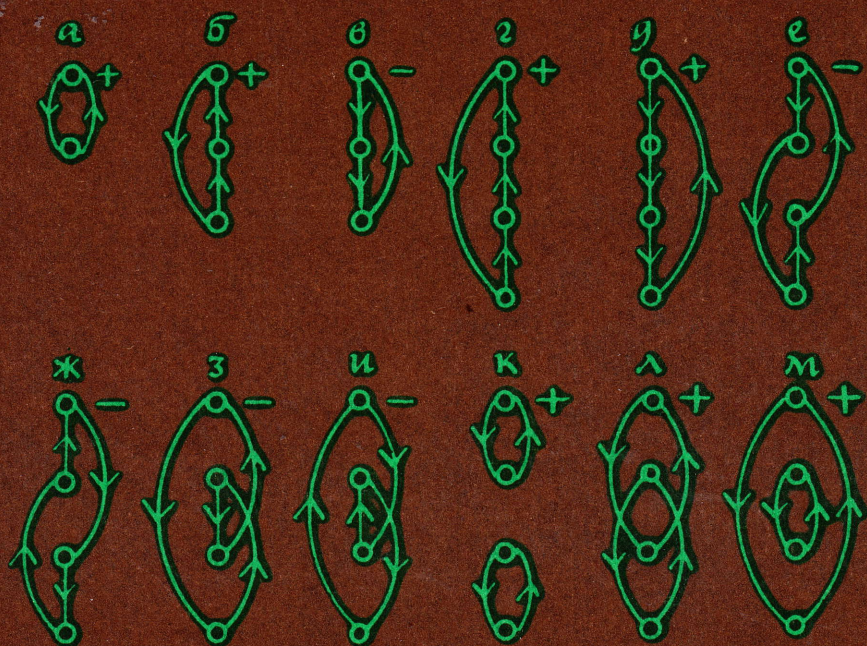


Р. Каразия

СУММЫ
АТОМНЫХ ВЕЛИЧИН
И СРЕДНИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ
СПЕКТРОВ



Р.Каразия СУММЫ АТОМНЫХ ВЕЛИЧИН И СРЕДНИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРОВ

Монография



Вильнюс «Мокслас» 1991

R. KARAZIJA

**ATOMINIŲ DYDŽIŲ SUMOS
IR VIDUTINĖS SPEKTRŲ
CHARAKTERISTIKOS**

R. KARAZIJA

**SUMS OF ATOMIC QUANTITIES
AND MEAN CHARACTERISTICS
OF SPECTRA**

Суммы атомных величин и средние характеристики спектров: Монография / Каразия Р.; Институт теоретической физики и астрономии Литовской АН. Вильнюс: Мокслас, 1991. 272 с.

Впервые систематизируются различные методы суммирования атомных величин (квантово-механические, вторичного квантования, теории групп, диаграммные), позволяющие находить явные выражения для средних и суммарных характеристик атомов и атомных спектров. Излагаются также методы суммирования по некоторым менее важным квантовым числам или по промежуточным состояниям. Методы применяются для нахождения основных средних характеристик (средней энергии, дисперсии, асимметрии и др.) спектров уровней энергии, излучения, фотоэлектронных и оже-спектров. Рассматриваются общие закономерности этих спектров, образование групп уровней или линий в них. Метод суммирования по всем многоэлектронным квантовым числам применим также при учете смешивания конфигураций, что позволяет изучать корреляционные эффекты в атомах и их проявления в спектрах.

Монография предназначена для физиков, работающих в области теории атома, атомных спектров и их применений.

Рецензенты:

канд. физ.-мат. наук Г. Жукаускас,
канд. физ.-мат. наук А. Савукина

Выпущено по заказу Института теоретической физики и астрономии Литовской АН

К $\frac{1604090000 - 120}{М 854(08) - 91}$ В-91

ISBN 5-420-01029-1

© Ромуальдас Каразия, 1991

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
1. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СУММИРОВАНИЯ	7
1.1. Суммы волновых функций и коэффициентов их разложений. Принцип спектроскопической устойчивости	7
1.2. Графический метод суммирования величин теории момента количества движения	13
1.3. Суммы сил осцилляторов и их моменты	25
2. ОПЕРАТОРЫ, ИХ СРЕДНИЕ И МОМЕНТЫ СПЕКТРОВ	35
2.1. Операторы в представлении вторичного квантования	36
2.2. Средние операторов и их свойства. Эффективные операторы	42
2.3. Моменты спектров и функции распределения уровней и линий	46
2.4. Общие правила сумм. Прямое суммирование матричных элементов	57
3. ОБЩИЙ МЕТОД СУММИРОВАНИЯ ПО ВСЕМ МНОГОЭЛЕКТРОННЫМ КВАНТОВЫМ ЧИСЛАМ	63
3.1. Определение зависимости средних от чисел электронов в оболочках при помощи неприводимых представлений групп $R(8l+5)$ и $U(4l+2)$	63
3.2. Диаграммный метод нахождения выражений для средних	71
3.3. Средние от произведений двух, трех и четырех двухэлектронных операторов	84
3.4. Средние операторов, составленных из единичных тензоров	90
4. ЧАСТИЧНЫЕ СУММЫ АТОМНЫХ ВЕЛИЧИН	94
4.1. Суммирование по квантовым числам промежуточных состояний ..	94
4.2. Усреднение атомных величин по многоэлектронным квантовым числам, за исключением спинových моментов	100
4.3. Средние величины, зависящие от квантовых чисел полного момента	108
4.4. Зависимость энергии электронных оболочек от квазиспиновых и изоспиновых квантовых чисел	111
5. СПЕКТР УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ	118
5.1. Моменты спектра. Вклад одноэлектронного взаимодействия в k -й момент	119
5.2. Дисперсия, асимметрия и эксцесс спектра уровней одной конфигурации	122
5.3. Особенности спектров атомов с одной открытой оболочкой	129
5.4. Смешивание конфигураций и его средние характеристики	135
5.5. Статистика уровней атома	143
5.6. Группы уровней в спектре	149
5.7. Естественные ширины или времена жизни уровней	159
6. СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ	167
6.1. Суммы сил линий	168
6.2. Средняя энергия, дисперсия и асимметрия спектра излучения	173
6.3. Группы линий в спектре, соответствующем переходам между двумя конфигурациями	185
6.4. Изучение и приближенное описание спектра излучения при помощи его средних характеристик. Статистика линий	193
6.5. Изменение спектра вследствие смешивания конфигураций	202
7. СПЕКТР ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ И ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР	209
7.1. Средняя энергия и дисперсия спектра фотовозбуждения	210
7.2. Фотоэлектронный спектр и группы линий в нем	214
8. ОЖЕ-СПЕКТР	222
8.1. Средняя энергия и дисперсия оже-спектра. Среднее расстояние между уровнями двух смешивающихся конфигураций	223

8.2. Характеристики групп линий оже-спектра с определенными полными моментами	232
Приложение 1. НЕКОТОРЫЕ СУММЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВИГНЕРА ..	238
Приложение 2. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ СУММИРОВАНИЯ $6j$ - И $9j$ -КОЭФФИЦИЕНТОВ	238
Приложение 3. МАТРИЧНЫЕ И СУБМАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПЕРАТОРОВ $U^{(k)}$ И $V^{(kk')}$, СОСТАВЛЕННЫХ ИЗ ЕДИНИЧНЫХ ТЕНЗОРОВ	241
Приложение 4. МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПЕРАТОРА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. СРЕДНИЕ ЭНЕРГИИ КОНФИГУРАЦИИ И ПОДКОНФИГУРАЦИИ	243
Приложение 5. МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПЕРАТОРА СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	247
Приложение 6. МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПЕРАТОРА РАДИАЦИОННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА	248
Приложение 7. ЭФФЕКТИВНЫЕ ОПЕРАТОРЫ H^{ef} ДЛЯ СУММ КВАДРАТОВ МЕЖКОНФИГУРАЦИОННЫХ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОПЕРАТОРА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	249
ЛИТЕРАТУРА	255
Резюме на литовском языке	261
Резюме на английском языке	262
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	263
Содержание на английском языке	268

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- α — постоянная тонкой структуры ($\alpha \approx 0,00729735$);
 α_k — начальный момент спектра k -го порядка (2.52);
 $\Gamma_a(K\gamma J)$, $\Gamma_a(K\gamma J - K'l)$ — полная (5.153) и парциальная (5.154) автоионизационные ширины уровня;
 $\Gamma_r(K\gamma J)$, $\Gamma_r(K\gamma J, K')$ — полная (5.128) и парциальная (5.129) радиационные ширины уровня;
 γ — набор квантовых чисел многоэлектронного состояния (кроме указанных явно);
 $\Delta E(K)$ — ширина спектра уровней конфигурации K ;
 $\delta E(K - K')$ — сдвиг средней энергии спектра излучения (6.47);
 $\delta(j_1 j_2 j)$ — треугольная дельта-функция (1.35);
 ϵ — энергия свободного электрона;
 κ_1 — асимметрия спектра (2.89);
 κ_2 — эксцесс спектра (2.90);
 μ — квантовое число проекции одноэлектронного спинового момента;
 μ_k — центральный момент спектра k -го порядка (2.62);
 $\rho(x)$ — плотность распределения величины x (2.63);
 σ^2 — дисперсия спектра ($\sigma_A^2(K - K'l)$ — оже (8.20), $\sigma^2(K - K')$ — излучения (6.58), $\sigma_{ex}^2(K\gamma - K')$ — фотовозбуждения (7.15), $\sigma_{el}^2(K\gamma - K')$ — фотоэлектронного (7.20));
 $\sigma^2(K)$ — дисперсия спектра уровней энергии (5.12);
 $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$ — среднее квадратичное отклонение от средней энергии спектра;
 ν — квантовое число старшинства;
 $a^\dagger, a_\nu$ — операторы рождения и уничтожения электрона в состоянии ν ;
 $C^{(k)}$ — оператор сферической функции (в псевдостандартной системе фаз);
 $d_{l_1, l_2}^{(i)} \equiv d_{n_1 l_1, n_2 l_2}^{(i)}$ — одноэлектронный субматричный элемент (П.6.3) оператора перехода $o^{(i)}$;
 $d_{l_1, l_2} \equiv d_{l_1, l_2}^{(1)}$ — одноэлектронный субматричный элемент (П.6.4) оператора дипольного перехода;
 $D^{(1)} \equiv D \equiv \mathcal{D}$ — оператор дипольного электрического перехода (1.26);
 $E(K)$ — средняя энергия конфигурации K (П.4.26);
 $\bar{E}(K, K')$ — среднее расстояние между уровнями смешивающихся конфигураций K и K' (5.76);
 $E_A(K - K'l), \bar{E}(K - K'), \bar{E}_{ex}(K\gamma - K'), \bar{E}_{el}(K\gamma - K')$ — средние энергии оже (8.3), излучения (6.34), фотовозбуждения (7.2), фотоэлектронного (7.20) спектров соответственно;
 $F^k(l_1, l_2) \equiv F^k(n_1 l_1, n_2 l_2)$ — интеграл электростатического взаимодействия (П.4.5);
 $\mathcal{F}^k(l_1, l_2) \equiv \mathcal{F}^k(n_1 l_1, n_2 l_2)$ — интеграл (П.4.7);

$F_1 - F_6$ — минимальные суммы для среднего четырех операторов двух-электронного взаимодействия (3.77)–(3.82);
 $f_{st}(E)$ — частота состояний (плотность числа состояний (2.65));
 $f_{lev}(E)$ — частота уровней (2.67);
 $f(\gamma J, \gamma' J')$ — сила осциллятора (1.53);
 $G^k(l_1, l_2) \equiv G^k(n_1 l_1, n_2 l_2)$ — интеграл электростатического взаимодействия (П.4.6);
 $\mathcal{G}^k(l_1, l_2) \equiv \mathcal{G}^k(n_1 l_1, n_2 l_2)$ — интеграл (П.4.8);
 $g(K)$ — число состояний (статвес) конфигурации K ;
 $g(S)$ — число состояний с квантовым числом S (4.34);
 H — нерелятивистский гамильтониан атома (2.4);
 $\mathcal{H}$ — унитарно-неприводимый гамильтониан;
 $I(K\gamma - K'\gamma')$ — интенсивность линии излучения (6.31);
 K — конфигурация;
 $\mathcal{K}$ — комплекс смешивающихся конфигураций;
 K_0 — „пассивные“ оболочки, не участвующие в переходе;
 $\mathcal{L}$ — число одинаковых членов, возникающих при суммировании по $n_i l_i$ в минимальной сумме (см. (3.48));
 $\mathcal{N}$ — N -множитель во вкладе от диаграммы суммирования для пространств оболочек (3.51) или подоболочек (3.62);
 $N(E)$ — функция распределения уровней (2.73);
 $N(K, K')$ — число линий в спектре излучения (6.114);
 $\mathcal{O}^p$ — неприводимый p -частичный оператор;
 $\mathcal{O}^{(a)}$ — оператор радиационного перехода (2.7);
 $P(x)$ — нормированная на единицу функция распределения величины x (2.72);
 $R^k(l_1 l_2, l_3 l_4) \equiv R^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_3 l_3 n_4 l_4)$ — радиальный интеграл (П.4.4);
 $\mathcal{R}^k(l_1 l_2, l_3 l_4) \equiv \mathcal{R}^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_3 l_3 n_4 l_4)$ — интеграл (П.4.3);
 $S(K, K')$ — сила совокупности радиационных дипольных переходов (1.32);
 $S_i(K\gamma J, K'\gamma' J')$ — сила линии (6.4) (для дипольных переходов индекс i опускается);
 $S_A(K, K'l)$ — сила совокупности оже-переходов (8.7);
 $s_A(n_2 l_2 n_3 l_3, n_1 l_1 \varepsilon l)$ — сила совокупности оже-переходов в двухэлектронной модели (8.8);
 $T(K, K')$ — сила смешивания конфигураций K и K' (5.73);
 $U^{(k)}(nl) \equiv U^{(k)}(l), V^{(kk')}(l), V^{(k_1 k_2 k)}(l)$ — операторы (2.8), (2.9), (2.10), составленные из единичных тензоров;
 $V_{l_1 l_2, l_3 l_4}^{LS}, V_{j_1 j_2, j_3 j_4}^J$ — матричные элементы (3.58), (3.67);
 $\{j_1 j_2 j_3\}$ — триадное условие (1.35);
 $[j_1, j_2, \dots] \equiv (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)\dots$;
 $(I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} l \| I^N \gamma LS)$ — генеалогический коэффициент.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящей книге впервые систематизируются теоретические методы нахождения сумм атомных величин — по всем многоэлектронным квантовым числам, по промежуточным состояниям, по некоторым менее важным квантовым числам, приводятся выражения для различных средних и суммарных характеристик атомов и их спектров, обсуждаются их применения.

Средние характеристики спектров, такие как средняя энергия, дисперсия, асимметрия, эксцесс и другие, особенно при наличии их явных выражений, позволяют изучать общие особенности спектров, их изменение в ряду атомов или в изоэлектронном ряду, оценивать влияние различных взаимодействий на структуру спектра, а также могут быть использованы для приближенного описания и интерпретаций сложных спектров. Средние характеристики полезны при рассмотрении многоэлектронных эффектов в атомах.

Для суммарных атомных величин, в том числе для времен жизни уровней, ширин уровней и линий, выходов флуоресценции, полных сечений, могут быть получены явные, в некоторых случаях достаточно простые выражения, существенно ускоряющие их расчет.

Использование различных правил сумм для сил линий, сил осцилляторов, вероятностей переходов, матричных элементов операторов позволяет оценить их точность и согласованность, облегчает проверку теоретических результатов.

Суммы атомных величин широко используются при получении и преобразовании выражений для вероятностей или сечений различных процессов.

Некоторые правила сумм были установлены уже на начальном этапе развития квантовой теории атома и приведены в известной монографии Е. Кондона и Г. Шортли [1]. Возможности нахождения атомных сумм расширились с появлением метода неприводимых тензорных операторов [2, 3]. Суммирование величин момента количества движения разрабатывалось и обобщалось в монографиях [4—8]. В [6] был изложен оригинальный графический метод суммирования, который видоизменялся и дополнялся в ряде работ [7—11 и др.]. С применением сначала в ядерной, а потом в атомной спектроскопии представления вторичного квантования возник новый эффективный метод суммирования [12—14]. Он позволяет выполнять суммирование по квантовым числам некоторых состояний или в некоторых подпространствах. Комбинируя представление вторичного квантования с методом прямого суммирования, для низших моментов спектров уровней энергии и излучения удалось получить явные выражения, на основе которых был развит эффективный метод приближенного описания и интерпретации спектров многократных ионов [15].

Общее решение проблемы нахождения сумм по всем многоэлектронным квантовым числам стало возможным благодаря применению теории высших групп [16] и разработке специальной диаграммной техники [17—19]. Именно в этом направлении в последние годы были получены

существенные результаты, которые и составляют основную часть настоящей книги. Важной особенностью этого метода суммирования является возможность нахождения выражений для широкого класса средних характеристик в промежуточной связи без проведения диагонализации матриц энергии и расчета коэффициентов разложения в базисе волновых функций чистой связи. Средние характеристики в приближении смешивания конфигураций тоже могут быть выражены через суммы по одноконфигурационным состояниям без определения коэффициента смешивания [20].

Выражения как в одноконфигурационной модели, так и с учетом корреляционных эффектов, как правило, будут приводиться в нерелятивистском приближении. Те же основные методы суммирования применимы и в релятивистском приближении (даже возможно прямое преобразование нерелятивистских формул в релятивистские путем замены соответствующих величин), однако есть более простой и эффективный способ учета релятивистских эффектов, позволяющий сохранить характерную для большинства оболочек LS -связь — замена интегралов в нерелятивистских выражениях комбинациями релятивистских интегралов [21, 22].

Для чтения книги необходимо знакомство с основами квантовой механики, а также с теорией атома (примерно в объеме первых двух глав [23]). Основные формулы для матричных элементов неприводимых тензорных операторов представлены на третьем форзаце.

В книге используется атомная система единиц, а операторы определяются в псевдостандартной системе фаз (как и в работах [2, 6, 23—25 и др.]). Формулы нумеруются в пределах глав, а в ссылках на формулы из других глав перед номером формулы указывается номер главы, например (2.10). Формулы приложений указываются с дополнительной буквой П, далее через точку следуют номера приложения и формулы, например (П.1.6). При использовании формул, приведенных на форзацах 3 и 4, к их номерам спереди добавляется буква Ф и номер форзаца, например (Ф. 3.2).

Автор благодарен проф. З. Рудзикасу за внимание к работе и создание условий для написания книги, д-ру физ.-мат. н. Ю. Каняускасу за полезные обсуждения и ценные советы, кандидатам физ.-мат. н. Г. Жукаускасу и А. Савукинасу за плодотворное обсуждение рукописи. Автор искренне признателен своим сотрудникам кандидатам физ.-мат. н. С. Кучасу, Й. Грудзинкасу, асп. Л. Рудзикайте, в сотрудничестве с которыми был получен ряд результатов, изложенных в книге, Г. Миклашевскому за внимательное редактирование, а также В. Гаршвене — за тщательное оформление рукописи.

1. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СУММИРОВАНИЯ

В первом разделе этой главы рассматриваются простейшие методы нахождения сумм атомных величин, использующие условие полноты базиса волновых функций, унитарность матриц их преобразований и принцип спектроскопической устойчивости. Далее излагается графический метод суммирования и преобразования величин теории момента количества движения — коэффициентов Клебша — Гордана и $3nj$ -коэффициентов. В третьем разделе приводятся различные правила сумм для сил осцилляторов и обобщенных сил осцилляторов.

1.1. Суммы волновых функций и коэффициентов их разложений.

Принцип спектроскопической устойчивости

Собственные волновые функции точного или приближенного гамильтониана атома образуют ортонормированную систему функций, удовлетворяющих условию полноты

$$\sum_{\gamma} \Psi^*(\gamma | x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(\gamma | x'_1, x'_2, \dots, x'_N) dx_1 \dots dx_N = \delta(x_1 - x'_1) \dots \delta(x_N - x'_N), \quad (1)$$

где γ — набор квантовых чисел, характеризующих состояние N -электронной системы; $x_i \equiv \mathbf{r}_i, \sigma_i$ — набор пространственных и спиновых координат i -го электрона; $\delta(x - x')$ — дельта-функция. Суммирование проводится по всему спектру, включая интегрирование по непрерывному спектру. В дальнейшем для волновых функций в координатном представлении будем использовать сокращенные обозначения Дирака:

$$\Psi(\gamma | x_1, x_2, \dots, x_N) \equiv |\gamma\rangle, \quad \Psi^*(\gamma | x_1, x_2, \dots, x_N) \equiv \langle\gamma|. \quad (2)$$

Условие полноты выполняется и для одноэлектронных волновых функций, если они соответствуют тому же одноэлектронному гамильтониану. В случае центрально-симметричного поля одноэлектронная волновая функция факторизуется

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{\mu}(\sigma), \quad (3)$$

и тогда радиальные $P_{nl}(r)$, сферические $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ и спиновые $\chi_{\mu}(\sigma)$ функции образуют отдельно полные системы функций в соответствующих подпространствах:

$$\sum_n P_{nl}(r) P_{nl}(r') = \delta(r - r'), \quad (4)$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta', \varphi') = \delta(\varphi - \varphi') \delta(\cos \theta - \cos \theta'), \quad (5)$$

$$\sum_{\mu=-\frac{1}{2}}^{1/2} \chi_{\mu}^*(\sigma) \chi_{\mu}(\sigma') = \delta(\sigma, \sigma'). \quad (6)$$

В (4) суммирование по l включает в себя интегрирование по энергии свободного электрона ϵ . Функции $P_{nl}(r)$ и $P_{el}(r)$ должны быть решениями того же радиального уравнения.

Сферические функции с фиксированным l удовлетворяют теореме сложения

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta', \varphi') = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \omega), \quad (7)$$

где $P_l(\cos \omega)$ — полином Лежандра от косинуса угла ω между направлениями θ, φ и θ', φ' . При $\omega=0$ полином равен 1 и (7) упрощается:

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}. \quad (8)$$

Переход от одного базиса ортонормированных волновых функций к другим ортонормированным функциям осуществляется при помощи унитарного преобразования

$$|\gamma\rangle = \sum_{\beta} \langle \beta | \gamma \rangle | \beta \rangle, \quad (9)$$

где β, γ — наборы квантовых чисел, характеризующих состояние электронных оболочек атома в различных представлениях, а $\langle \beta | \gamma \rangle$ — коэффициенты разложения волновых функций состояний $|\gamma\rangle$ в базисе функций $|\beta\rangle$, удовлетворяющие условиям

$$\sum_{\beta} \langle \beta | \gamma \rangle^* \langle \beta | \gamma' \rangle = \delta(\gamma, \gamma'), \quad \sum_{\gamma} \langle \beta | \gamma \rangle^* \langle \beta' | \gamma \rangle = \delta(\beta, \beta'). \quad (10)$$

Умножая (9) слева на волновую функцию $\langle \alpha |$, находим соотношение между коэффициентами разложения в базисах $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$:

$$\langle \alpha | \gamma \rangle = \sum_{\beta} \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \gamma \rangle. \quad (11)$$

В общем случае суммирование в (9)–(11) должно проводиться по всему спектру собственных значений. Однако вследствие квазидиагональности матрицы энергии из-за коммутации гамильтониана с квадратом полного момента количества движения электронных оболочек, а также в результате пренебрежения — в рамках используемой одно- или многоконфигурационной модели — всеми либо многими недиагональными межконфигурационными элементами это суммирование существенно ограничивается, часто — сравнительно небольшим числом состояний дискретного спектра. Если в (9)–(11) $|\gamma\rangle$ — волновые функции промежуточной связи, получаемые путем диагонализации матрицы энергии, а $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ — функции чистой связи, то суммирование в (9)–(11) проводится лишь по состояниям того же блока квазидиагональной матрицы, например, в одноконфигурационном приближении — лишь по термам одной конфигурации с тем же значением квантового числа полного момента J . В случае преобразования между функциями двух чис-

тых связей квантовые числа β в (10) тоже пробегают лишь многоэлектронные квантовые числа рассматриваемой конфигурации с определенным J .

Из (9), (10) следует условие полноты базиса или используемой системы волновых функций

$$\sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| = \sum_{\gamma} |\gamma\rangle\langle\gamma|, \quad (12)$$

которое, в отличие от (1), применимо также для конечного базиса, в том числе и в случае одно- или многоконфигурационного приближения. Согласно (12), произведение волновой функции на сопряженную функцию, просуммированное по всем состояниям модельного пространства, не зависит от типа связи.

Применение соотношения (12) к сумме диагональных матричных элементов некоторого физического оператора T дает известное правило инвариантности следа матрицы относительно унитарных преобразований функций

$$\sum_{\alpha} \langle\alpha|T|\alpha\rangle = \sum_{\gamma} \langle\gamma|T|\gamma\rangle. \quad (13)$$

Например, если T — оператор взаимодействия атома с постоянным магнитным полем

$$H' = -(\mathbf{B} \mu), \quad (14)$$

где $\mathbf{B}$ — индукция поля, то выражая магнитный момент электронных оболочек атома μ через магнетон Бора μ_0 , полный момент оболочек атома $\mathbf{J}$ и множитель Ланде, или g -фактор,

$$\mu = -\mu_0 g \mathbf{J}, \quad (15)$$

а энергию взаимодействия — через матричный элемент оператора J_z (ось z совмещается с вектором $\mathbf{B}$), конкретизируем (13) как правило сумм Ланде: сумма множителей Ланде для всех уровней данной конфигурации, имеющих одно и то же собственное значение J , не зависит от типа связи [1, 24]

$$\sum_{\alpha} g_{\alpha J} = \sum_{\gamma} g_{\gamma J}. \quad (16)$$

Другой частный случай соотношения (13) представляет собой правило сумм Слэтера для нерелятивистской энергии уровней. Предполагая, что $|\alpha\rangle$ — функции несвязанных моментов, а $|\gamma\rangle$ — функции LS -связи и выписывая сумму для определенных значений проекций M_L , M_S результирующих моментов (матрица энергии диагональна по этим проекциям), получаем [25]

$$\begin{aligned} & \sum_{\gamma} \sum_{L(\geq |M_L|)} \sum_{S(\geq |M_S|)} E(\gamma L S M_L M_S) = \\ & = \sum_{\substack{m_1 m_2 \dots m_k \\ \mu_1 \mu_2 \dots \mu_k}} \langle m_1 \mu_1 m_2 \mu_2 \dots m_k \mu_k | H | m_1 \mu_1 m_2 \mu_2 \dots m_k \mu_k \rangle, \end{aligned} \quad (17)$$

где m_i — проекция орбитального момента $\mathbf{l}_i$, а μ_i — проекция спинного момента $\mathbf{s}_i$. Сумма в правой части равенства ограничена условиями

$$\sum_{i=1}^k m_i = M_L, \quad \sum_{i=1}^k \mu_i = M_S. \quad (18)$$

Левая часть равенства (17) представляет собой след субматриц со значениями LS , совместимыми с данными значениями их проекций.

Правило (17) широко использовалось для расчета уровней энергии до развития метода неприводимых тензорных операторов. Оно позволяет, например, получить выражение для энергии электростатического взаимодействия между эквивалентными электронами l^N , усредненной по всем квантовым числам, за исключением полного спина [26]. Если (17) просуммировать по M_L и разделить на число состояний с данной проекцией спина $g(M_S)$, то получим среднюю энергию $\bar{E}(M_S)$. Энергия в отсутствие внешнего поля не зависит от проекций, поэтому $M_{S'}$ (в (17) меняем обозначения $S \rightarrow S'$, а $M_S \rightarrow M_{S'}$) можно принять равной S либо $S+1$ ($S < S'$):

$$g(M_{S'}=S) \bar{E}(M_{S'}=S) = \sum_{S'(>S)} \sum_{\gamma L M_L} E(\gamma L S' M_L M_{S'}=S), \quad (19)$$

$$\begin{aligned} g(M_{S'}=S+1) \bar{E}(M_{S'}=S+1) &= \\ &= \sum_{S'(>S+1)} \sum_{\gamma L M_L} E(\gamma L S' M_L M_{S'}=S+1). \end{aligned} \quad (20)$$

Разность (19) и (20) является средней энергией оболочки с данным спином, умноженной на число состояний с этим спином

$$\begin{aligned} \bar{E}(l^N S) g(S) &= \\ &= g(M_{S'}=S) \bar{E}(M_{S'}=S) - g(M_{S'}=S+1) \bar{E}(M_{S'}=S+1). \end{aligned} \quad (21)$$

Аналогично $g(S)/(2S+1)$ равно разности чисел состояний с проекцией спина $M_{S'}=S$ и $M_{S'}=S+1$:

$$\frac{g(S)}{2S+1} = g(M_{S'}=S) - g(M_{S'}=S+1). \quad (22)$$

Следовательно,

$$\bar{E}(l^N S) = (2S+1) \frac{g(M_{S'}=S) \bar{E}(M_{S'}=S) - g(M_{S'}=S+1) \bar{E}(M_{S'}=S+1)}{g(M_{S'}=S) - g(M_{S'}=S+1)}. \quad (23)$$

Число состояний и средняя электростатическая энергия оболочки с проекцией спина $M_{S'}$ могут быть найдены исходя из спин-поляризованной модели [26]. Подробнее вопросы усреднения энергии и других величин по всем многоэлектронным квантовым числам, за исключением спиновых, будут рассмотрены в разд. 4.2.

Часто в теории атома приходится иметь дело с суммами квадратов модулей амплитуд переходов, через которые выражаются вероятности или сечения различных процессов. В первом порядке теории возмущений

амплитуда перехода равна матричному элементу оператора перехода O . Суммируя квадрат модуля амплитуды по всем начальным и конечным состояниям и применяя к обоим состояниям соотношение (12), находим:

$$\sum_{\alpha\alpha'} |\langle K\alpha | O | K'\alpha' \rangle|^2 = \sum_{\gamma\gamma'} |\langle K\gamma | O | K'\gamma' \rangle|^2, \quad (24)$$

где K — начальная, а K' — конечная конфигурации.

Вследствие практической важности этого правила сумм оно получило специальное название принципа спектроскопической устойчивости, который формулируется так: полная сумма квадратов модулей амплитуд переходов не изменяется при унитарных преобразованиях внутри групп начальных и конечных состояний [27].

Принцип спектроскопической устойчивости, как и правило сумм (13), может быть использован для нахождения прямым суммированием суммарных величин путем перехода к простейшему базису детерминантных функций несвязанных моментов, в котором выражения для матричных элементов не содержат нестандартных множителей — генеалогических коэффициентов. Таким способом в [28] было найдено выражение для силы совокупности радиационных электрических дипольных переходов:

$$S(K, K') = \sum_{\gamma\gamma' q} |\langle K'\gamma' | D_q^{(1)} | K\gamma \rangle|^2. \quad (25)$$

Здесь $D_q^{(1)}$ — неприводимая компонента оператора электрического дипольного перехода

$$D_q^{(1)} = - \sum_{k=1}^N r_{k,q}^{(1)} = - \sum_{k=1}^N C_q^{(1)}(\theta_k, \varphi_k) r_k, \quad (26)$$

где $r_k^{(1)}$, r_k — радиус-вектор в форме неприводимого тензора первого ранга и радиальная переменная k -го электрона; $C^{(1)}$ — оператор сферической функции; суммирование в формуле проводится по всем электронам атома. В (25) K и K' — конфигурации, отличающиеся квантовыми числами одного электрона

$$K = K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2}, \quad K' = K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}, \quad (27)$$

где K_0 обозначает не участвующие в переходе „пассивные“ оболочки.

Применяя принцип спектроскопической устойчивости, переходим в правой части равенства (25) к базису несвязанных функций, при этом волновые функции электронов, на которые оператор не действует, считаются одинаковыми в обоих состояниях и интегрируются в единицу. Следовательно,

$$S(K, K') = \sum_{m_p \mu_p} \sum_{m_1 \mu_1 m_2 \mu_2 q} |\langle n_2 l_2 m_2 \mu_2 | d_q^{(1)} | n_1 l_1 m_1 \mu_1 \rangle|^2. \quad (28)$$

Применяя правило (П.1.2) к выражению для матричного элемента (П.6.1) при $t=1$, находим сумму по проекциям моментов переходящего электрона $m_1\mu_1$, $m_2\mu_2$ и проекции q :

$$\sum_{qm_1, \mu_1 m_2 \mu_2} |\langle n_2 l_2 m_2 \mu_2 | d_q^{(1)} | n_1 l_1 m_1 \mu_1 \rangle|^2 = 2 \langle l_2 \| C^{(1)} \| l_1 \rangle^2 \langle n_2 l_2 | r | n_1 l_1 \rangle^2 \equiv 2 d_{n_1 l_1, n_2 l_2}^2. \quad (29)$$

Сумма по проекциям $m_p \mu_p$ моментов „пассивных“ электронов, которые в обоих состояниях должны иметь те же самые квантовые числа, равна числу таких состояний или статвесу. Статвес оболочки l^N , электроны которой не участвуют в переходе, равен

$$g(l^N) = \binom{4l+2}{N} = \frac{(4l+2)!}{N!(4l+2-N)!}. \quad (30)$$

В случае оболочек, участвующих в переходе, одно состояние занимает переходящим электроном, поэтому остальные электроны распределяются лишь по $4l+1$ состояниям и суммирование по ним дает множитель

$$\binom{4l_1+1}{N_1} \binom{4l_2+1}{N_2-1}. \quad (31)$$

Выражение для силы совокупности переходов имеет вид

$$S(K_0 n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2}, K_0 n_1 l_1^{N_1+1} n_2 l_2^{N_2-1}) = 2g(K_0) \binom{4l_1+1}{N_1} \binom{4l_2+1}{N_2-1} \langle l_2 \| C^{(1)} \| l_1 \rangle^2 \langle n_2 l_2 | r | n_1 l_1 \rangle^2. \quad (32)$$

Аналогичным способом получается и общее выражение для силы совокупности оже-переходов [29, 23]. Эти переходы обуславливаются двухэлектронным взаимодействием, а начальная и конечная конфигурации отличаются квантовыми числами двух электронов.

К сожалению, этот метод суммирования не применим для матричных элементов p -электронного оператора, если обе конфигурации K и K' одинаковы или отличаются квантовыми числами меньшего числа электронов, чем p . Тогда необходимо применять более сложный метод суммирования, который будет изложен в третьей главе.

Правило сумм (24) сохраняет силу и при $K=K'$, в том числе и для матрицы энергии. Если H — гамильтониан атома, $|\gamma\rangle$ — волновая функция промежуточной связи, а $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ — функции различных чистых связей, то находим

$$\sum_{\gamma} \langle K\gamma | H | K\gamma \rangle^2 = \sum_{\alpha\alpha'} \langle K\alpha | H | K\alpha' \rangle^2 = \sum_{\beta\beta'} \langle K\beta | H | K\beta' \rangle^2. \quad (33)$$

Таким образом, унитарные преобразования базисных функций не изменяют суммы квадратов всех матричных элементов отдельного блока квазидиагональной матрицы энергии. Это связано с эквивалентностью суммы квадратов элементов (33) следу квадрата матрицы оператора H .

1.2. Графический метод суммирования величин теории момента количества движения

Поскольку в центрально-симметричном поле атома сохраняются полный момент количества движения электронных оболочек и его проекция на ось z , а приближенно — также моменты отдельных электронов и их групп, то в теории атома исключительную роль играют величины теории момента количества движения — коэффициенты Клебша — Гордана (КГ), $3nj$ -коэффициенты и неприводимые тензорные операторы.

Коэффициент КГ представляет собой коэффициент унитарного преобразования от базиса волновых функций несвязанных моментов двух электронов (или двух групп электронов) к базису собственных функций результирующего момента и его проекции:

$$|j_1 j_2 jm\rangle = \sum_{m_1 m_2} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle, \quad (34)$$

где j_i , m_i — квантовые числа одноэлектронных моментов и их проекций; jm — собственные значения результирующего момента и его проекции.

Различные эквивалентные выражения для коэффициента КГ через суммы произведений факториалов от параметров коэффициента — моментов и их проекций — приводятся, например, в [7]. Коэффициент КГ не исчезает при выполнении условий

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 + j = k, \quad (35)$$

$$m = m_1 + m_2, \quad j_i + m_i = k_i \quad (i = 1, 2), \quad j + m = k', \quad (36)$$

где k_1, k_2, k, k' — целые числа. Условие (35) называется триадным условием $\{j_1 j_2 j\}$ или треугольной дельта-функцией $\delta(j_1 j_2 j)$.

Из унитарности и вещественности матрицы преобразования (34) следуют соотношения ортогональности для коэффициентов КГ:

$$\sum_{m_1 m_2} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ m_1 & m_2 & m' \end{bmatrix} = \delta(j, j') \delta(m, m') \delta(j_1 j_2 j), \quad (37)$$

$$\sum_{jm} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m'_1 & m'_2 & m \end{bmatrix} = \delta(m_1, m'_1) \delta(m_2, m'_2). \quad (38)$$

Коэффициент КГ выражается через более симметричную величину — коэффициент Вигнера или $3j$ -коэффициент:

$$\begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 + m} [j]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}, \quad (39)$$

где $[j] \equiv 2j + 1$.

Волновые функции трех и более электронов или их групп связываются при помощи обобщенных коэффициентов Клебша – Гордана (ОКГ) [7]

$$|j_1 j_2 \dots j_k T J M\rangle = \sum_{m_1 m_2 \dots m_k} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 \dots j_k & J \\ m_1 & m_2 \dots m_k & M \end{bmatrix}_T |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \dots |j_k m_k\rangle, \quad (40)$$

где T – промежуточные моменты. Связывание может осуществляться постепенно при помощи простых коэффициентов КГ, поэтому коэффициенты ОКГ выражаются через суммы простых коэффициентов КГ. Например, при $k=3$ имеем:

$$\begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 & J \\ m_1 & m_2 & m_3 & M \end{bmatrix}_{j_{12}} = \sum_{m_{12}} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & m_{12} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_{12} & j_3 & J \\ m_{12} & m_3 & M \end{bmatrix}. \quad (41)$$

В случае трех и большего числа электронов возможен различный порядок (схема) их связывания. Матрицы преобразований между волновыми функциями различных схем связи не зависят от проекций моментов и выражаются через суммы произведений соответствующих двух коэффициентов ОКГ, например:

$$\begin{aligned} & \langle j_1 j_2 (j_{12}) j_3 (j_{123}) j_4 j | j_1 j_3 (j_{13}), j_2 j_4 (j_{24}) j \rangle = \\ & = \sum_{m_1 m_2 m_3 m_4} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 & j_4 & J \\ m_1 & m_2 & m_3 & m_4 & M \end{bmatrix}_{j_{12} j_{13}} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 & j_4 & J \\ m_1 & m_2 & m_3 & m_4 & M \end{bmatrix}_{j_{13} j_{24}} = \\ & = \sum_{\substack{m_1 m_2 m_3 \\ m_4 m_{12} m_{13} \\ m_{12} m_{13}}} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & m_{12} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_{12} & j_3 & j_{123} \\ m_{12} & m_3 & m_{123} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_{123} & j_4 & J \\ m_{123} & m_4 & M \end{bmatrix} \times \\ & \times \begin{bmatrix} j_1 & j_3 & j_{13} \\ m_1 & m_3 & m_{13} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_2 & j_4 & j_{24} \\ m_2 & m_4 & m_{24} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_{13} & j_{24} & J \\ m_{13} & m_{24} & M \end{bmatrix}, \quad (42) \end{aligned}$$

где в скобках в левой части равенства указаны промежуточные моменты. Таким образом, при построении волновых функций электронных оболочек и нахождении выражений для матричных элементов различных операторов в базисе этих функций приходится рассматривать суммы произведений коэффициентов КГ. Их преобразование и суммирование удобно производить графическим методом. Он был разработан сначала для коэффициентов Вигнера [6], а затем развивался и видоизменялся в ряде работ [7–11]. Метод учитывает свойства симметрии коэффициентов Вигнера и $3nj$ -коэффициентов, однако поскольку исходными величинами в теории момента количества движения являются коэффициенты КГ и их суммы, то при переходе к коэффициентам Вигнера появляются (в частности, в формулировке теоремы Вигнера – Экарта или тензорного произведения операторов) дополнительные фазовые

и весовые множители, усложняющие графическую технику и ее применение. В [7] была развита графическая техника Юциса—Бандзайтиса для коэффициентов КГ, позволяющая упростить некоторые правила, в частности опустить стрелки на линиях.

Важным свойством диаграмм угловых моментов, или сокращенно — моментных диаграмм, является их топологическая эквивалентность фейнмановским диаграммам теории возмущений [30, 31].

Ниже изложены правила графического метода Юциса—Бандзайтиса, применение которых проиллюстрировано некоторыми примерами.

Графическое изображение коэффициента КГ и операций с ним. Коэффициент КГ изображается тремя выходящими из одной точки (узла) линиями, изображающими соединяемые моменты количества движения (тонкие линии) и результирующий момент (утолщенная линия) (рис. 1.1, а). У каждой линии указывается квантовое число момента,

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} \quad \begin{array}{c} \nearrow j_1 \\ + \quad \rightarrow j \\ \searrow j_2 \end{array} \equiv \begin{array}{c} \nearrow j_2 \\ - \quad \rightarrow j \\ \searrow j_1 \end{array} \quad \text{а} \\
 & \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ -m_1 & -m_2 & -m \end{bmatrix} \quad \begin{array}{c} \nearrow j_1 \\ + \quad \leftarrow j \\ \searrow j_2 \end{array} \equiv (-1)^{j_1+j_2-j} \begin{array}{c} \nearrow j_1 \\ + \quad \rightarrow j \\ \searrow j_2 \end{array} \quad \text{б} \\
 & \begin{bmatrix} j & 0 & j' \\ m & 0 & m' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & j & j' \\ 0 & m & m' \end{bmatrix} = \delta(j, j') \delta(m, m') \quad \begin{array}{c} \leftarrow j \quad \bullet \quad \rightarrow j' \end{array} \quad \text{в} \\
 & \begin{bmatrix} j & j' & 0 \\ m & m' & 0 \end{bmatrix} = (-1)^{j-m} [j]^{-\frac{1}{2}} \delta(j, j') \delta(m, -m') \quad \begin{array}{c} \leftarrow j \quad \bullet \quad \rightarrow j' \end{array} \quad \text{г} \\
 & \begin{bmatrix} 0 & 0 & j \\ 0 & 0 & m \end{bmatrix} = \delta(j, 0) \delta(m, 0) \quad \begin{array}{c} \bullet \rightarrow j \end{array} \quad \text{д}
 \end{aligned}$$

Рис. 1.1. Графическое изображение коэффициентов КГ

а если есть необходимость — и его проекции. У узла ставится знак „+“, если линию первого момента j_1 необходимо повернуть против часовой стрелки, чтобы совместить с линией второго момента j_2 , не пересекая при этом утолщенной линией j , и знак „—“, если такой поворот производится по часовой стрелке. Стрелка на линии обозначает знак проекции; если он положителен, стрелка направлена от узла, а если отрицателен — то к узлу. Согласно соотношению

$$\begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} = (-1)^{j_1+j_2-j} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ -m_1 & -m_2 & -m \end{bmatrix}, \quad (43)$$

при изменении направлений всех трех линий возникает дополнительный фазовый множитель $(-1)^{j_1+j_2-j}$ (рис. 1.1, б). Если один или два момента в коэффициенте равны нулю, то соответствующие линии можно стереть (рис. 1.1, в—д).

Суммирование коэффициентов КГ. Если два коэффициента КГ суммируются по одной и той же проекции, имеющей в обоих коэффициентах одинаковые знаки, то соответствующие линии соединяются (рис. 1.2, а).

$$\begin{aligned}
 & \sum_{m_1} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_3 & j_2 & j' \\ m_3 & m_2 & m' \end{bmatrix} \begin{array}{c} j_1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ - \quad + \\ j_2 \quad j_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ j' \end{array} \quad \text{а} \\
 & \sum_{m_{12}} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & m_{12} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_{12} & j_3 & J \\ m_{12} & m_3 & M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 & J \\ m_1 & m_2 & m_3 & M \end{bmatrix} \begin{array}{c} j_1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ + \quad - \\ j_{12} \quad j_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ J \end{array} \quad \text{б} \\
 & \sum_{m_1, m_3} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_1 & j_3 & j' \\ m_1 & m_3 & m' \end{bmatrix} \begin{array}{c} j_1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ - \quad + \\ j_2 \quad j_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ j' \end{array} \quad \text{в} \\
 & \sum_m [J]^{-1} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_3 & j_4 & j \\ m_3 & m_4 & m \end{bmatrix} \begin{array}{c} j_1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ + \quad - \\ j_2 \quad j_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ j_4 \end{array} \quad \text{г} \\
 & \sum_{m_1, m_2, m} [J]^{-1} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} = \delta(j_1 j_2 j_3) + \begin{array}{c} j_1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ j \\ \diagup \quad \diagdown \\ j_2 \end{array} \quad \text{д} \\
 & \sum_{m_{12}, m_{34}} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & m_{12} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ m_3 & m_4 & m_{34} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_{12} & j_{34} & J \\ m_{12} & m_{34} & M \end{bmatrix} = \begin{array}{c} j_1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ + \quad - \\ j_{12} \quad j_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ J \end{array} \quad \text{е} \\
 & = \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 & j_4 & J \\ m_1 & m_2 & m_3 & m_4 & M \end{bmatrix}_{j_1, j_2, j_3, j_4} \quad \text{ж}
 \end{aligned}$$

Рис. 1.2. Диаграммы сумм коэффициентов КГ и ОКГ

Поскольку сумма по m пробегает значения от $-j$ до j , параметр суммирования можно заменить $m \rightarrow -m$. Это позволяет пренебречь стрелками на замкнутых линиях. Договоримся опускать стрелки и на свободных линиях, считая, что они направлены от узлов.

Рис. 1.2, б является изображением коэффициента ОКГ трех моментов. Сумма произведения двух коэффициентов КГ по двум проекциям (37) изображается диаграммой с петлей (рис. 1.2, в). Чтобы сумма двух коэффициентов КГ по всем трем проекциям изображала треугольную дельта-функцию или триадное условие (рис. 1.2, д), будем считать, что соединение двух утолщенных линий j означает не только суммирование по проекции этого момента m , но и деление на число ее значений $2j+1 \equiv [j]$ (рис. 1.2, г). Вследствие этого в случае исчезновения утолщенной линии j при преобразованиях диаграммы сумм коэффициентов КГ сле-

дует добавлять множитель $[j]^{-1}$, а при появлении такой линии — множитель $[j]$. На рис. 1.2, *е* изображена сумма трех коэффициентов КГ по двум проекциям, представляющая коэффициент ОКГ четырех моментов.

Замкнутые диаграммы. Диаграммы, не имеющие свободных линий, называются замкнутыми. Они изображают величины, не зависящие от проекций. Например, суммируя четыре коэффициента КГ по шести проекциям, получаем четырехугольную диаграмму (рис. 1.3, *а*), представля-

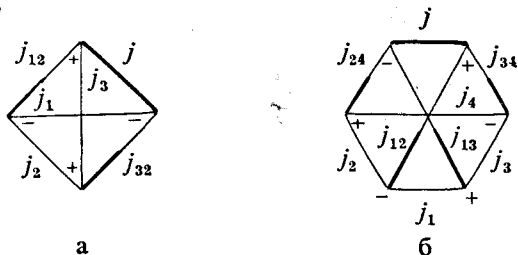


Рис. 1.3. Диаграммы матрицы преобразования трех и четырех моментов

ющую собой матрицу преобразования трех моментов. Из нее можно выделить более симметричную величину — $6j$ -коэффициент:

$$\langle j_1 j_2 (j_{12}) j_3 j (j_3 j_2 (j_{32}) j_1 j) \rangle = \sum_{\substack{m_1 m_2 m_3 \\ m_{12} m_{32} m}} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & m_{12} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_{12} & j_3 & j \\ m_{12} & m_3 & m \end{bmatrix} \times \\ \times \begin{bmatrix} j_3 & j_2 & j_{32} \\ m_3 & m_2 & m_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_{32} & j_1 & j \\ m_{32} & m_1 & m \end{bmatrix} = (-1)^{2j} [j_{12}, j_{32}]^{1/2} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{32} \end{matrix} \right\}. \quad (44)$$

Матрица преобразования четырех моментов изображена на рис. 1.3, *б*. Она выражается через $3nj$ -коэффициент второго порядка, т. е. через $9j$ -коэффициент

$$\langle j_1 j_2 (j_{12}), j_3 j_4 (j_{34}) j | j_1 j_3 (j_{13}), j_2 j_4 (j_{24}) j \rangle = \\ = [j_{12}, j_{34}, j_{13}, j_{24}]^{1/2} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{matrix} \right\}. \quad (45)$$

Матрицы преобразования представляют собой отдельный класс замкнутых диаграмм, соответствующих суммам произведений $2k$ коэффициентов КГ по $3k$ проекциям (k — целое число).

Вырезание узла или петли. Если некоторый момент становится равным нулю и соответствующая линия исчезает, то узел с тонкой и утолщенной линиями, согласно рис. 1.1, *в*, может быть вырезан из диаграммы вместе с примыкающими к нему линиями. В случае замкнутых линий они разрезаются посередине, а оставшиеся концы соединяются между собой.

Петля вырезается из диаграммы согласно рис. 1.2, *в* (37), а свободные концы соединяются как и при удалении узла. Если в петле имеются утолщенные линии, то сначала петлю надо преобразовать к виду 1.2, *в* путем переноса утолщений.

Перенос утолщений. Правила переноса утолщений с одних линий на другие следуют из правил перестановки параметров в коэффициенте КГ:

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{array} \right] &= (-1)^{j_1 - m_1} [j]^{\frac{1}{2}} [j_2]^{-\frac{1}{2}} \left[\begin{array}{ccc} j & j_1 & j_2 \\ m & -m_1 & m_2 \end{array} \right] = \\ &= (-1)^{j_1 + m_2} [j]^{\frac{1}{2}} [j_1]^{-\frac{1}{2}} \left[\begin{array}{ccc} j_2 & j & j_1 \\ -m_2 & m & m_1 \end{array} \right]. \end{aligned} \quad (46)$$

Следовательно, при переносе утолщений следует добавлять множитель $[j_i]^{1/2}$ для каждой линии j_i (в случае замкнутой линии — для каждой полулинии), у которой исчезает утолщение, и множитель $[j_k]^{-1/2}$ для каждой линии (полулинии) j_k , у которой появляется утолщение (отметим, что если в результате преобразования диаграммы полностью утолщенная линия j превращается в наполовину утолщенную или тонкую линию, то следует дополнительно добавлять множитель $[j]^{-1}$, а если образуется полностью утолщенная линия — множитель $[j]$). Чтобы при этом не возникали отрицательные проекции, а также чтобы они не появлялись в фазовом множителе, перенос утолщений следует производить одновременно у обоих узлов, соединенных тонкой линией (рис. 1.4). Тогда

$$j_1 \swarrow \begin{array}{c} j_3 \\ + \end{array} \searrow j_2 \quad j_1' \swarrow \begin{array}{c} j_3' \\ - \end{array} \searrow j_2' = (-1)^{2j_1} [j_3, j_3']^{1/2} [j_1, j_1']^{-1/2} [j_3]^{-1} [j_1] \quad j_1 \swarrow \begin{array}{c} j_3 \\ + \end{array} \searrow j_2 \quad j_1' \swarrow \begin{array}{c} j_3' \\ + \end{array} \searrow j_2'$$

Рис. 1.4. Перенос утолщений у двух узлов, соединенных тонкой линией

фазовый множитель вообще не возникает при переносе утолщений у обоих узлов в одинаковом направлении (по часовой стрелке или против нее), если оба узла имеют одинаковый знак, или при переносе утолщений в противоположных направлениях, если узлы имеют различные знаки. В других случаях при переносе утолщений у тонкой линии j следует добавлять фазовый множитель $(-1)^{2j}$.

Утолщения переносятся с целью приведения диаграммы к стандартному виду или ее разрезания.

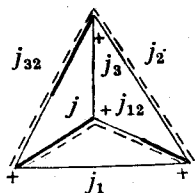


Рис. 1.5. Диаграмма матрицы преобразования и одна из ее линий Гамильтона (штриховая)

Эквивалентный вид диаграмм. Сложная диаграмма может быть представлена в различных эквивалентных видах, так как не только всю диаграмму, но и отдельные ее части можно поворачивать или деформировать, не нарушая связей между узлами. Для нахождения простейшего

вида диаграммы удобно использовать линию Гамильтона — замкнутую линию, которая проходит через все узлы диаграммы один и только один раз [31] (на рис. 1.5 одна из линий Гамильтона показана штрихами). Узлы, через которые проходит линия Гамильтона, можно расположить в вершинах многоугольника. Например, после такого преобразования диаграмма, изображенная на рис. 1.5, превращается в уже известную диаграмму, приведенную на рис. 1.3, а.

Диаграммы со свободными линиями и их разложение. Диаграмма, изображающая сумму произведений коэффициентов КГ, должна удовлетворять условиям, следующим из условий неистощения отдельных коэффициентов: а) моменты, соответствующие свободным линиям, образуют многоугольник с периметром, равным целому числу; б) проекция одной утолщенной свободной линии m равна сумме проекций остальных свободных линий

$$m = \sum_i m_i. \quad (47)$$

Следовательно, если в диаграмме имеется только одна свободная линия, то ее момент и проекция равны нулю — линия стирается, а узел удаляется по ранее указанному правилу. В диаграмме с двумя свободными линиями их моменты и проекции должны быть равны между собой. Поскольку эта проекция, согласно первому из условий (36), определяется двумя другими проекциями линий, выходящих из того же узла, то обе свободные линии можно соединить между собой.

Диаграмма, изображающая коэффициент ОКГ, всегда может быть приведена к следующему стандартному виду: все замкнутые линии являются наполовину утолщенными, а свободные линии — тонкими, за исключением линии, представляющей полный момент.

В [6] была доказана общая теорема разложения диаграмм, имеющих свободные линии, из которой следует правило: диаграмму можно разложить на замкнутую диаграмму, получающуюся путем соединения свободных линий рассматриваемой диаграммы коэффициентом ОКГ так, чтобы его утолщенная линия соединялась со свободной утолщенной линией, и на точно такой же коэффициент ОКГ; произведение инварианта и коэффициента ОКГ суммируется по всем промежуточным моментам, содержащимся в коэффициенте ОКГ.

В практически важном случае диаграммы с тремя свободными линиями промежуточные моменты отсутствуют — диаграмма просто разлагается на замкнутую диаграмму и коэффициент КГ. Пример такого преобразования, которому соответствует соотношение

$$\begin{aligned} \sum_{m, m', m''} \begin{bmatrix} j' & j_1 & j \\ m' & m_1 & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j & j'' & j_2 \\ m & m'' & m_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j' & j'' & j_3 \\ m' & m'' & m_3 \end{bmatrix} = \\ = \langle j' j'' (j_3) j_1 j_2 | j' j_1 (j) j'' j_2 \rangle \begin{bmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (48)$$

приведен на рис. 1.6, а. Разложение диаграммы с четырьмя свободными линиями иллюстрирует рис. 1.6, б. Преобразование описывается формулой

$$\begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 & j \\ m_1 & m_2 & m_3 & m \end{bmatrix}_{j'} = \sum_x \langle j_1 j_2(j') j_3 j | j_3 j_2(x) j_1 j \rangle \begin{bmatrix} j_3 & j_2 & j_1 & j \\ m_3 & m_2 & m_1 & m \end{bmatrix}_x. \quad (49)$$

Выражая матрицу преобразования через $6j$ -коэффициент, а коэффициент ОКГ — через сумму коэффициентов КГ, находим важное правило суммирования (П.1.4).

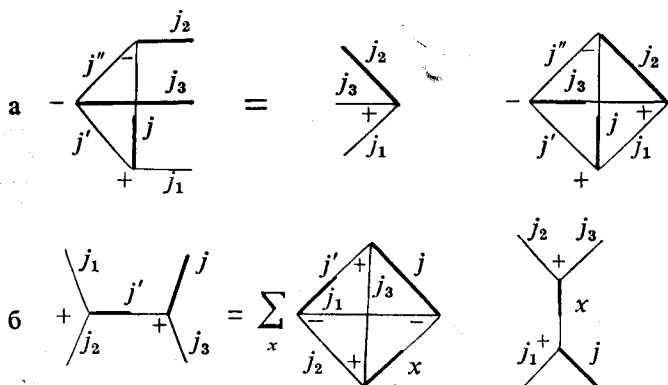


Рис. 1.6. Разложение диаграммы со свободными линиями на замкнутую диаграмму и коэффициент КГ (а) или ОКГ (б)

Разрезание диаграмм. Как замкнутая, так и незамкнутая, но содержащая замкнутую часть, диаграмма может быть разрезана на две части. Если разрезание производится не по максимально возможному числу линий, то одна из частей должна иметь замкнутую часть. Все разрезаемые линии обеих частей диаграммы замыкаются одинаковым стандартным коэффициентом ОКГ, при этом появляется суммирование по всем промежуточным моментам, содержащимся в этом коэффициенте, а также дополнительный множитель $[j]^{-1}$, где j соответствует свободной утолщенной линии коэффициента ОКГ. Разрезание можно проводить по тонким, наполовину утолщенным и полностью утолщенным линиям, однако в случае исчезновения или появления утолщенных линий следует добавлять множители, связанные с определением такой линии. Промежуточные моменты не появляются при разрезании по трем и менее линиям, следовательно, в этих случаях диаграмма может быть просто разделена на две диаграммы (рис. 1.7).

Суммирование диаграмм по моментам количества движения. Суммирование является операцией, обратной разрезанию. Следовательно, ес-

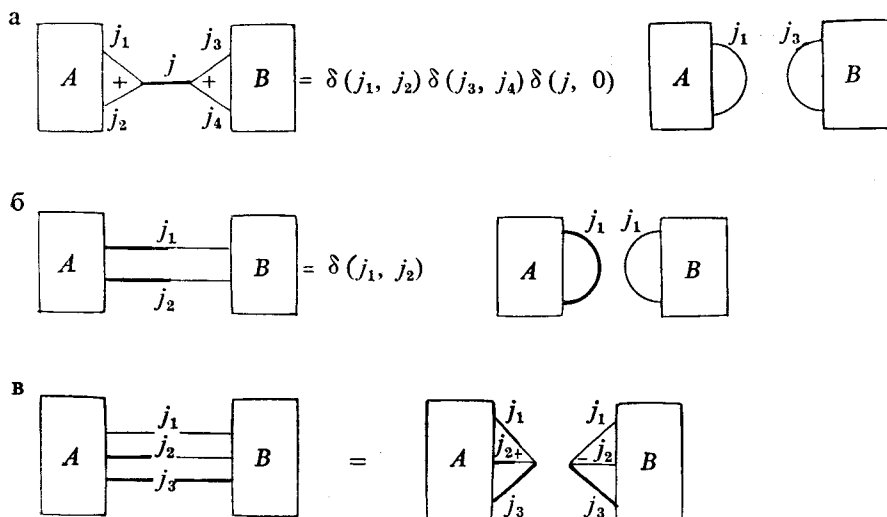


Рис. 1.7. Разрезание диаграммы по одной, двум и трем линиям. Блоки A, B — неконкретизированные части диаграммы

ли в двух диаграммах имеются одинаковые части, соответствующие стандартному коэффициенту ОКГ, то сумма произведения этих диаграмм по всем промежуточным моментам, содержащимся в коэффициенте ОКГ, умноженная на $[j]^{-1}$, где j — результирующий момент в этом коэффициенте, равна диаграмме, получаемой путем вырезания этого коэффициента ОКГ в обеих диаграммах и соединения соответствующих свободных линий (при этом появление или исчезновение утолщенных линий компенсируется дополнительными множителями). Два одинаковых коэффициента ОКГ могут быть вырезаны и из той же самой диаграммы.

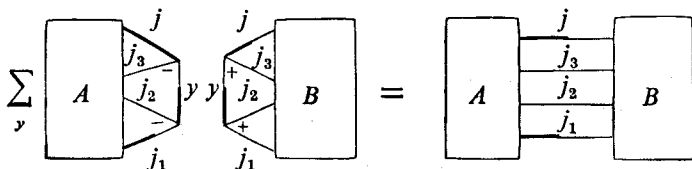


Рис. 1.8. Суммирование двух диаграмм по одному моменту [7]. Блоки A, B — неконкретизированные части диаграмм

Пример суммирования по одному моменту показан на рис. 1.8. Отметим, что выделенные из неконкретизированных блоков коэффициенты ОКГ имеют противоположные знаки у одинаковых узлов, поскольку направление вращения линий меняется при зеркальном отражении изображения коэффициента.

Применение вышеуказанного правила несколько раз позволяет получать суммы трех и более диаграмм. Например, сумма четырех диаг-

рамм по моменту y (рис. 1.9) находится путем соединения сначала первой и второй, а также третьей и четвертой диаграмм (из них вырезаются одинаковые коэффициенты КГ), а затем — обеих результирующих диаграмм (вырезаются одинаковые коэффициенты ОКГ с промежуточным моментом y — этим обусловлено появление в левой части суммирования по y).

$$\sum_y [j_4]^{-1} \left(\begin{array}{c} j_1 \quad j_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ y \\ \diagdown \quad \diagup \\ l_1 \quad l_2 \end{array} \begin{array}{c} A \\ B \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} j_2 \quad j_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ y \\ \diagdown \quad \diagup \\ l_2 \quad l_3 \end{array} \begin{array}{c} B \\ C \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} j_3 \quad j_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ y \\ \diagdown \quad \diagup \\ l_3 \quad l_4 \end{array} \begin{array}{c} C \\ D \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} j_4 \quad j_1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ y \\ \diagdown \quad \diagup \\ l_4 \quad l_1 \end{array} \begin{array}{c} D \\ A \end{array} \right) =$$

$$= \left(\begin{array}{c} j_1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ l_1 \end{array} \begin{array}{c} A \\ B \\ C \\ D \end{array} \begin{array}{c} j_2 \quad j_3 \quad j_4 \\ \text{---} \\ l_2 \quad l_3 \quad l_4 \end{array} \right)$$

Рис. 1.9. Сумма четырех диаграмм по моменту y . Блоки A, B, C, D — неконкретизированные части диаграмм

Таким образом, суммируя замкнутые диаграммы, а затем выражая их через $3nj$ -коэффициенты, можно получить правила сумм для $6j$ - и $9j$ -коэффициентов, приводимые в приложении 2. Суммирование диаграмм, содержащих по нескольку одинаковых моментов, позволяет находить нестандартные суммы. Там же приведены некоторые такие простейшие суммы, получаемые способом вырезания одинаковых частей из одной и той же диаграммы с несколькими одинаковыми моментами или при использовании выражений для сумм матриц преобразований через характеры группы трехмерных вращений, а также численным суммированием.

Графическое изображение волновых функций, тензорных операторов и их матричных элементов. Графический метод суммирования коэффициентов КГ может быть расширен для выражения и преобразования матричных элементов операторов [7, 32]. С этой целью необходимо дополнительно определить графическое изображение собственной волновой функции момента количества движения $|\gamma jm\rangle$ (γ — дополнительные квантовые числа состояния) и неприводимого оператора $T_q^{(k)}$ (рис. 1.10, а, б). Ранг оператора k и его проекция q являются аналогами квантовых чисел j и m . Согласно теореме Вигнера—Экарта (Ф.3.5), зависимость матричного элемента от проекций определяется коэффициентом КГ, поэтому матричный элемент изображается тремя свободными линиями, исходящими из кружочка, символизирующего дополнительную информацию об операторе и волновых функциях (рис. 1.10, в). Момент j изображается утолщенной линией, так как матричный элемент удовлетворяет условию $m = q + m'$. Знак у кружочка, указывающий порядок

связывания моментов, позволяет отличать ранг оператора k от квантового числа волновой функции j' .

Диаграмма матричного элемента разлагается на замкнутую диаграмму, изображающую не зависящий от проекций инвариант (рис. 1.10, а), и коэффициент КГ. Согласно (Ф.3.5), инвариант с точностью до простого множителя $[j]^{-1/2}$ равен субматричному элементу оператора.

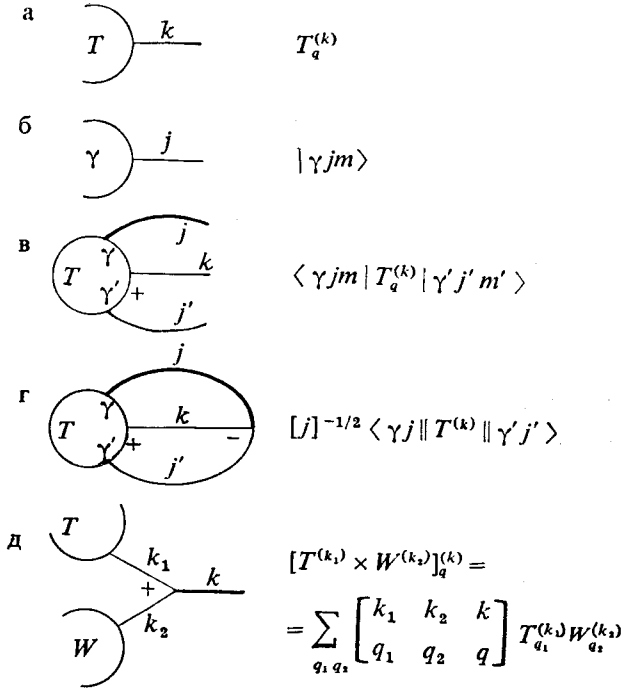


Рис. 1.10. Графическое изображение неприводимых тензорных операторов и волновых функций

Два тензорных оператора при помощи коэффициента КГ соединяются в тензорное произведение (см. (Ф. 3.2)) (рис. 1.10, д). На примере матричного элемента такого оператора проиллюстрируем возможность получения графическим методом выражения для матричного элемента сложного оператора через субматричные элементы отдельных операторов и $3nj$ -коэффициенты.

Пусть операторы $T^{(k_1)}$ и $W^{(k_2)}$ действуют в том же пространстве волновых функций $|\gamma j m\rangle$. Переходя к несвязанным операторам и вводя суммирование по полному базису, находим выражение

$$\begin{aligned} & \langle \gamma j m | [T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]_q^{(k)} | \gamma' j' m' \rangle = \\ & = \sum_{\substack{q_1, q_2 \\ \gamma'' j'' m''}} \langle \gamma j m | T_{q_1}^{(k_1)} | \gamma'' j'' m'' \rangle \langle \gamma'' j'' m'' | W_{q_2}^{(k_2)} | \gamma' j' m' \rangle \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & q \end{bmatrix}, \quad (50) \end{aligned}$$

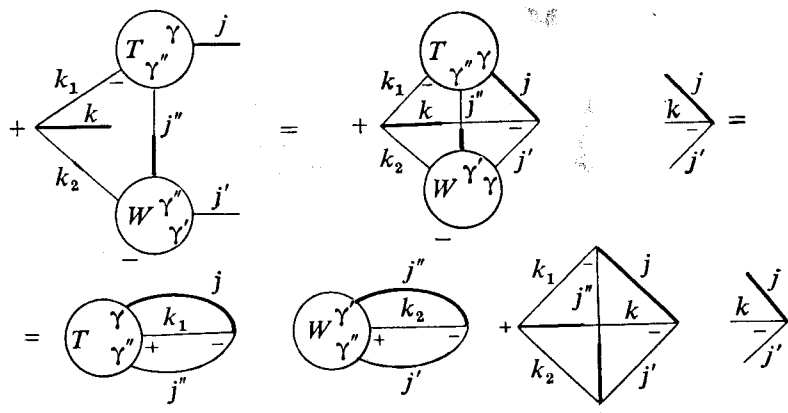


Рис. 1.11. Графический вывод формулы (Ф.3.7) для субматричного элемента векторного произведения двух операторов, действующих в том же пространстве [7]

которому на рис. 1.11 соответствует первая диаграмма. Она разлагается на коэффициент КГ и замкнутую диаграмму, которая в свою очередь разрезается по трем линиям $k_1 j'' j$, а также $k_2 j'' j'$ на субматричные элементы операторов и матрицу преобразования

$$\begin{aligned}
 & \langle \gamma j m | [T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]_q^{(k)} | \gamma' j' m' \rangle = \\
 & = \begin{bmatrix} j' & k & j \\ m' & q & m \end{bmatrix} \sum_{\gamma'' j''} [j, j'']^{-1/2} \langle \gamma j \| T^{(k_1)} \| \gamma'' j'' \rangle \times \\
 & \times \langle \gamma'' j'' \| W^{(k_2)} \| \gamma' j' \rangle \langle j', k_1 k_2(k) j | j' k_2(j'') k_1 j \rangle. \quad (51)
 \end{aligned}$$

Матрица преобразования выражается через 6j-коэффициент [7]. Применяя к левой части (51) теорему Вигнера—Экарта и сокращая ненулевой коэффициент КГ, находим формулу для субматричного элемента тензорного произведения операторов (Ф.3.9).

Если результирующий ранг тензорного произведения $k=0$, то вместо $[T^{(k)} \times W^{(k)}]_0^{(0)}$ часто используется скалярное произведение операторов $(T^{(k)} \cdot W^{(k)})$ (Ф.3.3). Обратим внимание, что изображая оператор графически, а также преобразуя сложный оператор графически или алгебраически при помощи матриц преобразования, необходимо применять определение скалярного произведения $[T^{(k)} \times W^{(k)}]_0^{(0)}$, а не $(T^{(k)} \cdot W^{(k)})$.

Различные примеры применения изложенной графической техники можно найти в [7].

В [11, 33] предложено расширение графического метода Юиса—Бандзайтиса, включающее в себя изображение моментов с отрицательными проекциями, операторов рождения и уничтожения электронов и правила их перестановок. Оно позволяет преобразовывать операторы в форме вторичного квантования, в частности, получать отдельные члены эффективного гамильтониана атома для ряда стационарной теории возмущений в случае атомов с открытыми оболочками.

1.3. Суммы сил осцилляторов и их моменты

Различные характеристики, описывающие взаимодействие атома с электромагнитным полем, такие как вероятности переходов, коэффициент поглощения, поляризуемость и др., в дипольном приближении выражаются через безразмерные величины — силы осцилляторов. Сила осциллятора перехода между состояниями γJM и $\gamma' J' M'$, поляризованного по направлению компоненты вектора поляризации $\epsilon_q^{(1)}$, имеет следующее определение:

$$f_q(\gamma JM, \gamma' J' M') = \frac{2}{3} [E(\gamma' J') - E(\gamma J)] |\langle \gamma' J' M' | D_q^{(1)} | \gamma JM \rangle|^2, \quad (52)$$

где γ — набор квантовых чисел состояния атома, за исключением указанных явно; $E(\gamma J)$ — энергия уровня γJ ; $D_q^{(1)}$ — компонента оператора электрического дипольного перехода (26).

В случае случайной ориентации атомов сила осциллятора перехода между уровнями (в дальнейшем сокращенно — сила осциллятора) получается путем суммирования (52) по M' , q и усреднения по M при помощи (Ф.3.4), (П.1.2):

$$\begin{aligned} f(\gamma J, \gamma' J') &= \frac{1}{2J+1} \sum_{MM'q} f_q(\gamma JM, \gamma' J' M') = \\ &= \frac{2}{3} [J]^{-1} [E(\gamma' J') - E(\gamma J)] \langle \gamma' J' || D^{(1)} || \gamma J \rangle^2. \end{aligned} \quad (53)$$

Сила осциллятора имеет смысл эффективного числа гармонических осцилляторов — классических электронов, которые поглощали бы излучение так же, как атом при данном переходе. Эта величина отрицательна для излучательных переходов и положительна для переходов на более высокие уровни при фотовозбуждении.

В случае переходов в непрерывный спектр сила осциллятора заменяется ее плотностью

$$\begin{aligned} \frac{df(\gamma J, \gamma' J' \epsilon l J'')}{d\epsilon} &= \\ &= \frac{2}{3} [J]^{-1} [E(\gamma' J') - E(\gamma J) + \epsilon] \sum_{MM''q} |\langle \gamma' J' \epsilon l J'' M'' | D_q^{(1)} | \gamma JM \rangle|^2, \end{aligned} \quad (54)$$

где ϵ — энергия фотоэлектрона, волновая функция которого нормирована на $\delta(\epsilon - \epsilon')$.

Известны различные, общие и частные правила сумм для сил осцилляторов [34—37, 24]. Они позволяют экстраполировать спектр сил осцилляторов в область, не исследованную экспериментально, проверять точность и согласованность теоретических результатов. Через суммы сил осцилляторов выражаются различные физические величины.

Основными характеристиками распределения сил осцилляторов атома являются их моменты

$$S_k = \sum_{j \neq n} (E_j - E_n)^k f_{nj}. \quad (55)$$

Суммирование проводится по всем конечным состояниям атома j , включая интегрирование по непрерывному спектру. Если n — не основное, а возбужденное состояние атома, то в сумму (55) входят силы осцилляторов, соответствующие как поглощению, так и излучению.

Моменты S_k обычно определяются только для целых значений $k \leq 2$ (при $k > 2,5$ они становятся бесконечными вследствие того, что плотность силы осциллятора при больших энергиях ведет себя как $\varepsilon^{-7/2}$ [36]). С учетом энергии перехода, содержащейся в самой силе осциллятора, момент порядка k содержит эту величину в степени $k+1$. Этот энергетический множитель может быть исключен при использовании различных форм оператора перехода. Соотношения между этими формами, следующие из условий коммутации радиус-вектора $\mathbf{r}$ и импульса $\mathbf{p}$ с нерелятивистским гамильтонианом атома, имеют вид

$$\langle \gamma' | \sum_j \mathbf{r}_j | \gamma \rangle = i(E_\gamma - E_{\gamma'})^{-1} \langle \gamma' | \sum_j \mathbf{p}_j | \gamma \rangle = \quad (56)$$

$$= (E_\gamma - E_{\gamma'})^{-2} \langle \gamma' | \sum_j \nabla_j V | \gamma \rangle, \quad (57)$$

где V — потенциальная энергия в нерелятивистском гамильтониане N -электронной системы

$$H = \sum_{j=1}^N p_j^2/2 + V(r_1, r_2, \dots, r_N), \quad (58)$$

а оператор градиента ∇_j в правой части (57) действует только на V .

Все компоненты $D_q^{(1)}$ оператора перехода $D^{(1)}$, согласно (П.6.10), дают одинаковый вклад в силу осциллятора, поэтому в (53) можно произвести замену

$$\sum_{MM'} |\langle \gamma' J' M' | D_q^{(1)} | \gamma J M \rangle|^2 = 3 \sum_{MM'} |\langle \gamma' J' M' | D_0^{(1)} | \gamma J M \rangle|^2. \quad (59)$$

Компонента $T_0^{(1)}$ неприводимого вектора равна его z -компоненте T_z . Используя соотношение (56) для z -компонент векторов, а также условия эрмитовости операторов $p_z = -i\nabla_z$ и r_z

$$\langle \gamma | r_z | \gamma' \rangle = \langle \gamma' | r_z | \gamma \rangle, \quad \langle \gamma | p_z | \gamma' \rangle = \langle \gamma' | p_z^* | \gamma \rangle = -\langle \gamma' | p_z | \gamma \rangle, \quad (60)$$

выражение (53) можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} f(\gamma J, \gamma' J') &= 2[E(\gamma' J') - E(\gamma J)] \sum_{MM'} \langle \gamma J M | \sum_j r_{j,z} | \gamma' J' M' \rangle \times \\ &\times \langle \gamma' J' M' | \sum_j r_{j,z} | \gamma J M \rangle = \\ &= -2i \sum_{MM'} \langle \gamma J M | \sum_j r_{j,z} | \gamma' J' M' \rangle \langle \gamma' J' M' | \sum_j p_{j,z} | \gamma J M \rangle = \end{aligned}$$

$$= i \sum_{MM'} \left[\langle \gamma JM | \sum_j p_{j,z} | \gamma' J' M' \rangle \langle \gamma' J' M' | \sum_j r_{j,z} | \gamma JM \rangle - \langle \gamma JM | \sum_j r_{j,z} | \gamma' J' M' \rangle \langle \gamma' J' M' | \sum_j p_{j,z} | \gamma JM \rangle \right], \quad (61)$$

где $r_{j,z}$, $p_{j,z}$ — z -компоненты $\mathbf{r}_j$ и $\mathbf{p}_j$.

Суммируя (61) по всем конечным уровням и используя свойство полноты базиса волновых функций $|\gamma' J' M'\rangle$, момент S_0 выражаем через коммутатор z -компонент радиус-векторов и импульсов различных электронов

$$S_0 = \sum_{\gamma' J'} f(\gamma J, \gamma' J') = i \sum_{jj'} \langle \gamma JM | [p_{j,z}, r_{j',z}] | \gamma JM \rangle. \quad (62)$$

С учетом того, что коммутатор равен $-i\delta(j, j')$, а индексы j, j' пробегают координаты всех N электронов атома, получается известное правило Томаса—Райхе—Куна

$$S_0 = \sum_{\gamma' J'} f(\gamma J, \gamma' J') = N. \quad (63)$$

Аналогичным способом моменты S_{-1} , S_1 и S_2 выражаются через матричные элементы иных операторов относительно волновых функций рассматриваемого уровня [34, 36]:

$$\begin{aligned} S_{-1}(\gamma J) &= \sum_{\gamma' J' (\neq \gamma J)} [E(\gamma' J') - E(\gamma J)]^{-1} f(\gamma J, \gamma' J') = \\ &= 2 \sum_M \langle \gamma JM | \sum_{jj'} r_{j,z} r_{j',z} | \gamma JM \rangle, \end{aligned} \quad (64)$$

$$\begin{aligned} S_1(\gamma J) &= \sum_{\gamma' J'} [E(\gamma' J') - E(\gamma J)] f(\gamma J, \gamma' J') = \\ &= 2 \sum_M \langle \gamma JM | \sum_{jj'} p_{j,z} p_{j',z} | \gamma JM \rangle, \end{aligned} \quad (65)$$

$$\begin{aligned} S_2(\gamma J) &= \sum_{\gamma' J'} [E(\gamma' J') - E(\gamma J)]^2 f(\gamma J, \gamma' J') = \\ &= \sum_M \langle \gamma JM | \sum_j \frac{\partial^2 V}{\partial z_j^2} | \gamma JM \rangle = \frac{4\pi Z}{3} \langle \gamma JM | \sum_j \delta(\mathbf{r}_j) | \gamma JM \rangle. \end{aligned} \quad (66)$$

Последняя формула преобразована с учетом того, что вклад энергии электростатического межэлектронного взаимодействия $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|^{-1}$ в $\partial^2 V / \partial z_j^2$ сокращается с его вкладом в $\partial^2 V / \partial z_{j'}^2$, а вторая производная от потенциала ядра выражается при помощи уравнения Пуассона через плотность заряда ядра $Z\delta(\mathbf{r})$.

Суммы S_{-1} и S_1 содержат матричные элементы от произведений координат и импульсов различных электронов и таким образом устанавливают связь между распределением сил осцилляторов и межэлектронными корреляциями в атоме [36]. Если корреляционными членами с $j \neq j'$ в (64), (65) можно пренебречь, то S_{-1} выражается через магнитную восприимчивость атома в состоянии γJM

$$\chi_m = -\frac{1}{6c^2} \sum_j^N \langle \gamma JM | r_j^2 | \gamma JM \rangle, \quad (67)$$

(c — скорость света), а S_1 — через кинетическую энергию электронов

$$E_k(\gamma) = \langle \gamma JM | \sum_j^N p_j^2/2 | \gamma JM \rangle \quad (68)$$

или с учетом теоремы вириала — через энергию связи всех электронов атома.

Момент S_2 связан с плотностью электронов на ядре, а S_{-2t} представляет собой коэффициент разложения динамической дипольной поляризуемости атома излучением частоты ω :

$$\alpha(\omega) = \sum_{\gamma' J' (\neq \gamma J)} \frac{f(\gamma J, \gamma' J')}{[E(\gamma' J') - E(\gamma J)]^2 - \omega^2} = \sum_{t=0}^{\infty} S_{-2t-2} \omega^{2t}. \quad (69)$$

В частности, момент S_{-2} равен статической дипольной поляризуемости атома

$$\alpha(0) = S_{-2}, \quad (70)$$

а S_{-4} и S_{-6} связаны с зависящим от частоты показателем преломления [36, 38].

Реже используются моменты с дополнительным логарифмическим множителем — так называемые средние логарифмы энергии возбуждения

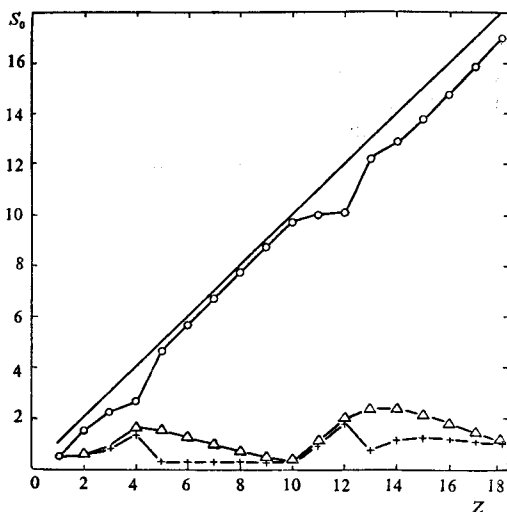
$$\mathcal{L}_k = \sum_{j (\neq n)} (E_j - E_n)^k \ln |E_n - E_j| f_{nj}, \quad (71)$$

которые тоже связаны с рядом физических характеристик атомов [36, 38]. Если ввести непрерывную функцию $S(k')$, которая при целочисленных $k' = k$ совпадает с моментами S_k , то моменты $\mathcal{L}_k$ являются ее производными

$$\mathcal{L}_k = \left. \frac{dS(k')}{dk'} \right|_{k'=k}. \quad (72)$$

Проиллюстрируем некоторые свойства моментов S_k результатами систематических расчетов для элементов первых трех периодов с волновыми функциями Германа—Скильмана [38].

Рис. 1.12. Момент распределения сил осцилляторов S_0 (63) (сплошная линия) и вклады в него от переходов в непрерывный спектр (●), возбуждений из валентной оболочки (+) и всех дискретных возбуждений (Δ) в ряду нейтральных атомов. Z — атомный номер. Расчет [38] с волновыми функциями Германа—Скильмана



Момент S_0 , согласно (63), является линейной функцией от Z (рис. 1.12). Он в основном определяется силами осцилляторов переходов в непрерывный спектр, вклад которых для каждой отдельной оболочки примерно пропорционален числу электронов в ней. Роль дискретных возбуждений возрастает для щелочных и щелочноземельных элементов с незаполненной p -оболочкой.

В случае момента S_{-1} (рис. 1.13) и в еще большей степени — S_{-2} из-за возрастания веса малых энергетических возбуждений основной вклад в него вносят переходы в дискретный спектр, и момент становится немонотонной функцией от Z .

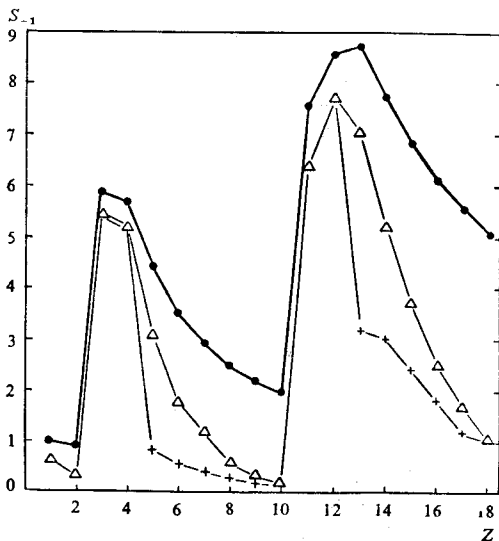


Рис. 1.13. Момент распределения сил осцилляторов S_{-1} (●) и вклады в него от возбуждений из валентной оболочки (+) и всех дискретных возбуждений (Δ) в ряду нейтральных атомов [38]. Приближение как на рис. 1.12

Поведение S_k как функции порядка k разделяет элементы на три группы (рис. 1.14). Для „плотных“ атомов инертных газов S_k возрастает монотонно с ростом k , для „рыхлых“ атомов щелочных и щелочно-земельных элементов S_k имеет глубокий минимум в области $k = -1$, а для атомов остальных элементов характерно промежуточное между этими двумя типами поведение S_k .

