громоздки и здесь не приводятся. Их можно найти в [14]. В § 8 мы опишем методику их учета в несколько упрощенном виде. Учет свойств квантового числа старшинства (квазиспина) позволяет выразить матричные элементы оператора энергии атома через соответствующие величины для впервые появившегося при заполнении оболочки термина. Подробно этот вопрос рассмотрен в [75]. Использование установленной в [76] взаимосвязи между генеалогическими коэффициентами и субматричными элементами операторов, составленных из единичных тензоров, позволяет найти целый ряд новых выражений для рассмотренных матричных элементов.

Релятивистский оператор энергии. Аналог формулы (6.1) в релятивистском случае будет выглядеть так:

$$\psi(n_1 n_2 l_1 j_1 l_2 j_2 J M | x_1 x_2) = T \left\{ \psi(n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 J M | x_1 x_2) - (-1)^{j_1 + j_2 - J} \psi(n_2 l_2 j_2 n_1 l_1 j_1 J M | x_1 x_2) \right\}, \quad (6.26)$$

где $T = 1/\sqrt{2}$ для $n_1 l_1 j_1 \neq n_2 l_2 j_2$ и $1/2$ — для $n_1 l_1 j_1 = n_2 l_2 j_2$. Одноэлектронные операторы энергии для конфигураций, состоящих из нескольких подоболочек, просто равны сумме соответствующих внутриподоболочечных величин (5.96):

$$\langle n_1 \dots n_k l_{j_1}^{N_1} \dots l_{j_k}^{N_k} A | (\mathcal{H}^1 + \mathcal{H}^2 + \mathcal{H}^3) | n_1 \dots n_k l_{j_1}^{N_1} \dots l_{j_k}^{N_k} A' \rangle = \delta(A, A') \sum_{i=1}^k N_i E(n_i l_i j_i). \quad (6.27)$$

где A обозначает набор всех квантовых чисел, описывающий рассматриваемую конфигурацию. Двухэлектронные члены оператора \mathcal{H} и в релятивистском случае можно разбить на части (6.5), соответствующие уже рассмотренному в § 5 взаимодействию внутри каждой подоболочки, а также прямому и обменному членам межподоболочечных взаимодействий. Первые имеют вид (ср. с (6.6))

$$\begin{aligned} \langle n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J | (\mathcal{H}_{11} + \mathcal{H}_{22}) | n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J' \rangle = \\ = \delta(J, J') \left[\delta(J_1 \alpha_2 J_2, J'_1 \alpha'_2 J'_2) \langle n_1 l_1 j_1^{N_1} \alpha_1 J_1 | \mathcal{H}_{11} | n_1 l_1 j_1^{N_1} \alpha'_1 J'_1 \rangle + \right. \\ \left. + \delta(\alpha_1 J_1 J_2, \alpha'_1 J'_1 J'_2) \langle n_2 l_2 j_2^{N_2} \alpha_2 J_2 | \mathcal{H}_{22} | n_2 l_2 j_2^{N_2} \alpha'_2 J'_2 \rangle \right]. \quad (6.28) \end{aligned}$$

Как мы уже упоминали в начале этого параграфа, матричный элемент оператора энергии взаимодействия между подоболочками может быть выражен через генеалогические коэффициенты с одним отщепенным электроном и двухэлектронные матричные элементы рассматриваемого оператора. Соответствующая формула в jj -связи выглядит так (здесь и далее $[a, b, \dots] = (2a + 1) \times (2b + 1) \dots$):

$$\begin{aligned} \langle n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J | \mathcal{H}_{12} | n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J' \rangle = \\ = \delta(J, J') N_1 N_2 \sqrt{[J_1, J_2, J'_1, J'_2]} \sum_{\bar{\alpha}_1 \bar{J}_1 \bar{\alpha}_2 \bar{J}_2 \bar{j}_{12} j_{12}} [\bar{J}_{12}, j_{12}] \times \\ \times (j_1^{N_1} \alpha_1 J_1 \| j_1^{N_1-1} (\bar{\alpha}_1 \bar{J}_1) j_1) (j_1^{N_1-1} (\bar{\alpha}_1 \bar{J}_1) j_1 \| j_1^{N_1} \alpha'_1 J'_1) \times \\ \times (j_2^{N_2} \alpha_2 J_2 \| j_2^{N_2-1} (\bar{\alpha}_2 \bar{J}_2) j_2) (j_2^{N_2-1} (\bar{\alpha}_2 \bar{J}_2) j_2 \| j_2^{N_2} \alpha'_2 J'_2) \times \\ \times \begin{Bmatrix} \bar{J}_1 & \bar{J}_2 & \bar{J}_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{12} \\ J_1 & J_2 & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \bar{J}_1 & \bar{J}_2 & \bar{J}_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{12} \\ J'_1 & J'_2 & J \end{Bmatrix} \times \\ \times \langle n_1 n_2 l_1 j_1 l_2 j_2 j_{12} | \mathcal{H}_{12} | n_1 n_2 l_1 j_1 l_2 j_2 j_{12} \rangle. \quad (6.29) \end{aligned}$$

Однако формула (6.29) весьма неудобна для расчетов, поэтому обычно в нее подставляют явные выражения для двухэлектронных матричных элементов, пропевают, где это оказывается возможным, необходимые суммирование и получают представление матричного элемента энергии взаимодействия между двумя подоболочками в виде прямой и обменной частей. Так, в случае электростатического взаимодействия находим

$$\begin{aligned} \langle n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J | Q_{12}^{\text{нр}} | n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J' \rangle = \\ = \sum_{k \text{ чет}} f_k (j_1^{N_1} j_2^{N_2}) [1 + P(\lambda_i, \lambda'_i)] [R_k(\lambda_1 \lambda_2, \lambda_1 \lambda_2) + R_k(\lambda_1 \lambda'_2, \lambda_1 \lambda'_2)], \quad (6.30) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J | Q_{13}^{00} | n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J \rangle = \\ & = \sum_k g_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) [1 + P(\lambda_i, \lambda'_i)] [R_k(\lambda_1 \lambda_2, \lambda_2 \lambda_1) + R_k(\lambda_1 \lambda'_2, \lambda_2 \lambda'_1)]. \end{aligned} \quad (6.31)$$

Здесь радиальные интегралы определены согласно (5.100), а коэффициенты при них таковы:

$$f_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) = (-1)^{j_1 + j_2} A_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right), \quad (6.32)$$

$$g_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) = \frac{(-1)^{k+1}}{2j_2 + 1} \begin{bmatrix} k & j_1 & j_2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}^2 B_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right), \quad (6.33)$$

где

$$\begin{aligned} A_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) & = (-1)^{j_1 + j_2 + J'_1 + J_2 + J} \sqrt{[j_1, j_2]} \times \\ & \times \begin{bmatrix} k & j_1 & j_1 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k & j_2 & j_2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \left\{ \begin{matrix} J'_2 & J_2 & k \\ J_1 & J'_1 & J \end{matrix} \right\} \times \\ & \times \left(j_1^{N_1} \alpha_1 J_1 \| T^k \| j_1^{N_1} \alpha'_1 J'_1 \right) \left(j_2^{N_2} \alpha_2 J_2 \| T^k \| j_2^{N_2} \alpha'_2 J'_2 \right), \end{aligned} \quad (6.34)$$

$$\begin{aligned} B_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) & = B_k^0 \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) + B_k^1 \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) = \\ & = (-1)^k \delta(\alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J, \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J') N_1 N_2 + \\ & + (-1)^{j_1 + j_2 + J'_1 + J_2 + J} [j_1, j_2] \sum_{x>0} (-1)^x (2x + 1) \times \\ & \times \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & k \\ j_2 & j_1 & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J'_2 & J_2 & x \\ J_1 & J'_1 & J \end{Bmatrix} \times \\ & \times \left(j_1^{N_1} \alpha_1 J_1 \| T^x \| j_1^{N_1} \alpha'_1 J'_1 \right) \left(j_2^{N_2} \alpha_2 J_2 \| T^x \| j_2^{N_2} \alpha'_2 J'_2 \right). \end{aligned} \quad (6.35)$$

Примечательная особенность коэффициентов (6.32) и (6.33) — их независимость от орбитальных квантовых чисел. Последние лишь определяют четность индекса суммирования k , следующую из условий неспеченования радиальных интегралов в (6.30) и (6.31). Для прямого члена k принимает четные значения, а для обменного четность k равна четности суммы $l_1 + l_2$.

Если одна или две j -оболочки почти заполнены, тогда действительны равенства

$$f_k \left(j_1^{2j_1+1-N_1} j_2^{N_2} \right) = (-1)^{1+(v_1-v'_1)/2} f_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right), \quad (6.36)$$

$$f_k \left(j_1^{2j_1+1-N_1} j_2^{2j_2+1-N_2} \right) = (-1)^{(v_1-v'_1+v_2-v'_2)/2} f_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right), \quad (6.37)$$

$$\begin{aligned} B_k^1 \left(j_1^{2j_1+1-N_1} j_2^{N_2} \right) & = \\ & = (-1)^{1+(v_1-v'_1)/2} B_k^1 \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) - (-1)^{J'_1 + J_2 + J + j_1 + j_2 + (v_1-v'_1)/2} \times \end{aligned}$$

$$\times 2 [j_1, j_2] \sum_{x_{\text{неч}}} (2x+1) \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & k \\ j_2 & j_1 & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_2 & J_2 & x \\ J_1 & J_1 & J \end{Bmatrix} \times \\ \times (j_1^{N_1} \alpha_1 J_1 \| T^x \| j_1^{N_1} \alpha_1' J_1') (j_2^{N_2} \alpha_2 J_2 \| T^x \| j_2^{N_2} \alpha_2' J_2'), \quad (6.38)$$

$$g_k \left(j_1^{2j_1+1-N_1} j_2^{2j_2+1-N_2} \right) = (-1)^{(v_1-v_1'+v_2-v_2')/2} g_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) - \\ - \delta(\alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J, \alpha_1' J_1' \alpha_2' J_2' J') (2j_2+1)^{-1} \begin{bmatrix} k & j_1 & j_2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}^2 \times \\ \times [(2j_1+1)(2j_2+1) - N_2(2j_1+1) - N_1(2j_2+1)]. \quad (6.39)$$

Из этих формул, а также определений f_k и g_k , непосредственно следуют простые выражения для рассматриваемых коэффициентов в случае одной полностью заполненной подоболочки, а именно:

$$f_k \left(j_1^{2j_1+1} j_2^{N_2} \right) = \delta(k, 0) \delta(\alpha_2 J_2 J, \alpha_2' J_2' J') (2j_1+1) N_2, \quad (6.40)$$

$$g_k \left(j_1^{2j_1+1} j_2^{N_2} \right) = -\delta(\alpha_2 J_2 J, \alpha_2' J_2' J') N_2 \frac{2j_1+1}{2j_2+1} \begin{bmatrix} k & j_1 & j_2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}^2. \quad (6.44)$$

Случай обеих заполненных подоболочек получается из (6.40) и (6.44) простой подстановкой $N_2 = 2j_2 + 1$.

Аналогичным образом рассмотрим матричные элементы операторов магнитных \mathcal{H}^m и запаздывающих \mathcal{H}^r взаимодействий. Для них тоже имеет место формула (6.6), где необходимые матричные элементы в случае одной подоболочки эквивалентных электронов даются равенствами (5.107) и (5.113). Запаздывающие взаимодействия только и существуют между подоболочками, внутри они согласно (5.113) равны нулю.

Матричный элемент оператора энергии магнитных взаимодействий \mathcal{H}_{12}^m , соединяющий две подоболочки, получается также аналогично случаю электростатического взаимодействия. Окончательный результат таков:

$$\langle n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J | \text{пр } \mathcal{H}_{12}^m | n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1' J_1' \alpha_2' J_2' J \rangle = \\ = \sum_{k_{\text{неч}}} (-1)^{l_1+l_2} d_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) R_k(\lambda_1 \lambda_2, \lambda_1' \lambda_2'), \quad (6.42)$$

$$\langle n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J | \text{ог } \mathcal{H}_{12}^m | n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1' J_1' \alpha_2' J_2' J \rangle = \\ = \sum_k g_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) [1 + P(\lambda_i, \lambda_i')] \times \\ \times \left\{ \frac{k+1}{2k+3} R_{k+1}(\lambda_1 \lambda_2, \lambda_1' \lambda_2') - \frac{k+1}{2k+3} R_{k+1}(\lambda_1' \lambda_2, \lambda_2 \lambda_1') + \right. \\ \left. + \frac{k}{2k-1} R_{k-1}(\lambda_1 \lambda_2, \lambda_2' \lambda_1') - \frac{k}{2k-1} R_{k-1}(\lambda_1' \lambda_2, \lambda_2 \lambda_1') + \right. \\ \left. + (-1)^{l_2+j_2-s} [(-1)^{j_1+j_2-k} (2j_1+1) + 2j_2+1] \right\} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[\frac{1}{2k+3} R_{k+1} (\lambda'_1 \lambda'_2, \lambda_2 \lambda'_1) - \frac{1}{2k-1} R_{k-1} (\lambda'_1 \lambda'_2, \lambda_2 \lambda'_1) \right] - \\
& - \frac{1}{4k(k+1)} \left[(-1)^{j_1+j_2-k} (2j_1+1) + 2j_2+1 \right]^2 \left[\frac{k}{2k+3} R_{k+1} (\lambda_1 \lambda_2, \lambda'_2 \lambda'_1) + \right. \\
& \quad + \frac{k}{2k+3} R_{k+1} (\lambda'_1 \lambda'_2, \lambda_2 \lambda'_1) + \frac{k+1}{2k-1} R_{k-1} (\lambda_1 \lambda_2, \lambda'_2 \lambda'_1) + \\
& \quad \left. + \frac{k+1}{2k-1} R_{k-1} (\lambda'_1 \lambda'_2, \lambda_2 \lambda'_1) + R_k (\lambda_1 \lambda_2, \lambda'_2 \lambda'_1) + R_k (\lambda'_1 \lambda'_2, \lambda_2 \lambda'_1) \right].
\end{aligned} \tag{6.43}$$

Коэффициент d_k в (6.42) имеет вид

$$d_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) = \frac{4(2j_1+1)(2j_2+1)}{k(k+1)} A_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right), \tag{6.44}$$

где A_k определен согласно (6.34), а $g_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right)$ задан равенством (6.33). Таким образом, как радиальные интегралы, так и коэффициенты при них в матричных элементах операторов энергии электростатического и магнитных взаимодействий качественно имеют одну и ту же форму, что существенно упрощает их вычисление. Заметим, что при $k=1$ коэффициент (6.44) равен

$$\begin{aligned}
d_1 \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) &= (-1)^{j_1+j_2+1} \delta(\alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J, \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J') \times \\
& \times (2j_1+1)(2j_2+1) [J_1(J_1+1) + J_2(J_2+1) - J(J+1)] / 4j_1(j_1+1)j_2(j_2+1).
\end{aligned} \tag{6.45}$$

Соотношения между коэффициентами g_k при различных степенях заполненности подоболочек (случаи почти и полностью заполненных подоболочек) описываются равенствами (6.38), (6.39) и (6.41), поэтому для магнитного взаимодействия необходимо дополнительно рассмотреть условия такого рода лишь в случае коэффициента d_k . Учитывая, что k принимает только нечетные значения и тогда субматричные элементы оператора T^k диагональны относительно квантового числа старшинства ν , получаем

$$d_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) = d_k \left(j_1^{N_1+2n} j_2^{N_2+2m} \right), \tag{6.46}$$

где n и m — целые числа; квантовые числа в левой и правой частях равенства (6.46), конечно, должны быть одинаковыми. Прямая часть матричного элемента оператора энергии магнитного взаимодействия диагональна относительно квантовых чисел старшинства ν_1 и ν_2 отдельных подоболочек:

$$\begin{aligned}
d_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \alpha_1 \nu_1 J_1 \alpha_2 \nu_2 J_2, \alpha'_1 \nu'_1 J'_1 \alpha'_2 \nu'_2 J'_2, J \right) &= \\
&= \delta(\nu_1 \nu_2, \nu'_1 \nu'_2) d_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \alpha_1 \nu_1 J_1 \alpha_2 \nu_2 J_2, \alpha'_1 \nu'_1 J'_1 \alpha'_2 \nu'_2 J'_2, J \right).
\end{aligned} \tag{6.47}$$

Условие нечетности k приводит к равенству нулю коэффициента d_k , когда одна или обе подоболочки являются заполненными, т. е.

$$d_k \left(j_1^{2j_1+1} j_2^{N_2} \right) = d_k \left(j_1^{2j_1+1} j_2^{2j_2+1} \right) = 0. \quad (6.48)$$

Соотношения для дополнительных подоболочек следуют из (6.46) при $N_1 + 2n = 2j_1 + 1 - N_1$ и $N_2 + 2m = 2j_2 + 1 - N_2$.

Прямая часть матричного элемента оператора энергии запаздывающих взаимодействий равна нулю:

$$\langle n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J \mid \text{пр } \mathcal{H}_{12}^r \mid n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J \rangle = 0. \quad (6.49)$$

Соответствующее выражение для обменной части мы отдельно не приводим, так как при получении энергетического спектра необходимо сложить вклады всех взаимодействий, а матричные элементы магнитных взаимодействий имеют много общих членов и в сумме значительно упрощаются. Таким образом, прямая часть матричного элемента магнитных и запаздывающих взаимодействий между двумя подоболочками, в силу (6.49) просто равна (6.42), а обменная

$$\begin{aligned} & \langle n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J \mid (\text{об } \mathcal{H}_{12}^m + \text{об } \mathcal{H}_{12}^r) \mid \times \\ & \quad n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J \rangle = - \sum_k g_k \left(j_1^{N_1} j_2^{N_2} \right) [1 + P(\lambda_i, \lambda'_i)] \times \\ & \quad \times \left\{ \frac{k(k+1)}{2} \left[\frac{1}{2k+3} R_{k+1}(\lambda_1 \lambda_2, \lambda'_2 \lambda'_1) - \frac{1}{2k+3} R_{k+1}(\lambda'_1 \lambda_2, \lambda_2 \lambda'_1) - \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \frac{1}{2k-1} R_{k-1}(\lambda_1 \lambda_2, \lambda'_2 \lambda'_1) + \frac{1}{2k-1} R_{k-1}(\lambda'_1 \lambda_2, \lambda_2 \lambda'_1) \right] + \right. \\ & \quad \left. + (-1)^{l_2+j_2+s} \frac{1}{4} \left[(-1)^{j_1+j_2-k} (2j_1+1) + 2j_2+1 \right] \times \right. \\ & \quad \left. \left[\frac{3}{2k+3} R_{k+1}(\lambda'_1 \lambda_2, \lambda_2 \lambda'_1) - \frac{3}{2k-1} R_{k-1}(\lambda'_1 \lambda_2, \lambda_2 \lambda'_1) + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + R_{k+1}^1(\lambda_1 \lambda_2, \lambda'_2 \lambda'_1) - R_{k+1}^2(\lambda_1 \lambda_2, \lambda'_2 \lambda'_1) - R_{k-1}^1(\lambda_1 \lambda_2, \lambda'_2 \lambda'_1) + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + R_{k-1}^2(\lambda_1 \lambda_2, \lambda'_2 \lambda'_1) \right] + \frac{1}{8k(k+4)} \left[(-1)^{j_1+j_2-k} (2j_1+1) + 2j_2+1 \right]^2 \times \right. \\ & \quad \times \left[\frac{k(k+3)}{2k+3} (R_{k+1}(\lambda_1 \lambda_2, \lambda'_2 \lambda'_1) + R_{k+1}(\lambda'_1 \lambda_2, \lambda_2 \lambda'_1)) + 2(R_k(\lambda_1 \lambda_2, \lambda'_2 \lambda'_1) + \right. \\ & \quad \left. + R_k(\lambda'_1 \lambda_2, \lambda_2 \lambda'_1)) - \frac{(k-2)(k+1)}{2k-1} (R_{k-1}(\lambda_1 \lambda_2, \lambda'_2 \lambda'_1) + \right. \\ & \quad \left. \left. + R_{k-1}(\lambda'_1 \lambda_2, \lambda_2 \lambda'_1)) \right] \right\}. \quad (6.50) \end{aligned}$$

Из (6.50) следует, что коэффициенты при радиальных интегралах обменной части запаздывающих взаимодействий также выражаются через величины g_k , т. е. обменные части матричных

элементов всех двухэлектронных операторов $\mathcal{H}^k = Q$, \mathcal{H}^1 и \mathcal{H}^r определяются одним и тем же коэффициентом $g_k(j_1^{N_1}, j_2^{N_2})$. При данных l_1 и l_2 четность k для \mathcal{H}^k и \mathcal{H}^r одинакова и равна четности $l_1 + l_2$, а для \mathcal{H}^m k может быть любой четности. При этом значения k для радиальных интегралов в обменных частях матричных элементов операторов \mathcal{H}^k и \mathcal{H}^r будут противоположной четности. Заметим, что в (6.50) введены новые виды интегралов

$$R_k^1(\lambda_1\lambda_2, \lambda_3\lambda_4) = (l_1 l_3 k) (l_2 l_4 k) \times \\ \times \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^{r_2} f(\lambda_1 | r_1) f(\lambda_2 | r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} f(\lambda_3 | r_1) f(\lambda_4 | r_2) r_1^2 dr_1, \quad (6.51)$$

$$R_k^2(\lambda_1\lambda_2, \lambda_3\lambda_4) = (l_1 l_3 k) (l_2 l_4 k) \times \\ \times \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_{r_2}^\infty f(\lambda_1 | r_1) f(\lambda_2 | r_2) \frac{r_2^k}{r_1^{k+1}} f(\lambda_3 | r_1) f(\lambda_4 | r_2) r_1^2 dr_1. \quad (6.52)$$

При этом

$$R_k(\lambda_1\lambda_2, \lambda_3\lambda_4) = R_k^1(\lambda_1\lambda_2, \lambda_3\lambda_4) + R_k^2(\lambda_1\lambda_2, \lambda_3\lambda_4). \quad (6.53)$$

Необходимо отметить, что зависимость матричных элементов релятивистского оператора энергии от орбитальных квантовых чисел содержится лишь в фазовых множителях и радиальных интегралах. Сами радиальные интегралы и коэффициенты при них распадаются только на несколько типов, что существенно облегчает их вычисление. Радиальные интегралы не содержат производных от радиальных орбиталей, а угловые части состоят лишь из коэффициентов Клебша — Гордана, играющих здесь такую же роль, как величины $\langle l \| C^{(k)} \| l' \rangle$ в нерелятивистском подходе, а также $6j$ -коэффициентов и субматричных элементов неприводимых тензорных операторов T^k .

При получении энергетического спектра в релятивистском приближении необходимы (наряду с приведенными выражениями для матричных элементов релятивистского оператора энергии в случае одной и двух подоболочек эквивалентных электронов) также и недиагональные относительно подоболочек матричные элементы. Они будут рассмотрены в § 23. В ряде случаев можно найти алгебраические выражения для рассматриваемых матричных элементов (подробнее см. [74]). Случай четырех незаполненных подоболочек и необходимые выражения приведены в [77, 78].

Существует и другой, альтернативный изложенному выше, метод построения теории многоэлектронных систем в jj -связи. Он основан на использовании нерелятивистских (или релятивистских) волновых функций, выраженных через обобщенные сферические функции. Соответствующий математический аппарат, необходимый для вычисления матричных элементов в случае мно-

гоэлектронных систем, изложен в работах [79, 80]. В этой методике релятивистская волновая функция электрона записывается в виде

$$|nljm\rangle = \begin{pmatrix} |ljm\rangle f \\ -i |l'jm\rangle g \end{pmatrix}, \quad (6.54)$$

где

$$|ljm\rangle = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi}} \begin{pmatrix} D_{m, 1/2}^{(j)} \\ (-1)^{l+s-j} D_{m, -1/2}^{(j)} \end{pmatrix}, \quad (6.55)$$

а обобщенные сферические функции $D_{m\mu}^{(j)}$ определены следующим образом [11]:

$$\begin{aligned} D_{m\mu}^{(j)}(\Phi, \Theta, \Psi) = & i^{\mu-m} \sum_t (-1)^t \frac{[(j+m)!(j-m)!(j+\mu)!(j-\mu)!]^{1/2}}{t!(\mu-m+t)!(j+m-t)!(j-\mu-t)!} \times \\ & \times e^{i(m\Phi+\mu\Psi)} \left(\sin \frac{\Theta}{2}\right)^{2t-m+\mu} \left(\cos \frac{\Theta}{2}\right)^{2j-2t+m-\mu}. \end{aligned} \quad (6.56)$$

Через функции (6.56) выражаются также и зависящие от угловых переменных части всех операторов. Выбор другого фазового множителя волновой функции (6.54), по сравнению с (5.89), объясняется появлением более простых фазовых соотношений между величинами разбиваемого математического аппарата, что, однако, не изменяет вида матричных элементов операторов, соответствующих физическим величинам.

Ввиду того, что зависимость угловых частей волновой функции (6.54) от орбитальных квантовых чисел содержится лишь в фазовом множителе, предлагаемая методика позволяет непосредственно получить оптимальные выражения для матричных элементов любых операторов. Коэффициенты при их радиальных интегралах не будут зависеть, помимо фазового множителя, от указанных квантовых чисел. Это относится как к релятивистскому рассмотрению многоэлектронных атомов, так и к нерелятивистскому, если в последнем используется jj -связь.

Рассматриваемый до сих пор релятивистский оператор энергии взаимодействия соответствует приближению, в котором учитываются только низшие члены поправки на запаздывание взаимодействия (приближение Брейта). Более общий вид имеет выражение для энергии взаимодействия двух электронов [81]:

$$U_{AB,CD} = \iint \psi_C^*(i) \psi_D^*(j) \frac{1 - (\alpha_i^{(1)} \cdot \alpha_j^{(1)})}{r_{ij}} e^{i\omega_{AC} r_{ij}} \psi_A(i) \psi_B(j) d\tau_i d\tau_j, \quad (6.57)$$

соответствующее матрице рассеяния второго порядка $S^{(2)}$ (обмену одним виртуальным фотоном). Здесь $\omega_{AC} = \frac{1}{c}(E_A - E_C)$. Вы-

ражение (6.57) явно зависит от начальной и конечной энергии системы, поэтому здесь нельзя выделить оператор, матричные элементы которого соответствовали бы энергии взаимодействия, т. е. нельзя выделить потенциал взаимодействия. Энергии взаимодействия соответствует лишь реальная часть (6.57), поэтому экспоненту в ней необходимо заменить на $\cos \omega_{AC} r_{ij}$. Низшие члены в разложении $\cos \omega_{AC} r_{ij}$ в ряд по $1/c$ и приводят выражение (6.57) к приближению Брейта. Используя разложение

$$\frac{\cos \omega_{AC} r_{ij}}{r_{ij}} = - \sum_k (2k+1) \omega_{AC} j_k(\omega_{AC} r_{<}) n_k(\omega_{AC} r_{>}) (C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}), \quad (6.58)$$

где j_k и n_k — сферические функции Бесселя первого и второго рода соответственно, нетрудно убедиться, что прямая часть матричного элемента (6.57), ввиду равенства нулю диагональных относительно конфигураций матричных элементов оператора запаздывающих взаимодействий, совпадает с соответствующими выражениями для оператора $\mathcal{H}^A + \mathcal{H}^m$ (5.83) и (5.86); обменные члены получаются из соответствующих выражений для $\mathcal{H}^A + \mathcal{H}^m$ при подстановке вместо $r_{<}^k / r_{>}^{k+1}$ коэффициента при $(C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)})$ из (6.58). Таким образом, расчеты в приближении (6.57) приводят лишь к изменению входящих из оператора множителей в радиальных интегралах, появляющихся в обменных членах матричных элементов, описывающих электростатические и магнитные взаимодействия, все остальное не требует никаких модификаций.

Возможность проведения расчетов в LS -связи с сохранением основной части релятивистских эффектов будет обсуждена в главе 3.

§ 7. Изотопический и лэмбовский сдвиги, сверхтонкая структура энергетических уровней

Изотопический и лэмбовский сдвиги уровней. До настоящего времени при определении энергии атома мы принимали во внимание заряд ядра, считая само ядро неподвижным и бесструктурным точечным образованием, имеющим бесконечно большую массу. Однако реальные ядра имеют конечную массу, они движутся относительно центра инерции атома, обладают некоторым объемом и формой. Электрическое поле внутри ядра не является кулоновским. По этим причинам уровни энергии отдельных изотопов данного атома будут немного смещены друг относительно друга — возникает изотопический сдвиг уровней. Ядро обладает также и собственным моментом количества движения, обуславливающим сверхтонкую структуру спектральных линий.

Вначале рассмотрим изотопический сдвиг энергетических уровней, обусловленный различием масс разных изотопов (эффект

массы, приводящий к так называемому нормальному и специфическому сдвигу), а также различием радиусов и формы отдельных изотопов (эффект объема). Сразу отметим, что для легких атомов изотопический сдвиг в основном обуславливается эффектом массы, а для тяжелых ($Z > 60$) — эффектом объема. Изотопический сдвиг, обусловленный эффектом массы, может быть представлен в виде суммы двух членов,

$$\Delta E_m = \Delta E_n + \Delta E_c, \quad (7.1)$$

где нормальный сдвиг

$$\Delta E_n = -Em/M. \quad (7.2)$$

Здесь m — масса электрона, M — масса ядра данного изотопа, E — полная энергия атома, соответствующая неподвижному ядру. Энергия специфического изотопического сдвига имеет вид

$$\Delta E_c = (\psi | \hat{S} | \psi), \quad (7.3)$$

где соответствующий двухэлектронный оператор равен

$$\hat{S} = \frac{1}{M} \sum_{i>j} (\nabla_i^{(1)} \cdot \nabla_j^{(1)}), \quad (7.4)$$

ψ представляет собой волновую функцию атома при неподвижном ядре, а оператор $\nabla^{(1)}$ определен согласно (5.13). Одноэлектронный субматричный элемент оператора градиента ($n_l \| \nabla^{(1)} \| n_l l_i$) не равен нулю лишь при $l_i = l \pm 1$. Поэтому матричный элемент оператора (7.4) внутри оболочки эквивалентных электронов исчезает и остается только учесть это взаимодействие между оболочками. Оно в случае конфигурации, состоящей из j заполненных и двух незаполненных оболочек, будет задаваться следующей формулой [82]:

$$\begin{aligned} & (n_1 l_1^{A_1+2} \dots n_j l_j^{A_j+2} n_{j+1} l_{j+1}^{N_1} (\alpha_1 L_1 S_1) n_{j+2} l_{j+2}^{N_2} (\alpha_2 L_2 S_2) L S | \hat{S} | \times \\ & \times | n_1 l_1^{A_1+2} \dots n_j l_j^{A_j+2} n_{j+1} l_{j+1}^{N_1} (\alpha'_1 L'_1 S'_1) n_{j+2} l_{j+2}^{N_2} (\alpha'_2 L'_2 S'_2) L S) = \\ & = -\frac{1}{M} \left\{ \sum_{i=1}^j \left[\frac{N_1}{2l_{j+1}+1} (n_i l_i \| \nabla^{(1)} \| n_{j+1} l_{j+1})^2 + \right. \right. \\ & + \frac{N_2}{2l_{j+2}+1} (n_i l_i \| \nabla^{(1)} \| n_{j+2} l_{j+2})^2 \left. \right] + 2 \sum_{i,i'}^j (n_i l_i \| \nabla^{(1)} \| n_{i'} l_{i'})^2 + \\ & + g \left(l_{j+1} l_{j+2}; \alpha_1 L_1 S_1, \alpha'_1 L'_1 S'_1; \alpha_2 L_2 S_2, \alpha'_2 L'_2 S'_2; L S \right) \times \\ & \left. \times (n_{j+1} l_{j+1} \| \nabla^{(1)} \| n_{j+2} l_{j+2})^2 \right\}, \quad (7.5) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 g \left(l_{j+1}^{N_1} l_{j+2}^{N_2}; \alpha_1 L_1 S_1, \alpha'_1 L'_1 S'_1; \alpha_2 L_2 S_2, \alpha'_2 L'_2 S'_2; LS \right) = \\
 = (-1)^{L'_1 + L_2 + L + S'_1 + S'_2 + S} \sum_{x=0}^{\min(2l_1, 2l_2)} \sum_{x'=0}^1 (-1)^x (2x+1)(2x'+1) \times \\
 \times \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & 1 \\ l_2 & l_1 & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & L_2 & L \\ L'_1 & L'_1 & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ S'_1 & S'_1 & x' \end{Bmatrix} \times \\
 \times \left(l_{j+1}^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| V^{xx'} \| l_{j+1}^{N_1} \alpha'_1 L'_1 S'_1 \right) \left(l_{j+2}^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 \| V^{xx'} \| l_{j+2}^{N_2} \alpha'_2 L'_2 S'_2 \right), \quad (7.6)
 \end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned}
 (nl \| \nabla^{(1)} \| n_1 l - 1) = \sqrt{l} \left[-l \int_0^\infty P(nl|r) \frac{1}{r} P(n_1 l - 1|r) dr + \right. \\
 \left. + \int_0^\infty P(nl|r) \frac{d}{dr} P(n_1 l - 1|r) dr \right] = \\
 = -\sqrt{l} \left[l \int_0^\infty P(nl|r) \frac{1}{r} P(n_1 l - 1|r) dr + \right. \\
 \left. + \int_0^\infty P(n_1 l - 1|r) \frac{d}{dr} P(nl|r) dr \right], \quad (7.7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (nl \| \nabla^{(1)} \| n_1 l + 1) = \sqrt{l+1} \left[(l+1) \int_0^\infty P(nl|r) \frac{1}{r} P(n_1 l + 1|r) dr + \right. \\
 \left. + \int_0^\infty P(nl|r) \frac{d}{dr} P(n_1 l + 1|r) dr \right] = \\
 = \sqrt{l+1} \left[(l+1) \int_0^\infty P(nl|r) \frac{1}{r} P(n_1 l + 1|r) dr - \right. \\
 \left. - \int_0^\infty P(n_1 l + 1|r) \frac{d}{dr} P(nl|r) dr \right]. \quad (7.8)
 \end{aligned}$$

При этом имеет место условие

$$(nl \| \nabla^{(1)} \| n_1 l \pm 1) = -(n_1 l \pm 1 \| \nabla^{(1)} \| nl). \quad (7.9)$$

Суммирование относительно i в (7.5) пробегает все заполненные оболочки, а $l_i' = l_i \pm 1$. Оценки показывают, что нормальное и специфическое смещения имеют одинаковый порядок величины.

Влияние конечных размеров и формы ядра на энергетические уровни атома (эффект объема) учесть значительно труднее, так как зачастую неизвестен точно ни объем ядра, ни его форма, ни характер распределения заряда в нем. Поэтому иногда в таких случаях его находят, вычитая из экспериментально измеренного полного изотопического сдвига его часть (7.1), связанную с эффектом объема. Затем, имея величину сдвига, обусловленного эффектом объема, можно получить важную информацию о структуре и свойствах самого ядра. Для приближенного определения изотопического сдвига, связанного с различием радиусов ядер двух изотопов δr_0 , можно воспользоваться формулой [22]

$$\delta E = \frac{4\pi a_0^3}{Z} |\psi_s(0)|^2 \frac{\gamma + 1}{[\Gamma(2\gamma + 1)]^2} B(\gamma) \left(\frac{2Zr_0}{a_0}\right)^{2\gamma} \frac{\delta r_0}{r_0} \text{Ry}. \quad (7.10)$$

Здесь $\gamma = \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2}$, $\Gamma(\beta)$ — гамма-функция, a_0 — боровский радиус, $\psi_s(0)$ — значение нерелятивистской волновой функции атома в начале координат. Множитель $B(\gamma)$ описывает распределение протонного заряда в ядре. При равномерном распределении заряда по поверхности и по всему объему сферически-симметричного ядра множитель $B(\gamma)$ равен соответственно

$$B(\gamma) = \frac{2\gamma^2(2 - \gamma)}{(\gamma + 1)(2 + \gamma)}, \quad B(\gamma) = \frac{3}{(2\gamma + 1)(2\gamma + 3)}. \quad (7.11)$$

В одноконfigurационном приближении $\psi(0) \neq 0$ только для s -электронов, поэтому в (7.10) этот символ и имеет индекс s . Вся зависимость рассматриваемого сдвига от специфики электронной оболочки атома заключается тогда в множителе $\psi_s(0)$. Однако формула (7.10) не учитывает отклонений формы ядер от сферической симметрии, поэтому она непригодна для несферических ядер. Определенного уточнения величин ΔE_m и δE можно достичь при учете корреляционных и релятивистских эффектов.

Рассмотренный в предыдущих параграфах гамма-линейонная атома может быть дополнен целым рядом квантоволлектродинамических поправок, среди которых наиболее важными оказываются радиационные члены, приводящие к так называемому лэмбовскому сдвигу уровня, обусловливаемому взаимодействием электрона с полем излучения. Вклад лэмбовского сдвига быстро растет в изозлектронной последовательности, поэтому его учет существен при идентификации спектров высокозарядных ионов. Точный расчет лэмбовского сдвига очень трудоемок и сложен даже для простейших атомов и ионов, поэтому обычно пользуются упрощенными формулами и составляют таблицы его численных значений. Весьма обширная информация такого рода содержится в работах [83, 84].

Сверхтонкая структура энергетических уровней в нерелятивистском приближении. Сверхтонкое расщепление энергетических уровней в основном обуславливается электрическими и магнит-

ными мультипольными взаимодействиями между атомным ядром и электронами. Из известных данных по сверхтонкой структуре уровней можно установить наличие электрических и магнитных мультипольных моментов у ядер, spins последних и ряд других характеристик.

В релятивистском приближении обычное тонкое расщепление уровней рассматривается как возмущение, а сверхтонкое расщепление — как еще меньшее возмущение, и оба они вычисляются как матричные элементы соответствующих операторов относительно волновых функций нулевого приближения.

Представление сверхтонких взаимодействий в виде мультиполей следует из разложения потенциалов электрического и магнитного полей ядра, обусловленных распределением ядерного заряда и тока, в ряд по соответствующим мультипольным моментам. Из свойств полученных операторов относительно операции инверсии вытекает, что ядро может иметь отличные от нуля электрические мультипольные моменты порядка $k=0, 2, 4, \dots$, а магнитные — $k=1, 3, 5, \dots$. Хотя величина энергии сверхтонкого взаимодействия быстро убывает с ростом мультипольности и поэтому обычно достаточно учесть лишь первый исчезающий член в разложении по мультиполям, однако в ряде случаев, из-за наличия условий запрета или других эффектов необходимо учитывать также и высшие мультиполи. Действительно, например, в работе [85] сообщается об установлении у ^{165}Ho ядерного электрического гексадекапольного момента. Как и ранее, соответствующие операторы выразим через неприводимые тензоры, затем приведем выражения для их матричных элементов в случае одной и двух оболочек эквивалентных электронов.

Оператор сверхтонкой структуры, обусловленный магнитным мультипольным взаимодействием, может быть представлен в следующем виде [86] (в а. е.):

$$\mathcal{H}^{(k_0)} = \mu_0 \mu_N \left(\left(\nabla^{(1)} \{ r^{-k-1} C_q^{(k)} \} \cdot \left(\frac{2}{k} L^{(1)} - 2S^{(1)} \right) \right)_J \cdot {}^N M^{(k)} \right), \quad (7.12)$$

где магнитный мультипольный момент ядра

$${}^N M^{(k)} = (-1)^k \left(\nabla^{(1)} \{ r^k C_q^{(k)} \} \cdot \left(\frac{2}{k-1} g_l L^{(1)} + g_s S^{(1)} \right) \right)_J, \quad (7.13)$$

μ_0 — магнетон Бора, μ_N — ядерный магнетон, g — гиромангнитные отношения, равные для протона $g_l = 1$, $g_s = 5,58$, а для нейтрона $g_l = 0$, $g_s = -3,82$.

Сверхтонкое взаимодействие приводит к расщеплению обычного атомного уровня с данным J на ряд компонент, каждая из которых соответствует определенному значению векторной суммы \mathbf{J} и \mathbf{I} (\mathbf{I} — момент количества движения ядра), составляющей полный момент атома \mathbf{F} ,

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}. \quad (7.14)$$

Ввиду наличия взаимодействия между **J** и **I** они уже не будут точными квантовыми числами, таковым является лишь полный момент количества движения **F**. Из-за малости этого взаимодействия сверхтонкое расщепление можно рассматривать отдельно для каждого уровня путем вычисления соответствующих матричных элементов. Неприводимый вид оператора (7.12) выглядит так:

$$\mathcal{H}^{(hk0)} = 2\mu_0\mu_N r^{-k-2} \left(\left\{ \sqrt{\frac{2k-1}{k}} [C^{(k-1)} \times L^{(1)}]^{(k)} + \right. \right. \\ \left. \left. + \sqrt{(2k+3)(k+1)} [C^{(k+1)} \times S^{(1)}]^{(k)} \right\} \cdot {}^a M^{(k)} \right). \quad (7.15)$$

Матричный элемент оператора (7.12) в общем случае равен

$$(LSJIF | \mathcal{H}^{(hk0)} | L'S'J'I'F) = (-1)^{F+I+J'+k} \mu_N (I \parallel {}^a M^{(k)} \parallel I') \times \\ \times \begin{Bmatrix} J & I & F \\ I' & J' & k \end{Bmatrix} (LSJ \parallel M^{(k)} \parallel L'S'J'). \quad (7.16)$$

Нам необходимо иметь выражение для последнего субматричного элемента в (7.16). Оно устанавливается аналогично уже рассмотренному оператору энергии. Для оболочки эквивалентных электронов находим (напомним, что $[x, y, \dots] = (2x+1)(2y+1)\dots$)

$$(I^N \alpha LSJ | M^{(k)} | I^N \alpha' L'S'J') = 2\mu_0 \sqrt{[J, J']} \times \\ \times \left((-1)^{L+S+J'+1} \frac{i\delta(S, S')}{2(2S+1)} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} \sqrt{(2l+k+1)(2l-k+1)} \times \right. \\ \times (l \parallel C^{(k-1)} \parallel l) (I^N \alpha LS \parallel U^k \parallel I^N \alpha' L'S) + \\ \left. + i \sqrt{(k+1)[k, k+1]} (l \parallel C^{(k+1)} \parallel l) (I^N \alpha LS \parallel V^{k+1} \parallel I^N \alpha' L'S) \times \right. \\ \left. \times \begin{Bmatrix} L & L' & k+1 \\ S & S' & 1 \\ J & J' & k \end{Bmatrix} \right) N(l, l | -k-2). \quad (7.17)$$

Здесь символ из девяти параметров в фигурных скобках представляет собой 9j-коэффициент, определенный в Приложении I, а радиальный интеграл имеет вид

$$N(nl, n'l' | a) = \int_0^\infty r^a P(nl | r) P(n'l' | r) dr. \quad (7.18)$$

В случае двух незаполненных оболочек получаем

$$(l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 LSJ \parallel M^{(k)} \parallel l_1^{N_1} \alpha'_1 L'_1 S'_1 l_2^{N_2} \alpha'_2 L'_2 S'_2 L'S'J') = \\ = 2\mu_0 \delta(\alpha_1 L_1 S_1, \alpha'_1 L'_1 S'_1) \times \\ \times \left\{ (-1)^{S+J'+L_1+L'_2+k+1} \frac{i\delta(S_2, S'_2)}{2(2S_2+1)} \sqrt{(2l_2+k+1)(2l_2-k+1)} \times \right.$$

$$\begin{aligned}
& \times \sqrt{[L, L', J, J']} \left(l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 \| U^k \| l_2^{N_2} \alpha_2' L_2' S_2' \right) (l_2 \| C^{(k-1)} \| l_2) \times \\
& \quad \times \left\{ \begin{matrix} L_2 & L & L_1 \\ L' & L_2' & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{matrix} \right\} + \\
& + (-1)^{L_1+L_2'+L+S+S_1+S_2'+1} i \sqrt{(k+1)[k, k+1, L, L', S, S', J, J']} \times \\
& \quad \times \left(l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 \| V^{k+1} \| l_2^{N_2} \alpha_2' L_2' S_2' \right) (l_2 \| C^{(k+1)} \| l_2) \times \\
& \quad \times \left\{ \begin{matrix} L_2 & L & L_1 \\ L' & L_2' & k+1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_2 & S & S_1 \\ S' & S_2' & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & L' & k+1 \\ S & S' & 1 \\ J & J' & k \end{matrix} \right\} N(l_2, l_2 | -k-2) + \\
& \quad + 2\mu_0 \delta(\alpha_2 L_2 S_2, \alpha_2' L_2' S_2') \times \\
& \times \left[(-1)^{S+J'+L+L'+L_1+L_2+k+1} \frac{i \delta(S_1, S_1')}{2(2S_1+1)} \sqrt{(2l_1+k+1)(2l_1-k+1)} \times \right. \\
& \quad \times \sqrt{[L, L', J, J']} \left(l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| U^k \| l_1^{N_1} \alpha_1' L_1' S_1' \right) (l_1 \| C^{(k-1)} \| l_1) \times \\
& \quad \times \left\{ \begin{matrix} L_1 & L & L_2 \\ L' & L_1' & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ J' & L' & 1 \end{matrix} \right\} + \\
& + (-1)^{L_1+L_2+L'+S_1+S_2+S'+1} i \sqrt{(k+1)[k, k+1, L, L', S, S', J, J']} \times \\
& \quad \times \left(l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| V^{k+1} \| l_1^{N_1} \alpha_1' L_1' S_1' \right) (l_1 \| C^{(k+1)} \| l_1) \times \\
& \quad \times \left\{ \begin{matrix} L_1 & L & L_2 \\ L' & L_1' & k+1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_1 & S & S_2 \\ S' & S_1' & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & L' & k+1 \\ S & S' & 1 \\ J & J' & k \end{matrix} \right\} N(l_1, l_1 | -k-2). \\
\end{aligned} \tag{7.19}$$

Необходимые численные значения субматричных элементов операторов U^k и V^{k+1} могут быть заимствованы из [71, 72].

Оператор сверхточкой структуры, обусловленный электрическим мультипольным взаимодействием, можно записать аналогично (7.12), а именно:

$$T^{(hk0)} = (O^{(k)} \cdot \pi O^{(k)}), \tag{7.20}$$

где

$$O^{(k)} = \sum_j r_j^{-k-1} C_j^{(k)}, \tag{7.21}$$

$$\pi O^{(k)} = r_{\pi}^k \pi C^{(k)}. \tag{7.22}$$

Матричный элемент оператора (7.20) выражается через соответствующий субматричный элемент аналогично формуле (7.16). Последний для оболочки эквивалентных электронов имеет вид

$$\begin{aligned}
& (l^N \alpha L S \| O^{(k)} \| l^N \alpha' L' S' J') = \\
& = (-1)^{L+S+J'+k} \delta(S, S') (l \| C^{(k)} \| l) \sqrt{[J, J']/[S]} \times \\
& \quad \times \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{matrix} \right\} (l^N \alpha L S \| U^k \| l^N \alpha' L' S) N(l, l | -k-1). \tag{7.23}
\end{aligned}$$

В случае двух незаполненных оболочек находим

$$\begin{aligned}
 & (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 L S J \| O^{(k)} \| l_1^{N_1} \alpha_1' L_1' S_1' l_2^{N_2} \alpha_2' L_2' S_2' L' S' J') = \\
 & = (-1)^{L+S+J'+k} \delta(S, S') V[\overline{J, J'}] \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{matrix} \right\} \times \\
 & \quad \times \left\{ (-1)^{L_1+L_2'+L+k} \delta(\alpha_1 L_1 S_1 S_2, \alpha_1' L_1' S_1' S_2') \times \right. \\
 & \quad \times V[\overline{L, L'} | S_2] \left\{ \begin{matrix} L_2 & L & L_1 \\ L' & L_2' & k \end{matrix} \right\} (l_2 \| C^{(k)} \| l_2) \times \\
 & \quad \times (l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 \| U^k \| l_2^{N_2} \alpha_2' L_2' S_2') N(l_2, l_2 | -k-1) + \\
 & \quad + (-1)^{L_1+L_2'+L'+k} \delta(\alpha_2 L_2 S_2 S_1, \alpha_2' L_2' S_2' S_1') V[\overline{L, L'} | S_1] \times \\
 & \quad \times \left. \left\{ \begin{matrix} L_1 & L & L_2 \\ L' & L_1' & k \end{matrix} \right\} (l_1 \| C^{(k)} \| l_1) (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| U^k \| l_1^{N_1} \alpha_1' L_1' S_1') N(l_1, l_1 | -k-1) \right\}.
 \end{aligned} \tag{7.24}$$

В формулах (7.23) и (7.24) k принимает только четные значения; при $k=2$ получаем обычное электрическое квадрупольное взаимодействие, при $k=4$ — электрическое гексадекапольное взаимодействие, уже наблюдаемое для ^{165}Ho в [85].

Выражения для матричных элементов рассмотренных операторов сверхтонкой структуры в случае заполненных оболочек непосредственно следуют из приведенных формул при использовании соответствующих значений субматричных элементов операторов U^k и V^k .

Сверхтонкая структура в релятивистском приближении. Во многих случаях при изучении сверхтонкой структуры важны релятивистские эффекты, поэтому необходима методика расчета сверхтонкого расщепления с помощью релятивистских волновых функций типа (5.89). Релятивистский оператор сверхтонкой структуры имеет вид

$$\mathcal{H}_c = \sum_k ({}_n T^{(k)} \cdot e T^{(k)}) = \sum_{kq} (-1)^{k-q} {}_n T_q^{(k)} e T_{-q}^{(k)}. \tag{7.25}$$

Здесь ${}_n T_q^{(k)}$ — компонента оператора, действующего на координаты нуклонов:

$${}_n T_q^{(k)} = i^{-k} \sum_j g_{ij} r_j^k C_{jq}^{(k)}, \quad k \neq 0 - \text{четное}, \tag{7.26}$$

$${}_n T_q^{(k)} = i^{-k} \mu_N \sum_j \left(\langle \nabla_j^{(1)} | r_j^k C_{jq}^{(k)} \rangle \right) \left(\frac{2}{k+1} g_{ij} L^{(1)} + g_{sj} S^{(1)} \right), \quad k - \text{нечетное}, \tag{7.27}$$

причем суммирование проводится по всем нуклонам ядра, оператор $\nabla^{(1)}$ в (7.27) действует только на стоящую за ним величину в фигурных скобках и составляет скалярное произведение с тензо-

рами $L^{(1)}$ и $S^{(1)}$. Второй сомножитель в (7.25) $eT_{-q}^{(k)}$ является компонентой оператора, действующего на координаты электронов:

$$eT_{-q}^{(k)} = -i^{-k} \sum_j r_j^{-k-1} C_{j,-q}^{(k)}, \quad k \neq 0 - \text{четное}, \quad (7.28)$$

$$eT_{-q}^{(k)} = i^{-k-1} \frac{1}{k} \sum_j r_j^{-k-1} (\alpha_j^{(1)} \cdot \{L_j^{(1)}\} C_{j,-q}^{(k)}), \quad k - \text{нечетное}. \quad (7.29)$$

Суммирование в (7.28) и (7.29) проводится по координатам всех электронов. Операторы $\alpha^{(1)}$ и $L^{(1)}$ в (7.29) составляют скалярное произведение, однако $L^{(1)}$ действует только на $C^{(k)}$, на что и указывает введение фигурных скобок в (7.29). Для нахождения матричных элементов оператора (7.29) последний необходимо преобразовать к виду

$$eT_{-q}^{(k)} = -i^{-k} \sqrt{\frac{k+1}{k}} \sum_j r_j^{-k-1} [C_j^{(k)} \times \alpha_j^{(1)}]_{-q}^{(k)}. \quad (7.30)$$

Как и в нерелятивистском случае, матричный элемент оператора (7.30) вычисляется в первом порядке теории возмущений:

$$\begin{aligned} W_F &= \langle \beta I J F M_F | \mathcal{H}_c | \beta' I' J' F M_F \rangle = \\ &= \sum_k (-1)^{I'+J+F+k} \begin{Bmatrix} I & J & F \\ J' & I' & k \end{Bmatrix} \langle \beta_1 I \| T^{(k)} \| \beta'_1 I' \rangle \times \\ &\quad \times \langle \alpha J \| eT^{(k)} \| \alpha' J' \rangle. \end{aligned} \quad (7.31)$$

Здесь $\beta, \beta', \beta_1, \beta'_1$ и α, α' содержат все дополнительные квантовые числа ядра и электронной оболочки соответственно. Ядерный субматричный элемент в (7.31) пропорционален k -полному электрическому (k — четное) или магнитному (k — нечетное) моментам ядра. Аналогично нерелятивистскому случаю мы опять-таки не будем рассматривать явных выражений для ядерных субматричных элементов, так как неизвестен точный вид волновых функций ядра, а далее приведем только формулы для релятивистских субматричных элементов операторов, действующих на координаты электронов.

Субматричные элементы операторов (7.28) и (7.29) в случае одной подоболочки эквивалентных электронов ввиду своего одноэлектронного характера просто пропорциональны соответствующим одноэлектронным величинам, где коэффициентом пропорциональности служат субматричные элементы операторов, составленных из единичных тензоров (5.91), т. е.

$$\langle n l j^N \alpha J \| eT^{(k)} \| n l j^N \alpha' J' \rangle = (j^N \alpha J \| T^{(k)} \| j^N \alpha' J') \langle n l j \| eT^{(k)} \| n l j \rangle. \quad (7.32)$$

Одноэлектронный субматричный элемент в (7.32) для четного и

нечетного k имеет соответственно вид ($\lambda = nlj$, $\lambda' = nl'j$):

$$\langle n_1 l_1 j_1 \| e^{T^{(k)}} \| n_2 l_2 j_2 \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 + (l_1 - l_2)/2} \sqrt{2j_1 + 1} \begin{bmatrix} k & j_1 & j_2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} R_1^k(\lambda_1 \lambda_2), \quad (7.33)$$

$$\langle n_1 l_1 j_1 \| e^{T^{(k)}} \| n_2 l_2 j_2 \rangle = (-1)^{j_2 + (l_1 + l_2 - 1)/2} \times \\ \times \frac{\sqrt{2j_1 + 1}}{2k} \{2j_1 + 1 - (-1)^{j_1 + j_2} (2j_2 + 1)\} \begin{bmatrix} k & j_1 & j_2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} R_2^k(\lambda_1 \lambda_2). \quad (7.34)$$

Радиальные интегралы определены следующим образом:

$$R_1^k(\lambda_1 \lambda_2) = (l_1 l_2 k) (l'_1 l'_2 k) \times \\ \times \int_0^\infty \frac{1}{r^{k+1}} \{f(\lambda_1 | r) f(\lambda_2 | r) + g(\lambda'_1 | r) g(\lambda'_2 | r)\} r^2 dr, \quad (7.35)$$

$$R_2^k(\lambda_1 \lambda_2) = (l_1 l'_2 k) (l'_1 l_2 k) \times \\ \times \int_0^\infty \frac{1}{r^{k+1}} \{f(\lambda_1 | r) g(\lambda'_2 | r) + g(\lambda'_1 | r) f(\lambda_2 | r)\} r^2 dr. \quad (7.36)$$

При релятивистских расчетах сверхтонкой структуры в промежуточной связи необходимо наличие также и недиагональных относительно конфигураций субматричных элементов. Соответствующие выражения могут быть заимствованы из [87].

При практических расчетах обычно учитывают только диагональные относительно всех квантовых чисел матричные элементы, а также выбирают $M_I = I$, $M_J = J$ и $q = 0$. Тогда формулу (7.31) можно записать следующим образом:

$$W_F \simeq \sum_k A_k M_k (IJF), \quad (7.37)$$

где
$$A_k = \langle \beta_1 II | {}_n T_0^{(k)} | \beta_1 II \rangle \langle \alpha JJ | e^{T_0^{(k)}} | \alpha JJ \rangle, \quad (7.38)$$

$$M_k(IJF) = (-1)^{I+J+F+k} \begin{Bmatrix} I & J & F \\ J & I & k \end{Bmatrix} \times \\ \times \sqrt{(2I-k)! (2I+k+1)! (2J-k)! (2J+k+1)!} / (2I)! (2J)! \quad (7.39)$$

Оставляя в (7.37) только первые два члена в сумме по k , вводя обозначения $A = -A_1/IJ$ и $B = 4A_2$ и используя алгебраические выражения для 6j-коэффициентов, получаем

$$W_F \approx \frac{A}{2} K - B \left[\frac{(I+1)(J+1)}{2(2I-1)(2J-1)} - \frac{3K(K+1)}{8I(2I-1)J(2J-1)} \right], \quad (7.40)$$

где

$$K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1). \quad (7.41)$$

Величины A и B обычно называются постоянными магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействий. Ядерные матричные элементы в (7.38) при $k=1$ и 2 пропорциональны магнитному дипольному μ и электрическому квадрупольному Q моментам ядра соответственно:

$$\mu = \langle \beta_1 II | {}_n T_0^{(1)} | \beta_1 II \rangle, \quad (7.42)$$

$$Q = 2 \langle \beta_1 II | {}_n T_0^{(2)} | \beta_1 II \rangle. \quad (7.43)$$

Тогда для постоянных A и B , проводя вычисления в промежуточном типе связи (пс), квантовые числа которого обозначим через γJ , найдем

$$A = - \frac{\mu}{I \sqrt{J(J+1)(2J+1)}} \langle \gamma J || e T^{(1)} || \gamma J \rangle_{\text{пс}}, \quad (7.44)$$

$$B = 7,1445 \cdot 10^{-8} Q \sqrt{\frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)}} \langle \gamma J || e T^{(2)} || \gamma J \rangle_{\text{пс}}. \quad (7.45)$$

Зная численные значения μ и Q , например, из экспериментальных измерений, можно легко определить A и B , или, наоборот, из известных A и B можно установить моменты ядер μ и Q , дающие немалую информацию о структуре и свойствах ядер.

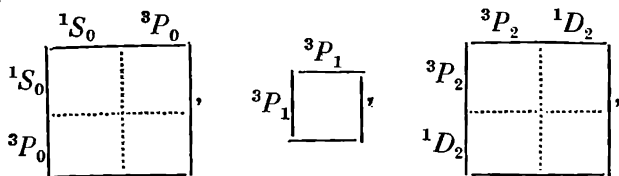
В заключение отметим, что обширный материал по применению релятивистского метода самосогласованного поля к исследованию сверхтонкой структуры атомных уровней содержится в [88]. Исследование сверхтонкой структуры методами теории возмущений изложено в [16].

§ 8. Вычисление энергетического спектра атома. Идентификация и классификация уровней энергии. Автоионизационные состояния

Составление матриц энергии. Учет магнитных взаимодействий в упрощенном виде. Использование описанной в §§ 5 и 6 методики получения выражений для матричных элементов оператора энергии в различных приближениях (нерелятивистском (5.2), при учете релятивистских эффектов в виде поправок (5.1), а также исходя из релятивистского оператора энергии (5.82) и релятивистских волновых функций) позволяет приступить к непосредственному вычислению энергетических спектров атомов или ионов, имеющих сложные электронные конфигурации.

Для этого мы должны составить матрицы энергии, исходя из какого-либо типа связи. Необходимо, чтобы он был как можно ближе к действительности. Для нейтральных или невысоко ионизованных атомов обычно имеет место LS -связь. Мы ее и возьмем в качестве исходной. Рассмотрим, например, получение энергетического спектра некоторого атома или иона, имеющего конфигу-

рацию $1s^2 2s^2 2p^2$. Из материала § 3 следует, что в LS -связи эта конфигурация будет иметь следующие уровни: ${}^{2S+1}L_J$; 1S_0 , ${}^3P_{0,1,2}$ и 1D_2 . Рассмотрение матричных элементов оператора энергии показывает, что все возможные матричные элементы сгруппируются в виде следующих матриц по полному моменту количества движения J :



т. е. вся матрица энергии будет иметь квазидиагональный вид по J и будет состоять из трех матриц в соответствии с тремя возможными значениями $J=0, 1, 2$ (матрицы будут второго, первого и опять второго порядков соответственно).

Теперь мы должны определить численные значения матричных элементов E_{ik} (i и k нумеруют строчки и столбцы матрицы соответственно) оператора энергии, составляющих указанные матрицы, а затем привести их к диагональному виду (1.14), в котором не равны нулю только стоящие на диагонали матричные элементы E_{ii} . Это делается посредством диагонализующей матрицы S и её обратной матрицы S^{-1} согласно формуле

$$(E_{ii}) = S(E_{ik})S^{-1}. \quad (8.1)$$

Таким образом, диагонализация матрицы энергии, составленной в определенном типе связи, означает, что мы переходим от одного базиса волновых функций, который не является набором собственных функций данного оператора (оператора энергии), к другому базису, который уже является таковым, и с его помощью можно определять средние значения энергии уровней, т. е. уже имеет место формула вида (1.11).

Каждый матричный элемент будет являться суммой членов, соответствующих взаимодействию внутри оболочек (в упомянутом выше примере $1s^2$, $2s^2$ и $2p^2$) и между ними. Как показывают результаты §§ 5 и 6, в случае взаимодействия внутри заполненных оболочек и между ними соответствующие выражения имеют очень простой вид. Несколько сложнее выглядят члены, ответственные за взаимодействие между заполненными и незаполненными оболочками. Наиболее сложными формулами описываются взаимодействия внутри незаполненных оболочек и между ними.

Одночастичные взаимодействия, кроме взаимодействия спин — своя орбита, не зависят от αLSJ , поэтому они дают одинаковый вклад для всех уровней энергии и представляют собой диагональное относительно всех квантовых чисел слагаемое, прибавляемое к диагональным матричным элементам всех матриц рассматрив-

ваемой конфигурации. Из двухчастичных операторов электростатическое взаимодействие и релятивистские поправки к нему диагональны относительно квантовых чисел полных орбитального L и спинного S моментов количества движения, однако уже зависят от характеристик термина, поэтому в рассматриваемом случае конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2$ вклад этих операторов будет заключаться в прибавлении к диагональным матричным элементам определенных членов, уже различных для каждого набора L и S . Для более сложных конфигураций будут присутствовать также и недиагональные члены, описывающие взаимодействия как внутри оболочек, если для классификации их состояний используются дополнительные квантовые числа (например, v или u_1, u_2), так и между оболочками, поскольку, если имеется несколько незаполненных оболочек, то электростатическое взаимодействие недиагонально относительно квантовых чисел L, S ; отдельных оболочек и других промежуточных моментов. И, наконец, магнитные взаимодействия диагональны лишь относительно J , однако недиагональны относительно всех орбитальных и спиновых моментов, поэтому эти взаимодействия будут описываться наибольшим количеством недиагональных матричных элементов. Все практически необходимые выражения могут быть заимствованы из §§ 5 и 6 или легко получены из приведенных там формул. Если возникнет необходимость в соответствующих выражениях для более сложных случаев (допустим, трех или четырех незаполненных оболочек), то они могут быть найдены, например, в [14].

Для получения численных значений радиальных интегралов, появляющихся в матричных элементах, необходимо иметь явный вид радиальных волновых функций (радиальных орбиталей). Обычно используются аналитические или численные радиальные волновые функции. Из первых необходимо отметить водородные и водородоподобные орбитали, а также функции типа Клемента и Рутана. Однако наиболее точными радиальными волновыми функциями, широко используемыми в теоретической атомной спектроскопии, являются численные радиальные орбитали, получаемые при решении различных модификаций уравнений Хартри — Фока (уравнения для каждого термина рассматриваемой конфигурации, для центра тяжести конфигурации, не зависящие от типа связи, многоконфигурационные уравнения Хартри — Фока — Юциса и т. д.). Более подробно эти вопросы рассмотрены в § 21.

Когда релятивистские эффекты малы, они учитываются при практических расчетах в виде поправок в первом порядке теории возмущений относительно нерелятивистских (например, хартри — фоковских) волновых функций. Такой метод расчета обычно называется приближением Хартри — Фока — Паули (ХФП), в отличие от обычного метода Хартри — Фока, в котором из релятивистских эффектов учитываются только магнитные взаимодействия, обуславливающие тонкую структуру термов.

Гамильтониан приближения ХФП представлен формулой (5.1). Для удобства практического использования все члены указанного гамильтониана необходимо разделить на две группы. К первой следует отнести матричные элементы тех операторов или их частей, которые не зависят от квантовых чисел $\alpha_i L_i S_i$ и J , а ко второй — все остальные взаимодействия. Первую группу составляет одноэлектронная часть оператора \mathcal{H}_0 , электростатические взаимодействия электронов внутри заполненной оболочки и между оболочками, если хотя бы одна из них заполнена, а также одноэлектронные поправки \mathcal{H}_1 и \mathcal{H}'_3 .

Коэффициенты при радиальных интегралах в матричных элементах операторов \mathcal{H}'_3 и \mathcal{H}'_5 по своим свойствам совпадают с соответствующими величинами для оператора энергии электростатического взаимодействия, поэтому эти поправки могут быть учтены как для заполненных, так и не заполненных электронных оболочек посредством введения в интегралы, описывающие электростатические взаимодействия, специальных слагаемых, т. е. путем представления их в виде

$$F_R^h(nl, n'l') = F^h(nl, n'l') + \frac{\alpha^2}{4} (2k+1) \int_0^\infty \frac{1}{r^2} P^2(nl|r) P^2(n'l'|r) dr, \quad (8.2)$$

$$G_R^h(nl, n'l') = G^h(nl, n'l') + \frac{\alpha^2}{4} (2k+1) \int_0^\infty \frac{1}{r^2} P^2(nl|r) P^2(n'l'|r) dr. \quad (8.3)$$

Взаимодействие орбита — орбита внутри оболочки эквивалентных электронов удобно учесть, используя соответствующие аналитические выражения (5.68)–(5.70). Это взаимодействие между незаполненными оболочками обычно отбрасывается ввиду его малости.

Точный учет спин-орбитального и спин-спинового взаимодействий связан с очень громоздкими вычислениями, поэтому обычно здесь используются некоторые упрощения. Полный оператор энергии спин-орбитального взаимодействия (5.10) состоит из двух частей — одноэлектронной и двухэлектронной. Иногда в расчетах пренебрегают двухэлектронной частью, так как она имеет несколько меньшее значение, а соответствующие матричные элементы весьма сложны (см., например, формулы (27.2) и (27.7) в [14]). Однако расчеты показывают, что такое упрощение является слишком грубым. Особенно это относится к полузаполненным оболочкам, когда диагональные матричные элементы одноэлектронной части оператора энергии спин-орбитального взаимодействия равны нулю. Поэтому целесообразно учитывать полный оператор (5.10) или, по крайней мере, его главную часть. Для этой цели

обычно из двухэлектронного оператора выделяют основной член, который, как и одноэлектронная часть, оказывается пропорциональным оператору V^{11} . Тогда матричный элемент оператора энергии полного спин-орбитального взаимодействия незаполненной оболочки с заполненными, а также отчасти, — внутри незаполненной оболочки, сводится к соответствующему выражению для оператора типа $\sum_i (l_i \cdot s_i) \eta_i$ с модифицированной радиальной частью η_i , называемой постоянной спин-орбитального взаимодействия.

Матричный элемент оператора указанного взаимодействия в случае конфигураций, имеющих ряд заполненных оболочек $K = n_1 l_1^{4l_1+2} n_2 l_2^{4l_2+2} \dots$ и одну незаполненную, будет состоять из суммы соответствующих величин, описывающих взаимодействие внутри незаполненной оболочки и взаимодействие отдельных заполненных оболочек с незаполненной (см. формулу (6.4)). При практических расчетах последний матричный элемент представляется в виде

$$\begin{aligned} & (Knl^N \alpha LSJ | \mathcal{H}_{\text{сп}}^{s_0} | Knl^N \alpha' L' S' J') = \\ & = f(l^N \alpha LSJ, l^N \alpha' L' S' J') \eta(nl) = (-1)^{L'+S+J} \delta(J, J') \times \\ & \times \sqrt{l(l+1)(2l+1)} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix} (l^N \alpha LS \| V^{11} \| l^N \alpha' L' S') \eta(nl). \end{aligned} \quad (8.4)$$

Постоянная спин-орбитального взаимодействия может быть записана следующим образом [89]:

$$\eta(nl) = \xi(nl) + \sum_i \eta(n_i l_i, nl). \quad (8.5)$$

Первый член $\xi(nl)$ описывает спин-орбитальное взаимодействие незаполненной оболочки с полем ядра:

$$\xi(nl) = \frac{Z\alpha^2}{2} \int_0^\infty r^{-3} P^2(nl | r) dr, \quad (8.6)$$

а второй член учитывает вклад поля электронов всех заполненных оболочек:

$$\begin{aligned} \eta(n_i l_i, nl) = & -4(2l_i + 1) M^0(nl, n_i l_i) + \\ & + 6 \sum_k (l_i \| C^{(k)} \| l)^2 \left\{ 2(2k+1) \left[(2k+3) \begin{Bmatrix} l_i & l & k+1 \\ 1 & k & l \end{Bmatrix}^2 N^k(nl, n_i l_i) - \right. \right. \\ & \left. \left. - (2k-1) \begin{Bmatrix} l_i & l & k-1 \\ 1 & k & l \end{Bmatrix}^2 N^{k-2}(nl, n_i l_i) \right] + \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{k(k+1)(2k+1)}{l(l+1)(2l+1)}} \begin{Bmatrix} l_i & l & k \\ 1 & k & l \end{Bmatrix} \left[(k-1) N^{k-2}(nl, n_i l_i) - \right. \right. \\ & \left. \left. - (k+2) N^k(nl, n_i l_i) + 2K^k(nl, n_i l_i) + (l+l_i+1)(l-l_i) \times \right. \right. \\ & \left. \left. \times \left(\frac{1}{k} N^{k-2}(nl, n_i l_i) - \frac{1}{k+1} N^k(nl, n_i l_i) \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (8.7)$$

Здесь интеграл $M^0(nl, n_i l_i)$ определен согласно (5.64), а $N^k(nl, n_i l_i)$ и $K^k(nl, n_i l_i)$ соответственно равны:

$$\begin{aligned}
 N^k(nl, n_i l_i) &= \\
 &= \frac{\alpha^2}{4} \int_0^\infty r^{-k-3} P(nl|r) P(n_i l_i|r) dr \int_0^r P(nl|r_1) P(n_i l_i|r_1) r_1^k dr_1, \\
 K^k(nl, n_i l_i) &= \frac{\alpha^2}{4} \int_0^\infty P(n_i l_i|r) \frac{\partial P(nl|r)}{\partial r} r^{-k-2} dr \left\{ \int_0^r P(nl|r_1) \times \right. \\
 &\quad \left. \times P(n_i l_i|r_1) r_1^k + r^{2k+1} \int_r^\infty P(nl|r_1) P(n_i l_i|r_1) r_1^{-k} \right\} dr_1.
 \end{aligned}$$

Взаимодействие спин — спин (оператор \mathcal{H}_s^n) имеет тот же порядок величины, что и неучтенные члены спин-орбитального взаимодействия, поэтому в таком приближении оно обычно также отбрасывается.

При практических расчетах спектров атомов и ионов на ЭВМ в указанном приближении (см., например, [90]) отдельно вычисляется не зависящая от терма часть энергии атома с учетом всех одноэлектронных взаимодействий (кинетическая энергия электронов и энергия их взаимодействия с ядром, зависимость массы электрона от скорости, контактное взаимодействие) и все двухэлектронные взаимодействия внутри заполненных оболочек и между оболочками, если хоть одна из них заполнена. Определенные энергетического спектра конфигурации производится относительно этой энергии с помощью модифицированных интегралов электростатического взаимодействия (8.2) и (8.3), постоянных $\eta(n, l_i)$ и интегралов $M^k(n_i l_i, n_i l_i)$, описывающих взаимодействие орбита — орбита внутри незаполненных оболочек. Все расчеты матриц энергии проводятся в LS -связи. В результате диагонализации матриц энергии получаются значения уровней энергии и коэффициенты разложения собственных волновых функций по функциям LS -связи. Эти результаты затем используются для автоматизированного вычисления характеристик электрических и магнитных мультипольных переходов.

По аналогичной схеме могут проводиться также и расчеты спектров с использованием релятивистского гамильтониана (5.82) и релятивистских радиальных волновых функций (орбиталей). При использовании численных релятивистских радиальных орбиталей приходится решать релятивистский вариант уравнений Хартри — Фока — уравнения Дирака — Хартри — Фока. Особенно релятивистского подхода является то, что здесь уже в обычном (в нерелятивистском смысле) одноконfigurационном приближении приходится в матрице энергии учитывать недиагональные

относительно релятивистских конфигураций (j^N подболочек) матричные элементы и, конечно, все рассмотрения проводить, исходя из jj -связи. В остальном схема расчета весьма похожа на приближение Хартри — Фока — Паули. При этом в релятивистском случае выражения для матричных элементов даже проще, и не представляет большого труда точный учет всех членов в релятивистском гамилтониане (5.82).

Идентификация и классификация уровней энергии, полученных в результате диагонализации полной матрицы энергии. В результате диагонализации составленных матриц энергии мы получаем численные величины энергетических уровней (собственные значения оператора энергии) и набор весов волновых функций чистого (в данном случае LS) типа связи (собственные функции оператора энергии). При этом мы фактически переходим к некоторому промежуточному типу связи, что значительно затрудняет идентификацию и классификацию энергетических уровней.

При теоретическом исследовании энергетических спектров многоэлектронных атомов и, в особенности, ионов, возникают две проблемы: это идентификация уровней, полученных в результате диагонализации полной матрицы энергии, и их классификация с помощью квантовых чисел определенного типа связи. Энергетический спектр является одной из основных характеристик атома. Экспериментально установить положение энергетических уровней не всегда удается, поэтому важная роль при решении указанного вопроса принадлежит теории. При отсутствии чистого типа связи (а в большинстве случаев именно так и есть) только из теоретических расчетов можно установить структуру собственной функции (веса волновых функций определенного типа связи). Отсюда следует, что названные выше проблемы носят весьма общий характер. Особенно это касается энергетических спектров атомов и ионов группы железа и редких земель, выделяющихся обилием большого числа близколежащих уровней, а также очень высоко ионизованных атомов.

Для подбора оптимального типа связи можно было бы проводить расчеты с использованием различных схем связывания моментов. Однако наиболее универсальным и точным методом является диагонализация полной матрицы энергии. При этом квантовые числа теряют свой первоначальный смысл, однако в большинстве случаев их целесообразно оставить и после диагонализации. Они только становятся еще более приближенными. Полученные после диагонализации волновые функции в промежуточной связи выражаются в виде линейной комбинации первоначальных функций чистого типа связи, т. е. истинные состояния представляют собой смесь состояний исходного типа связи. При использовании в качестве исходной LS -связи такой подход обычно называют многотермным приближением. Коэффициенты линейной комбинации дают веса функций исходного типа связи. Таким образом,

собственная волновая функция в промежуточном типе связи $\psi(\beta J)$, если исходить из волновых функций в LS -связи $\psi(\alpha_i L_i S_i J)$, будет иметь вид

$$\psi(\beta J) = \sum_{\alpha_i L_i S_i} a(\alpha_i L_i S_i J) \psi(\alpha_i L_i S_i J), \quad (8.8)$$

где $a(\alpha_i L_i S_i J)$ — веса волновых функций псходного типа связи, другими словами, — коэффициенты многотермной волновой функции. Точным квантовым числом после диагонализации остается только полный момент J .

Приближенность используемых квантовых чисел в основном обуславливается следующими причинами: отсутствием в случае многоэлектронных атомов и ионов совершенно чистых типов связи, взаимодействием соответствующих моментов, особенно характерным для промежуточных квантовых чисел, и наличием квантовых чисел, относительно которых недиагональны некоторые члены матричных элементов оператора энергии. Именно по последней причине плохим является необходимое для классификации термов d - и f -оболочек квантовое число старшинства v . Поэтому истинные состояния являются смесью состояний с различными значениями v . Например, при диагонализации матрицы энергии электростатического взаимодействия относительно v в случае термов 2_1D и 2_3D конфигурации $3d^7$ (ион Fe II) получаем две волновые функции в промежуточной связи:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0,88\psi({}^2_1D) + 0,47\psi({}^2_3D), \\ \psi_2 &= -0,47\psi({}^2_1D) + 0,88\psi({}^2_3D). \end{aligned} \quad (8.9)$$

Однако и в этом случае для удобства имеет смысл оставить характеристику v и первой волновой функции в (8.9) сообщить символ терма 2_1D , а второй — 2_3D . Действительно, после диагонализации примесь терма 2_3D к 2_1D и 2_1D к 2_3D в конфигурации $3d^7$ не превышает $1/4$ (физический смысл имеет лишь квадрат каждого коэффициента, он и определяет вклад волновой функции чистого типа связи в волновую функцию промежуточного типа связи). Однако для более сложных конфигураций, состоящих из нескольких незаполненных оболочек, когда термы оболочки l^N являются лишь промежуточными, использование v для однозначной классификации уровней становится гораздо более условным.

Полученные после диагонализации уровни энергии обычно идентифицируют, приписывая им характеристики соответствующих диагональных матричных элементов. Однако при этом иногда возникают трудности, связанные, во-первых, с наличием больших недиагональных элементов в матрице энергии по сравнению с разностью между соответствующими диагональными элементами, в результате чего после диагонализации в многотермной волновой функции обычно имеется несколько почти одинаковых по величине

не весов, π , во-вторых,— с тем, что порядок следования собственных функций может не совпадать с порядком нумерации строк и столбцов диагонализированной матрицы, поэтому на диагонали тогда может оказаться волновая функция, характеризующаяся очень малым весовым коэффициентом.

В тех случаях, когда численное значение веса одной из функций значительно превышает остальные, уровень характеризуется квантовыми числами этой волновой функции. При наличии нескольких близких по величине весов для установления достоверной классификации уровней необходимо анализировать величину тонкой структуры внутри мультиплета, а также последовать закономерности изменения тонкой структуры и веса волновых функций вдоль изоэлектронных последовательностей. Однако наиболее эффективным будет определение энергетического спектра, если исходить из нескольких различных типов связи, причем выбирать надо такой тип, что, исходя из него, диагонализация матрицы энергии приводила бы к волновой функции промежуточной связи, имеющей одну функцию со значительно большим весом, чем остальные. Этой же цели служит методика преобразования волновых функций одного типа связи к другим, охватывающая также и случай сложных электронных конфигураций, изложению которой посвящена следующая глава.

Величина недиагональных элементов в матрице энергии для различных термов неодинакова, поэтому в результате диагонализации разные наборы квантовых чисел становятся приближенными в неодинаковой степени. Заметим, что при достаточных отклонениях от чистого типа связи имеются матрицы, в которых невозможно достичь ситуации, чтобы в каждой ее строке именно на диагонали матрицы находился бы наибольший весовой коэффициент.

Вообще задача об однозначной классификации уровней энергии в промежуточном типе связи с помощью квантовых чисел исходного типа связи не является математически строгой. Стремление использовать эту классификацию обусловлено в основном физическими соображениями, желанием иметь возможность систематизировать атомные спектры, исследовать закономерности их изменения вдоль изоэлектронных последовательностей, сохранить те преимущества, которые предоставляет широкое использование теории момента количества движения для описания структуры и свойств многоэлектронных систем.

Конечно, можно было бы отказаться от однозначной классификации уровней и характеризовать их набором весов. В некоторых случаях так и поступают. Однако тогда различные методы расчета дадут, вообще говоря, разные весовые коэффициенты, и поэтому классификация уровней начнет зависеть от метода расчета и опять может стать неоднозначной. Будет затруднительно исследовать закономерности изменения спектральных характери-

стик в изоэлектронных последовательностях, а также классифицировать величины, появляющиеся в теории электронных переходов.

При диагонализации целесообразно исходить из такого типа связи, который ближе всего к действительности, так как в таком случае недиагональные матричные элементы будут малы по сравнению с разностью между соответствующими диагональными элементами, и весовой коэффициент собственной волновой функции всегда будет значительно больше всех остальных, поэтому приписывание первоначальных квантовых чисел элементам диагонализированной матрицы является наиболее разумным. Отсюда же видно, что особые трудности возникают при наличии хотя бы двух близких по энергиям уровней (точнее, двух близких, стоящих на диагонали, матричных элементов). Тогда даже наличие очень малого недиагонального матричного элемента, находящегося в точке пересечения строки первого диагонального элемента с колонкой второго, приводит к большим трудностям при идентификации этих уровней.

Для установления наиболее подходящего типа связи в часто встречаемых конфигурациях вида $l_0^N l$ (внутри оболочки подразумевается наличие LS -связи) следует исходить из анализа следующих характеристик: 1) относительной величины несферических частей электростатических и спин-орбитальных взаимодействий между l_0^N и l , оцениваемых с помощью соответствующих радиальных интегралов; 2) структуры весов собственной волновой функции; 3) качественной картины спектра (группировка уровней, например, в дублеты); 4) исследования закономерностей изменения указанных характеристик вдоль изоэлектронных последовательностей.

Использование второго признака бывает затруднительно в случае конфигураций, которые имеют много недиагональных матричных элементов, приводящих к большому разбросу весов волновых функций любого типа связи. К этому же эффекту приводит и появление матриц высоких порядков, т. е. наличие большого числа (десятков и даже сотен) уровней с данным J . Наиболее эффективно применение первого и, если есть возможность, четвертого критериев.

В таблице 5 в качестве примера приведены численные значения соотношений между интегралами $F^2(3d, 4d)$ и $G^0(3d, 4d)$, с одной стороны, и основным интегралом спин-орбитального взаимодействия, — с другой, обуславливающие тип связи, для рядов понов в конфигурации типа $3d^N 4d$.

Относительные величины этих взаимодействий, как об этом уже говорилось в § 2, и обуславливают реализацию определенного типа связи. Данные таблицы иллюстрируют изменение типа связи от LS к JK в зависимости от числа электронов в незапол-

ненной оболочке. Закономерности такого вида можно установить и в зависимости типа связи от степени возбуждения внешнего электрона, а также от степени ионизации рассматриваемого атома.

В случае нейтральных и невысоко ионизованных атомов для конфигураций $d^N l$ при $l=0$ и 1 в большинстве случаев имеет место чистая LS -связь, при возрастании N ухудшающаяся и к $N=9$ переходящая в JK -связь. Для $l=2$ спектры целесообразно классифицировать в LS -связи, хотя она и проявляется менее ярко,

Таблица 5. Соотношения между основными интегралами электростатических и спин-орбитальных взаимодействий для ряда ионов элементов группы железа в конфигурации $3d^N 4d$

N	2	3	4	6	7	8
Атом	TiII	VII	CrII	FeII	CoII	NiII
$F^2(3d, 4d)/\eta(3d)$	32,2	21,6	16,4	7,65	5,68	3,41
$G^0(3d, 4d)/\eta(3d)$	4,37	2,85	2,04	0,84	0,58	0,40
Тип связи	LS	LS	LS	$\sim LS, \sim LK$	$\sim LS, \sim JK$	$\sim LS, \sim JK$

чем в предыдущем случае, из-за заметной конкуренции JK -связи. При $l=3$ чаще доминирует JK -связь, о чем свидетельствует появление характерной дублетной структуры в соответствующих спектрах.

При повышении степени ионизации атома происходит постепенный переход от LS - к jj -связи, которая для очень высокоионизованных атомов имеет место даже внутри оболочки эквивалентных электронов. Использование jj -связи для идентификации и классификации спектров высокозарядных ионов во многих отношениях проще, так как в релятивистском случае для однозначной классификации уровней подоболочки эквивалентных электронов j^N ($j \leq 7/2$) достаточно квантового числа старшинства; сами подоболочки по количеству электронов значительно меньше, поэтому и больших недиагональных матричных элементов немного. При этом электростатические и магнитные взаимодействия имеют одинаковый порядок, или последние даже превалируют, что и обуславливает реализацию jj -связи как внутри подоболочек, так и между ними.

Задача идентификации и классификации спектров редкоземельных элементов значительно труднее ввиду большой их сложности. Редкоземельные элементы обладают наиболее сложной и своеобразной электронной структурой, обуславливающей, как правило, обилие близко расположенных линий. Отчасти этим можно объяснить тот факт, что их энергетические спектры и другие характеристики как экспериментально, так и теоретически изучены довольно слабо. Однако все возрастающая их роль в современной науке и технике, в том числе и в астрофизике, обнаружение их в спектрах ряда космических объектов вызывает насущную не-

обходимость уделять больше внимания изучению атомов и понов редких земель.

Исследования спектров редкоземельных элементов в конфигурациях типа $f^N l$ показывают, что для них (чаще, чем для конфигураций $d^N l$) ближе к действительности отличные от LS типы связи; полученные в результате диагонализации полной матрицы энергии волновые функции значительно «многоотермнее», что может быть объяснено увеличением числа больших недиагональных элементов в матрице энергии. Напомним, что здесь уже приходится принимать во внимание дополнительные квантовые числа u_1, u_2 , относительно которых недиагональны основные члены оператора энергии, поэтому эффект диагонализации матрицы энергии в случае наличия незаполненных f -оболочек возрастает.

Присутствие большого количества недиагональных относительно v и u_1, u_2 матричных элементов приводит, при использовании любого типа связывания моментов между оболочками, к тому, что у нескольких термов исходного типа связи оказываются примерно одинаковые веса. В таких случаях однозначная классификация соответствующих уровней энергии бывает затруднительна и носит весьма условный характер. Однако совместное применение нескольких типов связи, анализа тонкой структуры, различных приближений гамильтониана, экспериментальных значений уровней энергии, а также рассмотрение закономерностей вдоль изоэлектронной последовательности в значительной мере обеспечивают успешную классификацию уровней.

Заметим, что проведение расчетов, исходя из нескольких типов связи, не только способствует выбору оптимальной схемы классификации уровней, но и позволяет эффективно проверить правильность используемых формул и полученных величин, так как найденные в результате диагонализации матрицы энергии собственные значения (энергии уровней) одинаковы для всех схем связывания моментов и не зависят от них.

