(ср. III (107,10—11)). Оператор $\hat{Q}_{ik}$ выражается через операторы момента формулой III (75,2):

$$\hat{Q}_{ik} = \frac{3Q}{2J(2J-1)}\left(\hat{J}_i\hat{J}_k + \hat{J}_k\hat{J}_i - \frac{2}{3}\hat{\mathbf{J}}^2\delta_{ik}\right).$$

Отсюда находим среднее значение

$$\overline{Q_{ik}^2} = \frac{3Q^2}{2J^2(2J-1)^2}\mathbf{J}^2(4\mathbf{J}^2-3) = Q^2\frac{3(J+1)(2J+3)}{2J(2J-1)}.$$

Приведенные матричные элементы:

$$\langle J\|J\|J\rangle = \sqrt{J(J+1)(2J+1)},$$

$$\langle J\|Q\|J\rangle = Q\sqrt{\frac{3(2J+1)(J+1)(2J+3)}{2J(2J-1)}}.$$

Из (48,14) видно теперь, что поляризационные моменты $\mathscr{P}_{1\mu}$ совпадают со сферическими компонентами вектора

$$\sqrt{\frac{3}{J(J+1)}}\,\overline{\mathbf{J}},$$

а моменты $\mathscr{P}_{2\mu}$ — со сферическими компонентами тензора

$$\sqrt{\frac{10J(2J-1)}{3(J+1)(2J+3)}}\,\frac{\overline{Q_{ik}}}{Q}.$$

§ 49. Излучение атомов. Электрический тип[1])

Энергии внешних электронов атома (принимающих участие в оптических радиационных переходах) в грубой оценке имеют порядок величины $E \sim me^4/\hbar^2$, так что излучаемые длины волн $\lambda \sim \hbar c/E \sim \hbar^2/\alpha me^2$. Размеры же атома $a \sim \hbar^2/me^2$. Поэтому в оптических спектрах атомов, как правило, выполняется неравенство $a/\lambda \sim \alpha \ll 1$. Такой же порядок величины имеет отношение $v/c \sim \alpha$, где v — скорости оптических электронов.

Таким образом, в оптических спектрах атомов выполняется условие, в силу которого вероятность электрического дипольного излучения (если оно допускается правилами отбора) значительно превосходит вероятности мультипольных переходов[2]). В связи с этим в спектроскопии атомов наиболее важную роль играют именно электрические дипольные переходы.

---

[1]) В § 49—51, 53—55 пользуемся обычными единицами.

[2]) Типичные значения вероятности дипольных переходов в оптической области спектра атомов имеют порядок 10^8 с$^{-1}$.

Как уже указывалось, такие переходы подчинены строгим правилам отбора по полному моменту атома J и по четности P [1]):

$$|J' - J| \leqslant 1 \leqslant J + J', \tag{49,1}$$

$$PP' = -1. \tag{49,2}$$

Неравенство $|J' - J| \leqslant 1$ означает, что момент J может меняться лишь на 0, ± 1; в силу неравенства $J + J' \geqslant 1$ дополнительно запрещен переход $0 \to 0$. Четности начального и конечного состояний должны быть противоположны [2]).

Вероятность излучения с переходом $nJM \to n'J'M'$ определяется соответствующим матричным элементом дипольного момента атома согласно

$$w(nJM \to n'J'M') = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\langle n'J'M' | d_{-m} | nJM \rangle|^2, \tag{49,3}$$

$$\omega = \omega(nJ \to n'J').$$

Просуммировав (49,3) по всем значениям $M' = M - m$ (при заданном M), мы получим полную вероятность излучения данной частоты с атомного уровня nJ. Суммирование производится с помощью (46,20) и дает

$$w(nJ \to n'J') = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{2J+1} |\langle n'J' \| d \| nJ \rangle|^2. \tag{49,4}$$

Стоящий здесь квадрат модуля приведенного матричного элемента иногда называют *силой линии перехода*; эта величина симметрична относительно начального и конечного состояний.

Наблюдаемая интенсивность излучения получается умножением w на $\hbar\omega$ и на число атомов в источнике, находящихся на данном возбужденном уровне (N_{nJ}). Так, в газе с температурой T это число $N_{nJ} \propto (2J+1)\exp(-E_{nJ}/T)$; множитель $(2J+1)$ — статистический вес уровня с моментом J.

Дальнейшие заключения о вероятностях перехода в атомных спектрах можно сделать лишь при конкретизации характера состояний атома. Мы не станем останавливаться здесь на методах расчета матричных элементов, степень приближенности которых не имеет четкого теоретического характера. Выведем лишь неко-

---

[1]) Будем теперь обозначать квантовые числа начальных и конечных состояний соответственно буквами без штриха и со штрихом. Буквами n, n' будут обозначаться совокупности остальных (помимо указываемых явно) квантовых чисел, определяющих состояния системы.

[2]) Правило отбора по четности было установлено *Лапортом* (*O. Laporte*, 1924).

