

ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ ПРАВИЛО ДЛЯ МУЛЬТИПЛЕТОВ В АТОМНЫХ СПЕКТРАХ

А. Ю. Савукина и И. И. Глембоцкий

Получено правило для интервалов между компонентами тонкой структуры в атомных спектрах, дополняющее правило Ланде в случае LS -связи. Правило этого вида имеет место для других типов связи (JK , JJ), где правило Ланде неприменимо.

1. В атомной спектроскопии широко известно правило Ланде для интервалов между компонентами тонкой структуры в LS -мультиплетах

$$E(LSJ) - E(LSJ - 1) = JA(LS). \quad (1)$$

Это правило следует из выражения для диагональных матричных элементов взаимодействия «спин—орбита» в случае LS -связи

$$E^{so}(LSJ) = (-1)^{L+S+J} B(LS) \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S & L & 1 \end{Bmatrix}. \quad (2)$$

где последний множитель является $6j$ -коэффициентом. Использование стандартного суммирования $6j$ -коэффициентов с весом $(-1)^J (2J+1)$ дает равенство

$$\sum_J (2J+1) E^{so}(LSJ) = 0, \quad (3)$$

определяющее положение «центра тяжести» мультиплета.

Правило Ланде, характерное для LS -связи, неприменимо для других типов связи. Но в этих случаях взамен (1) можно найти другое простое правило расположения компонент четных мультиплетов, что показывается в этом сообщении. Такое правило особенно интересно для интенсивно изучаемых в настоящее время спектров многозарядных ионов и возбужденных состояний, характеризующихся JK - и JJ -связью.

2. Недавно в [1] были получены нестандартные формулы суммирования $6j$ -коэффициентов, не содержащие указанных весовых множителей, а имеющие только фазовые множители. Именно, используем формулу (4) [1] в виде

$$\sum_J \begin{Bmatrix} a & b & J \\ b & a & k \end{Bmatrix} = 0, \quad [2 \min(a, b) + k] \text{ нечетное}. \quad (4)$$

Для диагональной части спин-орбитального взаимодействия в случае LS -связи ($ab=LS$, $k=1$) использование (4) дает равенство

$$\sum_J (-1)^J E^{so}(LSJ) = 0, \quad (5)$$

где S должно быть целым для развитых мультиплетов ($S \leq L$, число компонент $2S+1$ нечетное). Для неразвитых мультиплетов ($L \leq S$, число компонент $2L+1$) равенство (5) имеет место для всех S . Таким образом, (5) применимо для всех мультиплетов $[LS]_J$ с нечетным числом компонент. Для таких (нечетных) мультиплетов равенство (5) является модификацией правила Ланде с учетом (3) и выполняется с такой же точностью, как и (1).

Согласно равенству (5), для нечетных мультиплетов имеем

$$E(J_{\max}) \approx \Delta E_{21} + \Delta E_{43} + \dots + \Delta E_{J_{\max}-1, J_{\max}-2} \quad (6)$$

$$E(J_1) \approx \Delta E_{23} + \Delta E_{45} + \dots + \Delta E_{J_{\max}-1, J_{\max}} \quad (7)$$

Таким образом, расстояние крайних компонент от «центра тяжести» нечетного мультиплета (величина расщепления) равно сумме интервалов между