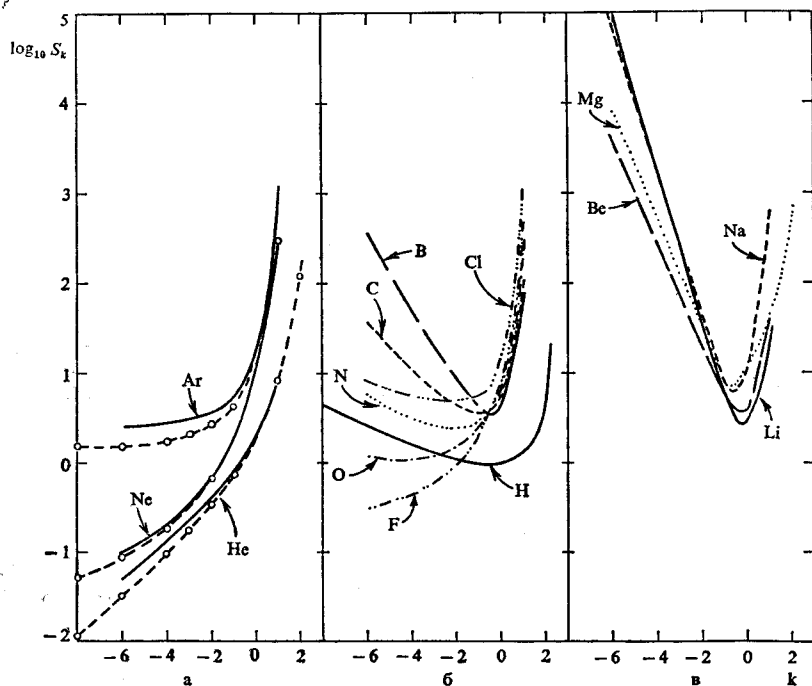


Рис. 1.14. Момент распределения сил осцилляторов S_k (55) как функция его порядка k [38]. Для водорода Н использованы точные результаты, для He, Ne и Ar кружочки обозначают полуэмпирические или другие уточненные значения, сплошные линии — результаты расчета с волновыми функциями Германа—Скильмана; то же приближение использовано и для всех остальных элементов: а — „плотные“ атомы; б — „промежуточные“ атомы; в — „рыхлые“ атомы

Поскольку при выводе выражений (63)–(66) были использованы лишь общие теоремы квантовой механики, эти правила сумм являются строгими правилами. Однако их практическое применение ограничивается тем, что суммы включают в себя всевозможные переходы из различных оболочек атома, как внешних, так и внутренних.

Можно сформулировать более полезные, но приближенные правила сумм осцилляторов, соответствующих переходам из одной оболочки $n_i l_i^{N_i} \rightarrow n_i l_i^{N_i-1} n' l'$. Они доказываются тем же способом, что и (63)–(66), но при этом используется свойство полноты базиса волновых функций не всего атома, а одноэлектронных функций $n' l'$, которые для этого должны определяться как собственные функции одного и того же приближенного гамильтониана. С учетом ортонормированности этих функций в

операторе перехода можно опустить члены, действующие на „пассивные“ электроны других оболочек, поэтому суммы $\sum_j^N \sum_{j'}^N$ заменяются на $\sum_j^{N_i} \sum_{j'}^{N_i}$. Вместо (63) получается следующее правило:

$$\sum_{j' j'' l'} f(K_0 n_i l_i^{N_i} \gamma J, K_0 n_i l_i^{N_i-1} n' l' \gamma' J') = N_i, \quad (73)$$

где K_0 — конфигурация остова. Сумма по n' включает в себя, как и в (63), интегрирование по непрерывному спектру. Отметим, что в (73) входят силы осцилляторов, соответствующие запрещенным принципом Паули переходам в заполненные оболочки.

В случае одноэлектронного атома известны также точные (в нерелятивистском приближении) частные правила сумм отдельно для переходов на уровни с $l' = l - 1$ и с $l' = l + 1$, называемые правилами Вигнера—Кирквуда [34, 24]:

$$\sum_{n' j'} f(nlj, n' l' (=l-1) j') = -\frac{l(2l-1)}{3(2l+1)}, \quad (74)$$

$$\sum_{n' j'} f(nlj, n' l' (=l+1) j') = \frac{(l+1)(2l+3)}{3(2l+1)}. \quad (75)$$

Слагая обе эти суммы, получаем в правой части единицу, т. е. правило (63). Отрицательность полного вклада переходов $l \rightarrow l - 1$ означает, что среди них основную роль играют излучательные переходы в более низкие состояния, в то время как знак суммы сил осцилляторов переходов $l \rightarrow l + 1$ определяется переходами в возбужденные состояния. Принимая во внимание, что энергия перехода положительна при $\Delta n = n' - n > 0$, можно сделать вывод, что более вероятны переходы с изменением главного и орбитального квантовых чисел в одном направлении.

Суммы сил осцилляторов переходов на все уровни некоторой конечной конфигурации тесно связаны со средними характеристиками спектра фотовозбуждения.

Поскольку полный момент атома является хорошим квантовым числом, можно получить выражения для сумм сил осцилляторов переходов при фиксированном значении этого момента в конечном состоянии атома [37]. В общем случае для оператора электрического перехода $O^{(t)}$ мультипольности t определяем сумму

$$S_{k-1}(J') = \sum_{\gamma'} \frac{2[E(\gamma' J') - E(\gamma J)]^k}{3(2J+1)} \langle \gamma' J' \| O^{(t)} \| \gamma J \rangle^2. \quad (76)$$

Для исключения энергетического множителя введем k -кратный коммутатор оператора $O^{(t)}$ с гамильтонианом H (поскольку H — скаляр то коммутатор — неприводимый тензор ранга t):

$$K^{(t)}(k) = \left[H, \underbrace{[H, \dots, [H, O^{(t)}] \dots]}_{k \text{ коммутаторов}} \right]. \quad (77)$$

Его субматричный элемент равен

$$\langle \gamma' J' \| K^{(t)}(k) \| \gamma J \rangle = [E(\gamma' J') - E(\gamma J)]^k \langle \gamma' J' \| O^{(t)} \| \gamma J \rangle. \quad (78)$$

Используя эрмитовость оператора $O^{(t)}$, последний множитель в (76) при помощи (П.6.8) можно представить в виде

$$\langle \gamma' J' \| O^{(t)} \| \gamma J \rangle^2 = (-1)^{J'-J} \langle \gamma J \| O^{(t)} \| \gamma' J' \rangle \langle \gamma' J' \| O^{(t)} \| \gamma J \rangle. \quad (79)$$

Деля правую часть на два одинаковых члена, применяя ко второму множителю первого члена и к первому множителю второго члена соотношение (78) и подставляя результат в (76), находим

$$S_{k-1}(J') = (-1)^{J'-J} \frac{1}{3} [J]^{-1} \sum_{\gamma'} \left[\langle \gamma J \| O^{(t)} \| \gamma' J' \rangle \langle \gamma' J' \| K^{(t)}(k) \| \gamma J \rangle + \right. \\ \left. + (-1)^k \langle \gamma J \| K^{(t)}(k) \| \gamma' J' \rangle \langle \gamma' J' \| O^{(t)} \| \gamma J \rangle \right]. \quad (80)$$

Сумма произведений субматричных элементов двух неприводимых операторов выражается через матричный элемент тензорного произведения этих операторов

$$\sum_{\gamma'} \langle \gamma J \| T^{(t_1)} \| \gamma' J' \rangle \langle \gamma' J' \| O^{(t_2)} \| \gamma J \rangle = \\ = \sum_K (-1)^{K+2J} [J'] [K]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} t_1 & t_2 & K \\ J & J & J' \end{matrix} \right\} \langle \gamma J \| [T^{(t_1)} \times O^{(t_2)}]^{(K)} \| \gamma J \rangle, \quad (81)$$

поэтому (80) преобразуется [37] в

$$S_{k-1}(J') = \frac{2J'+1}{3(2J+1)} \sum_K (-1)^{J+J'+K} [K]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} t & t & K \\ J & J & J' \end{matrix} \right\} \times \\ \times \langle \gamma J \| [O^{(t)} \times K^{(t)}(k)]^{(K)} + (-1)^k [K^{(t)}(k) \times O^{(t)}]^{(K)} \| \gamma J \rangle. \quad (82)$$

В частном случае $t=1$, $k=1$

$$O^{(1)} = - \sum_j r_j^{(1)}, \quad K^{(1)}(1) = - \sum_j [H, r_j^{(1)}] = i \sum_j p_j^{(1)}, \quad (83)$$

и сумма (82) упрощается:

$$S_0(J') = \sum_{\gamma'} f(\gamma J, \gamma' J') = i \frac{2J'+1}{3(2J+1)} \sum_K (-1)^{K+J+J'+1} [K]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & K \\ J & J & J' \end{matrix} \right\} \langle \gamma J \| \sum_{jj'} ([r_j^{(1)} \times p_{j'}^{(1)}]^{(K)} - [p_j^{(1)} \times r_{j'}^{(1)}]^{(K)}) \| \gamma J \rangle. \quad (84)$$

Оператор с результирующим рангом $K=0$ выражается через коммутатор $\sum_{jj'} [r_j^{(1)}, p_{j'}^{(1)}]$. Тензор второго ранга исчезает, а члены оператора

с $K=1$ складываются, поскольку при $K>0$

$$[p_j^{(1)} \times r_{j'}^{(1)}]^{(K)} = (-1)^K [r_j^{(1)} \times p_{j'}^{(1)}]^{(K)}. \quad (85)$$

Конкретизируя $6j$ -коэффициент с $K=1$, находим

$$\sum_{\gamma'} f(\gamma J, \gamma' J') = \frac{2J'+1}{3(2J+1)} \left[(N \{J1J'\} - D) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (J' - J)(J' + J + 1) D \right], \quad (86)$$

где обозначение D имеет смысл

$$D = -[J(J+1)(2J+1)]^{-\frac{1}{2}} i \sqrt{2} \langle \gamma J \| \sum_{jj'} [r_j^{(1)} \times p_{j'}^{(1)}]^{(1)} \| \gamma J \rangle. \quad (87)$$

Здесь члены оператора с $j=j'$ представляют собой (с точностью до постоянной) орбитальные моменты соответствующих электронов.

Если (84) просуммировать по J' , то, согласно (П.2.4), член с $K>0$ исчезнет и получим правило сумм (63). В одноэлектронном случае при подстановке $N=1$ и замене $j \rightarrow l, j' \rightarrow l'$ из (86) следуют правила Вигнера—Кирквуда (74), (75).

Выражение (52) можно обобщить для неодинаковых заселенностей $\mathcal{N}_M$ исходных состояний [37]. Тогда вместо (53) используется определение

$$f_{\mathcal{N}}(\gamma J, \gamma' J') = \\ = 2 [E(\gamma' J') - E(\gamma J)] \sum_{M'} \left| \sum_M \mathcal{N}_M \langle \gamma' J' M' | (\epsilon^{(1)} \cdot D^{(1)}) | \gamma J M \rangle \right|^2, \quad (88)$$

где $\epsilon^{(1)}$ — единичный вектор поляризации фотона; заселенности нормированы условием $\sum_M |\mathcal{N}_M|^2 = 1$. После замены в одном матричном элементе оператора $\sum r_j^{(1)}$ на $\sum p_j^{(1)}$ весь оператор пересвязывается следующим образом:

$$(\epsilon^{(1)} \cdot r^{(1)})(\epsilon^{(1)} \cdot p^{(1)}) = \frac{1}{3} (r^{(1)} \cdot p^{(1)}) - ([\epsilon^{(1)} \times \epsilon^{(1)}]^{(1)} \cdot [r^{(1)} \times p^{(1)}]^{(1)}) + \\ + ([\epsilon^{(1)} \times \epsilon^{(1)}]^{(2)} \cdot [r^{(1)} \times p^{(1)}]^{(2)}). \quad (89)$$

Три члена в правой части тождества относятся к неполяризованному, циркулярно поляризованному и линейно поляризованному излучению соответственно.

Сумма сил осцилляторов S_0 получается равной

$$\sum_{\gamma' J'} f_{\mathcal{N}}(\gamma J, \gamma' J') = \\ = N + 2 \sum_{M\bar{M}} \mathcal{N}_M \mathcal{N}_{\bar{M}}^* \langle \gamma J M | ([\epsilon^{(1)} \times \epsilon^{(1)}]^{(1)} \cdot [r^{(1)} \times p^{(1)}]^{(1)}) | \gamma J \bar{M} \rangle = \\ = N - \sin 2\beta \left(\sum_M M |\mathcal{N}_M|^2 \right) D, \quad (90)$$

где D — субматричный элемент (87); N — число электронов атома; β — угол между вектором поляризации и осью x (ось z совмещена с направлением фотона), равный $+45^\circ$ для левонаправленной и -45° для правонаправленной циркулярной поляризации. Второй член не исчезает лишь в случае циркулярно поляризованного излучения при $\mathcal{N}_M \neq \neq \mathcal{N}_{-M}$.

В [39] рассматривались анизотропные моменты сил осцилляторов с определенной поляризацией, найдено выражение для второго момента и установлена его связь с градиентами электрического поля на ядре.

При описании взаимодействия быстрых электронов с атомами используются обобщенные силы осцилляторов

$$f_q(\gamma J, \gamma' J') = 2[J]^{-1} q^{-2} [E(\gamma' J') - E(\gamma J)] \sum_{MM'} \left| \langle \gamma' J' M' | \sum_{k=1}^N e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k)} | \gamma J M \rangle \right|^2, \quad (91)$$

где $\mathbf{q}$ — переданный импульс. В пределе $q \rightarrow 0$ обобщенная сила осциллятора совпадает с $f(\gamma J, \gamma' J')$.

Оператор $e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k)}$ разлагается в ряд по сферическим функциям и f_q выражается в виде суммы вкладов от операторов различной мультипольности:

$$f_q(\gamma J, \gamma' J') = 2[J]^{-1} q^{-2} [E(\gamma' J') - E(\gamma J)] \sum_{t=0}^{\infty} [t] \langle \gamma' J' || \sum_k C^{(t)}(\hat{\mathbf{r}}_k) j_t(x_k) || \gamma J \rangle^2. \quad (92)$$

Здесь $j_t(x_k)$ — сферическая функция Бесселя от переменного $x_k = qr_k$; суммирование по t ограничивается условием $|J - J'| \leq t \leq J + J'$. Вклады в сумму

$$S_k(J' q) = \sum_{\gamma'} [E(\gamma' J') - E(\gamma J)]^k f_q(\gamma J, \gamma' J') \quad (93)$$

от отдельных мультипольных членов разложения оператора $e^{i(\mathbf{kr})}$ определяются при помощи формулы (82). Сумма при $k=0$ получается равной [40]

$$S_0(J' q) = \frac{2J'+1}{q^2(2J+1)} \sum_{tK} (-1)^{K+J+J'+1} [t][K]^{1/2} \left\{ \begin{matrix} t & t & K \\ J & J & J' \end{matrix} \right\} \times \\ \times \langle \gamma J || X^{(K)} || \gamma J \rangle, \quad (94)$$

где

$$X^{(K)} = [[H, T^{(t)}] \times T^{(t)}]^{(K)} - [T^{(t)} \times [H, T^{(t)}]]^{(K)}, \quad (95)$$

$$T^{(t)} = \sum_{i=1}^N C^{(t)}(\hat{\mathbf{r}}_i) j_t(qr_i). \quad (96)$$

Здесь $[H, T]$ обозначает коммутатор, а $[S \times T]^{(K)}$ — тензорное произведение операторов. При подстановке явного выражения для гамильтониана H и использовании свойств сферических функций Бесселя оператор $X^{(K)}$ преобразуется к виду

$$X_Q^{(K)} = [1 - (-1)^K] [T^{(t)} \times G^{(t)}]_Q^{(K)} + \frac{1}{2} q^2 [K]^{1/2} \begin{pmatrix} t & t & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ \times \sum_i C_Q^{(K)}(\hat{r}_i) \left[\frac{K(K+1)}{x_i^2} j_t(x_i)^2 - \frac{2t}{2t+1} j_{t-1}(x_i)^2 - \frac{2t+2}{2t+1} j_{t+1}(x_i)^2 \right], \quad (97)$$

где

$$G^{(t)} = \sum_i \nabla_i (j_t(x_i) C^{(t)}) \nabla_i \quad (98)$$

— оператор, в котором ∇_i действует на координаты i -го электрона.

Если $S_k(J'q)$ просуммировать по J' , то, согласно (П.2.4), в сумме не исчезает лишь член с $K=0$, в котором оператор $X^{(0)}$ равен

$$X^{(0)} = (-1)^{t+1} \frac{1}{2} q^2 [t]^{-3/2} \sum_{i=1}^N [2t j_{t-1}(x_i)^2 + (2t+2) j_{t+1}(x_i)^2]. \quad (99)$$

Подставляя его в (94), получаем правило Бете для сумм обобщенных сил осцилляторов [41]

$$\sum_{\gamma' J'} f_q(\gamma J, \gamma' J') = \sum_{i=1}^N \sum_{t=0}^{\infty} [t j_{t-1}(x_i)^2 + (t+1) j_{t+1}(x_i)^2] = \\ = \sum_{i=1}^N \sum_{t=0}^{\infty} [t] j_t(x_i)^2 = N. \quad (100)$$

При $q \rightarrow 0$ оно переходит в правило (63) для обычных сил осцилляторов.

2. ОПЕРАТОРЫ, ИХ СРЕДНИЕ И МОМЕНТЫ СПЕКТРОВ

В настоящей главе определяются основные величины, которые используются в последующих главах, и рассматриваются их общие свойства.

Предполагая знакомство читателя с основами техники неприводимых тензорных операторов (используемые в книге формулы для операторов и их матричных элементов ради удобства ссылок приведены на форзаце 3 и в приложениях 3—6), в разд. 2.1 излагаются свойства операторов в представлении вторичного квантования, которое является основой различных методов суммирования.

Суммы атомных величин часто выражаются через средние от произведений электронов или матричные элементы эффективных операторов, свойства которых рассматриваются в разд. 2.2. Далее определяются основные средние и статистические характеристики спектров — их моменты, плотности и функции распределения уровней или линий — и устанавливается связь между ними и введенными в разд. 2.1 суммарными величинами.

Некоторые общие правила сумм устанавливаются прямым суммированием матричных элементов (разд. 2.4). Там же обсуждаются возможности нахождения явных выражений для сумм при помощи соотношений для генеалогических и $3nj$ -коэффициентов.

2.1. Операторы и их представление в форме вторичного квантования

Основные операторы атомных величин — это операторы одноэлектронного или двухэлектронного типа:

$$F = \sum_i f_i, \quad (1)$$

$$G = \sum_{i < j} g_{ij}, \quad (2)$$

где f_i — одноэлектронный оператор, действующий на координаты i -го электрона, а g_{ij} — двухэлектронный оператор, действующий на координаты i -го и j -го электронов, суммирование проводится по всем электронам или всем парам электронов атома. Суммарные операторы одно- или двухэлектронного типа (1), (2) обозначаются теми же, но прописными буквами; часто их тоже (если это не приводит к двусмысленности) сокращенно будем называть одно- или двухэлектронными операторами.

При рассмотрении корреляционных эффектов в атомах появляются операторы, действующие на более чем два электрона, поэтому введем общий p -электронный оператор

$$T = \sum_{i < j < \dots < k} \underbrace{t_{ij\dots k}}_{p \text{ индексов}}. \quad (3)$$

В нерелятивистском приближении для описания атома обычно используется следующий гамильтониан:

$$H = H_0 + H^e + H^{so}. \quad (4)$$

Здесь H_0 — одноэлектронный оператор кинетической энергии электронов и их потенциальной энергии в поле ядра, его одноконфигурационные матричные элементы не зависят от терма и вносят вклад лишь в полную энергию атома (П.4.26); H^e — оператор электростатического взаимодействия между электронами

$$H^e = \sum_{i < j} h_{ij}^e, \quad h_{ij}^e = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}), \quad (5)$$

где $r_{<}$ и $r_{>}$ — соответственно меньший и больший из радиус-векторов электронов $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j$; $C_i^{(k)} \equiv C^{(k)}(\theta_i, \varphi_i)$ — оператор сферической функции k -го ранга.

Оператор спин-орбитального взаимодействия H^{so} является, строго говоря, релятивистским оператором, а в нерелятивистском приближении получается при постулировании спина электрона, однако он необхо-

дим для описания расщепления термов γLS на уровни γLSJ . Этот оператор будем использовать в приближенно одноэлектронном виде [23, 24], учитывающем взаимодействие „спин—своя орбита“ и основную — одноэлектронную часть взаимодействия „спин—чужая орбита“:

$$H^{so} = \sum_i (l_i^{(1)} \cdot s_i^{(1)}) \zeta(r_i), \quad (6)$$

где $l_i^{(1)}$, $s_i^{(1)}$ — операторы орбитального и спинного моментов i -го электрона, а $\zeta(r_i)$ — радиальная часть оператора.

Основные — радиационные электрические переходы в атомах описываются одноэлектронным оператором перехода

$$O^{(t)} = - \sum_i r_i^t C_i^{(t)}, \quad (7)$$

который при $t=1$ равен оператору дипольного перехода $O^{(1)} \equiv D^{(1)}$.

Используемые в книге формулы для матричных элементов операторов H_0 , H^e , H^{so} , $O^{(t)}$ приведены в приложениях 3—6.

Выражения для матричных элементов операторов в основном определяются их рангами, а от конкретного вида оператора эти выражения зависят только через одно- или двухэлектронные матричные элементы. Следовательно, удобно ввести стандартные единичные операторы, действующие в пространстве одной оболочки nl^N , через которые выражаются все другие операторы типа гамильтониана

$$U^{(k)}(nl) = \sum_{i=1}^N u_i^{(k)}(nl), \quad (8)$$

$$V^{(kk')}(nl) = \sum_{i=1}^N v_i^{(kk')}(nl), \quad V^{(k0)}(nl) = \frac{1}{\sqrt{2}} U^{(k)}(nl). \quad (9)$$

Если из формулы или ее контекста ясно, на какую оболочку действуют эти операторы или такая конкретизация не является необходимой, то обозначения квантовых чисел nl или только главного квантового числа n у них будут опускаться.

Оператор $V^{(kk')}(nl)$ является неприводимым тензором ранга k в орбитальном пространстве и ранга k' в спинном пространстве. Связывая эти ранги коэффициентом КГ, получаем оператор ранга k'' относительно полных моментов:

$$V^{(k' k'' k')}(nl) = \sum_{pp'} \begin{bmatrix} k & k' & k'' \\ p & p' & p'' \end{bmatrix} V_{p p'}^{(k k')}(nl). \quad (10)$$

Одноэлектронные операторы $v^{(kk')}(n'l')$ и $u^{(k)}(n'l')$ определяются соотношениями

$$\langle nl \| u^{(k)}(n'l') \| nl \rangle = \delta(l, l') \delta(n, n'), \quad (11)$$

$$\langle nls \| v^{(kk')}(n'l') \| nls \rangle = \delta(l, l') \delta(n, n'), \quad (12)$$

где $\langle \parallel \rangle$ обозначает субматричный элемент, связанный с матричным элементом при помощи теоремы Вигнера—Эккарта (Ф.3.4).

Иногда определения (11), (12) используются только при не равных нулю рангах, а в случае чистых скаляров $u^{(0)}$ и $v^{(00)}$ применяются формулы

$$\langle l \parallel u^{(0)} \parallel l \rangle = [l]^{1/2}, \quad (13)$$

$$\langle l s \parallel v^{(00)} \parallel l s \rangle = \sqrt{2(2l+1)}, \quad (14)$$

следующие из равенства единице матричного элемента скаляра (Ф.3.6). Переход от таких операторов к (8), (9) можно осуществить путем замен

$$\frac{U^{(k)}}{\langle l \parallel u^{(k)} \parallel l \rangle} \rightarrow U^{(k)}, \quad \frac{V^{(kk')}}{\langle l s \parallel v^{(kk')} \parallel l s \rangle} \rightarrow V^{(kk')}. \quad (15)$$

Этим исключается необходимость выписывания в формулах субматричных элементов единичных тензоров. Выражения для однооболочечных субматричных элементов операторов $U^{(k)}$ и $V^{(k1)}$ приведены в приложении 3. При рассмотрении операторов переходов, действующих между различными конфигурациями, удобно ввести обобщенный единичный тензор $w^{(kk')}$, субматричный элемент которого равен

$$\langle n_1 l_1 s \parallel w^{(kk')} (nl, n'l') \parallel n_2 l_2 s \rangle = \delta(l_1, l) \delta(l_2, l') \delta(n_1, n) \delta(n_2, n'). \quad (16)$$

Из них составляются аналогично (7) межоболочечные операторы $W^{(kk')}$.

Для нахождения сумм атомных величин и различных соотношений между матричными элементами удобно использовать операторы в представлении вторичного квантования, выраженные через операторы $a_\nu^\dagger$ — рождения электрона в одноэлектронном состоянии ν и a_ν — уничтожения электрона в состоянии ν ($\nu \equiv n, l, m, \mu$, где m — проекция орбитального, а μ — спинового моментов). Операторы $F(1)$, $G(2)$ и $T(3)$ в этом представлении принимают вид:

$$F = \sum_{\nu \zeta} a_\nu^\dagger \langle \nu | f | \zeta \rangle a_\zeta, \quad (17)$$

$$G = \frac{1}{2} \sum_{\nu \xi \zeta \eta} a_\nu^\dagger a_\xi^\dagger \langle \nu \xi | g_{12} | \zeta \eta \rangle a_\eta a_\zeta, \quad (18)$$

$$T = \frac{1}{p!} \sum_{\nu \xi \dots \pi} \underbrace{a_\nu^\dagger a_\xi^\dagger \dots a_\pi^\dagger}_{p \text{ операторов}} \langle \nu \xi \dots \pi | t_{12 \dots p} | \pi \dots \zeta \eta \rangle a_\eta a_\zeta \dots a_\pi, \quad (19)$$

где суммирование по $\nu, \xi, \zeta, \dots$ проводится по полному одноэлектронному базису.

Операторы $a_\eta, a_\zeta, \dots, a_\pi$, действуя на волновую функцию начального состояния, уничтожают p электронов, а затем операторы $a_\nu^\dagger, a_\xi^\dagger, \dots, a_\pi^\dagger$ рождают эти электроны в иных или тех же самых состояниях. Вследствие ортонормированности волновых функций измененная под действием оператора волновая функция начального состояния в его матричном элементе должна совпадать с функцией конечного состояния, и они интегрируются в единицу. p -электронный матричный элемент, содержащий-

ся в (19), характеризует вероятность такого действия оператора и называется амплитудой перехода.

Матричные элементы в (17)–(19) определены в базисе несвязанных неантисимметричных волновых функций, а выполнение принципа Паули обеспечивается правилами антикоммутации операторов рождения и уничтожения электронов:

$$a_v^\dagger a_\zeta^\dagger + a_\zeta^\dagger a_v^\dagger = 0, \quad (20)$$

$$a_v a_\zeta + a_\zeta a_v = 0, \quad (21)$$

$$a_v a_\zeta^\dagger + a_\zeta^\dagger a_v = \delta(v, \zeta). \quad (22)$$

Иногда в определении оператора все же удобно использовать матричные элементы относительно антисимметричных волновых функций (что указывается буквой a у знака элемента), например, в (18) — двухэлектронный матричный элемент

$$\langle v\xi | g | \zeta\eta \rangle^a = \langle v\xi | g_{12} | \zeta\eta \rangle - \langle v\xi | g_{12} | \eta\zeta \rangle. \quad (23)$$

Отметим, что в левой части двухэлектронная детерминантная волновая функция определена одинаковым образом для эквивалентных и неэквивалентных электронов

$$\langle v\xi | x_1 x_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \langle v | x_1 \rangle & \langle v | x_2 \rangle \\ \langle \xi | x_1 \rangle & \langle \xi | x_2 \rangle \end{vmatrix}, \quad (24)$$

где x_i — набор пространственных и спиновых переменных $\mathbf{r}_i, \sigma_i$.

Переставляя в (18) a_η с a_ζ , производя замену $\eta \leftrightarrow \zeta$ и складывая полученное выражение с исходным, находим

$$G = \frac{1}{4} \sum_{v\xi\zeta\eta} a_v^\dagger a_\xi^\dagger \langle v\xi | g | \zeta\eta \rangle^a a_\eta a_\zeta. \quad (25)$$

Формулы для одноэлектронных и двухэлектронных матричных элементов более важных физических операторов приведены в приложениях 4–6.

При изучении атомных спектров обычно рассматриваются взаимодействия в определенных оболочках или между ними. В представлении вторичного квантования такие взаимодействия описываются операторами, действующими в пространствах конкретных оболочек. Они получаются путем ограничения в (17)–(19) и (25) сумм по одноэлектронным состояниям $v, \xi, \zeta, \eta, \dots$ квантовыми числами одной или двух оболочек. Обозначим $a_v^\dagger, a_v$ — операторы, изменяющие число электронов в оболочке $n_1 l_1^{N_1}$; $b_v^\dagger, b_v$ — операторы, рождающие или уничтожающие электрон в оболочке $n_2 l_2^{N_2}$ и т. п. Пусть в (18), (25) каждый из индексов пробегает одноэлектронные квантовые числа оболочек $n_1 l_1^{N_1}$ и $n_2 l_2^{N_2}$, содержащихся в рассматриваемой конфигурации, тогда G разделяется на операторы взаимодействия внутри отдельных оболочек, например, внутри оболочки $n_2 l_2^{N_2}$:

$$G_2 = \frac{1}{2} \sum_{v\xi\zeta\eta} b_v^\dagger b_\xi^\dagger \langle v\xi | g_{12} | \zeta\eta \rangle b_\eta b_\zeta = \frac{1}{4} \sum_{v\xi\zeta\eta} b_v^\dagger b_\xi^\dagger \langle v\xi | g | \zeta\eta \rangle^a b_\eta b_\zeta; \quad (26)$$

между оболочками $n_1 l_1^{N_1}$ и $n_2 l_2^{N_2}$:

$$\begin{aligned} G_{12} &= \sum_{\nu \xi \zeta \eta} a_{\nu}^{\dagger} b_{\xi}^{\dagger} \langle \nu \xi | g_{12} | \zeta \eta \rangle (b_{\eta} a_{\zeta} + a_{\eta} b_{\zeta}) = \\ &= \sum_{\nu \xi \zeta \eta} a_{\nu}^{\dagger} b_{\xi}^{\dagger} \langle \nu \xi | g | \zeta \eta \rangle^a b_{\eta} a_{\zeta}; \end{aligned} \quad (27)$$

а также операторы межконфигурационного взаимодействия, или операторы перехода (например, двухэлектронного перехода),

$$G_{K, K'} = \frac{1}{2} \sum_{\nu \xi \zeta \eta} a_{\nu}^{\dagger} a_{\xi}^{\dagger} \langle \nu \xi | g_{12} | \zeta \eta \rangle b_{\eta} b_{\zeta}, \quad (28)$$

$$G_{K, K'} = \sum_{\nu \xi \zeta \eta} a_{\nu}^{\dagger} a_{\xi}^{\dagger} \langle \nu \xi | g_{12} | \zeta \eta \rangle a_{\eta} b_{\zeta}. \quad (29)$$

В (26)–(29) индексы ν, ξ, ζ, η уже обозначают только наборы проекций орбитального и спинового моментов, а квантовые числа $n, l, \dots$ указываются в матричном элементе, если в этом есть необходимость, дополнительно.

Оператор (28) соответствует взаимодействию между конфигурациями $l_1^{N_1} l_2^{N_2} - l_1^{N_1-2} l_2^{N_2+2}$, а (29) — взаимодействию между конфигурациями $l_1^{N_1} l_2^{N_2} - l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1}$, при этом в первой конфигурации он действует на два l_1 -электрона, а во второй конфигурации — на электроны l_1 и l_2 .

Вышеприведенные операторы представлены в нормальном виде: все входящие в них операторы уничтожения находятся справа от операторов рождения. Оператор такого вида удобен тем, что он, действуя на состояние вакуума (оболочку, не содержащую электронов), дает нулевой результат. Кроме того, оператор нормального вида легко переводится в обычное представление.

Операторы $a_{nlm\mu}^{\dagger}$, $a_{nlm\mu}$, как и генерируемые ими волновые функции $|nlm\mu\rangle$, можно преобразовать к другому одноэлектронному базису:

$$a_{nljm_j}^{\dagger} = \sum_{m\mu} \begin{bmatrix} l & s & j \\ m & \mu & m_j \end{bmatrix} a_{nlm\mu}^{\dagger}, \quad (30)$$

где $a_{nljm_j}^{\dagger}$ — оператор рождения электрона в состоянии $nljm_j$.

В этом базисе операторы взаимодействий (17)–(19), (25) сохраняют тот же вид, но индексы $\nu, \xi, \zeta, \eta, \dots$ уже имеют смысл наборов одноэлектронных квантовых чисел $nljm_j$. Операторы $a_{nljm_j}^{\dagger}$, a_{nljm_j} рождают или уничтожают электрон в подоболочке nlj^N , поэтому операторы (26)–(29) описывают взаимодействие внутри конкретных подоболочек или между ними, при этом квантовые числа nlj фиксированы и суммирование проводится только по проекциям m_j . Иногда в выражениях для операторов удобно использовать также смешанный базис, например, под действием одноэлектронного оператора исчезает электрон в состоянии $n_{\zeta} l_{\zeta} j_{\zeta} m_{\zeta}$ и возникает электрон в состоянии $n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu} \mu_{\nu}$.

Операторы $a_v^\dagger$ и $\tilde{a}_v = (-1)^{l_v + \frac{1}{2} - m_v - \mu_v} a_{\bar{v}}^\dagger$ ($v \equiv n_v l_v m_v \mu_v$, $\bar{v} \equiv n_v l_v - m_v - \mu_v$) являются неприводимыми тензорами ранга l_v в орбитальном и ранга $s = \frac{1}{2}$ в спиновом пространствах [13]. Это позволяет выразить одно- и двухэлектронные операторы через тензорные произведения операторов $a^\dagger$ и $\tilde{a}$. Пусть оператор $F(17)$ имеет ранг k_1 в орбитальном пространстве, ранг k_2 в спиновом пространстве и результирующий ранг k . Будем считать, что главные и орбитальные квантовые числа электронов, на которые он действует, фиксированы. Применяя к оператору формулу (Ф.3.2), а к его матричному элементу — теорему Вигнера—Экарта (Ф.3.5) в орбитальном и спиновом пространствах и используя полученные коэффициенты КГ для связывания операторов $a^\dagger$ и a , находим

$$F^{(k_1 k_2 k)} = -[k_1, k_2]^{-\frac{1}{2}} \sum_{n_v l_v n_\zeta l_\zeta} [a^{(l_v s)}]^\dagger \times \tilde{a}^{(l_\zeta s)}]^{(k_1 k_2 k)} \times \\ \times \langle n_v l_v s \| f^{(k_1 k_2)} \| n_\zeta l_\zeta s \rangle, \quad (31)$$

где в векторном произведении ранги l_v и l_ζ связаны в результирующий ранг k_1 , ранги s и s — в k_2 , а затем k_1 и k_2 — в полный ранг k .

Если оператор описывает взаимодействие внутри конкретной оболочки или между конкретными оболочками, то суммирование по $n_v l_v$, $n_\zeta l_\zeta$ в (31) исчезает. В случае двойного тензора $w^{(kk')}(l, l')$, учитывая единичность его субматричного элемента (16), получаем

$$w^{(kk')}(l, l') = -[k, k']^{-\frac{1}{2}} [a^{(l s)}]^\dagger \times \tilde{b}^{(l' s)}]^{(kk')}. \quad (32)$$

При $l' = l$ этот оператор превращается в $v^{(kk')}(l)$.

Подобным образом можно преобразовать и двухэлектронный оператор. Например, выражая матричный элемент оператора электростатического взаимодействия через коэффициенты КГ (П.4.21) и связывая этими же коэффициентами операторы рождения и уничтожения электронов, переходим к выражению

$$H^e = \sum_k \sum_{\substack{n_v l_v n_\xi l_\xi \\ n_\zeta l_\zeta n_\eta l_\eta}} \left\{ [k]^{-1} ([a^{(l_v s)}]^\dagger \times \tilde{a}^{(l_\zeta s)})^{(k_0)} \cdot [a^{(l_\xi s)}]^\dagger \times \tilde{a}^{(l_\eta s)}]^{(k_0)} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{2}} [l_v]^{-\frac{1}{2}} (-1)^k \delta(n_\xi l_\xi, n_\zeta l_\zeta) \delta(l_v, l_\eta) [a^{(l_v s)}]^\dagger \times \tilde{a}^{(l_\eta s)}]^{(00)} \right\} \times \\ \times \mathcal{R}^k(n_v l_v n_\xi l_\xi, n_\zeta l_\zeta n_\eta l_\eta), \quad (33)$$

где интеграл $\mathcal{R}^k$ определен согласно (П.4.3). Второй член появился при перестановке операторов $a_v^\dagger a_\xi^\dagger a_\eta a_\zeta$ так, чтобы связываемые операторы стояли рядом.

В операторе H^e можно связать также пары $a^\dagger a^\dagger$ и $a a$:

$$a_\nu^\dagger a_\xi^\dagger = \sum_{LSM_L M_S} \begin{bmatrix} l_\nu & l_\xi & L \\ m_\nu & m_\xi & M_L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & S \\ \mu_\nu & \mu_\xi & M_S \end{bmatrix} [a^{(l_\nu s)^\dagger} \times a^{(l_\xi s)^\dagger}]_{M_L M_S}^{(LS)} \quad (34)$$

$$a_\eta a_\zeta = -a_\zeta a_\eta = \sum_{L' S' M'_L M'_S} (-1)^{L'+S'+M'_L+M'_S+1} \begin{bmatrix} l_\zeta & l_\eta & L' \\ m_\zeta & m_\eta & -M'_L \end{bmatrix} \times \\ \times \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & S' \\ \mu_\zeta & \mu_\eta & -M_{S'} \end{bmatrix} [\tilde{a}^{(l_\zeta s)} \times \tilde{a}^{(l_\eta s)}]_{M'_L M'_S}^{(L' S')} \quad (35)$$

а затем, используя полученные коэффициенты КГ, преобразовать волновые функции несвязанных моментов в функции LS -связи. Принимая во внимание диагональность матричных элементов оператора электростатического взаимодействия относительно результирующих моментов LS и их независимость от проекций M_L, M_S , а также отличие нормировочного множителя волновой функции для двух эквивалентных и неэквивалентных электронов, окончательно находим:

$$H^e = -\frac{1}{8} \sum_{\substack{n_\nu l_\nu n_\xi l_\xi \\ n_\zeta l_\zeta n_\eta l_\eta}} \sum_{LS} (-1)^{L+S} N_{n_\nu l_\nu, n_\xi l_\xi}^{-1} N_{n_\zeta l_\zeta, n_\eta l_\eta}^{-1} \times \\ \times ([a^{(l_\nu s)^\dagger} \times a^{(l_\xi s)^\dagger}]^{(LS)} \cdot [\tilde{a}^{(l_\zeta s)} \times \tilde{a}^{(l_\eta s)}]^{(LS)}) \times \\ \times \langle n_\nu l_\nu n_\xi l_\xi LS | h^e | n_\zeta l_\zeta n_\eta l_\eta LS \rangle, \quad (36)$$

где $N_{n_\nu l_\nu, n_\xi l_\xi}$ — нормировочный множитель (П.4.2).

Двухэлектронные волновые функции связанных моментов всегда будем использовать антисимметричными, поэтому буква a у матричного элемента опускается.

2.2. Средние операторов и их свойства. Эффективные операторы

Средние характеристики спектров, а также многоэлектронных эффектов в атомах выражаются через средние операторов или матричные элементы эффективных операторов; поэтому определим эти величины и рассмотрим их общие свойства.

Пусть имеем k операторов $O_1, O_2, \dots, O_k$, являющихся операторами взаимодействия в конкретных оболочках или между ними либо операторами переходов между конкретными оболочками; здесь индекс у оператора указывает его номер. Среднее от произведения этих операторов (сокращенно — среднее операторов $O_1 \dots O_k$) определяется как

$$\langle O_1 O_2 \dots O_k \rangle^{K_1} = \frac{1}{g(K_1)} \sum_{\gamma_1 \gamma_2 \dots \gamma_k} \langle \gamma_1 | O_1 | \gamma_2 \rangle \times \\ \times \langle \gamma_2 | O_2 | \gamma_3 \rangle \dots \langle \gamma_{k-1} | O_{k-1} | \gamma_k \rangle \langle \gamma_k | O_k | \gamma_1 \rangle, \quad (37)$$

где $g(K_1)$ — число состояний конфигурации K_1 , относительно которой определено среднее (эта конфигурация или только числа электронов в ней указываются вверху у знака среднего). Согласно (1.12), среднее не зависит от используемого для описания состояний $\gamma_1, \dots, \gamma_k$ типа связи. Поскольку операторы O_i выражаются через операторы рождения и уничтожения электронов в конкретных оболочках, это однозначно определяет конфигурации состояний $\gamma_2, \gamma_3, \dots, \gamma_k$ при данной конфигурации K_1 (суммы по состояниям иных конфигураций исчезают вследствие ортогональности волновых функций). Состояния $\gamma_2, \dots, \gamma_k$ соответствуют той же самой конфигурации, если все операторы O_i являются операторами взаимодействия в оболочках или между ними. При наличии среди O_i операторов переходов (обязательно парного их числа) состояния γ_k при $k \neq 1$ могут соответствовать другим конфигурациям $K_i \neq K_1$, но они всегда одинаковы для бра- и кет-состояний рядом находящихся матричных элементов.

Волновые функции всех состояний в (37) определены в одноконфигурационном приближении. Если некоторые или все состояния описываются волновыми функциями в приближении смешивания конфигураций, то среднее выражается через сумму средних типа (37), при этом коэффициенты разложения при суммировании исчезают. Проиллюстрируем это на примере среднего

$$\langle OHO \rangle^K = \frac{1}{g(K)} \sum_{\gamma' \gamma''} \langle K\gamma' | O | K_1 + K_2 \gamma' \rangle \times \\ \times \langle K_1 + K_2 \gamma' | H | K_1 + K_2 \gamma'' \rangle \langle K_1 + K_2 \gamma'' | O | K\gamma \rangle. \quad (38)$$

Волновая функция $|K_1 + K_2 \gamma'\rangle$, соответствующая наложению двух конфигураций $K_1 + K_2$, выражается через одноконфигурационные функции $|K_1 \gamma_1\rangle$ и $|K_2 \gamma_2\rangle$:

$$|K_1 + K_2 \gamma'\rangle = \sum_{K_i \gamma_i} \langle K_i \gamma_i | K_1 + K_2 \gamma' \rangle |K_i \gamma_i\rangle. \quad (39)$$

Подставляя (39) в (38) и выполняя при помощи условия унитарности коэффициентов разложения суммирование по γ', γ'' , находим

$$\langle OHO \rangle^K = \\ = \frac{1}{g(K)} \left\{ \sum_{\gamma_1 \gamma_1'} \langle K\gamma | O | K_1 \gamma_1 \rangle \langle K_1 \gamma_1 | H | K_1 \gamma_1' \rangle \langle K_1 \gamma_1' | O | K\gamma \rangle + \right. \\ + \sum_{\gamma_1 \gamma_2'} \langle K\gamma | O | K_2 \gamma_2 \rangle \langle K_2 \gamma_2 | H | K_2 \gamma_2' \rangle \langle K_2 \gamma_2' | O | K\gamma \rangle + \\ + \sum_{\gamma_1 \gamma_2} \langle K\gamma | O | K_1 \gamma_1 \rangle \langle K_1 \gamma_1 | H | K_2 \gamma_2 \rangle \langle K_2 \gamma_2 | O | K\gamma \rangle + \\ + \sum_{\gamma_1 \gamma_2} \langle K\gamma | O | K_2 \gamma_2 \rangle \langle K_2 \gamma_2 | H | K_1 \gamma_1 \rangle \langle K_1 \gamma_1 | O | K\gamma \rangle \left. \right\} = \\ = \langle O_{KK_1} H_{K_1} O_{K_1 K} \rangle^K + \langle O_{KK_2} H_{K_2} O_{K_2 K} \rangle^K + \\ + \langle O_{KK_1} H_{K_1 K_2} O_{K_2 K} \rangle^K + \langle O_{KK_2} H_{K_2 K_1} O_{K_1 K} \rangle^K. \quad (40)$$

В правой части равенства индексы у операторов указывают конфигурации, в пространствах которых или между которыми они действуют.

Если оператор O эрмитов, а его матричные элементы вещественны, то

$$\langle \gamma | O | \gamma' \rangle = \langle \gamma' | O | \gamma \rangle, \quad (41)$$

и последние два члена в (40) равны друг другу.

В общем случае соотношение (41) разрешает следующую перестановку операторов в среднем:

$$\langle O_1 O_2 \dots O_{k-1} O_k \rangle^K = \langle O_k O_{k-1} \dots O_2 O_1 \rangle^K. \quad (42)$$

Пусть O_1 является оператором перехода $K \rightarrow K'$. Тогда при циклической перестановке операторов меняется конфигурация, относительно которой определено среднее, и выполняется соотношение

$$\langle O_1 O_2 \dots O_k \rangle^K = \frac{g(K')}{g(K)} \langle O_2 O_3 \dots O_k O_1 \rangle^{K'}. \quad (43)$$

Если O_1 — оператор типа гамильтониана, то $g(K) = g(K')$, и циклическая перестановка осуществляется без дополнительного множителя.

Согласно (42), (43), в среднем трех операторов взаимодействия их порядок может быть любым. Среднее четырех таких операторов уже зависит от порядка их расположения.

Если произведение операторов состоит из нескольких групп операторов, действующих на различные оболочки, то путем подбора соответствующей схемы связи между этими оболочками суммы по их квантовым числам разделяются и среднее факторизуется на произведение средних, например,

$$\langle H_{12} H_{34} H_1 H_2 H_{34} \rangle^K = \langle H_{12} H_1 H_2 \rangle^K \langle H_{34} H_{34} \rangle^K. \quad (44)$$

Индексы у операторов указывают номера оболочек, на которые или между которыми они действуют.

Рассмотрим инвариантность средних относительно замены электронов на вакансии. В одноконфигурационном приближении центрально-симметричного поля симметрия „электрон—вакансия“ имеет место в орбитальном и спиновом пространствах, но нарушается в радиальном пространстве, так как одноэлектронные радиальные волновые функции, в отличие от орбитальных и спиновых, зависят от самосогласованного поля в атоме. Предположим, что радиальные волновые функции являются замороженными — не изменяются при замене электронов вакансиями. Тогда диагональные матричные элементы оператора электростатического взаимодействия с исключенной средней энергией $\mathcal{H}^e$ одинаковы для сопряженных конфигураций ($N_i \rightarrow 4l_i + 2 - N_i$), а недиагональные элементы отличаются только фазовым множителем [2, 24]:

$$\begin{aligned} & \langle l^{4l+2-N} \gamma \nu L S | \mathcal{H}^e | l^{4l+2-N} \gamma' \nu' L S \rangle = \\ & = (-1)^{\frac{\nu - \nu'}{2}} \langle l^N \gamma \nu L S | \mathcal{H}^e | l^N \gamma' \nu' L S \rangle, \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned}
& \langle I_1^{4l_1+2-N_1} \gamma_1 \nu_1 L_1 S_1 I_2^{4l_2+2-N_2} \gamma_2 \nu_2 L_2 S_2 L S | \mathcal{H}_{12}^e | \\
& | I_1^{4l_1+2-N_1} \gamma_1' \nu_1' L_1' S_1' I_2^{4l_2+2-N_2} \gamma_2' \nu_2' L_2' S_2' L S \rangle = \\
& = (-1)^{\frac{\nu_1 - \nu_1' + \nu_2 - \nu_2'}{2}} \langle I_1^{N_1} \gamma_1 \nu_1 L_1 S_1 I_2^{N_2} \gamma_2 \nu_2 L_2 S_2 L S | \mathcal{H}_{12}^e | \\
& | I_1^{N_1} \gamma_1' \nu_1' L_1' S_1' I_2^{N_2} \gamma_2' \nu_2' L_2' S_2' L S \rangle, \quad (46)
\end{aligned}$$

где ν_i — число старшинства оболочки $l_i^{N_i}$.

Матричный элемент оператора одноэлектронного спин-орбитального взаимодействия, согласно (П.5.5), (П.3.8), при переходе от частично к почти заполненной оболочке умножается на фазовый множитель

$$\begin{aligned}
& \langle I_1^{4l_1+2-N} \gamma \nu L S J | H^{so} | I_1^{4l_1+2-N} \gamma' \nu' L' S' J \rangle = \\
& = (-1)^{\frac{\nu - \nu'}{2} + 1} \langle I_1^N \gamma \nu L S J | H^{so} | I_1^N \gamma' \nu' L' S' J \rangle. \quad (47)
\end{aligned}$$

Амплитуда радиационного электрического перехода инвариантна с точностью до фазового множителя относительно замены электронов вакансиями, но при этом она превращается в амплитуду обратного процесса

$$\begin{aligned}
& \langle I_1^{N_1} \gamma_1 \nu_1 L_1 S_1 I_2^{N_2} \gamma_2 \nu_2 L_2 S_2 L S J | O^{(r)} | \\
& | I_1^{N_1+1} \gamma_1' \nu_1' L_1' S_1' I_2^{N_2-1} \gamma_2' \nu_2' L_2' S_2' L' S' J \rangle = \\
& = (-1)^{\frac{\nu_1 - \nu_1' + \nu_2 - \nu_2'}{2}} \langle I_1^{4l_1+2-N_1} \gamma_1 \nu_1 L_1 S_1 I_2^{4l_2+2-N_2} \gamma_2 \nu_2 L_2 S_2 L S J | O^{(r)} | \\
& | I_1^{4l_1+1-N_1} \gamma_1' \nu_1' L_1' S_1' I_2^{4l_2+3-N_2} \gamma_2' \nu_2' L_2' S_2' L' S' J \rangle. \quad (48)
\end{aligned}$$

Подобное соотношение имеет место и для амплитуды оже-перехода.

В среднем (37) одинаковые состояния появляются парами, поэтому фазовые множители, зависящие от чисел старшинства, сокращаются, и получаем следующее правило инвариантности среднего (при замороженных радиальных орбиталях).

Среднее от произведения операторов электростатического взаимодействия и/или четного числа операторов спин-орбитального взаимодействия, а также четного числа операторов радиационного либо оже-перехода инвариантно относительно замены чисел электронов N_i каждой оболочки, на которую действуют операторы, числами вакансий $4l_i + 2 - N_i$. Если число операторов H^{so} нечетно, то изменяется знак среднего. При этом число электронов в любой „пассивной“ оболочке, на которую не действует ни один из операторов, может изменяться на числа вакансий $N_p \rightarrow 4l_p + 2 - N_p$ или оставаться без изменения.

Общий метод получения явных выражений для средних будет изложен в следующей главе.

Если в правой части (37) суммирование выполнять по всем квантовым числам, за исключением γ_1 (по квантовым числам всех внутренних или промежуточных состояний), то полученная величина будет пред-

ставлять собой матричный элемент относительно состояния γ_1 некоторого оператора, называемого эффективным оператором:

$$\sum_{\gamma_1 \dots \gamma_k} \langle \gamma_1 | O_1 | \gamma_2 \rangle \langle \gamma_2 | O_2 | \gamma_3 \rangle \dots \langle \gamma_{k-1} | O_{k-1} | \gamma_k \rangle \langle \gamma_k | O_k | \gamma_1 \rangle = \\ = \langle \gamma_1 | O^{ef} | \gamma_1 \rangle. \quad (49)$$

Эффективный оператор равен произведению всех вторично-квантованных операторов O_i , действующих в конкретных оболочках или между ними:

$$O^{ef} = O_1 O_2 \dots O_k. \quad (50)$$

Среднее (37) получается путем усреднения матричного элемента эффективного оператора

$$\langle O_1 O_2 \dots O_k \rangle^{K_1} = \frac{1}{g(K_1)} \sum_{\gamma_1} \langle K_1 \gamma_1 | O^{ef} | K_1 \gamma_1 \rangle. \quad (51)$$

Очевидно, что диагональный матричный элемент оператора O^{ef} удовлетворяет тому же правилу инвариантности относительно замены электронов вакансиями, что и среднее.

Если некоторые из состояний $\gamma_2 \dots \gamma_k$ определены в приближении смешивания конфигураций, то сумма (49) разделяется, подобно (38), на суммы по одноконфигурационным состояниям (при этом коэффициенты разложений исчезают) и эффективный оператор разлагается на сумму операторов.

2.3. Моменты спектров и функции распределения уровней и линий

Для изучения общих особенностей различных атомных спектров, а также для приближенного их описания удобно использовать средние характеристики спектров — их моменты (среднюю энергию, дисперсию) или образованные из моментов безразмерные коэффициенты (асимметрию, эксцесс и др.). Моменты спектров, соответствующих переходам между всеми уровнями начальной и конечной конфигураций, а также спектра уровней энергии выражаются через средние операторов. Моменты спектров, соответствующих переходам одного уровня начальной конфигурации на все уровни конечной конфигурации, выражаются через матричные элементы эффективных операторов.

Моменты спектров являются аналогами статистических моментов, используемых в математике и физике для описания распределений случайных величин [42, 43]. Переходы в атомах тоже имеют вероятностный характер, однако спектры, как правило, генерируются большими ансамблями атомов и интенсивности спектральных линий имеют вполне определенные величины. По этой причине более подходящим является название „момент спектра“.

Начальный момент k -го порядка некоторого дискретного распределения линий или уровней с энергиями $E_1, E_2, \dots, E_q$ определяется так:

$$\alpha_k = \sum_{i=1}^q E_i^k p(E_i). \quad (52)$$

Вероятность $p(E_i)$ нахождения в спектре линии i с энергией E_i равна интенсивности линии I_i , деленной на полную интенсивность спектра I :

$$p(E_i) = I_i / I. \quad (53)$$

Вероятность нахождения i -го уровня в спектре уровней энергии равна числу состояний этого уровня g_i (его статвесу), деленному на полное число состояний в спектре g :

$$p(E_i) = \frac{g_i}{g} = \frac{2J_i + 1}{g}, \quad (54)$$

где J_i — квантовое число полного момента i -го уровня.

В случае непрерывного распределения интенсивности в спектре сумма в (52) заменяется интегралом.

Суммирование в (52), как и в случае моментов распределения сил осцилляторов (1.55), можно распространить на весь спектр атома, однако большее практическое значение имеют моменты спектров, соответствующих уровням одной конфигурации или переходам между определенными конфигурациями. Такие моменты в основном и будут рассматриваться в дальнейшем. Если имеет место сильное смешивание конфигураций, то целесообразно определять моменты для всех этих конфигураций или их комплекса.

Первый начальный момент представляет собой среднюю энергию спектра

$$\alpha_1 \equiv \bar{E} = \sum_i E_i p(E_i). \quad (55)$$

Удобно ввести центральные моменты, определенные относительно средней энергии

$$\mu_k = \sum_i (E_i - \bar{E})^k p(E_i). \quad (56)$$

Моменты α_k и μ_k взаимосвязаны. Для низших порядков справедливы соотношения:

$$\mu_2 = \alpha_2 - \alpha_1^2, \quad \mu_3 = \alpha_3 - 3\alpha_2\alpha_1 + 2\alpha_1^3 = \alpha_3 - 3\mu_2\alpha_1 - \alpha_1^3, \quad (57)$$

$$\mu_4 = \alpha_4 - 4\alpha_3\alpha_1 + 6\alpha_2\alpha_1^2 - 3\alpha_1^4 = \alpha_4 - 6\mu_2\alpha_1^2 - 4\mu_3\alpha_1 - \alpha_1^4, \quad (58)$$

$$\mu_k = \sum_{p=0}^k (-1)^p \binom{k}{p} \alpha_{k-p} \alpha_1^p. \quad (59)$$

Первый центральный момент равен нулю. Второй момент μ_2 является дисперсией спектра

$$\sigma^2 \equiv \mu_2 = \sum_i (E_i - \bar{E})^2 p(E_i). \quad (60)$$

Квадратный корень из дисперсии, или среднее квадратичное отклонение от $\bar{E}$,

$$\sigma \equiv \sqrt{\sigma^2} \quad (61)$$

характеризует ширину спектра. Моменты более высокого порядка характеризуют асимметричность спектра и другие общие особенности распределения уровней или линий в нем.

Центральный момент непрерывного спектра определяется следующим образом:

$$\mu_k = \int_{-\infty}^{\infty} (E - \bar{E})^k \rho(E) dE, \quad (62)$$

где $\rho(E)$ — нормированная на единицу плотность вероятности

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(E) dE = 1. \quad (63)$$

Плотность вероятности используется и для описания дискретного спектра, особенно при решении обратной задачи — приближенном восстановлении спектра или его огибающей по некоторому числу его известных низших моментов. Плотность распределения уровней энергии дискретного спектра может быть записана в виде

$$\rho(E) = \sum_i \delta(E - E_i) p(E_i), \quad (64)$$

где $\delta(E - E_i)$ — дельта-функция Дирака, а $p(E_i)$ — вероятность нахождения дискретного уровня i с энергией E_i (54).

В качестве основной статистической характеристики распределения уровней энергии используется частота состояний (плотность числа состояний):

$$f_{st}(E) = \frac{dg}{dE}, \quad (65)$$

где dg — число состояний в интервале между E и $E + dE$. Частота состояний нормирована на $g(K)$ — число состояний в конфигурации K — и получается путем умножения плотности $\rho(E)$ на это число

$$f_{st}(E) = g(K) \rho(E). \quad (66)$$

Если рассматриваются уровни с определенным моментом J , степень вырождения которых одинакова, то удобно использовать частоту уровней

$$f_{lev}(E) = \frac{dN}{dE} = (2J+1) \frac{d\rho}{dE} = (2J+1) f_{st}(E). \quad (67)$$

В случае спектра радиационных или оже-переходов вводится плотность распределения интенсивности, имеющая смысл огибающей спектра

$$f(E) = \frac{dI}{dE} = I \rho(E). \quad (68)$$

Она нормирована на полную интенсивность спектра

$$I = \sum_i I_i. \quad (69)$$

Интегрируя плотность вероятности $\rho(E)$ по конечному интервалу энергий, находим долю полной интенсивности, содержащуюся в этом интервале:

$$P(E_1 < E < E_2) = \int_{E_1}^{E_2} \rho(E') dE'. \quad (70)$$

Полная интенсивность спектра с энергией, меньшей E , называется функцией распределения интенсивности в спектре

$$F(E) = \int_{-\infty}^E f(E) dE. \quad (71)$$

Иногда используется нормированная функция распределения

$$P(E) = \int_{-\infty}^E \rho(E) dE. \quad (72)$$

Интегрируя частоту уровней (67), получаем функцию распределения уровней (с данным J) в спектре энергии, имеющую смысл числа таких уровней с энергией, меньшей E ,

$$N(E) = \int_{-\infty}^E f_{lev}(E) dE. \quad (73)$$

Функция, обратная частоте уровней, представляет собой среднее расстояние между уровнями в спектре

$$D(E) = 1/f_{lev}(E) = dE/dN. \quad (74)$$

Аналогично интегрируя плотность состояний (66), находим $g(E)$ — функцию распределения состояний $|\gamma JM\rangle$.

Вследствие вырождения уровней каждая линия спектра излучения или оже-спектра состоит из нескольких компонент, имеющих одинаковую энергию. При статистическом рассмотрении спектра часто удобно пренебрегать наличием совпадающих компонент и использовать плотность распределения линий. Моменты этого распределения находятся путем усреднения энергий линий с одинаковым весом

$$p_i = 1/N(K - K'), \quad (75)$$

где $N(K - K')$ — полное число линий в спектре.

Результаты изучения сложных атомных и ядерных спектров свидетельствуют, что в них распределение уровней или интенсивности по энергии близко к нормальному или гауссовскому распределению (см. разд. 5.5, 6.4).

Нормальное распределение полностью определяется первыми двумя моментами $\bar{E}$ и σ^2

$$\rho_n(E) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{(E - \bar{E})^2}{2\sigma^2} \right). \quad (76)$$

Более высокие нечетные моменты равны нулю, а четные моменты выражаются через дисперсию спектра

$$\mu_{2k} = (2k - 1) \sigma^2 \mu_{2k-2} = (2k - 1)!! \sigma^{2k}. \quad (77)$$

Доля полной интенсивности спектра, содержащейся в интервалах 2σ , 4σ , 6σ около средней энергии, при нормальном распределении равна

$$P(E - \sigma < E < E + \sigma) = 0,683, \quad (78)$$

$$P(E - 2\sigma < E < E + 2\sigma) = 0,954, \quad (79)$$

$$P(E - 3\sigma < E < E + 3\sigma) = 0,997, \quad (80)$$

где σ — среднее квадратичное отклонение (61).

В качестве оценки ширины спектра часто используется ширина нормального распределения на высоте половины максимума распределения

$$\Delta E = 2 \sqrt{2 \ln 2} \sigma = 2,35480 \sigma. \quad (81)$$

В интервале ΔE содержится примерно три четверти интенсивности спектра излучения или числа состояний спектра уровней энергии.

В случае распределения, близкого к нормальному, плотность вероятности может быть выражена через $\rho_n(E)$ при помощи ряда Грама—Шарлье [43]

$$\rho(x) = \rho_n(x) \sum_{v=0}^{\infty} \frac{S_v}{v!} H_v(x). \quad (82)$$

Здесь

$$x = \frac{E - \bar{E}}{\sigma} \quad (83)$$

— безразмерная величина;

$$H_v(x) = (-1)^v e^{\frac{x^2}{2}} \frac{\partial^v}{\partial x^v} e^{-\frac{x^2}{2}} \quad (84)$$

— полином Эрмита;

$$S_v = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) H_v(x) dx \quad (85)$$

— структурный множитель. Эти множители при использовании формул для полиномов $H_\nu(x)$

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1, & H_1(x) &= x, & H_2(x) &= x^2 - 1, & H_3(x) &= x^3 - 3x, \\ H_4(x) &= x^4 - 6x^2 + 3 \end{aligned} \quad (86)$$

и соотношения

$$\rho(E) = \rho(x)/\sigma \quad (87)$$

выражаются через центральные моменты спектра $\mu_k = \mu_k(E)$:

$$S_0 = 1, \quad S_1 = S_2 = 0, \quad (88)$$

$$S_3 \equiv \kappa_1 = \mu_3/\sigma^3, \quad (89)$$

$$S_4 \equiv \kappa_2 = \mu_4/\sigma^4 - 3. \quad (90)$$

Структурные множители третьего и четвертого порядка, являющиеся важными безразмерными характеристиками спектра, имеют специальные названия: асимметрия (κ_1) и эксцесс (κ_2) спектра. Для нормального распределения они равны нулю.

Если известно некоторое число ν_0 низших моментов спектра, то определяя ν_0 первых коэффициентов S_ν , получаем приближенное выражение для плотности вероятности. Например, при $\nu_0 = 4$ ряд (82) принимает вид

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[1 - \frac{1}{2} \kappa_1 \left(x - \frac{1}{3} x^3 \right) + \frac{\kappa_2}{24} (3 - 6x^2 + x^4) \right] \exp \left(-\frac{1}{2} x^2 \right). \quad (91)$$

Коэффициент κ_1 характеризует асимметричность распределения уровней или линий относительно средней энергии. Сохраняя в (91) в квадратных скобках лишь первые три члена разложения и интегрируя по dE , находим

$$\kappa_1 = 3 \sqrt{2\pi} \frac{\int_{-\infty}^{\bar{E}} \rho(E) dE - \int_{\bar{E}}^{\infty} \rho(E) dE}{\int_{-\infty}^{\infty} \rho(E) dE}. \quad (92)$$

Распределение с положительной асимметрией сдвинуто относительно нормального распределения в область $E < \bar{E}$, а с отрицательной асимметрией — в область $E > \bar{E}$ (рис. 2.1, а).

Эксцесс спектра характеризует возрастание плотности уровней или линий к центру спектра ($\bar{E}$) по сравнению с нормальным распределением, для которого $\kappa_2 = 0$. Кривая распределения с положительным эксцессом более островершинная, а с отрицательным эксцессом — более плоская (рис. 2.1, б).

Нахождение некоторого числа низших моментов спектра позволяет приближенно определить не только его огибающую, но и сам дискрет-

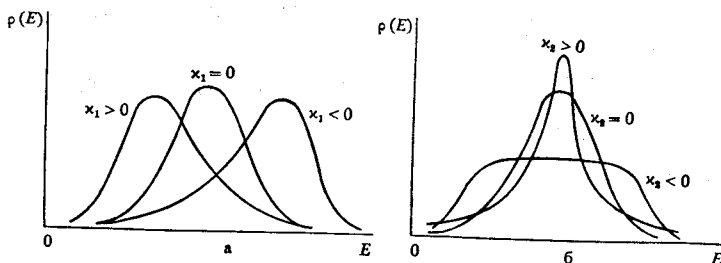


Рис. 2.1. Плотность уровней или линий $\rho(E)$ при различных значениях асимметрии x_1 (а) и эксцесса x_2 (б)

ный спектр. Задача существенно усложняется из-за вырождения уровней, поэтому ее простое и достаточно точное решение возможно лишь при наличии моментов спектра для определенных значений полного момента количества движения электронных оболочек атома.

Пусть имеем выраженную через такие моменты (по формуле, аналогичной (91)) приближенную нормированную функцию плотности уровней энергии с данным моментом J . Подставляя ее в определение функции распределения

$$P_J(E) = \int_{-\infty}^{\bar{E}} \rho_J(E) dE \quad (93)$$

и приравнявая найденную функцию к ее выражению, получаемому при подстановке в (93) формулы для плотности вероятности уровней дискретного спектра с данным моментом J

$$\rho_J(E) = \sum_{i=1}^{N(J)} \frac{2J+1}{g(J)} \delta(E - E_i(J)) = \sum_{i=1}^{N(J)} \frac{1}{N(J)} \delta(E - E_i(J)) \quad (94)$$

($g(J)$ — число состояний, а $N(J)$ — число уровней с этим J), получаем уравнение

$$P_J(E) = \int_{-\infty}^E \sum_{i=1}^{N(J)} \frac{\delta(E - E_i(J))}{N(J)} dE. \quad (95)$$

Поскольку $P_J(E)$ — монотонно возрастающая функция от E , то основной уровень имеет энергию E_1 , при которой

$$P_J(E_1) = \int_{-\infty}^{E_1} \frac{\delta(E - E_1)}{N(J)} dE = \frac{1}{2N(J)}, \quad (96)$$

а энергия любого i -го уровня находится из уравнения [44]:

$$P_J(E_i) = \frac{i-1/2}{N(J)}. \quad (97)$$

Такой метод позволяет достаточно точно восстановить дискретный спектр собственных значений даже при использовании только первых двух моментов $\bar{E}(J)$ и $\sigma^2(J)$. Например, результаты расчета уровней энергии для FeI, CoII, RuIII $(3d+4s)^2$ [45] при помощи первых двух моментов, определенных из экспериментального спектра, превосходят по точности результаты, полученные методом Хартри—Фока.

Нахождение моментов и функции распределения спектра дискретных переходов усложняется при необходимости учета ширины линий, если она сравнима со средним расстоянием между ними. Практически во многих случаях можно принять простое предположение, что все линии имеют одинаковую ширину и форму. При образовании или распаде состояний с внутренней вакансией большая ширина линий в основном определяется коротким временем жизни этой вакансии. Приближенная инвариантность естественных ширин линий характерна и некоторым другим конфигурациям (разд. 5.7). Не зависят от квантовых чисел линий аппаратурное и доплеровское уширение, такой зависимостью обычно можно пренебречь также при ударном уширении.

Пусть форма линии, соответствующей переходу между уровнями γ и γ' , описывается функцией

$$I(E - E_{\gamma\gamma'}) = I_{\gamma\gamma'} \rho(E - E_{\gamma\gamma'}), \quad (98)$$

где $I_{\gamma\gamma'}$ — полная интенсивность линии; $E_{\gamma\gamma'}$ — ее средняя энергия; $\rho(E - E_{\gamma\gamma'})$ — форма линии единичной интенсивности

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(E - E_{\gamma\gamma'}) dE = 1. \quad (99)$$

Она является лоренцевой функцией при естественном уширении, гауссовской функцией при аппаратурном или доплеровском уширении или имеет более сложный вид. Предположим, что средняя энергия линии совпадает с ее энергией в отсутствие уширения

$$\int E \rho(E - E_{\gamma\gamma'}) dE = E_{\gamma\gamma'}, \quad (100)$$

а центральные моменты линии существуют и не зависят от ее квантовых чисел γ, γ'

$$\mu_k^0 = \int (E - E_{\gamma\gamma'})^k \rho(E - E_{\gamma\gamma'}) dE. \quad (101)$$

Плотность интенсивности в спектре находится путем суммирования (98) по всем линиям:

$$I(E) = \sum_{\gamma\gamma'} I_{\gamma\gamma'} \rho(E - E_{\gamma\gamma'}). \quad (102)$$

Она нормирована на полную интенсивность спектра

$$I = \int I(E) dE = \sum_{\gamma\gamma'} I_{\gamma\gamma'}. \quad (103)$$

Центральный момент спектра с учетом уширения линий равен

$$\mu'_k = \frac{1}{I} \sum_{\gamma\gamma'} I_{\gamma\gamma'} \int (E - \bar{E})^k \rho(E - E_{\gamma\gamma'}) dE. \quad (104)$$

Содержащийся в нем многочлен $(E - \bar{E})^k$ может быть разложен по степеням $E - E_{\gamma\gamma'}$ и $E_{\gamma\gamma'} - \bar{E}$, где $\bar{E}$ — средняя энергия спектра. Таким образом μ'_k выражается через моменты спектра без учета уширения линий

$$\mu_k = \frac{1}{I} \sum_{\gamma\gamma'} (E_{\gamma\gamma'} - \bar{E})^k I_{\gamma\gamma'} \quad (105)$$

и моменты отдельной линии μ_k^0 (101)

$$\mu'_k = \sum_{p=0}^k \binom{k}{p} \mu_p \mu_{k-p}^0. \quad (106)$$

Здесь принято во внимание, что $\mu_0 = \mu_0^0 = 1$. Поскольку первые центральные моменты μ_1 и μ_1^0 исчезают, то при $k \leq 3$ имеет место простое соотношение

$$\mu'_k - \mu_k = \mu_k^0, \quad (107)$$

из которого следует приближенное условие возможности пренебрежения шириной линий

$$\mu_2 \gg \mu_2^0, \quad \mu_3 \gg \mu_3^0. \quad (108)$$

Функция распределения, или огибающая спектра, получается согласно (91) при использовании измененных моментов μ'_k или путем расчета свертки плотности интенсивности без учета ширины линий $f(E)$ и функции формы линии $\rho(E - E')$

$$I(E) = \int_{-\infty}^{\infty} f(E') \rho(E - E') dE'. \quad (109)$$

Имея в виду возможность перехода к моментам μ'_k при помощи соотношения (106), далее будем рассматривать моменты спектров с бесконечно узкими линиями и называть их сокращенно моментами спектра.

Эффективное использование средних характеристик спектров возможно лишь при наличии явных выражений для моментов. Рассмотрим, в каком приближении и при выполнении каких условий возможно получение таких выражений.

В широко используемой модели многоэлектронного атома его волновые функции строятся из одноэлектронных волновых функций, которые в сферически-симметричном поле факторизуются на стандартные спин-угловые функции, а также радиальные функции, зависящие от конкретного поля в атоме и поэтому не имеющие явных выражений. Чтобы можно было выполнить в (52) и (56) суммирование по многоэлектронным квантовым числам состояний, необходимо предположить, что радиальные волновые функции не зависят от этих многоэлектронных

чисел. Такое предположение используется в большинстве атомных расчетов (хотя возможны исключения для некоторых конфигураций, особенно — с коллапсирующим электроном [46]); оно тем более правомерно для средних величин, слабее зависящих от используемого приближения.

В случае спектров (например, излучения или оже-спектров), соответствующих переходам с возбужденных уровней, интенсивности линий зависят от способа возбуждения спектра и, следовательно, общие явные выражения для моментов не могут быть найдены. Моменты таких спектров становятся чисто атомными величинами, если возбужденные состояния рассматриваемой конфигурации заселены одинаково.

Предположение о равных заселенностях состояний одной конфигурации (заселенностях уровней, пропорциональных их статвесам) обычно используется при рассмотрении спектров, возбуждаемых в ионно-атомных столкновениях. К приблизительно равным заселенностям также приводит заселение путем каскада процессов, происходящих при образовании вакансий во внутренних оболочках атома, даже вследствие заселения одним процессом с нежесткими правилами отбора и с энергией, удаленной от порога этого процесса.

В высокотемпературной плазме большой плотности, в искровых и дуговых разрядах физические условия близки к локальному термодинамическому равновесию, при котором относительные заселенности уровней выражаются в виде

$$\frac{\mathcal{N}_\gamma}{\mathcal{N}_{\gamma'}} = \exp \left[-\frac{E_\gamma - E_{\gamma'}}{kT} \right] \quad (110)$$

и становятся равными при $T \rightarrow \infty$, где T — электронная температура. Если ΔE — ширина энергетического спектра возбужденной конфигурации, то температура должна удовлетворять условию

$$\Delta E \ll kT. \quad (111)$$

При более слабом его выполнении заселенности уровней аппроксимируются разложением

$$\mathcal{N}_\gamma = \mathcal{N}_0 \exp \left[-\frac{E_\gamma - E_0}{kT} \right] \approx \mathcal{N}_0 \left[1 - \frac{E_\gamma - E_0}{kT} \right], \quad (112)$$

где $\mathcal{N}_0$ — заселенность некоторого уровня отсчета с энергией E_0 . Тогда моменты спектра выражаются через моменты, соответствующие одинаковому заселению состояний (пример для случая спектра излучения см. в разд. 6.2).

Чисто атомные моменты описывают спектр сил осцилляторов, экспериментальные значения которых не зависят от условий возбуждения. Моменты спектра не зависят от заселенностей также в случае селективного заселения одного уровня начальной конфигурации. Тогда в выражении для момента исчезает суммирование по состояниям этой конфигурации и заселенность уровня в числителе и знаменателе сокращается. К такого типа спектрам обычно относятся также спектры фотовозбуждения и фотоэлектронные спектры, регистрируемые при не очень высоких температурах, когда можно считать, что преимущественно заселен

лишь основной уровень начальной конфигурации, энергетически удаленный от других.

Моменты спектров (56) определяются в базисе промежуточной связи, в котором энергия состояния равна диагональному матричному элементу гамильтониана. Подставляя формулу для вероятности уровня (54), добавляя суммирование по равным нулю недиагональным матричным элементам гамильтониана и при помощи соотношения (1.12) переходя от функций промежуточной связи $|\beta\rangle$ к функциям чистой связи $|\gamma\rangle$, выражаем сумму, содержащуюся в k -м моменте спектра уровней энергии, через среднее:

$$\begin{aligned} \sum_i E_i^k p(E_i) &= \frac{1}{g(K)} \sum_i E_i^k g_i = \frac{1}{g(K)} \sum_{\beta} \langle K\beta | H | K\beta \rangle^k = \\ &= \frac{1}{g(K)} \sum_{\gamma\gamma_1 \dots \gamma_{k-1}} \langle \gamma | H | \gamma_1 \rangle \langle \gamma_1 | H | \gamma_2 \rangle \dots \langle \gamma_{k-1} | H | \gamma \rangle = \\ &= \langle \underbrace{H H \dots H}_{k \text{ операторов}} \rangle^K, \end{aligned} \quad (113)$$

где i обозначает уровни, а β, γ — состояния.

Вероятность некоторого радиационного или нерadiационного перехода выражается через квадрат модуля матричного элемента оператора перехода, который, согласно (Ф.3.7), представляется в виде

$$\begin{aligned} |\langle \gamma J M | O_q^{(n)} | \gamma' J' M' \rangle|^2 &= \\ &= \langle \gamma J M | O_q^{(n)} | \gamma' J' M' \rangle \langle \gamma' J' M' | O_q^{(n)\dagger} | \gamma J M \rangle, \end{aligned} \quad (114)$$

где $O_q^{(n)\dagger}$ — эрмитово-сопряженный оператор. Тогда сумма, содержащаяся в выражении для момента спектра переходов, преобразуется таким образом:

$$\begin{aligned} \sum_{\beta\beta'} \langle K\beta | H | K\beta \rangle^k |\langle K\beta | O | K'\beta' \rangle|^2 &= \\ &= \sum_{\gamma' \gamma_1 \gamma_2 \dots \gamma_{k+1}} \langle K'\gamma' | O^\dagger | K\gamma_1 \rangle \langle K\gamma_1 | H | K\gamma_2 \rangle \dots \langle K\gamma_k | H | K\gamma_{k+1} \rangle \times \\ &\times \langle K\gamma_{k+1} | O | K'\gamma' \rangle = g(K') \langle O^\dagger H H \dots H O \rangle^{K'}. \end{aligned} \quad (115)$$

Аналогично моменты спектра фотовозбуждения или фотоэлектронного спектра выражаются через матричные элементы эффективного оператора, например:

$$\begin{aligned} \sum_{\beta'} \langle K'\beta' | H | K'\beta' \rangle^k |\langle K'\beta' | O | K\beta \rangle|^2 &= \\ &= \langle K\beta | O^\dagger H H \dots H O | K\beta \rangle. \end{aligned} \quad (116)$$

К получению выражений для моментов конкретных спектров приступим после изложения общих методов нахождения таких сумм.

2.4. Общие правила сумм. Прямое суммирование матричных элементов

Прямое суммирование матричных элементов позволяет доказать некоторые общие правила суммирования, а также в простейших случаях получить явные выражения для средних характеристик спектров.

Среднее оператора равно сумме его диагональных матричных элементов, деленной на число возможных состояний. Согласно теореме Вигнера—Экарта (Ф.3.4), вся зависимость матричного элемента от проекций заключается в коэффициенте Вигнера. Суммируя его по проекции полного момента при помощи (П.1.1), имеем

$$\sum_M \langle \gamma J M | T_q^{(k)} | \gamma J M \rangle = \delta(k, 0) \delta(q, 0) [J]^{1/2} \langle \gamma J || T^{(k)} || \gamma J \rangle. \quad (117)$$

Таким образом, среднее не исчезает лишь для оператора с равным нулю результирующим рангом.

Предположим, что внутри оболочек имеет место LS -связь. Оператор, являющийся скаляром относительно полного момента, может иметь не равные нулю результирующие ранги в орбитальном и спиновом пространствах, хотя эти ранги должны быть одинаковы, поскольку складываются в общий нулевой ранг. Используя волновые функции $|\gamma L S M_L M_S\rangle$ (среднее, согласно (1.13), можно рассчитывать в любом ортонормированном базисе), получаем, что среднее исчезает также при не равных нулю результирующих рангах в орбитальном и спиновом пространствах:

$$\begin{aligned} \sum_{M_L M_S} \langle \gamma L S M_L M_S | T_q^{(kk)} | \gamma L S M_L M_S \rangle = \\ = \delta(k, 0) \delta(q, 0) [L, S]^{\frac{1}{2}} \langle \gamma L S || T^{(kk)} || \gamma L S \rangle. \end{aligned} \quad (118)$$

Именно такого типа операторами являются операторы спин-орбитального ($k=1$) или спин-спинового ($k=2$) взаимодействий, поэтому их матричные элементы не вносят вклада в выражение для средней энергии. В нерелятивистском приближении только эти два взаимодействия определяют мультиплетную структуру термов — их расщепление по полному моменту J , поэтому центр тяжести мультиплетта совпадает со средней энергией термина

$$[L, S]^{-1} \sum_{JM} E(\gamma L S J M) = E(\gamma L S). \quad (119)$$

При рассмотрении среднего удобно использовать базис, в котором волновые функции оболочек не связаны между собой

$$|I_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 M_{L_1} M_{S_1} I_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 M_{L_2} M_{S_2} \dots \rangle. \quad (120)$$

Сложный оператор тоже представляется в виде суммы произведений не связанных между собой операторов, действующих на функции отдельных оболочек (тензорные произведения развязываются коэффициентами КГ). Таким образом, среднее факторизуется на средние в подпростран-

ствах отдельных оболочек. В каждом подпространстве должно выполняться условие (117). Этим доказывается следующее общее утверждение.

Усреднение можно проводить независимо в подпространстве каждой оболочки. Вклад в сумму по всем многоэлектронным квантовым числам вносят лишь члены оператора с равными нулю результирующими орбитальными и спиновыми рангами в подпространствах отдельных оболочек.

Аналогичное правило выполняется и в случае jj -связи внутри оболочек с тем различием, что в операторе следует приравнять к нулю его результирующие ранги относительно полного момента в подпространствах отдельных подоболочек.

Независимость усреднения в подпространствах оболочек или подоболочек имеет силу и для эффективного оператора, представляющего собой произведение нескольких операторов во вторично-квантованном виде, однако приравнять в нем результирующие ранги к нулю можно лишь после преобразования оператора в нормальную форму и соединения тензоров, действующих на одну и ту же оболочку, между собой.

Приведем пример применения вышесформулированного правила.

Оператор электростатического взаимодействия между оболочками $l_1^{N_1}$ и $l_2^{N_2}$, выраженный через операторы $U^{(k)}$ и $V^{(kk')}$, составленные из единичных тензоров, имеет вид [23]

$$H_{12}^e = \sum_k (U^{(k)}(l_1) \cdot U^{(k)}(l_2)) \mathcal{F}^k(l_1, l_2) - \sum_{k, x, x'} (-1)^{x+k} [x, x'] \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & l_1 & x \end{Bmatrix} (V^{(xx')}(l_1) \cdot V^{(xx')}(l_2)) \mathcal{G}^k(l_1, l_2), \quad (121)$$

где первый оператор соответствует прямому, а второй — обменному электростатическому взаимодействию; $\mathcal{F}^k$ и $\mathcal{G}^k$ — интегралы (П.4.7) и (П.4.8).

При расчете средней энергии ранг k в прямом члене и ранги x, x' в обменном члене как результирующие ранги в подпространствах отдельных оболочек приравняются к нулю. Используя для матричных элементов скалярных операторов $U^{(0)}$ и $V^{(00)}$ формулы (П.3.3) и (П.3.5), а также выражения для $\langle l \| C^{(0)} \| l \rangle = [l]^{1/2}$ и $6j$ -коэффициента с нулевым параметром, сразу находим среднюю энергию взаимодействия между оболочками (П. 4.30). Среднюю энергию взаимодействия внутри оболочки таким путем получить не удастся, поскольку соответствующий оператор представляет собой скалярное произведение двух операторов, действующих внутри той же самой оболочки

$$H^e = \frac{1}{2} \sum_k \left[(U^{(k)}(l) \cdot U^{(k)}(l)) - \sum_i (u_i^{(k)}(l) \cdot u_i^{(k)}(l)) \right] \mathcal{F}^k(l, l), \quad (122)$$

и их ранги отдельно нельзя приравнять к нулю. А субматричный элемент оператора $U^{(k)}$ при $k > 0$ (П.3.1) содержит не только $6j$ -коэффициент, но и генеалогические коэффициенты, обеспечивающие антисимметричность волновой функции оболочки эквивалентных электронов.

Поскольку нахождение средних и иных сумм матричных элементов прямым суммированием в основном ограничивается возможностями суммирования генеалогических коэффициентов или случаями их исчезновения, рассмотрим подробнее свойства этих величин.

Изложенный в разд. 2.2 метод построения многоэлектронной волновой функции при помощи коэффициентов КГ не обеспечивает ее антисимметричности. Принцип Паули удовлетворяется, если связывать не произведения одноэлектронных функций, а их линейные комбинации, соответствующие детерминантам из них, однако такой метод для сложных конфигураций очень громоздок и неэффективен. Удобнее антисимметризацию внутри оболочки эквивалентных электронов обеспечивать рекуррентным способом при помощи генеалогических коэффициентов:

$$\begin{aligned} |I^N \gamma L S M_L M_S\rangle = \\ = \sum_{\bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}} (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma L S) |I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I L S M_L M_S\rangle, \end{aligned} \quad (123)$$

где волновая функция в левой части равенства антисимметрична относительно всех I^N электронов, а в правой части — лишь внутри группы I^{N-1} электронов. Коэффициентами этого разложения являются генеалогические коэффициенты. Функции отдельных оболочек связываются коэффициентами КГ в функцию атома, а ее антисимметричность между электронами различных оболочек обеспечивается в выражениях для матричных элементов антисимметризацией функций тех электронов, на которые действует оператор [47].