В заключение отметим, что теоретические исследования энергетических спектров многоэлектронных атомов и, в особенности, высокозарядных ионов, уже на данном этапе развития теории также очень полезны и для соответствующих экспериментальных работ. Они в значительной степени способствуют успешной идентификации и классификации экспериментально измеренных уровней. Особенно их роль возрастает, когда для классификации уровней необходимо использовать наборы весов волновых функций определенного типа связи, т. е. применять промежуточную связь; при этом единственной возможностью установить веса является теоретический или полуэмпирический расчет.

Автоионизационные состояния. Остановимся кратко на особенностях теоретического исследования возбужденных состояний. Среди них необходимо выделить высоковозбужденные (ридберговские) состояния одного электрона. Экспериментально, напри-

мер, с помощью селективного лазерного излучения удается возбудить электрон в состояния, описываемые значениями основного квантового числа n , равными нескольким десяткам и выше. Ридберговские состояния с очень высокими значениями n обнаружены в межзвездной среде. Ридберговские атомы обладают рядом особенностей: их размеры значительны (иногда они могут достигать величины средней бактерии), электрон ридберговского атома испытывает значительное влияние других атомов и т. д. Ридберговские состояния важны для получения пучков определенных атомов и ионов, разделения изотопов, детектирования одиночных атомов и др., так как ионизация ридберговского атома и выделение иона из пучка может быть осуществлено с помощью слабого внешнего воздействия (например, слабого электрического поля).

Другая группа возбужденных состояний — это когда возбуждено несколько электронов (обычно два). Именно эти состояния представляют наибольшие трудности при теоретическом изучении.

Среди всех возбужденных состояний необходимо выделить так называемые автоионизационные состояния, когда электрон, находящийся в любом из них, имеет энергию, превышающую первый порог ионизации атома, т. е. отрывает его от атома или иона и переходит в состояние непрерывного спектра. Однако это определение не является строгим. Иногда автоионизационными называют состояния, которые распадаются через процесс автоионизации. Как правило, автоионизационные состояния образуют два возбужденных электрона. Такая система весьма неустойчива, она подвержена автоионизации, т. е. переходу одного электрона в континуум. Существуют и другие каналы распада таких состояний.

Трудности изучения возбужденных состояний заключаются в обилии энергетических уровней, в их сближении для очень высоко возбужденных состояний и в сложности получения достаточно точных волновых функций систем такого рода. Из физических соображений следует, что волновая функция возбужденной конфигурации должна быть ортогональна ко всем нижележащим конфигурациям. Обеспечение этих условий ортогональности, когда в некоторых случаях нижележащих конфигураций имеется бесконечно много, сопряжено с большими трудностями и с необходимостью делать определенные упрощения, например, обеспечивать ортогональность только с волновой функцией наименьшей конфигурации той же самой симметрии и др.

§ 9. Полуэмпирические методы анализа энергетических спектров

Метод наименьших квадратов. Изложенные выше теоретические методы определения энергетических спектров многоэлектронных атомов и ионов не всегда позволяют получать достаточно точные численные значения рассматриваемых величин. Поэтому

в ряде случаев, когда можно пренебречь строгостью теории и когда уже известна, допустим из экспериментальных измерений, часть спектральных характеристик, например, энергетических уровней, которые в атомной спектроскопии измеряются наиболее точно, можно использовать последние для так называемого полуэмпирического определения волновых функций и всех указанных величин. Наибольшее распространение получил метод наименьших квадратов. Обычно он применяется в сочетании с диагонализацией полной матрицы энергии, построенной в некоторой схеме связи, для установления всего энергетического спектра рассматриваемого атома или пона по его известной части, а также соответствующих собственных волновых функций, которые затем уже используются для нахождения сил осцилляторов, вероятностей переходов и других спектральных характеристик. Сущность этого метода заключается в следующем.

При рассмотрении матричных элементов различных операторов энергии и составлении полной матрицы энергии мы видели, что все получаемые выражения состоят из радиальных интегралов и коэффициентов при них. Эти коэффициенты вычисляются с помощью неприводимых тензорных операторов и генеалогических коэффициентов, а радиальные интегралы устанавливаются, исходя из аналитических или численных радиальных волновых функций. Неточности в определении этих интегралов в заданном приближении (например, хартри — фоковские радиальные интегралы, появляющиеся в одноконфигурационных матричных элементах оператора энергии электростатического взаимодействия, иногда в полтора раза по величине превышают истинные) в основном и обуславливают расхождение между теоретическими расчетами и экспериментальными измерениями спектральных характеристик. В полуэмпирическом подходе на эти интегралы мы смотрим как на неизвестные параметры, которые устанавливаются с помощью эксперимента, из экстраполяции или интерполяции при условии, чтобы они с заданной точностью воспроизводили экспериментальные данные и позволяли установить еще не измеренные уровни рассматриваемой конфигурации. Чисто теоретические значения радиальных интегралов могут служить в качестве исходных величин, устанавливаемых итерационным способом параметров.

Основными искомыми параметрами служат слэтеровские интегралы энергии электростатического взаимодействия и постоянная спин-орбитального взаимодействия. Простейшим полуэмпирическим методом является непосредственное приравнивание диагональных матричных элементов матриц энергии взаимодействия экспериментально измеренным значениям энергии соответствующих уровней и установление из полученной системы уравнений искоемых параметров. Очевидно, что число известных уровней должно равняться или быть больше числа неизвестных парамет-

ров. Этот метод пригоден лишь для простых конфигураций и сыграл свою положительную роль при изучении спектров конфигураций, содержащих незаполненную p^N оболочку.

Наиболее простой способ учета корреляционных и релятивистских эффектов — так называемая «линейная» теория наложения конфигураций [91], в которой вместо диагонализации общей матрицы энергии вводятся дополнительные параметры. К более точному приближению приводит «нелинейная» теория [92], включающая диагонализацию матриц энергии и охватывающая корреляционные эффекты и спин-орбитальные взаимодействия между состояниями данного набора конфигураций. В этом подходе введением новых параметров можно учесть наложение других необходимых конфигураций, в том числе и вклад непрерывного спектра, а также оставшиеся релятивистские эффекты [93].

Поясним несколько подробнее сущность метода наименьших квадратов. При этом будем следовать методике работы [94]. Допустим, что мы имеем некоторый атом или ион в конфигурации, имеющей дискретный спектр уровней. Пусть часть этих уровней (E_1, E_2, \dots, E_n) измерена экспериментально, хотя и с некоторой погрешностью; необходимо найти численные значения энергии остальных уровней. Представим значения энергии каждого уровня в рассматриваемом спектре в виде функции от набора m параметров R_k :

$$\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_i(R_1, R_2, \dots, R_m), \quad m < n. \quad (9.1)$$

Число этих параметров m должно быть меньше количества известных уровней n , иначе задача в принципе неразрешима. Если бы набор параметров R_k точно описывал уровни \mathcal{E}_i , а также если бы уровни E_i были измерены и идентифицированы верно, тогда для определения истинных значений этих параметров достаточно было бы решить систему m уравнений с m неизвестными. Практически, ввиду несоблюдения указанных условий, полученные корни системы m уравнений не будут удовлетворять остальным $n - m$ уравнениям. А нашей задачей является нахождение таких значений параметров R_k , чтобы все уравнения были удовлетворены с наименьшей погрешностью и, тем самым, чтобы среднеквадратичное отклонение найденных численных значений энергии уровней \mathcal{E}_i от экспериментально измеренных E_i было минимальным.

Вначале мы должны задаться исходными значениями R_k^0 . Они могут служить чисто теоретически определенные величины радиальных интегралов учитываемых взаимодействий или они устанавливаются из решения указанной системы уравнений. Далее, задаем параметру некоторое приращение ΔR_k :

$$R_k = R_k^0 + \Delta R_k. \quad (9.2)$$

ра с использованием заданного числа параметров R_n и вида функции (9.1).

Описанный метод включает в себя выбор экспериментально измеренных уровней энергии и исходных значений полуэмпирических параметров, составление матрицы энергии, ее диагонализацию и нахождение собственных значений и собственных функций, определение среднеквадратичного отклонения полученных теоретических значений от экспериментально измеренных и, если это отклонение большое, установление уточненных значений полуэмпирических параметров, проведение расчетов с ними и повторение этой процедуры до тех пор, пока будет достигнута заданная точность или последующие итерации не будут улучшать результат.

В предыдущем параграфе мы говорили, что если порядок матриц больше, а значения ледиагональных матричных элементов сравнимы с разностью между соответствующими диагональными величинами, то после диагонализации таких матриц иногда очень трудно приписать однозначно определенные квантовые числа полученным уровням энергии. При этом порядок расположения найденных собственных значений оператора энергии не обязательно должен совпадать с заданным расположением диагональных матричных элементов в матрице перед диагонализацией. А в методе наименьших квадратов необходимо, чтобы определенное собственное значение оператора энергии во всех случаях сопоставлялось бы тому же самому экспериментальному значению энергии, иначе происходит резкое увеличение среднеквадратичной погрешности. Поэтому нужно постоянно контролировать правильность сопоставления указанных величин, особенно при возрастании среднеквадратичного отклонения σ .

К плохой сходимости итерационного процесса приводят и неточно экспериментально измеренные или неправильно идентифицированные уровни. Установить такие уровни и исправить идентификацию можно последовательным исключением отдельных экспериментально измеренных уровней из числа используемых в полуэмпирических расчетах и анализом получаемых значений σ .

Параметризация уровней энергии в случае конфигураций типа l^N и $l^N l'$. Учет релятивистских и корреляционных эффектов в виде поправок. В одноконфигурационном нерелятивистском приближении в качестве минимального набора полуэмпирических параметров выступают интегралы электростатической энергии и постоянная спин-орбитального взаимодействия. Для p^N и d^N оболочек тогда будем иметь два и три параметра соответственно. Однако практические расчеты показывают, что такое число параметров не позволяет получить хорошее совпадение вычисленных уровней энергии с экспериментально измеренными. Поэтому приходится искать дополнительные параметры, которые описывали бы неучтенные релятивистские и корреляционные эффекты.

Одним из способов их учета является замена матричного элемента оператора энергии электростатического взаимодействия некоторым эффективным взаимодействием, в котором наряду с обычным выражением типа (5.46) присутствуют и члены, содержащие нечетные значения k , т. е. введение некоторого эффективного гамильтониана, в матричном элементе оператора электростатической энергии которого будут содержаться интегралы $F^k(nl, nl)$ (k четное) и параметры Φ^k (k нечетное). Далее мы увидим, что включение таких членов в случае конфигураций l^N позволяет учесть большую часть релятивистских и корреляционных эффектов.

В случае p^N конфигураций эффективный гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{эфф}}$ содержит два параметра, F^2 и Φ^1 , описывающих относительное расположение уровней энергии и постоянную спин-орбитального взаимодействия (член с $k=0$ приводит только к общему смещению всех уровней, в полужемпирических расчетах устанавливаемому из экспериментальных данных, и поэтому исключается из рассмотрений). Коэффициент при Φ^1 выглядит как матричный элемент (5.42) при $k=1$ и имеет простое алгебраическое выражение, пропорциональное $L(L+1)$. Поэтому для получения эффективного гамильтониана достаточно к матричным элементам энергии электростатических и спин-орбитальных взаимодействий добавлять член $\alpha L(L+1)$, где α — дополнительный полуэмпирический параметр.

В случае d^N конфигурации в эффективном гамильтониане появляются, по сравнению с конфигурацией p^N , два дополнительных параметра — F^4 и Φ^3 . Коэффициент при последнем параметре выражается через поправки $\alpha L(L+1)$ и βQ , где Q определено согласно (3.16), а β — еще один искомый параметр.

Для f^N оболочки необходимо добавить дополнительно члены, содержащие выражения вида (4.14) и (4.15). В [91, 92] показано, что параметрами α и β учитывается наложение всех конфигураций, которые отличаются от основной l^N двумя электронами. Если поправочные конфигурации отличаются от основной возбуждением одного электрона, тогда необходимо ввести один дополнительный параметр T , коэффициент при котором будет описываться матричным элементом тензорного оператора типа $[U^k \times U' \times \langle U^{k''} \rangle^0]$, для которого, к сожалению, не удается получить простого алгебраического выражения. Эта поправка эффективна лишь при $N \geq 3$.

Таким образом, введенным параметрами α , β и T мы можем учесть значительную часть корреляционных эффектов. Однако оказывается, что при таком полуэмпирическом рассмотрении учитываются также и все релятивистские поправки второго порядка оператора Брейта, уточняющие взаимное расположение термов. К последним относятся операторы \mathcal{H}_2 , \mathcal{H}_3 и \mathcal{H}_5 , описы-

ваемые формулами (5.8), (5.9) и (5.11) соответственно. Действительно, эффект учета поправок \mathcal{H}_3'' и \mathcal{H}_5' в общем случае полностью учитывается модификацией интегралов электростатического взаимодействия, т. е. представлением их в виде (8.2) и (8.3). А из аналитических выражений для взаимодействия орбита — орбита \mathcal{H}_2 (5.68), (5.69) и (5.70) следует, что оно также охватывается указанными параметрами. Иногда вводится полуэмпирическая поправка, пропорциональная $S(S+1)$, однако, как показывают аналитические выражения для матричных элементов оператора энергии, она уже в них содержится, поэтому ее использование не дает большого эффекта.

Таким образом, описанный метод наименьших квадратов должен быть пригоден для полуэмпирического исследования весьма широкого класса ионизованных атомов, включая и многозарядные ионы.

В случае конфигураций типа $l^N(\alpha, L, S, J)LLS$, наряду с уже рассмотренным полуэмпирическим учетом энергии взаимодействия внутри оболочки приходится включать параметры, соответствующие интегралам $F^k(l, l')$ и $G^k(l, l')$, а также один дополнительный член $AL(L+1)$, где L — результирующий орбитальный момент всей конфигурации $l^N l'$. Аналогичным образом можно ввести полуэмпирические параметры и для более сложных электронных конфигураций. По мере усложнения конфигураций число необходимых параметров будет быстро возрастать. При этих параметрах значительно усложняется и выражения для коэффициентов, требуется вычисление громоздких матричных элементов, недиагональных относительно квантовых чисел конфигураций.

Обычно как при теоретическом, так и полуэмпирическом определении энергетических спектров используются не зависящие от термина радиальные интегралы, описывающие электростатические взаимодействия и поправки к ним. Более точные значения энергии уровней получаются при использовании зависящих от термина радиальных волновых функций. Поэтому делаются попытки учесть эту зависимость и в полуэмпирических расчетах. Обычно значения параметров Слэтера умножаются на зависящий от энергии коэффициент

$$k = 1 - \eta(E - E_{\min}) / (E_{\max} - E_{\min}), \quad (9.10)$$

где η — варьируемый параметр, E , E_{\min} , E_{\max} — энергии рассчитываемого, нижнего и верхнего термов соответственно. Однако эта методика успешно применяется лишь к сравнительно простым конфигурациям, не содержащим недиагональных матричных элементов оператора электростатической энергии (например, конфигурация $3d^2 4s$).

В качестве иллюстрации изложенной методики в таблице 6 приведены результаты ее применения к дважды ионизованному атому ванадия в конфигурации $3d^3$, полученные в связи с рабо-

той [94]. В таблице представлены результаты четырех вариантов расчетов (a , b , c , d), отличающихся количеством учитываемых параметров. Это позволяет выяснить роль их учета. В первой колонке даны обозначения: E^0 — часть энергии, не зависящая от терма (общий сдвиг всех уровней), $F^2(dd)$, $F^4(dd)$, $\eta(d)$, α , β , T — рассмотренные выше полуэмпирические параметры, n — число экспериментально измеренных уровней (на этот раз оно совпадает с полным числом уровней в спектре конфигурации $3d^3$), m — число свободных параметров, σ — среднеквадратичная погрешность

Т а б л и ц а 6. Численные значения различных наборов полуэмпирических параметров (в см^{-1}) для V III в конфигурации $3d^3$

	a	b	c	d
E_0	23763(0,15)	23031(0,15)	23380(0,15)	24487(0,16)
$F^2(dd)$	57324(0,79)	57917(0,80)	58744(0,81)	59856(0,81)
$F^4(dd)$	35528(0,79)	34282(0,76)	35235(0,78)	35991(0,80)
$\eta(d)$	151(0,83)	125(0,69)	124(0,68)	166(0,92)
α		58,6	51,8	27,1
β			-263	-459
T				-4,24
n	19	19	19	19
m	4	5	6	7
σ	558	239	173	28
μ	1125(2H)	503(2P)	295(2P)	48(2F)

и $\mu = \max |E_i - \mathcal{E}_i|$ — максимальное отклонение вычисленного положения уровня от измеренного с указанием соответствующего терма. Рядом со значениями основных параметров в каждой колонке приведены их отношения к хартри-фоковским интегралам (числа в скобках), из которых видно, что хартри-фоковские вычисления завывают их величины.

Из данных таблицы непосредственно видно, что последовательный учет параметров α , β и T быстро уменьшает величину среднеквадратичной погрешности σ и максимального отклонения μ . От варианта a к варианту d они уменьшаются примерно в двадцать раз. Вначале наибольшие отклонения наблюдаются для термов 2H и 2P , что объясняется вообще невозможностью разделить эти термы только при учете электростатического взаимодействия, так как соответствующие матричные элементы равны для обоих термов, и лишь спин-орбитальное взаимодействие их несколько раздвигает. Учет же релятивистских и корреляционных эффектов через включение поправок α , β и, в особенности, T позволяет поставить их на свои места.

Однако итерационный процесс и нахождение «физического» минимума выражения (9.7) имеют свои особенности, наиболее ярко проявляющиеся при возрастании числа оптимизируемых па-

раметров. Задача становится многоэкстремальной, и для установления истинного минимума требуется знание все более точных исходных значений параметров; в противном случае мы можем получить заведомо неверные значения параметров, описывающих основные физические взаимодействия.

В полуэмпирических расчетах очень важно, чтобы используемые экспериментальные значения энергии уровней были точно измерены и правильно идентифицированы. Если это не так, тогда или не удастся получить хорошего согласования вычисленных величин с экспериментально установленными, или такое согласование достигается с помощью разных дополнительных параметров, но численные значения энергии неизмеренных уровней оказываются отличающимися в несколько раз. Устранению этих трудностей в значительной степени способствует анализ структуры энергетических уровней, собственных функций, длин волн и сил осцилляторов электронных переходов в соседних полах, т. е. исследование поведения указанных величин вдоль изоэлектронных последовательностей. Как правило, все указанные величины меняются довольно плавно и поэтому появление любых немонотонностей в их поведении чаще всего указывает на имеющиеся неточности или ошибки.

При наличии надежных полуэмпирических значений энергии уровней и собственных функций можно вычислить длины волн и силы осцилляторов разрешенных и запрещенных электронных переходов в промежуточной типе связи. Эти данные затем используются для идентификации экспериментально измеренных длин волн и восстановления численных значений всех уровней энергии исследуемого атома или иона. Близость экспериментально установленного положения уровня к значению, полученному полуэмпирическими расчетами, и его связь с другими уровнями через комбинационный принцип Ритца служат основными критериями правильности отождествления экспериментально измеренных спектральных линий. Если для идентификации уровня непригоден ни один чистый тип связи, тогда необходимо использовать собственные волновые функции в промежуточной связи и полученные в полуэмпирических расчетах весовые коэффициенты, являющиеся, как правило, наиболее точными.

В ряде случаев, когда корреляционные эффекты значительны, они не могут быть учтены как поправки. В качестве примера можно указать возбужденные конфигурации $1s^2 2s^2 2p^{n-1} nl$ ($n > 3$) и $1s^2 2s 2p^n n'l$, усредненные энергии которых при определенных значениях Z в изоэлектронном ряду сближаются или даже пересекаются. В окрестностях точек пересечения одноконфигурационное приближение совсем непригодно, и метод наименьших квадратов нужно применять в сочетании с методом наложения конфигураций, т. е. строить матрицу энергии, включающую матричные элементы обеих конфигураций, в том числе и недиагональ-

ные относительно них, а затем минимизировать все параметры обеих конфигураций.

Если релятивистские эффекты велики и не могут быть учтены введением соответствующих поправок, коэффициенты при которых получаются из рассмотрения матричных элементов оператора энергии (5.1) относительно нерелятивистских волновых функций, тогда следует строить полуэмпирический метод наименьших квадратов, исходя из релятивистского гамильтониана (5.82) и релятивистских волновых функций. Однако последний разработан весьма слабо, хотя необходимость в нем в связи с бурными последованиями спектров высокоионизованных атомов в астрофизической и лабораторной высокотемпературной плазме становится все насущнее.

Описанные методы полуэмпирического расчета энергетических спектров неприменимы в тех случаях, когда известно слишком мало экспериментально установленных уровней энергии или часть их измерена или идентифицирована неточно. Тогда стандартный способ определения параметров взаимодействия методом наименьших квадратов с использованием известных значений уровней энергии не приводит к удовлетворительным результатам, так как варьируемые параметры оказываются неустойчивыми или принимают заведомо неверные значения, а сходимость итерационного процесса нарушается. В таких случаях наиболее эффективно применение метода интерполяции или экстраполяции для получения приемлемых значений полуэмпирических параметров, исходя из их известных величин для соседних атомов или ионов.

Наиболее простой способ интерполяции — определение среднего арифметического значения исследуемых величин, если последние известны для двух соседних понов слева и справа от рассматриваемого в изоэлектронной последовательности. Если же известны спектры ряда понов в изоэлектронной последовательности и необходимо продвинуться в ее изучении далее, тогда следует применить принцип экстраполяции: получить графически закон зависимости рассматриваемого параметра от заряда ядра и продолжить кривую по тому же закону в область неизвестных Z , что и дает нам величину искомого параметра. Для этой цели необходимо знать характер зависимости параметров, описывающих энергетические спектры, от заряда ядра. Эти зависимости можно установить как теоретически, так и полуэмпирически.

Зависимость матричных элементов оператора энергии от заряда ядра Z . Зависимость основных членов гамильтониана многоэлектронного атома от заряда ядра Z может быть легко установлена следующим образом. Будем рассматривать гамильтониан вида (5.2)

$$\mathcal{H} = \sum_i \left(\frac{p_i'^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) - \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (9.11)$$

Введем новую переменную $\rho_i = Zr_i$; тогда $\mathbf{p}_i = Z^{-1}\mathbf{p}'_i$ и уравнение (9.11) примет вид

$$\mathcal{H} = Z^2 \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m} - \frac{e^2}{\rho_i} \right) + Z \sum_{i>j} \frac{e^2}{\rho_{ij}} = Z^2 (\mathcal{H}_0 + Z^{-1}V), \quad (9.12)$$

а вместо уравнения на собственные значения $\mathcal{H}\psi = E\psi$ получим

$$(\mathcal{H}_0 + Z^{-1}V)\psi = (Z^{-2}E)\psi. \quad (9.13)$$

Для больших Z член $Z^{-1}V$ будет мал по сравнению с \mathcal{H}_0 и тогда можно применять теорию возмущений. Если разложить волновую функцию ψ и энергию в ряд по степеням $1/Z$,

$$\psi = \psi_0 + Z^{-1}\psi_1 + Z^{-2}\psi_2 + Z^{-3}\psi_3 + \dots, \quad (9.14)$$

$$E = Z^2(E_0 + Z^{-1}E_1 + Z^{-2}E_2 + Z^{-3}E_3 + \dots), \quad (9.15)$$

подставить эти разложения в (9.13), собрать и приравнять коэффициенты при одинаковых степенях Z , то для нулевой степени Z мы получим уравнение на собственные значения

$$\mathcal{H}_0\psi_0 = E_0\psi_0, \quad (9.16)$$

из которого следует, что волновые функции нулевого приближения — это водородные функции. Исходя из них, можно получить разложения в ряд по обратным степеням заряда ядра и других членов многоэлектронного гамильтониана. Обычно в разложении (9.15) ограничиваются тремя членами. Результаты показывают, что энергия электростатического взаимодействия может быть представлена в виде

$$E_{\text{эл}} = Z(E_0 + Z^{-1}E_1 + Z^{-2}E_2 + \dots), \quad (9.17)$$

спин-орбитального —

$$E_{\text{со}} = Z^4(E'_0 + Z^{-1}E'_1 + Z^{-2}E'_2 + \dots), \quad (9.18)$$

спин-спинового —

$$E_{\text{сс}} = Z^3(E''_0 + Z^{-1}E''_1 + Z^{-2}E''_2 + \dots). \quad (9.19)$$

Разложения такого рода очень полезны при оценке относительных вкладов отдельных членов гамильтониана в полную энергию. Особенно это важно при оценке роли корреляционных и релятивистских эффектов. Корреляционные эффекты оказываются пропорциональными первой, а ведущие члены, описывающие релятивистские эффекты, — четвертой степени заряда ядра. Отсюда следует, что при возрастании Z очень быстро доминирующими становятся релятивистские эффекты.

Эта методика оказалась весьма плодотворной. Два порядка теории возмущений по $1/Z$ позволяют найти весьма точные (как правило, более точные, чем одноконфигурационный метод Хартри — Фока) значения уровней энергии, длин волн и характерис-

тик электронных переходов. Другое преимущество — получение указанных характеристик для всего пзоэлектронного ряда. Недостатком этого метода является то обстоятельство, что практически из-за вычислительных трудностей и ухудшения скорости сходимости ряда его удается применить только к системам, содержащим до 10 электронов (конфигурация $1s^{n_1}2s^{n_2}2p^{n_3}$), кроме того, этот метод плохо описывает нейтральные и невысоко ионизованные атомы.

В этом отношении наиболее универсален и перспективен одноконфигурационный нерелятивистский метод Хартри — Фока в сочетании с учетом релятивистских эффектов в рамках оператора Брейта и корреляционных эффектов — методом наложения конфигурации или каким-нибудь другим способом (например, решение многоконфигурационных уравнений Хартри — Фока — Юписа).

Идея разложения физических величин в ряд по степеням Z может быть применена и к полуэмпирическим параметрам метода наименьших квадратов или к аппроксимации их теоретических, например, хартри-фоковских, значений. Каждый полуэмпирический или теоретический параметр $R(Z)$ может быть представлен в виде [36]

$$R_p(Z) = a(Z - s)^q, \quad (9.20)$$

где три параметра a , s , q устанавливаются методом наименьших квадратов из условия минимума выражения

$$\sum_Z [a(Z - s)^q / R(Z) - 1]^2, \quad (9.21)$$

где суммирование распространяется на все значения Z , для которых известна величина параметра $R(Z)$. Как и следовало ожидать, получаемые таким образом значения параметра q в большинстве случаев очень близки соответствующим величинам, следующим из водородного приближения: единице — для интегралов электростатического взаимодействия, двум — для средних энергий, четырем — для спин-орбитального параметра и $-k$ — для среднего значения r^k .

Более точной является аппроксимация

$$R_p(Z) = \sum_k a_k (Z - s)^k, \quad k_{\min} \leq k \leq k_{\max}, \quad (9.22)$$

где значения s берутся из (9.20), а a_k определяется методом наименьших квадратов из условия минимума выражения

$$\sum_Z \left[(1/R(Z)) \sum_k a_k (Z - s)^k - 1 \right]^2. \quad (9.23)$$

Пределы суммирования по параметру k определяются из условия, чтобы максимальная относительная ошибка аппроксимации

не превышала заданную величину и чтобы число членов в разложении (9.23) при этом было минимальным.

Исходя из описанной выше методики, в [36] представлены обширные таблицы численных значений средних энергий, интегралов электростатического взаимодействия и спин-орбитальной постоянной для основных и большого числа возбужденных конфигураций атомов от бора до вольфрама и их положительных ионов. Они получены путем аппроксимации соответствующих хартри—фоковских значений полиномами (9.20) и (9.22). Эти данные могут быть непосредственно использованы для вычисления спектральных характеристик указанных элементов или служить в качестве исходных параметров для полуэмпирических расчетов.

Полуэмпирический метод модельного потенциала. В заключении параграфа кратко обсудим использование модельных (эффективных) потенциалов — среди одной разновидности упрощенных теоретических или полуэмпирических расчетов. Сразу отметим, что эти методы имеют весьма ограниченную область применения, чаще всего — это атомы, имеющие конфигурации с одним электроном сверх заполненных оболочек. Типичный пример — щелочные элементы. Если нам необходимы только волновые функции внешнего электрона, то их можно установить путем решения одноэлектронного уравнения, описывающего движение одного электрона в некотором эффективном поле, создаваемом зарядом ядра и электронами замкнутых оболочек. Для этого нам надо иметь эффективный потенциал указанного поля. Обычно выбирается по возможности наиболее простой аналитический вид этого потенциала с конечным числом свободных параметров, удовлетворяющий условию сферической симметрии. Эти параметры находятся из экспериментальных данных или из других более точных теоретических расчетов. Метод эффективного потенциала может применяться как в случае нерелятивистских, так и релятивистских волновых функций. Один из простейших примеров потенциала такого рода —

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{a(a+1)}{r^2}, \quad (9.24)$$

содержащий только один неизвестный параметр a , определяемый, например, с помощью экспериментальных значений уровней энергии. Различные варианты полуэмпирических расчетов такого рода в основном отличаются способом использования экспериментальных данных и характером получаемых волновых функций.

Одну группу составляют методы, в которых применяется один и тот же потенциал для расчета всех электронных состояний и значения энергетического параметра в уравнениях приравниваются соответствующим экспериментальным величинам. Однако полученные таким образом волновые функции не являются собственными функциями исходного одночастичного гамильтониана,

в результате чего они не удовлетворяют одновременно истинным граничным условиям при $r=0$ и $r=\infty$. Обычно берут решение, имеющее правильную асимптотику при $r=\infty$. К этой группе относятся, например, методы, использующие в одноэлектронном уравнении кулоновский потенциал и эффективный заряд, метод квантового дефекта.

Другую группу полуэмпирических методов составляют расчеты, в которых эффективный потенциал содержит параметры, модифицируемые для каждого состояния таким образом, что используемое из экспериментальных данных значение энергии уже становится собственным значением соответствующего уравнения. Сам модифицируемый потенциал определяется с помощью волновых функций остова, которые в свою очередь установлены другими методами (численные хартри-фоковские радиальные орбитали, аналитические функции и т. д.) или находятся с помощью статистического распределения заряда остова (статистический потенциал Томаса — Ферми). Иногда вводятся дополнительные поправки, учитывающие поляризацию остова внешним электроном.

Одни полуэмпирические методы ставят своей целью подбор эффективного потенциала, позволяющего получить по возможности наиболее точные значения сил осцилляторов электронных переходов; другие, более сложные, направлены также на достижение по возможности лучшего совпадения всего вычисленного энергетического спектра с экспериментальным.

Преимущество метода эффективного потенциала — относительная простота вычислений, обусловленная сравнительно малым числом полуэмпирических параметров, аналитическим видом потенциала и волновых функций, и весьма хорошее совпадение найденных значений энергетических уровней и сил осцилляторов с экспериментальными. Однако эти методы, как правило, пригодны лишь для одновалентных и, отчасти, двухвалентных атомов и ионов. Поэтому описанный ранее полуэмпирический метод наименьших квадратов, по сравнению с ним, оказывается намного универсальнее и мощнее, в нем органически легко сочетается учет релятивистских и корреляционных эффектов.

**СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ
СВЯЗИ МОМЕНТОВ
В СЛОЖНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЯХ**

**§ 10. Различные типы векторной связи
в случае сложных электронных конфигураций.
Метод эффективных операторов**

Особенности реализации типов связи в сложных электронных конфигурациях. Сказанное в § 2 относительно типов связи для двух неэквивалентных электронов можно непосредственно обобщить и на случай двух оболочек эквивалентных электронов. Для них тоже характерны четыре основных типа связи, описываемые способами сложения моментов (2.18)—(2.21), только вместо одноэлектронных моментов l_1, l_2, s_1 и s_2 мы будем иметь результирующие моменты отдельных оболочек L_1, L_2, S_1 и S_2 (при условии, что внутри оболочек действительна LS -связь). Тогда вместо (2.18)—(2.21) получим

$$L_1 + L_2 = L, \quad S_1 + S_2 = S, \quad L + S = J \quad (LS\text{-связь}), \quad (10.1)$$

$$L_1 + L_2 = L, \quad L + S_1 = K, \quad K + S_2 = J \quad (LK\text{-связь}), \quad (10.2)$$

$$L_1 + S_1 = J_1, \quad J_1 + L_2 = K, \quad K + S_2 = J \quad (JK\text{-связь}), \quad (10.3)$$

$$L_1 + S_1 = J_1, \quad L_2 + S_2 = J_2, \quad J_1 + J_2 = J \quad (JJ\text{-связь}). \quad (10.4)$$

Реализация каждого типа связи зависит от соотношения несферических частей ($k > 0$) электростатического взаимодействия между оболочками и спин-орбитального взаимодействия внутри каждой оболочки. Как уже говорилось в § 3, внутри оболочки эквивалентных электронов возможны лишь однородные типы связи LS и jj . LS -связь действительна, когда энергетический спектр хорошо описывается с помощью нерелятивистских волновых функций, а jj -связь — релятивистских. Напомним, что возможна внутри оболочки и так называемая LL -связь, кратко обсужденная в § 3. Однако при ее использовании приходится отказаться от понятия полного спинового момента количества движения.

Теоретические расчеты, а также анализ экспериментально измеренных энергетических спектров атомов и ионов показывают, что каждый тип связи имеет определенную ограниченную область применимости. При этом, как правило, в большинстве случаев любой из них реализуется лишь приближенно, поэтому фактически почти всегда расчеты необходимо вести в промежуточной связи, исходя из такого чистого типа связи, который, как ожидается, должен быть наиболее близким к действительности. Затем квантовые числа этого типа связи используются для однозначной классификации уровней, как это описано в § 8.

Для нейтральных, а также невысоко ионизованных и невысоко возбужденных атомов (в особенности легких) обычно имеет место LS -связь. Другой предельный случай — тяжелые нейтральные атомы, многозарядные ионы, высоко возбужденные состояния, характеризующиеся наличием JJ -связи между оболочками эквивалентных электронов. Для очень высоко ионизованных атомов, как мы увидим при рассмотрении их спектров в § 24, даже внутри оболочки эквивалентных электронов реализуется jj -связь, т. е. нерелятивистская оболочка эквивалентных электронов nl^N распадается на две подоболочки $nlj_1^{N_1}j_2^{N_2}$, где $j_1 = l - s$, $j_2 = l + s$. (Заметим, что этот тип связи внутри оболочки и между двумя неэквивалентными электронами мы будем обозначать символом jj , а между двумя оболочками или подоболочками — JJ .) В первом случае доминирует несферическая часть электростатического взаимодействия над спин-орбитальным, во втором — наоборот. А между этими предельными случаями лежит обширная область атомов, ионов и их состояний, для которых действительны LK - или JK -связи с большими или меньшими отклонениями от чистого типа связи.

Переход от LS - к JJ -типу связи наглядно можно проиллюстрировать рассмотрением зависимости соответствующих взаимодействий от Z . Электростатическое взаимодействие электронов, движущихся в поле ядерного заряда Ze , приближенно пропорционально Z , а спин-орбитальное — Z^4 . Поэтому в псевдоэлектронном ряду при возрастании Z оно увеличивается значительно быстрее и вскоре начинает доминировать.

В некотором смысле аналогичная картина возникает при возрастании степени возбуждения внешнего электрона: этот электрон все более удаляется от ядра и электронов остова, в результате чего электростатическое взаимодействие этого электрона с остальными уменьшается и становится слабее спин-орбитального, что и обуславливает изменение типа связи от LS к JJ .

Относительная роль электростатических и спин-орбитальных взаимодействий может быть различной и для разных групп уровней одного и того же атома или иона. Поэтому даже для классификации энергетического спектра одной определенной конфигу-

рации возникает необходимость в использовании квантовых чисел нескольких различных типов связи.

Другая особенность классификации спектров многоэлектронных атомов или ионов — наличие квантовых чисел (v, u_1, u_2 в оболочке L^N , промежуточные моменты $L_i S_i$ или J_i в конфигурациях, состоящих из нескольких L^N оболочек или j -подоболочек), относительно которых недиагональны матричные элементы оператора электростатической энергии.

В таких случаях обязательно использование промежуточной связи; однако заранее известно, что собственная функция промежуточной связи будет содержать несколько весовых коэффициентов одного порядка и поэтому приписывание уровню одного набора квантовых чисел чистого типа связи является весьма условным. Аналогичная картина наблюдается и при наличии нескольких близких уровней с тем же J .

Однако в ряде случаев монотонный характер перехода от одного типа связи к другому может нарушаться. Одна из наиболее распространенных причин этого — коллапс возбужденного электрона в атоме или ионе [95], т. е. резкое уменьшение среднего расстояния возбужденного электрона от ядра. Это явление можно наглядно объяснить, исходя из рассмотрения характера эффективного потенциала, в котором движется возбужденный электрон. Этот потенциал иногда имеет вид двух потенциальных ям, отделенных положительным потенциальным барьером. Волновая функция внешнего электрона может быть локализована во внешней или во внутренней потенциальной яме. При увеличении заряда ядра максимум волновой функции электрона смещается из внешней потенциальной ямы во внутреннюю — электрон коллапсирует. При этом на физические характеристики атома влияет не только коллапс внешнего электрона, но и само существование положительного потенциального барьера.

Наиболее ярко явление коллапса проявляется для конфигураций типа $nl^{l+1}n(l+1)$ (например, nd^5nf, np^5nd и $nsnp$). Влияние коллапса на различные атомные величины наиболее резко проявляется в нейтральных атомах в случае электронов с большим значением l . При переходе от nf к nd оно становится менее выраженным.

Коллапс возбужденного электрона в атоме зависит не только от вида атома или иона и его электронной конфигурации, но и от многоэлектронных квантовых чисел, характеризующих энергетическое состояние системы, иными словами — от терма, вследствие чего волновые функции разных термов одной и той же конфигурации могут существенно различаться. Эти различия могут проявиться в необходимости использовать разные типы связи для классификации спектра одной рассматриваемой конфигурации.

К немонотонностям в изменении типа связи в изоэлектронных последовательностях может приводить также случайное сбли-

жене спектров некоторых возбужденных конфигураций (даже пересечение их уровней) и обусловленная этим необходимостью учитывать наложение конфигураций.

Еще одна особенность классификации энергетических спектров многоэлектронных систем, имеющих несколько незаполненных оболочек, — неоднозначность порядка связывания моментов отдельных оболочек уже при заданных типах связи моментов внутри оболочек и между ними. Поясним это на примере. Возьмем конфигурацию, имеющую четыре незаполненные подоболочки $j_1^{N_1} \alpha_1 J_1 j_2^{N_2} \alpha_2 J_2 j_3^{N_3} \alpha_3 J_3 j_4^{N_4} \alpha_4 J_4 J$. Возникает вопрос, каким образом моменты отдельных подоболочек складываются в результирующий момент J ? Это можно сделать последовательным сложением отдельных моментов — $J_i + J_j = J_{ij}$; $J_{ij} + J_k = J_{ijk}$, $J_{ijk} + J_l = J$, можно попарным — $J_i + J_j = J_{ij}$, $J_k + J_l = J_{kl}$, $J_{ij} + J_{kl} = J$. Возможны и другие схемы сложения моментов, однако наиболее важными в практическом отношении являются указанные две — последовательная и попарная (параллельная). Возникающие при этом промежуточные моменты присоединяются к набору квантовых чисел, описывающему энергетический спектр рассматриваемой конфигурации. Подробнее эти вопросы изложены в следующем параграфе.

Аналогичная ситуация имеет место и в случае нескольких оболочек эквивалентных электронов, внутри которых действительно LS -связь, лишь усложняющаяся ввиду в два раза большего числа складываемых моментов — орбитальных L_i и спиновых S_i .

Порядок связывания оболочек опять-таки определяется энергетическими соображениями, степенью взаимодействия соответствующих моментов. Первыми связываются наиболее сильно взаимодействующие моменты, затем следующая пара (одним из моментов в этой паре может быть суммарный момент уже связанных моментов) и т. д. Для нейтральных и невысоко ионизованных атомов наиболее вероятен последовательный порядок связывания моментов оболочек. Для многозарядных ионов, ввиду энергетического сближения оболочек с тем же самым значением основного квантового числа n , весьма возможно сочетание попарной схемы сложения моментов оболочек, имеющих одинаковые n , с последовательным привязыванием моментов оболочек, характеризующихся различными n . В релятивистском случае наиболее вероятно сочетание попарного связывания моментов подоболочек, возникающих из одной нерелятивистской оболочки $n l^N$, с последовательным присоединением моментов подоболочек или их сумм, имеющих другие значения n .

В заключение этого пункта заметим, что вопрос выбора типа связи и порядка схемы связывания не является принципиальным, так как в случае сложных электронных конфигураций, состоящих из нескольких незаполненных оболочек, ни один набор квантовых чисел не является точным. Особенно это касается проме-

жучочных моментов, получаемых в результате сложения исходных. Эти моменты, ввиду наличия взаимодействия между ними, не коммутируют с гамильтонианом системы, поэтому в соответствующих матрицах энергии будут присутствовать недиагональные относительно них матричные элементы. По этим причинам в случае сложных электронных конфигураций использование промежуточной связи (диагонализация матрицы энергии) становится обязательным. Собственные значения оператора энергии одинаковы тогда для любого исходного типа и порядка связывания моментов. Выбор же из них наиболее близкого к действительности способствует лишь более уверенной и однозначной классификации сложных спектров.

Метод эффективных операторов. Ввиду необходимости использования различных типов и схем связи моментов и выбора оптимального варианта, требуется наличие удобных методов преобразования волновых функций и матричных элементов от одного типа связи к другому. Для этой цели может служить метод эффективных (эквивалентных) операторов.

Обычно этот подход применяется для унификации метода определения явного вида матричных элементов (как диагональных относительно квантовых чисел конфигураций, так и недиагональных) оператора энергии в случае сложных электронных конфигураций [96]. Его применение для этой цели проиллюстрируем на примере двухэлектронной конфигурации в jj -связи. Вводится такой эффективный оператор $\mathfrak{h}_{12}^{(0)}$, чтобы его двухэлектронный матричный элемент относительно неантисимметричных волновых функций, характеризуемых только квантовыми числами типа j_i и J , был равен соответствующему матричному элементу известного оператора (например, энергии) $\sum_h h_{12}^{(h h_0)}$ относительно полных антисимметричных волновых функций, т. е.

$$\begin{aligned} \langle j_1 j_2 J | \mathfrak{h}_{12}^{(0)} | j_3 j_4 J \rangle = \\ = \left\langle n_1 n_2 l_1 j_1 l_2 j_2 J \left| \sum_h h_{12}^{(h h_0)} \right| n_3 n_4 l_3 j_3 l_4 j_4 J \right\rangle. \quad (10.5) \end{aligned}$$

Задача сводится к нахождению выражения для этого оператора. Соответствующие методы изложены, например, в [96]. Метод применим к одноэлектронным и к двухэлектронным операторам, как для JJ -, так и LS -типов связи. Мы же опишем использование этого метода для преобразования сложных матричных элементов операторов физических величин от JJ - к LS -типу связи, т. е. фактически для перехода от релятивистского гамильтониана атома, который обуславливает наличие jj -связи и релятивистских волновых функций, к нерелятивистскому гамильтониану, учитывающему релятивистские эффекты в виде поправок, и нерелятивистским волновым функциям в LS -связи.

Как уже было отмечено, LS -связь наиболее близка к действительности для обширной области атомов и ионов. К тому же исторически она была первым широко применяемым для классификации спектров типом связи, и в настоящее время является традиционной и привычной, особенно для экспериментаторов. Поэтому необходимо иметь возможность использовать ее даже для тех областей атомов и ионов, для которых важны и должны учитываться релятивистские эффекты. Этой цели может служить упомянутый выше метод эффективных операторов.

В указанном методе любому релятивистскому оператору \mathcal{H} сопоставляется такой эффективный оператор \mathcal{H}_e , чтобы матричный элемент первого оператора относительно релятивистских волновых функций $|\Psi\rangle$ определенного состояния, характеризуемого произвольной электронной конфигурацией, равнялся матричному элементу эффективного оператора относительно нерелятивистского предела этой функции $|\psi\rangle$, т. е. чтобы имела место формула (см. [97] и цитируемые там работы по этому вопросу)

$$\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \langle \psi | \mathcal{H}_e | \psi \rangle. \quad (10.6)$$

Введем несколько более общие, чем определенные равенствами (4.1), (4.2) и (4.4), единичные тензоры

$$. \quad (l_1 s \parallel w^{h_1 h_2} \parallel l_2 s) = \{l_1 k_1 l_2\} \{s k_2 s\}, \quad (10.7)$$

где пределы изменения рангов тензора в орбитальном и спиновом пространствах k_1 и k_2 определяются условиями треугольника $\{l_1 k_1 l_2\}$ и $\{s k_2 s\}$:

$$|l_1 - l_2| \leq k_1 \leq l_1 + l_2, \quad 0 \leq k_2 \leq 2s = 1. \quad (10.8)$$

Из оператора $w^{h_1 h_2}$ можно образовать тензор также и в j -пространстве, если связать ранги k_1 и k_2 в суммарный ранг K :

$$w^{h_1 h_2 K} = \sum_{q_1 q_2} w_{q_1 q_2}^{h_1 h_2} \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & K \\ q_1 & q_2 & Q \end{bmatrix}. \quad (10.9)$$

Субматричный элемент этого оператора имеет вид

$$(l_1 s j_1 \parallel w^{h_1 h_2 K} \parallel l_2 s j_2) = V \overline{|j_1, j_2, K|} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k_1 \\ s & s & k_2 \\ j_1 & j_2 & K \end{Bmatrix}. \quad (10.10)$$

Интересно отметить, что, как мы увидим в § 11, стоящий в правой стороне формулы (10.10) $9j$ -коэффициент пропорционален матрице преобразования, описывающей переход от LS - к jj -связи в случае четырех моментов l_1, l_2, s_1, s_2 . Тензоры (10.9) составляют полный набор, поэтому любой оператор, действующий в тех же пространствах, может быть представлен в виде их линейной комбинации. Соответствующие равенства для любых одноэлек-

тронных и двухэлектронных операторов (они могут быть и иско-
мые эффективные операторы) выглядят следующим образом:

$$A_1 = \sum_{k_1 k_2 K} a(k_1 k_2 K) w_1^{k_1 k_2 K}, \quad (10.11)$$

$$A_{12} = \sum_{k_1 k_2 K_1, k_1' k_2' K_2, K} a(k_1 k_2 K_1, k_1' k_2' K_2, K) \left[w_1^{k_1 k_2 K_1} \times w_2^{k_1' k_2' K_2} \right]^K. \quad (10.12)$$

Здесь индексы 1 или 2 у единичного тензора указывают коорди-
наты электрона, на которые действует этот оператор. Если в ка-
честве A_1 и A_{12} будет выступать оператор энергии, а он, как из-
вестно, является скаляром относительно результирующего момен-
та количества движения, то формулы (10.11) и (10.12) упроща-
ются:

$$\mathcal{H}_1 = \sum_k a(kk) w_1^{k k 0}, \quad (10.13)$$

$$\mathcal{H}_{12} = \sum_{k_1 k_2, k_1' k_2', K} a(k_1 k_2, k_1' k_2', K) \left(w_1^{k_1 k_2 K} \cdot w_2^{k_1' k_2' K} \right). \quad (10.14)$$

Заметим, что из тензорных свойств операторов $w^{k_1 k_2 K}$ следуют
определенные ограничения на возможные значения их рангов:
четность K , $k_1 + k_2$ и $k_1' + k_2'$ должна быть одинаковой. Тогда ис-
ходное равенство (10.6) в случае (10.13) и (10.14) примет вид

$$\langle n_1 l_1 j_1 | \mathcal{H}_1 | n_2 l_2 j_1 \rangle = \left(n_1 l_1 j_1 \left| \sum_k a(kk; \mathcal{H}_1) w^{k k 0} \right| n_2 l_2 j_1 \right), \quad (10.15)$$

$$\begin{aligned} \langle n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 | \mathcal{H}_{12} | n_3 l_3 j_3 n_4 l_4 j_4 \rangle = \\ = \left(n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 \left| \sum_{k_1 k_2, k_1' k_2', K} a(k_1 k_2, k_1' k_2', K; \mathcal{H}_{12}) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left(w_1^{k_1 k_2 K} \cdot w_2^{k_1' k_2' K} \right) \right| n_3 l_3 j_3 n_4 l_4 j_4 \right). \quad (10.16) \end{aligned}$$

Оператор $w^{k_1 k_2 K}$ действует лишь на угловые и спинные пе-
ременные, поэтому вся зависимость матричных элементов (10.15)
и (10.16) от радиальных переменных должна содержаться в ис-
комых коэффициентах a , что и указывается введением символа
оператора в число основных параметров, от которых они
зависят.

Для нахождения явного вида коэффициентов a необходимо
раскрыть скалярное произведение в (10.16), подставить в (10.15)
и (10.16) определение субматричного элемента тензора $w^{k_1 k_2 K}$
(10.10) и использовать соотношения ортогональности для $6j$ - и

$9j$ -коэффициентов. В результате получаем:

$$a(kk; \mathcal{H}_1) = \sum_{j_1} (-1)^{l_2+k_1+s+j_1} [k_1, j_1] \times \\ \times \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k_1 \\ s & s & j_1 \end{Bmatrix} \langle n_1 l_1 j_1 | \mathcal{H}_1 | n_2 l_2 j_1 \rangle, \quad (10.17)$$

$$a(k_1 k_2, k'_1 k'_2, K; \mathcal{H}_{12}) = [k_1, k_2, k'_1, k'_2] \times \\ \times \sum_{j_1 j_2 j_3 j_4 J} (-1)^{j_3+j_4+J} \sqrt{[j_1, j_2, j_3, j_4, J]} \times \\ \times \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J \\ j_4 & j_3 & K \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_3 & k_1 \\ s & s & k_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_4 & l_2 & k'_1 \\ s & s & k'_2 \end{Bmatrix} \times \\ \times \langle n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 J | \mathcal{H}_{12} | n_3 l_3 j_3 n_4 l_4 j_4 J \rangle. \quad (10.18)$$

Выражения для одно- и двухэлектронных матричных элементов, содержащихся в (10.17) и (10.18), в случае релятивистского оператора энергии (5.82) могут быть установлены из приведенных в §§ 5 и 6 формул. Коэффициент (10.18) еще более упрощается, если в него подставить явный вид двухэлектронного матричного элемента и просуммировать полученное выражение по J . В таком случае он оказывается равным

$$a(k_1 k_2, k'_1 k'_2, K; \mathcal{H}_{12}) = [k_1, k_2, k'_1, k'_2] / [K] \times \\ \times \sum_{j_1 j_2 j_3 j_4} (-1)^{j_3+j_4} \sqrt{[j_1, j_2, j_3, j_4]} \langle \mathcal{H}_{12} \rangle_{\bar{K}} \times \\ \times \begin{Bmatrix} l_1 & l_3 & k_1 \\ s & s & k_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_4 & l_2 & k'_1 \\ j_4 & j_2 & K \end{Bmatrix}, \quad (10.19)$$

где множитель $\langle \mathcal{H}_{12} \rangle_{\bar{K}}$ может быть найден из двухэлектронного матричного элемента рассматриваемого релятивистского оператора, если в имеющейся в нем сумме по k оставить лишь член с $k = K$

и опустить в нем множитель $(-1)^J \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J \\ j_4 & j_3 & k \end{Bmatrix}$. Проиллюстрируем

это на примере оператора энергии электростатического взаимодействия $\mathcal{H}^k = \mathcal{H}^e$ в (5.83). Выражение для его релятивистского двухэлектронного субматричного элемента относительно неантисимметричных волновых функций имеет вид

$$\langle n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 J | \mathcal{H}^e | n_3 l_3 j_3 n_4 l_4 j_4 J \rangle = \sqrt{[J]} \sum_h (-1)^{(l_1+l_2-l_3-l_4)/2} \times \\ \times [1 + P(\lambda_i, \lambda'_i)] f_h(j_1 j_2, j_3 j_4; J) \times \\ \times [R_h(\lambda_1 \lambda_2, \lambda_3 \lambda_4) + R_h(\lambda_1 \lambda'_2, \lambda_3 \lambda'_4)], \quad (10.20)$$

где

$$f_k(j_1 j_2, j_3 j_4; J) = (-1)^{j_1 + j_4 + J} \sqrt{[j_1, j_2]} \times \\ \times \begin{bmatrix} k & j_1 & j_3 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k & j_2 & j_4 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J \\ j_4 & j_3 & k \end{Bmatrix}, \quad (10.21)$$

а определения оператора $P(\lambda_i, \lambda'_i)$ и радиальных интегралов приведены в конце § 5. Применяя указанную выше процедуру, мы приходим к следующему выражению для множителя $\langle \mathcal{H}_{12} \rangle_{\bar{K}}$ в случае электростатического взаимодействия:

$$\langle \mathcal{H}_{12}^e \rangle_{\bar{K}} = (-1)^{(l_1 + l_2 - l_3 - l_4)/2 + j_1 + j_3} \sqrt{[j_1, j_2, j_3, j_4]} / [K] \times \\ \times \begin{bmatrix} j_1 & j_3 & K \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_2 & j_4 & K \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{bmatrix} [1 + P(\lambda_i, \lambda'_i)] \times \\ \times [R_K(\lambda_1 \lambda_2, \lambda_3 \lambda_4) + R_K(\lambda_1 \lambda'_2, \lambda_3 \lambda'_4)]. \quad (10.22)$$

Совершенно аналогично могут быть установлены и соответствующие формулы для остальных двухчастичных релятивистских операторов энергии — операторов магнитных и запаздывающих взаимодействий.

Таким образом, из приведенных выражений мы видим, что использование метода эффективных операторов позволяет производить исследование спектральных характеристик многоэлектронных атомов и ионов, используя релятивистские радиальные волновые функции, одно- и двухэлектронные (в зависимости от характера оператора) релятивистские матричные элементы рассматриваемых операторов и затем переходя к обычной LS -связи. Нахождение выражений для матричных элементов эффективных операторов в случае сложных электронных конфигураций производится обычным образом, изложенным в §§ 3, 5 и 6, и не представляет никаких затруднений. При этом релятивистские эффекты, включаемые в уравнения для установления радиальных волновых функций, учитываются полностью, а другие (магнитные и запаздывающие) — лишь для одно- и двухэлектронных конфигураций, затем совершается переход к LS -представлению и обобщение полученных выражений на все электроны изучаемой системы.

Преимуществом этого подхода является сочетание использования релятивистских радиальных волновых функций, позволяющих учесть некоторые взаимодействия во всех порядках теории возмущений, и мощных, хорошо развитых методов момента количества движения и неприводимых тензорных операторов в LS -связи. При таком рассмотрении сохраняется так называемый косвенный релятивистский эффект для внешних электронов — ослабление связывания электронов с относительно большими значе-

ниями орбитального момента количества движения (по сравнению с результатами нерелятивистского рассмотрения) из-за более эффективного экранирования заряда ядра электронами с соответственно меньшими моментами, связь которых с ядром при релятивистском рассмотрении получается более сильной. Именно это явление и обуславливает важность учета релятивистских эффектов не только при изучении атомов и ионов, но также и некоторых свойств молекул и твердых тел. Недостатком этого метода является необходимость пренебрежения точным связыванием моментов малых компонент релятивистской волновой функции (5.89), что должно привести к его корректности с точностью до членов порядка $(\alpha Z)^2 \sim v^2/c^2$.

Фактически метод эффективных операторов применительно к релятивистскому гамильтониану (5.82) в смысле операторов является эквивалентным использованию гамильтониана (5.1), учитывающего релятивистские эффекты в виде поправок до членов порядка v^2/c^2 включительно. Различия заключаются в использовании разных радиальных волновых функций. Практическое преимущество первого метода перед вторым — однотипность и сравнительно малое число радиальных интегралов и коэффициентов при них.

Метод эффективных операторов очень удобен для установления соответствия между матричными элементами отдельных слагаемых гамильтонианов — релятивистского (5.82) и нерелятивистского (5.1), учитывающего релятивистские эффекты в виде поправок. Приближенно выражая большую компоненту релятивистской волновой функции через меньшую, проведя перенормировку волновых функций, после довольно длительной процедуры вычисления и упрощения соответствующих матричных элементов можно показать, что одночастичные члены $\mathcal{H}_i^1 + \mathcal{H}_i^2 + \mathcal{H}_i^3$ релятивистского гамильтониана (5.82) при переходе к нерелятивистским волновым функциям превращаются в операторы (5.4), (5.5), (5.7), а оператор \mathcal{H}_3' — в (5.9) и в одноэлектронный оператор энергии спин-орбитального взаимодействия в центральном поле. Двухэлектронный оператор \mathcal{H}^4 в пределе нерелятивистских функций соответствует оператору энергии электростатического взаимодействия (5.6), поправке \mathcal{H}_3'' в (5.9) и одноэлектронной части взаимодействия спин — чужая орбита в (5.10), т. е. спин-орбитальному взаимодействию рассматриваемого электрона в электростатическом поле других электронов. И, наконец, члены \mathcal{H}^5 и \mathcal{H}^6 соответствуют оставшимся слагаемым гамильтониана (5.1) — двухэлектронным операторам энергии взаимодействия полного оператора спин — орбита (5.10) и спин — спин (\mathcal{H}_5'' в (5.11)), а также остальным релятивистским поправкам ((5.8) и \mathcal{H}_5' в (5.11)) к электростатическому взаимодействию.

§ 11. Взаимосвязь между весами волновых функций двух различных типов связи. Матрицы преобразования

Преобразования наборов весов волновых функций в промежуточной связи. В § 8 мы подробно обсуждали необходимость использования промежуточной связи в атомной спектроскопии, исходя из наиболее близкого к действительному чистого типа связи. Практически это можно осуществить двумя путями, а именно — или с использованием выражений для матричных элементов рассматриваемых операторов в различных чистых типах связи и диагонализации матрицы энергии, или исходя из соответствующих матричных элементов в одном определенном типе связи с последующим применением матриц преобразования, трансформирующих волновые функции от одного типа связи (им может служить и промежуточная связь) к другому. Эти матрицы преобразования должны охватывать также и случаи сложных электронных конфигураций, состоящих из нескольких незаполненных оболочек.

Обычно чаще используется первый вариант. Это обусловлено развитым математическим аппаратом, наличием выражений как для матричных элементов оператора энергии, так и электронных переходов в различных типах связи. Однако более универсальным и легким, при наличии соответствующих матриц преобразования, является второй метод. Поэтому в данной главе мы лишь вкратце рассмотрим получение матричных элементов оператора энергии в других, отличных от LS , типах связи, а более подробно изложим методику преобразования волновых функций одного типа связи к другому в случае сложных электронных конфигураций, а также приведем ряд таблиц, облегчающих практическое использование этой методики, и несколько примеров иллюстрирующих ее эффективность.

Пусть имеются два полных ортонормированных набора волновых функций $|\psi_i\rangle$ и $|\phi_j\rangle$, соответствующих одному и тому же энергетическому спектру определенной многоэлектронной системы, но классифицированному с помощью квантовых чисел двух различных типов связи. Если эти функции нерелятивистские, то и в различных типах связи они будут иметь одну и ту же электронную конфигурацию; если же одним набором служат релятивистские функции, то тогда рассматриваемое преобразование будет связывать различные виды электронных конфигураций; в последнем случае это связывание носит приближенный характер. Напомним, что в релятивистском приближении оболочка эквивалентных электронов расщепляется на две подоболочки, число электронов в каждой из которых изменяется и зависит от величины результирующего момента количества движения обеих подоболочек.

От одного полного ортонормированного базиса волновых функций $|\phi_j\rangle$, описывающих рассматриваемую систему, мы можем пе-

рейти к другому $|\psi_i\rangle$ с помощью унитарного преобразования (более того, соответствующие матрицы преобразования могут быть выбраны реальными, тогда сама трансформация будет ортогональной):

$$|\psi_i\rangle = \sum_j |\varphi_j\rangle (\varphi_j | \psi_i), \quad (11.1)$$

$$|\varphi_j\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle (\psi_i | \varphi_j). \quad (11.2)$$

Здесь матрицы, осуществляющие это преобразование, связаны между собой следующим образом:

$$(\psi_i | \varphi_j) = (\varphi_j | \psi_i)^\dagger. \quad (11.3)$$

Напомним, что матрица преобразования D^\dagger представляет собой величину, эрмитово сопряженную с матрицей D и получаемую из D ее транспонированием (\bar{D}) и комплексным сопряжением (\bar{D}^*). Унитарность матрицы подразумевает, что

$$D^\dagger D = 1, \quad (11.4)$$

$$D^\dagger = D^{-1}, \quad (11.4a)$$

где D^{-1} — матрица, обратная D . В случае ортогональных матриц соотношения (11.4) и (11.4a) превращаются в

$$\bar{D}D = D\bar{D} = 1, \quad (11.5)$$

$$\bar{D} = D^{-1}. \quad (11.6)$$

Формулы, аналогичные (11.1) и (11.2), могут быть записаны также в случае волновых функций в промежуточном типе связи:

$$|\psi_i\rangle_{\text{пс}} = \sum_j a_{ij} |\psi_j\rangle, \quad (11.7)$$

$$|\varphi_j\rangle_{\text{пс}} = \sum_k c_{jk} |\varphi_k\rangle. \quad (11.8)$$

Здесь a_{ij} и c_{jk} — веса волновых функций некоторых двух чистых типов связи. Если волновые функции (11.7) и (11.8) имеют одни и те же собственные значения, — а это так, если мы рассчитываем в различных типах связи матричные элементы одного и того же гамильтониана, например, (5.1), — то между ними можно установить взаимно однозначное соответствие, т. е. с точностью до фазового множителя (выбираемого в данном случае равным единице) записать

$$|\varphi_i\rangle_{\text{пс}} = |\psi_i\rangle_{\text{пс}}. \quad (11.9)$$

Тогда, подставляя в (11.9) формулы (11.7) и (11.8) и принимая во внимание условия ортонормированности волновых функций, мы получаем следующие соотношения между весами волновых

функций двух чистых типов связи:

$$c_{jh} = \sum_r a_{jr} (\varphi_h | \psi_r), \quad (11.10)$$

$$a_{ij} = \sum_h c_{ih} (\psi_j | \varphi_h). \quad (11.11)$$

Выше мы везде использовали для обозначения волновой функции простые скобки, что соответствует нерелятивистскому случаю. Приведенные равенства можно применять также и для преобразования весов релятивистских волновых функций в jj -связи к весам других типов связи, однако в этом случае равенство типа (11.9) является приближенным ввиду изменения характера волновых функций и гамильтониана, и в результате такой трансформации теряется часть релятивистских эффектов.

Таким образом, зная веса волновых функций в одном определенном представлении (типе связи), мы можем найти соответствующие веса в любой другой схеме связывания моментов на основании формул вида (11.10) и (11.11), не прибегая для этой цели к диагонализации матрицы энергии, и затем использовать полученные волновые функции для проведения расчетов интересных нас величин (например, сил осцилляторов, вероятностей переходов и т. д.). С другой стороны, эти равенства могут служить для проверки правильности идентификации энергетических уровней рассматриваемой конфигурации. При неверной идентификации уровней хотя бы в одном типе связи равенства вида (11.10) или (11.11) не будут иметь места.

В случае преобразования от jj к другим типам связи мы получаем третий подход к учету релятивистских поправок в обычном перерелятивистском представлении — наряду с рассмотренным ранее приближением Паули (гамильтониан (5.1)) и методом эффективных операторов. Однако при практическом применении указанной методики необходимо иметь явные выражения для матриц преобразования вида $(\varphi_h | \psi_r)$, поэтому далее мы и переходим к изложению методов их нахождения.

Элементы теории матриц преобразования. Простейший уже рассмотренный нами пример использования матриц преобразования — переход от набора волновых функций в представлении несвязанных моментов ($m_l m_s$ -представление) к базису связанных моментов (jm -представлению) и наоборот (формулы (2.12) и (2.13)). Соответствующими матрицами преобразования нам служили коэффициенты Клебша — Гордана. Однако наиболее широко теория матриц преобразования применяется для трансформации волновых функций и матричных элементов операторов от одного типа связи и порядка связывания моментов (последний рассматривался в предыдущем параграфе) к другому, а также для вычисления последних.

Теория матриц преобразования весьма подробно изложена в [9]. В [11] разработаны эффективные и универсальные графиче-

ские методы действий с коэффициентами Клебша — Гордана и матрицами преобразования, использование которых позволяет легко находить выражения для самых сложных матричных элементов операторов, сопоставляемых с физическими величинами, в различных типах связи и производить необходимые преобразования между ними. Здесь же мы приведем лишь самые необходимые сведения о матрицах преобразования и правилах их вычисления.

Сложение двух моментов количества движения (формула типа (2.12)) непосредственно обобщается на случай произвольного числа моментов. При переходе от двух к большему числу складываемых моментов уже недостаточно результирующего момента и его проекции для полной характеристики волновой функции связанных моментов. С этой целью к ним необходимо присоединить промежуточные моменты. Кроме того, эти функции зависят от способа сложения моментов. Связь между функциями, принадлежащими к различным способам сложения моментов, осуществляется посредством матриц преобразования.

В качестве примера рассмотрим сложение трех операторов момента количества движения \mathbf{j}_1 , \mathbf{j}_2 и \mathbf{j}_3 . Волновая функция несвязанных моментов

$$\psi(j_1 j_2 j_3 m_1 m_2 m_3) = \psi(j_1 m_1) \psi(j_2 m_2) \psi(j_3 m_3) \quad (11.12)$$

будет собственной функцией такого набора коммутирующих операторов:

$$\mathbf{j}_1, \mathbf{j}_2, \mathbf{j}_3, j_{1z}, j_{2z}, j_{3z}. \quad (11.13)$$

Волновая функция связанных моментов

$$\begin{aligned} \psi(j_1 j_2 j_3 J_{ik} J M) = \\ = \sum_{m_1 m_2 m_3} \psi(j_1 m_1) \psi(j_2 m_2) \psi(j_3 m_3) \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 & J \\ m_1 & m_2 & m_3 & M \end{bmatrix}_{J_{ik}} \end{aligned} \quad (11.14)$$

будет собственной функцией следующих операторов:

$$\mathbf{j}_1^2, \mathbf{j}_2^2, \mathbf{j}_3^2, \mathbf{J}_{ik}^2, \mathbf{J}^2, J_z, \quad (11.15)$$

где $\mathbf{J}_{ik} = \mathbf{j}_i + \mathbf{j}_k$ — сумма любых двух из складываемых моментов. Последний сомножитель в (11.14) называется обобщенным коэффициентом Клебша — Гордана; он может быть выражен через сумму обычных коэффициентов Клебша — Гордана [9, 41]. Обобщение формул (11.12) — (11.15) на случай произвольного числа складываемых моментов не представляет затруднений, при этом лишь возникает большее число ($n - 2$, если складывается n моментов) промежуточных моментов, увеличивается также и число различных путей их сложения.

Индексы (i и k) при промежуточных моментах указывают, суммой каких складываемых моментов является рассматриваемый промежуточный. Совокупность значков при всех промежуточных

и результирующем (в последнем случае они часто опускаются) моментах определяет способ связывания моментов. В способе связи удобно различать схему связи, часто определяемую расположением скобок или запятых в обозначении волновой функции, и порядок связи, описываемый расположением значков складываемых моментов. Так, одну и ту же волновую функцию четырех моментов j_1, j_2, j_3, j_4 складываемых следующим образом:

$$j_1 + j_3 = J_{13}, \quad j_2 + j_4 = J_{24}, \quad J_{13} + J_{24} = J_{1234} \quad (\text{или просто } J), \quad (11.16)$$

можно записать так:

$$\psi(j_1 j_2 j_3 j_4 J_{13} J_{24} J_{1324} M_{1324}), \quad (11.17)$$

$$\psi(((j_1 j_3) J_{13} (j_2 j_4) J_{24}) J_{1324} M_{1324}), \quad (11.18)$$

$$\psi(j_1 j_3 (J_{13}), j_2 j_4 (J_{24}), J_{1324} M_{1324}). \quad (11.19)$$

При неконкретизированном способе связи A в общем случае функцию связанных моментов представим в виде

$$\psi((j_1 j_2 \dots j_n)^A a J M), \quad (11.20)$$

где $a = a_1, a_2, \dots, a_{n-2}$ — набор промежуточных моментов.

Необходимо отметить, что индексы в волновых функциях указывают не только номера моментов, но и координаты последних. Обозначение значков координат следует обязательно сохранять при совпадении численных значений связываемых моментов (например, одноэлектронные спиновые моменты, орбитальные моменты эквивалентных электронов и т. д.; в таких случаях моменты обычно обозначаются в виде $j(i), j(k), \dots$). При пренебрежении индексам координат неизбежны ошибки в фазовых множителях.

Если мы имеем две волновые функции связанных моментов, построенные при помощи двух различных способов сложения A и B , то переход от собственных функций способа A к B осуществляется с помощью матрицы преобразования, а именно:

$$\begin{aligned} \psi((j_1 j_2 \dots j_n)^B b J M) &= \sum_{a J' M'} \psi((j_1 j_2 \dots j_n)^A a J' M') \times \\ &\times ((j_1 j_2 \dots j_n)^A a J' M' | (j_1 j_2 \dots j_n)^B b J M). \quad (11.21) \end{aligned}$$

Умножая (11.21) на комплексно сопряженную функцию $\psi^*((j_1 j_2 \dots j_n)^A a'' J'' M'')$ и интегрируя полученное выражение по всем переменным, мы устанавливаем, что матрица преобразования диагональна относительно J и M , а также не зависит от M . Это обстоятельство мы далее всегда будем учитывать в обозначениях.

Матрицу преобразования можно выразить через произведение коэффициентов Клебша — Гордана, просуммированное по всем проекционным параметрам. Последние являются действительны-

ми числам, поэтому таковыми будут и матрицы преобразования, т. е.

$$\begin{aligned} ((j_1 j_2 \dots j_n)^A a J | (j_1 j_2 \dots j_n)^B b J) = \\ = ((j_1 j_2 \dots j_n)^B b J | (j_1 j_2 \dots j_n)^A a J). \end{aligned} \quad (11.22)$$

Связь матриц преобразования с $3nj$ -коэффициентами. Как мы уже упоминали выше, матрицы преобразования не зависят от проекций моментов, они выражаются через суммы произведений коэффициентов Клебша — Гордана относительно всех проекционных параметров, иными словами, через $3nj$ -коэффициенты, определяемые как некоторые суммы этих коэффициентов. Это дает возможность изучать свойства симметрии $3nj$ -коэффициентов на основании соответствующих свойств матриц преобразования.

Для выражения матриц преобразования через $3nj$ -коэффициенты удобнее всего использование универсальных графических методов, изложенных в [9, 11] и пригодных для матриц преобразования любой сложности. В ряде частных случаев можно это проделать и алгебраическим путем, представив рассматриваемую матрицу в виде суммы произведений более простых матриц, выражения которых через $3nj$ -коэффициенты уже известны. Ниже мы приведем соответствующие формулы для трех и четырех складываемых моментов. В случае трех моментов необходимо рассматривать лишь одну матрицу. Она следующим образом выражается через $6j$ -коэффициент [3]:

$$\begin{aligned} (((j_1 j_2) J_{12} j_3) J | ((j_1 j_3) J_{13} j_2) J) = \\ = (-1)^{j_2 + j_3 + J_{12} + J_{13}} \sqrt{[J_{12}, J_{13}]} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J_{12} \\ J & j_3 & J_{13} \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (11.23)$$

Для четырех моментов имеем две формулы, соответствующие последовательному и попарному сложению моментов:

$$\begin{aligned} (((j_1 j_2) J_{12} j_3) J_{123} j_4) J | (((j_1 j_4) J_{14} j_3) J_{143} j_2) J) = \\ = (-1)^{J_{12} - J_{14} - J_{123} + J_{143}} \sqrt{[J_{12}, J_{14}, J_{123}, J_{143}]} \begin{Bmatrix} j_1 & J_{12} & j_2 \\ J_{14} & j_3 & J_{143} \\ j_4 & J_{123} & J \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (11.24)$$

$$\begin{aligned} (((j_1 j_2) J_{12} (j_3 j_4) J_{34}) J | ((j_1 j_3) J_{13} (j_2 j_4) J_{24}) J) = \\ = \sqrt{[J_{12}, J_{34}, J_{13}, J_{24}]} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J_{12} \\ J_{13} & j_4 & J_{34} \\ J_{13} & J_{24} & J \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (11.25)$$

Более сложных соотношений мы не приводим, при необходимости их можно найти в [9, 11] или установить с помощью изложенных в них методов. Выражения для матричных элементов большинства операторов энергии (5.1) через радиальные интегралы и матрицы преобразования или $3nj$ -коэффициенты в случае сложных электронных конфигураций представлены в [14].

§ 12. Случай одной оболочки эквивалентных электронов

Переход от LS - к jj -связи внутри оболочки эквивалентных электронов. Все сказанное в предыдущем параграфе о матрицах преобразования от одного типа связи к другому фактически относится к неэквивалентным электронам, когда антисимметричность волновой функции всей системы обеспечивается перестановкой их квантовых чисел (координат). Это приводит к появлению прямой и обменной частей матричных элементов, к которым затем и применяется изложенная техника матриц преобразования.

Иную ситуацию мы имеем в случае оболочки эквивалентных электронов. Последние по определению являются тождественными частицами, имеющими одинаковый набор всех квантовых чисел, поэтому удовлетворение принципу Паули при построении полной волновой функции должно осуществляться другим способом. Обычно это делается с помощью генеалогических коэффициентов рекуррентным образом. Антисимметричная волновая функция оболочки представляется в виде линейной комбинации соответствующих функций (уже антисимметризованной функции l^{N-1} электронов и l^1 электрона) связанных моментов (формула (3.8) и аналогичное выражение в случае jj связи (3.9)), коэффициенты которой (обычно и называемые генеалогическими) и обеспечивают эту антисимметричность волновой функции относительно группы электронов l^{N-1} и последнего электрона l^1 . Поэтому при преобразовании оболочки l^N от одного типа связи к другому (обычно от LS к jj и наоборот, трансформации к LL -связи, ввиду очень малого ее распространения, мы рассматривать не будем) необходимо учитывать требование антисимметричности волновой функции всей системы и обеспечить ее сохранение при осуществлении преобразования к другому типу связи. Отсюда следует, что сами матрицы преобразования должны содержать множители, обеспечивающие это условие. Как мы увидим ниже, эти множителями опять-таки будут служить генеалогические коэффициенты в LS - и jj -связи. С другой стороны, одинаковость квантовых чисел для эквивалентных электронов приводит к значительному упрощению соответствующих выражений, хотя в таких случаях для установления правильных фазовых множителей необходимо в матрицах преобразования учитывать порядок расположения координат электронов, что уже подчеркивалось в § 11.

Если $|l^N \alpha LSJ\rangle$ будет соответствовать волновой функции рассматриваемой оболочки эквивалентных электронов в LS -связи, а $|l_1^{N_1} l_2^{N_2} \beta_1 J_1 \beta_2 J_2 J\rangle$ — в jj -связи, то тогда преобразования (11.1) и (11.2) будут выглядеть следующим образом [98]:

$$|l^N \alpha LSJ\rangle = \sum_{\beta_1 J_1 \beta_2 J_2 N_1} |l_1^{N_1} l_2^{N_2} \beta_1 J_1 \beta_2 J_2 J\rangle \times \\ \times \left(l_1^{N_1} l_2^{N_2} \beta_1 J_1 \beta_2 J_2 J | l^N \alpha LSJ \right), \quad (12.1)$$

$$|l_{j_1}^{N_1} j_2^{N_2} \beta_1 J_1 \beta_2 J_2 J\rangle = \sum_{\alpha LS} |l^N \alpha LS J\rangle (l^N \alpha LS J | l_{j_1}^{N_1} j_2^{N_2} \beta_1 J_1 \beta_2 J_2 J). \quad (12.2)$$

Напомним, что jj -связь внутри оболочки эквивалентных электронов требует использования релятивистских волновых функций, в то время как LS — нерелятивистских, а равенства (12.1) и (12.2) подразумевают одинаковость их собственных значений. Чтобы подчеркнуть последнее, мы для обозначения обеих функций, а тем самым — и матриц преобразования, будем использовать одинаковые (круглые) скобки, в отличие от соответствующих выражений для релятивистских волновых функций и матричных элементов (например, формула (5.96)). Относительно точности формул (12.1) и (12.2) необходимо иметь в виду сказанное в § 11 после формулы (11.11).

Как правило, в теории атома система фаз волновых функций подбирается таким образом, чтобы генеалогические коэффициенты были действительными числами. В таком случае и рассматриваемые матрицы преобразования будут вещественными. Заметим, что матрица преобразования в (12.2) согласно (11.6) является обратной соответствующей величине в (12.1). Ввиду ортонормированности наборов волновых функций, эти матрицы также удовлетворяют условиям ортонормированности:

$$\sum_{\alpha LS} (l_{j_1}^{N_1} j_2^{N_2} \beta_1 J_1 \beta_2 J_2 J | l^N \alpha LS J) (l^N \alpha LS J | l_{j_1}^{N'_1} j_2^{N'_2} \beta'_1 J'_1 \beta'_2 J'_2 J) = \delta(N_1 N_2 \beta_1 J_1 \beta_2 J_2, N'_1 N'_2 \beta'_1 J'_1 \beta'_2 J'_2), \quad (12.3)$$

$$\sum_{\beta_1 J_1 \beta_2 J_2 N_1} (l^N \alpha LS J | l_{j_1}^{N_1} j_2^{N_2} \beta_1 J_1 \beta_2 J_2 J) \times (l_{j_1}^{N_1} j_2^{N_2} \beta_1 J_1 \beta_2 J_2 J | l^N \alpha LS J) = \delta(\alpha LS, \alpha' L' S'). \quad (12.4)$$

Символы в правых частях приведенных формул обозначают требование равенства численных значений штрихованных и нештрихованных величин, в противном случае левая часть этих выражений равна нулю. Эти более компактные обозначения введены вместо произведения большого числа кронекеровских дельт, равного числу параметров.

Перейдем к установлению выражений для указанных матриц преобразования. Для этого мы из волновой функции оболочки с помощью одночастичного генеалогического коэффициента отделяем один электрон и переходим, согласно формуле (3.8), к линейной комбинации волновых функций связанных моментов, уже неантисимметричных относительно перестановки координат этого электрона и остальных. Двухподоболочечную волновую функцию преобразуем аналогичным образом, используя формулу (3.9), к сумме двух линейных комбинаций функций связанных момен-

тов, с одним отщепленным электроном в каждой подоболочке. Далее мы уже можем применять обычную технику матриц преобразования, кратко изложенную в предыдущем параграфе. Представив однооболочечную и двухподоболочечную волновые функции через указанные величины с одним отщепленным электроном и взяв интеграл по всему пространству от произведения эрмитово сопряженной однооболочечной функции к двухподоболочечную, мы получаем рекуррентное выражение для искомой матрицы преобразования через соответствующие величины для оболочки с числом электронов, на единицу меньшим:

$$\begin{aligned}
 (l^N \alpha L S J | l_1^{N_1} j_2^{N_2} \beta_1 J_1 \beta_2 J_2 J) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha' L' S'} (l^N \alpha L S \| l^{N-1} (\alpha' L' S') l) \times \\
 &\times \sum_{J'} \left[\sqrt{N_1} ((L' l) L (S' s) S) J | ((L' S') J' (l s) j_1) J \right) \times \\
 &\times \sum_{\beta_1 J'_1} (-1)^{2J_2} (((J'_1 J_2) J' j_1) J | ((J'_1 j_1) J_1 J_2) J) \times \\
 &\times (j_1^{N_1-1} (\beta'_1 J'_1) j_1 | j_1^{N_1} \beta_1 J_1) (l^{N-1} \alpha' L' S' J' | l_1^{N_1-1} j_2^{N_2} \beta'_1 J'_1 \beta_2 J_2 J') + \\
 &+ \sqrt{N_2} ((L' l) L (S' s) S) J | ((L' S') J' (l s) j_2) J) \times \\
 &\times \sum_{\beta'_2 J'_2} (((J_1 J'_2) J' j_2) J | (J_1 (J'_2 j_2) J_2) J) (j_2^{N_2-1} (\beta'_2 J'_2) j_2 | j_2^{N_2} \beta_2 J_2) \times \\
 &\times (l^{N-1} \alpha' L' S' J' | l_1^{N_1} j_2^{N_2-1} \beta_1 J_1 \beta'_2 J'_2 J')]. \quad (12.5)
 \end{aligned}$$

В (12.5) мы имеем две обычные матрицы преобразования, описывающие изменение схемы связывания трех моментов, и еще две — четырех моментов. Учитывая возможности перенумерации моментов, а также появление фазовых множителей при перестановке складываемых моментов, выразим эти матрицы, согласно формулам (11.23) и (11.25), через $6j$ - и $9j$ -коэффициенты соответственно. В результате этого матрица преобразования волновых функций от LS - к jj -связи примет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 (l^N \alpha L S J | l_1^{N_1} j_2^{N_2} \beta_1 J_1 \beta_2 J_2 J) &= \\
 &= \sqrt{[L, S]/N} \sum_{\alpha' L' S'} (l^N \alpha L S \| l^{N-1} (\alpha' L' S') l) \times \\
 &\times \sum_{J'} [J'] \left[\sqrt{N_1 [j_1, J_1]} \begin{Bmatrix} L' & l & L \\ S' & s & S \\ J' & j_1 & J \end{Bmatrix} \sum_{\beta'_1 J'_1} (-1)^{j_1+J_1-J_2+J'} \begin{Bmatrix} J_2 & J'_1 & J' \\ j_1 & J & J_1 \end{Bmatrix} \right) \times \\
 &\times (j_1^{N_1-1} (\beta'_1 J'_1) j_1 | j_1^{N_1} \beta_1 J_1) (l^{N-1} \alpha' L' S' J' | l_1^{N_1-1} j_2^{N_2} \beta'_1 J'_1 \beta_2 J_2 J') + \\
 &+ \sqrt{N_2 [j_2, J_2]} \begin{Bmatrix} L' & l & L \\ S' & s & S \\ J' & j_2 & J \end{Bmatrix} \sum_{\beta'_2 J'_2} (-1)^{j_2+J_1+J'_2+J} \begin{Bmatrix} J'_2 & J_1 & J' \\ J & j_2 & J_2 \end{Bmatrix} \times
 \end{aligned}$$

$$\left(j_2^{N-2} (\beta_2' J_2') j_2 \parallel j_2^{N-2} \beta_2 J_2 \right) \left(l^{N-1} \alpha' L' S' J' \mid l j_1^{N-1} j_2^{N-2} \beta_1 J_1 \beta_2' J_2' J' \right) \Bigg]. \quad (12.6)$$

Таким образом, используя формулу (12.6), мы можем рекуррентным путем, исходя из двухэлектронной конфигурации, найти численные значения искомой матрицы преобразования для всех интересующих нас оболочек эквивалентных электронов. Исходными являются двухэлектронные матрицы преобразования

$$(l^2 LSJ \mid l j_1 j_2 J) = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + (-1)^{L+S}) \sqrt{[j_1, j_2, L, S]} \begin{Bmatrix} l & l & L \\ s & s & S \\ j_1 & j_2 & J \end{Bmatrix}, \quad (12.7)$$

$$(l^2 LSJ \mid l j^2 J) = \frac{1}{4} (1 + (-1)^{L+S}) (1 + (-1)^J) [j] \sqrt{[L, S]} \begin{Bmatrix} l & l & L \\ s & s & S \\ j & j & J \end{Bmatrix}. \quad (12.8)$$

В последней формуле введено обозначение $j = j_1 = j_2$ и учтено изменение нормировки волновой функции при переходе к эквивалентным электронам в смысле jj -связи.

Частный случай p^N оболочки. Необходимые при вычислении матриц преобразования (12.6) генеалогические коэффициенты в LS - и jj -связи могут быть найдены для большинства практически важных случаев в Приложении II. Следует отметить, что даже при вычислении указанных матриц для частично заполненных оболочек l^N нам уже приходится использовать генеалогические коэффициенты в jj -связи как частично, так и почти заполненных подоболочек, поэтому в расчетах такого рода очень важно наличие единой системы соотношений между величинами, связывающими дополнительные оболочки. Мы использовали численные значения генеалогических коэффициентов для почти заполненных оболочек, вычисленные с помощью соответствующих величин для частично заполненных оболочек согласно формулам, приведенным в Приложении II. Полученные таким образом численные значения рассматриваемых матриц преобразования от LS - (волновые функции ψ) к jj -связи (волновые функции φ) для p^N ($N = 2 - 5$) оболочки представлены в таблице 7.