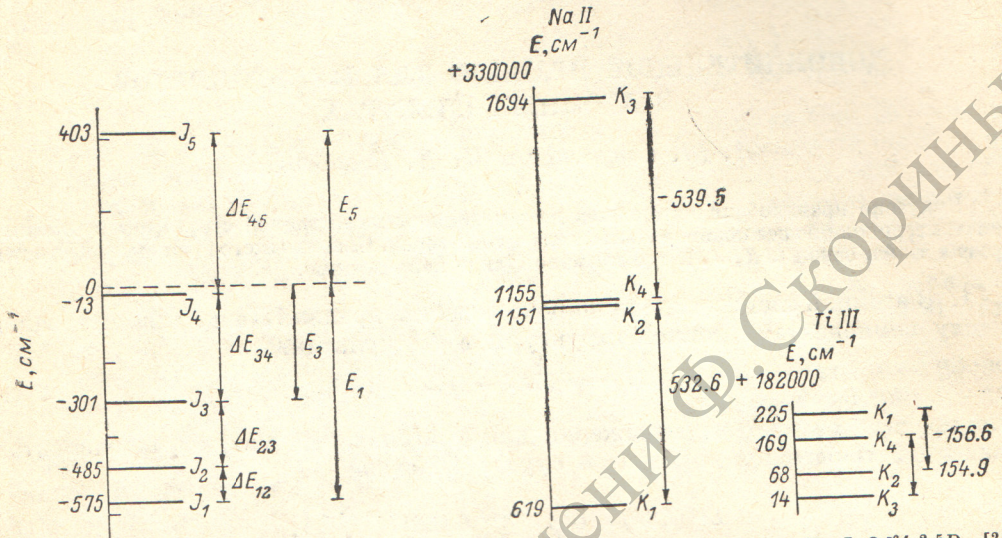


Рис. 1. Интервалы расщепления нечетного мультиплета при LS -связи: $Fe\ I\ 3d^6 4s^2\ ^5D_J$ [²].
 $J_1=0, J_2=1, J_3=2, J_4=3, J_5=4$; $E_1 \approx \Delta E_{23} + \Delta E_{45}, E_3 \approx \Delta E_{45} - \Delta E_{12}, E_5 \approx \Delta E_{21} + \Delta E_{43}$.

Рис. 2. Интервалы расщепления четных мультиплетов при JK -связи.

$Na\ II\ 2p^5 3d\ [^3\ K] [K_i = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}] [^1]$. $Ti\ III\ 3^3 d^5 g\ [^3\ K] [K_i = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}] [^5]$. $\Delta E_{12} \approx -\Delta E_{34}$.
 Энергии отсчитываются от основного состояния $2p^6\ ^1S_0\ Na\ II$ и $3p^3 3d^2\ ^3F_2\ Ti\ III$.

остальными соседними компонентами. Это показано на рис. 1 в случае $Fe\ I\ 3d^6 4s^2$. Здесь и далее обозначаем $\Delta E_{ik} \equiv E_{J_i} - E_{J_k}$ ($\Delta E_{ik} = -\Delta E_{ki}$). Значения $J_1, J_2, \dots, J_{\max}$ расположены в порядке возрастания, как на рис. 1.

Для любой компоненты i нечетного мультиплета из (5) получаем

$$E(J_i) \approx -\Delta E_{12} - \Delta E_{34} - \dots - \Delta E_{i-2, i-1} + \Delta E_{i+1, i+2} + \dots + \Delta E_{J_{\max}-1, J_{\max}} \quad (8)$$

Здесь интервалы вверху рассматриваемой компоненты i (с большими J) входят в выражение (8) со знаком плюс, а внизу — со знаком минус. Правило (6), (7) или (8) дает простой способ нахождения «центра тяжести» мультиплета даже без определения конкретных значений J для отдельных компонент, чем оно отличается от (3). В приведенном на рис. 1 примере, где LS -связь применима и правило Ланде выполняется с точностью 10%, положения «центра тяжести» мультиплета, определенные из экспериментальных значений уровней по формулам (3) и (6), различаются на 25 см^{-1} .

3. Правило (5) для LS -связи, как и правило Ланде, нарушается недиагональными матричными элементами взаимодействия «спин—орбита» и другими магнитными взаимодействиями. При увеличении заряда ядра или степени ионизации, а также для возбужденных состояний из-за увеличения относительного вклада магнитных (спиновых) взаимодействий по сравнению с электростатическим взаимодействием LS -связь переходит в JK - и JJ -связь. Тип связи для классификации уровней приближенно может быть определен по относительной величине радиальных интегралов несферической части электростатического взаимодействия и упрощенного взаимодействия «спин—орбита». В случае $F_2, G_k \gg \eta_i$ имеем LS -связь, при $F_2, G_k \gg \eta_i$ реализуется JK -связь, а при $\eta_i \gg F_2, G_k$ преобладает JJ -связь.