Алгебраические выражения для генеалогических коэффициентов при $2 < N < 4l + 1$ известны лишь для конкретных оболочек с определенным числом N либо l [14, 48] и имеют нестандартный вид (например, содержат $3nj$ -коэффициент в знаменателе под корнем), поэтому прямое суммирование матричных элементов или их произведений ограничивается простейшими конфигурациями, для которых генеалогические коэффициенты превращаются в простые множители:

$$(I^0 I \| I) = 1, \quad (124)$$

$$(I I \| I^2 L S) = \frac{1}{2} [1 + (-1)^{L+S}], \quad (125)$$

$$(I^{4l+1} I \| I^{4l+2}) = 1, \quad (126)$$

$$(I^{4l} I L S I \| I^{4l+1}) = (-1)^{\frac{0}{2}} \frac{1}{2} [1 + (-1)^{L+S}] \left[\frac{(2L+1)(2S+1)}{(2l+1)(4l+1)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (127)$$

Выражения для некоторых сумм матричных элементов также могут быть найдены при использовании свойств ортогональности генеалогических коэффициентов:

$$\sum_{\bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}} (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma L S) (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma' L S) = \delta(\gamma, \gamma'), \quad (128)$$

$$\sum_{\gamma L S} [L, S] (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma L S) (I^{N-1} \bar{\gamma}' \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma' L S) =$$

$$= \delta(\bar{\gamma}, \bar{\gamma}') \frac{4l+3-N}{N} [\bar{L}, \bar{S}]. \quad (129)$$

Второе правило сумм следует из первого при учете соотношения между генеалогическими коэффициентами для частично и почти заполненных оболочек [49]:

$$(I^{4l+1-N} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^{4l+2-N} \gamma L S) = (-1)^{L-S+\bar{L}+\bar{S}+l+s+\frac{u-\bar{u}-1}{2}} \times$$

$$= \left[\frac{(N+1)(2\bar{L}+1)(2\bar{S}+1)}{(4l+2-N)(2L+1)(2S+1)} \right]^{\frac{1}{2}} (I^N \gamma L S I \| I^{N+1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}). \quad (130)$$

Наличие явных выражений для субматричных элементов операторов $U^{(1)}$ (П.3.6) и $V^{(01)}$ (П.3.7) (вследствие их пропорциональности операторам орбитального и спинного моментов количества движения $L^{(1)}$ и $S^{(1)}$, собственные значения которых известны) позволяет путем сопоставления этих формул с (П.3.1), (П.3.2) получить дополнительные соотношения

$$\sum_{\bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}} (-1)^{\bar{L}} \begin{Bmatrix} l & l' & \bar{L} \\ L & l & 1 \end{Bmatrix} (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma L S) (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma' L' S) =$$

$$= \delta(\gamma L, \gamma' L') (-1)^{L+l+1} \frac{1}{N} \left[\frac{L(L+1)}{l(l+1)(2l+1)(2L+1)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (131)$$

$$\sum_{\bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}} (-1)^{\bar{S}} \begin{Bmatrix} 1/2 & S' & \bar{S} \\ S & 1/2 & 1 \end{Bmatrix} (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma L S) (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma' L' S') =$$

$$= \delta(\gamma S, \gamma' S') (-1)^{-S+1/2} \frac{1}{N} \left[\frac{2S(S+1)}{3(2S+1)} \right]^{1/2}. \quad (132)$$

Эти формулы упрощаются при конкретизации L' или S' и подстановке явных выражений для $6j$ -коэффициентов (Ф.4.1), (Ф.4.3). Например, в случаях $L'=L$ и $S'=S$ находим:

$$\sum_{\bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}} \bar{L}(\bar{L}+1) (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma L S) (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma' L S) =$$

$$= \delta(\gamma, \gamma') \left[\frac{N-2}{N} L(L+1) + l(l+1) \right], \quad (133)$$

$$\sum_{\bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}} \bar{S}(\bar{S}+1) (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma L S) (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma' L S) =$$

$$= \delta(\gamma, \gamma') \left[\frac{N-2}{N} S(S+1) + \frac{3}{4} \right]. \quad (134)$$

При рассмотрении матричных элементов многоэлектронных операторов появляются генеалогические коэффициенты с несколькими отщепленными электронами, для которых выполняются следующие правила сумм:

$$\sum_{\substack{\gamma_1 L_1 S_1 \\ \gamma_2 L_2 S_2}} (I^{N-a} \gamma_1 L_1 S_1 I^a \gamma_2 L_2 S_2 \| I^N \gamma LS) \times \\ \times (I^{N-a} \gamma_1 L_1 S_1 I^a \gamma_2 L_2 S_2 \| I^N \gamma' LS) = \delta(\gamma, \gamma'), \quad (135)$$

$$\sum_{\gamma LS \gamma_2 L_2 S_2} [L, S] (I^{N-a} \gamma_1 L_1 S_1 I^a \gamma_2 L_2 S_2 \| I^N \gamma LS) \times \\ \times (I^{N-a} \gamma'_1 L_1 S_1 I^a \gamma_2 L_2 S_2 \| I^N \gamma LS) = \\ = \delta(\gamma_1, \gamma'_1) [L_1, S_1] \begin{pmatrix} 4l+2 \\ N-q \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 4l+2 \\ N \end{pmatrix}. \quad (136)$$

Общие генеалогические коэффициенты выражаются через коэффициенты с одним отщепленным электроном, например, при $q=2$

$$(I^{N-2} \gamma_1 L_1 S_1 I^2 L_2 S_2 \| I^N \gamma LS) = \sum_{\bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}} (-1)^{L+S+L_1+S_1+1} \times \\ \times [\bar{L}, \bar{S}, L_2, S_2]^{1/2} \frac{1}{2} [1 + (-1)^{L_1+S_1}] \begin{Bmatrix} l & l & L_2 \\ L & L_1 & \bar{L} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & S_2 \\ S & S_1 & \bar{S} \end{Bmatrix} \times \\ \times (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma LS) (I^{N-2} \gamma_1 L_1 S_1 I \| I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}). \quad (137)$$

В частном случае $N=4l+2$ (как и $N=2$) подставляя (126) и (127), находим явное выражение

$$(I^{4l} \gamma LS I^2 LS \| I^{4l+2}) = (-1)^{1/2} \frac{1}{2} [1 + (-1)^{L+S}] \left[\frac{(2L+1)(2S+1)}{(2l+1)(4l+1)} \right]^{1/2}. \quad (138)$$

В качестве примера применим соотношение (136) при $q=2$ для нахождения средней энергии электростатического взаимодействия внутри оболочки I^N .

Каждый двухэлектронный оператор h_{ij}^e вносит одинаковый вклад в матричный элемент оператора $H^e(5)$, действующего внутри электронной оболочки, поэтому

$$\langle I^N \gamma LS | H^e | I^N \gamma LS \rangle = \binom{N}{2} \langle I^N \gamma LS | h_{12}^e | I^N \gamma LS \rangle. \quad (139)$$

Используя в правой части (139) разложение волновой функции, аналогичное (123), и выражая матричный элемент при помощи соотношения (Ф.3.14) через двухэлектронный матричный элемент (при этом учитывается скалярность оператора h_{12}^e), находим:

$$\langle I^N \gamma LS | H^e | I^N \gamma LS \rangle = \binom{N}{2} \sum_{\substack{\gamma_1 L_1 S_1 \\ L_2 S_2}} \langle I^2 L_2 S_2 | h^e | I^2 L_2 S_2 \rangle \times \\ \times (I^{N-2} \gamma_1 L_1 S_1 I^2 L_2 S_2 \| I^N \gamma LS)^2. \quad (140)$$

Далее суммируем обе стороны равенства по $\gamma LSM_L M_S$ и применяем к правой части правило (136). Сумма по генеалогическим коэффициентам исчезает и средняя энергия оболочки выражается через среднюю энергию взаимодействия двух электронов $\bar{E}^e(I^2)$, для которой легко получить явное выражение прямым суммированием, поскольку двухэлектронный матричный элемент не содержит генеалогических коэффициентов

$$\bar{E}^e(I^N) = \binom{N}{2} \bar{E}^e(I^2) = \frac{N(N-1)}{2} \bar{E}^e(I^2). \quad (141)$$

При рассмотрении сумм генеалогических коэффициентов и содержащих их матричных элементов полезно понятие квадрата генеалогического коэффициента как вероятности: $(I^{N-a} \gamma_1 I^a \gamma_2 \| I^N \gamma)^2$ представляет собой вероятность того, что если оболочка электронов I^N находится в состоянии γ , то ее подсистема I^{N-a} будет находиться в состоянии γ_1 , а дополнительная подсистема I^a — в состоянии γ_2 [50]. Это позволяет применять для квадратов генеалогических коэффициентов общие теоремы теории вероятностей. Именно таким методом в [50] найдено явное выражение для обусловленной двухэлектронным взаимодействием дисперсии спектра уровней энергии оболочки I^N . В [51] при использовании рекуррентных соотношений для генеалогических коэффициентов были получены выражения также для некоторых членов третьего и четвертого моментов спектра уровней энергии. Однако подобный метод суммирования достаточно сложен и не универсален. В следующих главах будут изложены более эффективные методы суммирования атомных величин.

Суммирование по содержащимся в матричных элементах $6j$ - и $9j$ -коэффициентам выполняется при помощи формул, приведенных в приложениях 2. В некоторых случаях появляются также $3nj$ -коэффициенты более высокого порядка, однако для них известно значительно меньше правил сумм [6, 7] и часто удобнее при суммировании использовать их выражения через $6j$ - и $9j$ -коэффициенты.

Для выполнения суммирования иногда целесообразно сначала ввести дополнительное суммирование, например, выразить $9j$ -коэффициент через $6j$ -коэффициенты (П.2.13), имея в виду, что параметры $9j$ -коэффициента, находящиеся на основной диагонали, появляются только в одном $6j$ -коэффициенте.

Суммирование матричных элементов необходимо проводить, начиная с результирующих моментов, иначе могут появиться нестандартные суммы. Очень важно следить, чтобы в суммируемых матричных элементах содержались множители, которые равны единице для разрешенных термов (как, например, генеалогический коэффициент $(l \| l^2 LS)$ или триадное условие) и ради краткости часто опускаются.

Хотя общие формулы сумм $3nj$ -коэффициентов совместно с генеалогическими коэффициентами практически отсутствуют, однако иногда после выполнения суммирований по моментам, не содержащимся в генеалогических коэффициентах, $3nj$ -коэффициенты исчезают, и можно далее воспользоваться соотношениями ортогональности (128) и (129) для генеалогических коэффициентов. Например, суммируя таким обра-

зом квадрат субматричного элемента оператора перехода (П.6.5), можно найти явное выражение для силы совокупности радиационных переходов (1.32).

Прямое суммирование матричных элементов по некоторым квантовым числам (например, по многоэлектронным квантовым числам, за исключением полного момента) часто оказывается невозможным даже при отсутствии генеалогических коэффициентов вследствие появления нестандартных сумм $3nj$ -коэффициентов, выражения для которых известны лишь в некоторых простых случаях [52, 53] (приложение 2).

3. ОБЩИЙ МЕТОД СУММИРОВАНИЯ ПО ВСЕМ МНОГОЭЛЕКТРОННЫМ КВАНТОВЫМ ЧИСЛАМ

В настоящей главе излагается общий метод суммирования произведений матричных элементов операторов взаимодействий и переходов, в котором зависимость сумм от чисел электронов в оболочках определяется путем использования волновых функций и операторов, неприводимых относительно группы вращения $R(8l+5)$ и ее унитарной подгруппы $U(4l+2)$ (разд. 3.1). Читатель, интересующийся лишь практическим применением метода, может сразу приступить к чтению второго раздела, в котором сформулирован диаграммный метод нахождения выражений для средних. Этот метод иллюстрируется выводом общих формул для средних от произведений двух, трех и четырех двухэлектронных операторов (разд. 3.3). В разд. 3.4 приведены выражения для средних операторов, составленных из единичных тензоров.

3.1. Определение зависимости средних от чисел электронов в оболочках при помощи неприводимых представлений групп $R(8l+5)$ и $U(4l+2)$

Для классификации состояний оболочки электронов или иных фермионов, как правило, выбирается цепочка групп, приводящая к наименьшему числу одинаковых термов, обозначаемых дополнительными квантовыми числами. При рассмотрении сумм по всем многоэлектронным квантовым числам проблема классификации термов является несущественной и более удобной оказывается цепочка групп [16]

$$R(8l+5) \supset U(4l+2), \quad (1)$$

где $R(8l+5)$ — группа вращений в $2(4l+2)+1=(8l+5)$ -мерном пространстве, а $U(4l+2)$ — ее подгруппа, описывающая унитарные преобразования в $(4l+2)$ -мерном пространстве.

Если подействовать N операторами рождения электронов $n_l^\dagger$ на функцию вакуума $|0\rangle$, то получается детерминантная волновая функция несвязанных моментов оболочки n_l^N

$$a_1^\dagger a_2^\dagger \dots a_n^\dagger |0\rangle = |\nu \xi \dots \pi\rangle. \quad (2)$$

Полный набор таких волновых функций при $0 \leq N \leq 4l+2 -$

$$|0\rangle;$$

$$a_{v_i}^\dagger |0\rangle, \quad i=1, \dots, 4l+2;$$

$$a_{v_i}^\dagger a_{v_j}^\dagger |0\rangle, \quad 1 \leq i < j \leq 4l+2;$$

$$\dots\dots\dots$$

$$a_{v_1}^\dagger a_{v_2}^\dagger \dots a_{v_{4l+2}}^\dagger |0\rangle \quad (3)$$

составляет базис одного — спинорного неприводимого представления группы $R(8l+5)$. Оно называется спинорным, поскольку в нем все коммутирующие между собой генераторы группы

$$\frac{1}{2} (a_{v_i}^\dagger a_{v_i} - a_{v_i} a_{v_i}^\dagger) \quad (4)$$

имеют максимальные собственные значения, равные $1/2$. Это представление обозначается $[1/2, 1/2, \dots, 1/2]$, или сокращенно Ω .

Волновые функции оболочки l^N с фиксированным числом электронов в ней, соответствующие одной строке (3), составляют базис неприводимого представления группы $U(4l+2)$. Важным является то, что в спинорном представлении группы $R(8l+5)$ каждое неприводимое представление группы $U(4l+2)$ появляется один и только один раз. Представления унитарной группы обозначаются схемами Юнга. Поскольку в каждом одноэлектронном состоянии имеется электрон или он отсутствует, то представления $U(4l+2)$, содержащиеся в спинорном представлении $R(8l+5)$, соответствуют схемам Юнга в виде столбца из N ячеек; они имеют обозначение $\omega_N \cdot \left(\begin{smallmatrix} 4l+2 \\ N \end{smallmatrix} \right)$ волновых функций оболочки, преобразующихся по тем же представлениям Ω и ω , будем обозначать дополнительным квантовым числом α . Таким образом, в случае конфигурации, состоящей из одной оболочки l^N , среднее некоторого оператора O выражается так:

$$\langle O \rangle^N = \left(\begin{smallmatrix} 4l+2 \\ N \end{smallmatrix} \right)^{-1} \sum_{\alpha} \langle \Omega \omega_N \alpha | O | \Omega \omega_N \alpha \rangle. \quad (5)$$

Чтобы к матричному элементу в правой стороне равенства можно было применить теорему Вигнера—Эккарта, оператор O должен преобразовываться по некоторому неприводимому представлению Λ_p группы $R(8l+5)$ (в котором генераторы группы имеют p максимальных собственных значений, равных 1) и представлению $\lambda_{\nu, \mu}$ группы $U(4l+2)$ (соответствующему схеме Юнга, в которой имеется $\nu + \mu$ двухъячеечных строк, $(4l+2 - 3\nu - \mu)$ однаъячеечных и 2ν пустых строк). Опять же представление $\lambda_{\nu, \mu}$ появляется один и только один раз в представлении Λ_p [16]. Таким образом, оператор O^p , неприводимый относительно группы $R(8l+5)$, является неприводимым и относительно ее подгруппы $U(4l+2)$, и его будем называть унитарно-неприводимым оператором.

Вся зависимость матричного элемента оператора $O^{(p)}$ от чисел α заключается в коэффициенте КГ группы $R(8l+5)$, который согласно лемме Рака [54] для группы, содержащей подгруппу, факторизуется

$$\begin{bmatrix} \Omega & \Lambda_p & \Omega \\ \omega_N \alpha & \lambda_{\nu, \mu} \beta & \omega_N \alpha \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \omega_N & \lambda_{\nu, \mu} & \omega_N \\ \alpha & \beta & \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Omega & \Lambda_p & \Omega \\ \omega_N & \lambda_{\nu, \mu} & \omega_N \end{bmatrix} \quad (6)$$

на коэффициент КГ подгруппы $U(4l+2)$ (первый множитель) и унитарный скалярный коэффициент, не зависящий от чисел α и β , обозначающих строки неприводимых представлений группы $U(4l+2)$. Следовательно, среднее (5) неприводимого оператора O^p выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle O^p \rangle^N &= \binom{4l+2}{N}^{-1} \begin{bmatrix} \Omega & \Lambda_p & \Omega \\ \omega_N & \lambda_{\nu, \mu} & \omega_N \end{bmatrix} \langle \Omega \| O^p \| \Omega \rangle \times \\ &\times \sum_{\alpha} \begin{bmatrix} \omega_N & \lambda_{\nu, \mu} & \omega_N \\ \alpha & \beta & \alpha \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (7)$$

В сумме коэффициента КГ по α сохраняется только скалярный член с $\nu = \mu = \beta = 0$:

$$\sum_{\alpha} \begin{bmatrix} \omega_N & \lambda_{\nu, \mu} & \omega_N \\ \alpha & \beta & \alpha \end{bmatrix} = \delta(\nu, 0) \delta(\mu, 0) \delta(\beta, 0) \binom{4l+2}{N}. \quad (8)$$

Входящий в (7) субматричный элемент можно выразить через вакуумное среднее того же оператора, получаемое из (7) при $N=0$:

$$\langle O^p \rangle^N = \begin{bmatrix} \Omega & \Lambda_p & \Omega \\ \omega_N & \lambda_{0,0} & \omega_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Omega & \Lambda_p & \Omega \\ \omega_0 & \lambda_{0,0} & \omega_0 \end{bmatrix}^{-1} \langle O^p \rangle^0. \quad (9)$$

Главное в данном соотношении — независимость унитарного скалярного коэффициента от дополнительных квантовых чисел, что является следствием того, что неприводимое представление $U(4l+2)$ появляется только один раз в неприводимом представлении $R(8l+5)$. В этом простом случае унитарный коэффициент выражается через гипергеометрическую функцию

$$\begin{bmatrix} \Omega & \Lambda_p & \Omega \\ \omega_N & \lambda_{0,0} & \omega_N \end{bmatrix} = 2^{-(2l+1)} F(-N, -p, -4l-2; 2), \quad (10)$$

и зависимость среднего (5) от числа электронов в оболочке определяется в виде суммы по биномиальным коэффициентам [16]:

$$\begin{aligned} \langle O^p \rangle^N &= F(-N, -p, -4l-2; 2) \langle O^p \rangle^0 = \\ &= \sum_{q=0}^{4l+2} \binom{4l+2}{q}^{-1} \binom{p}{q} \binom{N}{q} (-2)^q \langle O^p \rangle^0. \end{aligned} \quad (11)$$

Эквивалентная альтернативная формула была получена в [55] путем рассмотрения следа p -частичного оператора в $(4l+2)$ -мерном пространстве.

Получение унитарно-неприводимых операторов. Физический оператор в общем случае не является неприводимым оператором групп $R(8l+5)$ и $U(4l+2)$, но может быть разложен в сумму неприводимых операторов

$$O = \sum_{p=0}^k O^p, \quad (12)$$

где наибольший частичный ранг k равен деленному на два числу операторов рождения и уничтожения электронов в рассматриваемой оболочке в выражении для оператора O . Если оператор действует на электроны нескольких оболочек, то приведение производится независимо в пространстве каждой оболочки

$$O = \sum_{p_1 p_2 \dots p_q} O^{p_1 p_2 \dots p_q}. \quad (13)$$

В случае оператора перехода ранг p_i может быть полупелым числом.

Предположим, что операторы O^p в (12) имеют нормальный вид, т. е. в них все операторы рождения электронов $a^\dagger$ находятся левее операторов уничтожения электронов a . Поскольку среднее оператора, согласно (11), выражается через вакуумное среднее, а оператор уничтожения электрона, действуя на состояние вакуума, в котором отсутствуют электроны, дает нуль

$$a_\nu |0\rangle = 0, \quad (14)$$

то вклады всех операторов O^p с $p > 0$ исчезают и

$$\langle O \rangle = \langle O^0 \rangle = O^0, \quad (15)$$

т. е. среднее оператора равно скалярному члену в его разложении. Другие члены разложений физических операторов необходимы при рассмотрении средних от произведений операторов.

Одноэлектронный оператор F (2.1), описывающий взаимодействие внутри оболочки nl^N , разлагается на два неприводимых оператора:

$$F = \mathcal{F}^0 + \mathcal{F}^1. \quad (16)$$

Поскольку

$$\mathcal{F}^0 = \langle F \rangle^N = \frac{N}{4l+2} \sum_{\nu} \langle l\nu | f | l\nu \rangle = N \langle F^1 \rangle = \sum_{\nu} a_{\nu}^{\dagger} a_{\nu} \langle F \rangle^1, \quad (17)$$

то неприводимым оператором первого ранга является оператор с исключенной средней энергией или с равным нулю следом

$$\mathcal{F}^1 = F - \langle F \rangle^N = \sum_{\nu\zeta} a_{\nu}^{\dagger} a_{\zeta} \langle l\nu | f - \langle F \rangle^1 | l\zeta \rangle. \quad (18)$$

Здесь $\nu \equiv m_{\nu} \mu_{\nu}$, $\zeta \equiv m_{\zeta} \mu_{\zeta}$.

Оператор одноэлектронного перехода между двумя оболочками (либо одноэлектронного взаимодействия между конфигурациями), содержащий в себе операторы $a_\zeta^\dagger$, b_ζ , является унитарно-неприводимым оператором ранга $1/2$ в обоих пространствах (его среднее значение равно нулю).

Оператор двухэлектронного взаимодействия между оболочками G_{12} (2.27) представляет собой одноэлектронный оператор в каждом из пространств и, согласно (16), разлагается:

$$G_{12} = \mathcal{G}_{12} + \langle G_{12} \rangle^{N_1 N_2}. \quad (19)$$

Следовательно, искомый неприводимый оператор выражается в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{12} \equiv \mathcal{G}_{12}^{11} = G_{12} - \langle G_{12} \rangle^{N_1 N_2} &= \sum_{\nu \xi \zeta \eta} a_\nu^\dagger b_\xi^\dagger \langle l_1 \nu l_2 \xi | g | l_1 \zeta l_2 \eta \rangle^a b_\eta a_\zeta - \\ - N_1 N_2 \langle G_{12} \rangle^{N_1=1, N_2=1} &= \sum_{\nu \xi \zeta \eta} a_\nu^\dagger b_\xi^\dagger \langle l_1 \nu l_2 \xi | \hat{g} | l_1 \zeta l_2 \eta \rangle^a b_\eta a_\zeta, \end{aligned} \quad (20)$$

где g и $\hat{g}$ — двухэлектронные операторы, соответствующие операторам двухэлектронного типа G и $\mathcal{G}$, их матричные элементы связаны соотношением

$$\begin{aligned} \langle l_1 \nu l_2 \xi | \hat{g} | l_1 \zeta l_2 \eta \rangle^a &= \langle l_1 \nu l_2 \xi | g | l_1 \zeta l_2 \eta \rangle^a - \\ - \langle G \rangle^{N_1=1, N_2=1} \delta(\nu, \zeta) \delta(\xi, \eta). \end{aligned} \quad (21)$$

Индекс a у матричного элемента означает, что он определен относительно антисимметричных волновых функций несвязанных моментов (2.24); $\nu \equiv m_\nu \mu_\nu$.

Для установления неприводимости оператора и определения его ранга удобно использовать оператор C , составленный из двойных коммутаторов

$$CO = \frac{1}{4} \sum_p \{ [a_p^\dagger, [a_p, O]] + [a_p, [a_p^\dagger, O]] \}, \quad (22)$$

для которого O^p является собственным оператором

$$CO^p = p O^p. \quad (23)$$

При помощи C можно сконструировать оператор проектирования [16]

$$P^p = \sum_q \binom{C}{q} \binom{q}{p} (-1)^{p+q}, \quad (24)$$

который, действуя на оператор $O = \sum_p O^p$ с четным числом операторов рождения и уничтожения электронов, выделяет унитарно-неприводимый оператор

$$O^p = P^p O. \quad (25)$$

Если O содержит нечетное число $a^\dagger$ и a , то в (22) следует заменить коммутаторы антикоммутаторами, а в (23) — p на $p-1/2$. Применяя оператор P^p , сначала определяется результат действия оператора C , а затем его собственное значение подставляется в биномиальный коэффициент в (24), (25).

Исключая из оператора электростатического взаимодействия внутри оболочки H^e его среднее значение, получаем оператор, который ведет себя как неприводимый оператор второго частичного ранга. Следовательно, разложение H^e не содержит оператора первого ранга

$$H^e = \mathcal{H}^e + \langle H^e \rangle^N, \quad (26)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^e &= \frac{1}{4} \sum_{\nu \zeta \xi \eta} a_\nu^\dagger a_\zeta^\dagger \langle l \nu l \xi | h^e | l \zeta l \eta \rangle^a a_\eta a_\zeta - \frac{N(N-1)}{2} \langle H^e \rangle^2 = \\ &= \frac{1}{4} \sum_{\nu \xi \zeta \eta} a_\nu^\dagger a_\xi^\dagger \langle l \nu l \xi | \hat{h}^e | l \zeta l \eta \rangle^a a_\eta a_\zeta. \end{aligned} \quad (27)$$

Матричные элементы операторов h^e и $\hat{h}^e$ относительно волновых функций (2.24) связаны соотношением

$$\begin{aligned} \langle l \nu l \xi | \hat{h}^e | l \zeta l \eta \rangle^a &= \\ &= \langle l \nu l \xi | h^e | l \zeta l \eta \rangle^a - \langle H^e \rangle^2 [\delta(\nu, \zeta) \delta(\xi, \eta) - \delta(\nu, \eta) \delta(\xi, \zeta)]. \end{aligned} \quad (28)$$

Разложение общего оператора двухэлектронного взаимодействия внутри оболочки nl^N имеет вид [55, 56, 16]

$$G = \mathcal{G}^0 + \mathcal{G}^1 + \mathcal{G}^2, \quad (29)$$

$$\mathcal{G}^0 = \langle G \rangle^N, \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^1 &= \frac{N-1}{4l} \left[\sum_{\nu \zeta} a_\nu^\dagger a_\zeta \sum_{\xi} \langle l \nu l \xi | g | l \zeta l \xi \rangle^a - \right. \\ &\quad \left. - \frac{N}{4l+2} \sum_{\nu \xi} \langle l \nu l \xi | g | l \nu l \xi \rangle^a \right], \end{aligned} \quad (31)$$

$$\mathcal{G}^2 = G - \frac{N-1}{4l} \sum_{\nu \zeta} a_\nu^\dagger a_\zeta \sum_{\xi} \langle l \nu l \xi | g | l \zeta l \xi \rangle^a + \frac{N(N-1)(2l+1)}{4l} \langle G \rangle^2. \quad (32)$$

В случае оператора электростатического взаимодействия сумма двухэлектронных матричных элементов (П.4.19) выражается в виде

$$\begin{aligned} \sum_{\xi} \langle n_1 l_1 \nu n_2 l_2 \xi | h^e | n'_1 l'_1 \zeta n'_2 l'_2 \xi \rangle^a &= \\ &= \delta(l_1, l'_1) \delta(\nu, \zeta) \left[2 [l_2] R^0(n_1 l_1 n_2 l_2, n'_1 l'_1 n'_2 l'_2) - \right. \\ &\quad \left. - [l_1]^{-1} \sum_k (-1)^k \mathcal{R}^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n'_2 l'_2 n'_1 l'_1) \right], \end{aligned} \quad (33)$$

и при $n_1 = n'_1$ первый член в квадратных скобках в (31) становится пропорциональным оператору числа электронов и сокращается со вторым членом.

Если двухэлектронный оператор описывает взаимодействие между бриллюэновскими конфигурациями, отличающимися главным квантовым числом одного электрона, то в его разложении оператор первого ранга не исчезает, но, с другой стороны, отсутствует скалярный член, поскольку среднее межконфигурационного матричного элемента равно нулю. Оператор, соответствующий взаимодействию между конфигурациями

$$K = l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3}, \quad K' = l_1^{N_1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3+1},$$

разделяется на следующие неприводимые члены:

$$\mathcal{G}_{K, K'}^1 = \frac{N_1}{4l_1+2} \sum_{\xi\zeta} b_{\xi}^{\dagger} c_{\zeta} \sum_{\rho} \langle l_1 \rho l_2 \xi | g | l_1 \rho l_3 \zeta \rangle^a. \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{K, K'}^2 &= \sum_{\nu\xi\zeta\eta} a_{\nu}^{\dagger} b_{\xi}^{\dagger} c_{\zeta} a_{\eta} \langle l_1 \nu l_2 \xi | g | l_1 \eta l_3 \zeta \rangle^a - \\ &- \frac{N_1}{4l_1+2} \sum_{\xi\zeta} b_{\xi}^{\dagger} c_{\zeta} \sum_{\rho} \langle l_1 \rho l_2 \xi | g | l_1 \rho l_3 \zeta \rangle^a = \\ &= \sum_{\nu\xi\zeta\eta} a_{\nu}^{\dagger} b_{\xi}^{\dagger} c_{\zeta} a_{\eta} \left[\langle l_1 \nu l_2 \xi | g | l_1 \eta l_3 \zeta \rangle^a - \right. \\ &\left. - \frac{\delta(\nu, \eta)}{4l_1+2} \sum_{\rho} \langle l_1 \rho l_2 \xi | g | l_1 \rho l_3 \zeta \rangle^a \right], \end{aligned} \quad (35)$$

где операторы $a^{\dagger}$, a действуют на оболочку $n_1 l_1$; $b^{\dagger}$, b — на оболочку $n_2 l_2$ и $c^{\dagger}$, c — на оболочку $n_3 l_3$.

В случае конфигураций $K = l_1^{N_1} l_2^{N_2}$ и $K' = l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1}$ оператор (2.29), действующий на два электрона оболочки $l_1^{N_1}$ в конфигурации K , имеет разложение:

$$\mathcal{G}_{K, K'}^1 = \frac{N_1-1}{4l_1+1} \sum_{\xi\zeta} a_{\xi}^{\dagger} b_{\zeta} \sum_{\rho} \langle l_1 \rho l_1 \xi | g | l_1 \rho l_2 \zeta \rangle^a, \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{K, K'}^2 &= \sum_{\nu\xi\zeta\eta} a_{\nu}^{\dagger} a_{\xi}^{\dagger} b_{\zeta} a_{\eta} \left[\langle l_1 \nu l_1 \xi | g | l_1 \eta l_2 \zeta \rangle^a - \right. \\ &\left. - \frac{\delta(\nu, \eta)}{4l_1+1} \sum_{\rho} \langle l_1 \rho l_1 \xi | g | l_1 \rho l_2 \zeta \rangle^a \right]. \end{aligned} \quad (37)$$

Содержащаяся в (36) и (37) сумма по двухэлектронному матричному элементу при $g = h^e$ выражается согласно (33).

Приведение произведения операторов и его среднее. Пусть имеется произведение k операторов $O_1 \dots O_k$, каждый из которых является унитарно-неприводимым и действует на электроны той же самой оболочки

$n!^N$. Используя оператор проектирования P^p (24), среднее от произведения операторов записывается в форме

$$\langle \bar{O}_1 \bar{O}_2 \dots \bar{O}_k \rangle^N = \sum_p \langle P^p \bar{O}_1 \bar{O}_2 \dots \bar{O}_k \rangle^N = \sum_{pq'} \left(\binom{4l+2}{q'} \right)^{-1} \left(\binom{p}{q'} \right) \times \\ \times \left(\binom{N}{q'} \right) (-2)^{q'} \sum_q \left(\binom{q}{p} \right) (-1)^{p+q} \left\langle \left(\binom{C}{q} \right) \bar{O}_1 \bar{O}_2 \dots \bar{O}_k \right\rangle^0. \quad (38)$$

Биномиальные коэффициенты суммируются по p, q' и формула упрощается

$$\langle \bar{O}_1 \bar{O}_2 \dots \bar{O}_k \rangle^N = \\ = \sum_{q=0}^{4l+2} \left(\binom{4l+2}{q} \right)^{-1} \left(\binom{N}{q} \right) (-2)^q \left\langle \left(\binom{C}{q} \right) \bar{O}_1 \bar{O}_2 \dots \bar{O}_k \right\rangle^0. \quad (39)$$

Вышеизложенные результаты приведения физических операторов показывают, что при этом из оператора исключаются члены с меньшим числом пар $a^\dagger a$ — в них некоторые пары $a^\dagger a_\zeta$ заменяются свертками $\delta(\nu, \zeta)$, т. е. оператор становится унитарно-неприводимым p -частичным оператором путем исключения из него всевозможных сверток между входящими в него операторами рождения и уничтожения электронов [55].

Приведение произведения операторов тоже может быть выполнено при помощи оператора C (22). При расчете коммутаторов возникают свертки между операторами

$$\overleftarrow{a^\dagger a_\zeta} = \delta(\nu, \zeta), \quad \overrightarrow{a_\zeta a^\dagger} = \delta(\zeta, \nu), \quad (40)$$

которые называются левыми (оператор $a^\dagger$ находится слева от связываемого с ним оператора a) или правыми ($a^\dagger$ — справа от a) свертками. Ненулевой вклад в вакуумное среднее вносят лишь члены, в которых все операторы $a^\dagger, a$ связаны между собой. Воздействуя оператором C на произведение операторов после достаточно простых, но длинных выкладок [16], приходим к следующему выражению для среднего:

$$\langle \bar{O}_1 \bar{O}_2 \dots \bar{O}_k \rangle^N = \left(\binom{4l+2}{N} \right)^{-1} \sum_{t=0}^p \left(\binom{4l+2-p}{N-t} \right) D_t^p, \quad t \leq N. \quad (41)$$

Здесь p — наибольший частичный ранг произведения операторов, равный суммарному числу входящих в них пар $a^\dagger a$ (если число операторов $a^\dagger$ не равно числу a , то среднее исчезает); t — число левых сверток (поскольку всего имеется p пар и тем самым — сверток, то число правых сверток равно $p-t$); величина D_t^p — вакуумное среднее от $\bar{O}_1 \bar{O}_2 \dots \bar{O}_k$, в котором все входящие в $\bar{O}_i$ операторы $a^\dagger, a$ заменены свертками: t левыми и $p-t$ правыми, причем исключаются свертки внутри самих операторов $\bar{O}_i$, поскольку они предполагаются унитарно-неприводимыми. Суммирование выполняется по всем возможным распределениям раз-

личного числа левых и правых сверток. Например, в среднем от произведения двух операторов одноэлектронного типа (2.1) и одного оператора двухэлектронного типа (2.2), действующих на электроны той же самой оболочки, общий частичный ранг $p=4$ и величина D_2^4 для одного из распределений сверток с двумя левыми свертками равна

$$D_2^4 = \frac{1}{4} \sum_{\substack{\nu \zeta \rho \eta \\ \omega \xi \pi \varphi}} \overbrace{a_\nu^\dagger a_\zeta^\dagger a_\rho^\dagger a_\eta^\dagger}^{\text{свертки}} \overbrace{a_\omega a_\xi a_\pi a_\varphi}^{\text{свертки}} \langle \nu | f | \zeta \rangle \langle \rho \eta | g | \xi \omega \rangle^a \langle \pi | f | \varphi \rangle = \\ = \frac{1}{4} \sum_{\nu \zeta \eta \xi} \langle \nu | f | \zeta \rangle \langle \zeta \eta | g | \xi \nu \rangle^a \langle \xi | f | \eta \rangle. \quad (42)$$

Она представляет собой сумму произведений одноэлектронных и двухэлектронных матричных элементов рассматриваемых операторов, поэтому сокращенно D_2^p будем называть минимальной суммой. С другой стороны, множитель перед ней в (41) происходит от суммы по „пассивным“ электронам и, поскольку он содержит всю зависимость от числа электронов в оболочке, его назовем N -множителем.

В случае большого числа операторов, особенно двухэлектронных, нахождение всевозможных сверток является достаточно трудоемкой задачей; она может быть существенно упрощена при помощи диаграммной техники, которая будет изложена в следующем разделе. Там же будут приведены и строгие правила нахождения всех различных распределений сверток и соответствующих им минимальных сумм.

Формула (41) легко обобщается для операторов, действующих на электроны различных оболочек, так как согласно правилу, сформулированному в разд. 2.1, усреднение можно проводить независимо в подпространстве каждой оболочки:

$$\langle \bar{O}_1 \bar{O}_2 \dots \bar{O}_k \rangle^{N_1 N_2 \dots N_k} = \\ = \prod_{i=1}^k \left(\begin{matrix} 4l_i + 2 \\ N_i \end{matrix} \right)^{-1} \sum_{t_i=0}^{p_i} \left(\begin{matrix} 4l_i + 2 - p_i \\ N_i - t_i \end{matrix} \right) D_{t_i t_i \dots t_i}^{p_i p_i \dots p_i}, \quad (43)$$

где N_i — число электронов в оболочке $n_i l_i^{N_i}$; p_i — суммарный частичный ранг операторов; t_i — число левых сверток в подпространстве этой оболочки ($t_i \leq N_i$).

3.2. Диаграммный метод нахождения выражений для средних

Нахождение явного выражения для среднего от произведения операторов согласно общей формуле (43) существенно упрощается при использовании специального диаграммного метода. Он был предложен в [17], а в строгом и общем виде сформулирован в [18, 19].

Будем считать, что отдельные операторы $\bar{O}_i$ в среднем являются унитарно-неприводимыми. Как следует из полученных в предыдущем разделе разложений для физических операторов, операторы спин-орби-

тального взаимодействия, электрического радиационного и оже-переходов являются неприводимыми, операторы электростатического взаимодействия внутри оболочки и между оболочками приводятся путем исключения из них средней энергии

$$\mathcal{H}^e = H^e - \bar{E}(K) = \sum_{i < j} (h_{ij}^e - \bar{E}_{ij}^e) = \sum_{i < j} \hat{h}_{ij}^e \quad (44)$$

($\bar{E}_{ij}^e$ — средняя электростатическая энергия электронов i и j , а $\hat{h}_{ij}^e$ — двух-электронный оператор, соответствующий унитарно-неприводимому оператору $\mathcal{H}^e$); только для межконфигурационных операторов электростатического взаимодействия в случае конфигураций бриллюэновского типа необходимо использовать более сложные разложения (34)–(37).

Каждый содержащийся в среднем неприводимый одноэлектронный оператор $\mathcal{F}$ изображается на диаграмме кружочком-вертексом, а двух-электронный оператор $\mathcal{G}$ — двумя вертексами (рис. 3.1). Отметим, что

$$\mathcal{F} = \sum_{\nu \zeta} a_{\nu}^{\dagger} a_{\zeta} \langle \nu | \hat{f} | \zeta \rangle \rightarrow \circ \nu \zeta$$

$$\mathcal{G} = \frac{1}{4} \sum_{\nu \xi \zeta \eta} a_{\nu}^{\dagger} a_{\xi}^{\dagger} a_{\zeta} a_{\eta} \langle \nu \xi | \hat{g} | \zeta \eta \rangle \rightarrow \nu \zeta \xi \eta$$

$$\langle \mathcal{G}_1 \mathcal{F}_1 \dots \mathcal{G}_n \mathcal{F}_k \rangle \rightarrow \begin{array}{c} \mathcal{F}_k \circ \\ \mathcal{G}_n \circ \quad \circ \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \mathcal{F}_1 \circ \quad \circ \quad \circ \\ \mathcal{G}_1 \circ \quad \circ \quad \circ \end{array}$$

Рис. 3.1. Графическое изображение одноэлектронного, двух-электронного операторов и среднего от произведения операторов на диаграмме суммирования

в определении последнего оператора используется двухэлектронный матричный элемент относительно антисимметричных волновых функций (2.24), это позволяет упростить правила получения диаграмм суммирования.

Операторы на диаграмме изображаются снизу вверх согласно их расположению слева направо в выражении для среднего.

Свертка операторов рождения и уничтожения частиц изображается линией со стрелкой, направленной от a к $a^{\dagger}$. При этом обозначение второго состояния у вертекса, из которого выходит стрелка, должно совпадать с обозначением первого состояния у вертекса, в который входит стрелка.левой свертке соответствует линия, направленная вниз, а правой свертке — линия, направленная вверх.

Один член разложения (41) при некотором распределении сверток изображается диаграммой, на которой все операторные вертексы соединены одной или несколькими закрытыми петлями так, чтобы через каждый вертекс проходила только одна петля, а все стрелки в петле имели одинаковое направление. Поскольку операторы являются неприводимыми, не надо учитывать свертки внутри операторов: горизонтальные линии, а также линии, начинающиеся и заканчивающиеся на том же вертексе, исключаются.

Диаграмме сопоставляется произведение всех одно- и/или двух-электронных матричных элементов, выписываемых слева направо согласно расположению снизу вверх вертексов на диаграмме. Произведение суммируется по всем одноэлектронным состояниям $\nu, \xi, \zeta, \eta, \dots$. Эту сумму удобно разделить на сумму по главным и орбитальным квантовым числам, а также на сумму по их проекциям. Поскольку рассматриваются средние операторов, действующих на электроны конкретных оболочек (или подоболочек), то сумма по квантовым числам $n_i l_i$ ограничивается возможными распределениями тех же самых квантовых чисел

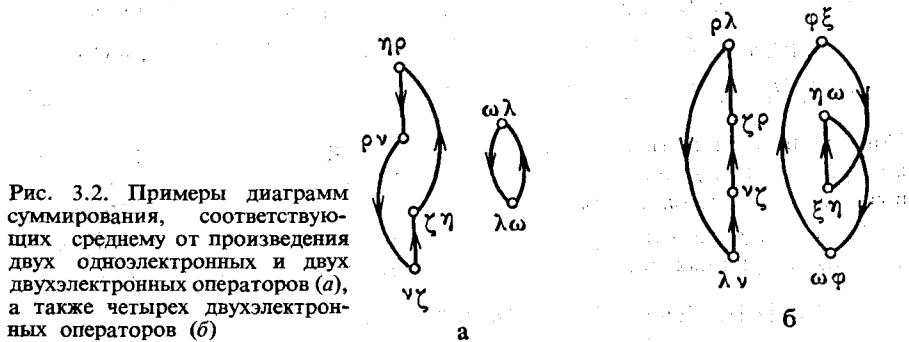


Рис. 3.2. Примеры диаграмм суммирования, соответствующих среднему от произведения двух одноэлектронных и двух двухэлектронных операторов (а), а также четырех двухэлектронных операторов (б)

$n_i l_i$ в двухэлектронных матричных элементах, что сильно ограничивается свертками. Например, если диаграмма на рис. 3.2, а соответствует среднему

$$\langle \mathcal{D}_{K_1 K_2} \mathcal{H}_{K_2}(l_1) \mathcal{H}_{K_2}(l_1 l_2) \mathcal{D}_{K_2 K_1}^\dagger \rangle^{K_1}, \quad (45)$$

в котором первый и четвертый операторы описывают дипольные электрические переходы между конфигурациями

$$K_1 = K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2}, \quad K_2 = K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}, \quad (46)$$

второй оператор — электростатическое взаимодействие внутри l_1 -оболочки в конфигурации K_2 , а третий — электростатическое взаимодействие между l_1 - и l_2 -электронами в той же конфигурации K_2 , то минимальная сумма принимает вид (далее греческие буквы обозначают лишь проекции моментов)

$$\sum_{\substack{\nu \zeta \lambda \\ \eta \omega \lambda}} \langle l_2 \nu | \hat{d}_q^{(1)} | l_1 \zeta \rangle \langle l_1 \zeta l_1 \lambda | \hat{h}^e | l_1 \eta l_1 \omega \rangle^a \times \\ \times \langle l_2 \rho l_1 \omega | \hat{h}^e | l_2 \nu l_1 \lambda \rangle^a \langle l_1 \eta | \hat{d}_q^{(1)\dagger} | l_2 \rho \rangle. \quad (47)$$

Главные и орбитальные квантовые числа всех электронов здесь полностью определены операторами и их свертками.

В случае среднего четырех операторов двухэлектронного взаимодействия между оболочками $l_1^{N_1}$ и $l_2^{N_2}$ диаграмме на рис. 3.2, б соответствуют четыре возможных распределения (члены суммы по $n_i l_i$):

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{\lambda \omega \varphi \\ \nu \xi \zeta \eta}} \langle l_1 \lambda l_2 \omega | \hat{g} | l_1 \nu l_2 \varphi \rangle^a \langle l_1 \nu l_2 \xi | \hat{g} | l_1 \zeta l_2 \eta \rangle^a \langle l_1 \zeta l_2 \eta | \hat{g} | l_1 \rho l_2 \omega \rangle^a \times \\ & \times \langle l_1 \rho l_2 \varphi | \hat{g} | l_1 \lambda l_2 \xi \rangle^a + \langle l_1 \lambda l_2 \omega | \hat{g} | l_1 \nu l_2 \varphi \rangle^a \times \\ & \times \langle l_1 \nu l_2 \xi | \hat{g} | l_2 \zeta l_1 \eta \rangle^a \langle l_2 \zeta l_1 \eta | \hat{g} | l_1 \rho l_2 \omega \rangle^a \langle l_1 \rho l_2 \varphi | \hat{g} | l_1 \lambda l_2 \xi \rangle^a + \\ & + \langle l_2 \lambda l_1 \omega | \hat{g} | l_2 \nu l_1 \varphi \rangle^a \langle l_2 \nu l_1 \xi | \hat{g} | l_1 \zeta l_2 \eta \rangle^a \langle l_1 \zeta l_2 \eta | \hat{g} | l_2 \rho l_1 \omega \rangle^a \times \\ & \times \langle l_2 \rho l_1 \varphi | \hat{g} | l_2 \lambda l_1 \xi \rangle^a + \langle l_2 \lambda l_1 \omega | \hat{g} | l_2 \nu l_1 \varphi \rangle^a \langle l_2 \nu l_1 \xi | \hat{g} | l_2 \zeta l_1 \eta \rangle^a \times \\ & \times \langle l_2 \zeta l_1 \eta | \hat{g} | l_2 \rho l_1 \omega \rangle^a \langle l_2 \rho l_1 \varphi | \hat{g} | l_2 \lambda l_1 \xi \rangle^a. \end{aligned} \quad (48)$$

Сокращенно такие члены будем обозначать при помощи оператора $\hat{\mathcal{L}}$, который, действуя на один (любой) из членов суммы, осуществляет все возможные распределения.

Поскольку двухэлектронные матричные элементы относительно антисимметричных волновых функций удовлетворяют соотношениям

$$\langle l_1 \nu l_2 \xi | \hat{g} | l_1 \zeta l_2 \eta \rangle^a = \langle l_2 \xi l_1 \nu | \hat{g} | l_2 \eta l_1 \zeta \rangle^a, \quad (49)$$

$$\langle l_1 \nu l_2 \xi | \hat{g} | l_1 \zeta l_2 \eta \rangle^a = - \langle l_1 \nu l_2 \xi | \hat{g} | l_2 \eta l_1 \zeta \rangle^a, \quad (50)$$

то все члены суммы в (48) равны между собой. Это имеет место и в общем случае. Однако этим членам могут соответствовать неодинаковые N -множители (например, в (48) они совпадают лишь для 1-го и 2-го, а также для 3-го и 4-го членов). Если N -множители одинаковы, то оператор $\hat{\mathcal{L}}$ можно заменить числом одинаковых членов $\mathcal{L}$. Оператор $\hat{\mathcal{L}}$ или множитель $\mathcal{L}$ включаются в минимальную сумму.

Каждой диаграмме также сопоставляется множитель 2^{-v} , где v — число одинаковых бра- и кет-состояний в двухэлектронных матричных элементах (например, $|\nu \xi\rangle$ и $\langle \nu \xi|$) и фазовый множитель $(-1)^{h+t}$, где h — число петель; $t = \sum_i t_i$ — общее число левых сверток или направленных вниз отрезков петель между двумя вертексами. Этот последний множитель удобно присоединять к N -множителю, определяя его таким образом:

$$\mathcal{N}_{\text{diagr}} = (-1)^{h+t} \prod_i \binom{4l_i + 2}{N_i}^{-1} \binom{4l_i + 2 - p_i}{N_i - t_i}, \quad t_i \leq N_i, \quad (51)$$

где N_i , p_i , t_i имеют тот же смысл, что и в (43). Отметим, что формулы (41), (43) и (51) записаны через биномиальные коэффициенты без учета возможности принятия при некоторых значениях l_i сокращающимися множителями нулевых значений, поэтому конкретизируя и выражая эти коэффициенты, необходимо соблюдать следующий порядок: выражать биномиальные коэффициенты через факториалы, конкретизировать чис-

ла электронов N_i , сокращать одинаковые множители в числителе и знаменателе и лишь затем конкретизировать орбитальные квантовые числа l_i .

Числа левых сверток в подпространстве каждой оболочки наиболее просто определять из минимальной суммы: рассматривается каждое кет-состояние, например $|\nu\rangle$, если той же буквой обозначенное бра-состояние $\langle\nu|$ находится слева, то это левая свертка, если справа — правая. Например, согласно (47) в подпространстве l_1 -оболочки свертки λ — левая, ζ, η, ω — правые ($t_1=1, p_1=4$), а в подпространстве l_2 -оболочки обе свертки ρ, ν — левые ($t_2=2, p_2=2$), следовательно, N -множитель при этой минимальной сумме равен

$$\mathcal{N} = (-1)^{2+1+2} \binom{4l_1+2}{N_1}^{-1} \binom{4l_1-2}{N_1-1} \binom{4l_2+2}{N_2}^{-1} \binom{4l_2}{N_2-2} =$$

$$= -\frac{N_1(4l_1+2-N_1)(4l_1+1-N_1)(4l_1-N_1)N_2(N_2-1)}{(4l_1+2)(4l_1+1)4l_1(4l_1-1)(4l_2+2)(4l_2+1)}. \quad (52)$$

Его определение можно упростить, сразу сопоставляя t_i левым сверткам множитель $N_i(N_i-1)\dots(N_i-t_i+1)$, а $q_i=p_i-t_i$ правым сверткам — множитель $(4l_i+2-N_i)(4l_i+1-N_i)\dots(4l_i+2-N_i-q_i+1)$ и записывая в знаменателе множитель $(4l_i+2)(4l_i+1)\dots(4l_i+2-p_i+1)$.

Определение неэквивалентных диаграмм. Среднее относительно конфигурации K от произведения k операторов представляется в виде суммы по всем топологически неэквивалентным диаграммам

$$\langle O_1 O_2 \dots O_k \rangle^K = \sum_{\text{diagr}} \mathcal{N}_{\text{diagr}} M_{\text{diagr}}, \quad (53)$$

где M_{diagr} — минимальная сумма, а $\mathcal{N}_{\text{diagr}}$ — N -множитель, соответствующие некоторой диаграмме.

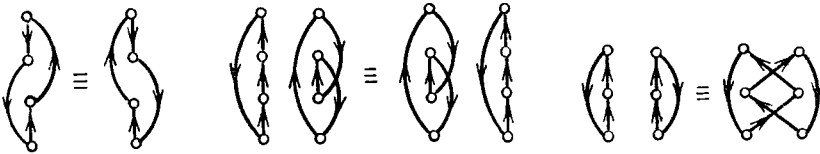


Рис. 3.3. Примеры топологически эквивалентных диаграмм

Топологически эквивалентными являются диаграммы, которые могут быть преобразованы одна в другую деформацией их отдельных частей, не меняющей вертикальных положений вертексов, или зеркальным отражением относительно вертикальной линии, проходящей посередине между колонками вертексов (рис. 3.3). Перестановка вертексов, имеющих то же горизонтальное положение, соответствует использованию для двухэлектронных матричных элементов тождества (49).

Вследствие того что в определении двухэлектронного оператора используется матричный элемент относительно антисимметричных волновых функций, необходимо учитывать только одну из диаграмм, кото-

рые преобразуются одна в другую при помощи соотношения (50). Изменение знака компенсируется изменением числа петель в диаграмме.

Соответствующие эквивалентные диаграммы уже имеют различный графический вид (рис. 3.4).

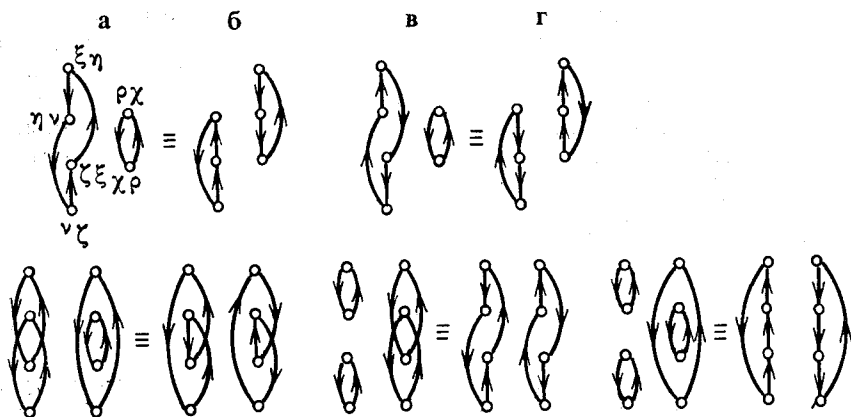


Рис. 3.4. Эквивалентные диаграммы для средних $\langle \mathcal{F} \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{F} \rangle^K$ и $\langle \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{G} \rangle^K$, где $\mathcal{F}$ — одноэлектронный, а $\mathcal{G}$ — двухэлектронный операторы

Соотношения (49) и (50) позволяют преобразовать любую диаграмму к такому виду, в котором петли соединяют вертексы лишь внутри каждой колонки и отсутствуют свертки между вертексами различных колонок.

Полный набор неэквивалентных диаграмм для среднего от произведения некоторого числа одноэлектронных операторов получается таким образом:

а) для данных вертексов определяются все диаграммы с различным числом петель или с тем же числом петель, но соединяющих различное число вертексов (больше одного), при этом каждая петля имеет любое (одно из двух) направлений, и они располагаются в колонке последовательно в порядке увеличения числа соединяемых вертексов;

б) в каждой из этих диаграмм с заданным числом петель производятся перестановки вертексов, соответствующие всем возможным рас-

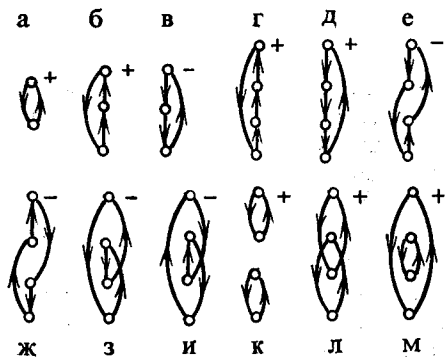


Рис. 3.5. Топологически неэквивалентные диаграммы для средних от двух, трех и четырех одноэлектронных операторов. Рядом с диаграммой указан знак соответствующего ей N -множителя (51).

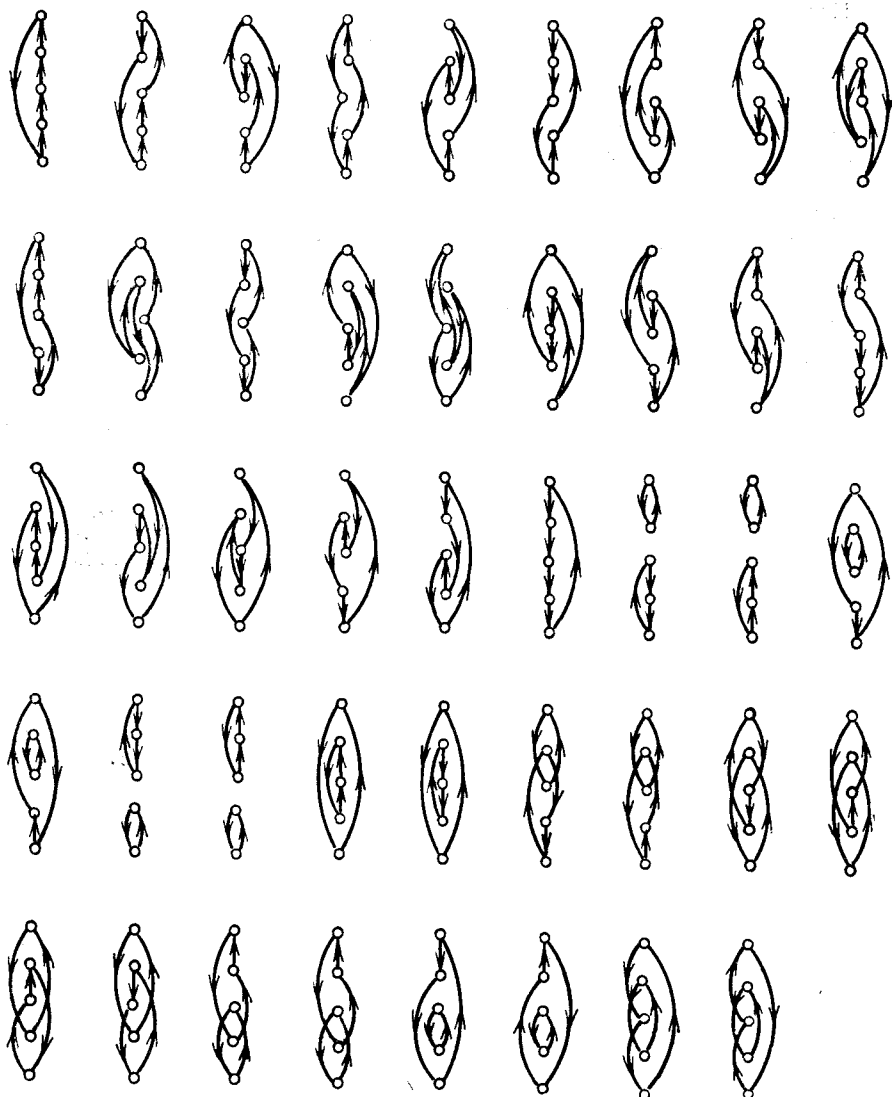


Рис. 3.6. Топологически неэквивалентные диаграммы для средних от пяти одноэлектронных операторов

положениям петель, за исключением замены местами петель, соединяющих одинаковое число вертексов, а при данном расположении петель — все возможные перестановки вертексов в петлях, за исключением нижнего в каждой из них.

Топологически неэквивалентные диаграммы двух, трех и четырех одноэлектронных операторов приведены на рис. 3.5, а для пяти таких операторов — на рис. 3.6.

Неэквивалентные диаграммы для средних, содержащих двухэлектронные, а также одноэлектронные и двухэлектронные операторы, получают путем составления всех комбинаций топологически неэквивалентных диаграмм для первой колонки вертексов со всеми возможными топологически неэквивалентными диаграммами для второй колонки вертексов. При этом следует учитывать все возможные расположения одноэлектронных операторов в первой или второй колонках, за исключением эквивалентных расположений, получаемых путем отражения диаграммы относительно горизонтальной линии, проходящей посреди обеих колонок вертексов. Полученный таким способом набор диаграмм все же может содержать небольшое число эквивалентных диаграмм, которые преобразуются друг в друга, применяя четное число раз соотношения (50), иногда совместно с перестановкой вертексов одноэлектронных операторов из одной колонки в другую.

Такие эквивалентные диаграммы исключаются при помощи циклической перестановки состояний: в минимальной сумме в любой двухэлектронной волновой функции переставляются наборы одноэлектронных квантовых чисел, например, в любом члене (48) ν и φ , затем φ переставляется со входящим вместе с ним в другую волновую функцию набором ρ и т. д., пока не возвратимся к состоянию ν . Если в минимальной сумме содержатся не только двухэлектронные, но и одноэлектронные операторы, как в (47), то, когда циклическая перестановка доходит до состояния ν , входящего в одноэлектронный матричный элемент $\langle \nu | d^{(1)} | \zeta \rangle$, далее следует переставлять одноэлектронный набор ζ в другом матричном элементе. Если циклическая перестановка затрагивает все состояния кроме одинаковых двухэлектронных бра- и кет-состояний, то диаграмма переходит сама в себя и не имеет эквивалентных ей диаграмм в рассматриваемом наборе. В случае, если перестановка затрагивает только часть состояний, получаем диаграмму, эквивалентную исходной, и одну из них необходимо исключить из набора.

Перестановка вертексов различных операторов, даже того же типа, приводит к другой неэквивалентной диаграмме.

В случае операторов, действующих на различные оболочки или между различными оболочками, число вариантов сверток операторов и тем самым число неэквивалентных диаграмм по сравнению с операторами, действующими на эквивалентные электроны, сокращается (новые неэквивалентные диаграммы не появляются). Диаграммы, получаемые путем перестановок вертексов одинаковых операторов (например, операторов электростатического взаимодействия, но не обязательно в той же оболочке) описываются минимальной суммой того же типа, хотя различными N -множителями. Выбирая из каждой такой совокупности диаграмм любую диаграмму, получим набор основных диаграмм, соответствующих различным минимальным суммам. Например, в случае среднего $\langle H^{so} H^{so} H^{so} H^{so} \rangle$ диаграммы на рис. 3.5, $g-m$ состоят из двух совокупностей $g-u$, а также $k-m$ и в качестве двух основных диаграмм можно выбрать, например, g и k . Если основная диаграмма не имеет эквивалентных диаграмм, то их не имеют и другие диаграммы из той же совокупности.

Пусть основной диаграмме соответствует расположение матричных элементов в минимальной сумме по возрастающим номерам $M(1\ 2\ \dots\ k-1\ k)$. Их расположение в минимальной сумме $M(i\ j\ \dots\ p\ q)$, соответствующей другой диаграмме из той же совокупности, получается путем перестановки первого матричного элемента в $M(1\ 2\ \dots\ k-1\ k)$ на место i -го элемента, второго элемента на место j -го элемента и т. д.

$$M(i\ j\ \dots\ p\ q) = \begin{pmatrix} i & j\ \dots\ p & q \\ 1 & 2\ \dots\ k-1 & k \end{pmatrix} M(1\ 2\ \dots\ k-1\ k). \quad (54)$$

Вклад всей совокупности диаграмм, соответствующих той же минимальной сумме, удобно выражать в виде суммы операторов перестановок матричных элементов, действующих на $M(1\ 2\ \dots\ k)$. Конкретный пример применения таких операторов будет приведен в разд. 3.3.

Выражения для средних соответствуют выражениям для различных порядков теории возмущений, но без энергетических множителей, поэтому используемые диаграммы суммирования топологически эквивалентны фейнмановским диаграммам. Последние в свою очередь топологически эквивалентны диаграммам теории момента количества движения [30.] рассмотренным в разд. 1.2. Отсутствие во вкладах диаграмм суммирования энергетических множителей, а в самих диаграммах — свободных линий позволяет, как было показано выше, сформулировать некоторые более простые и общие правила нахождения всех неэквивалентных диаграмм и определения их вкладов, чем в диаграммном методе теории возмущений.

Расчет минимальных сумм. Число различных минимальных сумм обычно существенно меньше числа неэквивалентных диаграмм. При подстановке выражений для одно- и двухэлектронных матричных элементов и суммировании по проекциям одноэлектронных моментов минимальные суммы выражаются через $3nj$ -коэффициенты и одноэлектронные субматричные элементы. Это осуществляется при помощи формул суммирования коэффициентов Вигнера и $3nj$ -коэффициентов (приложения 1, 2) или графическим методом.

Вследствие топологической эквивалентности диаграмм суммирования моментным диаграммам последние могут быть получены непосредственно из диаграмм суммирования. Вертексу или вертексам оператора надо сопоставить изображение его матричного элемента, содержащегося в минимальной сумме. После вырезания из полученной диаграммы фрагментов субматричных элементов операторов она преобразуется в моментную диаграмму произведений коэффициентов КГ. Этот переход можно упростить. В случае одноэлектронного оператора его вертекс заменяется на кружочек с обозначением этого оператора (рис. 3.7, а, в), а затем, согласно теореме Вигнера—Эккарта (для операторов перехода (2.7) и спин-орбитального взаимодействия (2.6), соответственно по формулам (П.6.2) и (П.5.2)) на моментной диаграмме изображаются только коэффициенты КГ, а остальная, не зависящая от проекций, часть матричного элемента сразу записывается в виде дополнительного множителя. Если все одноэлектронные состояния в минимальной сумме описываются волновыми функциями LS -связи $|nlm, \mu\rangle$, то теорема Вигнера—Эк-

карта применяется отдельно в орбитальном и спиновом пространствах и диаграмма разделяется на орбитальную и спиновую диаграммы. Утолщенной линией изображается момент входящей в вертекс линии (иными словами – момент, который у вертекса указан первым). Матричный элемент эрмитово-сопряженного оператора $O^\dagger$ выражается через транспонированный матричный элемент (Ф.3.7), поэтому для него утолщенной линией изображается момент выходящей из вертекса линии. Если в соответствующем пространстве ранг оператора равен нулю, то коэффициент КГ с нулевым параметром превращается в дельта-функцию, которая изображается линией с узлом (см. рис. 1.1, в). Такой узел может быть исключен из диаграммы совместно с примыкающими к нему половинами линий. Следовательно, вертекс одноэлектронного оператора не дает вклада в диаграмму момента количества движения, в пространстве которого его ранг равен нулю – необходимо лишь соединить линии других операторов, связанных с данным вертексом, и приравнять их квантовые числа.

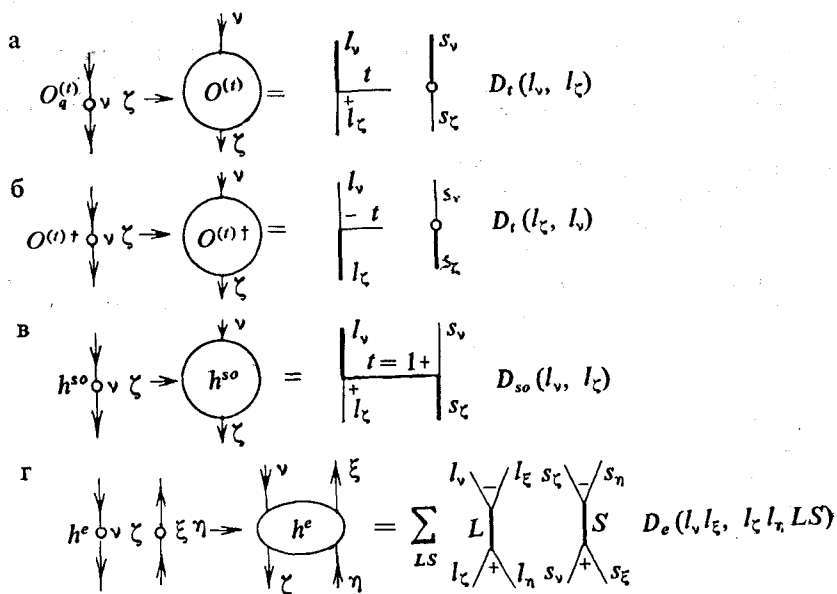


Рис. 3.7. Преобразование диаграмм суммирования в моментные диаграммы. Величины D_t , D_{so} и D_e определены согласно (55), (56) и (59)

Дополнительный множитель, на который умножается вклад моментной диаграммы, для оператора электрического перехода, согласно (П.6.2), равен:

$$D_t(n_v l_v, n_z l_z) = -[l_v]^{-\frac{1}{2}} \langle l_v \| C^{(t)} \| l_z \rangle \langle n_v l_v | r^t | n_z l_z \rangle. \quad (55)$$

Линия ранга оператора перехода на орбитальной диаграмме соединяется с линией эрмитово-сопряженного оператора $O_q^{(n)\dagger}$, возникающего при выражении силы перехода согласно (2.114). Поскольку все проекции

в графическом изображении коэффициента КГ должны быть положительными, к оператору $O_q^{(i)+}$ нельзя применять соотношения (Ф.3.1), поэтому его вертексу соответствует транспонированный матричный элемент (рис. 3.7, б).

Вертексу оператора спин-орбитального взаимодействия со входящей и выходящей линиями сопоставляются, согласно (П.5.2), связанные между собой диаграммы коэффициентов КГ в обоих пространствах (рис. 3.7, в) и дополнительный множитель

$$D_{so}(n_\nu l_\nu, n_\xi l_\xi) = \delta(l_\nu, l_\xi) \frac{1}{2} \sqrt{3l_\nu(l_\nu+1)} \cdot \zeta_{n_\nu l_\nu, n_\xi l_\xi}. \quad (56)$$

Если в среднем содержатся лишь два или три оператора спин-орбитального взаимодействия, то диаграмма просто разрезается по линиям их рангов на орбитальную и спиновую диаграммы; в случае большего их числа разрезанные части замыкаются обобщенными коэффициентами КГ и появляется суммирование по новым промежуточным моментам.

Преобразование фрагмента диаграммы суммирования, содержащего вертексы оператора электростатического взаимодействия, в диаграммы орбитальных и спиновых моментов количества движения следует из выражений для двухэлектронных матричных элементов (21), (28) и (П.4.21). Поскольку взаимодействию прямого и обменного типа, а также обоим членам исключаемой из оператора средней энергии соответствуют различные диаграммы, то число орбитальных диаграмм учетверяется с каждым оператором электростатического взаимодействия между оболочками. Соответственно возрастает и число членов в явных выражениях для минимальных сумм. Более рациональный способ расчета средних с двумя и большим числом операторов электростатического взаимодействия — выражение минимальных сумм через двухэлектронные матричные элементы относительно антисимметричных волновых функций связанных моментов. Преобразование к этому базису осуществляется путем перехода от диаграмм суммирования к диаграммам орбитального и спинового моментов согласно соотношению

$$\begin{aligned} & \langle n_\nu l_\nu m_\nu \mu_\nu n_\xi l_\xi m_\xi \mu_\xi | \hat{h}^e | n_\xi l_\xi m_\xi \mu_\xi n_\nu l_\nu m_\nu \mu_\nu \rangle^a = \\ & = \sum_{M_L M_S} \begin{bmatrix} l_\nu & l_\xi & L \\ m_\nu & m_\xi & M_L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_\xi & l_\nu & L \\ m_\xi & m_\nu & M_L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & S \\ \mu_\nu & \mu_\xi & M_S \end{bmatrix} \times \\ & \times \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & S \\ \mu_\xi & \mu_\nu & M_S \end{bmatrix} V_{n_\nu l_\nu n_\xi l_\xi, n_\xi l_\xi n_\nu l_\nu}^{LS}, \end{aligned} \quad (57)$$

где введено обозначение

$$\begin{aligned} & V_{n_\nu l_\nu n_\xi l_\xi, n_\xi l_\xi n_\nu l_\nu}^{LS} = \\ & = \frac{1}{2} N_{n_\nu l_\nu, n_\xi l_\xi}^{-1} N_{n_\xi l_\xi, n_\nu l_\nu}^{-1} \langle n_\nu l_\nu n_\xi l_\xi LS | \hat{h}^e | n_\xi l_\xi n_\nu l_\nu LS \rangle. \end{aligned} \quad (58)$$

Появление нормировочных множителей $N_{n_\nu l_\nu, n_\xi l_\xi}$ (П. 4.2) при переходе к волновым функциям связанных моментов обусловлено тем, что де-

терминантная волновая функция (2.24) была нормирована одинаковым образом для эквивалентных и неэквивалентных электронов.

Таким образом, фрагмент диаграммы суммирования с вертексом оператора электростатического взаимодействия преобразуется в одинаковые орбитальную и спиновую диаграммы (рис. 3.7, з). Их вклады следует умножать на величину

$$D_e(n_\nu l_\nu n_\xi l_\xi, n_\zeta l_\zeta n_\eta l_\eta LS) = [L, S] V_{n_\nu l_\nu n_\xi l_\xi, n_\zeta l_\zeta n_\eta l_\eta}^{LS}, \quad (59)$$

где $[L, S]$ компенсирует множитель $[L, S]^{-1}$, связанный с появлением в диаграммах полностью утолщенных линий L и S .

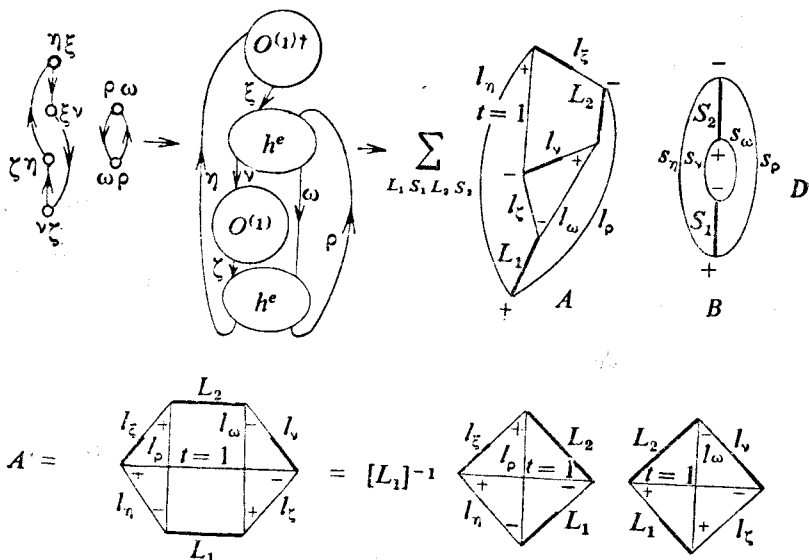


Рис. 3.8. Графическое нахождение минимальной суммы в базисе волновых функций LS -связи, исходя из диаграммы суммирования

В качестве примера на рис. 3.8 показано графическое нахождение минимальной суммы, соответствующей среднему двух операторов радиационного перехода и двух операторов электростатического взаимодействия. D — дополнительный множитель, который равен (главные квантовые числа опускаются)

$$\begin{aligned} D &= D_1(l_\nu, l_\zeta) D_1(l_\xi, l_\eta) D_e(l_\zeta l_\omega, l_\eta l_\rho L_1 S_1) D_e(l_\xi l_\rho, l_\nu l_\omega L_2 S_2) = \\ &= [l_\nu, l_\xi]^{-\frac{1}{2}} [L_1, S_1, L_2, S_2] \langle l_\nu \| C^{(1)} \| l_\zeta \rangle \langle l_\nu | r | l_\zeta \rangle \langle l_\xi \| C^{(1)} \| l_\eta \rangle \times \\ &\times \langle l_\xi | r | l_\eta \rangle V_{l_\zeta l_\omega, l_\eta l_\rho}^{L_1 S_1} V_{l_\xi l_\rho, l_\nu l_\omega}^{L_2 S_2}. \end{aligned} \quad (60)$$

Спиновая диаграмма легко упрощается: из нее вырезается петля, что дает $\delta(S_1, S_2) [S_1]^{-1}$ (последний множитель связан с исчезновением полностью утолщенной линии), а оставшаяся диаграмма, согласно рис. 1.2, д, изображает треугольную дельта-функцию. Орбитальная диа-

грамма преобразуется при помощи линии Гамильтона в шестиугольную диаграмму, которая разрезается по трем линиям L_1 , L_2 и t на две четырехугольные диаграммы, изображающие матрицы преобразования трех моментов. Окончательно имеем:

$$M(l_\nu l_\zeta; l_\zeta l_\omega l_\eta l_\rho; l_\zeta l_\rho l_\nu l_\omega; l_\eta l_\zeta) = \mathcal{L} d_{l_\nu, l_\zeta} d_{l_\zeta, l_\eta} \sum_{L_1 L_2 S_1} [L_1, L_2, S_1] \times \\ \times V_{l_\zeta l_\omega, l_\eta l_\rho}^{L_1 S_1} V_{l_\zeta l_\rho, l_\nu l_\omega}^{L_2 S_1} \begin{Bmatrix} l_\zeta & 1 & l_\nu \\ L_2 & l_\omega & L_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_\eta & l_\rho & L_1 \\ L_2 & 1 & l_\zeta \end{Bmatrix}, \quad (61)$$

где V^{LS} — матричный элемент (58); d_{l_ν, l_ζ} — (П.6.4); $\mathcal{L}$ — число, определяемое при конкретизации оболочек, в подпространствах которых действуют операторы (см. (48) и последующий текст).

При графическом упрощении диаграмм часто оказывается полезным преобразование, изображенное на рис. 1.6.

Вышеизложенный общий метод суммирования применим также для нахождения средних в случае jj -связи внутри оболочек электронов, когда каждая оболочка разделяется на две подоболочки с $j = l \pm 1/2$, а конфигурация — на подконфигурации с определенным распределением электронов по подоболочкам. Физические операторы выражаются через операторы рождения и уничтожения электронов с одноэлектронным моментом j и его проекцией m_j (2.30). С учетом того, что подоболочка j^N содержит $2j+1$ одноэлектронное состояние, N -множитель определяется согласно формуле

$$\mathcal{N}_{\text{diag}} = (-1)^{h + \sum_i t_i} \prod_i \binom{2j_i + 1}{N_i}^{-1} \binom{2j_i + 1 - p_i}{N_i - t_i}, \quad t_i \leq N_i, \quad (62)$$

где h , t_i , p_i имеют тот же смысл, что и в (43), (51), но соответствуют подоболочкам, а не оболочкам. Число диаграмм и их вид в jj -связи остаются теми же, сохраняют силу и все правила получения диаграмм и определения их вкладов с тем отличием, что суммирование в минимальной сумме проводится по проекциям одноэлектронных полных моментов. Например, вклад в среднее

$$\langle \mathcal{D}_{K_1 K_2} \mathcal{H}_{K_2}(j_1) \mathcal{H}_{K_1}(j_1 j_2) \mathcal{D}_{K_2 K_1}^\dagger \rangle^{K_1}, \quad (63)$$

где

$$K_1 = K_0 j_1^{N_1} j_2^{N_2}, \quad K_2 = K_0 j_1^{N_1+1} j_2^{N_2-1}, \quad (64)$$

(ср. с (45), (46)) от диаграммы, изображенной на рис. 3.2, а, равен:

$$- \frac{N_1(2j_1+1-N_1)(2j_1-N_1)(2j_1-1-N_1)N_2(N_2-1)}{(2j_1+1)2j_1(2j_1-1)(2j_1-2)(2j_2+1)2j_2} \times \\ \times \sum_{\substack{m_\nu m_\zeta m_\lambda \\ m_\eta m_\omega m_\rho}} \langle j_2 m_\nu | \hat{d}_q^{(1)} | j_1 m_\zeta \rangle \langle j_1 m_\zeta j_1 m_\lambda | \hat{h}^e | j_1 m_\eta j_1 m_\omega \rangle \times \\ \times \langle j_2 m_\rho j_1 m_\omega | \hat{h}^e | j_2 m_\nu j_1 m_\lambda \rangle \langle j_1 m_\eta | \hat{d}_q^{(1)\dagger} | j_2 m_\rho \rangle. \quad (65)$$

Метод суммирования по всем многоэлектронным квантовым числам подконфигураций будет применяться в разд. 5.6, 6.3 и 8.2.

Поскольку усреднение в различных подпространствах проводится независимым образом, то можно применять также смешанную технику суммирования в подпространствах как оболочек, так и подоболочек. В частности, это предоставляет возможность определять зависимость средних величин от полного момента внутренней вакансии (см. разд. 5.6).

В случае jj -связи еще более возрастает роль смешивания конфигураций, так как дополнительно смешиваются подконфигурации, происходящие от той же конфигурации. Как указывалось в разд. 2.3, эти эффекты смешивания могут быть учтены в средних величинах при помощи того же метода суммирования.

3.3. Средние от произведений двух, трех и четырех двухэлектронных операторов

Различные моменты спектра уровней энергии, средняя энергия и дисперсия оже-спектра, сила смешивания конфигураций и другие величины выражаются через средние от произведений двух, трех и четырех двухэлектронных операторов, поэтому эти средние рассмотрим отдельно.

Будем считать, что двухэлектронный оператор является неприводимым относительно групп $R(8l+5)$ и $U(4l+2)$. Для оператора электростатического взаимодействия такое приведение, за исключением межконфигурационного случая двух бриллюэновских конфигураций, осуществляется путем исключения из обычного оператора средней электростатической энергии (разд. 3.1).

В матричных элементах минимальных сумм будем использовать jj -связь. Это позволяет записать формулы для любых операторов типа гамильтониана, не обязательно имеющих равные нулю результирующие ранги в орбитальном и спинном пространствах. Формулы легко переписываются для операторов электростатического взаимодействия в случае LS -связи путем применения их дважды в орбитальном и спинном пространствах.

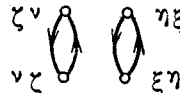
Среднее двух операторов двухэлектронного взаимодействия $\mathcal{G}(2.2)$ изображается единственной диаграммой на рис. 3.9, а. Минимальная сумма при помощи соотношения (1.12) преобразуется в представление связанных моментов:

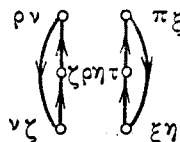
$$M(j_\nu j_{\bar{\nu}}, j_{\bar{\zeta}} j_{\bar{\eta}}) = \frac{1}{4} \mathcal{D} \sum_J [J] (V_{j_\nu j_{\bar{\nu}}, j_{\bar{\zeta}} j_{\bar{\eta}}}^J)^2, \quad (66)$$

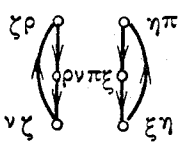
где $\mathcal{D}$ — число одинаковых членов в сумме по квантовым числам $n_i l_i j_i$ для среднего от произведения конкретизированных операторов (см. разд. 3.2). Главные и орбитальные квантовые числа здесь и далее ради краткости опускаются. В (66) использовано обозначение:

$$V_{j_\nu j_{\bar{\nu}}, j_{\bar{\zeta}} j_{\bar{\eta}}}^J = \frac{1}{2} N_{j_\nu, j_{\bar{\nu}}}^{-1} N_{j_{\bar{\zeta}}, j_{\bar{\eta}}}^{-1} \langle j_\nu j_{\bar{\nu}} J | \hat{g} | j_{\bar{\zeta}} j_{\bar{\eta}} J \rangle, \quad (67)$$

где $N_{j_\nu, j_{\bar{\nu}}}$ — нормировочный множитель (П.4.13).

а  $\frac{1}{4} \sum_{\nu\xi\zeta\eta} \langle \nu\xi | \hat{g} | \zeta\eta \rangle \langle \zeta\eta | \hat{g} | \nu\xi \rangle = M$

б  $\frac{1}{8} \sum_{\nu\xi\zeta\eta\rho\pi} \langle \nu\xi | \hat{g} | \zeta\eta \rangle \langle \zeta\eta | \hat{g} | \rho\pi \rangle \langle \rho\pi | \hat{g} | \nu\xi \rangle \equiv D_1$

в  $\frac{1}{8} \sum_{\nu\xi\zeta\eta\rho\pi} \langle \nu\xi | \hat{g} | \zeta\eta \rangle \langle \rho\pi | \hat{g} | \nu\xi \rangle \langle \zeta\eta | \hat{g} | \rho\pi \rangle \equiv D_1$

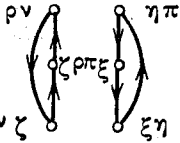
г  $\sum_{\nu\xi\zeta\eta\rho\pi} \langle \nu\xi | \hat{g} | \zeta\eta \rangle \langle \zeta\pi | \hat{g} | \rho\xi \rangle \langle \rho\eta | \hat{g} | \nu\pi \rangle \equiv D_2$

Рис. 3.9. Диаграммы для средних двух и трех двухэлектронных операторов и соответствующие им минимальные суммы в базисе волновых функций несвязанных моментов

В случае оператора электростатического взаимодействия (с исключенной средней энергией) (66) переписывается в виде

$$M(l_\nu l_\xi, l_\zeta l_\eta) = \frac{1}{4} \mathcal{L} \sum_{LS} [L, S] (V_{l_\nu l_\xi, l_\zeta l_\eta}^{LS})^2, \quad (68)$$

где V^{LS} определен согласно (58).