Заметим, что в работе [99] представлены аналогичные таблицы для частично заполненных p^N и d^N оболочек, однако в ней использовалась другая система фаз для генеалогических коэффициентов, в результате чего знаки некоторых матричных элементов отличаются от приводимых нами. Мы приведем таблицы (и считаем это целесообразным) также и для почти заполненных оболочек, так как если в LS -связи состояния дополнительных оболочек характеризуются совершенно одинаково, то в jj -связи из-за различного разбиения дополнительных оболочек на подоболочки возникают затруднения при установлении соответствия между

Таблица 7. Численные значения матриц преобразования
от LS - к jj -связи в конфигурации $p^N (N=2-5)^*$
Конфигурация p^2

$\Psi \backslash \Phi$	$\left[\frac{1}{2} \right]^2_0$	$\left[\frac{3}{2} \right]^2_0$	$\left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{3}{2} \right] \frac{1}{2} \frac{3}{2}^1$	$\left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{3}{2} \right] \frac{1}{2} \frac{3}{2}^2$	$\left[\frac{3}{2} \right]^2_2$
1S_0	$-1/\sqrt{3}$	$\sqrt{2}/\sqrt{3}$			
3P_0	$-\sqrt{2}/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$			
3P_1			1		
3P_2				$1/\sqrt{3}$	$\sqrt{2}/\sqrt{3}$
1D_2				$-\sqrt{2}/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$

Конфигурация p^3

$\Psi \backslash \Phi$	$\left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{3}{2} \right] \frac{2}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\left[\frac{1}{2} \right]^2 \left[\frac{3}{2} \right] \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	$\left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{3}{2} \right] \frac{2}{2} \frac{3}{2}$	$\left[\frac{3}{2} \right] \frac{3}{2}$	$\left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{3}{2} \right] \frac{2}{2} \frac{3}{2}$
$^2P_{1/2}$	1				
$^4S_{3/2}$		$-\sqrt{2}/3$	$\sqrt{5}/3$	$-\sqrt{2}/3$	
$^2P_{3/2}$		$-1/\sqrt{2}$		$1/\sqrt{2}$	
$^2D_{3/2}$		$\sqrt{5}/3\sqrt{2}$	$2/3$	$\sqrt{5}/3\sqrt{2}$	
$^2D_{5/2}$					1

Конфигурация p^4

$\Psi \backslash \Phi$	$\left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{3}{2} \right] \frac{2}{2} \frac{0}{2} \frac{0}{2}$	$\left[\frac{3}{2} \right]^4_0$	$\left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{3}{2} \right] \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}$	$\left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{3}{2} \right] \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	$\left[\frac{1}{2} \right]^2 \left[\frac{3}{2} \right]^2 \frac{0}{2} \frac{2}{2}$
1S_0	$\sqrt{2}/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$			
3P_0	$1/\sqrt{3}$	$-\sqrt{2}/\sqrt{3}$			
3P_1			-1		
3P_2				$-1/\sqrt{3}$	$\sqrt{2}/\sqrt{3}$
1D_2				$\sqrt{2}/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$

Конфигурация p^5

$\Psi \backslash \Phi$	$\left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{3}{2} \right] \frac{4}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\left[\frac{1}{2} \right]^2 \left[\frac{3}{2} \right] \frac{3}{2} \frac{3}{2}$
$^2P_{1/2}$	1	
$^2P_{3/2}$		1

*) Заметим, что конфигурации вида $\left[\frac{1}{2} \right]^2$, $\left[\frac{3}{2} \right]^4$ принадлежат заполненным оболочкам и соответствующие генеалогические коэффициенты в (12.6) равны -1.

ними. При этом необходимо учесть появление дополнительных фазовых множителей для матриц преобразования в случае почти заполненной оболочки по сравнению с частично заполненной.

В заключение данного параграфа рассмотрим пример практического применения изложенной методики преобразования от jj -к LS -связи. Здесь возможны два пути. Первый заключается в преобразовании матрицы некоторого оператора (например, энергии), составленной в определенном типе связи, к другому — с последующей ее диагонализацией. В рассматриваемом случае l^N оболочки, скалярного оператора и преобразования от jj -к LS -связи получим

$$\begin{aligned}
 (l^N \alpha LSJ | \mathcal{H} | l^N \alpha' L' S' J) \approx & \sum_{\substack{\beta_1 J_1 \beta_2 J_2 N_1 \\ \beta_1' J_1' \beta_2' J_2' N_1'}} (l^N \alpha LSJ | l_{j_1}^{N_1} j_2^{N_2} \beta_1 J_1 \beta_2 J_2 J) : \\
 & \times \langle l_{j_1}^{N_1} j_2^{N_2} \beta_1 J_1 \beta_2 J_2 J | \mathcal{H} | l_{j_1}^{N_1'} j_2^{N_2'} \beta_1' J_1' \beta_2' J_2' J \rangle : \\
 & \times (l_{j_1}^{N_1'} j_2^{N_2'} \beta_1' J_1' \beta_2' J_2' J | l^N \alpha' L' S' J). \quad (12.9)
 \end{aligned}$$

Однако практически более удобным является преобразование весов волновых функций промежуточной связи с использованием формул вида (11.10) или (11.11). След унитарной матрицы инвариантен относительно унитарных преобразований, поэтому набор матриц определенного оператора в различных типах связи после диагонализации имеет одни и те же собственные значения; по этой причине нет необходимости в составлении указанных матриц в каждом типе связи и последующей их диагонализации — достаточно это проделать для одного типа связи, а затем при поиске оптимального типа связи производить соответствующие преобразования весов волновых функций.

Таблица 8. Значения энергии уровней конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2$ относительно нижнего уровня 3P_0 (в а. е.) и собственные функции

	$E_{ХФП}$	$E_{ДФФ}$	$100\alpha_{LS}\Psi_{LS}$	$100\alpha_{jj}(100\alpha_{LS \rightarrow jj})\Psi_{jj}$
Ca XV	0	0	$99^3P_0 + 14^1S_0$	$89(89)p^2_0 + 45(-45)p^2_{+0}$
	0,1646	0,1606	$97^3P_2 - 23^1D_2$	$75(75)p_{-p+2} + 66(66)p^2_{+2}$
	0,5044	0,5035	$23^3P_2 + 97^1D_2$	$-66(-66)p_{-p+2} + 75(75)p^2_{+2}$
	1,0532	1,0529	$-14^3P_0 + 99^1S_0$	$-45(45)p^2_0 + 89(89)p^2_{+0}$
Fe XXI	0	0	$96^3P_0 + 26^1S_0$	$94(94)p^2_0 + 33(-33)p^2_{+0}$
	0,5241	0,5202	$88^3P_2 - 48^1D_2$	$90(91)p_{-p+2} + 44(42)p^2_{+2}$
	1,1029	1,1094	$48^3P_2 + 88^1D_2$	$-44(-42)p_{-p+2} + 90(91)p^2_{+2}$
	1,8502	1,8596	$-26^3P_0 + 96^1S_0$	$-33(33)p^2_0 + 94(94)p^2_{+0}$

В таблице 8 в качестве примера представлены численные значения энергии, отсчитанные от нижайшего уровня 3P_0 и вычисленные в приближениях Хартри — Фока — Паули и Дирака — Хартри — Фока, а также соответствующие веса волновых функций, умноженные на 100. В последней колонке в скобках представлены веса волновых функций, полученные преобразованием весов предыдущей колонки (LS -связи) к jj -связи. Они практически совпадают с найденными в релятивистском приближении. Различия в знаках некоторых недиагональных элементов не отражаются на величинах физических характеристик, вычисленных с этими весами.

§ 13. Две оболочки эквивалентных электронов

Матрицы преобразования от одного типа связи к другому в случае неэквивалентных электронов. Во многих физических задачах приходится встречаться с возбужденными электронными конфигурациями, состоящими из нескольких незаполненных оболочек или, по крайней мере, имеющих один электрон сверх незаполненной оболочки. Поэтому необходимо рассмотреть особенности преобразования волновых функций и матричных элементов операторов от одного типа связи к другому применительно к указанным конфигурациям.

Во второй главе мы привели выражения для матричных элементов оператора энергии (в том числе для изотопического сдвига и сверхтонкого взаимодействия) в LS - и в jj -связи (нерелятивистские и релятивистские волновые функции соответственно). В §§ 10—12 мы рассмотрели способы перехода от jj - к LS -связи и обратно, основное внимание уделяя случаю оболочки эквивалентных электронов. Теперь дополним эти данные преобразованиями к другим возможным, согласно формулам (10.1)—(10.4), типам связи.

Здесь возникают два качественно отличных случая. К первому причислим преобразования, сохраняющие типы связи внутри оболочек эквивалентных электронов; второй случай будут составлять преобразования, охватывающие изменения типа связи как между оболочками эквивалентных электронов, так и внутри них.

Рассмотрим первую группу преобразований, являющихся наиболее простыми, поскольку они не требуют включения в соответствующие матрицы преобразования генеалогических коэффициентов. Необходимость использования промежуточного типа связи особенно ярко проявляется именно в случае конфигураций такого рода, и поэтому при выборе любого (пусть и наиболее близкого к действительности) типа связи все равно приходится затем диагонализировать матрицу энергии.

При выборе оптимального типа связи мы опять, как и в предыдущем параграфе, имеем две возможности: мы можем, имея выражения для матричных элементов рассматриваемых операторов энергии в одном определенном типе связи, трансформировать их с помощью матриц преобразования к другому типу (формула типа (12.9)), а затем производить их диагонализацию. Другой, более простой путь — вычислить матрицу энергии только один раз, например, в хорошо изученной LS -связи как внутри оболочек, так и между ними, а затем для нахождения оптимального типа связи производить преобразования весов согласно формуле вида (11.10) от LS -связи ко всем другим возможным типам связи. Однако в обоих случаях необходимы выражения для соответствующих матриц преобразования, поэтому к их определению мы и переходим далее.

Если преобразование не затрагивает типа связи внутри оболочек эквивалентных электронов, то случай двух оболочек по своей структуре идентичен конфигурации, состоящей из двух неэквивалентных электронов. Тогда возможны те же самые типы связи (2.18)—(2.21) и (10.1)—(10.4), поэтому приведенные ниже матрицы преобразования будут одинаково пригодны как для двух неэквивалентных электронов (моменты и, отчасти, тип связи обычно обозначаются строчными буквами), так и для двух оболочек (моменты и тип связи обозначаются прописными буквами). Последние обозначения мы будем ниже использовать. Напомним, что выражения для матричных элементов одноэлектронных операторов энергии, являющихся полными скалярами, не зависят от типа связи.

Преобразование матричных элементов оператора энергии от LS к другому типу связи по аналогии с (12.9) в общем случае двух оболочек эквивалентных электронов, внутри которых действительно LS -связь и результирующие моменты которых соответственно равны L_1S_1 и L_2S_2 , осуществляется согласно формуле (ради простоты мы опускаем обозначения самих оболочек и дополнительных квантовых чисел, различающих термы оболочек эквивалентных электронов с теми же самыми L и S):

$$\begin{aligned} & (L_1S_1L_2S_2T_1T_2J | \mathcal{H} | L'_1S'_1L'_2S'_2T'_1T'_2J) = \\ & = \sum_{LSL'S'} (L_1S_1L_2S_2T_1T_2J | L_1S_1L_2S_2LSJ) \times \\ & \times (L_1S_1L_2S_2LSJ | \mathcal{H} | L'_1S'_1L'_2S'_2L'S'J) (L'_1S'_1L'_2S'_2L'S'J | L'_1S'_1L'_2S'_2T'_1T'_2J). \end{aligned} \quad (13.1)$$

Здесь T_1T_2 и $T'_1T'_2$ представляют собой промежуточные моменты, конкретные символы для которых зависят от выбранного типа связи (10.1)—(10.4). По этим же причинам в матрицах преобразования формулы (13.1) не указаны порядок и схема сложения моментов. Явный вид этих матриц мы получаем при конкретизации типа связи согласно схемам сложения моментов в (10.1)—

(10.4). Все эти матрицы преобразования соответствуют изменению способа сложения четырех или трех (четвертый остается неизменным) моментов. Согласно методике § 11, при использовании формул (11.23)—(11.25) или их модификаций мы получаем следующие выражения матриц преобразования от LK -, JK - и JJ -к LS -связи, и наоборот, через $3nj$ -коэффициенты:

$$\begin{aligned} & (((L_1 L_2) L' S_1) K S_2) J | ((L_1 L_2) L (S_1 S_2) S) J = \\ & = (-1)^{L+S_1+S_2+J} \delta(L, L') \sqrt{[K, S]} \begin{Bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ J & L & K \end{Bmatrix}, \quad (13.2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (((L_1 S_1) J_1 L_2) K S_2) J | ((L_1 L_2) L (S_1 S_2) S) J = \\ & = (-1)^{L_2-S_2+J_1-J} \sqrt{[J_1, K, L, S]} \begin{Bmatrix} L_1 & L_2 & L \\ K & S_1 & J_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ J & L & K \end{Bmatrix}, \quad (13.3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (((L_1 S_1) J_1 (L_2 S_2) J_2) J | ((L_1 L_2) L (S_1 S_2) S) J = \\ & = \sqrt{[J_1, J_2, L, S]} \begin{Bmatrix} L_1 & S_1 & J_1 \\ L_2 & S_2 & J_2 \\ L & S & J \end{Bmatrix}. \quad (13.4) \end{aligned}$$

Аналогичным образом выражаются и остальные матрицы преобразования от JK - к LK -, от JJ - к LK - и JK -связи:

$$\begin{aligned} & (((L_1 S_1) J_1 L_2) K S_2) J | (((L_1 L_2) L S_1) K' S_2) J = \\ & = (-1)^{L_2+S_1+J_1+L} \delta(K, K') \sqrt{[J_1, L]} \begin{Bmatrix} L_1 & S_1 & J_1 \\ K & L_2 & L \end{Bmatrix}, \quad (13.5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (((L_1 S_1) J_1 (L_2 S_2) J_2) J | (((L_1 L_2) L S_1) K S_2) J = \\ & = (-1)^{L-S_1+S_2+J} \sqrt{[J_1, J_2, L, K]} \begin{Bmatrix} L_1 & S_1 & J_1 \\ K & L_2 & L \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_2 & S_2 & J_2 \\ J & J_1 & K \end{Bmatrix}, \quad (13.6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (((L_1 S_1) J_1 (L_2 S_2) J_2) J | (((L_1 S_1) J_1' L_2) K S_2) J = \\ & = (-1)^{L_2+S_2+J_1+J} \delta(J_1, J_1') \sqrt{[J_2, K]} \begin{Bmatrix} L_2 & S_2 & J_2 \\ J & J_1 & K \end{Bmatrix}. \quad (13.7) \end{aligned}$$

Как уже упоминалось, эти матрицы ввиду их действительности являются симметричными относительно транспонирования. Кронекеровские дельты появились в формулах (13.2), (13.5) и (13.7) в результате упрощения матриц, содержащих одинаковые блоки складываемых моментов в левой и правой их частях.

Из полученных формул видно, что рассматриваемые матрицы преобразования имеют очень простой вид. Они выражаются через один или два $6j$ - или один $9j$ -коэффициенты, поэтому легко могут быть вычислены с помощью алгебраических формул или таблиц численных значений указанных величин (см., например, Приложение I или [11]).

Переход от LS - к JJ -связи удобно совершить в два этапа: вначале перейти от LS - к LK - или JK -связи, а уже затем — к JJ -связи. Таким образом мы избегаем вычисления $9j$ -коэффи-

пентов, необходимые таблицы для которых ввиду их большого объема отсутствуют, и ограничиваемся использованием лишь $6j$ -коэффициентов.

Используя приведенные выше выражения для матриц преобразования, мы можем получить согласно (13.1) формулы для матричных элементов оператора энергии в любом рассмотренном типе связи и после диагонализации полной матрицы энергии классифицировать уровни с помощью наиболее близкого к действительности типа связи. Однако соответствующие выражения (они могут быть найдены, например, в [14]), как правило, имеют значительно более сложный, чем в LS -связи, вид и поэтому неудобны для практического пользования. Действительно, например, если матричный элемент оператора энергии электростатического взаимодействия между двумя оболочками, между которыми реализуется LS -связь, из $3nj$ -коэффициентов содержит только $6j$ -коэффициенты (формулы (6.7), (6.8), (6.14) и (6.15)), то при JK - или JJ -связи между оболочками в соответствующих выражениях (формулы (24.17г) и (24.18г) в [14]) уже появляются $24j$ -коэффициенты, вычисление которых очень сложно. Исключения составляют лишь двухэлектронные матричные элементы в jj -связи, если учитывать тот факт, что, как и в релятивистском случае, их зависимость от орбитальных квантовых чисел содержится лишь в радиальных интегралах и иногда — в фазовом множителе [80]. При этом условии, например, угловая часть субматричного элемента упрощенного оператора энергии взаимодействия спин — орбита равна (двухэлектронный матричный элемент распадается на сумму приведенных ниже одноэлектронных величин)

$$(lj \| (l^{(1)} \cdot s^{(1)}) \| lj) = \frac{\sqrt{2j+1}}{4} [(-1)^{l+j-1} (2j+1) - 2]. \quad (13.8)$$

Указанное рассмотрение легко может быть обобщено также и на случай большего числа оболочек. В целом же методика вычисления матрицы энергии в различных типах связи с последующей ее диагонализацией значительно более трудоемка, чем выбор оптимального типа связи с помощью преобразования весовых коэффициентов согласно (11.10). Однако для этого необходимы матрицы преобразования, включающие изменение типа связи уже внутри оболочки эквивалентных электронов.

Матрицы преобразования при изменении типа связи внутри оболочек эквивалентных электронов. Если внутри оболочки имеет место jj -связь и нас интересуют преобразования, сохраняющие тип связи, тогда важными являются лишь трансформации, изменяющие схему связывания четырех моментов возникших четырех подоболочек от параллельной к последовательной и наоборот. Соответствующая матрица преобразования будет выражаться согласно формуле, аналогичной (13.2). Поэтому нам оста-

ется рассмотреть случай, когда меняется от jj к LS тип связи внутри оболочек эквивалентных электронов двухоболочечной конфигурации.

В случае двух оболочек $l_1^{N_1} l_2^{N_2}$ их суммарные моменты, как уже говорилось, могут быть сложены в результирующий четырьмя основными типами связей (10.1)–(10.4), а моменты четырех подоболочек, на которые «расщепляются» две оболочки при jj -связи, могут складываться согласно указанным схемам параллельно, или последовательно. Вначале рассмотрим случай, когда подоболочки складываются параллельно. Тогда, поступая аналогично случаю одной оболочки, находим следующее выражение для двухоболочечной матрицы преобразования через однооболочечные:

$$\begin{aligned} & (l_1^{N_1} l_2^{N_2} LSJ | J_1 J_2 J) = \\ & = \sqrt{[J_1, J_2, L, S]} \begin{Bmatrix} L_1 & S_1 & J_1 \\ L_2 & S_2 & J_2 \\ L & S & J \end{Bmatrix} (N_1 | N_1 - N_{1+}) (N_2 | N_2 - N_{2+}), \end{aligned} \quad (13.9)$$

где

$$\begin{aligned} & (l_1^{N_1} l_2^{N_2} T_1 T_2 J | J_1 J_2 J) = (l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2 T_1 T_2 J | \times \\ & \times l_1 j_{1-}^{N_1 - N_{1+}} j_{1+}^{N_1 +} l_2 j_{2-}^{N_2 - N_{2+}} j_{2+}^{N_2 +} \beta_1 J_1 \beta_1 J_1 (J_1), \beta_2 J_2 \beta_2 J_2 (J_2), J), \end{aligned} \quad (13.10)$$

$$(N_i | N_i - N_{i+}) = (l_i^{N_i} \alpha_i L_i S_i J_i | l_i j_{i-}^{N_i - N_{i+}} j_{i+}^{N_i +} \beta_i J_i \beta_i J_i J_i). \quad (13.11)$$

Совершенно таким же образом или, что еще проще, переходя в левой части (13.9) с помощью обычных матриц преобразования к желаемым способам сложения моментов, в оставшихся LK , JK и JJ типах связи между оболочками получим

$$\begin{aligned} & (l_1^{N_1} l_2^{N_2} LKJ | J_1 J_2 J) = (-1)^{L-J+S_1-S_2} \sqrt{[L, K, J_1, J_2]} \times \\ & \times \begin{Bmatrix} L_1 & S_1 & J_1 \\ K & L_2 & L \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_2 & S_2 & J_2 \\ J & J_1 & K \end{Bmatrix} (N_1 | N_1 - N_{1+}) (N_2 | N_2 - N_{2+}), \end{aligned} \quad (13.12)$$

$$\begin{aligned} & (l_1^{N_1} l_2^{N_2} J_1' K J | J_1 J_2 J) = (-1)^{J_1 + L_2 + S_2 + J} \delta(J_1, J_1') \sqrt{[K, J_2]} \times \\ & \times \begin{Bmatrix} L_2 & S_2 & J_2 \\ J & J_1 & K \end{Bmatrix} (N_1 | N_1 - N_{1+}) (N_2 | N_2 - N_{2+}), \end{aligned} \quad (13.13)$$

$$(l_1^{N_1} l_2^{N_2} J_1' J_2' J | J_1 J_2 J) = \delta(J_1 J_2, J_1' J_2') (N_1 | N_1 - N_{1+}) (N_2 | N_2 - N_{2+}). \quad (13.14)$$

При последовательной схеме связывания моментов подоболочек рассматриваемую матрицу преобразования обозначим упро-

щено так:

$$\begin{aligned} (l_1^{N_1} l_2^{N_2} T_1 T_2 J | J_1 J_{12} J) &= (l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2 T_1 T_2 J | \times \\ &\times l_1 j_{1-}^{N_1-} j_{1+}^{N_1+} l_2 j_{2-}^{N_2-} j_{2+}^{N_2+} \bar{\beta}_1 \bar{J}_1 \beta_1 J_1 (J_1) \bar{\beta}_2 \bar{J}_2 (J_{12}) \beta_2 J_2 J). \end{aligned} \quad (13.15)$$

Тогда аналогично находим следующие выражения для соответствующих матриц преобразования:

$$\begin{aligned} (l_1^{N_1} l_2^{N_2} L S J | J_1 J_{12} J) &= (-1)^{\bar{J}_2 + J_2 + J_1 + J} \sqrt{[J_1, J_{12}, L, S]} (N_1 | N_{1-N_{1+}}) \times \\ &\times \sum_{J_2} (2J_2 + 1) (N_2 | N_{2-N_{2+}}) \begin{Bmatrix} J_1 & \bar{J}_2 & J_{12} \\ J_2 & J & J_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & S_1 & J_1 \\ L_2 & S_2 & J_2 \\ L & S & J \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (13.16)$$

$$\begin{aligned} (l_1^{N_1} l_2^{N_2} L K J | J_1 J_{12} J) &= (-1)^{L+J_1+S_1-S_2+\bar{J}_2+J_2} \sqrt{[J_{12}, J_1, L, K]} \times \\ &\times (N_1 | N_{1-N_{1+}}) \begin{Bmatrix} L_1 & S_1 & J_1 \\ K & L_2 & L \end{Bmatrix} \sum_{J_2} (2J_2 + 1) (N_2 | N_{2-N_{2+}}) \times \\ &\times \begin{Bmatrix} J_1 & \bar{J}_2 & J_{12} \\ J_2 & J & J_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_2 & S_2 & J_2 \\ J & J_1 & K \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (13.17)$$

$$\begin{aligned} (l_1^{N_1} l_2^{N_2} J'_1 K J | J_1 J_{12} J) &= \\ &= (-1)^{L_2+S_2-\bar{J}_2-J_2} \delta(J_1, J'_1) \sqrt{[J_{12}, K]} (N_1 | N_{1-N_{1+}}) \times \\ &\times \sum_{J_2} (2J_2 + 1) (N_2 | N_{2-N_{2+}}) \begin{Bmatrix} J_1 & \bar{J}_2 & J_{12} \\ J_2 & J & J_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_2 & S_2 & J_2 \\ J & J_1 & K \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (13.18)$$

$$\begin{aligned} (l_1^{N_1} l_2^{N_2} J'_1 J_2 J | J_1 J_{12} J) &= \\ &= (-1)^{\bar{J}_2 + J_2 + J_1 + J} \delta(J_1, J'_1) \sqrt{2J_{12} + 1} (N_1 | N_{1-N_{1+}}) \times \\ &\times \sum_{J_2} \sqrt{2J_2 + 1} (N_2 | N_{2-N_{2+}}) \begin{Bmatrix} J_1 & \bar{J}_2 & J_{12} \\ J_2 & J & J_2 \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (13.19)$$

Все приведенные выше матрицы преобразования удовлетворяют условиям ортонормированности вида (12.3) и (12.4). Они могут быть применены или для преобразования матрицы энергии, вычисленной в определенном типе связи, к другим типам связи (тривиальное обобщение формулы (12.9) на другие типы связи и большее число оболочек) с последующей ее диагонализацией, или, что является более простым и удобным, — для преобразования весов волновых функций определенного типа связи к другим.

Примеры установления оптимального типа связи. Приведенные выше выражения для матриц преобразования охватывают практически все необходимые случаи. Однако их использование довольно сложно, поэтому в случае наиболее часто рассматриваемых конфигураций вида $l_1^{N_1}s$ и $l_1^{N_1}p$ можно исходить из несколько упрощенных формул для соответствующих матриц преобразования к jj -связи [98].

В качестве иллюстраций рассмотрим применение описанной методики для установления оптимального типа связи. Например, для Kг XXVII в конфигурации $1s^22s^22p^53d$ имеются два уровня 3P_2 и 3D_2 (с энергией, равной 65,7168 и 65,6276 а. е. соответственно, а относительно конфигурации $1s^22s^22p^6$ — четвертый и шестой, поэтому эти номера им и присваиваем), волновые функции в промежуточной связи φ_4^{pc} и φ_6^{pc} которых, полученные в релятивистском приближении исходя из jj -связи, имеют вид (веса, как обычно, умножены на 100 и коэффициенты меньше десяти отброшены)

$$jj: \begin{cases} \varphi_4^{pc} = 70\varphi_4 + 70\varphi_6, \\ \varphi_6^{pc} = -70\varphi_4 + 71\varphi_6. \end{cases}$$

При использовании других типов связи (LK , JK и LS) получаем следующие выражения для рассматриваемых волновых функций в промежуточном типе связи соответственно (в первых двух случаях используются только матрицы преобразования, в третьем функции получены путем диагонализации соответствующей матрицы, исходя из LS -связи, а рядом в скобках приведены аналогичные величины, найденные из релятивистского приближения при трансформации волновых функций от jj - к LS -связи):

$$LK: \begin{cases} \chi_4^{pc} = 73\chi_4 + 65\chi_6 - 23\chi_9 + 15\chi_{10}, \\ \chi_6^{pc} = -63\chi_4 + 68\chi_6 - 22\chi_9 + 30\chi_{10}, \end{cases}$$

$$JK: \begin{cases} \eta_4^{pc} = 93\eta_4 + 36\eta_6, \\ \eta_6^{pc} = -37\eta_4 + 93\eta_6, \end{cases}$$

$$LS (jj \rightarrow LS): \begin{cases} \psi_4^{pc} = 65(65)\psi_4 + 63(59)\psi_6 + 16(19)\psi_9 - 41(-43)\psi_{10}, \\ \psi_6^{pc} = -69(-67)\psi_4 + 68(69)\psi_6 + 24(29)\psi_9. \end{cases}$$

Из сравнения весов волновых функций следует, что в данном случае наилучшей оказывается JK -связь. К аналогичному выводу приводит такое же рассмотрение весов волновых функций других уровней. Наличие JK -связи в ионах, имеющих конфигурации вида l^Nl' , свидетельствует о том, что внутри оболочки l^N определяющими являются релятивистские эффекты, в то время как возбужденный внешний электрон вполне может быть

описан с помощью релятивистской волновой функции. Близость весов волновых функций LS -связи, полученных с помощью рассмотренных матриц преобразования от jj - к LS -связи, а также вычисленных при непосредственной диагонализации матрицы энергии в представлении Паули, свидетельствует о том, что релятивистские эффекты учтены в последнем достаточно хорошо, а уровни в различных типах связи идентифицированы правильно.

Используя метод преобразования весов от одного представления к весам в другой схеме связывания, на примере конфигурации $1s^2 2s^2 2p 3s$ изоэлектронного ряда углерода мы покажем, как меняется тип связи с увеличением степени ионизации. Веса волновых функций в LS -связи найдены в приближении Хартри — Фока — Паули (табл. 9). Уровни в LS -связи обозначаются как 1P_1 и 3P_1 .

Из таблицы 9 наглядно виден переход от LS - к jj -связи при возрастании степени ионизации. Выбор наилучшего типа связи сильно зависит от того, являются ли электроны эквивалентными

Т а б л и ц а 9. Умноженные на 100 веса волновых функций конфигураций $1s^2 2s^2 2p 3s$ ряда ионов изоэлектронной последовательности углерода в LS - и jj -связи

Ион \ Уровень	LS		jj	
	1P_1	3P_1	$\left[\frac{1}{2}\right]\left[\frac{3}{2}\right]_1$	$\left[\frac{1}{2}\right]^2_1$
Ne V	99,7	7,6	85,8	-51,4
	-7,6	99,7	51,4	85,8
Ca XV	92,3	38,6	97,6	-21,8
	-38,6	92,3	21,8	97,6
Cu XXIV	86,0	51,0	99,7	-8,0
	-51,0	86,0	8,0	99,7
Rh XL	82,9	56,0	99,9 ₈	-2,2
	-56,0	82,9	2,2	99,9 ₈

или нет. Сравнение результатов расчетов конфигураций $2p^2$ и $2p 3s$ изоэлектронного ряда углерода показывает, что в первом случае LS -связь начинает доминировать для ионов приблизительно на десять большей кратности ионизации, чем во втором.

Используя описанный метод преобразования волновых функций сложных электронных конфигураций от одного типа связи к другому, мы можем получить соответствующие выражения и для матричных элементов операторов, сопоставляемых с физическими величинами. При этом надо иметь в виду, что мы можем использовать как обычный нерелятивистский гамильтониан с релятивистскими поправками, так и релятивистский оператор энергии в приближении Брейта.

Использование матриц преобразования от jj к другим типам связи дает возможность изучать многоэлектронные атомы и ионы с учетом основной части релятивистских эффектов и классифицировать уровни в оптимальном типе связи. Этот подход является альтернативой двум рассмотренным ранее методам учета релятивистских эффектов: приближению Хартри — Фока — Паули и методу эффективных операторов. Указанный подход, как и метод эффективных операторов, сохраняет косвенный релятивистский эффект, чего нельзя сказать о приближении ХФП. Существенным отличием этого подхода от методики эффективных операторов является то, что в первом из них релятивистские эффекты учитываются как в радиальной, так и спин-угловой части волновых функций всех электронов с последующим переходом к LS -представлению, в то время как в методе эффективных операторов они учитываются в радиальной функции для всех электронов, а в спин-угловой — для одного или двух (в зависимости от характера рассматриваемого оператора), затем совершается переход к LS -представлению с последующим обобщением на все электроны атома.

ГЛАВА 4

ОСНОВНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

§ 14. Операторы электрических и магнитных мультипольных переходов

Классическое рассмотрение операторов электронных переходов. До настоящего времени мы рассматривали структуру и свойства отдельного ни с чем не взаимодействующего атома или иона. Взаимодействие в неявном виде присутствовало, когда мы говорили о возбужденных состояниях. Однако мы обсуждали лишь структуру и методы описания возбужденных состояний без выяснения механизмов их получения и длительности их существования (времени жизни).

Атом в основном состоянии может пребывать бесконечно долго, в противовес возбужденным состояниям, время жизни которых конечно и является, наряду с энергетическим спектром, одной из основных спектральных характеристик квантовомеханической системы. Способы (каналы) распада возбужденных состояний весьма многообразны, и реализация каждого из них зависит от конкретных физических условий. Они делятся на два крупных класса: радиационные, связанные с излучением энергии в виде одного или нескольких квантов электромагнитного поля, и безрадиационные, при которых рассматриваемая система возвращается в основное состояние, передавая освобождающуюся энергию другой микрочастице (например, в процессе столкновения с другим атомом или ионом, возбуждая последние или даже ионизуя их). Таким же путем и возникают возбужденные состояния: или при взаимодействии с внешним электромагнитным излучением (с поглощением по крайней мере одного кванта электромагнитного поля), или при взаимодействии (столкновении) с другими атомами, ионами или даже отдельными свободными электронами.

В настоящей и последующей главах основное внимание мы уделим методам теоретического исследования радиационных переходов в атомах и ионах, включая очень высоко ионизованные атомы. В теории электронных переходов, — так же, как и

при рассмотрении энергетических спектров,— возникает проблема учета корреляционных и релятивистских эффектов. Первые учитываются посредством уточнения волновых функций, а вторые, если релятивистские эффекты малы,— путем включения в соответствующие операторы дополнительных членов, т. е. в рамках первого порядка теории возмущений. Если релятивистские эффекты велики и не могут рассматриваться как возмущение, тогда теорию необходимо строить на основе релятивистских операторов электронных переходов и релятивистских волновых функций. Оба эти подхода мы изложим в данном и следующих параграфах.

Выражения для операторов электронных переходов можно найти как классическим путем, рассматривая связь распространения электромагнитных волн с источниками излучения (в этом случае мы находим нерелятивистские операторы), так и исходя из квантовоэлектродинамической трактовки взаимодействия электромагнитного поля с атомом. В последнем случае мы получаем релятивистские операторы электронных переходов относительно релятивистских волновых функций, затем их преобразуем к нерелятивистским, учитывая релятивистские эффекты в виде поправок к обычным операторам, описывающим излучение.

Опишем кратко первый путь установления операторов электронных переходов. В классической теории источником электромагнитного излучения может служить система токов и зарядов. Связь между ними и напряженностями магнитных \mathbf{H} и электрических \mathbf{E} полей дается уравнениями Максвелла

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{H} &= 0, & \operatorname{rot} \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{H}}{c \partial t} &= 0, \\ \operatorname{div} \mathbf{E} &= 4\pi\rho, & \operatorname{rot} \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{E}}{c \partial t} &= 4\pi\mathbf{I}. \end{aligned} \quad (14.1)$$

Здесь ρ — плотность зарядов, \mathbf{I} — вектор плотности тока, связанные уравнением непрерывности

$$\operatorname{div} \mathbf{I} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (14.2)$$

В (14.1) $\operatorname{div} \mathbf{V} = (\nabla \cdot \mathbf{V})$, а $\operatorname{rot} \mathbf{V} = [\nabla \times \mathbf{V}]$, т. е. в первом случае мы имеем скалярное произведение оператора ∇ , определенного равенством (5.13), и некоторого вектора \mathbf{V} , во втором — векторное. Для решения системы уравнений (14.1) обычно вводят понятия векторного \mathbf{A} и скалярного φ потенциалов электромагнитного поля

$$\mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}, \quad (14.3)$$

$$\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{c \partial t} = -\operatorname{grad} \varphi. \quad (14.4)$$

Налагая дополнительное условие на потенциалы \mathbf{A} и φ (условие Лоренца)

$$\operatorname{div} \mathbf{A} + \frac{\partial \varphi}{\partial ct} = 0, \quad (14.5)$$

из формул (14.1) получаем для них следующие уравнения:

$$\Delta \mathbf{A} - \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{c^2 \partial t^2} = -\frac{4\pi \mathbf{I}}{c}, \quad (14.6)$$

$$\Delta \varphi - \frac{\partial^2 \varphi}{c^2 \partial t^2} = -4\pi \rho. \quad (14.7)$$

В качестве граничных условий обычно задаются условия поведения потенциалов на бесконечности: потенциалы и их производные, через которые выражаются напряженности электрических и магнитных полей, должны на бесконечности стремиться к нулю. Начальные условия предполагают, что для некоторого момента поле либо было равно нулю и система затем начала излучать, либо поле было стационарным. Решения уравнений (14.6) и (14.7) при указанных начальных и граничных условиях выражаются с помощью так называемых запаздывающих потенциалов:

$$\varphi = \int \frac{\rho(t - R/c)}{R} dv, \quad \mathbf{A} = \frac{1}{c} \int \frac{\mathbf{I}(t - R/c)}{R} dv, \quad (14.8)$$

где R — расстояние от элемента объема dv до той точки, где определяются φ и \mathbf{A} ; интегрирование производится по объему, содержащему заданные токи и заряды. Из (14.8) следует, что для нахождения потенциала в точке наблюдения в момент времени t необходимо брать для элемента интегрирования dv ту плотность зарядов и токов, которая была там к моменту времени $t - R/c$. Величина R/c в аргументе учитывает конечную скорость распространения электромагнитных волн, иными словами, — запаздывание взаимодействия.

Для установления соответствия между классической теорией излучения и квантовой удобно предположить, не нарушая общности рассуждений, что плотности зарядов ρ и токов \mathbf{I} , входящие в подынтегральные функции выражений (14.8), изменяются по гармоническому закону. Разлагая тогда запаздывающие потенциалы в ряд по степеням r_1/r_2 , где r_1 — радиальный параметр, по которому производится интегрирование в (14.8), а r_2 — расстояние до точки, в которой рассчитываются значения характеристик поля (начало координат помещено в геометрическом центре расположения зарядов), можно показать, что в этом разложении будут последовательно появляться электрический дипольный, квадрупольный и т. д. моменты, описывающие излучение квантов электромагнитного поля соответствующей мультипольности. Однако более удобным нам представляется другой путь — разложение векторов \mathbf{E} и \mathbf{H} электромагнитного поля, представ-

ляющих собой в свободном от зарядов и токов пространстве плоские волны, в ряд по сферическим гармоникам, непосредственно приводящим к общим операторам электрического и магнитного мультипольного излучения.

Если мы имеем некоторую систему осциллирующих зарядов, то испускаемое излучение можно классифицировать по величине момента количества движения l , уносимой каждым квантом энергии $\hbar\omega$ и по свойствам излучения при операции инверсии (по четности). Момент количества движения кванта излучения l определяется квантовыми числами l и m того же типа, что и момент количества движения квантовомеханической частицы (формулы (1.19) и (1.20)). В этом представлении квант электромагнитного поля характеризуется энергией и квантовыми числами l и m . Заметим, что в ряде задач (например, рассеяния) бывает удобнее использовать в качестве набора характеристик кванта его импульс и поляризацию. Однако в атомной спектроскопии по аналогии с описанием атома, как правило, используется первый набор величин.

Каждому значению момента l могут отвечать, как мы увидим далее, две различные волны излучения — четная волна, для которой $\mathbf{H}(-\mathbf{r}) = \mathbf{H}(\mathbf{r})$, и соответственно нечетная волна, у которой $\mathbf{H}(-\mathbf{r}) = -\mathbf{H}(\mathbf{r})$. Обе эти волны в отдельности являются решениями уравнений Максвелла, причем из них следует, что четное $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ соответствует нечетному $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, и наоборот. Предполагая, что \mathbf{H} и \mathbf{E} изменяются со временем по закону

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^*(\mathbf{r})e^{i\omega t}, \quad (14.9)$$

можно любое произвольно взятое поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{H}(\mathbf{r})$, удовлетворяющее уравнениям Максвелла в свободном пространстве, разложить в ряд по полям мультиполей:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{Elm} \mathbf{E}_{Elm}(\mathbf{r}) + a_{Mlm} \mathbf{E}_{Mlm}(\mathbf{r}), \quad (14.10)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{Elm} \mathbf{H}_{Elm}(\mathbf{r}) + a_{Mlm} \mathbf{H}_{Mlm}(\mathbf{r}). \quad (14.11)$$

Здесь $\mathbf{E}_{Elm}(\mathbf{r})$, $\mathbf{E}_{Mlm}(\mathbf{r})$, $\mathbf{H}_{Elm}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{H}_{Mlm}(\mathbf{r})$ — электрические и магнитные поля мультипольности l (поля мультиполей). Явный их вид через векторные сферические гармоники может быть найден, например в [100]; a_{Elm} , a_{Mlm} — амплитуды излучения соответствующей мультипольности, зависящие от источников. Существуют два вида решений уравнений Максвелла, характеризующиеся различной четностью. Соответственно этому появляются два типа мультиполей: электрический мультиполь порядка l с четностью $(-1)^l$ и магнитный мультиполь того же порядка с противоположной четностью $(-1)^{l+1}$. Для длин волн, больших по сравнению с размерами источника, и при учете спина элект-

трона амплитуда электрического мультипольного излучения определяется следующим выражением:

$$a_{Elm} = \frac{4\pi}{(2l+1)!!} \sqrt{\frac{l+1}{l}} \left(\frac{\omega}{c}\right)^{l+2} Q_m^{(l)}. \quad (14.12)$$

Здесь $a!! = a(a-2)(a-4)\dots\alpha$, где $\alpha = 2$ при четном a и $\alpha = 1$ — при нечетном a . Электрический мультипольный момент $Q_m^{(l)}$ дается формулой

$$Q_m^{(l)} = -r^l C_m^{(l)} - \frac{\omega}{c^2} \sqrt{\frac{l}{l+1}} r^l [C^{(l)} \cdot S^{(1)}]_m^{(l)}. \quad (14.13)$$

Аналогично для магнитного излучения

$$a_{Mlm} = \frac{4\pi}{(2l+1)!!} \sqrt{\frac{l+1}{l}} \left(\frac{\omega}{c}\right)^{l+2} M_m^{(l)}, \quad (14.14)$$

где

$$M_m^{(l)} = -\frac{1}{c} \sqrt{l(2l-1)} r^{l-1} \left\{ \frac{1}{l+1} [C^{(l-1)} \times L^{(1)}]_m^{(l)} + [C^{(l-1)} \times S^{(1)}]_m^{(l)} \right\}. \quad (14.15)$$

Заметим, что второй член в (14.13) содержит малый параметр $1/c^2$. Моменты (14.13) и (14.15) являются искомыми операторами, описывающими электрические и магнитные переходы мультипольности l . Последняя, хотя и является величиной типа момента количества движения, однако она определяет ранг соответствующего тензорного оператора, поэтому в дальнейшем мы ее будем обозначать, как правило, через k . Матричные элементы этих операторов будут давать нам характеристики соответствующих электронных переходов (система зарядов и токов в случае атома — это движущиеся электроны). Полученные операторы не включают релятивистских эффектов (если не причислять к ним наличие спина у электрона), их матричные элементы вычисляются относительно нерелятивистских волновых функций.

Получение операторов мультипольных переходов из квантово-электродинамической матрицы рассеяния первого порядка. Обычно для уточнения теории электронных переходов используются волновые функции, включающие корреляционные эффекты (многоконфигурационное приближение, расширенный метод расчета, теория возмущений, полуэмпирические методы и т. д. (см. § 23)). Это приводит, как мы увидим в дальнейшем, не только к более точным численным значениям разрешенных переходов, но и к существованию так называемых запрещенных переходов (появление новых правил отбора для переходов). Например, отказ от одноконфигурационного приближения дает возможность описать двухэлектронные переходы (см. § 23).

Другую возможность уточнения теории дает релятивистский подход, в первую очередь учет релятивистских поправок к обычным операторам, описывающим излучение. Это особенно важно

для многоэлектронных атомов и ионов, включая очень высоко ионизованные атомы, где многие обычные правила отбора становятся приближенными, а также проявляются другие характерные черты многочастичных систем. Как мы уже видели, в случае энергии большая часть релятивистских эффектов может быть охвачена хорошо изученным в предыдущих главах оператором (5.1). Аналогичное рассмотрение, включая также использование релятивистских волновых функций, мы проведем далее и для операторов электронных переходов (см. также § 17).

Взаимодействие электронов с электромагнитным полем очень удобно рассматривать с помощью теории возмущений. Это объясняется сравнительной слабостью электромагнитного взаимодействия, теория которого содержит малый безразмерный параметр (постоянную тонкой структуры), по которому возможно разложение в ряд соответствующих величин. Испускание и поглощение одного фотона электрического типа с частотой ω может быть описано матрицей рассеяния первого порядка в квантовой электродинамической теории возмущений [81]:

$$S_{1 \rightarrow 2}^{(1)} = -2\pi i U_{1 \rightarrow 2} \delta(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 - \omega), \quad (14.16)$$

где матричный элемент $U_{1 \rightarrow 2}$ определяется следующим образом:

$$U_{1 \rightarrow 2} = -ie \int \Psi_2^* \beta \hat{A} \Psi_1 d\tau. \quad (14.17)$$

Здесь Ψ_1 и Ψ_2 — релятивистские волновые функции, описывающие стационарные состояния электрона с энергиями \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 , $\delta(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 - \omega) - \delta$ -функция Дирака, $\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, а \hat{A} — потенциал электромагнитного поля, соответствующий определенному состоянию фотона. Если полная энергия электрона мало отличается от его энергии покоя, то можно перейти к нерелятивистским волновым функциям ψ_i и получить следующее выражение для матричного элемента, описывающего излучение одного фотона электрического типа:

$$U_{1 \rightarrow 2}^{kq} = C_k \int d\tau \Psi_2^* \left\{ A - \frac{1}{2c} \left[2iB \frac{\partial}{\partial r} + 2i \frac{B}{r} + i \frac{\partial B}{\partial r} + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} \langle \text{grad } B \rangle) + \frac{1}{4c^2} \left[\frac{1}{2} \Delta A + (\boldsymbol{\sigma} \cdot [\text{grad } A \times \mathbf{p}]) \right] \right] \right\} \Psi_1, \quad (14.18)$$

где

$$C_k = -(-i)^{h-1} \pi \sqrt{2\omega} / (2k+1) \sqrt{ck(k+1)R}, \quad (14.19)$$

$$B = i^h (2k-1)^{3/2} \frac{\sqrt{z}}{2\sqrt{\pi}} J_{k+1/2}(z) C_q^{(k)*}, \quad (14.20)$$

$$A = -i^{h+1} \frac{\sqrt{2k+1}}{2\sqrt{\pi}} z \left[(k+1) J_{k-1/2}(z) - k J_{k+3/2}(z) \right] C_q^{(k)*}. \quad (14.21)$$

а также $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$, σ — совокупность трех матриц Паули, $J_k(z)$ — функция Бесселя ($z = \omega r/c$), R — радиус нормировочной сферы. Вероятность перехода определяется равенством $W_{1 \rightarrow 2} = 2R|U_{1 \rightarrow 2}|^2$.

Член A в (14.18) соответствует первому слагаемому в (14.13) с учетом эффектов запаздывания (наличие функций Бесселя вместо обычных радиальных операторов r^k), остальные члены — релятивистские поправки. Для нахождения явного вида матричного элемента (14.18) в случае сложных электронных конфигураций необходимо, как мы это делали в случае операторов энергии, выразить соответствующий оператор через неприводимые тензоры. Затем следует преобразовать дифференциальные операторы таким образом, чтобы производные действовали только на волновые функции, и осуществить суммирование, где это только возможно. Введем обозначения

$$g_k(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{k+1/2}(z), \quad (14.22)$$

$$\Phi_k(z) = g_{k-1}(z) - \frac{k}{k+1} g_{k+1}(z); \quad (14.23)$$

тогда вместо (14.18) имеем

$$\begin{aligned} U_{1 \rightarrow 2}^{kq} = & (-1)^{k+q+1} \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\omega(k+1)}{cRk(2k+1)}} \int d\tau \Psi_2^* \times \\ & \times \left\{ C_{-q}^{(k)} r \Phi_k(z) + \frac{2k+1}{2c(k+1)} \left[2C_{-q}^{(k)} r g_k(z) \frac{\partial}{\partial r} + 3C_{-q}^{(k)} g_k(z) + \right. \right. \\ & \left. \left. + C_{-q}^{(k)} r \frac{\partial g_k(z)}{\partial r} - A_1 \right] + \frac{1}{4c^2} \left[\frac{1}{2} A_2 + A_3 \right] \right\} \Psi_1. \quad (14.24) \end{aligned}$$

Здесь

$$A_1 = i(\sigma \cdot [\mathbf{n} \times \text{grad} \{C_{-q}^{(k)} g_k(z) r\}]), \quad (14.25)$$

$$A_2 = \Delta \{C_{-q}^{(k)} r \Phi_k(z)\}, \quad (14.26)$$

$$A_3 = (\sigma \cdot [\text{grad} \{C_{-q}^{(k)} r \Phi_k(z)\} \times \mathbf{p}]). \quad (14.27)$$

Теперь нам необходимо преобразовать к неприводимому виду только члены A_1 , A_2 и A_3 . С этой целью надо подставить в (14.25)–(14.27) выражения для ∇ и Δ (формулы (5.13) и (5.15) соответственно), произвести дифференцирование операторов, где это необходимо, изменить с помощью матриц преобразования способ связывания тензорных операторов в тензорные произведения с тем, чтобы можно было затем использовать условия коммутации или сложения неприводимых тензоров, а также правила действия операторов на тензоры (методика так называемых неприводимых тензорных наборов [101]), а также принять во внимание, что $\sigma^{(1)} = 2s^{(1)}$, переставить местами орбитальные и спинные части операторов и собрать вместе члены, имеющие одинаковую угловую и спинную зависимость. В результате получается

равенство [102]:

$$U_{1 \rightarrow 2}^{hq} = (-1)^{h+q+1} \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\omega(k+1)}{cRk(2k+1)}} (I_1 + I_2 + I_3), \quad (14.28)$$

где

$$I_1 = \int d\tau \psi_2^* C_{-q}^{(h)} \left\{ r \Phi_k(z) + \frac{2k+1}{2c(k+1)} \left[2g_h(z) r \frac{\partial}{\partial r} + \right. \right. \\ \left. \left. + 3g_h(z) + r \frac{\partial g_h(z)}{\partial r} \right] + \frac{1}{4c^2} \left[\frac{r}{2} \frac{\partial^2 \Phi_k(z)}{\partial r^2} + \right. \right. \\ \left. \left. + 2 \frac{\partial \Phi_k(z)}{\partial r} + \{2 - k(k+1)\} \frac{\Phi_k(z)}{2r} \right] \right\} \psi_1, \quad (14.29)$$

$$I_2 = -\frac{i\sqrt{k(k+1)}}{c} \int d\tau \psi_2^* [C^{(h)} \times S^{(1)}]_{-q}^{(h)} \times \\ \times \left\{ \frac{2k+1}{k+1} g_h(z) - \frac{1}{2c} \Phi_k(z) \frac{\partial}{\partial r} \right\} \psi_1, \quad (14.30)$$

$$I_3 = -\frac{1}{2c^2 \sqrt{2k+1}} \int d\tau \psi_2^* \sum_{k'} (-1)^{h+k'} \sqrt{2k'+1} \times \\ \times \left\{ [C^{(h)} \times L^{(1)}]^{(h')} \times S^{(1)} \right\}_{-q}^{(h)} \left[\frac{\partial \Phi_k(z)}{\partial r} + \frac{1}{r} \Phi_k(z) + \right. \\ \left. + (-1)^{h+k'} \sqrt{6k(k+1)(2k+1)} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ k' & k & k \end{matrix} \right\} \frac{\Phi_k(z)}{r} \right] \psi_1. \quad (14.31)$$

Угловая и спиновая (спин-угловая) части полученного оператора (14.28) содержат слагаемые трех типов. Первый из них (формула (14.29)) соответствует спин-угловой части обычного оператора электрического мультипольного излучения (первый член в (14.13)), обусловленного в классическом приближении периодическим во времени распределением зарядов и токов, с релятивистскими поправками на запаздывание электромагнитного взаимодействия. Однако это распределение не является единственно возможным источником излучения. Учитывая наличие магнитных моментов, связанных со спинами электронов, мы также должны рассмотреть классический аналог излучения этого источника — излучение, испускаемое при периодическом изменении намагничивания [100]. Коэффициенты при радиальных частях получаемого таким путем оператора (второй член в (14.13)) пропорциональны соответствующим величинам формулы (14.30). Третий оператор (формула (14.31)) не имеет классического аналога.

Рассмотрим подробнее электрическое дипольное излучение ($k=1$). В подавляющем большинстве случаев эффекты запаздывания электромагнитного поля малы, и поэтому сферические функции Бесселя могут быть разложены в ряд

$$g_h(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n 2^{n+k}}{n! (2n+2k+1)!!} \left(\frac{z}{2}\right)^{2n+k}, \quad n - \text{целое.} \quad (14.32)$$

Подставляя это разложение в (14.28), при $k=1$ получаем следующее приближенное выражение для оператора электрического дипольного перехода:

$$U_{1 \rightarrow 2}^{1q} - (-1)^q \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{2\omega}{3cR}} \int d\tau \psi_2^* \left\{ r C_{-q}^{(1)} \left[1 + \frac{\omega}{c^2} \left(1 + \frac{r}{2} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\omega}{5} r^2 \right) \right] - \right. \\ \left. - \frac{i}{c^2 \sqrt{2}} [C^{(1)} \times S^{(1)}]_{-q}^{(1)} \left(\omega r - \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{c^2} [[C^{(1)} \times L^{(1)}]^{(1)} \times S^{(1)}]_{-q}^{(1)} \frac{1}{r} - \right. \\ \left. - \frac{\omega^2}{c^4 \sqrt{15}} [[C^{(1)} \times L^{(1)}]^{(2)} \times S^{(1)}]_{-q}^{(1)} r \right\} \psi_1. \quad (14.33)$$

Из приведенных результатов вытекает, что учет релятивистских членов приводит к качественно новым результатам — к новым операторам, описывающим излучение, которые позволяют не только уточнить величины разрешенных переходов, но и описать ряд линий, ранее считавшихся запрещенными.

§ 15. Сила линии и мультиплета, сила осциллятора, вероятность и интенсивность перехода. Принцип спектроскопической устойчивости

Понятия силы линии и мультиплета. Принцип спектроскопической устойчивости. В настоящем параграфе мы приведем определения ряда характеристик электронных переходов, общих как для электрического, так и для магнитного мультипольного излучения, и или непосредственно измеряемых экспериментально, или тесно связанных с экспериментально измеряемыми величинами. Вначале рассмотрим понятия силы линии и мультиплета. Сами переходы, как мы установили в предыдущем параграфе, будут описываться операторами (14.13) и (14.15) соответственно.

Как мы видели при рассмотрении энергетического спектра, энергетические уровни свободного атома всегда вырождены по проекции M полного момента количества движения J . Ни же убедимся, что от этих проекций не зависят также и характеристики спонтанных электронных переходов. Вначале введем понятие силы линии электронного мультипольного перехода. Она определяется как квадрат модуля матричного элемента оператора мультипольного перехода, просуммированного относительно проекционных параметров оператора и волновых функций:

$$S(\alpha J, \alpha' J') = \sum_{MM'q} |(\alpha J M | Q_q^{(k)} | \alpha' J' M')|^2. \quad (15.1)$$

Силы линий переходов любого типа симметричны относительно замены начального и конечного состояний:

$$S(\alpha J, \alpha' J') = S(\alpha' J', \alpha J). \quad (15.2)$$

С понятием силы линии тесно связан так называемый принцип спектроскопической устойчивости. Рассмотрим две группы состояний, которые мы будем условно называть начальными i и конечными f . Пусть состояния группы i различаются квантовыми числами a_i , а состояния группы f — квантовыми числами a_f . Суммарная сила линий для переходов между всеми состояниями i и f есть

$$S(i, f) = \sum_{a_i a_f} |(a_i | Q | a_f)|^2. \quad (15.3)$$

Перейдем с помощью матриц преобразования от a к новому набору b квантовых чисел в волновых функциях:

$$\psi(a) = \sum_b \psi(b) (b | a). \quad (15.4)$$

Тогда матричный элемент в (15.3) будет выглядеть следующим образом:

$$(a_i | Q | a_f) = \sum_{b_i b_f} (a_i | b_i) (b_i | Q | b_f) (b_f | a_f). \quad (15.5)$$

Подставляя (15.5) в (15.3) и принимая во внимание свойство унитарности (ортогональности) матриц преобразования, просуммируем в общем виде полученное выражение относительно a_i и a_f . В результате имеем

$$S(i, f) = \sum_{a_i a_f} |(a_i | Q | a_f)|^2 = \sum_{b_i b_f} |(b_i | Q | b_f)|^2, \quad (15.6)$$

т. е. суммарная сила линий не меняется при произвольных унитарных преобразованиях наборов квантовых чисел, которыми характеризуются состояния рассматриваемой системы — фактически она не зависит от типа и схемы связи моментов электронных конфигураций. В этом заключается принцип спектроскопической устойчивости.

Суммарная сила линии получится такой же и при проведении расчетов в промежуточной связи. Этот принцип действителен как для вырожденных состояний, имеющих одинаковую энергию, так и при снятии вырождения с помощью небольшого возмущения, когда волновые функции возмущенных состояний представляются в виде линейной комбинации невозмущенных волновых функций (первый порядок теории возмущений), а рассматриваемая линия расщепляется в ряд близких линий. Однако практически более полезными будут менее общие правила сумм, которые мы получим в следующем параграфе при конкретизации вида конфигураций и типа связи.

Применив к матричному элементу в (15.1) теорему Вigner — Экарта (формула (3.19)) и учитывая свойства ортогональности появившихся в результате возведения в квадрат двух коэффициентов Клебша — Гордана, мы видим, что суммирование

относительно всех трех проекционных параметров производится в общем случае и сила линии тогда определяется как квадрат субматричного элемента оператора электронного перехода

$$S(\alpha J, \alpha' J') = |(\alpha J \| Q^{(k)} \| \alpha' J')|^2. \quad (15.7)$$

При дальнейшем рассмотрении допустим, что конфигурация характеризуется LS -связью, и вместо αJ будем писать αLSJ . Совокупность линий, возникающих при переходах между всеми уровнями одного термина и всеми уровнями другого, называется мультиплетом. Суммарная сила всех этих линий называется силой мультиплета

$$S(\alpha LS, \alpha' L'S') = \sum_{JJ'} S(\alpha LSJ, \alpha' L'S'J'). \quad (15.8)$$

Электрические мультипольные переходы, ввиду скалярности соответствующего оператора относительно спиновых квантовых чисел, диагональны по S и S' . Диагональность магнитных мультипольных переходов относительно S и S' вытекает из того факта, что волновые функции являются собственными функциями соответствующего спинового оператора. Поэтому в дальнейшем мы будем опускать штрих у S' . Однако все это имеет место лишь при чистой LS -связи.

Из (15.2) следует, что сила мультиплета тоже симметрична относительно замены начального и конечного термов:

$$S(\alpha LS, \alpha' L'S) = S(\alpha' L'S, \alpha LS). \quad (15.9)$$

Для силы мультиплета также имеет место принцип спектроскопической устойчивости, поэтому равенства (15.8) и (15.9) могут быть обобщены и на другие типы связи, включая и волновые функции несвязанных моментов, а также промежуточную связь.

Принимая во внимание вышеуказанное, силу мультиплета мы можем записать в базисе несвязанных моментов (2.13) как

$$S(\alpha LS, \alpha' L'S) = \sum_{M_L M_S M_L' M_S'} |(\alpha L S M_L M_S | Q_q^{(k)} | \alpha' L' S M_L' M_S')|^2. \quad (15.10)$$

Аналогично получению формулы (15.7), мы устанавливаем равенство

$$S(\alpha LS, \alpha' L'S) = |(\alpha LS \| Q^{(k)} \| \alpha' L'S)|^2, \quad (15.11)$$

т. е. аналогично тому, как субматричный элемент относительно J (15.7) определяет силу линии, так субматричный элемент относительно L и S (15.11) определяет силу мультиплета.

Можно ввести понятие относительной силы линии в мультиплете, определяемой как отношение силы одной из линий мультиплета к силе всего мультиплета:

$$\bar{S}(LSJ, L'SJ') = S(\alpha LSJ, \alpha' L'SJ') / S(\alpha LS, \alpha' L'S). \quad (15.12)$$

Относительная сила линии электрических и магнитных мультипольных переходов в мультиплете в приближении центрального поля не зависит от квантовых чисел α и α' , а зависит только от моментов L, S, L', J, J' . Действительно, учитывая соотношение

$$\begin{aligned} (\alpha LSJ \| Q^{(k)} \| \alpha' L' S' J') = \\ = (-1)^{J'+L+S+k} \delta(S, S') \sqrt{(2J+1)(2J'+1)/(2S+1)} \times \\ \times \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} (\alpha LS \| Q^{(k)} \| \alpha' L' S) \end{aligned} \quad (15.13)$$

и подставляя в (15.7) равенство (15.13), а полученное выражение и формулу (15.11) — в (15.12), находим, что

$$\bar{S}(LSJ, L'SJ') = \frac{(2J+1)(2J'+1)}{2S+1} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix}^2, \quad (15.14)$$

т. е. относительная сила линии электрических мультипольных переходов в мультиплете действительно зависит лишь от квантовых чисел L, S, L', J и J' .

Из (15.12) следует, что относительные силы линий нормированы к единице:

$$\sum_{J'} \bar{S}(LSJ, L'SJ') = 1. \quad (15.15)$$

Из определения относительной силы линии вытекает, что

$$S(\alpha LSJ, \alpha' L'SJ') = \bar{S}(LSJ, L'SJ') S(\alpha LS, \alpha' L'S). \quad (15.16)$$

Иными словами, абсолютная сила линии есть произведение относительной силы линии в мультиплете на силу всего мультиплета. Относительная сила линии также является симметричной величиной:

$$S(LSJ, L'SJ') = \bar{S}(L'SJ', LSJ). \quad (15.17)$$

Используя свойство ортогональности $6j$ -коэффициентов, из (15.14) устанавливаем следующие правила сумм для относительных сил линий:

$$\sum_{J'} \bar{S}(LSJ, L'SJ') = g(J)/g(LS) = (2J+1)/(2L+1)(2S+1), \quad (15.18)$$

$$\sum_J \bar{S}(LSJ, L'SJ') = g(J')/g(L'S) = (2J'+1)/(2L+1)(2S+1). \quad (15.19)$$

Величина $g(J)/g(LS)$ есть относительный статистический вес уровня J в терме LS . Поэтому формулы (15.18), (15.19) показывают, что сумма относительных сил линий мультиплета с определенным начальным или конечным уровнем равна относительному весу этого уровня в терме.

В ряде частных случаев, при фиксированных значениях части параметров, когда удается получить аналитические выражения для $6j$ -коэффициента в (15.13), можно установить определенные закономерности в величинах относительных и абсолютных сил линий. Однако большинство их носит приближенный характер из-за неточности промежуточных квантовых чисел и необходимости использовать промежуточную связь, получаемую диагонализацией матрицы энергии. По этим же причинам и сами силы линий необходимо определять в промежуточной связи, для чего следует вычислять субматричные элементы соответствующих операторов в промежуточной связи с точными фазовыми множителями и лишь потом возводить их в квадрат. С этой точки зрения весьма ограниченную область применения имеют приведенные в [21] квадраты матричных элементов операторов переходов, не позволяющие использовать промежуточную связь.

Сила осциллятора. Силы линий и мультиплетов являются удобными теоретическими характеристиками электронных переходов в нерелятивистском приближении ввиду их симметричности, аддитивности и независимости от энергетических параметров. Однако по своей природе они весьма далеки от экспериментально измеряемых величин. В этом отношении значительно более удобным и эффективным является использование понятий силы осциллятора и вероятности перехода, уже непосредственным образом связанных с интенсивностью спектральной линии (см. (15.37)). К их рассмотрению мы и переходим. Вначале рассмотрим понятие силы осциллятора. Для уяснения его физического смысла вернемся к разложению напряженности электрического поля излучения частоты ω в ряд. Однако если в § 14 это разложение мы проводили по полям мультиполей (формула (14.10)), то теперь мы разложим вектор \mathbf{E} в свободном от зарядов пространстве по плоским волнам $e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}-\omega t)}$, характеризуемым волновым вектором \mathbf{k} и единичным вектором поляризации $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\rho}$, причем $k = \omega/c$, а $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\rho} \perp \mathbf{k}$. Это разложение имеет следующий вид (см., например, [22]):

$$\mathbf{E} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\rho=1,2} i [k \mathbf{e}_{\mathbf{k}\rho}] (a_{\mathbf{k}\rho} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r})} - a_{\mathbf{k}\rho}^* e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r})}). \quad (15.20)$$

При учете (15.20) энергия поля в объеме V выглядит так:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{4\pi} \int_V E^2 dv = \sum_{\mathbf{k}\rho} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\rho}; \quad \mathcal{E}_{\mathbf{k}\rho} = \frac{Vk^2}{2\pi} a_{\mathbf{k}\rho} a_{\mathbf{k}\rho}^*. \quad (15.21)$$

Вводя «канонически-сопряженные» переменные

$$Q_{\mathbf{k}\rho} = \sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}} (a_{\mathbf{k}\rho} + a_{\mathbf{k}\rho}^*); \quad P_{\mathbf{k}\rho} = -i\omega \sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}} (a_{\mathbf{k}\rho} - a_{\mathbf{k}\rho}^*), \quad (15.22)$$

мы видим, что в этих переменных энергия поля $\mathcal{E}_{\mathbf{k}\rho}$ и совпа-

дающая с ней функция Гамильтона $\mathcal{H}_{k\rho}$ записываются так же, как и для гармонического осциллятора:

$$\mathcal{H}_{k\rho} = \frac{1}{2} (P_{k\rho}^2 + \omega_k^2 Q_{k\rho}^2); \quad P_{k\rho} = \dot{Q}_{k\rho}. \quad (15.23)$$

Поэтому разложение (15.20) можно интерпретировать как разложение поля на осцилляторы. Сила осциллятора перехода $\alpha J \rightarrow \alpha' J'$ является безразмерной величиной и определяется в случае электрического дипольного излучения соотношением

$$\begin{aligned} f(\alpha J, \alpha' J') &= \frac{2m}{3\hbar e^2} \frac{\omega_{\alpha J, \alpha' J'}}{2J+1} \sum_{MM'q} |(\alpha J M | Q_q^{(1)} | \alpha' J' M')|^2 = \\ &= \frac{2m}{3\hbar e^2} \frac{\omega_{\alpha J, \alpha' J'}}{2J+1} |(\alpha J \| Q^{(1)} \| \alpha' J')|^2 = \frac{2m}{3\hbar e^2} \frac{\omega_{\alpha J, \alpha' J'}}{2J+1} S(\alpha J, \alpha' J'). \end{aligned} \quad (15.24)$$

Здесь $\omega_{\alpha J, \alpha' J'} = \frac{1}{\hbar} (E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'})$. Таким образом, сила осциллятора оказывается пропорциональной силе линии. Физический смысл введенного понятия легко уяснить, сравнив квантовомеханическое выражение для поляризуемости атома, усредненное по всем M -состояниям уровня αJ [22],

$$a(\alpha J) = \frac{2}{3\hbar} \sum_{\alpha' J'} \frac{\omega_{\alpha J, \alpha' J'} |(\alpha J \| Q^{(1)} \| \alpha' J')|^2}{(2J+1)(\omega_{\alpha J, \alpha' J'}^2 - \omega^2)} \quad (15.25)$$

с классической формулой для поляризуемости гармонического осциллятора частоты ω_0

$$\varepsilon = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (15.26)$$

С учетом (15.24) формула (15.25) превращается в равенство

$$a(\alpha J) = \frac{e^2}{m} \sum_{\alpha' J'} \frac{f(\alpha J, \alpha' J')}{\omega_{\alpha J, \alpha' J'}^2 - \omega^2} = \sum_{\alpha' J'} f(\alpha J, \alpha' J') \varepsilon(\alpha J, \alpha' J'). \quad (15.27)$$

Иными словами, поляризуемость атома равна сумме поляризуемостей атомных осцилляторов, каждый из которых имеет эффективную «силу» (вес) $f(\alpha J, \alpha' J')$.

Определение (15.24) означает, что сила осциллятора положительна для излучения. Иногда ее определяют таким образом, чтобы сила осциллятора была положительной для поглощения. Из (15.24) и свойств симметрии силы линии (15.2) следует равенство

$$(2J+1)f(\alpha J, \alpha' J') = -(2J'+1)f(\alpha' J', \alpha J). \quad (15.28)$$

Таким образом, величины gf (силы осцилляторов, умноженные на статистические веса $g=2J+1$), являются более симметрич-

нымп, чем f . Как мы увидим в следующем параграфе, силы осцилляторов, так же как и силы линий, удовлетворяют ряду правил сумм. В общем случае операторов электрического E_k и магнитного M_k мультипольного излучения силы осцилляторов, соответственно, имеют вид

$$f^{Eh}(\alpha J, \alpha' J') = \frac{(2k+1)(k+1)m\omega^{2k-1}}{[(2k+1)!!]^2 k \hbar e^2 c^{2k-2} (2J+1)} S^{Eh}(\alpha J, \alpha' J'), \quad (15.29)$$

$$f^{Mh}(\alpha J, \alpha' J') = \frac{(2k+1)(k+1)m\omega^{2k-1}}{[(2k+1)!!]^2 k \hbar e^2 c^{2k-2} (2J+1)} S^{Mh}(\alpha J, \alpha' J'). \quad (15.30)$$

Эти определения сил осцилляторов через силы линий носят общий характер, они действительны для любого типа связи, включая и промежуточную. Вся зависимость рассматриваемых величин от типа связи содержится в силе линии.

Вероятность перехода и его интенсивность. Теперь рассмотрим вопрос, как из классических выражений для суммарных потоков излучения электромагнитного поля получить формулы, даваемые квантовой теорией, в которой источник излучения является не классическим распределением зарядов и токов, а квантовомеханической системой. Излучение такой системы происходит не непрерывно, а дискретно — квантами энергии $h\nu = \hbar\omega$ ($\omega = 2\pi\nu$), обладающими определенным моментом количества движения. В системе атом + электромагнитное поле должны также выполняться законы сохранения энергии и момента количества движения. Свободный атом, находящийся в возбужденном состоянии, переходит в другое состояние с более низкой энергией спонтанно с испусканием кванта, уносящего энергию $\hbar\omega$ и определенный момент импульса относительно источника излучения.

При нахождении формулы для потока излучения от квантовомеханической системы воспользуемся принципом соответствия. Согласно этому принципу, поле электромагнитного излучения, сопровождаемое спонтанным переходом из верхнего состояния i в низшее f , такое же, какое дает классическая теория для распределения заряда с моментом $2(i|F|f)$, где $(i|F|f)$ — матричный элемент рассматриваемого момента. Вычисляя усредненное значение вектора Пойнтинга, определяющего количество энергии, протекающее в единицу времени через единицу поверхности,

$$\bar{N} = \frac{c}{4\pi} [EH] \quad (15.31)$$

(для этого используем разложенные по мультиполям выражения для E и H — формулы (14.10) и (14.11) соответственно), конкретизируя вид квантовомеханических операторов мультипольного излучения и затем интегрируя полученную величину по всей поверхности, находим полный поток излучения, который после его деления на $\hbar\omega$, в случае электрического и магнитного мульт-

типольного излучения будет давать нам вероятность соответствующих переходов из верхнего i в нижнее f состояние (размерность вероятности в атомных единицах):

$$W_q^{Eh}(i, f) = \frac{2(k+1)(2k+1)}{k[(2k+1)!!]^2} \frac{\omega^{2k+1}}{c^{2k+1}} |(i|Q_q^{(k)}|f)|^2, \quad (15.32)$$

$$W_q^{Mh}(i, f) = \frac{2(k+1)(2k+1)}{k[(2k+1)!!]^2} \frac{\omega^{2k+1}}{c^{2k+1}} |(i|M_q^{(k)}|f)|^2. \quad (15.33)$$

Состояния i и f содержат всю квантовомеханическую информацию о волновой функции, типе связи моментов и т. д. Мы ее конкретизируем в следующих параграфах при приведении развернутых формул для характеристик электронных переходов. В качестве i и f могут выступать, например, квантовые числа αJM и $\alpha' J'M'$. Если i и f соответствуют только αJ и $\alpha' J'$, то правые части формул (15.32) и (15.33) надо разделить на $2J+1$.

Обсудим кратко случай вырожденных (имеющих одинаковую энергию) состояний. Пусть у нас есть некоторое состояние m , образованное из g_m бесконечно близких состояний i . Статистический вес этого состояния m будет тогда g_m (состояние m является g_m -кратно вырожденным). То же самое пусть имеет место и для другого состояния n , куда входят состояния f . Необходимо найти вероятность перехода $W(m, n)$, зная вероятности переходов $W(i, f)$, определяемые формулами (15.32)—(15.33). Общая интенсивность излучения, возникающего при переходах из состояния m в n , определяется в условиях естественного возбуждения (отсутствие анизотропии из-за наличия внешних магнитных, электрических полей и др.) формулой

$$I(m, n) = \sum_{if} N(i) \hbar \omega W(i, f) = \frac{N(m)}{g_m} \hbar \omega \sum_{if} W(i, f), \quad (15.34)$$

так как тогда заселенности состояний i (числа атомов в них), входящих в состояние m , равны между собой, т. е. $N(i) = N(m)/g_m$. С другой стороны, $I(m, n)$ выражается формулой

$$I(m, n) = N(m) \hbar \omega W(m, n). \quad (15.35)$$

Сравнивая (15.34) с (15.35), находим выражение для вероятности перехода между вырожденными состояниями

$$W(m, n) = \frac{1}{g_m} \sum_{if} W(i, f). \quad (15.36)$$

Тогда интенсивности излучения, обусловленные переходами между вырожденными состояниями, определяются формулой (15.35) при подстановке в нее равенства (15.36). Сумма квадратов матричных элементов в (15.32)—(15.33) при конкретизации i и f будет превращаться в силу линии, мультиплета и т. д.

Из приведенных формул видно, что интенсивность линии в спектре пропорциональна вероятности соответствующего перехода и числу излучающих атомов, а заселенность уровня (концентрация атомов на этом уровне) — статистическому весу этого уровня g . Вероятность перехода пропорциональна силе осциллятора, а последняя — силе линии. Поэтому имеют место следующие соотношения пропорциональности:

$$I \sim gW \sim gf \sim S. \quad (15.37)$$

Оценки показывают, что если длина волны излучения велика по сравнению с размерами источника ($\kappa r_1 \ll 1$, где $\kappa = \omega/c$ и r_1 — параметр, смысл которого разъяснен после формулы (14.8)), — а это действительно так для всех атомов и подавляющего большинства ионов, — то вероятность испускания кванта мультиплетности k будет быстро уменьшающейся функцией k (убывает $\sim (\kappa r_1)^{2k}$). В соответствии с этим член, отвечающий электрическому дипольному излучению, имеет порядок величины $\sim e\kappa r_1$ ($r_1 \sim a_0$ — радиус первой боровской орбиты атома), магнитному дипольному — $\sim e\kappa r_1 v/c$ и электрическому квадрупольному — $\sim e(\kappa r_1)^2$. Поэтому в разложениях по мультиполям определенной четности в большинстве случаев достаточно учитывать первый член. Однако вклады в интенсивность линии от E_k и $M(k-1)$ могут оказаться одного порядка.

В заключение заметим, что полная энергия, излучаемая в 1 секунду, выражается равенствами

$$U_q^{Ek} = \frac{c^3}{2\pi\omega^2} |a_q^{Ek}|^2, \quad (15.38)$$

$$U_q^{Mk} = \frac{c^3}{2\pi\omega^2} |a_q^{Mk}|^2, \quad (15.39)$$

где a_q^{Ek} и a_q^{Mk} определены формулами (14.12) и (14.14).

Интенсивности линий обладают свойством аддитивности:

$$I = \sum_{kq} (I_q^{Ek} + I_q^{Mk}), \quad (15.40)$$

что математически объясняется ортогональностью спин-угловых частей соответствующих операторов переходов. Интенсивности — это уже непосредственно измеряемые величины. Если силы линии и осциллятора, а также вероятности переходов являются характеристиками одного атома, то интенсивность, как правило, относится к набору атомов (газ или плазма).

Более конкретные формулы для величин теории переходов, охватывающие также и случай релятивистского приближения, будут приведены в 5 и 6 главах.

§ 16. Правила отбора для электронных переходов и правила сумм

«Точные» правила отбора. Условия исчезновения матричных элементов операторов мультипольных переходов составляют правила отбора для излучения. Эти условия, как мы увидим ниже, можно представить в виде правил многоугольников: численные значения параметров (рангов тензоров и квантовых чисел, описывающих состояние квантовомеханической системы) должны составлять многоугольники с целым периметром. Мы уже говорили, что степень точности различных квантовых чисел неодинакова, поэтому и правила отбора можно разделить на точные и приближенные. Однако это деление довольно условно, поэтому в названиях соответствующих пунктов эти слова мы берем в кавычки. К точным квантовым числам обычно причисляются четность электронной конфигурации π и суммарный момент количества движения J . Если характеристики самой конфигурации K павывать квантовыми числами, то в одноконфигурационном приближении их тоже можно причислить к точным квантовым числам.

В последние годы проводятся интенсивные исследования с целью показать, что из-за примеси слабых взаимодействий четность не является в атоме абсолютно точным квантовым числом. При учете сверхтонких взаимодействий неточным становится также J . Однако ввиду слабости этих взаимодействий, как четность, так и полный момент — наиболее точные квантовые числа атома. Во многих случаях одноконфигурационное приближение хорошо описывает атомные характеристики, тогда конфигурация — тоже точное квантовое число. Однако часто нужно учитывать также примесь (наложение) других конфигураций. В настоящем пункте мы и рассмотрим правила отбора для мультипольных переходов относительно этих квантовых чисел $K\pi J$, а в следующем — относительно остальных, описывающих тип и схему связи.

Как уже отмечалось в § 3, независимо от характера приближения каждому состоянию могут быть приписаны следующие квантовые числа: четность π ($\pi = +1$ для четных и $\pi = -1$ для нечетных), полный момент количества движения J и его проекция M на некоторое направление. Набор всех прочих квантовых чисел, дополнительно классифицирующих состояния конфигурации K , обычно обозначается через α ; их смысл зависит от выбранного приближения. Результаты § 16 не зависят от характера квантовых чисел α , в частности, от того, являются ли они точными или приближенными. В связи с этим результаты не зависят от явного вида волновой функции и типа векторной связи.

Конфигурация K однозначно определяет четность состояния π , поэтому обычно в волновых функциях, указывая конфигурацию, опускают обозначение четности. При конкретизации типа связи из α выделяют символы, обозначающие его и определяю-

щие моменты, которые затем складываются в J . Оставшийся набор квантовых чисел часто, по-прежнему, обозначают через α ; он выделяет однотипные уровни рассматриваемой конфигурации и зависит от способа связи моментов оболочек, из которых состоит конфигурация.

Уровень энергии в общем случае описывается квантовыми числами $K\alpha J$. В LS -связи уровень определяется квантовыми числами $K\alpha LSJ$, а терм — $K\alpha LS$. Между двумя такими уровнями и происходят электронные мультипольные переходы. При этом, как мы увидим ниже, электронные переходы могут происходить как между уровнями одной и той же конфигурации K , так и между уровнями, принадлежащими различным конфигурациям K и K' . Конкретная реализация этих возможностей и определяется правилами отбора для излучения. Они различны для электрических и магнитных мультипольных переходов, поэтому далее мы будем их рассматривать отдельно, а также конкретизировать тензорную структуру и вид соответствующих операторов.

Операторы электрического (14.13) и магнитного (14.15) мультипольного излучения являются одноэлектронными. Одноконфигурационные волновые функции двух различных физических состояний, в частном случае — двух разных электронных конфигураций, ортогональны между собой, поэтому не равны нулю будут лишь те матричные элементы операторов одноэлектронного типа, которые будут соединять или одинаковые конфигурации (диагональные относительно конфигурации матричные элементы), или конфигурации, отличающиеся квантовыми числами одного электрона. Таким образом, в одноконфигурационном приближении электронные переходы возможны между уровнями одной конфигурации ($K = K'$) и между уровнями конфигураций, отличающихся состоянием только одного электрона.

Для конкретизации указанных возможностей мы должны обратиться к тензорной структуре соответствующих операторов. Вначале рассмотрим правила отбора по орбитальному моменту l . Тензорная часть основного члена оператора электрических переходов мультипольности k (14.13) содержит тензор $C^{(k)}$, а магнитных (14.15) — тензорные произведения $[C^{(k-1)} \times L^{(1)}]^{(k)}$ и $[C^{(k-1)} \times S^{(1)}]^{(k)}$. Поэтому в матричных элементах указанных операторов относительно любых электронных конфигураций появятся одноэлектронные субматричные элементы $(\| \| C^{(k)} \| \| l')$, $(\| \| [C^{(k-1)} \times L^{(1)}]^{(k)} \| \| l')$ и $(\| \| [C^{(k-1)} \times S^{(1)}]^{(k)} \| \| l')$. Первый субматричный элемент не исчезает при условии треугольника $\{l'l'k\}$ и $l+l'+k$ — четное число; второй и третий — при условии $\{l'l'k-1\}$ и $l+l'+k-1$ — четное число. Отсюда вытекает, что электрические и магнитные переходы мультипольности k возможны между конфигурациями с противоположным характером изменения $\Delta l = (l-l')$: в первом случае четность Δl должна совпадать с четностью k , а во втором — быть противоположной.

Из указанных правил отбора следует, что в частном случае электрического дипольного излучения $\Delta l = \pm 1$, иными словами — электрические дипольные переходы возможны между уровнями двух конфигураций, которые отличаются состоянием только одного электрона, изменяющего свой орбитальный момент на единицу, т. е. между конфигурациями противоположной четности (правило Лапорта). Для электрического квадрупольного излучения имеем $\Delta l = 0, \pm 2$ (за исключением перехода $ns - n's$), т. е. электрические квадрупольные переходы возможны: а) между уровнями одной и той же конфигурации, б) между уровнями двух конфигураций, которые отличаются состоянием одного электрона, изменяющего свой орбитальный момент на два или совсем его не меняющего, за исключением переходов $ns - n's$. Магнитные дипольные переходы возможны только между уровнями одной и той же конфигурации.

Заметим, что указанные выше правила отбора автоматически обеспечивают соблюдение правил отбора по четности π , ибо, как мы отмечали ранее, указание вида конфигурации автоматически определяет ее четность. Правила отбора для E_k -переходов не налагают никаких ограничений на изменение основного квантового числа n , поэтому Δn может быть любым.

Рассмотрим правила отбора по J и M . Они следуют из условия неисчезновения коэффициента Клебша — Гордана вида $\begin{bmatrix} J' & k & J \\ M' & q & M \end{bmatrix}$, появляющегося в случае выделения зависимости матричного элемента любого оператора электронных переходов от проекционных параметров с помощью теоремы Вигнера — Экарта (3.19). Из свойств коэффициентов Клебша — Гордана следует, что их параметры должны удовлетворять условию треугольника $\{JJ'k\}$ и равенству $M' + q = M$. Таким образом, для электрических и магнитных дипольных переходов $\Delta J = J - J' = 0, \pm 1$, $\Delta M = 0, \pm 1$ (невозможны переходы с $J = 0, M = 0$ в $J' = 0, M' = 0$); для квадрупольных переходов $\Delta J = J - J' = 0, \pm 1, \pm 2$, $\Delta M = 0, \pm 1, \pm 2$ (за исключением переходов с $J + J' < 2$, т. е. переходов с $J = 0$ в $J' = 0, J = 0$ в $J' = 1$ и наоборот, а также с $J = 1/2$ в $J' = 1/2$).

Резюмируя, мы можем сказать, что «точные» правила отбора для электрических E_k и магнитных M_k переходов мультипольности k имеют вид

$$E_k: \begin{cases} \{l'l'k\}, \text{ или } \Delta l = 0, \pm 1, \dots, \pm k \text{ и } l + l' + k - \text{четное число,} \\ \{JJ'k\}, \text{ или } \Delta J = 0, \pm 1, \dots, \pm k, J + J' \geq k \text{ и } M' + q = M; \end{cases} \quad (16.1)$$

$$M_k: \begin{cases} \{l'l'k - 1\}, \text{ или } \Delta l = 0, \pm 1, \dots, \pm (k - 1) \\ \text{и } l + l' + k - \text{нечетное число,} \\ \{JJ'k\}, \text{ или } \Delta J = 0, \pm 1, \dots, k, J + J' \geq k \text{ и } M' + q = M. \end{cases} \quad (16.2)$$

Заметим, что правила отбора по M и M' важны лишь тогда, когда мы интересуемся поляризацией излучения, в противном случае их не надо принимать во внимание, ибо другие характеристики переходов от M и M' не зависят.

«Приближенные» правила отбора. Промежуточная связь. Интеркомбинационные переходы. В качестве примера появления приближенных правил отбора мы рассмотрим условия не исчезновения соответствующих матричных элементов относительно квантовых чисел LS -связи. Аналогичные примеры для других типов связи будут приведены вместе с соответствующими выражениями в гл. 5. Эти правила отбора описывают условия не исчезновения субматричных элементов операторов электронных мультипольных переходов, поэтому при их установлении необходимо иметь явные выражения для последних через генеалогические и $3nj$ -коэффициенты, а также одноэлектронные субматричные элементы. Правила отбора по суммарному орбитальному L и спиновому S моментам можно установить из $3nj$ -коэффициента, появляющегося при выделении зависимости субматричного элемента оператора перехода от полного момента количества движения J .

Как следует из формулы (15.13), зависимость субматричного элемента оператора E_k -переходов от J содержится в $6j$ -коэффициенте $\begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix}$. При получении этой зависимости возникло также условие $\delta(S, S')$. С помощью этих величин можно установить полные правила отбора для \bar{E}_k -излучения по L и S . Условия не исчезновения данного $6j$ -коэффициента описываются четырьмя правилами треугольника: $\{LSJ\}$, $\{L'S'J'\}$, $\{J'J'k\}$ и $\{LL'k\}$. Первые два нам хорошо известны из векторной модели и определяют LS -связь. Третий треугольник дублирует правило отбора по J и J' , известное из теоремы Вигнера — Эккарта. И лишь последний треугольник устанавливает правила отбора по полному орбитальному моменту. Они оказываются аналогичными случаю J . Вместе с условием вырожденного в прямую треугольника по S и S' ($\delta(S, S')$ эквивалентно треугольнику $\{SS'0\}$) мы получаем следующие правила отбора по L и S :

$$E_k: \begin{cases} \{L L' k\}, \text{ или } \Delta L = 0, \pm 1, \dots, \pm k, L + L' \geq k; \\ \delta(S, S') = \{S S' 0\}, \text{ или } \Delta S = 0. \end{cases} \quad (16.3)$$

В частном случае $E1$ -излучения имеем правила отбора $\Delta L = 0, \pm 1$ (исключая $S - S$ переходы) и $\Delta S = 0$. В случае $E2$ -перехода $\Delta L = L - L' = 0, \pm 1, \pm 2$ ($L + L' \geq 2$), т. е. переходы между двумя S -термами ($L = L' = 0$) и между S -термом и P -термом ($L = 0, L' = 1$) или, наоборот, исключаются. Правило отбора по S и S' одно и то же для электрических переходов любой мультипольности и оно разрешает соответствующие переходы лишь между термами одинаковой мультиплетности.

