

И. И. Собельман

Введение в теорию атомных спектров

Москва
«Книга по Требованию»

УДК 53
ББК 22.3
И11

И11 **И. И. Собельман**
Введение в теорию атомных спектров / И. И. Собельман – М.: Книга по Требованию, 2023. – 642 с.

ISBN 978-5-458-50878-0

Книга посвящена систематическому изложению физических основ и теории атомной спектроскопии. Изложение основывается на современном аппарате теории угловых моментов. В книге также систематически рассматриваются вопросы возбуждения и излучения атомов. Эти вопросы интересны с точки зрения применения спектроскопических методов к исследованию различных физических явлений. Книга рассчитана на студентов старших курсов вузов, аспирантов и научных работников, работающих по спектроскопии и спектральному анализу, а также в области теоретической физики.

ISBN 978-5-458-50878-0

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

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

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

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

ЧАСТЬ III

ВОЗБУЖДЕНИЕ И ИЗЛУЧЕНИЕ АТОМОВ. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ

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

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

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

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

ПОСВЯЩАЕТСЯ ПАМЯТИ

Григория Самуиловича

ЛАНДСБЕРГА

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

И. Собельман

ЧАСТЬ I

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АТОМНЫХ СПЕКТРАХ

ГЛАВА I

СПЕКТР ВОДОРОДА

§ 1. Уравнение Шредингера для атома водорода

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Компоненты момента l связаны с компонентами импульса p соотношением

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

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

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

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

Запишем также в сферических координатах уравнение (1.1)

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

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

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

Будем искать решение этого уравнения в виде

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

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

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

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

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