Среднему трех двухэлектронных операторов соответствуют три диаграммы на рис. 3.9, б—г и две различные минимальные суммы, которые в представлении связанных моментов равны [17]

$$\begin{aligned} D_1 &\equiv D_1(j_\nu j_\xi j_\zeta j_\eta; j_\zeta j_\eta j_\rho j_\pi; j_\rho j_\pi j_\nu j_\xi) = \\ &= \frac{1}{8} \hat{L} \sum_J [J] V_{j_\nu j_\xi, j_\zeta j_\eta}^J V_{j_\zeta j_\eta, j_\rho j_\pi}^J V_{j_\rho j_\pi, j_\nu j_\xi}^J, \end{aligned} \quad (69)$$

$$\begin{aligned} D_2 &\equiv D_2(j_\nu j_\xi j_\zeta j_\eta; j_\zeta j_\pi j_\rho j_\xi; j_\rho j_\eta j_\nu j_\pi) = \\ &= \hat{L} \sum_Q [Q] \bar{V}_{j_\nu j_\xi, j_\zeta j_\eta}^Q \bar{V}_{j_\zeta j_\pi, j_\rho j_\xi}^Q \bar{V}_{j_\rho j_\eta, j_\nu j_\pi}^Q = \\ &= -\hat{L} \sum_Q [Q] \bar{V}_{j_\xi j_\nu, j_\zeta j_\eta}^Q \bar{V}_{j_\pi j_\zeta, j_\rho j_\xi}^Q \bar{V}_{j_\eta j_\rho, j_\nu j_\pi}^Q, \end{aligned} \quad (70)$$

где $\hat{D}$ — оператор, введенный в разд. 3.2; матричные элементы $\bar{V}^Q, \bar{V}^Q$ выражаются через V^J (67):

$$\bar{V}_{j_\nu j_\xi, j_\zeta j_\eta}^Q = \sum_J [J] (-1)^{j_\nu + j_\xi + J} \left\{ \begin{matrix} j_\nu & j_\xi & J \\ j_\eta & j_\zeta & Q \end{matrix} \right\} V_{j_\nu j_\xi, j_\zeta j_\eta}^J, \quad (71)$$

$$\bar{V}_{j_\nu j_\xi, j_\zeta j_\eta}^Q = - \sum_J [J] \left\{ \begin{matrix} j_\nu & j_\xi & J \\ j_\zeta & j_\eta & Q \end{matrix} \right\} V_{j_\nu j_\xi, j_\zeta j_\eta}^J. \quad (72)$$

Если все состояния в $\bar{V}^Q$ принадлежат одной конфигурации, то эта величина имеет смысл двухэлектронного взаимодействия частицы с вакансией.

В минимальных суммах матричные элементы могут быть определены относительно волновых функций различных конфигураций, тогда в случае необходимости в обозначении минимальной суммы дополнительно указываются также и конфигурации, например:

$$D_1(K_1 j_\nu j_\xi K_2 j_\zeta j_\eta; K_2 j_\zeta j_\eta j_\rho j_\pi; K_2 j_\rho j_\pi K_1 j_\nu j_\xi). \quad (73)$$

Здесь для электронов j_ν, j_ξ используются волновые функции конфигурации K_1 , а для электронов $j_\zeta, j_\eta, j_\rho, j_\pi$ — функции конфигурации K_2 .

Выражения (69)–(72) переписываются в LS -связи для оператора электростатического взаимодействия (или другого оператора, имеющего равные нулю ранги в орбитальном и спиновом пространствах) при помощи замен:

$$j_i \rightarrow l_i, s_i; [J] \rightarrow [L, S]; \left\{ \begin{matrix} j_\nu & j_\xi & J \\ j_\eta & j_\zeta & Q \end{matrix} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{matrix} l_\nu & l_\xi & L \\ l_\eta & l_\zeta & Q_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & S \\ 1/2 & 1/2 & Q_2 \end{matrix} \right\};$$

$$V_{j_\nu j_\xi, j_\zeta j_\eta}^J \rightarrow V_{l_\nu l_\xi, l_\zeta l_\eta}^{LS}; \quad \bar{V}_{j_\nu j_\xi, j_\zeta j_\eta}^Q \rightarrow \bar{V}_{l_\nu l_\xi, l_\zeta l_\eta}^{Q_1 Q_2}. \quad (74)$$

Например, $\bar{V}^{Q_1 Q_2}$ принимает вид

$$\bar{V}_{l_\nu l_\xi, l_\zeta l_\eta}^{Q_1 Q_2} = \sum_{LS} [L, S] (-1)^{l_\nu + l_\xi + L + S + 1} \left\{ \begin{matrix} l_\nu & l_\xi & L \\ l_\eta & l_\zeta & Q_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & S \\ 1/2 & 1/2 & Q_2 \end{matrix} \right\} \times$$

$$\times V_{l_\nu l_\xi, l_\zeta l_\eta}^{LS}. \quad (75)$$

Диаграммам на рис. 3.9, б и в соответствует та же самая минимальная сумма D_1 ; выберем в качестве основной диаграмму б, а вклад другой диаграммы запишем при помощи оператора перестановки второго и третьего матричных элементов P (23). Среднее трех операторов представляется так:

$$\langle \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{G} \rangle^{\mathbf{K}} = \mathcal{N} \{ [1 + P(23)] D_1(123) + D_2(123) \}, \quad (76)$$

где $\mathcal{N}$ — множитель, определяемый по формуле (62) или (51), а номера у минимальных сумм указывают расположение матричных элементов согласно (69), (70).

Явные формулы для среднего трех операторов электростатического взаимодействия внутри оболочки или между оболочками будут при-

Соответствие между неэквивалентными диаграммами среднего четырех двухэлектронных операторов $\langle gggg \rangle$ и минимальными суммами F_i (77)–(82).

Обозначение минимальной суммы, а также знак N -множителя даны на пересечении строки, указывающей первый одноколонный фрагмент диаграммы (согласно буквенному обозначению на рис. 3.5) и колонки, указывающей второй фрагмент. Пустые места соответствуют исключенным эквивалентным диаграммам.

	<i>г</i>	<i>д</i>	<i>е</i>	<i>жс</i>	<i>з</i>	<i>и</i>	<i>к</i>	<i>л</i>	<i>м</i>
<i>г</i>	F_1		$-F_3$	$-F_3$	$-F_3$	$-F_3$	F_2	F_4	F_2
<i>д</i>		F_1	$-F_3$	$-F_3$	$-F_3$	$-F_3$	F_2	F_4	F_2
<i>е</i>			F_1		F_3	F_3	$-F_2$	$-F_2$	$-F_4$
<i>жс</i>				F_1	F_3	F_3	$-F_2$	$-F_2$	$-F_4$
<i>з</i>					F_1		$-F_4$	$-F_2$	$-F_2$
<i>и</i>						F_1	$-F_4$	$-F_2$	$-F_2$
<i>к</i>							F_5	F_6	F_4
<i>л</i>								F_6	F_6
<i>м</i>									F_5

ведены в разд. 5.2, а для одного оператора взаимодействия и двух операторов оже-перехода — в разд. 8.1.

Более сложен случай среднего четырех двухэлектронных операторов $\langle gggg \rangle$. Его диаграммы находятся путем составления всех комбинаций по два из девяти неэквивалентных диаграмм для среднего четырех одноэлектронных операторов (рис. 3.5, *г*—*м*). Всего получается 45 диаграмм, из их числа, пользуясь указанным в разд. 3.2 правилом, исключаются три эквивалентные диаграммы (последние три в правых частях равенств на рис. 3.4). Если все операторы в среднем соответствуют тому же взаимодействию, то сорок две неэквивалентные диаграммы

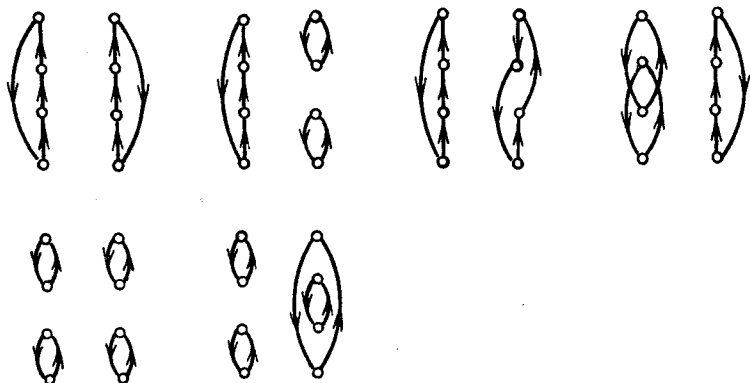


Рис. 3.10. Основные диаграммы для среднего четырех двухэлектронных операторов

описываются только шестью различными минимальными суммами F_i (см. таблицу), основные диаграммы которых изображены на рис. 3.10. Вклады диаграмм выписываются согласно вышеизложенным правилам. Алгебраическим или графическим методом переходя к представлению связанных моментов, находим следующие выражения для минимальных сумм в jj -связи [17]:

$$F_1 = \frac{1}{16} \hat{L} \sum_J [J] V_{j_\nu j_\xi, j_\zeta j_\eta}^J V_{j_\zeta j_\eta, j_\rho j_\omega}^J V_{j_\rho j_\omega, j_\lambda j_\varphi}^J V_{j_\lambda j_\varphi, j_\nu j_\xi}^J \quad (77)$$

$$F_2 = \frac{1}{4} \hat{L} \frac{\delta(j_\nu, j_\rho)}{2j_\nu + 1} \sum_{J_1} [J_1] V_{j_\nu j_\xi, j_\zeta j_\eta}^{J_1} V_{j_\zeta j_\eta, j_\rho j_\xi}^{J_1} \times \\ \times \sum_{J_2} [J_2] V_{j_\rho j_\omega, j_\lambda j_\varphi}^{J_2} V_{j_\lambda j_\varphi, j_\nu j_\omega}^{J_2} \quad (78)$$

$$F_3 = \frac{1}{2} \hat{L} \sum_{JQ} [J, Q] V_{j_\nu j_\xi, j_\zeta j_\eta}^J V_{j_\zeta j_\eta, j_\rho j_\omega}^J \times \\ \times \bar{V}_{j_\rho j_\varphi, j_\lambda j_\xi}^Q \bar{V}_{j_\lambda j_\omega, j_\nu j_\varphi}^Q \left\{ \begin{matrix} j_\xi & j_\nu & J \\ j_\omega & j_\rho & Q \end{matrix} \right\}, \quad (79)$$

$$F_4 = \hat{L} \sum_{QJ_1J_2} [Q, J_1, J_2] \bar{V}_{j_\nu j_\xi, j_\zeta j_\eta}^Q V_{j_\rho j_\eta, j_\lambda j_\varphi}^J \bar{V}_{j_\zeta j_\varphi, j_\nu j_\omega}^Q V_{j_\lambda j_\omega, j_\rho j_\xi}^{J_2} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} J_1 & J_2 & Q \\ j_\xi & j_\eta & j_\omega \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_1 & J_2 & Q \\ j_\omega & j_\varphi & j_\lambda \end{matrix} \right\}, \quad (80)$$

$$F_5 = \frac{1}{16} \hat{L} \sum_{J_1} [J_1] V_{j_\nu j_\xi, j_\zeta j_\eta}^{J_1} V_{j_\zeta j_\eta, j_\nu j_\xi}^{J_1} \sum_{J_2} [J_2] V_{j_\lambda j_\omega, j_\rho j_\varphi}^{J_2} V_{j_\rho j_\varphi, j_\lambda j_\omega}^{J_2}, \quad (81)$$

$$F_6 = \hat{L} \sum_Q [Q] \bar{V}_{j_\nu j_\xi, j_\zeta j_\eta}^Q \bar{V}_{j_\zeta j_\omega, j_\nu j_\varphi}^Q \bar{V}_{j_\lambda j_\varphi, j_\rho j_\omega}^Q \bar{V}_{j_\rho j_\eta, j_\lambda j_\xi}^Q. \quad (82)$$

Диаграмма F_5 является несвязной и ее минимальная сумма факторизуется на две более простые суммы. В диаграмме F_2 вертексы двух операторов соединены одной линией и соответствующая моментная диаграмма разрезается по двум линиям. При этом появляется $\delta(j_\nu, j_\rho)$, и минимальная сумма тоже факторизуется.

Минимальные суммы преобразуются к LS -связи при помощи замен (74), а также $\delta(j_\nu, j_\rho) \rightarrow \delta(l_\nu, l_\rho)$. Например, сумма F_3 становится равной

$$F_3 = \frac{1}{2} \hat{L} \sum_{LSQ_1Q_2} [L, S, Q_1, Q_2] V_{l_\nu l_\xi, l_\zeta l_\eta}^{LS} V_{l_\zeta l_\eta, l_\rho l_\omega}^{LS} \times \\ \times \bar{V}_{l_\rho l_\varphi, l_\lambda l_\xi}^{Q_1} \bar{V}_{l_\lambda l_\omega, l_\nu l_\varphi}^{Q_2} \left\{ \begin{matrix} l_\xi & l_\nu & L \\ l_\omega & l_\rho & Q_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & S \\ 1/2 & 1/2 & Q_2 \end{matrix} \right\}. \quad (83)$$

Основным диаграммам соответствует расположение матричных элементов в минимальной сумме по возрастающим номерам F_k (1234). Вклады

других диаграмм выражаются через те же минимальные суммы, но с переставленными матричными элементами, что приводит к изменению конкретного вида N -множителя. С учетом всех 42 неэквивалентных диаграмм среднее принимает вид

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{G}\mathcal{G}\mathcal{G}\mathcal{G} \rangle^K = & \mathcal{N} \{ F_1(1234) + F_1(1243) + F_1(1342) + F_1(1324) + \\ & + F_1(1423) + F_1(1432) + F_2(1234) + F_2(4123) + F_2(2143) + \\ & + F_2(1432) + F_2(1243) + F_2(2134) + F_2(1342) + F_2(1423) + \\ & + F_2(4132) + F_2(1324) + F_2(3142) + F_2(3124) + F_3(1234) + \\ & + F_3(3412) + F_3(2314) + F_3(4132) + F_3(4321) + F_3(2134) + \\ & + F_3(1432) + F_3(3214) + F_3(1324) + F_3(3124) + F_3(2431) + \\ & + F_3(4231) + F_4(1234) + F_4(1432) + F_4(1324) + F_4(1243) + \\ & + F_4(1342) + F_4(1423) + F_5(1234) + F_5(1432) + F_5(1324) + \\ & + F_6(1234) + F_6(1243) + F_6(1324) \}. \end{aligned} \quad (84)$$

N -множитель определяется отдельно для каждого члена по формуле (51) или (62). Выражение, аналогичное (84), было получено в [17], но в нем допущены некоторые неточности. Следует отметить, что вследствие наличия эквивалентных диаграмм вид (84) не является единственным. Например, $F_1(1243)$ можно заменить:

$$F_1(1243) = F_1(3124) = F_1(4312) = F_1(2431). \quad (85)$$

При использовании оператора перестановок (54) среднее представляется в более компактной форме

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{G}\mathcal{G}\mathcal{G}\mathcal{G} \rangle^K = & \mathcal{N} \{ \Pi(234) \{ F_1 + [1 + P(12)P(34)] F_2 + F_4 \} + \\ & + [1 + P(12) + P(13) + P(14)] [1 + P(23) + P(24)] F_3 + \\ & + [1 + P(23) + P(24)] F_5 + [1 + P(23) + P(34)] F_6 \}. \end{aligned} \quad (86)$$

Здесь $\Pi(ijl)$ — сумма операторов всех возможных перестановок матричных элементов, имеющих в $F_k \equiv F_k(1234)$ i -й, j -й и l -й номера; $P(ij)$ — оператор перестановки i -го и j -го матричных элементов. Например, действуя двумя такими операторами, находим:

$$\begin{aligned} P(12)P(23)F_k &= \begin{pmatrix} 2 & 1 & 3 & 4 \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 3 & 2 & 4 \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{pmatrix} F_k(1234) = \\ &= \begin{pmatrix} 2 & 3 & 1 & 4 \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{pmatrix} F_k(1234) = F_k(2314). \end{aligned} \quad (87)$$

Нахождение выражения для среднего от конкретных операторов в алгебраическом или численном виде по формуле (86) может быть реализовано при помощи эвристической программы.

3.4. Средние операторов, составленных из единичных тензоров

Операторы физических величин и эффективные операторы, получаемые при суммировании по квантовым числам внутренних состояний, выражаются через операторы $U^{(k)}$ (2.8) и $V^{(kk')}$ (2.9), составленные из единичных тензоров. Представляет интерес нахождение средних для скалярных и тензорных произведений таких стандартных операторов.

Поскольку усреднение можно проводить независимо в подпространстве каждой оболочки (разд. 2.4), то будем считать, что все операторы действуют на электроны одной и той же оболочки nI^N .

Среднее оператора $U^{(k)}$ отлично от нуля только при $k=0$ и, согласно (П.3.3), равно $N[I]^{-1/2}$, таким образом, унитарно-неприводимый оператор имеет вид

$$\mathcal{U}^{(k)}(I) = U^{(k)}(I) - \delta(k, 0) N [I]^{-1/2}. \quad (88)$$

Аналогично находим

$$\mathcal{V}^{(kk')}(I) = V^{(kk')}(I) - \delta(k, 0) \delta(k', 0) N / \sqrt{4I+2}. \quad (89)$$

Среднее от скалярного произведения $(\mathcal{V}^{(kk')} \cdot \mathcal{V}^{(kk')})$ при использовании определения (Ф.3.3) выражается через сумму средних двух одно-электронных операторов $\mathcal{V}_{qq'}^{(kk')}$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{4I+2}{N} \right)^{-1} \sum_{\gamma} \langle I^N \gamma | (\mathcal{V}^{(kk')} \cdot \mathcal{V}^{(kk')}) | I^N \gamma \rangle = \\ & = \sum_{qq'} (-1)^{q+q'} \langle \mathcal{V}_{qq'}^{(kk')} \cdot \mathcal{V}_{-q-q'}^{(kk')} \rangle^N \end{aligned} \quad (90)$$

и описывается диаграммой на рис. 3.5, а. Выписывая ее вклад и учитывая, что

$$\begin{aligned} & \sum_{v\zeta} \sum_{qq'} (-1)^{q+q'} \langle I v | \hat{v}_{qq'}^{(kk')} | I \zeta \rangle \langle I \zeta | \hat{v}_{-q-q'}^{(kk')} | I v \rangle = \\ & = \{IIk\} \{1/2 \ 1/2 \ k'\} [1 - \delta(k, 0) \delta(k', 0)], \end{aligned} \quad (91)$$

получаем

$$\begin{aligned} & \left(\frac{4I+2}{N} \right)^{-1} \sum_{\gamma} \langle I^N \gamma | (\mathcal{V}^{(kk')} \cdot \mathcal{V}^{(kk')}) | I^N \gamma \rangle = \\ & = \frac{N(4I+2-N)}{(4I+2)(4I+1)} \{IIk\} \{1/2 \ 1/2 \ k'\} [1 - \delta(k, 0) \delta(k', 0)]. \end{aligned} \quad (92)$$

При помощи соотношения (89) формула преобразуется для произведения обычных операторов $V^{(kk')}$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{4I+2}{N} \right)^{-1} \sum_{\gamma} \langle I^N \gamma | (V^{(kk')} \cdot V^{(kk')}) | I^N \gamma \rangle = \\ & = \left[\frac{N(4I+2-N)}{(4I+2)(4I+1)} + \delta(k, 0) \delta(k', 0) \frac{N(N-1)}{4I+1} \right] \{IIk\} \{1/2 \ 1/2 \ k'\}. \end{aligned} \quad (93)$$

В частном случае при $k'=0$ имеем:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{4l+2}{N} \right)^{-1} \sum_{\gamma} \langle l^N \gamma | (U^{(k)} \cdot U^{(k)}) | l^N \gamma \rangle = \\ & = \left[\frac{N(4l+2-N)}{(2l+1)(4l+1)} + \delta(k, 0) 2 \frac{N(N-1)}{4l+1} \right] \{llk\}. \end{aligned} \quad (94)$$

Двухэлектронный оператор может быть выражен через произведение двух одноэлектронных операторов и одноэлектронный оператор

$$\sum_{i < j=1}^N (v_i^{(kk')} \cdot v_j^{(kk')}) = \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^N (v_i^{(kk')} \cdot v_j^{(kk')}) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (v_i^{(kk')} \cdot v_i^{(kk')}). \quad (95)$$

В правой части в первом члене суммы по i, j разделяются, а второй — скалярный член, выражается через оператор $V^{(00)}$ и одноэлектронный субматричный элемент

$$\langle ls || (v^{(kk')} \cdot v^{(kk')}) || ls \rangle = [l, s]^{-1/2}, \quad (96)$$

поэтому

$$\sum_{i < j=1}^N (v_i^{(kk')} \cdot v_j^{(kk')}) = \frac{1}{2} (V^{(kk')} \cdot V^{(kk')}) - \frac{N}{4(2l+1)}. \quad (97)$$

Следовательно, среднее двухэлектронного оператора, действующего внутри той же оболочки, равно:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{4l+2}{N} \right)^{-1} \sum_{\gamma} \langle l^N \gamma | \sum_{i < j} (v_i^{(kk')} \cdot v_j^{(kk')}) | l^N \gamma \rangle = \\ & = \frac{N(N-1)}{2(4l+2)(4l+1)} [(4l+2) \delta(k, 0) \delta(k', 0) - 1] \{llk\} \{1/2 \ 1/2 \ k'\}. \end{aligned} \quad (98)$$

Орбитальный трехэлектронный оператор связан с произведением трех одноэлектронных операторов более сложным соотношением:

$$\begin{aligned} & \sum_{i < j < p} [[u_i^{(k_1)} \times u_j^{(k_2)}]^{(k_3)} \times u_p^{(k_3)}]_0^{(0)} = \frac{1}{6} [[U^{(k_1)} \times U^{(k_2)}]^{(k_3)} \times U^{(k_3)}]_0^{(0)} - \\ & - \frac{1}{6} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l & l & l \end{matrix} \right\} \left[(U^{(k_1)} \cdot U^{(k_1)}) + (-1)^{k_1+k_2+k_3} (U^{(k_2)} \cdot U^{(k_2)}) + \right. \\ & \left. + (U^{(k_3)} \cdot U^{(k_3)}) - \frac{N}{2l+1} (1 + (-1)^{k_1+k_2+k_3}) \right]. \end{aligned} \quad (99)$$

Оно находится путем исключения из суммы по трем независимым индексам суммирования членов с тремя и двумя равными индексами

$$\begin{aligned} & \sum_{i < j < p} u_i u_j u_p = \frac{1}{6} \sum_{ijp} u_i u_j u_p - \\ & - \frac{1}{6} \sum_{ij} (u_i u_j u_j + u_j u_i u_j + u_j u_j u_i) + \frac{1}{3} \sum_i u_i u_i u_i, \end{aligned} \quad (100)$$

и связыванием операторов, действующих на тот же электрон, в общий оператор, например:

$$\sum_{ij} ([u_i^{(k_1)} \times u_j^{(k_2)}]^{(k_3)} \cdot u_j^{(k_3)}) = (-1)^{k_3} [k_3]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l & l & l \end{Bmatrix} (U^{(k_2)} \cdot U^{(k_3)}), \quad (101)$$

при этом используется формула, следующая из (Ф.3.9)

$$\langle l || [u^{(k_1)} \times u^{(k_2)}]^{(k_3)} || l \rangle = (-1)^{k_3} [k_3]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l & l & l \end{Bmatrix}, \quad (102)$$

а также условие коммутации операторов, действующих на тот же электрон

$$\begin{aligned} [u^{(k_1)} \times u^{(k_2)}]^{(k_3)} - (-1)^{k_1+k_2+k_3} [u^{(k_2)} \times u^{(k_1)}]^{(k_3)} = \\ = [(-1)^{k_3} - (-1)^{k_1+k_2+k_3}] [k_3]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l & l & l \end{Bmatrix} u^{(k_3)}. \end{aligned} \quad (103)$$

Выражение для среднего трехэлектронного оператора получается тем же способом, что и в случае скалярного произведения двух операторов, — при помощи среднего от произведения трех одноэлектронных, не имеющих следа операторов:

$$\begin{aligned} \left(\begin{matrix} 4l+2 \\ N \end{matrix} \right)^{-1} \sum_{\gamma} \langle I^N \gamma | [[\mathcal{O}^{(k_1 k'_1)} \times \mathcal{O}^{(k_2 k'_2)}]^{(k_3 k'_3)} \times \mathcal{O}^{(k_3 k'_3)}]^{(00)} | I^N \gamma \rangle = \\ = \frac{N(4l+2-N)}{(4l+2)(4l+1)4l} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l & l & l \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k'_1 & k'_2 & k'_3 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{Bmatrix} \times \\ \times [(4l+1-N) - (-1)^{k_1+k_2+k_3}(N-1)] [1 - \delta(k_1, 0) \delta(k'_1, 0)] \times \\ \times [1 - \delta(k_2, 0) \delta(k'_2, 0)] [1 - \delta(k_3, 0) \delta(k'_3, 0)]. \end{aligned} \quad (104)$$

Если операторы действуют только в орбитальном пространстве, то используя (88) и (94), окончательно находим:

$$\begin{aligned} \left(\begin{matrix} 4l+2 \\ N \end{matrix} \right)^{-1} \sum_{\gamma} \langle I^N \gamma | [[U^{(k_1)} \times U^{(k_2)}]^{(k_3)} \times U^{(k_3)}]^{(0)} | I^N \gamma \rangle = \\ = \frac{N}{(4l+2)(4l+1)2l} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l & l & l \end{Bmatrix} \left\{ (4l+2-N)[(4l+1-N) - \right. \\ \left. - (-1)^{k_1+k_2+k_3}(N-1) + (4l+2)(N-1)(\delta(k_1, 0) + \delta(k_2, 0) + \delta(k_3, 0))] + \right. \\ \left. + \delta(k_1, 0) \delta(k_2, 0) \delta(k_3, 0) (4l+2)^2 (N-1)(N-2) \right\}. \end{aligned} \quad (105)$$

$$\begin{aligned} \left(\begin{matrix} 4l+2 \\ N \end{matrix} \right)^{-1} \sum_{\gamma} \langle I^N \gamma | \sum_{i < j < p} [u_i^{(k_1)} \times u_j^{(k_2)}]^{(k_3)} \times u_p^{(k_3)}]^{(0)} | I^N \gamma \rangle = \\ = \frac{N(N-1)(N-2)}{3(4l+2)(4l+1)4l} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l & l & l \end{Bmatrix} \left\{ 1 + (-1)^{k_1+k_2+k_3} - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - (4l+2) [\delta(k_1, 0) + \delta(k_2, 0) + \delta(k_3, 0)] + \\
& + \delta(k_1, 0) \delta(k_2, 0) \delta(k_3, 0) (4l+2)^2 \}.
\end{aligned} \tag{106}$$

Среди четырехэлектронных эффективных операторов наиболее часто появляется оператор

$$\begin{aligned}
& \sum_{i < j < p < q} (u_i^{(k_1)} \cdot u_j^{(k_1)}) (u_p^{(k_2)} \cdot u_q^{(k_2)}) = \frac{1}{24} \left\{ (U^{(k_1)} \cdot U^{(k_1)}) (U^{(k_2)} \cdot U^{(k_2)}) - \right. \\
& - 4(-1)^{k_1+k_2} \sum_x \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & x \\ l & l & l \end{matrix} \right\} \left[6[x]^{\frac{1}{2}} \sum_{i < j < p} ([u_i^{(k_1)} \times u_j^{(k_2)}]^{(x)} \cdot u_p^{(x)}) + \right. \\
& + (-1)^x [x] \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & x \\ l & l & l \end{matrix} \right\} \sum_{i < j} (u_i^{(x)} \cdot u_j^{(x)}) \left. \right] - \\
& \left. - \frac{2N}{2l+1} \sum_{i < j} [(u_i^{(k_1)} \cdot u_j^{(k_1)}) + (u_i^{(k_2)} \cdot u_j^{(k_2)})] - \frac{N^2}{(2l+1)^2} \right\}.
\end{aligned} \tag{107}$$

Его среднее имеет выражение:

$$\begin{aligned}
& \left(\begin{matrix} 4l+2 \\ N \end{matrix} \right)^{-1} \sum_{\gamma} \langle I^N \gamma | \sum_{i < j < p < q} (u_i^{(k_1)} \cdot u_j^{(k_1)}) (u_p^{(k_2)} \cdot u_q^{(k_2)}) | I^N \gamma \rangle = \\
& = \frac{1}{6} \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{(4l+2)(4l+1)4l(4l-1)} \left\{ \frac{2\delta(k_1, k_2)}{2k_1+1} - (-1)^{k_1+k_2} \left\{ \begin{matrix} l & l & k_1 \\ l & l & k_2 \end{matrix} \right\} + \right. \\
& + \frac{2l-1}{2l+1} - (4l-2) [\delta(k_1, 0) + \delta(k_2, 0)] - \\
& - \frac{2}{4l+1} [1 - (-1)^{k_1+k_2}] [\delta(k_1, 0) + \delta(k_2, 0)] + \\
& + \delta(k_1, 0) \delta(k_2, 0) (4l-2)(4l+2) \left. \right\} \{llk_1\} \{llk_2\}.
\end{aligned} \tag{108}$$

При всех рангах, равных нулю, формулы (98), (106) и (108) переходят в соотношение

$$\begin{aligned}
& \left(\begin{matrix} 4l+2 \\ N \end{matrix} \right)^{-1} \sum_{\gamma} \langle I^N \gamma | \sum_{i < j < \dots < q} \underbrace{u_i^{(0)} u_j^{(0)} \dots u_q^{(0)}}_{p \text{ операторов}} | I^N \gamma \rangle = \\
& = \frac{N(N-1) \dots (N-p+1)}{p! (2l+1)^{p/2}} = \left(\begin{matrix} N \\ p \end{matrix} \right) [l]^{-p/2}.
\end{aligned} \tag{109}$$

Множитель $[l]^{-p/2}$ появляется вследствие определения матричного элемента оператора $u^{(0)}$ равным $[l]^{-1/2}$, а не единице.

4. ЧАСТИЧНЫЕ СУММЫ АТОМНЫХ ВЕЛИЧИН

Суммы матричных элементов по квантовым числам некоторых состояний возникают при рассмотрении:

- естественных ширин или времен жизни уровней;
- средних характеристик спектров, которые соответствуют переходам из определенного начального состояния, например, фотоэлектронных спектров или спектров фотовозбуждения из основного состояния атома;
- средних характеристик спектров излучения или оже-спектров, возникающих при распаде селективно возбужденных уровней;
- характеристик групп линий в спектрах;
- приближенных корреляционных поправок для энергий уровней или их времен жизни.

В первом разделе будет изложен общий метод нахождения в представлении вторичного квантования эффективных операторов, соответствующих суммированию матричных элементов по всем промежуточным состояниям.

Среди многоэлектронных квантовых чисел часто можно выделить более важные приближенно хорошие числа, которые в основном определяют структуру спектра, обуславливают появление в нем групп уровней или линий. В этих случаях целесообразно усреднять атомные величины по всем квантовым числам, за исключением этих основных чисел. Метод такого усреднения, тоже использующий свойства операторов в представлении вторичного квантования, представляется во втором и третьем разделах, при этом более подробно рассматривается зависимость атомных величин от спиновых квантовых чисел и их аналогов — квазиспина и изоспина.

4.1. Суммирование по квантовым числам промежуточных состояний

Обобщим приведенное в разд. 2.2 определение суммы по промежуточным состояниям, предполагая, что начальное и конечное состояния не являются одинаковыми:

$$\sum_{\gamma_1 \dots \gamma_k} \langle \gamma_1 | O_1 | \gamma_2 \rangle \langle \gamma_2 | O_2 | \gamma_3 \rangle \dots \langle \gamma_{k-1} | O_{k-1} | \gamma_k \rangle \langle \gamma_k | O_k | \gamma' \rangle = \\ = \langle \gamma_1 | O^{ef} | \gamma' \rangle. \quad (1)$$

Здесь $O_1, O_2, \dots, O_k$ — любые физические операторы, в том числе типа операторов переходов, действующих между различными конфигурациями. Они не обязательно унитарно-неприводимы, как это требовалось в методе суммирования по всем многоэлектронным квантовым числам. Ради выполнения суммирования операторы O_i будем переводить в представление вторичного квантования (разд. 2.2) и предполагать, что

они описывают взаимодействия внутри конкретных оболочек или между ними либо переходы между оболочками с определенными квантовыми числами n_l (общий оператор можно представить как сумму таких операторов).

Состояния $\gamma_2, \dots, \gamma_k$, а также γ_1, γ'_1 в (1) соответствуют той же самой или различным конфигурациям. Согласно соотношению (1.12), сумма (1) и тем самым эффективный оператор O^{ef} не зависят от того, в какой связи используются волновые функции состояний, по которым проводится суммирование, важно лишь, чтобы они являлись ортонормированными функциями данной конфигурации (это требование нарушается, если волновые функции оптимизируются отдельно для различных термов). Будем считать, что волновые функции этих состояний определены в одноконфигурационном приближении. Как было показано в разд. 2.2, суммы в приближении смешивания конфигураций тоже выражаются через суммы по одноконфигурационным состояниям.

Если операторы $O_1, \dots, O_k$ выразить через операторы рождения и уничтожения электронов в конкретных оболочках (для которых будем использовать следующие специальные обозначения: $a^\dagger, a$ — операторы, изменяющие число электронов в $n_1 l_1$ -оболочке, $b^\dagger, b$ — в $n_2 l_2$ -оболочке, $c^\dagger, c$ — в $n_3 l_3$ -оболочке и т. п.), то содержащиеся в (1) суммы по $\gamma_2, \dots, \gamma_k$ можно распространить также на состояния других конфигураций, так как матричный элемент $\langle \gamma_{i-1} | O_{i-1} | \gamma_i \rangle$ равен нулю, если состояние γ_i под действием O_{i-1} не преобразуется в γ_{i-1} . Следовательно, сумму

$$\langle \gamma_{i-1} | O_{i-1} \sum_{\gamma_i} | \gamma_i \rangle \langle \gamma_i | O_i | \gamma_{i+1} \rangle \quad (2)$$

можно дополнить до суммы по всему базису и исключить при помощи условия полноты базиса. Это и является основной идеей метода [13]. Сумма (1) превращается в матричный элемент эффективного оператора O^{ef} , который представляет произведение операторов O_i во вторично-квантованной форме. Пусть все они имеют нормальный вид, т. е. в их выражениях операторы уничтожения электронов находятся слева от операторов рождения электронов. Оператор O^{ef} уже не будет иметь такого вида и его надо преобразовать так, чтобы можно было возвратиться к обычному представлению. Это осуществляется путем перестановок операторов рождения и уничтожения электронов при помощи правил антикоммутации (2.20)–(2.22).

Введем нормальное произведение операторов, обозначаемое

$$\{O_1 O_2 \dots O_k\}. \quad (3)$$

Оно равно его нормальному виду, умноженному на $(-1)^p$, где p — число транспозиций операторов рождения и уничтожения электронов, необходимых для преобразования $O_1 O_2 \dots O_k$ к этому виду. Например:

$$\{a_\xi^\dagger a_\xi\} = a_\xi^\dagger a_\xi, \quad \{a_\nu a_\xi^\dagger\} = -a_\xi^\dagger a_\nu, \quad (4)$$

$$\{a_\xi^\dagger a_\xi a_\eta^\dagger a_\xi\} = -a_\xi^\dagger a_\eta^\dagger a_\xi a_\xi. \quad (5)$$

Разность между рассматриваемым и нормальным произведениями двух операторов рождения и/или уничтожения электронов называется их спариванием:

$$a_{\nu}^{\dagger} a_{\zeta} = a_{\nu}^{\dagger} a_{\zeta} - \{a_{\nu}^{\dagger} a_{\zeta}\} = 0, \quad (6)$$

$$a_{\zeta}^{\dagger} a_{\nu}^{\dagger} = \delta(\zeta, \eta), \quad a_{\zeta}^{\dagger} a_{\zeta}^{\dagger} = 0. \quad (7)$$

Приведение эффективного оператора к нормальному виду значительно упрощается с помощью теоремы Вика, согласно которой

$$O^{ef} = \{O^{ef}\} + \{\bar{O}^{ef}\}, \quad (8)$$

где $\{\bar{O}^{ef}\}$ — сумма нормальных произведений всех операторов, получаемых при выполнении в O^{ef} всевозможных однократных, двукратных и т. д. спариваний, при этом каждый ее член умножается на $(-1)^{p'}$, где p' — число транспозиций, необходимых для перестановки спариваемых операторов так, чтобы они стояли рядом.

Пусть O^{ef} состоит из двух двухэлектронных операторов, действующих на ту же оболочку, тогда он содержит следующее произведение операторов рождения и уничтожения электронов:

$$a_{\nu}^{\dagger} a_{\zeta}^{\dagger} a_{\eta} a_{\zeta} a_{\rho}^{\dagger} a_{\omega}^{\dagger} a_{\lambda} a_{\nu}. \quad (9)$$

Два крайних левых и два крайних правых оператора уже находятся в необходимом порядке, поэтому теорему Вика применим лишь для четырех внутренних операторов:

$$\begin{aligned} a_{\eta} a_{\zeta} a_{\rho}^{\dagger} a_{\omega}^{\dagger} &= \{a_{\eta} a_{\zeta} a_{\rho}^{\dagger} a_{\omega}^{\dagger}\} - \delta(\eta, \rho) \{a_{\zeta} a_{\omega}^{\dagger}\} + \delta(\eta, \omega) \{a_{\zeta} a_{\rho}^{\dagger}\} + \\ &+ \delta(\zeta, \rho) \{a_{\eta} a_{\omega}^{\dagger}\} - \delta(\zeta, \omega) \{a_{\eta} a_{\rho}^{\dagger}\} - \delta(\eta, \rho) \delta(\zeta, \omega) + \delta(\eta, \omega) \delta(\zeta, \rho) = \\ &= a_{\rho}^{\dagger} a_{\omega}^{\dagger} a_{\eta} a_{\zeta} + \delta(\eta, \rho) a_{\omega}^{\dagger} a_{\zeta} - \delta(\eta, \omega) a_{\rho}^{\dagger} a_{\zeta} - \delta(\zeta, \rho) a_{\omega}^{\dagger} a_{\eta} + \\ &+ \delta(\zeta, \omega) a_{\rho}^{\dagger} a_{\eta} - \delta(\eta, \rho) \delta(\zeta, \omega) + \delta(\eta, \omega) \delta(\zeta, \rho). \end{aligned} \quad (10)$$

Чтобы спариваемые операторы стояли рядом, в некоторых членах произведена перестановка операторов, что при нечетном числе перестановок привело к изменению знака члена.

Эффективный оператор упрощается, если он содержит оператор числа электронов — сумму пар операторов $a_{\nu}^{\dagger} a_{\nu}$, действующих на то же одноэлектронное состояние оболочки $l_i^{N_i}$

$$\sum_{\nu} a_{\nu}^{\dagger} a_{\nu} |\dots l_i^{N_i} \dots\rangle = N_i |\dots l_i^{N_i} \dots\rangle. \quad (11)$$

В общем случае, когда $a_{\nu}^{\dagger}$ и a_{ν} отделены p парами операторов рождения и уничтожения электронов в той же оболочке, имеем:

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} a_{\nu}^{\dagger} a_{\zeta}^{\dagger} \dots \underbrace{a_{\eta}^{\dagger} a_{\zeta} \dots a_{\rho}^{\dagger} a_{\nu}}_{p \text{ пар}} |\dots l_i^{N_i} \dots\rangle = \\ = (N_i - p) a_{\zeta}^{\dagger} \dots a_{\eta}^{\dagger} a_{\zeta} \dots a_{\rho} |\dots l_i^{N_i} \dots\rangle, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\sum_v a_v a_\xi^\dagger \dots a_\eta^\dagger a_\zeta \dots a_p a_v^\dagger | \dots l_i^{N_i} \dots \rangle = \\ = (4l_i + 2 - N_i - p) a_\xi^\dagger \dots a_\eta^\dagger a_\zeta \dots a_p | \dots l_i^{N_i} \dots \rangle. \quad (13)$$

Эффективный оператор выражается через сумму членов, имеющих различное число пар операторов рождения и уничтожения электронов. Содержащиеся в каждом члене с p парами $a^\dagger a$ суммы одноэлектронных и/или двухэлектронных матричных элементов операторов O_i могут быть преобразованы в матричные элементы операторов, составленных из p единичных тензоров $v^{(kk')}$ или $u^{(k)}$. Проиллюстрируем это на примере нахождения эффективного оператора для квадрата модуля амплитуды радиационного электрического перехода, просуммированного по квантовым числам одного состояния и проекции ранга оператора:

$$\sum_{\gamma' q} |\langle K\gamma | O_q^{(f)} | K'\gamma' \rangle|^2 = \sum_{\gamma' q} (-1)^q \langle K\gamma | O_q^{(f)} | K'\gamma' \rangle \langle K'\gamma' | O_{-q}^{(f)} | K\gamma \rangle = \\ = \langle K\gamma | O_f^{ef} | K\gamma \rangle. \quad (14)$$

Пусть

$$K = K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2}, \quad K' = K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}, \quad (15)$$

где K_0 — „пассивные“ оболочки, тогда

$$O_f^{ef} = \sum_q (-1)^q \sum_{v\zeta\xi\eta} b_v^\dagger a_\xi \langle l_2 v | o_q^{(f)} | l_1 \xi \rangle a_\zeta^\dagger b_\eta \langle l_1 \zeta | o_{-q}^{(f)} | l_2 \eta \rangle. \quad (16)$$

Переставляя операторы $a_\xi a_\zeta^\dagger$, согласно (2.22), и используя выражение для матричного элемента оператора перехода через коэффициенты Вигнера (П.6.1), находим:

$$O_f^{ef} = \sum_q \sum_{v\zeta\xi\eta} (-1)^{q+l_2+m_v+l_1+m_\zeta} \delta(\mu_v, \mu_\xi) \delta(\mu_\zeta, \mu_\eta) \begin{pmatrix} l_2 & t & l_1 \\ -m_v & q & m_\xi \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} l_1 & t & l_2 \\ -m_\zeta & -q & m_\eta \end{pmatrix} d_{l_2, l_1}^{(f)} d_{l_1, l_2}^{(f)} (-b_v^\dagger a_\xi^\dagger a_\zeta b_\eta + \delta(\zeta, \xi) b_v^\dagger b_\eta). \quad (17)$$

где $v \equiv m_v, \mu_v$ и т. п.

Множители у первого — двухэлектронного оператора преобразуются при помощи формул (П.1.4) и (П.1.5) в двухэлектронный матричный элемент (П.3.11) скалярного произведения единичных тензоров

$$(v^{(xx')}(l_1) \cdot v^{(xx')}(l_2)), \quad (18)$$

а у второго оператора с учетом $\delta(\zeta, \xi)$ суммируются по ξ, ζ, q :

$$\sum_{qm_\zeta} (-1)^{q+m_v+m_\zeta} \begin{pmatrix} l_2 & t & l_1 \\ -m_v & q & m_\zeta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & t & l_2 \\ -m_\zeta & -q & m_\eta \end{pmatrix} = \\ = \delta(m_v, m_\eta) [l_2]^{-1}, \quad (19)$$

$$\sum_{\mu_\xi \mu_\zeta} \delta(\mu_\xi, \mu_\zeta) \delta(\mu_v, \mu_\xi) \delta(\mu_\zeta, \mu_\eta) = \delta(\mu_v, \mu_\eta). \quad (20)$$

Следовательно,

$$O_i^{ef} = \left\{ - \sum_{\nu \zeta \xi \eta} \sum_{xx'} a_{\zeta}^{\dagger} b_{\nu}^{\dagger} b_{\eta} a_{\xi} (-1)^x [x, x'] \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & x \\ l_2 & l_2 & k \end{Bmatrix} \times \right. \\ \left. \times \langle l_1 \zeta l_2 \nu | (v^{(xx')}(l_1) \cdot v^{(xx')}(l_2)) | l_1 \xi l_2 \eta \rangle + \sum_{\nu} [l_2]^{-1} b_{\nu}^{\dagger} b_{\nu} \right\} (d_{l_1, l_2}^{(t)})^2. \quad (21)$$

Одноэлектронный оператор является оператором числа электронов

$$\sum_{\nu} b_{\nu}^{\dagger} b_{\nu} | l_1^{N_1} l_2^{N_2} \gamma \rangle = N_2 | l_1^{N_1} l_2^{N_2} \gamma \rangle. \quad (22)$$

Коэффициент у $a_{\zeta}^{\dagger} b_{\nu}^{\dagger} b_{\eta} a_{\xi}$ в первом слагаемом в (21) представляет собой двухэлектронный матричный элемент оператора

$$g_{12} = - \sum_{xx'} (-1)^x [x, x'] \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & x \\ l_2 & l_2 & k \end{Bmatrix} (d_{l_1, l_2}^{(t)})^2 (v_1^{(xx')}(l_1) \cdot v_2^{(xx')}(l_2)). \quad (23)$$

Поскольку он составлен из единичных тензоров, определенных в пространстве одной оболочки, то его матричный элемент не имеет обменного члена. Подставляя (23) в правую часть (2.2), разделяя суммирование по i, j (член с $i \neq j$ исключается автоматически, поскольку операторы действуют на различные оболочки), выражаем двухэлектронную часть оператора O_i^{ef} через однооболочечные операторы $V^{(xx')}(l_i)$. Добавляя скалярную часть, окончательно имеем

$$O_i^{ef} = \left\{ - \sum_{xx'} (-1)^x [x, x'] \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & x \\ l_2 & l_2 & 1 \end{Bmatrix} (V^{(xx')}(l_1) \cdot V^{(xx')}(l_2)) + \right. \\ \left. + \frac{N_2}{2l_2 + 1} \right\} (d_{l_1, l_2}^{(t)})^2. \quad (24)$$

Аналогично эффективный оператор, соответствующий возбуждению атома на уровни энергетически более высокой конфигурации

$$K = K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \rightarrow K' = K_0 l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1}, \quad (25)$$

получаем равным

$$O_i^{ef'} = \left\{ - \sum_{xx'} (-1)^x [x, x'] \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & x \\ l_2 & l_2 & 1 \end{Bmatrix} (V^{(xx')}(l_1) \cdot V^{(xx')}(l_2)) + \right. \\ \left. + \frac{N_1}{2l_1 + 1} \right\} (d_{l_1, l_2}^{(t)})^2. \quad (26)$$

Преобразование матричных элементов отдельных операторов O_i , содержащихся в эффективном операторе, к матричным элементам опе-

раторов, составленных из единичных тензоров (П. 3.9)–(П.3.14) и др., может быть осуществлено алгебраически при помощи формул, приведенных в приложении 1 или графическим методом.

Согласно методике, изложенной в [13], отдельным членам эффективного оператора сопоставляются фейнмановские диаграммы, затем осуществляется переход к моментным диаграммам и они преобразуются в диаграммы, соответствующие операторам, составленным из единичных тензоров.

В [11, 33] была развита графическая техника нахождения и преобразования диаграмм произведений операторов в форме связанных операторов рождения и уничтожения частиц (2.31), (2.33) и (2.36). Методика включает в себя графический вариант теоремы Вика и учитывает специфику операторных выражений. Все же она является достаточно сложной — вводятся не только линии со стрелками, но и перечеркнутые линии, а также дополнительные правила для определения порядка некоммутирующих операторов.

Перестановка операторов $a^\dagger$, a , не связанных в тензорные произведения, осуществляется проще, чем операторов, связанных между собой, поэтому, видимо, удобнее применять теорему Вика алгебраическим способом, а графическую технику использовать лишь для преобразования матричных элементов. При этом, исходя из выражений (П.4.21), (П.5.2), (П.6.2), можно сразу выделять инвариантные множители, а на диаграммах изображать только входящие в формулы для матричных элементов коэффициенты КГ.

Пусть p -электронная часть эффективного оператора (действующего в пространстве одной оболочки) в форме вторичного квантования представляется в виде

$$H_p^{ef} = \sum_{\nu \dots \pi \zeta \dots \rho} \underbrace{a_\nu^\dagger \dots a_\pi^\dagger a_\zeta \dots a_\rho}_P X \langle \nu \dots \pi | h_{1\dots p} | \zeta \dots \rho \rangle a_\rho \dots a_\zeta, \quad (27)$$

где X — некоторый множитель, не зависящий от проекций одноэлектронных орбитальных и спиновых моментов. Этот же оператор в обычной форме согласно (2.19), (2.3) записывается в виде

$$H_p^{ef} = \sum_{i < j < \dots < k} p! X h_{ij \dots k}. \quad (28)$$

Если оператор действует в пространствах нескольких оболочек, то его преобразование в обычную форму осуществляется независимо для каждого пространства.

Различные физические величины (автоионизационные ширины или автоионизационные времена жизни уровней, приближенные корреляционные поправки к энергиям уровней во втором порядке теории возмущений) выражаются через квадрат межконфигурационного матричного элемента оператора электростатического взаимодействия, просуммированный по квантовым числам одного состояния. Общие формулы для эффективных операторов, соответствующих различным начальной и конечной конфигурациям, приведены в приложении 7.

Вышеизложенный метод суммирования применим также для нахождения сумм по промежуточным состояниям в случае jj -связи внутри оболочек, необходимо только вместо операторов $a_{nlm\mu}^\dagger, a_{nlm\mu}$ использовать операторы $a_{nljm_j}^\dagger, a_{nljm_j}$.

4.2. Усреднение атомных величин по многоэлектронным квантовым числам, за исключением спиновых моментов

Введем понятие частичного среднего от некоторого оператора O (в общем случае он может быть эффективным оператором). S -средним будем называть матричный элемент оператора, усредненный по всем квантовым числам, за исключением спиновых, т. е. сумму его диагональных одноконфигурационных матричных элементов при фиксированных многоэлектронных спиновых числах, деленную на число состояний конфигурации с данными значениями спиновых моментов. Аналогично можно ввести L -среднее (усреднение проводится по всем многоэлектронным квантовым числам, за исключением орбитальных), а также J -среднее, Q -среднее (Q — квазиспин), T -среднее (T — изоспин) и т. п.

S -среднее имеет смысл, только если спиновые квантовые числа являются приближенно хорошими, т. е. связь близка к LS -связи, а недиагональные по S матричные элементы малы.

Число состояний конфигурации с определенными значениями многоэлектронных спиновых квантовых чисел выражается через произведение таких чисел состояний для отдельных оболочек (число состояний не зависит от схемы связи и для его нахождения можно использовать представление несвязанных оболочек):

$$g(I_1^{N_1} S_1 \dots I_p^{N_p} S_p (S_{ij}) S M_S) = \prod_{i=1}^p g(I_i^{N_i} S_i M_{S_i}), \quad (29)$$

где S_{ij} — промежуточные спиновые числа.

Число состояний с любой проекцией момента S_i одинаково, поэтому

$$g(I_i^{N_i} S_i M_i) = g(I_i^{N_i} S_i) / (2S_i + 1). \quad (30)$$

Согласно (1.22), число состояний оболочки с данным спином равно разности чисел состояний с проекцией спина $M_{S'} = S$ и $M_{S'} = S + 1$. Для определения этих чисел разделим оболочку на две подоболочки согласно направлению их спина: электроны со спином, направленным вверх, образуют подоболочку $nl^{N_\uparrow}$, а со спином вниз — подоболочку $nl^{N_\downarrow}$ [26]. Числа $N_\uparrow, N_\downarrow$ определяются соотношениями

$$M_S = \frac{1}{2} (N_\uparrow - N_\downarrow), \quad (31)$$

$$N = N_\uparrow + N_\downarrow. \quad (32)$$

Каждая подоболочка содержит $2l+1$ одноэлектронных состояний, поэтому число состояний с данным значением M_S при различных значениях других квантовых чисел, в том числе S , равно

$$g(l^N M_S) = \binom{2l+1}{N_{\uparrow}} \binom{2l+1}{N_{\downarrow}} = \binom{2l+1}{1/2 N + M_S} \binom{2l+1}{1/2 N - M_S}. \quad (33)$$

Подставляя (33) в (1.22), находим:

$$g(l^N S) = \left(\frac{2l+2}{\frac{1}{2} N + S + 1} \right) \left(\frac{2l+2}{\frac{1}{2} N - S} \right) \frac{(2S+1)!}{2^{l+2}}. \quad (34)$$

При $N=2$ имеет место более простое эквивалентное выражение:

$$g(l^2 S) = [S] \sum_{LM_L} \frac{1}{2} [1 + (-1)^{L+S}] = \frac{1}{2} [l, S] ([l] + (-1)^S). \quad (35)$$

В случае LS -связи спиновые моменты оболочек S_i связаны в результирующий момент S , а орбитальные моменты L_i — отдельно в результирующий момент L . Следовательно, суммирование в орбитальном и спиновом пространствах являются независимыми и в каждом из них выполняется правило, установленное в разд. 2.4: вклад в сумму по всем многоэлектронным орбитальным (спиновым) квантовым числам вносят лишь члены оператора с равными нулю результирующими орбитальными (спиновыми) рангами в подпространствах отдельных оболочек. Это позволяет сформулировать простой способ нахождения в LS -связи S -среднего матричного элемента любого p -электронного оператора, который является одноэлектронным в подпространстве каждой оболочки, на которую он действует: необходимо все орбитальные ранги оператора приравнять к нулю и определить матричный элемент полученного таким образом оператора, действующего лишь на спиновые переменные. Например, используя выражение для оператора обменного электростатического взаимодействия (второй член в (2.121)) и формулы (П.3.7), (П.3.5), находим выражение для усредненного коэффициента при обменном интеграле G^k [57]

$$\begin{aligned} \bar{g}_k (l_1^{N_1} l_2^{N_2} S_1 S_2 S) = & - \left\{ \frac{1}{2} N_1 N_2 + S(S+1) - S_1(S_1+1) - \right. \\ & \left. - S_2(S_2+1) \right\} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 [l_1, l_2]^{-1} \{ S_1 S_2 S \}. \end{aligned} \quad (36)$$

Применяя вышесформулированное правило к матричному элементу трехэлектронного оператора, действующего на три различные оболочки, находим:

$$\frac{\sum_{\gamma} \langle K \gamma S_1 S_2 (S_{12}) S_3 S | (V^{(yy')}(l_1) \cdot [V^{(x_1 x_2')}(l_2) \times V^{(x_3 x_4')}(l_3)]^{(yy')}) | K \gamma S_1 S_2 (S_{12}) S_3 S \rangle}{g(K S_1 S_2 (S_{12}) S_3 S)} =$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{\gamma} \langle K \gamma S_1 S_2 (S_{12}) S_3 S | (V^{(0\gamma')} (l_1) \cdot [V^{(0x_1')} (l_2) \times V^{(0x_2')} (l_3)]^{(0\gamma')}) | K \gamma S_1 S_2 (S_{12}) S_3 S \rangle \\
&= \frac{\gamma}{g(K S_1 S_2 (S_{12}) S_3 S)} = \\
&= \langle K \gamma S_1 S_2 (S_{12}) S_3 S | (V^{(0\gamma')} (l_1) \cdot [V^{(0x_1')} (l_2) \times \\
&\times V^{(0x_2')} (l_3)]^{(0\gamma')}) | K \gamma S_1 S_2 (S_{12}) S_3 S \rangle. \quad (37)
\end{aligned}$$

Здесь γ — орбитальные и иные квантовые числа, от которых матричный элемент спинного оператора не зависит, а $K = I_1^{N_1} I_2^{N_2} I_3^{N_3}$.

Если оператор в подпространствах одной или нескольких оболочек является двухэлектронным, то вследствие равенства нулю результирующего орбитального ранга в каждом из этих подпространств усреднение матричного элемента по многоэлектронным квантовым числам, за исключением спиновых, можно рассматривать независимо для каждой оболочки (в базисе несвязанных орбитальных моментов оболочек).

Аналогично оператору числа электронов $\sum_{\nu} a_{\nu}^{\dagger} a_{\nu}$ можно построить оператор числа пар эквивалентных электронов. Он образуется из операторов уничтожения пары электронов $a_{\zeta} a_{\nu}$ и рождения той же пары $a_{\zeta}^{\dagger} a_{\nu}^{\dagger}$

$$\mathcal{P} = \frac{1}{2} \sum_{\nu \zeta} a_{\nu}^{\dagger} a_{\zeta}^{\dagger} a_{\zeta} a_{\nu}, \quad (38)$$

где $a^{\dagger}$, a — операторы, действующие на оболочку nl^N . Согласно (12), собственное значение оператора $\mathcal{P}$ равно

$$\mathcal{P} |nl^N\rangle = \frac{N(N-1)}{2} |nl^N\rangle. \quad (39)$$

Связывая оба оператора рождения, а также оба оператора уничтожения между собой, оператор числа пар электронов представим в виде

$$\mathcal{P} = \frac{1}{2} \sum_{L_1 S_1} (-1)^{L_1 + S_1 + 1} ([a^{(ls)\dagger} \times a^{(ls)\dagger}]^{(L_1 S_1)} \cdot [\tilde{a}^{(ls)} \times \tilde{a}^{(ls)}]^{(L_1 S_1)}). \quad (40)$$

Отдельный член суммы представляет собой оператор $\mathcal{P}(L_1 S_1)$ спаривания электронов с определенными результирующими моментами L_1 и S_1 . Если его просуммировать только по L_1 , то получаем оператор спаривания с результирующим спином S_1 :

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}(S_1) &= \sum_{L_1} \mathcal{P}(L_1 S_1) = \frac{1}{2} \sum_{L_1 M_{L_1} M_{S_1}} (-1)^{L_1 + S_1 + M_{L_1} + M_{S_1} + 1} \times \\
&\times [a^{(ls)\dagger} \times a^{(ls)\dagger}]_{M_{L_1} M_{S_1}}^{(L_1 S_1)} [\tilde{a}^{(ls)} \times \tilde{a}^{(ls)}]_{-M_{L_1} - M_{S_1}}^{(L_1 S_1)}. \quad (41)
\end{aligned}$$

Его матричный элемент относительно волновых функций $|I^N \gamma LS\rangle$ характеризует вклад пар электронов со спином S_1 в энергию оболочки в состоянии со спином S :

$$\langle I^N \gamma LS | \mathcal{P}(S_1) | I^N \gamma LS \rangle = N(S, S_1). \quad (42)$$

Средняя энергия двухэлектронного взаимодействия внутри оболочки получается путем умножения средней энергии взаимодействия двух электронов на число пар (2.141). Аналогично энергия двухэлектронного взаимодействия, усредненная по всем квантовым числам оболочки, за исключением ее спина, представляется в виде

$$\bar{E}(nl^N S) = \sum_{S_1} N(S, S_1) \bar{E}(nl^2 S_1). \quad (43)$$

Оператор $\mathcal{P}(S_1)$ является оператором, действующим лишь на спин-овые переменные. Он находится путем развязывания векторных произведений операторов рождения и уничтожения электронов в (41) при помощи коэффициентов КГ и выполнения суммирования по L_1, M_{L_1} . Сумма двух других коэффициентов КГ по M_{S_1} преобразуется при помощи (П.1.4) в матричный элемент операторов в $(V_1^{(0x)} \cdot V_2^{(0x)})$. Следовательно, оператор $\mathcal{P}(S_1)$ равен: в представлении вторичного квантования

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(S_1) = & \frac{1}{2} [I] \sum_{\nu \xi \zeta \eta} a_{\nu}^{\dagger} a_{\xi}^{\dagger} a_{\eta} a_{\zeta} (-1)^{S_1+1} [S_1] \times \\ & \times \sum_x [x] \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & x \\ 1/2 & 1/2 & S_1 \end{Bmatrix} \langle l \nu l \xi | (v^{(0x)}(l) \cdot v^{(0x)}(l)) | l \zeta l \eta \rangle \end{aligned} \quad (44)$$

и в обычном представлении

$$\mathcal{P}(S_1) = [I] (-1)^{S_1+1} \sum_x [S_1, x] \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & x \\ 1/2 & 1/2 & S_1 \end{Bmatrix} \sum_{i < j} (v_i^{(0x)}(l) \cdot v_j^{(0x)}(l)). \quad (45)$$

Умножая его на

$$\bar{E}(l^2 S_1) = \frac{\sum_k [(-1)^{S_1} + \delta(k, 0)(2l+1)] \mathcal{F}^k(l, l)}{(2l+1)[(-1)^{S_1} + 2l+1]}, \quad (46)$$

суммируя по S_1 и выражая спиновый оператор через однооболочечные операторы при помощи (3.97), находим усредненный оператор электростатического взаимодействия

$$\bar{H}_S^e = \sum_{S_1} \mathcal{P}(S_1) \bar{E}(l^2 S_1), \quad (47)$$

собственное значение которого равно $\bar{E}(nl^N S)$. Оно будет получено в разд. 5.6 при рассмотрении групп линий в спектре уровней энергии.

Изложенный метод нахождения оператора $\bar{H}_S^e$ эквивалентен преобразованию оператора H^e во вторично-квантованном виде путем замены в нем двухэлектронного матричного элемента его средним значением $\bar{E}(l^2 S_1)$ [14].

Получим усредненный эффективный оператор $\bar{T}_S$, соответствующий общему двухэлектронному оператору с не равным нулю полным спиновым рангом w и его проекцией q :

$$T_q^{(w)} = \sum_{i < j} [v_i^{(kk')} \times v_j^{(kk')}]_{0q}^{(0w)}, \quad (48)$$

где $v^{(kk')}$ — единичный тензор (2.12), действующий на оболочку nI^N . Матричный элемент оператора $T^{(w)}$, в отличие от H^e , уже зависит от проекции спинового момента — эта зависимость, согласно теореме Вигнера—Экарта (Ф.3.5), включает в себе коэффициент КГ. Он совместен со спиновыми коэффициентами КГ, получаемыми при развязывании операторов $a^\dagger, a$, преобразуется в спиновый оператор

$$\begin{aligned} \bar{T}_S = & (-1)^k [k]^{-\frac{1}{2}} \sum_{xyS_1} [x, y] [S_1]^2 \sum_{i < j} [v_i^{(0x)} \times v_j^{(0y)}]_{0q}^{(0w)} \times \\ & \times \frac{1 + (-1)^{S_1} \delta(k, 0) [I]}{1 + (-1)^{S_1} [I]} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & S_1 \\ 1/2 & 1/2 & S_1 \\ x & y & w \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & S_1 \\ 1/2 & 1/2 & S_1 \\ k' & k'' & w \end{matrix} \right\}. \end{aligned} \quad (49)$$

В частном случае при $w = k' = k'' = 0$ оператор $\bar{T}_S$ превращается в коэффициент при интеграле $\mathcal{F}^k$ в операторе $\bar{H}_S^e$ (47).

Изложенный метод усреднения позволяет находить S -средние для диагональных относительно конфигураций матричных элементов различных операторов, в том числе эффективных многоэлектронных операторов, через матричные элементы которых выражаются, например, ширины или времена жизни уровней (см. разд. 5.7).

Зависимость от многоэлектронных спиновых моментов сил совокупностей радиационных или оже-линий может быть найдена прямым суммированием при наличии формул для соответствующих сумм генеалогических коэффициентов с одним и двумя отщепленными электронами.

Генеалогический коэффициент с одним отщепленным электроном факторизуется на орбитальный и спиновый множители [54]:

$$(I^{N-1} \gamma' \nu' L' S' I \| I^N \gamma \nu LS) = (I^{N-1} \gamma' L' I \| I^N \gamma L) (I^{N-1} \nu' S' I \| I^N \nu S). \quad (50)$$

Здесь из набора γ выделено квантовое число старшинства ν . Оба множителя отдельно удовлетворяют условиям ортонормированности:

$$\sum_{\bar{\gamma} \bar{L}} (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} I \| I^N \gamma L) (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} I \| I^N \gamma' L) = \delta(\gamma, \gamma'), \quad (51)$$

$$\sum_{\bar{\nu} \bar{S}} (I^{N-1} \bar{\nu} \bar{S} I \| I^N \nu S) (I^{N-1} \bar{\nu} \bar{S} I \| I^N \nu' S) = \delta(\nu, \nu'). \quad (52)$$

Сравнивая (36) при $N_1 = 4l_1 + 1$ с формулой, получающейся прямым суммированием по $\gamma_2 L_2 S_2$ выражения для диагонального коэффициента g_k (П.4.25)

$$g_k (l_1^{4l_1+1} l_2^{N_1} \gamma_2 L_2 S_2 LS) = N_2 \left\{ [L_2, S_2] \sum_{\bar{\gamma}_1 \bar{L}_1 \bar{S}_1} \frac{\delta(\bar{S}_1, S)}{2\bar{S}+1} \left\{ \begin{matrix} \bar{L}_2 & L & k \\ l_1 & l_2 & L_2 \end{matrix} \right\}^2 \times \right. \\ \left. \times (l_2^{N_1-1} \bar{\gamma}_2 \bar{L}_2 \bar{S}_2 l_2 \| l_2^{N_1} \gamma_2 L_2 S_2)^2 - [L_2]^{-1} \right\} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2, \quad (53)$$

и используя (51), находим [58]:

$$\sum_{\bar{\gamma} \bar{L}} (l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} \| l^N \gamma L S)^2 = \sum_{\bar{v}} (l^{N-1} \bar{v} \bar{S} \| l^N v S)^2 = \\ = \frac{2\bar{S}+1}{N(2\bar{S}+1)} \left\{ \frac{2N+3}{4} + S(S+1) - \bar{S}(\bar{S}+1) \right\}. \quad (54)$$

Эта формула при определенных значениях $\bar{S} = S \pm 1/2$ переходит в выражения, полученные в [54].

Возможен также иной метод нахождения подобных сумм генеалогических коэффициентов: использование операторов числа частиц и спинового момента, а также составленных из них операторов, собственные значения которых известны и в то же время выражаются через суммы произведений генеалогических коэффициентов [59]. Решение получаемой системы уравнений относительно сумм генеалогических коэффициентов с фиксированными значениями спиновых моментов приводит к соотношению, обобщающему (54):

$$\sum_{\bar{\gamma} \bar{L}} (l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} \| l^N \gamma LS) (l^{N-1} \bar{\gamma}' \bar{L}' \bar{S}' \| l^N \gamma' LS') = \\ = \delta(\gamma, \gamma') \delta(S, S') \frac{2\bar{S}+1}{N(2\bar{S}+1)} \left\{ \frac{2N+3}{4} + S(S+1) - \bar{S}(\bar{S}+1) \right\}. \quad (55)$$

Учет симметрии между электронами и вакансиями (2.130) приводит к дополнительному соотношению

$$\sum_{\gamma L} [L] (l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} \| l^N \gamma LS) (l^{N-1} \bar{\gamma}' \bar{L}' \bar{S}' \| l^N \gamma LS) = \\ = \delta(\bar{\gamma}, \bar{\gamma}') \delta(\bar{S}, \bar{S}') \frac{2\bar{L}+1}{N} \left\{ \frac{2(4l+3-N)+3}{4} + \bar{S}(\bar{S}+1) - S(S+1) \right\}. \quad (56)$$

Подобные правила сумм для генеалогических коэффициентов с двумя отщепленными электронами получаются при использовании выражения для двухэлектронного матричного элемента оператора электростатического взаимодействия, содержащего такой генеалогический коэффициент:

$$\langle l_1^{N_1-2} \gamma_1 L_1 S_1, l_2 l_3 L_2 S_2 LS | H^e | l_1^{N_1} \gamma LS \rangle = \left[\frac{N_1(N_1-1)}{2} \right]^{1/2} \times \\ \times (l_1^{N_1-2} \gamma_1 L_1 S_1 l_1^2 L_2 S_2 \| l_1^{N_1} \gamma LS) \langle l_1^2 L_2 S_2 | H^e | l_2 l_3 L_2 S_2 \rangle. \quad (57)$$

Умножим его на транспонированный матричный элемент и просуммируем по квантовым числам $\gamma L S M_L M_S$ оболочки $I_1^{N_1}$ (вследствие диагональности матричного элемента по L , S и их проекциям остается лишь сумма по γ). Такая сумма выражается через матричный элемент эффективного оператора (П.7.5) при $N_2=1$ и $N_3=1$.

Искомая сумма находится при помощи соотношения

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{\gamma_1 L_1 L_2 \\ \gamma L}} [L] (I_1^{N_1-2} \gamma_1 L_1 S_1 I_1^2 L_2 S_2 \| I_1^{N_1} \gamma L S)^2 \langle I_1^2 L_2 S_2 | h^e | l_2 l_3 L_2 S_2 \rangle^2 = \\ &= \frac{2}{N_1(N_1-1)} \sum_{\substack{\gamma_1 L_1 L_2 \\ \gamma L}} [L] \times \\ & \times \langle I_1^{N_1-2} \gamma_1 L_1 S_1, l_2 l_3 L_2 S_2 L S | H^{ef} | I_1^{N_1-2} \gamma_1 L_1 S_1, l_2 l_3 L_2 S_2 L S \rangle = \\ &= \frac{2}{N_1(N_1-1)} g(I_1^{N_1-2} S_1) [l_2, l_3] [S_1]^{-1} \times \\ & \times \langle I_1^{N_1-2} \gamma_1 L_1 S_1, l_2 l_3 L_2 S_2 L S | \bar{H}_S^{ef} | I_1^{N_1-2} \gamma_1 L_1 S_1, l_2 l_3 L_2 S_2 L S \rangle, \quad (58) \end{aligned}$$

где $g(I^N S)$ — число состояний с данным значением спина (34); $\bar{H}_S^{ef}$ — усредненный спиновый оператор, который получается из эффективного оператора H^{ef} путем приравнивания к нулю результирующих орбитальных рангов в подпространстве каждой оболочки и замены двухэлектронного орбитального оператора типа (48) соответствующим усредненным спиновым оператором (49). Выражая матричный элемент оператора $\bar{H}_S^{ef}$ и подставляя в (58), находим

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{\gamma_1 L_1 L_2 \\ \gamma L}} [L] (I_1^{N_1-2} \gamma_1 L_1 S_1 I_1^2 L_2 S_2 \| I_1^{N_1} \gamma L S)^2 \langle I_1^2 L_2 S_2 | h^e | l_2 l_3 L_2 S_2 \rangle^2 = \\ &= \frac{2}{N_1(N_1-1)} [S_1, l_1]^{-1} [l_1] + (-1)^{S_1} g(I_1^{N_1-2} S_1) Q(l_1 N_1 S_1 S_2 S) \times \\ & \times \sum_{kk'} \mathcal{R}^k \mathcal{R}^{k'} \left[\frac{\delta(k, k')}{2k+1} + (-1)^{S_1} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_1 & l_3 & k' \end{Bmatrix} \right]. \quad (59) \end{aligned}$$

Здесь использованы обозначения $\mathcal{R}^k \equiv \mathcal{R}^k(l_1 l_1, l_2 l_2)$ и

$$\begin{aligned} Q(l_1 N_1 S_1 S_2 S) &= 2(2l_1 + 3 - N_1 - X)(l_1 + 1) + \frac{N_1(N_1-2)}{4} - \\ & - S_1(S_1 + 1) + \delta(S_2, 1) \left[\frac{1}{2} X(X + N_1 + 2) + N_1 - 4l_1 - 4 \right], \quad (60) \end{aligned}$$

где

$$X = S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1). \quad (61)$$

Приравнявая в обеих сторонах (59) ненулевые члены с $k=0$, $k'=0$, находим следующее выражение для суммы генеалогических коэффициентов:

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma_1 L_1 L_2} [L] (I_1^{N_1-2} \gamma_1 L_1 S_1 I_1^2 L_2 S_2 \| I_1^{N_1} \gamma LS)^2 = \\ = \frac{g(I_1^{N_1-2} S_1)}{N_1(N_1-1)(2S_1+1)} Q(I_1 N_1 S_1 S_2 S). \end{aligned} \quad (62)$$

Последний множитель в правой части (59) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \sum_{kk'} \mathcal{R}^k \mathcal{R}^{k'} \left[\frac{\delta(k, k')}{2k+1} + (-1)^{S_1} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_1 & l_3 & k' \end{Bmatrix} \right] = \\ = \sum_{L_2} [L_2] \langle I_1^2 L_2 S_2 | h^e | l_2 l_3 L_2 S_2 \rangle^2, \end{aligned} \quad (63)$$

поэтому сумма по $\gamma_1 L_1 \gamma L$ в (59) должна давать величину, зависящую от L_2 лишь в виде множителя $[L_2]$, и для генеалогических коэффициентов получается другое правило сумм:

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma_1 L_1 \gamma L} [L] (I_1^{N_1-2} \gamma_1 L_1 S_1 I_1^2 L_2 S_2 \| I_1^{N_1} \gamma LS)^2 = \frac{1}{2} [1 + (-1)^{L_1+S_1}] \times \\ \times \frac{[L_2, S_2]}{N_1(N_1-1)[S_1]} g(I_1^2 S_2)^{-1} g(I_1^{N_1-2} S_1) Q(I_1 N_1 S_1 S_2 S). \end{aligned} \quad (64)$$

В работе [59] было найдено (тем же методом, что и (55)) соотношение

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma_1 L_1 L_2} (I^{N-2} \gamma_1 L_1 S_1 I^2 L_2 S_2 \| I^N \gamma LS) (I^{N-2} \gamma'_1 L_1 S'_1 I^2 L_2 S_2 \| I^N \gamma' LS') = \\ = \delta(\gamma S, \gamma' S') \frac{2S_1+1}{(2S+1)N(N-1)} \left\{ S(S+1)[2(S-S_1)^2-1] + \right. \\ \left. + \frac{N}{2} \left[S(S+1) - S_1(S_1+1) + \frac{N+2}{2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (65)$$

При учете симметрии между электронами и вакансиями оно преобразуется в правило сумм [59]

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma L L_2} [L] (I^{N-2} \gamma_1 L_1 S_1 I^2 L_2 S_2 \| I^N \gamma LS) (I^{N-2} \gamma'_1 L_1 S'_1 I^2 L_2 S_2 \| I^N \gamma LS) = \\ = \delta(\gamma_1 S_1, \gamma'_1 S'_1) \frac{1}{N(N-1)} [L_1] \left\{ S_1(S_1+1)[2(S-S_1)^2-1] + \right. \\ \left. + \frac{4I+4-N}{2} \left[\frac{4I+4-N}{2} + 1 + S_1(S_1+1) - S(S+1) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (66)$$

Отметим наличие в соотношениях (55), (56), (65) и (66) дельта-функций по спиновым квантовым числам.

4.3. Средние величины, зависящие от квантовых чисел полного момента

Выделение групп уровней или линий по их многоэлектронным орбитальным моментам не характерно для атомных спектров. Более важными являются J -средние, поскольку полный момент атома, а в случае преобладания спин-орбитального взаимодействия — и полные моменты отдельных оболочек — являются хорошими квантовыми числами. Спин-дублетные группы линий присущи спектрам атомов с внутренними вакансиями и многозарядных ионов.

При расчете J - или L -среднего, как и при расчете S -среднего, также можно приравнивать к нулю соответствующие результирующие ранги оператора в подпространстве каждой оболочки. Если оператор в таком подпространстве является двухэлектронным, то можно сконструировать орбитальный оператор спаривания $\mathcal{P}(L_1)$, однако определяя его матричный элемент, не получаем явного выражения для числа $N(L, L_1)$, поскольку операторы $U^{(k)}$ при $k > 1$ не являются собственными операторами волновых функций $|\gamma LS\rangle$.

Для нахождения числа линий в спектре излучения, а также порядка диагонализированных матриц энергии необходимо выражение для числа состояний или уровней с результирующим полным моментом J . Точное явное выражение пока не известно, также как и для числа состояний с данным орбитальным моментом L . Приближенное выражение может быть получено при помощи формулы, аналогичной (1.22). Число уровней с полным моментом J равно разности чисел состояний с проекциями полного момента $M' = J$ и $M' = J + 1$ [60, 61]

$$\begin{aligned} N(KJ) &= \frac{g(KJ)}{2J+1} = g(KM' = J) - g(KM' = J + 1) = \\ &= \int_{J-1/2}^{J+1/2} f(M) dM - \int_{J+1/2}^{J+3/2} f(M) dM, \end{aligned} \quad (67)$$

где $f(M)$ — плотность распределения значений проекции M момента J на ось z , нормированная на полное число состояний оболочки (считаем, что при непрерывном распределении число $g(M')$ получается путем интегрирования $f(M)$ по интервалу M , ближайшему к данному значению M' , например, для значения, равного 1, интегрируем от $M' - 1/2$ до $M' + 1/2$).

Функция $f(M)$ определяется моментами распределения

$$\alpha_k^J = \mu_k^J = \sum_{\gamma JM} \frac{\langle I^N \gamma JM | J_0^{(1)} | I^N \gamma JM \rangle^k}{g(I^N)} = \langle J_0^{(1)} \dots J_0^{(1)} \rangle^N. \quad (68)$$

Здесь при переходе к среднему учтено, что недиагональные матричные элементы оператора проекции полного момента $J_0^{(1)}$ равны нулю. При нечетном k вклады от отрицательных и положительных значений M компенсируются, поэтому все нечетные моменты, в том числе среднее значение α_1^J , исчезают.

Низшие четные моменты описываются одноколонными диаграммами a и $g-m$ на рис. 3.5 и равны

$$\sigma_z^2(l^N) \equiv \mu_z^2(l^N) = \frac{N(4l+2-N)}{(4l+2)(4l+1)} B_2, \quad (69)$$

$$\mu_4^2(l^N) = \frac{N(4l+2-N)}{(4l+2)(4l+1)4l(4l-1)} \{ [(4l+1-N)(4l-N) - 4(N-1) \times \\ \times (4l+1-N) + (N-1)(N-2)] B_4 + 3(N-1)(4l+1-N) B_2^2 \}, \quad (70)$$

где минимальные суммы с четным k

$$B_k = \sum_{jm} \langle n l j m | j_0^{(1)} | n l j m \rangle^k = \sum_j \sum_{m=-j}^j m^k = 2 \sum_j \sum_{m=1/2}^j m^k \quad (71)$$

рассчитываются при помощи формул для сумм конечных степенных рядов [62]. При $k=2$ и 4 имеем:

$$B_2 = (2l+1)(4l^2+4l+3)/6, \quad (72)$$

$$B_4 = \frac{1}{120} (2l+1)(48l^4+96l^3+152l^2+104l+15). \quad (73)$$

Выражение для четвертого момента преобразуется к более простому виду [61]

$$\mu_4^2(l^N) = \frac{N(4l+2-N)}{60(4l+1)(4l-1)} \left[\frac{1}{4} N(4l+2-N)(2l-1)(40l^3+84l^2+ \right. \\ \left. + 110l+51) - (2l+1)(16l^4+24l^3+8l^2-24l-9) \right]. \quad (74)$$

В случае конфигурации, состоящей из нескольких открытых оболочек, моменты выражаются через однооболочечные моменты

$$\sigma_z^2(K) = \sum_i \sigma_z^2(l_i^{N_i}), \quad (75)$$

$$\mu_4^2(K) = \sum_i \mu_4^2(l_i^{N_i}) + 6 \sum_{i < j} \sigma_z^2(l_i^{N_i}) \sigma_z^2(l_j^{N_j}). \quad (76)$$

Если $f(M)$ аппроксимировать конечным рядом (2.91), а для функции

$$\int_{J+1/2}^{J+1/2+\varepsilon} f(M) dM \quad (77)$$

использовать разложение с точностью до членов второго порядка по ε с последующей подстановкой $\varepsilon = \pm 1$, то получается приближенная формула для числа уровней конфигурации K с данным квантовым числом J [60, 61]:

$$N(KJ) = \frac{g(K)[J]}{\sigma_z^2(8\pi\sigma_z^2)^{1/2}} \left\{ 1 + \frac{\kappa_z^2}{24} \left[15 - \frac{5[J]^2}{2\sigma_z^2} + \frac{[J]^4}{16\sigma_z^4} \right] \right\} \exp \left[-\frac{[J]^2}{8\sigma_z^2} \right], \quad (78)$$

где $g(K)$ — полное число состояний конфигурации K . Формула представляет собой достаточно хорошую оценку даже для сравнительно простых конфигураций, как, например, d^4 или d^3p [61].

Средние величины, зависящие от одноэлектронных полных моментов отдельных подоболочек, находятся при помощи общего метода суммирования в jj -связи (разд. 3.2).

Пусть в конфигурации имеется внутренняя вакансия с $l \neq 0$ и внешние открытые оболочки. Уровни энергии такой конфигурации, а также линии спектра излучения, соответствующего переходам на ее уровни, разделяются сильным спин-орбитальным взаимодействием во внутренней оболочке на спин-дублетные группы уровней или линий. При этом целесообразно определять средние характеристики не всего спектра, а отдельных групп, т. е. усреднять матричные элементы по всем квантовым числам, за исключением полного момента внутренней вакансии, который считается хорошим квантовым числом. Такое усреднение можно выполнить комбинированным методом суммирования. Поскольку суммирование в подпространствах отдельных оболочек или подоболочек независимы, то усреднение можно выполнять в подпространствах внешних оболочек без разделения их на подоболочки, а внутреннюю оболочку с одной вакансией nlj^{-1} рассматривать как состоящую из заполненной и открытой подоболочек $j^{2j}(j')^{2j'+1}$, где $j' = l \pm 1/2$ при $j = l \mp 1/2$. Это позволяет сохранить в среднем зависимость от полного момента вакансии j . Примеры применения такого метода будут приведены в разд. 5.6, 6.3 и 8.2 при рассмотрении спин-дублетных групп уровней или линий.

Подобным образом можно сохранить зависимость от полного момента вакансии или электрона также и при суммировании произведения матричных элементов по квантовым числам промежуточных состояний.

Просуммируем силу переходов фотовозбуждения из внутренней заполненной оболочки во внешнюю открытую оболочку по квантовым числам конечного состояния, за исключением полного момента вакансии j_1 :

$$\sum_{\substack{\gamma_1^j j_1^j \\ j' M' q}} | \langle K_0 l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2} \gamma_2 JM | D_q^{(1)} | K_0 l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{N_2+1} \gamma_2' J_2' M' \rangle |^2 = \\ = \langle K_0 l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2} \gamma_2 JM | D^{ef}(j_1) | K_0 l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2} \gamma_2 JM \rangle. \quad (79)$$

Для оператора перехода в представлении вторичного квантования используем формулу

$$D_q^{(1)} = \sum_{m_1 \mu_1 \bar{m}_1} a_{n_1 l_1 j_1 \bar{m}_1}^\dagger b_{n_2 l_2 m_2 \mu_2} \langle n_1 l_1 j_1 \bar{m}_1 | d_q^{(1)} | n_2 l_2 m_2 \mu_2 \rangle, \quad (80)$$

где матричный элемент выражается через (П.6.1) при $t=1$:

$$\langle n_1 l_1 j_1 \bar{m}_1 | d_q^{(1)} | n_2 l_2 m_2 \mu_2 \rangle = \\ = \sum_{m_1 \mu_1} \begin{bmatrix} l_1 & 1/2 & j_1 \\ m_1 & \mu_1 & \bar{m}_1 \end{bmatrix} \langle n_1 l_1 m_1 \mu_1 | d_q^{(1)} | n_2 l_2 m_2 \mu_2 \rangle. \quad (81)$$

Эффективный оператор находится путем подстановки (80) в (79) и выполнения суммирования при помощи условия полноты

$$D^{ef}(j_1) = \sum_{\substack{m_2 \mu_2 \bar{m}_1 q \\ m'_2 \mu'_2 \bar{m}'_1}} (-1)^q a_{\bar{m}_1}^\dagger b_{m_2 \mu_2} b_{m'_2 \mu'_2}^\dagger a_{\bar{m}'_1} \times \\ \times \langle n_1 l_1 j_1 \bar{m}_1 | d_q^{(1)} | n_2 l_2 m_2 \mu_2 \rangle \langle n_2 l_2 m'_2 \mu'_2 | d_{-q}^{(1)} | n_1 l_1 j_1 \bar{m}'_1 \rangle, \quad (82)$$

где в индексах состояний у операторов $a^\dagger, a, b^\dagger, b$ опущены обозначения одноэлектронных моментов.