Интересно отметить, что правила отбора для электрических квадрупольных переходов разрешают переходы между различными уровнями одного терма (за исключением S -терма, но тогда имеется лишь один уровень, в этом случае $J - J$ -«переходы» соответствуют нулевой частоте и не дают никаких наблюдаемых линий). Реально наблюдаемыми переходами являются $J - J \pm 1$ и $J - J \pm 2$. Частоты первых переходов соответствуют интервалу тонкой структуры терма, частоты вторых переходов — суммам двух таких интервалов. Такие частоты не близки друг другу и поэтому понятие мультиплета в данном случае не имеет места, хотя все математические соотношения справедливы.

Аналогичным образом рассмотрим правила отбора по L и S для матричных элементов оператора магнитных мультипольных переходов (14.15). В этих элементах $3nj$ -коэффициенты содержат условия треугольника $\{LL'k - 1\}$ и $\{SS'k - 1\}$, что соответствует правилам отбора

$$\begin{aligned} \Delta L &= 0, \pm 1, \dots, \pm(k-1) \text{ при } L + L' \geq k - 1, \\ \Delta S &= 0, \pm 1, \dots, \pm(k-1) \text{ при } S + S' \geq k - 1. \end{aligned} \quad (16.4)$$

В частном случае магнитных дипольных переходов соответствующий оператор имеет вид

$$M^1 = -\frac{e\hbar}{2mc} (L^{(1)} + 2S^{(1)}); \quad (16.5)$$

он разрешает переходы только при условии $K\alpha LS = K'\alpha'L'S'$, т. е. лишь переходы между уровнями одного и того же терма.

В тех выражениях для матричных элементов E_k -переходов, в которых появляются генеалогические коэффициенты, можно установить также некоторые правила отбора по числу старшинства ν . Ввиду одноэлектронного характера операторов перехода эти правила отбора имеют вид $\Delta\nu = \pm 1$. Однако они выполняются весьма приближенно.

Полные правила отбора для излучения составляет весь набор как «точных», так и «приближенных» правил. Переход является запрещенным, если хотя бы одно из правил отбора нарушено. Степень запрещенности переходов может быть различной — некоторые линии могут быть запрещены двумя, тремя и т. д. условиями. Если переход осуществляется между сложными электронными конфигурациями, имеющими несколько незаполненных оболочек, то, как мы увидим в следующих параграфах, имеется большое число различных правил отбора. Однако большинство их, особенно относительно квантовых чисел промежуточных моментов, являются весьма приближенными (даже при наличии чистого типа связи) ввиду присутствия взаимодействия между моментами.

Все правила отбора уже содержатся в самих выражениях для матричных элементов операторов электронных переходов, поэтому незнание этих правил не может привести к получению лож-

ных переходов; последние автоматически будут равны нулю. Однако использование правил отбора позволяет во многих случаях без проведения полных вычислений определить тип и мультипольность перехода (E_k или M_k) и оценить их относительные интенсивности. Например, из сравнения правил отбора по πJ для $E2$ - и $M1$ -переходов мы видим, что переходы внутри одной и той же конфигурации с $\Delta J = \pm 1$ могут иметь как электрическую, так и магнитную природу. Из аналитических выражений для сил линий электронных переходов (в простых случаях $k=1$ и 2 , как правило, можно установить также выражения) следуют определенные выводы об относительных интенсивностях линий в мультиплетах. Однако эти выводы в большинстве случаев, когда практически реализуется некоторый промежуточный тип связи, являются лишь приближенными.

Обычно электронные переходы делятся на разрешенные и запрещенные, но это деление весьма условно и неоднозначно. Иногда разрешенными считаются электрические дипольные переходы, а все остальные — запрещенными. Более точным и общим является причисление к разрешенным мультипольных переходов, удовлетворяющих рассмотренным выше правилам отбора, а к запрещенным — переходов, при которых хотя бы одно из указанных условий (по квантовым числам конфигурации, по моментам конкретного типа связи и т. д.) нарушается.

При диагонализации матрицы энергии и, таким образом, использовании промежуточной связи, правила отбора по приближенным квантовым числам изменяются. Фактически они исчезают — становятся возможными все переходы между любыми приближенными квантовыми числами, приводящими к данным значениям J и J' . Наиболее яркий пример изменения указанных правил отбора в промежуточной связи — появление в случае использования в качестве исходной LS -связи так называемых интеркомбинационных переходов, обусловленных нарушением правила отбора по S . Физически это объясняется наличием спин-орбитальных взаимодействий, которые приводят к появлению переходов между термами различной мультиплетности.

Учет отклонения от чистой связи приводит к изменениям сил разрешенных линий. Эти изменения имеют тот же порядок величины, что и сила запрещенных линий. В большинстве случаев, особенно при наличии сложных электронных конфигураций, проведение расчетов в промежуточной связи становится обязательным. В ряде случаев необходима диагонализация матрицы энергии относительно квантовых чисел конфигурации, приводящая к появлению многоэлектронных переходов (см. § 23).

Правила сумм для сил линий. В приближении центрального поля, при использовании не зависящих от терма волновых функций, силы линий для всех переходов между определенными конфигурациями представляются в виде произведения одного ради-

ального интеграла, не зависящего от квантовых чисел векторной модели, набора $3nj$ -коэффициентов, одноэлектронных субматричных элементов стандартных операторов ($C^{(k)}$ и/или $L^{(1)}$, $S^{(1)}$), генеалогических коэффициентов (если изменяется число электронов в незаполненных оболочках) и соответствующих алгебраических множителей. Во многих случаях эти формулы можно просуммировать относительно некоторых квантовых чисел (типа J , L , S и т. д.), в результате чего мы получаем определенные правила сумм для сил линий. В настоящем пункте рассмотрим указанные правила в тех случаях, когда они не зависят от конкретного вида перехода. Примеры правил сумм для переходов между конфигурациями конкретного типа будут приведены в гл. 5.

Формула (15.8) может интерпретироваться как некоторое правило сумм — сила мультиплетта выражается в виде суммы сил его отдельных линий. Правила сумм для относительных сил линий определены соотношениями (15.18) и (15.19).

Переходы между всеми уровнями конфигурации K и всеми уровнями конфигурации K' образуют совокупность переходов. Суммарная сила линий всех этих переходов называется силой совокупности переходов и равна

$$S(K, K') = \sum_{\alpha J, \alpha' J'} S(K\alpha J, K'\alpha' J'). \quad (16.6)$$

При LS -связи суммирование по αJ , $\alpha' J'$ заменяется на суммирование по αLSJ и $\alpha' L'S'J'$. Согласно (15.8) суммирование по J и J' приводит к силе мультиплетта. Поэтому в чистой LS -связи сила совокупности переходов есть сумма сил мультиплетов, возникающих при переходах между всеми термами конфигурации K и K' :

$$S(K, K') = \sum_{\alpha LS, \alpha' L'S'} S(K\alpha LS, K'\alpha' L'S'). \quad (16.7)$$

Принцип спектроскопической устойчивости и свойства унитарности (ортогональности) матриц преобразования приводят к тому, что сила совокупности переходов не зависит ни от типа связи в обеих конфигурациях, ни от способа связи отдельных оболочек, составляющих указанные конфигурации. Осуществив суммирование в (16.7), мы получаем, что сила совокупности переходов оказывается пропорциональной силе одноэлектронного мультиплетта «прыгающего» электрона

$$S(K, K') = g_0 s(nl, n'l'), \quad (nl \neq n'l'), \quad (16.8)$$

где выражения для численных коэффициентов g_0 для большинства практически наиболее часто встречающихся случаев представлены в таблице 10. Статистические веса отдельных оболочек можно заимствовать из таблиц 1 и 3.

Конфигурационной J -группой называется совокупность линий, возникающих при переходах между всеми уровнями конфи-

гурации K с фиксированным J и всеми уровнями другой конфигурации K' с фиксированным значением J' . Из принципа спектроскопической устойчивости и свойств матриц преобразования

Таблица 10. Значения коэффициента g_0 для ряда конфигураций

$K-K'$	g_0
$l_0^{N_0}l_1 - l_0^{N_0}l_2$	$g(l_0^{N_0})$
$l_0^{N_0}l_1^2 - l_0^{N_0}l_1l_2$	$g(l_0^{N_0}) (4l_1+1)$
$l_0^{N_0}l_1l_2 - l_0^{N_0}l_1l_3$	$g(l_0^{N_0}) (4l_1+2)$
$l_0^{N_0} - l_0^{N_0-1}l_1$	$g(l_0^{N_0-1}) [1-(N_0-1)/(4l_0+2)]$
$l_0^{N_0}l_1 - l_0^{N_0-1}l_1^2$	$g(l_0^{N_0-1}) (4l_1+1) [1-(N_0-1)/(4l_0+2)]$
$l_0^{N_0}l_1 - l_0^{N_0-1}l_1l_2$	$g(l_0^{N_0-1}) (4l_1+2) [1-(N_0-1)/(4l_0+2)]$

следует, что сила конфигурационной J -группы не зависит от вида векторной связи.

Для LS -связи можно ввести конфигурационную LS -группу как совокупность переходов между всеми однотипными термами конфигурации K и соответствующими величинами конфигурации K' . Ее сила складывается из сил мультиплетов

$$S(KLS, K'L'S) = \sum_{\alpha\alpha'} S(K\alpha LS, K'\alpha'L'S) \quad (16.9)$$

и не зависит от способа связи отдельных оболочек.

В случае переходов между конфигурациями $l_0^{N_0}l_1 - l_0^{N_0}l_2$ вводится понятие супермультиплетов. Совокупность термов одной мультиплетности, построенных на одном и том же родительском терме остова $l_0^{N_0}$, называется полиадой. Супермультиплет есть набор переходов между всеми термами одной полиады и всеми термами другой. Для них простым суммированием также можно получить ряд правил сумм. Однако мы их здесь не приводим, так как в конфигурациях такого рода, как правило, необходимо использовать промежуточную связь и тогда эти правила сумм нарушаются.

Определенные правила сумм могут быть получены также для сил осцилляторов и вероятностей переходов. Так, можно ввести понятия сил осцилляторов и вероятностей переходов между термами:

$$f(\alpha LS, \alpha'L'S) = \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_{JJ'} (2J+1) f(\alpha LSJ, \alpha'L'SJ'), \quad (16.10)$$

и

$$W(\alpha LS, \alpha' L'S) = \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_{JJ'} (2J+1) W(\alpha LSJ, \alpha' L'SJ'). \quad (16.11)$$

Из выражений для сил линий следует, что $\sum_{J'} S(\alpha J, \alpha' J') \sim \sim (2J+1)$, а $\sum_{J'} W(\alpha J, \alpha' J')$ не зависит от J . Таким образом, суммарная вероятность всех переходов с уровня αJ на все уровни в пределах данного мультиплета не зависит от J . То же самое можно сказать и о силах осцилляторов. Поэтому, если заселенности N_1 и N_2 уровней J_1 и J_2 подчиняются правилу

$$N_1 : N_2 = (2J_1 + 1) : (2J_2 + 1) \quad (16.12)$$

(случай больцмановского распределения с температурой $kT \gg \gg \Delta E_{J_1 J_2}$), то сумма интенсивностей всех линий мультиплета, имеющих один и тот же начальный уровень, пропорциональна его статистическому весу. Очевидно, что то же самое можно сказать и о переходах на один и тот же конечный уровень. Интенсивности отдельных мультипольных переходов складываются согласно (15.40).

Для сил осцилляторов имеется точное общее правило сумм, не зависящее от типа векторной связи:

$$\sum_{\alpha' J'} f(\alpha J, \alpha' J') = Z. \quad (16.13)$$

Суммирование по $\alpha' J'$ в (16.13) распространяется на уровни дискретного и непрерывного спектра, причем необходимо учитывать переходы всех электронов атома.

Правило сумм (16.13) слишком общее, так как обычно интерес вызывают переходы одного из внешних электронов между конкретными конфигурациями. Можно получить некоторые правила сумм и в этом случае, однако они уже будут приближенными. Например, для переходов типа $K_0 n l^N \alpha LSJ - K_0 n l^{N-1} \times \times (\alpha_1 L_1 S_1) n l' S' J'$ (K_0 означает заполненные оболочки) действительно правило сумм

$$\sum_{n' l' S' J'} f(K_0 n l^N \alpha LSJ, K_0 n l^{N-1} (\alpha_1 L_1 S_1) n' l' S' J') = N. \quad (16.14)$$

Для одного электрона вне заполненных оболочек имеем

$$\sum_{n' l' j'} f(n l j, n' l' j') = 1. \quad (16.15)$$

Таким образом, рассмотренные правила сумм выявляют определенные закономерности в электронных переходах. К сожалению, многие из них являются приближенными и зависят от конкретной модели векторной связи. Однако их использование и в этом случае позволяет оценить точность и пригодность модели.

ГЛАВА 5

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ (E_k) И МАГНИТНЫЕ (M_k) МУЛЬТИПОЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

§ 17. Альтернативные выражения для оператора электрических мультипольных переходов.

Нерелятивистское и релятивистское приближения.
Релятивистские поправки к операторам переходов

Релятивистские операторы электрических мультипольных переходов. В § 14 мы установили выражения для операторов электрических (E_k) и магнитных (M_k) мультипольных переходов, исходя как из классического рассмотрения излучения электромагнитных волн, так и из квантовоэлектродинамической матрицы рассеяния первого порядка. В настоящем параграфе основное внимание мы уделим получению и изучению различных форм релятивистских и нерелятивистских операторов E_k -переходов, а также релятивистских поправок к последним. Будем использовать атомную систему единиц.

В данном пункте исследуем зависимость релятивистских операторов E_k -переходов от калибровки потенциала электромагнитного поля. Вероятность перехода при излучении фотона с определенным моментом количества движения в первом порядке квантовоэлектродинамической теории возмущений может быть описана выражением [62]

$$W_{1 \rightarrow 2} = 2\pi |V_{21}|^2, \quad (17.1)$$

где

$$V_{21} = -\langle 2 | \{ (\alpha A^*) - \Phi^* \} | 1 \rangle. \quad (17.2)$$

Здесь $\{\Phi, A\}$ — компоненты четырехмерного вектор-потенциала электромагнитного поля, соответствующего определенному состоянию фотона, в координатном представлении; $|1\rangle$ и $|2\rangle$ — собственные волновые функции уравнения Дирака, описывающего стационарные состояния с энергией \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 ; α — матрицы Дирака, определенные согласно (5.84). В случае E_k -фотона выражение для потенциала электромагнитного поля может быть выбрано с различными калибровочными условиями; кроме того, его

можно представлять в разных эквивалентных формах. Используя явный вид потенциалов в импульсном представлении [62]

$$eA_{\omega k q}(\mathbf{x}) = \frac{4\pi^2 c^{3/2}}{\omega^{3/2}} (\delta(|\mathbf{x}| - \omega/c) eY_{kq} + \mathcal{K} n Y_q^{(k)}), \quad (17.3)$$

$$\Phi_{\omega k q}(\mathbf{x}) = \frac{4\pi^2 c^{3/2}}{\omega^{3/2}} \delta(|\mathbf{x}| - \omega/c) \mathcal{K} Y_q^{(k)} \quad (17.4)$$

(здесь \mathbf{x} — переменная импульса, $|\mathbf{x}| = \omega/c$, $\omega = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$ — частота излучаемого фотона, eY_{kq} — шаровой вектор электрического типа, c — как обычно, скорость света, \mathcal{K} — калибровочная постоянная, $\mathbf{n} = \mathbf{x}/|\mathbf{x}|$) и переходя с помощью преобразования Фурье к координатному представлению, находим вместо (17.2)

$$V_{21} = -\langle 2 | \{ (\alpha_e \mathbf{A}) + \mathcal{K} [(\alpha_e \mathbf{A}) - \Phi] \} | 1 \rangle, \quad (17.5)$$

где так называемые поперечная $eA_\lambda^{(1)}$ и продольная $iA_\lambda^{(1)}$ составляющие вектор-потенциала в сферических компонентах имеют соответственно вид

$$eA_\lambda^{(1)} = i^{-k-1} (-1)^{k+q-\lambda} \sqrt{\frac{\omega}{\pi c (2k+1)}} \left\{ \sqrt{k(2k+3)} \begin{bmatrix} 1 & k+1 & k \\ \lambda & q-\lambda & q \end{bmatrix} \times \right. \\ \left. \times g_{k+1}(z) C_{-q+\lambda}^{(k+1)} + \sqrt{(k+1)(2k-1)} \begin{bmatrix} 1 & k-1 & k \\ \lambda & q-\lambda & q \end{bmatrix} g_{k-1}(z) C_{-q+\lambda}^{(k-1)} \right\}, \quad (17.6)$$

$$iA_\lambda^{(1)} = i^{-k-1} (-1)^{k+q+\lambda+1} \sqrt{\frac{\omega}{\pi c (2k+1)}} \left\{ \sqrt{(k+1)(2k+3)} \times \right. \\ \left. \times \begin{bmatrix} 1 & k+1 & k \\ \lambda & q-\lambda & q \end{bmatrix} g_{k+1}(z) C_{-q+\lambda}^{(k+1)} - \sqrt{k(2k-1)} \begin{bmatrix} 1 & k-1 & k \\ \lambda & q-\lambda & q \end{bmatrix} g_{k-1}(z) C_{-q+\lambda}^{(k-1)} \right\}, \quad (17.7)$$

а скалярный потенциал выглядит так:

$$\Phi = i^{-k} (-1)^{k+q} \sqrt{\frac{\omega(2k+1)}{\pi c}} g_k(z) C_{-q}^{(k)}. \quad (17.8)$$

Чаще всего используются две калибровки. Первая $\mathcal{K} = 0$ (обычно она называется кулоновской калибровкой), при которой продольная часть вектор-потенциала и скалярный потенциал исчезают, а $\text{div } \mathbf{A} = \text{div } e\mathbf{A} = 0$. Другая калибровка имеет вид $\mathcal{K} = -\sqrt{k(k+1)}/k$ и, как видно из (17.6) и (17.7), в выражении (17.5) сокращаются члены, содержащие сферические функции порядка $k-1$.

Для выяснения особенностей каждой из этих калибровок мы пока будем рассматривать потенциал электромагнитного поля с произвольной калибровкой \mathcal{K} . Часто бывает удобно выделить в потенциале электромагнитного поля члены, которые могут быть представлены как градиенты скалярных функций. Такие члены, например, не будут давать вклада в величины, в которых появляются выражения вида $\text{rot grad } \varphi$. Последние по определению

тождественно равны нулю. Тогда (17.6) и (17.7) можно преобразовать к виду

$$eA = i^{-k-1} (-1)^{k+q+1} \sqrt{\frac{\omega(k+1)}{\pi c k(2k+1)}} \left(\nabla \{ r\Phi_k(z) C_{-q}^{(h)} \} + \right. \\ \left. + \frac{2k+1}{k+1} z g_k(z) n C_{-q}^{(h)} \right), \quad (17.9)$$

$$iA = i^{-k-1} (-1)^{k+q+1} \sqrt{\frac{(2k+1)c}{\pi\omega}} \nabla \{ g_k(z) C_{-q}^{(h)} \}, \quad (17.10)$$

где $\Phi_k(z)$ определено согласно (14.23). Выражая, как обычно, операторы (17.9) и (17.10) через неприводимые тензоры и проводя упрощения, где это возможно, мы приходим к следующей формуле для вероятности излучения вместо (17.1):

$$W_{1 \rightarrow 2}^{Ek} = \frac{2(k+1)\omega}{k(2k+1)c} \left| \left\langle 2 \left[eO_{-q}^{(h)} + \mathcal{K} \sqrt{\frac{k}{k+1}} \{ iO_{-q}^{(h)} + \Phi O_{-q}^{(h)} \} \right] \right| 1 \right\rangle \right|^2, \quad (17.11)$$

где

$$eO_{-q}^{(h)} = -i \left\{ k \sqrt{\frac{2k+3}{k+1}} g_{k+1}(z) [C^{(h+1)} \times \alpha^{(1)}]_{-q}^{(h)} + \right. \\ \left. + \sqrt{k(2k-1)} g_{k-1}(z) [C^{(h-1)} \times \alpha^{(1)}]_{-q}^{(h)} \right\}, \quad (17.12)$$

$$iO_{-q}^{(h)} = i \left\{ \sqrt{(k+1)(2k+3)} g_{k+1}(z) [C^{(h+1)} \times \alpha^{(1)}]_{-q}^{(h)} - \right. \\ \left. - \sqrt{k(2k-1)} g_{k-1}(z) [C^{(h-1)} \times \alpha^{(1)}]_{-q}^{(h)} \right\}, \quad (17.13)$$

$$\Phi O_{-q}^{(h)} = \sqrt{2k+1} g_k(z) C_{-q}^{(h)}. \quad (17.14)$$

Используя следующее интегральное соотношение для дираковских волновых функций [81, 103]:

$$i \int \Psi_2^* (\alpha^{(1)} \cdot \nabla^{(1)} \Phi_a) \Psi_1 d\tau = \frac{\omega}{c} \int \Psi_2^* \Phi_a \Psi_1 d\tau, \quad (17.15)$$

где Φ_a — произвольная функция, мы можем, исходя из (17.9), установить такое выражение для вероятности Ek -перехода:

$$W_{1 \rightarrow 2}^{Ek} = \frac{2(k+1)\omega^3}{k(2k+1)c^3} \left| \left\langle 2 \left[eO_{-q}^{(h)} + \mathcal{K} \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{k}{k+1}} \{ iO_{-q}^{(h)} + \Phi O_{-q}^{(h)} \} \right] \right| 1 \right\rangle \right|^2, \quad (17.16)$$

где

$$eO_{-q}^{(h)} = -r\Phi_k(z) C_{-q}^{(h)} - i \frac{r}{k+1} g_k(z) \left\{ \sqrt{k(2k-1)} [C^{(h-1)} \times \alpha^{(1)}]_{-q}^{(h)} + \right. \\ \left. + \sqrt{(k+1)(2k+3)} [C^{(h+1)} \times \alpha^{(1)}]_{-q}^{(h)} \right\}. \quad (17.17)$$

Таким образом, мы получаем две различные формы (17.11) и (17.16) выражений для вероятностей релятивистских Ek -переходов при произвольном значении калибровочной постоянной \mathcal{K} . Теперь, конкретизируя ее значение, например, беря $\mathcal{K} = 0$, из

(17.11) и (17.16) находим

$$W_{1 \rightarrow 2}^{Ek} = \frac{2(k+1)\omega}{k(2k+1)c} \left| \langle 2 | e^{O'_{-q}(h)} | 1 \rangle \right|^2, \quad (17.18)$$

$$W_{1 \rightarrow 2}^{Ek} = \frac{2(k+1)\omega^3}{k(2k+1)c^3} \left| \langle 2 | e^{O_{-q}^{(h)}} | 1 \rangle \right|^2, \quad (17.19)$$

где соответствующие операторы определены согласно (17.12) и (17.17). При $\mathcal{K} = -\sqrt{k+1}/k$ оператор в (17.11) превращается в

$$e^{O_{-q}^{(h)}} = -g_h(z) C_{-q}^{(h)} + i \left\{ \sqrt{\frac{2k+3}{k+1}} g_{h+1}(z) [C^{(h+1)} \times \alpha^{(1)}]_{-q}^{(h)} - \right. \\ \left. - 2 \sqrt{k(2k-1)} g_{h-1}(z) [C^{(h-1)} \times \alpha^{(1)}]_{-q}^{(h)} \right\}, \quad (17.18a)$$

а соответствующее выражение в (17.16) практически не упрощается. Аналогичные формулы для излучения, характеризуемого энергией и поляризацей, приведены в [74].

Используя (17.15), вероятность Ek -перехода можно представить в следующих двух общих формах дополнительно к уже рассмотренным выше:

$$W_{1 \rightarrow 2}^{Ek} = \frac{2(k+1)\omega^3}{k(2k+1)c} \left| \langle \Psi_2 \left[r_{-q}^{(h)} + \mathcal{K} \sqrt{\frac{k}{k+1}} \left\{ \frac{1}{\omega} v_{-q}^{(h)} - r_{-q}^{(h)} \right\} \right] \Psi_1 \rangle \right|^2, \quad (17.20)$$

$$W_{1 \rightarrow 2}^{Ek} = \frac{2(k+1)\omega}{k(2k+1)c} \left| \langle \Psi_2 \left[v_{-q}^{(h)} + \mathcal{K} \sqrt{\frac{k}{k+1}} \left\{ r_{-q}^{(h)} - \omega r_{-q}^{(h)} \right\} \right] \Psi_1 \rangle \right|^2. \quad (17.21)$$

Здесь

$$r_{-q}^{(h)} = -\frac{2k+1}{\omega} \left\{ g_h(z) C_{-q}^{(h)} + i \sqrt{\frac{2k+3}{k+1}} [C^{(h+1)} \times \alpha^{(1)}]_{-q}^{(h)} g_{h+1}(z) \right\}, \quad (17.22)$$

а $v_{-q}^{(h)} = e^{O'_{-q}(h)}$, где $e^{O'_{-q}(h)}$ определено равенством (17.12). Из (17.20) и (17.21) наглядно видно, что в случае точных волновых функций вероятность Ek -перехода не будет зависеть от калибровки \mathcal{K} (выражение в фигурных скобках в каждой из указанных формул будет равняться нулю). Релятивистские величины $r_{-q}^{(h)}$ и $v_{-q}^{(h)}$ в нерелятивистском пределе соответствуют операторам Ek -переходов, при $k=1$ приводящим к общеизвестным их формам в виде «длины» и «скорости».

Переход к нерелятивистским операторам. Этот вопрос мы частично уже обсуждали в § 14. В данном пункте рассмотрим, к каким операторам, описывающим излучение, приводят найденные выше релятивистские формулы в нерелятивистском пределе. Разлагая малые компоненты четырехкомпонентных волновых функций (биспиноров) (5.89) через большие, подставляя это разложение в (17.5) и преобразуя полученное выражение к непри-

ВОДИМОМУ ВИДУ, ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНЫХ МАТЕМАТИЧЕСКИХ ВЫКЛАДК (подробности можно найти в [104]) устанавливаем, что вероятность переходов, определяемая релятивистским матричным элементом соответствующего оператора в форме (17.11), может быть описана в нерелятивистском пределе при произвольном значении калибровочной постоянной \mathcal{H} следующей формулой:

$$W_{1 \rightarrow 2}^{E_k} = \frac{2(k+1)(2k+1)\omega^{2k-1}}{k[(2k+1)!!]^2 c^{2k+1}} \left| \left(2 \left| \left\{ Q_{-q}^{(k)} + \mathcal{H} \sqrt{\frac{k}{k+1}} [Q_{-q}^{(k)} - \omega Q_{-q}^{(k)}] \right\} \right| 1 \right) \right|^2. \quad (17.23)$$

Аналогичным образом для вероятности перехода, представленной в форме (17.16), получаем

$$W_{1 \rightarrow 2}^{E_k} = \frac{2(k+1)(2k+1)}{k[(2k+1)!!]^2} \left(\frac{\omega}{c} \right)^{2k+1} \left| \left(2 \left| \left\{ Q_{-q}^{(k)} + \mathcal{H} \sqrt{\frac{k}{k+1}} \left[\frac{1}{\omega} Q_{-q}^{(k)} - Q_{-q}^{(k)} \right] \right\} \right| 1 \right) \right|^2. \quad (17.24)$$

Эти две формулы по своей структуре аналогичны соответствующим релятивистским соотношениям (17.21) и (17.20). Величины в фигурных скобках формул (17.23) и (17.24) представляют собой общие нерелятивистские выражения для операторов E_k -переходов, матричные элементы которых уже должны вычисляться относительно обычных нерелятивистских волновых функций. Эти операторы содержат произвольную (калибровочную) постоянную \mathcal{H} . В приведенных выше формулах введены обозначения

$$Q_{-q}^{(k)} = -r^k C_{-q}^{(k)} \quad (17.25)$$

для первой, общезвестной формы оператора E_k -излучения, соответствующей при $k=1$ форме «длины» оператора дипольных переходов, и

$$Q_{-q}^{(k)} = -r^{k-1} \left\{ k C_{-q}^{(k)} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{r} \sqrt{k(k+1)} [C^{(k)} \times L^{(1)}]_{-q}^{(k)} \right\} \quad (17.26)$$

для новой, второй формы оператора E_k -перехода [104], которая в частном случае $k=1$ совпадает с известным выражением для оператора E_1 -перехода в форме «скорости» (см. определение $\nabla^{(1)}$ (5.13)). Оператор (17.26) можно также получить и другим путем, рассматривая коммутационные соотношения оператора (17.25) с гамильтонианом электрона в атоме:

$$[\mathcal{H}, Q_q^{(k)}] = \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2}, Q_q^{(k)} \right] = -\frac{1}{2} (\Delta \{Q_q^{(k)}\} + 2(\nabla^{(1)} \{Q_q^{(k)}\} \cdot \nabla^{(1)})). \quad (17.27)$$

Поскольку $r^k C_q^{(k)}$ является решением уравнения Лапласа, то в (17.27) остается лишь последнее слагаемое, после упрощения

которого приходим к искомому равенству

$$[\mathcal{H}, Q_q^{(k)}] = -Q_q'^{(k)}. \quad (17.28)$$

Принимая во внимание это соотношение, можно непосредственно убедиться, что, как и в релятивистском случае, для точных нерелятивистских волновых функций члены, содержащие калибровочную постоянную \mathcal{H} , вклада в вероятность перехода давать не будут и останутся лишь эквивалентные операторы (17.25) и (17.26).

Теперь мы можем установить, каким нерелятивистским операторам излучения и при какой калибровке соответствуют полученные ранее релятивистские выражения. Выбирая $\mathcal{H} = 0$, находим, что при такой калибровке оператор в выражении (17.11) соответствует нерелятивистскому оператору перехода в форме «скорости», а при $\mathcal{H} = -\sqrt{(k+1)/k}$ — оператору перехода в форме «длины» [104]. Однако связь калибровки с видом нерелятивистского оператора перехода имеет относительный характер: рассматривая соотношение (17.24), мы приходим к выводу, что релятивистское выражение (17.16) при калибровке $\mathcal{H} = 0$ превращается в нерелятивистском пределе в оператор перехода в форме «длины», а при калибровке $\mathcal{H} = \sqrt{(k+1)/k}$ — в форме «скорости», т. е. имеет место ситуация, обратная случаю (17.11). Формула (17.20) в нерелятивистском пределе при $\mathcal{H} = 0$ соответствует оператору перехода в форме «длины», а при $\mathcal{H} = \sqrt{(k+1)/k}$ — «скорости». Для (17.21) имеет место обратное утверждение (ср. [105]).

Как известно, при определении величин теории переходов с приближенными волновыми функциями соотношение (17.28) в смысле матричных элементов не выполняется в общем случае. Тогда вероятности переходов, вычисляемые при различных значениях калибровочной постоянной, могут различаться (в частности, это приводит к известной неэквивалентности форм «длины» и «скорости» оператора перехода). Так как в случае ненулевого вклада калибровочных членов в матричный элемент его зависимость от постоянной \mathcal{H} линейна, то при соответствующем ее выборе матричный элемент может принимать какие угодно значения; с другой стороны, это открывает возможность использования \mathcal{H} как нового подгоночного параметра в полужемпирических расчетах. Последний может оказаться особенно удобным при исследовании электронных переходов в изоэлектронных последовательностях.

Заметим, что в [106] найдено общее выражение для третьей формы оператора E_k -переходов, однако его практическое использование весьма затруднено из-за громоздкости соответствующей формулы. Хартри-фоковские расчеты показывают, что эта форма меньше остальных двух пригодна для описания E_k -переходов.

Релятивистские поправки к операторам $E1$ -переходов. Выше мы рассмотрели релятивистские и нерелятивистские выражения для операторов E_k -излучения. При переходе от первых ко вторым мы можем получить формулы для соответствующих операторов, содержащие релятивистские эффекты в виде поправок к обычным нерелятивистским операторам. Такой подход может оказаться полезным при описании переходов, запрещенных в нерелятивистском пределе. К ним относятся, например, интеркомбинационные переходы. Для установления указанных выражений необходимо разложить в релятивистских матричных элементах оператора перехода малые компоненты χ через большие φ с точностью до членов порядка v^2/c^2 . Однако полученные таким образом выражения очень громоздки и в общем случае трудно применимы. Поэтому далее мы ограничимся случаем электрического дипольного излучения.

Для нахождения неприводимого вида оператора, описывающего $E1$ -переходы и включающего главные релятивистские поправки, необходимо сохранить члены, содержащие оператор спина $s^{(1)} = \frac{1}{2} \sigma^{(1)}$. Учитывая для величин порядка v/c первую поправку на запаздывание, а для величин порядка v^2/c^2 запаздывание пренебрегая, находим [104]

$$W_{1 \rightarrow 2}^{E1} = \frac{4\omega}{3c^3} \left| \left(2 \left| \left\{ Q'_{-q}^{(1)} + \frac{i\omega^2}{c^2 \sqrt{2}} [Q^{(1)} \times S^{(1)}]_{-q}^{(1)} \right\} \middle| 1 \right| \right)^2, \quad (17.29)$$

$$W_{1 \rightarrow 2}^{E1} = \frac{4\omega}{3c^3} \left| \left(2 \left| \left\{ Q'_{-q}^{(1)} + \frac{i\omega}{c^2 \sqrt{2}} [Q'^{(1)} \times S^{(1)}]_{-q}^{(1)} \right\} \middle| 1 \right| \right)^2, \quad (17.30)$$

$$W_{1 \rightarrow 2}^{E1} = \frac{4\omega}{3c^3} \left| \left(2 \left| \left\{ Q'_{-q}^{(1)} - \frac{i}{c^2 \sqrt{2}} [Q''^{(1)} \times S^{(1)}]_{-q}^{(1)} \right\} \middle| 1 \right| \right)^2, \quad (17.31)$$

т. е. релятивистские поправки к оператору в форме «импульса» также могут быть представлены в трех эквивалентных формах — «длины», «скорости» и «ускорения».

С практической точки зрения наиболее интересны выражения (17.29) и (17.30), так как в этих случаях нет необходимости находить дополнительные радиальные интегралы, и релятивистские поправки могут быть получены из обычных вычислений $E1$ -переходов с использованием нерелятивистских операторов в форме «скорости».

Соотношение (17.16) при $\mathcal{K} = 0$ может служить исходным для исследования релятивистских поправок к оператору перехода в форме «длины». Разложение матричного элемента (17.16) с точностью до членов порядка v^2/c^2 было получено ранее (формулы (14.24) и (14.33)), поэтому здесь мы его приведем, сохраняя поправки, описывающие интеркомбинационные переходы, и ис-

пользуя обозначения (17.25) и (17.26):

$$W_{1 \rightarrow 2}^{E_1} = \frac{4\omega^3}{3c^3} \left| \left(2 \left[\left[Q_{-q}^{(1)} - \frac{i}{c^2 \sqrt{2}} \left[\omega [Q^{(1)} \times S^{(1)}]_{-q}^{(1)} - [Q'^{(1)} \times S'^{(1)}]_{-q}^{(1)} \right] \right] \right) \right|^2. \quad (17.32)$$

Выражение в фигурных скобках при учете соотношения $\omega = E_1 - E_2$ и (17.28) в случае точных волновых функций дает нулевой вклад, что и объясняет исчезновение релятивистских поправок к оператору перехода в форме «длины» для интеркомбинационных переходов. Однако при вычислении на приближенных, например, хартри — фоковских, волновых функциях этот член в общем случае дает определенный вклад, обусловленный неточностью используемой математической модели [107, 108].

§ 18. Матричные элементы оператора электрических мультипольных переходов без участия электронов остова

Одноэлектронные субматричные элементы операторов переходов. Операторы электронных переходов, за исключением третьей формы при $k > 1$, являются операторами, представимыми в виде суммы соответствующих одноэлектронных величин. Их матричные элементы в случае сложных электронных конфигураций выражаются через суммы генеалогических и $3nj$ -коэффициентов, а также одноэлектронные субматричные элементы, содержащие радиальные интегралы переходов. Многоэлектронная часть матричного элемента зависит лишь от тензорных характеристик оператора поглощения, а вся специфика конкретного оператора содержится в одноэлектронном субматричном элементе. В данном пункте мы рассмотрим одноэлектронные субматричные элементы релятивистских и нерелятивистских операторов электронных переходов.

Все электронные переходы между сложными конфигурациями удобно условно разделить на две группы — переходы без участия и с участием электронов остова. Полную электронную конфигурацию атома K можно представить в виде суммы двух частей K_0 и K_1 :

$$K = K_0 + K_1, \quad (18.1)$$

где K_0 содержит все заполненные и незаполненные оболочки, электроны которых не участвуют в переходе, а K_1 представляет собой набор электронов (чаще всего это один или два неэквивалентных электрона сверх указанного остова), один из которых и осуществляет переход. Наиболее типичными примерами пере-

ходов без участия электронов остова являются следующие (здесь остов представляет оболочка эквивалентных электронов $l_1^{N_1}$, квантовых чисел заполненных оболочек мы не приводим):

$$l_1^{N_1} l_2 - l_1^{N_1} l_3, \quad (18.2)$$

$$l_1^{N_1} l_4^2 - l_1^{N_1} l_2 l_3, \quad (18.3)$$

$$l_1^{N_1} l_2 l_3 - l_1^{N_1} l_2 l_4. \quad (18.4)$$

Моменты внешних электронов с соответствующими величинами остова могут складываться всеми рассмотренными в третьей главе типами векторной связи, поэтому необходимо наличие выражений для матричных элементов операторов электронных переходов между сложными конфигурациями в различных типах связи. В данном параграфе мы приведем соответствующие формулы для переходов без участия электронов остова.

Вначале рассмотрим релятивистские субматричные элементы операторов E_k -переходов. Как мы уже видели в § 17, эти операторы могут быть выбраны в различных эквивалентных формах с различными калибровочными условиями, что приводит к большому количеству одноэлектронных субматричных элементов. Начнем с рассмотрения субматричного элемента оператора (17.17), который в нерелятивистском пределе при калибровке $\mathcal{K} = 0$ соответствует оператору перехода в форме «длины». На его примере опишем методику получения соответствующих выражений. Используя одноэлектронные релятивистские волновые функции (орбитали), определенные согласно (5.89), учитывая связь оператора $\alpha^{(1)}$ с матрицами $\sigma^{(1)}$ (формула (5.84)) и затем перемножая указанные матрицы, мы получаем выражения для релятивистского матричного элемента оператора перехода в виде суммы нескольких членов, при вычислении которых уже непосредственно можно применять математический аппарат теории момента количества движения. Нетрудно показать, используя свойства $9j$ -коэффициентов и коэффициентов Клебша — Гордана, что имеют место соотношения

$$\begin{aligned} & \sqrt{k(2k-1)} (l'_2 s_2 j_2 \| [C^{(k-1)} \times \sigma^{(1)}]^{(k)} \| l_1 s_1 j_1) + \\ & + \sqrt{(k+1)(2k+3)} (l'_2 s_2 j_2 \| [C^{(k+1)} \times \sigma^{(1)}]^{(k)} \| l_1 s_1 j_1) = \\ & = (-1)^{j_2+l_2} (2k+1) (l_2 s_2 j_2 \| C^{(k)} \| l_1 s_1 j_1), \quad (18.5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sqrt{k(2k-1)} (l_2 s_2 j_2 \| [C^{(k-1)} \times \sigma^{(1)}]^{(k)} \| l'_1 s_1 j_1) + \\ & + \sqrt{(k+1)(2k+3)} (l_2 s_2 j_2 \| [C^{(k+1)} \times \sigma^{(1)}]^{(k)} \| l'_1 s_1 j_1) = \\ & = (-1)^{j_2+l'_2} (2k+1) (l'_2 s_2 j_2 \| C^{(k)} \| l'_1 s_1 j_1). \quad (18.6) \end{aligned}$$

Субматричный элемент правой части равенства (18.5) может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} (l_2 s_2 j_2 \| C^{(k)} \| l_1 s_1 j_1) &= \\ &= (-1)^{l_2 + 1/2 + j_1 + k} \sqrt{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)} (l_2 \| C^{(k)} \| l_1) \begin{Bmatrix} l_2 & j_2 & 1/2 \\ j_1 & l_1 & k \end{Bmatrix} = \\ &= (-1)^{(l_1 - k - l_2 + 1)/2 - j_2} (l_1 l_2 k) \sqrt{\frac{(2j_1 - 1)(2j_2 + 1)}{2k + 1}} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & k \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (18.7)$$

Напомним, что символ $(l_1 l_2 k)$, впервые появившийся в формуле (5.100), означает, что находящиеся в скобках параметры удовлетворяют условию треугольника с четным периметром. Аналогичное равенство в случае правой части (18.6) следует из (18.7) после замены в последнем величин l_1 и l_2 на l'_1 и l'_2 . При использовании полученных соотношений релятивистский одноэлектронный субматричный элемент оператора (17.17) запишется в виде

$$\begin{aligned} \langle n_2 l_2 j_2 \| c O^{(k)} \| n_1 l_1 j_1 \rangle &= \\ &= (-1)^{(l_1 - k - l_2 - 1)/2 - j_2} \sqrt{\frac{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)}{2k + 1}} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & k \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{bmatrix} \times \\ &\quad \times \left\{ (l_1 l_2 k) \left[A(\lambda_1 \lambda_2 | 1k) - \frac{2k + 1}{k + 1} B(\lambda_1 \lambda'_2 | 1k) \right] + \right. \\ &\quad \left. + (l'_1 l'_2 k) \left[A(\lambda'_1 \lambda'_2 | 1k) + \frac{2k + 1}{k + 1} B(\lambda'_1 \lambda_2 | 1k) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (18.8)$$

Здесь радиальные интегралы определены следующим образом:

$$A(\lambda_1 \lambda_2 | \kappa k) = \int_0^\infty f(n_1 l_1 j_1 | r) f(n_2 l_2 j_2 | r) r^\kappa \Phi_k(z) r^2 dr, \quad (18.9)$$

$$B(\lambda_1 \lambda_2 | \kappa k) = \int_0^\infty f(n_1 l_1 j_1 | r) f(n_2 l_2 j_2 | r) r^\kappa g_k(z) r^2 dr. \quad (18.10)$$

Штрих над λ_i означает, что в соответствующем радиальном интеграле вместо функции $f(n_i l_i j_i | r)$ должна быть функция $g(n_i l'_i j_i | r)$. В (18.9) величина $\Phi_k(z)$ определена согласно (14.23). Интеграл A следующим образом может быть выражен через интегралы B :

$$A(\lambda_1 \lambda_2 | \kappa k) = B(\lambda_1 \lambda_2 | \kappa k - 1) - \frac{k}{k + 1} B(\lambda_1 \lambda_2 | \kappa k + 1). \quad (18.11)$$

Аналогичным путем могут быть установлены субматричные элементы других релятивистских операторов. Так, в случае опе-

ратора (17.12) соответствующее выражение получается равным

$$\begin{aligned} \langle n_2 l_2 j_2 \| Q^{(h)} \| n_1 l_1 j_1 \rangle = \\ = (-1)^{(l_2 - l_1 + h + 1)/2 - j_2} \sqrt{\frac{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)}{(2k - 1)}} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & k \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{bmatrix} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{2} (-1)^{l_2 + j_2 + 1/2} [2j_2 + 1 + (-1)^{j_1 + j_2 + h} (2j_1 + 1)] \times \right. \\ \times [(l_1 l_2' k - 1) A(\lambda_1 \lambda_2' | 0 k) + (l_1' l_2 k - 1) A(\lambda_1' \lambda_2 | 0 k)] + \\ + k [(l_1 l_2' k - 1) B(\lambda_1 \lambda_2' | 0 k - 1) + (l_1 l_2' k + 1) B(\lambda_1 \lambda_2' | 0 k + 1) - \\ \left. - (l_1' l_2 k - 1) B(\lambda_1' \lambda_2 | 0 k - 1) - (l_1' l_2 k + 1) B(\lambda_1' \lambda_2 | 0 k + 1)] \right\}. \end{aligned} \quad (18.12)$$

Отметим, что при использовании функциональных соотношений между произведениями $3nj$ -коэффициентов и субматричных элементов ($\|lC^{(h)}\|l'$) спин-угловые части рассматриваемых субматричных элементов представляются в форме, в которой их зависимость от орбитальных квантовых чисел, — как и в случае матричных элементов релятивистского оператора энергии, — содержится лишь в фазовом множителе. В некоторых случаях эти преобразования достаточно сложны, поэтому более эффективным для этой цели является применение релятивистских орбиталей типа (6.54), выражаемых через обобщенные сферические функции. В этом представлении указанный вид субматричных элементов получается непосредственно [80].

Условия непсечезования субматричных элементов (18.8) и (18.12) составляют правила отбора для Ek -излучения в случае одноэлектронной конфигурации. Эти условия представляют собой в данном случае правила треугольников, которым должны удовлетворять параметры j_1 , j_2 и k в коэффициенте Клебша — Гордана. Условие треугольника типа $(l_1 l_2 k)$ при дополнительном требовании четности суммы этих параметров обеспечивает сохранение правила отбора по четности.

Выражения для одноэлектронных субматричных элементов нерелятивистских операторов электрических мультипольных переходов (17.25) и (17.26) очень просты:

$$(n_2 l_2 \| Q^{(h)} \| n_1 l_1) = - (l_2 \| C^{(h)} \| l_1) (n_2 l_2 \| r^h \| n_1 l_1), \quad (18.13)$$

$$\begin{aligned} (n_2 l_2 \| Q'^{(h)} \| n_1 l_1) = - (l_2 \| C^{(h)} \| l_1) \left[k (n_2 l_2 \| r^{h-1} \frac{\partial}{\partial r} \| n_1 l_1) - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} [l_2 (l_2 + 1) - l_1 (l_1 + 1) - k(k - 1)] (n_2 l_2 \| r^{h-2} \| n_1 l_1) \right]. \end{aligned} \quad (18.14)$$

Заметим, что при $n_2 l_2 = n_1 l_1$ в случае одинаковых радиальных орбиталей интегрированием по частям получаем, что выражение (18.14) превращается в нуль. Поэтому при расчетах переходов

внутри оболочки эквивалентных электронов, исходя из второй формы оператора (формула (17.26)), необходимо использовать зависящие от терма радиальные орбитали.

Третья форма оператора содержит двухчастичные члены, поэтому матричные элементы этого оператора выражаются уже через соответствующие двухэлектронные величины. Однако они в общем случае получаются очень громоздкими. В частном случае переходов внутри оболочки эквивалентных электронов соответствующие выражения найдены в [104]. Субматричные элементы рассмотренных в конце предыдущего параграфа релятивистских поправок к операторам E_k -излучения для одноэлектронных и многоэлектронных конфигураций подробно изучены в работе [109].

E_k -переходы без участия электронов остова в случае различных типов связи. Силы линий, силы осцилляторов и вероятности электронных переходов между конфигурациями любых типов выражаются через субматричные элементы соответствующих операторов. Поэтому далее будем рассматривать только субматричные элементы. Они получаются аналогично случаю оператора энергии, поэтому здесь приведем лишь окончательные результаты. Так, для самого простого перехода типа (18.2) релятивистский субматричный элемент оператора E_k -излучения относительно антисимметричных волновых функций будет иметь вид

$$\begin{aligned} & \langle n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2 \alpha_1 J_1 j_2 J \| e, m O^{(k)} \| n_1 n_3 l_1 j_1^{N_1} l_3 j_3 \alpha'_1 J'_1 j_3 J' \rangle = \\ & = (-1)^{j_3 + J_1 + J + h} \delta(\alpha_1 J_1, \alpha'_1 J'_1) \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times \\ & \quad \times \begin{Bmatrix} j_2 & k & j_3 \\ J' & J_1 & J \end{Bmatrix} \langle n_2 l_2 j_2 \| e, m O^{(k)} \| n_3 l_3 j_3 \rangle, \quad (18.15) \end{aligned}$$

где в качестве одноэлектронного субматричного элемента могут стоять величины (18.8) или (18.12). В следующей главе мы увидим, что формула (18.15) действительна также и для M_k -излучения, поэтому в ней у оператора $O^{(k)}$ мы сохраняем индекс m . Соответствующие выражения для переходов (18.3) и (18.4) будут следовать из формул, приведенных в § 19.

Субматричный элемент нерелятивистских операторов E_k -излучения (17.25) и (17.26) в случае переходов типа $l_1^{N_1} l_2 - l_1^{N_1} l_3$ запишем следующим образом:

$$\begin{aligned} & \langle l_1^{N_1} l_2 \alpha_1 L_1 S_1 l_2 s_2 T_1 T_2 J \| A^{(k)} \| l_1^{N_1} l_3 \alpha'_1 L'_1 S'_1 l_3 s_3 U'_1 U'_2 J' \rangle = \\ & = (-1)^q \delta(\alpha_1 L_1 S_1, \alpha'_1 L'_1 S'_1) Q(\alpha, T_1 T_2, U'_1 U'_2, J J') (l_2 \| A^{(k)} \| l_3), \quad (18.16) \end{aligned}$$

где $(l_2 \| A^{(k)} \| l_3)$ представляет выражения (18.13) и (18.14), $T_1 T_2$ и $U'_1 U'_2$ описывают тип связи моментов внешнего электрона с остовом (формулы (10.1)–(10.4)), а α обозначает все остальные

квантовые числа, указанные в левой части формулы (18.16) и отсутствующие в ее правой части. Приведем выражения для φ и Q при наличии четырех типов связи — LS , LK , JK и JJ , включая также и случаи, когда при электронном переходе меняется характер векторной связи (напомним, что $[x, y, \dots] = (2x+1)(2y+1)\dots$):

$$\underline{T_1 T_2 = LS, U'_1 U'_2 = L' S'}:$$

$$\varphi = L_1 + S + l_3 + J',$$

$$Q = \delta(S, S') \sqrt{[L, L', J, J']} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & L & L_1 \\ L' & l_3 & k \end{Bmatrix}; \quad (18.17)$$

$$\underline{T_1 T_2 = LK, U'_1 U'_2 = L' K'}:$$

$$\varphi = l_2 + L_1 + S_1 + s + K + K' + J',$$

$$Q = \sqrt{[L, L', K, K', J, J']} \begin{Bmatrix} K & J & s \\ J' & K' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & K & S_1 \\ K' & L' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & L & L_1 \\ L' & l_3 & k \end{Bmatrix}; \quad (18.18)$$

$$\underline{T_1 T_2 = J_1 K, U'_1 U'_2 = J'_1 K'}:$$

$$\varphi = s + l_3 - J_1 + J',$$

$$Q = \delta(J_1, J'_1) \sqrt{[K, K', J, J']} \begin{Bmatrix} K & J & s \\ J' & K' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & K & J_1 \\ K' & l_3 & k \end{Bmatrix}; \quad (18.19)$$

$$\underline{T_1 T_2 = J_1 j_3, U'_1 U'_2 = J'_1 j_3}:$$

$$\varphi = l_1 - s + J_1 + J,$$

$$Q = \delta(J_1, J'_1) \sqrt{[j_2, j_3, J, J']} \begin{Bmatrix} j_2 & J & J_1 \\ J' & j_3 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & j_2 & s \\ j_3 & l_3 & k \end{Bmatrix}; \quad (18.20)$$

$$\underline{T_1 T_2 = LS, U'_1 U'_2 = L' K'}:$$

$$\varphi = l_3 + L_1 + S'_1 - S + s + L',$$

$$Q = \sqrt{[L, L', S, K', J, J']} \begin{Bmatrix} S & L' & J' \\ K' & s & S_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & L & L_1 \\ L' & l_3 & k \end{Bmatrix}; \quad (18.21)$$

$$\underline{T_1 T_2 = LS, U'_1 U'_2 = J'_1 K'}:$$

$$\varphi = l_2 + L_1 - S + J,$$

$$Q = \sqrt{[L, S, J'_1, K', J, J']} \begin{bmatrix} L & k & S_1 & K' \\ S & L_1 & J' & l_3 \\ J & s & l_2 & J'_1 \end{bmatrix}; \quad (18.22)$$

$$\underline{T_1 T_2 = LS, U'_1 U'_2 = J'_1 j_3}:$$

$$\varphi = 0,$$

$$Q = \sqrt{[L, S, J_1', j_3, J, J']} \left\{ \begin{matrix} l_3 & s & S & J \\ & j_3 & S_1 & L & k \\ J' & J_1' & L_1 & l_2 \end{matrix} \right\}; \quad (18.23)$$

$$\underline{T_1 T_2 = LK, \quad U_1' U_2' = J_1' K'}:$$

$$\varphi = L + S_1 + s + J,$$

$$Q = \sqrt{[J_1', L, K, K', J, J']} \left\{ \begin{matrix} J_1' & l_2 & K \\ L & S_1 & L_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} K' & J' & s \\ J & K & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_3 & K' & J_1' \\ K & l_2 & k \end{matrix} \right\}; \quad (18.24)$$

$$\underline{T_1 T_2 = LK, \quad U_1' U_2' = J_1' j_3'}:$$

$$\varphi = l_2 + L + S_1 + J_1,$$

$$Q = \sqrt{[L, K, J_1', j_3, J, J']} \left\{ \begin{matrix} J_1' & l_2 & K \\ L & S_1 & L_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J & s & K \\ k & l_3 & l_2 \\ J' & j_3 & J_1' \end{matrix} \right\}; \quad (18.25)$$

$$\underline{T_1 T_2 = J_1 K, \quad U_1' U_2' = J_1' j_3'}:$$

$$\varphi = 0,$$

$$Q = \delta(J_1, J_1') \sqrt{[K, j_3, J, J']} \left\{ \begin{matrix} j_3 & J_1 & J' \\ s & K & J \\ l_3 & l_2 & k \end{matrix} \right\}. \quad (18.26)$$

Величины в квадратных и фигурных скобках формул (18.22) и (18.23) представляют собой $12j$ -коэффициенты первого и второго рода соответственно. Они определены в Приложении I. Аналогичные выражения для переходов типа (18.3) и (18.4) следуют из формул, описывающих переходы в случае трех незаполненных оболочек. Наиболее важные из них см. в § 19.

Правила отбора и правила сумм. Правила отбора для релятивистских переходов (18.15) вытекают из условий неисчезновения имеющегося в этой формуле $6j$ -коэффициента и одноэлектронного субматричного элемента. Последнее условие было рассмотрено в начале постоянного параграфа, а для $6j$ -коэффициента имеют место условия треугольников с целым периметром $\{j_2 k j_3\}$, $\{j_2 J_1 J\}$, $\{j_3 J_1 J'\}$ и $\{J J' k\}$.

Как уже указывалось в § 16, можно получить целый ряд правил сумм для электронных переходов. Так, воспользовавшись формулами суммирования двух $6j$ -коэффициентов, устанавливаем следующие выражения для квадрата субматричного элемента (18.15), левая часть которого сокращенно обозначена как $\langle N_1 1 \| e, m O^{(k)} \| N_1 1 \rangle$, просуммированного по j' и J, J' соответственно:

$$\begin{aligned} \sum_{j'} \langle N_1 1 \| e, m O^{(k)} \| N_1 1 \rangle^2 = \\ = \delta(\alpha_1 J_1, \alpha_1' J_1') \frac{2J+1}{2j_2+1} \langle n_2 l_2 j_2 \| e, m O^{(k)} \| n_3 l_3 j_3 \rangle^2, \quad (18.27) \end{aligned}$$

$$\sum_{JJ'} \langle N_1 1 \| e.m O^{(k)} \| N_1 1 \rangle^2 = \\ = \delta(\alpha_1 J_1, \alpha'_1 J'_1) (2J_1 + 1) \langle n_2 l_2 j_2 \| e.m O^{(k)} \| n_3 l_3 j_3 \rangle^2. \quad (18.28)$$

Для нахождения последнего равенства мы воспользовались условием типа (3.4), которое в данном случае имеет вид

$$\sum_J (2J + 1) = (2J_1 + 1) (2j_2 + 1). \quad (18.29)$$

Далее аналогичным образом рассмотрим нерелятивистские переходы (18.17) — (18.26). В отличие от релятивистского субматричного элемента, здесь возможно большое разнообразие типов

Таблица 11. Правила отбора для переходов

$$l_1^{N_1} l_2 \alpha_1 L_1 S_1 T_1 T_2 J - l_1^{N_1} l_3 \alpha'_1 L'_1 S'_1 U'_1 U'_2 J' \quad *$$

$LS-L'S'$	$LK-L'K'$	$J_1 K - J'_1 K'$	$J_1 j_2 - J'_1 j_3$	$LS-L'K'$
$\{L L' k\}$	$\{L L' k\}$	$\{K K' 0\}$	$\{j_2 j_3 k\}$	$\{L L' k\}$
$\{S S' 0\}$	$\{K K' k\}$	$\{J_1 J'_1 0\}$	$\{J_1 J'_1 0\}$	$\{S L' J'\}$
$\{L_1 L'_1 0\}$	$\{S_1 S'_1 0\}$			$\{L_1 L'_1 0\}$
	$\{L_1 L'_1 0\}$			$\{K'\}$
$LS-J'_1 K'$	$LS-J'_1 j_3$	$LK-J'_1 K'$	$LK-J'_1 j_3$	$J_1 K - J'_1 j_3$
$\{L S_1 K' k\}$	$\{s l_2 J'_1 J\}$	$\{l_2 K J'_1\}$	$\{l_2 K J'_1\}$	$\{J_1 J'_1 0\}$
$\{L_1 l_3 S J'\}$	$\{L_1 l_3 S J'\}$	$\{K K' k\}$	$\{L\} \{j_3\}$	$\{K\} \{j_3\}$
$\{s l_2 J'_1 J\}$	$\{L\} \{j_3\}$	$\{L\}$		

*) Во всех случаях имеют место условия $\{JJ'k\}$ и $\{l_2 l_3 k\}$ при четной сумме $l_2 + l_3 + k$.

связей и, тем самым, — правил отбора. Условия исчезновения субматричного элемента определяют правила отбора для соответствующих переходов. Последние совпадают с соответствующими условиями исчезновения величины Q . С другой стороны, правила отбора для Q определяются условиями многоугольников, имеющих место для $3nj$ -коэффициентов, через которые они выражаются. При этом правила отбора по J и M в виде $\{JJ'k\}$ и $\Delta M = 0, \pm 1, \dots, \pm k$ следуют из коэффициента Клебша — Гордана, возникающего в результате применения к матричному элементу оператора перехода теоремы Вигнера — Эккарта (3.19).

Эти правила отбора являются точными и одинаковыми для всех типов связи, как и требование $\{l_2 l_3 k\}$ при четной их сумме, следующее из условия неисчезновения величины $(l_2 \| C^{(k)} \| l_3)$ и обеспечивающее сохранение правила отбора по четности.

Правила отбора для переходов (18.17) — (18.26) представлены в таблице 11. Как обычно, параметры, которые должны удовлетворять условиям многоугольника, помещаются в фигурных скобках. Равенство двух параметров означает, что они составляют треугольник, одна сторона которого равна нулю, что, конечно, можно также обозначать в виде $\delta(a, b)$. В таблицу включены лишь те многоугольники, которые содержат квантовые числа обеих конфигураций — только в таком случае они являются правилами отбора для электронных переходов. Если какое-нибудь квантовое число не имеет в этом отношении никаких ограничений, то это значит, что оно не входит в многоугольник с квантовыми числами другой конфигурации. Оно также заключено в фигурных скобках. В таблице для каждого типа перехода, указанного в верхней строчке, выделен отдельный столбец.

Наиболее сложные правила отбора — условия четырехугольников — появляются в случае переходов между рассматриваемыми конфигурациями при наличии в первой LS -, а во второй — $J_1' K'$ -связи. Они следуют из условий нечезновения $12j$ -коэффициентов. Однако, как мы уже говорили в § 16 и еще раз убедимся в § 22, все правила отбора относительно промежуточных квантовых чисел являются приближенными и при расчетах в промежуточной связи практически мало полезны.

Используя свойства суммирования $3nj$ -коэффициентов, можно получить целый ряд правил сумм для нерелятивистских электронных переходов. В качестве примера мы рассмотрим только правила сумм для наиболее важного перехода (18.17) при наличии LS -связи в обеих конфигурациях. Опять-таки используя сокращенное обозначение субматричного элемента оператора перехода в виде $(N_1 1 \| A^{(k)} \| N_1 1)$, получаем следующие правила сумм для E_k -перехода (18.16) при LS -связи:

$$\sum_J (N_1 1 \| A^{(k)} \| N_1 1)^2 = [L, J'] \begin{Bmatrix} l_2 & L & l_1 \\ L' & l_3 & k \end{Bmatrix}^2 (l_2 \| A^{(k)} \| l_3)^2, \quad (18.30)$$

$$\sum_{JJ'} (N_1 1 \| A^{(k)} \| N_1 1)^2 = [L, L', S] \begin{Bmatrix} l_2 & L & l_1 \\ L' & l_3 & k \end{Bmatrix}^2 (l_2 \| A^{(k)} \| l_3)^2, \quad (18.31)$$

$$\sum_{LJ} (N_1 1 \| A^{(k)} \| N_1 1)^2 = \frac{[J']}{[l_3]} (l_2 \| A^{(k)} \| l_3)^2, \quad (18.32)$$

$$\sum_{LJ'} (N_1 1 \| A^{(k)} \| N_1 1)^2 = \frac{[L', S]}{[l_3]} (l_2 \| A^{(k)} \| l_3)^2. \quad (18.33)$$

В (18.30) — (18.33) подразумевается наличие условия $\delta(\alpha_1 L_1 S_1, \alpha'_1 L'_1 S'_1)$. Можно установить еще ряд правил сумм, например, отдельно относительно L, L' и т. д., однако они не представляют особого интереса. Аналогичные правила сумм легко могут быть найдены также и для остальных типов переходов (18.18) — (18.26) с помощью формул суммирования $3nj$ -коэффициентов, приведенных, например, в [9, 11].

E_k -переходы между уровнями одной и той же конфигурации. В случае релятивистских E_k -переходов между уровнями одной и той же конфигурации $n_1 l_1 j_1^{N_1} n_2 l_2 j_2^{N_2}$ (то же самое относится и к M_k -переходам, поэтому в следующей формуле мы сохраняем индекс m у $O_N^{(k)}$) имеет место формула ($N = N_1 + N_2$)

$$\begin{aligned} \langle n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J \| e, m O_N^{(k)} \| n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J' \rangle = \\ = \delta(\alpha_2 J_2, \alpha'_2 J'_2) (-1)^{J_1 + J_2 + J' + k} \sqrt{[J, J']} \langle n_1 l_1 j_1 \| e, m O_N^{(k)} \| n_1 l_1 j_1 \rangle \times \\ \times (j_1^{N_1} \alpha_1 J_1 \| T^k \| j_1^{N_1} \alpha'_1 J'_1) \begin{Bmatrix} J_1 & J & J_2 \\ J & J'_1 & k \end{Bmatrix} + \\ + \delta(\alpha_1 J_1, \alpha'_1 J'_1) (-1)^{J_1 + J'_2 + J + k} \sqrt{[J, J']} \langle n_2 l_2 j_2 \| e, m O_N^{(k)} \| n_1 l_1 j_1 \rangle \times \\ \times (j_2^{N_2} \alpha_2 J_2 \| T^k \| j_2^{N_2} \alpha'_2 J'_2) \begin{Bmatrix} J_2 & J & J_1 \\ J' & J'_2 & k \end{Bmatrix}. \quad (18.34) \end{aligned}$$

Здесь субматричные элементы операторов T^k определены согласно (5.94). Равенство (18.34) носит формальный характер. Фактически реализуются переходы, соответствующие одному из двух слагаемых правой части (18.34), в зависимости от того, внутри какой подоболочки происходит переход. Другое слагаемое в таком случае необходимо опустить.

Субматричный элемент нерелятивистских операторов E_k -переходов внутри оболочки эквивалентных электронов имеет вид

$$\begin{aligned} (n l^N \alpha L S J \| A^{(k)} \| n l^N \alpha' L' S' J') = \delta(S, S') (-1)^{L + J' + S + k} \times \\ \times \sqrt{\frac{[J, J']}{[S]}} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} (l^N \alpha L S \| U^k \| l^N \alpha' L' S') (l \| A^{(k)} \| l). \quad (18.35) \end{aligned}$$

Аналогичные переходы внутри уровней двух незаполненных оболочек могут быть вычислены по формуле

$$\begin{aligned} (n_1 n_2 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2 L S J \| A^{(k)} \| n_1 n_2 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha'_1 L'_1 S'_1 \alpha'_2 L'_2 S'_2 L' S' J') = \\ = (-1)^{L_1 + L_2 + L + L' + S + J'} \delta(\alpha_2 L_2 S_2, \alpha'_2 L'_2 S'_2) \delta(S_1 S, S'_1 S') \times \\ \times (n_1 l_1 \| A^{(k)} \| n_1 l_1) \sqrt{[L, L', J, J'] / [S_1]} \begin{Bmatrix} L_1 & L & L_2 \\ L' & L'_1 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} \times \\ \times (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| U^k \| l_1^{N_1} \alpha'_1 L'_1 S'_1) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (-1)^{L_1+L_2'+S+J'} \delta(\alpha_1 L_1 S_1, \alpha_1' L_1' S_1') \delta(S_2 S, S_2' S') (n_2 l_2 \| A^{(k)} \| n_2 l_2) \times \\
& \times V \sqrt{[L, L', J, J'] / [S_2]} \begin{Bmatrix} L_2 & L & L_1 \\ L' & L_2' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} \times \\
& \times (l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 \| U^k \| l_2^{N_2} \alpha_2' L_2' S_2'). \quad (18.36)
\end{aligned}$$

Субматричные элементы операторов U^k определены согласно (5.51). Как и в релятивистском случае (18.34), фактически реализуется переход, описываемый только одним из слагаемых в (18.36). Формулы (18.35) и (18.36) пригодны для первой и второй форм оператора электрического мультипольного излучения (равенства (17.25) и (17.26)). Соответствующие одноэлектронные субматричные элементы имеют вид (18.13) и (18.14). Аналогичные выражения для третьей формы оператора приведены в [106]. Для переходов между уровнями одной и той же конфигурации аналогичным образом также могут быть установлены правила отбора и правила сумм.

Интересно отметить, что ввиду условий непересечения субматричных элементов операторов U^k и T^k относительно квантового числа старшинства появляются новые правила отбора для переходов внутри оболочки эквивалентных электронов: $v = v'$ при k четном и $v = v', v' \pm 2$ — при k четном.

§ 19. Переходы с участием электронов остова

Релятивистское приближение. В постоянном параграфе рассмотрим переходы, в которых участвует электрон из оболочки остова. В таких случаях величины переходов начинают зависеть не только от квантовых чисел моментов количества движения остова, но и от других его квантовых чисел — орбитальных моментов электронов, числа электронов, дополнительных квантовых чисел оболочки и т. д. Поэтому при изучении таких переходов необходимо полностью указывать все характеристики электронных оболочек остова. Наиболее общий случай перехода с участием электронов остова — переход типа

$$n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} - n_1 l_1^{N_1-1} n_2 l_2^{N_2+1}. \quad (19.1)$$

При этом наряду с указанными двумя могут быть еще другие незаполненные оболочки. Частными случаями (19.1) являются переходы

$$n_1 l_1^{N_1} - n_1 l_1^{N_1-1} n_2 l_2, \quad (19.2)$$

$$n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2 - n_1 l_1^{N_1-1} n_2 l_2^2, \quad (19.3)$$

$$n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2 - n_1 l_1^{N_1-1} n_2 l_2 n_3 l_3. \quad (19.4)$$

Определение матричных элементов для переходов такого рода сводится с помощью генеалогических коэффициентов к вычислению соответствующих величин, в которых электроны основной оболочки (в случае переходов (19.2)–(19.4) — $l_1^{N_1-1}$) не участвуют. В данном пункте рассмотрим релятивистские матричные элементы. Так, субматричный элемент релятивистского перехода из одной подоболочки в другую

$$n_1 l_1 j_1^{N_1} n_2 l_2 j_2^{N_2} - n_1 l_1 j_1^{N_1-1} n_2 l_2 j_2^{N_2+1} \quad (19.5)$$

получается равным ($N = N_1 + N_2$)

$$\begin{aligned} & \langle n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J \| e, m O^{(k)} \| n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1-1} l_2 j_2^{N_2+1} \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J' \rangle = \\ & = (-1)^{N_2} \sqrt{N_1(N_2+1)} (j_1^{N_1} \alpha_1 J_1 \| j_1^{N_1-1} (\alpha'_1 J'_1) j_1) (j_2^{N_2} (\alpha_2 J_2) j_2) \times \\ & \quad \times j_2^{N_2+1} \alpha'_2 J'_2 \langle J_1 j_1 (J_1) J_2 J \| e, m O^{(k)} \| J'_1, J_2 j_2 (J'_2), J' \rangle, \quad (19.6) \end{aligned}$$

где последний множитель имеет вид

$$\begin{aligned} & \langle J_1 j_1 (J_1) J_2 J \| e, m O^{(k)} \| J'_1, J_2 j_2 (J'_2), J' \rangle = \\ & = (-1)^{j_2+J_2-J'_2} \sqrt{[J_1, J'_2, J, J']} \begin{Bmatrix} j_2 & k & j_1 \\ J_2 & J & J_1 \\ J'_2 & J' & J'_1 \end{Bmatrix} \times \\ & \quad \times \langle n_1 l_1 j_1 \| e, m O^{(k)} \| n_2 l_2 j_2 \rangle. \quad (19.7) \end{aligned}$$

Здесь и далее в этом пункте мы сохраняем у оператора индексы e и m , указывающие, что соответствующие формулы охватывают как различные формы оператора E_k -излучения, так и магнитные переходы. Выражения для одноэлектронных субматричных элементов операторов E_k -переходов могут быть заимствованы из первого пункта § 18. В частном случае $N_2 = 0$ из (19.6) и (19.7) легко находим необходимую формулу для переходов между конфигурациями

$$n_1 l_1 j_1^{N_1} - n_1 l_1 j_1^{N_1-1} n_2 l_2 j_2. \quad (19.8)$$

Она имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} & \langle n_1 l_1 j_1^{N_1} \alpha J \| e, m O^{(k)} \| n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1-1} l_2 j_2 \alpha'_1 J'_1 j_2 J' \rangle = \\ & = (-1)^{k+j_2+J'_1+J} \sqrt{N_1 [J, J']} (j_1^{N_1} \alpha J \| j_1^{N_1-1} (\alpha'_1 J'_1) j_1) \times \\ & \quad \times \begin{Bmatrix} j_1 & k & j_2 \\ J' & J'_1 & J \end{Bmatrix} \langle n_1 l_1 j_1 \| e, m O^{(k)} \| n_2 l_2 j_2 \rangle. \quad (19.9) \end{aligned}$$

Нетрудно убедиться, что при $N_1 = 1$ формула (19.9) превращается в тождество. Значительно более общим является переход

$$n_1 l_1 j_1^{N_1} n_2 l_2 j_2^{N_2} n_3 l_3 j_3^{N_3} n_4 l_4 j_4^{N_4} - n_1 l_1 j_1^{N_1-1} n_2 l_2 j_2^{N_2} n_3 l_3 j_3^{N_3+1} n_4 l_4 j_4^{N_4}. \quad (19.10)$$

Как уже отмечалось в § 11, моменты четырех подболочек могут складываться по двум схемам связи — последовательной и попарной. Переставляя волновые функции четырех подболочек с помощью матриц преобразования таким образом, чтобы затрагиваемые оператором подболочки (в данном случае $j_1^{N_1}$ и $j_2^{N_2}$) стояли рядом и связывались друг с другом, выражая затем эти матрицы преобразования через $3nj$ -коэффициенты и выполняя суммирование, после довольно громоздких выкладок получаем, вводя сокращенные обозначения для волновой функции в виде $\langle N_1 N_2 N_3 N_4 |$ и не конкретизируя схемы связи A :

$$\begin{aligned} & \langle N_1 N_2 N_3 N_4 | e.m O_N^{(k)} \| N_1 - 1 N_2 N_3 + 1 N_4 \rangle_A = \\ & = (-1)^{N_2 + N_3} \delta(\alpha_2 J_2 \alpha_4 J_4, \alpha'_2 J'_2 \alpha'_4 J'_4) \sqrt{N_1(N_3 + 1)} \times \\ & \times (j_1^{N_1} \alpha_1 J_1 \| j_1^{N_1 - 1} (\alpha'_1 J'_1) j_1) (j_3^{N_3} (\alpha_3 J_3) j_3 \| j_3^{N_3 + 1} \alpha'_3 J'_3) \times \\ & \times \langle \dots | e.m O^{(k)} | \dots \rangle_A. \quad (19.11) \end{aligned}$$

Здесь $N = N_1 + N_3$, а последний множитель в случае попарного и последовательного связывания моментов подболочек имеет соответственно вид

$$\begin{aligned} & \langle J'_1 j_1 (J_1) J_2 (J_{12}), J_3 J_4 (J_{34}), J \times \\ & \times \| e.m O^{(k)} \| J'_1 J'_2 (J'_{12}), J_3 j_3 (J'_3) J'_4 (J'_{34}), J' \rangle = \\ & = (-1)^{j_1 + J_1 + J_2 + J_4 + J'_3 + J'_{12} + J'_{34}} \sqrt{[J_1, J_{12}, J'_{12}, J'_3, J_{34}, J'_{34}, J, J']} \times \\ & \times \begin{Bmatrix} J'_1 & j_1 & J_1 \\ J_{12} & J_2 & J'_{12} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_3 & J'_3 & j_3 \\ J'_{34} & J_{34} & J_4 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_3 & k & j_1 \\ J_{34} & J & J_{12} \\ J'_{34} & J' & J'_{12} \end{Bmatrix} \times \\ & \times \langle n_1 l_1 j_1 \| e.m O^{(k)} \| n_3 l_3 j_3 \rangle, \quad (19.12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle J'_1 j_1 (J_1) J_2 (J_{12}) J_3 (J_{123}) J_4 J \times \\ & \times \| e.m O^{(k)} \| J'_1 J'_2 (J'_{12}), J_3 j_3 (J'_3), (J'_{123}) J'_4 J' \rangle = \\ & = (-1)^{J_1 + J_2 + J_4 + J_{12} + J'_{123} + J' + 1} \delta(J_2 \alpha_2 J_4 \alpha_4, J'_2 \alpha'_2 J'_4 \alpha'_4) \times \\ & \times \sqrt{[J_1, J_{12}, J_{123}, J'_3, J'_{12}, J'_{123}, J, J']} \times \\ & \times \begin{Bmatrix} J'_1 & j_1 & J_1 \\ J_{12} & J_2 & J'_{12} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J' & J_4 & J'_{123} \\ J_{123} & k & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_{12} & J_3 & J_{123} \\ j_1 & j_3 & k \\ J'_{12} & J'_3 & J'_{123} \end{Bmatrix} \times \\ & \times \langle n_1 l_1 j_1 \| e.m O^{(k)} \| n_3 l_3 j_3 \rangle. \quad (19.13) \end{aligned}$$

Используя правила перестановки квантовых чисел отдельных подболочек, из (19.11) можно легко найти формулы для других типов переходов. Так, например, в случае перестановки первой

и второй подоболочек в правой части (19.11) возникает дополнительный фазовый множитель $(-1)^{J_1+J_2-J_{12}+J'_1+J'_2-J'_{12}+N_2}$. При перестановке первой и третьей подоболочек, кроме соответствующего фазового множителя, правую часть (19.11) необходимо еще умножить на матрицу преобразования моментов. Из формул (19.11)–(19.13) при $N_2=N_4=0$ получается переход (19.5). Взяв $N_4=0$, можно установить выражение для субматричного элемента оператора $e_m O^{(k)}$ в случае переходов типа

$$n_1 l_1 j_1^{N_1} n_2 l_2 j_2^{N_2} n_3 l_3 j_3^{N_3} - n_1 l_1 j_1^{N_1-1} n_2 l_2 j_2^{N_2} n_3 l_3 j_3^{N_3+1}. \quad (19.14)$$

Оно имеет вид ($N=N_1+N_3$)

$$\begin{aligned} \langle N_1 N_2 N_3 \| e_m O_N^{(k)} \| N_1 - 1 N_2 N_3 + 1 \rangle = \\ = (-1)^{N_2+N_3+j_1+j_3+J_1+J_2+J_3-J'_3+J'_{12}} \delta(\alpha_2 J_2, \alpha'_2 J'_2) \times \\ \times \sqrt{N_1(N_3+1)} [J_1, J_{12}, J'_{12}, J'_3, J, J'] \times \\ \times \left(j_1^{N_1} \alpha_1 J_1 \| j_1^{N_1-1} (\alpha'_1 J'_1) j_1 \right) \left(j_3^{N_3} (\alpha_3 J_3) j_3 \| j_3^{N_3+1} \alpha'_3 J'_3 \right) \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} J'_1 & j_1 & J_1 \\ J_{12} & J_2 & J'_{12} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_3 & k \\ J_{12} & J_3 & J \\ J'_{12} & J'_3 & J' \end{matrix} \right\} \langle n_1 l_1 j_1 \| e_m O^{(k)} \| n_3 l_3 j_3 \rangle. \quad (19.15) \end{aligned}$$

Из этого выражения следует частный случай перехода

$$n_1 l_1 j_1^{N_1} n_2 l_2 j_2^{N_2} - n_1 l_1 j_1^{N_1} n_2 l_2 j_2^{N_2-1} n_3 l_3 j_3, \quad (19.16)$$

субматричный элемент для которого оказывается равным

$$\begin{aligned} \langle N_1 N_2 0 \| e_m O_{N_2}^{(k)} \| N_1 N_2 - 1 1 \rangle = \\ = (-1)^{k-j_2+j_3+J_1+J_2-J'_{12}} \sqrt{N_2} [J_2, J'_{12}, J, J'] \delta(\alpha_1 J_1, \alpha'_1 J'_1) \times \\ \times \left(j_2^{N_2} \alpha_2 J_2 \| j_2^{N_2-1} (\alpha'_2 J'_2) j_2 \right) \left\{ \begin{matrix} J'_2 & j_2 & J_2 \\ J & J_1 & J'_{12} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & J & J'_{12} \\ J' & j_3 & k \end{matrix} \right\} \times \\ \times \langle n_2 l_2 j_2 \| e_m O^{(k)} \| n_3 l_3 j_3 \rangle. \quad (19.17) \end{aligned}$$

Из (19.11) в качестве частного случая получается также и переход без участия электронов остова (18.15). Вообще, принимая во внимание правила перестановки квантовых чисел отдельных подоболочек, из приведенных выше формул можно легко найти практически все необходимые выражения для других видов переходов между сложными электронными конфигурациями. Напомним, что переходам (19.1), (19.3) и (19.4) соответствует релятивистский переход типа (19.10), а наиболее простому нерелятивистскому переходу с участием электронов остова (19.2) — релятивистский переход типа (19.16).

Нерелятивистское приближение. Субматричный элемент нерелятивистских операторов E_k -излучения $A^{(k)}$ (формулы (17.25) и (17.26)) в случае переходов типа (19.1) при неконкретизированном типе связи между оболочками имеет вид

$$\begin{aligned} & (n_1 n_2 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2 T_1 T_2 J \times \\ & \quad \times \| A^{(k)} \| n_1 n_2 l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1} \alpha'_1 L'_1 S'_1 \alpha'_2 L'_2 S'_2 U'_1 U'_2 J') = \\ & = (-1)^{N_2} \sqrt{N_1(N_2+1)} (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| l_1^{N_1-1} (\alpha'_1 L'_1 S'_1) l_1) \times \\ & \quad \times (l_2^{N_2} (\alpha_2 L_2 S_2) l_2 \| l_2^{N_2+1} \alpha'_2 L'_2 S'_2) \times \\ & \quad \times ((L'_1 S'_1 l_1 L_1 S_1, (L_2 S_2), T_1 T_2 J \| A^{(k)} \| (L'_1 S'_1), (L_2 S_2) l_2) L'_2 S'_2, U'_1 U'_2 J'). \end{aligned} \quad (19.18)$$

При задании типа связи между оболочками мы получаем ряд конкретных формул для рассматриваемых переходов. Аналогично случаю переходов без участия остова, субматричный элемент в правой части (19.18) представим следующим образом:

$$\begin{aligned} & ((L'_1 S'_1 l_1) L_1 S_1, (L_2 S_2), T_1 T_2 J \| A^{(k)} \| (L'_1 S'_1), (L_2 S_2) l_2) L'_2 S'_2, U'_1 U'_2 J) = \\ & = (-1)^{\varphi} Q(\alpha, T_1 T_2, U'_1 U'_2, J J') (l_1 \| A^{(k)} \| l_2). \end{aligned} \quad (19.19)$$

При наличии LS -связи между оболочками формула (19.19) превращается в выражение

$$\begin{aligned} & \underline{T_1 T_2 = LS, U'_1 U'_2 = L' S'}: \\ & \varphi = l_1 + L_2 + L'_2 + L + S'_1 + S'_2 - J', \\ & Q = \delta(S, S') \sqrt{[L_1, S_1, L'_2, S'_2, L, L', J, J']} \times \\ & \quad \times \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} s & S_2 & S'_2 \\ S & S'_1 & S_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L'_1 & L_1 & l_1 \\ L' & L & k \\ L'_2 & L_2 & l_2 \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (19.20)$$

Соответствующие формулы для других типов связи, включая и различные для верхней и нижней конфигурации, весьма громоздки и мало употребимы, поэтому здесь не приводятся. Они получены в [110], воспроизведены в [14], уточнены и обобщены на случай релятивистских поправок в [109]. Более полный набор формул мы приведем для часто встречаемого вида переходов с участием электронов остова (19.2). В этом случае $N_2 = 0$, $L_2 = S_2 = 0$, $L_1 S_1 = LS$, $L'_2 S'_2 = l_2 s_2$, и второй генеалогический коэффициент в (19.18) равен единице. Тогда формула (19.18)

превращается в

$$\begin{aligned} & (n_1 l_1^{N_1} \alpha LSJ \| A^{(k)} \| n_1 n_2 l_1^{N_1-1} l_2 \alpha'_1 L'_1 S'_1 l_2 s_2 U'_1 U'_2 J) = \\ & = \sqrt{N_1} (l_1^{N_1} \alpha LS \| l_1^{N_1-1} (\alpha'_1 L'_1 S'_1) l_2) ((L'_1 S'_1 l_1) LSJ \| A^{(k)} \| (L'_1 S'_1) \times \\ & \quad \times l_2 s_2, U'_1 U'_2 J). \quad (19.21) \end{aligned}$$

В первой конфигурации необходимо использовать только LS тип связи, во второй — LS , LK , $J_1 K$ и $J_1 j_2$. Субматричный элемент в правой части (19.21), представленный в форме (19.19), получается равным

$$\begin{aligned} & \underline{T_1 T_2 = LS, U'_1 U'_2 = L' S'}: \\ & \quad \varphi = l_2 + L'_1 - S - J', \\ & \quad Q = \delta(S, S') \sqrt{[L, L', J, J']} \begin{Bmatrix} l_1 & L & L'_1 \\ L' & l_2 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix}; \quad (19.22) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \underline{T_1 T_2 = LS, U'_1 U'_2 = L' K'}: \\ & \quad \varphi = l_2 + L'_1 + L' - S + S'_1 + s, \\ & \quad Q = \sqrt{[L, L', S, K', J, J']} \begin{Bmatrix} l_1 & L & L'_1 \\ L' & l_2 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} K' & L' & S'_1 \\ S & s & J' \end{Bmatrix}; \\ & \quad (19.23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \underline{T_1 T_2 = LS, U'_1 U'_2 = J'_1 K'}: \\ & \quad \varphi = l_1 + L'_1 - S + J, \\ & \quad Q = \sqrt{[L, S, J'_1, K', J, J']} \begin{Bmatrix} J' & l_2 & S & L'_1 \\ s & J & J'_1 & l_1 \\ K' & S'_1 & k & L \end{Bmatrix}; \quad (19.24) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \underline{T_1 T_2 = LS, U'_1 U'_2 = J_1 j_2}: \\ & \quad \varphi = 0, \\ & \quad Q = \sqrt{[L, S, J_1, j_2, J, J']} \begin{Bmatrix} l_2 & l_1 & L'_1 & J_1 \\ & k & L & S'_1 & j_2 \\ J' & J & S & s \end{Bmatrix}. \quad (19.25) \end{aligned}$$

$12j$ -коэффициенты в (19.24) и (19.25) определены в Приложении I. Явный вид субматричных элементов рассматриваемых операторов для переходов типа (19.3) следует из соответствующих выражений (19.18). При получении необходимой формулы в случае перехода (19.4) необходимо исходить уже из конфигураций, содержащих три незаполненные оболочки.