JK -связь является широко распространенной и она используется для классификации уровней многих возбужденных и ионизированных атомов [2-5], особенно для конфигураций $n_1 l_1^{n_1} n l$ с одним возбужденным электроном. В качестве примера в табл. 1 и 2 приводим значения радиальных интегралов для возбужденных конфигураций $2p^5 n l$ NeI и изоэлектронной последовательности $2p^5 3d$. Значения интегралов в табл. 1 определены с помощью решений нерелятивистских уравнений Хартри—Фока (ХФ). Значения в табл. 2 для многозарядных ионов соответствуют приближению Хартри—Фока—Паули (ХФП) с релятивистскими поправками, что дает хорошее согласие с экспериментальными длинами волн [6]. Согласно величинам радиальных интегралов JK -связь преобладает для всех указанных конфигураций до $nl=5g$ и для степени ионизации $I \leq 30$. При увеличении $n_1 l_1$ JK -связь распространяется на еще более возбужденные состояния [2].

В случае JL - или JK -связи использование (4) дает простое правило для интервалов между термами $[J_1 L K]$ возбужденных конфигураций. Ввиду того что коэффициент при $\eta (n_1 l_1)$ не зависит от K , расщепление по этому квантовому

Таблица 1
Радиальные интегралы электростатического и спин-орбитального взаимодействий для конфигураций $2p^5 n l$ NeI (в см⁻¹)

nl	$3d$	$4f$	$5g$
$\eta (2p)$	514.3	514.3	514.3
$\eta (nl)$	0.09	0.01	0.00
$F_2 (2p, nl)$	549.2	80.2	19.2
$G_{l-1} (2p, nl)$	47.1	0.11	0.00
$G_{l+1} (2p, nl)$	26.0	0.07	0.00

Примечание. Значения интегралов определены с помощью программы [6].

Таблица 2

Радиальные интегралы электростатического и спин-орбитального взаимодействий для изоэлектронной последовательности $2p^5 3d$ (в эВ)

Ион	Fe ¹⁶⁺	Zn ²⁰⁺	Mo ³²⁺	W ⁶⁴⁺
$\eta (2p)$	0.30	0.58	2.54	28.02
$\eta (3d)$	0.01	0.02	0.11	1.40
$F_2 (2p, 3d)$	0.57	0.72	1.18	2.37
$G_1 (2p, 3d)$	0.51	0.67	1.12	2.32
$G_3 (2p, 3d)$	0.30	0.38	0.65	1.35

Примечание. Значения интегралов определены с помощью программы [6].

числу, согласно табл. 1, в основном определяется прямой частью электростатического взаимодействия $E_{np}^{эл}$ между оболочками, так как для возбужденных конфигураций при не очень высокой степени ионизации $F_2 (n_1 l_1, nl) \gg G_k (n_1 l_1, nl)$. Из выражений для этого взаимодействия в случае JK -связи [7] с помощью (5) получаем

$$\sum_K (-1)^K E_{np}^{эл} (J_1 L K) = 0 \quad (9)$$

при полуцелых $J_1 < L$ (четные мультиплеты $[J_1 K]$). Таким образом, для этих мультиплетов

$$\Delta E_{12} + \Delta E_{34} + \dots \approx 0, \quad (10)$$

где $\Delta E_{ik} \equiv E(K_i) - E(K_k)$. Поэтому половина всего мультиплета обращена ($E(K_1) > E(K_2)$), если $K_1 < K_2$.