Эффективный оператор преобразуется в нормальную форму аналогично (16), при этом учитывается исчезновение члена, содержащего операторы $a_{\bar{m}'_1}, a_{\bar{m}_1}^\dagger$, поскольку оператор рождения не может создать нового состояния в заполненной оболочке. Возвращаясь в обычное представление, получаем:

$$D^{ef}(j_1) = \left[\frac{2j_1+1}{2l_1+1} + \sum_x [x, j_1] (-1)^{x-j_1+l_1+1/2} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & x \\ l_1 & l_1 & j_1 \end{Bmatrix} \times \right. \\ \left. \times \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & x \\ l_2 & l_2 & 1 \end{Bmatrix} V^{(xx)}(l_2) \right] d_{l_1, l_2}^2. \quad (83)$$

Параметр суммирования x принимает только два значения 0 и 1, при которых 6j-коэффициенты имеют простые выражения. Используя тождество

$$\frac{2j_1+1}{2l_1(l_1+1)} [j_1(j_1+1) - l_1(l_1+1) - 3/4] = (-1)^{j_1+l_1-1/2}, \quad (84)$$

окончательно имеем

$$D^{ef}(j_1) = \left[\frac{(4l_2+2-N_2)(2j_1+1)}{4l_1+2} + (-1)^{j_1+l_1-1/2} \times \right. \\ \left. \times [3/2 l_2(l_2+1)(2l_2+1)]^{1/2} \frac{2-l_1(l_1+1)-l_2(l_2+1)}{(2l_1+1)l_2(l_2+1)} V^{(11)}(l_2) \right] \frac{d_{l_1, l_2}^2}{2l_2+1}. \quad (85)$$

Тем же методом можно сохранить зависимость суммарной величины от полного момента одного электрона, удаленного от других оболочек.

4.4. Зависимость энергии электронных оболочек от квазиспиновых и изоспиновых квантовых чисел

Существуют два аналога спинового момента количества движения — квазиспин и изоспин. Рассмотрение электронных оболочек атома в этих дополнительных пространствах позволяет выявить их скрытую симметрию и получить различные соотношения для матричных элементов физических операторов.

Оператор квазиспина — тензор первого ранга, компоненты которого выражаются через тензорные произведения операторов рождения и уничтожения электронов [13, 14]:

$$Q_1^{(1)} = -\frac{1}{2} [l]^{\frac{1}{2}} [a^{(ls)\dagger} \times a^{(ls)\dagger}]^{(00)}, \quad (86)$$

$$Q_{-1}^{(1)} = -\frac{1}{2} [l]^{\frac{1}{2}} [\tilde{a}^{(ls)} \times \tilde{a}^{(ls)}]^{(00)}, \quad (87)$$

$$Q_0^{(1)} = -\frac{1}{2} [l]^{\frac{1}{2}} \{ [a^{(ls)\dagger} \times \tilde{a}^{(ls)}]^{(00)} + [\tilde{a}^{(ls)} \times a^{(ls)\dagger}]^{(00)} \}. \quad (88)$$

Этот оператор коммутирует с операторами орбитального и спинного моментов количества движения оболочки l^N . Его собственное значение Q выражается через квантовое число оболочки ν , а M_Q — собственное значение оператора $Q_0^{(1)}$ — через число электронов в оболочке:

$$Q = \frac{1}{2} (2l + 1 - \nu), \quad M_Q = -\frac{1}{2} (2l + 1 - N). \quad (89)$$

Оболочка l^N с N четным содержит термы с $\nu=0, 2, \dots, N$, им соответствуют значения $Q=l+1/2, l-1/2, \dots, l+\frac{1}{2}-\frac{N}{2}=-M_Q$. Отметим, что волновая функция вакуума ($N=0, \nu=0$) характеризуется не равными нулю значениями квазиспина и его проекции.

Рассмотрение коммутационных соотношений оператора квазиспина с операторами рождения и уничтожения электрона показывает, что они в пространстве квазиспина представляют собой компоненты одного неприводимого тензора ранга $q=1/2$ [13]:

$$a_{m\mu}^{(ls)\dagger} = a_{\frac{1}{2}m\mu}^{(qls)}, \quad (90)$$

$$\tilde{a}_{m\mu}^{(ls)} = (-1)^{l+s-m-\mu} a_{-m-\mu}^{(ls)} = a_{-\frac{1}{2}m\mu}^{(qls)}. \quad (91)$$

Тензорное произведение

$$[a^{(qls)} \times a^{(qls)}]^{(k_1 k_2 k_3)} \quad (92)$$

является стандартным тройным тензором, аналогичным $(V^{kk'})^{(l)}$. Выражая физический оператор во вторично-квантованной форме через операторы $a^{(qls)}$ и связывая их квазиспиновые ранги между собой, можно определить тензорные свойства сложного оператора в квазиспиновом пространстве. Например, оператор электростатического взаимодействия внутри оболочки преобразуется к виду [14]

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_{LS\kappa} [L, S]^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 & \kappa \\ 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \langle n l^2 LS | h^e | n l^2 LS \rangle \times \\ \times [[a^{(qls)} \times a^{(qls)}]^{(1LS)} \times [a^{(qls)} \times a^{(qls)}]^{(1LS)}]_{000}^{(\infty 00)}. \quad (93)$$

Здесь принято во внимание, что квазиспиновый ранг тензорного произведения двух операторов рождения или уничтожения электронов может быть только единичным, поскольку его проекция получается равной 1 или -1 . Для нахождения энергии оболочки, усредненной по всем многоэлектронным квантовым числам, за исключением Q , можно применить такой же метод, как и при расчете $\bar{E}(I^N S)$ в разд. 4.3.

Связывая операторы рождения и уничтожения электронов в операторе числа пар (40) дополнительно в квазиспиновом пространстве, представляем этот оператор в виде суммы операторов $\mathcal{P}(L_1 S_1 Q_1)$ с определенными квантовыми числами L_1 , S_1 и Q_1 .

$$\mathcal{P} = \sum_{L_1 S_1 Q_1} \mathcal{P}(L_1 S_1 Q_1). \quad (94)$$

Из операторов $\mathcal{P}(L_1 S_1 Q_1)$ можно составить оператор спаривания с определенным значением квазиспина Q_1

$$\mathcal{P}(Q_1) = \sum_{L_1 S_1} \mathcal{P}(L_1 S_1 Q_1). \quad (95)$$

Собственное значение квазиспина для оболочки l^2 может принимать только два значения: $Q_1 = l + 1/2$ для термина 1S с $\nu=0$ и $Q_1 = l - 1/2$ для всех остальных термов, которые возникают впервые в двухэлектронной конфигурации.

Оператор $\mathcal{P}(Q = l + 1/2)$ выражается через оператор квазиспина

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(Q_1 = l + 1/2) &= \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\kappa} \begin{bmatrix} 1 & 1 & \kappa \\ 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} [a^{(q1s)} \times a^{(q1s)}]^{(100)} \times [a^{(q1s)} \times a^{(q1s)}]^{(100)} (\kappa 00) = \\ &= -2 [l]^{-1} \sum_{\kappa} \begin{bmatrix} 1 & 1 & \kappa \\ 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} [Q^{(1)} \times Q^{(1)}]^{(\kappa)}, \end{aligned} \quad (96)$$

а $\mathcal{P}(Q_1 = l - 1/2)$ удобно представить в виде разности

$$\mathcal{P}(Q_1 = l - 1/2) = \mathcal{P} - \mathcal{P}(Q_1 = l + 1/2). \quad (97)$$

Средняя энергия двухэлектронного электростатического взаимодействия в оболочке $\bar{E}(I^N Q)$ аналогично $\bar{E}(I^N S)$ (43) представляется в виде

$$\bar{E}(I^N Q) = \sum_{Q_1} N(Q, Q_1) \bar{E}(l^2 Q_1). \quad (98)$$

Здесь $N(Q, Q_1)$ — число, характеризующее вклад пар электронов с квазиспином Q_1 в среднее значение энергии оболочки с данным значением Q

$$N(Q, Q_1) = \langle I^N QLS | \mathcal{P}(Q_1) | I^N QLS \rangle. \quad (99)$$

Оно находится путем выражения матричных элементов отдельных членов оператора (96) с $\kappa=0, 1, 2$ через собственные значения операторов $(Q^{(1)}, Q^{(1)}), (Q^{(1)}, Q^{(2)})$, имеющие простые алгебраические выражения [14]

$$N(Q, Q_1=l+1/2)=(Q-M_Q+1)(Q+M_Q)/(2l+1). \quad (100)$$

Число $N(Q, Q_1=l-1/2)$, согласно (97), равно разности полного числа пар $N(N-1)/2$ и $N(Q, Q_1=l+1/2)$. Подставляя эти числа в (98) и выражая квазиспин через число старшинства ν , имеем:

$$\begin{aligned} \bar{E}^e(I^N \nu) &= \frac{(N-\nu)(4l+4-N-\nu)}{4(2l+1)} \bar{E}^e(I^2 \nu=0) + \\ &+ \left(\frac{N(N-1)}{2} - \frac{(N-\nu)(4l+4-N-\nu)}{4(2l+1)} \right) \bar{E}^e(I^2 \nu=2). \end{aligned} \quad (101)$$

Число состояний с данным ν одинаково для всех оболочек $l^\nu, l^{\nu+2}, \dots, l^{4l+2-\nu}$ и равно числу состояний оболочки l^ν , впервые появившихся в этой конфигурации

$$g(\nu) = \binom{4l+2}{\nu} - \binom{4l+2}{\nu-2} = \binom{4l+2}{\nu} \frac{2(4l+3)(2l+2-\nu)}{(4l+4-\nu)(4l+3-\nu)}. \quad (102)$$

Формулы для $\bar{E}^e(I^2 \nu)$ находятся прямым суммированием:

$$\bar{E}^e(I^2 \nu=0) = E(I^2 1S) = \frac{1}{2l+1} \sum_k \mathcal{F}^k(l, l), \quad (103)$$

$$\bar{E}^e(I^2 \nu=2) = \frac{1}{l(2l+1)(4l+3)} \sum_k \mathcal{F}^k(l, l) [\delta(k, 0)(2l+1)^2 - l - 1], \quad (104)$$

где $\mathcal{F}^k(l, l)$ — интеграл (П.4.7). Подставляя (103) и (104) в (101), найдем следующую формулу для коэффициента при интеграле $F^k(l, l)$ ($k > 0$):

$$\bar{f}_k(I^N \nu) = \left\{ \frac{N(2l+2-N)}{4l(2l+1)} - \frac{(4l+4-\nu)\nu}{4l(4l+3)} \right\} \langle I \| C^{(k)} \| I \rangle^2. \quad (105)$$

В случае подоболочки j^N она была приведена в [12].

При $\nu=0$ и $\nu=1$ из (105) следуют алгебраические выражения для коэффициента f_k в случае единственных термов оболочки l^N с этими значениями числа старшинства:

$$f_k(I^N 1S) = \frac{N(2l+2-N)}{4l(2l+1)} \langle I \| C^{(k)} \| I \rangle^2, \quad (106)$$

$$f_k(I^N 3I) = \frac{(N-1)(2l+1-N)}{4l(2l+1)} \langle I \| C^{(k)} \| I \rangle^2. \quad (107)$$

Иным способом эти выражения были найдены в [63].

Если в определении квазиспина (86)–(88) в каждом тензорном произведении заменить второй оператор рождения и уничтожения электронов таким же оператором, действующим на другую оболочку с тем же орбитальным моментом, но иным главным квантовым числом, то полу-

чим другой аналог спинового момента количества движения — изоспин [14]. Он позволяет классифицировать термы конфигурации, содержащей две открытые оболочки с тем же орбитальным моментом $n_1 l^{N_1} n_2 l^{N_2}$, по их происхождению в конфигурациях типа $n_1 l^{N_1+p} n_2 l^{N_2-p}$ и полезен при рассмотрении свойств радиальных волновых функций, ортогональности волновых функций различных конфигураций и смешивания бриллюэновских конфигураций [64–66]. Изоспин, как и спин электрона, имеет собственное значение $1/2$, а значение его проекции равно $-1/2$ для электрона в $n_1 l$ -оболочке и $1/2$ — для электрона в $n_2 l$ -оболочке. Изоспиновое число T многоэлектронного состояния конфигурации $n_1 l^{N_1} n_2 l^{N_2}$ при $N_1 \geq N_2$, $N_1 + N_2 \leq 4l + 2$ принимает значения от $(N_1 - N_2)/2$ до $(N_1 + N_2)/2$, а проекция изоспина равна

$$M_T = (N_2 - N_1)/2. \quad (108)$$

Она определяет конфигурацию, в то время как изоспиновое число указывает, в какой конфигурации типа $n_1 l^{N_1+p} n_2 l^{N_2-p}$ впервые появляется данный терм. Минимальному значению изоспина $T = (N_1 - N_2)/2$ соответствуют термы, которые впервые появляются в рассматриваемой конфигурации $n_1 l^{N_1} n_2 l^{N_2}$ и отсутствуют в энергетически более низких конфигурациях с $p > 0$.

Число состояний с данным значением T одинаково во всех конфигурациях с $N = N_1 + N_2 = \text{const}$, $|M_T| \leq T$ и равняется разности числа состояний в конфигурации с $N_1 = N/2 + T$, $N_2 = N/2 - T$, в которой они появляются впервые, и числа состояний в конфигурации с $N_1 = N/2 + T + 1$, $N_2 = N/2 - T - 1$, в которой они отсутствуют. Итак,

$$g(l^{N_1} l^{N_2} T) = \binom{4l+3}{N/2+T+1} \binom{4l+3}{N/2-T} \frac{2T+1}{4l+3}. \quad (109)$$

Число состояний, впервые появляющихся в данной конфигурации, равно

$$g\left(l^{N_1} l^{N_2} T = \frac{N_1 - N_2}{2}\right) = \binom{4l+3}{N_1+1} \binom{4l+3}{N_2} \frac{N_1 - N_2 + 1}{4l+3}. \quad (110)$$

Операторы $a^\dagger$ и a являются неприводимыми тензорами ранга $\tau = 1/2$ в дополнительном изоспиновом пространстве [14]. Будем считать, что $a^\dagger$, a действуют на оболочку $n_1 l$, а $b^\dagger$, b — на оболочку $n_2 l$. Тогда

$$\begin{aligned} a_{m\mu}^{(ls)\dagger} &= a_{-\frac{1}{2} m\mu}^{(\tau ls)\dagger}, & a_{m\mu}^{(ls)} &= a_{-\frac{1}{2} m\mu}^{(\tau ls)}, \\ b_{m\mu}^{(ls)\dagger} &= a_{\frac{1}{2} m\mu}^{(\tau ls)\dagger}, & b_{m\mu}^{(ls)} &= a_{\frac{1}{2} m\mu}^{(\tau ls)}. \end{aligned} \quad (111)$$

Явное выражение для энергии взаимодействия, усредненной по всем многоэлектронным квантовым числам, за исключением изоспиновых, находится таким же методом, как и S -среднее. Связывая тройные тензоры (111), получаем оператор спаривания электронов с определенным изоспиновым моментом $\mathcal{P}(n_1 l n_2 l T)$, который при использовании соот-

ношения (П.1.4) для изоспиновых моментов преобразуется в следующий изоспиновый оператор (ср. с (45)):

$$\mathcal{P}(n_1 n_2 l T_1) = \sum_x [T_1, x] (-1)^{T_1+1} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & T_1 \\ 1/2 & 1/2 & x \end{Bmatrix} \times \\ \times (T^{(x)}(n_1 l) \cdot T^{(x)}(n_2 l)). \quad (112)$$

Здесь $T^{(x)}(n_i l)$ — однооболочечный оператор

$$T^{(x)}(n_i l) = \sum_{i=1}^{N_i} t^{(x)}(n_i l), \quad (113)$$

составленный из одноэлектронных единичных операторов, действующих в изоспиновом пространстве

$$\langle n_j l \tau \| t^{(x)}(n_i l) \| n_j l \tau \rangle = \delta(n_i, n_j). \quad (114)$$

T -среднее энергии двухэлектронного электростатического взаимодействия находится путем суммирования вкладов от всех пар

$$\bar{E}^e(n_1 l^{N_1} n_2 l^{N_2} T) = \sum_{T_1} N(T, T_1) \bar{E}^e(n_1 l n_2 l T_1), \quad (115)$$

где число $N(T, T_1)$ характеризует вклад пар электронов с изоспиновым числом T_1 в энергию состояния с изоспиновым числом T

$$N(T, T_1) = \langle n_1 l^{N_1} n_2 l^{N_2} \Upsilon T | \mathcal{P}(n_1 l n_2 l T_1) | n_1 l^{N_1} n_2 l^{N_2} \Upsilon T \rangle. \quad (116)$$

В двухэлектронной конфигурации квантовое число T_1 равно единице для термов LS , которые возможны в конфигурации эквивалентных электронов l^2 , и нулю для остальных термов. Усредненная двухэлектронная энергия находится прямым суммированием:

$$\bar{E}^e(n_1 l n_2 l T=0) = \frac{\sum_{LS} [L, S] [1 - (-1)^{L+S}] \langle n_1 l n_2 l LS | h^e | n_1 l n_2 l LS \rangle}{2g(n_1 l n_2 l T=0)}, \quad (117)$$

$$\bar{E}^e(n_1 l n_2 l T=1) = \frac{\sum_{LS} [L, S] [1 + (-1)^{L+S}] \langle n_1 l n_2 l LS | h^e | n_1 l n_2 l LS \rangle}{2g(n_1 l n_2 l T=1)}. \quad (118)$$

Средние коэффициенты у интегралов F^k и G^k принимают вид

$$\bar{f}_k(n_1 l n_2 l T=0) = -\bar{g}_k(n_1 l n_2 l T=0) = \frac{\langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2}{(2l+1)(4l+3)}, \quad k > 0, \quad (119)$$

$$\bar{g}_0(n_1 l n_2 l T=0) = -\bar{g}_0(n_1 l n_2 l T=1) = -1, \quad (120)$$

$$\bar{f}_k(n_1 l n_2 l T=1) = \bar{g}_k(n_1 l n_2 l T=1) = -\frac{\langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2}{(2l+1)(4l+1)}, \quad k > 0. \quad (121)$$

Подставляя в (115) выражения для $N(T, T_1)$ (матричные элементы операторов $T^{(0)}$ и $T^{(1)}$ находятся таким же образом, как и спиновых операторов $S^{(0)}$ и $S^{(1)}$ в спиновом пространстве), а также для $\bar{f}_k$, $\bar{g}_k$ (119)–(121), окончательно имеем [58]:

$$\begin{aligned} \bar{f}_k(I^{N_1} I^{N_2} T) = \\ = -\frac{2 \langle I \| C^{(k)} \| I \rangle^2}{(2l+1)(4l+1)(4l+3)} [(l+1)N_1 N_2 + (2l+1)X], \quad k > 0, \end{aligned} \quad (122)$$

$$\bar{g}_k(I^{N_1} I^{N_2} T) = -\frac{\langle I \| C^{(k)} \| I \rangle^2}{(2l+1)(4l+1)(4l+3)} \left[\frac{8l+5}{2} N_1 N_2 + X \right], \quad k > 0, \quad (123)$$

$$\bar{g}_0(I^{N_1} I^{N_2} T) = \frac{1}{2} N_1 N_2 + X. \quad (124)$$

Здесь

$$X = T(T+1) - T_1(T_1+1) - T_2(T_2+1), \quad (125)$$

где T_i — изоспиновое число оболочки I^{N_i} , равное $N_i/2$. Выражение (124) выполняется не только для среднего значения, но и для отдельных термов, так как коэффициент g_0 в изоспиновом базисе является диагональным и не зависит от других многоэлектронных квантовых чисел [14].

Усредненный коэффициент $\bar{f}_k(I^{N_i} T_i)$, соответствующий взаимодействию внутри оболочки, совпадает с $\bar{f}_k(I^{N_i})$, поскольку T_i принимает только одно значение $N_i/2$.

При

$$T = (N_1 - N_2)/2 = -M_T, \quad N_1 \geq N_2, \quad (126)$$

из (122)–(124) следуют выражения для коэффициентов, усредненных по всем термам, которые впервые появляются в данной конфигурации [64, 58]:

$$\bar{f}_k(I^{N_1} I^{N_2} T = -M_T) = -\frac{N_2(4l+2-N_1)}{(2l+1)(4l+1)(4l+3)} \langle I \| C^{(k)} \| I \rangle^2, \quad k > 0, \quad (127)$$

$$\bar{g}_k(I^{N_1} I^{N_2} T = -M_T) = -\frac{N_2[(4l+2)N_1-1]}{(2l+1)(4l+1)(4l+3)} \langle I \| C^{(k)} \| I \rangle^2, \quad k > 0, \quad (128)$$

$$\bar{g}_0(I^{N_1} I^{N_2} T = -M_T) = -N_2. \quad (129)$$

Как известно, применение вариационного принципа для нахождения волновых функций возбужденных состояний требует выполнения дополнительного условия ортогональности искомых функций к функциям нижележащих состояний с теми же одноэлектронными орбитальными моментами электронов и результирующими моментами [67]. Использование коэффициентов (127)–(129) в уравнениях Хартри–Фока автоматически обеспечивает выполнение этого условия, поскольку энергетически нижележащие конфигурации $n_1 I^{N_1+p} n_2 I^{N_2-p}$ ($n_1 > n_2$, $p > 0$) не содержат термов со значением $T = -M_T$, поэтому являются ортогональными к искомым функциям по квантовому числу T . Кроме того, в изоспиновом базисе получается диагональным основной обменный коэффициент g_0

и исчезают некоторые межконфигурационные матричные элементы [66], т. е. он является более точным, чем обычный базис связанных моментов, особенно при $N_1 = N_2$ и для больших значений заряда ядра.

Для физических операторов, выраженных через тройные тензоры, можно применять тензорную технику во всех трех пространствах: использовать теорему Вигнера — Экарта, вводить обобщенные генеалогические коэффициенты

$$(I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{LST} \| I^N \gamma LST), \quad (I^{N-2} \gamma_1 L_1 S_1 T_1 I^2 L_2 S_2 T_2 \| I^N \gamma LST), \quad (130)$$

определять зависимость матричных элементов от многоэлектронных изоспиновых чисел. Для нахождения T -средних полезны суммы таких генеалогических коэффициентов при фиксированных значениях изоспиновых чисел. Вследствие аналогии между спином и изоспином эти соотношения подобны формулам (54) — (56), а также (64) — (66) и получаются из них путем простых замен [59]

$$S \rightarrow T, \quad \gamma \rightarrow \gamma S, \quad [L] \rightarrow [L, S], \quad 2I + 1 \rightarrow 4I + 2. \quad (131)$$

Замены не затрагивают лишь множителя $1 + (-1)^{L_2 + S_2}$, обеспечивающего выполнение условия $L_2 + S_2 = \text{четное число}$.

5. СПЕКТР УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ

Спектры уровней энергии атома более просты и лучше изучены, чем другие атомные спектры, которые определяются не только начальными, но и конечными состояниями, а также особенностями переходов между ними. Большинство результатов по изучению средних характеристик и статистических свойств спектров тоже относится к спектрам уровней энергии, поэтому их рассмотрим в первую очередь.

В первых разделах приводятся общие выражения для момента любого порядка спектра, обусловленного одноэлектронным взаимодействием (при наличии других взаимодействий — для вклада такого взаимодействия в момент), а также для второго, третьего и четвертого моментов спектра уровней одной конфигурации в нерелятивистском приближении. Возможность применения этих формул для изучения общих особенностей спектров иллюстрируются результатами исследования некоторых спектров атомов и ионов с одной открытой оболочкой (разд. 5.3). Метод суммирования по всем многоэлектронным квантовым числам позволяет также находить — без проведения детальных расчетов — средние характеристики комплекса смешивающихся конфигураций или оценивать степень смешивания отдельных конфигураций, а метод суммирования по промежуточным состояниям — упростить расчет корреляционных поправок к энергии уровней (разд. 5.4).

Вопросы статистики уровней, отличие их распределения от нормального закона для сложных атомов, проявление корреляций между уровнями (их отталкивание, спектральная жесткость) коротко излагаются в разд. 5.5.

Суммирование энергии уровней по некоторым менее важным квантовым числам позволяет изучать образование групп уровней в спектре — спин-дублетных, спиновых, а также обусловленных обменным электростатическим взаимодействием (разд. 5.6). Возникновение таких групп уровней приводит к образованию групп линий в различных спектрах. Алгебраическое суммирование вероятностей радиационных и автоионизационных переходов по квантовым числам конечных состояний существенно упрощает расчет естественных ширин уровней, выявляет случаи их приближенной инвариантности (разд. 5.7).

5.1. Моменты спектра. Вклад одноэлектронного взаимодействия в k -й момент

Средняя энергия электронной конфигурации, представляющая первый начальный момент спектра уровней энергии, широко применяется в качестве одной из основных его характеристик. Ее явное выражение, приведенное в приложении 4, было получено в [25], а затем другими методами — в [68, 50, 59]. Другие моменты будем определять относительно средней энергии, т. е. использовать центральные моменты. Согласно (2.56), (2.54), момент k -го порядка спектра конфигурации K определяется следующим образом:

$$\mu_k(K) = \frac{1}{g(K)} \sum_{\gamma} [\langle K\gamma | H | K\gamma \rangle - \bar{E}(K)]^k, \quad (1)$$

где γ — состояние атома; H — его гамильтониан (в его матричном элементе используются волновые функции промежуточной связи). В общем случае K в (1) может представлять также суперпозицию двух и большего числа конфигураций, тогда суммирование по γ пробегает многоэлектронные квантовые числа всех этих конфигураций. В настоящем разделе будем использовать одноконфигурационное приближение.

Исключая из оператора H среднюю энергию конфигурации, выражаем центральный момент k -го порядка через матричные элементы унитарно-неприводимого гамильтониана $\mathcal{H}$ или, согласно (2.113), через среднее от произведения k операторов $\mathcal{H}$:

$$\mu_k(K) = \frac{1}{g(K)} \sum_{\gamma} \langle K\gamma | \mathcal{H} | K\gamma \rangle^k = \langle \underbrace{\mathcal{H} \dots \mathcal{H}}_{k \text{ операторов}} \rangle^K. \quad (2)$$

Члены гамильтониана, описывающие кинетическую и потенциальную энергию электронов, а также основные релятивистские поправки (зависимость массы электрона от скорости и поправку Дарвина), в одноконфигурационном приближении вносят вклад лишь в среднюю энергию и, таким образом, не содержатся в $\mathcal{H}$, который в нерелятивистском случае будем считать состоящим из операторов электростатического взаимодействия между электронами $\mathcal{H}^{ee}$ и одноэлектронного спин-орбитального взаимодействия $\mathcal{H}^{so} = H^{so}$ (2.6)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^e + \mathcal{H}^{so}. \quad (3)$$

Для моментов спектра, обусловленного одноэлектронным взаимодействием (2.1), или его вклада в моменты при наличии также и двух-электронного взаимодействия, можно получить общее явное выражение. В [16] для этого был использован групповой метод, изложенный в разд. 3.1. Применение диаграммной техники позволяет упростить вывод и конкретизировать саму формулу.

В базисе несвязанных моментов среднее одноэлектронных операторов факторизуется на средние операторов, действующих на электроны одной и той же оболочки, поэтому мы можем ограничиться случаем, когда все операторы в рассматриваемом среднем действуют на оболочку l^N .

Диаграмма среднего от произведения k одноэлектронных операторов состоит из одного или нескольких фрагментов — замкнутых петель (см. рис. 3.5). Обозначим их число h , а число вертексов в i -й петле или ее длину — k_i . Поскольку петля соединяет не менее двух вертексов $2 \leq k_i \leq k$, то $1 \leq h \leq \{k_i/2\}$, где фигурные скобки обозначают целую часть числа.

В случае $h \geq 2$ минимальная сумма B_k факторизуется на вклады от отдельных фрагментов диаграммы:

$$B_k = B_{k_1} B_{k_2} \dots B_{k_h}. \quad (4)$$

Преобразуем минимальную сумму от базиса $|nlm_i\rangle$ к базису $|nljm_j\rangle$, в котором матричный элемент оператора типа гамильтониана с равным нулю результирующим рангом относительно полного момента является диагональным по j и не зависит от его проекции m_j :

$$B_{k_i} = \sum_{jm_j} \langle nljm_j | f | nljm_j \rangle^{k_i} = \sum_j (2j+1) \langle nlj | f | nlj \rangle^{k_i}. \quad (5)$$

Всем диаграммам с заданной длиной петель и тем же числом направленных вниз линий соответствует одинаковый N -множитель (3.51) или (3.62).

Рассмотрим однопетлевую диаграмму длины k . Переставляя в ней местами все вертексы кроме одного, получаем совокупность однопетлевых диаграмм длиной k . Число возможных способов соединения k ($k \geq 2$) вертексов одной петлей с t ($1 \leq t \leq k-1$) направленными вниз отрезками линий равно числу перестановок $k-1$ элементов, при которых элемент с большим номером t раз заменяется элементом с меньшим номером, и представляет число Эйлера $A_{k,t-1}$ [16]

$$A_{k,t-1} = \sum_{p=0}^{t-1} (-1)^{p+t+1} (p+1)^{k-1} \binom{k}{t-p-1}. \quad (6)$$

Кроме того, необходимо учесть, что петлями фиксированной длины можно соединять различные вертексы. Число способов соединения k

вертексов петлями длиной $k_1, k_2, \dots, k_h$ (без учета порядка соединения вертексов в петлях) равно

$$K_k^{k_1 k_2 \dots k_h} = \frac{k!}{k_1! k_2! \dots k_h!} \frac{1}{v(2)! v(3)! \dots v\left(\left\{\frac{k}{2}\right\}\right)!}, \quad (7)$$

где $v(i)$ — число петель одинаковой длины, соединяющих i вертексов; $\{k/2\}$ — целая часть числа $k/2$.

Таким образом, среднее от k одноэлектронных операторов, описывающих взаимодействие в той же самой оболочке nl^N , выражается:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{F}_1 \dots \mathcal{F}_k \rangle^N &= \binom{4l+2}{N}^{-1} \sum_{h=1}^{\{k/2\}} \sum_{t=h}^{k-h} (-1)^{h+t} \binom{4l+2-k}{N-t} \times \\ &\times \sum_{\substack{k_1 \dots k_h \\ (2 \leq k_1 \leq \dots \leq k_h \leq k)}} K_k^{k_1 \dots k_h} \sum_{t_1=1}^{k_1-1} A_{k_1, t_1-1} \dots \sum_{t_h=1}^{k_h-1} A_{k_h, t_h-1} \times \\ &\times \delta(t_1 + \dots + t_h, t) \delta(k_1 + \dots + k_h, k) B_{k_1} \dots B_{k_h}. \end{aligned} \quad (8)$$

Одноэлектронный оператор с равным нулю рангом относительно полного момента имеет одинаковые результирующие ранги в орбитальном и спиновом пространствах, поэтому, согласно (2.37), (П.3.8) при $k = k' \neq 0$, среднее обладает следующим свойством симметрии относительно замены электронов вакансиями (при замороженных радиальных волновых функциях):

$$\langle \mathcal{F}_1 \dots \mathcal{F}_k \rangle^N = (-1)^k \langle \mathcal{F}_1 \dots \mathcal{F}_k \rangle^{4l+2-N}. \quad (9)$$

Это позволяет произвести в (8) замену

$$\binom{4l+2-k}{N-t} \rightarrow \binom{4l+2-k}{N-t} + (1 - \delta(t, k/2)) (-1)^k \binom{4l+2-k}{N+t-k}, \quad (10)$$

ограничивая при этом суммирование по t от h до $\{k/2\}$.

Вклад спин-орбитального взаимодействия в k -й момент спектра уровней энергии получается путем конкретизации в (8) выражения для минимальной суммы B_k (4), (5). Оно находится прямым суммированием матричного элемента (П.5.3)

$$\begin{aligned} B_k^{so} &= \sum_j (2j+1) \langle nlj | h^{so} | nlj \rangle^k = \\ &= 2^{-k+1} l(l+1) [l^{k-1} + (-1)^k (l+1)^{k-1}] \zeta_{nl}^k, \end{aligned} \quad (11)$$

где ζ_{nl} — постоянная спин-орбитального взаимодействия.

5.2. Дисперсия, асимметрия и эксцесс спектра уровней одной конфигурации

Выражения для дисперсии уровней атома с одной открытой оболочкой [50], а также для некоторых членов третьего и четвертого моментов, соответствующих двухэлектронному взаимодействию внутри подоболочки или между подоболочками [51], были получены при помощи соотношений для генеалогических коэффициентов и матричных элементов операторов — методом, подобным использованному при выводе формулы для средней энергии (2.141). Общая формула для дисперсии спектра [69] была найдена способом неопределенных коэффициентов, исходя из явных формул для простейших конфигураций; при этом максимальный порядок момента как многочлена от чисел электронов в оболочках ограничивался, исходя из зависимости от них следа многоэлектронного оператора. (Как следует из общего метода суммирования, такой способ нахождения сумм применим только в случаях, когда коэффициент у определенного произведения интегралов происходит от одной минимальной суммы или нескольких сумм, но выражающихся через одну и ту же минимальную сумму.) Общие формулы для третьего и четвертого моментов получены в [70] методом, изложенным в разд. 3.2.

Среднее от одного оператора спин-орбитального взаимодействия и любого числа операторов электростатического взаимодействия исчезает, так как в суммируемом выражении только матричный элемент оператора спин-орбитального взаимодействия зависит от полного момента и сумма по этому моменту, согласно (П.2.4), равна нулю. Таким образом, дисперсия разделяется на вклады от спин-орбитального и электростатического взаимодействий:

$$\sigma^2(K) = \sigma_{so}^2(K) + \sigma_e^2(K). \quad (12)$$

Вклад одноэлектронного взаимодействия аддитивен по оболочкам

$$\sigma_{so}^2(K) = \sum_i \sigma_{so}^2(n_i l_i^N), \quad (13)$$

а каждая часть, согласно (8), (11), при $k=2$, $h=1$ имеет выражение

$$\sigma_{so}^2(n l^N) = N(4l+2-N) \frac{l(l+1)}{4(4l+1)} \zeta_{nl}^2. \quad (14)$$

Вклад от электростатического взаимодействия описывается диаграммой на рис. 3.9, а. Он разделяется на члены, соответствующие взаимодействию внутри открытых оболочек и между ними

$$\sigma_e^2(K) = \sum_i \sigma_e^2(n_i l_i^N) + \sum_{i < j} \sigma_e^2(n_i l_i^N n_j l_j^N), \quad (15)$$

которые равны (главные квантовые числа далее опускаются):

$$\sigma_e^2(l^N) = \frac{N(N-1)(4l+2-N)(4l+1-N)}{(4l+2)(4l+1)4l(4l-1)} \sum_{k>0} \sum_{k'>0} \left[\frac{2\delta(k, k')}{2k+1} - \left\{ \begin{matrix} l & l & k \\ l & l & k' \end{matrix} \right\} \right] -$$

$$-\frac{1}{(2l+1)(4l+1)} \Big] \mathcal{F}^k(l, l) \mathcal{F}^{k'}(l, l), \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \sigma_e^2(I_1^{N_1} I_2^{N_2}) &= \frac{N_1(4l_1+2-N_1) N_2(4l_2+2-N_2)}{(4l_1+2)(4l_1+1)(4l_2+2)(4l_2+1)} \times \\ &\times \left\{ \sum_{k>0} \sum_{k'>0} \frac{4\delta(k, k')}{2k+1} \mathcal{F}^k(l_1, l_2) \mathcal{F}^{k'}(l_1, l_2) + \right. \\ &+ \sum_{kk'} \left[\frac{4\delta(k, k')}{2k+1} - \frac{1}{(2l_1+1)(2l_2+1)} \right] \mathcal{G}^k(l_1, l_2) \mathcal{G}^{k'}(l_1, l_2) - \\ &\left. - 4 \sum_{k>0} \sum_{k'} (-1)^{k'} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & k' \end{matrix} \right\} \mathcal{F}^k(l_1, l_2) \mathcal{G}^{k'}(l_1, l_2) \right\}, \quad (17) \end{aligned}$$

где интегралы $\mathcal{F}^k$ и $\mathcal{G}^k$ определены согласно (П.4.7), (П.4.8).



Рис. 5.1. Диаграмма для среднего $\langle \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \rangle^K$ (либо $\langle \mathcal{D} \mathcal{H}^e \mathcal{D}^\dagger \rangle^K$)

В случае одной открытой оболочки, подставляя в среднее $\langle \mathcal{H} \mathcal{H} \mathcal{H} \rangle^N$ гамильтониан $\mathcal{H}$ (3) и учитывая инвариантность среднего от трех операторов относительно порядка их расположения, разделяем его на три члена:

$$\mu_3(I^N) = \mu_3^{so}(I^N) + \mu_3^e(I^N) + 3 \langle \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \rangle^N. \quad (18)$$

Соответствующие диаграммы изображены на рис. 3.5, б, в, 3.9, б—г и 5.1. Определяя их вклады и выполняя суммирование по проекциям одноэлектронных моментов, находим:

$$\mu_3^{so}(I^N) = -\frac{N(4l+2-N)(2l+1-N)(l+1)}{16(4l+1)} \zeta_l^3, \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \rangle^N &= \frac{N(N-1)(4l+2-N)(4l+1-N)}{2(4l+2)(4l+1)4l(4l-1)} \times \\ &\times \sum_{k>0} \left[\frac{k(k+1)}{2} - \frac{(4l+2)l(l+1)}{4l+1} \right] \mathcal{F}^k(l, l) \zeta_l^2, \quad (20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_3^e(I^N) &= \binom{4l+2}{N}^{-1} \sum_{\substack{k>0, k'>0 \\ k''>0}} \left\{ \left[\binom{4l-4}{N-2} + \binom{4l-4}{N-4} \right] \times \right. \\ &\times \left\{ \frac{3}{(2l+1)(4l+1)} \left[\frac{2\delta(k, k')}{2k+1} - \left\{ \begin{matrix} l & l & k \\ l & l & k' \end{matrix} \right\} \right] - \frac{2}{(2l+1)^2(4l+1)^2} + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2 \left\{ \begin{Bmatrix} k & k' & k'' \\ l & l & l \end{Bmatrix}^2 - \begin{Bmatrix} l & l & k \\ l & k' & l \\ k'' & l & l \end{Bmatrix} \right\} + 2 \left(\frac{4l-4}{N-3} \right) \times \\
& \times \left\{ \frac{4\delta(k, k') \delta(k', k'')}{(2k+1)^2} - 6 \frac{\delta(k, k')}{2k+1} \begin{Bmatrix} l & l & k \\ l & l & k'' \end{Bmatrix} + 3 \begin{Bmatrix} l & l & k \\ l & l & k' \end{Bmatrix} \right\} \times \\
& \times \left\{ \begin{Bmatrix} l & l & k \\ l & l & k'' \end{Bmatrix} - 2 \begin{Bmatrix} k & k' & k'' \\ l & l & l \end{Bmatrix}^2 - \frac{6}{(2l+1)(4l+1)} \left[\frac{2\delta(k, k')}{2k+1} - \right. \right. \\
& \left. \left. - \begin{Bmatrix} l & l & k \\ l & l & k' \end{Bmatrix} \right] + \frac{4l+5}{(2l+1)^2(4l+1)^2} \right\} \mathcal{F}^k(l, l) \mathcal{F}^{k'}(l, l) \mathcal{F}^{k''}(l, l). \quad (21)
\end{aligned}$$

Входящие в выражение биномиальные коэффициенты следует выражать через факториалы и сокращать одинаковые множители до конкретизации числа l .

Вклад μ_3^{so} исчезает для полузаполненной оболочки, является положительным при $N > 2l+1$ и отрицательным при $N < 2l+1$. Смешанный член (20) положителен для p -электронов, но отрицателен для d - и f -электронов.

В общем случае конфигурации K с несколькими открытыми оболочками $\mu_3(K)$ разделяется на следующие слагаемые:

$$\begin{aligned}
\mu_3(K) = & \sum_i \mu_3(l_i^{N_i}) + 6 \sum_{i < j} \langle \mathcal{H}_i^{so} \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_j^{so} \rangle^K + \sum_{i < j} \langle \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \rangle^K + \\
& + 6 \sum_{i < j < k} \langle \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{jk}^e \mathcal{H}_{ki}^e \rangle^K + 3 \sum_{i \neq j} \langle \mathcal{H}_i^e \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \rangle^K. \quad (22)
\end{aligned}$$

Здесь $\mu_3(l_i^{N_i})$ — вклад от взаимодействия внутри оболочки $l_i^{N_i}$; $\mathcal{H}_{ij}^e$ — оператор электростатического взаимодействия между оболочками $l_i^{N_i}$ и $l_j^{N_j}$ с исключенной средней энергией; $\mathcal{H}_i^{so}$ — оператор спин-орбитального взаимодействия в оболочке $l_i^{N_i}$. Индексы i, j, k пробегают номера открытых оболочек.

Для неэквивалентных электронов новые диаграммы по сравнению с эквивалентными электронами не появляются, наоборот, вклад некоторых диаграмм исчезает из-за невозможности сверток между операторами рождения и уничтожения электронов в различных оболочках.

Отдельные члены в (22) имеют следующий явный вид ($i \neq j \neq k \neq i$):

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{H}_i^{so} \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_j^{so} \rangle^{N_i N_j} = & \frac{1}{8} \frac{N_i (4l_i + 2 - N_i) N_j (4l_j + 2 - N_j)}{(4l_i + 1)(4l_j + 1)} \times \\
& \times \left[\frac{l_i(l_i+1) l_j(l_j+1)}{(2l_i+1)(2l_j+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_k (-1)^k \begin{Bmatrix} l_i & l_i & 1 \\ l_j & l_j & k \end{Bmatrix} \mathcal{G}^k(l_i, l_j) \zeta_{l_i} \zeta_{l_j}, \quad (23)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \rangle^{N_i N_j} &= \frac{N_i (4l_i + 2 - N_i) N_j (4l_j + 2 - N_j)}{(4l_i + 2) (4l_i + 1) 4l_i (4l_j + 2) (4l_j + 1) 4l_j} \times \\ &\times \{ [(4l_i + 1 - N_i) (4l_j + 1 - N_j) + (N_i - 1) (N_j - 1)] \times \\ &\times D_1 (l_i l_j l_i l_j; l_i l_j l_i l_j; l_i l_j l_i l_j) - [(N_i - 1) (4l_j + 1 - N_j) + \\ &+ (4l_i + 1 - N_i) (N_j - 1)] D_2 (l_i l_j l_i l_j; l_i l_j l_i l_j; l_i l_j l_i l_j) \}, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{jk}^e \mathcal{H}_{ki}^e \rangle^{N_i N_j N_k} &= - \frac{N_i (4l_i + 2 - N_i) N_j (4l_j + 2 - N_j)}{(4l_i + 2) (4l_i + 1) (4l_j + 2) (4l_j + 1)} \times \\ &\times \frac{N_k (4l_k + 2 - N_k)}{(4l_k + 2) (4l_k + 1)} D_2 (l_i l_j l_j l_i; l_j l_k l_k l_j; l_k l_i l_i l_k), \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \rangle^{N_i N_j} &= - \frac{N_i (N_i - 1) (4l_i + 2 - N_i) (4l_i + 1 - N_i)}{(4l_i + 2) (4l_i + 1) 4l_i (4l_i - 1)} \times \\ &\times \frac{N_j (4l_j + 2 - N_j)}{(4l_j + 2) (4l_j + 1)} D_2 (l_i l_i l_i l_i; l_i l_j l_j l_i; l_j l_i l_i l_j), \end{aligned} \quad (26)$$

где D_1 и D_2 — минимальные суммы (3.69), (3.70) (в них учитываются лишь члены, которым соответствуют одинаковые N -множители).

Четвертый момент спектра конфигурации, содержащей одну открытую оболочку, представляется в виде суммы пяти средних:

$$\begin{aligned} \mu_4(I^N) &= \mu_4^{so}(I^N) + \mu_4^e(I^N) + 4 \langle \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^{so} \rangle^N + \\ &+ 4 \langle \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^e \rangle^N + 2 \langle \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \rangle^N. \end{aligned} \quad (27)$$

Вклад спин-орбитального взаимодействия $\mu_4^{so}(I^N)$ находится путем конкретизации (8) ($k=4$) и подстановки минимальной суммы (11):

$$\begin{aligned} \mu_4^{so}(I^N) &= \frac{N(4l+2-N)(l+1)}{32(4l+2)(4l+1)(4l-1)} \zeta_l^4 \{ [(4l+1-N)(4l-N) - \\ &- 4(N-1)(4l+1-N) + (N-1)(N-2)] [l^3 + (l+1)^3] + \\ &+ 6(N-1)(4l+1-N)l(l+1)(2l+1)^2 \}. \end{aligned} \quad (28)$$

В случае среднего четырех операторов электростатического взаимодействия внутри данной оболочки все диаграммы, получаемые из одной и той же основной диаграммы, дают одинаковый вклад и, конкретизируя общее выражение (3.84), находим:

$$\begin{aligned} \mu_4^e(I^N) &= \binom{4l+2}{N}^{-1} \left\{ \left[\binom{4l-6}{N-2} + \binom{4l-6}{N-6} \right] F_1 + \right. \\ &+ \left[\binom{4l-6}{N-3} + \binom{4l-6}{N-5} \right] [2F_2 - 4F_3 + F_4] + \\ &\left. + \binom{4l-6}{N-4} [4F_1 - 8F_2 + 4F_3 - 4F_4 + 3F_5 + 3F_6] \right\}, \end{aligned} \quad (29)$$

где F_i — минимальные суммы (3.77)–(3.82) при всех $n_i l_i$, равных $n l$.

5. Спектр уровней энергии

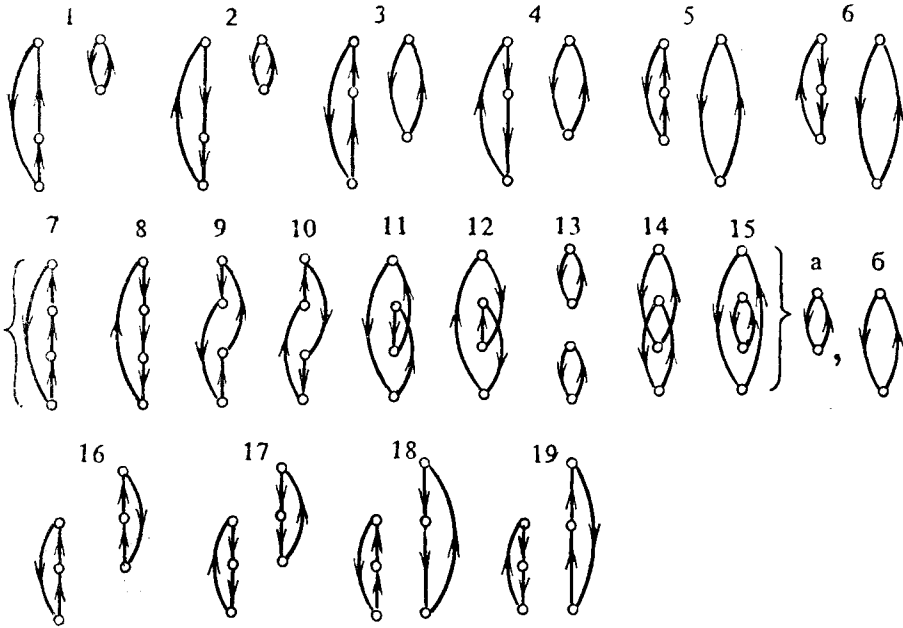


Рис. 5.2. Диаграммы для средних $\langle \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^e \rangle^K$ (1–6), $\langle \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^e \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \rangle^K$ (7a–15a, 16, 17) и $\langle \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \rangle^K$ (7б–15б, 18, 19). В случае диаграмм, обозначенных цифрой с добавочной буквой, цифра указывает первую, а буква — вторую колонки двухколонной диаграммы

Средние, содержащие один и два оператора $\mathcal{H}^e$, описываются соответственно диаграммами 1–6 и 7–19 на рис. 5.2 и имеют выражения

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^{so} \rangle^N &= \frac{N(N-1)(4l+2-N)(4l+1-N)2(2l+1-N)}{(4l+2)(4l+1)4l(4l-1)(4l-2)} \times \\ &\times \frac{3}{2} \sum_{k>0} \left[-\frac{1}{4} k(k+1) + \frac{l(l+1)(2l+1)}{4l+1} \right] \mathcal{F}^k(l, l) \zeta_l^3, \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} &4 \langle \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^e \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \rangle^N + 2 \langle \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \rangle^N = \\ &= 2 \left(\frac{4l+2}{N} \right)^{-1} \left\{ 2 \left[\left(\frac{4l-4}{N-2} \right) - 4 \left(\frac{4l-4}{N-3} \right) + \left(\frac{4l-4}{N-4} \right) \right] M'_0 + \right. \\ &+ \left[\left(\frac{4l-4}{N-2} \right) - 4 \left(\frac{4l-4}{N-3} \right) + \left(\frac{4l-4}{N-4} \right) \right] M_1 + 3 \left(\frac{4l-4}{N-3} \right) [M_0 + 2M_2] + \\ &+ 2 \left[\left(\frac{4l-4}{N-2} \right) - \left(\frac{4l-4}{N-3} \right) + \left(\frac{4l-4}{N-4} \right) \right] M_3 \left. \right\}, \end{aligned} \quad (31)$$

где M_i — частные случаи (при всех $n_i l_i$, равных nl) общих минимальных сумм, соответствующих основным диаграммам 15a (M_0), 7a (M'_0), 9a (M_1), 13a (M_2) и 16 (M_3):

$$M_0(l_\nu l_\xi; l_\xi l_\nu l_\rho l_\eta; l_\rho l_\eta l_\xi l_\nu) =$$

$$= \mathcal{D} \delta(l_v, l_\xi) \frac{1}{8} l_v(l_v+1)(2l_v+1) \zeta_{l_v}^2 \sum_{LS} [L, S] (V_{l_\xi l_\zeta, l_\rho l_\eta}^{LS})^2, \quad (32)$$

$$M'_0(l_v l_\xi; l_\xi l_\zeta l_\rho l_\eta; l_\rho l_\eta l_\lambda l_\zeta; l_\lambda l_v) = \mathcal{D} \delta(l_v, l_\xi) \delta(l_v, l_\lambda) \frac{1}{8} l_v(l_v+1) \zeta_{l_v}^2 \times \\ \times \sum_{LS} [L, S] V_{l_\xi l_\zeta, l_\rho l_\eta}^{LS} V_{l_\rho l_\eta, l_\lambda l_\zeta}^{LS}, \quad (33)$$

$$M_1(l_v l_\xi; l_\xi l_\zeta l_\rho l_\eta; l_\lambda l_\eta l_v l_\zeta; l_\rho l_\lambda) = \\ = \mathcal{D} \delta(l_v, l_\xi) \delta(l_\rho, l_\lambda) \frac{1}{2} (-1)^{l_v+l_\eta+l_\zeta+l_\rho} \zeta_{l_v} \zeta_{l_\rho} \times \\ \times [l_v(l_v+1)(2l_v+1) l_\rho(l_\rho+1)(2l_\rho+1)]^{\frac{1}{2}} \sum_{L_1 S_1 L_2 S_2} [L_1, S_1, L_2, S_2] \times \\ \times V_{l_\xi l_\zeta, l_\rho l_\eta}^{L_1 S_1} V_{l_\lambda l_\eta, l_v l_\zeta}^{L_2 S_2} \left\{ \begin{matrix} l_v & l_\xi & 1 \\ L_1 & L_2 & l_\zeta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_\lambda & l_\rho & 1 \\ L_1 & L_2 & l_\eta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ S_1 & S_2 & 1/2 \end{matrix} \right\}^2, \quad (34)$$

$$M_2(l_v l_\xi; l_\xi l_\zeta l_v l_\eta; l_\lambda l_\eta l_\rho l_\zeta; l_\rho l_\lambda) = \\ = \mathcal{D} \delta(l_v, l_\xi) \delta(l_\rho, l_\eta) \frac{1}{2} [l_v(l_v+1)(2l_v+1) l_\rho(l_\rho+1)(2l_\rho+1)]^{\frac{1}{2}} \zeta_{l_v} \zeta_{l_\rho} \times \\ \times \sum_{L_1 S_1 L_2 S_2} (-1)^{l_\xi+l_\lambda+L_1+S_1+L_2+S_2} [L_1, S_1, L_2, S_2] V_{l_\xi l_\zeta, l_v l_\eta}^{L_1 S_1} V_{l_\lambda l_\eta, l_\rho l_\zeta}^{L_2 S_2} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} l_\xi & l_\zeta & L_1 \\ l_\eta & l_v & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_\lambda & l_\eta & L_2 \\ l_\zeta & l_\rho & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & S_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & S_2 \end{matrix} \right\}, \quad (35)$$

$$M_3(l_v l_\xi; l_\xi l_\lambda l_\zeta l_\rho; l_\zeta l_\rho l_v l_\eta; l_\eta l_\lambda) = \\ = -\mathcal{D} \delta(l_v, l_\xi) \delta(l_\eta, l_\lambda) \frac{1}{4} [l_v(l_v+1)(2l_v+1) l_\eta(l_\eta+1)(2l_\eta+1)]^{\frac{1}{2}} \zeta_{l_v} \zeta_{l_\eta} \times \\ \times \sum_{LS} (-1)^{l_\xi+l_\eta+L+S} [L, S] V_{l_\xi l_\lambda, l_\zeta l_\rho}^{LS} V_{l_\zeta l_\rho, l_v l_\eta}^{LS} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} l_v & l_\eta & L \\ l_\lambda & l_\xi & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & S \\ 1/2 & 1/2 & 1 \end{matrix} \right\}, \quad (36)$$

где матричный элемент V^{LS} определен согласно (3.58), а число $\mathcal{D}$ было введено в разд. 3.2.

Для конфигурации с любым числом открытых оболочек четвертый момент выражается через средние операторы взаимодействия внутри различных оболочек и между ними:

$$\mu_4(K) = \sum_i \mu_4(l_i^{N_i}) + 6 \sum_{i < j} \langle \mathcal{H}_i \mathcal{H}_i \rangle \langle \mathcal{H}_j \mathcal{H}_j \rangle +$$

$$\begin{aligned}
& + 6 \sum'_{\substack{i < j \\ k}} \langle \mathcal{H}_k \mathcal{H}_k \rangle \langle \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \rangle + 6 \sum_{\substack{i < j \\ k < l (i < k)}} \langle \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \rangle \langle \mathcal{H}_{kl}^e \mathcal{H}_{kl}^e \rangle + \\
& + \sum'_{ij} \{ \mathcal{H}_i \mathcal{H}_i \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \} + \sum_{i < j} \{ \mathcal{H}_i \mathcal{H}_j \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \} + \sum'_{ij} \{ \mathcal{H}_i^{so} \mathcal{H}_j^{so} \mathcal{H}_i^e \mathcal{H}_j^e \} + \\
& + \sum'_{ij} \{ \mathcal{H}_i^{so} \mathcal{H}_i^{so} \mathcal{H}_j^{so} \mathcal{H}_{ij}^e \} + 4 \sum'_{ij} \langle \mathcal{H}_i^e \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_i^e \rangle + \\
& + \sum'_{\substack{i \\ j < k}} \{ \mathcal{H}_i^e \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ik}^e \mathcal{H}_{jk}^e \} + \sum'_{\substack{i < j \\ k}} \{ \mathcal{H}_i^{so} \mathcal{H}_j^{so} \mathcal{H}_{ik}^e \mathcal{H}_{jk}^e \} + \\
& + \sum'_{\substack{i \\ j < k}} \{ \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ik}^e \mathcal{H}_{ik}^e \} + \sum'_{\substack{i < j \\ k}} \{ \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{jk}^e \mathcal{H}_{ki}^e \} + \\
& + \sum'_{\substack{i \\ j < k}} \{ \mathcal{H}_i^e \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ik}^e \mathcal{H}_{jk}^e \} + \sum'_{\substack{i < j \\ kl}} \langle \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{jk}^e \mathcal{H}_{kl}^e \mathcal{H}_{li}^e \rangle. \quad (37)
\end{aligned}$$

Здесь индексы у операторов обозначают номера оболочек, на которые они действуют; $\mathcal{H}_i = \mathcal{H}_i^e + \mathcal{H}_i^{so}$. Суммирование проводится по всем открытым оболочкам, штрих у знака суммы означает, что все индексы суммирования должны принимать различные значения. Скобками $\{ \}$ обозначены суммы средних от тех же операторов при различном их порядке:

$$\{ \mathcal{O}_1 \mathcal{O}_2 \mathcal{O}_3 \mathcal{O}_4 \} = 8 \{ \mathcal{O}_1 \mathcal{O}_2 \mathcal{O}_3 \mathcal{O}_4 \} + 8 \langle \mathcal{O}_1 \mathcal{O}_3 \mathcal{O}_2 \mathcal{O}_4 \rangle + 8 \langle \mathcal{O}_4 \mathcal{O}_2 \mathcal{O}_1 \mathcal{O}_3 \rangle, \quad (38)$$

$$\{ \mathcal{O}_1 \mathcal{O}_2 \mathcal{O}_3 \mathcal{O}_3 \} = 8 \langle \mathcal{O}_1 \mathcal{O}_2 \mathcal{O}_3 \mathcal{O}_3 \rangle + 4 \langle \mathcal{O}_1 \mathcal{O}_3 \mathcal{O}_2 \mathcal{O}_3 \rangle, \quad (39)$$

$$\{ \mathcal{O}_1 \mathcal{O}_1 \mathcal{O}_2 \mathcal{O}_2 \} = 4 \langle \mathcal{O}_1 \mathcal{O}_1 \mathcal{O}_2 \mathcal{O}_2 \rangle + 2 \langle \mathcal{O}_1 \mathcal{O}_2 \mathcal{O}_1 \mathcal{O}_2 \rangle. \quad (40)$$

Средние, содержащие три и два оператора спин-орбитального взаимодействия, имеют выражения:

$$\begin{aligned}
\{ \mathcal{H}_i^{so} \mathcal{H}_i^{so} \mathcal{H}_j^{so} \mathcal{H}_{ij}^e \} &= - \frac{3N_i(4l_i+2-N_i)N_j(4l_j+2-N_j)(2l_i+1-N_i)}{(4l_i+2)(4l_i+1)4l_i(4l_j+2)(4l_j+1)} \times \\
&\times \sum_k (-1)^k [k(k+1) - l_i(l_i+1) - l_j(l_j+1)] \mathcal{G}^k(l_i, l_j) \zeta_{l_i}^2 \zeta_{l_j}, \quad (41)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\{ \mathcal{H}_i^{so} \mathcal{H}_i^e \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_j^{so} \} &= 24 \frac{N_i(N_i-1)(4l_i+2-N_i)(4l_i+1-N_i)}{(4l_i+2)(4l_i+1)4l_i(4l_i-1)} \times \\
&\times \frac{N_j(4l_j+2-N_j)}{(4l_j+2)(4l_j+1)} M_2(l_i l_i; l_i l_i l_i l_i; l_j l_j l_j l_j; l_i l_j), \quad (42)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\{ \mathcal{H}_i^{so} \mathcal{H}_i^{so} \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \} &= \frac{2N_i(4l_i+2-N_i)N_j(4l_j+2-N_j)}{(4l_i+2)(4l_i+1)4l_i(4l_i-1)(4l_j+2)(4l_j+1)} \times \\
&\times \{ [(4l_i+1-N_i)(4l_i-N_i) + (N_i-1)(N_i-2)] (2\bar{M}_0' + \bar{M}_1) + \\
&+ (N_i-1)(4l_i+1-N_i)(-8\bar{M}_0' + 3\bar{M}_0 - 4\bar{M}_1 + 6\bar{M}_2) \}, \quad (43)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \{ \mathcal{H}_i^{so} \mathcal{H}_j^{so} \mathcal{H}_{ij}^e \mathcal{H}_{ij}^e \} &= \frac{4 N_i (4l_i + 2 - N_i) N_j (4l_j + 2 - N_j)}{(4l_i + 2) (4l_i + 1) 4l_i (4l_j + 2) (4l_j + 1) 4l_j} \times \\ &\times \{ [-2 (4l_i + 1 - N_i) (N_j - 1) - 2 (N_i - 1) (4l_j + 1 - N_j) + \\ &+ (N_i - 1) (N_j - 1) + (4l_i + 1 - N_i) (4l_j + 1 - N_j)] \times \\ &\times M_1(l_i l_i; l_i l_j l_j l_j; l_j l_i l_i l_j; l_j l_j) + [2 (4l_i + 1 - N_i) (4l_j + 1 - N_j) + \\ &+ 2 (N_i - 1) (N_j - 1) - (4l_i + 1 - N_i) (N_j - 1) - \\ &- (N_i - 1) (4l_j + 1 - N_j)] M_3(l_i l_i; l_i l_j l_i l_j; l_i l_j l_i l_j; l_j l_j), \end{aligned} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \{ \mathcal{H}_i^{so} \mathcal{H}_j^{so} \mathcal{H}_{ik}^e \mathcal{H}_{jk}^e \} &= 24 \frac{N_i (4l_i + 2 - N_i) N_j (4l_j + 2 - N_j) N_k (4l_k + 2 - N_k)}{(4l_i + 2) (4l_i + 1) (4l_j + 2) (4l_j + 1) (4l_k + 2) (4l_k + 1)} \times \\ &\times M_2(l_i l_i; l_i l_k l_i l_k; l_j l_k l_j l_k; l_j l_j). \end{aligned} \quad (45)$$

Минимальные суммы M_i определены согласно (32)–(36), а в (43) использовано обозначение

$$\bar{M}_k \equiv M_k(l_i l_i; l_i l_j l_i l_j; l_i l_j l_i l_j; l_i l_i). \quad (46)$$

Различные средние четырех операторов электростатического взаимодействия, содержащиеся в (37), находятся при помощи общей формулы (3.86).

Средние характеристики спектра уровней подконфигурации (релятивистской конфигурации) будут рассматриваться в разд. 5.6.

5.3. Особенности спектров атомов с одной открытой оболочкой

Явные выражения для низших моментов спектра могут быть использованы не только для приближенного описания функции распределения без проведения расчета отдельных уровней (см. разд. 2.3), но также для изучения общих особенностей спектров, определения типа связи и вкладов различных взаимодействий в основные характеристики спектров, для оценки точности используемого приближения и т. п. Проиллюстрируем некоторые из этих возможностей на примере спектров атомов и ионов с одной открытой оболочкой.

В случае конфигурации с одним электроном или вакансией кроме заполненных оболочек моменты спектра в одноконфигурационном приближении определяются только одноэлектронным спин-орбитальным взаимодействием и безразмерные величины асимметрия κ_1 (2.89), эксцесс κ_2 (2.90), а также σ^2/ζ_l^2 ($l \neq 0$) не зависят от точности радиальных орбиталей и являются функциями только орбитального квантового числа l [70]:

$$\kappa_1(l) = -\kappa_1(l^{4l+1}) = -\sqrt{l(l+1)}, \quad (47)$$

$$\kappa_2(l) = \kappa_2(l^{4l+1}) = -\frac{2l^2 + 2l - 1}{l(l+1)}, \quad (48)$$

$$\sigma^2(l)/\zeta_l^2 = \sigma^2(l^{4l+1})/\zeta_l^2 = \frac{1}{4} l(l+1). \quad (49)$$

Их значения очень хорошо (с точностью 4—6 значащих цифр) согласуются с экспериментальными данными для различных оболочек тяжелых атомов [71]. С уменьшением n различия возрастают, особенно для p -электронов, из-за неучтенных корреляционных эффектов. Следовательно, дублетная структура спектров атомов с одним электроном или вакансией практически определяется одноэлектронным спин-орбитальным взаимодействием и очень слабо зависит от взаимодействий „спин—чужая орбита“, „спин—спин“ и других релятивистских, а также корреляционных поправок.

Выражение для момента спектра представляет собой конечный степенной ряд радиальных интегралов, в случае конкретного l — с численными коэффициентами при них. Например, для p^2 -оболочки имеем:

$$\sigma^2(p^2) = 0,0288 (F^2)^2 + 0,8 \zeta_p^2, \quad (50)$$

$$\mu_3(p^2) = 0,006912 (F^2)^3 + 0,072 F^2 \zeta_p^2 - 0,2 \zeta_p^3, \quad (51)$$

$$\mu_4(p^2) = 0,00373248 (F^2)^4 + 0,12672 (F^2)^2 \zeta_p^2 - 0,144 F^2 \zeta_p^3 + 1,5 \zeta_p^4. \quad (52)$$

Коэффициенты приведены с различным числом цифр, поскольку они являются точными числами. Для p^4 -оболочки изменяются только знаки при нечетных степенях ζ_p . В случае p^3 -оболочки аналогично получаем:

$$\sigma^2(p^3) = 0,0432 (F^2)^2 + 0,9 \zeta_p^2, \quad (53)$$

$$\mu_3(p^3) = -0,005184 (F^2)^3 + 0,108 F^2 (\zeta_p)^2, \quad (54)$$

$$\mu_4(p^3) = 0,00435456 (F^2)^4 + 0,13824 (F^2)^2 \zeta_p^2 + 2,025 \zeta_p^4. \quad (55)$$

Имеет место явная корреляция между степенью интеграла F^2 (или взаимосвязанной с ней степенью постоянной ζ_p) и величиной численного коэффициента у этого члена — он быстро уменьшается с ростом степени F^2 . Поскольку основная информация о физических особенностях оператора заключена в самих радиальных интегралах, то параметр малости, по-видимому, связан с тем, что взаимодействие двухэлектронного типа в среднем слабее, чем одноэлектронное взаимодействие. С другой стороны, величина ζ_l содержит в себе постоянную тонкой структуры α , поэтому для атомов с малым зарядом ядра Z при $\zeta_p \ll F^2$ моменты $\mu_k(l^N)$ все же в основном определяются электростатическим взаимодействием. В случае нейтральных атомов вклад спин-орбитального взаимодействия (совместно со смешанным членом) становится больше вклада электростатического взаимодействия в дисперсию и экссесс спектра атома с открытой оболочкой np^N только при $n \geq 6$ (рис. 5.3).

Квадратный корень из дисперсии спектра характеризует ее ширину ΔE — энергетическое расстояние между верхним и основным уровнями конфигурации. Отношение $\Delta E/\sigma$ имеет порядок величины 3—5, оно зависит от числа электронов в оболочке, ее орбитального и в меньшей степени главного квантовых чисел (рис. 5.4). Поскольку верхний и основной термы обычно удалены от других, а спектр в одноконфигурационном приближении получается шире экспериментального, то для

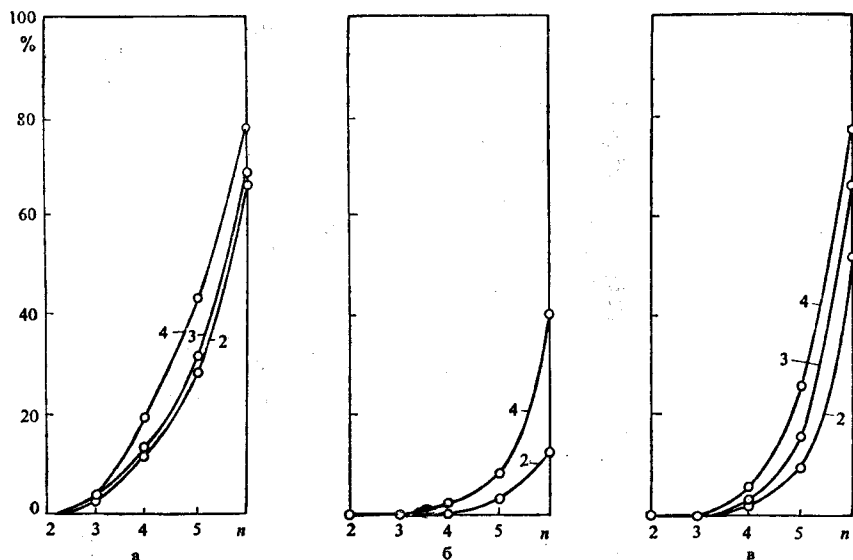


Рис. 5.3. Процентные вклады электростатического взаимодействия (сверху от соответствующей кривой) и спин-орбитального взаимодействия совместно со смешанным членом (снизу от кривой) в дисперсию (а), асимметрию (б) и эксцесс (в) спектра уровней энергии оболочки np^N [70]. Цифры у кривых — числа электронов N в рассматриваемых конфигурациях

оценки ширины спектра при использовании теоретических значений радиальных интегралов часто применяется ширина нормального распределения уровней (2.81).

Поскольку дисперсия является одной из основных характеристик спектра, а ее выражение разделяется на вклады от электростатического

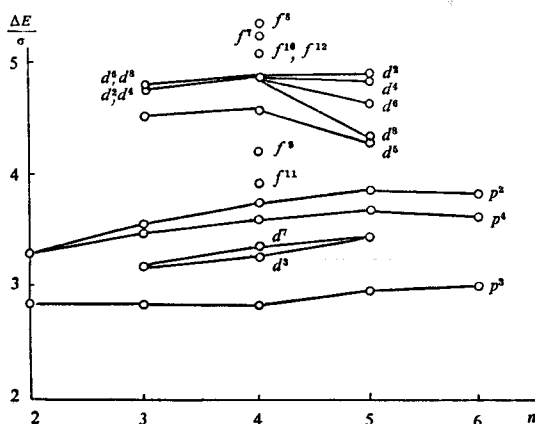


Рис. 5.4. Отношение энергетической ширины спектра ΔE к корню из его дисперсии для различных конфигураций с одной открытой оболочкой: np^2 , np^3 , np^4 (экспериментальные данные [71]) и nd^N ($N=2-8$), $4f^N$ (результаты расчета в одноконфигурационном приближении [70, 63])

и спин-орбитального взаимодействий (не содержит смешанного члена), то относительную величину квадратных корней этих вкладов σ_{so}/σ_e можно использовать как меру для оценки типа связи. Она предпочтительнее обычно используемого отношения радиальных интегралов $\zeta_{nl}/F^2 (nl, nl)$, поскольку тип связи зависит не только от величины интегралов, но также и от угловых коэффициентов при них.

Асимметрия спектра положительна, если большинство состояний находятся в нижней части спектра, и отрицательна, если они концентрируются в верхней части спектра (см. рис. 2.1, а). В случае связи внутри оболочки, близкой к LS -связи, уровни с большими значениями моментов S и L и тем самым с большим числом состояний имеют тенденцию располагаться ниже и вследствие этого обычно $\chi_1 > 0$ [24, 70, 72]. Для легких атомов исключение составляет конфигурация p^3 : основной терм полузаполненной оболочки имеет $L=0$ и при небольшом числе уровней это обуславливает отрицательность $\chi_1 (p^3)$. Согласно (54), она становится положительной лишь в случае jj -связи при

$$\zeta_p/F^2 > 0,22.$$

Результаты расчета асимметрии $\chi_1 (np^N)$ в приближении Хартри—Фока для нейтральных атомов согласуются достаточно хорошо со значениями этого коэффициента, определенными по экспериментальным спектрам для $n=3, 4$ (рис. 5.5, а). При $n=5$ согласие ухудшается вследствие неучета релятивистских эффектов. В случае $n=2$ теоретические значения χ_1 совпадают с предельными $\zeta_p \rightarrow 0$

$$\chi_1^e(p^2) = \chi_1^e(p^4) = \sqrt{2}, \quad \chi_1^e(p^3) = -1/\sqrt{3} \quad (56)$$

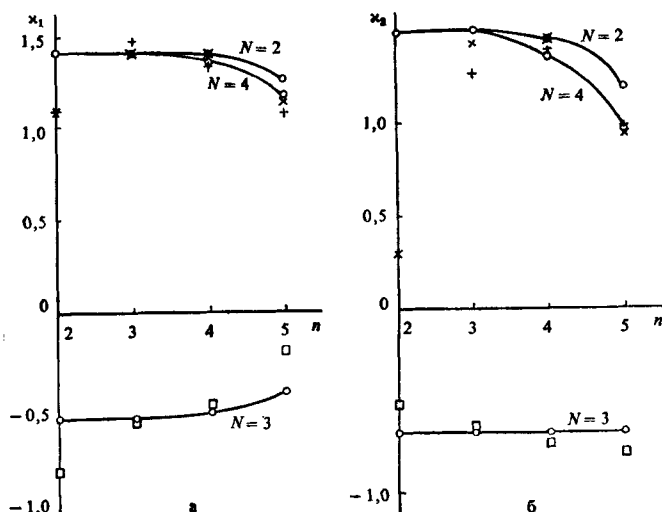


Рис. 5.5. Асимметрия χ_1 (а) и эксцесс χ_2 (б) для нейтральных атомов с np^N -оболочкой, рассчитанные в приближении Хартри—Фока [70] ($\circ$), а также по экспериментальным спектрам [71] ($\times$ — np^2 , $\square$ — np^3 , $+$ — np^4)

и не зависят от величины интеграла F^2 . Существенное отличие от экспериментальных данных здесь обусловлено известным корреляционным эффектом — сильным смешиванием конфигураций $2s^2 2p^N + 2p^{N+2}$, искажающим также соотношение для энергий термов

$$\frac{E(^1S) - E(^1D)}{E(^1D) - E(^3P)}, \quad (57)$$

одноконфигурационное значение которого, например, для $Cl 2p^2$ получается равным 1,5, в то время как экспериментальное значение составляет только 1,14 [24]. Еще более чувствителен к точности определения этих расстояний для $2p^2$ - и $2p^4$ -электронов эксцесс χ_2 (рис. 5.5, б). Таким образом, теоретические коэффициенты χ_1 и χ_2 могут быть использованы для оценки точности приближения.

Отсутствие экспериментальных положений некоторых верхних уровней атомов с открытыми d^N - и f^N -оболочками или их ненадежная классификация затрудняет систематическое сравнение теоретических коэффициентов χ_1 и χ_2 с экспериментальными данными для этих оболочек.

Дисперсия $\sigma^2(l^N)$, а также второй и третий члены третьего момента (18) инвариантны (при замороженных волновых функциях) относительно замены $N \rightarrow 4l+2-N$, в то время как $\mu_3^{so}(l^N)$ меняет знак. Это, а также отличие радиальных волновых функций, обуславливает нарушение симметрии $\chi_1(l^N)$ относительно половины оболочки в ряду атомов с заполняющейся оболочкой (рис. 5.6, а).

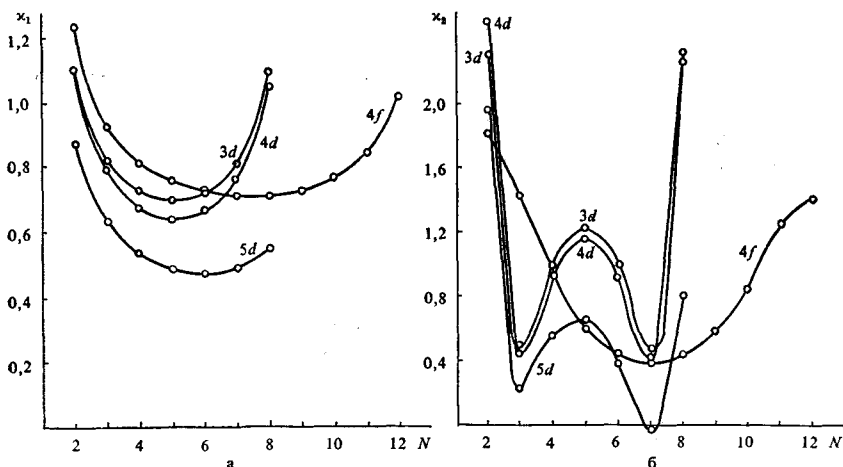


Рис. 5.6. Изменение асимметрии χ_1 (а) и эксцесса χ_2 (б) в ряду нейтральных атомов при заполнении nd^N и $4f^N$ -оболочек. Результаты расчета в приближении Хартри—Фока [70]

Коэффициент χ_1 имеет минимум для полузаполненной d^5 - или f^7 -оболочки по той же причине, что и для p^3 -оболочки. Нарушение симметрии $N \rightarrow 4l+2-N$ увеличивается при возрастании асимметричного спин-орбитального члена $\mu_3^{so}(l^N)$, т. е. для электронов с меньшим $l (\neq 0)$ и

с большим n , а также для конфигураций ионов по сравнению с теми же конфигурациями атомов.

Экспесс спектров большинства атомов с одной открытой оболочкой при $1 < N < 4l + 1$ тоже является положительным (рис. 5.6, б), следовательно, плотность уровней по мере их приближения к средней энергии возрастает быстрее, чем для нормального распределения уровней. Симметрия между электронами и вакансиями нарушается лишь одним членом $\langle \mathcal{H}^e \mathcal{H}^{so} \mathcal{H}^{so} \rangle^N$ в (27), который для всех $l > 1$ при $N < 2l + 1$ положителен, при $N > 2l + 1$ — отрицателен и исчезает в случае полузаполненной оболочки. Для спектров p - и f -электронов $\chi_2(l^N)$ имеет минимум при $N = 2l + 1$, а в случае d -оболочки появляется дополнительный максимум.

Результаты расчета в том же приближении Хартри—Фока величин σ^2 , χ_1 и χ_2 для изоэлектронных рядов с открытой nd^N -оболочкой показывают, что σ растет как почти линейная функция заряда ядра Z , а коэффициенты χ_1 и χ_2 уменьшаются с увеличением Z тем быстрее, чем больше n (рис. 5.7).

При данном числе электронов N коэффициенты χ_1 и χ_2 зависят от относительной величины интегралов $\zeta_{nl}/F^2(nl, nl)$ и $F^k(nl, nl)/F^2(nl, nl)$,

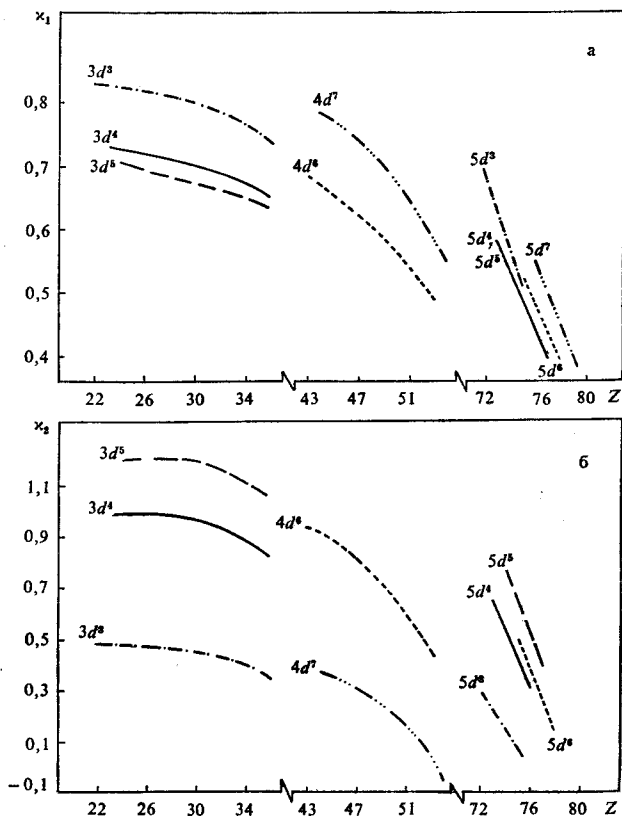


Рис. 5.7. Изменение асимметрии χ_1 (а) и экспесса χ_2 (б) спектра nd^N -оболочки в изоэлектронных рядах [72]

практически — от первого отношения, поскольку второе для определенных квантовых чисел nl является почти постоянным. На рис. 5.8 показана зависимость асимметрии $\chi_1(f^N)$ от упрощенного параметра $\zeta_f/(5+\zeta_f)$, характеризующего условия связи в оболочке. По мере его возрастания и приближения связи к jj -связи χ_1 в практически достижимом интервале

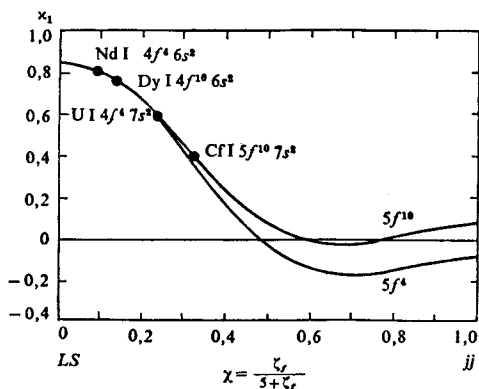


Рис. 5.8. Изменение асимметрии χ_1 при переходе от LS - к jj -связи. Точки соответствуют теоретическим значениям χ_1 для нейтральных лантаноидов и актиноидов [24]

значений параметра уменьшается, и, таким образом, распределение уровней приближается к нормальному. Все же в пределе $\zeta_f \rightarrow \infty$ асимметрия не стремится к нулевому значению, а переходит в отрицательную область. Это обусловлено тем обстоятельством, что в jj -связи электроны с $j=l-1/2$ имеют большую энергию связи, чем электроны с $j=l+1/2$, которым соответствует больший статистический вес.

5.4. Смешивание конфигураций и его средние характеристики

Средние характеристики спектра как суммарные величины слабее зависят от погрешностей расчета отдельных уровней, однако возмущение многих уровней, особенно энергетически близлежащими конфигурациями, может существенно изменять такие характеристики. Об этом, например, свидетельствует расхождение с экспериментальными данными одноконфигурационных значений асимметрии и эксцесса для конфигурации $2p^2$ (см. рис. 5.5). В случае сильно смешивающихся конфигураций целесообразно определять средние характеристики всего комплекса таких конфигураций. Изложенный в разд. 3.2 метод суммирования позволяет находить средние характеристики комплекса без диагонализации матрицы энергии и нахождения коэффициентов смешивания. Момент спектра уровней энергии комплекса, состоящего из нескольких сильно смешивающихся конфигураций

$$\mathcal{K} = K_1 + K_2 + \dots + K_p, \quad (58)$$

определяется аналогично (1)

$$\mu_k(\mathcal{K}) = \frac{1}{g(\mathcal{K})} \sum_{\Upsilon} [\langle \mathcal{K} \Upsilon | H | \mathcal{K} \Upsilon \rangle - E(\mathcal{K})]^k, \quad (59)$$

но суммирование здесь проводится по состояниям всего комплекса, а $g(\mathcal{K})$ и $\bar{E}(\mathcal{K})$ соответствуют числу состояний в нем и средней энергии комплекса:

$$g(\mathcal{K}) = \sum_{i=1}^p g(K_i), \quad \bar{E}(\mathcal{K}) = \frac{1}{g(\mathcal{K})} \sum_{i=1}^p g(K_i) \bar{E}(K_i). \quad (60)$$

Разлагая бином в (59), добавляя, как в (2.115), суммирование по нулевым недиагональным матричным элементам в базисе волновых функций промежуточной связи в приближении смешивания конфигураций, выражая эти функции через одноконфигурационные волновые функции чистой связи и выполняя суммирование по коэффициентам разложения, разделяем момент спектра уровней энергии комплекса на две части: одну, зависящую только от одноконфигурационных величин, и вторую, содержащую межконфигурационные матричные элементы. Вторая часть $\Delta\mu_k^{CI}(\mathcal{K})$ исчезает при выключении смешивания конфигураций (приравнении к нулю межконфигурационных матричных элементов) и имеет смысл изменения момента спектра комплекса вследствие смешивания конфигураций, в то время как первая часть представляет собой момент суммарного спектра в одноконфигурационном приближении

$$\mu_k(\mathcal{K}) = \mu_k^{sum}(\mathcal{K}) + \Delta\mu_k^{CI}(\mathcal{K}). \quad (61)$$

Поскольку в определении начального момента α_k отсутствует средняя энергия комплекса, то проще рассматривать такие моменты, а затем переходить к центральным при помощи соотношений (2.57)–(2.59). Момент $\alpha_k^{sum}(\mathcal{K})$ – среднее одноконфигурационных моментов

$$\alpha_k^{sum}(\mathcal{K}) = \frac{1}{g(\mathcal{K})} \sum_i g(K_i) \alpha_k(K_i). \quad (62)$$

Для центральных моментов такое простое соотношение уже не имеет места.