Субматричный элемент рассматриваемого оператора в случае перехода

$$n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} n_3 l_3^{N_3} - n_1 l_1^{N_1-1} n_2 l_2^{N_2+1} n_3 l_3^{N_3} \quad (19.26)$$

имеет вид

$$\begin{aligned} & (n_1 n_2 n_3 l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3} \alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2 (L_{12} S_{12}) \alpha_3 L_3 S_3 L S J \| A^{(h)} \| \times \\ & \times n_1 n_2 n_3 l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1} l_3^{N_3} \alpha'_1 L'_1 S'_1 \alpha'_2 L'_2 S'_2 (L'_{12} S'_{12}) \alpha'_3 L'_3 S'_3 L' S' J') = \\ & = (-1)^{N_2+L_2+L_3+L_{12}-L'_2+S'_1+S'_2+S_{12}+L+L'+S+J'} \times \\ & \times \delta(S_{12} S, S'_{12} S') \delta(\alpha_3 L_3 S_3, \alpha'_3 L'_3 S'_3) \times \\ & \times \sqrt{N_1(N_2+1) [L_1, L'_2, S_1, S'_2, L_{12}, L'_{12}, L, L', J, J']} \times \\ & \times (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| l_1^{N_1-1} (\alpha'_1 L'_1 S'_1) l_1) \times \\ & \times (l_2^{N_2} (\alpha_2 L_2 S_2) l_2 \| l_2^{N_2+1} \alpha'_2 L'_2 S'_2) (n_1 l_1 \| A^{(h)} \| n_2 l_2) \times \\ & \times \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L'_{12} & k & L_{12} \\ L & L_3 & L' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_1 & S'_1 & s \\ S'_2 & S_2 & S_{12} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & L'_1 & l_1 \\ L_2 & L'_2 & l_2 \\ L_{12} & L'_{12} & k \end{Bmatrix}. \quad (19.27) \end{aligned}$$

Если оператор связывает вторую и третью оболочки, то получаем

$$\begin{aligned} & (n_1 n_2 n_3 l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3} \alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2 (L_{12} S_{12}) \alpha_3 L_3 S_3 L S J \| A^{(h)} \| \times \\ & \times n_1 n_2 n_3 l_1^{N_1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3+1} \alpha'_1 L'_1 S'_1 \alpha'_2 L'_2 S'_2 (L'_{12} S'_{12}) \alpha'_3 L'_3 S'_3 L' S' J') = \\ & = (-1)^{N_3+L_1+L_3+L_{12}+L'_2-L'_3+S_1-S'_3+S_{12}+S'_2-S'_{12}+s+L+J'} \times \\ & \times \delta(S, S') \delta(\alpha_1 L_1 S_1, \alpha'_1 L'_1 S'_1) \times \\ & \times \sqrt{N_2(N_3+1) [L_2, L_{12}, L'_3, L'_{12}, S_2, S'_{12}, S'_3, S_{12}, L, L', J, J']} \times \\ & \times (l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 \| l_2^{N_2-1} (\alpha'_2 L'_2 S'_2) l_2) \times \\ & \times (l_3^{N_3} (\alpha_3 L_3 S_3) l_3 \| l_3^{N_3+1} \alpha'_3 L'_3 S'_3) (n_2 l_2 \| A^{(h)} \| n_3 l_3) \times \\ & \times \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L'_2 & L_1 & L'_{12} \\ L_{12} & l_2 & L_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_{12} & S'_{12} & s \\ S'_3 & S_3 & S \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S'_2 & S_1 & S'_{12} \\ S_{12} & s & S_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_{12} & L'_{12} & l_2 \\ L_3 & L'_3 & l_3 \\ L & L' & k \end{Bmatrix}. \quad (19.28) \end{aligned}$$

Остается рассмотреть случай, когда $A^{(h)}$ связывает первую и третью оболочки. Субматричный элемент тогда выражается в виде (19.28), если в этой формуле заменить индексы $1 \rightleftharpoons 2$ и в фа-

зовом множителе добавить N_2 . Из приведенных выражений для переходов между трехоболочечными конфигурациями можно получить все частные случаи переходов без участия электронов остова, рассмотренные в § 18.

Правила отбора и правила сумм. Условия неисчезновения релятивистских субматричных элементов операторов E_k -переходов с участием электронов остова в целом аналогичны рассмотренным в предыдущем параграфе, за исключением правил отбора, следующих из свойств генеалогических коэффициентов. Так как переходы между различными конфигурациями содержат генеалогические коэффициенты с одним отщепленным электроном, то числа старшинства v_i и v'_i подоболочек, затрагиваемых переходами, должны изменяться на единицу, т. е. $\Delta v_i = \pm 1$, $\Delta v'_i = \pm 1$.

Суммируя квадрат формулы (19.6) по J и J' , получаем

$$\sum_{JJ'} \langle N_1 N_2 \| e, m O_N^{(k)} \| N_1 - 1 N_2 + 1 \rangle^2 = N_1 (N_2 + 1) \frac{[J_1, J_2']}{[j_1, j_2]} \times \\ \times \left(j_1^{N_1} \alpha_1 J_1 \| j_1^{N_1-1} (\alpha_1' J_1') j_1 \right)^2 \left(j_2^{N_2} (\alpha_2 J_2) j_2 \| j_2^{N_2+1} \alpha_2' J_2' \right)^2 \times \\ \times \langle n_1 l_1 j_1 \| e, m O^{(k)} \| n_2 l_2 j_2 \rangle^2. \quad (19.29)$$

Суммируя полученное выражение по $\alpha_1' J_1'$, при учете свойств ортонормированности генеалогических коэффициентов, находим

$$\sum_{\alpha_1' J_1' JJ'} \langle N_1 N_2 \| e, m O_N^{(k)} \| N_1 - 1 N_2 + 1 \rangle^2 = \\ = N_1 (N_2 + 1) \frac{[J_1, J_2']}{[j_1, j_2]} \left(j_2^{N_2} (\alpha_2 J_2) j_2 \| j_2^{N_2+1} \alpha_2' J_2' \right)^2 \times \\ \times \langle n_1 l_1 j_1 \| e, m O^{(k)} \| n_2 l_2 j_2 \rangle^2. \quad (19.30)$$

Суммируя формулу (19.30) далее по $\alpha_2' J_2'$, получаем

$$\sum_{\alpha_1' J_1' \alpha_2' J_2' JJ'} \langle N_1 N_2 \| e, m O_N^{(k)} \| N_1 - 1 N_2 + 1 \rangle^2 = \\ = N_1 (2j_2 + 1 - N_2) \frac{[J_1, J_2']}{[j_1, j_2]} \langle n_1 l_1 j_1 \| e, m O^{(k)} \| n_2 l_2 j_2 \rangle^2. \quad (19.31)$$

Полагая в формулах (19.29) — (19.31) $N_2 = 0$, мы приходим к соответствующим правилам сумм для более простого перехода (19.8). Правила сумм такого рода могут быть получены и в общем случае переходов между конфигурациями, состоящими из четырех незаполненных подоболочек (19.10). Однако они весьма громоздки и неудобны, поэтому мы приведем в качестве иллюстрации лишь два соотношения, соответствующих указанным суммированиям выражения (19.11) при попарном A_1 и последова-

тельном A_0 сложении моментов отдельных подболочек:

$$\sum_{\alpha_1' J_1' \alpha_3' J_3' J_{12}' J_{34}' J J'} \langle N_1 N_2 N_3 N_4 \| e, m O^{(k)} \| N_1 - 1 N_2 N_3 + 1 N_4 \rangle_{A_1}^2 = \\ = \delta(\alpha_2 J_2 \alpha_4 J_4, \alpha_2' J_2' \alpha_4' J_4') N_1 (2j_3 + 1 - N_3) \frac{|J_{12}' J_{34}'|}{|j_1' j_3|} \times \\ \times \langle n_1 l_1 j_1 \| e, m O^{(k)} \| n_3 l_3 j_3 \rangle^2, \quad (19.32)$$

$$\sum_{\alpha_1' J_1' J_{12}' J_{123}' \alpha_3' J_3' J_{123}' J J'} \langle N_1 N_2 N_3 N_4 \| e, m O^{(k)} \| N_1 - 1 N_2 N_3 + 1 N_4 \rangle_{A_0}^2 = \\ = \delta(\alpha_2 J_2 \alpha_4 J_4, \alpha_2' J_2' \alpha_4' J_4') N_1 (2j_3 + 1 - N_3) \frac{|J_3' J_4' J_{12}'|}{|j_1' j_3|} \times \\ \times \langle n_1 l_1 j_1 \| e, m O^{(k)} \| n_3 l_3 j_3 \rangle^2. \quad (19.33)$$

В заключение параграфа кратко рассмотрим правила отбора и правила сумм для нерелятивистских переходов. Ввиду большего, чем в релятивистском приближении, разнообразия типов связи и квантовых чисел, правила отбора усложняются. Например, при использовании отличных от LS типов связи в переходах (19.1) появляются правила отбора в виде пятиугольников. Для указанных переходов в случае различных типов связи они представлены в [110].

Упомянутое в начале этого пункта правило отбора по квантовому числу старшинства имеет место и в нерелятивистских переходах. В случае различных типов связи правила отбора существенно отличаются. Различны они для релятивистского и нерелятивистского приближений. Изменяются правила отбора и при учете релятивистских поправок к нерелятивистским операторам, описывающим излучение. Однако все правила отбора, включающие промежуточные моменты, являются весьма приближенными. Из-за наличия взаимодействия между складываемыми моментами и, тем самым, — недиагональности оператора энергии относительно них, в действительности реализуется некоторый промежуточный тип связи, в результате чего и нарушаются эти правила отбора.

Используя формулы суммирования $3nj$ -коэффициентов, можно также и для нерелятивистских переходов найти ряд правил сумм относительно квантовых чисел $J, J', T_1 T_2$ и $U_1' U_2'$. Дальнейшие суммирование проводятся с учетом свойств ортонормированности генеалогических коэффициентов. Однако эти правила сумм в действительности выполняются лишь приближенно. По этим причинам и из-за легкости их получения мы опускаем соответствующие формулы.

Таким образом, приведенные в предыдущем и в настоящем параграфе нерелятивистские и релятивистские выражения для

субматричных элементов операторов E_k -излучения позволяют производить расчеты электронных переходов практически между любыми конфигурациями с учетом релятивистских эффектов и имея возможность подбора оптимального типа связи.

§ 20. Матричные элементы оператора магнитных мультипольных переходов.

Релятивистское и нерелятивистское приближения.

$M1$ - и $E2$ -переходы в оболочке эквивалентных электронов

Релятивистские и нерелятивистские Mk -переходы. Как уже отмечалось в § 14, деление излучения на электрическое и магнитное связано с существованием двух типов мультиполей, характеризующихся четностью $(-1)^k$ и $(-1)^{k+1}$ соответственно. Первые мы весьма подробно изучили в гл. 5. В настоящем параграфе аналогичным образом рассмотрим Mk -переходы. При этом мы воспользуемся частью результатов, уже полученных в предыдущих параграфах, рассматривая квантовоэлектродинамическую матрицу рассеяния первого порядка. Исходными являются формулы (17.1) и (17.2), описывающие вероятность электронного перехода в указанном приближении. Для фотона магнитного типа скалярная часть потенциала равна нулю, а вектор-потенциал имеет вид

$$m A_{\lambda}^{(1)} = (-1)^{k+q+\lambda} i^{-k} \sqrt{\frac{\omega(2k+1)}{\pi c}} \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & k & & \\ & & k & \\ -\lambda & -q+\lambda & & -q \end{bmatrix} g_k(z) C_{-q+\lambda}^{(k)}. \quad (20.1)$$

Из (20.1) вытекает, что в данном случае потенциал не зависит от калибровки, и поэтому для вероятности Mk -излучения имеем одно-единственное выражение

$$W_{1 \rightarrow 2}^{Mk} = \frac{2\omega}{c} (2k+1) | \langle 2 | m O_{-q}^{(k)} | 1 \rangle |^2, \quad (20.2)$$

где релятивистский оператор Mk -перехода определен следующим образом:

$$m Q_{-q}^{(k)} = [C^{(k)} \times \alpha^{(1)}]_{-q}^{(k)} g_k(z). \quad (20.3)$$

Преобразование релятивистских операторов Mk -переходов к нерелятивистскому пределу совершается аналогично случаю E_k -переходов. Вероятность нерелятивистских Mk -переходов имеет следующий вид (в атомных единицах):

$$W_{1 \rightarrow 2}^{Mk} = \frac{2(2k+1)(k+1)}{k[(2k+1)!!]^2} \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2k+1} | \langle 2 | m Q_{-q}^{(k)} | 1 \rangle |^2, \quad (20.4)$$

где нерелятивистский оператор Mk -переходов выглядит так:

$${}_m Q_{-q}^{(k)} = -i^k \frac{r^{k-1}}{c} \sqrt{k(2k-1)} \left\{ \frac{1}{k+1} [C^{(k-1)} \times L^{(1)}]_{-q}^{(k)} + [C^{(k-1)} \times S^{(1)}]_{-q}^{(k)} \right\}. \quad (20.5)$$

Перейдем к рассмотрению субматричных элементов операторов (20.3) и (20.5). Одноэлектронный субматричный элемент оператора (20.3) получается равным

$$\langle n_2 l_2 j_2 \| {}_m O^{(k)} \| n_1 l_1 j_1 \rangle = (-1)^{j_2 + (l_2 + 1 + l_1 + k)/2} \sqrt{2j_1 + 1} \begin{bmatrix} j_1 & k & j_2 \\ -1/2 & 1 & 1/2 \end{bmatrix} \times \\ \times \{ (l_1' l_2' k) B(\lambda_1' \lambda_2' | 0k) + (l_1 l_2' k) B(\lambda_1 \lambda_2' | 0k) \}. \quad (20.6)$$

Здесь радиальный интеграл определен согласно (18.10). Правила отбора для релятивистских Mk -переходов в одноэлектронных конфигурациях непосредственно следуют из условий неисчезновения субматричного элемента (20.6). Они состоят из условия треугольника $\{j_1, k, j_2\}$ и символов (abc) у радиальных интегралов, обеспечивающих четность периметра соответствующего треугольника. Из них вытекает, что релятивистские $M1$ -переходы могут также происходить между конфигурациями, для которых $\Delta l = 2$, а не только $\Delta l = 0$. Одноэлектронный субматричный элемент нерелятивистского оператора Mk -перехода имеет вид

$$(l_2 s_2 j_2 \| {}_m Q^{(k)} \| l_1 s_1 j_1) = i^{-k-1} (-1)^{-j_1} \frac{(l_1 l_2 k - 1)}{2(k+1)} \sqrt{\frac{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)}{2k + 1}} \times \\ \times \left\{ 1 - 2k^2 + (-1)^{l_2 + 1/2 - j_2} \left[2j_2 + 1 + (-1)^{j_1 + j_2 + k} (2j_1 + 1) \right] \right\}. \quad (20.7)$$

Правила отбора для Mk -излучения, описываемого формулой (20.7), определяются, как обычно, условиями неисчезновения входящих в это выражение величин. Весьма подробно они уже были обсуждены в § 16.

Как уже указывалось в §§ 18 и 19, вся специфика релятивистских операторов электронных переходов содержится в одноэлектронных субматричных элементах, поэтому формулы (18.15) (18.34), (19.6), (19.7), (19.9), (19.11)—(19.13), (19.15) и (19.17) одинаково пригодны как для E_k -, так и для Mk -переходов между сложными электронными конфигурациями, что отмечается введением в них обозначения ${}_{e,m} O^{(k)}$. То же самое относится и к правилам сумм для этих переходов. По этим причинам нам остается лишь привести соответствующие выражения для субматричных элементов нерелятивистского оператора Mk -перехода в случае сложных конфигураций. Для Mk -переходов между уровнями од-

ной оболочки эквивалентных электронов действительна формула

$$\begin{aligned}
 & (nl^N \alpha L S J \| m Q^{(h)} \| nl^N \alpha' L' S' J') = \\
 & = \frac{i}{c} k \sqrt{[J, J', k]} (l \| C^{(h-1)} \| l) (nl | r^{h-1} | nl) \times \\
 & \times \left\{ (-1)^{J'+L+S+h} \delta(S, S') \frac{\sqrt{(2l+k+1)(2l-k+1)}}{2(k+1)\sqrt{[S, k]}} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ J' & k & L' \end{Bmatrix} \times \right. \\
 & \times (l^N \alpha L S \| U^{(h)} \| l^N \alpha' L' S') + \sqrt{\frac{2k-1}{k}} \begin{Bmatrix} L' & S' & J' \\ k-1 & 1 & k \\ L & S & J \end{Bmatrix} \times \\
 & \left. \times (l^N \alpha L S \| V^{h-1,1} \| l^N \alpha' L' S') \right\}. \quad (20.8)
 \end{aligned}$$

Выражение для Mk -переходов между уровнями одной и той же двухоболочечной конфигурации выглядит так:

$$\begin{aligned}
 & (n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} \alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2 L S J \| m Q^{(h)} \| n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} \alpha'_1 L'_1 S'_1 \alpha'_2 L'_2 S'_2 L' S' J') = \\
 & = i \sqrt{k[k-1, k, J, J', L]} \left[\sqrt{2S+1} \begin{Bmatrix} L' & S' & J' \\ k-1 & 1 & k \\ L & S & J \end{Bmatrix} E + \right. \\
 & \left. + (-1)^{J'+L+S} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} M \right], \quad (20.9)
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 E & = (-1)^{L+L_2+L'+k+S_1+S_2+S'} \delta(\alpha_2 L_2 S_2, \alpha'_2 L'_2 S'_2) \times \\
 & \times (l_1 \| C^{(h-1)} \| l_1) \sqrt{[L', S']} (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| V^{h-1,1} \| l_1^{N_1} \alpha'_1 L'_1 S'_1) \times \\
 & \times \begin{Bmatrix} L'_1 & k-1 & L_1 \\ L & L_2 & L' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S'_1 & 1 & S_1 \\ S & S_2 & S' \end{Bmatrix} + \\
 & + (-1)^{L'_2+L_1+L+k+S'_2+S_1+S} \delta(\alpha_1 L_1 S_1, \alpha'_1 L'_1 S'_1) \times \\
 & \times (l_2 \| C^{(h-1)} \| l_2) \sqrt{[L', S']} (l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 \| V^{h-1,1} \| l_2^{N_2} \alpha'_2 L'_2 S'_2) \times \\
 & \times \begin{Bmatrix} L'_2 & k-1 & L_2 \\ L & L_1 & L' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S'_2 & 1 & S_2 \\ S & S_1 & S' \end{Bmatrix}, \quad (20.10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 M & = \frac{1}{(k+1)\sqrt{[k-1, k]}} \left\{ (-1)^{L_1+L_2+L'} \delta(S_1, S'_1) \times \right. \\
 & \times \delta(\alpha_2 L_2 S_2, \alpha'_2 L'_2 S'_2) \sqrt{(2L'+1)k(2l_1+k+1)(2l_1-k+1)/2\sqrt{[S_1]}} \times \\
 & \times (l_1 \| C^{(h-1)} \| l_1) (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| U^h \| l_1^{N_1} \alpha'_1 L'_1 S'_1) \begin{Bmatrix} L'_1 & k & L_1 \\ L & L_2 & L' \end{Bmatrix} + \\
 & \left. + (-1)^{L'_2+L_1+L} \delta(S_2, S'_2) \delta(\alpha_1 L_1 S_1, \alpha'_1 L'_1 S'_1) \times \right.
 \end{aligned}$$

$$\times \sqrt{[L'] k (2l_2 + k + 1) (2l_2 - k + 1) / 2 [S_2]} \times \\ \times (l_2 \| C^{(k-1)} \| l_2) \left\{ \begin{matrix} L_2 & k & L_2 \\ L & L_1 & L' \end{matrix} \right\} (l_2^{N_2} \alpha_2 L_2 S_2 \| U^k \| l_2^{N_2} \alpha_2' L_2' S_2') \}. \quad (20.11)$$

Субматричный элемент оператора Mk -переходов между уровнями двух различных двухоболочечных конфигураций равен

$$(n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} \alpha_1 L_1 S_1 \alpha_2 L_2 S_2 L S J \| m Q^{(k)} \| \times \\ \times n_1 l_1^{N_1-1} n_2 l_2^{N_2+1} \alpha_1' L_1' S_1' \alpha_2' L_2' S_2' L' S' J') = \\ = (-1)^{N_2+L_2-L_2'+l_2} (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 \| l_1^{N_1-1} (\alpha_1' L_1' S_1') l_1) \times \\ \times (l_2^{N_2} (\alpha_2 L_2 S_2) l_2 \| l_2^{N_2+1} \alpha_2' L_2' S_2') (n_1 l_1 \| r^{k-1} \| n_2 l_2) \times \\ \times \sqrt{N_1(N_2+1) k [k-1, L_1, S_1, L_2', S_2', L, L', J, J']} \times \\ \times \left\{ (-1)^{L-J'-k+S_1'+S_2'} \delta(S, S') (l_1 \| [C^{(k-1)} \times L^{(1)}]^{(k)} \| l_2) \times \right. \\ \times \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ J' & k & L' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_2 & S_2' & 1/2 \\ S_1' & S_1 & S \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L' & L_1' & L_2' \\ k & l_1 & l_2 \\ L & L_1 & L_2 \end{matrix} \right\} + \\ \left. + (-1)^{S_2-S_2'+1/2} \sqrt{|k, S, S'|} (l_1 s \| [C^{(k-1)} \times S^{(1)}]^{(k)} \| l_2 s) \times \right. \\ \left. \times \left\{ \begin{matrix} L' & S' & J' \\ k-1 & 1 & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L' & L_1' & L_2' \\ k-1 & l_1 & l_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S' & S_1' & S_2' \\ 1 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right\} \right\}. \quad (20.12)$$

Имеющийся в (20.12) субматричный элемент оператора r^{k-1} представляет собой радиальный интеграл этой величины и соответствующих радиальных орбиталей. При $k=1$ правая часть формулы (20.12) превращается в нуль, т. е. $M1$ -переходы возможны только между уровнями одной и той же конфигурации.

$M1$ - и $E2$ -переходы между уровнями одной и той же конфигурации. Вероятности Mk -переходов являются быстро убывающими функциями k (то же самое имеет место и для E_k -переходов, подробнее см. в § 22), поэтому обычно достаточно ограничиться рассмотрением излучения низшей мультипольности, разрешенной правилами отбора. Между уровнями одной и той же конфигурации возможны $M1$ -переходы. Однако тогда разрешено также и $E2$ -излучение, поэтому мы должны, хотя и несколько забегая вперед (расчет E_k -переходов подробно описан в § 22), в данном пункте их обсудить вместе.

Силы осцилляторов и вероятности $E2$ -переходов могут быть определены с использованием формул (22.4) и (22.5), а для $M1$ —

$$f^{M1} = \frac{2}{3(2J+1)} \Delta E |(J \| {}_m Q^{(1)} \| J')|^2, \quad (20.13)$$

$$W^{M1} = \frac{214,2 \cdot 10^8}{2J+1} (\Delta E)^3 |(J \| {}_m Q^{(1)} \| J')|^2 [c^{-1}]. \quad (20.14)$$

В этих формулах ΔE измеряется в атомных единицах, а субматричный элемент в случае одной или двух оболочек эквивалентных электронов при наличии чистой LS -связи может быть замещен из (20.8) или (20.9). При расчетах в промежуточном типе связи необходимо учитывать (22.1).

В качестве примера рассмотрим переходы внутри конфигураций $3d^3$ и $2p^3$. В первом случае будем руководствоваться работой [111], в которой вычислены вероятности $M1$ - и $E2$ -переходов между уровнями конфигурации $3d^3$ для ионов $Ti II$, $V III$, $Cr IV$ и дополнительной ей конфигурации $3d^7$ для $Fe II$, $Co III$ и $Ni IV$.

Правила отбора для $E2$ - и $M1$ -переходов в LS -связи непосредственно следуют из (16.1)–(16.4) и имеют вид

$$E2: \Delta S = 0; \Delta L = 0, \pm 1, \pm 2 (L + L' \geq 2);$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 (J + J' \geq 2); \quad (20.15)$$

$$M1: \Delta S = \Delta L = 0; \Delta J = \pm 1. \quad (20.16)$$

Однако квантовые числа L и S , ввиду наличия спин-орбитального взаимодействия между соответствующими моментами, не являются точными, поэтому и указанные правила отбора для них выполняются лишь приближенно. В промежуточной связи правила отбора по L и S изменяются и охватывают значительно большее количество переходов. Например, нарушение условия $\Delta S = 0$ приводит к появлению интеркомбинационных $E2$ - и $M1$ -переходов. В рассматриваемом случае конфигурации $3d^3$ в промежуточной связи вместо (20.15) и (20.16) получаем

$$E2: \Delta S = 0, \pm 1; \Delta L = 0, \pm 1, \dots, \pm 4;$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 (J + J' \geq 2); \quad (20.17)$$

$$M1: \Delta S = 0, \pm 1; \Delta L = 0, \pm 1, \pm 2;$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 (J + J' \geq 1). \quad (20.18)$$

В (20.16) формально вместо $\Delta J = \pm 1$ должно быть $\Delta J = 0, \pm 1 (J + J' \geq 1)$, однако при чистой LS -связи и $\Delta J = 0$ мы имеем переход, для которого $\Delta E = 0$. Правила отбора (20.16) для $M1$ - и (20.15) — для $E2$ -излучений в LS -связи разрешают наличие в рассматриваемой конфигурации соответственно 30 и 63 переходов. При использовании волновых функций промежуточного типа связи, когда имеют место правила отбора (20.18) и (20.17),

последние приводят к 89 $M1$ - и 131 $E2$ -переходам. Из них переходы с $\Delta J = \pm 2$ являются чисто квадрупольными (их имеется 43); 88 переходов обусловлены как оператором магнитного диполя, так и электрического квадруполья, а переход ${}^2_3P_{1/2} - {}^4_3P_{1/2}$ является чисто магнитным дипольным.

Эффект диагонализации матрицы энергии в данном случае гораздо значительнее, чем для $E1$ -излучения (см. § 22). При расчете вероятностей переходов необходимо использование разности энергий между уровнями. Для разрешенного $M1$ -излучения переходы возможны между уровнями только с одним и тем же L , поэтому разность энергий имеет порядок величины тонкой структуры терма. При учете (20.18) появляются $M1$ -переходы между уровнями, принадлежащими различным термам, в результате чего из-за больших величин ΔE соответствующие значения вероятностей переходов имеют тот же, а чаще даже больший порядок, чем для переходов, обусловленных правилами отбора (20.16), хотя силы линий их значительно меньше. Поэтому при расчете $M1$ -переходов учет отклонений от чистой (в данном случае LS) связи (диагонализация матрицы энергии) обязателен. То же самое, хотя и в несколько меньшей степени, относится и к $E2$ -излучению, так как и в этом случае имеются переходы с $\Delta L = 0$.

Для большинства переходов в нейтральных или невысоко ионизованных атомах в соответствии с величиной вероятности переходов доминирует один из видов излучения, и лишь в немногих случаях вклады от обоих операторов имеют одинаковый порядок. При $\Delta L = 0$ обычно большую вероятность имеет $M1$ -излучение, при $\Delta L = \pm 1$ оба вида излучения встречаются почти одинаково часто, а при $\Delta L = \pm 2$ доминируют $E2$ -переходы, так как в этом случае они являются разрешенными и в чистой LS -связи. Для обоих видов излучения особых закономерностей в изменении величин вероятностей переходов обнаружить не удастся. Решающее значение для них в основном имеет разность энергий между уровнями. Поэтому в подавляющем большинстве случаев более интенсивны линии с $\Delta L \neq 0$. При $\Delta S = 0$ наиболее вероятны переходы с $\Delta L \neq 0$, так как в случае $E2$ -излучения они являются разрешенными.

В заключение данного параграфа кратко обсудим относительную роль $E2$ - и $M1$ -переходов в зависимости от степени ионизации атомов, и, тем самым, — от температуры плазмы. В табл. 12 представлены длины волн $\lambda(\text{Å})$ и вероятности (в с^{-1}) $E2$ - и $M1$ -переходов внутри конфигурации $1s^2 2s^2 3p^3$, вычисленные в промежуточной связи, исходя из численных хартри — фоковских радиальных орбиталей (с учетом релятивистских эффектов порядка α^2), для ионов O II , Mg VI , Ar XII и Fe XX .

Из приведенных в табл. 12 данных можно сделать ряд выводов. Применение промежуточной связи обусловило появление

Т а б л и ц а 12. Длины волн и вероятности E2- и M1-переходов между уровнями конфигурации $1s^2 2s^2 2p^3$

<i>LSJ-L'S'J'</i>		O II	Mg VI	Ar XII	Fe XX
$4S_{3/2}-2P_{1/2}$	λ	1983,3	1015,8	588,8	352,6
	E2	3,49-8*)	5,06-5	3,16-2	8,32+0
	M1	2,97-2	5,92+0	5,72+2	3,24+4
$2P_{1/2}-2P_{3/2}$	λ	>100 000	~100 000	23 590,7	1750,4
	E2	~0	~0	4,47-8	1,58-2
	M1	~10 ⁻¹⁰	2,44-5	6,52-1	1,23+3
$4S_{3/2}-2P_{3/2}$	λ	1983,2	1014,4	574,5	293,5
	E2	4,31-9	6,11-6	2,89-3	5,61-2
	M1	7,42-2	1,47+1	1,31+3	3,74+4
$4S_{3/2}-2D_{3/2}$	λ	3307,3	1698,3	1012,5	706,3
	E2	3,03-5	1,62-3	4,84-2	6,99-1
	M1	7,79-6	4,11-2	6,08+1	1,28+4
$2D_{3/2}-2D_{5/2}$	λ	>100 000	~100 000	31 806,1	2809,2
	E2	~0	~0	1,54-8	1,83-3
	M1	~10 ⁻¹¹	1,27-5	3,21-1	3,86+2
$2D_{5/2}-2P_{1/2}$	λ	4954,9	2534,6	1472,2	940,1
	E2	4,14-1	8,40-1	1,50+0	2,47+0
	M1	0	0	0	0
$4S_{3/2}-2D_{5/2}$	λ	3307,1	1695,3	981,3	564,4
	E2	4,71-5	2,53-3	8,65-2	2,92+0
	M1	1,72-7	9,20-4	1,64+0	1,00+3
$2D_{3/2}-2P_{1/2}$	λ	4654,4	2527,8	1407,0	704,3
	E2	6,24-1	1,28+0	2,70+0	1,24+1
	M1	1,48-2	2,96+0	2,66+2	7,80+3
$2D_{3/2}-2P_{3/2}$	λ	4953,8	2518,9	1327,8	502,3
	E2	3,12-1	6,44-1	1,57+0	1,59+1
	M1	2,38-2	4,78+0	5,07+2	4,55+4
$2P_{3/2}-2D_{5/2}$	λ	4954,3	2525,6	1385,7	611,6
	E2	7,27-1	1,49+0	3,39+0	2,85+1
	M1	1,34-2	2,67+0	2,55+2	1,35+4

*) Здесь и далее в таблице использовано обозначение $a, bc \pm d = a, bc \cdot 10^{\pm d}$.

интенсивных переходов с $\Delta L \neq 0$ и $\Delta S \neq 0$. Значительная их вероятность объясняется существенно большей величиной ΔE для переходов с $\Delta L \neq 0$ и $\Delta S \neq 0$, по сравнению с переходами, для которых $\Delta L = \Delta S = 0$. В тех случаях, когда возможны оба перехода ($E2$ и $M1$) для невысоко ионизованных атомов чаще всего преобладают $E2$ -переходы. Однако при возрастании степени ионизации начинает доминировать $M1$ -излучение. Например, для Fe XX вероятность $M1$ -перехода больше вероятности $E2$ -перехода в среднем на три порядка и более.

При возрастании степени ионизации длины волн обычных $E1$ -переходов сдвигаются в далекую ультрафиолетовую и даже рентгеновскую области спектра. В видимой области появляются линии $E2$ - и $M1$ -переходов, поэтому они становятся весьма удобными для диагностики высокотемпературной плазмы. С другой стороны, данные такого рода дают много информации об относительной роли отдельных внутриатомных взаимодействий, об изменении характера векторной связи вдоль изоэлектронной последовательности и др.

ГЛАВА 6

РАСЧЕТ СПЕКТРОВ АТОМОВ И ИОНОВ

§ 21. Методы определения радиальных интегралов

Нерелятивистские хартри — фоковские радиальные орбитали. В настоящем параграфе рассмотрим основные методы получения радиальных орбиталей и теоретического определения радиальных интегралов, появляющихся в выражениях для матричных элементов оператора энергии и электронных переходов. Напомним, что полуэмпирические методы их нахождения были изложены в § 9. Как уже говорилось в § 4, полная волновая функция атомного электрона в приближении центрального поля представляется в виде произведения спин-угловой и радиальной частей. Радиальные волновые функции (радиальные орбитали) обычно делятся на численные и аналитические.

Один из наиболее универсальных и мощных способов получения волновой функции многоэлектронной системы является метод Хартри — Фока (ХФ). Он основан на приближении центрального поля и вариационном принципе. Строится функционал энергии рассматриваемой системы

$$E(\psi) = (\psi | \mathcal{H} | \psi) / (\psi | \psi), \quad (21.1)$$

где ψ — полная волновая функция системы, а интеграл $(\psi | \psi)$ обеспечивает ее нормировку. Гамильтониан \mathcal{H} учитывает кинетическую энергию электронов, энергию их взаимодействия с ядром и друг с другом (формулы (5.4), (5.5) и (5.6) соответственно). Уравнения ХФ в одноконфигурационном приближении получаются из многоэлектронного уравнения Шредингера при варьировании функционала (21.1) относительно радиальных орбиталей одноэлектронного приближения $P(nl|r)$, одинаковых для данной оболочки эквивалентных электронов и обеспечивающих стационарность полной энергии E . Напомним, что гамильтониан является симметричным, а волновая функция ψ должна быть антисимметричной относительно перестановки координат любой пары электронов.

Выражение для энергии многоэлектронного атома может быть записано через искомые одноконфигурационные орбитали

с использованием данных § 5 и 6. Оно выглядит так:

$$E = \sum_{nl} \left\{ NI(nl) + \sum_k f_k(l^N) F^k(nl, nl) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{n'l' \neq nl} \left[\sum_k f_k(l^N, l'^{N'}) F^k(nl, n'l') + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_k g_k(l^N, l'^{N'}) G^k(nl, n'l') \right] \right\}. \quad (21.2)$$

Здесь радиальный интеграл $I(nl)$, интегралы Слэтера F^k и G^k имеют вид (5.35), (5.48) и (6.9) соответственно. Коэффициенты $f_k(l^N)$, $f_k(l^N, l'^{N'})$ и $g_k(l^N, l'^{N'})$ определены формулами (5.47), (6.14) и (6.15). Суммирование по nl означает, что принимается во внимание кинетическая энергия электронов каждой оболочки, энергия их взаимодействия с зарядом ядра, а также электростатическое взаимодействие внутри каждой оболочки. Суммирование по $n'l' \neq nl$ учитывает электростатическое взаимодействие между оболочками. Эти коэффициенты выглядят просто лишь в случае взаимодействия внутри и между заполненными оболочками, а также между заполненными и незаполненными оболочками. В общем случае они имеют весьма сложный вид, различны для каждого терма и зависят от его генеалогии. По этой причине надо было бы производить варьирование энергии и решать соответствующие уравнения для каждого терма отдельно. Однако это значительно увеличивает трудоемкость метода, тем более, что практические расчеты свидетельствуют о малой зависимости радиальной орбитали от терма — по крайней мере для тех конфигураций, для которых нехарактерно явление коллапса возбужденного электрона. Поэтому обычно применяются упрощенные выражения для указанных коэффициентов. Например, в [112] предлагалось опускать зависящую от терма их часть. Однако чаще всего используются коэффициенты, усредненные по всем термам рассматриваемой конфигурации:

$$\bar{X} = \sum_{LS} (2L + 1)(2S + 1) X(LS) / \sum_{LS} (2L + 1)(2S + 1). \quad (21.3)$$

Применение формулы типа (21.3) приводит к следующим усредненным значениям коэффициентов f_k и g_k :

$$\bar{f}_0(l^N) = f_0(l^N) = N(N - 1)/2, \quad (21.4)$$

$$\bar{f}_{k>0}(l^N) = -N(N - 1)(l \| C^{(k)} \| l)^2 / (4l + 2)(4l + 1), \quad (21.5)$$

$$\bar{f}_0(l^N, l'^{N'}) = f_0(l^N, l'^{N'}) = NN', \quad (21.6)$$

$$\bar{f}_{k>0}(l^N, l'^{N'}) = 0, \quad (21.7)$$

$$\bar{g}_k(l^N, l'^{N'}) = -NN'(l \| C^{(k)} \| l')^2 / 2(2l + 1)(2l' + 1). \quad (21.8)$$

Указанные усредненные значения коэффициентов при $N = 4l + 2$ совпадают с точными выражениями для рассматриваемых взаимодействий в случае заполненных оболочек.

Искомые радиальные орбитали отдельных оболочек обычно ортогонализуются согласно условию (2.4). Заметим, что это требование не является обязательным, разработана методика решения уравнений ХФ также и в случае неортогональных радиальных орбиталей [113]. Ортонормированность функций обеспечивается введем в варируемый функционал членов, содержащих интегралы типа (2.4), умноженные на так называемые множители Лагранжа $\lambda_{nl, n'l}$ (ортогональность по l обеспечивается условием (2.2)). Варирование получаемого таким образом выражения

$$E' = E + \frac{1}{2} \sum_{nl, n'l} \lambda_{nl, n'l} \int_0^{\infty} P(nl|r) P(n'l|r) dr \quad (21.9)$$

и приводит к системе интегро-дифференциальных уравнений ХФ. Для каждой оболочки nl записывается отдельное уравнение, имеющее следующий вид:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - 2Y(nl|r) - \frac{l(l+1)}{r^2} - \epsilon_{nl, nl} \right] P(nl|r) - \chi(nl|r) - \sum_{n'l \neq nl} \epsilon_{nl, n'l} P(n'l|r) = 0. \quad (21.10)$$

Здесь $Y(nl|r)$ и $\chi(nl|r)$ имеют следующие выражения (в а. е.):

$$Y(nl|r) = -\frac{Z}{r} + \frac{1}{r} \sum_{n'l'} \frac{1 + \delta(nl, n'l')}{N} \times \\ \times \sum_k f_k(l^N, l'^{N'}) Y_k(n'l', n'l'|r), \quad (21.11)$$

$$\chi(nl|r) = \frac{2}{r} \sum_{n'l' \neq nl} \sum_k \frac{g_k(l^N, l'^{N'})}{N} Y_k(nl, n'l'|r) P(n'l'|r), \quad (21.12)$$

где

$$Y_k(nl, n'l'|r) = r^{-k} \int_0^r r_1^k P(nl|r_1) P(n'l'|r_1) dr_1 + \\ + r^{k+1} \int_r^{\infty} r_1^{-(k+1)} P(nl|r_1) P(n'l'|r_1) dr_1. \quad (21.13)$$

Величины $\epsilon_{nl, n'l}$ связаны с недиагональными множителями Лагранжа:

$$\epsilon_{nl, n'l} = \lambda_{nl, n'l}/N. \quad (21.14)$$

Последние могут быть представлены в виде [17]

$$\lambda_{nl, n'l} = \frac{NN'}{N' - N} \int_0^{\infty} \{2[Y(n'l|r) - Y(nl|r)] P(nl|r) P(n'l|r) + \chi(n'l|r) P(nl|r) - \chi(nl|r) P(n'l|r)\} dr. \quad (21.15)$$

Формула (21.15) непригодна при $N = N'$. Эта трудность обойдена в работе [114], в которой предложена новая модификация функционала энергии, свободная от указанного недостатка.

Система интегро-дифференциальных уравнений типа (21.10), каждое из которых описывает одну электронную оболочку рассматриваемой конфигурации, при учете граничных условий

$$P(nl|0) = P(nl|\infty) = 0 \quad (21.16)$$

наиболее эффективно решается численными методами с использованием ЭВМ. Методика решения различных модификаций этих уравнений описана, например, в [17, 18, 38].

Подход ХФ еще называется методом самосогласованного поля. Действительно, потенциал поля, в котором движется рассматриваемый электрон, характеризуемый квантовыми числами nl , выражается также через искомые волновые функции, поэтому процесс установления радиальных орбиталей должен быть согласован с процедурой получения выражений для потенциала: задавшись исходной формой волновой функции, мы находим вид потенциала, с использованием которого получаем более точную волновую функцию. Указанная процедура продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто необходимое самосогласование между этими величинами.

Основная причина трудности решения уравнений ХФ — сложная зависимость потенциала, в котором движется рассматриваемый электрон, — особенно его обменной части, — от волновых функций электронных оболочек, нелокальный его характер. Известен ряд более или менее успешных попыток заменить его локальным потенциалом, имеющим аналитическое выражение (например, универсальный потенциал Гашпара, приближение Слэтера для обменной части потенциала и др.). Указанные формы потенциала используются для получения волновых функций, когда не требуется высокая их точность, или служат для установления исходных их величин.

Релятивистские хартри — фоковские радиальные орбитали
Для получения релятивистских радиальных орбиталей (см. (5.89)), обычно используется релятивистский аналог метода ХФ — метод Дирака — Хартри — Фока (ДХФ). Соответствующие уравнения получаются аналогично нерелятивистскому случаю, поэтому мы сразу приведем окончательный результат (в а. е., $\lambda \equiv nlj$,

$$\lambda' = n l' j):$$

$$\frac{dP(\lambda|r)}{dr} = -\frac{\kappa}{r} P(\lambda|r) + \frac{1}{c} \left\{ \left[2c^2 - \varepsilon_{\lambda, \lambda} + \frac{Z}{r} - V(\lambda|r) \right] Q(\lambda'|r) - \chi(\lambda|r) \right\}, \quad (21.17)$$

$$\frac{dQ(\lambda'|r)}{dr} = \frac{\kappa}{r} Q(\lambda'|r) + \frac{1}{c} \left\{ \left[\varepsilon_{\lambda, \lambda} - \frac{Z}{r} + V(\lambda|r) \right] P(\lambda|r) + \chi(\lambda'|r) \right\}. \quad (21.18)$$

Ввиду наличия в волновой функции (5.89) двух компонент, для каждого электрона мы получаем систему из двух уравнений. В (21.17) и (21.18) κ определено согласно (5.98), $V(\lambda|r)$, $\chi(\lambda|r)$ и $\chi(\lambda'|r)$ соответственно равны

$$V(\lambda|r) = \frac{1}{r} \left\{ \sum_{\lambda_i} [N_{\lambda_i} - \delta(\lambda, \lambda_i)] Y_0(\lambda_i, \lambda_i|r) + \sum_{k>0} \frac{2}{N_{\lambda}} f_k(j^N) Y_k(\lambda, \lambda|r) \right\}, \quad (21.19)$$

$$\chi(\lambda|r) = \frac{1}{r} \sum_{\lambda_i \neq \lambda} \left\{ \sum_k N_{\lambda}^{-1} g_k(j^N j_i^{N_i}) Y_k(\lambda, \lambda_i|r) + \varepsilon_{\lambda, \lambda_i} \delta(l_j, l_{ij}) \right\} Q(\lambda'|r), \quad (21.20)$$

$$\chi(\lambda'|r) = \frac{1}{r} \sum_{\lambda_i \neq \lambda} \left\{ \sum_k N_{\lambda}^{-1} g_k(j^N j_i^{N_i}) Y_k(\lambda, \lambda_i|r) + \varepsilon_{\lambda, \lambda_i} \delta(l_j, l_{ij}) \right\} P(\lambda_i|r). \quad (21.21)$$

Функция Y_k , входящая в предыдущие формулы, возникает при варьировании радиальных интегралов электростатического взаимодействия между электронами и выражается следующим образом:

$$Y_h(\lambda_1, \lambda_2|r) = r^{-h} \int_0^r r_1^h [P(\lambda_1|r_1) P(\lambda_2|r_1) + Q(\lambda_1'|r_1) Q(\lambda_2'|r_1)] dr_1 + r^{h+1} \int_r^\infty r_1^{-h-1} [P(\lambda_1|r_1) P(\lambda_2|r_1) + Q(\lambda_1'|r_1) Q(\lambda_2'|r_1)] dr_1. \quad (21.22)$$

Суммирование в (21.20) и (21.21) распространяется на все подоболочки исследуемой конфигурации, N_{λ_i} — число электронов в подоболочке n, l, j_i ; коэффициенты $f_k(j^N)$ и $g_k(j^N j_i^{N_i})$ определены

формулам (5.101) и (6.15) соответственно. Величины ϵ , пропорциональные множителям Лагранжа, возникают из требования ортонормированности функций (5.90).

Система уравнений вида (21.17) и (21.18) решается для каждой подоболочки эквивалентных электронов с учетом следующих граничных условий для большой компоненты:

$$P(nlj|0) = P(nlj|\infty) = 0. \quad (21.23)$$

При определении функции в начале координат необходимо учитывать конечность размеров атомного ядра, заряд которого обычно считается равномерно распределенным внутри сферы. Расчеты удобно производить для конфигураций, усредненных по состояниям, соответствующим заданному расположению электронов по подоболочкам [115]. Тогда для атома, имеющего a подоболочек, получается система из $2a$ уравнений. При этом

$$\bar{f}_k(j_i^{N_i} j_m^{N_m}) = \delta(k, 0) N_i N_m, \quad (21.24)$$

что уже учтено в (21.19). Для остальных коэффициентов в потенциале получаем следующие усредненные значения:

$$\bar{f}_k(j^N) = -\frac{N(N-1)}{4j} \begin{bmatrix} k & j & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}^2, \quad (21.25)$$

$$\bar{g}_k(j_i^{N_i} j_m^{N_m}) = -\frac{N_i N_m}{2j_m + 1} \begin{bmatrix} k & j_m & j_i \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}^2. \quad (21.26)$$

Приведенные уравнения применимы для основных и для возбужденных состояний атомов и ионов, как с варьированием всех радиальных орбиталей, так и с «замораживанием» некоторых из них.

Аналитические радиальные орбитали. В атомных расчетах наряду с численными весьма широко, особенно для легких атомов, используются также аналитические радиальные орбитали. Они обычно получаются с помощью вариационного принципа. Вначале выбирается некоторая пробная волновая функция, которая задается в аналитической форме. Она зависит от ряда параметров, по которым проводится варьирование. Точность получаемой волновой функции сильно зависит от вида исходной пробной функции и числа варьируемых параметров. Сразу отметим, что с увеличением числа электронов в атоме для выбранного типа волновых функций быстро возрастают количество варьируемых параметров и, тем самым, расчетные трудности, все более трудоемкой становится процедура установления оптимальных значений набора параметров. По этим причинам аналитические радиальные орбитали малоприспособны для средних и, особенно, тяжелых атомов.

Наиболее простые аналитические радиальные орбитали получаются при решении радиального уравнения Шредингера для одноэлектронного атома с произвольным зарядом ядра Z . Обыч-

но они называются кулоновскими функциями и выражаются через вырожденную гипергеометрическую функцию $F(a, b; x)$:

$$P(nl|r) = \frac{(2Zr)^{l+1}}{n^{l+2} (2l+1)!} \sqrt{\frac{Z(n+l)!}{(n-l-1)!}} e^{-Zr/n} \times \\ \times F(-n+l+1, 2l+2; 2Zr/n). \quad (21.27)$$

Весьма широко, особенно в молекулярных расчетах, в которых молекулярная волновая функция представляется в виде линейной комбинации атомных, используются радиальные орбитали Слэтера, имеющие вид

$$P(nl|r) = A_{nl} r^{n^*} e^{-Z_{nl} r/n^*}. \quad (21.28)$$

Они получаются, когда рассматривается отдельно выделенный электрон в центральном поле ядра, экранированного остальными электронами, а эффективный потенциал центрального поля берется в виде

$$V(r) = -Z_{nl}/r + n^*(n^*-1)/2r^2. \quad (21.29)$$

В формулах (21.28) и (21.29) Z_{nl} — эффективный заряд ядра, зависящий от квантовых чисел n и l и определяемый равенством $Z_{nl} = Z - S_{nl}$, где S_{nl} — постоянная экранирования, n^* — эффективное основное квантовое число, A_{nl} — нормировочный множитель.

В. А. Фок и М. И. Петрашень [116] предложили использовать аналитические радиальные орбитали для $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -оболочек в виде

$$P(1s|r) = A_{1s} r e^{-\alpha r}, \quad (21.30)$$

$$P(2s|r) = A_{2s} r \left(1 - \frac{\alpha + \beta}{3} r\right) e^{-\beta r}, \quad (21.31)$$

$$P(2p|r) = A_{2p} r^2 e^{-\gamma r}, \quad (21.32)$$

где α , β и γ — варьируемые параметры. Радиальные орбитали типа (21.30)–(21.32) часто называют вариационными водородоподобными. В [117] были предложены так называемые обобщенные водородоподобные аналитические радиальные орбитали, определенные соотношением

$$P(nl|r) = A_{nl} \sum_{i=1}^{\max(2, n-l)} c_i^{nl} r^{\min(l+i, n)} e^{-\alpha_i^{nl} r}. \quad (21.33)$$

Параметры α_i^{nl} и c_i^{nl} для безузловых радиальных орбиталей, для которых $n = l + 1$, определяются вариационным методом из требования минимума нерелятивистской энергии, а c_i^{nl} при $n > l + 1$ — из условий ортогональности. Функции (21.33) сочетают в себе относительную простоту их получения с возможностью определять значения атомных величин, довольно хорошо согласую-

щесся с найденными при помощи численного решения уравнений ХФ.

В [118, 119] разработана методика установления параметров аналитических решений уравнений ХФ, представляемых в виде суммы радиальных орбиталей слэтеровского типа (21.28)

$$P(nl|r) = \sum_{i=1}^M N_i c_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r}. \quad (21.34)$$

Здесь N_i — нормировочный множитель отдельной слэтеровской функции, имеющий вид

$$N_i = \sqrt{(2\alpha_i)^{2n_i+1}/(2n_i)!}, \quad (21.35)$$

M — положительное целое число. Оптимальные численные значения параметров c_i и α_i определяются в результате решения уравнений ХФ в аналитической форме, т. е. при варьировании функционала относительно указанных параметров. Следует отметить, что наилучшие параметры α_i аналитических радиальных орбиталей (21.34) могут определяться как для каждой оболочки nl отдельно (независимый базис), так и братья одинаковыми для всех оболочек с одним и тем же значением l (зависимый базис). Нахождение параметров α_i представляет собой наиболее трудоемкую процедуру при решении задач такого типа.

Основное удобство аналитических радиальных орбиталей — возможность установления аналитических выражений для радиальных интегралов и их представления в компактной форме в виде таблиц численных значений соответствующих параметров. Так, в [120—123] представлены параметры радиальных орбиталей (21.33) для большого числа нейтральных атомов, положительных и отрицательных ионов. Параметры радиальных волновых функций типа (21.34), в которых радиальная орбиталь nl строится из орбитали $(n-1)l$ путем добавления одного члена с варьруемым параметром α , для атомов от гелия до радона в основных состояниях предложены в [124, 125]. В [126] приведены обширные таблицы аналитических решений уравнений ХФ для основных конфигураций изоэлектронных последовательностей атомов от гелия до ксенона и для некоторых отрицательных ионов.

Однако следует отметить, что трудоемкость процедуры варьирования параметров аналитических радиальных орбиталей быстро возрастает с увеличением числа электронов, поэтому практически эти функции используются лишь для легких и, в крайнем случае, средних атомов. Еще меньшее распространение получил их релятивистский вариант. Поэтому численные радиальные орбитали являются значительно более универсальными и мощными.

Вычисление радиальных интегралов электронных переходов. Радиальные интегралы матричных элементов операторов \hat{F} физиче-

ских величин, в том числе и электронных переходов, чаще всего вычисляются с использованием одного из видов рассмотренных в предыдущих пунктах радиальных орбиталей — численных или аналитических. В заключение данного параграфа кратко оговорим особенности их использования при определении радиальных интегралов электронных переходов.

Точность как теоретических, так и экспериментальных значений сил осцилляторов во многих случаях не превышает нескольких десятков процентов, поэтому незначительные различия в радиальных орбиталях обычно не играют никакой роли. Как правило, важнее по возможности более точный учет корреляционных и релятивистских эффектов. Так, например, приведенные в [127] численные значения радиального интеграла ($4p|r|4s$) $E1$ -перехода между уровнями конфигураций $3d^6 4p$ и $3d^6 4s$ в Fe^+ , возникающими из родительских термов 5_4D , 3_4F и 3_4P , 3_4F , 3_4D соответственно, отличаются от усредненной по термам величины на несколько процентов, поэтому нет необходимости принимать во внимание зависимость радиальных интегралов электронных переходов от терма в случаях, когда не учитываются корреляционные и релятивистские эффекты.

Однако иногда влияние зависимости радиальных орбиталей от терма на величину радиальных интегралов может значительно возрасти и даже стать определяющим. К ним следует причислить случаи, когда сам интеграл перехода получается малым и тогда он весьма чувствителен даже к незначительным уточнениям волновой функции.

Наиболее важен учет зависимости радиального интеграла от терма для переходов между конфигурациями, в которых наблюдается так называемый коллапс орбиты возбужденного электрона — резкое изменение среднего расстояния электрона от ядра при изменении его состояния. Указанное явление объясняется тем, что эффективный потенциал центрально-симметрического поля ряда многоэлектронных атомов имеет вид двух потенциальных ям, отделенных потенциальным барьером. Волновая функция рассматриваемого электрона может быть локализована во внешней или во внутренней потенциальной яме. При увеличении заряда ядра (а иногда лишь при изменении терма) максимум волновой функции электрона смещается из внешней ямы во внутреннюю, в результате чего резко изменяется среднее расстояние электрона от ядра — электрон коллапсирует. Это явление обуславливает значительные немонотонности в поведении многих спектральных характеристик атомов и ионов вдоль изоэлектронных последовательностей.

Явление коллапса внешнего электрона наиболее характерно для конфигураций типа $nl^{k+1}n(l+1)$. Оно ярче всего выражено для нейтральных атомов с коллапсирующим f -электроном. Зависимость локализации внешнего электрона nl от терма убывает

при уменьшении значения l . В качестве примера влияния коллапса внешнего электрона на атомные характеристики в таблице 13 представлены зависящие от терма и усредненные по всем термам численные значения одноэлектронных энергий ϵ_{nl} , радиальных интегралов $G^1(4d, 4f)$ и $F^2(4d, 4f)$ электростатического взаимодействия, постоянной тонкой структуры η_{4f} и интеграла $E1$ -перехода $\langle 4d|r|4f \rangle$, полученные с использованием программы [38] для нейтрального атома ксенона и бария.

Т а б л и ц а 13. Влияние локализации возбужденного $4f$ -электрона в конфигурации $4d^9 4f(2D)LS$ на различные атомные величины (в а. е., ϵ_{4f} — в эВ).

Атом	LS	ϵ_{4f}	$G^1(4d, 4f)$	$F^2(4d, 4f)$	η_{4f}	$\langle 4d r 4f \rangle$
Xe I	$3P$	-0,85	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$3,37 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	$-6,46 \cdot 10^{-3}$
	$3D$	-0,85	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-7}$	$-5,32 \cdot 10^{-3}$
	$1P$	-0,85	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$3,27 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$-3,57 \cdot 10^{-3}$
	ср.	-0,85	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$-5,19 \cdot 10^{-3}$
Ba I	$3P$	-15,22	$5,54 \cdot 10^{-1}$	$4,65 \cdot 10^{-1}$	$2,66 \cdot 10^{-3}$	$-8,12 \cdot 10^{-1}$
	$3D$	-10,95	$5,20 \cdot 10^{-1}$	$4,39 \cdot 10^{-1}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$-8,04 \cdot 10^{-1}$
	$1P$	-0,86	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-7}$	$-7,38 \cdot 10^{-3}$
	ср.	-10,39	$5,15 \cdot 10^{-1}$	$4,35 \cdot 10^{-1}$	$2,40 \cdot 10^{-3}$	$-8,02 \cdot 10^{-1}$

Из таблицы видно, что для ксенона $4f$ -электрон локализован во внешней потенциальной яме, далеко отстоящей от ядра, его радиальная орбиталь мало перекрывается с волновыми функциями внутренних электронов. По этим причинам все интегралы, включая интеграл $E1$ -перехода, очень малы. При коллапсе $4f$ -электрона в Ba I величина интегралов, содержащих функцию $P(4f|r)$, возрастает на 2—5 порядков, за исключением терма $1P$, в случае которого электрон остается неколлапсировавшим. Изменение радиального интеграла $E1$ -переходов на два порядка для различных термов приводит к гигантским изменениям численных значений соответствующих сил осцилляторов и вероятностей переходов. Радиальные орбитали одной незаполненной оболочки слабо зависят от терма. Детальное рассмотрение явления коллапса орбиты возбужденного электрона и его влияния на спектральные характеристики различных атомов и ионов периодической таблицы элементов можно найти в обзоре [95].

При независимом нахождении волновых функций двух конфигураций (например, основной и возбужденной) какого-нибудь атома или иона волновые функции каждой оболочки получают несколько различающимися между собой. Изложенная же методика вычисления матричных элементов операторов электронных

переходов подразумевает одинаковость орбиталей электронного остова обеих конфигураций. В противном случае нарушается ортогональность отдельных волновых функций, и при вычислении характеристик электронных переходов следовало бы учитывать дополнительные интегралы перекрывания. Однако практические расчеты показывают, что в большинстве случаев устанавливаемые таким образом поправки весьма незначительны и поэтому могут не учитываться. Соответствующие волновые функции получаются ортогональными при использовании приближения так называемого «замороженного» остова, в котором для электронного остова они фиксируются, а отдельно каждый раз определяются только для возбужденных электронов. Это значительно упрощает процедуру их нахождения. Расчеты показывают, что волновые функции «замороженного» остова весьма близки к получаемым с полным самосогласованием.

Аналогично случаю энергетических спектров, рассмотренному в § 9, электронные переходы также можно изучать с привлечением полуэмпирических методов расчета. Однако методы установления радиальных интегралов электронных переходов из экспериментальных значений сил осцилляторов или вероятностей переходов не получили широкого распространения, ввиду недостаточной высокой точности измерения указанных величин. Поэтому при полуэмпирическом определении характеристик излучения радиальные интегралы переходов обычно берутся из чисто теоретических расчетов. Иногда, особенно для простых электронных конфигураций, используются различные эффективные (модельные) потенциалы, параметры которых могут определяться с привлечением каких-либо экспериментальных данных, что обеспечивает весьма высокую точность получаемых таким образом волновых функций и характеристик электронных переходов.

Для атомов с малым числом электронов, особенно типа один электрон сверх заполненных оболочек, весьма эффективен полуэмпирический метод Бейтса и Дамгаарда [128]. В нем допускается, что при вычислении радиальных интегралов переходов можно пренебречь отклонением потенциала атома или иона от его асимптотической формы (иными словами, основной вклад в интеграл дают части радиальных функций с большими r); тогда точное уравнение для радиальной орбитали заменяется приближенным

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \left(\frac{2G}{r} - \frac{G^2}{n^{*2}} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0, \quad (21.36)$$

в котором G — эффективный заряд, равный 1 для нейтрального атома, 2 — для однократно ионизованного атома и т. д.; n^* — эффективное основное квантовое число, находимое с помощью экспериментально измеренного значения энергии \mathcal{E}_n по формуле $n^* = G/\sqrt{\mathcal{E}_n}$. Решение уравнения (21.36) выражается через

функцию Уиттекера

$$R = W_{n^*, l+1/2} \left(\frac{2G}{n^*} r \right). \quad (21.37)$$

Радиальный интеграл перехода относительно этих функций представляется в виде двух сомножителей, таблицы для которых, охватывающие случаи $l=1$ ($s-p$ -переходы), $l=2$ ($p-d$ -переходы) и $l=3$ ($d-f$ -переходы), можно найти в [21, 128].

§ 22. Особенности исследования электронных переходов в промежуточной связи. Правила отбора и правила сумм. Линии $E2$ -переходов

Изучение электронных переходов при разных чистых типах связи. Мы уже ранее говорили, что структура энергетического спектра атома или иона и численные значения характеристик электронных переходов во многом зависят от применяемого чистого типа векторной связи. При этом, особенно для возбужденных состояний, часто приходится прибегать к использованию LK -, JK - и JJ -связи вместо ставшей уже традиционной LS -связи. Поэтому при теоретическом определении величин электронных переходов необходимо учитывать пригодность типа связи, который иногда может быть различным для начальных и конечных конфигураций, что, естественно, влияет на правила отбора для излучения. Именно с учетом этого обстоятельства в §§ 18 и 19 приведены выражения для матричных элементов операторов E_k -переходов при наличии различных типов связи в конфигурациях, между которыми происходит переход.

В качестве иллюстрации зависимости величин электронных переходов от типа связи рассмотрим $E1$ -переход $2p^2(^3P)3dLSJ - 2p^2(^3P)4fT_1T_2J'$ в нейтральном атоме азота, теоретически изученный в [129]. Считается, что в первой (нижней) конфигурации имеет место LS -связь, а во второй (верхней) LK - или JK -связь. Силы линий указанного перехода, в случае обоих типов связи в верхней конфигурации можно вычислить, исходя из формул (18.16), (18.21) и (18.22).

Из расчетов следует, что некоторые переходы запрещены в LK -связи, но разрешены в JK -связи. Так, например, переход $^2F_{7/2} - 2(3)^{7/2}$ в LK -связи запрещается условием треугольника $\{SL'J'\}$, а переход $^4P_{3/2} - 4(3)^{7/2}$ — условием $\{LL'1\}$. В случае перехода $^2P_{3/2} - 4(3)^{5/2}$ имеют место оба упомянутые условия запрета. Однако во всех этих случаях JK -связь не только разрешает переходы, но также указывает на то, что и теоретические интенсивности, по крайней мере по порядку величины, должны соответствовать экспериментальным [130]. Эти факты, как и вообще лучшее соответствие относительных сил линий в JK -связи

экспериментальным относительным интенсивностям, чем в LK -связи, свидетельствуют о преимуществе JK -связи в конфигурации $2p^24f$.

Из приведенных результатов, так же как и из данных работы [131], следует, что в различных типах связи интенсивности отдельных линий могут отличаться в значительной степени. Некоторые линии, разрешенные в одном типе связи, оказываются запрещенными в другом. Сравнение теоретических результатов такого рода с соответствующими экспериментальными величинами может служить дополнительным критерием пригодности определенного чистого типа связи. Эта проблема остается актуальной, как мы убедимся ниже, также и для более сложных конфигураций, даже при переходе к промежуточным типам связи с использованием диагонализации матрицы энергии.

$E1$ - и $E2$ -переходы в промежуточной связи. Правила отбора и правила сумм. Исследования спектров многоэлектронных атомов и ионов показывают, что наличие чистого типа связи является скорее исключением, чем нормой. Поэтому их спектры теоретически определяются, как правило, в промежуточном типе связи путем диагонализации полной матрицы энергии, составленной, исходя из некоторого типа связи, который подразумевается наиболее близким к действительности. В таком случае и электронные переходы необходимо вычислять в промежуточной связи. К описанию соответствующей методики, а также рассмотреть ее особенности мы и переходим.

Волновая функция в промежуточной связи представляется в виде линейной комбинации соответствующих величин чистого типа связи (формула (8.8) или (11.7)). Спла линии в промежуточной связи будет выражаться формулой (15.7), субматричный элемент которой имеет вид

$$(\beta J \| Q^{(k)} \| \beta' J') = \sum_{i,j} a_i a_j (\psi_i(J) \| Q^{(k)} \| \psi_j(J')). \quad (22.1)$$

В (22.1) a_i и a_j — веса волновых функций $\psi_i(J)$ и $\psi_j(J)$ чистого типа связи соответственно: суммирование по i и j в общем случае пробегает все возможные состояния с данным значением J и J' (например, в LS -связи ими могут быть квантовые числа αLS). Явные выражения для субматричного элемента в правой части формулы (22.1), записанного уже в конкретном чистом типе связи, для большинства практически необходимых случаев приведены в §§ 18 и 19. Спла осцилляторов и вероятности $E1$ - и $E2$ -переходов при практических расчетах могут быть найдены по следующим формулам, являющимся частным случаем приведенных в § 17 выражений:

$$f^{E1} = \frac{2\Delta E}{3(2J+1)} |(\beta J \| Q^{(1)} \| \beta' J')|^2 = \frac{2}{3(2J+1)\Delta E} |(\beta J \| Q^{(1)} \| \beta' J')|^2, \quad (22.2)$$

$$\begin{aligned}
 W^{E1} &= \frac{244,2 \cdot 10^8}{2J+1} (\Delta E)^3 |(\beta J \| Q^{(1)} \| \beta' J')|^2 = \\
 &= \frac{244,2 \cdot 10^8}{2J+1} \Delta E |(\beta J \| Q^{(1)} \| \beta' J')|^2, \quad (22.3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f^{E2} &= \frac{177,5 \cdot 10^{-8}}{2J+1} (\Delta E)^3 |(\beta J \| Q^{(2)} \| \beta' J')|^2 = \\
 &= \frac{177,5 \cdot 10^{-8}}{2J+1} \Delta E |(\beta J \| Q^{(2)} \| \beta' J')|^2, \quad (22.4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W^{E2} &= \frac{57030}{2J+1} (\Delta E)^5 |(\beta J \| Q^{(2)} \| \beta' J')|^2 = \\
 &= \frac{57030}{2J+1} (\Delta E)^3 |(\beta J \| Q^{(2)} \| \beta' J')|^2. \quad (22.5)
 \end{aligned}$$

В них $0 < \Delta E = E(\beta J) - E(\beta' J')$, а операторы переходов определены равенствами (17.25) и (17.26). Формулы (22.2) и (22.5) приспособлены к случаю, когда ΔE и субматричный элемент определяются в атомной системе единиц. Тогда вероятности переходов будут измеряться в с^{-1} . Напомним, что силы осцилляторов являются безразмерными величинами.

Особенности теоретического исследования электронных переходов между сложными конфигурациями с использованием промежуточного типа связи рассмотрим на примере $E1$ -переходов между уровнями конфигураций d^1p и d^8 в случае атомов Fe I, Co II и Ni III [132, 133]. Исходной является LS -связь. Ввиду того, что волновая функция уровня βJ в промежуточной связи согласно (8.8) выражается через линейную комбинацию функций всех возможных состояний с тем же J в LS -связи, ее иногда называют многотермной волновой функцией. Однако и ей мы приближенно приписываем в соответствии с § 8 характеристики LS -связи, что позволяет однозначным образом классифицировать также переходы и исследовать закономерности их поведения вдоль изоэлектронных последовательностей.

Квантовые числа орбитального и спинного моментов количества движения, ввиду различия магнитных взаимодействий между ними, являются приближенными. Точным квантовым числом остается лишь полный момент J . Поэтому и правила отбора по L и S носят приближенный характер; они изменяются при уточнении описания атомных состояний. При использовании волновых функций, полученных путем диагонализации полной матрицы энергии, диапазон изменения ΔL и ΔS для $E1$ -излучения значительно расширяется. Условия неисчезновения матричного элемента рассматриваемого перехода при учете ограничения $\Delta J = 0, \pm 1$ (исключая переходы $J = J' = 0$) приводят к следующим возможным значениям ΔL и ΔS :

$$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3; \quad \Delta S = 0, \pm 1, \pm 2. \quad (22.6)$$

Эти правила отбора, наряду с обычными разрешенными переходами ($\Delta L = 0, \pm 1$; $\Delta S = 0$; $\Delta J = 0, \pm 1$), указывают на наличие большого количества линий, называемых запрещенными. В рассматриваемом приближении нет существенных различий между этими разрешенными и запрещенными линиями. Таким образом, большинство запрещенных переходов между уровнями конфигураций противоположной четности при теоретическом рассмотрении может быть объяснено излучением, обусловленным обычным оператором $E1$ -перехода, если соответствующие матричные элементы рассматриваются с помощью волновых функций, полученных путем диагонализации полной матрицы энергии относительно всех квантовых чисел. Экспериментальное же изучение запрещенных переходов часто сопряжено с большими осложнениями, ввиду слабой их интенсивности.

В рассматриваемом переходе $d^7p - d^8$ имеются 184 разрешенные спектральные линии. Анализ соответствующих данных позволяет выявить некоторые закономерности, которым подчиняются величины сил линий и осцилляторов. Силы линий, вычисленные в промежуточной связи, в большинстве случаев значительно отличаются от соответствующих недиагонализированных величин. Это в особенности относится к однопипным термам, различаемым квантовым числом старшинства ν , и к термам, имеющим соседей с очень близкими значениями энергии. В таких случаях резко возрастает вклад других термов в волновую функцию.

Переходы $(^3P)^1P_1 - ^1S_0$ и $(^3D)^1P_1 - ^1S_0$ имеют при LS -связи силу линии, равную нулю, что объясняется исчезновением генеалогического коэффициента в (19.21), ввиду неудовлетворения условия $\Delta \nu = \pm 1$. В промежуточной связи их силы линий довольно значительны. При переходе от Fe I к Co II и затем к Ni III величина сил линий изменяется плавно. Однако имеется ряд линий, для которых колебания численных величин довольно значительны. Диагонализация матрицы энергии конфигурации $d^8L^8S^8J^8$, ввиду ее простоты, вносит лишь незначительные изменения в численные значения характеристик переходов.

Правила отбора (22.6) разрешают вместо обычных 184 переходов 466 линий. Таким образом, 282 линии надо отнести к запрещенному излучению. Расчеты показывают, что силы линий и осцилляторов для запрещенных переходов во многих случаях имеют тот же порядок, что и для разрешенных линий. Среди разрешенных переходов имеется большое количество очень слабых линий, в то время как для запрещенных переходов получается много линий, силы осцилляторов для которых составляют величину порядка 0,1.

Сила запрещенных линий приблизительно того же порядка, что и изменение величины силы линий разрешенных переходов в результате диагонализации. Последнее обуславливается степенью отклонения от чистой связи и наличием квантовых чисел,

относительно которых недиагональны матричные элементы оператора энергии электростатического взаимодействия. Поэтому в конфигурациях, имеющих электроны d^N ($N = 3 - 7$) и, особенно, f^N ($N = 3 - 11$), для характеристики термов которых используется квантовое число старшинства v и другие квантовые числа такого рода, деление излучения на разрешенное и запрещенное теряет смысл. Использование промежуточной связи в таких случаях становится обязательным.

Указанные выводы подтверждаются и при рассмотрении электронных переходов между другими сложными конфигурациями. Так, в случае переходов $d^3p - d^4$ всего в промежуточной связи получается 1718 линий, из которых только 637 относятся к разрешенным переходам. В данном случае различие между разрешенными и запрещенными переходами выражено в еще более слабой степени. Причина этого — наличие в конфигурациях d^3p и d^4 очень большого количества энергетических уровней, характеристики которых отличаются друг от друга только квантовым числом старшинства, что приводит к большим недиагональным элементам в матрице энергии. Вследствие этого и в диагонализующей матрице возникают большие недиагональные матричные элементы, обуславливающие наличие интенсивных запрещенных линий.

К интересным результатам приводит использование промежуточного типа связи для переходов между конфигурациями без участия электронов остова. Так, например, в случае перехода $d^3p - d^3s$ появляются 2082 линии, из которых только 215 принадлежат к разрешенным в чистой LS -связи переходам, т. е. число возможных переходов увеличивается на целый порядок. Такое обилие запрещенных линий объясняется нарушением в промежуточной связи правила отбора $\delta(\alpha_0 L_0 S_0, \alpha'_0 L'_0 S'_0)$ относительно квантовых чисел остовов $\alpha_0 L_0 S_0$ и $\alpha'_0 L'_0 S'_0$. Тогда появляются переходы между уровнями, принадлежащими различным родительским термам. Разность энергий между ними зачастую значительно больше, чем для уровней с одинаковыми родительскими термами, поэтому силы осцилляторов этих запрещенных переходов довольно значительны. В связи с этим использование промежуточной связи для описания переходов между конфигурациями такого рода играет особенно важную роль.

Сравнение теоретических результатов, полученных в одноконфигурационном приближении в промежуточной связи, с имеющимися экспериментальными данными показывает, что силы осцилляторов разрешенных и запрещенных переходов по порядку величины, — а для интенсивных переходов между некоторыми конфигурациями и количественно, — в основном соответствуют друг другу. Использование полуэмпирических методов расчета приводит к лучшему согласию теоретических значений с экспериментальными, однако основные закономерности не изменяются.

Известно, что вероятность испускания излучения мультипольности k является быстро уменьшающейся функцией k . Поэтому обычно ограничиваются первыми исчезающими членами в разложении поля излучения по мультиполям, совместимыми с правилами отбора по четности, и используют далее соответствующие операторы для классификации излучения по типам мультипольности, для нахождения правил отбора относительно других квантовых чисел и определения характерных величин теории электронных переходов.

Однако во многих случаях, особенно для многоэлектронных конфигураций, нарушение правил отбора, связанное с приближенностью различных квантовых чисел, может привести к результатам, которые в значительной мере будут отличаться от вышеуказанных. Действительно, проведенное рассмотрение $E1$ -переходов в промежуточной связи показывает, что наряду с обычными дипольными возникает большое количество новых, сравнительно интенсивных линий, появление которых прежде или было совсем невозможно, или связано с излучением высших мультиполей. Таким образом, уточнение описания атомных состояний может привести в частном случае и к некоторому сближению величин интенсивностей излучения, обусловленного различными мультиполями, к размыванию границы между ними. Рассмотрим этот вопрос на примере $E2$ -переходов между уровнями конфигураций $3d^7 4s - 3d^8$ для Co II [134].

Правила отбора для $E2$ -переходов относительно квантовых чисел LSJ в чистой LS -связи непосредственно следуют из (16.1) и (16.3). Выпишем их для наглядности:

$$\begin{aligned} \Delta L &= 0, \pm 1, \pm 2 \quad (L + L' \geq 2); \quad \Delta S = 0; \\ \Delta J &= 0, \pm 1, \pm 2 \quad (J + J' \geq 2). \end{aligned} \quad (22.7)$$

Добавим, что указанные переходы имеют место между конфигурациями одинаковой четности, а силы осцилляторов и вероятности переходов в промежуточном типе связи вычисляются по соотношениям (22.4) и (22.5) соответственно, причем субматричный элемент в последних должен определяться по формуле (22.1). В промежуточной связи вместо правил отбора (22.7) для рассматриваемого перехода получаем условия

$$\begin{aligned} \Delta L &= 0, \pm 1, \dots, \pm 4; \quad \Delta S = 0, \pm 1, \pm 2; \\ \Delta J &= 0, \pm 1, \pm 2 \quad (J + J' \geq 2), \end{aligned} \quad (22.8)$$

что приводит к наличию 237 $E2$ -переходов. Из них 108 — разрешенные в LS -связи, а остальные — запрещенные. Закономерности в $E2$ -переходах в основном аналогичны указанным для $E1$ -излучения. Силы осцилляторов многих запрещенных линий по величине сравниваются с разрешенными линиями. Из запрещенных наибольшее значение силы осциллятора имеют переходы с

нарушением правила отбора в LS -связи по S и соответствующие условию $\Delta S = \pm 1$. Силы осцилляторов некоторых квадрупольных переходов сравнимы по величине с соответствующими значениями для дипольных. Поэтому для получения полной картины экспериментально наблюдаемого излучения и, например, отбора и идентификации всех измеренных линий, включая и весьма слабые, — может оказаться недостаточным ограничиться лишь переходами, обусловленными оператором электрического диполя, а необходимо учесть также излучение и следующих по величине мультиполей — электрического квадрупольного и магнитного дипольного, — так как часть линий может принадлежать к переходам между конфигурациям, связанными с этими более высокими мультиполями. $E2$ -переходы между уровнями одной и той же конфигурации мы рассмотрели в § 20 вместе с $M1$ -излучением, поскольку экспериментально наблюдаемое излучение для многих линий, как это следует уже из правил отбора в чистой LS -связи (§ 16), является их суммой.

$E1$ -переходы с учетом релятивистских эффектов. Релятивистские эффекты влияют на величины электронных переходов через промежуточную связь, релятивистское изменение значений уровней энергии и, тем самым, длин волн, а также через сами операторы, описывающие электромагнитное излучение. На силы линий, вычисляемые с нерелятивистскими операторами, релятивистские эффекты влияют лишь через промежуточную связь. Учет релятивистских поправок к оператору энергии изменяет диагонализующую матрицу и, таким образом, — веса волновых функций исходного типа связи, что приводит к изменению численных значений сил линий. Силы осцилляторов и вероятности переходов испытывают дополнительные изменения через энергетический множитель ΔE .

Выражения для основных релятивистских поправок к операторам излучения были получены в § 17. Из формулы (17.32) следует, что в случае точных волновых функций релятивистские поправки к оператору $E1$ -излучения в форме «длины» для интеркомбинационных переходов равны нулю. В случае оператора в форме «скорости» эти поправки имеют порядок α^2 и опять-таки могут быть представлены в трех видах — «длины», «скорости» и «ускорения» (формулы (17.29) — (17.31) соответственно). Результаты численного расчета сил осцилляторов с учетом релятивистских поправок в виде (17.29) и (17.30) представлены в таблице 14, заимствованной из [104].

В таблице использованы следующие обозначения: $\lambda(\text{Å})$ — длины волн рассматриваемых переходов, полученные в приближении Хартри — Фока — Паули, gf_L — умноженные на статистические веса g силы осцилляторов, рассчитанные с оператором в форме «длины», gf_v — в форме «скорости», gf_{cv} и gf_{cL} — в форме «скорости» с релятивистскими поправками в виде (17.30) и (17.29).

В первом столбце таблицы уровни, для характеристики которых LS -связь мало пригодна, обозначаем в виде $\{a\}_J$, где a — номер уровня в порядке уменьшения энергии в мультиплете с данным J . Символы — b в колонках сил осцилляторов означают множитель 10^{-b} .

Результаты, полученные в [104] для изоэлектронной последовательности Ве ($Z = 4 \div 92$) показывают, что релятивистские поправки к оператору перехода наиболее существенны для слабых

Т а б л и ц а 14. Длины волн и силы осцилляторов изоэлектронных последовательностей Ne I и F I

	Z	$\lambda, \text{Å}$	ef_L	ef_v	ef_{v0}	ef_{vL}
$2p^6 \ ^1S_0 - 2p^6 3d \ ^3P_1$	30	10,80	8,01—3	8,00—3	7,76—3	7,75—3
	45	4,150	2,07—5	2,07—5	1,07—6	1,06—6
	65	1,828	3,49—2	3,45—2	3,74—2	3,75—2
	80	1,163	9,10—2	8,96—2	9,66—2	9,66—2
$2p^5 \ ^2P_{1/2} - 2p^4(^1D)3d$ $\{5\}_{1/2}$	54	2,696	5,74—3	5,72—3	6,48—3	6,49—3
	92	0,847	6,17—2	5,97—2	6,54—2	6,55—2
$\{2\}_{3/2}$ $\{2\}_{1/2}$ $2p^5 \ ^2P_{3/2} - 2p^4(^1D)3d$ $\{4\}_{1/2}$	100	0,709	6,60—2	6,36—2	6,99—2	7,01—2
	100	0,708	7,69—2	7,40—2	8,15—2	8,16—2

интеркомбинационных линий легких нейтральных атомов. С ростом степени ионизации их относительный вклад быстро падает, так как релятивистские поправки к волновой функции растут быстрее, чем поправки к операторам перехода. Однако для систем с большим числом электронов в незаполненных оболочках такие закономерности уже несправедливы. Результаты для изоэлектронных последовательностей неона и фтора (см. табл. 14) свидетельствуют о сложном характере зависимости величин релятивистских поправок к силам осцилляторов от степени ионизации и их значительную роль в случае достаточно интенсивных линий. Использование обоих операторов (17.29) и (17.30) в рассмотренных случаях приводит практически к одинаковым результатам. Однако доминирующим является учет релятивистских поправок к энергии с последующей диагонализацией матрицы энергии.

Рассмотрим расчеты электронных переходов с использованием релятивистских волновых функций и операторов. Сказанное ранее относительно роли промежуточной связи имеет место и здесь. В таблице 15 представлены результаты расчетов длин волн и сил осцилляторов $E1$ -перехода $1s^2 2s^2 2p^4(^1D) 3d^2 S_{1/2} - 1s^2 2s^2 2p^5 \ ^2P_{1/2}$ в изоэлектронной последовательности фтора ($Z = 26 - 100$), полученные в приближениях Дирака — Хартри —

Фока ($\lambda_{\text{ДФ}}, gf_{\mathcal{K}}$) и Хартри — Фока — Паули ($\lambda_{\text{ДФП}}, gf_L$ и gf_v). В релятивистском приближении использованы условия калибровки $\mathcal{K} = 0$ и $\mathcal{K} = -\sqrt{2}$, а в нерелятивистском — форма «длины» и «скорости» оператора перехода.

Из таблицы следует, что оба приближения приводят к близким результатам. Для больших степеней ионизации классификация этого перехода в LS -связи становится, конечно, весьма условной. Заметим, что при возрастании степени ионизации длина

Т а б л и ц а 15. Силы осцилляторов перехода $1s^2 2s^2 2p^4(^1D)3d^2 S_{1/2} - 1s^2 2s^2 2p^2 P_{1/2}$

z	$\lambda_{\text{ДФ}}, \text{ \AA}$	$gf_{\mathcal{K}=0}$	$gf_{\mathcal{K}=-\sqrt{2}}$	$\lambda_{\text{ДФП}}, \text{ \AA}$	gf_L	gf_v
26	14,43	0,175	0,178	14,47	0,173	0,169
34	7,616	0,103	0,105	7,614	0,101	0,100
42	4,691	0,046	0,047	4,691	0,046	0,045
54	2,655	0,057	0,061	2,696	0,006	0,006
74	1,347	0,057	0,064	1,351	0,019	0,019
83	1,054	0,056	0,065	1,056	0,037	0,036
92	0,846	0,054	0,066	0,847	0,062	0,060
100	0,709	0,053	0,066	0,709	0,066	0,064

волны рассматриваемого перехода быстро уменьшается. Близость значений сил осцилляторов, полученных с использованием обоих методов, еще раз указывает на то, что в теории электронных переходов для широкого класса многозарядных ионов основными являются релятивистские поправки к энергии.

В заключение данного раздела приведем рис. 2 и 3, иллюстрирующие зависимость вычисленных в приближении ДХФ сил осцилляторов $E1$ -перехода $1s^2 2s 2p^1 P_1 - 1s^2 2s^2 1S_0$ в изоэлектронной последовательности Ne от калибровки \mathcal{K} . На рис. 2 также отложены экспериментальные значения сил осцилляторов (для C^{2+} из [135], Ne^{6+} — из [136], S^{12+} из [137]). Из него видно, что хорошее соответствие теоретических и экспериментальных значений сил осцилляторов имеет место, если взять $\mathcal{K} = 1$ для C^{2+} и Ne^{6+} . Из рис. 3 следует, что при возрастании степени ионизации зависимость сил осцилляторов от калибровки становится все слабее; соответствующая кривая (в общем случае парабола) для W^{70+} и U^{88+} приближается к прямой, параллельной оси абсцисс. Таким образом, эта зависимость еще раз свидетельствует о пригодности приближения ДХФ для описания структуры и свойств очень высоко ионизованных атомов.

Кривые такого рода получаются как в случае релятивистского (формулы (17.20) и (17.21)), так и нерелятивистского (формулы (17.24) и (17.23)) выражений для вероятностей электрических мультипольных переходов. Изобразив их на одном графике, мы

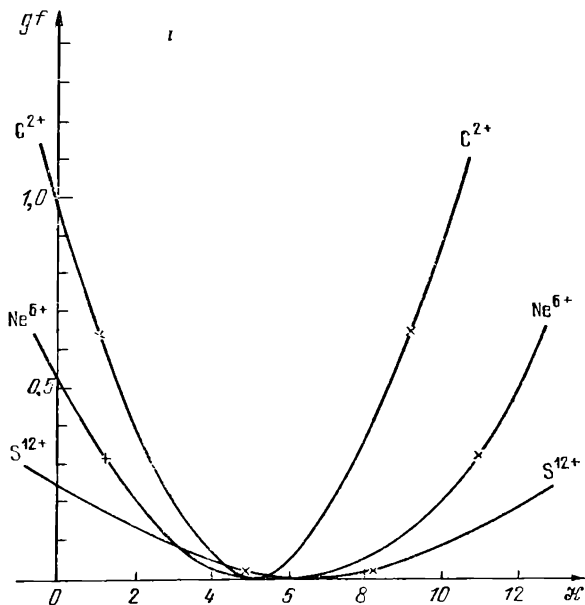


Рис. 2. Сравнение теоретических (ДХФ) и экспериментальных (X) значений сил осцилляторов E1-перехода $1s^2s2p^1P_1 - 1s^2s^2^1S_0$ в изоэлектронной последовательности BeI.

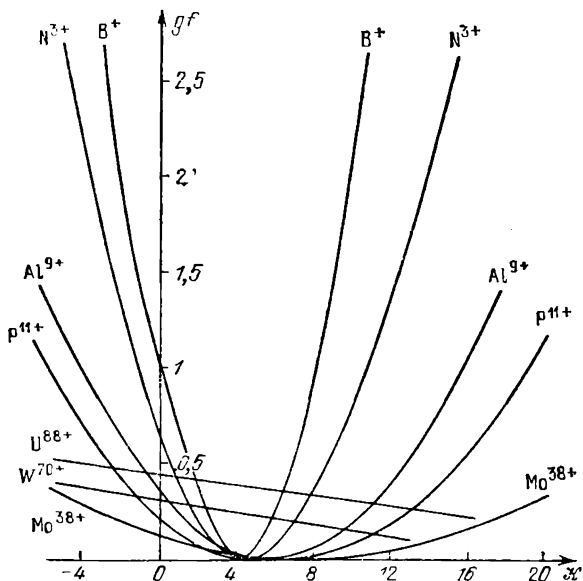


Рис. 3. Зависимость gf от калибровки X (переход тот же).

наглядно видим пригодность каждого из используемых приближений. Расчеты показывают, что в общем случае характеры получаемых кривых различны не только для переходов между разными типами электронных конфигураций, но даже для переходов между разными уровнями двух данных конфигураций.

Использование зависимости электронных переходов от значений калибровочной постоянной позволяет выбрать оптимальную ее величину, приводящую для данного вида переходов и типа волновых функций к наилучшему согласию теоретических и экспериментальных характеристик излучения, а также применять ее как полуэмпирический параметр, особенно при исследовании изозлектронных последовательностей. Для оценки достоверности получаемых результатов необходимо при расчетах проверять, насколько в каждой из используемых формул (17.20), (17.21), (17.23) и (17.24) множитель при \mathcal{K} близок к нулю.