Согласно (10), для дублетов имеем $\Delta E_{12} \approx 0$. Действительно, дублетное расщепление по K , например, для конфигураций $2p^5_{1/2} n l$ NeI при $n > 3$, $l > 1$, по имеющимся экспериментальным данным [2], очень мало (5.5, 2.1,

0.52, 0.21, 0.0 см⁻¹ соответственно для $nl=4d, 5d, 6d, 6f, 7f$ и т. д.). Для np -состояний JK -связь менее пригодна и мультиплеты перекрываются. Поэтому для них дублетное расщепление значительно больше (163, 45, 13.5 см⁻¹ для $4p, 5p, 6p$).

Для квартетов (10) дает равенство

$$\Delta E_{12} \approx -\Delta E_{34}. \quad (11)$$

Выполнение этого равенства показано в табл. 3 (использовались экспериментальные значения уровней энергии возбужденных конфигураций из [2, 5]). Например, для возбужденных состояний $2p^5nl$ с $n > 4$ равенство (11) соблюдается с точностью до 0.1 см⁻¹. Таким образом, оно может использоваться для

Таблица 3

Расщепление четных мультиплетов в JK -связи по квантовому числу K для возбужденных конфигураций (в см⁻¹)

Атом, ион	Конфигурация	ΔE_{12}	ΔE_{34}
№ I [2]	$2p^5 3d$	97.7	-109.6
	$4d$	43.9	-47.7
	$5d$	24.6	-24.7
	$6d$	14.3	-14.4
	$4f$	16.5	-16.6
	$5f$	8.7	-8.7
	$6f$	4.9	-5.0
Ti III [5]	$3d_{3/2} 6h$	55.4	-55.1
	$7h$	35.2	-35.2

классификации экспериментальных значений уровней. Равенство (11) дает характерное обращение одной из пар компонент квартета. При этом правило (11) охватывает как случай квартета в виде двух отдельных — необращенного и обращенного — дублетов с последовательными значениями K , так и случай их переплетения (рис. 2).

Расщепление термов $[J_1 K_s]_J$ по J для указанных возбужденных конфигураций ($J = K \pm \frac{1}{2}$) является

малым и в большинстве экспериментальных данных оно не различается. Для тех случаев, когда это расщепление измерено, в табл. 3 значения ΔE_{12} , ΔE_{34} берутся для «центра тяжести» дублета.

4. Для диагональной части взаимодействия «спин—орбита» при JK -связи получается такое же равенство, как и (5), где L заменяется на K . Однако такое правило для тонкого расщепления по J может проявиться только в том случае, если можно пренебречь зависящей от J обменной частью электростатического взаимодействия по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием возбужденного электрона. Это имеет место при очень высоких степенях ионизации, но здесь уже может преобладать JJ -связь.

Расположение мультиплетов $[J_1 J_2]_J$ в JJ -связи для сильно возбужденных или высокоионизированных атомов в основном определяется взаимодействием «спин—орбита» электронов остова, так как для указанных конфигураций $\eta(n_1 l_1) \gg F_2(n_1 l_1, nl), \eta(nl)$. Поэтому в этом случае имеет место правило Ланде по квантовому числу J_1 . В JJ -связи расщепление тонкой структуры по полному моменту J определяется электростатическим взаимодействием, которое зависит от J . Для диагональных матричных элементов прямой части электростатического взаимодействия при JJ -связи, как и в случае (9), получаем

$$\sum_J (-1)^J E_{\text{ст}}^J(J_1 J_2 J) = 0, \quad (12)$$

если $\min(J_1, J_2)$ — полуцелое (четные мультиплеты). Таким образом, для тонкого расщепления в JJ -связи, определяемого прямой частью электростатического взаимодействия, имеем такое же соотношение, как и (10), для интервалов между мультиплетами по квантовому числу K .