торые соотношения для довольно широкой (в особенности в легких атомах) категории состояний, построенных по типу LS-связи (см. III, § 72). Такие состояния характеризуются, помимо полного момента, также и определенными значениями сохраняющихся в этом случае орбитального момента L и спина S.

Поскольку дипольный момент представляет собой чисто орбитальную величину, его оператор коммутирует с оператором спина, т. е. его матрица диагональна по числу S. По числу же L для дипольного момента имеют место такие же правила отбора, как для любого орбитального вектора (см. III, § 29). Таким образом, переходы между состояниями, построенными по LS-типу, подчинены дополнительным (помимо (49,1—2)) правилам отбора:

$$S' - S = 0, \tag{49,5}$$

$$|L' - L| \leqslant 1 \leqslant L + L'. \tag{49,6}$$

Подчеркнем лишний раз, что эти правила — приближенные и нарушаются при учете спин-орбитального взаимодействия.

Отметим, что правило (49,5) (запрещение переходов между термами различной мультиплетности) справедливо не только для дипольных, но и для всех вообще переходов электрического типа: электрические мультипольные моменты всех порядков представляют собой орбитальные тензоры, так что их матрицы диагональны по спину. Так, для электрических квадрупольных переходов, помимо общих правил

$$|J' - J| \leqslant 2 \leqslant J + J', \quad PP' = 1, \tag{49,7}$$

в случае LS-связи имеют место дополнительные правила отбора:

$$S' - S = 0, \quad |L' - L| \leqslant 2 \leqslant L + L'. \tag{49,8}$$

Зависимость вероятности излучения от чисел S, J, J' может быть определена в явном виде. Этот вопрос непосредственно решается с помощью общих формул для матричных элементов сферических тензоров при сложении моментов. Согласно формуле III (109,3) имеем [1]:

$$|\langle n'L'SJ' \| d \| nLSJ \rangle|^2 = \\ = (2J+1)(2J'+1) \begin{Bmatrix} L' & J' & S \\ J & L & 1 \end{Bmatrix}^2 |\langle n'L' \| d \| nL \rangle|^2. \tag{49,9}$$

[1]) В формулах III, § 109 под «моментами подсистем 1 и 2» надо понимать теперь орбитальный момент и спин атома, взаимодействием между которыми пренебрегаем. Роль величин $f^{(1)}_{1q}$ играет орбитальный вектор d_q.

Подставив это в (49,4), получим

$$w(nLSJ \to n'L'SJ') = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3}(2J'+1)\begin{Bmatrix} L' & J' & S \\ J & L & 1 \end{Bmatrix}^2 |\langle n'L' \| d \| nL\rangle|^2, \tag{49,10}$$

причем $\omega = \omega(nLS \to n'L'S)$[1]).

Для этих вероятностей можно получить определенное правило сумм. Для квадратов $6j$-символов имеет место формула суммирования (см. III (108,7))

$$\sum_{J'} (2J'+1)\begin{Bmatrix} L' & J' & S \\ J & L & 1 \end{Bmatrix}^2 = \frac{1}{2L+1}. \tag{49,11}$$

С ее помощью находим из (49,10)

$$\sum_{J'} w(nLSJ \to n'L'SJ') = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3}\frac{1}{2L+1}|\langle n'L' \| d \| nL\rangle|^2. \tag{49,12}$$

Отметим, что эта величина оказывается не зависящей от начального значения J.

Если мы имеем дело с излучением газа с температурой, много большей интервалов тонкой структуры атомного терма nSL, то состояния с различными J заселены равномерно, т. е. все значения J равновероятны. Вероятность того, что атом находится на уровне с некоторым определенным значением J, в таком случае равна

$$\frac{2J+1}{(2L+1)(2S+1)}, \tag{49,13}$$

т. е. отношению статистического веса этого уровня к полному статистическому весу терма nSL. Усреднение выражений (49,10) или их сумм (49,12) по этим вероятностям сводится к умножению на фактор (49,13); обозначим это усреднение чертой над буквой. Полная вероятность излучения всех линий спектрального мультиплета (образованного всеми возможными переходами между компонентами тонкой структуры двух термов nSL и $n'SL'$) есть сумма:

$$\bar{w}(nLS \to n'L'S) = \sum_J \sum_{J'} \bar{w}(nLSJ \to n'L'SJ'). \tag{49,14}$$

Поскольку, разумеется, $\sum_J (2J+1) = (2S+1)(2L+1)$, для полной вероятности получается выражение, совпадающее с (49,12). Поэтому для относительной вероятности (или, что то же,

---

[1]) Пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием при вычислении матричных элементов, мы пренебрегаем также и зависимостью частот от J и J', т. е. тонкой структурой начального и конечного уровней атома.

относительной интенсивности) отдельной линии получим

$$\frac{\bar{w}(nLSJ \to n'L'SJ')}{\bar{w}(nLS \to n'L'S)} = \frac{(2J+1)(2J'+1)}{(2S+1)} \begin{Bmatrix} L' & J' & S \\ J & L & 1 \end{Bmatrix}^2. \quad (49,15)$$

Анализ численных значений, даваемых этой формулой, обнаруживает, что среди линий мультиплета наиболее интенсивны те, для которых $\Delta J = \Delta L$ (их называют *главными линиями*, в отличие от остальных компонент мультиплета, называемых *сателлитами*). При этом интенсивность главных линий тем больше, чем больше начальное значение J.