§ 23. Краткий обзор методов учета корреляционных эффектов. Двухэлектронные переходы

Методы учета корреляционных эффектов. Как мы уже говорили, точным квантовым числом в атоме является четность и — при пренебрежении сверхтонкими взаимодействиями — полный момент количества движения электронной оболочки J , а также его проекция M . Поэтому матричные элементы оператора энергии, соединяющие конфигурации разной четности, равны нулю. Заметим к слову, что ввиду одно- и двухчастичного характера рассматриваемых нами взаимодействий, матричные элементы, соединяющие любые конфигурации, отличающиеся квантовыми числами более чем двух электронов, тоже равны нулю.

Однако недиагональные относительно конфигураций матричные элементы оператора энергии, волновые функции которых отличаются квантовыми числами одного или двух электронов, в общем случае не равны нулю. Тогда электронная конфигурация не будет точным квантовым числом — необходимо отказаться от одноконфигурационного приближения, и матрицу энергии требуется диагонализировать также относительно конфигураций. Отказ от одноконфигурационного приближения — один из основных способов учета так называемых корреляционных эффектов. При учете указанной недиагональности матрицы энергии уточненная волновая функция конфигурации K по аналогии с (8.8) будет иметь вид

$$\psi(K\alpha JM) = \sum_{\bar{K}} a(\bar{K}JM) \psi(\bar{K}\alpha JM), \quad (23.1)$$

иными словами, атом описывается смесью различных конфигураций, а доля участия каждой конфигурации определяется величиной $|a(\bar{K}\alpha J)|^2$. При этом обычно коэффициент с $\bar{K} = K$ близок

к единице, а остальные коэффициенты малы, т. е. примесь других конфигураций к рассматриваемой незначительна.

Однако необходимо иметь в виду, что преобладание одного коэффициента над другими иногда отсутствует, в таких случаях одноконфигурационное приближение вообще не имеет смысла, так как такому состоянию нельзя приписать определенной конфигурации даже приближенно. Особенно часто это проявляется в конфигурациях с конкурирующими оболочками, где уровни разных конфигураций расположены очень близко или даже перемешиваются (элементы с заполняющимися d - и f -оболочками). Аналогичные случаи можно обнаружить также при исследовании спектров изоэлектронных последовательностей, когда для некоторых степеней ионизации наблюдается случайное сближение или даже пересечение уровней отдельных конфигураций (см. § 24).

Существует целый ряд методов учета корреляционных эффектов, в частности, корреляционной энергии: различные варианты теории возмущений, метод случайных фаз с обменом, метод неполного разделения переменных, расширенный метод расчета, метод наложения конфигураций, многоконфигурационное приближение и др. Первые два метода к настоящему времени применимы только для сравнительно простых систем, содержащих небольшое количество электронов (конфигурации, состоящие из заполненных оболочек, или содержащие лишь несколько электронов в незаполненных оболочках).

Сущность метода неполного разделения переменных заключается во введении в волновую функцию многоэлектронного атома межэлектронных расстояний. Обычно они вводятся только для незаполненных оболочек. Тогда волновая функция оболочки эквивалентных электронов будет выглядеть следующим образом:

$$\psi(\{nl^N\}\alpha LS) = K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\psi(nl^N\alpha LS), \quad (23.2)$$

где $\psi(nl^N\alpha LS)$ — обычная функция в приближении разделения переменных, нами уже детально рассмотренная, а

$$K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \mu \left(1 + \mu_1 \sum_{j>i=1} r_{ij} + \mu_2 \sum_{i=1}^N r_i + \dots \right) \quad (23.3)$$

— поправочный множитель, содержащий межэлектронные расстояния с определенными коэффициентами, входящие симметричным образом относительно перестановки координат любой пары электронов с тем, чтобы полная волновая функция осталась антисимметричной. Множитель μ обеспечивает нормировку полной волновой функции. Формула (23.3) может содержать также и более высокие степени величин r_{ij} и r_i или их произведения. В [138] изложен способ использования алгебры неприводимых тензорных операторов в методе неполного разделения переменных, однако ввиду больших математических трудностей, пока он не получил широкого распространения, а сам метод, хотя и при-

водит к значительным уточнениям, практически применен лишь для легких атомов и ионов.

В обычном одноконфигурационном подходе считается, что все электроны в оболочке l^N описываются одной и той же радиальной орбиталью

$$R(nl^N|r_1, r_2, \dots, r_N) = R(nl|r_1)R(nl|r_2) \dots R(nl|r_N), \quad (23.4)$$

которая симметрична относительно перестановки координат любых электронов, так как антисимметричность всей волновой функции обеспечивается угловыми и спиновыми ее частями. В расширенном методе расчета вместо одной радиальной орбитали для всей оболочки эквивалентных электронов l^N вводится N орбиталей, т. е. каждый электрон имеет различную радиальную функцию. Поскольку эта процедура касается только радиальных переменных, весь развитый математический аппарат неприводимых тензорных операторов и генеалогических коэффициентов полностью применим и в этом случае. Разработаны сравнительно простые методы получения выражений для матричных элементов операторов в расширенном методе расчета при наличии их в обыкновенном подходе [139], что позволило практически применить этот метод для атомов и ионов, содержащих незаполненные p -, d - и даже f -оболочки. Однако он позволяет учесть лишь так называемую радиальную корреляцию, ибо, как мы уже говорили, уточнению подвергается лишь радиальная орбиталь.

От этого недостатка свободен метод наложения конфигураций и многоконфигурационное приближение. Сущность первого заключается в формуле (23.1), если иметь в виду, что радиальные орбитали основной и всех поправочных конфигураций определяются отдельно, в одноконфигурационном приближении, затем составляется и диагонализуется полная матрица энергии с учетом недиагональных относительно конфигураций членов.

В многоконфигурационном приближении волновая функция атома также записывается в виде линейной комбинации волновых функций отдельных конфигураций (23.1). Последние, как правило, конструируются из одноэлектронных орбиталей φ_i^k , где k обозначает номер функции в последовательности указанных орбиталей i -й конфигурации. Число одноэлектронных функций обычно равно числу оболочек эквивалентных электронов каждой конфигурации. Допустим, что $i=1$ соответствует основной (исследуемой) конфигурации, а $i \neq 1$ — поправочным. Варьируя тогда функционал энергии относительно одноэлектронных орбиталей, приходим к следующей системе уравнений:

$$\frac{\partial E_{11}^F}{\partial \varphi_1^k} + 2 \sum_{j=2}^m a_{ij} \frac{\partial E_{ij}^F}{\partial \varphi_1^k} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, b_1, \quad (23.5)$$

$$\frac{\partial E_{ii}^F}{\partial \varphi_i^k} + 2 \sum_{j \neq i}^m \frac{a_{ij}}{a_{1i}} \frac{\partial E_{ij}^F}{\partial \varphi_i^k} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m; \quad k = 1, 2, \dots, b_i. \quad (23.6)$$

Здесь $a_{ij} = a_j/a_i$, где a_i и a_j соответствуют коэффициентам $a(\bar{K}\alpha J)$ в (23.1), b_i — число оболочек в i -й конфигурации, m — число конфигураций, а величина E_{ij}^F имеет вид

$$E_{ij}^F = \int_0^\infty \psi_i \mathcal{H} \psi_j d\tau \cdot \sum_k \varepsilon_{ij}^k \int_0^\infty \psi_i \psi_j d\tau. \quad (23.7)$$

Выражения (23.5) и (23.6) являются уравнениями Хартри — Фока в многоконфигурационном приближении [140], называемыми также уравнениями Хартри — Фока — Юциса. Они должны решаться совместно с уравнениями

$$\sum_j a_j (E_{ij}^F - \delta_{ij} E) = 0 \quad (23.8)$$

до полного согласования. Расчеты показывают, что хотя применение многоконфигурационного приближения (решение уравнений Хартри — Фока — Юциса) значительно сложнее, чем использование метода наложения конфигураций, однако оно приводит к существенно более быстрой сходимости самого метода и требует учета заведомо меньшего числа поправочных конфигураций.

Решение уравнений Хартри — Фока — Юциса представляет собой очень сложную задачу, поэтому неоднократно делались попытки их упрощения. Наиболее эффективной оказалась их модификация, получаемая при допущении, что смешивание конфигураций сравнительно невелико и среди всех рассматриваемых конфигураций можно выделить уточняемую ($i = 1$), для которой $|a_i| \approx 1$, и поправочные ($i \neq 1$), для которых $|a_i| \ll 1$. Тогда из определения коэффициентов a_{ii} , входящих в уравнения (23.5) и (23.6), следуют условия: $|a_{ii}| \ll 1$ и $|a_{1i}/a_i| \approx |1/a_i| > 1$ при $i \neq 1$, а также $|a_{ij}/a_i| \approx 1$ при $i \neq 1$ и $j \neq 1$. Тогда в уравнениях (23.5) и (23.6) оставляются только конфигурационные члены с максимальными коэффициентами и мы приходим к следующей системе уравнений [141]:

$$\frac{\partial E_{11}^F}{\partial \varphi_1^k} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, b_1, \quad (23.5a)$$

$$\frac{\partial E_{ii}^F}{\partial \varphi_i^k} - \frac{2}{a_{1i}} \frac{\partial E_{1i}^F}{\partial \varphi_i^k} = 0, \quad i \neq 1; \quad k = 1, 2, \dots, b_i. \quad (23.6a)$$

Таким образом, для уточняемой конфигурации получаются обычные одноконфигурационные уравнения Хартри — Фока, а для поправочных ($i > 1$) — двухконфигурационные уравнения,

связанные только с функциями уточняемой конфигурации. При этом решать их надо только для тех радиальных орбиталей, которыми поправочная конфигурация отличается от уточняемой. Система уравнений впа (23.5а) и (23.6а), решаемая совместно с вековым уравнением второго порядка, носит название упрощенных уравнений Хартри — Фока — Юциса.

Метод наложения конфигураций и многоконфигурационное приближение весьма широко применяются для учета корреляционных эффектов в атомах и ионах. Разработаны их релятивистские варианты. Для широкой области атомов и ионов, включая весьма высоко понижованные атомы, эффективным оказывается сочетание нерелятивистского одноконфигурационного метода самосогласованного поля Хартри — Фока с учетом релятивистских эффектов в виде поправок в рамках оператора Брейта и корреляционных эффектов методом наложения конфигураций или в многоконфигурационном приближении (см. § 24). Для этой цели необходимо паличше педиагональных относительно конфигураций матричных элементов оператора электростатической энергии.

Недиагональные относительно конфигураций матричные элементы оператора энергии электростатического взаимодействия. Общие формулы для этих матричных элементов, охватывающие случаи трех и четырех незаполненных оболочек, приведены в § 25 книги [14]. Однако они весьма громоздки и поэтому не очень удобны для практических приложений. Иногда используют наборы более простых формул, приспособленных для отдельных видов конфигураций [142]. Ниже мы приведем выражения лишь для самых простых межконфигурационных матричных элементов, возникающих при уточнении описания одной оболочки эквивалентных электронов (более сложные случаи могут быть найдены в указанных выше работах):

$$\begin{aligned}
 & (n_1 l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 | \mathcal{H} | n_1 l_1^{N_1-1} \bar{\alpha}_1 \bar{L}_1 \bar{S}_1 n_2 l_2 L_2 S_2) = \\
 & = (-1)^{L_1 + S_1 + 1} (N_1 - 1) \sqrt{\frac{N_1}{2} [\bar{L}_1, \bar{S}_1]} \sum_{\bar{\alpha}_1 \bar{L}_1 \bar{S}_1} (-1)^{\bar{L}_1 + \bar{S}_1} \times \\
 & \quad \times (l_1^{N_1-1} \bar{\alpha}_1 \bar{L}_1 \bar{S}_1 | l_1^{N_1-2} (\bar{\alpha}_1 \bar{L}_1 \bar{S}_1) l_1) \sum_{L_0 S_0} \sqrt{[L_0, S_0]} \times \\
 & \quad \times \begin{Bmatrix} L_1 & l_1 & \bar{L}_1 \\ l_1 & L_1 & L_0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \bar{S}_1 & s & \bar{S}_1 \\ s & S_1 & S_0 \end{Bmatrix} \times \\
 & \quad \times (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 | l_1^{N_1-2} (\bar{\alpha}_1 \bar{L}_1 \bar{S}_1) l_1^2 L_0 S_0) (n_1 l_1^2 L_0 S_0 | h | n_1 l_1 n_2 l_2 L_0 S_0) + \\
 & \quad + \delta(l_1, l_2) \sqrt{N_1} (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 | l_1^{N_1-1} (\bar{\alpha}_1 \bar{L}_1 \bar{S}_1) l_1) A(n_1 l_1, n_2 l_2), \quad (23.9)
 \end{aligned}$$

$$(n_1 l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 | \mathcal{H} | n_1 l_1^{N_1-2} \bar{\alpha}_1 \bar{L}_1 \bar{S}_1 n_2 l_2^2 L_2 S_2 L_1 S_1) = \sqrt{N_1(N_1-1)/2} \times \\ \therefore (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 | l_1^{N_1-2} (\bar{\alpha}_1 \bar{L}_1 \bar{S}_1) l_1^2 L_2 S_2) (n_1 l_1^2 L_2 S_2 | h | n_2 l_2^2 L_2 S_2), \quad (23.10)$$

$$(n_1 l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 | \mathcal{H} | n_1 l_1^{N_1-2} \bar{\alpha}_1 \bar{L}_1 \bar{S}_1, n_2 l_2 n_3 l_3 L_{23} S_{23}, L_1 S_1) = \\ = \sqrt{N_1(N_1-1)/2} (l_1^{N_1} \alpha_1 L_1 S_1 | l_1^{N_1-2} (\bar{\alpha}_1 \bar{L}_1 \bar{S}_1) l_1^2 L_{23} S_{23}) \therefore \\ \times (n_1 l_1^2 L_{23} S_{23} | h | n_2 l_2 n_3 l_3 L_{23} S_{23}). \quad (23.11)$$

Имеющийся в (23.10) и (23.11) генеалогический коэффициент с двумя отщепленными электронами определен в Приложении II. Двухэлектронный матричный элемент оператора энергии электростатического взаимодействия имеет в общем случае вид

$$(n_1 l_1 n_2 l_2 L S | h | n_3 l_3 n_4 l_4 L S) = \\ = \sum_k \left[(-1)^{l_3+l_4+L} (l_1 \| C^{(k)} \| l_3) (l_2 \| C^{(k)} \| l_4) \times \right. \\ \left. \times \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_4 & l_3 & k \end{Bmatrix} R^k (n_1 l_1 n_3 l_3, n_2 l_2 n_4 l_4) + (-1)^S (l_1 \| C^{(k)} \| l_4) \times \right. \\ \left. \times (l_2 \| C^{(k)} \| l_3) \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_3 & l_4 & k \end{Bmatrix} R^k (n_1 l_1 n_4 l_4, n_2 l_2 n_3 l_3) \right]. \quad (23.12)$$

Радиальный интеграл выглядит следующим образом:

$$R^k (n l n' l', n'' l'' n''' l''') = \\ = \iint_0^\infty \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} P(n l | r_1) P(n' l' | r_1) P(n'' l'' | r_2) P(n''' l''' | r_2) dr_1 dr_2. \quad (23.13)$$

Если два электрона становятся эквивалентными, (23.12) превращается в

$$(n_1 l_1^2 L S | h | n_3 l_3 n_4 l_4 L S) = (-1)^L \sqrt{2} \sum_k (l_1 \| C^{(k)} \| l_3) (l_1 \| C^{(k)} \| l_4) \times \\ \times \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & L \\ l_3 & l_4 & k \end{Bmatrix} R^k (n_1 l_1 n_3 l_3, n_1 l_1 n_4 l_4). \quad (23.14)$$

Если матричный элемент соединяет две пары эквивалентных электронов, то вместо (23.12) имеем

$$(n_1 l_1^2 L S | h | n_2 l_2^2 L S) = \\ = (-1)^L \sum_k (l_1 \| C^{(k)} \| l_2)^2 \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & L \\ l_2 & l_2 & k \end{Bmatrix} G^k (n_1 l_1, n_2 l_2), \quad (23.15)$$

где интеграл (23.13) превратился в обычный интеграл обменного типа (6.9).

Член $A(n_1 l_1, n_2 l_2)$ в (23.9) имеет вид

$$A(n_1 l, n_2 l) = I(n_1 l, n_2 l) + \sum_{n_0 l_0} \left[4(2l_0 - 1) R^0(n_0 l_0 n_0 l_0, n_1 l n_2 l) - \frac{2}{2l+1} \sum_k (l_0 \| C^{(k)} \| l)^2 R^k(n_0 l_0 n_2 l_1, n_1 l n_0 l_0) \right]. \quad (23.16)$$

Он появляется в случае матричных элементов, отличающихся только основным квантовым числом одного электрона, и описывает члены, соответствующие кинетической энергии и электростатическому взаимодействию электрона с полем ядра (интеграл типа (5.35)), а также взаимодействию с заполненными оболочками (суммирование по $n_0 l_0$).

В релятивистском случае для этих же целей рассмотрим две подоболочки эквивалентных электронов $n_1 l_1 j_1^{N_1} n_2 l_2 j_2^{N_2}$. Получаемые формулы не зависят от явного вида двухэлектронного взаимодействия, поэтому мы не будем конкретизировать тип оператора. Здесь появляются недиагональные матричные элементы двух типов: $N_1 N_2 - N_1 - 1$ $N_2 + 1$ и $N_1 N_2 - N_1 - 2$ $N_2 + 2$. В первом случае имеем [74]

$$\begin{aligned} \langle n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J \| \mathcal{H}_r \| n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1-1} l_2 j_2^{N_2+1} \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J \rangle = \\ = (-1)^{N_2+1} N_2 \sqrt{N_1(N_2-1)} (j_1^{N_1} \alpha_1 J_1 \| j_1^{N_1-1} (\alpha'_1 J'_1) j_1) \times \\ \times \sum_{\alpha_2 J_2 J_{20}} (j_2^{N_2} \alpha_2 J_2 \| j_2^{N_2-1} (\alpha''_2 J''_2) j_2) \times \\ \times (j_2^{N_2-1} (\alpha''_2 J''_2) j_2 J_{20} \| j_2^{N_2+1} \alpha'_2 J'_2) M_1 + \\ + (-1)^{N_2} (N_1 - 1) \sqrt{N_1(N_2-1)} (j_2^{N_2} (\alpha_2 J_2) j_2 \| j_2^{N_2+1} \alpha'_2 J'_2) \times \\ \times \sum_{\alpha'_1 J'_1 J_{10}} (j_1^{N_1} \alpha_1 J_1 \| j_1^{N_1-2} (\alpha''_1 J''_1) j_1 J_{10}) \times \\ \times (j_1^{N_1-2} (\alpha''_1 J''_1) j_1 \| j_1^{N_1-1} \alpha'_1 J'_1) M_2. \quad (23.17) \end{aligned}$$

Здесь

$$M_1 = (-1)^{J'_1 - J_2 - J_{20} + J} \sqrt{[J_1, J_2, J'_2, J]} \begin{Bmatrix} J'_1 & j_1 & J_1 \\ J_2 & J & J'_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J''_2 & j_2 & J_2 \\ j_1 & J'_2 & J_{20} \end{Bmatrix} \times \langle n_1 n_2 l_1 j_1 l_2 j_2 J_{20} \| h_r \| n_2 l_2 j_2 J_{20} \rangle, \quad (23.18)$$

$$M_2 = (-1)^{j_1 + j_2 + J'_1 + J'_2 + J_1 + J'_1 + J} \sqrt{[J_1, J'_1, J'_2, J]} \times \begin{Bmatrix} J_2 & j_2 & J'_2 \\ J'_1 & J & J_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J''_1 & j_1 & J'_1 \\ j_2 & J_1 & J_{10} \end{Bmatrix} \langle n_1 l_1 j_1 J_{12} \| h_r \| n_1 n_2 l_1 j_1 l_2 j_2 J_{10} \rangle. \quad (23.19)$$

Для второго типа матричных элементов находим

$$\begin{aligned} & \langle n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J \| \mathcal{H}_r \| n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1-2} l_2 j_2^{N_2+2} \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J \rangle = \\ & = \frac{1}{2} \sqrt{N_1(N_1-1)(N_2-1)(N_2+2)} \sum_{J''} (j_1^{N_1} \alpha_1 J_1 \| j_1^{N_1-2} (\alpha'_1 J'_1) j_1^2 J'' \rangle \times \\ & \quad \times (j_2^{N_2} (\alpha_2 J_2) j_2^2 J'' \| j_2^{N_2+2} \alpha'_2 J'_2 \rangle M_3, \end{aligned} \quad (23.20)$$

где

$$\begin{aligned} M_3 = & (-1)^{J'_1+J'_2+J} \sqrt{[J_1, J'_2, J]/[J'']} \begin{Bmatrix} J'_1 & J'' & J_1 \\ J_2 & J & J'_2 \end{Bmatrix} \times \\ & \langle n_1 l_1 j_1^2 J'' \| h_r \| n_2 l_2 j_2^2 J'' \rangle. \end{aligned} \quad (23.21)$$

Случаи $N_1 N_2 - N_1 + 1$ $N_2 - 1$ и $N_1 N_2 - N_1 + 2$ $N_2 - 2$ следуют из (23.17) и (23.20) соответственно при взаимной перестановке подоболочек с учетом появляющегося фазового множителя и последующей транспозиции индексов 1 и 2. Вместо \mathcal{H}_r можно подставить конкретные выражения для операторов энергии электростатических и магнитных взаимодействий. Заметим, что недиагональные относительно конфигураций матричные элементы оператора запаздывающих взаимодействий равны нулю. Необходимые двухэлектронные величины могут быть получены из данных § 6. Более общий случай четырех подоболочек эквивалентных электронов рассмотрен в [77]. Из приведенных формул видим, что в релятивистском подходе даже для конфигураций, соответствующих одной обычной оболочке эквивалентных электронов, уже приходится учитывать недиагональные относительно конфигураций матричные элементы.

Двухэлектронные переходы. В заключение данного параграфа опишем применение метода наложения конфигураций для теоретической интерпретации так называемых двухэлектронных переходов. В качестве примера рассмотрим двухэлектронный переход $4d^4 5s^2 - 4d^3 5p$ в Cd II, интересный в связи с созданием лазера на его парах. Переходы указанного типа в одноконfigurационном приближении запрещены, так как операторы E_k - и M_k -переходов являются одноэлектронными, а упомянутые выше конфигурации различаются квантовыми числами двух электронов. Они могут быть объяснены только при использовании уточненных методов расчета, обычно — наложения конфигураций или многоконfigurационного приближения.

Как мы уже говорили, конфигурация не является точным квантовым числом. Поэтому двухэлектронные переходы можно рассматривать, разлагая волновые функции обеих основных конфигураций, между которыми происходит переход, в линейную комбинацию определенного набора одноконfigurационных функций. При этом в первую очередь необходимо учесть поправочные конфигурации, которые по предварительным оценкам и предпо-

ложениям, следующим из теории многоконфигурационного приближения, имеют наибольшие веса в разложении функций или, согласно правилам отбора, составляют с одной из основных конфигураций не равные нулю матричные элементы оператора $E1$ -перехода.

В принципе применение метода наложения конфигураций уже при чистом типе связи разрешает двухэлектронные переходы, однако для получения более точных их характеристик необходимо расчеты вести в промежуточной связи, поэтому в уточненную волновую функцию следует включить функции, имеющие различные промежуточные квантовые числа. К сожалению, не существует строгих критериев выбора поправочных конфигураций, и в этом отношении здесь остается определенный произвол.

Рассматриваемые конфигурации имеют противоположную четность, поэтому соответствующий переход должен быть электрическим дипольным. Для его объяснения достаточно допустить, что к основной конфигурации $4d^9 5s^2$ примешивается поправочная $4d^9 5p^2$. В общем случае обе волновые функции записываются аналогично (23.1). В [143] при изучении этого перехода использовалось наложение конфигураций $4d^9 5s^2 - 4d^9 5p^2 - 4d^7 5p^2 5s^2$ и $4d^{10} 5p - 4d^8 5s^2 5p$.

В случае $4d^9 5s^2$ основной поправочной конфигурацией является $4d^9 5p^2 ({}^1_0S)$, весовой коэффициент которой получается равным $-0,232$. Ее учета уже достаточно, чтобы рассматриваемый переход стал разрешенным. Вес конфигурации $4d^7 5p^2 ({}^1_0S) 5s^2$ составляет $0,013$. Уточнение такого рода для $4d^{10} 5p$ дает меньший эффект, главная поправочная конфигурация имеет вес $0,025$. Заметим попутно, что указанное наложение конфигураций улучшает численные значения рассматриваемых длин волн примерно на 30%.

Матричный элемент оператора $E1$ -перехода определяется согласно формуле типа (22.1). Он выражается в виде линейной комбинации матричных элементов относительно одноконфигурационных функций, что расширяет правила отбора относительно орбитального квантового числа l и делает возможными двухэлектронные переходы. Проведенные в [143] расчеты показывают, что применение наложения конфигураций позволяет получить хорошую качественную (а для относительных величин — и количественную) картину распределения сил осцилляторов и вероятностей двухэлектронных переходов. Силы осцилляторов двухэлектронных переходов весьма малы ($\sim 10^{-3} - 10^{-4}$), они очень чувствительны к методу расчета.

Рассмотрим еще несколько двухэлектронных переходов. Переход $3d^2 {}^1S_0 - 4s 4p {}^1P_1$ становится возможным, если в $3d^2$ учесть примесь конфигурации $4p^2$ или в $4s 4p$ — наложение $3d 4p$ с тем

же термом. Конечно, для нахождения более точных численных характеристик перехода необходимо учесть значительно большее число поправочных конфигураций.

Большое количество двухэлектронных переходов наблюдается в спектрах лантанидов и актинидов. Типичным примером является переход $6d^2 (^4D) 7s^2 D - 5f 7s^2 F$ в Th II. Он возможен в основном из-за подмешивания к конфигурации $6d^2 7s$ конфигурации, получающейся заменой электрона $7s$ конкурирующим с ним электроном $6d$, и наоборот.

Расчеты показывают, что применение многоконфигурационного приближения обеспечивает более быструю сходимость, чем использование метода наложения конфигураций, т. е. для достижения той же самой точности в первом случае требуется учесть значительно меньше поправочных конфигураций. Многоэлектронные переходы могут быть объяснены также в рамках метода неполного разделения переменных и на основе теории возмущений.

§ 24. Особенности расшифровки спектров высоко ионизованных атомов. Сателлитные линии

Сочетание теоретических и экспериментальных методов исследования спектров высоко ионизованных атомов. Сателлитные линии. О значении теоретических и полумпирических исследований энергетических спектров при расшифровке и идентификации экспериментально измеренных длин волн и интенсивностей линий излучения атомов и ионов уже говорилось в §§ 8 и 9. Особенности теоретического рассмотрения E_k - и M_k -переходов в промежуточной связи обсуждены в §§ 20 и 22. В настоящем параграфе основное внимание мы уделим специфике сочетания теоретических и экспериментальных методов изучения спектров высоко ионизованных атомов, роли релятивистских и корреляционных эффектов в многозарядных ионах, закономерностям изменения спектральных характеристик вдоль изoelekтронных последовательностей.

При расшифровке спектров многозарядных ионов роль теории значительно возрастает по сравнению со случаем нейтральных или невысоко ионизируемых атомов. Ввиду специфики экспериментов в коротковолновом диапазоне очень полезно уже само знание, на какую область длин волн приходится излучение данного иона или группы ионов. Современная теория такие результаты позволяет получить весьма легко. Многозарядным ионам характерны значительные отступления от чистых типов связи, в особенности от LS -связи, поэтому в подавляющем большинстве случаев приходится использовать промежуточную связь, единственной возможностью установления которой являются теоретические или полумпирические расчеты. Для очень высоко

ионизованных атомов, как мы увидим в дальнейшем, даже само понятие конфигурации теряет свой обычный смысл. Возможность получения (при учете релятивистских и корреляционных эффектов) весьма точных теоретических значений уровней энергии, длин волн, сил осцилляторов и вероятностей электронных переходов позволяет эффективно и уверенно проводить расшифровку и идентификацию экспериментально измеренных спектров высокозарядных ионов, подбирать для этой цели оптимальные наборы квантовых чисел.

Бурно развивающиеся экспериментальные методы исследования многозарядных ионов в значительной степени стерли грани между лабораторной и астрофизической спектроскопией, существенно расширили диапазон длин волн, охватываемый ими, позволили создать новую область науки — внеатмосферную астрофизику.

Обычная оптическая астрофизика использует для наблюдений «оптическое окно» в земной атмосфере, расположенное в близкой инфракрасной, видимой и близкой ультрафиолетовой областях спектра (10 000 Å — 2900 Å). В этом диапазоне находятся основные линии нейтральных, однократно- и, отчасти, двукратно ионизованных атомов. Главные линии спектров высоко ионизованных атомов, соответствующие оптически разрешенным переходам, имеют длину волны порядка 1 — 1000 Å, т. е. лежат в вакуумной ультрафиолетовой и мягкой рентгеновской областях спектра, не наблюдаемых на поверхности Земли ввиду их поглощения в атмосфере. В лабораторных условиях источником спектров такого рода служат лазерная и термоядерная плазма, малоиндуктивная вакуумная искра, метод пучок — пленка и др. Сочетание теоретических, лабораторных и астрофизических исследований излучения многозарядных ионов взаимно обогащает и дополняет указанные методы, позволяет глубже понять мир очень высоких температур, поведение вещества в таких экстремальных условиях.

На рис. 4, заимствованном из [144], в качестве иллюстрации приведено сравнение лабораторного спектра (верхняя кривая), полученного с большим спектральным разрешением ($\Delta\lambda = 4 \cdot 10^{-4}$ Å), и спектра солнечной вспышки вблизи резонансной линии Fe XXV, а также его отождествление с помощью теоретических расчетов (подробнее см. § 26, табл. 32). Из рисунка видно, что лабораторный спектр хорошо воспроизводит астрофизический. Высокое спектральное разрешение и высокая точность расчетов позволяют провести детальный анализ этих спектров. В обоих спектрах видна резонансная линия Fe XXV $1s^2 \ ^1S_0 - 1s 2p \ ^1P_1$ ($\lambda = 1,851$ Å) и интеркомбинационная линия Fe XXV $1s^2 \ ^1S_0 - 1s 2p \ ^3P_1$ ($\lambda = 1,860$ Å). В спектре вспышки вид-

ны также запрещенные линии Fe XXV $1s^2\ ^1S_0 - 1s\ 2s^3\ ^3S_1$ ($\lambda = 1,868\ \text{\AA}$) и Fe XXV $1s^2\ ^1S_0 - 1s\ 2p^3\ ^3P_2$ ($\lambda = 1,856\ \text{\AA}$). В спектре вакуумной искры из-за большой плотности плазмы обе эти линии не наблюдаются.

Примечательная особенность спектров многозарядных ионов — появление так называемых спутных линий. Они возникают вблизи резонансных линий данного иона и принадлежат иону на единицу меньшей кратности ионизации, в котором возбуждены два электрона. Спутные линии у резонансных линий водородоподобных ионов соответствуют переходам $2l2l' \rightarrow 1s2l''$ в гелие-

подобных ионах и т. д. Таким образом, спутный переход $2s2p - 1s2s$ в He-подобном ионе есть как бы переход $2p - 1s$ в H-подобном ионе в присутствии дополнительного возбужденного электрона $2s$ и т. д. Поэтому спутные линии иона $A^{(n-1)+}$ по длинам волн близки к резонансным линиям иона A^{n+} . На рис. 4 спутными являются линии, принадлежащие иону Fe XXIV. Появление интенсивных спутных линий в спектрах высоко ионизованных атомов объясняется быстрым ($\sim Z$) ростом вероятностей соответствующих переходов с увеличением степени ионизации атома, в то время как вероятность автоионизационных переходов хотя и очень велика, но слабо зависит от Z .

Обычно наблюдаются спутные линии, расположенные с длинноволновой стороны резонансных линий. Однако обнаружены и так называемые коротковолновые спутники. Исследование интенсивностей спутных линий по отношению к резонансным оказалось очень эффективным методом диагностики высокотемпературной плазмы (установления ее температуры, плотности и т. д.).

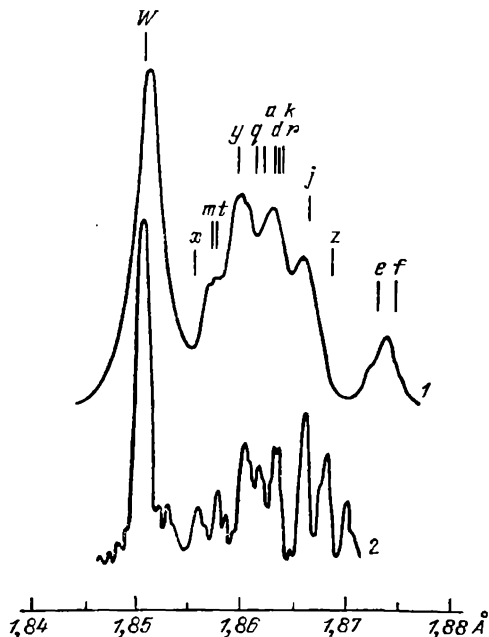


Рис. 4. Сравнение лабораторного спектра (кривая 1) и спектра солнечной вспышки вблизи резонансной линии Fe XXV (кривая 2), а также его отождествление с помощью теоретических расчетов.

Для высоко возбужденных конфигураций характерно наличие большого числа уровней, что приводит к обилию близко лежащих спутных линий, которые из-за доплеровского уширения не всегда могут быть разрешены. Таким образом, в высокозарядных ионах появляется новый тип спектра — «квазинепрерывный» спектр. К весьма точным результатам приводит использование вариационных методов, в частности, приближения Хартри — Фока — Паули (ХФП), причем не только в случае основных, но и в случае высоко возбужденных конфигураций. В противовес методам теории возмущений, вариационный подход уже в настоящее время может быть легко применен к сложным многоэлектронным системам. Ниже в качестве иллюстрации представим результаты некоторых расчетов (табл. 16, 17).

Уровни энергии в таблице 16 отсчитаны от нижнего уровня основной конфигурации. Как видно из таблицы, отличие $E_{\text{ХФП}}$ от $E_{\text{эксп}}$ (экспериментальные данные заимствованы из [31, 145, 146] соответственно) проявляется в четвертой значащей цифре, поэтому наличие таких теоретических расчетов обычно является хорошей основой для интерпретации экспериментальных данных. Однако для этих целей обычно также требуются длины волн и силы осцилляторов наиболее интенсивных переходов. Поэтому в таблице 17 приведен пример расчетов такого рода (экспериментальные данные взяты из [145]). Из таблицы видно, что теоретические длины волн рассматриваемого перехода очень хорошо совпадают с экспериментальными. Обе формы оператора $E1$ -перехода приводят практически к совпадающим значениям сил осцил-

Т а б л и ц а 16. Теоретические (ХФП) и экспериментальные значения энергии двух уровней конфигурации $1s^2 2s^2 2p^5 3s$ для ионов Ti XIV, V XV и Cr XVI (в 10^4 см^{-1})

$(L_0 S_0) L S J$	Ti XIV		V XV		Cr XVI	
	$E_{\text{ХФП}}$	$E_{\text{эксп}}$	$E_{\text{ХФП}}$	$E_{\text{эксп}}$	$E_{\text{ХФП}}$	$E_{\text{эксп}}$
$(^3P)^2 P_{3/2}$	47 744	47 788	53 410	53 470	59 458	59 500
$(^3P)^2 P_{1/2}$	47 999	48 063	53 716	53 800	59 821	59,866

Т а б л и ц а 17. Длины волн и силы осцилляторов некоторых переходов $2s^2 2p^2 - 2s^2 2p^3 d$ в V XIV

$2s^2 2p^2 L S J - 2s^2 2p(L_1 S_1) 3d L' S' J'$	$\lambda_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$\lambda_{\text{ХФП}}, \text{ \AA}$	f_L	f_v
$^2D_{3/2} - (^3P)^2 F_{5/2}$	16,007	16,007	0,29	0,29
$^2D_{5/2} - (^3P)^2 F_{5/2}$	16,027	16,029	0,10	0,10
$- (^3P)^2 F_{7/2}$	15,924	15,933	0,51	0,51
$- (^1P)^2 F_{7/2}$	15,495	15,471	0,25	0,24

ляторов. Представленные результаты показывают, что приближение ХФП для широкого класса конфигураций и степеней ионизации позволяет получить результаты весьма высокой точности. Особенности экспериментальных методов получения спектров очень высокоионизованных атомов, а также изменение их характеристик вдоль пзоэлектронных последовательностей обсуждены в работах [147—149]. В спектрах длинных изомлектронных последовательностей меняется абсолютная и относительная роль релятивистских и корреляционных эффектов. Рассмотрению этого вопроса посвящен следующий пункт.

Релятивистские и корреляционные эффекты в спектрах многозарядных ионов. Квазивырожденные конфигурации. В необходимости учета релятивистских эффектов даже для сравнительно невысоко ионизованных атомов можно убедиться, взглянув на таблицу 18. Из нее видно, что отличие полной энергии, определенной теоретически в приближении ХФП, от экспериментальной [30, 31, 146] проявляется в основном только в пятой значащей цифре, что свидетельствует о высокой точности использованной методики. Приближение Хартри — Фока приводит к погрешностям, на порядок большим, что указывает на доминирующую роль релятивистских поправок по сравнению с корреляционными в полной энергии атома при изучаемых степенях его ионизации.

Т а б л и ц а 18. Полные энергии низших уровней ряда ионов (в 1000 см^{-1})

Ион	ХФ	ХФП	Эксп.
Ti XIII	173 563	174 450	174 508
Ti XIV	167 231	168 109	168 154
Cr XV	210 090	211 376	211 460
Cr XVI	201 963	203 232	203 309
Mn XVI	229 670	231 201	231 272
Mn XVII	220 564	222 073	222 133

Т а б л и ц а 19. Длины волн перехода $2p^5 3d - 2p^6$ (в Å)
для Fe XVII и Mo XXXIII

Ион	$LSJ-1S_0$	ТВ	ХФП	ДХФ	Эксп.
Fe XVII	$^3P_1-1S_0$	15,484	15,457	15,460	15,453
	$^3D_1-$	15,274	15,263	15,268	15,261
	$^1P_1-$	15,023	14,996	15,004	15,012
Mo XXXIII	$^3P_1-1S_0$	4,869	4,860	4,854	$\bar{\lambda}$ 4,847
	$^3D_1-$	4,812	4,802	4,803	λ 4,804
	$^1P_1-$	4,643	4,637	4,630	4,630

О достигаемой точности при расчетах длин волн и о роли релятивистских эффектов можно судить из численных результатов таблицы 19, в которой приведены длины волн (в Å) $E1$ -переходов $1s^2 2s^2 2p^5 3d L S J - 1s^2 2s^2 2p^6 {}^1S_0$, вычисленные по теории возмущений (ТВ) [150] и в приближениях ХФП и ДХФ, и сравнены с экспериментальными данными [151]. Из таблицы следует,

Т а б л и ц а 20. Уровни энергии конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2$ (в а. е.) для $Z=22$ и 26

Z	LSJ	ТВ	ХФП	МНК	Эксп.
22	3P_1	0,13060	0,12659	0,13214	0,13498
	3P_2	0,24617	0,25297	0,25652	0,25378
	1D_2	0,63659	0,64633	0,64829	0,64125
	1S_0	1,10032	1,26250	1,08949	1,10135
	σ	0,0050	0,0807	0,0072	0
	26	3P_1	0,31938	0,31290	0,32676
3P_2		0,50852	0,52408	0,53592	0,53400
1D_2		1,09631	1,10290	1,10819	1,12438
1S_0		1,67225	1,85020	1,67018	1,68447
σ		0,0216	0,0845	0,0118	0

что все три метода, особенно последние два, позволяют получить результаты, очень близкие к установленным экспериментально. Однако уже для Mo XXXIII лучшим оказывается полностью релятивистское рассмотрение. Оно и должно применяться для еще более высоко ионизованных атомов, для которых релятивистские эффекты уже велики и не могут быть учтены в виде поправок.

Перейдем к рассмотрению роли корреляционных эффектов. Из общих соображений следует утверждение, что для нейтральных и невысоко ионизованных атомов корреляционные эффекты преобладают над релятивистскими, для кратности ионизации порядка десяти они примерно сравниваются по величине, а для более высокозарядных ионов доминируют релятивистские эффекты. Однако в ряде конкретных случаев, в зависимости от специфики иона и вида электронной конфигурации, соотношение между релятивистскими и корреляционными эффектами может быть иным.

Конфигурации, имеющие одинаковое число электронов для каждого значения основного квантового числа n , называются квазивырожденными. При возрастании степени ионизации в изоэлектронном ряду энергии таких конфигураций все более сближаются, поэтому для учета корреляционных эффектов в первую очередь необходимо принять во внимание влияние квазивырожденных конфигураций. В качестве примера рассмотрим наложение квазивырожденной конфигурации $1s^2 2p^4$ на основную $1s^2 2s^2 2p^2$. В таблице 20 приведены численные значения энергии

уровней конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2$ для $Z = 22$ и 26, найденные по теории возмущений (ТВ) [152], в приближении ХФП и с применением метода наложения конфигураций (МНК) [153]. Они сравнены с экспериментальными измерениями [154] с указанием среднеквадратичного отклонения σ теоретических результатов от

Т а б л и ц а 21. Уровни энергии конфигураций $1s^2 2p^4$ для Fe XXI (в а. е.)

<i>LSJ</i>	ХФП	МНК	ТВ	ДХФ	Эксп.
3P_2	7,35832	7,51581	7,51919	7,55223	7,50458
3P_0	7,73837	7,91596	7,92295	7,96090	—
3P_1	7,78166	7,92930	7,94147	7,97666	7,93963
1D_2	8,17253	8,32113	8,28585	8,35936	8,29162
1S_0	9,04921	9,37746	9,34361	9,41208	9,39061
σ	0,2104	0,0179	0,0248	0,0466	0

экспериментальных. Приведенные энергии отсчитаны от нижнего уровня исследуемой конфигурации 3P_0 .

Из таблицы видна большая роль корреляционных эффектов для рассматриваемой конфигурации: не учитывающее их приближение ХФП дает значительно большие (примерно на порядок) среднеквадратичные отклонения σ , чем ТВ и МНК. Следует отметить, что с ростом Z $\sigma_{ТВ}$ возрастает значительно быстрее, чем ширина спектра и чем $\sigma_{МНК}$. Следовательно, при достаточной степени ионизации наложение только одной квазивырожденной конфигурации позволяет определить энергетический спектр более точно, чем методом ТВ. Наибольшее влияние поправочная конфигурация $1s^2 2p^4$ оказывает на энергетически самый высокий терм 1S_0 , значительно его понижая и увеличивая его смешивание с уровнем 3P_0 . Также улучшается тонкая структура термина 3P .

К аналогичным выводам приводит также рассмотрение энергетического спектра возбужденной конфигурации $1s^2 2p^4$ Fe XXI, вычисленного в различных приближениях (таблица 21). Уровни в ней отсчитаны относительно $1s^2 2s^2 2p^2$ 3P_0 . Данные ТВ заимствованы из [155], а ДХФ — из работы [156], в которой на основе численных релятивистских функций учтено смешивание конфигураций $1s^2 2s^2 2p^2$ и $1s^2 2p^4$. Экспериментальные измерения взяты из [157]. Из анализа среднеквадратичных отклонений следует, что к наиболее точным результатам в рассматриваемом случае приводит использование метода наложения конфигураций.

Таким образом, использование лишь одной квазивырожденной конфигурации позволяет учесть существенную часть корреляционных эффектов и получить таким путем весьма точные значения энергетических уровней. В МНК значительно уточняются не только энергии уровней, но также и длины волн электронных переходов. Иллюстрацией этому служат результаты таблицы 22,

в которой представлены длины волн (Å) $E1$ -перехода $1s^2 2s^2 2p^2 - 1s^2 2s 2p^3$, вычисленные в приближении ХФП и в МНК, причем в последнем уточнялась лишь основная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2$ посредством учета ее смешивания с $1s^2 2p^4$. Соответствующие экспериментальные данные получены в [158]. Из таблицы следует, что использование наложения указанной конфигурации

Т а б л и ц а 22. Длины волн (в Å) перехода $1s^2 2s^2 2p^2 - 1s^2 2s 2p^3$ в Ni XXIII

$LSJ-L'S'J'$	ХФП	МНК	Эксп.
$^3P_2 - ^3D_3$	131,37	128,26	128,43
$^3P_1 - ^3D_2$	129,40	126,45	126,35
$^3P_0 - ^3D_1$	114,98	112,11	111,84
$^3P_2 - ^3P_2$	108,50	106,37	105,44
$^3P_2 - ^3S_1$	92,90	91,33	91,79
$^3P_1 - ^3S_1$	88,33	86,94	87,60
$^1D_2 - ^1D_2$	103,25	102,02	102,02

уточняет значения длин волн на порядок и больше по сравнению с приближением ХФП, расхождения с экспериментом появляются лишь в третьей или даже четвертой значащей цифре. Отметим, что во всех рассмотренных случаях наблюдаются сильные отклонения от LS -связи, поэтому классификация уровней с ее помощью является весьма условной.

Таким образом, учет корреляционных эффектов уже в рамках метода наложения квазивырожденных конфигураций позволяет достичь существенного уточнения энергетического спектра и длин волн электронных переходов в многозарядных ионах. Дальнейшее уточнение спектров этих ионов с помощью наложения конфигураций, не являющихся квазивырожденными, малоэффективно ввиду медленной сходимости метода. Более перспективным в этом отношении представляется применение многоконфигурационного приближения (МКП) для расчетов функций поправочных конфигураций возбужденных электронов. Переход от МНК к МКП в высокозарядных ионах значительно увеличивает влияние некоторых поправочных конфигураций, делая его сравнимым со вкладом квазивырожденных. Применение МКП может на порядок и более увеличить энергетические поправки отдельных налагаемых конфигураций, по сравнению с МНК.

Изоэлектронные последовательности. О роли исследования закономерностей в поведении спектральных характеристик вдоль изоэлектронных последовательностей мы говорили неоднократно (§§ 8, 9, 10, 22 и др.). В данном пункте мы дополнительно обсудим некоторые особенности спектров ионов в изоэлектронном ряду. При определенных значениях заряда ядра Z может наблю-

даться сильное взаимное влияние электронов в конфигурациях вида $n_0 l_0^{4l_0+2} n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2$, где $n_0 \leq n_1 < n_2$ и $n_0 l_0^{4l_0+1} n_1 l_1^{N_1} n_0' l_0' n_2' l_2'$ ($n_2' < n_2, n_0' > n_0$). Эти конфигурации не являются квазивырожденными. Энергии конфигурации данного типа по-разному зависят от Z , поэтому возможны ситуации, когда с ростом заряда ядра конфигурация, энергетически лежащая выше, становится нижележащей, и наоборот. В таком случае говорят о пересечении энергий конфигурации, а в области точки пересечения значительно возрастает роль суперпозиции конфигураций одинаковой четности.

В качестве примера рассмотрим возбужденные конфигурации $1s^2 2s^2 2p^3 4l$ и $1s^2 2s^2 2p^4 3l$ (позэлектронный ряд кислорода) [159]. На рис. 5 изображена зависимость от Z разностей энергий между указанными возбужденными конфигурациями и основной, деленных на Z^3 , для изoeлектронной последовательности кислорода.

На рисунке указаны только квантовые числа последнего электрона. Цифрами 1—6 обозначены шесть точек пересечения энергий конфигураций одинаковой четности, в области которых одноконфигурационное приближение практически совсем неприменимо, понятие конфигурации теряет свой обычный смысл, так как и основная и поправочная конфигурации имеют практически одинаковые веса. Установление закономерностей такого рода позволяет заранее предсказать те кратности ионизации и виды возбужденных конфигураций, при теоретическом или полуэмпирическом исследовании которых потребуется выйти за рамки одноконфигурационного приближения.

Кратко остановимся на самой структуре многозарядных ионов. Из расчетов следует, что среднее расстояние электронных оболочек от ядра при возрастании степени ионизации быстро падает, т. е. размеры иона быстро уменьшаются, электронные оболочки как бы «сжимаются» под действием все увеличивающегося поля заряда ядра. Эту закономерность иллюстрирует рис. 6, на котором изображена зависимость средних расстояний электронов

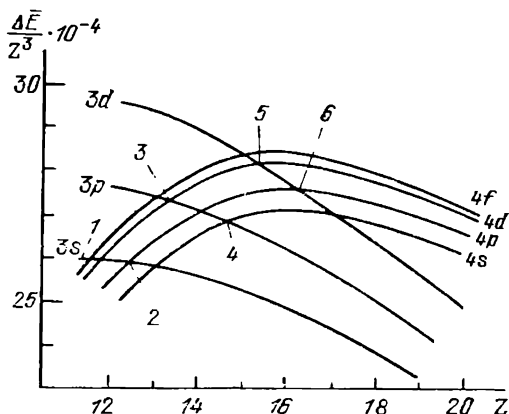


Рис. 5. Зависимость от Z разностей энергий между конфигурациями $1s^2 2s^2 2p^3 4l$ и $1s^2 2s^2 2p^4 3l$ и основной, деленных на Z^3 , для изoeлектронной последовательности кислорода.

$1s^2, 2s^2, 2p^4$ и $3d$ до ядра (в а. е.) от его заряда для изоэлектронной последовательности фтора. Интересно отметить, что с ростом

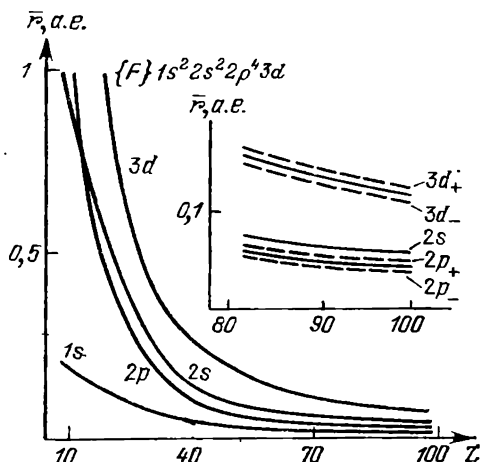


Рис. 6. Зависимость средних расстояний электронов $1s^2, 2s^2, 2p^4$ и $3d$ до ядра (в а. е.) от его заряда для изоэлектронной последовательности фтора.

$\Sigma N n l P^2(nl|r), \text{ а. е.}$

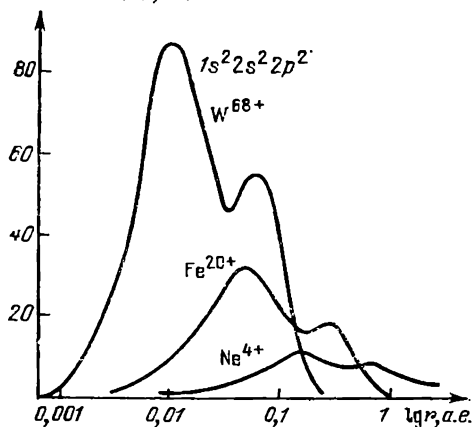


Рис. 7. Зависимость распределения полной электронной плотности от логарифма расстояния до ядра.

изменении конфигурации иона путем возбуждения внешних электронов распределение электронной плотности меняется незначительно.

степени ионизации $2p$ -оболочка становится ближе к ядру, чем $2s$. На отдельном графике более детально изображена эта зависимость для больших значений Z . Сплошные линии соответствуют приближению ХФП, штриховые — ДХФ. Для очень больших Z становится уже заметным расщепление оболочек на подоболочки, например, вместо $2p^N$ имеем $2p_-^{N_1}$ и $2p_+^{N_2}$.

К аналогичным выводам приводит и рассмотрение поведения распределения полной электронной плотности. На рис. 7 изображена ее зависимость от логарифма расстояния до ядра в случае ионов Ne^{4+} , Fe^{20+} и W^{68+} (конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2$). При возрастании степени ионизации максимум распределения электронной плотности быстро смещается в сторону ядра и становится значительно уже, т. е. электронные оболочки прижимаются к ядру и сами становятся все тоньше и тоньше. В противовес нейтральному атому, представляющему собой весьма «рыхлую» структуру, многозарядный ион — это компактное, сильно связанное образование. При

На рис. 8 схематически (ради удобства берется одинаковая полная ширина спектра) изображены энергетические спектры ионов Ne^{4+} , Fe^{20+} и W^{68+} в конфигурации $1s^2 2s^2 2p 3d$. В первых двух случаях использовалось приближение ХФП, так как ожидалось, что для этих ионов релятивистские эффекты еще сравнительно малы и могут учтываться в виде поправок. Для W^{68+} расчет проводился уже в приближении ДХФ. Уровни идентифицированы с использованием как LS -, так и jj -связи.

Эти спектры наглядно иллюстрируют изменение характера взаимодействий в указанных ионах и, в частности, типа связи. Для Ne^{4+} мы имеем практически чистую LS -связь, ярко выраженные мультиплеты; интервалы тонкой структуры значительно меньше расстояний между термами. В случае же W^{68+} имеет место практически чистая jj -связь, тонкая структура термов уже не является «тонкой», да и само понятие термина здесь неприменимо. Теряется также и понятие конфигурации (оболочек) в обычном смысле этого слова: оболочки расщепляются на подоболочки; уровни энергии группируются по этим подоболочкам. В данном случае их всего четыре ($p-d_-$, $p-d_+$, p_+d_- и p_+d_+). При этом уровни одного терма (например, 3F) попадают в различные подоболочки, иногда очень далеко отстоящие одна от другой.

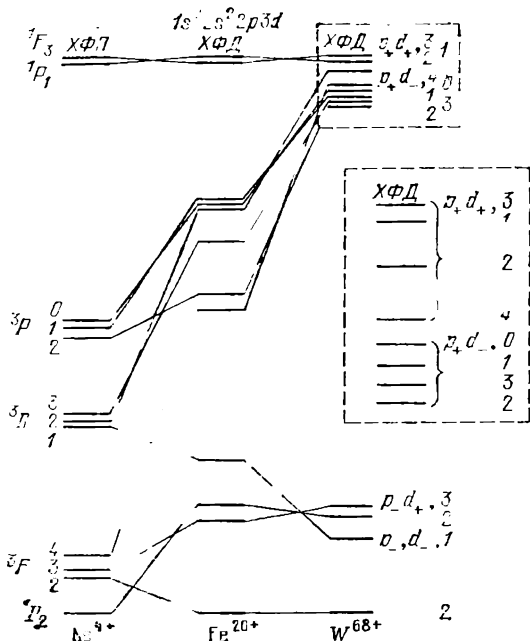


Рис. 8. Энергетические спектры ионов Ne^{4+} , Fe^{20+} и W^{68+} в конфигурации $1s^2 2s^2 2p 3d$.

На рис. 9 представлена зависимость натурального логарифма вероятности нескольких $E1$ -переходов между конфигурациями $1s^2 2s^2 2p 3s - 1s^2 2s^2 2p^2$ в изоэлектронной последовательности углерода. Из рисунка видно, что вероятность интеркомбинационного перехода ${}^1D_2 - {}^3P_2$ с ростом Z быстро увеличивается и при $Z \geq 35$ почти сравнивается с вероятностью разрешенного перехода ${}^3P_1 - {}^3P_0$. Однако вероятности двух других интеркомбинационных переходов сначала также быстро возрастают, достигают макси-

му, но затем начинают убывать. Такое поведение вероятностей связано с тем, что соответствующие переходы в jj -связи, которая начинает доминировать при больших Z , являются запрещенными.

Таким образом, современное состояние теории и вычислительных методов дает возможность производить расчеты необходимых характеристик для отдельных атомов и ионов, их изоэлектронных последовательностей, изучать закономерности изменения рассматриваемых величин вдоль них, что позволяет глубже уяснить природу исследуемых объектов и явлений.

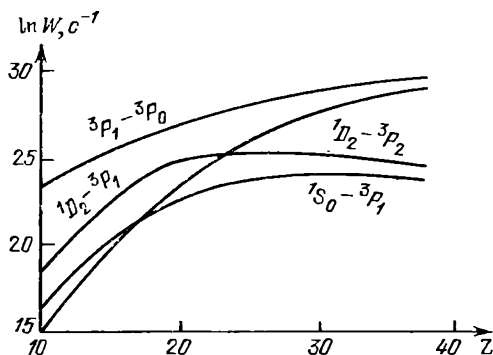


Рис. 9. Зависимость $\ln W$ нескольких $E1$ -переходов $1s^2 2s^2 2p 3s - 1s^2 2s^2 2p^2$ в изоэлектронной последовательности углерода.

Практическое использование описанных методов, их реализация в виде универсальных автоматизированных комплексов алгоритмов и программ обуславливает определенный прогресс в использовании теоретических результатов для расшифровки спектров атомов и ионов, включая высокозарядные ионы, получаемых в лабораторной и астрофизической плазме, в выяснении особенностей их структуры и свойств,— таких,

как изменение типов связи, стирание граней между разрешенными и запрещенными переходами и др. Достижимая точность расчетов позволяет с высокой достоверностью определять области длин волн, в которых будут находиться линии того или иного иона, а также во многих случаях успешно их расшифровывать, использовать теоретически установленные спектральные характеристики для диагностики плазмы.

АСТРОФИЗИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ И ИОНОВ

§ 25. Спектр поглощения и спектр хромосферы Солнца

Вводные замечания. Результаты и методы теоретической спектроскопии, о которых шла речь в предыдущих главах, как раньше, так и особенно теперь, широко используются при анализе астрофизических спектров. Независимо от того, исследуются ли спектры оптически прозрачных оболочек (планетарные туманности (ПТ), корона и др.) или плотных (атмосферы звезд), в линиях основных или субординатных серий, для их изучения необходимо знать энергетическую структуру атомов и ионов, значения радиационных параметров, величин, характеризующих взаимодействие атомов с магнитными и электрическими полями, с другими атомами или ионами, и т. д. Для тонких оболочек совокупность атомных параметров позволяет составить и решить уравнения стационарности, из которых находится их теоретический спектр (ПТ, короны, межзвездной среды). В случае плотных оболочек теоретико-спектроскопические данные являются базисными для уравнений переноса и стационарности, определяющими их теоретический спектр.

В постановке астрофизических задач последнего времени стала весьма заметной стимулирующая роль теоретической спектроскопии. Достаточно вспомнить исследования спектров, связанных с ридберговскими состояниями; УФ-спектров, связанных с $M1$ - и $E2$ -переходами для высокоионизованных атомов, двухэлектронных переходов и т. д. С другой стороны, не менее важна обратная связь астроспектроскопии и теоретической спектроскопии. В определенном смысле их основополагающие результаты взаимно связаны и оказывают постоянное заметное влияние друг на друга. Например, идентификация корональных линий положила начало исследованию спектров многозарядных ионов; спектр железа, принадлежащий атмосфере Солнца, по своей полноте далеко превосходит лабораторные спектры этого и других элементов и служит эталоном.

Звездные спектры получаются, когда излучающая плазма во многих случаях обладает экстремальными характеристиками по размерам, плотности, параметрам возбуждения и т. д. Например, в межзвездной среде электронная плотность $n_e \approx 10^2 \text{ см}^{-3}$, электронная температура $T_e \approx 100 \div 300 \text{ К}$, размеры многих облаков порядка сотен парсеков, в ПТ $n_e \approx 10^4 \div 10^5$, $T_e \approx 10^4 \div 2 \cdot 10^4$, в короне $n_e \approx 10^8$, $T_e \approx 10^6$, в пульсарах атомы находятся в магнитных полях $H \approx 10^8$ эрстед и т. д. При вспышках сверхновых звезд в результате взрыва, уничтожающего звезду, когда «обнажаются» слои с $T_{\text{эфф}} \approx 10^7$, получаются нестационарные спектры, многие из которых до сих пор не расшифрованы. Во многих случаях в лаборатории такие условия создать не удастся.

Астрофизическая часть книги, как следует из сказанного, не пытается охватить все столь обширные связи теоретической спектроскопии и астрофизики. Ее цель гораздо скромнее — рассмотреть специфику классификации и идентификации астрофизических спектров, проиллюстрировать некоторыми примерами теорию и результаты основных глав книг и кратко, в конспективной форме упомянуть о наблюдательном базисе астрофизики (Солнце, ПТ, корона и т. д.) и о некоторых результатах, которые были получены, когда аппарат спектроскопии был применен к анализу этого базиса. Упоминаются и иногда кратко комментируются многочисленные каталоги и таблицы, являющиеся необходимой частью почти любого астрофизического исследования.

Общая характеристика спектра поглощения Солнца. Солнце — ближайшая к нам звезда, ее спектр и другие характеристики определены и изучены довольно детально и служат параметрами сравнения при изучении иных стационарных звезд и их спектров.

Близость Солнца дает возможность исследовать как его интегральный спектр, — непрерывный и дискретный, — так и спектры его отдельных поверхностных структур. Сюда можно отнести хромосферный и корональный спектры, спектры пятен, протуберанцев, активных областей и т. д. Можно регистрировать изменение спектра от центра диска к краю, временные изменения и т. д. Подробно все эти проблемы рассмотрены в монографии [160].

Наблюдения спектра Солнца и его отдельных поверхностных образований проводятся с помощью различных приборов и методик (см. [161]). Постепенно накапливающийся материал наблюдений обрабатывается, систематизируется, сводится в каталоги спектра поглощения Солнца со своей системой длин волн, шкалой интенсивности, со своими регистраграмм. Последние позволяют изучать более тонкие эффекты, такие, как контуры линий, их сдвиги, уширения, влияние эффектов Зеемана, Штарка и т. д. В общей схеме анализа отдельно стоит задача исследования структуры непрерывного спектра. Интегральный поток излучения в непрерывном спектре является фундаментальной характеристикой нижних слоев атмосферы Солнца.

Систематическое изучение фраунгоферова спектра диска Солнца (ФС) было начато Роуландом в его каталоге в диапазоне длин волн $2975 \leq \lambda \leq 7330 \text{ \AA}$. Дальнейшие пересмотры и расширение этого каталога были сделаны в 1928 г., а затем в 1966 г. в работах [162, 55]. Сейчас он охватывает диапазон от 2935 до 8770 \AA , в нем увеличилось число линий, надежность отождествлений, вместо глазомерных оценок интенсивностей приведены эквивалентные ширины и т. д. За последние годы произошло заметное расширение ФС Солнца в длинноволновую сторону от 10 000 до $25\,000 \text{ \AA}$ [163]. Были найдены линии Li I, Si I, S I и др. Большой атлас записей спектра Солнца приведен в работе [164]. В близкую УФ часть спектра основной каталог продолжен примерно от $\lambda 2900$ до 2100 \AA ; начиная с $\lambda 2085 \text{ \AA}$, линии ФС резко ослабевают, а с $\lambda 1500 \text{ \AA}$ исчезают совсем (линии эмиссии появляются около 2000 \AA). Основным каталогом ФС диска Солнца является книга [55], на которую опираются многие теоретические исследования ФС. В этом каталоге зарегистрировано около 24 000 линий атомов, ионов и молекул, часть из них принадлежит атмосфере Земли («теллургические» линии), 223 линии найдены в спектре солнечных пятен. Основная часть линий (19 180, или 70%) расположена в диапазоне $3061 \leq \lambda \leq 6600 \text{ \AA}$. Наиболее интенсивными линиями ФС являются линии H и K, Ca II, H α с эквивалентными ширинами W , равными 20,3; 15,5 и $4,0 \text{ \AA}$ соответственно. Наиболее слабые линии имеют W порядка от 1 до 10 m\AA . В другом каталоге ФС для $10\,000 \leq \lambda \leq 25\,000 \text{ \AA}$ [165] приведено примерно 870 линий (около половины из них принадлежат молекуле CO). Новые исследования [163] показали, что в этой ИК области могут находиться еще около 1400 линий атомарного пропущения Mg I, II, H, O I, C I, ..., частично обусловленных переходами между высоковозбужденными (ридберговскими) состояниями. Из неотожествленных линий 235 наиболее интенсивны; среди них отметим линии $\lambda 3086,988$; $3610,508$; $3795,155 \text{ \AA}$ с эквивалентными ширинами 161; 250 и 547 m\AA .

Образец построения основного каталога ФС приведен в таблице 23. В ней I_n — потенциал возбуждения нижнего состояния. Атомарный спектр ИК области для $10\,000 \leq \lambda \leq 25\,000 \text{ \AA}$ может принадлежать по данным [163] переходам между ридберговскими состояниями у таких элементов, как C I, O I, Si I, II, Ca I, II, Mg I, II, Al I, ...; например, для Si II возможны следующие переходы: $[3s^2nl: ns(4 \leq n \leq 9), np(3 \leq n \leq 10), nf(4 \leq n \leq 11), ng(6 \leq n \leq 11)]$. Образец части ИК каталога спектра Солнца приведен в таблице 24.

Т а б л и ц а 23. Образец структуры каталога ФС Солнца

$\lambda, \text{Å}$	$W, \text{мÅ}$	Атом	$I_n, \text{эВ}$	$\lambda, \text{Å}$	$W, \text{мÅ}$	Атом	$I_n, \text{эВ}$
3074,155	143	Fe I	3,02	5717,508	7,5	H ₂ O	Q I
3516,953	22	Pd I	0,96	6562,808	4020	H α	10,20
3933,682	20 253	Ca II	0,00	8216,303	7	NI	10,33
4982,825	83	Na I	2,10	5207,623	4,5	MgH	A ² P _{2,1}

Т а б л и ц а 24. Пример построения каталога ИК части спектра

Атом	Переход	$\lambda, \text{мкм}$	$W, \text{мÅ}$	Атом	Переход	$\lambda, \text{мкм}$	$W, \text{мÅ}$
Si I (107)	6s ³ P ₀ — 6p ³ D ₁	7,8686	50	Ca I (36)	5p ³ P ₁ — —7d ³ D ₂	1,025476	5
	8s ³ P ₁ — 8p ³ D ₂	24,2510	13		8d ³ D ₃ — 8f ³ F ₄	19,7915	6

Символ Ca I (36) означает, что в ИК части спектра отождествлено достаточно надежно 36 линий.

Основы теоретического анализа ФС Солнца. Астрофизическая часть задачи состоит в построении теоретической модели атмосферы Солнца и в определении описывающих ее параметров. На основе этой модели составляются и анализируются уравнения переноса в частотах спектральных линий и соответствующие уравнения стационарности для изучаемых энергетических состояний того или иного атома или иона. Из уравнений переноса находится эквивалентная ширина, может быть построен теоретический профиль рассматриваемой линии. Методика анализа и полученные результаты изложены во многих работах, среди которых необходимо упомянуть [45, 49, 144, 166].

Теоретическая и наблюдательная спектроскопия дают для астрофизического анализа следующие фундаментальные данные:

а) точные длины волн, их взаимосвязь (систему солнечных стандартов λ_c), значения энергий состояний (чаще разности энергий);

б) общую структуру энергетического спектра и его теоретическую ширину, а также векторные связи (понимая под этим также промежуточные связи), которые эту структуру описывают;

в) значения радиационных параметров — сил осцилляторов, вероятностей переходов как наблюдаемых, так и теоретических (по уровням, мультиплетам, отдельным сериям и т. д.);

г) изменение энергий, радиационных параметров, характера векторных связей в изоэлектронных последовательностях и гомо-

логических рядах, что особенно важно при исследовании новых спектральных структур типа далекого ИК спектра, коронального и других. Теоретическая сторона этих аспектов как раз и обсуждалась в предыдущих параграфах.

В ФС диска Солнца наибольшее число линий связано с атомами и ионами элементов группы железа. Последовательности Ti I, II — Ni I, II принадлежит около 10 230 линий, из них Fe I, II — 5458; Hf I — Sc I, II — 879, из них Si I, II — 231, Ca I, II — 190; Cu I — Ba I, II — 747, из них Zr I, II — 378; La I, II — Lu II — 434, из них Ce II — 166 линий; Hf I, II — Th II — 64 линии, из них Hf II — 28. Заметим, что после железа особо многочисленны линии Cr I, II — 1453.

Укажем конспективно в качестве иллюстрации, следуя §§ 8 и 9, схему анализа спектра Fe II, линии которого широко представлены в ФС. Большинство линий Fe II связано с переходами типов $3d^6 4p - 3d^6 4s$ и $3d^6 4p - 3d^7$. Уровни нечетной конфигурации $3d^6 4p$ рассчитываются обычно в одноконфигурационном приближении (ОКП), а уровни четных конфигураций — в трехконфигурационном приближении $3d^6 4s - 3d^7 - 3d^7 4s^2$. Многоатомные волновые функции всей системы для определенного J согласно (8.8) записывались в виде

$$\tilde{\psi}_{kJ} = \sum_i \alpha_{ki} \psi_{iJ}.$$

Коэффициенты α_{ik} находились путем диагонализации матрицы энергии, чаще всего в полуэмпирическом подходе, с использованием экспериментальных значений энергии. Например,

$$\tilde{\psi}(({}^5D)^4 F_{3/2}) = 0,87 \psi(({}^5D)^4 F_{3/2}) - 0,11 \psi(({}^5D)^6 F_{3/2}) + \\ + 0,45 \psi(({}^5D)^4 D_{3/2}); \tilde{\psi}(({}^5D)^4 P_{3/2}) \approx 0,99 \psi(({}^5D)^4 P_{3/2}).$$

В большинстве случаев вклад других термов весьма мал и состояния хорошо описываются LS -связью. Исключение составляют термы, различаемые только квантовыми числами старшинства. Расчеты значений уровней энергии и их тонкой структуры довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Например, для состояния $({}^5D)^4 F_{3/2} E_{\text{теор}} = 45\,116 \text{ см}^{-1}$, $E_{\text{набл}} = 44\,754 \text{ см}^{-1}$, $\Delta E_{J, J-1}^{\text{набл}} = 201 \text{ см}^{-1}$, а $\Delta E_{J, J-1}^{\text{теор}} = 209 \text{ см}^{-1}$. Силы осцилляторов и вероятности дипольных переходов находились по формулам (22.2) и (22.3) с помощью построенных многоатомных волновых функций. В случае Fe II было найдено, что наиболее интенсивные линии переходов $3d^6 4s - 3d^6 4p$ связаны с основными термами $({}^5D)^6 D$, $({}^5D)^4 D$, $({}^5D)^4 P$ и являются разрешенными в LS -связи. Вместе с тем рассмотренная теоретическая схема объясняет появление многочисленных линий, запрещенных в LS -связи, включая запреты по генеалогии и в схеме ОКП; многие из них наблюдаются в ФС. Наиболее интенсивны те линии,

которые запрещены только одним из правил отбора — по L , S или генеалогии.

Аналогичные оценки можно получить также при рассмотрении переходов между уровнями конфигурации $3d^6 4p - 3d^7$ (подробнее см. §§ 16 и 22). Согласно вычисленных радиационных параметров с наблюдаемыми вообще довольно неоднозначно, в одних случаях совпадение неплохое, в других заметны расхождения. В астрофизических анализах спектра Fe II (и других сложных ионов) следует, как правило, пользоваться теоретическими (полуэмпирическими) и наблюдаемыми величинами в комплексе. Некоторые результаты и числовые оценки рассмотренного примера были взяты из работ [127, 167—169].

Эмиссионный спектр хромосферы Солнца. Основные наблюдательные данные по видимой части спектра. Хромосфера представляет собой верхние слои солнечной атмосферы, переходящие в нижних слоях в фотосферу, а в верхних смыкающиеся с короной.

Хромосфера становится видимой во время солнечного затмения, в момент полного покрытия Солнца Луной. Вне затмения хромосферный спектр исследуется с помощью солнечных телескопов по специально разработанной методике (подробнее об этих проблемах см. [161]). По внешнему виду спектр хромосферы является обращением фраунгоферова спектра поглощения — совокупностью эмиссионных линий на темном фоне. Анализ этого спектра позволяет получить длины волн эмиссионных линий и границ спектральных серий, интенсивности, профили и полуширины ряда резонансных линий и линий большой яркости, а также их изменение с высотой.

Достаточно полный анализ хромосферного спектра дан в работах [170, 171]. Первая работа содержит каталог внезатменного спектра в диапазоне $3040 \leq \lambda \leq 9266 \text{ \AA}$, во второй анализируется спектр вспышки затмения 5.12 1962 г. для интервала $3200 \leq \lambda \leq 9100 \text{ \AA}$.

Кроме этих каталогов, существуют и другие, более ранние — каталог Мензела по затмению 1900 г. Митчелла — сводный по десяти затмениям, Пулковский каталог Вязаницына и др. Проанализируем структуру каталогов [170, 171]. В первом [170] зарегистрировано около 11 500 линий и полос. Большинство линий эмиссии являются обращениями соответствующих линий поглощения, но есть несколько важных исключений — линии He I, II, O II, Fe III, Al III, Os II, K II отсутствуют в ФС, но наблюдаются в спектре хромосферы (СХ). Оценка интенсивностей линий в каталоге не дано и в этом его недостаток. Большинство линий в каталоге принадлежат железу, элементам его группы, редким землям и ряду молекул типа C_2 , CN, CH и др. Например, в спектре отождествлено около 30 линий He I, 45 линий O II, около 1300 линий Fe I, 280 линий Gd II и т. д.

Второй каталог [171] содержит примерно 3500 линий. Спектрограммы имеют разделение по высоте на 100 км, начиная с высоты в 20 км и кончая 5000 км. Все интенсивности прокалиброваны по энергетической шкале (10^{-12} эрг/с · рад · см²). В каталоге даны таблицы линий какого-либо атома и его ионов, наблюдаемые

Таблица 25. Зависимость интенсивностей линий от высоты

$\lambda, \text{Å}$	Атом	Высота над краем диска Солнца, км						
		20	118	316	512	3563	3956	4252
3933,66	Ca II	285,7	236,1	158,1	315,7	30,0	20,0	18,3
6562,82	H α	448,3	501,9	845,4	245,1	50,5	71,9	69,8

на разных высотах. Структура каталога иллюстрируется таблицей 25.

УФ спектр хромосферы. Наблюдения за пределами земной атмосферы позволяют получать УФ спектр тех слоев, которые образуют хромосферу. Структура этого спектра довольно четко отличается от аналогичного спектра короны и переходной зоны — в нем преобладают линии атомов и ионов со средними потенциалами ионизации и связанные с нижними возбужденными состояниями (H I, He II, C I—III, He I, Si I—III, S III, ...).

По данным работы [172] в диапазоне $304 \leq \lambda \leq 1394 \text{ Å}$ зарегистрировано около 130 линий (часть из них блендирована), некоторые линии Mg X, Al XI, Ne VIII, Fe XVI, Si XII, ... — коронального происхождения. Подавляющее большинство отождествленных линий принадлежат H I (линии L_α до L_τ ($1s - 7p$)), He I — примерно 6 линий, He II — одна головная линия $\lambda 303,8 \text{ Å}$. Остальные линии принадлежат C, N, O, Si, S, Ne в разных степенях ионизации; около 18 линий не отождествлены. Некоторые данные из [172] приведены в таблице 26.

Характерная особенность УФ спектра хромосферы — наличие в нем большого числа линий Si I в диапазоне длин волн $3000 \geq \lambda \geq 1200 \text{ Å}$, принадлежащих ридберговским сериям (например, серия $3p^2\ ^3P - 3pnd\ ^3D$ прослеживается до $n = 33$). Всего в спектре хромосферы зарегистрировано свыше 300 линий Si I, принадлежащих 24 спектральным сериям, оканчивающимся на основных состояниях $3p^2\ ^1D_2, ^1S_0, ^3P_{0,1,2}$ (часть серий (12) принадлежит переходам, запрещенным в LS-связи по спину, например, $3p^2\ ^1D - nd\ ^3F$ и т. д.). Подробный анализ солнечного спектра Si I дан в [173].

Рассмотрим кратко некоторые моменты теоретического анализа УФ спектра Si I опирающегося на данные наблюдений [174].

Состояния $3s^2 3p^2$, $3s^2 3pns$, $3s^2 3pnf$ описываются в одноконфигурационном приближении, состояния $3s^2 3pnd$ — в многоконфигурационном $3s^2 3pnd + 3s3p^3$. Все уровни указанных выше конфигураций описываются промежуточной связью, например, для $3p4s^1 P_1$ имеем

$$\tilde{\psi}(^1P_1) = 0,997\psi(^1P_1) + 0,072\psi(^3P_1).$$

Как правило, все весовые множители находятся теоретически или

Т а б л и ц а 26. Характеристики отдельных линий УФ спектра хромосферы

$\lambda, \text{ \AA}$	Атом	Переход	I
1393,8	Si IV	$3s^2 S - 3p^2 P$	2,94(2)
1199,9	N I	$2p^3^4 S - 2p^2 3s^4 P$	1,50(2)
1215,7	$L_{\alpha} H$	$1s^2 S - 2p^2 P$	5,27(4)
977,0	C III	$2s^2^1 S - 2s2p^1 P$	9,00(2)
584,3	He I	$1s^2^1 S - 1s2p^1 P$	3,25(2)
991,0	N III	$2s^2^2 P - 2s2p^2 D$	7,17(1)
489,5	Ne III	$2s^2^2 p^4^3 P - 2sp^5^3 P$	4,50
750,0	—	—	6,47
525,8	O III	$2s^2 2p^2^1 D - 2s2p^3^1 P$	8,56
303,8	He II	$1s^2 S - 2p^2 P$	2,28(3)

Интенсивность — в эрг/с·рад· cm^2 , цифры в скобках — степени десяти.

полуэмпирическим методом (см. §§ 8, 9). В указанной схеме получают объяснение почти все наблюдаемые линии, как в УФ, так и в других частях спектра, в этой же схеме рассчитываются и различные радиационные параметры, вероятности переходов A и силы осцилляторов f , характеризующие спектр. Например, $A(3p^2^3 P_2 - 3p4s^3 P_2) \approx 1,24 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, $A(3p^2^1 D_2 - 3p4s^3 P_1) \approx 1,57 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$; для двухэлектронных переходов $f(3p4f^3 F_2 - 3s3p^3^1 D_2) \approx 0,012$, $f(3s^2 3p^2^3 P_2 - 3s3p^3^5 S_2) \approx 2,3 \cdot 10^{-5}$ (интеркомбинационный переход). Заметим, что для конфигураций $2pnf$ расположение уровней может описываться jK -связью (см. § 2).

Некоторые числовые оценки и результаты данного примера взяты из [175] и неопубликованных расчетов авторов. Анализ некоторых возбужденных состояний $2s^2 2p^n 3l$ ($n = 2, 3, 4, 5$) атомов N I, O II, ..., с которыми связан ряд УФ линий спектра хромосферы, рассмотрен в [176]. Структура спектров C III, N III, ... будет также рассмотрена в § 28.

В анализируемом спектре хромосферы наблюдалась также и континуумы за пределами основных спектральных серий L_{α} , He I, C I (3P)_c и др.; было измерено изменение их интенсивностей в

зависимости от λ . Спектр, данный в [172], частично перекрывается в [177], где на спектрограммах высокого разрешения в диапазоне $1175 \leq \lambda \leq 1323 \text{ \AA}$ было найдено 179 линий, из них 26 неотождествлено, 36 линий принадлежат C I, 5 — C III, 25 — Si I, II, III. Сопоставление обоих спектров показывает, что они образуются в разных областях хромосферы — холодной и более горячей. В области длин волн $1053 \leq \lambda \leq 2161 \text{ \AA}$ спектр хромосферы был получен Гольдбергом и другими во время затмения 1970 г. В нем найдено около 50 линий, из них 30 линий Fe II, III, а 15 не отождествлено. В работе [172] подробно проанализирована степень достоверности данных отождествлений (блендирование очень многих линий столь велико, что выделение основной компоненты иногда весьма ненадежно).

Теоретический анализ спектра хромосферы состоит в построении тех или иных моделей хромосферы, радиационное поле которых в частотах определенной линии исследуется с помощью уравнений переноса и стационарности. Подробно все эти астрофизические проблемы рассмотрены в работах [160, 178—183].

Составной частью задачи о построении модели хромосферы является анализ структуры спектра исследуемого атома или иона. В отличие от ФС, в СХ приходится иметь дело в основном с ионами несколько более высоких степеней ионизации (C III, N IV, Si III, Fe III и т. д.).

Таким образом, в спектре поглощения и в спектре хромосферы Солнца мы, как правило, имеем дело с атомами легких элементов или их ионами низкой кратности ионизации. При теоретическом изучении их спектров, как это следует из предыдущих параграфов, важно учитывать корреляционные эффекты и отклонения от нормальной LS -связи. Для слабых линий учет последнего эффекта особенно важен. Например, в спектре V II, связанном с переходом $3d^3 4p - 3d^3 4s$, согласно [184] в многотермном приближении правилами отбора открыты каналы переходов для 2082 линий, из них только 215 разрешены при чистой LS -связи. Из запрещенных линий наиболее интенсивны линии, обусловленные переходами с нарушением генеалогии. Расчеты целесообразно проводить в приближении Хартри — Фока или Хартри — Фока — Паули в промежуточной связи, исходя из LS -связи с учетом релятивистских эффектов в виде поправок в сочетании с методом нахождения конфигураций или многоконфигурационным приближением (см. §§ 8 и 23). Использование теории возмущений также практически возможно и приводит к хорошим результатам. Отклонения от LS -связи в этих случаях невелики, они более заметны для ионов, ответственных за УФ спектр. Наличие большого числа неотождествленных линий свидетельствует о насущной необходимости проведения соответствующего теоретического или полуэмпирического анализа.

Сказанное выше полностью относится также и к интерпретации спектров звезд главной последовательности (§ 27), а также ко многим спектрам планетарных туманностей (§ 28), нестационарных звезд и квазаров (§ 29).

§ 26. Спектр солнечной короны

Спектр короны в видимом диапазоне. Солнечная корона представляет собой внешнюю разреженную часть атмосферы Солнца. В своей внутренней части она смыкается с хромосферой, образуя переходную зону; внешние части переходят в околосолнечную газово-пылевую среду. В настоящее время корону можно наблюдать от частот жесткого рентгена до радиодиапазона. Спектр короны в видимой части симбиотичен. Две компоненты его (K и F) имеют непрерывный спектр с фраунгоферовыми линиями поглощения, сильно размытыми в K -компоненте. Третья составляющая (E -компонента) обладает линейчатым эмиссионным спектром. Линейчатый спектр в основном связан с той областью короны, которая простирается от переходной зоны до расстояния примерно $1,5 R_{\odot}$.

Подробные обзоры методики наблюдения короны, полученных данных, интерпретация ее спектра, ее динамика и так далее даны в [46], [49], [160], [161], [185] и в ряде других работ. Новый этап в исследованиях короны открыт внеатмосферными наблюдениями (см. § 24).

Классическая работа [186] явилась основополагающей в физике солнечной короны. В ней впервые было дано отождествление эмиссионных линий E -компоненты спектра короны с запрещенными линиями высоко ионизованных атомов Fe, Ca, Ni, Cr и др. Были также выяснены условия, при которых эти линии могут появиться в спектре короны; в первом приближении была построена модель «горячей» короны с $T_e \sim 10^6$ K [46].

Список наиболее интенсивных корональных линий видимой части спектра и их отождествления по данным [187] приведены в таблице 27 (интенсивности даны в $\text{эрг}/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{рад}$).

Всего зарегистрировано около 50 линий видимой части в диапазоне $3021,3 \leq \lambda \leq 10797,9 \text{ \AA}$, из них 9 линий не идентифицировано. В работах [188, 189] рассматриваются возможности их дальнейшего сопоставления с линиями, возникающими при переходах между уровнями конфигураций $3p^5 3d$, $3p^4 3d$, $4f$ у Fe IX, X и Ni XIII. Например, линию $\lambda 3072,0$ приписывают Fe X (${}^4F_{7/2} - {}^4D_{7/2}$). Заметим, что линия $\lambda 5693,6$ Ca XV весьма интенсивна только в активных областях короны.

Все линии таблицы 27 принадлежат $E2$ - и $M1$ -переходам между метастабильными уровнями основных конфигураций (исключение — линия $\lambda 7058,6$). Методика их вычисления изложена в

§§ 18, 20 и 22. *LS*-связь для описания корональных ионов, ввиду высоких степеней их понижения, применима плохо и носит формальный характер. Точное вычисление длин волн и вероятностей переходов для этих ионов требует учета релятивистских эффектов (см. §§ 8 п 22). Надежность отождествления корональных

Т а б л и ц а 27. Наиболее интенсивные линии в видимом спектре солнечной короны

$\lambda, \text{Å}$	Ион	Конфигурация	Переход	Класс	A_{ik}	$I(r=1,04R_{\odot})$
3327,5	Ca XII	$2s^2 2p^5$	$^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$	III	488	0,53
3388,5	Fe XIII	$3s^2 3p^2$	$^1D_2 - ^3P_2$	II	87	6,10
3533,6	VX		$^1D_2 - ^3P_2$	I		0,73
3601,1	Ni XVI	$3s^2 3p$	$^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$	III	193	1,56
3642,7	Ni XIII	$3s^2 3p^4$	$^1D_2 - ^3P_1$	I—II	16,8	2,76
3986,8	Fe XI	$3s^2 3p^4$	$^1D_2 - ^3P_1$	I	8,8	2,09
4087,1	Ca XIII	$2s^2 2p^4$	$^3P_1 - ^3P_2$	III	330	0,80
4311,8	V X		$^1D_2 - ^3D_2$	II		3,00
5304,4	Fe XIV	$3s^2 3p$	$^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$	II	60	21,9
5693,6	Ca XV	$2s^2 2p^2$	$^3P_1 - ^3P_0$	IV	95	
6374,6	Fe X	$3s^2 3p^5$	$^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$	I	69	43,9
6536,3	Mn XIII	$3s^2 3p$	$^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$	I—II	33	1,13
6704,7	Ni XV	$3s^2 3p^2$	$^3P_1 - ^3P_0$	III	56	2,02
7058,6	Fe XV	$3s 3p$	$^3P_2 - ^3P_1$	III	38	1,45
7891,8	Fe XI	$3s^2 3p^4$	$^3P_1 - ^3P_2$	I	43	4,94

линий опирается на следующие критерии (теоретически это проанализировано в §§ 8, 22 п 24):

1. Совпадение измеренных длин волн и предсказанных (найденных путем экстраполяции по изоэлектронным последовательностям или вычисленных теоретически либо полуэмпирически согласно изложенной в предыдущих параграфах методике).