Изменение второго начального момента вследствие смешивания конфигураций аддитивно относительно вкладов от всех пар конфигураций и выражается через суммы по многоэлектронным квантовым числам квадратов межконфигурационных матричных элементов

$$\Delta\alpha_2^{CI}(\mathcal{K}) = \frac{2}{g(\mathcal{K})} \sum_{i < j} g(K_i) \langle H_{\mathbf{k}_i \mathbf{k}_j} H_{\mathbf{k}_j \mathbf{k}_i} \rangle^{K_i} = \frac{2}{g(\mathcal{K})} \sum_{i < j} \mathcal{S}(K_i, K_j), \quad (63)$$

где

$$\mathcal{S}(K_i, K_j) = \sum_{\gamma\gamma'} \langle K_i \gamma | H | K_j \gamma' \rangle^2, \quad (64)$$

H – гамильтониан атома (2.4), его нижние индексы в (63) указывают конфигурации, между которыми он действует. Если конфигурации отличаются состояниями двух электронов или одного электрона, но с различным орбитальным моментом, то $H = \mathcal{H}$ и межконфигурационный гамильтониан во вторично-квантованной форме является унитарно-

неприводимым; в иных случаях его надо выражать через унитарно-неприводимые операторы согласно (3.26), (3.34)–(3.37). Изменение момента описывается теми же диаграммами, что и момент того же порядка. В случае двухэлектронного возбуждения сумма квадратов матричных элементов имеет выражение [29, 23]

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma\gamma'} \langle K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \gamma | H | K_0 l_1^{N_1-2} l_2^{N_2+2} \gamma' \rangle^2 = \\ = g(K_0) \begin{pmatrix} 4l_1 \\ N_1-2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4l_2 \\ N_2 \end{pmatrix} M(l_1 l_1, l_2 l_2). \end{aligned} \quad (65)$$

Здесь K_0 — другие заполненные или открытые оболочки; $M(l_1 l_1, l_2 l_2)$ — отдельный случай суммы квадратов двухэлектронных матричных элементов (минимальной суммы):

$$\begin{aligned} M(l_1 l_2, l_3 l_4) = \sum_{LS} [L, S] \langle l_1 l_2 LS | h^e | l_3 l_4 LS \rangle^2 = \\ = 16 N_{l_1, l_3}^2 N_{l_2, l_4}^2 \sum_{kk'} \left\{ \frac{\delta(k, k')}{2k+1} [\mathcal{R}^k(l_1 l_2, l_3 l_4)^2 + \mathcal{R}^k(l_1 l_2, l_4 l_3)^2] - \right. \\ \left. - (-1)^{k+k'} \begin{Bmatrix} l_1 & l_3 & k \\ l_2 & l_4 & k' \end{Bmatrix} \mathcal{R}^k(l_1 l_2, l_3 l_4) \mathcal{R}^{k'}(l_1 l_2, l_4 l_3) \right\}, \end{aligned} \quad (66)$$

где $\mathcal{R}^k$ — интеграл (П.4.3), рассчитываемый с волновыми функциями обеих конфигураций; N_{l_1, l_3} — нормировочный множитель (П.4.2).

В случае конфигураций, отличающихся орбитальным квантовым числом одного электрона, имеем

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma\gamma'} \langle K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \gamma | H | K_0 l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1} \gamma' \rangle^2 = g(K_0) \left[\begin{pmatrix} 4l_1-1 \\ N_1-2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4l_2+1 \\ N_2 \end{pmatrix} \times \right. \\ \times M(l_1 l_1, l_1 l_2) + \begin{pmatrix} 4l_1+1 \\ N_1-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4l_2-1 \\ N_2-1 \end{pmatrix} M(l_1 l_2, l_2 l_2) \Big] + \\ + \sum_i \frac{g(K_0)}{g(l_i^{N_i})} \begin{pmatrix} 4l_i \\ N_i-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4l_1+1 \\ N_1-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4l_2+1 \\ N_2 \end{pmatrix} M(l_i l_1, l_i l_2), \quad l_1 \neq l_2. \end{aligned} \quad (67)$$

Суммирование по i проводится по всем открытым оболочкам, содержащимся в K_0 .

Если конфигурации отличаются лишь главным квантовым числом одного электрона, то вклад в $\Delta \alpha_{2I}^{CI}$ вносят также оператор кинетической энергии электронов и их потенциальной энергии в поле ядра, одноэлектронный унитарно-неприводимый оператор (3.34) или (3.36), выделяе-

мый из оператора электростатического взаимодействия между электронами, а также оператор спин-орбитального взаимодействия [66]

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\gamma\gamma'} \langle n_1 l^{N_1} n_2 l^{N_2} \gamma | H | n_1 l^{N_1-1} n_2 l^{N_2+1} \gamma' \rangle^2 = \\
 & = \begin{pmatrix} 4l+1 \\ N_1-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4l-1 \\ N_2-1 \end{pmatrix} M(n_2 l n_2 l, n_1 l n_2 l) + \begin{pmatrix} 4l-1 \\ N_1-2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4l+1 \\ N_2 \end{pmatrix} \times \\
 & \times M(n_1 l n_1 l, n_1 l n_2 l) + [l]^{-1} \left[\begin{pmatrix} 4l+1 \\ N_1-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4l-1 \\ N_2-2 \end{pmatrix} \bar{M}(n_2 l n_2 l, n_2 l n_1 l)^2 + \right. \\
 & + \begin{pmatrix} 4l-1 \\ N_1-3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4l+1 \\ N_2 \end{pmatrix} \bar{M}(n_1 l n_1 l, n_1 l n_2 l)^2 + 2 \begin{pmatrix} 4l \\ N_1-2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4l \\ N_2-1 \end{pmatrix} \times \\
 & \times \bar{M}(n_1 l n_1 l, n_1 l n_2 l) \bar{M}(n_2 l n_2 l, n_2 l n_1 l) \left. \right] + \\
 & + 2\sqrt{2} I(n_1 l, n_2 l) \left[\begin{pmatrix} 4l \\ N_1-2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4l+1 \\ N_2 \end{pmatrix} \bar{M}(n_1 l n_1 l, n_1 l n_2 l) + \right. \\
 & + \begin{pmatrix} 4l+1 \\ N_1-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4l \\ N_2-1 \end{pmatrix} \bar{M}(n_2 l n_2 l, n_2 l n_1 l) \left. \right] + \\
 & + (4l+2) \begin{pmatrix} 4l+1 \\ N_1-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4l+1 \\ N_2 \end{pmatrix} I(n_1 l, n_2 l)^2 + \\
 & + \begin{pmatrix} 4l+1 \\ N_1-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4l+1 \\ N_2 \end{pmatrix} \frac{1}{2} l(l+1)(2l+1) \zeta_{n_1 l, n_2 l}^2. \quad (68)
 \end{aligned}$$

Здесь M определено согласно (66); $\bar{M}$ — сумма двухэлектронных межконфигурационных матричных элементов в первой степени:

$$\begin{aligned}
 \bar{M}(n_1 l_1 n_2 l_2, n'_1 l_1 n'_2 l_2) &= \sum_{LS} [L, S] \langle n_1 l_1 n_2 l_2 LS | h^e | n'_1 l_1 n'_2 l_2 LS \rangle = \\
 &= 4 N_{n_1 l_1, n_2 l_2} N_{n'_1 l_1, n'_2 l_2} \left[2 [l_1, l_2] R^0(n_1 l_1 n_2 l_2, n'_1 l_1 n'_2 l_2) - \right. \\
 & \left. - \sum_k (-1)^k \mathcal{R}^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n'_2 l_2 n'_1 l_1) \right]; \quad (69)
 \end{aligned}$$

$\zeta_{n_1 l, n_2 l}$ — межконфигурационная постоянная спин-орбитального взаимодействия, а $I(n_1 l, n_2 l)$ — межконфигурационный интеграл (П.4.27).

Если обе конфигурации содержат другие открытые оболочки, то в межконфигурационных элементах и тем самым в сумме по их квадратам появляются дополнительные члены:

$$\sum_{\gamma\gamma'} \langle n_1 l^{N_1} n_2 l^{N_2} n_3 l_3^N \gamma | H | n_1 l^{N_1-1} n_2 l^{N_2+1} n_3 l_3^N \gamma' \rangle^2 =$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{4l_3+2}{N_3} \right) \sum_{\gamma\gamma'} \langle n_1 l^{N_1} n_2 l^{N_2} \gamma | H | n_1 l^{N_1-1} n_2 l^{N_2+1} \gamma' \rangle^2 + \\
&+ \left(\frac{4l+1}{N_1-1} \right) \left(\frac{4l+1}{N_2} \right) \left(\frac{4l_3}{N_3-1} \right) M(n_1 l n_3 l_3, n_2 l n_3 l_3) + \\
&+ \frac{1}{4l+2} \left(\frac{4l+1}{N_1-1} \right) \left(\frac{4l+1}{N_2} \right) \left(\frac{4l_3}{N_3-2} \right) \bar{M}(n_1 l n_3 l_3, n_2 l n_3 l_3)^2 + \\
&+ \frac{\sqrt{2}}{2l+1} \left(\frac{4l_3+1}{N_3-1} \right) \bar{M}(n_1 l n_3 l_3, n_2 l n_3 l_3) \left[\left(\frac{4l+1}{N_1-1} \right) \left(\frac{4l}{N_2-1} \right) \times \right. \\
&\times \bar{M}(n_2 l n_2 l, n_2 l n_1 l) + \left(\frac{4l}{N_1-2} \right) \left(\frac{4l+1}{N_2} \right) \bar{M}(n_1 l n_1 l, n_1 l n_2 l) \left. \right] + \\
&+ 2 \left(\frac{4l+1}{N_1-1} \right) \left(\frac{4l+1}{N_2} \right) \left(\frac{4l_3+1}{N_3-1} \right) I(n_1 l, n_2 l) \bar{M}(n_1 l n_3 l_3, n_2 l n_3 l_3). \quad (70)
\end{aligned}$$

Изменения третьего и четвертого начальных моментов спектра уровней комплекса смешивающихся конфигураций выражаются через средние от гамильтонианов следующим образом:

$$\begin{aligned}
\Delta \alpha_3^{CI}(\mathcal{K}) &= \\
&= \frac{3}{g(\mathcal{K})} \left\{ \sum'_{ij} \langle H_i H_{ij} H_{ji} \rangle^{K_i+2} \sum_{i<j<k} \langle H_{ij} H_{jk} H_{ki} \rangle^{K_i} \right\} g(K_i), \quad (71) \\
\Delta \alpha_4^{CI}(\mathcal{K}) &= \frac{2}{g(\mathcal{K})} \left\{ \sum_{i<j} \langle H_{ij} H_{ji} H_{ij} H_{ji} \rangle^{K_i+2} \sum'_{ij} \langle H_i H_{ij} H_{ji} H_i \rangle^{K_i} + \right. \\
&+ 2 \sum_{i<j} \langle H_i H_{ij} H_j H_{ji} \rangle^{K_i+4} \sum'_{j<k} \langle H_i H_{ij} H_{jk} H_{ki} \rangle^{K_i} + \\
&+ 2 \sum'_{j<k} \langle H_{ij} H_{ji} H_{ik} H_{ki} \rangle^{K_i} + \left. \sum'_{i<j} \langle H_{ij} H_{jk} H_{kl} H_{li} \rangle^{K_i} \right\} g(K_i), \quad (72)
\end{aligned}$$

где H_i , H_{ij} — гамильтонианы атома во вторично-квантованной форме, действующие соответственно внутри конфигурации K_i и между конфигурациями K_i и K_j ; суммирование проводится по всем конфигурациям комплекса; штрих у знака суммы означает, что все индексы суммирования принимают различные значения. Формулы для отдельных средних находятся путем выражения операторов H_i , H_{ij} через унитарно-неприводимые операторы и применения диаграммного метода суммирования. Средние трех и четырех двухэлектронных операторов описываются общими формулами (3.76) и (3.86).

Для оценки степени смешивания различных конфигураций, а также для определения конфигураций, которые в первую очередь следует учитывать в разложении многоконфигурационной волновой функции,

можно использовать среднюю характеристику — силу смешивания конфигураций. Уровни двух конфигураций смешиваются тем сильнее, чем больше соответствующие межконфигурационные матричные элементы и чем ближе энергетически находятся взаимодействующие уровни. На основании этого сила смешивания конфигураций K и K' определяется [73, 23]

$$T(K, K') = \frac{\sum_{\gamma\gamma'} \langle K\gamma | H | K'\gamma' \rangle^2}{\sigma^2(K, K')}, \quad (73)$$

где

$$\sigma^2(K, K') = \frac{\sum_{\gamma\gamma'} [\langle K\gamma | H | K\gamma \rangle - \langle K'\gamma' | H | K'\gamma' \rangle]^2 \langle K\gamma | H | K'\gamma' \rangle^2}{\sum_{\gamma\gamma'} \langle K\gamma | H | K'\gamma' \rangle^2} \quad (74)$$

— дисперсия расстояний между смешивающимися уровнями с учетом величины связывающих их матричных элементов.

Предположим, что конфигурации отличаются квантовыми числами двух электронов или одного электрона с различным l , тогда межконфигурационный оператор является унитарно-неприводимым. Гамильтониан, описывающий взаимодействие внутри конфигурации, приводится путем исключения из него средней энергии и $T(K, K')$ выражается через средние от произведений унитарно-неприводимых операторов:

$$\begin{aligned} T(K, K') = & \vartheta(K, K')^2 \{ g(K) \langle \mathcal{H}_{KK'} \mathcal{H}_K \mathcal{H}_K \mathcal{H}_{K'K} \rangle^K + \\ & + g(K') \langle \mathcal{H}_{K'K} \mathcal{H}_K \mathcal{H}_K \mathcal{H}_{KK'} \rangle^{K'} - 2g(K) \langle \mathcal{H}_K \mathcal{H}_{KK'} \mathcal{H}_K \mathcal{H}_{K'K} \rangle^K + \\ & + \vartheta(K, K') [\bar{E}(K) - \bar{E}(K')] [2\bar{E}(K, K') - \bar{E}(K) + \bar{E}(K')] \}^{-1}, \end{aligned} \quad (75)$$

где индексы у гамильтониана указывают конфигурации, на которые он действует; $\bar{E}(K)$ — средняя энергия конфигурации K . Величина $\bar{E}(K, K')$ в случае энергетически разделенных конфигураций имеет смысл среднего расстояния между уровнями двух смешивающихся конфигураций с учетом величины связывающих их матричных элементов

$$\bar{E}(K, K') = \frac{\sum_{\gamma\gamma'} [\langle K\gamma | H | K\gamma \rangle - \langle K'\gamma' | H | K'\gamma' \rangle] \langle K\gamma | H | K'\gamma' \rangle^2}{\sum_{\gamma\gamma'} \langle K\gamma | H | K'\gamma' \rangle^2}. \quad (76)$$

Оно для рассматриваемого типа конфигураций выражается через среднее трех двухэлектронных операторов (3.76)

$$\begin{aligned} \bar{E}(K, K') = & \bar{E}(K) - \bar{E}(K') + \\ & + \vartheta(K, K')^{-1} g(K) [\langle \mathcal{H}_K \mathcal{H}_{KK'} \mathcal{H}_{K'K} \rangle^K - \langle \mathcal{H}_{KK'} \mathcal{H}_K \mathcal{H}_{K'K} \rangle^K]. \end{aligned} \quad (77)$$

Величина, получаемая при делении $T(K, K')$ на число состояний конфигурации K , смешивающихся с состояниями конфигурации K' , имеет

смысл среднего значения квадрата веса конфигурации K в волновых функциях состояний конфигурации K' .

При рассмотрении смешивания конфигураций, энергетические интервалы которых не перекрываются, вместо дисперсии $\sigma^2(K, K')$ в (73) можно использовать квадрат среднего расстояния между смешивающимися состояниями $\bar{E}(K, K')$.

Эффект смешивания конфигурации со многими энергетически удаленными конфигурациями может быть учтен в виде поправки к энергиям уровней во втором порядке теории возмущений:

$$\Delta E(K\gamma) = \sum_{K' (\neq K)} \sum_{\gamma'} \frac{\langle K\gamma | H | K'\gamma' \rangle^2}{E(K\gamma) - E(K'\gamma')}. \quad (78)$$

Если расстояния между уровнями $E(K\gamma) - E(K'\gamma')$ значительно больше ширины спектра $\Delta E(K')$ конфигурации K' , то энергетический знаменатель можно заменить средним значением $\bar{E}(K) - \bar{E}(K')$ [74, 75] или $\bar{E}(K\gamma, K')$ (получаемым аналогично (76), но путем усреднения только по состояниям γ') и вынести его из под знака суммы по γ' . Тогда поправка к энергии уровня $K\gamma$ из-за его взаимодействия с уровнями конфигурации K'

$$\Delta E(K\gamma, K') = \bar{E}(K\gamma, K')^{-1} \sum_{\gamma'} \langle K\gamma | H | K'\gamma' \rangle \langle K'\gamma' | H | K\gamma \rangle \quad (79)$$

выражается при помощи метода суммирования по промежуточным состояниям через матричный элемент эффективного оператора

$$\Delta E(K\gamma, K') = \bar{E}(K\gamma, K')^{-1} \langle K\gamma | H^{ef} | K\gamma \rangle, \quad (80)$$

который представляет собой произведение двух гамильтонианов H в форме вторичного квантования

$$H^{ef} = HH. \quad (81)$$

Эффективные операторы H_e^{ef} , соответствующие электростатическому взаимодействию между электронами, приведены для различных пар конфигураций в приложении 7.

В случае пары бриллюэновских конфигураций

$$K = n_1 l^{N_1} n_2 l^{N_2}, \quad K' = n_1 l^{N_1-1} n_2 l^{N_2+1} \quad (82)$$

вклады в H^{ef} от одноэлектронных операторов спин-орбитального взаимодействия, а также кинетической энергии электронов и потенциальной энергии в поле ядра находятся по формулам:

$$H_{so}^{ef} = -\frac{3}{2} l(l+1)(2l+1) \zeta_{n_1 l, n_2 l}^2 \left\{ \sum_x [x]^2 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & x \\ l & l & l \end{Bmatrix} \times \right. \\ \left. \times \begin{Bmatrix} 1 & 1 & x \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{Bmatrix} V^{(x_{x0})}(n_1 l) + \sum_{x l x' l' w z z'} (-1)^{x+l+z+z'+w} \times \right.$$

$$\begin{aligned} & \times [x, x', t, t', z, z'] \left\{ \begin{matrix} 1 & z & x \\ l & l & l \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & z & t \\ l & l & l \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & z' & x' \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right\} \times \\ & \times \left\{ \begin{matrix} 1 & z' & t' \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} x & x' & w \\ z' & z & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} t & t' & w \\ z' & z & 1 \end{matrix} \right\} \times \\ & \times (V^{(txw)}(n_1 l) \cdot V^{(xx'w)}(n_2 l)), \end{aligned} \quad (83)$$

$$H_0^{ef} = I^2(n_1 l, n_2 l) \left[- \sum_{xx'} [x, x'] (V^{(xx)}(n_1 l) \cdot V^{(xx)}(n_2 l)) + N_1 \right]. \quad (84)$$

Здесь $V^{(txw)}$ — оператор (2.10); $\zeta_{n_1 l, n_2 l}$ — межконфигурационная постоянная спин-орбитального взаимодействия, а $I(n_1 l, n_2 l)$ — межконфигурационный интеграл (П.4.27). Если $I(n_1 l, n_2 l)$ выразить из уравнения Хартри—Фока через интегралы электростатического взаимодействия R^k , то H_0^{ef} частично, а для некоторых конфигураций даже полностью компенсируется соответствующими членами в H_0^{ef} [66, 23].

Для оценки среднего воздействия конфигурации K' на уровни энергии конфигурации K можно ввести среднюю поправку [76, 77]

$$\Delta \bar{E}(K, K') = \frac{1}{g(K)} \sum_{\gamma} \Delta E(K\gamma, K'), \quad (85)$$

которая при замене энергетического знаменателя средней энергией (76) аппроксимируется выражением

$$\Delta \bar{E}(K, K') \approx \frac{\mathcal{S}(K, K')}{g(K) \bar{E}(K, K')}, \quad (86)$$

где $\mathcal{S}(K, K')$ определено согласно (64).

Некоторым недостатком метода корреляционных поправок (79) к энергиям уровней, рассчитываемых в базисе одноконфигурационных волновых функций, является медленное убывание поправок в ряду возбужденных конфигураций K' . Сходимость метода существенно улучшается при использовании трансформированных радиальных волновых функций конфигурации K в качестве волновых функций возбужденных конфигураций [75, 76].

Сумму по возбужденным конфигурациям можно разделить на парциальные суммы, в которых все члены имеют одинаковые спин-угловые части, а суммирование проводится только по главным квантовым числам и затрагивает лишь радиальные интегралы. Эти суммы радиальных интегралов, входящие в матричный элемент эффективного оператора, можно рассматривать как полуэмпирические параметры (наряду с одноконфигурационными интегралами) и находить методом наименьших квадратов, минимизируя среднее квадратичное отклонение между рассчитанными и известными экспериментальными значениями энергии уровней. Чтобы при расширении набора таких параметров (включении дополнительных поправок) ранее определенные параметры изменялись в наименьшей степени, необходима взаимная ортогональность опера-

торов H_i , соответствующих этим параметрам [78]. Матричные элементы ортогонального набора операторов должны удовлетворять условию

$$\sum_{\gamma\gamma'} \langle \gamma | H_i | \gamma' \rangle \langle \gamma' | H_j | \gamma \rangle = N_i^2 \delta(i, j), \quad (87)$$

где N_i — нормировочная постоянная. Эта система уравнений решается численным методом после расчета спин-угловых коэффициентов в матричных элементах операторов H_i .

Выражения для некоторого числа основных моментов спектра также могут быть использованы для нахождения радиальных интегралов полуэмпирическим методом наименьших квадратов. Поскольку с ростом порядка момента k его численное значение возрастает, а важность для спектра — уменьшается, то моменты следует умножать на некоторый весовой коэффициент, например k^{-a} , где a — некоторое число, большее единицы. Для увеличения точности метода целесообразно в выражения для моментов включать также поправки вследствие смешивания конфигураций. Это достигается путем добавления к гамильтониану H в выражения для момента μ_k более важных членов эффективно гамильтониана (81), например, оператора $(U^{(1)} \cdot U^{(1)})$ [69], соответствующего известной поправке $\alpha L(L+1)$.

5.5. Статистика уровней атома

Определение статистических характеристик спектров при помощи их моментов или эмпирическим путем — непосредственно по известным экспериментальным или теоретическим спектрам — позволяет изучать статистические особенности распределения атомных уровней, отличия от нормального закона распределения и т. п. Общие статистические свойства уровней энергии фермионной системы могут быть моделированы методом случайных матриц [79–82].

Пусть спектр уровней системы, состоящей из N частиц, распределенных в Ω одночастичных состояниях, определяется p -частичным гамильтонианом, матрица которого является не только эрмитовой, но и вещественной. Предположим, что выполняется статистическая гипотеза [79]: амплитуды или p -электронные матричные элементы в выражении для оператора в форме вторичного квантования (2.19) являются случайными числами, которые можно считать без потери общности удовлетворяющими нормальному распределению со средней величиной, равной нулю.

В случае системы, состоящей из достаточно большого числа частиц $N \gg 1$, в [82] получены общие выражения для моментов спектра уровней такой системы. В пределе $N \ll \Omega$ они превращаются в моменты нормального распределения, если $N \gg p$, и в моменты полукругового распределения, если $N = p$. Сложные реальные фермионные системы удовлетворяют условию $N \gg p$, поскольку взаимодействие между ними в основном является двухэлектронным (кроме того, H содержит и одноэлектронные члены), но для них обычно плохо выполняется первое условие $N \ll \Omega$.

Соответствие распределения уровней фермионных систем нормальному распределению более систематически изучалось в ядерной спектроскопии [55, 81, 82], при этом рассматривались совокупности уровней с определенными значениями полного момента J и четности $\mathcal{P}$, относительно которых матрица энергии является диагональной. Результаты расчета энергетических спектров систем нуклонов при $N \geq 4$ и Ω порядка 20 с использованием реалистичных ядерных гамильтонианов ($p \leq 2$) показывают, что плотность уровней имеет почти нормальный вид [81].

В атомной спектроскопии известно большое число экспериментальных, полуэмпирических и чисто теоретических данных об уровнях энергии всех существующих в природе нейтральных атомов и многих ионов, однако пока статистический анализ проводился лишь эмпирически для малого числа спектров, в основном для атомов с одной открытой оболочкой либо для комплекса смешивающихся конфигураций [24, 83–86, 70, 72]. Выводы этих работ не являются общими и однозначными. Распределение уровней в рассмотренных сложных спектрах приближенно соответствует нормальному закону, однако обнаружены статистически значимые отклонения от него, например, в экспериментальных или полуэмпирических спектрах $\text{MnI } 3d^5$, $\text{TaII } (5d+6s)^4$, $\text{HfI } 5d^26s^2$, $5d^26s6p$, $5d^36p$ [84] и в теоретических спектрах атомов с nd^N -оболочкой [72] (рис. 5.9, 5.10). В последней работе, как и в некоторых других работах,

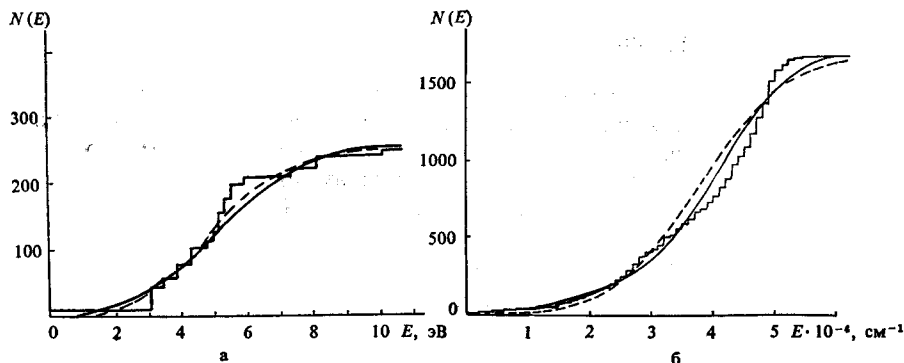


Рис. 5.9. Функция распределения уровней $N(E)$ (2.73) (точная — гистограмма; нормальная — сплошная линия; аппроксимированная при помощи первых четырех моментов — штриховая) для полуэмпирического спектра $\text{MnI } 3d^5$ (а) и экспериментального спектра HfI (б) [84]. E — энергия относительно основного уровня

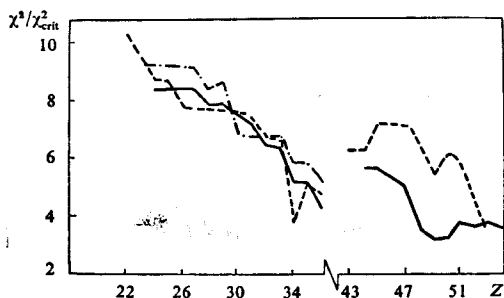


Рис. 5.10. Отношение рассчитанного в приближении Хартри—Фока значения меры χ^2 (89) к критическому значению (для 5% уровня вероятности) как функция от атомного номера Z для спектров изоэлектронных рядов атомов с открытой nd^N -оболочкой (штриховая — $3d^2$, $4d^6$; штрих-пунктирная — $3d^4$, $4d^7$; сплошная линия — $3d^5$, $4d^7$) [72]

в качестве критерия согласованности распределения с нормальным законом используется χ^2 -тест. Спектр нормируется к $\bar{E}=0$, $\sigma=1$, и весь интервал энергий разделяется на k интервалов $(-\infty, E_1)$, (E_1, E_2) , ..., (E_{k-1}, ∞) таким образом, чтобы разность значений нормальной функции распределения на краях каждого интервала была равна

$$F_n(E_{i+1}) - F_n(E_i) = g/k, \quad (88)$$

где g — полное число состояний в спектре. Пусть g_i — число состояний в интервале i , тогда мера отличия

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k (g_i - g/k)^2 g/k. \quad (89)$$

Для изоэлектронных последовательностей атомов с d^N -оболочкой рассчитанные значения χ^2 в 3–10 раз превышают критические значения χ_{crit}^2 , соответствующие 5% уровню вероятности (рис. 5.10).

Результаты расчета коэффициентов κ_1 и κ_2 для атомов с d^N - или f^N -оболочкой (см. рис. 5.6, 5.7) тоже свидетельствуют об их существенном отличии от нулевых значений при нормальном распределении. Зна-

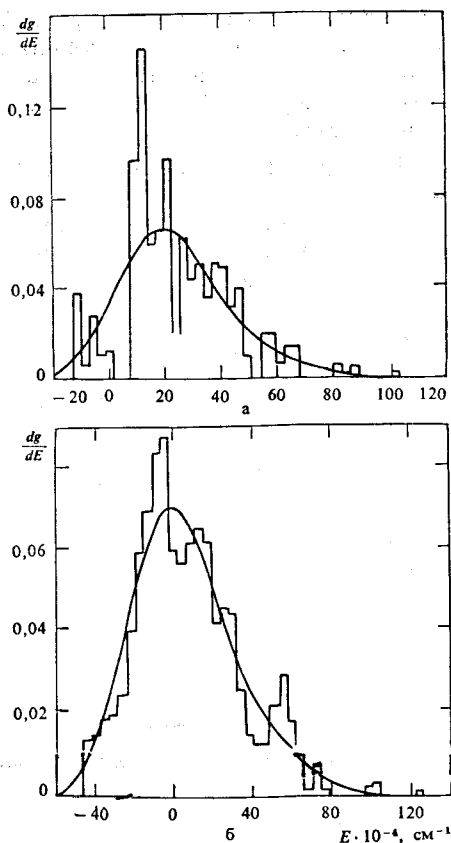


Рис. 5.11. Частота состояний dg/dE (2.65) как функция от энергии E : а — FeI $3d^6 4s 4p$ (асимметрия $\kappa_1=0,59$) и б — HoI $4f^{10} 5d 6s^2$ ($\kappa_1=0,70$) [24]. Результаты расчета методом Хартри—Фока с учетом некоторых релятивистских поправок

чительная асимметричность характерна и распределениям уровней ряда изученных сложных атомов с двумя и тремя открытыми оболочками (рис. 5.11, а, б).

Видимо, числа электронов в оболочке N порядка 5–7 и числа одноэлектронных состояний Ω , равные 10 (d^N -оболочка) или 14 (f^N -оболочка) нельзя считать хорошо удовлетворяющими асимптотическим условиям $\Omega \gg N$ и $N \gg p$. Для оболочек нуклонов Ω удваивается из-за наличия дополнительного изоспинового квантового числа и первое условие удовлетворяется лучше. Отметим, что уменьшение значений x_1 и x_2 при возрастании одноэлектронного спин-орбитального взаимодействия по сравнению с двухэлектронным электростатическим взаимодействием (см. рис. 5.7) можно объяснить [72] лучшим удовлетворением условия $N \gg p$ вследствие приближения частичного ранга гамильтониана p к единице. Высказывалось также предположение [84], что статистика уровней может зависеть от природы взаимодействия между фермионами — в атомах оно является отталкивательным и дальнотействующим, в то время как в ядрах — притягательным и короткодействующим.

В [87] при помощи численных примеров изучалось влияние симметрии системы на плотность уровней. Увеличение симметрии моделировалось дополнительным сохранением некоторого квантового числа, приводящим к уменьшению числа недиагональных матричных элементов матрицы энергии. При этом плотность уровней приближалась к нормальной плотности.

Наряду с распределением уровней, характеризующим их среднюю плотность, важную статистическую информацию о спектрах представляют их флуктуационные характеристики (указывающие на отклонения от среднего поведения, на группировку уровней), такие как распределение междууровневых расстояний и спектральная жесткость [88–90, 85].

Обозначим $S \equiv S(E)$ — расстояние между соседними уровнями при энергии E , а $\rho(S)$ — плотность расстояний или интервалов. $\rho(S)dS$ имеет смысл вероятности того, что если энергия одного уровня — E , то следующий уровень будет в интервале между $E+S$ и $E+S+dS$ ($S \geq 0$).

Функцию $\rho(S)dS$ можно выразить [81]

$$\rho(S)dS = P(1 \in dS | 0 \in S) P(0 \in S), \quad (90)$$

где $P(0 \in S)$ — вероятность, что интервал длины S имеет 0 уровней; она равна вероятности, что расстояние больше, чем S

$$P(0 \in S) = \int_S^{\infty} \rho(S') dS'. \quad (91)$$

Первый множитель в правой части (90) представляет собой условную вероятность того, что если интервал длиной S не содержит ни одного уровня, то интервал длиной dS имеет один уровень.

Если между расположением уровней корреляций нет, т. е. расположение уровня не зависит от положения соседних уровней, то $P(1 \in dS | 0 \in S)$

факторизуется. Выражая $P(1 \in dS)$ через среднее расстояние между уровнями $D(E) \equiv D$ (2.74)

$$P(1 \in dS) \equiv dS/D, \quad (92)$$

подставляя в (90) и решая полученное уравнение при условиях

$$\int_0^{\infty} \rho(S') dS' = 1, \quad \int_0^{\infty} S' \rho(S') dS' = D, \quad (93)$$

находим, что распределение расстояний удовлетворяет закону Пуассона:

$$\rho(S) = \frac{1}{D} \exp\left(-\frac{S}{D}\right), \quad S \geq 0. \quad (94)$$

Если между уровнями имеет место линейное отталкивание [81] и

$$P(1 \in dS | 0 \in S) \sim S dS, \quad (95)$$

то расстояния удовлетворяют распределению Вигнера

$$\rho(S) = \frac{\pi S}{2D^2} \exp\left(-\frac{\pi S^2}{4D^2}\right), \quad S \geq 0. \quad (96)$$

Отметим, что оно хорошо аппроксимирует распределение расстояний между собственными значениями для гауссова ортогонального ансамбля, состоящего из вещественных симметричных матриц, элементы которых до диагонализации являются случайными числами, удовлетворяющими нормальному закону [79].

Описывает ли формула (96) известное отталкивание между уровнями одинаковой симметрии [67], характеризующимися приближенными квантовыми числами, относительно которых матрица энергии не является диагональной? Проведенные исследования сложных спектров различных атомов [88, 91, 85, 86] показали, что реальное распределение междуровневых расстояний может соответствовать обоим зависимостям (94), (96) и часто реализуется промежуточный вариант. При этом рассматривались экспериментальные уровни с одинаковыми полным моментом и четностью, между которыми возможен эффект отталкивания. На рис. 5.12 приведены результаты, усредненные не только по различным моментам J , но и по различным переходным элементам.

Эффект отталкивания ярче выражен для спектров атомов тяжелых элементов. Распределение расстояний между соседними уровнями одинаковой симметрии в этих спектрах хорошо аппроксимируется формулой Вигнера — отталкивание приводит к уменьшению числа малых интервалов между уровнями. Для легких элементов распределение, как правило, ближе к экспоненциальному пуассоновскому — при случайном распределении уровней более вероятны малые расстояния между ними. Для средних элементов реализуется промежуточный случай. Причина этих изменений достаточно проста: с увеличением Z возрастает роль спин-орбитального взаимодействия, матричные элементы которого недиагональны по результирующим квантовым числам LS , следо-

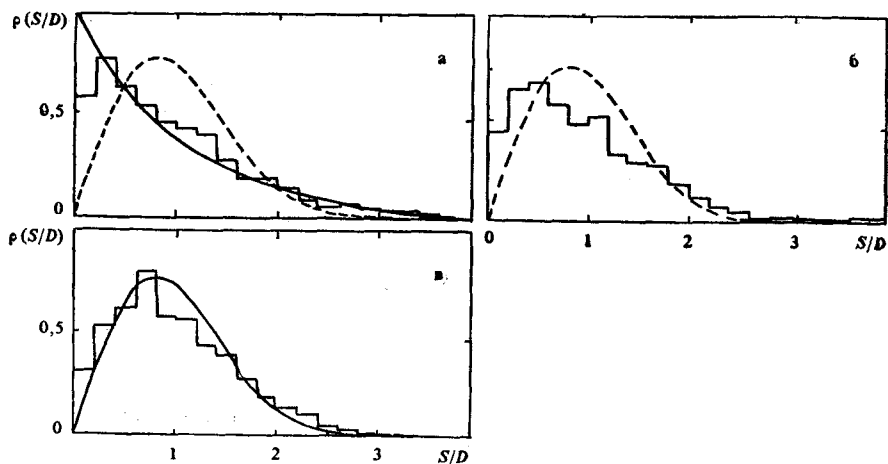


Рис. 5.12. Распределение расстояний между соседними нечетными уровнями одинаковой симметрии в экспериментальных спектрах элементов четвертого, пятого и шестого периодов [88] (*a* — Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; *б* — Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd; *в* — Hf, Ta, W, Re, Os, Ir). Функция плотности расстояний между уровнями $\rho(S/D)$ получена путем усреднения функций плотности для последовательностей уровней отдельных атомов с определенными значениями полного момента J . D — среднее расстояние между уровнями (2.74)

вательно, отталкивание уровней проявляется сильнее. Таким образом, распределение междууровневых расстояний содержит информацию о чистоте связи и может указывать на существование скрытой симметрии системы частиц.

Распределение расстояний между соседними уровнями конфигурации без учета их полного углового момента J близко к распределению Вигнера [88, 91], поскольку большинство недиагональных матричных элементов в квазидиагональной матрице энергии равны нулю.

Если распределение междууровневых расстояний чувствительно к корреляциям между близлежащими уровнями в спектре, то их упорядоченность на больших по сравнению со средним междууровневым расстоянием масштабах характеризуется спектральной жесткостью $\Delta_3(L)$ [89, 90].

Пусть имеем функцию распределения уровней $N(E)$ (2.73), построенную при помощи моментов спектра или — в виде ступенчатой функции — непосредственно по самому спектру, и имеющую смысл числа уровней с энергией, меньшей E . Величина $\Delta_3(L)$ получается путем расчета среднего квадратичного отклонения этой функции от прямой линии (соответствующей постоянной плотности уровней), которая наилучшим образом аппроксимирует $N(E)$ в некотором энергетическом интервале L ,

$$\Delta_3(L, E) = \frac{1}{L} \min_{AB} \int_E^{E+L} (N(E') - AE' - B)^2 dE' \quad (97)$$

и усреднения по E

$$\Delta_3(L) = \langle \Delta_3(L, E) \rangle_E. \quad (98)$$

Чем медленнее растет жесткость $\Delta_3(L)$ с ростом L , тем менее вероятны в спектре тесные группы уровней и промежутки с пониженной их плотностью [90]. Функция $\Delta_3(L)$ получается равной:

для эквидистантной последовательности уровней —

$$\Delta_3(L) = \frac{1}{12}, \quad (99)$$

для случайно распределенных уровней —

$$\Delta_3(L) = \frac{L}{15}, \quad (100)$$

и для гауссова ортогонального ансамбля при $L \gg 1$ —

$$\Delta_3(L) \approx \frac{1}{\pi^2} \ln L - 0,00687. \quad (101)$$

Рассмотрение различных последовательностей уровней с определенным полным моментом J и четностью в спектрах атомов и ионов редкоземельных элементов NdI, NdII, SmII и TbI [85] показало, что их жесткость хорошо описывается формулой (101) (рис. 5.13).

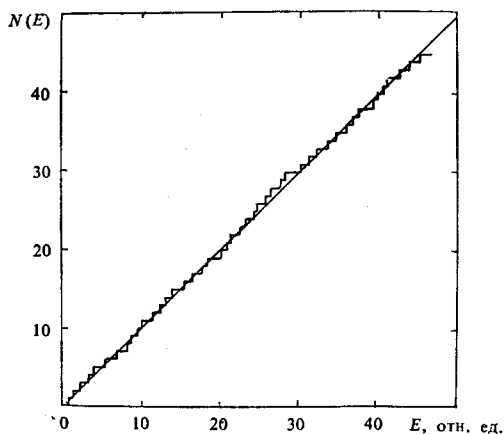


Рис. 5.13. Функция распределения уровней $N(E)$ (2.73) для экспериментального спектра TbI $9/2^-$ [85]. Согласие между экспериментальным значением $\Delta_3^{exp} = 0,31$ и следующим из модели гауссова ортогонального ансамбля $\Delta_3^{GOE} = 0,38 \pm 0,11$ можно считать хорошим

5.6. Группы уровней в спектре

В случае связи, близкой к LS -связи, особенно для оболочки эквивалентных электронов, одними из важнейших среди многоэлектронных квантовых чисел атома являются собственные значения спиновых моментов. Полный спин атома сохраняется в нерелятивистском приближении без учета спин-орбитального взаимодействия. Поскольку обменное электростатическое взаимодействие возникает лишь между электронами с одинаковыми проекциями их спинов, то энергия многоэлектронного сос-

тояния существенно зависит от спиновых моментов электронных оболочек.

В разд. 4.2 была изложена методика усреднения энергии по всем квантовым числам, за исключением спиновых. Определяя матричный элемент оператора $\mathcal{P}(S_1)$ (4.45) при помощи формул (Ф.3.6), (Ф.3.10), а также (П.3.5), (П.3.7) и подставляя в (4.43), находим выражение для средней электростатической энергии оболочки электронов с данным спиновым квантовым числом S ($l \neq 0$):

$$\begin{aligned} \bar{E}^e(nl^N S) = & \left\{ -\frac{1}{4l(l+1)} S(S+1) - \frac{2l+3}{16l(l+1)(2l+1)} N(N-1) + \right. \\ & \left. + \frac{3}{16l(l+1)} N \right\} \sum_{k>0} \mathcal{F}^k(nl, nl) + \frac{N(N-1)}{2} F^0(nl, nl), \end{aligned} \quad (102)$$

где $\mathcal{F}^k$ — интеграл F^k (П.4.5) вместе с присоединенным к нему одно-электронным субматричным элементом. Впервые эта формула была получена в [26] при помощи правила сумм Слэтера (1.17).

Согласно (102) средняя энергия уровней с данным S понижается квадратично при увеличении S (больше электронов могут иметь одинаково направленные спины, вследствие чего возрастает обменное взаимодействие между ними). Тенденция расположения терма большей мультиплетности энергетически ниже характерна спектрам атомов с одной открытой оболочкой, хотя полное разделение термов по их спину имеет место только в некоторых простейших конфигурациях.

От большинства уровней обычно удалены группы уровней основного и верхнего термов. Они, особенно нижние уровни, играют важную роль в спектре: именно в основном состоянии находится большинство свободных атомов при температурах до нескольких сотен °C, из этого состояния происходит их возбуждение или ионизация во многих экспериментах. При более высоких температурах заселяются и другие уровни основного терма.

Основной терм оболочки электронов имеет, как правило, максимальную мультиплетность $\tilde{S} = \mathcal{N}/2$, что до получения формулы (102) было установлено Хундом эмпирически ($\mathcal{N}$ — число электронов при $N \leq 2l+1$ или число вакансий при $\mathcal{N} > 2l+1$). Второе правило Хунда гласит: основной терм имеет максимальное значение орбитального момента $\tilde{L}$, возможное при данном $\tilde{S}$. При учете принципа Паули получается:

$$\tilde{L} = \frac{1}{2} \mathcal{N}(2l+1-\mathcal{N}). \quad (103)$$

Для описания состояний максимальной мультиплетности можно использовать пространство состояний с фиксированной проекцией спина [26, 92], что позволяет получить явные выражения для коэффициентов при интегралах электростатического взаимодействия [63]. Коэффициент для основного зависящего от терма члена с $k=2$ имеет вид

$$f_2(l^N \Upsilon \tilde{L} \tilde{S}) = \{ -aL(L+1) + \varphi_l(N) \} \langle l \| C^{(2)} \| l \rangle^2, \quad (104)$$

где a — положительный численный коэффициент, а $\varphi_l(N)$ для p - и d -электронов — некоторая простая функция от числа электронов N ; при $l=3$ она зависит также от собственного значения оператора Казимира группы G_2 [63]. Формула (104) обосновывает второе правило Хунда.

Согласно зависимости диагонального матричного элемента оператора спин-орбитального взаимодействия от полного момента J (П.5.4), (Ф.4.1), для частично заполненной оболочки низшим является уровень основного терма $\tilde{L}\tilde{S}$ с $\tilde{J}=|\tilde{L}-\tilde{S}|$, для почти заполненной оболочки с $\tilde{J}=\tilde{L}+\tilde{S}$, а при $N=2l+1$ $\tilde{L}=0$ и $\tilde{J}=\tilde{S}$. Используя (103) и $\tilde{S}=\mathcal{N}/2$, находим:

$$\tilde{J} = \begin{cases} N(2l-N)/2, & \text{если } N < 2l+1; \\ (4l+2-N)(N-2l)/2, & \text{если } N \geq 2l+1. \end{cases} \quad (105)$$

Явные выражения имеют и другие квантовые числа основного уровня. Это позволяет получить формулы для энергии [основного уровня при данном l в виде многочленов от N [63]. Они не учитывают смешивания основного терма с другими термами, однако оно вследствие удаления этого терма и равенства нулю большинства недиагональных матричных элементов с иными термами обычно является слабым и для него имеет место достаточно чистая LS -связь.

Верхний терм оболочки эквивалентных электронов определяется другим эмпирическим правилом [63]: верхним термом является 1S_0 при четном числе электронов и $^2I^o$ при нечетном их числе. Его электростатическая энергия тоже имеет простое выражение. Объединяя (4.106) и (4.107), получаем для коэффициента f_k при $k > 0$:

$$f_k(l^N \text{ upper term}) = \left\{ \frac{N}{2(4l+1)} \left[-\frac{N-1}{2l+1} + \frac{4l+2-N}{2l} \right] + [(-1)^N - 1] \frac{1}{8l} \right\} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2. \quad (106)$$

Следует отметить, что верхний терм сильнее, чем основной, смешивается с другими термами (он связан с ними многими неравными нулю недиагональными матричными элементами относительно числа старшинства ν), на его положение также сильно влияют корреляционные эффекты.

Наличие явных выражений для верхнего и основного уровней тем самым дает оценку для ширины спектра.

Тенденция расположения уровней с большими спиновыми квантовыми числами энергетически ниже характерна также некоторым спектрам атомов с двумя открытыми оболочками. Необходимым условием является преобладание зависящего от терма электростатического взаимодействия над спин-орбитальным. Коэффициент при интеграле прямого электростатического взаимодействия между оболочками (П.4.24) не зависит от спиновых моментов (для разрешенных их значений). Усредненная по всем многоэлектронным квантовым числам, за исключением спиновых, энергия обменного электростатического взаимодействия

определяется выражением (4.36). Средняя энергия группы уровней с данными значениями S_1, S_2, S уменьшается с увеличением результирующего момента S и достигает минимума при максимальных возможных значениях спинов обеих оболочек и полного спина.

Поскольку разделение термов атома по полному спину обуславливается обменным электростатическим взаимодействием, то необходимым условием такого разделения является преобладание этого взаимодействия над зависящим от термина прямым электростатическим взаимодействием между оболочками.

Зависящий от термина матричный элемент прямого взаимодействия исчезает, если имеется открытая оболочка и один s -электрон. Коэффициент при интеграле обменного взаимодействия для такой конфигурации диагонален и зависит только от спиновых квантовых чисел:

$$g_l(l^N \gamma_1 L_1 S_1 s L_1 S) = -\frac{1}{2l+1} \left[\frac{1}{2} N + S(S+1) - S_1(S_1+1) - 3/4 \right]. \quad (107)$$

Распределение термов по спину не нарушается и в случае внутренней s -вакансии, так как спин-орбитальное взаимодействие исчезает при $l=0$. Выполнение второго правила Хунда для конфигурации $l^N s$ обеспечивается электростатическим взаимодействием внутри оболочки l^N .

Обменное взаимодействие сильнее, чем прямое, зависит от степени перекрытия радиальных волновых функций, поэтому в конфигурациях $n_1 l_1^N n_2 l_2^N$ оно играет основную роль в случае соседних внешних оболочек. Величина матричного элемента оператора электростатического взаимодействия в основном определяется вкладом главного члена с минимальным значением k . В случае прямого взаимодействия член с $k=0$ не зависит от термина и $k_{\min}=2$. Для обменного взаимодействия $k_{\min}=|l_1-l_2|$, где l_1 и l_2 — орбитальные числа оболочек. Следовательно, чтобы в спектре имела место корреляция между энергетическим положением уровня и его спиновыми квантовыми числами, необходимо выполнение дополнительного условия $|l_1-l_2|<2$.

В случае двухэлектронной конфигурации $n_1 l_1 n_2 l_2$ или двухвакантной конфигурации $l_1^{4l_1+1} l_2^{4l_2+1}$ ($l_1 > l_2$) отрицательность коэффициента

$$g_{l_1-l_2}(l_1 l_2) = (-1)^S \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & l_1-l_2 \end{matrix} \right\} \langle l_1 \| C^{(l_1-l_2)} \| l_2 \rangle^2 \quad (108)$$

для триплетных термов с $l_1+l_2+L=\text{четное число}$ обеспечивается фазовым множителем $(-1)^S$, а его минимальность для наибольшего значения орбитального момента — $6j$ -коэффициентом

$$\left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & l_1-l_2 \end{matrix} \right\} = (-1)^{l_1+l_2+L} \frac{(L+l_1-l_2)!(2l_2)!}{(L-l_1+l_2)!(2l_1+1)!}. \quad (109)$$

Абсолютная величина этого коэффициента и тем самым $g_{l_1-l_2}$ возрастает с увеличением L и достигает максимума при $L=l_1+l_2$, однако знак $g_{l_1-l_2}$ меняется с каждым значением L , т. е. положение термина зависит от четности орбитального момента.

В общем случае уровни двухоболочечной конфигурации $l_1^{N_1} l_2^{N_2}$ ($1 < N_i < 4l_i + 1$) характеризуются тремя многоэлектронными спиновыми квантовыми числами, которые могут принимать множество значений. Поскольку вклады от результирующего спина и моментов отдельных оболочек в среднюю обменную энергию (4.36) входят с различными знаками, а, кроме того, для сложной конфигурации имеется большое число недиагональных матричных элементов, в том числе относительно спиновых моментов, то практически термы с различными спиновыми квантовыми числами не разделяются на группы.

При ионизации или возбуждении заполненной оболочки атома часто возникает конфигурация $l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2}$, для которой коэффициент g_k может быть представлен в виде [57]

$$g_k(l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2, \gamma_2' L_2' S_2' LS) = N_2 \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 \times \\ \times \left\{ (-1)^{L_1+L_2} [L_2, L_2', S_2, S_2']^{\frac{1}{2}} \sum_{\bar{\gamma}_2, \bar{L}_2, \bar{S}_2} \frac{\delta(\bar{S}_2, S)}{2S+1} \begin{Bmatrix} \bar{L}_2 & L & k \\ l_1 & l_2 & L_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \bar{L}_2 & L & k \\ l_1 & l_2 & L_2' \end{Bmatrix} \right\} \times \\ \times (l_2^{N_2-1} \bar{\gamma}_2 \bar{L}_2 \bar{S}_2 l_2 \| l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2) (l_2^{N_2-1} \bar{\gamma}_2' \bar{L}_2' \bar{S}_2' l_2 \| l_2^{N_2} \gamma_2' L_2' S_2') - \\ - \delta(\gamma_2 L_2 S_2, \gamma_2' L_2' S_2') [l_2]^{-1} \Bigg\}. \quad (110)$$

В диагональном матричном элементе первый член положителен. При $N_2 \leq 2l_2 + 1$ он исчезает для максимальных значений S_2 и S , поскольку $S = \bar{S}_2 + 1/2$ не может стать равным $\bar{S}_2 \leq (N_2 - 1)/2$, что согласуется (при ранее сформулированных условиях) с первым правилом Хунда. Для почти заполненной оболочки это уже алгебраически не доказывается.

Чтобы коэффициент g_k представить в подобном виде для другой важной конфигурации $l_1^{N_1} l_2$, его следует выразить через генеалогические коэффициенты, связывающие терм оболочки $l_1^{N_1}$ с термами оболочки $l_1^{N_1+1}$

$$g_k(l_1^{N_1} l_2 \gamma_1 L_1 S_1, \gamma_1' L_1' S_1' LS) = \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 \times \\ \times \left\{ (-1)^{L_1+L_2} (N_1 + 1) \sum_{\gamma_1' L_1' S_1'} \delta(S_1', S) [L_1'] (l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 \| l_1^{N_1+1} \gamma_1' L_1' S_1') \times \right. \\ \times (l_1^{N_1} \gamma_1' L_1' S_1' \| l_1^{N_1+1} \gamma_1 L_1 S_1) \begin{Bmatrix} L & L_1' & k \\ l_1 & l_2 & L_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L_1 & k \\ l_1 & l_2 & L_1' \end{Bmatrix} - \\ \left. - \delta(\gamma_1 L_1 S_1, \gamma_1' L_1' S_1') \frac{1}{2l_2+1} \right\}. \quad (111)$$

Здесь зависящий от терма член исчезает для термов с максимальными значениями спинов S и $S_1 = S_1'$ при $N_2 \geq 2l_2 + 1$.

Разделение коэффициента при обменном интеграле на общий для всех термов отрицательный член и зависящий от терма член, который для

диагонального матричного элемента становится положительным, возможно и в общем случае при любой схеме связи между оболочками. Это осуществляется путем преобразования обменной части оператора взаимодействия (2.27) (переставляются операторы $b_{\xi}^{\dagger}$, b_{ζ} или $a_{\eta}^{\dagger}$, a_{η} в нем) в скалярное произведение двух одноэлектронных операторов типа оператора перехода, а также в член, пропорциональный оператору числа электронов. Обменный коэффициент g_k выражается

$$\begin{aligned} g_k(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \gamma \gamma' J) &= \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 \times \\ &\times \left\{ [J]^{-1} \sum_{\gamma'' J''} \langle K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \gamma J \| W^{(k)} \| K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1} \gamma'' J'' \rangle \times \right. \\ &\times \langle K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \gamma' J \| W^{(k)} \| K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1} \gamma'' J'' \rangle - \delta(\gamma, \gamma') \frac{N_2}{2l_2+1} \left. \right\} = \\ &= \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 \left\{ [J]^{-1} \sum_{\gamma'' J''} \langle K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \gamma J \| W^{(k)} \| K_0 l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1} \gamma'' J'' \rangle \times \right. \\ &\times \langle K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \gamma' J \| W^{(k)} \| K_0 l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1} \gamma'' J'' \rangle - \delta(\gamma, \gamma') \frac{N_1}{2l_1+1} \left. \right\}. \quad (112) \end{aligned}$$

Здесь $W^{(k)} = \sqrt{2} W^{(k0)}$ — единичный оператор (2.32), субматричный элемент которого имеет такую же спин-угловую часть, как и оператор перехода $O^{(k)}$ (2.7). Согласно (112), уровни конфигурации, в которой преобладает обменное электростатическое взаимодействие, имеют тенденцию разделяться на две группы уровней: нижнюю группу, которой соответствует равный нулю положительный член в основном коэффициенте g_k с наименьшим значением k , и верхнюю группу остальных уровней. К нижней группе принадлежат термы конфигурации $l_1^{N_1} l_2^{N_2}$ со спином, который невозможен в конфигурации $l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}$ (либо $l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1}$), а также некоторые термы с минимальными и максимальными значениями L , не удовлетворяющими триадным условиям. Однако поскольку (112) содержит и недиагональные коэффициенты между термами верхней группы, имеющие такой же порядок величины, как и диагональные коэффициенты, то разделение термов двухоболочечной конфигурации обменным взаимодействием следует рассматривать в базисе функций, диагонализующих матрицу основного коэффициента $g_{l_1 l_2 l_1 l_2}$.

В частном случае $l_1 = l_2$ и $\min k = 0$ оператор $W^{(0)}$ равен с точностью до постоянной оператору изоспина Q (4.86)–(4.88), собственные значения которого позволяют классифицировать термы конфигурации $l^{N_1} l^{N_2}$ по их происхождению в ряду конфигураций $l^{N_1+p} l^{N_2-p}$ ($p > 0$). В изоспиновом базисе коэффициент g_0 получается диагональным [14]. Это непосредственно видно также из выражения (112) — вследствие ортогональности волновых функций изоспинового базиса часть g_0 , зависящая от терма, исчезает, если терм впервые появляется в конфигурации $l^{N_1} l^{N_2}$. Одним из способов получения изоспинового базиса является диагонализация матрицы коэффициентов g_0 [64].

Выражение (112) для коэффициента g_k с $k \neq 0$ дает возможность ввести новый базис также и для конфигураций $l_1^{N_1} l_2^{N_2}$ с $l_1 \neq l_2$. Ведь оператор

орбитального ранга k (в форме вторичного квантования имеющий вид $[b^{(l_1 s)} \dagger \times \bar{a}^{(l_2 s)}]^{(k0)}$, где $b^\dagger$ — оператор рождения электрона $n_2 l_2$, а $\bar{a}$ — оператор, с точностью до фазового множителя равный оператору уничтожения электрона $n_1 l_1$ или рождения вакансии $n_1 l_1^{-1}$), действуя на волновую функцию конфигурации $l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}$, преобразует ее в линейную комбинацию функций конфигурации $l_1^{N_1} l_2^{N_2}$ или дает нуль, если такое преобразование невозможно. Это разрешает ввести классификацию термов конфигураций $l_1^{N_1} l_2^{N_2}$ по их происхождению, под действием оператора $W^{(k)}$, из термов конфигурации $l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}$ и других конфигураций ряда с постоянным общим числом электронов. Аналогично случаю $k=0$ коэффициенты g_k с данным k в этом базисе становятся диагональными. С другой стороны, диагонализация матрицы коэффициентов g_k позволяет построить новый базис [93, 57]. Отметим, что различным k соответствуют различные базисы и целесообразно использовать базис, диагонализующий основной коэффициент обменного взаимодействия с $k_{\min} = |l_1 - l_2|$.

Исходя из того, что коэффициент g_k , соответствующий взаимодействию между частицей в одной оболочке и вакансией в другой оболочке, не исчезает, лишь если их связывающие моменты равны $S=0$ и $L=k$, новые состояния удобно классифицировать числом содержащихся в них частично-дырочных пар и строить такой частично-дырочный базис путем переопределения генеалогических коэффициентов [94]. Поскольку оператор $W^{(k)}$ создает одну такую пару, возникает дополнительное правило отбора для его матричных элементов. Вследствие этого зависящая от терма часть коэффициентов g_k может исчезать в новом базисе дополнительно для некоторых термов, и они перемешаются в нижнюю группу.

В конфигурации $n l^{4l+1} n(l+1)$ верхнюю группу составляет один 1P терм, значительно удаленный от остальных [46]. В конфигурациях $n l^{4l+1} n(l+1)^2$ и $n l^{4l} n(l+1)$ верхняя группа состоит из трех термов (рис. 5.14). При дальнейшем увеличении числа N в конфигурациях $n l^{4l+1} n(l+1)^N$ и $n l^{4l+2-N} n(l+1)$ термы обеих групп сближаются и перемешиваются между собой, хотя нижняя группа не исчезает и при $N > 2l+1$.

Диагонализация коэффициентов g_1 может привести к возрастанию в новом базисе других недиагональных коэффициентов электростатического взаимодействия $f_2, g_3, \dots$, однако расчеты показывают, что в случаях, когда термы обеих оболочек характеризуются лишь двумя квантовыми числами L, S , имеет место компенсация, и термы обеих групп в частично-дырочном базисе смешиваются слабо.

Радиальные волновые функции электронов в многоэлектронных состояниях той же конфигурации могут существенно различаться, особенно в случае одного внешнего электрона с большим орбитальным моментом [46]. С другой стороны, решение системы уравнений Хартри—Фока отдельно для каждого терма с учетом недиагональных матричных элементов и расчет в базисе таких функций матрицы энергии и других характеристик атома представляют собой очень трудоемкую задачу. Для расчета спектра, состоящего из двух удаленных групп термов, целесо-

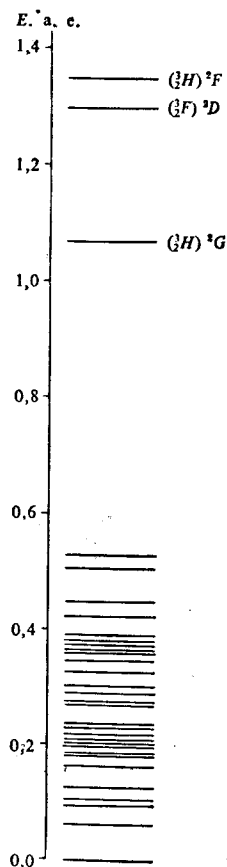


Рис. 5.14. Спектр уровней энергии $\text{CeIV}4d^04f^2$, разделенный обменным электростатическим взаимодействием на нижнюю и верхнюю группы уровней. Расчет методом Хартри—Фока в промежуточной связи [57]

образно использовать два набора радиальных волновых функций, оптимизированных вариационным методом отдельно для каждой из групп, исходя из их средних энергий.

Средний обменный коэффициент $\bar{g}_k$ для нижней группы термов конфигурации $n_1 l^{N_1} n_2 l^{N_2}$ ($N_1 \geq N_2$) совпадает с не зависящим от терма членом в выражении для g_k . Средний коэффициент для верхней группы $\bar{g}_k$ в изоспиновом базисе получается путем усреднения коэффициента g_k по всем термам с изоспиновым квантовым числом $T \neq (N_1 - N_2)/2$, т. е. по всем термам, которые впервые возникают в других конфигурациях изоэлектронного ряда $n_1 l^{N_1+p} n_2 l^{N_2-p}$. Выражение для $\bar{g}_k$ следует из соотношения

$$\bar{g}_k [g(K) - g(T = (N_1 - N_2)/2)] + \bar{g}_k g(T = (N_1 - N_2)/2) = \bar{g}_k g(K), \quad (113)$$

где $g(T = (N_1 - N_2)/2)$ — число состояний, впервые появляющихся в рассматриваемой конфигурации; $\bar{g}_k$ — коэффициент, усредненный по всем состояниям, число которых равно $g(K)$. Искомый средний коэффициент имеет вид

$$\bar{g}_0(I^{N_1}I^{N_2}) = \frac{(N_1 - N_2 + 1)(4l + 2)(4l + 3) - N_1(N_1 + 1)(4l + 3 - N_2)}{(4l + 2 - N_1)(4l + 2)}, \quad (114)$$

$$\bar{g}_k(I^{N_1}I^{N_2}) = \frac{(N_1 - N_2 + 1)[(4l + 2)N_1 - 1](4l + 2) - N_1(N_1 + 1)(4l + 3 - N_2)(4l + 1)}{(4l + 2 - N_1)(4l + 2)(2l + 1)(4l + 1)} \times \\ \times \langle I \| C^{(k)} \| I \rangle^2, \quad k \neq 0. \quad (115)$$

Нахождение коэффициента $\bar{g}_k$ для верхней группы термов в частичном-дырочном базисе, диагонализующем матрицу коэффициентов $g_{l_1 l_2 - l_1}$ ($l_1 \neq l_2$), усложняется тем обстоятельством, что при воздействии оператором ненулевого ранга $W^{l_1 l_2 - l_1}$ на волновую функцию конфигурации $l_1^{N_1+1}l_2^{N_2-1}$ может произойти расширение спектра возможных значений орбитального момента — появятся термы, не содержащиеся в конфигурации $l_1^{N_1}l_2^{N_2}$. Однако если в интересующем нас случае $|l_1 - l_2| = 1$ ограничиться практически более важными конфигурациями $l_1^{4l_1+2}l_2^{N_2}$ с числом электронов в открытой оболочке $N_2 \leq 2l_2 + 1$, то такое расширение не произойдет. Следовательно, число состояний верхней группы термов конфигурации $l_1^{4l_1+1}l_2^{N_2}$ равно статесу конфигурации $l_1^{4l_1+2}l_2^{N_2-1}$, умноженному на 3 — число компонент оператора единичного ранга,

$$g_u(l_1^{4l_1+1}l_2^{N_2}) = 3g(l_1^{4l_1+2}l_2^{N_2-1}). \quad (116)$$

Используя формулу, аналогичную (113), получаем выражение для основного обменного коэффициента, усредненного по верхней группе термов ($N_2 \leq 2l_2 + 1$) [57]:

$$\bar{g}_1(l_1^{4l_1+1}l_2^{N_2}) = \frac{4l_2 - 4N_2 + 3}{3(2l_2 + 1)} \langle l_1 \| C^{(1)} \| l_2 \rangle^2. \quad (117)$$

Тем же методом для конфигурации $l_1^{N_1}l_2$ ($N_1 \geq 2l_1 + 1$) находим

$$\bar{g}_1(l_1^{N_1}l_2) = \frac{[(N_1 + 1)(2l_2 + 1) - 3(2l_1 + 1)]}{3(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)} \langle l_1 \| C^{(1)} \| l_2 \rangle^2. \quad (118)$$

Группы линий иной природы характерны для спектров многозарядных ионов и тяжелых атомов: вследствие сильных релятивистских эффектов такие спектры имеют тенденцию разделяться на уровни отдельных подконфигураций. Если их смешивание является слабым, то в приближении одной конфигурации при учете в гамильтониане операторов Дирака и электростатического взаимодействия между электронами средняя энергия подконфигурации описывается формулой (П.4.31), а дисперсия — следующими выражениями, получаемыми методом суммирования по всем многоэлектронным квантовым числам подконфигурации (разд. 3.2):

$$\sigma^2(j^N) = \frac{N(N-1)(2j+1-N)(2j-N)}{4j(2j-1)(2j-2)} (2j+1)^3 \times \\ \times \sum_{k>0} \sum_{k'>0} \begin{pmatrix} j & k & j \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} j & k' & j \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 \left[\frac{\delta(k, k')}{2k+1} - \frac{1}{2j(2j+1)} + \right. \\ \left. + \begin{Bmatrix} j & j & k \\ j & j & k' \end{Bmatrix} \right] (lk l)(lk' l) F^k(\lambda, \lambda) F^{k'}(\lambda, \lambda), \quad (119)$$

$$\begin{aligned}
\sigma^2(j_1^{N_1} j_2^{N_2}) = & \frac{N_1(2j_1+1-N_1) N_2(2j_2+1-N_2)}{4j_1 j_2} [j_1, j_2] \times \\
& \times \left\{ \sum_{k>0} \frac{1}{2k+1} \begin{pmatrix} j_1 & k & j_1 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} j_2 & k & j_2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 (l_1 k l_1)(l_2 k l_2) \times \right. \\
& \times F^k(\lambda_1, \lambda_2)^2 + \sum_{kk'} \left[\frac{\delta(k, k')}{2k+1} - \frac{1}{(2j_1+1)(2j_2+1)} \right] \begin{pmatrix} j_1 & k & j_2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 \times \\
& \times \begin{pmatrix} j_1 & k' & j_2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 (l_1 k l_2)(l_1 k' l_2) G^k(\lambda_1, \lambda_2) G^{k'}(\lambda_1, \lambda_2) + \\
& + 2 \sum_{k>0} \sum_{k'} (-1)^{k+k'} \begin{pmatrix} j_1 & k & j_1 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & k & j_2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & k' & j_2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 \times \\
& \times \left. \left\{ \begin{pmatrix} j_1 & j_1 & k \\ j_2 & j_2 & k' \end{pmatrix} (l_1 k l_1)(l_2 k l_2)(l_1 k' l_2) F^k(\lambda_1, \lambda_2) G^{k'}(\lambda_1, \lambda_2) \right\} \right\}. \quad (120)
\end{aligned}$$

Здесь λ , $(l_1 k l_1)$ и интегралы F^k , G^k имеют тот же смысл, что и в (П.4.12), (П.4.31). Отметим, что гамильтониан Дирака, также как и его важнейший член — аппроксимирующий оператор спин-орбитального взаимодействия — вклад в дисперсию подконфигурации не вносят, поскольку соответствующие операторы являются скалярами в пространстве полного момента и их матричные элементы не зависят от терма.

При нахождении (119) и (120) использована формула для субматричного элемента оператора сферической функции

$$\langle l_1 j_1 \| C^{(k)} \| l_2 j_2 \rangle = (-1)^{j_2+k-\frac{1}{2}} [j_1, j_2]^{\frac{1}{2}} (l_1 k l_2) \begin{pmatrix} j_1 & k & j_2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}, \quad (121)$$

получаемая из (Ф.3.13) при учете соотношения

$$(-1)^{l_1} \left\{ \begin{pmatrix} l_1 & j_1 & 1/2 \\ j_2 & l_2 & k \end{pmatrix} \right\} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle = -(l_1 k l_2) \begin{pmatrix} j_1 & k & j_2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (122)$$

Дисперсия спектра подконфигурации находится путем суммирования вкладов от всех подоболочек и их пар:

$$\sigma^2(K) = \sum_i \sigma^2(j_i^{N_i}) + \sum_{i<p} \sigma^2(j_i^{N_i} j_p^{N_p}). \quad (123)$$

В некоторых атомах jj -связь имеет место лишь во внутренних оболочках атома, в то время как во внешних оболочках реализуется LS -связь. Поскольку суммирование по многоэлектронным квантовым числам выполняется независимо в пространствах отдельных оболочек или подоболочек, то для нахождения средних величин такой конфигурации

применяется комбинированное суммирование (разд. 4.3). При этом члены дисперсии, обусловленные электростатическим взаимодействием между двумя оболочками или двумя подоболочками, описываются формулами (17) или (120), а обусловленные взаимодействием между оболочкой и подоболочкой — выражением

$$\begin{aligned} \sigma_e^2(j_1^{N_1} j_2^{N_2}) = & \frac{N_1(2j_1+1-N_1) N_2(4l_2+2-N_2)}{2j_1(4l_2+2)(4l_2+1)} (2j_1+1) \times \\ & \times \left\{ 2 \sum_{k>0} \sum_{k'>0} \frac{\delta(k, k')}{2k+1} \left\{ \begin{matrix} l_1 & j_1 & 1/2 \\ j_1 & l_1 & k \end{matrix} \right\}^2 \mathcal{F}^k(l_1, l_2)^2 + \right. \\ & + [l_1]^{-2} \sum_{kk'} \left[\frac{\delta(k, k')}{2k+1} - \frac{1}{(2j_1+1)(4l_2+2)} \right] \mathcal{G}^k(l_1, l_2) \mathcal{G}^{k'}(l_1, l_2) - \\ & \left. - 2 \sum_{k>0} \sum_{k'} (-1)^{k'} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & k' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & j_1 & 1/2 \\ j_1 & l_1 & k \end{matrix} \right\}^2 \mathcal{F}^k(l_1, l_2) \mathcal{G}^{k'}(l_1, l_2) \right\}. \quad (124) \end{aligned}$$

Здесь в отличие от (120) к интегралам присоединены субматричные элементы оператора $C^{(k)}$.

При $N_1 = 2j_1$ из (124) получается важный случай дисперсии спин-дублетной группы уровней для конфигурации с одной внутренней вакансией:

$$\sigma^2(l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{N_2}) = \sigma^2(l_1 j_1^{2j_1} l_2^{N_2}). \quad (125)$$

Связь во внутренней оболочке может быть также и LS -связью, достаточно выполнения условия, чтобы j_1 было хорошим квантовым числом. В правой части (125) опущено обозначение заполненной подоболочки, которая вкладывает в дисперсию не дает.

Нахождение явных формул для средних характеристик спектра уровней энергии, зависящих от полного момента атома J , которые необходимы при восстановлении спектра по его средним характеристикам (разд. 2.3), пока представляет нерешенную задачу.

5.7. Естественные ширины и времена жизни уровней

Важной характеристикой возбужденного уровня γ конфигурации K является его естественная ширина $\Gamma(K\gamma)$ или естественное время жизни $\tau(K\gamma)$, которые в используемой системе атомных единиц связаны соотношением

$$\Gamma(K\gamma) = 1/\tau(K\gamma). \quad (126)$$

Сильновозбужденное состояние атома, энергия которого энергетически выше первого предела ионизации, может распадаться путем не только радиационных, но и автоионизационных переходов (см. гл. 8), поэтому в общем случае естественная ширина уровня состоит из радиационной и автоионизационной ширин:

$$\Gamma(\gamma J) = \Gamma_r(\gamma J) + \Gamma_a(\gamma J). \quad (127)$$

Автоионизационный распад состояния атома с внутренней вакансией имеет специальное название оже-эффекта, а обусловленная им ширина — оже-ширины уровня, однако здесь не будем выделять этот случай, используя общие названия автоионизационный переход и автоионизационная ширина.

Радиационную ширину уровня удобно разделить на парциальные ширины, соответствующие переходам на все уровни определенных конечных конфигураций:

$$\Gamma_r(K\gamma J) = \sum_{K'} \Gamma_r(K\gamma J, K'). \quad (128)$$

Суммирование проводится по всем конфигурациям K' , на которые возможны излучательные радиационные переходы из данного уровня γJ . Парциальная ширина равна суммарной вероятности перехода на все уровни некоторой конфигурации K'

$$\Gamma_r(K\gamma J, K') = \sum_{\gamma' J'} W_r(K\gamma J \rightarrow K' \gamma' J'). \quad (129)$$

В нерелятивистском дипольном приближении вероятность перехода выражается через субматричный элемент оператора дипольного перехода (форма „длины“)

$$W_r(K\gamma J \rightarrow K' \gamma' J') = \frac{4\alpha^2}{3(2J+1)} [E(K\gamma J) - E(K' \gamma' J')]^3 \langle K\gamma J \| D^{(1)} \| K' \gamma' J' \rangle^2 \quad (130)$$

или субматричный элемент оператора импульса электронов $P^{(1)}$ (форма „скорости“)

$$W_r(K\gamma J \rightarrow K' \gamma' J') = \frac{4\alpha^2}{3(2J+1)} [E(K\gamma J) - E(K' \gamma' J')] \langle K\gamma J \| P^{(1)} \| K' \gamma' J' \rangle^2, \quad (131)$$

где α — постоянная тонкой структуры. Субматричный элемент оператора $P^{(1)}$ имеет такую же спин-угловую часть, как и у оператора $D^{(1)}$, однако вместо радиального интеграла $\langle nl | r | n'l' \rangle$ появляется интеграл

$$\langle nl \left| \frac{d}{dr} \mp \frac{l_{\pm}}{r} \right| n'l' \rangle. \quad (132)$$

Здесь $l_{\pm} = \max(l, l')$, знак „+“ соответствует переходу $l \rightarrow l' = l+1$, а знак „−“ — переходу $l \rightarrow l' = l-1$.

Поскольку радиационная (а также и автоионизационная) ширина выражается через сумму квадратов матричных элементов оператора перехода, она обладает следующими свойствами инвариантности.

Согласно (1.12) парциальная ширина не зависит от используемого типа связи в конечной конфигурации.

Полная ширина Γ_r или Γ_a не изменяется при учете смешивания конечных конфигураций, хотя при этом парциальные ширины могут су-

щественно изменяться. Если при расчете полной ширины пренебрегается вкладами некоторых слабых каналов распада, то полная ширина может изменяться при учете смешивания с этими и только этими конечными конфигурациями.

Предположим, что радиальный интеграл перехода можно считать не зависящим от терма конфигурации K' , тогда суммирование по γ' в выражении для парциальной ширины (129) выполняется методом, изложенным в разд. 4.1.

Если энергия перехода значительно больше ширины спектра уровней энергии конфигурации K'

$$E(K\gamma J) - E(K'\gamma' J') \gg \Delta E(K') \quad \text{для всех } \gamma' J', \quad (133)$$

то энергию перехода в (131) и даже в (130) можно заменить средней энергией перехода, усредненной с весовым коэффициентом — силой линии

$$\begin{aligned} \bar{E}(K\gamma J, K') &= \\ &= \frac{\sum_{\gamma' J'} [\langle K\gamma J | H | K\gamma J \rangle - \langle K'\gamma' J' | H | K'\gamma' J' \rangle] \langle K\gamma J \| D^{(1)} \| K'\gamma' J' \rangle^2}{\sum_{\gamma' J'} \langle K\gamma J \| D^{(1)} \| K'\gamma' J' \rangle^2} = \\ &= E(K\gamma J) - \frac{\sum_{\gamma' J'} \langle K'\gamma' J' | H | K'\gamma' J' \rangle \langle K\gamma J \| D^{(1)} \| K'\gamma' J' \rangle^2}{\sum_{\gamma' J'} \langle K\gamma J \| D^{(1)} \| K'\gamma' J' \rangle^2}. \end{aligned} \quad (134)$$

В используемом приближении, в котором радиальные волновые функции считаются не зависящими от терма, $\bar{E}(K\gamma J, K')$ не зависит от формы оператора перехода.

Парциальная радиационная ширина в форме „длины“ выражается в виде

$$\begin{aligned} \Gamma_r(K\gamma J, K') &= \frac{4\alpha^3}{3(2J+1)} \bar{E}(K\gamma J, K')^3 \sum_{\gamma' J'} \langle K\gamma J \| D^{(1)} \| K'\gamma' J' \rangle^2 = \\ &= \frac{4\alpha^3}{3} \bar{E}(K\gamma J, K')^3 \langle K\gamma J | D^{ef} | K\gamma J \rangle, \end{aligned} \quad (135)$$

где $D^{ef} \equiv O_1^{ef}$ — эффективный оператор (4.24), при переходе к которому использовано соотношение (П.6.10). Оператор D^{ef} имеет подобную двухэлектронную часть, как и член оператора обменного электростатического взаимодействия между оболочками (2.121) при $k=1$, поэтому матричный элемент эффективного оператора выражается через коэффициент g_1 при обменном интеграле $G^1(n_1 l_1, n_2 l_2)$ [95, 96]:

$$\begin{aligned} &\langle K_0 I_1^{N_1} I_2^{N_2} \gamma J | D^{ef} | K_0 I_1^{N_1} I_2^{N_2} \gamma J \rangle = \\ &= \left\{ g_1 (K_0 I_1^{N_1} I_2^{N_2} \gamma J) + \frac{N_2}{2I_2+1} \langle I_1 \| C^{(1)} \| I_2 \rangle^2 \right\} \langle n_1 l_1 | r | n_2 l_2 \rangle^2. \end{aligned} \quad (136)$$

Здесь K_0 — другие открытые или заполненные оболочки, на которые оператор не действует.

Аналогично радиационная ширина уровня в форме „скорости“ получается равной

$$\Gamma_r(K\gamma J, K') = \frac{4\alpha^3}{3} \bar{E}(K\gamma J, K') \left\{ g_1(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \gamma J) + \right. \\ \left. + \frac{N_2}{2l_2 + 1} \langle l_1 \| C^{(1)} \| l_2 \rangle^2 \right\} \left\langle n_1 l_1 \left| \frac{d}{dr} \mp \frac{l_2}{r} \right| n_2 l_2 \right\rangle^2, \quad (137)$$

где

$$K = K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2}, \quad K' = K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}. \quad (138)$$

Формула (137) не изменится, если силу линии суммировать вместе с энергией перехода, т. е. замена энергии перехода в (131) на $\bar{E}(K\gamma J, K')$ в отличие от замены на $E(K\gamma J) - \bar{E}(K')$ не приводит к погрешности. Это уже не имеет места для формы „длины“ при третьей степени энергии перехода. Однако если условие (133) выполняется менее строго и в (130) используется замена (в разложении энергетического множителя по степеням $\bar{E}(K\gamma J, K') - E(K'\gamma'J')$ сохраняются члены до первого порядка)

$$[E(K\gamma J) - E(K'\gamma'J')]^3 \approx [E(K\gamma J) - \bar{E}(K\gamma J, K')]^3 + \\ + 3[E(K\gamma J) - \bar{E}(K\gamma J, K')]^2 (\bar{E}(K\gamma J, K') - E(K'\gamma'J')), \quad (139)$$

то, подставляя (139) в (130) и (129), находим

$$\Gamma_r(K\gamma J, K') = \frac{4\alpha^3}{3} [E(K\gamma J) - \bar{E}(K\gamma J, K')]^2 \times \\ \times [5\bar{E}(K\gamma J - K') - 2E(K\gamma J)] \langle K\gamma J | D^{ef} | K\gamma J \rangle. \quad (140)$$

Вместо средней энергии $\bar{E}(K\gamma J, K')$ можно использовать ее сдвиг (поправку) относительно $E(K\gamma J) - \bar{E}(K')$:

$$\delta \bar{E}(K\gamma J, K') = \bar{E}(K\gamma J, K') - [E(K\gamma J) - \bar{E}(K')]. \quad (141)$$

Он выражается через матричный элемент унитарно-неприводимого гамильтониана $\mathcal{H}$, содержащий лишь члены, зависящие от термина:

$$\delta \bar{E}(K\gamma J, K') = - \frac{\sum_{K'\gamma'J'} \langle K'\gamma'J' | \mathcal{H} | K'\gamma'J' \rangle \langle K\gamma J \| \mathcal{D}^{(1)} \| K'\gamma'J' \rangle^2}{\sum_{K'\gamma'J'} \langle K\gamma J \| \mathcal{D}^{(1)} \| K'\gamma'J' \rangle^2}. \quad (142)$$

Сумма в числителе преобразуется в матричный элемент эффективного оператора

$$T^{ef} = \mathcal{D} \mathcal{H} \mathcal{D}^\dagger, \quad (143)$$

который находится тем же методом, что и O_i^{ef} (4.24). В случае конфигурации с одним возбужденным электроном сверх заполненных оболочек

K_0 и открытой оболочки $l_1^{N_1}$ переходы этого электрона в другое возбужденное состояние

$$K_0 l_1^{N_1} l_2 \rightarrow K_0 l_1^{N_1} l_3 \quad (144)$$

учитываются оператором

$$\begin{aligned} T^{ef} = & \left\{ [l_2]^{-1} \mathcal{H}_1 + \sum_{k>0} \begin{Bmatrix} l_2 & l_2 & k \\ l_3 & l_3 & 1 \end{Bmatrix} \mathcal{F}^k(l_1, l_3) (U^{(k)}(l_1) \cdot U^{(k)}(l_2)) + \right. \\ & + \sum_k (-1)^k \left[- \sum_{xx'} [x, x'] \begin{Bmatrix} l_2 & l_2 & x \\ l_3 & l_3 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_3 & l_3 & x \\ l_1 & l_1 & k \end{Bmatrix} (V^{(xx')}(l_1) \cdot V^{(xx')}(l_2)) + \right. \\ & \left. \left. + \frac{N_1}{2(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)} \right] \mathcal{G}^k(l_1, l_3) \right\} d_{l_2, l_3}^2, \quad (145) \end{aligned}$$

где $\mathcal{H}_1$ — оператор взаимодействия внутри оболочки $l_1^{N_1}$ с исключенной средней энергией $\bar{E}(l_1^{N_1})$ (при расчете его матричного элемента необходимо использовать волновые функции конфигурации $l_1^{N_1} l_3$). Формула для соответствующего парциального времени жизни в форме „скорости“ приведена в [96].