Суммирование величин (49,15) по J или по J' дает

$$\begin{aligned} \frac{\sum\limits_{J'} \bar{w}(nLSJ \to n'L'SJ')}{\bar{w}(nLS \to n'L'S)} &= \frac{2J+1}{(2L+1)(2S+1)}, \\ \frac{\sum\limits_{J} \bar{w}(nLSJ \to n'L'SJ')}{\bar{w}(nLS \to n'L'S)} &= \frac{2J'+1}{(2L+1)(2S+1)}. \end{aligned} \quad (49,16)$$

Таким образом, сумма интенсивностей всех линий спектрального мультиплета, имеющих один и тот же начальный (или конечный) уровень, пропорциональна статистическому весу начального (или конечного) уровня.

Остановимся еще на сверхтонкой структуре спектральных линий атома. Напомним, что сверхтонкое расщепление атомных уровней возникает в результате взаимодействия электронов со спином ядра, если последний отличен от нуля (см. III, § 122). Полный момент атома (вместе с ядром) $\mathbf{F}$ складывается из полного момента электронов $\mathbf{J}$ и момента ядра $\mathbf{I}$. Каждая компонента сверхтонкой структуры уровня nJ характеризуется своим значением квантового числа F.

Строгий закон сохранения момента приводит теперь к строгому правилу отбора для полного момента F; при электрическом дипольном излучении

$$|F' - F| \leqslant 1 \leqslant F + F'. \quad (49,17)$$

Но ввиду чрезвычайной слабости взаимодействия электронов со спином ядра им можно вовсе пренебречь при вычислении матричных элементов электрических (и магнитных) моментов электронной оболочки атома. Поэтому остаются справедливыми также и прежние правила отбора по электронному моменту J и по электронной четности. В частности, в силу последнего невозможны электрические дипольные переходы между компонентами сверхтонкой структуры одного и того же терма: все эти уровни обладают одинаковой четностью, между тем как указанные переходы возможны лишь между состояниями различной четности.

Поскольку оператор дипольного момента коммутирует со спином ядра, зависимость матричных элементов от чисел I и F может быть найдена в явном виде; эти вычисления лишь очевидным изменением обозначений отличаются от произведенных выше для LS-связи. Вероятность излучения, просуммированная по конечным значениям проекции полного момента $\mathbf{F}$:

$$w(nJIF \to n'J'IF') = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3}\frac{1}{2F+1}|\langle n'J'IF'\|d\|nJIF\rangle|^2, \quad \omega = \omega(nJ \to n'J'), \tag{49,18}$$

причем квадрат приведенного матричного элемента

$$|\langle n'J'IF'\|d\|nJIF\rangle|^2 = (2F+1)(2F'+1)\begin{Bmatrix} J' & F' & I \\ F & J & 1\end{Bmatrix}^2 |\langle n'J'\|d\|nJ\rangle|^2. \tag{49,19}$$

Задача

Большинство линий в спектрах щелочных металлов можно описать как результат переходов одного внешнего (оптического) электрона в самосогласованном поле атомного остатка, образующего замкнутую конфигурацию; состояние атома построено по типу LS-связи. В этих предположениях определить относительные интенсивности компонент тонкой структуры спектральных линий.

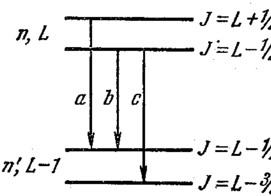

Рис. 1

Решение. Полные моменты L и $S=\frac{1}{2}$ атома совпадают с орбитальным моментом и спином оптического электрона. Поэтому четность состояния равна $(-1)^L$ (четность замкнутой конфигурации атомного остатка положительна). Правила отбора по четности запрещают, следовательно, дипольный переход с $L'=L$, так что возможны лишь переходы с $L'-L=\pm 1$. Переходы между компонентами дублетных уровней n, L и n', $L-1$ дают в силу правила отбора по J всего три линии (рис. 1). Их относительные интенсивности (обозначим их a, b, c) проще определить, не прибегая непосредственно к формуле (49,15), из правил (49,16). Составляя отношения суммарных интенсивностей линий с одним или другим начальным (или конечным) уровнем, получаем два равенства:

$$\frac{b+c}{a} = \frac{2L}{2L+2}, \qquad \frac{a+b}{c} = \frac{2L}{2L-2},$$

откуда

$$a:b:c = [(L+1)(2L-1)]:1:[(L-1)(2L+1)].$$

Если $L=1$, то нижний уровень не расщеплен, линия c отсутствует, а $a/b = 2$.

§ 50. Излучение атомов. Магнитный тип

Магнитный момент атома по порядку величины дается боровским магнетоном: $\mu \sim e\hbar/mc$. Эта оценка отличается множителем α от порядка величины электрического дипольного мо-