2. Зависимость наблюдаемых волновых чисел от заряда ядра Z должна быть аппроксимирована достаточно гладкой кривой.

3. Корреляцию относительных интенсивностей линий в изоэлектронных последовательностях с химическим составом верхних слоев Солнца.

4. Совпадение по ионизационному классу яркостных характеристик краевых областей короны (яркость у края диска и ее изменение).

5. Корреляцию между спектрами в УФ и видимой областях по пространственным параметрам и спектральным характеристикам.

Линии спектра короны в УФ и рентгеновском диапазоне.

Спектр короны в диапазоне $975 \leq \lambda \leq 3000 \text{ Å}$ на основе данных работы [190] частично приведен в таблице 28. Всего зарегистрировано около 4000 линий, из них 300 принадлежат переходной зоне, 65 линий — короне. Две корональные линии, O VII $\lambda 1623$

и 1640 Å, связаны с разрешенными переходами ($1s^2 2s^3 S_1 - 1s^2 2p^3 P_{2,0}$), остальные линии — запрещенные, обусловленные $M1$ - и $E2$ -переходами, одна линия, $O V \lambda 1213,90$ — $M2$ -переходом. К спектру переходной зоны принадлежат линии, запрещенные по спину (интеркомбинационные) типа $N III \lambda 1717,42$

Таблица 28. Интенсивные линии УФ спектра короны и переходной зоны на расстояниях 4'' и 40'' от края диска Солнца

$\lambda, \text{Å}$	Класс	Ион	Отождествление	I, отн. ед.	
				4''	46''
1199,18	II	S V	$3s^2 1S_0 - 3s3p^3 P_1$	18,0	0,11
1212,96	V	S X	$2s^2 2p^3 (4S_{3/2} - 2D_{3/2})$	4,8	1,4
1213,90	II+	O V	$2s^2 1S_0 - 2s2p^3 P_2$	—	—
1216,43	VI	Fe XIII	$3s^2 3p^2 (3P_1 - 1S_0)$	6,0	5,7
1242,00	VI-	Fe XII	$3s^2 3p^3 (4S_{3/2} - 2P_{3/2})$	10	10
1400,74	II	O IV	$2s^2 2p^2 P_{1/2,3/2} - 2s2p^2 3P_{1/2,3/2,5/2}$	49,6	0,90
1463,49	V-	Fe X	$3p^4 3d (4F_{9/2} - 2F_{7/2})$	2,3	0,72
1467,06	V	Fe XI	$3s^2 3p^4 (3P_1 - 1S_0)$	4,3	2,2
1611,70	V	—	—	6,4	0,26
1631,66	IV-VI	O VII	$1s2s^3 S_1 - 1s2p^3 P_{0,2}$	1,4	0,93
1663,49	I	O III	$2s2p^2 3P_{1,2} - 2s2p^2 3S_2$	20	—
1892,03	I-	Si III	$3s^2 1S_0 - 3s3p^3 P_1$	440	2,1
2042,35	IV	Fe IX	$3p^5 3d (3P_2 - 3D_2)$	12	—
2149,26	IV+	Si IX	$2s^2 2p^2 (3P_2 - 1D_2)$	11	—
2405,68	VI	Fe XII	$3s^2 3p^3 (4S_{3/2} - 2D_{5/2})$	150	—
2578,77	VI	Fe XIII	$3s^2 3p^2 (3P_1 - 1D_2)$	160	—
2648,71	V	Fe XI	$3s^2 3p^4 (3P_2 - 1D_2)$	97	—

($2s^2 2p^2 P_J - 2s2p^2 4P_J$), $N IV \lambda 1486,52$ ($2s^2 1S_0 - 2sp^3 P_1$) и т. д. В соответствии с величиной T_e весь спектр разбит на шесть ионизационных классов (I — $T_e \sim 10^5$, ..., VI — $T_e \sim 1,2 \cdot 10^6$ K). Интенсивности линий различных классов меняются при переходе из одной области короны в другую (спектр наблюдался при 55 положениях Солнца). Шкала интенсивностей — относительная [$I(\lambda 1243 \text{ Fe XII}) = 10$]. Знаки плюс или минус указывают на приближенность идентификации и класса возбуждения. В области $\lambda 1980-1950$ и 1100 Å спектр не был записан из-за слабой чувствительности прибора.

При сравнении таблиц 27 и 28 достаточно уверенно прослеживается взаимосвязь между корональным спектром видимой и УФ области. Достаточно уверенно отождествляются линии возбужденных конфигураций $p^4 d$ и $p^5 d$. Как и в видимой области, большинство УФ линий обусловлено переходами между уровнями конфигураций $2s^2 2p^k$ и $3s^2 3p^k$ с $k = 1-5$.

В спектре короны наблюдались также линии далекой УФ области и мягкого рентгена. Большинство этих линий возникает в активных областях короны (конденсации, вспышки и т. д.). Ха-

рактарно, что в некоторых ее областях (корональные дыры) рентгеновский спектр не наблюдается.

Рентгеновский спектр весьма нестационарен, корональные структуры, с которыми он связан, меняются за часы и сутки и тесно связаны с активными областями лежащих ниже слоев.

Таблица 29. Мягкий рентгеновский спектр солнечной короны

Ион	$\lambda, \text{Å}$	Переход	Ион	$\lambda, \text{Å}$	Переход
O VI	116,4	$2p^2P-5d^2D$	C VI	33,8	$1s^2S-2p^2P$
Mg IX	72,3	$2p^2D_2-2p3d^1D$	N VII	24,8	$1s^2S-2p^2P$
Fe XVI	66,4	$3d^2D_{5/2}-4f^2F_{7/2}$	O VII	20,8	$1s^2S_0-1s2p^1P_1$
Fe XIV	59,3	$3p^2D_{3/2}-4d^2D_{5/2}$	O VIII	18,8	$1s^2S-2p^2P$
Si X	56,8	$2s2p^2P_{3/2}-2s2p3d^2D_{5/2}$	Fe XVII	15,3	$2p^6S_0-2p^53d^1P_1$
Si XI	43,8	$D_{3/2}2s^2S_0-2s3p^1P_1$	Fe XVII	13,7	$2s^22p^6S_0-2s2p^63p^1P_1$

Некоторые данные по этому спектру приведены в таблице 29 в соответствии с [160].

Всего в области λ 100—14 Å наблюдаются примерно около 80 линий, из них 22 принадлежат ионам железа — от Fe X до Fe XVII, 31 связана с ионами кремния — от Si VII до Si XII,

Таблица 30. Некоторые линии дальнего УФ спектра короны

Ион	$\lambda, \text{Å}$	Переход	Ион	$\lambda, \text{Å}$	Переход
O VI	1037,6	$2s^2S-2p^2P$	Ni X	158,4	$3p^63d^2D-3p^53d^2F$
Ne VII	770,4	$2s^2S_{1/2}-2p^2P_{1/2}$	Ni XIII ₁	157,7	$3p^33P-3p^3(2P)3d^2D$
Mg VIII	436,7	$2s^22p^2P-2s2p^2D$	O VI	116,4	$2p^2P-5d^2D$
Si IX	349,9	$2s^22p^23P-2s2p^3D$	Ca X	111,0	$3s^2S-4p^2P$
S X	264,3	$2s^22p^34S-2s2p^44P$	Fe IX	103,7	$3p^6S-3p^54s^1P$
Fe XIV	211,7	$3p^2P-3d^2D$	Ne VIII	98,1	$2p^2P-3d^2D$

15 принадлежат магнию — от Mg VIII до Mg X, остальные линии связаны с ионами C, N, O, Ne.

Далекый УФ спектр короны лежит примерно в диапазоне $100 \leq \lambda \leq 1000 \text{ Å}$. В этой части спектра зарегистрировано около 100 линий, из них 28 линий принадлежат ионам железа — от Fe VIII до Fe XIV, 28 линий ионов кремния — от Si VI до Si XII, 10 линий ионов никеля — от Ni X до Ni XIV, 9 линий магния — от Mg VII до Mg X, остальные линии принадлежат ионам Ne, S, Al, C, O. В таблице 30 приведены некоторые линии из этой области спектра.

Таблицы 28 и 30 показывают следующие структурные особенности УФ спектра короны:

а) основная часть спектра принадлежит головным сериям;

б) некоторые линии наиболее обильных элементов принадлежат к субординатным сериям, связанным с переходами между возбужденными конфигурациями. К ним относятся линии $2p^2P - 3sd^2SD$ O VI, $2s2p^1P - 2s3s^1S$ Mg IX, $2s2p^2P - 2s2p3d^2D$ Si X, $2p^2D - 2p3d^1DF$ Mg IX и т. д. Последние переходы характерны для спектров со столкновительным механизмом возбуждения;

в) для высоко ионизованных атомов (для больших Z) одноконфигурационное приближение (ОКП) может быть применено в первичном анализе спектров с достаточной степенью надежности. Однако LS -связь в ряде случаев не выполняется даже приближенно. Например, для Ti XIII $2p^33s$ с $J = 1$ и $E_{\text{набл}} = 3\,709\,200 \text{ см}^{-1}$ волновая функция $\tilde{\psi}(J=1) = 0,74\psi(^3P_1) + 0,67\psi(^1P_1)$, что дает $E_{\text{теор}} = 3\,703\,400 \text{ см}^{-1}$ в приближении ХФП [191]. Надежность применения ОКП, например, для случая Fe XX иллюстрируется следующим выражением, взятым из той же работы, для весовых множителей конфигураций, поправочных к основной конфигурации:

$$1s^22s^22p^3L_1S_1J = 3/2; - 0,035(1s^22p^5L_2S_2)^2P_{3/2}; \\ [- 0,058(^3P)^4S_{3/2} + 0,046(^3P)^2P_{3/2} + 0,041(^2D)^2P_{3/2}] \times \\ \times (1s^22s^22p^3p); + \dots$$

Само состояние $1s^22s^22p^3 J = 3/2$ в ОКП описывается многотермной функцией $0,939\psi(^4S) + 0,313\psi(^2P) - 0,445\psi(^2D)$. Как видно из приведенных оценок, вклад поправочных конфигураций не особенно велик и им в первом приближении можно пренебречь;

г) некоторые линии далекого УФ спектра короны связаны с запрещенными переходами: $2p^2^3P_1 - 2p^2^1S_0$ Al VIII; $1s^2^1S_0 - 1s2p^3P_1$ O VII; $2p^6^1S_0 - 2p^53s^3P_1$ или $(2p^5(^2P_{3/2})3s - (^3/2 \ 1/2)2)$ в схеме jK у Fe XVII. Часть этих запрещенных линий связана с $M1$ -переходами, часть линий запрещена только в LS -связи.

Из сравнения данных табл. 28 и 29 есть основания считать, что часть запрещенных линий, а также и некоторые разрешенные линии связаны с переходной зоной.

В частотах жесткого рентгена $\lambda \approx 10-1 \text{ \AA}$ линейчатое излучение короны связано с активными областями — корональными конденсациями и солнечными вспышками. Некоторые наблюдательные данные по этим областям спектра на основе работ [192, 193] приведены в таблице 31.

Кроме перечисленных линий наблюдаются несколько полос с $\lambda \approx 10,63-15,09 \text{ \AA}$, принадлежащих ионам Fe IX... (до Fe XXIV) и Ne IX, ... Некоторые линии рентгеновского и УФ спектра имеют сателлитную структуру, обусловленную переходами внутренних электронов в конфигурациях с двумя возбужденными электронами типа $2s2l' - 1s2l''$ или $2l3l' - 1sl''$ и т. д. (подробнее см. § 24). Например, в УФ спектре C III довольно многочислен-

ны линии переходов $2pnl - 2snl$, примыкающие к головной линии C IV $2p - 2s$ $\lambda = 1548$. В работах [194] и [195] подробно рассмотрена сателлитная структура линий L α Mg XII λ 8,4192 и 8,4246 Å. Линии жесткого рентгена чаще всего наблюдаются в спектрах

Т а б л и ц а 31. Жесткий рентгеновский спектр солнечной короны

Ион	Переход	$\lambda_{\text{набл.}}$, Å	$\lambda_{\text{теор.}}$, Å	gf_{ik}
Fe XXIV	$1s^2 2s^2 S_{1/2} - 1s^2 4p^2 P_{3/2}$	—	7,979	0,131
Fe XXIV	$2S_{1/2} - 2P_{1/2}$	7,990	7,989	0,065
Fe XXIV	$1s^2 2p^2 P_{1/2} - 1s^2 4d^2 D_{3/2}$	8,233	8,225	0,247
Fe XXIV	$2P_{3/2} - 2D_{5/2}$	8,317	8,311	0,440
Fe XXIV	$2P_{3/2} - 2D_{3/2}$	—	8,314	0,0489
Fe XXIV	$1s^2 2p^2 P_{1/2} - 1s^2 4s^2 S_{1/2}$	8,290	8,279	0,0073
Fe XXIV	$2P_{3/2} - 2S_{1/2}$	8,378	8,368	0,0145
Fe XXIII	$1s^2 2s^2 1S_0 - 1s^2 2s 4p^1 P_1$	8,307	8,306	0,159

Т а б л и ц а 32. Идентификация линий в спектрах солнечных вспышек в области 1,85—1,87 Å

Обозначения	$\lambda_{\text{набл.}}$, Å	$\lambda_{\text{теор.}}$, Å	Ион	Отождествление
w	1,8506	1,8508	Fe XXV	$1s^2 1S_0 - 1s 2p^1 P_1$
—	1,8531	1,8534	Fe XXIV	$1s^2 3p^2 P_{3/2}, 1/2 - 1s 2p 3p^2 P_{3/2}^2 D_{5/2}, 3/2$
x	1,8556	1,8556	Fe XXV	$1s^2 1S_0 - 1s 2p^3 P_2$
t	1,8576	1,8573	Fe XXIV	$1s^2 2s^2 S_{1/2} - 1s 2s 2p^2 P_{1/2}$
y	1,8601	1,8596	Fe XXV	$1s^2 S_0 - 1s 2p^3 P_1$
k	1,8634	1,8631	Fe XXIV	$1s^2 2p^2 P_{1/2} - 1s 2p^2 2D_{3/2}$
r	1,8641	1,8638	Fe XXIV	$1s^2 2s^2 S_{1/2} - 1s 2s 2p^1 2P_{1/2}$
z	1,8685	1,8684	Fe XXV	$1s^2 S_0 - 1s 2s^3 S_1$

солнечных вспышек. В таблице 32 приведены некоторые результаты наблюдений из данных [196] и теоретических расчетов по теории возмущений.

Обращает на себя внимание очень хорошее совпадение наблюдательных и теоретических значений длин волн, рассчитанных с учетом релятивистских эффектов.

Заканчивая рассмотрение наблюдательных данных по спектру короны, отметим, что такие линии, как λ 5303, 6374 Å наблюдались также в спектрах ряда нестационарных звезд.

Теоретический анализ спектра короны состоит в построении той или иной динамической модели короны или ее отдельных образований (конденсаций, корональных дыр, переходной зоны и т. д.). В процессе расчета подбираются такие параметры модели T_e , n_e , величины магнитного поля H и т. д., которые позволяют рассчитать радиационное поле модели и сравнить его с наблю-

даемым. Основным механизмом возбуждения наблюдаемого спектра во всех принятых моделях является электронный удар. Сочетание столкновительного и рекомбинационного механизмов позволяет в ряде случаев объяснить многие наблюдаемые закономерности коропаальных спектров.

Результаты такого анализа изложены в ряде работ [24, 46, 58, 59, 179, 197—201] и других.

При теоретическом исследовании спектров солнечной короны во всем диапазоне длин волн в первую очередь необходимо учесть релятивистские эффекты: они уже начинают преобладать над корреляционными. Наиболее целесообразно использование приближения Хартри—Фока—Паули (для высоко ионизованных атомов — Дирака — Хартри — Фока) в сочетании с методом наложения конфигураций или многоконфигурационным приближением. Для ионов с малым числом электронов возможно применение первых двух порядков теории возмущений (см. § 24). Во многих случаях уже чисто теоретические расчеты позволяют получить весьма точные значения уровней энергии, длин волн и характеристик электронных переходов. Следует также подчеркнуть наличие больших отклонений или даже полную непригодность LS -связи и появление интенсивных линий $M1$ - и $E2$ -переходов.

§ 27. Спектры поглощения стационарных звезд

Некоторые интегральные характеристики звездных радиационных потоков. В наблюдательной астрофизике измеряется в какой-либо шкале поток радиации от той или иной звезды с помощью различных приемников излучения. Исторически первой задачей в этом плане явилась задача о количественной визуальной оценке относительных яркостей звезд. Видимые звездные величины m_1 и m_2 двух звезд определяются, как известно, соотношением

$$m_1 - m_2 = -2,50 \lg \frac{F_1}{F_2},$$

где F_1 и F_2 — потоки энергии, измеряемые в каком-то конечном интервале длин волн. Визуальная оценка относится к диапазону волн около λ 5550 Å. Из наблюдений определяется также нуль-пункт шкалы визуальных звездных величин. Результаты определений визуальных звездных величин собраны в звездных каталогах, — таких, например, как «Боннское обозрение неба» (BD), «Гарвардская фотометрия» (RHP). Последняя содержит 9410 звезд южного и северного полушарий ярче, чем $6^m,50$. В Потсдамском каталоге (PD) содержится около 14 200 звезд северного полушария.

Фотографические звездные величины m_{pg} находятся при измерении потоков радиации около λ 4300 Å. Такие каталоги как Геттингенская и Йеркская актинометрии (GA) и (YA), каталог Северного Полярного Ряда (NPS) содержат m_{pg} . В NPS приведены m_{pg} для 96 звезд около северного полюса от $2^m,55$ до $20^m,10$. На базе этого каталога путем сравнения построены вторичные стандарты, среди них сводный каталог Сирса, Росса и др., содержащий m_{pg} для 2271 звезды до $11^m,5$; Гарвардский каталог, включающий 250 000 звезд из 206 избранных участков неба («площадки Каптейна»). Нуль-пункт обеих звездных величин (визуальной и фотографической) выбран так, что в пределах от $5^m,5$ до $6^m,5$ m_{pg} звезд типа A0 равна их Гарвардской визуальной величине. Возможны и другие шкалы. Измерение потоков излучения в различных частотных интервалах позволило построить многоцветную фотометрию, в которой определяется несколько звездных величин. В системе UBV звездные величины определяются по измерению потоков в полосах с центрами $B - \lambda$ 4350 (m_B), $V - \lambda$ 5550 (m_V) и $U - \lambda$ 3500 Å (m_U). Кроме этой системы существуют и другие, как, например, девятицветная широкополосная система Джонсона, охватывающая диапазон λ 3600—22 000 Å с полосами пропускания порядка сотен ангстрем; Вильнюсская среднеполосная многоцветная система Страйжиса [202] для λ 3450—6550 Å. Такие многополосные системы достаточно полно характеризуют структуру непрерывного (отчасти и линейчатого) спектра звезды в какой-то относительной шкале. Для абсолютной калибровки обычно используется одна или две стандартные звезды (Вега и 58 Орла, для которых принимается $m_V = 0$ и поток излучения около λ 5438 Å равен примерно $(3,4 - 3,9) \cdot 10^{-9}$ эрг/см²·с). Для использования системы UBV определены звездные величины в случае нескольких стандартных звезд HD 12929, 18331 и др.

В последние годы стала производиться фотометрия УФ спектра. Второй атлас УФ спектра Минд и Коуд 1980 г. содержит результаты средней и узкополосной фотометрии в абсолютной шкале. Потоки от 132 звезд измерялись в полосах шириной около 12 Å в диапазоне λ 1200—1800 Å, 34 звезды измерялись в полосах шириной 22 Å для λ 1800—3600 Å. Более подробное изложение рассматриваемых проблем можно найти в работах [47, 203, 204].

Общие принципы полуэмпирической спектральной классификации. Многоцветная фотометрия позволяет исследовать распределение энергии в непрерывном спектре звезды в зависимости от частоты. Этой цели служит показатель цвета C , равный разностям $m_V - m_B$ или $m_B - m_U$; для самых ярких звезд эти вели-

чины порядка $-0,35$ и $-1,15$, для звезд типа Солнца соответственно $0,6$ и $0,10$ и т. д. Анализируя ход изменения C , можно сделать определенные заключения о величине температурного параметра, характерного для радиационного поля фотосферы той или иной звезды. На этой базе может быть построена первичная спектральная классификация, охватывающая одновременно много звезд. Детальная и более широкая полуэмпирическая спектральная классификация базируется на сравнительной оценке интенсивностей линий или групп линий и на форме их профилей. Впервые такая классификация, называемая Гарвардской, дана в 9 томах каталога Дрепера (HD), содержащего 200 000 звезд.

В настоящее время при систематизации звездных спектров используется двумерная классификация Моргана, Кипана, Келмана [52] или ее разновидность Моргана — Кипана [205]. Личнейчатый звездный спектр стационарной звезды можно отнести к одному из следующих основных спектральных классов — O, B, A, F, G, K, M; имеется сравнительно небольшое число звезд, которые по своим спектрам входят в дополнительные классы — R или C (углеродные звезды), N и S. Для класса O характерны линии поглощения HeII, для класса B — линии HeI и усиление линий H. Класс G, к которому относится Солнце, характеризуется сильными линиями CaII, металлов; линии водорода ослаблены по сравнению с предыдущими классами. Спектры звезд поздних спектральных классов R, N, S характеризуются молекулярными полосами CN, C₂, линиями тяжелых элементов Mo, Zr, редких земель, полосами ZrO и т. д. Каждый спектральный класс делится на подклассы по относительным интенсивностям специально подобранных пар линий. Так, например, критерием подклассов B2 — B8 является пара $\lambda 4552$ SiIII и $\lambda 4121$ HeI для F2 — K — пара $\lambda 4300$ (G-полоса) и $\lambda 4340$ H_γ и т. д. Звезды одного и того же спектрального класса могут обладать различной светимостью. В связи с этим общая спектральная классификация дополняется классами светимости: I — звезды сверхгиганты, III — гиганты, . . . , V — звезды главной последовательности, VII — белые карлики. Критериями по светимости являются профили линий, особенно чувствительных к эффектам давления, их размытость или, наоборот, узость и т. д. Например, хорошими индикаторами являются линии SrII $\lambda 4077$, Fe $\lambda 4250$, 4062 \AA , линии серии Бальмера с большими основными квантовыми числами n и др. Иногда некоторые особенности спектра обозначают дополнительными символами, например, Of — в спектре наблюдаются линии эмиссии, Am — усилены линии металлов и т. д. В связи с наблюдениями УФ спектров звезд спектральная классификация перенесена и на эти участки. Так, согласно [206] два параметра r_1 и r_3 характеризуют классы AmIV — V: $r_1 = F(\lambda 1850, \text{ FeII}, \text{ AlII}, \text{ CrII})/F(2400, \text{ FeII} + \text{ CrII})$; $r_3 = F(2400, \dots)/F_{\text{конт.}}$

В процессе построения схемы классификации было обнаружено, что для большинства звезд (см. класс светимости V) их абсолютная звездная величина M уменьшается примерно линейно вдоль последовательности спектральных классов. Эта зависимость носит название диаграммы Рессела — Герцшпрунга. Эта диаграмма (спектральный класс — абсолютная звездная величина) имеет большое значение при рассмотрении вопросов эволюции и образования звезд. Проблемы классификации звездных спектров рассмотрены в работах [52, 202, 205, 207] и других.

Главной особенностью полуэмпирической схемы классификации является ослабление интенсивностей линий ионов с большими потенциалами ионизации и усиление яркости линий нейтральных атомов при переходе от классов O к A, G и т. д. Введение одного параметра, ионизационной температуры, позволяет с помощью формул Саха и Больцмана истолковать главные особенности указанной схемы (см. [49]). Другие, более тонкие критерии по светимости и подклассам количественно объяснимы только в рамках построения модели атмосферы той или иной звезды (некоторые примеры будут приведены в дальнейшем).

Звездные линейчатые спектры поглощения. В настоящее время спектры звезд изучаются от рентгеновской и УФ областей до радиочастот. Из наблюдений находятся длины волн, определяются интенсивности или эквивалентные ширины линий, для наиболее ярких линий строятся профили. Некоторые примеры наблюдаемых звездных спектров приведены ниже (табл. 33—36).

Звезда R And — долгопериодическая переменная, красный гигант типа M, период изменения блеска примерно 407 дней, яркость меняется от $11^m,7$ до $5^m,6$. Масса звезды $M_* \approx M_\odot$, $R_* = 400 R_\odot$. Эффективная температура около 2600 K. Уникальной

Таблица 33. Спектр R Andromedae в видимой и ИК областях [208]

Атом	Число линий	Наиболее слабые линии		Атом	Число линий	Наиболее сильные линии	
		$\lambda_{\text{лаб}}, \text{Å}$	$W, m\text{Å}$			$\lambda_{\text{лаб}}, \text{Å}$	$W, m\text{Å}$
Mg I	3	3838,26	220	Li I	1	6707,82	130
Al I	2	3961,52	5300	Na I	2	8194,84	460
K I	1	4044,14	200	K I	1	7698,94	340
Ti I	36	3642,68	800	Ti I	21	8426,50	570
Fe I	55	3859,91	2400	Fe I	17	8688,63	380
Y II	3	3600,73	310	Rb I	2	7800,29	120
Zr I	21	4633,98	590	Y I	2	6793,71	480
Nb I	6	4163,66	260	Zr I	15	6832,93	390
Tc I	9	4297,06	590	V I	7	8144,52	310
Ru I	5	3728,03	310				

особенностью этого звездного спектра является присутствие в нем линий технеция — нестабильного элемента с периодом полураспада порядка $2 \cdot 10^0$ лет; характерно также наличие линий ряда элементов группы палладия.

Спектр Р Суг в видимой области по данным [209] содержит 10 линий Н и 18 — He I с эквивалентными ширинами для Н от

Т а б л и ц а 34. Линии многоэлектронных атомов в спектре Р Суг

АТОМ	$\lambda, \text{Å}$	W_{Π}	$W_{\text{ЭМ}}$	АТОМ	$\lambda, \text{Å}$	W_{Π}	$W_{\text{ЭМ}}$
N II (8)*	3955	119	35	Mg II	4481	125	17
	4607	226	71	Si III (3)	4552	446	39
	4630	462	275	Si IV (2)	4088	280	0
O II (5)	3973	87	0	Fe III (3)	4419	495	457
	4345	95	0				
	4661	209	24				

*) Цифра в скобках — число наблюдаемых линий.

Т а б л и ц а 35. УФ спектр Р Суг в интервале $1230 \leq \lambda \leq 3096 \text{ Å}$ по данным [210]

$\lambda, \text{Å}$	АТОМ	$\lambda, \text{Å}$	АТОМ	$\lambda, \text{Å}$	АТОМ	$\lambda, \text{Å}$	АТОМ
1230,3	Cr III	1547,0	C IV	1759,4	C II	2801,1	Mg II
1260,25	Si II	1600,7	Fe III	1818,7	Fe II	2943,8	He I
1258,75	S II	1620,2	Mn III	1853,5	Al III	2662,25	S III
1304,2	P II	1746,3	Ni III	2024,5	Mg I	2698,0	Sc III
1344,0	P III						

236 мÅ (H₁₅) до 1790 (H₉) в поглощении, и в эмиссии от 134 (H₁₅) до 5552 (H₇); для линий He I примерно тот же порядок интенсивностей — для λ 4471—1016 мÅ и 1934 и т. д. Спектр многоэлектронных атомов в Р Суг иллюстрирует таблица 34, а УФ спектр — таблица 35. Р Суг сверхгигант спектрального класса В1f. Теоретический анализ спектра дан в [209].

В таблице 36 приведена часть УФ спектра звезд-гигантов классов В0 — В2 на основе работы [211].

Теория дает для $\lg g = 3,8$ и $T_{\text{эфф}} = 2,4 \cdot 10^4$ К соответственно для этих трех линий 0,26; 0,34; 0,61 [211]. До настоящего времени исследовалось около 15 спектров звезд типа β СМа в полосах шириной порядка 100 Å в областях около λ 2600, 2500, 2800 Å. Линейчатые спектры звезд видимой части подробно рассматривались в [47, 212].

Т а б л и ц а 36. УФ спектр ВО—В2

Звезда	Эквивалентная ширина			γ Орh — звезда сравнения		
	He I λ 2829 Å	C II 2837	Mg II 2800	He I λ 2829 Å	C II 2837	Mg II .2800
β Cyg	0,36	0,23	0,64	0,35	0,33	—
β CMa	0,30	0,31	0,63	Среднее для четырех звезд		
θ Орh	0,31	0,37	0,63	0,33	0,31	0,61
β Cep	0,31	0,34	0,56			

Некоторые проблемы теоретического анализа звездных спектров поглощения. При анализе спектров звезд главная задача — идентификация. Большинство линий многоэлектронных атомов слабые, часто они близки или налагаются друг на друга, образуют бленды, с трудно выделяемой главной компонентой. Отождествление обычно начинается с нахождения реперных линий, с помощью которых можно определить спектральный класс (или подкласс), к которому принадлежит изучаемая звезда. Число таких линий сравнительно невелико. Так, в промежутке от подкласса G5IV до B1I, охватывающем около 13 подклассов, имеется чуть больше 30 линий в области 4300 Å, принадлежащих Fe I, Ti II, H_γ, Mg II, O II, C II, Fe III и др., по которым можно проводить классификацию и первичное отождествление. Необходимо заметить, что для звезд главной последовательности и прилегающих к ней подклассов ионизационная температура, характеризующая общую структуру спектра, находится в интервале примерно от 3,5 · 10⁴ К для звезд класса O и 3 · 10³ К для звезд M0. В соответствии с этим в спектрах горячих нормальных звезд следует ожидать появления в основном линий понов с потенциалами ионизации около 50 эВ (типа He II, O III, C III, N III, Si IV, Fe III и др.); с уменьшением температуры соответственно возрастает доля линий однократно понижованных и нейтральных атомов. Определение спектрального класса значительно сужает возможный диапазон отождествления как по элементам, так и по их спектрам.

Более детальное отождествление может проводиться в двух направлениях. Исследуемый спектр сравнивается с каким-либо другим хорошо изученным звездным спектром. Нередко за такой эталонный спектр берется спектр Солнца, особенно когда речь идет о линиях элементов группы железа, щелочно-земельных элементов и т. д. Основным материалом для отождествления являются лабораторные данные, собранные в общих и специализированных каталогах и таблицах. Классическим каталогом такого рода является каталог Мур [54], содержащий список линий

астрофизически интересных элементов с длинами волн, интенсивностями и указанием спектральной схемы описания для отдельных элементов и в общем списке. Весьма полезен для анализа спектров каталог Меггера и др. [33], в котором за tabулировано 39 000 линий 70 элементов (нейтральных и однократно ионизованных) со значениями λ от 2000 до 9000 Å и интенсивностями как по отдельным элементам, так и в общем списке. На базе этого каталога создавался известный каталог Корлисса и Бозмана [243], в котором даны экспериментальные силы осцилляторов и вероятностей переходов примерно для 25 000 линий 112 спектров 70 элементов (каталог, к сожалению, в некоторых частях содержит систематические ошибки). Для $\lambda \leq 2000$ Å имеется большой каталог Келли [57], состоящий из каталога по элементам и общего списка с редуцированными оценками интенсивностей. Анализу спектров отдельных элементов посвящены многие работы: [214] по Mg I для диапазона $2065 \leq \lambda \leq 26\,393$ Å, [215] по Si I для 2000—30 000 Å, [216] по O IV для 500—8000 Å и др.

Теоретический анализ звездных спектров состоит в построении моделей звездных атмосфер, радиационное поле которых обычно описывается зацепляющимися интегро-дифференциальными уравнениями переноса и стационарности для атома и всех его наблюдаемых ионов (см. [54, 166]). Для составления и решения системы нужно иметь силы осцилляторов, длины волн (наблюдаемые или теоретические), описание общей структуры анализируемых спектров.

Для линий видимой части из наблюдений определено большое число сил осцилляторов, в основном для нейтральных и однократно ионизованных атомов. В работах [217, 218] и др. содержатся как общий обзор экспериментальных результатов, так и конкретные данные, особенно по редким землям и их первым ионам. В [219] приведены результаты определения радиационных параметров для 3288 линий Fe. Помимо теоретических расчетов, о которых говорилось в предыдущих параграфах, следует упомянуть работы [220—222], где проводится полуэмпирическое вычисление величин gf для Fe I и Fe II с использованием волновых функций в модели Томаса — Фока — Дирака с масштабным множителем (см. §§ 8, 9). В исследовании [221] с помощью тех же функций рассчитываются силы осцилляторов для более чем полутора миллионов линий большинства элементов в диапазоне 30—90 000 Å. Данные [221] могут быть полезны при анализе спектров в очень широком диапазоне длин волн с большим числом линий. Например, эти расчеты были использованы при построении моделей оболочек очень горячих звезд; было показано, что иногда структура непрерывного спектра в некоторых

частотах обусловлена наложением большого числа линий поглощения. В настоящее время рассчитаны звездные спектры $Mg\ I \dots$, $Si \dots$, $Ca\ II \dots$ (см. [51]) и УФ спектры — в [223]. В некоторых случаях при построении кривых роста и при первичном анализе сложного звездного спектра используются так называемые «звездные силы осцилляторов», введенные в [224] и получаемые из полужэмпирических кривых роста для звезд с хорошо изученными теоретическими спектрами.

Подводя итог, можно сказать, что в интерпретации звездных спектров сложных атомов достигнут заметный успех.

§ 28. Спектры планетарных туманностей

Общая характеристика планетарных туманностей. Изучение спектров планетарных туманностей (ПТ) позволило поставить и решить многие задачи спектроскопии и астрофизики. Это обусловлено, с одной стороны, очень развитым эмиссионным спектром ПТ, содержащим разрешенные и запрещенные линии многих атомов и ионов, таких, как $H\ I$, $He\ I$, II , $Si\ IV$, $[O\ III]$, $[Fe\ III]$, $[Ne\ V]$ и др., а с другой стороны, — относительной простотой теоретического анализа процессов, ответственных за появление указанных выше спектров. Достаточно в этой связи вспомнить такие классические проблемы, как отождествление небулярных линий, анализ бальмерова декремента, определение температур звезд, исследование радиационного поля туманности в частотах L_c и L_α и др. Подробное изложение всего комплекса проблем дано в работах [48, 49, 61, 225—228]. Методы решения астрофизических задач, развитые применительно к случаю ПТ, широко используются для анализа эмиссионных спектров нестационарных звезд (новые, новоподобные, сверхновые звезды, звезды WR , O_f , хромосфера Солнца и т. д.). В определенном смысле наблюдение и анализ спектров ПТ, построение моделей туманностей являются отработкой простейших механизмов ионизации и возбуждения, применяемых потом к анализу более сложных газовых оболочек.

При наблюдении в телескоп визуально большие ПТ выглядят как диски или овалы зеленоватого цвета, а на фотографии — как яркое кольцо, в центре которого находится звезда.

Видимые формы ПТ весьма разнообразны, но в значительной части случаев они обусловлены тем, что ПТ представляют собой оболочки конечного размера. Внутри ПТ находится горячая звезда, от излучения которой зависит свечение туманности.

Основные данные о светимостях ПТ, их ядер, размерах, пространственном расположении и т. д. приведены во многих каталогах и обзорах (каталоги Райта [229], Воронцова-Вельяминова [226] Перека и Когоутека [230], труды симпозиумов IAU № 76 и № 34 и др.). В настоящее время в каталоги внесено около

тысячи ПТ, из них 30—40% звездообразных с ненаблюдаемым диком. Критерием принадлежности к ПТ в последнем случае является наличие в их спектре линий [O III] с λ 5007 и 4959 Å. Планетарные туманности — галактические объекты, имеющие довольно заметную концентрацию к галактическому центру. Некоторые из них расположены в направлениях, где находятся газово-пылевые туманности, обуславливающие межзвездное поглощение (покраснение спектра). Этот эффект должен быть учтен при обработке наблюдаемых спектров ПТ. За последние годы обнаружены ПТ и в других галактиках, в частности, в Магеллановых Облаках.

Спектры планетарных туманностей видимой области. Планетарные туманности по своим спектрам делятся приблизительно на два класса — ПТ низкого и высокого возбуждения. Такое деление определяется температурой центральной звезды (T_*) и, в соответствии с ней, величиной потока излучения в УФ части спектра.

Для ПТ NGC 7027 (высокого возбуждения) видимый спектр изучался в диапазоне λ 3067—10 120 Å, для NGC 6572 (низкого возбуждения) — соответственно в λ 3107—10 938 Å. Сравнительно недавно был создан сводный каталог Калера [56] по спектрам ПТ, в котором собраны, систематизированы и исправлены на межзвездное поглощение все наблюдения спектров ПТ до 1976 г. Основные данные по спектрам NGC 6572 и NGC 7027, рассмотренные далее, заимствованы как из [56], так и из самих оригинальных работ и приведены в таблицах 37—39. Качественный анализ наблюдаемых спектров дает следующие результаты.

Т а б л и ц а 37. Некоторые общие характеристики видимых спектров ПТ NGC 6572 и NGC 7027 (n — число линий)

NGC 6572	Атом	H I	He I	C II—IV	N II—III	
	n	48	56	26	21	
NGC 6572	Атом	Ne II—III	Ar II—IV	O I—III	Fe III, VI, VIII	
	n	25	10	94	10	
NGC 7027	Атом	H I	He I	He II	C I—IV	N I—IV
	n	55	36	62	34	24
NGC 7027	Атом	O I—IV	Ne II—V	Fe III—VII	Cl II—IV	
	n	65	23	45	9	

В спектре NGC 6572 зарегистрировано около 330 линий, из них блендировано примерно 109, неотожествлены 34 линии с относительными интенсивностями от 0,2 до 0,05 (интенсивность линии H_{β} водорода 4861 Å принята за 100). Соответственно в спектре NGC 7027 линий — 410, бленд 22 и неотожествлены 27 линий с относительными интенсивностями от 0,40 до 0,04.

Т а б л и ц а 38. Наиболее характерные разрешенные и запрещенные линии в спектре NGC 6572

АТОМ	λ , Å	I_k *)	АТОМ	λ , Å	I_k
H I	3770,6	5,07	He II	5411,0	0,67
He I	4026,2	3,1	C IV	5800,0	5,8
He I	4471,4	6,3	H I	6563,0	272,1
C III	4650,0	1,7	He I	6678,0	19,4
H I	4861,0	100	H I	8446,0	6,3
C IV	4658,0	1,7	He I	10830,0	119,9
[O II]	3727,0	63,6	[O III]	4959,9	359
[Ne III]	3868,7	99,9	[O III]	5007,1	1076
[O III]	4363,1	9,2	[Fe III]	5270,0	1,9
[Fe VII]	5277,0	0,82	[Ar IV]	7130,0	17,4
[N II]	6563,0	168	[S IV]	10948	13,8

*) Интенсивности исправлены на покраснение, H_{β} принято за 100.

Т а б л и ц а 39. Наиболее характерные разрешенные и запрещенные линии в спектре NGC 7027

АТОМ	λ , Å	I_k	АТОМ	λ , Å	I_k
C III	3127,8	3,98	He II	4686,0	47,59
O III	3340,8	13,01	H I	4861,3	100,00
N IV	3478,9	0,85	O VI	5112,0	0,03
He II	3677,0	0,80	He I	5876,6	11,83
N III	4097,3	1,98	H I	6563,0	275,9
N V	4603,8	0,03	He II	10 120	5,35
[Na IV]	3241,7	1,90	[Ca VII]	5614,7	0,04
[F IV]	3961,0	0,07	[Mn V]	6166,2	0,15
[Ar IV]	4711,4	1,99	[Ar V]	7005,7	3,52
[O III]	5006,9	1,317	[O II]	7325,0	25,63
[Cl IV]	5323,3	0,34	[Fe VI]	5145,8	0,19
[K VI]	6504,0	0,12	[C I]	9849,0	0,74

Характерной особенностью наблюдаемых спектров является разбитый спектр H I, He I и для NGC 7027 — He II. В обоих спектрах наблюдаются довольно слабые разрешенные линии C III, N III, O III и др. Широко представлены в спектрах ПТ также линии запрещенных переходов [O II], [O II, III], [N III], [S III], [Ne VI], [Fe IV—VII]. Все эти линии связаны с M1- или E2-пере-

ходами между уровнями основных конфигураций $p^n, d^{n'}$ ($n = 2, 3, \dots; n' = 6, 5, \dots$ — см. §§ 18, 20). Спектр запрещенных переходов у NGC 7027 более богат линиями, чем у NGC 6572; зарегистрированы линии [K VI], [Ca VI], [Cl IV] и т. д. Диапазон ионизации у NGC 6572 от 13,6 эВ (H I) до 128,3 (у Fe VII), соответственно у NGC 7027 — от 7,8 эВ (Mg I) до 138,1 (O VI). Неотожествленные линии весьма слабы, часть из них, возможно, фиктивна или не связана с туманностями.

УФ спектры планетарных туманностей. За последние годы были сделаны заметные успехи в изучении и анализе УФ спектров. Сейчас более чем у 54 ПТ наблюдались их УФ спектры (NGC 6543, 7027, 7662 и др.). Спектр наблюдался в диапазоне λ 1200—3000 Å и проводилась широкополосная спектрофотометрия. В программу наблюдений входило также изучение меж-

Т а б л и ц а 40. УФ спектр IC 2149 [236]

$\lambda_{\text{набл.}} \text{ \AA}$	Отн. интенсив.	$\lambda_{\text{теор}}$	Атом	$\lambda_{\text{набл.}} \text{ \AA}$	Отн. интенсив.	Атом
2440	20	2439—41	[Ne IV]	2945	15	He I
2670	20	2669	Ar II	3080	13	Ti II
2800	10	2795—2802	Mg II	3135	10	O II
2850	10	2852	Mg I			

Т а б л и ц а 41. УФ спектр NGC 7027 [236]

$\lambda, \text{ \AA}$	Атом	$F(\lambda) \cdot 10^{11}$	$\frac{F(\lambda)}{F(H_{\beta})}$	Межзв. погл. $A_{\lambda} - A$	$\left[\frac{F(\lambda)}{F(H_{\beta})} \right]_{\text{корр}}$
1549	C IV	1,06	0,17	5,00	17,0
1640	He II	0,28	0,045	4,77	3,6
1793	—	0,23	0,037	4,70	2,8
1909	C III	0,63	0,098	5,29	12,8
1964	—	0,18	0,029	5,60	5,0
2224	—	0,17	0,027	6,31	9,0
2321	—	0,16	0,026	5,36	3,6

Примечание: $F(H_{\beta}) = 6,25 \cdot 10^{-11}$ эрг/см²·с. Имеется 5 неотожествленных линий с $2008 \leq \lambda \leq 2821 \text{ \AA}$.

звездного поглощения в УФ части спектра. Результаты наблюдений и их истолкование даны в ряде работ (см., например, [61, 231—234]). Некоторые данные наблюдений приведены в таблицах 40—42.

Как видно из таблиц, ряд линий отождествлен довольно неуверенно, что указывает на необходимость уточнения расчетов

(§§ 23, 24). Характерно присутствие линий переходов, запрещенных по спину, — типа [O IV] с λ 1404 Å $2s^2 2p^2 P_J - 2s 2p^2 {}^4 P_{J'}$. В работах [233, 235] сделаны попытки в рамках столкновительного механизма отождествить некоторые наблюдаемые линии

Т а б л и ц а 42. УФ спектр NGC 7027 [233]

$\lambda_{\text{набл}}$	$\lambda_{\text{лаб}}$	Атом	Отождествление	$I(\lambda) \cdot 10^{14}$, эрг/см ² ·с
1404	1402(3)	O IV]	$2s^2 2p^2 P_J - 2s 2p^2 {}^4 P_{J'}$	[0,8] 0,56
1483	1486,5(2)	N IV]	$2s^2 1S_0 - 2s 2p^3 P_J$	[0,5] 0,79
1548	1549,5(2)	C IV]	$2s^2 S_{1/2} - 2p^2 P_{3/2, 1/2}$	[20,4] 18,8
1577 *)	1575,2(+)	[Ne V]	$2p^2 {}^3 P_1 - 2p^2 1S_0$	0,23
1587 *)	1592,7(+)	[Ne V]	$2p^2 {}^3 P_2 - 2p^2 1S_0$	0,32
1600	1602(2)	Ne IV]	$2p^3 {}^4 S_{3/2} - 2p^3 {}^2 P_J$	[1,1] 0,30
1640	1440,4(3)	He II]	$2p^2 P - 3d^2 D$	[2,8] 5,2
1666	1662,0(3)	O III]	$2s^2 2p^2 {}^3 P_J - 2s 2p^3 {}^5 S_{J'}$	[0,9] 0,65
1749	1749,1(6)	N III]	$2s^2 2p^2 P_J - 2s 2p^2 {}^4 P_{J'}$	[0,8] 1,04
1909	1908,7]	C III]	$2s^2 1S_0 - 2s 2p^3 P_{1,2}$	[10,8] 11,1
	1906,7]			

Пр и м е ч а н и е: *) — неуверенное отождествление; (3), (2) — число линий в мультиплете; (+) — возможно blendsрование с линиями O III $2p^3 P^3 D_J - 2p^4 s^3 P_J$, $\lambda \approx 1581 \div 1592,7$ Å; [0,8], [0,5] — результаты оценки $I(\lambda)$ другими авторами.

с линиями переходов между возбужденными состояниями таких атомов и ионов, как O I, O III, O V, O VI, Ar V, ... При $T_e \sim 6 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$ К появление таких линий возможно в диапазоне λ 1000—4700 Å.

ИК-спектры планетарных туманностей. Успехи ИК спектроскопии и внеатмосферной астрономии позволили начать наблюдения этой части спектра ПТ. Наблюдаются как линейчатый, так

Т а б л и ц а 43. ИК спектр NGC 7027

λ , мкм	Атом	$F_{\text{набл}}$	$F_{\text{корр}}$	λ , мкм	Атом	$F_{\text{набл}}$	$F_{\text{корр}}$
2,19	He II 7—10	4,82	6,23	1,28	H I 3—5	125,0	245,0
2,17	H I 2—7	30,1	39,1	1,16	He II 5—7	23,4	52,0
2,12	H ₂ (S I) 1—0			1,094	H I 3—6	61,8	151,0
2,06	He I 2 $1S - 2^1 P$	6,48	8,62	1,085	He I 2 $3S - 2^3 P$	753,0	1870,0
1,74	H I 4—10	9,04	13,3	1,0126	He II 4—5	70,1	1953
1,70	He I 3 $3P - 4^3 D$	2,49	3,72	1,0052	H I 3—7	29,4	83,1
1,68	H I 4—11	7,23	10,9	0,9535	[S III]	343,0	1078

и непрерывный спектры [237]. В NGC 7027 ИК спектр исследовался в диапазонах λ 1—30 мкм в континууме и 1—19 мкм в линейчатом спектре [238]. Наиболее интенсивным линиям λ 12,8 мкм [Ne II], 10,5 [S IV], 9,0 [Ar III] и т. д. Наблюдаются также линии HI серий Пашена, Брэгкета, несколько линий

Таблица 44. ИК спектр некоторых планетарных туманностей

λ , мкм	Атом	Переход	λ , мкм	Атом	Переход
4,492	[Mg IV]	1/2—3/2	13,1	[Ar V]	1—0
4,525	[Ar VI]	3/2—1/2	18,68	[S III]	2—1
7,893	[Ar V]	2—1	21,8	[Ar III]	0—1
8,990	[Ar III]	1—2	24,2	[Ne V]	1—0
10,53	[Si IV]	3/2—1/2	25,87	[O IV]	3/2—1/2
12,8	[Ne II]	1/2—3/2			

He I и He II; отмечены следы линий H₂. Сводка некоторых наблюдательных данных приведена в таблице 43. Обращает на себя внимание большой эффект, вносимый в оценку интенсивностей межзвездным поглощением.

Возможное присутствие ИК спектра установлено и для других туманностей — IC 418, NGC 6572, 6543, 7662, 7009, 6826 и 6210 [239]; некоторые данные приведены в таблице 44.

Интерпретация ИК спектра во многом сходна с анализом видимой части; для линий HI, He I, He II использован рекомбинационный механизм, для запрещенных линий — столкновительный. Согласно теории и наблюдений более или менее удовлетворительное.

Некоторые вопросы интерпретации спектров планетарных туманностей. Расчет декремента Бальмера (относительных интенсивностей линий серии Бальмера) является основой для теоретического истолкования всех разрешенных спектров многоэлектронных атомов в ПТ, включая и спектр He I. В рамках различных моделей ПТ при предположении, что структура спектра обусловлена механизмом рекомбинации, составляются и решаются уравнения стационарности по схемам n или nI . Из решения системы, задавая T_e , можно построить теоретические декременты Бальмера, Пашена, Брэгкета, Пиккеринга для He II и т. д. (см. [48, 49, 240, 241]). Согласно теории и наблюдения удовлетворительное для первых членов серий; для высоких состояний расхождение значительно.

По аналогичной схеме в LS -связи рассчитывался и спектр He I (в некоторых случаях с учетом сильной метастабильности состояния 2^3S). Результаты приведены в [242—245]. Сравнительно недавно были проведены расчеты спектра рекомбинации для O III, N III, C III, C IV, N IV, O V (см. [246—254]). В этих спектрах для состояний, участвующих в формировании видп-

мого спектра, справедлива LS -связь, но одноконфигурационное приближение мало пригодно (кроме $O III$). В схеме МКП улучшаются вычисленные энергии и получают объяснение многочисленные, наблюдавшиеся в лаборатории и в спектрах звезд и ПТ, линии двухэлектронных переходов (см. § 23).

Рассмотрим кратко случай $C III$. В его спектре имеет место наложение конфигураций $2snl$ и $2pn'l'$. Так, например, полуэмпирический расчет [251] дает

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(2s4p \ ^1P) = & 0,052\psi(2s2p \ ^1P) + 0,136\psi(2s2p \ ^1P) + \\ & + 0,677\psi(2p3s \ ^1P) + 0,776\psi(2s4p \ ^1P) - 0,104\psi(2s5p \ ^1P) + \dots, \end{aligned}$$

что и позволяет теоретически описать двухэлектронные переходы

Т а б л и ц а 45. Вероятности двухэлектронных переходов для $C III$ и $N IV$

C III	$\lambda, \text{ \AA}$	$A \cdot 10^8$		N IV	$\lambda, \text{ \AA}$	$A \cdot 10^8$	
		$A_{\text{теор}}$	$A_{\text{набл}}$			$A_{\text{теор}}$	$A_{\text{набл}}$
$2s^2 \ ^1S - 2p3s \ ^1P$	322,6	8,8	3,7	$2p^2 \ ^1S - 2s3p \ ^1P$	594,2	3,0	
$2p^2 \ ^1S - 2s3p \ ^1P$	1308,7	0,52	0,58	$2p \ 3s \ ^1P - 2s4d \ ^1D$	2402,8	4,8	
$2p^2 \ ^1S - 2s4p \ ^1P$	714,9	4,1	0,38	$2p3d \ ^1F - 2s5g \ ^1G$	2081,0	8,0	5,0

указанного типа. Некоторые результаты расчетов для спектров $C III$ и $N IV$ даны в таблице 45.

Расчитанные декременты видимых спектров $N III$, $C III$, ... качественно согласуются с наблюдаемыми, но надежное количественное согласие пока не достигнуто.

В спектрах ПТ интенсивны и довольно многочисленные линии запрещенных переходов между уровнями конфигураций p^n и $d^{n'}$. К ним относятся линии $\lambda 9823,4 \ C I (2p^2 \ ^3P_{2,1,0} - 2p^2 \ ^1D_2)$, $5200,7 \ N I (2p^2 \ ^1S_{3/2} - ^2D_{3/2, 5/2})$, $5006,8$ и $4958,9 \ O III (2p^2 \ ^3P_{2,1,0} - 2p^2 \ ^1D_0)$, $6548,1 \ O I (2p^4 \ ^3P_{1,2} - 2p^4 \ ^1D_2)$ и др. С переходами внутри конфигураций $d^{n'}$ связано много линий, например: $\lambda 5011,3 \ Fe III (3d^6 a \ ^5D - a \ ^3P)$, $3374,4 \ Fe III (a \ ^5D - a \ ^7S)$, $\lambda 6085,5 \ Fe VII (3d^2 \ ^3F_J - 3d^2 \ ^1D_2)$, $3895,7 \ Fe V (3d^4 \ ^5D_J - 3d^4 \ ^3P_{J'})$ и другие линии тех же или иных конфигураций.

Укажем конспективно возможную схему расчета вероятностей переходов для случая конфигураций p^2 и p^4 , в основном $O III$ и $O I$, следуя теории, данной в §§ 5, 8, 16, 20 и 22.

1. Радиальные интегралы и энергии состояний $p^2(\ ^3P \ ^1D \ ^1S)$ рассчитываются с помощью радиальных функций Хартри — Фока с учетом следующего наложения конфигураций:

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(2s^2 2p^2 \ ^3P \ ^1D \ ^1S) = & \alpha\psi(2s^2 2p^2 \ ^3P \ ^1D \ ^1S) + \beta\psi(2p^4 \ ^3P \ ^1D \ ^1S) + \\ & + \gamma\psi(2s2p^2 \ 3d \ ^3P \ ^1D) + \delta\psi(2s^2 \ 3d^2 \ ^1S) + \varepsilon\psi(2s^2 \ 3p^2 \ ^1S). \end{aligned}$$

2. Учет спин-орбитального и других взаимодействий проводится с помощью упрощенного оператора (см. § 8); так, для O III спин-орбитальный параметр η заключен между 220 и 290 ($\eta_{\text{набл}} \approx 210 \text{ см}^{-1}$).

3. Вычисление вероятностей переходов реализуется с помощью функций промежуточной связи, для которых, например, $\tilde{\psi}(^3P_2) = \alpha_1 \psi(^3P_2)_{LS} + \beta_1 \psi(^1D_2)_{LS}$ и аналогично для других уровней.

Т а б л и ц а 46. Вероятности E2-и M1-переходов в изоэлектронном ряду C I

Переход	Тип	C I	N II	O III	Ne V	Mg VII	Si IX
$^3P_1 - ^1D_2$	$\lambda, \text{ \AA}$	9824,13	6548,44	4959,52	3345,76	2507	1986
	A_{M1}	6,5(-5)	8,1(-4)	6,0(-3)	0,119	1,5	6,72
$^3P_2 - ^1D_2$	$\lambda, \text{ \AA}$	9850,26	6583,89	5007,57	3425,79	2626	2151
	A_{M1}	1,9(-4)	2,4(-3)	0,0174	0,333	2,75	15,8
$^1D_2 - ^1S_0$	$\lambda, \text{ \AA}$	8727,13	5754,99	4363,20	2975,66	2263	1838
	A_{E2}	1,07	1,54	2,17	3,40	4,07	5,10

4. Обычно расчет производится не для одного элемента, но для части изоэлектронной последовательности, допускающей нерелятивистскую трактовку. Численные оценки приведенной схемы даны в таблице 46.

Часть расчетов относится к спектру короны (см. §§ 24 и 26). Расчет силы осциллятора для интеркомбинационного перехода $2s^2 2p^2 \ ^3P, - 2s \ 2p^3 \ ^5S_2$ с $\lambda = 1661, 1667 \text{ \AA}$ был проведен в [255] с включением 41 конфигурации в базисные конфигурации $2s^2 2p^2, 2s 2p^3$ и $2p^4$ типа $2s^2 2pnl, 2s 2p^2 nl, \dots, 2s 2pnl n' U'$; релятивистские эффекты учитывались только для основных конфигураций, а для других — только спин-орбитальное взаимодействие. При расчете было получено, что $f(1661) \approx 1,4 \cdot 10^{-7}$ и $f(1667) \approx 2,17 \cdot 10^{-7}$. Для O I $2p^4(^3P^1D^1S)$ согласно [256], схема расчетов примерно такая же, как и для p^2 , но волновые функции имеют более сложный вид; у состояний $2s^2 2p^4(^3P^1D^1S)$ они являются суперпозицией 9 конфигураций, среди которых $2s 2p^4 3d, \dots, 2p^6$; для нечетной конфигурации $2s 2p^5$ включены дополнительно $2s^2 2p^3 3s, \dots, 2s 2p^4 4p$ (всего 6 членов). Такая схема не только улучшает значения энергий и радиационных параметров, связывающих состояния $^3P^1D^1S$, но и объясняет появление линии $\lambda = 1356 \ 2s^2 2p^4 \ ^3P, - 2s^2 2p^3 3s \ ^5S_2$, запрещенной по спину, с $f(1356) \approx 10^{-6}$. Расчет проводился в промежуточной связи, где к состоянию $2s^2 2p^3 3s \ ^5S$ дополнительно подмешивались $2s 2p^5 \ ^3P, 2s 2p^3 3s^2 \ ^5S$, которые и открывали канал указанного перехода.

Приведенные числовые оценки частично взяты из [256]. Достаточно полные расчеты запрещенных переходов, связанных с p^n конфигурациям, приведены в [257]. Запрещенные переходы внутри d^n конфигурации обычно рассчитываются полуэмпирическим методом. В этом случае особенно важен учет корреляционных эффектов. Интерпретация интенсивностей линий запрещенных переходов в ПТ проводится на основе столкновительного механизма (см. [227]). Наблюдения и теория для видимой части согласуются достаточно надежно, для УФ — согласие хуже.

Теория УФ спектров в ПТ рассмотрена в ряде работ (см., например, [234, 258]). Основной путь анализа — построение конкретных моделей с заданными характеристиками размеров и т. д., с параметрами T_e и n_e , зависящими от расстояний. Модель строится для всего спектра от УФ до ИК части. Согласие теории и наблюдений для ряда ПТ достаточно удовлетворительное. Некоторые спектральные характеристики УФ части спектра ПТ дополнительно рассматривались в § 26, посвященном короне.

§ 29. Спектры нестационарных звезд и квазаров

Спектры нестационарных звезд. К нестационарным звездам относятся те звезды, у которых со временем меняются яркость и спектр, либо те, у которых излучающие оболочки находятся в движении с большими макроскопическими скоростями. Наличие в их спектрах ярких эмиссионных линий (иногда с поглощающими компонентами) является характерной особенностью этих звезд. Их появление обусловлено существованием вокруг этих звезд протяженных оболочек, возникающих либо при процессах взрывного характера, либо при стационарном истечении газовой плазмы из самой звезды. К нестационарным звездам относятся: новые, повторные новые, сверхновые, короткопериодические и долгопериодические переменные (цефеиды, типа β Cma, o Cet, P Cyg, WR, карликовые вспыхивающие типа UV Cet, T Tau, RW Aur, T Ori и др. Рассмотрим кратко спектры тех звезд (WR), у которых процессы нестационарности проявляются особенно заметно.

В известном каталоге Смит [259] и его продолжениях зарегистрировано около 130 звезд WR нашей Галактики и около 80, находящихся в Магеллановых Облаках. Все звезды WR — это яркие массивные звезды с массами порядка 5—10 M_\odot с абсолютными светимостями M от -5 до -10 . Спектры этих звезд состоят из широких эмиссионных полос (иногда с кантами поглощения), налагающихся на непрерывный спектр, наблюдаемый в промежутках между полосами. Эмиссионные полосы, в значительной части бленды, принадлежат к следующим элементам: H I, He I, II, C I—IV, N II—V, O II—VI, Si II—IV, S II—IV, возможно Al III, Fe II—III, Mg II. Обращает на себя внимание

относительная слабость линий водорода. Работами Билса, Эдлена и др. было показано, что звезды WR по их спектрам можно разделить на две последовательности — углеродную (WRC), в спектрах которой преобладают линии углерода и кислорода, и азотную (WRN) со спектрами, у которых интенсивны линии ионов азота. В спектрах обеих последовательностей особо интенсивны линии He I, He II и присутствуют линии водорода (они

Т а б л и ц а 47. Примеры спектров WC в близкой ИК области [261]

WC6		WC7		$\lambda_{\text{лаб}}^{\circ}, \text{ \AA}$	Атом	Переход
HD16523	HD192641	MCD168206	MCD192103			
8489	8499	—	—	8500,3	C III	$3s^1S-3p^1P$
8477	8453	8457,4	8497,2	8461,9	O III	$4p^3D-3p'^3P$
7718	7716	—	—	7704,5	C IV	$6d^2D-7f^2F$
—	7063	7067,1	7056,9	7065,7	He I	$2p^3P-3s^3S$
5454	—	—	—	5474,3	O V	$3p'^3P-3d'^3P$

Т а б л и ц а 48. Спектр звезды WRγVel (WCS+O7, двойная звезда) в УФ области $946 \text{ \AA} < \lambda < 3775 \text{ \AA}$ [262]

$\lambda_{\text{наб.}}, \text{ \AA}$	$\lambda_{\text{лаб}}^{\circ}, \text{ \AA}$	Атом	$\lambda_{\text{наб.}}, \text{ \AA}$	$\lambda_{\text{лаб}}^{\circ}, \text{ \AA}$	Атом
946,5	949,743	H I	1030,7	1031,912	O IV
979,8	977,020	C III	1052,5	1055,451	O V
1907,0	1908,374	C III	1072,6	1072,99	S IV
1006,5	1006,015	N III	1210,9	1210,652	Si IV
1025,4	1025,302	He II	1379,0	1378,891	Mg III
1241,5	1238,821	N V	2795,3	2795,523	Mg II ⁺
1642,6	1640,332	Ne II	4133,6	4133,678	Fe III
2343,3	2343,495	Fe II ⁺	4017,6	4017,836	H ₂ ⁺
2678,6	2677,90	Ne III	1011,2	1011,457	HD

почти все в блендах, что затрудняет анализ), но в УФ спектрах линии L_{α} и L_{β} наблюдаются уверенно. Некоторые примеры конкретных спектров приводятся в таблицах 47—50.

В более далекой ИК области ($\lambda 8056-10840 \text{ \AA}$) по данным [260] обнаружено около 10 линий: $\lambda 9720$ C III, линия C III $\lambda 8274$ ($3d^3F-5d^3D$) и др. Очень интенсивны и многочисленны линии C IV, связанные с переходами из высоких состояний ($9gf-13gh$). Спектр звезд WN в ИК области довольно беден и поэтому не приводится. Структура УФ спектров звезд WN и WC во многом отлична. Как правило, WN звезды окружены довольно яр-

вильной газовой туманностью, хорошо наблюдаемой в радиодиапазоне. В спектрах WN много линий молекул H_2 (их более 20), линий Fe II, возможно C I, образующихся в околосредной туманности (отмеченные символом + в таблице 48). Часть УФ спектров принадлежит другой компоненте двойной системы.

Т а б л и ц а 49. УФ спектр WN звезд HD 58896 и 92740
(WN5 и WN6 в диапазоне $1012 \text{ \AA} < \lambda < 1296 \text{ \AA}$) [262]

$\lambda_{\text{набл.}} \text{ \AA}$	$\lambda_{\text{лаб.}} \text{ \AA}$	Атом	$\lambda_{\text{набл.}} \text{ \AA}$	$\lambda_{\text{лаб.}} \text{ \AA}$	Атом
1012,8	1012,822	H_2^+	1156,2	1155,809	C I
1048,2	1048,218	Ar I	1176,0	1174,933	C III
1084,0	1083,990	N II	1216	1215,668	$LaH I$
1118,9	1117,98	P V	1243	1242,804	N V
1130,0	1130,404	Fe III	1294	1296,726	Si III
1130,0	1133,117	N IV			

Всего в спектре WN6 HD 192163 наблюдалось свыше 60 линий и полос. Доплеровское уширение линий в спектре HD 192163 соответствует скоростям движения от 300 до 2500 км/с для разных ионов.

Характерной особенностью звезд WC и WN является большая развитость углеродного и азотного спектров, особенно C III и N III. Помимо линий, связанных с нижними состояниями (см. [28]), много линий принадлежат высоковозбужденным состояниям. В спектрах наблюдается большое количество линий двух-электронных переходов. Анализ этих спектров рассмотрен в §§ 23, 28. Все линии сильно уширены вследствие эффекта Доплера. Величины уширения для линий разных ионов различны. Так, для линии C III у звезды HD 192103 она соответствует скорости $v \sim 1200$ км/с, для линии O VI — ~ 500 км/с и т. д. Потери массы звездой при таких скоростях будет порядка 10^{-5} — $10^{-6} M_{\odot}$ в год, что указывает на короткую шкалу продолжительности жизни этих звезд. Теоретическая интерпретация спектров WR до сих пор весьма неполна (к примеру, нет объяснения эмпирической спектральной классификации этих звезд, нет достаточно надежной модели атмосфер и т. д.). Наибольший успех в истолковании спектров звезд WR достигнут на основе модели движущихся атмосфер, впервые рассмотренной в [49]. Работы, выполненные на основе этой модели, дают приемлемое объяснение ряду наблюдательных фактов [265—270], однако в теорию входит слишком много произвольных параметров, что снижает значимость расчетов.

Общая характеристика спектров квазаров. Квазары — квазизвездные объекты — были обнаружены Мэтьюзом и Сендиджем при исследовании источников космического радионизлучения с

помощью радиоинтерферометров. Им удалось отождествить некоторые из этих источников с переменными звездообразными объектами 16-й и 17-й звездной величины (радиоисточники ЗС 48, ЗС 196, ЗС 298, ЗС 273 — номера объектов по кембриджскому каталогу). Излучаемые объекты вначале назывались квазизвездными радиоисточниками, позже — квазарами. Линейчатые спектры квазаров вначале не были отождествлены, однако

Т а б л и ц а 50. Видимая часть спектров WR [263, 264]

$\lambda_{\text{набл.}}^{\circ}$ Å	Атом	Возм. бленда	WC9 $W_k^*)$	$\lambda_{\text{набл.}}^{\circ}$ Å	Атом	Возм. бленда	WN6 $W, \text{Å}^{**})$
4660	C III	C II, IV	6,21	3478	N IV		9,6
4860	He II	C III, IV	0,87	3758	N III	He II, N IV	20
5122	C II		25,4	4514	N III	N III	18,5
5412	He II	C IV	1,34	4542	He II	N III	32
5696	C III		12,6	4584	N V	N I	—
5807	C IV	C III, O V	3,26	4625	N V } N III}	N III N V	84,8
5876	He I	C II, IV	2,70	4634—41			
6206	C III		0,47	5205	N IV		6,6
6461	C II		0,63	6400	He II	N IV	15,2

*) W_k — отношение интенсивности в центре линии к континууму, принято-
му за 100;

***) W — эквивалентная ширина.

М. Шмидт показал, что четыре из шести линий видимой части спектра принадлежат водороду, если все эти линии сместить на 16% в сторону коротких длин волн, аналогично две другие линии тогда совпали бы с известными линиями O III и Mg II. Таким образом, в спектре ЗС 273 зарегистрированы линии с красным смещением $z = \Delta\lambda/\lambda_0 = 0,16$, у квазара ЗС 48 $z = 0,37$, у ЗС 9 — $z = 2$ и т. д. Смещение линий в красную часть спектра весьма велико и поэтому для определения скорости движения квазара нужно пользоваться релятивистской формулой Доплера

$$\frac{v}{c} = \frac{(z+1)^2 - 1}{(z+1)^2 + 1};$$

у ЗС 273 $v = 45\,000$ км/с, у ЗС 9 $v = 2,4 \cdot 10^5$ км/с. Если считать, что закон Хаббла, согласно которому красные смещения в спектрах галактик пропорциональны расстоянию до них, $v = cz = Hr$ (H — постоянная Хаббла, равная примерно 50 км/с на Мпс), имеет место и для квазаров, то тогда по этой формуле можно оценить расстояние до них. Для ЗС 273 $r \approx 3 \cdot 10^9$ световых лет, у ЗС 9 — около 12 млрд. световых лет и т. д.

По расстоянию и по видимой звездной величине можно определить абсолютную звездную величину M квазара и его светимость E . Она оказалась величиной порядка 10^{46} эрг/с (для сравнения — светимость Солнца равна 10^{33} эрг/с).

Радиоспектр и непрерывный оптический спектр по мощности и степенному распределению энергии пропорциональны $\nu^{-\alpha}$, в ряде случаев они связаны с синхротронным излучением.

Т а б л и ц а 51. Спектр эмиссии квазара 3C 273 [60]

Атом	$\lambda, \text{Å}$	Поток, 10^{-13} эрг·см ² ·с	Атом	$\lambda, \text{Å}$	Поток, 10^{-13} эрг/см ² ·с
H I, L_{β}	4026	—	O I	8 446	7
Si II	4190	40	H I, P_{α}	18 751	4
H I, L_{α}	4216	100	N V	1 240	21
C IV	1549	46	O VI	1 034	—
C III]	1909	13	He II	1 640	7
Fe II	2750	13	Si III]	1 892	4
H I, H_{α}	6563	64			

У некоторых квазаров обнаружено сильное рентгеновское излучение, по-видимому, тоже синхротронного происхождения. Радионаблюдения показывают, что некоторые квазары (3C 39.25, 3C 273, 3C 279, 3C 345 и др.) имеют сложную структуру, состоят из двух и более компонент, уходящих друг от друга с большими скоростями и находящихся друг от друга на расстояниях порядка 35 световых лет для 3C 345; светимость этой сложной системы меняется с течением времени.

Таким образом, из наблюдений УФ спектра, спектра видимой части и радиоспектра можно заключить, что основной энергетический источник находится в ядре квазара, окруженного обширной оболочкой; кроме этого источника обнаружено присутствие и другого компактного переменного радиоисточника, существенно меньшего по своим размерам относительно компоненты протяженного радиоисточника.

Достаточно полный список квазаров с характеристиками их оптических спектров дан в [60]. Ряд работ посвящен анализу линейчатых спектров различных квазаров. В качестве примера приведем спектр квазара 3C 273 (таблица 51). В спектре наблюдается также непрерывная эмиссия за пределами серии Бальмера, а также двухфотонное излучение. О теории этого эффекта см. [227, 274—277].

Оба этих процесса не могут, однако, объяснить наблюдаемую интенсивность непрерывного спектра. УФ спектр квазара 3C 273 получен на спутнике IUE в диапазоне $1000 < \lambda < 3300 \text{ Å}$.

Часть линий принадлежит самому квазару, некоторая часть связана с гало из горячего газа во внешних областях нашей Галактики. Есть основания считать, что линии, принадлежащие Mg I, II, Fe II, Al II, C IV, Si II, O I, C II, N V, L_{α} , связаны полностью или частично с гало, а к линиям собственно квазара можно отнести Mg II, C III, O III + He II, L_{α} , N V, O IV + Si IV, O VI + L_{β} . Таким образом, в некоторых случаях имеет место

Т а б л и ц а 52. Расчет спектра эмиссии квазаров в фотопионизационной модели

Атом	λ , Å	$I_{\text{набл}}$	$I_{\text{корр.}^*)}$	I (модель)	PHL938
O VI	1 034	20	31	38	—
L_{α}	1 216	100	100	100	100
N V	1 240	25	24	27	36 ± 16
O IV]	1 402	10	7	2	—
C IV	1 549	40	23	30	45 ± 10
C III]	1 909	18	7	5	19 ± 4
He II	4 686	2,5	0,37	0,44	—
H_{α}	6 563	77	9,6	7,7	—
P_{α}	18 751	6	0,5	0,4	—

*) Исправлено за поглощение пылевой компонентой в самом квазаре.

положение линий от разных по своей структуре источников. Характерно, что спектр 3С 273 содержит много линий эмиссии Fe II в оптической области. Для теоретического истолкования линейчатого спектра эмиссии строятся так называемые фотопионизационные модели, где наряду с рекомбинацией определяющую роль в формировании спектра играет электронный удар. Примеры таких расчетов на основе работы [278] приведены в таблице 52, содержащей линии и интенсивности, усредненные по многим квазарам. Интенсивность $I(L_{\alpha})$ принята за 100, PHL 938 — квазар с $z = 1,95$; УФ спектр с $\lambda 1000\text{—}3000$ Å сдвинут в видимую и ИК области ($3000\text{—}9000$ Å); для этих линий не введена поправка на поглощение и поэтому их нет в списке линий эмиссии этого квазара.

В формировании спектра велика роль ударного механизма. Так, например, в интенсивность L_{α} 22% дают рекомбинации и 78% — столкновения.

Наряду с линиями эмиссии в спектрах квазаров наблюдаются и линии поглощения. Некоторые примеры таких симбиотических спектров приведены на основе данных [279] в таблице 53 (W — эквивалентная ширина в Å, I — интенсивность в 10^{-14} эрг/см² · с).

Спектры шести квазаров были получены с помощью спутника IUE. Наблюдаемые линии имеют широкие и узкие компоненты. Природа широких линий неясна, узкие рассчитываются по рекомбинационной модели. Распределение энергии в непрерывном спектре у трех квазаров с большим красным смещением резко меняется: поток E_ν около частоты $\nu_0 \approx 2 \cdot 10^{15}$ Гц зависит от частоты на красной стороне как $\nu^{-0,5}$, а на синей — $\nu^{-2,3}$.

Т а б л и ц а 53. Симбиотические спектры квазаров

Красное смещение z	[O III]		$H\beta$		C III]		C IV		N V		L_α	
	$\lambda, \text{Å} \begin{matrix} 5007 \\ 4363 \end{matrix}$		4861		1909		1590		1240		1216	
	w	I	w	I	w	I	w	I	w	I	w	I
2,34	17	5,0	125	39,3			70	109,1	6	13,7	150	343,6
2,80	50	54	70	8,9	15	16,6	7	9,5	11	16,5	65	97,3
3,71 (ЗС 351)	52	71	158	22,9					2		240	77,1
5,714			155	25,1	25	19,8	26	33,4	9	10,3	266	16
1.718					62	8,9	106	22			2	

В отличие от анализа спектров звезд, планетарных туманностей и т. д., где многие результаты могли быть получены при исследовании только видимой части спектра, анализ спектра квазаров требует одновременного знания значительно большего спектрального диапазона, начиная от радио- до УФ спектра и рентгеновского излучения. Анализ спектров квазаров в широком диапазоне длин волн показывает, что их структура довольно обычна, во многом подобна структуре обычных спектров протяженных газовых оболочек — ПТ, нестационарных звезд, больших газово-пылевых туманностей. Как правило, в спектрах квазаров присутствуют, помимо линий водорода и гелия, линии O IV, C III], [Fe III], Si II и др. Все эти линии характерны для спектров протяженных оболочек с довольно обычными физическими характеристиками ($T_e \sim 10^4 - 2 \cdot 10^4$ К, $n_e \sim 10^4 - 10^7$ см $^{-3}$ и т. д.). Уникальные физические особенности квазаров, начиная с больших z , довольно неожиданно сопровождаются обычными спектрами обычных протяженных оболочек. Исследование спектров квазаров пока еще находится в стадии постановок и формулирования будущих возможных задач и рассмотрения простейших моделей.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ МОМЕНТА КОЛІЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

Коэффициенты Клебша — Гордана и Вигнера. Имеется целый ряд алгебраических выражений для коэффициентов Клебша — Гордана (ККГ) (см., например [9, 11]). Мы приведем только одно из них:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} &= \delta(m_1 + m_2, m) \Delta(j_1 j_2 j) \times \\ &\times \left[\frac{(j+m)! (j-m)! (2j+1)}{(j_1+m_1)! (j_1-m_1)! (j_2+m_2)! (j_2-m_2)!} \right]^{1/2} \times \\ &\times \sum_z (-1)^{j_2+m_2+z} \frac{(j+j_2+m_1-z)! (j_1-m_1+z)!}{z! (j+m-z)! (j-j_1+j_2-z)! (j_1-j_2-m+z)!}, \end{aligned} \quad (\text{П.1.1})$$

где

$$\Delta(j_1 j_2 j) = [(j_1+j_2-j)! (j_1-j_2+j)! (-j_1+j_2+j)! / (j_1+j_2+j+1)!]^{1/2}. \quad (\text{П.1.2})$$

ККГ обладают следующими свойствами симметрии:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} &= \\ &= (-1)^{j_1+j_2-j} \begin{bmatrix} j_2 & j_1 & j \\ m_2 & m_1 & m \end{bmatrix} = (-1)^{j_1+j_2-j} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ -m_1 & -m_2 & -m \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{П.1.3})$$

$$= (-1)^{j_1-m_1} \sqrt{\frac{2j+1}{2j_2+1}} \begin{bmatrix} j_1 & j & j_2 \\ m_1 & -m & -m_2 \end{bmatrix}, \quad (\text{П.1.4})$$

$$= (-1)^{j_2+m_2} \sqrt{\frac{2j+1}{2j_1+1}} \begin{bmatrix} j_2 & j_1 & j \\ -m & m_2 & -m_1 \end{bmatrix}, \quad (\text{П.1.5})$$

$$= (-1)^{j_2-j-m_1} \sqrt{\frac{2j+1}{2j_2+1}} \begin{bmatrix} j & j_1 & j_2 \\ -m & m_1 & -m_2 \end{bmatrix}, \quad (\text{П.1.6})$$

$$= (-1)^{j_1-j+m_2} \sqrt{\frac{2j+1}{2j_1+1}} \begin{bmatrix} j_2 & j & j_1 \\ m_2 & -m & -m_1 \end{bmatrix}. \quad (\text{П.1.7})$$

ККГ может быть выражен через коэффициент Вигнера (символ в простых скобках)

$$\begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{bmatrix} = (-1)^{j_1-j_2-m_3} \sqrt{2j_3+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}, \quad (\text{П.1.8})$$

который значительно более симметричен, чем ККГ. Его свойства симметрии, аналогичные (П.1.3) — (П.1.7), выглядят так:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} j_i & j_k & j_l \\ m_i & m_k & m_l \end{pmatrix}, \quad (\text{П.1.9})$$

где $\varepsilon = 1$, если перестановка $\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ i & k & l \end{pmatrix}$ четна, и $\varepsilon = (-1)^{j_1+j_2+j_3}$, если она

нечетна. Коэффициенты Вигнера, имеющие проекционные параметры m_i с противоположными знаками, связаны равенством

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{П.1.10})$$

Из-за большей симметричности обычно табулируются именно коэффициенты Вигнера. Например, в [11] представлены таблицы их численных значений для $j_1 + j_2 + j_3 \leq 16$.

В ряде частных случаев выражения для ККГ значительно упрощаются. Приведем некоторые из них, необходимые в атомных расчетах. Если $|m_i| = j_i$, имеет место равенство (пусть, например, $m_2 = \pm j_2$)

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} j & j_2 & j \\ m \mp j_2 & \pm j_2 & m \end{bmatrix} &= (\mp 1)^{j_1+j_2-j} [(j_1 + j_2 \mp m)! (j \pm m)! (2j_2)! \times \\ &\times (j_1 - j_2 + j)! (2j + 1)]^{1/2} [(j_1 - j_2 \pm m)! (j \mp m)! (j_1 + j_2 - j)! \times \\ &\times (j - j_1 + j_2)! (j_1 + j_2 + j + 1)!]^{-1/2}. \quad (\text{П.1.11}) \end{aligned}$$

При $j_1 = 1$, $m_1 = 0$ получаем

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} 1 & j_2 & j_3 \\ 0 & m & m \end{bmatrix} &= -[j_2(j_2 + 1) - j_3(j_3 + 1) + 2m] \times \\ &\times [(j_2 - m)! (j_3 + m)! (2j_3 + 1)]^{1/2} [(j_2 + m)! (j_3 - m)! \times \\ &\times (j_2 + 1 - j_3)! (j_3 - j_2 + 1)! (j_2 + j_3 + 2) (j_2 + j_3 + 1) (j_2 + j_3)]^{-1/2}. \quad (\text{П.1.12}) \end{aligned}$$

В релятивистской теории атома фундаментальную роль играет ККГ вида $\begin{bmatrix} k & j_1 & j_2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}$. В таблице П.1.4 приведена сводка его алгебраических значений для $j_i \leq 7/2$ или $k \leq 9$, заимствованная из [79].

Одноэлектронные субматричные элементы оператора сферической функции $(l \| C^{(k)} \| l')$. Они входят в выражения для любых матричных элементов двухэлектронных членов оператора энергии и операторов электронных переходов (кроме магнитного дипольного излучения) и таким образом связаны с коэффициентом Клебша — Гордана, проекционные параметры которого равны нулю:

$$(l \| C^{(k)} \| l') = (-1)^{g-l} \sqrt{2l'+1} \begin{bmatrix} l' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{П.1.13})$$

где $g = (l + k + l')/2$. Имеет место равенство

$$\begin{aligned} (l \| C^{(k)} \| l') &= (l' \| C^{(k)} \| l) = \\ &= g! \Delta(lk'l') \sqrt{(2l+1)(2l'+1)/(g-l)!(g-k)!(g-l')} \quad (\text{П.1.14}) \end{aligned}$$

Здесь $\Delta(lkl')$ определено согласно (П.1.2). Величина (П.1.13) всегда положительна и не равна нулю лишь при четном $l+k+l'$. В таблице П.1.2 представлены численные значения одноэлектронного субматричного элемента оператора сферической функции $(l||C^{(k)}||l')$ для $l, l' \leq 6$.