Равенство (12) дает $\Delta E_{12} \approx 0$ для дублетов и $\Delta E_{12} \approx -\Delta E_{34}$ — для квартетов высоковозбужденных конфигураций при JJ -связи, так как для них $F_2 \gg G_k$, и обменной частью электростатического взаимодействия можно пренебречь. Интересно, что для ряда конфигураций высокоионизированных атомов при JJ -связи, например $2p^5 3d_{3/2}$, правило (12) также хорошо описывает

структуру уровней энергии, хотя, согласно табл. 2, в этом случае $F_2 \approx G_1$. Для таких конфигураций коэффициенты при обменных радиальных интегралах G_k в диагональных матричных элементах электростатического взаимодействия не зависят от J , и поэтому обменная часть на интервалы тонкой структуры влияет мало.

Таблица 4
Расщепление четных мультиплетов $[J_1 J_2]_J$ в JJ -связи
для высокозарядных ионов (в эВ)

Конфигурация	Терм	Ион	ΔE_{12}	ΔE_{34}
$2p^4 3d$	$a \left[\begin{smallmatrix} 3 \\ 2 \end{smallmatrix} \right]$	Fe^{17+}	7.51	-7.74
	$b \left[\begin{smallmatrix} 3 \\ 2 \end{smallmatrix} \right]$	Mo^{33+}	-2.37	2.36
$2p^5 3d$	$\left[\begin{smallmatrix} 3 & 3 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix} \right]$	Fe^{16+}	1.00	-1.42
		Zn^{20+}	1.47	-2.07
		Mo^{32+}	3.37	-2.27
		W^{64+}	10.33	-8.24

В табл. 4 приведены теоретические значения интервалов тонкой структуры рассчитанные в релятивистском приближении Дирака—Хартри—Фока (ДХФ), которое, согласно [6], дает хорошее согласие с экспериментом (до 10^{-2} Å для длин волн). Для неперемешивающихся квартетных термов, приведенных в табл. 4, согласно (12), имеем $\Delta E_{12} \approx -\Delta E_{34}$, хотя в данном случае это равенство выполняется менее точно, чем в табл. 3. Вес основного терма в приведенных случаях больше 0.9. Для перемешивающихся возбужденных термов обращение одной пары компонент сохраняется, но разница расщеплений внутри пар увеличивается. Интересно заметить, что значения энергии в приближении ДХФ меньше отклоняются от равенства (12), чем значения, полученные в приближении ХФП.

Отметим, что для диагональной части взаимодействия «спин—спин», например в LS -связи, также получаем равенство вида (5) для развитых четных мультиплетов ($S < L$, S — полуцелое). Однако вклад этого взаимодействия мал даже в случае полузаполненных оболочек, для которых диагональные матричные элементы взаимодействия «спин—своя орбита» исчезают. В этом случае правило Ланде совсем неприменимо и обращение мультиплетов обуславливается недиагональными матричными элементами.

Авторы благодарят Е. Г. Савичуса за предоставленные результаты расчетов многозарядных ионов дополнительно к [6].

Литература

- [1] B. J. Dunlap, B. R. Judd. J. Math. Phys., 16, 318, 1975.
- [2] Ch. E. Moore. Atomic Energy Levels. Nat. Bur. Stand., Washington, v. I, 1949; v. II, 1952; v. III, 1958.
- [3] J. Reader, J. Sugar. J. Phys. Chem. Ref. Data, 4, 356, 1975.
- [4] J. Sugar, C. Corliss. J. Phys. Chem. Ref. Data, 6, 317, 1977; 6, 1253, 1977.
- [5] C. Corliss, J. Sugar. J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, 1, 1979.
- [6] И. С. Кычкин, В. И. Сивцев, П. О. Богданович, З. Б. Рудвикас. Лит. физ. сб., 18, 165, 1978.
- [7] А. П. Юцис, А. Ю. Савукина. Математические основы теории атома. «Минтис», Вильнюс, 1973.
- [8] П. О. Богданович. Сборник программ по математическому обеспечению атомных расчетов. Вып. 2, с. 1. Институт физики АН Литовской ССР, Вильнюс, 1978.

Поступило в Редакцию 26 января 1981 г.