В случае электрических дипольных переходов между открытыми оболочками

$$K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \rightarrow K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}, \quad (146)$$

где K_0 — осто́в из пассивных заполненных оболочек, оператор (143) принимает вид

$$\begin{aligned} T^{ef}/d_{l_1, l_2}^2 = & \sum_k \left\{ -3 \sum_{xx'} (-1)^x [x, x'] \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & x \\ l_2 & l_2 & 1 \end{Bmatrix} \times \right. \\ & \times \sum_{i<j<p} \sum_q (u_i^{(k)}(l_1) \cdot u_j^{(k)}(l_1)) (v_p^{(xx')}(l_1) \cdot v_q^{(xx')}(l_2)) - \sum_{xx'} [x, x'] \times \\ & \times \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & x \\ l_2 & l_2 & 1 \end{Bmatrix} \left[\begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & x \\ l_1 & l_1 & k \end{Bmatrix} (V^{(xx')}(l_1) \cdot V^{(xx')}(l_2)) + 2\sqrt{2} [x]^{-\frac{1}{2}} \sum_y [y] \times \right. \\ & \times [1 + (-1)^{x+y}] \begin{Bmatrix} k & x & y \\ l_1 & l_1 & l_1 \end{Bmatrix} \sum_{i<j} \sum_p ([v_i^{(k0)}(l_1) \times v_j^{(yx')}(l_1)]^{(xx')} \cdot v_p^{(xx')}(l_2)) \left. \right] \Bigg\} + \\ & + \frac{N_2}{2l_2+1} \sum_{i<j} (u_i^{(k)}(l_1) \cdot u_j^{(k)}(l_1)) + (U^{(k)}(l_1) \cdot U^{(k)}(l_2)) \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & 1 \end{Bmatrix} \Bigg\} \times \\ & \times \mathcal{F}^k(l_1, l_1) + \sum_k \left\{ -3 \sum_{xx'} (-1)^x [x, x'] \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & x \\ l_2 & l_2 & 1 \end{Bmatrix} \times \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \sum_i \sum_{j < p < q} (v_i^{(xx')} (l_1) \cdot v_j^{(xx')} (l_2)) (u_p^{(k)} (l_2) \cdot u_q^{(k)} (l_2)) + \frac{N_2 - 2}{2l_2 + 1} \times \\
& \times \sum_{i < j} (u_i^{(k)} (l_2) \cdot u_j^{(k)} (l_2)) \left\{ \mathcal{F}^k (l_2, l_2) + 2 \sum_k \left\{ \frac{N_2 - 1}{4l_2 + 2} (U^{(k)} (l_1) \cdot U^{(k)} (l_2)) + \right. \right. \\
& + \sum_{xx'} [x, x'] \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & x \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \left(4 \sum_y (-1)^y \times \right. \\
& \times \sum_{i < j} \sum_{p < q} ([v_i^{(xx')} (l_1) \times v_j^{(k0)} (l_1)]^{(yx')} \cdot [v_p^{(xx')} (l_2) \times v_q^{(k0)} (l_2)]^{(yx')}) - \\
& - \sqrt{2} \sum_y [1 + (-1)^{x+y}] [y]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} k & x & y \\ l_1 & l_1 & l_1 \end{matrix} \right\} \times \\
& \times \sum_i \sum_{j < p} (v_i^{(yx')} (l_1) \cdot [v_j^{(xx')} (l_2) \times v_p^{(k0)} (l_2)]^{(yx')}) \left. \right\} + \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \times \\
& \times \sum_{i < j} (u_i^{(k)} (l_2) \cdot u_j^{(k)} (l_2)) \left\{ \mathcal{F}^k (l_1, l_2) + \sum_{kx_1 x'_1} [x_1, x'_1] \times \right. \\
& \times \left\{ \sum_{x_1 x'_1 y y'} [x_2, x'_2] \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & x_1 \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & x_2 \\ l_2 & l_2 & k \end{matrix} \right\} \sum_{i < j} \left[-4 \sum_{p < q} (-1)^{x'_1 + x'_2 + y + y'} \times \right. \right. \\
& \times ([v_i^{(x_1 x'_1)} (l_1) \times v_j^{(x_1 x'_1)} (l_1)]^{(yy')} \cdot [v_p^{(x_1 x'_1)} (l_2) \times v_q^{(x_1 x'_1)} (l_2)]^{(yy')}) + 2 [(-1)^{x'_1 + x'_2} + \\
& + (-1)^{x_1 + x_2 + y + y'}] [y, y']^{\frac{1}{2}} \sum_p ([v_i^{(x_1 x'_1)} (l_2) \times v_j^{(x_1 x'_1)} (l_2)]^{(yy')} \cdot v_p^{(yy')} (l_1)) \times \\
& \times \left\{ \begin{matrix} x_1 & x_2 & y \\ l_1 & l_1 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} x'_1 & x'_2 & y' \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right\} \left. \right\} + \\
& + \frac{N_2 - 1}{2l_2 + 1} (-1)^{x_1} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & x_1 \\ l_2 & l_2 & k \end{matrix} \right\} (V^{(x_1 x'_1)} (l_1) \cdot V^{(x_1 x'_1)} (l_2)) + \\
& + 2 \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & x_1 \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & x_1 \\ l_2 & l_2 & k \end{matrix} \right\} \sum_{i < j} (v_i^{(x_1 x'_1)} (l_1) \cdot v_j^{(x_1 x'_1)} (l_1)) \left. \right\} \mathcal{G}^k (l_1, l_2) + \\
& + \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{l_1 (l_1 + 1) (2l_1 + 1)} \zeta_{l_1} \left\{ 2 \sum_{xx'} (-1)^x [x, x'] \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & x \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \times \right. \\
& \times \sum_{i < j} \sum_p v_i^{(110)} (l_1) (v_j^{(xx')} (l_1) \cdot v_p^{(xx')} (l_2)) - \frac{N_2}{2l_2 + 1} V^{(110)} (l_1) +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{3\sqrt{3}} \sum_{xx'yy'} [(-1)^x + (-1)^{x'+y'+y+1}] [x, x', y, y'] \times \\
& \times \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & x \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} x & y & 1 \\ l_1 & l_1 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} x' & y' & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right\} \sum_q (-1)^q \times \\
& \times [V^{(xx')}(l_1) \times V^{(yy')}(l_2)]_{-qq}^{(11)} - \sum_q (-1)^q \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & 1 \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} V_{q-q}^{(11)}(l_2) \Bigg\} + \\
& + \frac{3}{V^2} \sqrt{l_2(l_2+1)(2l_2+1)} \zeta_l \left[2 \sum_{xx'} (-1)^x [x, x'] \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & x \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \times \right. \\
& \times \sum_{i < j} \sum_p v_i^{(110)}(l_2) (v_j^{(xx')}(l_2) \cdot v_p^{(xx')}(l_1)) - \frac{N_2-1}{2l_2+1} V^{(110)}(l_2) \Bigg] - \\
& - O_1^{ef} \bar{E}^e(K'). \tag{147}
\end{aligned}$$

Здесь $\bar{E}^e(K')$ — средняя электростатическая энергия конфигурации K' ; O_1^{ef} — оператор (4.24); интегралы $\mathcal{F}^k$, $\mathcal{G}^k$ и ζ_l рассчитываются с волновыми функциями конечной конфигурации. Члены, содержащие интегралы $\mathcal{F}^0(l_1 l_2)$, $\mathcal{F}^0(l_1, l_1)$ и $\mathcal{F}^0(l_2, l_2)$, сокращаются.

В приближении, в котором вся зависимость парциальной радиационной ширины уровня $\Gamma_r(K\gamma J, K')$ от квантовых чисел $K\gamma J$ определяется матричным элементом оператора перехода, для некоторых конфигураций имеет место инвариантность $\Gamma_r(K\gamma J, K')$ — ее независимость от многоэлектронных квантовых чисел γJ [97, 23]. Это случается, если в матричный элемент эффективного оператора O_1^{ef} (4.24)

$$\langle K_0 l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 L S J | O_1^{ef} | K_0 l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 L S J \rangle \tag{148}$$

вносит вклад лишь его скалярная часть. Ранги x и x' оператора O_1^{ef} должны удовлетворять следующим триадным условиям с моментами обеих оболочек в конфигурации K :

$$\{L_1 L_1 x\}, \{L_2 L_2 x\}, \{S_1 S_1 x'\}, \{S_2 S_2 x'\}. \tag{149}$$

Чтобы при всех возможных моментах L_1, S_1, L_2, S_2 исчезали все члены в (148) с $x \neq 0, x' \neq 0$, по меньшей мере одна из оболочек конфигурации K , участвующих в переходе, должна быть заполненной или пустой. В случае переходов

$$K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \rightarrow K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1} \tag{150}$$

это имеет место при $N_1=0$ или $N_2=4l_2+2$. Подчеркнем, что остальные оболочки, содержащиеся в конфигурации K_0 , на которые эффективный оператор не действует (не участвующие в переходе), могут быть как заполненными, так и открытыми. Таким образом, в рассматриваемом приближении парциальные радиационные ширины одинаковы для

всех уровней следующих — и только этих — конфигураций (выражения находятся в форме „длины“ при помощи формулы (П.3.5)):

$$\begin{aligned} & \Gamma_r(K_0 l_2^{N_2} \gamma J, K_0 l_1 l_2^{N_2-1}) = \\ & = \frac{4\alpha^3}{3(2l_2+1)} N_2 \bar{E}(K_0 l_2^{N_2}, K_0 l_1 l_2^{N_2-1})^3 d_{l_1, l_2}^2, \end{aligned} \quad (151)$$

$$\begin{aligned} & \Gamma_r(K_0 l_1^{N_1} l_2^{4l_2+2} \gamma J, K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{4l_2+1}) = \\ & = \frac{4\alpha^3}{3(2l_1+1)} (4l_1+2-N_1) \bar{E}(K_0 l_1^{N_1} l_2^{4l_2+2}, K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{4l_2+1})^3 d_{l_1, l_2}^2. \end{aligned} \quad (152)$$

Здесь $\bar{E}(K, K')$ — энергия перехода, усредненная не только по конечным, но и по начальным состояниям; d_{l_1, l_2} — одноэлектронная величина (П.6.4).

Полная радиационная ширина уровня не зависит от его квантовых чисел только в том случае, если этим свойством обладают все парциальные ширины, что имеет место для конфигураций, содержащих одну открытую оболочку (все другие „активные“ и „пассивные“ оболочки заполнены).

Полная автоионизационная ширина уровня тоже разделяется на парциальные ширины

$$\Gamma_a(K \gamma J) = \sum_{K' l} \Gamma_a(K \gamma J, K' l), \quad (153)$$

где суммирование производится не только по конфигурациям конечного иона K' , но также по орбитальному квантовому числу улетающего свободного электрона εl (ε — его энергия, равная разности энергий атома в начальном и конечном состояниях). Парциальная ширина в первом порядке теории возмущений выражается через сумму квадратов матричных элементов гамильтониана между конфигурациями дискретного и непрерывного спектров [23]:

$$\Gamma_a(K \gamma J, K' l) = \sum_{\gamma' J'} \langle K \gamma J | H | K' \gamma' J' \varepsilon l J \rangle^2. \quad (154)$$

Если радиальные волновые функции электронов в конфигурации K' и свободного электрона можно считать не зависящими от терма (при этом энергия ε заменяется средней энергией), то в (154) суммирование по спин-угловым частям выполняется методом вторичного квантования и парциальная автоионизационная ширина выражается через матричный элемент эффективного оператора:

$$\Gamma_a(K \gamma J, K' l) = \langle K \gamma J | H^{\text{ef}} | K' \gamma J \rangle. \quad (155)$$

Начальное и конечное состояния автоионизационного перехода обычно отличаются квантовыми числами двух электронов, и такой переход в основном обуславливается двухэлектронным электростатическим взаимодействием между электронами [23]. Эффективный оператор в (155) получается из общих выражений (П.7.4) и (П.7.6), приведенных в приложении 7. путем приравнивания числа электронов во внешней

оболочке к единице и замены его главного квантового числа на ε . При этом выражения существенно упрощаются, поскольку можно опустить члены, содержащие оператор, действующий на свободный электрон, который отсутствует в начальном состоянии. Если вклад в парциальную автоионизационную ширину дает лишь скалярная часть эффективного оператора, то ширина в используемом приближении не зависит от квантовых чисел уровня. Это имеет место в следующих случаях [97]:

$$\begin{aligned} & \Gamma_a(K_0 l_1^{N_1} l_2^{4l_2+2} l_3^{4l_3+2} \gamma J, K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{4l_2+1} l_3^{4l_3+1} l) = \\ & = \frac{4l_1+2-N_1}{4l_1+2} M(l_2 l_3, l_1 \in l); \end{aligned} \quad (156)$$

$$\Gamma_a(K_0 l_1^{N_1} l_2^{4l_2+2} \gamma J, K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{4l_2} l) = \frac{4l_1+2-N_1}{4l_1+2} M(l_2 l_2, l_1 \in l). \quad (157)$$

Здесь M — минимальная сумма (66), имеющая в данном случае смысл силы совокупности автоионизационных переходов в двухэлектронной модели [23]; K_0 — открытые или заполненные оболочки, не участвующие в переходе.

Полная автоионизационная ширина не зависит от квантовых чисел уровня для более узкого класса конфигураций, содержащих лишь одну открытую оболочку.

В заключение укажем, что аналогично выражениям для парциальных ширин линий получаются приближенные явные формулы для сумм сил осцилляторов переходов по термам одной из конфигураций. Пусть суммирование проводится по многоэлектронным квантовым числам энергетически более высокой конфигурации и выполняется условие (133), тогда в форме „длины“ имеет место правило сумм

$$\sum_{\gamma' J'} f(K \gamma J, K' \gamma' J') \approx -\frac{2}{3} \bar{E}(K \gamma J, K') \langle \gamma J | O_1^{ef} | \gamma J \rangle, \quad (158)$$

где $\bar{E}(K \gamma J, K')$ — средняя энергия (134); O_1^{ef} — эффективный оператор (4.26). Если силы осцилляторов соответствуют излучательным переходам на уровни энергетически более низкой конфигурации K' , то в правой части (158) следует изменить знак и использовать оператор O_1^{ef} (4.24).

6. СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ

В настоящей главе будем рассматривать средние характеристики спектров излучения, соответствующих однофотонным переходам между всеми уровнями двух конфигураций различной четности, отличающихся квантовыми числами одного электрона, или между двумя комплексами сильновозмущающих конфигураций. Такие спектры в области длин волн, превышающих размеры атома, в основном определяются электрическими дипольными переходами, а электрическим и магнитным мультипольным переходам соответствуют лишь слабые запрещенные

линии. Все же иногда в качестве оператора перехода будем использовать не дипольный оператор, а общий электрический мультипольный оператор, поскольку это не приводит к усложнению формул.

Явные выражения для средних характеристик спектра излучения можно получить, лишь если спектр не зависит от условий его возбуждения. Физические предпосылки выполнения такого предположения рассматривались в разд. 2.3.

Важнейшей характеристикой радиационных переходов в атоме, происходящих как с излучением, так и с поглощением кванта, являются силы линий. Для них установлены многие правила сумм, которые и систематизируются в первом разделе.

Далее приводятся (в более или менее явной форме) выражения для первых трех моментов спектра излучения (разд. 6.2), а также для первых двух моментов групп линий, соответствующих переходам между подконфигурациями или между уровнями конфигураций с определенными полными моментами внутренних вакансий (разд. 6.3). Возможности применения этих формул иллюстрируются изучением некоторых общих закономерностей спектров излучения, а также примерами приближенного расчета сложных спектров излучения многозарядных ионов (разд. 6.4). Там же обсуждаются особенности распределения сил линий в сложных спектрах. В последнем разделе определяются средние характеристики изменения спектра излучения вследствие смешивания конфигураций и полученные формулы применяются для изучения эффекта сужения спектра в результате такого смешивания.

6.1. Суммы сил линий

Вероятности радиационных однофотонных переходов, также как и сечения фотовозбуждения или интенсивности линий фотоэлектронного спектра, выражаются через квадраты модулей матричных элементов оператора перехода. Именно эти величины в основном определяют зависимость вероятностей переходов от многоэлектронных квантовых чисел, что отражается в их специальном названии сил линий. Суммы сил линий широко используются в атомной спектроскопии для оценки относительных интенсивностей групп линий, сравнения различных каналов радиационного распада или возбуждения.

Будем считать, что переход обуславливается оператором $O^{(t)}$ (2.7) ранга t .

Силой перехода называется квадрат модуля матричного элемента оператора перехода или амплитуды перехода:

$$S_{i_q}(K\gamma JM, K'\gamma' J' M') = |\langle K'\gamma' J' M' | O_q^{(t)} | K\gamma JM \rangle|^2. \quad (1)$$

Согласно (Ф.3.7), (Ф.3.1), перестановка начального и конечного состояний приводит к изменению знака проекции q :

$$S_{i_q}(K\gamma JM, K'\gamma' J' M') = S_{i_{-q}}(K'\gamma' J' M', K\gamma JM). \quad (2)$$

Поскольку оператор $O^{(t)}$ является эрмитовым оператором, для которого выполняется соотношение (Ф. 3.1), то сила перехода может быть представлена в виде

$$S_{tq}(K\gamma JM, K'\gamma' J' M') = (-1)^q \langle K\gamma JM | O_q^{(t)} | K'\gamma' J' M' \rangle \times \\ \times \langle K'\gamma' J' M' | O_{-q}^{(t)} | K\gamma JM \rangle. \quad (3)$$

Сумма всех сил переходов между определенными начальным и конечным уровнями называется силой линии

$$S_t(K\gamma J, K'\gamma' J') = \sum_{MM'q} S_{tq}(K\gamma JM, K'\gamma' J' M'). \quad (4)$$

Применяя к матричным элементам в (3) теорему Вигнера—Эккарта (Ф.3.4) и выполняя суммирование при помощи соотношения (П.1.2), получаем правила сумм:

$$\sum_{MM'q} S_{tq}(K\gamma JM, K'\gamma' J' M') = \langle K\gamma J \| O^{(t)} \| K'\gamma' J' \rangle^2, \quad (5)$$

$$\sum_{MM'} S_{tq}(K\gamma JM, K'\gamma' J' M') = [t]^{-1} S_t(K\gamma J, K'\gamma' J'), \quad (6)$$

$$\sum_{qM'} S_{tq}(K\gamma JM, K'\gamma' J' M') = [J]^{-1} S_t(K\gamma J, K'\gamma' J'). \quad (7)$$

Сила линии является симметричной величиной

$$S_t(K\gamma J, K'\gamma' J') = S_t(K'\gamma' J', K\gamma J). \quad (8)$$

В случае LS -связи суммарная сила линий между всеми уровнями начального и конечного термов называется силой мультиплета:

$$S_t(K\gamma LS, K'\gamma' L' S') = \sum_{JJ'} S_t(K\gamma LSJ, K'\gamma' L' S' J'). \quad (9)$$

Сумма по J, J' находится путем выделения зависимости субматричного элемента от этих квантовых чисел

$$\langle K\gamma LSJ \| O^{(t)} \| K'\gamma' L' S' J' \rangle = \delta(S, S') (-1)^{L+S+J'+t} [J, J']^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & t \end{Bmatrix} \langle K\gamma LS \| O^{(t)} \| K'\gamma' L' S' \rangle \quad (10)$$

и применения формул суммирования (П.2.7), (П.2.1)

$$S_t(K\gamma LS, K'\gamma' L' S) = [S] \langle K\gamma LS \| O^{(t)} \| K'\gamma' L' S \rangle^2. \quad (11)$$

Силу линии удобно представить в виде силы мультиплета, умноженной на Q -множитель, заключающий в себе всю зависимость от квантовых чисел J и J' :

$$S_t(K\gamma LSJ, K'\gamma' L' S' J') = S_t(K\gamma LS, K'\gamma' L' S) Q_t(LSJ, L' S' J'), \quad (12)$$

где

$$Q_t(LSJ, L' SJ') = [S]^{-1} [J, J'] \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ J' & L' & t \end{matrix} \right\}^2. \quad (13)$$

Этот множитель определяет относительную интенсивность компонент мультиплета. При $t=1$ 6j-коэффициент имеет простые алгебраические выражения (Ф.4.1)–(Ф.4.4), из которых следует, что более интенсивными являются компоненты, соответствующие переходам с изменением квантовых чисел

$$\Delta J \equiv J' - J = \Delta L \equiv L' - L, \quad (14)$$

а менее интенсивными – компоненты с

$$\Delta J = -\Delta L = \pm 1. \quad (15)$$

Суммируя (13) по J или J' , получаем:

$$\sum_J Q_t(LSJ, L' SJ') = [J'] [L', S]^{-1}, \quad (16)$$

$$\sum_{J'} Q_t(LSJ, L' SJ') = [J] [L, S]^{-1}, \quad (17)$$

что соответствует известному правилу: сумма сил линий мультиплета, имеющих один и тот же начальный (конечный) уровень, пропорциональна статистическому весу этого уровня [27, 98].

Совокупность термов с определенным результирующим спином, получаемых путем добавления одного электрона к остову с определенным термом, называется полиадой. Например, полиада составляет набор термов

$$I_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 l_2 LSJ \quad (18)$$

со всеми возможными значениями квантовых чисел L, J при фиксированных значениях $\gamma_1 L_1, S_1$ и S .

Сумма сил линий между двумя полиадами называется силой супермультиплета

$$\begin{aligned} S_t(K_0 \gamma_1 L_1 S_1 l_2 S, K_0 \gamma_1 L_1 S_1 l_3 S) = \\ = \sum_{LJL'J'} S_t(K_0 \gamma_1 L_1 S_1 l_2 LSJ, K_0 \gamma_1 L_1 S_1 l_3 L' SJ'). \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь учтено, что в чистой связи, для которой и имеет смысл эта величина, сила линии диагональна относительно квантовых чисел „пассивных“ оболочек. Выражая субматричный элемент и выполняя суммирование, находим:

$$S_t(K_0 \gamma_1 L_1 S_1 l_2 S, K_0 \gamma_1 L_1 S_1 l_3 S) = [L_1, S] (d_{l_2 l_3}^{(0)})^2. \quad (20)$$

Сила перехода, линии, мультиплета или супермультиплета, деленная на квадрат одноэлектронной величины $(d_{l_i, l_j}^{(i)})^2$ (П.6.3), называется приведенной силой перехода, линии и т. п.

Соотношение для генеалогических коэффициентов (4.54) позволяет прямым суммированием найти выражение для суммарной силы линий, соответствующей всем возможным переходам между данными конфигурациями при фиксированных спиновых квантовых числах [58]:

$$\begin{aligned}
 S_i (l_1^{N_1} S_1 l_2^{N_2} S_2 S, l_1^{N_1-1} S_1' l_2^{N_2+1} S_2' S) = \\
 = \sum_{\substack{\gamma_1 L_1 \gamma_2 L_2 \gamma_1' L_1' \\ \gamma_1' L_1' \gamma_2' L_2' \gamma_1 L_1}} S_i (l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 L S J, \\
 l_1^{N_1-1} \gamma_1' L_1' S_1' l_2^{N_2+1} \gamma_2' L_2' S_2' L' S J') = \\
 = [S_1', S_2, S] [S_1, S_2']^{-1} g(l_1^{N_1} S_1) g(l_2^{N_2+1} S_2') \left\{ \begin{matrix} 1/2 & S_2 & S_2' \\ S & S_1' & S_1 \end{matrix} \right\}^2 \times \\
 \times \left[\frac{2N_1+3}{4} + S_1(S_1+1) - S_1'(S_1'+1) \right] \times \\
 \times \left[\frac{2N_2+5}{4} + S_2'(S_2'+1) - S_2(S_2+1) \right] [l_1, l_2]^{-1} (d_{l_i, l_i}^{(i)})^2. \quad (21)
 \end{aligned}$$

Здесь $g(l^N S)$ — число состояний оболочки с данным спином S (4.34). Выражение (21) может быть полезным для расчета суммарной силы групп линий, если такие группы характеризуются спиновыми моментами.

Суммируя квадрат субматричного элемента оператора перехода в JJ -связи по JJ' , по всем многоэлектронным числам одного из состояний и т. п., можно получить частные правила сумм для сил линий в JJ -связи [99].

Совокупность линий, возникающих при переходах между всеми уровнями начальной конфигурации с фиксированным полным моментом J и всеми уровнями конечной конфигурации с фиксированным J' , называется конфигурационной J -группой [27]. Сила конфигурационной J -группы

$$S_i(KJ, K'J') = \sum_{\gamma\gamma'} S_i(K\gamma J, K'\gamma' J') \quad (22)$$

имеет важное значение, поскольку не зависит от типа связи, однако прямое суммирование приводит к нестандартным суммам, и ее явное выражение пока не найдено.

Иногда используется также сила конфигурационной LS -группы [27]

$$S_i(KLS, K'L'S) = \sum_{\gamma\gamma' JJ'} S_i(K\gamma LSJ, K'\gamma' L'SJ'). \quad (23)$$

Сумма сил линий по всем многоэлектронным квантовым числам одной из конфигураций выражается через матричный элемент эффективного оператора (4.24) или (4.26) и, согласно (5.112), с точностью до не

зависящей от терма величины равна коэффициенту g_t при обменном радиальном интеграле электростатического взаимодействия

$$\sum_{\gamma' J'} \langle K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \gamma J \| O^{(t)} \| K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1} \gamma' J' \rangle^2 =$$

$$= [J] \left\{ g_t (K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \gamma J) + \frac{N_2}{2l_2+1} \langle l_1 \| C^{(t)} \| l_2 \rangle^2 \right\} \langle n_1 l_1 | r^t | n_2 l_2 \rangle^2, \quad (24)$$

$$\sum_{\gamma' J'} \langle K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \gamma J \| O^{(t)} \| K_0 l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1} \gamma' J' \rangle^2 =$$

$$= [J] \left\{ g_t (K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \gamma J) + \frac{N_1}{2l_1+1} \langle l_1 \| C^{(t)} \| l_2 \rangle^2 \right\} \langle n_1 l_1 | r^t | n_2 l_2 \rangle^2, \quad (25)$$

где K_0 — открытые или заполненные оболочки, не участвующие в переходе; g_t — коэффициент при интеграле обменного взаимодействия $G^t(n_1 l_1, n_2 l_2)$.

Коэффициент g_t не зависит от терма, если одна из оболочек является заполненной, и исчезает, если одна из оболочек пуста. Тогда имеем правило сумм:

$$\sum_{\gamma' J'} S_t(K_0 l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2} \gamma J, K_0 l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2+1} \gamma' J') = \frac{4l_2+2-N_2}{2l_2+1} [J] (d_{l_1, l_2}^{(t)})^2, \quad (26)$$

$$\sum_{\gamma' J'} S_t(K_0 l_1^{N_1} \gamma J, K_0 l_1^{N_1-1} l_2 \gamma' J') = \frac{N_1}{2l_1+1} [J] (d_{l_1, l_2}^{(t)})^2. \quad (27)$$

Второе правило при $N_1=1$ было сформулировано в [1], а первое правило в [100].

Для некоторых начальных конфигураций (sl^N (5.107), $l_1 l_2$ (П.4.9), $l_1^{4l_1+1} l_2^{4l_2+1}$, $l_1^{4l_1+1} l_2$, $l_1^{4l_1+1} l_2^2$ [57] и др.) коэффициент g_t имеет явные выражения, подстановка которых в (24), (25) приводит к простым, но уже зависящим от терма выражениям для сумм сил линий.

Суммарная сила линий, соответствующая всем возможным переходам между состояниями двух конфигураций, называется силой совокупности переходов. В случае дипольных переходов ее выражение было получено прямым суммированием в базисе волновых функций несвязанных моментов [28]. Суммирование может быть выполнено и в базисе функций связанных моментов (квадрат (П.6.5) суммируется по J согласно (П.2.7), далее по J' (П.2.1), L, L' (П.2.11) и S (П.2.7), а оставшаяся сумма находится при помощи соотношений для генеалогических коэффициентов (2.128), (2.129)). Выражение для силы совокупности переходов в случае оператора ранга t отличается от (1.32) только заменой d_{l_1, l_2} на $d_{l_1, l_2}^{(t)}$.

$$S_t(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2}, K_0 l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1}) = g(K_0) \binom{4l_1+1}{N_1-1} \binom{4l_2+1}{N_2} 2 (d_{l_1, l_2}^{(t)})^2, \quad (28)$$

где $g(K_0)$ — статвес оболочек, не участвующих в переходе.

В случае jj -связи внутри оболочек сила совокупности переходов между двумя подконфигурациями выражается в виде

$$S_i(K_0 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2}, K_0 l_1 j_1^{N_1-1} l_2 j_2^{N_2+1}) = \\ = \left(\begin{matrix} 2j_1 \\ N_1-1 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} 2j_2 \\ N_2 \end{matrix} \right) g(K_0) \langle l_1 j_1 \| O^{(i)} \| l_2 j_2 \rangle^2, \quad (29)$$

где одноэлектронный субматричный элемент оператора перехода в нерелятивистском приближении определяется согласно (П.6.7), а в релятивистском приближении — по (1.271) [23].

Сила совокупности переходов между двумя комплексами смешивающихся конфигураций $\mathcal{K}$ и $\mathcal{K}'$ выражается через силы совокупности переходов между отдельными конфигурациями комплексов:

$$S(\mathcal{K}, \mathcal{K}') = \sum_{i, q} S(K_i, K'_q), \quad (30)$$

где сумма по i пробегает номера конфигураций начального комплекса $\mathcal{K}$, а сумма по q — конфигураций конечного комплекса $\mathcal{K}'$. Таким образом, величина (30) не изменяется при учете смешивания конфигураций внутри комплексов, только происходит перераспределение между силами отдельных совокупностей переходов.

6.2. Средняя энергия, дисперсия и асимметрия спектра излучения

Рассмотрим спектр излучения, соответствующий переходам между всеми состояниями начальной конфигурации K и конечной конфигурации K' . Шириной линий будем пренебрегать, имея в виду, что в случае существенного их уширения его можно учесть при помощи соотношения (2.107).

В определении момента спектра излучения (2.56), (2.53) в качестве весового множителя используется интенсивность линии

$$I(K\gamma - K'\gamma') = \mathcal{N}(K\gamma) [E(K\gamma) - E(K'\gamma')] W_r(K\gamma \rightarrow K'\gamma'), \quad (31)$$

где $\mathcal{N}(K\gamma)$ — заселенность начального уровня; $E(K\gamma) - E(K'\gamma')$ — энергия перехода; $W_r(K\gamma \rightarrow K'\gamma')$ — его вероятность (5.131). В (31) опущен геометрический множитель, зависящий от условий эксперимента. В рентгеновской и ультрафиолетовой областях вместо интенсивности часто используется число фотонов, которое в отличие от (31) не содержит энергии перехода.

Всю зависимость от условий возбуждения заключают в себе заселенности $\mathcal{N}(K\gamma)$. В ряде случаев, рассмотренных в разд. 2.3, их можно считать одинаковыми для всех состояний конфигурации K , тогда заселенности уровней пропорциональны их статвесам $2J+1$.

Энергия перехода в качестве усредняемой величины и энергия перехода, содержащаяся в весовом множителе (2.53), (31), в выражение для момента входят неравноправным образом. При нормировании суммы весовых множителей на единицу интенсивности линий делятся на пол-

ную интенсивность, поэтому погрешности их расчета частично компенсируются, в том числе сокращаются радиальные интегралы перехода, и относительные интенсивности слабее зависят от используемой формы оператора перехода.

При равных заселенностях состояний зависимость интенсивностей от терма в основном определяется силами линий: они для отдельных переходов между определенными конфигурациями часто различаются на 2–5 порядков, в то время как энергии переходов — лишь на десятки процентов. Кроме того, при расчете средних величин, какими являются моменты, погрешности расчета отдельных слагаемых частично компенсируются. Таким образом, если конфигурации K и K' удалены друг от друга, т. е. энергии переходов существенно больше суммы ширин их энергетических спектров $\Delta E(K)$ и $\Delta E(K')$

$$E(K\gamma J) - E(K'\gamma' J') \gg \Delta E(K) + \Delta E(K') \text{ для любых } \gamma J, \gamma' J', \quad (32)$$

то энергию перехода в (31) (с учетом энергетического множителя, содержащегося в вероятности (5.130) или (5.131)) можно заменить некоторой средней энергией, которая при нормировке сокращается. Это позволяет существенно упростить выражения для моментов, поскольку уменьшение степени энергии перехода в рассматриваемой сумме эквивалентно уменьшению порядка момента. При выполнении вышеуказанного условия энергию линий спектра будем усреднять с весовым коэффициентом, равным силе линий $S(K\gamma, K'\gamma')$. Центральный момент спектра, соответствующего переходам между конфигурациями K и K' , определяется так:

$$\begin{aligned} \mu_k(K-K') = & \frac{\sum_{\gamma\gamma'} [K\gamma | H | K\gamma] - \langle K'\gamma' | H | K'\gamma' \rangle - \bar{E}(K-K')^k S(K\gamma, K'\gamma')}{\sum_{\gamma\gamma'} S(K\gamma, K'\gamma')} \end{aligned} \quad (33)$$

Здесь γ, γ' — многоэлектронные квантовые числа уровней;

$$\bar{E}(K-K') = \frac{\sum_{\gamma\gamma'} [K\gamma | H | K\gamma] - \langle K'\gamma' | H | K'\gamma' \rangle S(K\gamma, K'\gamma')}{\sum_{\gamma\gamma'} S(K\gamma, K'\gamma')} \quad (34)$$

— средняя энергия спектра. Поскольку энергия перехода не зависит от проекций полных моментов, то суммирование по M, M' и проекции оператора перехода q выполнено согласно (4), (5). Силы линий будем использовать в дипольном приближении.

Если условие (32) не выполняется, то энергетический множитель, содержащийся в (31) (или его аппроксимацию, подобную (5.139)), следует присоединять к усредняемой энергии. При этом моменты спектра выражаются через такие же суммы (2.115), но с большими значениями

степени k . Подобные формулы получаются и в случае зависящих от энергии заселенностей, описываемых формулой (2.112). Если в ней в качестве E_0 использовать среднюю энергию $\bar{\mathcal{E}}(K)$, удовлетворяющую условию

$$\sum_{\gamma} [\bar{\mathcal{E}}(K) - \langle K\gamma | H | K\gamma \rangle] S(K\gamma, K'\gamma') = 0, \quad (35)$$

то поправка к $\mu_k(K-K')$ (33) принимает следующий вид:

$$\Delta\mu_k(K-K') = \sum_{\gamma\gamma'} [\langle K\gamma | H | K\gamma \rangle - \langle K'\gamma' | H | K'\gamma' \rangle - \bar{E}(K-K')]^k \times \\ \times [\bar{\mathcal{E}}(K) - \langle K\gamma | H | K\gamma \rangle] S(K\gamma, K'\gamma') \cdot (kTS(K, K'))^{-1}. \quad (36)$$

В общем случае можно показать, что некоторые члены моментов спектра излучения равны соответствующим членам моментов более простого спектра уровней энергии. В частности, это имеет место, если в средних типа $\langle D\mathcal{H} \dots \mathcal{H}D^\dagger \rangle$ (D — оператор дипольного радиационного перехода), через которые выражаются моменты спектра, все операторы $\mathcal{H}$ действуют на электроны „пассивных“ оболочек, не участвующих в переходе. Тогда сумма факторизуется аналогично (2.44) и с учетом

$$\langle DD^\dagger \rangle^K = S(K, K')/g(K) \quad (37)$$

величины $S(K, K')$, содержащиеся в числителе и знаменателе момента, сокращаются.

Пусть имеем сумму матричных элементов в промежуточной связи

$$\sum_{\gamma\gamma'} \langle K\gamma | H | K\gamma \rangle^k \langle K\gamma | D | K'\gamma' \rangle^2, \quad (38)$$

где k — любое положительное число; K — начальная, а K' — конечная конфигурации излучательного перехода. Сумма по γ' выражается через матричный элемент эффективного оператора $D^{ef} \equiv O_1^{ef}$ (4.24). Согласно (5.151), (5.152), этот матричный элемент не зависит от терма в случае переходов $K \rightarrow K'$

$$K_0 l_1^{N_1} l_2^{4I_2+2} \rightarrow K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{4I_2+1}, \quad (39)$$

$$K_0 l_2^{N_2} \rightarrow K_0 l_1 l_2^{N_2-1}, \quad (40)$$

где K_0 — любые „пассивные“ оболочки. Легко видеть, что тогда выполняется соотношение

$$\frac{\sum_{\gamma\gamma'} \langle K\gamma | H | K\gamma \rangle^k S(K\gamma, K'\gamma')}{S(K, K')} = \frac{\sum_{\gamma} \langle K\gamma | H | K\gamma \rangle^k}{g(K)}. \quad (41)$$

Аналогично в случае переходов

$$K_0 l_1^{4I_1+1} l_2^{N_2} \rightarrow K_0 l_1^{4I_1+2} l_2^{N_2-1}, \quad (42)$$

$$K_0 l_1^{N_1} l_2 \rightarrow K_0 l_1^{N_1+1} \quad (43)$$

сумма

$$\sum_{\gamma\gamma'} \langle K'\gamma' | H | K\gamma \rangle^* S(K\gamma, K'\gamma') \quad (44)$$

выражается через сумму

$$\sum_{\gamma\gamma'} \langle K'\gamma' | H | K'\gamma' \rangle^k \quad (45)$$

и выполняется соотношение

$$\frac{\sum_{\gamma\gamma'} \langle K'\gamma' | H | K\gamma \rangle^* S(K\gamma, K'\gamma')}{S(K, K')} = \frac{\sum_{\gamma\gamma'} \langle K'\gamma' | H | K'\gamma' \rangle^k}{g(K')}. \quad (46)$$

Оно, как и (41), сохраняет силу также при любых конфигурациях K и K' , но лишь для части гамильтониана H , равной H_i — оператору взаимодействия внутри i -й оболочки, участвующей в переходе (в том числе отдельно — для операторов электростатического или спин-орбитального взаимодействия в i -й оболочке). Тогда в пространстве второй „активной“ оболочки j действует лишь эффективный оператор D^{ef} . Поскольку в сумме по всем многоэлектронным квантовым числам результирующие ранги в пространстве каждой оболочки можно приравнять к нулю, то оператор $(v^{(xx)}(I_i) \cdot v^{(xx')}(I_j))$ превращается в скаляр ($x=x'=0$) и имеют место соотношения (41) или (46).

Вместо средней энергии спектра излучения $\bar{E}(K-K')$ (34) удобно ввести сдвиг средней энергии, исключая из $\bar{E}(K-K')$ большой член, равный разности средних энергий начальной и конечной конфигураций

$$\delta \bar{E}(K-K') = \bar{E}(K-K') - [\bar{E}(K) - \bar{E}(K')]. \quad (47)$$

Он имеет смысл изменения средней энергии спектра, обусловленного распределением сил линий в нем. Сдвиг энергии выражается через матричные элементы унитарно-неприводимого гамильтониана, которые содержат только зависящие от терма члены

$$\delta \bar{E}(K-K') = \frac{\sum_{\gamma\gamma'} [\langle K\gamma | \mathcal{H} | K\gamma \rangle - \langle K'\gamma' | \mathcal{H} | K'\gamma' \rangle] S(K\gamma, K'\gamma')}{\sum_{\gamma\gamma'} S(K\gamma, K'\gamma')}. \quad (48)$$

Сумма в знаменателе представляет собой силу совокупности переходов $S(K, K')$ (1.32). Гамильтониан $\mathcal{H}$ в нерелятивистском одноконфигурационном приближении состоит из операторов электростатического и спин-орбитального взаимодействий, однако вклад последнего в сдвиг исчезает. Это доказывается путем определения зависимости матрич-

ных элементов операторов $D^{(1)}$ и H^{so} от полных моментов J, J' и суммированием по этим квантовым числам при помощи (П.2.7), (П.2.4):

$$\sum_{JJ'} (-1)^{J'} [J, J'] \begin{Bmatrix} L & S & J \\ J' & 1 & L' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L' & S & J' \\ S & L'' & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ J' & 1 & L'' \end{Bmatrix} \sim \delta(1, 0) = 0. \quad (49)$$

Конкретизируя конфигурации перехода

$$K = K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2}, \quad K' = K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}, \quad (50)$$

где K_0 — остов, содержащий заполненные и/или открытые оболочки, не участвующие в переходе, подставляя в знаменатель $S(K, K')$ (1.32), а сумму в числителе (48) выражая через средние от произведений операторов, находим:

$$\begin{aligned} \delta \bar{E}(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} - K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}) &= 2 [l_1, l_2] d_{l_1, l_2}^{-2} \times \\ &\times \left[\frac{\langle \mathcal{D} \mathcal{H}_K^e \mathcal{D}^\dagger \rangle^{N_1+1, N_2-1}}{(N_1+1)(4l_2+3-N_2)} - \frac{\langle \mathcal{D} \mathcal{H}_{K'}^e \mathcal{D}^\dagger \rangle^{N_1, N_2}}{(4l_1+2-N_1)N_2} \right], \end{aligned} \quad (51)$$

где нижний индекс у оператора $\mathcal{H}^e$ обозначает конфигурацию, в пространстве которой он действует; у знака среднего вместо конфигурации указаны лишь числа электронов в „активных“ оболочках.

Сдвиг энергии изображается одной диаграммой (см. рис. 5.1). Соответствующая ей минимальная сумма имеет выражение

$$\begin{aligned} &\sum_{\xi \eta \zeta \nu q} (-1)^q \langle l_2 \xi | d_q^{(1)} | l_1 \eta \rangle \langle l_2 \zeta l_1 \eta | \hat{h}^e | l_1 \nu l_2 \xi \rangle \langle l_1 \nu | d_{-q}^{(1)} | l_2 \zeta \rangle = \\ &= 2d_{l_1, l_2}^2 \left\{ - \sum_{k>0} \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & 1 \end{Bmatrix} \mathcal{F}^k(l_1, l_2) - \right. \\ &\left. - \sum_k \left[\frac{2}{3} \delta(k, 1) - \frac{1}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} \right] \mathcal{G}^k(l_1, l_2) \right\}. \end{aligned} \quad (52)$$

Определяя N -множители для обоих средних, содержащихся в (51), находим [101, 102]

$$\begin{aligned} \delta \bar{E}(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} - K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}) &= \frac{1}{(4l_1+1)(4l_2+1)} \sum_{k>0} \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & 1 \end{Bmatrix} \times \\ &\times [-N_1(4l_2+2-N_2) \mathcal{F}_K^k(l_1, l_2) + (4l_1+1-N_1)(N_2-1) \mathcal{F}_{K'}^k(l_1, l_2)] + \\ &+ \frac{1}{(4l_1+1)(4l_2+1)} \sum_k \left[\frac{2}{3} \delta(k, 1) - \frac{1}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} \right] \times \\ &\times [-N_1(4l_2+2-N_2) \mathcal{G}_K^k(l_1, l_2) + (4l_1+1-N_1)(N_2-1) \mathcal{G}_{K'}^k(l_1, l_2)]. \end{aligned} \quad (53)$$

Нижние индексы у интегралов $\mathcal{F}^k$ (П.4.7) и $\mathcal{G}^k$ (П.4.8) указывают конфигурацию, с волновыми функциями которой они рассчитываются. Сдвиг определяется только электростатическим взаимодействием меж-

ду открытыми оболочками, участвующими в переходе (вклад от взаимодействия внутри „активных“ открытых оболочек и от их взаимодействия с „пассивными“ открытыми оболочками исчезает согласно (41), (46). Сдвиг равен нулю, если в обеих конфигурациях одна из оболочек является пустой или заполненной, поскольку тогда энергия электростатического взаимодействия между оболочками не зависит от терма.

Вклады в сдвиг от обеих конфигураций имеют обратные знаки, поэтому он достигает наибольшей величины, когда в конечной конфигурации имеется лишь одна открытая оболочка, участвующая в переходе:

$$\delta \bar{E}(K_0 I_1^{N_1} I_2 - K_0 I_1^{N_1+1}) = -\frac{N_1}{4I_1+1} \left\{ \sum_{k>0} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \mathcal{F}^k(l_1, l_2) + \right. \\ \left. + \sum_k \left[\frac{2}{3} \delta(k, 1) - \frac{1}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} \right] \mathcal{G}^k(l_1, l_2) \right\}, \quad (54)$$

$$\delta \bar{E}(I_1^{4l_1+1} I_2^{N_2} - I_1^{4l_1+2} I_2^{N_2-1}) = -\frac{(4l_2+2-N_2)}{4l_2+1} \left\{ \sum_{k>0} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \mathcal{F}^k(l_1, l_2) + \right. \\ \left. + \sum_k \left[\frac{2}{3} \delta(k, 1) - \frac{1}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} \right] \mathcal{G}^k(l_1, l_2) \right\}. \quad (55)$$

В обоих случаях сдвиг, как правило, является положительным — его знак и величина в основном определяются обменным членом с $k=1$. Сдвиг растет с увеличением числа электронов N_1 в (54) и с уменьшением числа электронов N_2 в (55).

Используя инвариантность средних при замороженных волновых функциях относительно замены электронов на вакансии, сдвиг для переходов (50) можно выразить следующим образом:

$$\delta \bar{E}(K_0 I_1^{N_1} I_2^{N_2} - K_0 I_1^{N_1+1} I_2^{N_2-1}) = 2 [l_1, l_2] d_{l_1, l_2}^{-2} \times \\ \times \left[\frac{\langle \mathcal{D} \mathcal{H}_K^e \mathcal{D}^\dagger \rangle^{4l_1+1-N_1, 4l_2+3-N_2}}{(N_1+1)(4l_2+3-N_2)} - \frac{\langle \mathcal{D} \mathcal{H}_K^e \mathcal{D}^\dagger \rangle^{4l_1+2-N_1, 4l_2+2-N_2}}{(4l_1+2-N_1) N_2} \right] = \\ = -\delta \bar{E}(K_0 I_1^{4l_1+1-N_1} I_2^{4l_2+3-N_2} - K_0 I_1^{4l_1+2-N_1} I_2^{4l_2+2-N_2}). \quad (56)$$

Отрицательный знак появляется вследствие того, что одновременно с заменой электронов на вакансии необходимо переставлять между собой начальное и конечное состояния, чтобы получаемый переход тоже соответствовал излучению, а не поглощению. Таким образом, выражение для сдвига средней энергии является инвариантным относительно замен

$$N_1 \rightarrow 4l_1+1-N_1, \quad N_2 \rightarrow 4l_2+3-N_2 \quad (57)$$

с одновременной перестановкой волновых функций начальной и конечной конфигураций (значков K, K' у интегралов в (5.3)) и с изменением знака выражения.

Второй центральный момент спектра или его дисперсия выражается через суммы матричных элементов унитарно-неприводимых операторов и сдвиг спектра

$$\sigma^2(K-K') = \frac{\sum_{\gamma\gamma'} [\langle K\gamma | \mathcal{H} | K\gamma \rangle - \langle K'\gamma' | \mathcal{H} | K'\gamma' \rangle]^2 S(K\gamma, K'\gamma')}{S(K, K')} - \delta E(K-K')^2. \quad (58)$$

Первый член разделяется на три средних и при подстановке формулы для силы совокупности переходов $S(K, K')$ (1.32) дисперсия представляется в виде

$$\sigma^2(K-K') = \frac{2(2l_1+1)(2l_2+1)}{(4l_1+2-N_1)N_2} d_{l_1, l_2}^{-2} [\langle \mathcal{D} \mathcal{H}_K \mathcal{H}_K \mathcal{D}^\dagger \rangle^{N_1 N_2} + \langle \mathcal{H}_K \mathcal{D} \mathcal{D}^\dagger \mathcal{H}_K \rangle^{N_1 N_2} - 2 \langle \mathcal{H}_K \mathcal{D} \mathcal{H}_K \mathcal{D}^\dagger \rangle^{N_1 N_2}] - \delta E(K-K')^2. \quad (59)$$

Первое среднее соответствует взаимодействию внутри конечной конфигурации в (50), второе — начальной конфигурации, а третье — представляет собой смешанный член. Среднее, содержащее один оператор электростатического взаимодействия и один оператор спин-орбитального взаимодействия, исчезает согласно (49), поэтому дисперсия разделяется на независимые вклады от обоих взаимодействий.

Часть дисперсии, обусловленная спин-орбитальным взаимодействием, описывается девятью диаграммами четырех одноэлектронных операторов, изображенными на рис. 3.5, $z-m$. Диаграммы для среднего двух операторов электростатического взаимодействия и двух операторов перехода получаются путем комбинирования диаграмм четырех и двух, а также трех и трех одноэлектронных операторов, из их числа исключаются две топологически эквивалентные диаграммы (рис. 3.4, б, г). На рис. 6.1 изображены неэквивалентные диаграммы для первого среднего

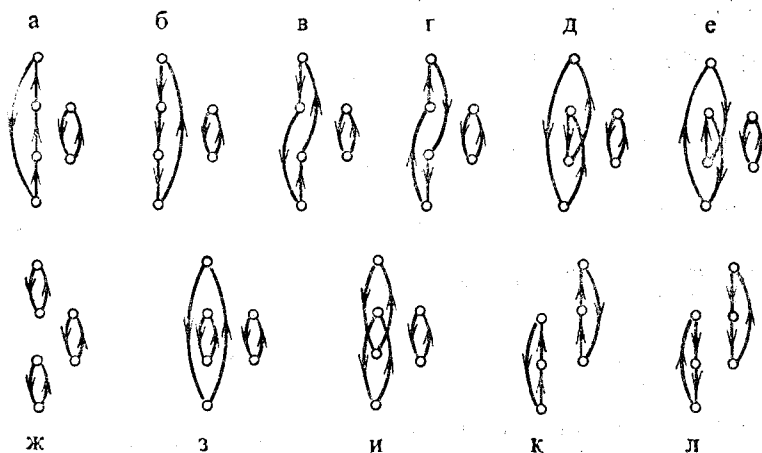


Рис. 6.1. Неэквивалентные диаграммы для дисперсии спектра излучения, соответствующие электростатическому взаимодействию между электронами в конечной конфигурации

в (59); диаграммы для других средних получаются из них путем перестановки между собой вертексов оператора перехода и оператора электростатического взаимодействия без разрыва связей между ними.

С учетом соотношений (41), (46) дисперсию спектра излучения можно представить в виде сумм дисперсий спектров уровней энергии начальной и конечной конфигураций (5.12) и дополнительных членов, обусловленных распределением сил осцилляторов в спектре [18]

$$\sigma^2(K-K') = \sigma^2(K) + \sigma^2(K') + \delta\sigma^2(K) + \delta\sigma^2(K') + \delta\sigma^2(K, K') - \delta\bar{E}(K-K')^2. \quad (60)$$

Здесь $\delta\sigma^2(K)$, $\delta\sigma^2(K')$ — дополнительные члены, соответствующие взаимодействию внутри конфигураций; $\delta\sigma^2(K, K')$ — межконфигурационный член; $\delta\bar{E}$ — сдвиг спектра излучения (53). Отметим, что дополнительные члены не обязательно меньше по величине, чем $\sigma^2(K)$ или $\sigma^2(K')$.

Для $\delta\sigma^2(K)$ и $\delta\sigma^2(K, K')$ диаграммным методом получаются следующие общие выражения:

$$\begin{aligned} \delta\sigma^2(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2}) = & \frac{N_1(4l_2+2-N_2)}{(4l_1+1)4l_1(4l_2+1)4l_2} \{ 4(2l_1+1-N_1)(2l_2+1-N_2) \times \\ & \times \sigma_e^2(l_1, l_2) + [(N_1-1)(4l_2+1-N_2) + (4l_1+1-N_1)(N_2-1)] M_2(l_1, l_2) + \\ & + [(N_1-1)(N_2-1) + (4l_1+1-N_1)(4l_2+1-N_2)] M_3(l_1, l_2) \} - \\ & - \frac{2N_1(4l_2+2-N_2)}{(4l_1+1)(4l_2+1)} \left[\frac{(N_1-1)(4l_1+1-N_1)}{4l_1(4l_1-1)} M_1(l_1 l_1, l_1 l_2) + \right. \\ & + \frac{(N_2-1)(4l_2+1-N_2)}{4l_2(4l_2-1)} M_1(l_2 l_2, l_1 l_2) + \sum_{p \in K_0} \frac{N_p(4l_p+2-N_p)}{(4l_p+2)(4l_p+1)} M_1(l_1 l_p, l_2 l_p) \Big] - \\ & - \frac{N_1(4l_2+2-N_2)}{4(4l_1+1)(4l_2+1)} [l_1(l_1+1) + l_2(l_2+1) - 2] \zeta_{l_1} \zeta_{l_2}, \end{aligned} \quad (61)$$

$$\begin{aligned} \delta\sigma^2(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2}, K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}) = & - \frac{2}{(4l_1+1)(4l_2+1)} \times \\ & \times \left\{ (1+\Pi) \left\{ (4l_1+1-N_1)(N_2-1) \left[\frac{N_1(N_1-1)}{4l_1(4l_1-1)} M_1(l_1 l_1, l_1 l_2) + \right. \right. \right. \\ & + \frac{(4l_2+2-N_2)(4l_2+1-N_2)}{4l_2(4l_2-1)} M_1(l_2 l_2, l_1 l_2) \Big] + \\ & + \sum_{p \in K_0} \frac{N_p(4l_p+2-N_p)}{(4l_p+2)(4l_p+1)} N_1(N_2-1) M_1(l_1 l_p, l_2 l_p) + \\ & + \frac{l_1(l_1+1) + l_2(l_2+1) - 2}{8} N_1(N_2-1) \zeta_{l_1} \zeta_{l_2} \Big\} + \\ & + \frac{N_1(4l_1+1-N_1)(N_2-1)(4l_2+2-N_2)}{16l_1 l_2} [4(4l_1 l_2 - 1) \sigma_e^2(l_1, l_2) + \\ & + 2M_2(l_1, l_2) - 2M_3(l_1, l_2)] \Big\} - \sum_{p \in K_0} \frac{2N_p(4l_p+2-N_p)}{4l_p+1} \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[\frac{N_1(4l_1+1-N_1)}{4l_1+1} \sigma_e^2(l_1, l_p) + \frac{(N_2-1)(4l_2+2-N_2)}{4l_2+1} \sigma_e^2(l_2, l_p) \right] - \\
& - 2\sigma^2(K_0) - \frac{N_1(N_1-1)(4l_1+1-N_1)(4l_1-N_1)}{4l_1(4l_1-1)} \sigma_e^2(l_1^2) - \\
& - \frac{(N_2-1)(N_2-2)(4l_2+2-N_2)(4l_2+1-N_2)}{4l_2(4l_2-1)} \sigma_e^2(l_2^2) - \\
& - \frac{N_1(4l_1+1-N_1)}{2(4l_1+1)} l_1(l_1+1) \zeta_{l_1} \zeta_{l_1} + \\
& + \frac{(N_2-1)(4l_2+2-N_2)}{2(4l_2+1)} l_2(l_2+1) \zeta_{l_2} \zeta_{l_2}. \quad (62)
\end{aligned}$$

Здесь M_k — минимальные суммы; σ_e^2 — дисперсия уровней энергии, обусловленная электростатическим взаимодействием; $\sigma^2(K_0)$ — дисперсия уровней остова K_0 . В каждом члене (62) первые (вторые) интегралы, в том числе содержащиеся в минимальных суммах, а также в $\sigma^2(K_0)$, $\sigma_e^2(l_i l_j)$, рассчитываются с волновыми функциями начальной (конечной) конфигурации. При расчете множителей, зависящих от чисел электронов в оболочках N_i , сначала необходимо конкретизировать N_i и сократить, где это возможно, множители типа $(4l_i+k-N_i)$ с содержащимися в числителе этого члена множителями $(4l_i+2-k')$.

При записи члена (62) использована инвариантность дисперсии $\sigma^2(K-K')$ относительно подстановки

$$N_1 \rightarrow 4l_1+1-N_1, \quad N_2 \rightarrow 4l_2+3-N_2, \quad N_p \rightarrow 4l_p+2-N_p \quad (63)$$

(индекс p обозначает „пассивные“ открытые оболочки) с одновременной заменой в интегралах волновых функций начальной и конечной конфигураций между собой. Это следует аналогично (56) из инвариантности средних относительно замены электронов на вакансии. Неинвариантные относительно такой перестановки члены имеют своих симметричных партнеров, которые сокращенно записаны при помощи оператора Π , производящего вышеуказанные замены (им необходимо подействовать до конкретизации чисел электронов в оболочках). Действуя на радиальные интегралы, оператор Π заменяет радиальные волновые функции начальной конфигурации функциями конечной конфигурации (если у интегралов ставить значки K, K' , указывающие, с функциями какой конфигурации они рассчитываются, то Π производит замену этих значков $K \leftrightarrow K'$). Тот же оператор позволяет получить и член

$$\delta \sigma^2(K') = \Pi \delta \sigma^2(K). \quad (64)$$

Используемые в (61), (62) минимальные суммы имеют следующие выражения (в них также включен множитель $(2d_{l_i, l_i}^2)^{-1}$ от силы совокупности переходов, содержащейся в знаменателе первого члена в (58)):

$$\begin{aligned}
M_1(l_1 l_1, l_1 l_2) &= \sum_{L_1 S_1 L_2} [L_1, S_1, L_2] \langle l_1^2 L_1 S_1 | \hat{h}^e | l_1^2 L_1 S_1 \rangle \times \\
&\times \langle l_1 l_2 L_2 S_1 | \hat{h}^e | l_1 l_2 L_2 S_1 \rangle \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L_2 \\ 1 & L_1 & l_1 \end{matrix} \right\}^2 =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{k>0} \sum_{k'>0} \left[\frac{2}{2k+1} \delta(k, k') - \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k' \\ l_1 & l_1 & k \end{matrix} \right\} - \frac{1}{(2l_1+1)(4l_1+1)} \right] \times \\
&\times \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k' \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \mathcal{F}^k(l_1, l_1) \mathcal{F}^{k'}(l_1, l_2) - \\
&- \sum_{k>0} \sum_{k'} \left[2 \left\{ \begin{matrix} k & k' & 1 \\ l_2 & l_1 & l_1 \end{matrix} \right\}^2 - \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_2 & k \\ l_1 & l_1 & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_2 & k \\ l_1 & l_1 & k' \end{matrix} \right\} + \right. \\
&+ \left. \frac{1}{(2l_1+1)(4l_1+1)} \left(\frac{2}{3} \delta(k', 1) - \frac{1}{2l_2+1} \right) \right] \mathcal{F}^k(l_1, l_1) \mathcal{G}^{k'}(l_1, l_2), \quad (65)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_1(l_2 l_2, l_1 l_2) &= \sum_{L_1 S_1 L_2} [L_1, S_1, L_2] \langle l_2^2 L_2 S_1 | \hat{h}^e | l_2^2 L_2 S_1 \rangle \times \\
&\times \langle l_1 l_2 L_1 S_1 | \hat{h}^e | l_1 l_2 L_1 S_1 \rangle \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_1 & L_1 \\ 1 & L_2 & l_2 \end{matrix} \right\}^2, \quad (66)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_1(l_1 l_p, l_2 l_p) &= \frac{1}{2} \sum_{L_1 S_1 L_2} [L_1, S_1, L_2] \langle l_1 l_p L_1 S_1 | \hat{h}^e | l_1 l_p L_1 S_1 \rangle \times \\
&\times \langle l_2 l_p L_2 S_1 | \hat{h}^e | l_2 l_p L_2 S_1 \rangle \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & 1 \\ L_2 & L_1 & l_p \end{matrix} \right\}^2 = 2 \sum_{k>0} \frac{1}{2k+1} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \times \\
&\times \mathcal{F}^k(l_1, l_p) \mathcal{F}^k(l_2, l_p) - \sum_{k>0} \sum_{k'} (-1)^{k'} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \times \\
&\times \left[\left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_p & l_p & k' \end{matrix} \right\} \mathcal{G}^{k'}(l_1, l_p) \mathcal{F}^k(l_2, l_p) + \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_2 & k \\ l_p & l_p & k' \end{matrix} \right\} \mathcal{F}^k(l_1, l_p) \mathcal{G}^{k'}(l_2, l_p) \right] - \\
&- \sum_{kk'} \left[2 \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_p & k \\ k' & 1 & l_2 \end{matrix} \right\}^2 - \frac{1}{2(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_p+1)} \right] \times \\
&\times \mathcal{G}^k(l_1, l_p) \mathcal{G}^{k'}(l_2, l_p), \quad (67)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_2(l_1, l_2) &= \frac{1}{4} \left\{ \sum_{LS} [L, S] (-1)^S \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & 1 \\ l_1 & l_2 & L \end{matrix} \right\} \langle l_1 l_2 LS | \hat{h}^e | l_1 l_2 LS \rangle \right\}^2 = \\
&= \frac{1}{4} \left[-2 \sum_{k>0} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \mathcal{F}^k(l_1, l_2) - \right. \\
&- \left. \sum_k \left(\frac{4}{3} \delta(k, 1) - \frac{1}{(2l_1+1)(2l_2+1)} \right) \mathcal{G}^k(l_1, l_2) \right]^2, \quad (68)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_3(l_1, l_2) &= \frac{1}{2} \sum_{LS} [L, S] (-1)^S \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \langle l_1 l_2 LS | \hat{h}^e | l_1 l_2 LS \rangle^2 = \\
&= - \sum_{k>0} \sum_{k'>0} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_2 & k \\ l_2 & 1 & l_1 \\ k' & l_1 & l_1 \end{matrix} \right\} \mathcal{F}^k(l_1, l_2) \mathcal{F}^{k'}(l_1, l_2) - \\
&- 4 \sum_{k>0} \sum_{k'} \left[\left\{ \begin{matrix} k & k' & 1 \\ l_2 & l_1 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & k' & 1 \\ l_1 & l_2 & l_2 \end{matrix} \right\} - \right. \\
&- \frac{1}{4(2l_1+1)(2l_2+1)} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \left. \right] \mathcal{F}^k(l_1, l_2) \mathcal{G}^{k'}(l_1, l_2) - \\
&- \sum_{kk'} \left[\left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & 1 & l_1 \\ k' & l_1 & l_2 \end{matrix} \right\} - \frac{28(k', 1)}{3(2l_1+1)(2l_2+1)} + \frac{1}{4(2l_1+1)^2(2l_2+1)^2} \right] \times \\
&\times \mathcal{G}^k(l_1, l_2) \mathcal{G}^{k'}(l_1, l_2). \tag{69}
\end{aligned}$$

Две простейшие минимальные суммы, вклады которых факторизуются, выражены в (61), (62) через дисперсию спектра уровней энергии двух-электронной конфигурации.

Формулы для дисперсии спектра излучения, соответствующего переходам $l_1^{N_1} l_2^{N_2} \rightarrow l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}$ и $l_1^{N_1} l_2^{N_2} \rightarrow l_1^{N_1} l_2^{N_2+1}$, были получены в [69] исходя из выражений для простейших случаев (там же приведены таблицы численных коэффициентов при радиальных интегралах), а в [101] дана упрощенная формула для любых конфигураций в предположении, что одноэлектронные волновые функции начальной и конечной конфигураций одинаковы. При этом ряд членов в выражении для дисперсии сокращаются, и из (60)–(62) следует формула, которая была получена в [68, 15] без строгого доказательства:

$$\begin{aligned}
\sigma^2(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} - K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}) &= \frac{N_1(4l_1+1-N_1)}{4l_1} \sigma^2(l_1 l_2 - l_1^2) + \\
&+ \frac{(N_2-1)(4l_2+2-N_2)}{4l_2} \sigma^2(l_2 l_1 - l_2^2) + \sum_{p \in K_0} \frac{N_p(4l_p+2-N_p)}{4l_p+1} \sigma^2(l_2 l_p - l_1 l_p) + \\
&+ \frac{1}{2} \zeta_{l_1} \zeta_{l_2} + \frac{1}{4} (\zeta_{l_1} - \zeta_{l_2}) [l_1(l_1+1) \zeta_{l_1} - l_2(l_2+1) \zeta_{l_2}]. \tag{70}
\end{aligned}$$

Третий момент спектра излучения, соответствующего переходам между конфигурациями (50), выражается через средние от произведений унитарно-неприводимых операторов — гамильтониана $\mathcal{H}$ и оператора дипольного перехода $\mathcal{D}$, а также через сдвиг средней энергии и дисперсию спектра [19]:

$$\mu_3(K-K') = \frac{\sum_{\gamma\gamma'} [\langle K\gamma | \mathcal{H} | K\gamma \rangle - \langle K'\gamma' | \mathcal{H} | K'\gamma' \rangle] S(K\gamma, K'\gamma')}{S(K, K')} -$$

$$\begin{aligned}
& -\delta \bar{E}(K-K') [\delta \bar{E}(K-K')^2 + 3 \sigma^2 (K-K')] = 2 [l_1, l_2] d_{l_1, l_2}^{-2} \times \\
& \times \left[\frac{-\langle \mathcal{D} \mathcal{H}_{K'} \mathcal{H}_K \mathcal{H}_{K'} \mathcal{D}^\dagger \rangle^K + 3 \langle \mathcal{H}_K \mathcal{D} \mathcal{H}_{K'} \mathcal{H}_{K'} \mathcal{D}^\dagger \rangle^K}{(4l_1 + 2 - N_1) N_2} + \right. \\
& \left. + \frac{\langle \mathcal{D} \mathcal{H}_K \mathcal{H}_K \mathcal{H}_{K'} \mathcal{D}^\dagger \rangle^{K'} - 3 \langle \mathcal{H}_{K'} \mathcal{D} \mathcal{H}_K \mathcal{H}_K \mathcal{D}^\dagger \rangle^{K'}}{(N_1 + 1) (4l_2 + 3 - N_2)} \right] - \\
& -\delta \bar{E}(K-K') [\delta \bar{E}(K-K')^2 + 3 \sigma^2 (K-K')]. \quad (71)
\end{aligned}$$

Здесь индекс у гамильтониана $\mathcal{H}$ указывает конфигурацию, в пространстве которой он действует.

Среднее $\langle \mathcal{D} \mathcal{H} \mathcal{H} \mathcal{D}^\dagger \rangle$ в одноконфигурационном приближении описывается 288 неэквивалентными диаграммами, при этом учтено исчезновение членов, в которых среди операторов имеется только один оператор спин-орбитального взаимодействия (см. (49)). Число различных минимальных сумм и соответствующих им основных диаграмм в этом приближении равно 32 (рис. 6.2). При использовании операторов перестановок среднее представляется в виде

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{D} \mathcal{H} \mathcal{H} \mathcal{D}^\dagger \rangle^K &= \mathcal{H} \left\{ [1 + P(24) + P(34)] K_1 + \Pi(234) \times \right. \\
& \times \left[\sum_{i=2}^{15} K_i + \tilde{P} \sum_{i=7}^{15} K_i \right] + (1 + P(34)) (K_{16} + K_{17} + B_2) + \Pi(234) (1 + \tilde{P}) \times \\
& \times (B_1 + B_3) + (1 + P(23) + P(24)) \times \\
& \times \left. \left\{ T_2 + (1 + P(34)) \left[T_1 + \sum_{i=3}^{12} T_i + \tilde{P} \left(T_1 + \sum_{i=3}^8 T_i + T_{10} \right) \right] \right\} \right\}. \quad (72)
\end{aligned}$$

Здесь $X_i \equiv X_i(12345)$, где $X = B, T, K$ — минимальные суммы (см. (3.54)); $\tilde{P}$ — оператор перестановки матричных элементов оператора перехода, а $\Pi(234)$ — сумма операторов всевозможных перестановок 2-го, 3-го и 4-го матричных элементов (соответствующих гамильтониану $\mathcal{H}$). Минимальные суммы B_i соответствуют спин-орбитальному взаимодействию, K_i — электростатическому, а T_i — средним, в которых имеются два оператора спин-орбитального и один — электростатического взаимодействия. Их выражения приведены в работе [103].

Вклад среднего $\langle \mathcal{H} \mathcal{D} \mathcal{H} \mathcal{D}^\dagger \rangle$ в (71) находится путем воздействия слева на все члены среднего (72) оператором перестановки $P(12)$ (до определения N -множителя).

Формулы для некоторых членов третьего момента в случае переходов $l_1^{N_1} l_2 \rightarrow l_1^{N_1+1}$ были найдены в [104]. В работе [19] получена общая формула (72) и основные диаграммы, однако допущены некоторые ошибки.

Выражение для третьего момента спектра излучения (также как и для более высоких моментов) уже не является инвариантным относительно подстановки (63) (даже с точностью до знака, как сдвиг спектра). Среднее, в котором содержатся три оператора $\mathcal{H}^{so}$, при этой подстановке меняет знак, в то время как другие члены остаются неизменными.

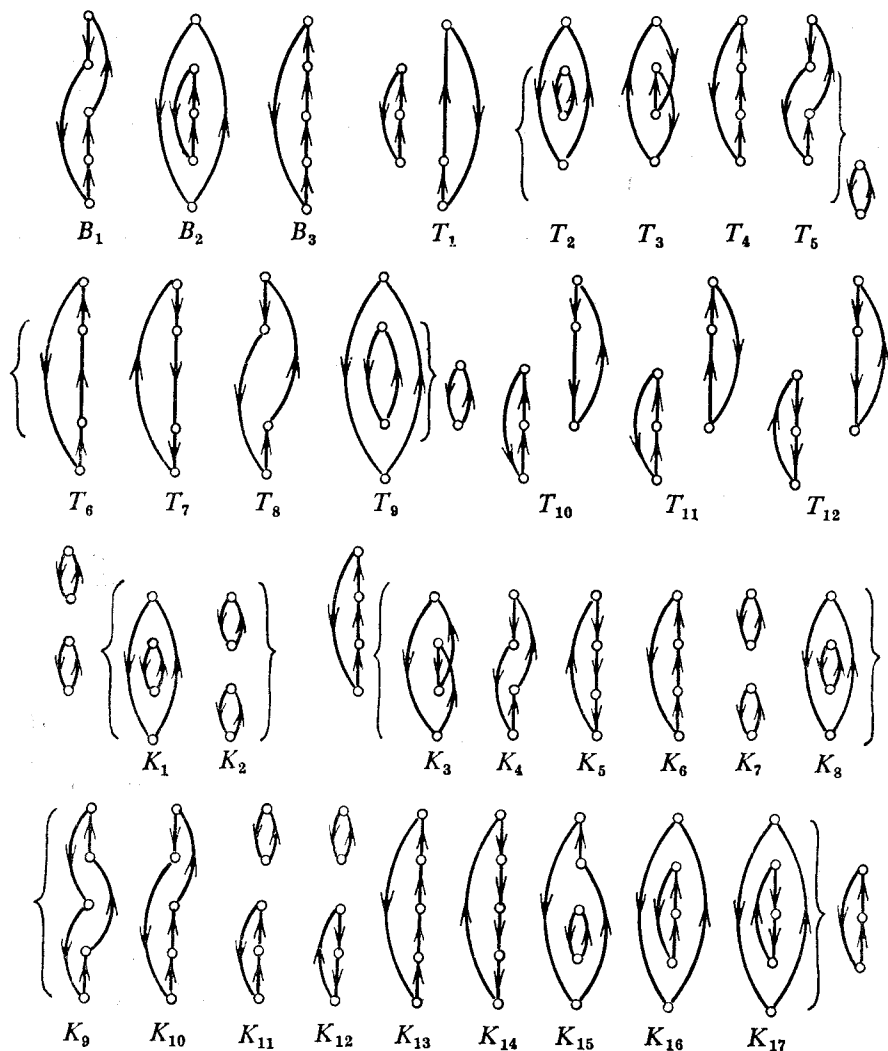


Рис. 6.2.2. Основные диаграммы для среднего $\langle O \mathcal{H} \mathcal{H} \mathcal{H} O^+ \rangle^K$, где O — одноэлектронный оператор перехода, а $\mathcal{H}$ — унитарно-неприводимый гамильтониан. Диаграммы (и соответствующие им минимальные суммы) обозначены: B_i — при всех $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{so}$, K_i — при $\mathcal{H} = \mathcal{H}^e$, T_i — при двух $\mathcal{H}^{so}$ и одном $\mathcal{H}^e$.

6.3. Группы линий в спектре, соответствующем переходам между двумя конфигурациями

Если в спектре излучения выделяются группы линий, то целесообразно рассматривать средние характеристики не всего спектра, а этих отдельных групп.

В случае сильного спин-орбитального взаимодействия, расщепляющего конфигурацию на подконфигурации, но относительно слабого

взаимодействия, смешивающего подконфигурации между собой, совокупность переходов между двумя конфигурациями разделяется на группы линий, соответствующие переходам между подконфигурациями.

Средняя энергия и ее сдвиг для совокупности переходов между двумя подконфигурациями определяются теми же общими формулами (34), (48), только в них K и K' уже имеют смысл подконфигураций. Используя унитарно-неприводимый гамильтониан $\mathcal{H}$ (5.3) (релятивистские эффекты учитываются путем замены нерелятивистских интегралов линейными комбинациями релятивистских интегралов [22]), находим:

$$\delta \bar{E}(K_0 j_1^{N_1} j_2^{N_2} - K_0 j_1^{N_1+1} j_2^{N_2-1}) = \frac{1}{(2j_1+1-N_1)N_2} \left\{ \begin{matrix} l_1 & j_1 & 1/2 \\ j_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\}^{-2} \times \\ \times d_{l_1, l_2}^{-2} [\langle \mathcal{H}_K \mathcal{D} \mathcal{D}^\dagger \rangle^{N_1 N_2} - \langle \mathcal{D} \mathcal{H}_{K'} \mathcal{D}^\dagger \rangle^{N_1 N_2}]. \quad (73)$$

Как и в случае переходов между двумя конфигурациями, средние в (73) определяются только электростатическим взаимодействием между неэквивалентными электронами (вклад спин-орбитального взаимодействия исчезает вследствие того, что матричный элемент его оператора в случае jj -связи внутри оболочки не зависит от терма):

$$\delta \bar{E}(K_0 j_1^{N_1} j_2^{N_2} - K_0 j_1^{N_1+1} j_2^{N_2-1}) = \frac{(2j_1+1)(2j_2+1)}{4j_1 j_2} \times \\ \times \left\{ - \sum_{k>0} \left(\begin{matrix} j_1 & k & j_1 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} j_2 & k & j_2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & 1 \\ j_2 & j_1 & k \end{matrix} \right\} (l_1 k l_1) (l_2 k l_2) \times \right. \\ \times [N_1(2j_2+1-N_2)F_K^k(l_1, l_2) - (2j_1-N_1)(N_2-1)F_{K'}^k(l_1, l_2)] + \\ \left. + \sum_k \left(\begin{matrix} j_1 & k & j_2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{matrix} \right)^2 (l_1 k l_2) \left[\frac{\delta(k, 1)}{3} - \frac{1}{(2j_1+1)(2j_2+1)} \right] \times \right. \\ \left. \times [N_1(2j_2+1-N_2)G_K^k(l_1, l_2) - (2j_1-N_1)(N_2-1)G_{K'}^k(l_1, l_2)] \right\}, \quad (74)$$

где нижние индексы у интегралов указывают конфигурации, с волновыми функциями которых они рассчитываются.

Выражение для дисперсии спектра излучения, соответствующего переходам между двумя подконфигурациями, можно получить непосредственно из формул (61), (62) для переходов между двумя конфигурациями путем замены всех множителей типа

$$4l_i + 2 \pm q \rightarrow 2j_i + 1 \pm q, \quad i=1, 2, p, \quad (75)$$

где q — любое число (также и число электронов N_i , которое при этом вместо числа электронов в i -й оболочке становится числом электронов в i -й подоболочке). В случае множителей, полученных в (61), (62) путем

сложения нескольких множителей типа (75), сначала необходимо произвести преобразования:

$$2l_i + 1 - N_i = \frac{1}{2} (4l_i + 2 - 2N_i) \rightarrow \frac{1}{2} (2j_i + 1 - 2N_i), \quad (76)$$

$$\begin{aligned} 4l_1 l_2 - 1 &= \frac{1}{4} [-2(4l_1 + 2) - 2(4l_2 + 2) + (4l_1 + 2)(4l_2 + 2)] \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{1}{4} [-2(2j_1 + 1) - 2(2j_2 + 1) + (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)] = \\ &= \frac{1}{4} (4j_1 j_2 - 2j_1 - 2j_2 - 3). \end{aligned} \quad (77)$$

Коэффициенты у постоянных спин-орбитального взаимодействия в (61), (62) содержат в себе явные выражения для минимальных сумм, которые должны заменяться соответствующими суммами в jj -связи, что осуществляется подстановками

$$l_i(l_i + 1) \rightarrow [j_i(j_i + 1) - l_i(l_i + 1) - 3/4]^2, \quad i = 1, 2, \quad (78)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} [-2 + l_1(l_1 + 1) + l_2(l_2 + 1)] &\rightarrow [j_1(j_1 + 1) - l_1(l_1 + 1) - 3/4] \times \\ &\times [j_2(j_2 + 1) - l_2(l_2 + 1) - 3/4]. \end{aligned} \quad (79)$$

В обозначениях минимальных сумм электростатического взаимодействия M_i , а также дисперсий $\sigma_e^2(l_1, l_2)$, $\sigma_e^2(l_i^2)$, $\sigma_e^2(l_i, l_j)$ (через которые выражены вклады диаграмм $a, б, в, г, з$ на рис. 6.1) следует заменять l_i на j_i ($i = 1, 2, p$) и для них использовать выражения в jj -связи. Общие минимальные суммы, соответствующие основным диаграммам $в, ж, к$ на рис. 6.1, в jj -связи принимают вид:

$$\begin{aligned} M_1(j_\nu j_\xi; j_\xi j_\zeta j_\rho j_\eta; j_\lambda j_\eta j_\nu j_\zeta; j_\rho j_\lambda) &= \mathcal{L} (-1)^{j_\nu + j_\rho + j_\zeta + j_\eta} \times \\ &\times \sum_{J_1 J_2} [J_1, J_2] V_{j_\xi j_\zeta, j_\rho j_\eta}^{J_1} V_{j_\lambda j_\eta, j_\nu j_\zeta}^{J_2} \langle j_\nu \| d^{(1)} \| j_\xi \rangle \langle j_\rho \| d^{(1)} \| j_\lambda \rangle \times \\ &\times \begin{Bmatrix} j_\xi & j_\nu & 1 \\ J_2 & J_1 & j_\zeta \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_\rho & j_\lambda & 1 \\ J_2 & J_1 & j_\eta \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (80)$$

$$\begin{aligned} M_2(j_\nu j_\xi; j_\xi j_\zeta j_\nu j_\eta; j_\lambda j_\eta j_\rho j_\zeta; j_\rho j_\lambda) &= \\ &= \mathcal{L} \sum_{J_1 J_2} [J_1, J_2] (-1)^{j_\xi + j_\lambda + J_1 + J_2 + 1} V_{j_\xi j_\zeta, j_\nu j_\eta}^{J_1} V_{j_\lambda j_\eta, j_\rho j_\zeta}^{J_2} \times \\ &\times \langle j_\nu \| d^{(1)} \| j_\xi \rangle \langle j_\rho \| d^{(1)} \| j_\lambda \rangle \begin{Bmatrix} j_\zeta & j_\eta & 1 \\ j_\nu & j_\xi & J_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_\zeta & j_\eta & 1 \\ j_\lambda & j_\rho & J_2 \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (81)$$

$$\begin{aligned} M_3(j_\nu j_\xi; j_\xi j_\lambda j_\zeta j_\rho; j_\zeta j_\rho j_\nu j_\eta; j_\eta j_\lambda) &= \\ &= \frac{1}{2} \mathcal{L} \sum_J (-1)^{j_\xi + j_\eta + J} [J] V_{j_\xi j_\lambda, j_\zeta j_\rho}^J V_{j_\lambda j_\rho, j_\nu j_\eta}^J \times \\ &\times \langle j_\nu \| d^{(1)} \| j_\xi \rangle \langle j_\eta \| d^{(1)} \| j_\lambda \rangle \begin{Bmatrix} j_\nu & j_\eta & J \\ j_\lambda & j_\xi & 1 \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (82)$$

Здесь $\mathcal{L}$ — введенное в разд. 3.2 число одинаковых членов, возникающих при суммировании минимальной суммы по главным и орбитальным одноэлектронным квантовым числам. В (80)–(82) в качестве стандартных элементов использованы величины $V_{j_1 j_2, j_3 j_4}^J$ (3.67) и

$$\begin{aligned} \langle j_1 \| d^{(1)} \| j_2 \rangle &\equiv d_{j_1, j_2} = \\ &= (-1)^{j_2 - \frac{1}{2}} [j_1, j_2]^{1/2} (l_1 \ 1 \ l_2) \begin{pmatrix} j_1 & 1 & j_2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \langle l_1 \ 1 \ r \ l_2 \rangle, \end{aligned} \quad (83)$$

где $(l_1 \ 1 \ l_2)$ — триадное условие с четной суммой параметров. Выражение (83) следует из (П. 6.7) при использовании соотношения (5.122).

Минимальные суммы, содержащиеся в выражении для дисперсии, получаются путем конкретизации (80)–(82) и деления их на d_{j_1, j_2}^2 :

$$M_1(j_1 j_1, j_1 j_2) \equiv M_1(j_2 j_1; j_1 j_1 j_1 j_1; j_2 j_1 j_2 j_1; j_1 j_2) d_{j_1, j_2}^{-2}, \quad (84)$$

$$M_1(j_1 j_p, j_2 j_p) \equiv M_1(j_2 j_1; j_1 j_p j_1 j_p; j_2 j_p j_2 j_p; j_1 j_2) d_{j_1, j_2}^{-2}, \quad (85)$$

$$M_1(j_2 j_p, j_1 j_p) \equiv M_1(j_1 j_2; j_2 j_p j_2 j_p; j_1 j_p j_1 j_p; j_2 j_1) d_{j_1, j_2}^{-2}, \quad (86)$$

$$M_1(j_2 j_2, j_1 j_2) \equiv M_1(j_2 j_1; j_1 j_2 j_1 j_2; j_2 j_2 j_2 j_2; j_1 j_2) d_{j_1, j_2}^{-2}, \quad (87)$$

$$M_2(j_1 j_2) \equiv M_2(j_2 j_1; j_1 j_2 j_2 j_1; j_2 j_1 j_1 j_2; j_1 j_2) d_{j_1, j_2}^{-2}, \quad (88)$$

$$M_3(j_1 j_2) \equiv M_3(j_2 j_1; j_1 j_2 j_1 j_2; j_1 j_2 j_2 j_1; j_1 j_2) d_{j_1, j_2}^{-2}, \quad (89)$$

где j_i обозначает набор $n_i l_i j_i$. Число $\mathcal{L}$ для всех вышеприведенных минимальных сумм M_1 , M_2 получается равным единице, а для M_3 — равным 2.

Аналогично свойству симметрии (63) дисперсия

$$\sigma^2(K_0 j_1^{N_1} j_2^{N_2} - K_0 j_1^{N_1+1} j_2^{N_2-1}) \quad (90)$$

инвариантна относительно замен

$$N_1 \rightarrow 2j_1 - N_1, \quad N_2 \rightarrow 2j_2 + 2 - N_2, \quad N_p \rightarrow 2j_p + 1 - N_p \quad (91)$$

с одновременной перестановкой в интегралах волновых функций начальной и конечной конфигураций между собой. Именно такую замену в jj -связи осуществляет оператор Π .

Выражения для дисперсии в случае переходов $j_1^{N_1} j_2 - j_1^{N_1+1} j_2^{N_2-1}$ и $j_0^{N_0} j_1 - j_0^{N_0} j_2$ были приведены в [105].

Поскольку суммирование в подпространстве каждой оболочки или подоболочки осуществляется независимым образом, то из (53), (61), (62) можно получить также выражения для средней энергии и дисперсии спектра, соответствующего переходам между конфигурациями, в которых лишь некоторые — внутренние оболочки расщеплены на подоболочки:

$$K \equiv K_0 j_1^{N_1} l_2^{N_2} \rightarrow K' \equiv K_0 j_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}. \quad (92)$$

Сдвиг средней энергии определяется лишь взаимодействием в „активных“ оболочках и в случае перехода электрона из открытой оболочки в подоболочку принимает вид

$$\begin{aligned} \delta E(K_0 j_1^{N_1} l_2^{N_2} - K_0 j_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}) = & \frac{2j_1+1}{2j_1(4l_2+1)} \times \\ & \times \left\{ [l_1] \sum_{k>0} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & 1 \\ l_2 & l_1 & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & j_1 & 1/2 \\ j_1 & l_1 & k \end{matrix} \right\}^2 [-N_1(4l_2+2-N_2) \mathcal{F}_K^k(l_1, l_2) + \right. \\ & + (2j_1-N_1)(N_2-1) \mathcal{F}_{K'}^k(l_1, l_2)] + [l_1]^{-1} \sum_k \left[\frac{\delta(k, 1)}{3} - \frac{1}{2(2j_1+1)(2l_2+1)} \right] \times \\ & \times [-N_1(4l_2+2-N_2) \mathcal{G}_K^k(l_1, l_2) + (2j_1-N_1)(N_2-1) \mathcal{G}_{K'}^k(l_1, l_2)] \Big\} + \\ & + (-1)^{j_1+l_1-1/2} \frac{2-l_1(l_1+1)-l_2(l_2+1)}{2(2j_1+1)(4l_2+1)} \times \\ & \times [(4l_2+2-N_2) \zeta_{l_1, K} + (N_2-1) \zeta_{l_2, K'}], \end{aligned} \quad (93)$$

где K — начальная, а K' — конечная конфигурации. Электростатическая часть сдвига находится из (53) путем подстановок (75), (76) при $i=1$. Кроме того, ненулевой вклад дает спин-орбитальное взаимодействие внутри $n_2 l_2$ -оболочки в начальной и конечной конфигурациях, так как формула (49) уже не имеет места. Этим членам соответствуют диаграммы б и в на рис. 3.5.

Дисперсия рассматриваемого спектра описывается теми же диаграммами, как и в случае переходов между оболочками, и может быть получена непосредственно из (61), (62).