Определения некоторых $3j$ -коэффициентов. $6j$ -коэффициент может быть определен формулой

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} a & b & e \\ d & c & f \end{Bmatrix} &= \sum_z (-1)^z \times \\ &\times \frac{\Delta(abc) \Delta(acf) \Delta(cde) \Delta(bdf) (z+1)!}{(z-a-b-e)! (z-a-c-f)! (z-c-d-e)! (z-b-d-f)!} \times \\ &\times [(a+b+c+d-z)! (a+d+e+f-z)! (b+c+e+f-z)!]^{-1}. \quad (\text{П.1.15}) \end{aligned}$$

Т а б л и ц а П.1.1. Алгебраические значения коэффициентов Клебша — Гордана для $j' \leq 7/2$ или $k \leq 9$

j	β	$\begin{Bmatrix} j+\beta & j' & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{Bmatrix}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2j+1}{j+1}}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2^2} \sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)}{2j(j+1)}}$
	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2^3} \sqrt{\frac{3(2j+1)(2j+3)}{2(j+1)(j+2)}}$
$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2^4} \sqrt{\frac{(2j-1)(2j+1)(2j+3)}{j(j+1)(j+2)}}$
	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2^3} \sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)(2j+5)}{2j(j+1)(j+2)}}$
	$\frac{5}{2}$	$-\frac{1}{2^3} \sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)(2j+5)}{2(j+1)(j+2)(j+3)}}$
$\frac{7}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2^5} \sqrt{\frac{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}{2(j-1)j(j+1)(j+2)}}$
	$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2^5} \sqrt{\frac{3 \cdot 5(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}{2j(j+1)(j+2)(j+3)}}$
	$\frac{5}{2}$	$-\frac{1}{2^5} \sqrt{\frac{5(2j+1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)}{2j(j+1)(j+2)(j+3)}}$
	$\frac{7}{2}$	$-\frac{1}{2^5} \sqrt{\frac{5 \cdot 7(2j+1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)}{2(j+1)(j+2)(j+3)(j+4)}}$

$6j$ -коэффициенты обладают следующими свойствами симметрии:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_a & j_b & j_c \\ l_a & l_b & l_c \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_a & l_b & l_c \\ l_a & j_b & j_c \end{Bmatrix}, \quad (\text{П.1.16})$$

из которых следует, что столбцы $6j$ -коэффициента можно менять любым образом, а также переставлять два параметра верхней строчки с соответствующими параметрами нижней без изменения численного значения самого коэффициента. Эти коэффициенты не исчезают, если соблюдены условия треугольников $\{j_1 j_2 s\}$, $\{j_1 l_2 l_3\}$, $\{l_1 l_2 j_3\}$ и $\{l_1 j_2 l_3\}$. Приведем алгебраические выражения для $6j$ -коэффициентов (II.1.15) при $d = 0, 1/2$ и 1 :

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 0 & c & b \end{Bmatrix} = (-1)^s [(2b+1)(2c+1)]^{-1/2}, \quad (\text{II.1.17})$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1/2 & c - 1/2 & b + 1/2 \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{(a+c-b)(a+b-c+1)}{(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)} \right]^{1/2}, \quad (\text{II.1.18})$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1/2 & c - 1/2 & b - 1/2 \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{(a+b+c+1)(b+c-a)}{2b(2b+1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}, \quad (\text{II.1.19})$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c - 1 & b - 1 \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{s(s+1)(s-2a-1)(s-2a)}{(2b-1)2b(2b+1)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}, \quad (\text{II.1.20})$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c - 1 & b \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{(s+1)(s-2a)(s-2b)(s-2c+1)}{b(2b+1)(2b+2)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}, \quad (\text{II.1.21})$$

k	$\begin{Bmatrix} k & j & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{Bmatrix}$
0	1
1	$-\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{j(j+1)}}$
2	$-\frac{1}{2^2} \sqrt{\frac{(2j-1)(2j+3)}{j(j+1)}}$
3	$\frac{3}{2^3} \sqrt{\frac{(2j-1)(2j+3)}{(j-1)j(j+1)(j+2)}}$
4	$\frac{3}{2^5} \sqrt{\frac{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)}{(j-1)j(j+1)(j+2)}}$
5	$-\frac{3 \cdot 5}{2^6} \sqrt{\frac{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)}{(j-2)(j-1)j(j+1)(j+2)(j+3)}}$
6	$-\frac{5}{2^7} \sqrt{\frac{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)}{(j-2)(j-1)j(j+1)(j+2)(j+3)}}$
7	$\frac{5 \cdot 7}{2^8} \sqrt{\frac{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)}{(j-3)(j-2)(j-1)j(j+1)(j+2)(j+3)(j+4)}}$
8	$\frac{5 \cdot 7}{2^{11}} \sqrt{\frac{(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)}{(j-3)(j-2)(j-1)j(j+1)(j+2)(j+3)(j+4)}}$
9	$-\frac{3^2 \cdot 5 \cdot 7}{2^{12}} \sqrt{\frac{(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)}{(j-4)(j-3)(j-2)(j-1)j(j+1)(j+2)(j+3)(j+4)(j+5)}}$

Т а б л и ц а П.И.2. Численные значения $(\|C^{(k)}\|_{l'})$ для $l, l' \leq 6$

$l \ l' \ k$	$(\ C^{(k)}\ _{l'})$	$l \ l' \ k$	$(\ C^{(k)}\ _{l'})$
0 k k	1	2 5 7	$\sqrt{3 \cdot 7} / \sqrt{13}$
1 1 0	$\sqrt{3}$	2 6 4	$5 / \sqrt{11}$
1 1 2	$\sqrt{2 \cdot 3} / \sqrt{5}$	2 6 6	$\sqrt{2 \cdot 7} / \sqrt{11}$
1 2 1	$\sqrt{2}$	2 6 8	$2\sqrt{7} / \sqrt{17}$
1 2 3	$3 / \sqrt{7}$	3 3 0	$\sqrt{7}$
1 3 2	$3 / \sqrt{5}$	3 3 2	$2\sqrt{7} / \sqrt{3 \cdot 5}$
1 3 4	$2 / \sqrt{3}$	3 3 4	$\sqrt{2 \cdot 7} / \sqrt{11}$
1 4 3	$2\sqrt{3} / \sqrt{7}$	3 3 6	$2 \cdot 5\sqrt{7} / \sqrt{3 \cdot 11 \cdot 13}$
1 4 5	$\sqrt{3 \cdot 5} / \sqrt{11}$	3 4 1	2
1 5 4	$\sqrt{5} / \sqrt{3}$	3 4 3	$3\sqrt{2} / \sqrt{11}$
1 5 6	$3\sqrt{2} / \sqrt{13}$	3 4 5	$2 \cdot 3\sqrt{5} / \sqrt{11 \cdot 13}$
1 6 5	$3\sqrt{2} / \sqrt{11}$	3 4 7	$7\sqrt{5} / \sqrt{11 \cdot 13}$
1 6 7	$\sqrt{7} / \sqrt{5}$	3 5 2	$\sqrt{2 \cdot 5} / \sqrt{3}$
2 2 0	$\sqrt{5}$	3 5 4	$2\sqrt{5} / \sqrt{13}$
2 2 2	$\sqrt{2 \cdot 5} / \sqrt{7}$	3 5 6	$7 / \sqrt{3 \cdot 13}$
2 2 4	$\sqrt{2 \cdot 5} / \sqrt{7}$	3 5 8	$2 \cdot 7\sqrt{2} / \sqrt{13 \cdot 17}$
2 3 1	$\sqrt{3}$	3 6 3	$2 \cdot 5 / \sqrt{3 \cdot 11}$
2 3 3	$2 / \sqrt{3}$	3 6 5	$7 / \sqrt{3 \cdot 11}$
2 3 5	$5\sqrt{2} / \sqrt{3 \cdot 11}$	3 6 7	$2 \cdot 7\sqrt{2 \cdot 3} / \sqrt{5 \cdot 11 \cdot 17}$
2 4 2	$3\sqrt{2} / \sqrt{7}$	3 6 9	$2 \cdot 7\sqrt{3} / \sqrt{17 \cdot 19}$
2 4 4	$2 \cdot 5 / \sqrt{7 \cdot 11}$	4 4 0	3
2 4 6	$3 \cdot 5 / \sqrt{11 \cdot 13}$	4 4 2	$2 \cdot 3\sqrt{5} / \sqrt{7 \cdot 11}$
2 5 3	$5\sqrt{2} / \sqrt{3 \cdot 7}$	4 4 4	$3 \cdot 9\sqrt{2} / \sqrt{7 \cdot 11 \cdot 13}$
2 5 5	$5\sqrt{2} / \sqrt{3 \cdot 13}$	4 4 6	$2 \cdot 3\sqrt{5} / \sqrt{11 \cdot 13}$
4 4 8	$3 \cdot 7\sqrt{2 \cdot 5} / \sqrt{11 \cdot 13 \cdot 17}$	5 5 8	$7\sqrt{2 \cdot 5 \cdot 11} / \sqrt{13 \cdot 17 \cdot 19}$
4 5 1	$\sqrt{5}$	5 5 10	$2 \cdot 3\sqrt{3 \cdot 7 \cdot 11} / \sqrt{13 \cdot 17 \cdot 19}$
4 5 3	$2 \cdot 3\sqrt{5} / \sqrt{7 \cdot 13}$	5 6 1	$\sqrt{2 \cdot 3}$
4 5 5	$3\sqrt{2} / \sqrt{13}$	5 6 3	$\sqrt{7} / \sqrt{3}$
4 5 7	$2\sqrt{2 \cdot 5 \cdot 7} / \sqrt{13 \cdot 17}$	5 6 5	$4\sqrt{5} / \sqrt{3 \cdot 17}$
4 5 9	$9 \cdot 7\sqrt{2} / \sqrt{13 \cdot 17 \cdot 19}$	5 6 7	$2\sqrt{3 \cdot 5 \cdot 7} / \sqrt{17 \cdot 19}$
4 6 2	$3\sqrt{5} / \sqrt{11}$	5 6 9	$2\sqrt{3 \cdot 5 \cdot 7} / \sqrt{17 \cdot 19}$
4 6 4	$2\sqrt{5} / \sqrt{11}$	5 6 11	$3 \cdot 11\sqrt{2 \cdot 7} / \sqrt{17 \cdot 19 \cdot 23}$
4 6 6	$2 \cdot 3\sqrt{7} / \sqrt{11 \cdot 17}$	6 6 0	$\sqrt{13}$
4 6 8	$2 \cdot 9\sqrt{2 \cdot 7} / \sqrt{11 \cdot 17 \cdot 19}$	6 6 2	$\sqrt{2 \cdot 7 \cdot 13} / \sqrt{5 \cdot 11}$
4 6 10	$3\sqrt{2 \cdot 5 \cdot 7} / \sqrt{17 \cdot 19}$	6 6 4	$2\sqrt{7 \cdot 13} / \sqrt{11 \cdot 17}$

Продолжение табл. П.1.2

$l \ l' \ k$	$(l \ c^{(k)} \ l')$	$l \ l' \ k$	$(l \ c^{(k)} \ l')$
5 5 0	$\sqrt{11}$	6 6 6	$4.5\sqrt{13}/\sqrt{11 \cdot 17 \cdot 19}$
5 5 2	$\sqrt{2 \cdot 5 \cdot 11}/\sqrt{3 \cdot 13}$	6 6 8	$5\sqrt{2 \cdot 7 \cdot 13}/\sqrt{11 \cdot 17 \cdot 19}$
5 5 4	$\sqrt{2 \cdot 11}/\sqrt{13}$	6 6 10	$2 \cdot 3\sqrt{3 \cdot 7 \cdot 13}/\sqrt{17 \cdot 19 \cdot 23}$
5 5 6	$4\sqrt{5 \cdot 11}/\sqrt{3 \cdot 13 \cdot 17}$	6 6 12	$2 \cdot 3 \cdot 11\sqrt{7 \cdot 13/5} \cdot \sqrt{17 \cdot 19 \cdot 23}$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 1 & c-1 & b+1 \end{array} \right\} = (-1)^s \left[\frac{(s-2b)(s-2b-1)(s-2c+1)(s-2c+2)}{(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}, \quad (\text{П.1.22})$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 1 & c & b \end{array} \right\} = (-1)^s \frac{2X}{[2b(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)(2c+2)]^{1/2}}. \quad (\text{П.1.23})$$

В этих формулах $s = a + b + c$, $X = a(a+1) - b(b+1) - c(c+1)$. Более полный набор формул, охватывающий случай $d \leq 4$, можно найти в [280]. Весьма обширные таблицы их численных значений представлены в [41].

9j-коэффициент выражается через сумму произведений 6j-коэффициентов:

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ k_1 & k_2 & k_3 \end{array} \right\} = \sum_x (-1)^{2x} (2x+1) \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_3 & k_3 & x \end{array} \right\} \times \\ \times \left\{ \begin{array}{ccc} l_1 & l_2 & l_3 \\ j_2 & x & k_2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} k_1 & k_2 & k_3 \\ x & j_1 & l_1 \end{array} \right\} \quad (\text{П.1.24})$$

и обладает следующими свойствами симметрии:

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ k_1 & k_2 & k_3 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & l_1 & k_1 \\ j_2 & l_2 & k_2 \\ j_3 & l_3 & k_3 \end{array} \right\} = (-1)^R \left\{ \begin{array}{ccc} j_2 & j_1 & j_3 \\ l_2 & l_1 & l_3 \\ k_2 & k_1 & k_3 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} j_3 & j_1 & j_2 \\ l_3 & l_1 & l_2 \\ k_3 & k_1 & k_2 \end{array} \right\}. \quad (\text{П.1.25})$$

Здесь R — сумма всех девяти параметров 9j-коэффициента. Условия неисчезновения 9j-коэффициента представляются в виде шести правил треугольников, которые образуют параметры, стоящие в каждой строчке и колонке. Большой набор алгебраических формул для 9j-коэффициентов содержится в [41, 280]. Их таблицы для целых значений параметров с одним параметром, равным единице, содержатся в [281].

12j-коэффициенты первого и второго рода определены соответственно формулами (R_4 — сумма всех 12 параметров):

$$\left\{ \begin{array}{cccc} j_1 & j_2 & j_3 & j_4 \\ l_1 & l_2 & l_3 & l_4 \\ k_1 & k_2 & k_3 & k_4 \end{array} \right\} = \sum_x (-1)^{R_4-x} (2x+1) \times \\ \times \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & k_1 & x \\ k_2 & j_2 & l_1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_2 & k_2 & x \\ k_3 & j_3 & l_2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_3 & k_3 & x \\ k_4 & j_4 & l_3 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_4 & k_4 & x \\ j_1 & k_1 & l_4 \end{array} \right\}, \quad (\text{П.1.26})$$

$$\begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 & j_4 \\ l_1 & l_2 & l_3 & l_4 \\ k_1 & k_2 & k_3 & k_4 \end{bmatrix} = (-1)^{l_1 - l_2 - l_3 + l_4} \sum_x (2x+1) \times \\ \times \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & x \\ j_3 & j_1 & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k_3 & k_4 & x \\ j_3 & j_1 & l_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & x \\ j_4 & j_2 & l_3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k_3 & k_4 & x \\ j_4 & j_2 & l_4 \end{Bmatrix}. \quad (\text{П.1.27})$$

Произведения тензоров. Их матричные элементы. Тензорное произведение двух неприводимых тензоров $T^{(k_1)}$ и $U^{(k_2)}$ определяется следующим образом:

$$[T^{(k_1)} \times U^{(k_2)}]_q^{(k)} = \sum_{q_1 q_2} T_{q_1}^{(k_1)} U_{q_2}^{(k_2)} \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & q \end{bmatrix}. \quad (\text{П.1.28})$$

При $k = 0$ оно связано со скалярным произведением:

$$\sqrt{2k+1} [T^{(k)} \times U^{(k)}]_0^{(0)} = \sum_q (-1)^{k-q} T_q^{(k)} U_{-q}^{(k)} = (T^{(k)} \cdot U^{(k)}). \quad (\text{П.1.29})$$

В случае $k_1 = k_2 = k = 1$ выражение (П.1.28) превращается в тензорное произведение, которое можно представить и как векторное произведение двух векторов A и B :

$$[AB] = -\sqrt{2} [A^{(1)} \times B^{(1)}]^{(1)}. \quad (\text{П.1.30})$$

Зависимость матричных элементов неприводимых тензорных операторов от проекционных параметров задается теоремой Вигнера — Экарта (формула (3.19)). Субматричный элемент тензорного произведения двух операторов, действующих на одни и те же координаты, вычисляется по формуле

$$(\alpha_j \| [T^{(k_1)} \times U^{(k_2)}]^{(k)} \| \alpha'_{j'}) = (-1)^{j+j'+k} \sqrt{2k+1} \times \\ \times \sum_{\alpha'' j''} (\alpha_j \| T^{(k_1)} \| \alpha''_{j''}) (\alpha''_{j''} \| U^{(k_2)} \| \alpha'_{j'}) \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ j & j' & j'' \end{Bmatrix}. \quad (\text{П.1.34})$$

При их скалярном произведении вместо (П.1.34) получаем

$$(\alpha_j \| (T^{(k)} \cdot U^{(k)}) \| \alpha'_{j'}) = \\ = \frac{\delta(j, j')}{\sqrt{2j+1}} \sum_{\alpha'' j''} (\alpha''_{j''} \| T^{(k)} \| \alpha_j)^* (\alpha''_{j''} \| U^{(k)} \| \alpha'_{j'}), \quad (\text{П.1.32})$$

где учтено, что

$$(\alpha_j \| F^{(k)} \| \alpha'_{j'}) = (-1)^{j'-j+k} (\alpha'_{j'} \| F^{(k)} \| \alpha_j)^*. \quad (\text{П.1.33})$$

Частным случаем тензорного произведения двух тензоров может служить появившийся в (5.15) оператор $L^{(2)}$, определенный как

$$L^{(2)} = [L^{(1)} \times L^{(1)}]^{(2)}. \quad (\text{П.1.34})$$

Если тензоры действуют на различные координаты, необходимо использовать равенства

$$(\alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 \| [T^{(k_1)} \times U^{(k_2)}]^{(k)} \| \alpha'_1 j'_1 \alpha'_2 j'_2) = \\ = \sqrt{(2j+1)(2j'+1)(2k+1)} (\alpha_1 j_1 \| T^{(k_1)} \| \alpha'_1 j'_1) \times$$

$$\times (\alpha_2 j_2 \| U^{(k_2)} \| \alpha_2' j_2') \begin{Bmatrix} j_1' & j_2' & j' \\ k_1 & k_2 & k \\ j_1 & j_2 & j \end{Bmatrix}, \quad (\text{П.1.35})$$

$$\begin{aligned} (\alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 j \| (T^{(k)} \cdot U^{(k)}) \| \alpha_1' j_1' \alpha_2' j_2' j') = \\ = (-1)^{j_1 + j_2 + j} \delta(j, j') \sqrt{2j+1} (\alpha_1' j_1' \| T^{(k)} \| \alpha_1 j_1)^* \times \\ \times (\alpha_2 j_2 \| U^{(k)} \| \alpha_2' j_2') \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j_1' & j_2' & k \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{П.1.36})$$

Если оператор действует только на координаты с индексом 1 или 2, то получаем формулы

$$\begin{aligned} (\alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 j \| T_1^{(k)} \| \alpha_1' j_1' \alpha_2' j_2' j) = \\ = (-1)^{j_1 + j_2 + j' + h} \delta(\alpha_2 j_2, \alpha_2' j_2') \sqrt{(2j+1)(2j'+1)} \times \\ \times (\alpha_1 j_1 \| T_1^{(k)} \| \alpha_1' j_1') \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j_1' & k & j_1' \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{П.1.37})$$

$$\begin{aligned} (\alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 j \| U_2^{(k)} \| \alpha_1' j_1' \alpha_2' j_2' j) = \\ = (-1)^{j_1 + j_2 + j' + h} \delta(\alpha_1 j_1, \alpha_1' j_1') \sqrt{(2j+1)(2j'+1)} \times \\ \times (\alpha_2 j_2 \| U_2^{(k)} \| \alpha_2' j_2') \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ k & j' & j_2' \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{П.1.38})$$

непосредственно следующие из (П.1.35).

ПРИЛОЖЕНИЕ II

ТАБЛИЦЫ ГЕНЕАЛОГИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ С ОДНИМ ОТЩЕПЛЕННЫМ ЭЛЕКТРОНОМ И СУБМАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НЕПРИВОДИМЫХ ТЕНЗОРНЫХ ОПЕРАТОРОВ, СОСТАВЛЕННЫХ ИЗ ЕДИНИЧНЫХ ТЕНЗОРОВ

Генеалогические коэффициенты. В LS - и jj -связи они определены согласно формулам (3.10) и (3.10а) соответственно. Дополнительно к свойствам ортогональности генеалогических коэффициентов (ГК) с одним отщепленным электроном (3.11) и (3.11а) приведем еще равенства

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha LS} (2L+1)(2S+1) (l^{N-1} (\alpha_1 L_1 S_1) l \| l^N \alpha LS) (l^N \alpha LS \| l^{N-1} (\alpha_1' L_1 S_1) l) = \\ = \delta(\alpha_1, \alpha_1') \frac{4l+3-N}{N} (2L_1+1)(2S_1+1), \end{aligned} \quad (\text{П.11.1})$$

$$\begin{aligned} \sum_{vJ} (2J+1) (l^{N-1} (v_1 J_1) j \| j^N v J) (j^N v J \| j^{N-1} (v_1' J_1) j) = \\ = \delta(v_1, v_1') \frac{2j+2-N}{N} (2J_1+1). \end{aligned} \quad (\text{П.11.2})$$

ГК для почти заполненных оболочек (подоболочек) могут быть найдены из соответствующих величин для частично заполненных оболочек (подоболочек).

с помощью соотношений, записанных для случая любого числа p отщепленных электронов:

$$\begin{aligned}
 & (l^{4l+2-N} \alpha v L S \parallel l^{4l+2-N-p} (\alpha_1 v_1 L_1 S_1) l^p (\alpha_2 v_2 L_2 S_2)) = \\
 & = (-1)^{L+S+L_1+S_1-L_2-S_2+p(p+N)+N+(v-v_1+p)/2} \times \\
 & \times \sqrt{\frac{(N+p)! (4l+2-N-p)! (2L_1+1) (2S_1+1)}{N! (4l+2-N)! (2L+1) (2S+1)}} \times \\
 & \times (l^{N+p} \alpha_1 v_1 L_1 S_1 \parallel l^N (\alpha v L S) l^p (\alpha_2 v_2 L_2 S_2)), \quad (\text{П.И.3}) \\
 & (j^{2j+1-N} v J \parallel j^{2j+1-N-p} v_1 J_1 j^p (v_2 J_2)) = \\
 & = (-1)^{J+J_1-J_2+p(p+N)+N+(v-v_1+p)/2} \times \\
 & \times \sqrt{\frac{(N+p)! (2j+1-N-p)! (2J_1+1)}{N! (2j+1-N)! (2J+1)}} (j^{N+p} v_1 J_1 \parallel j^N (v J) j^p (v_2 J_2)). \\
 & \hspace{15em} (\text{П.И.4})
 \end{aligned}$$

Для p^N оболочки достаточно привести следующую таблицу П.И.1 (остальные случаи следуют из (3.12) и (П.И.3)).

Т а б л и ц а П. И. 1. Генеалогические коэффициенты с одним отщепленным электроном при $N=3$

$P^2 v L S$	${}^4_3 S$	${}^2_1 P$	${}^2_3 D$
${}^1_0 S$		$\sqrt{2}/3$	
${}^3_2 P$	1	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
${}^1_2 D$		$-\sqrt{5}/3\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$

Соответствующие таблицы для d -оболочек значительно больше по объему, поэтому мы воспользуемся связью ГК с субгенеалогическими коэффициентами (равенство (3.22)) и приведем таблицу (заимствованную из [65]) лишь для последних (таблица П.И.2). Из таблиц П.И.2 и П.И.1 можно легко восстановить все необходимые численные значения ГК с одним отщепленным электроном для оболочки d^N . Таблицы ГК для оболочки f^N можно найти в [14, 71] (случаи $N \leq 4$). Наиболее полные их таблицы представлены в [72]. Заметим, что в [67, 282] получены сравнительно простые алгебраические выражения для ГК с одним отщепленным электроном, охватывающие случаи p^N и d^N оболочек, а также те состояния f^N оболочки, для классификации которых достаточно использования квантовых чисел v , $u_1 u_2$, L и S . Таблицы для ГК с двумя отщепленными электронами можно найти в [14].

В случае jj -связи для ГК p^N оболочки достаточно формулы (3.12а), а для d^N и f^N оболочек необходимы лишь таблицы коэффициентов при $j=5/2$ и $N=3$, а также $j=7/2$, $N=3$ и 4. Они представлены в таблице П.И.3. Заметим, что соответствующие величины для почти заполненных оболочек могут быть найдены в [73]. Таблицы для ГК с двумя отщепленными электронами в jj -связи имеются в [74, 283].

Таблица П.И.2. Численные значения субгенеалогических коэффициентов ($a^{2S+1}vL^{2Q+1}|||a^{2S_1+1}v_1L^{2Q_1+1}, d$)

$Q_1L_1S_1 \backslash QLS$	6_5S^1	2_5S^1	4_3P^3	2_3P^3	2_1D^5	2_3D^3	4_5D^1	2_5D^1
1_0S^6					$-2\sqrt{3.5}$			
1_4S^2						$-2\sqrt{3}$		$2\sqrt{2}$
3_2P^4			$\frac{8\sqrt{2.3}}{\sqrt{5}}$	$-\frac{2\sqrt{3.7}}{\sqrt{5}}$	$-3\sqrt{2.5}$	$\sqrt{2.3.7}$		
3_4P^2			$\frac{2\sqrt{3.7}}{\sqrt{5}}$	$\sqrt{2.3.5}$		$-2\sqrt{3}$	-2.3	$-3\sqrt{2}$
5_4D^2	$-2\sqrt{3.5}$		$-3\sqrt{2.5}$				$5\sqrt{2}$	
3_4D^2		$-2\sqrt{3}$	$\sqrt{2.3.7}$	$2\sqrt{3}$		$\frac{2.3\sqrt{2.5}}{\sqrt{7}}$	$\frac{3\sqrt{2.3.5}}{\sqrt{7}}$	$-\frac{2\sqrt{3.5}}{\sqrt{7}}$
1_2D^4				-2.3	$-5\sqrt{2}$	$-\frac{3\sqrt{2.3.5}}{\sqrt{7}}$		
1_4D^2		$2\sqrt{2}$		$3\sqrt{2}$		$-\frac{2\sqrt{3.5}}{\sqrt{7}}$		$\frac{3\sqrt{2.5}}{\sqrt{7}}$
3_2F^4			$\frac{4\sqrt{3.7}}{\sqrt{5}}$	$\frac{4\sqrt{2.3}}{\sqrt{5}}$	$-\sqrt{2.3.5.7}$	$-3\sqrt{2}$		
3_4F^2			$\frac{4\sqrt{3.7}}{\sqrt{5}}$	$-\sqrt{2.3.5}$		$-3\sqrt{2}$	$2\sqrt{2.3}$	$-3\sqrt{3}$
1_4F^2				$-3\sqrt{2}$		$\sqrt{2.3.5}$		$-\sqrt{5}$

QLS $Q_1 L_1 S_1$	${}^6_5 S^1$	${}^2_5 S^1$	${}^4_3 P^3$	${}^2_3 P^3$	${}^2_1 D^5$	${}^2_3 D^3$	${}^4_5 D^1$	${}^2_5 D^1$
${}^3_4 G^2$						$\frac{3\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 5}}{\sqrt{7}}$	$-\frac{2 \cdot 3\sqrt{2 \cdot 5}}{\sqrt{7}}$	$-\frac{3\sqrt{5}}{\sqrt{7}}$
${}^1_2 G^4$					$-3\sqrt{2 \cdot 5}$	$\frac{5\sqrt{2 \cdot 3}}{\sqrt{7}}$		
${}^1_4 G^2$						$-\frac{\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 11}}{\sqrt{7}}$		$\frac{3\sqrt{11}}{\sqrt{7}}$
${}^3_4 H^2$								
${}^1_4 I^2$								
QLS $Q_1 L_1 S_1$	${}^4_3 F^3$	${}^2_3 F^3$	${}^2_5 F^1$	${}^2_3 G^3$	${}^4_5 G^1$	${}^2_5 G^1$	${}^2_3 H^3$	${}^2_5 I^1$
${}^1_0 S^6$								
${}^1_4 S^2$								
${}^3_2 D^4$	$\frac{4\sqrt{3 \cdot 7}}{\sqrt{5}}$	$-\frac{4\sqrt{3 \cdot 7}}{\sqrt{5}}$						
${}^3_4 P^2$	$-\frac{4\sqrt{2 \cdot 3}}{\sqrt{5}}$	$-\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 5}$	$-3\sqrt{2}$					
${}^5_4 D^2$	$-\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7}$				$3\sqrt{2 \cdot 5}$			

$Q_1 L_1 S$ \ QLS	$\frac{4}{3}F^3$	$\frac{2}{3}F^3$	$\frac{2}{5}F^1$	$\frac{2}{3}G^3$	$\frac{4}{5}G^1$	$\frac{2}{5}G^1$	$\frac{2}{3}H^3$	$\frac{2}{5}I^1$
$\frac{3}{4}D^2$	$-3\sqrt{2}$	$3\sqrt{2}$	$-\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 5}$	$\frac{3\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 5}}{\sqrt{7}}$	$-\frac{5\sqrt{2 \cdot 3}}{\sqrt{7}}$	$-\frac{\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 11}}{\sqrt{7}}$		
$\frac{1}{2}D^4$		$2\sqrt{2 \cdot 3}$		$\frac{2 \cdot 3\sqrt{2 \cdot 5}}{\sqrt{7}}$				
$\frac{1}{4}D^2$		$3\sqrt{3}$	$\sqrt{5}$	$-\frac{3\sqrt{5}}{\sqrt{7}}$		$-\frac{3\sqrt{11}}{\sqrt{7}}$		
$\frac{3}{2}F^4$	$-\frac{8\sqrt{3 \cdot 7}}{\sqrt{5}}$	$-\frac{2\sqrt{3 \cdot 7}}{\sqrt{5}}$		$-2 \cdot 3\sqrt{3}$			$2\sqrt{3 \cdot 11}$	
$\frac{3}{4}F^2$	$\frac{2\sqrt{3 \cdot 7}}{\sqrt{5}}$	$-\frac{\sqrt{3 \cdot 5 \cdot 7}}{2}$	$\frac{3\sqrt{7}}{2}$	$\frac{9\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$	$2\sqrt{3 \cdot 5}$	$-\frac{\sqrt{3 \cdot 5 \cdot 11}}{2}$	$\sqrt{3 \cdot 11}$	
$\frac{1}{4}F^2$		$\frac{3\sqrt{7}}{2}$	$\frac{\sqrt{3 \cdot 5 \cdot 7}}{2}$	$\frac{3}{2\sqrt{5}}$		$\frac{3\sqrt{11}}{2}$	$\frac{3\sqrt{11}}{\sqrt{5}}$	
$\frac{3}{4}G^2$	$-2 \cdot 3\sqrt{3}$	$-\frac{9\sqrt{3}}{2}$	$\frac{3}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3 \cdot 9\sqrt{11}}{2\sqrt{5 \cdot 7}}$	$\frac{2 \cdot 3\sqrt{11}}{\sqrt{7}}$	$\frac{3 \cdot 13}{2\sqrt{7}}$	$-\frac{3\sqrt{3 \cdot 11}}{\sqrt{5}}$	$-\frac{3\sqrt{2 \cdot 13}}{\sqrt{5}}$
$\frac{1}{2}G^4$		$2\sqrt{3 \cdot 5}$		$-\frac{2 \cdot 3\sqrt{11}}{\sqrt{7}}$			$-2\sqrt{3 \cdot 11}$	
$\frac{1}{4}G^2$		$\frac{\sqrt{3 \cdot 5 \cdot 11}}{2}$	$-\frac{3\sqrt{11}}{2}$	$\frac{3 \cdot 13}{2\sqrt{7}}$		$\frac{3 \cdot 9\sqrt{5}}{2\sqrt{7 \cdot 11}}$	$-\sqrt{3}$	$\frac{3\sqrt{2 \cdot 13}}{\sqrt{11}}$
$\frac{3}{4}H^2$	$-2\sqrt{3 \cdot 11}$	$\sqrt{3 \cdot 11}$	$\frac{\sqrt{3 \cdot 11}}{\sqrt{5}}$	$\frac{3\sqrt{3 \cdot 11}}{\sqrt{5}}$	$-2\sqrt{3 \cdot 11}$	$\sqrt{3}$	$\frac{\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 11 \cdot 13}}{\sqrt{5}}$	$-\frac{\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 7 \cdot 13}}{\sqrt{5}}$
$\frac{1}{4}I^2$				$\frac{3\sqrt{2 \cdot 13}}{\sqrt{5}}$		$\frac{3\sqrt{2 \cdot 13}}{\sqrt{11}}$	$\frac{\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 7 \cdot 13}}{\sqrt{5}}$	$\frac{\sqrt{2 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 13}}{\sqrt{11}}$

Таблица П.И.3. Численные значения ГК с одним отщепленным электро-
ном для $j \leq 7/2$
($[5/2]^2(v_1 J_1)^{5/2} \parallel [5/2]^3 v J$)

$v_1 J_1 \backslash v J$	$3 \frac{3}{2}$	$4 \frac{5}{2}$	$3 \frac{9}{2}$
0 0	0	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	0
2 2	$-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{7}}$	$-\frac{\sqrt{5}}{3\sqrt{2}}$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2 \cdot 7}}$
2 4	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{2 \cdot 7}}$

($[7/2]^2(v_1 J_1)^{7/2} \parallel [7/2]^3 v J$)

$v_1 J_1 \backslash v J$	$3 \frac{3}{2}$	$3 \frac{5}{2}$	$4 \frac{7}{2}$	$3 \frac{9}{2}$	$3 \frac{11}{2}$	$3 \frac{15}{2}$
0 0	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	0
2 2	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2 \cdot 7}}$	$\frac{\sqrt{11}}{3\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{5}}{2 \cdot 3}$	$\frac{\sqrt{13}}{3\sqrt{2 \cdot 7}}$	$-\frac{\sqrt{5}}{3\sqrt{2}}$	0
2 4	$-\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{2 \cdot 7}}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3 \cdot 11}}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{5\sqrt{2}}{\sqrt{7 \cdot 11}}$	$\frac{\sqrt{13}}{\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 11}}$	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2 \cdot 11}}$
2 6	0	$-\frac{\sqrt{5 \cdot 13}}{3\sqrt{2 \cdot 11}}$	$-\frac{\sqrt{13}}{2 \cdot 3}$	$\frac{7}{3\sqrt{2 \cdot 11}}$	$\frac{2\sqrt{13}}{3\sqrt{11}}$	$-\frac{\sqrt{17}}{\sqrt{2 \cdot 11}}$

$$([7/2]^3(v_1 J_1)7/2 \parallel [7/2]^4 v J)$$

$v_1 J_1$ $v J$	$3 \frac{3}{2}$	$3 \frac{5}{2}$	$1 \frac{7}{2}$	$3 \frac{9}{2}$	$3 \frac{11}{2}$	$3 \frac{15}{2}$
0 0	0	0	1	0	0	0
2 2	$\frac{3}{2\sqrt{5 \cdot 7}}$	$-\frac{\sqrt{11}}{2\sqrt{2 \cdot 5}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{\sqrt{13}}{2\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 7}}$	$-\frac{1}{2}$	0
4 2	$-\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{5 \cdot 7}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{2 \cdot 5}}$	0	$\frac{3\sqrt{3 \cdot 13}}{2\sqrt{2 \cdot 7 \cdot 11}}$	$\frac{1}{\sqrt{11}}$	0
2 4	$-\frac{\sqrt{11}}{2\sqrt{3 \cdot 7}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 11}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{5\sqrt{5}}{\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 7 \cdot 11}}$	$\frac{\sqrt{13}}{2\sqrt{3 \cdot 11}}$	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{3 \cdot 11}}$
4 4	$\frac{\sqrt{13}}{2\sqrt{3 \cdot 5 \cdot 7}}$	$\frac{\sqrt{13}}{\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 5}}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2 \cdot 7 \cdot 13}}$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{2}{\sqrt{3 \cdot 13}}$
4 5	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{7}{2\sqrt{2 \cdot 5 \cdot 11}}$	0	$-\frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{2 \cdot 11}}$	$\frac{\sqrt{5 \cdot 13}}{2\sqrt{7 \cdot 11}}$	$\frac{\sqrt{17}}{\sqrt{7 \cdot 11}}$
2 6	0	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2 \cdot 11}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{7\sqrt{5}}{2\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 11 \cdot 13}}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{11}}$	$-\frac{\sqrt{3 \cdot 17}}{\sqrt{11 \cdot 13}}$
4 8	0	0	0	$\frac{2\sqrt{5}}{\sqrt{11 \cdot 13}}$	$\frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{7 \cdot 11}}$	$\frac{\sqrt{3 \cdot 19}}{\sqrt{7 \cdot 13}}$

Субматричные элементы неприводимых тензорных операторов, составленных из единичных тензоров. В LS -связи такими тензорами являются операторы U^k и V^{k1} , определенные формулами (4.5) и (4.6), а в jj -связи — T^k (5.93). Их субматричные элементы в случае оболочки (подоболочки) эквивалентных электронов даны выражениями (5.51), (5.52) и (5.94) соответственно. Соотношения между субматричными элементами, соединяющими дополнительные оболочки (подоболочки), даются равенством [5.54].

Численные значения субматричных элементов операторов U^k и V^{k1} в случае p^N оболочки представлены в таблице П.И.4. При расчетах необхо-

Т а б л и ц а П.И.4. Численные значения субматричных элементов операторов U^k и V^{k1} для p^N оболочки

vLS	$v'L'S'$	U^2	V^{11}	V^{21}
1_0S	3_2P	$\frac{2}{\sqrt{3}}$	1	$-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$
	1_2D		$-\sqrt{3}$	
	3_2P		$-\frac{\sqrt{5}}{2}$	
3_2P	3_2P	$-\sqrt{3}$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$
	1_2D		$-\frac{\sqrt{5}}{2}$	$-\frac{3}{2}$
1_2D	1_2D	$\frac{\sqrt{7}}{\sqrt{3}}$		
p^3				
vLS	$v'L'S'$	U^2	V^{11}	V^{21}
4_3S	2_1P	$-\sqrt{2 \cdot 3}$	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
	2_3D			$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$
	2_1P			$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}}$
	2_3D		$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}}$	
2_3D	2_3D			$-\frac{\sqrt{7}}{\sqrt{2}}$

димо иметь в виду следующие свойства транспонирования рассматриваемых величин:

$$(i^N vLS \| U^k \| i^N v'L'S') = (-1)^{L-L'} (i^N v'L'S' \| U^k \| i^N vLS), \quad (\text{П.И.5})$$

$$(i^N vLS \| V^{k1} \| i^N v'L'S') = (-1)^{L+S-L'-S'} (i^N v'L'S' \| V^{k1} \| i^N vLS). \quad (\text{П.И.6})$$

Аналогичные таблицы для d^N оболочек можно найти в [14, 22, 71, 72], для f^N — в [71, 72], однако без использования ЭВМ они мало полезны.

Численные значения субматричных элементов оператора T^k в случае подоболочек $\left[\frac{3}{2}\right]^N$ и $\left[\frac{5}{2}\right]^N$ приведены в таблице П.И.5. Случай подоболочек $\left[\frac{7}{2}\right]^N$ рассмотрен в [284], откуда и заимствована эта таблица. В таблицы обычно не включаются субматричные элементы, связанные с приведенным равенством

$$(j^N v' J' \parallel T^k \parallel j^N v J) = (-1)^{J-J'} (j^N v J \parallel T^k \parallel j^N v' J'). \quad (\text{П.И.7})$$

Интересно отметить, что согласно [76, 284] субматричные элементы рассматриваемых тензоров пропорциональны генеалогическим коэффициентам

Т а б л и ц а П.И. 5. Численные значения субматричных элементов оператора T^k

$$\left(\left[\frac{3}{2}\right] v J \parallel T^k \parallel \left[\frac{3}{2}\right]^2 v' J'\right)$$

$v J$	$v' J'$	T^2	T^3
0 0	2 2	1	0
2 2	2 2	0	$-\sqrt{2}$

$$\left(\left[\frac{5}{2}\right]^2 v J \parallel T^k \parallel \left[\frac{5}{2}\right]^2 v' J'\right)$$

$v J$	$v' J'$	T^2	T^3	T^4	T^5
0 0	2 2	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	0	0	0
	2 4	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	0
2 2	2 2	$-\frac{5\sqrt{2}}{7\sqrt{3}}$	$-\frac{9}{7\sqrt{2}}$	$\frac{3\sqrt{5}}{7\sqrt{2}}$	0
	2 4	$\frac{9}{7\sqrt{2}}$	$\frac{5\sqrt{3}}{7}$	$\frac{\sqrt{5 \cdot 11}}{7\sqrt{3}}$	$-\frac{\sqrt{3 \cdot 5}}{\sqrt{2 \cdot 7}}$
2 4	2 4	$\frac{\sqrt{3 \cdot 11}}{7}$	$-\frac{\sqrt{11}}{7\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{11 \cdot 13}}{7\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{13}}{\sqrt{7}}$

$$\left(\left[\frac{5}{2} \right]^{3vJ} vJ \parallel T^h \parallel \left[\frac{5}{2} \right]^{3v'J'} \right)$$

$v J$	$v' J'$	T^2	T^3	T^4	T^5
$3 \frac{3}{2}$	$3 \frac{3}{2}$	0	$-\frac{8}{7}$	0	0
	$1 \frac{5}{2}$	$\frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{7}}$	0	$-\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3 \cdot 7}}$	0
	$3 \frac{9}{2}$	0	$-\frac{2 \cdot 5\sqrt{2}}{7\sqrt{3}}$	0	$-\frac{2\sqrt{5}}{\sqrt{3 \cdot 7}}$
$1 \frac{5}{2}$	$1 \frac{5}{2}$	0	1	0	1
	$3 \frac{9}{2}$	$\frac{3}{\sqrt{7}}$	0	$-\frac{\sqrt{5 \cdot 11}}{\sqrt{3 \cdot 7}}$	0
$3 \frac{9}{2}$	$3 \frac{9}{2}$	0	$\frac{\sqrt{11 \cdot 13}}{7\sqrt{3}}$	0	$\frac{\sqrt{5 \cdot 13}}{\sqrt{3 \cdot 7}}$

с двумя отщепленными электронами:

$$2 \sqrt{2(2L_2 + 1) Q(N, v_1)} (l^{N_{avLS}} \parallel v^{L_2 1} \parallel l^N \alpha_{v_1} l_1 S_1) = \\ = \sqrt{N(N-1)(2L+1)(2S+1)} (-1)^{\Phi(N)} [Q(N, v_1) - Q(N+2, v)] \times \\ \times (l^{N_{avLS}} \parallel l^{N-2} (\alpha_{v_1} l_1 S_1) l^2 3L_2), \quad (\text{II.18})$$

$$2 \sqrt{2(2J_2 + 1) Q(N, v_1)} (j^{N_{avJ}} \parallel T^{J_2} \parallel \alpha_{v_1} j_1) = \\ = \sqrt{N(N-1)(2J+1)} (-1)^{\Phi(N)} [Q(N, v_1) - Q(N+2, v)] \times \\ \times (j^{N_{avJ}} \parallel j^{N-2} (\alpha_{v_1} j_1) j^2 J_2). \quad (\text{II.19})$$

Аналогичное соотношение для UL_2 получается из (II.18) умножением ее левой части на $1/2$. Напомним, что $Q(N, v)$ для l^N и j^N определен соответственно формулами (3.16) и (3.25), а $\Phi(N) - (3.23)$.

Используя алгебраические выражения для генеалогических коэффициентов, можно установить аналогичные формулы также и для рассматриваемых субматричных элементов. Приведенные в квазиспиновом пространстве субматричных элементы (аналог субгенеалогических коэффициентов) рассмотрены в [65, 70].

Численные значения генеалогических коэффициентов с двумя отщепленными электронами можно найти согласно формулам типа (II.18) и (II.19), используя таблицы соответствующих субматричных элементов. Однако можно для этой цели также исходить из их определения через генеало-

гические коэффициенты с одним отщепленным электроном:

$$\begin{aligned}
 (l^{N-2}(\alpha_2 L_2 S_2), l^2(L_0 S_0) \| l^N \alpha LS) = \\
 = \sum_{\alpha_1 L_1 S_1} (-1)^{L_2+S_2+L+S+1} \sqrt{[L_0, S_0, L_1, S_1]} \times \\
 \times \begin{Bmatrix} l & l & L_0 \\ L & L_2 & L_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} s & s & S_0 \\ S & S_2 & S_1 \end{Bmatrix} (l^{N-2}(\alpha_2 L_2 S_2) l \| l^{N-1} \alpha_1 L_1 S_1) \times \\
 \times (l^{N-1}(\alpha_1 L_1 S_1) l \| l^N \alpha LS), \quad (\text{П. II. 10})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (j^{N-2}(v_2 J_2), j^2(v_0 J_0) \| j^N v J) = (-1)^{J_2+J+1} \sum_{v_1 J_1} \sqrt{[J_0, J_1]} \times \\
 \times \begin{Bmatrix} J_2 & j & J_1 \\ j & J & J_0 \end{Bmatrix} (j^{N-2}(v_2 J_2), j \| j^{N-1} v_1 J_1) (j^{N-1}(v_1 J_1) j \| j^N v J). \quad (\text{П. II. 11})
 \end{aligned}$$

Таблицы численных значений ГК с одним и двумя отщепленными электронами для большинства необходимых случаев помещены в [14] (случай LS -связи) и в [73, 283] (случай jj -связи).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Condon E. U., Shortley G. H.*, The Theory of Atomic Spectra.— Cambridge University Press, 1935. (Русский перевод: М.: ИЛ, 1949.)
2. *Racah G.*— Phys. Rev., 1942, v. 62, p. 438.
3. *Racah G.*— Phys. Rev., 1943, v. 63, p. 367.
4. *Racah G.*— Phys. Rev., 1949, v. 76, p. 1352.
5. *Edmonds A. R.* Angular Momentum in Quantum Mechanics.— Princeton University Press, Princeton, 1957.
6. *Rose M. E.* Elementary Theory of Angular Momentum.— John Wiley, New York, 1957.
7. *Fano U., Racah G.* Irreducible Tensorial Sets.— Academic Press, York, 1959.
8. *Brink D. M., Satchler G. R.* Angular Momentum.— Clarendon Press, New Oxford, 1962.
9. *Юцис А. П., Левинсон И. Б., Вангаас В. В.* Математический аппарат теории момента количества движения.— Вильнюс, 1960.
10. *Judd B. R.* Operator Techniques in Atomic Spectroscopy.— McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1963.
11. *Юцис А. П., Бандзайтис А. А.* Теория момента количества движения в квантовой механике.— Вильнюс: Минтис, 1977.
12. *Judd B. R.* Second Quantization and Atomic Spectroscopy.— John Hopkins Press, Baltimore, 1967. (Русский перевод: М.: Мир, 1970.)
13. *El Baz E., Castel B.* Graphical Methods of Spin Algebras in Atomic, Nuclear and Particle Physics.— Marcel Dekker, Inc., New York, 1972. (Русский перевод: М.: Мир, 1974.)
14. *Юцис А. П., Савукина А. Ю.* Математические основы теории атома.— Вильнюс: Минтис, 1973.
15. *Джадд Б., Вайборн Б.* Теория сложных атомных спектров.— М.: Мир, 1973.
16. *Lindgren I., Morrison J.* Atomic Many-Body Theory.— Springer Series in Chemical Physics, vol. 13, Berlin, Springer, 1982.
17. *Хартри Д.* Расчеты атомных структур.— М.: ИЛ, 1960.
18. *Froese-Fischer Ch.* The Hartree-Fock Method for Atoms.— N. Y.: John Wiley and Sons, 1977.
19. *Бере Т., Солнцегер Э.* Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами.— М.: Физматгиз, 1960.
20. *Slater J. C.* Quantum Theory of Atomic Structure.— Mc Graw-Hill, New York, 1960.
21. *Левинсон И. Б., Никитин А. А.* Руководство по теоретическому вычислению интенсивностей линий в атомных спектрах.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1962.
22. *Собельман И. И.* Введение в теорию атомных спектров.— М.: Наука, 1977.
23. *Wybourne B. G.* Spectroscopic Properties of the Rare Earths.— N. Y.: John Wiley, 1965.
24. *Вайнштейн Л. А., Собельман И. И., Юков Е. А.* Возбуждение атомов и уширение спектральных линий.— М.: Наука, 1979.

25. *Moore C. E.* Atomic Energy Levels.—National Bureau of Standards, Washington, I, 1949; II, 1952; III, 1958.
26. *Martin W. C., Zalubas R., Hagan L.* Atomic Energy Levels: The Rare Earth Elements.—Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. (USA), 1978, v. 60. p. 422.
27. *Outred R.* Tables of the Atomic Spectral Lines for 10000 Å to 40000 Region.—J. Phys. Chem. Ref. Data. 1978, No. 7.
28. *Moore C. E.* Selected Tables of the Atomic Spectra CI, CII...—Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. (USA), 1970, v. 3. p. 71.
29. *Reader J., Sugar J.* Energy Levels of Iron, FeI through FeXXVI.—J. Phys. Chem. Ref. Data, 1975, v. 4, p. 353.
30. *Corliss Ch., Sugar J.*—J. Phys. Chem. Ref. Data, 1977, v. 6, No. 4, p. 1253.
31. *Sugar J., Corliss Ch.*—J. Phys. Chem. Ref. Data, 1979, v. 8, No. 1, p. 1.
32. *Sugar J., Corliss Ch.*—J. Phys. Chem. Ref. Data, 1979, v. 8, p. 865.
33. *Meggers W. F., Corliss Ch., Scribner B. F.* Tables of Spectral-Line Intensities (Part I—Arranged by Elements, Part II—Arranged by Wavelengths).—NBS Monograph 145, Washington, 1975.
34. *Reader J., Corliss Ch., Wiese W. L., Martin G. A.* Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions (Part I—Wavelengths, Part II—Transition Probabilities).—Nat. Bur. Stand., Washington, 1980.
35. *Fraga S., Sazena K. M. S., Karwowski J.* Handbook of Atomic Data.—Amsterdam—Oxford—N. Y.: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
36. *Fraga S., Karwowski J., Sazena K. M. S.* Atomic Energy Levels.—Amsterdam—Oxford—N. Y.: Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.
37. *Fraga S., Muszynska J.* Atoms in External Fields.—Amsterdam—Oxford—N. Y.; Elsevier Scientific Publishing Company, 1981.
38. *Богданович П. О.*—В кн.: Сборник программ по математическому обеспечению атомных расчетов, вып. 2.—Вильнюс: Институт физики АН Лит. ССР, 1978.
39. *Тутлис В. И.* (ред.). Сборник программ по математическому обеспечению атомных расчетов, вып. 6.—Институт физики АН Лит. ССР, Вильнюс, 1980.
40. *Hagan L., Martin W. C.* Bibliography on Atomic Energy Levels and Spectra (July 1968 through June 1971).—NBS Special Publ. 363, Washington, 1972.
41. *Hagan L.* Bibliography on Atomic Energy Levels and Spectra (July 1971 through June 1975).—NBS Special Publ. 363, Suppl. 1, Washington, 1977.
42. *Zalubas R., Albright A.* Bibliography on Atomic Energy Levels and Spectra (July 1975 through June 1979).—NBS Special Publ. 363, Suppl. 2, Washington, 1980.
43. *Fuhr J. R., Miller B. J., Martin G. A.* Bibliography on Atomic Transition Probabilities (1914 through October 1977).—NBS Special Publ. 505, Washington, 1978.
44. *Miller B. J., Fuhr J. R., Martin G. A.* Bibliography on Atomic Transition Probabilities (November 1977 through March 1980).—NBS Special Publ. 505, Suppl. 1, Washington, 1980.
45. *Unsöld A.* Physik der Sternatmosphären mit besonderer Berücksichtigung... der Sonne.—Springer, Berlin, 1955.
46. *Шкловский И. С.* Физика солнечной короны.—М.: Физматгиз, 1962.
47. *Гринштейн Дж.* (ред.) Звездные атмосферы.—М.: ИЛ, 1963.
48. *Аллер Л., Лиллер У.* Планетарные туманности.—М.: Мир, 1971.
49. *Соболев В. В.* Курс теоретической астрофизики.—М.: Наука, 1975.
50. *Аллер К. У.* Астрофизические величины.—М.: Мир, 1977.
51. *Mihalas D., Stellar Atmospheres.*—Freeman W. and Co., San-Francisco, USA, 1978. (Русский перевод: М.: Мир, 1982.)
52. *Morgan W., Keenan P., Kellman E.* An Atlas of Stellar Spectras.—Univ. of Chicago Press, Chicago, USA, 1943.

53. Moore C. E. Multiplet Table of Astroph. Interest., Part I, II.—Princeton, New Jersey, 1945.
54. Moore C. E. A Multiplet Table of the Astroph. Interest., Part I, II.—NBS Special Publ. No. 36, 1959.
55. Moore C. E., Minnaert M. G., Houtgast J. The Solar Spectrum 2935 to 8770 Å.—Nat. Bur. Stand., 1966.
56. Kaler T. B.—Astr. J. Suppl., Ser. 31, 1976, p. 517.
57. Kelly R. L. Atomic Emission Lines in the Near Ultraviolet.—NASA Tech. Mem. 80268, Sec. 1. 2. Goddard Space Flight Centre, 1979.
58. Бейгман П. Л. Интерпретация рентгеновских спектров короны.— В кн.: Итоги науки и техники, сер. астрон., 1974, т. 9, с. 51, ВИНТИ.
59. Лившиц М. А. Физические характеристики источников рентгеновского излучения в солнечной короне.— В кн.: Итоги науки и техники, сер. астрон., 1974, т. III, ВИНТИ.
60. Hewitt A., Burbidge G.—Astr. J. Suppl., Ser. 43, 1980, p. 57.
61. Seaton M. J.—Quart. J. RAS, 1980, v. 21, p. 229.
62. Берестецкий В. Б., Лившиц Е. М., Пигаевский Л. П. Релятивистская квантовая теория.— М.: Наука, 1968.
63. Judd B. R.—Phys. Rev., 1967, v. 162, p. 28.
64. Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1970, т. 10, с. 861.
65. Шпакаускас В. В., Каняускас Ю. М., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1978, т. 18, с. 293.
66. Шпакаускас В. В., Каняускас Ю. М., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1977, т. 17, с. 563.
67. Каняускас Ю. М., Шимонис В. Ч., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1979, т. 19, с. 637.
68. Каняускас Ю. М., Шпакаускас В. В., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1979, т. 19, с. 21.
69. Шпакаускас В. В., Кычкин П. С., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1976, т. 16, с. 201.
70. Савичюс Е. Г., Каняускас Ю. М., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1979, т. 19, с. 747.
71. Каразия Р. И., Визбарайте Я. И., Рудзикас З. Б., Юцис А. П. Таблицы для расчета матричных элементов операторов атомных величин.— М.: ВЦ АН СССР, 1972.
72. Nielson C. W., Koster G. F. Spectroscopic Coefficients for the p^n , d^n and f^n Configurations.—Cambridge (Mass.): Mass. Inst. Tech., 1963.
73. Сивцев В. И., Слепцов А. А., Кычкин П. С., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1974, т. 14, с. 189.
74. Кычкин П. С., Каняускас Ю. М., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1974, т. 14, с. 727.
75. Кычкин П. С., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1974, т. 11, с. 757.
76. Кычкин П. С., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1971, т. 11, с. 743.
77. Сивцев В. И., Кычкин П. С., Рудзикас З. Б.—Деп. в ВИНТИ, № 2181—76 Деп. (1976).
78. Сивцев В. И., Кычкин П. С., Рудзикас З. Б.—Деп. в ВИНТИ, № 371—76 Деп. (1976).
79. Каняускас Ю. М., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys. Лит. физ. сб., 1975, т. 15, с. 693.
80. Rudzikas Z. V., Kaniauskas J. M.—Int. J. Quant. Chem., 1976, v. 10, p. 837.
81. Ахизер А. И., Берестецкий В. Б. Квантовая электродинамика.— Л.: Наука, 1969.
82. Визбарайте Я. И., Эрикссон К. М., Боруга И. И.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1979, т. 19, с. 487.
83. Mohr P. J.—Ann. Phys., 1974, v. 88, p. 26. 52.
84. Mohr P. J.—Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, p. 1C50.

85. Dankwort W., Ferch J., Gebauer H.—Z. Phys., 1974, v. 267, p. 229.
86. Визбарайте Я. И., Каняускас Ю. М., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1975, т. 15, с. 707.
87. Кычкин И. С., Сивцев В. И., Рудзикас З. Б. Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1976, т. 16, с. 37.
88. Lindgren I., Rosen A.—Case Studies in Atomic Physics, 1974, v. 4, No. 3, p. 93; No. 4, p. 197.
89. Визбарайте Я. И., Каразия Р. И., Грудзинкас И. И., Юцис А. П.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1967, т. 7, с. 5.
90. Шаджюевене С. Д., Богданович П. О.—В кн.: Сборник программ по математическому обеспечению атомных расчетов, вып. 5,—Вильнюс: Институт физики АН Лит. ССР, 1980, с. 31.
91. Rajnak K., Wybourne V. G.—Phys. Rev., 1963, v. 132, p. 280.
92. Wybourne V. G.—J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1457.
93. Schrijver J., Norman P. E.—Physica, 1973, v. 64, p. 269.
94. Рамонас А. А., Ушпалис К. К.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1975, т. 15, с. 737.
95. Каразия Р. И.—УФН, 1981, т. 135, с. 79.
96. Сивцев В. И., Шпакаускас В. В., Кычкин И. С., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1977, т. 17, с. 285.
97. Armstrong L., Jr., Feneuille S. Relativistic Effects in the Many-Electron atom.—Advances in Atomic and Molecular Physics, 1974, v. 10.
98. Кычкин И. С., Слепцов А. А., Сивцев В. И., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1976, т. 16, с. 217.
99. Calvert J. B., Tuttle E. R.—Nuovo Cimento, 1979, v. 54B, p. 413.
100. Блатт Д., Вайскопф В. Теоретическая ядерная физика.—М.: ИЛ, 1954.
101. Каняускас Ю. М., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1973, 1973, т. 13, с. 657.
102. Рудзикас З. Б., Каняускас Ю. М.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1973, т. 13, с. 849.
103. Каладе Ю. А. Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1968, т. 8, с. 69.
104. Каняускас Ю. М., Меркелис Г. В., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1979, т. 19, с. 475.
105. Grant I. P.—J. Phys. B; Atom. Molec. Phys., 1974, v. 7, p. 1458.
106. Каняускас Ю. М., Меркелис Г. В., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1976, т. 16, с. 795.
107. Drake G. W. F.—J. Phys. B; Atom. Molec. Phys., 1976, v. 9, No. 7, L 169.
108. Feneuille S., Luc-Koenig E.—Comments Atomic. Mol. Phys., 1977, v. 6.
109. Каняускас Ю. М., Рудзикас З. Б.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1976, т. 16, с. 491.
110. Визбарайте Я. И., Рудзикас З. Б., Будриге С. Д., Юцис А. П.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1961, т. 1, с. 21.
111. Рудзикас З. Б., Юцис А. П.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1969, т. 9.
112. Юцис А. П., Визбарайте Я. И.—Liet. TSR MA Darbai, Труды АН Лит. ССР, Б), 1964, т. 1 (24), с. 105.
113. Юцис А. П., Лазаускас В. И.—В кн.: Проблемы теоретической физики. I. Квантовая механика.—Л.: Изд-во ЛГУ, 1974, с. 108.
114. Богданович П. О.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1981, т. 21, с. 27.
115. Кычкин И. С., Сивцев В. И., Богданович П. О., Рудзикас З. Б., Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1978, т. 18, с. 165.
116. Фок В. А., Петрашень М. И.—ЖЭТФ, 1936, т. 6, с. 1.
117. Купляускис З. И., Магулайтите А. В., Юцис А. П.—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1971, т. 11, с. 557.
118. Roothaan C. C. J.—Rev. Mod. Phys., 1951, v. 23, p. 69.
119. Roothaan C. C. J.—Rev. Mod. Phys., 1960, v. 32, p. 179.
120. Купляускене А. В., Купляускис З. И., Юцис А. П.—Деп. в ВИНТИ, № 7260—73 Деп (1973).
121. Купляускене А. В., Купляускис З. И., Юцис А. П.—Деп. в ВИНТИ, № 416—74 Деп (1974).

122. *Kuchas C. A., Kuplyauskis Z. H.*—Деп. в ВИНИТИ, № 1922—74 Деп (1974).
123. *Kuplyauskene A. V., Kuplyauskis Z. H.* Деп. в ВИНИТИ, № 2309—79 Деп. (1979).
124. *Clementi E., Raimondi D. L.*—*J. Chem. Phys.*, 1963, v. 38, p. 2686.
125. *Clementi E., Raimondi D. L., Reinhardt W. P.*—*J. Chem. Phys.*, 1967, v. 47, p. 1300.
126. *Clementi E., Roetti C.*—*Atom. Data and Nucl. Data Tables*, 1974, v. 14.
127. *Күзмицките Л., Ушпалис К.*—*Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб.*, 1969, т. 9, с. 1009.
128. *Bates D. R., Damgaard A.*—*Phil. Trans.*, 1949, v. 242, p. 101.
129. *Рудзикас З. Б., Визбарайте Я. И., Юцис А. П.*—*Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб.*, 1964, т. 4, с. 51.
130. *Eriksson K. B. S., Johansson J.*—*Arkiv Fysik*, 1961, v. 19, p. 235.
131. *Рудзикас З. Б., Визбарайте Я. И., Юцис А. П.*—*Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб.*, 1965, т. 5, с. 63.
132. *Визбарайте Я. И., Рудзикас З. Б., Досинас Г. И., Юцис А. П.*—*Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб.*, 1968, т. 8, с. 51.
133. *Рудзикас З. Б., Визбарайте Я. И., Досинас Г. И., Юцис А. П.*—*Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб.*, 1968, т. 8, с. 331.
134. *Кычкин И. С., Рудзикас З. Б., Визбарайте Я. И.*—*Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб.*, 1970, т. 10, с. 47.
135. *Heroux L.*—*Phys. Rev.*, 1969, v. 180, p. 1.
136. *Beauchemin G., Kernahan J. A., Knystautas E., Irvin D. J. G., Drouin R.*—*Phys. Lett.*, 1972, v. 40A, p. 194.
137. *Pegg D. J., Forester J. P. et al.*—*Phys. Rev.*, 1977, v. A15, p. 1958.
138. *Ушпалис К. К., Рамонас А. А.*—*Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб.*, 1970, т. 10, с. 341.
139. *Jucys A. P.*—*Int. J. Quantum Chem.*, 1967, v. 1, p. 311.
140. *Юцис А. П.*—*ЖЭТФ*, 1952, т. 23, с. 129.
141. *Юцис А. П., Визбарайте Я. И., Строцките Т. Д., Бандзайтис А. А.*—*Опт. и спектр.*, 1962, т. 12, с. 157.
142. *Богданович П. О., Раугале А. Р., Савукинас А. Ю., Юцис А. П.*—Деп. в ВИНИТИ № 4773—72 Деп (1972).
143. *Богданович П. О., Боруга И. И., Визбарайте Я. И., Каразия Р. И., Рудзикас З. Б., Савукинас А. Ю., Юцис А. П.*—*Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб.*, 1972, т. 12, с. 931.
144. *Мандельштам С. Л.*—В кн.: *Достижения спектроскопии (XVIII съезд по спектроскопии, июнь 1977 г.)*, Научный совет АН СССР по спектроскопии, 1978, с. 33.
145. *Sugar J., Corliss Ch.*—*J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1978, v. 7, No. 3, p. 1191.
146. *Sugar J., Corliss Ch.*—*J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1977, v. 6, No. 2, p. 317.
147. *Войко В. А., Виноградов А. В. и др.* *Рентгеновская спектроскопия лазерной плазмы (Итоги науки и техники, т. 27)*.—М.: ВИНИТИ, 1980.
148. *Voiko V. A., Faenov A. Ya., Pikuz S. A.*—*JQSRT*, 1976, v. 19, p. 11.
149. *Kononov E. Ya.*—*Physica Scripta*, 1978, v. 17, p. 425.
150. *Safronova U. I., Rudzikas Z. B.*—*J. Phys. B; Atom. Molec. Phys.*, 1977, v. 10, p. 7.
151. *Voiko V. A., Pikuz S. A., Faenov A. Ya.*—*Preprint FIAN, No. 2С, М.*, 1976.
152. *Сафронова У. И., Болотин А. Б.*—Деп. в ВИНИТИ, № 2433—74 Деп (1974).
153. *Богдановичене М. И., Богданович П. О.*—*Опт. и спектр.*, 1979, т. 46, с. 1049.
154. *Fawcett B. C.*—*Atom. Data and Nucl. Data Tables*, 1975, v. 16, p. 135.
155. *Богданович П. О., Меркелис Г. В., Рудзикас З. Б., Сафронова У. И., Шаджювене С. Д.*—Институт спектроскопии АН СССР, Препринт № 4, 1977.
156. *Desclaux J. P., Cheng K. T., Kim Y.-K.*—*J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, 1979, v. 12, p. 3819.

157. *Mori K., Otsuka M., Kato T.*—Nagoya University, Institute of Plasma Physics, Report IPPJ—AM—3, 1977.
158. *Breton C., De Michelis C., Fiakenthal M., Mattioli M.*—JOSA, 1979, v. 69, p. 1652.
159. *Богдановичене М. П.*—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1980, т. 20, с. 59.
160. *Гибсон Э.* Спокойное Солнце.— М.: Мир, 1977.
161. *Зирин Т.* Солнечная атмосфера.— М.: Мир, 1969.
162. *John C. E., Moore C. E., Ware L. M., Adams E. F., Babcock H. D.*—Revision of Rowlands preliminary table of Solar Spectrum.— Publ. by Carnegie, Inst. of Washington No. 369 and papers of the Mount-Wilson Obs., 1928, v. 8, p. 238.
163. *Biemont E., Grevesse N.*—Extrait du Bulletin de la Soc. Roy. des Sci. de Liège, 1973, No. 7—8, p. 307.
164. *Debouille L., Roland G., Neven L.* Solar Spectrum from 3000 to 10000 Å.— Special vol. by the Inst. d'Astrophys. de Liège, Obs. Roy. de Belgique, 1973.
165. *Goldberg L., McMath R. R., Mohler O. C., Pierce A. K.*—Phys. Rev., 1952, v. 85, p. 481.
166. *Грей Д.* Наблюдение и анализ звездных фотосфер.— М.: Мир, 1980.
167. *Кузмицките Л. Л., Дембаускайте А. В., Чиплис И. В., Ушпалис К. К.*—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1968, т. 8, с. 565.
168. *Кузмицките Л. Л., Ушпалис К. К.*—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1970, т. 10, с. 59.
169. *Кузмицките Л. Л., Ушпалис К. К.*—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1973, т. 13, с. 683.
170. *Pierce A. K.*—Contribut. Kitt Peak Nat. Obs., 1968, v. 367, p. 378.
171. *Dunn R., Evans T. et al.*—Astr. J. Suppl., Ser. 15, 1968, p. 275.
172. *Dupree A. K., Reeves E. M.* Solar Satellite Project. The Extreme UV Spectrum of the Quiet Sun.— T. R., 1971
173. *Moore C. E., Brown C. et al.*—Astr. J. Suppl., 1977, Ser. 33, p. 393.
174. *Moore C. E.* Selected Tables of Atomic Spectra, Si I.—Nat. Bur. Stand, Washington, 1967.
175. *Warner B.*—MNRAS, 1968, v. 139, p. 1.
176. *Канцерывичюс А. Ю.*—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1975, т. 15, с. 721.
177. *Chipman E., Bruner E.*—Astr. J., 1975, v. 200, p. 765.
178. *Dubov E.*—Solar Phys., 1971, v. 18, p. 43.
179. *Иванов-Холодный Г. С., Никольский Г. М.* Солнце и ионосфера.— М.: Наука, 1969.
180. *Gingerich O. et al.*—Solar Phys., 1971, v. 18, p. 347.
181. *Атей Р., Томас Р.* Физика солнечной хромосферы.— М.: Мир, 1965.
182. *Vadre A., et al.*—Solar Phys., 1979, v. 62, p. 53.
183. *Де Ягер К.* Стрoение и динамика атмосферы Солнца.— М.: ИЛ, 1962.
184. *Кычкин И. С., Визбарайте Я. П., Рудзикас З. Б.*—Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1970, т. 10, с. 35.
185. *Парийский Н. Н.* (ред.) Астрофизический сборник.— М.: ИЛ, 1949.
186. *Эдлен Б.* Отождествление линий излучения в солнечной короне: Астрофизический сборник.— М.: ИЛ, 1949, с. 7.
187. *Jeffries J., Orall F. et al.*—Solar Phys., 1971, v. 16, p. 103.
188. *Edlen B., Svenson L. et al.*—Solar Phys., 1974, v. 34, p. 173.
189. *Edlen B.*—Solar Phys., 1969, v. 9, p. 439.
190. *Sandlin G., Brueckner G. et al.*—Astr. J., 1977, v. 214, p. 898.
191. *Богданович П. О., Богдановичене М. И. и др.* К теории энергетических спектров многоэлектронных атомов и ионов. В кн.: Спектроскопия многозарядных ионов.— М.: АН СССР, 1980.
192. *Doschek G. et al.*—Astr. J., 1973, v. 29, p. 125.
193. *Doschek G.*—Astr. J., 1972, v. 177, p. 261.
194. *Aglicki E. V., Boiko V. A., Safronova U. I., Vainstein L. A.*—Solar Phys., 1978, v. 56, p. 375.
195. *Пресняков Л. П.*—УФН, 1976, т. 119, с. 49.

196. *Grineva Yu. I., Karev V. I., Mandelstam S. L. et al.*— *Solar Phys.*, 1973, v. 29, p. 441.
197. *Каплан С. А., Пикельнер С. Б., Цытович В. Н.* Физика плазмы солнечной атмосферы.— М.: Наука, 1977.
198. *Elzner L., Elvert G.*— *Astron. Astroph.*, 1980, v. 86, p. 181.
199. *Shore B. M.* Dielectronic recombination.— *Sci. Reg.*, No 22, *Harv. Col. Obs.*, 1967.
200. *Nayer R. W.*— *IAU Sympos.*, 1975, No. 68, p. 3.
201. *Walker A.*— *IAU Sympos.*, 1975, No. 68, p. 73.
202. *Страйжис В.* Многоцветная фотометрия звезд.— Вильнюс, Мокслас, 1977.
203. *Маргинов Д. Я.* Курс практической астрофизики.— М.: Наука, 1977.
204. *Loden K. (ed.)* Spectral Classification and Multicolour Photometry.— *IAU Sympos.*, 1966, No. 24, p. 3C1.
205. *Morgan W., Keenan P.*— *Ann. Rev. Astron. Astroph.*, 1973, v. 11, p. 29.
206. *Jaschek M. et al.*— *Astron. Astroph.*, 1980, v. 89, p. 380.
207. *Fehrenbach Ch., Westerlung W. (eds.)*— *IAU Sympos.*, 1973, No. 50, p. 314.
208. *Maehara H.*— *Publ. Astr. Soc. Japan*, 1971, v. 23, p. 313.
209. *De Groot M.*— *BAN*, 1969, v. 20, p. 225.
210. *Lund L., Sapar A.* The Ultraviolet Spectrum of P Cygni.— Preprint A—1, Tartu, 1980.
211. *Burger M. et al.*— *Astron. Astroph.*, 1980, v. 90, p. 170.
212. *Аллер Л.* Астрофизика, т. I.— М.: ИЛ, 1955.
213. *Corliss C. H., Bozman W. R.* Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements.— *NBS Monograph 53*, Washington, 1962. (Русский перевод: М.: Мнр, 1968.)
214. *Risberg G.*— *Ark. for Fyz.*, 1965, v. B28, p. 381.
215. *Johanson L.*— *Ark. for Fys.*, 1966, v. B31, p. 201.
216. *Bromander J.*— *Ark. for Fys.*, 1969, v. B40, p. 257.
217. *Penkin N. P.* Experimental Determination of Electronic Transition Probabilities and the Lifetimes of the Excited Atomic and Ionic States.— *In: Atomic Physics — 6.*— Riga; Zinatne, 1978.
218. *Penkin N. P., Komarowsky V. A.*— *IJSRT*, 1976, v. 16, p. 217.
219. *Corliss C. H., Tech J. L.*, Oscillator Strengths and Transition Probabilities for 3288 Lines of Iron I (2100—9900 Å).— *NBS Monograph No. 108*, 1968.
220. *Kurucz R. L.*— *SAO Special Report No. 359*, 1974.
221. *Kurucz R. L., Peytremann E.*— *SAO Special Report No. 362*, 1975.
222. *Kurucz R. L.* *SAO Special Report No. 390*, 1981.
223. *Morton D. et al.*— *Astr. J.* 1972, v. 177, p. 219.
224. *Боярчук А. А., Боярчук М. Е.*— *Известия КРАО*, 1960, т. 22, с. 234.
225. *Амбарцумян В. А.* Научные труды, т. I, II.— *Изд-во АН Арм. ССР*, 1960.
226. *Воропцов-Вельяминов Б. А.* Газовые туманности и новые звезды.— М.: АН СССР, 1948.
227. *Гурзadyan Г. А.* Планетарные туманности.— М.: Физматгиз, 1962.
228. *Шкловский Н. С. (ред.)*. Физические процессы в газовых туманностях.— М.: ИЛ, 1948.
229. *Wright W. H.*— *Publ. Lick Obs.*, 1918, v. 13, p. 193.
230. *Perek Z., Kohoutek L.* Catalogue of Galactic Planetary Nebulae.— *Prague: Academia*, 1967.
231. *Seaton M. J.*— *MNRAS*, 1978, v. 185, p. 5.
232. *Aller L. H., Czyzak S. J.*— *IAU Sympos.*, 1968, No. 34, p. 209.
233. *Perrinotto M., Panagia N., Benvenuti P.*— *Astron. Astroph.*, 1980, v. 85, p. 332.
234. *Bohlin R. S., Harrington J. P., Stecher J. P.*— *Astr. J.*, 1978, v. 85, p. 575.
235. *Flower D. R.*— *IAU Sympos.*, 1968, No. 34, p. 77.
236. *Gurzadyan G. A.*— *IAU Sympos.*, 1977, No. 76, p. 79.
237. *Rank D. M.*— *IAU Sympos.*, 1977, No. 76, p. 103.
238. *Treffers R. S. et al.*— *Astr. J.*, 1976, v. 209, p. 793.

239. *Andrillat Y.*— IAU Sympos., 1968, No. 34, p. 63.
240. *Pengelly R. M.*— MNRAS, 1964, v. 127, p. 145.
241. *Seaton M. J.*— MNRAS, 1960, v. 120, p. 326.
242. *Никишин А. А.*— Труды АО ЛГУ, 1950, т. 136, с. 47.
243. *Seaton M. J.*— Rep. Prog. Phys., 1960, v. 23, p. 313.
244. *Pottasch S. R.*— Astr. J. 1962, v. 135, p. 385.
245. *Brocklehurst M.*— MNRAS, 1972, v. 157, p. 211.
246. *Torres-Peimbert S., Peimbert M.*— Rev. Mex. Astron. astrofis., 1977, v. 2, p. 181.
247. *Seaton M. J.*— MNRAS, 1960, v. 121, p. 77.
248. *Никишин А. А., Якубовский О. Я.*— АЖ, 1963, т. 40, с. 245.
249. *Никишин А. А.*— Вестник ЛГУ, 1963, вып. 1, с. 124.
250. *Никишин А. А.*— ДАН СССР, 1963, т. 151, с. 1306.
251. *Холтыгин А. Ф.*— Астрофизика, 1980, т. 16, с. 115.
252. *Никишин А. А., Сапар А. А., Фекалстова Т. Л., Холтыгин А. Ф.*— Публ. Тартусск. обсерв., 1977, т. 45, с. 257.
253. *Никишин А. А., Сапар А. А., Фекалстова Т. Л., Холтыгин А. Ф.*— АЖ, 1981, т. 58, с. 101.
254. *Leibowitz E. M.* Emission Spectra of C IV.— Harvard Univ., Mass., USA, 1971.
255. *Nussbaumer H., Storey P.*— Astron. Astrophys., 1981, v. 99, p. 177.
256. *Zeipen C., Seaton M., Morton D.*— MNRAS, 1977, v. 181, p. 527.
257. *Kafatos P., Lynch L.*— Astr. J. Suppl., Ser. 43, 1980, No. 4.
258. *Aller L. H., Ross J. E. et al.*— Astr. Space Sci., 1980, v. 67, p. 349.
259. *Smith L.*— MNRAS, 1968, v. 138, p. 109.
260. *Kuhi L.*— Astr. J., 1966, v. 145, p. 715.
261. *Andrillat Y.*— Sugg. aux Ann. de Astroph., 1957, v. 2, p. 1.
262. *Johnson H.*— Astr. J. Suppl., 1978, Ser. 36, p. 217.
263. *Kuhi L.*— MNRAS, 1977, v. 180, p. 37.
264. *Smith L.*— Astr. J., 1970, v. 162, p. 535.
265. *Castor I., Nussbaumer H.*— MNRAS, 1972, v. 155, p. 293.
266. *Никишин А. А., Холтыгин А. Ф.* Тезисы докладов 6 Всесоюзной конференции по теории атомов.— Воронеж, 1980, с. 17.
267. *van Blerkom D.*— IAU Sympos., 1973, No. 49, p. 165.
268. *Нугис Т., Фекалстова Т. Х.* В кн.: Эмиссионные линии в спектрах звезд типа WR.— Тарту, 1973, с. 145.
269. *Castor T.*— MNRAS, 1970, v. 149, p. 111.
270. *Никишин А. А.*— Вестник ЛГУ, 1974, т. 1, с. 134.
271. *Göppert-Mayer M.*— Ann. Phys., 1931, v. 19, p. 223.
272. *Seaton M. J.*— MNRAS, 1955, v. 115, p. 280.
273. *Dalgarno A.* Physics of the One and Two Electron Atoms.— Amsterdam: North-Holland Publ., 1969.
274. *Seaton M. J.*— Ann. d'Astroph., 1954, v. 17, p. 269.
275. *Gurzadyan G. A.*— Vistas in Astronomy, 1979, v. 23, p. 45.
276. *Spitzer L., Greenstein J.*— Astr. J., 1951, v. 114, p. 407.
277. *Кипнер А. Я.*— Публ. Тартусск. обсерв., 1952, т. 32, с. 63.
278. *Davidson K., Netzer H.*— Rev. Mod. Phys., 1979, v. 51, p. 715.
279. *Green R., Schmidt M.*— Astr. J., 1980, v. 239, p. 483.
280. *Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К.* Квантовая теория углового момента.— Л.: Наука, 1975.
281. *Визбарайте Я. И., Глембоцкий И. И.* и др. Таблицы 9j-коэффициентов для целых значений параметров с одним параметром, равным единице.— М.: ВЦ АН СССР, 1968.
282. *Шимонис В. Ч., Каняускас Ю. М., Рудзикас З. Б.*— Liet. fiz. rinkinys, Лит. яз. сб., 1981, т. 21, с. 15.
283. *Кычкин И. С., Сивцев В. И., Слепцов А. А., Рудзикас З. Б.*— Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1975, т. 15, с. 539.
284. *Слепцов А. А., Сивцев В. И., Кычкин И. С., Рудзикас З. Б.*— Liet. fiz. rinkinys, Лит. физ. сб., 1975, т. 15, с. 5.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоионизационные состояния 108
Аналитические радиальные орбитали 219, 220
Антисимметричность волновой функции 73, 78
Атомная система единиц 54
- Бальмера декремент 282
Брейта оператор 67
- Векторное сложение моментов 32
Вероятность перехода 168, 181, 182, 185, 205, 226
Взаимодействие контактное 53, 56
— орбита — орбита 22, 52, 55
— спин — контактное 53, 56
— спин — орбита 53, 56
— спин — спин 53, 57
— электростатическое 52, 55
Видимые звездные величины 270
Волновая функция 15
— — релятивистская 68, 85
- Генеалогические коэффициенты в LS -связи 34, 35, 38, 48, 299, 300
— — — jj -связи 35, 36, 299, 300, 304, 305
Группа исключительная 45
— ортогональная 45
— симплектическая 45, 46
— трехмерных вращений 45
— унитарная унитарная 46
- Двумерная спектральная классификация звездных спектров 272, 273
Двухэлектронные переходы 241—243, 262, 264—267, 273—275
Диагонализация матрицы энергии 97
Диаграмма Рессела — Герцшпрунга 273
Дирака матрица 66
Доплера формула 288
Дополнительные оболочки 36, 69, 300
- Единичный тензор 44, 68
- Закон Хаббла 288
Запаздывающие потенциалы 155
Звездные каталоги 271, 272
— спектры поглощения 274, 275
Звезды типа WR 285—287
- Изотопический сдвиг 87
Интенсивность излучения 168, 169
Интеркомбинационные переходы 284
Инфинитезимальный оператор 45
Инфракрасные спектры ПТ 281, 282
- Калибровочная постоянная 180, 233
Квазары 287, 288
Квазивырожденные конфигурации 248
Квазиспин 40, 44
Квантовое число старшинства 38, 39, 43
Классификация уровней 102
Коллапс электрона 124, 221
Конфигурация атома 22
Корреляционные эффекты 110, 113, 119, 234, 248
Коэффициент Вигнера 292, 294
— Клебша — Гордана 24, 292, 294
— $6j$ — 137, 295
— $9j$ — 137, 297
— $12j$ — 297, 298
Красное смещение в спектре квазаров 288
- Лапласиан 54
Линии поглощения в спектрах квазаров 290, 291
— — — спектре Солнца 255—259
— спектра солнечной короны 264—270
— — хромосферы 261—264
Лэмбовский сдвиг 89
- Магнитное квантовое число 20
Матрица преобразования моментов 135—137, 139—143, 146—149
— рассеяния второго порядка 85

Матричный элемент оператора 59, Постоянная Планка 17

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка или формула	Напечатано	Должно быть
37	10 и 12 снизу	J	I
52	(5.8)	$)p_i$	$)p_j$
69	(5.94)	$\{ \begin{matrix} J & J & J \\ J' & j & k \end{matrix} \}$	$\{ \begin{matrix} j & J & J \\ J' & j & k \end{matrix} \}$
81	3 снизу	$\lambda'_1 \lambda'_2$	$\lambda'_2 \lambda'_1$
113	10 снизу	U'	$U^{h'}$
187	(18.3)	l_1^2	l_2^2
191	(18.20)	l_1	l_2
192	2 и 3 снизу	j'	J'
193	12 сверху	$K'0$	$K'k$
207	(20.10)	$L_1 + L_2$	$L_1 + L_2$
209	5 сверху	ΔE	$\Delta E > 0$
232	9 сверху	$2p$	$2p^5$
246	8 снизу	59,866	59 866
267	8 сверху	2_2D	2D
267	9 сверху	1_2D	1D_2
267	13 сверху	$D_{5/2}2s^2$	$2s^2$
276	9 снизу	Фока	Ферми
280	18 снизу	Mg I	Mg II
280	19 снизу	Mg II	Mg I
283	9 сверху	$0,136\psi(2s2p^1P)$	$0,136\psi(2s3p^1P)$
283	14 снизу	${}^1S_{3/2}$	${}^4S_{3/2}$
288	13 сверху	$25,4$	$2,54$
297	6 сверху	$\sqrt{7 \cdot 13/5}$	$\sqrt{7 \cdot 13/5}$
306	(П.П.5)	S', S'	S, S
307	13 сверху	$[3/2]$	$[3/2]^2$

Ортогональность волновых функций 17, 21, 68

Основное квантовое число 19

Отождествление корональных линий 265

Планетарные туманности (ПТ) 277, 278

Подоболочка эквивалентных электронов 43, 50

Показатель цвета 271

Полный набор коммутирующих операторов 16

— квазаров в УФ области 288, 289

— планетарных туманностей 280, 281

Спиновый момент количества движения 20

Стандартная система фаз 13

Статистика Ферми — Дирака 25

Статистический вес конфигурации 37

— — оболочки 33, 41, 48

— — терма 33

Стационарности уравнения 276, 282

Субгеналогические коэффициенты 42, 300, 301

0,

2,

3-

3-

0-

8,

3-

16

17

Автоио
Анали
ли 2
Антиси
ции'
Атомне

Бальме
Брейта

Вектор
Вероят:
185, 2

Взаимо
— орби
— спи
— спие
— элек

Видимь
Волнов:
— — р

Гевеалс
LS-св
— — —
305

Группа
— орто
— симп
— трех
— унит

Двумерная спектральная классифи-
кация звездных спектров 272, 273
Двухэлектронные переходы 241—243,
262, 264—267, 273—275

Диагонализация матрицы энергии 97
Диаграмма Рессела — Герцшпрунга
273

Дирака матрицы 66
Доплера формула 288
Дополнительные оболочки 36, 69, 300

Единичный тензор 44, 68

Лапласиан $5/4$
Линии поглощения в спектрах кваза-
ров 290, 291
— — — спектре Солнца 255—259
— спектра солнечной короны 264—
270
— — хромосферы 261—264
Лэмбовский сдвиг 89

Магнитное квантовое число 20
Матрица преобразования моментов
135—137, 139—143, 146—149
— рассеяния второго порядка 85

- Матричный элемент оператора 59, 69
 Межзвездные линии поглощения 278, 282
 Метод наименьших квадратов 108, 110
 — самосогласованного поля 216
 — Хартри — Фока 18, 243
 — эффективных операторов 126 — 131
 Модель движущихся атмосфер 287
 Модельный потенциал 120, 223
 Момент ядра магнитный дипольный 96
 — — электрический квадрупольный 96
 Мультиплетность термина 30
 Неполное разделение переменных 235
 Неприводимый вид оператора 54
 Нестационарные звезды 285
 Нормировка волновой функции 32
 Нуль-пункт шкалы звездных величин 270, 271
 Обобщенные сферические функции 85
 Оболочка эквивалентных электронов 33
 — заполненная 33, 43
 — полузаполненная 36
 — почти заполненная 36
 — частично заполненная 36
 Оператор 15
 — запаздывания 66, 67
 — Казимира 45
 — кинетической энергии 52, 54
 — магнитных взаимодействий 66, 67
 — магнитных мультипольных переходов 157, 205, 206
 — потенциальной энергии 52
 — электрических мультипольных переходов 157, 181, 183
 Орбитальный момент количества движения 19
 Ортогональность волновых функций 17, 21, 68
 Основное квантовое число 19
 Отождествление корональных линий 265
 Планетарные туманности (ПТ) 277, 278
 Подоболочка эквивалентных электронов 43, 50
 Показатель цвета 271
 Полный набор коммутирующих операторов 16
 Постоянная Планка 17
 — тонкой структуры 23
 — Хаббла 288
 Правила отбора для переходов 170, 193, 209, 229
 — сумм для сил линий 164, 176, 192, 194, 203
 — — — осцилляторов 178
 Представление несвязанных моментов 22
 — связанных моментов 24
 Приближение Хартри — Фока — Паули 52, 98
 Принцип Паули 25, 31, 32, 34
 — спектроскопической устойчивости 162
 Промежуточная связь 103, 262, 268, 282
 Псевдостандартная система фаз 13
 Радиоспектры квазаров 288
 Расширенный метод расчета 236
 Рекомбинационные линии 282, 283
 Рентгеновские линии 247, 267
 Ридберговские переходы в астрофизических спектрах 261, 286
 — состояния 107
 Сателлитные линии 245, 268, 269
 Сверхтонкая структура 90, 93
 Связь jj -29, 32, 36, 43, 122
 JK-29, 31, 122
 LK-29, 31, 122
 LS-29, 30, 33, 37, 122
 Сила линии 161
 — мультиплета 163
 — осциллятора 165, 167, 209, 225, 226
 Символ Кронекера 17
 Синхротропное излучение 289
 Собственная волновая функция 15
 Собственное значение оператора 18
 Солнечная корона 264, 265
 Спектр R Andromedae 273
 — R Cyg 274
 Спектральный класс 272
 Спектры звезд WRC и WRN 286, 287
 — квазаров в УФ области 288, 289
 — планетарных туманностей 280, 281
 Спиновый момент количества движения 20
 Стандартная система фаз 13
 Статистика Ферми — Дирака 25
 Статистический вес конфигурации 37
 — — оболочки 33, 44, 48
 — — термина 33
 Стационарности уравнения 276, 282
 Субгеналогические коэффициенты 42, 300, 301

- Субматричный элемент 41
Сферические функции 19, 27, 293
- Теллурические линии 257
Тензор, составленный из единичных тензоров 45, 69
Тензорное произведение 298
Теорема Вигнера — Эккарта 41
Терм 30, 37, 40
Тип связи 28, 29, 122
- Упрощенный оператор спин — орбита 99, 100
Уравнения Дирака — Хартри — Фока 101, 216, 217
— Максвелла 154
— Хартри — Фока 215
— Хартри — Фока — Юциса 236, 238
- Уравнения Шредингера 17
Уровень энергии 30, 37, 44, 48, 50
Условие Лоренца 155
- Фотографические звездные величины 271
Фотоионизация 282
Фраунгоферов спектр Солнца 255
- Четность волновой функции 20, 30, 34
- Шаровой вектор 180
— спинор 68
- Эквивалентные электроны 31
Электростатическое взаимодействие 26

А.А. НИКИТИН, З.Б. РУДЗИКАС

ОСНОВЫ ТЕОРИИ
СПЕКТРОВ АТОМОВ И ИОНОВ