В новых минимальных суммах используется смешанный базис: для одних электронов — $|n_\nu l_\nu j_\nu m_\nu\rangle$, для других — $|n_\xi l_\xi m_\xi \mu_\xi\rangle$; выражая последние функции через $|n_\xi l_\xi j_\xi m_\xi\rangle$, переходим к минимальным суммам (80) — (82), дополнительно просуммированным по квантовым числам $j_\xi, j_\zeta, \dots$, которые соответствуют оболочкам, а не подоболочкам. Например:

$$\begin{aligned} M_1(l_2 l_p, j_1 l_p) = & d_{j_1, l_1}^{-2} l_1 \sum_{j_1, j_2, j_p, j_p'} \times \\ & \times M_1(l_1 j_1 l_2 j_2; l_2 j_2 l_p j_p l_2 j_2' l_p j_p'; l_1 j_1 l_p j_p' l_1 j_1 l_p j_p; l_2 j_2' l_1 j_1), \end{aligned} \quad (94)$$

где

$$d_{j_1, l_1}^2 = \sum_{j_1} \langle l_1 j_1 \| d^{(1)} \| l_2 j_2 \rangle^2 = [j_1] [l_1]^{-1} d_{l_1, l_2}^2. \quad (95)$$

Члены дисперсии, соответствующие взаимодействию внутри оболочек, превращающихся в подоболочки, или между такими оболочками, преобразуются при помощи подстановок (75), (76), (78), (79), а в случае электронов, участвующих в переходе, используется соотношение

$$l_1(l_1+1) + l_2(l_2+1) - 2 \rightarrow -\frac{4l_1(l_1+1)}{(2j_1+1)^2} [l_1(l_1+1) + l_2(l_2+1) - 2]. \quad (96)$$

Один электрон с определенным моментом j , заполненная оболочка, а также оболочка с одной вакансией (даже в случае LS -связи в ней) однозначным образом разделяются на подоболочки. Это позволяет находить средние характеристики для спин-дублетных групп линий спектра излучения, соответствующих переходам с определенным полным моментом внутренней вакансии (или электрона) в одной или обеих конфигурациях. В случае перехода вакансии из одной внутренней оболочки в другую при наличии „пассивных“ оболочек K_0 , в том числе внешних открытых оболочек, дисперсия спин-дублетной группы линий представляется в виде

$$\begin{aligned} \sigma^2(K_0 I_1^{4I_1+1} j_1 I_2^{4I_2+2} - K_0 I_1^{4I_1+2} I_2^{4I_2+1} j_2) = \\ = \sigma^2(K'_0 j_1^{2j_1} j_2^{2j_2+1} - K'_0 j_1^{2j_1+1} j_2^{2j_2}), \end{aligned} \quad (97)$$

где

$$K'_0 = K_0 (j_1')^{2j_1'+1} (j_2')^{2j_2'+1}, \quad j_i' = l_i \pm \frac{1}{2} \quad \text{при} \quad j_i = l_i \mp \frac{1}{2} \quad (98)$$

и находится согласно общему выражению, отдельные члены которого определяются формулами (5.16), (5.17), (5.119), (5.124), (74), а также

$$\delta \sigma^2(K'_0 j_1^{2j_1} j_2^{2j_2+1}) = \delta \sigma^2(K'_0 j_1^{2j_1+1} j_2^{2j_2}) = 0, \quad (99)$$

$$\begin{aligned} \delta \sigma^2(K'_0 j_1^{2j_1} j_2^{2j_2+1} - K'_0 j_1^{2j_1+1} j_2^{2j_2}) = \\ = - \sum_{p \in K_0} \frac{N_p (4l_p + 2 - N_p)}{(2l_p + 1)(4l_p + 1)} M_1(j_1 l_p, j_2 l_p) - 2 \sigma^2(K'_0) - \\ - \frac{1}{2} [j_1(j_1 + 1) - l_1(l_1 + 1) - 3/4] [j_2(j_2 + 1) - l_2(l_2 + 1) - 3/4] \zeta_{l_1} \zeta_{l_2}. \end{aligned} \quad (100)$$

При расчете межконфигурационной части дисперсии (100), как и (62), используются волновые функции обеих конфигураций.[†]

Если структура спектра излучения в основном определяется электростатическим взаимодействием между электронами, то вследствие тенденции разделения термов по их спину (разд. 5.6) возможно выделение групп линий, соответствующих различным результирующим или оболочечным спиновым моментам. В спектрах сложных атомов с двумя соседними внешними открытыми оболочками могут проявляться группы линий, соответствующие нижним и верхним группам уровней в спектре уровней энергии (разд. 5.6). Возникновение подобных групп и их закономерности еще мало изучены. Рассмотрим один характерный случай [57].

Пусть внутренняя оболочка атома $I_1^{4I_1+2}$ ионизируется рентгеновскими лучами или быстрыми электронами. Если волновые функции ионизируемой оболочки и внешней открытой оболочки $I_2^{N_2}$ перекрываются слабо, то электростатическое взаимодействие между вакансией и внешними электронами почти не смешивает термов внешней оболочки. Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия во внутренней обо-

лочке, а также оператора перехода диагональны относительно квантовых чисел „пассивной“ оболочки. Тогда применимо приближение основного терма [23], предполагающее, что внешняя оболочка при ионизации атома сохраняет свой терм с максимальным значением спина $\tilde{\gamma}_2 \tilde{L}_2 \tilde{S}_2$. В этом приближении получается, что относительные заселенности уровней пропорциональны их статвесам (заселенности всех состояний одинаковы):

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 J) &= [\tilde{J}_2]^{-1} \times \\ &\times \sum_{j' M_1 M_2} \langle l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2} \tilde{\gamma}_2 \tilde{L}_2 \tilde{S}_2 \tilde{J}_2 M_2 | D_q^{(1)} | l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 J_2(J) \varepsilon l j J' M \rangle^2 = \\ &= \delta(\gamma_2 L_2 S_2 J_2, \tilde{\gamma}_2 \tilde{L}_2 \tilde{S}_2 \tilde{J}_2) [J] [l_1, \tilde{J}_2]^{-1} d_{l_1, l_2}^2. \end{aligned} \quad (101)$$

Предположим, что потом происходят радиационные переходы из промежуточной заполненной оболочки в $l_1^{4l_1+1}$ (обозначение „пассивной“ открытой оболочки меняем на $l_3^{N_3}$)

$$n_1 l_1^{4l_1+1} n_2 l_2^{4l_2+2} n_3 l_3^{N_3} \rightarrow n_1 l_1^{4l_1+2} n_2 l_2^{4l_2+1} n_3 l_3^{N_3}. \quad (102)$$

Спектр, соответствующий этим переходам, разделяется на две группы линий по моменту j_1 первой оболочки, а распределение линий в группах при $n_2 = n_3$ в основном определяется обменным электростатическим взаимодействием между $l_2^{4l_2+1}$ и $l_3^{N_3}$. Для радиационного перехода приближение основного терма уже теряет силу, но вследствие тенденции распределения термов согласно их спину можно предполагать, что в конечной конфигурации приближенно сохраняется максимальный спин открытой оболочки $\tilde{S}_3 = N_3/2$ и переходы в основном происходят на две группы уровней, соответствующих значениям полного спина $\tilde{S}_3 + 1/2$ и $\tilde{S}_3 - 1/2$.

Нахождение средней энергии и других характеристик таких групп связано с некоторыми трудностями. Метод суммирования по всем моментам, за исключением спиновых, не позволяет сохранить зависимости от полного момента вакансии j_1 . Если проводить комбинированное усреднение, рассматривая $n_1 l_1$ -оболочку как разделенную на две подоболочки, $n_2 l_2$ -оболочку — без такого разделения, а $n_3 l_3$ -оболочку с максимальным спином — как состоящую из одной или двух (одна заполненная) подоболочек с фиксированным значением спина электронов, то теряется зависимость от результирующего квантового числа S . Поскольку единственная открытая оболочка с неопределенным числом электронов является „пассивной“, в принципе возможно нахождение средних характеристик прямым суммированием матричных элементов, однако оно является достаточно сложным. Пока известна лишь приближенная формула для оценки расстояния между группами линий с $S = \tilde{S}_3 \pm \frac{1}{2}$.

При ее получении пренебрегается мультиплетным расщеплением начальной конфигурации вследствие электростатического взаимодействия.

а энергия взаимодействия электронов в конечной конфигурации усредняется по всем квантовым числам, за исключением спиновых, согласно (4.36) без учета распределения сил линий [106, 57]:

$$E\left(S=\tilde{S}_3-\frac{1}{2}\right)-E\left(S=\tilde{S}_3+\frac{1}{2}\right)=[\tilde{S}_3][l_2, l_3]^{-1} \times \\ \times \sum_k (-1)^k \mathcal{G}^k(n_2 l_2, n_3 l_3). \quad (103)$$

Множитель $[\tilde{S}_3]$ обуславливает линейное увеличение расстояния с ростом числа электронов при $N_3 < 2l_3 + 1$ или числа вакансий при $N_3 > 2l_3 + 1$. Сателлиты, удовлетворяющие этой закономерности, наблюдаются в рентгеновских $K_{\beta_{1,1}}$ -спектрах ($1s^{-1} \rightarrow 3p^{-1}$) элементов с заполняющейся $3d^N$ -оболочкой [106–108], в L_{γ_1} - и $L_{\beta_{3,1}}$ -спектрах ($2p^{-1} \rightarrow 4d^{-1}$) лантаноидов [109] и др. Из-за короткого времени жизни внутренней вакансии отдельные линии в группе перекрываются между собой и группы с $S = \tilde{S}_3 \pm \frac{1}{2}$ образуют две компоненты широкой диаграммной линии излучения (рис. 6.3).

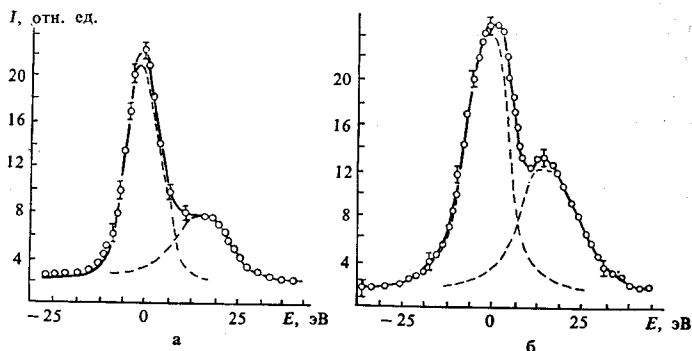


Рис. 6.3. Структура K_{β_1} -спектра, соответствующего переходам $1s^{-1}3d^N \rightarrow 2p^{-1}3d^N$ в железе (Fe_2O_3) (а), и L_{γ_1} -спектра, соответствующего переходам $2p^{-1}4f^N \rightarrow 4d^{-1}4f^N$ в металлическом тербии (б). Сплошная линия — эксперимент, штриховая — разделение на основную и сателлитную линии [108, 109]

Предполагая, что относительная интенсивность этих компонент пропорциональна суммам сил линий при фиксированных квантовых числах j_1 и S , прямым суммированием находим

$$I(l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{4l_2+2} l_3^{N_3} \tilde{\gamma}_3 \tilde{L}_3 \tilde{S}_3 \rightarrow l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2+1} l_3^{N_3} \tilde{\gamma}_3 \tilde{L}_3 \tilde{S}_3 S) \sim 2S + 1. \quad (104)$$

Согласно этой модели, более интенсивной является компонента с $S = \tilde{S}_3 + 1/2$, а вторая группа линий с $S = \tilde{S}_3 - 1/2$ образует ее сателлит, что и наблюдается в $K_{\beta_{1,1}}$ - или L_{γ_1} , $L_{\beta_{3,1}}$ -спектрах.

6.4. Изучение и приближенное описание спектра излучения при помощи его средних характеристик. Статистика линий

Явные выражения для низших моментов спектра излучения полезны для изучения общих закономерностей спектров, а также для приближенного описания и интерпретации сложных спектров.

Средняя энергия спектра излучения имеет смысл центра интенсивности спектра. Она зависит не только от структуры спектров уровней энергии обеих конфигураций, но и от распределения сил линий в спектре.

В [95] были введены понятия зон излучения и возбуждения. Они характеризуют участие спектра уровней начальной или конечной конфигурации в рассматриваемых радиационных переходах и определяются моментами распределения уровней этой конфигурации с весом каждого уровня, равным полной силе линий переходов с этого уровня на уровни второй конфигурации. Начальные моменты зон излучения и возбуждения для переходов $K \rightarrow K'$ соответственно равны:

$$\alpha_k^i(K) = \frac{\sum_{\gamma\gamma'} \langle K\gamma | H | K'\gamma' \rangle^k S(K\gamma, K'\gamma')}{S(K, K')}, \quad (105)$$

$$\alpha_k^{ex}(K') = \frac{\sum_{\gamma\gamma'} \langle K'\gamma' | H | K\gamma \rangle^k S(K\gamma, K'\gamma')}{S(K, K')}. \quad (106)$$

Согласно соотношениям (41), (46), моменты зоны излучения или зоны возбуждения равны моментам спектра уровней соответствующей конфигурации (и тем самым зона совпадает со спектром энергии), если хотя бы одна из оболочек, участвующих в переходе, в этой конфигурации пустая или заполненная.

Из (48), (105), (106) и (53) следует, что в случае дипольных электрических переходов средние энергии зон выражаются через средние энергии конфигураций таким образом:

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{E}}(K) \equiv \alpha_1^i(K) = \bar{E}(K) - \frac{N_1(4l_2+2-N_2)}{(4l_1+1)(4l_2+1)} & \left\{ \sum_{k>0} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \times \right. \\ & \times \mathcal{F}_K^k(l_1, l_2) + \sum_k \left[\frac{2}{3} \delta(k, 1) - \frac{1}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} \right] \mathcal{G}_K^k(l_1, l_2) \Big\}, \quad (107) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{E}}(K') \equiv \alpha_1^{ex}(K') = \bar{E}(K') - \frac{(4l_1+1-N_1)(N_2-1)}{(4l_1+1)(4l_2+1)} & \left\{ \sum_{k>0} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \times \right. \\ & \times \mathcal{F}_{K'}^k(l_1, l_2) + \sum_k \left[\frac{2}{3} \delta(k, 1) - \frac{1}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} \right] \mathcal{G}_{K'}^k(l_1, l_2) \Big\}. \quad (108) \end{aligned}$$

Равенство средних энергий зоны и конфигурации для вышеупомянутых случаев обеспечивается множителями, зависящими от числа электронов.

Для конфигураций с двумя „активными“ открытыми оболочками отличие $\bar{\mathcal{E}}(K)$ от $\bar{E}(K)$ в основном определяется обменным членом с $k=1$, которому соответствует выделяющийся по величине коэффициент при интеграле $\mathcal{G}^1(l_1, l_2)$ [57]. Поскольку этот интеграл из-за присоединенных к нему одноэлектронных матричных элементов отрицателен, то, как правило,

$$\bar{\mathcal{E}}(K) > \bar{E}(K), \quad \bar{\mathcal{E}}(K') > \bar{E}(K'), \quad (109)$$

т. е. в переходах больше участвуют верхние уровни конфигурации, и зона излучения или возбуждения, если она не совпадает со спектром энергии, сдвинута относительно него вверх по энергии. Это связано с существованием в спектрах многих конфигураций с двумя открытыми оболочками верхней и нижней групп уровней, из которых только верхняя группа, согласно (24), (25), связана матричными элементами оператора перехода с уровнями другой конфигурации.

Сдвиг спектра излучения (47) при использовании определений (107), (108) выражается следующим образом:

$$\delta \bar{E}(K-K') = [\bar{\mathcal{E}}(K) - \bar{E}(K)] - [\bar{\mathcal{E}}(K') - \bar{E}(K')]. \quad (110)$$

Сдвиг положителен для переходов в конечную конфигурацию с одной открытой оболочкой, когда зона возбуждения совпадает с распределением уровней конечной конфигурации

$$l_1^{N_1} l_2 \rightarrow l_1^{N_1+1}, \quad l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2} \rightarrow l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2-1}, \quad (111)$$

и отрицателен для более редких переходов из конфигурации с одной открытой возбужденной оболочкой (зона излучения совпадает с распределением уровней начальной конфигурации)

$$l_2^{N_2} \rightarrow l_1 l_2^{N_2-1}, \quad l_1^{N_1} l_2^{4l_2+2} \rightarrow l_1^{N_1+1} l_2^{4l_2+1}. \quad (112)$$

Если участвующие в переходе оболочки открыты в обеих конфигурациях, то предполагая, что интеграл $\mathcal{G}^1(l_1, l_2)$ имеет примерно одинаковую величину в той и другой конфигурациях, получаем условие положительности сдвига

$$\frac{N_1}{4l_1+1} > \frac{N_2-1}{4l_2+1}, \quad (113)$$

т. е. степень заполнения оболочки, в которую происходит переход, в начальной конфигурации должна быть больше степени заполнения оболочки, из которой происходит переход, в конечной конфигурации.

Величина обменного интеграла $\mathcal{G}^1(n_1 l_1, n_2 l_2)$ сильно зависит от степени перекрытия радиальных волновых функций обоих электронов и достигает наибольшей величины при $n_1 = n_2$. Таким образом, сдвиг спектра, соответствующего переходам с $\Delta n = 0$, может достигать двадцати и более электронвольт и составлять существенную часть средней энергии спектра (рис. 6.4, а). Необходимо, однако, отметить приближенность средних характеристик для описания некоторых переходов с $\Delta n = 0$: в конфигурациях $n l^{N_1} n l^{N_2}$ возможна сильная зависимость от терма, осо-

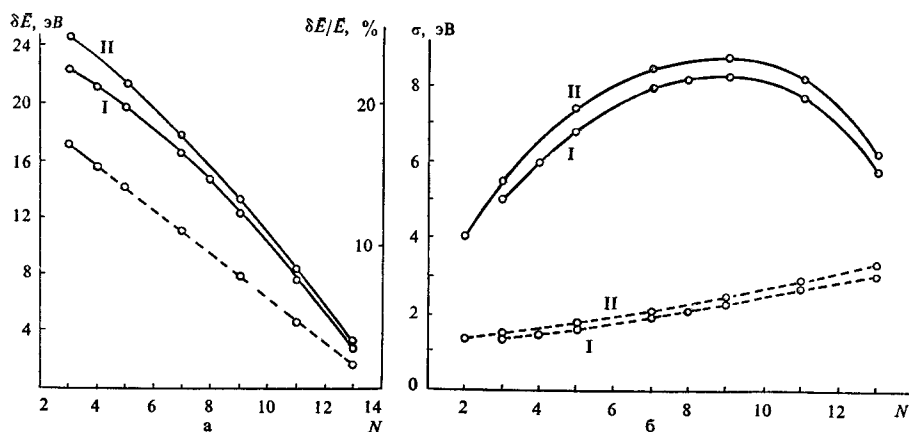


Рис. 6.4. Сдвиг средней энергии (а) и среднеквадратичное отклонение уровней от средней энергии (б) для спектра излучения $4d^9 4f^N \rightarrow 4d^{10} 4f^{N-1}$ в ряду нейтральных атомов и однократных ионов лантаноидов при заполнении $4f^N$ -оболочки. Расчеты с волновыми функциями Хартри—Фока для средней энергии проведены С. Кучасом. Римские цифры указывают степень ионизации. Штриховые линии: а — изменение относительной величины сдвига $\Delta E(K-K')/E(K-K')$ для нейтральных атомов (кривая для однократных ионов мало отличается); б — вклад спин-орбитального взаимодействия в $\sigma(K-K')$

бенно в случае коллапсирующего электрона [46], а средняя энергия перехода может стать сравнимой с суммой энергетических ширин обеих конфигураций.

Дисперсия спектра излучения имеет более сложное выражение, чем сдвиг средней энергии, и ее закономерности еще мало изучены. Дисперсия возрастает по мере приближения чисел электронов в обеих оболочках к $N_i = 2l_i + 1$, хотя не является симметричной относительно замены электронов вакансиями (рис. 6.4, б). Вклад спин-орбитального взаимодействия, согласно приближенной формуле (70), слабо зависит от числа электронов N . Дисперсия спектра излучения $\sigma^2(4d^9 4f^N - 4d^{10} 4f^{N-1})$ получается существенно меньше не только суммы дисперсий уровней энергии обеих конфигураций, но даже и $\sigma^2(4d^9 4f^N)$ (например, для CeI в 2,2, для EgI — в 1,4 раза).

Наличие явных формул для нескольких первых моментов спектра позволяет приближенно рассчитать огибающую спектра без проведения его детального расчета (тем точнее, чем ближе распределение к нормальному). Если линии в спектре образуют один симметричный максимум, то его огибающая аппроксимируется нормальной функцией, для расчета которой достаточно знания лишь средней энергии и дисперсии спектра (рис. 6.5). Часто распределение линий асимметрично относительно средней энергии, тогда огибающая существенно уточняется при описании ее асимметричной гауссоидой (2.91) с учетом члена, содержащего третий момент спектра (рис. 6.6).

Разложение Грама—Шарлье (2.91) содержит не только положительные, но и отрицательные члены, поэтому при его аппроксимировании



Рис. 6.5. Экспериментальный спектр излучения $\text{SrXII } 3d^8 4p - 3d^9$ в малоиндуктивной вакуумной искре [110] и его приближенная огибающая, рассчитанная при использовании средней энергии и дисперсии спектра (приближение Хартри—Фока)

несколькими членами плотность уровней на краях спектра иногда может принимать нефизические отрицательные значения [111]. Там же предлагался другой способ расчета огибающей в представлении Стилтьеса, использующий численный итерационный алгоритм, а не явные формулы, и, по-видимому, требующий большего объема вычислений.

Получение огибающей спектра целесообразно в случае сложных спектров, содержащих многие линии, которые вследствие плохого разрешения, а также доплеровского, ударного уширения или большой их натуральной ширины образуют непрерывные либо квазинепрерывные полосы (рис. 6.3). Определение детальной структуры теоретического спектра также необязательно при небольшой точности используемого метода, не позволяющего интерпретировать отдельные линии.

Многие неразрешенные линии, соответствующие переходам между различными конфигурациями ионов разной кратности ионизации, содержат спектры излучения горячей плазмы. Теоретический метод их интерпретации путем суммирования огибающих, соответствующих переходам между отдельными конфигурациями ионов [15], получил название метода неразрешенных совокупностей переходов (такую совокуп-

6.4. Изучение спектра при помощи его моментов

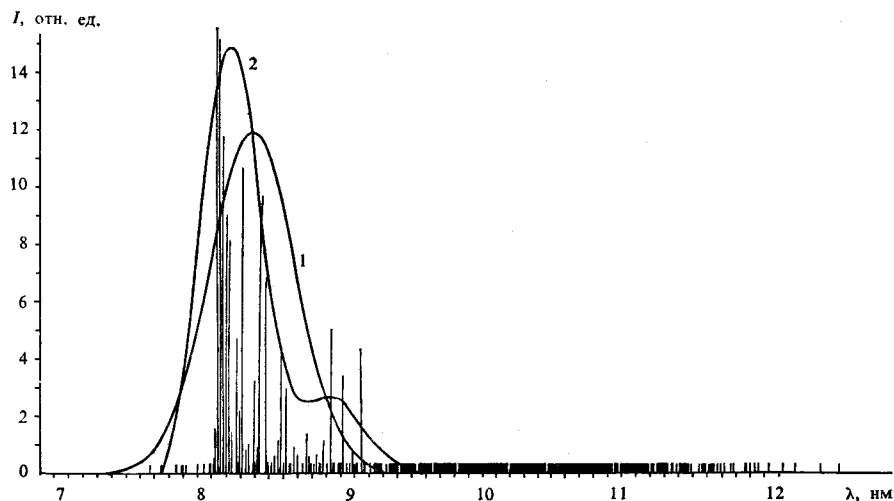


Рис. 6.6. Теоретический спектр излучения $\text{Pr XVI } 4d^7 4f - 4d^8$ (интенсивность каждой линии пропорциональна ее силе S , но при $S < 0,03 S_{\text{max}}$ заменена на $0,03 S_{\text{max}}$, где S_{max} — сила наиболее интенсивной линии) и его огибающая в виде симметричной нормальной функции, определяемой первыми двумя моментами $\bar{E}$ и σ^2 (1), или асимметричной функции с учетом приближенного значения асимметрии κ_1 (2) [104]

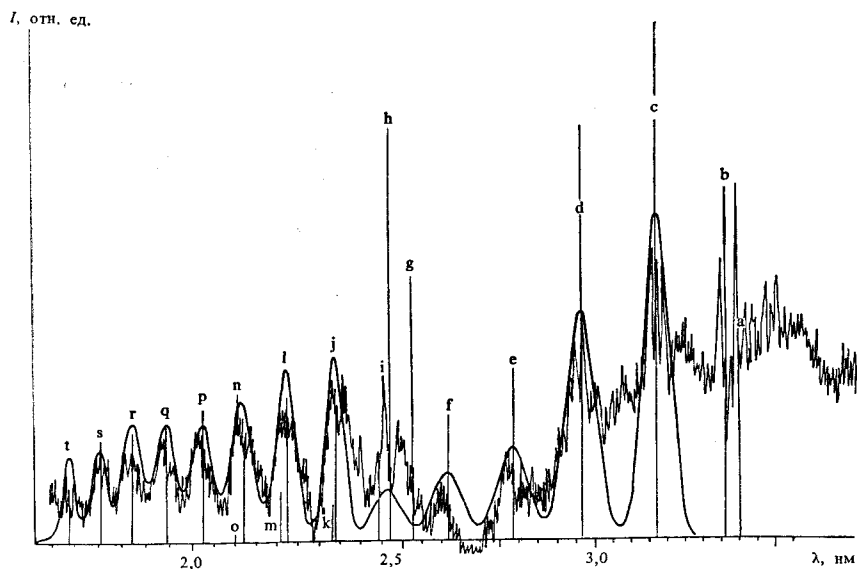


Рис. 6.7. Экспериментальный спектр палладия в лазерной плазме и усредненный теоретический спектр, полученный путем суммирования симметричных нормальных огибающих спектров: $3d^N 4p \rightarrow 3d^{N+1}$ (a, b — PdXIX; c, d, e, f, i — PdXX — PdXXIV) и $3d^N 4f \rightarrow 3d^{N+1}$ (g, h — PdXIX; j, l, n, p, q, r, s, t — PdXX — PdXXVII) [15]. Интенсивности теоретических максимумов подбирались так, чтобы достигалось наилучшее согласие с экспериментом

ность составляют линии, соответствующие переходам между двумя конфигурациями или подконфигурациями).

Относительная суммарная интенсивность отдельной совокупности линий в случае локального термодинамического равновесия принимается равной произведению силы совокупности переходов на множитель Больцмана $\exp(-\Delta E/kT)$ [112]. Если экспериментальный спектр имеет вид серий отдельных хорошо выраженных максимумов и для его интерпретации достаточно сравнения энергетических положений максимумов и их ширин, то интенсивности совокупностей линий могут определяться как свободные параметры (рис. 6.7). В случае сильных релятивистских эффектов в многократных ионах усреднение проводится по уровням двух подконфигураций (разд. 6.3).

Метод неразрешенных совокупностей переходов позволяет использовать для диагностики плазмы сложные спектры малого спектрального разрешения ионов тяжелых элементов вместо спектров высокой точности водородо- и гелиеподобных ионов легких и промежуточных элементов [113].

Разрешение отдельных линий в спектре может быть оценено при помощи средней плотности линий; для нахождения этой величины необходимо знание дисперсии спектра и числа линий в нем. В промежуточной связи число линий дипольных переходов между уровнями начальной конфигурации K с полным моментом J и уровнями конечной конфигурации K' с моментом J' $N(KJ, K'J')$ определяется числами уровней $N(KJ)$, $N(K'J')$ и триадным условием $\{JJ'1\}$. Полное число линий переходов между конфигурациями K и K' равно

$$\begin{aligned} N(K, K') &= \sum_{JJ'} N(KJ, K'J') \approx \\ &\approx \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} N(KJ) [N(K'J-1) + N(K'J) + N(K'J+1)]. \end{aligned} \quad (114)$$

В правой части (114) опущена малая поправка, зависящая от граничного значения $J_{\min}=0$ или 1. Считая $N(KJ)$, $N(K'J)$ непрерывными функциями от J (4.78), заменяем суммирование интегрированием. Далее разлагаем $N(K'J \pm \epsilon)$ в ряд с точностью до членов второго порядка ϵ^2 , приравниваем $\epsilon = \pm 1$, аппроксимируем $N(KJ)$, $N(K'J)$ нормальной функцией и, выполняя интегрирование, находим [61]

$$\begin{aligned} N(K, K') &\approx \int_0^{\infty} N(KJ) \left[3N(K'J) + \frac{d^2 N(K'J)}{d^2 J} \right] dJ \approx 12 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \times \\ &\times \left(\frac{\sigma_z^2(K) \sigma_z^2(K')}{(\sigma_z^2(K) + \sigma_z^2(K'))^2} \right)^{1/2} \frac{g(K)}{(8\pi\sigma_z^2(K))^{1/2}} \frac{g(K')}{(8\pi\sigma_z^2(K'))^{1/2}} \times \\ &\times \left(1 - \frac{1}{\sigma_z^2(K) + \sigma_z^2(K')} \right), \end{aligned} \quad (115)$$

где $\sigma_z^2(K)$ — дисперсия распределения z -проекции полного момента (4.68) ($k=2$). Формула дает различное число линий для переходов между конфигурациями

$$K_0 I_1^{N_1} I_2^{N_2} \rightarrow K_0 I_1^{N_1+1} I_2^{N_2-1}, \quad (116)$$

$$K_0 I_1^{4I_1+1-N_1} I_2^{N_2} \rightarrow K_0 I_1^{4I_1+2-N_1} I_2^{N_2-1}, \quad (117)$$

в то время как они должны быть одинаковыми, поэтому она симметризируется [61]

$$N(K, K') = \frac{3}{8\sigma_z^2 (\pi\sigma_z^2)^{1/2}} g(K) g(K') \left(1 - \frac{1}{2\sigma_z^2}\right), \quad (118)$$

где

$$\sigma_z^2 = [\sigma_z^2(K) + \sigma_z^2(K')]/2. \quad (119)$$

При учете дополнительных членов, содержащих также эксцессы распределения проекций моментов

$$\kappa_z^2 = [\kappa_z^2(K) + \kappa_z^2(K')]/2, \quad (120)$$

получается более точное выражение

$$N(K, K') = \frac{3}{8\sigma_z^2 (\pi\sigma_z^2)^{1/2}} g(K) g(K') \left[1 - \frac{1}{2\sigma_z^2} + \kappa_z^2 \left(\frac{5}{16} - \frac{35}{96\sigma_z^2}\right)\right]. \quad (121)$$

Оно дает оценку числа линий в спектре, содержащем более 50 линий, с точностью около 2%, а при числе линий более тысячи — с точностью около 1% [61].

Практически важно установление закона распределения сил линий в спектре, что позволило бы оценивать числа линий, интенсивность которых составляет некоторый процент от полной интенсивности спектра.

Для аппроксимации плотности распределения сил линий необходимо найти выражения для некоторого числа моментов этого распределения

$$\alpha_k^S(K - K') = \sum_{\gamma J \gamma' J'} \frac{S(K \gamma J, K' \gamma' J')^k}{N(K, K')}, \quad (122)$$

где $N(K, K')$ — число линий в спектре (114). Формула для первого момента получается путем деления силы совокупности переходов (1.32) на (114). К сожалению, сумма сил линий в степени $k > 1$ не выражается через среднее от произведений операторов перехода (суммирование по γJ и $\gamma' J'$ связывает все матричные элементы, а не только их пары), поэтому общий метод суммирования не может быть применен для нахождения моментов более высокого порядка.

Предположим, что распределение матричных элементов оператора перехода $\langle K \gamma | D^{(1)} | K' \gamma' \rangle \equiv x$ является нормальным случайным распределением около среднего значения, равного нулю (оператор перехода является унитарно-неприводимым со следом, равным нулю) [114]

$$\rho(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma_x^2)^{1/2}} \exp(-x^2/2\sigma_x^2). \quad (123)$$

Распределение силы линий

$$S = x^2 \quad (124)$$

находится путем выражения dS через dx и использования условия нормировки плотности вероятности

$$\rho(S) = \frac{1}{(2\pi S \bar{S})^{1/2}} \exp\left(-\frac{S}{2\bar{S}}\right). \quad (125)$$

Здесь учтено, что

$$\sigma_x^2 = \bar{S}. \quad (126)$$

Распределение называется законом Портера—Томаса. Перенормируя $\rho(S)$ на полное число линий и интегрируя от S_0 до ∞ , получаем число линий, сила которых $S \geq S_0$. Важной особенностью распределения (125) является очень большая доля слабых линий, что действительно характерно для атомных спектров. Число слабых линий аппроксимируется простой эмпирической формулой [115]

$$\lg\left(N^k / \sum_{k'} N_{k'}\right) = ak + b, \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (127)$$

где N_k — число линий с интенсивностью в интервале

$$2^{k-1} I_0 \leq I \leq 2^k I_0. \quad (128)$$

Здесь I_0 — минимальная регистрируемая интенсивность, а a и b в (127) — постоянные параметры.

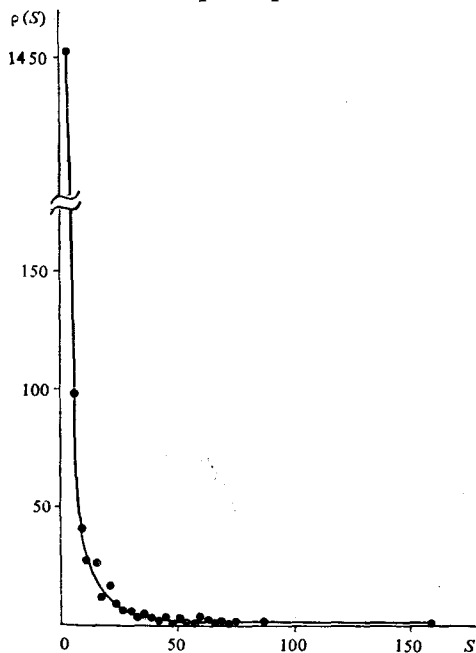


Рис. 6.8. Распределение сил линий S для переходов $3d^3 4p \rightarrow 3d^4$ в FeV (результаты расчета в промежуточной связи [116]). Ординаты точек являются числами линий, сила которых соответствует интервалам 0–3, 3–6, 6–9 и т. д. в условных единицах [61]

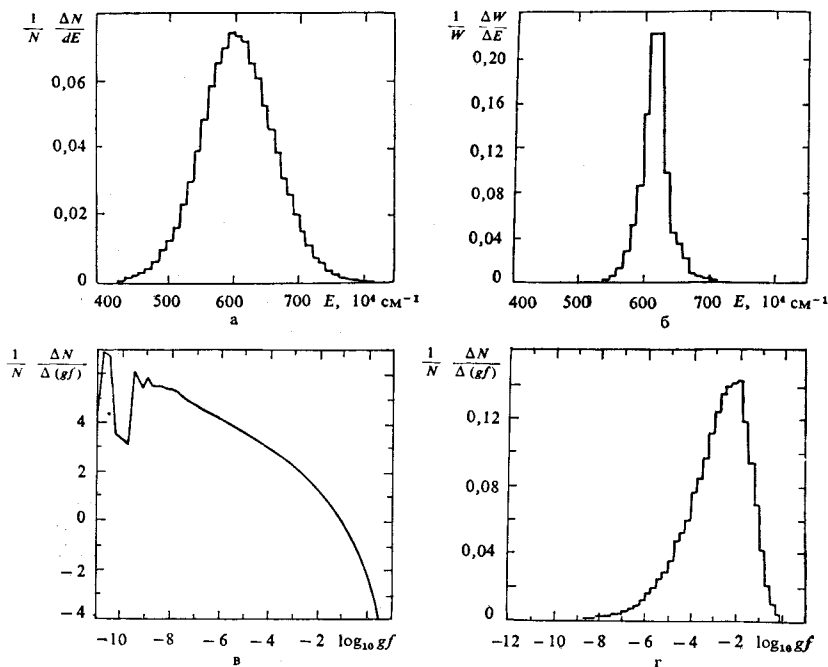


Рис. 6.9. Распределение чисел линий (а, в) и сил осцилляторов (б, г) для $WX 4f^{10}5d \rightarrow 4f^{11}$ (результаты расчета в одноконфигурационном приближении) [24]. N — число линий; f — сила осциллятора; $g = [J]$ — степень вырождения уровня; $W = \sum gf$ — суммарная сила осциллятора. Спектр содержит 14 087 линий

Логарифмируя функцию $\varphi(S)$ (125) и учитывая, что в основной области распределения

$$\ln S \gg S, \quad (129)$$

получаем, что в этой области $\ln \varphi(S)$ является линейной функцией от $\ln S$.

Поскольку J, J' — хорошие квантовые числа, то совокупности сил линий переходов между уровнями с данными J, J' представляют собой независимые статистические ансамбли. В случае конфигураций, для которых имеют место простые формулы для сумм сил линий (26), (27), удобно в качестве независимых ансамблей использовать совокупности линий переходов с определенным значением одного полного момента J [61].

Соответствие распределения сил линий в сложных спектрах излучения закону (125) еще мало изучено. На рис. 6.8 приведены результаты для переходов $3p^34p \rightarrow 3d^4$ в FeV, где связь близка к LS -связи. Функция (125) хорошо аппроксимирует распределение теоретических значений сил линий.

В [24] рассматривалась статистика теоретических значений сил осцилляторов переходов и чисел спектральных линий в спектрах FeI $3d^64s4p \rightarrow 3d^64s^2$, Ho II $4f^{11}6p \rightarrow 4f^{11}6s$, Ho I $4f^{10}5d6s^2 \rightarrow 4f^{11}6s^2$ и WX $4f^{10}5d \rightarrow 4f^{11}$. На

Рис. 6.9 представлены результаты для последнего спектра, в котором уровни обеих конфигураций разделены энергетически. Плотность вероятности чисел линий, а также сил осцилляторов (при выполнении условия (32) — приближенно описываемых силами линий) как функции от энергии имеют симметричный нормальный вид, при этом распределение сил осцилляторов сужено и сдвинуто в сторону больших энергий. Это соответствует установленным закономерностям положительности сдвига средней энергии и сужения зоны излучения по сравнению со спектром энергии начальной конфигурации для такого типа переходов. Функция $\rho(S)$ в двойной логарифмической шкале в основной области распределения имеет приблизительно линейный характер, который нарушается на краях очень широкого интервала значений сил осцилляторов. Линейность $\ln \rho(S)$ ярче выражена для вышеуказанных спектров FeI и Ho II.

6.5. Изменение спектра вследствие смешивания конфигураций

Метод суммирования по всем многоэлектронным квантовым числам позволяет также находить явные выражения для средних характеристик спектра излучения, соответствующего переходам между двумя комплексами смешивающихся конфигураций. При этом остаются в силе определения моментов спектра (33), (34), если K, K' заменить на $\mathcal{K}, \mathcal{K}'$, имеющие смысл комплексов конфигураций. Тогда γ, γ' — состояния, получаемые путем диагонализации многоконфигурационной матрицы энергии. Моменты в приближении смешивания конфигураций описываются теми же диаграммами суммирования, что и в одноконфигурационном приближении (если из их числа не исключены диаграммы, вклад которых в одноконфигурационном приближении равен нулю).

С целью выявления эффекта смешивания конфигураций удобно вместо моментов спектра в приближении смешивания конфигураций $\bar{E}_{CI}, \sigma_{CI}^2$ использовать их изменения или сдвиги из-за смешивания

$$\Delta \bar{E}_{CI}(\mathcal{K} - \mathcal{K}') = \bar{E}_{CI}(\mathcal{K} - \mathcal{K}') - \bar{E}_{sum}(\mathcal{K} - \mathcal{K}'), \quad (130)$$

$$\Delta \sigma_{CI}^2(\mathcal{K} - \mathcal{K}') = \sigma_{CI}^2(\mathcal{K} - \mathcal{K}') - \sigma_{sum}^2(\mathcal{K} - \mathcal{K}'). \quad (131)$$

Здесь $\bar{E}_{sum}, \sigma_{sum}^2$ — моменты суммарного спектра, соответствующего переходам $\mathcal{K} \rightarrow \mathcal{K}'$ в одноконфигурационном приближении.

Чтобы при нахождении явных выражений для $\Delta \bar{E}_{CI}, \Delta \sigma_{CI}^2$ уменьшить число суммируемых матричных элементов, энергетический множитель в выражении для интенсивности линий, как и в одноконфигурационном приближении, удобно заменить его средним значением. В случае переходов между комплексами конфигураций их энергия усредняется по всей совокупности переходов и в условии (32) ΔE уже имеет смысл ширины спектра комплекса. Это делает условие более жестким и приводит к необходимости ограничения рассматриваемых комплексов несколькими ближайшими сильно взаимодействующими конфигурациями. Если поправки $\Delta \bar{E}_{CI}, \Delta \sigma_{CI}^2$ имеют сравнительно малую величину, то необходимо следить, чтобы ошибки из-за усреднения не стали того же порядка, что и сами поправки.

При разложении многоконфигурационных волновых функций по функциям отдельных конфигураций суммы, содержащиеся в (33), (34), выражаются через средние, в которых суммирование уже проводится по одноконфигурационным состояниям. Например, сумма в числителе выражения для средней энергии представляется в виде

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma} \langle \mathcal{K}_{\gamma} | H | \mathcal{K}_{\gamma'} \rangle S(\mathcal{K}_{\gamma}, \mathcal{K}'_{\gamma'}) = \\ = \sum_q g(K'_q) \left[\sum_i \langle DH_{K_i} D^{\dagger} \rangle^{K'_q} + 2 \sum_{i < j} \langle DH_{K_i K_j} D^{\dagger} \rangle^{K'_q} \right], \end{aligned} \quad (132)$$

где K_i, K_j — конфигурации комплекса $\mathcal{K}$; K'_q — конфигурация комплекса $\mathcal{K}'$; $H_{K_i}, H_{K_i K_j}$ — операторы взаимодействия внутри конфигурации K_i и между конфигурациями K_i, K_j . Суммирование проводится по всем конфигурациям комплекса.

Первый член в квадратных скобках в правой части (132) исключается при вычитании E_{sum} в (130). Полная сила совокупности переходов между комплексами $S(\mathcal{K}, \mathcal{K}')$ не изменяется вследствие смешивания (30). Следовательно, величина $\Delta \bar{E}_{CI}$ выражается в виде

$$\begin{aligned} \Delta \bar{E}_{CI}(K - K') = \\ = 2 \frac{\sum_q g(K'_q) \sum_{i < j} \langle DH_{K_i K_j} D^{\dagger} \rangle^{K'_q} - \sum_i g(K_i) \sum_{p < q} \langle DH_{K_p K_q} D^{\dagger} \rangle^{K_i}}{\sum_{iq} S(K_i, K'_q)}, \end{aligned} \quad (133)$$

где i, j — номера конфигураций начального комплекса; p, q — конечного комплекса. Отметим, что межконфигурационные операторы H_{K_i}, K_j и H_{K_p, K_q} являются автоматически унитарно-неприводимыми только в случае конфигураций, отличающихся состояниями двух электронов или одного электрона с различным орбитальным моментом, а для бриллюэновских конфигураций их необходимо разлагать по неприводимым операторам согласно (3.34)–(3.37).

Сдвиг (133) разделяется на вклады от пар смешивающихся начальных конфигураций, из которых возможны переходы на одну и ту же конечную конфигурацию, и вклады от пар конечных конфигураций, на которые возможны переходы из одной и той же начальной конфигурации. Конфигурации, не связанные ненулевыми матричными элементами оператора перехода с хотя бы одной конфигурацией другого комплекса, вклады в $\Delta \bar{E}_{CI}$ не вносят.

В случае смешивания двух начальных конфигураций, отличающихся состояниями двух электронов, сдвиг $\Delta \bar{E}_{CI}$ находим, определяя вклад диаграммы, изображенной на рис. 5.1 [20]:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{E}_{CI}(K_0 l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1} l_3^{N_3} + K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3+1} \rightarrow K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3}) = \\ = \frac{2}{4l_2+1} \left[\frac{(4l_1+2) d_{l_1, l_3}^2}{N_1(4l_2+2-N_2)} + \frac{(4l_3+2) d_{l_1, l_2}^2}{N_2(4l_3+2-N_3)} \right]^{-1} d_{l_1, l_1} d_{l_2, l_2} \times \end{aligned}$$

$$\times \sum_k \left[\frac{2\delta(k, 1)}{3} - \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & k \\ l_3 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \right] \mathcal{R}^k(l_1 l_3, l_2 l_2), \quad (134)$$

$$\begin{aligned} & \Delta \bar{E}_{CI}(K_0 l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1} l_3^{N_3} l_4^{N_4} + K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3-1} l_4^{N_4+1} \rightarrow K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3} l_4^{N_4}) = \\ & = \left[\frac{2(2l_3+1)(2l_4+1)}{N_3(4l_4+2-N_3)} d_{l_1, l_2}^2 + \frac{2(2l_1+1)(2l_2+1)}{N_1(4l_2+2-N_1)} d_{l_3, l_4}^2 \right]^{-1} d_{l_1, l_2} d_{l_3, l_4} \times \\ & \times \sum_k \left[\frac{2\delta(k, 1)}{3} \mathcal{R}^k(l_3 l_2, l_4 l_1) + (-1)^k \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & 1 \\ l_4 & l_3 & k \end{matrix} \right\} \mathcal{R}^k(l_3 l_2, l_1 l_4) \right], \quad (135) \end{aligned}$$

где K_0 — другие открытые и заполненные оболочки. Для величины $\mathcal{R}^k$ используется определение (П.4.3), а для d_{l_1, l_2} — (П.6.4).

Выражения для сдвига средней энергии спектра от смешивания двух конечных конфигураций следуют из (134), (135) при использовании инвариантности средних относительно замены электронов вакансиями. Например, произведя такую замену в (134) и переставляя при этом (чтобы переходы остались излучательными) начальное и конечное состояния, получаем соотношение (при одинаковых радиальных волновых функциях)

$$\begin{aligned} & \Delta \bar{E}_{CI}(K_0 l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1} l_3^{N_3} \rightarrow K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3+1} + K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3}) = \\ & = -\Delta \bar{E}_{CI}(K_0 l_1^{4l_1+2-N_1} l_2^{4l_2+2-N_2} l_3^{4l_3+2-N_3} \rightarrow \\ & \rightarrow K_0 l_1^{4l_1+3-N_1} l_2^{4l_2+1-N_2} l_3^{4l_3+2-N_3} + K_0 l_1^{4l_1-2-N_1} l_2^{4l_2+3-N_2} l_3^{4l_3+1-N_3}). \quad (136) \end{aligned}$$

Знак изменяется вследствие перестановки членов в (133). Производя замену

$$4l_i + 2 - N_i + q \rightarrow N_i + q, \quad i = 1, 2, 3, \quad q - \text{целое число}, \quad (137)$$

и подставляя в левую часть соотношения (136) выражение (134), получаем

$$\begin{aligned} & \Delta \bar{E}_{CI}(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3} \rightarrow K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3} + K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2+1} l_3^{N_3-1}) = \\ & = -\frac{2}{4l_2+1} \left[\frac{(4l_1+2) d_{l_1, l_2}^2}{(4l_1+2-N_1) N_2} + \frac{(4l_3+2) d_{l_1, l_2}^2}{(4l_3+2-N_3) N_3} \right]^{-1} d_{l_1, l_2} d_{l_3, l_3} \times \\ & \times \sum_k \left[\frac{2\delta(k, 1)}{3} - \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & k \\ l_3 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\} \right] \mathcal{R}^k(l_1 l_3, l_2 l_2). \quad (138) \end{aligned}$$

Изменение дисперсии спектра вследствие смешивания конфигураций выражается аналогично (133) через средние от произведений операторов, в том числе гамильтонианов, действующих между конфигурациями. Например, один из более сложных членов в числителе $\Delta \sigma_{CI}^2$

$$\sum_{\gamma \gamma'} \langle \mathcal{K} \gamma | H | \mathcal{K} \gamma \rangle^2 \langle \mathcal{K} \gamma | D | \mathcal{K}' \gamma' \rangle^2 \quad (139)$$

сводится к

$$\sum_q g(K'_q) \left[2 \sum'_{ij} \langle D^\dagger H_{K_i} H_{K_i K_j} D \rangle^{K'_q} + \sum'_{ij} \langle D^\dagger H_{K_i K_j} H_{K_j K_i} D \rangle^{K'_q} + \sum'_{ijl} \langle D^\dagger H_{K_i K_j} H_{K_j K_l} D \rangle^{K'_q} \right], \quad (140)$$

где i, j, l — номера конфигураций комплекса $\mathcal{K}$, а q — номер конфигураций комплекса $\mathcal{K}'$. Штрих у знака суммы означает, что в ней исключены члены с равными любыми индексами суммирования. Содержащиеся в средних операторы H в общем случае не являются унитарно-неприводимыми и должны быть выражены через них. Вклад в изменение дисперсии дают не только пары, но и тройки смешивающихся конфигураций.

Пусть начальные состояния соответствуют наложению двух конфигураций, из которых возможны переходы в одну и ту же конечную конфигурацию. Выписывая вклады тех же диаграмм, что и в одноконфигурационном приближении (рис. 6.1), находим [20]:

$$\begin{aligned} & \Delta \sigma_{CI}^2 (l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1} l_3^{N_3} + l_1^{N_1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3+1} \rightarrow l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3}) = \\ & = \left[\frac{(4l_1+2) d_{l_1, l_2}^2}{N_1 (4l_2+2-N_2)} + \frac{(4l_3+2) d_{l_1, l_3}^2}{N_2 (4l_3+2-N_3)} \right]^{-1} \cdot \frac{1}{2 (4l_2+1)} \times \\ & \times \left\{ \frac{1}{(4l_1+1) 4l_2} \left[\frac{(N_1-1) (N_2-1)}{2 (2l_1+1)} + \frac{(4l_1+2-N_1) (4l_2+1-N_2)}{2l_2+1} + \right. \right. \\ & + (4l_1+2-N_1) (N_2-1) \left. \right] M_0(x, x, l_1 l_2) + (N_1-1) (4l_2+1-N_2) \times \\ & \times [-2M_1(x, K_1, l_2 l_1) + M'_2(x, x, l_1 l_2) + 2M_2(K_1, x, l_1 l_2)] + \\ & + 2(4l_1+2-N_1) (N_2-1) [-M_1(x, K_2, l_2 l_1) + M_2(K_2, x, l_1 l_2) - \\ & - 2M_2(K_0, x, l_1 l_2)] - 4(4l_1+2-N_1) (4l_2+1-N_2) M_1(x, K_0, l_2 l_1) \left. \right\} + \\ & + \frac{1}{4l_2 (4l_3+1)} \left\{ \left[\frac{(4l_2+1-N_2) (4l_3+1-N_3)}{2 (2l_3+1)} + \frac{(N_2-1) N_3}{2l_2+1} + (4l_2+1-N_2) N_3 \right] \times \right. \\ & \times M_0(x, x, l_2 l_3) + 2(4l_2+1-N_2) N_3 \times \\ & \times [-M_1(K_1, x, l_3 l_2) + M_2(x, K_1, l_2 l_3) - 2M_2(x, K_0, l_2 l_3)] + \\ & + (N_2-1) (4l_3+1-N_3) [-2M_1(K_2, x, l_3 l_2) + M'_2(x, x, l_2 l_3) + \\ & + 2M_2(x, K_2, l_3 l_2)] - 4(N_2-1) N_3 M_1(K_0, x, l_3 l_2) \left. \right\} + \frac{2}{4l_2 (4l_2-1)} \times \\ & \times [(4l_2+1-N_2) (4l_2-N_2) M_3(K_1, x, l_2 l_2) + \\ & + (N_2-1) (N_2-2) M_3(K_2, x, l_2 l_2) + \\ & + 2(N_2-1) (4l_2+1-N_2) M_3(K_0, x, l_2 l_2)] + \frac{2}{(4l_1+1) (4l_3+1)} \times \\ & \times [(N_1-1) N_3 M_3(x, K_1, l_1 l_3) + (4l_1+2-N_1) (4l_3+1-N_3) \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times M_3(\kappa, K_2, l_1 l_3) + 2(4l_1 + 2 - N_1) N_3 M_3(\kappa, K_0, l_3 l_1) \Big\} - \\
& - \Delta \bar{E}_{CI}(K_1 + K_2 \rightarrow K_3) \Big\{ \Delta \bar{E}_{CI}(K_1 + K_2 \rightarrow K_3) + \\
& + 2 \frac{\delta \bar{E}(K_1 - K_3) S_1 + \delta \bar{E}(K_2 - K_3) S_2}{S_1 + S_2} + \frac{S_1 - S_2}{S_1 + S_2} [\bar{E}(K_1) - \bar{E}(K_2)] \Big\}. \quad (141)
\end{aligned}$$

Здесь K_1 , K_2 и K_3 сокращенно обозначают конфигурации, участвующие в переходе $K_1 + K_2 \rightarrow K_3$; $S_i \equiv S(K_i, K_3)$ — сила совокупности переходов (1.32); $\Delta \bar{E}_{CI}$ — сдвиг из-за смешивания (134); $\delta \bar{E}(K_i - K_3)$ — сдвиг спектра излучения (53); $\bar{E}(K_i)$ — средняя энергия конфигурации K_i ; M_i — минимальные суммы, имеющие определения

$$M_0(\kappa, \kappa, l_i l_j) = d_{l_i, l_j}^2 \sum_{LS} [L, S] (V_{l_i l_i, l_i l_i}^{LS})^2, \quad (142)$$

$$\begin{aligned}
M_1(K, K', l_p l_q) = & -d_{l_1, l_1} d_{l_2, l_2} \sum_{L_1 S_1 L_2} [L_1, S_1, L_2] \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & 1 \\ L_1 & L_2 & l_p \end{Bmatrix} \times \\
& \times \begin{Bmatrix} l_2 & l_3 & 1 \\ L_1 & L_2 & l_q \end{Bmatrix} V_{l_1 l_p, l_1 l_q}^{L_1 S_1} V_{l_2 l_q, l_2 l_p}^{L_2 S_1}, \quad (143)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_2(K, K', l_p l_q) = & \frac{1}{2} d_{l_1, l_1} d_{l_2, l_2} \sum_{L_1 S_1 L_2 S_2} [L_1, S_1, L_2, S_2] (-1)^{L_1 + L_2} \times \\
& \times \begin{Bmatrix} l_2 & l_p & L_1 \\ l_q & l_1 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & l_q & L_2 \\ l_p & l_3 & 1 \end{Bmatrix} V_{l_1 l_p, l_1 l_q}^{L_1 S_1} V_{l_2 l_q, l_2 l_p}^{L_2 S_2}, \quad (144)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_2'(\kappa, \kappa, l_p l_q) = & \frac{1}{2} d_{l_p, l_q}^2 \sum_{L_1 S_1 L_2 S_2} [L_1, S_1, L_2, S_2] (-1)^{L_1 + L_2} \times \\
& \times \begin{Bmatrix} l_2 & l_2 & L_1 \\ l_1 & l_3 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & l_2 & L_2 \\ l_1 & l_3 & 1 \end{Bmatrix} V_{l_2 l_2, l_1 l_3}^{L_1 S_1} V_{l_2 l_2, l_1 l_3}^{L_2 S_2}, \quad (145)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_3(K, K', l_p l_q) = & d_{l_1, l_2} d_{l_2, l_1} \frac{1}{2} (2 - \delta_{p, q}) \sum_{LS} [L, S] (-1)^{L+1} \times \\
& \times \begin{Bmatrix} l_1 & l_3 & L \\ l_2 & l_2 & 1 \end{Bmatrix} V_{l_1 l_1, l_p l_q}^{LS} V_{l_p l_q, l_1 l_1}^{LS}, \quad (146)
\end{aligned}$$

где $V_{l_1 l_2, l_3 l_4}^{LS}$ — двухэлектронный матричный элемент (3.58); K, K' в обозначении минимальной суммы указывают конфигурации, с волновыми функциями которых рассчитываются соответственно первый и второй матричные элементы; в случае межконфигурационного матричного элемента $\langle l_2 l_2 | \hat{h}^e | l_1 l_3 \rangle$ использовано обозначение κ .

Симметричность величины $\Delta \sigma_{CI}^2$ относительно замены электронов вакансиями (при замороженных волновых функциях) позволяет пре-

образовать выражение (141) для случая смешивания двух конечных конфигураций:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{CI}^2(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3} \rightarrow K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3} + K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2+1} l_3^{N_3-1}) = \\ = \Delta\sigma_{CI}^2(K_0 l_1^{4l_1+1-N_1} l_2^{4l_2+3-N_2} l_3^{4l_3+2-N_3} + \\ + K_0 l_1^{4l_1+2-N_1} l_2^{4l_2+1-N_2} l_3^{4l_3+3-N_3} \rightarrow K_0 l_1^{4l_1+2-N_1} l_2^{4l_2+2-N_2} l_3^{4l_3+2-N_3}). \end{aligned} \quad (147)$$

Если в правую часть равенства подставить (141), то конфигурации K_1 , K_2 и K_3 в формуле уже будут соответствовать „обращенному“ переходу $K_3 \rightarrow K_1 + K_2$.

Применим полученные выражения для изучения эффекта сужения спектра излучения вследствие сильного смешивания конфигураций [118–120]. Оно обнаружено при расчете ряда спектров, в основном соответствующих переходам

$$sp^N + s^2 p^{N-2} d \rightarrow s^2 p^{N-1}, \quad p^5 d^N + p^6 d^{N-2} f \rightarrow p^6 d^{N-1} \quad (148)$$

(рис. 6.10) и может быть причиной интересных физических явлений, в том числе — возникновения интенсивных полос излучения многозарядных ионов редкоземельных элементов [121, 120].

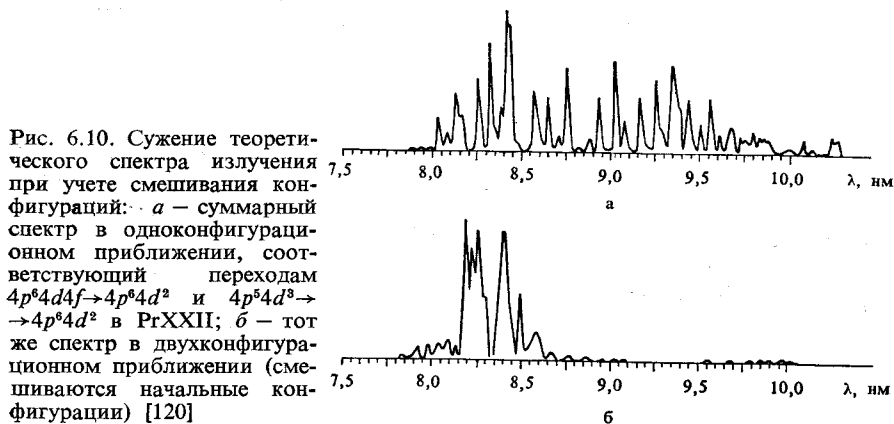


Рис. 6.10. Сужение теоретического спектра излучения при учете смешивания конфигураций: а — суммарный спектр в одноконфигурационном приближении, соответствующий переходам $4p^6 4d 4f \rightarrow 4p^6 4d^2$ и $4p^5 4d^3 \rightarrow 4p^6 4d^2$ в PrXXII; б — тот же спектр в двухконфигурационном приближении (смешиваются начальные конфигурации) [120]

Рассмотрим смешивание конфигураций при переходах

$$K_0 l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1} l_3^{N_3} + K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3+1} \rightarrow K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3}. \quad (149)$$

Основной вклад в изменение средней энергии $\Delta\bar{E}_{CI}$ (134) дает член с $k=1$, а знак этой величины определяется произведением радиальных интегралов

$$\langle n_1 l_1 | r | n_2 l_2 \rangle \langle n_3 l_3 | r | n_2 l_2 \rangle R^1(n_1 l_1 n_3 l_3, n_2 l_2 n_2 l_2). \quad (150)$$

Наиболее сильное смешивание конфигураций имеет место в том же слое, т. е. при $n_1 = n_2 = n_3$ [23], тогда электрические дипольные переходы из обеих начальных конфигураций возможны при $l_1 = l_2 - 1$, $l_3 = l_2 + 1$.

Радиальные волновые функции $P_{nl}(r)$ и $P_{n,l+1}(r)$ имеют различные знаки в области их основных максимумов, поэтому интеграл перехода

$\langle nl | r | nl+1 \rangle$ отрицателен, а интеграл $R^1(nl-1nl+1, nlnl)$ — положителен. Таким образом, величина (150) и тем самым $\Delta \bar{E}_{CI}$ для такого типа переходов являются положительными. При учете смешивания конфигураций спектр излучения сдвигается в сторону больших энергий. Поскольку суммарная интенсивность спектра не изменяется, то следует ожидать увеличения интенсивности переходов из верхней конфигурации и уменьшения интенсивности переходов из нижней конфигурации (это соответствует так называемому эффекту „запирания“ переходов из этой конфигурации [122]).

Если главные квантовые числа участвующих в переходах оболочек не одинаковы, то сдвиг спектра может быть как положительным, так и отрицательным.

Одним из важнейших типов корреляций между электронами в атомах является смешивание конфигураций

$$nl_1^{4l_1+1} nl_2^{N_1+1} + nl_1^{4l_1+2} nl_2^{N_1-1} n' l_3. \quad (151)$$

В нейтральных атомах и первых ионах конфигурация $nl_1^{4l_1+1} nl_2^{N_1+1}$ существенно смешивается со многими состояниями серий Ридберга и соответствующих континуумов $nl_1^{4l_1+2} nl_2^{N_1-1} n' l_3$ ($l_3 = l_2 \pm 1$), а в многократных ионах в основном происходит смешивание только с ближайшей конфигурацией при $n' = n$, $l_3 = l_2 + 1$. Результаты расчета средних характеристик переходов

$$ns np^N + ns^2 np^{N-2} nd \rightarrow ns^2 np^{N-1} \quad (152)$$

показывают, что при учете смешивания начальных конфигураций вместе с увеличением средней энергии происходит сужение спектра излучения ($\Delta \sigma_{CI}^2 < 0$). Между $\Delta \bar{E}_{CI}$ и $\Delta \sigma_{CI}^2$ имеет место линейное соответствие: при данных орбитальных моментах электронов результаты для различных степеней ионизации, чисел электронов N и главных квантовых чисел n располагаются примерно на одной линии (рис. 6.11). Сдвиг спектра излучения и его сужение возрастают при увеличении степени ионизации, уменьшении числа электронов N в открытой оболочке и

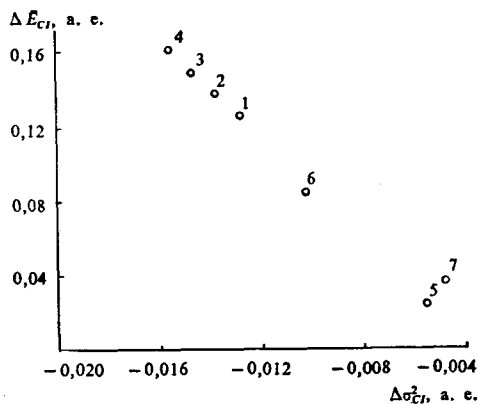


Рис. 6.11. Корреляция между сдвигом средней энергии $\Delta \bar{E}_{CI}$ и дисперсией $\Delta \sigma_{CI}^2$ спектра излучения вследствие смешивания конфигураций в случае переходов $ns np^N + ns^2 np^{N-2} nd \rightarrow ns^2 np^{N-1}$. Точки соответствуют переходам $3s3p^2 + 3s^23p3d \rightarrow 3s^23p^2$ в KVI (1), Ca VII (2), Sc VIII (3), Ti IX (4); переходам $3s3p^6 + 3s^23p^43d \rightarrow 3s^23p^5$ в Ar II (5) и Cu XIII (6) и переходам $4s4p^6 + 4s^24p^44d \rightarrow 4s^24p^5$ в Sr IV (7) [20]

главного квантового числа. Подобная зависимость также имеет место в случае переходов

$$4p^5 4d^N + 4p^6 4d^{N-2} 4f \rightarrow 4p^6 4d^{N-1} \quad (153)$$

в ионах лантаноидов при различном числе электронов. Результаты изменения средней энергии и дисперсии этих переходов располагаются около иной линии, составляющей меньший угол с осью $\Delta\sigma_{CT}^2$, то есть для них характерно более значительное сужение спектра излучения, чем для переходов при заполнении вакансий в s -оболочке.

7. СПЕКТР ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ И ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР

Спектр фотопоглощения атома представляет собой зависимость сечения фотопоглощения от длины волны излучения. За порогом ионизации наименее связанной с атомом оболочки возможна как фотоионизация атома, так и его фотовозбуждение. Распределение сил осцилляторов для переходов из внутренней оболочки, как правило, имеет максимум в непрерывном спектре, так как волновые функции электронов внутренних и внешних оболочек мало перекрываются между собой. Однако если возможно возбуждение внутри того же слоя без изменения главного квантового числа электрона, а волновая функция возбужденного электрона является коллапсировавшей (локализованной во внутренней области атома), то канал фотовозбуждения может стать основным и наблюдаются так называемые гигантские максимумы фотопоглощения [123], соответствующие дискретным переходам

$$n l^{4l+2} n(l+1)^N \rightarrow n l^{4l+1} n(l+1)^{N+1}. \quad (1)$$

Поскольку сечение ионизации изменяется монотонным образом, то в случае слабой интерференции между каналами спектр фотовозбуждения можно выделить из спектра фотопоглощения.

В обычных условиях атомы находятся в основном состоянии, поэтому моменты спектра фотовозбуждения выражаются через матричные элементы эффективного оператора относительно волновых функций этого состояния (разд. 7.1).

Спектр фотоионизации является непрерывным спектром и его форма, особенно вблизи порога, существенно зависит от свойств радиальных волновых функций, поэтому его средние характеристики могут быть найдены в явном виде только в водородоподобном приближении. С другой стороны, спектр фотоэлектронов, вылетающих из атома при воздействии на него монохроматическим пучком ультрафиолетовых или рентгеновских лучей, имеет дискретную структуру, и метод суммирования по промежуточным состояниям позволяет находить средние характеристики такого спектра, а также групп линий в нем с определенным полным моментом вакансии (разд. 7.2).

7.1. Средняя энергия и дисперсия спектра фотовозбуждения

Средняя энергия спектра фотовозбуждения атома из уровня γ конфигурации K в уровень γ' конфигурации K' определяется

$$\bar{E}_{ex}(K\gamma - K') = \frac{\sum_{\gamma'} [\langle K'\gamma' | H | K'\gamma' \rangle - \langle K\gamma | H | K\gamma \rangle] W_{ex}(K\gamma \rightarrow K'\gamma')}{\sum_{\gamma'} W_{ex}(K\gamma \rightarrow K'\gamma')} \quad (2)$$

Волновые функции $|K\gamma\rangle$ и $|K'\gamma'\rangle$ используются в промежуточной связи. Если γ — основной уровень атома, для которого связь близка к чистой связи, то $|K\gamma\rangle$ хорошо аппроксимируется функцией чистой связи. В квадратные скобки заключена энергия возбуждения, являющаяся положительной величиной. Вероятность фотовозбуждения $W_{ex}(K\gamma \rightarrow K'\gamma')$ в дипольном приближении в форме „длины“ выражается через квадрат модуля матричного элемента дипольного оператора [23]:

$$W_{ex}(K\gamma \rightarrow K'\gamma') = \frac{4}{3} \pi^2 \omega [J]^{-1} S(K\gamma, K'\gamma'), \quad (3)$$

где ω — частота поглощаемого фотона, равная $E(K'\gamma') - E(K\gamma)$; $S(K\gamma, K'\gamma')$ — сила линии; J — квантовое число полного момента начального состояния. Вместо средней энергии удобнее использовать ее сдвиг

$$\delta \bar{E}_{ex}(K\gamma - K') = \bar{E}_{ex}(K\gamma - K') - [\bar{E}(K') - E(K\gamma)]. \quad (4)$$

Если в (2) вероятность возбуждения заменить на вероятность излучения и матричные элементы в квадратных скобках поменять местами, то получим среднюю энергию спектра излучения при переходах с одного селективно заселенного уровня γ конфигурации K на все уровни конфигурации K' .

Предположим, что энергия возбуждения существенно больше ширины спектра уровней энергии конфигурации K'

$$E(K'\gamma') - E(K\gamma) \gg \Delta E(K') \quad \text{для любого } \gamma', \quad (5)$$

и энергию перехода можно заменить некоторой средней энергией (она, также как и радиальный интеграл перехода, который будем считать не зависящим от терма, сокращается при делении вероятности на суммарную вероятность возбуждения спектра). Тогда сдвиг средней энергии спектра, соответствующего переходам между конфигурациями

$$K \equiv K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \rightarrow K' \equiv K_0 l_1^{N_1-1} l_2^{N_2+1} \quad (6)$$

выражается через матричные элементы двух эффективных операторов

$$\delta \bar{E}_{ex}(K\gamma - K') = \frac{\langle K\gamma | D H_{K'} D^\dagger | K\gamma \rangle}{\langle K\gamma | D D^\dagger | K\gamma \rangle} - \bar{E}(K'). \quad (7)$$

Здесь D — оператор дипольного электрического перехода, $H_{K'}$ — гамильтониан атома в конфигурации K' , действующие на электроны конк-

ретных оболочек. Они используются в представлении вторичного квантования, однако в этом случае не требуется их унитарной неприводимости.

Если условие (5) не выполняется, то эффективные операторы получаются более сложными и зависящими от формы оператора, например, в форме „длины“ имеем

$$\delta \bar{E}_{ex}(K\gamma - K') = \frac{\langle K\gamma | D H_K H_K' D^\dagger - E(K\gamma) D H_K' D^\dagger | K\gamma \rangle}{\langle K\gamma | D H_K D^\dagger - E(K\gamma) D D^\dagger | K\gamma \rangle} - \bar{E}(K'). \quad (8)$$

Эффективный оператор $O_{\mathcal{H}_K}^{eff} = DD^\dagger$ был приведен в (4.26), а $D \mathcal{H}_K D^\dagger$ получается из соответствующего оператора для излучательных переходов (5.147) путем замен $l_1 \leftrightarrow l_2$ и $N_1 \leftrightarrow N_2$. В практически важном случае возбуждения атома из основного состояния, описываемого чистой LS -связью, а электрона — из заполненной субвалентной оболочки во внешнюю открытую оболочку, сдвиг средней энергии спектра выражается следующей формулой [102]:

$$\begin{aligned} \delta \bar{E}_{ex}(l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 J \rightarrow l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2+1}) = \\ = \frac{4l_2 - N_2}{4l_2 + 2 - N_2} \sum_{k>0} \varphi_k(l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2) \mathcal{F}^k(l_2, l_2) + \frac{4l_2 + 2}{4l_2 + 2 - N_2} \times \\ \times \sum_{k>0} \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & 1 \end{Bmatrix} \left[\varphi_k(l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2) - \frac{(4l_2 + 2 - N_2)(4l_2 + 1 - N_2)}{(4l_2 + 2)(4l_2 + 1)} \right] \mathcal{F}^k(l_1, l_2) + \\ + \frac{4l_2 + 2}{4l_2 + 2 - N_2} \sum_k \left\{ \sum_{x>0} [x] \begin{Bmatrix} k & 1 & x \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix}^2 \varphi_x(l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2) + \right. \\ \left. + \frac{(4l_2 + 2 - N_2)(4l_2 + 1 - N_2)}{(4l_2 + 2)(4l_2 + 1)} \left[\frac{2}{3} \delta(k, 1) - \frac{1}{2(2l_1 + 1)(2l_1 + 1)} \right] \right\} \times \\ \times (-1)^k \mathcal{G}^k(l_1, l_2) + \\ + \frac{A(\gamma_2 L_2 S_2 J)}{4(4l_2 + 2 - N_2)} \left[\frac{l_1(l_1 + 1) + l_2(l_2 + 1) - 2}{2l_2(l_2 + 1)} \zeta_{l_1} + (4l_2 + 1 - N_2) \zeta_{l_2} \right]. \quad (9) \end{aligned}$$

Здесь введены обозначения

$$\begin{aligned} \varphi_k(l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2) = \\ = \frac{1}{2} \langle l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 | (U^{(k)} \cdot U^{(k)}) | l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 \rangle - \frac{N_2(4l_2 + 2 - N_2)}{(4l_2 + 2)(4l_2 + 1)}, \quad (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A(\gamma_2 L_2 S_2 J) = (-1)^{L_2 + S_2 + J} 2 [6l_2(l_2 + 1)(2l_2 + 1)]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \begin{Bmatrix} L_2 & S_2 & J \\ S_2 & L_2 & 1 \end{Bmatrix} \langle l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 || V^{(11)} || l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 \rangle. \quad (11) \end{aligned}$$

Величина φ_k при четном k представляет собой коэффициент f_k' при интеграле $\mathcal{F}^k$ (П.4.7) в матричном элементе оператора электростатичес-

кого взаимодействия с исключенной средней энергией внутри оболочки $l_2^{N_2}$, а $A(\gamma_2 L_2 S_2 J)$ пропорционален матричному элементу оператора спин-орбитального взаимодействия.

Коэффициент φ_k равен 0 при $N_1=1$ или $4l_2+1$. В последнем случае исчезает и не зависящий от терма член сдвига. Таким образом, сдвиг, обусловленный электростатическим взаимодействием между электронами, отсутствует только для переходов

$$l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2+1} \rightarrow l_1^{4l_1+1} l_2^{4l_2+2}. \quad (12)$$

Сдвиг из-за спин-орбитального взаимодействия равен нулю, если $N_2=0$ или $N_2=2l_2+1$.

Матричные элементы операторов относительно функций основного терма имеют простые алгебраические выражения [63], которые могут быть использованы в (10), (11). Например, коэффициент $A(\gamma_2 L_2 S_2 J)$ принимает вид

$$A(\gamma_2 L_2 S_2 J) = \begin{cases} N_2^2 - (2l_2 + 1)N_2 - 2 & \text{при } 1 \leq N_2 < 2l_2 + 1, \\ -(N_2 - 2l_2 - 1)(4l_2 + 2 - N_2) & \text{при } N_2 \geq 2l_2 + 1. \end{cases} \quad (13)$$

Второй момент спектра фотовозбуждения — его дисперсия — определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma_{ex}^2(K\gamma - K') = & \frac{\sum_{\gamma'} [\langle K'\gamma' | H | K'\gamma' \rangle - \langle K\gamma | H | K\gamma \rangle - \bar{E}_{ex}(K\gamma - K')]^2 W_{ex}(K\gamma \rightarrow K'\gamma')]}{\sum_{\gamma'} W_{ex}(K\gamma - K'\gamma')}. \end{aligned} \quad (14)$$

При выполнении условия (5) дисперсия спектра фотовозбуждения, соответствующего переходам (6), выражается через матричные элементы эффективных операторов в форме вторичного квантования:

$$\begin{aligned} \sigma_{ex}^2(K\gamma - K') = & \frac{\langle K\gamma | D H_{K'} H_{K'} D^\dagger - 2E(K\gamma) D H_{K'} D^\dagger + E(K\gamma)^2 D D^\dagger | K\gamma \rangle}{\langle K\gamma | D D^\dagger | K\gamma \rangle} - \\ & - \bar{E}_{ex}(K\gamma - K')^2. \end{aligned} \quad (15)$$

Явная формула для дисперсии спектра при $N_1=4l_1+1$ и остоле K_0 , содержащем только заполненные оболочки, приведена в [124].

На рис. 7.1 изображены спектры фотовозбуждения из $4d^{10}$ -оболочки в $4f^N$ -оболочку для Gd и Dy, а также их аппроксимации, полученные, используя первые два момента спектра.

Если фотовозбуждение происходит из внутренней оболочки с $l_1 \neq 0$, то спектр расщепляется спин-орбитальным взаимодействием на две группы линий или при большой ширине линий — на два максимума. Разделяя оболочку с внутренней вакансией $l_1^{4l_1+1} j_1$ на две подоболочки $j_1^{2j_1}$ и $j_1^{2j_1+1}$ и проводя суммирование по квантовым числам конечных состояний, за исключением j_1 (которое считается хорошим квантовым числом),

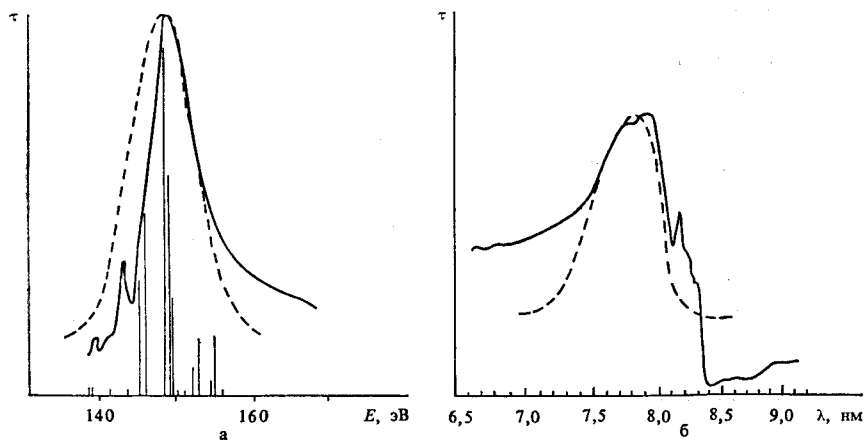


Рис. 7.1. Экспериментальные спектры фотопоглощения (сплошные линии), соответствующие переходам $4d \rightarrow 4f$, для Gd (металлы) [125] (а) и для Dy (свободные атомы) [126] (б), а также их аппроксимации гауссовой огибающей (штриховая). Огибающая получена, используя теоретические значения для средней энергии и дисперсии спектра фотовозбуждения, рассчитанные с волновыми функциями Хартри—Фока Й. Грудзинским. τ — коэффициент фотопоглощения

можно средние характеристики этих групп линий выразить через матричные элементы зависящего от j_1 эффективного оператора.

При выполнении условия (5) вероятность возбуждения в группу уровней с моментом j_1 относительно полной вероятности возбуждения, или коэффициент ветвления, согласно (4.79) и (6.26), получается равным

$$R(j_1) = \frac{W_{ex}(l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 J_2 \rightarrow l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{N_2+1})}{W_{ex}(l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 J_2 \rightarrow l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2+1})} =$$

$$= \frac{2l_2+1}{4l_2+2-N_2} d_{l_1, l_2}^{l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 J_2} |D^{ef}(j_1)| l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 J_2, \quad (16)$$

где эффективный оператор $D^{ef}(j_1)$ (4.85) выражается через матричный элемент оператора $V^{(11)}$ или оператора одноэлектронного спин-орбитального взаимодействия. Прямым суммированием эквивалентная формула была найдена в [127].

При фотовозбуждении атома из основного состояния $\tilde{\gamma}_2 \tilde{L}_2 \tilde{S}_2 \tilde{J}_2$ матричный элемент оператора $D^{ef}(j_1)$ выражается через матричный элемент оператора $U^{(1)}$, имеющий явное выражение, и коэффициент ветвления принимает вид

$$R(j_1) = \frac{2j_1+1}{4l_1+2} + (-1)^{j_1+l_1-\frac{1}{2}} \frac{1}{4l_2+2-N_2} \frac{\text{sign}(2l_2+1-N_2)}{4(2l_1+1)l_2(l_2+1)\tilde{S}_2} \times$$

$$\times (2-l_1(l_1+1)-l_2(l_2+1)) [\tilde{J}_2(\tilde{J}_2+1) - \tilde{L}_2(\tilde{L}_2+1) - \tilde{S}_2(\tilde{S}_2+1)]. \quad (17)$$

Первый член в правой части представляет собой статистическое значение, а второй член — отклонение от него, которое увеличивается с ростом спин-орбитального взаимодействия в оболочке $l_2^{N_2}$ в начальной

конфигурации. Следовательно, коэффициент ветвления при поглощении рентгеновских лучей может служить мерой спин-орбитального взаимодействия в валентной оболочке [127].

В таком же приближении коэффициент ветвления для процесса ионизации

$$I_1^{4l_1+2} I_2^{N_2} \tilde{\gamma}_2 \tilde{L}_2 \tilde{S}_2 \tilde{J}_2 \rightarrow I_1^{4l_1+1} j_1 I_2^{N_2} \varepsilon l \quad (18)$$

равен статистическому значению — это доказывается прямым суммированием квадрата модуля матричного элемента оператора перехода.

Аналогично коэффициенту ветвления $R(j_1)$ можно выразить и среднюю энергию или дисперсию группы линий фотовозбуждения с определенным квантовым числом j_1 , однако эти характеристики принимают более сложный вид.

7.2. Фотоэлектронный спектр и группы линий в нем

Энергетический спектр фотоэлектронов, вылетающих под воздействием коротковолнового излучения определенной частоты ω из атомов, находящихся в основном состоянии, характеризует уровни энергии иона с вакансией, поскольку, согласно закону сохранения энергии, частота ω , энергии фотоэлектрона ε , начального состояния атома $E(K\gamma)$ и иона $E(K'\gamma')$ связаны соотношением

$$\varepsilon = \omega - [E(K'\gamma') - E(K\gamma)]. \quad (19)$$

Распределение фотоэлектронов зависит от полярного угла относительно направления пучка фотонов, однако при регистрации потока электронов под так называемым магическим углом зависящая от угла часть дифференциального сечения исчезает и сечение с точностью до постоянной становится равным полному сечению [23]. Разность $\omega - \varepsilon$ равна энергии связи электрона или энергии возбуждения атома.

Конкретизируя для рассматриваемого процесса общие определения средней энергии (2.55) и дисперсии (2.60), имеем:

$$E_{el}(K\gamma - K') = E(K\gamma) + \omega - \frac{\sum_{\gamma'} [\langle K'\gamma' | H | K'\gamma' \rangle W_{ion}(K\gamma \rightarrow K'\gamma')]}{\sum_{\gamma'} W_{ion}(K\gamma \rightarrow K'\gamma')}, \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{el}^2(K\gamma - K') = & \frac{\sum_{\gamma'} [\omega - \langle K'\gamma' | H | K'\gamma' \rangle + \langle K\gamma | H | K\gamma \rangle - E_{el}(K\gamma - K')]^2 W_{ion}(K\gamma \rightarrow K'\gamma')]}{\sum_{\gamma'} W_{ion}(K\gamma \rightarrow K'\gamma')}, \quad (21) \end{aligned}$$

где $W_{ion}(K\gamma \rightarrow K'\gamma')$ — вероятность фотоионизации атома с образованием иона в состоянии $K'\gamma'$

$$W_{ion}(K\gamma \rightarrow K'\gamma') = \sum_{ljJ''} W_{ion}(K\gamma \rightarrow K'\gamma' \in ljJ''). \quad (22)$$

Здесь ε — энергия фотоэлектрона, l и j — его квантовые числа, а J'' — полный момент всей системы. Разность $\omega - \bar{E}(K\gamma - K')$ имеет смысл усредненной энергии связи. В дипольном приближении, которое будет использоваться в дальнейшем, вероятность фотоионизации [23]

$$W_{ion}(K\gamma J \rightarrow K' \gamma' J') = \frac{4\pi^2 \omega}{3(2J+1)} \sum_{ljJ''} \langle K\gamma J \| D^{(1)} \| K' \gamma' J' \varepsilon l j J'' \rangle^2, \quad (23)$$

где ω — частота ионизирующего излучения.

Содержащаяся в знаменателе (20), (21) полная вероятность или полная интенсивность спектра, согласно (1.12), (6.30), не зависит от типа связи в конечной конфигурации иона и даже не изменяется при учете ее смешивания с конфигурациями, на которые невозможны одноэлектронные дипольные переходы из других оболочек атома (в обратном случае происходило бы перераспределение интенсивности между различными спектрами). Эти свойства инвариантности уже не выполняются для сумм, содержащихся в числителях (20), (21), и тем самым для средней энергии или дисперсии спектра — они соответствуют промежуточной связи в одноконфигурационном приближении.

При рассмотрении средних характеристик фотоэлектронного спектра удобно, как это выяснится в дальнейшем, использовать унитарно-неприводимый гамильтониан $\mathcal{H}$, поэтому сдвиг средней энергии

$$\delta \bar{E}_{el}(K\gamma - K') = \bar{E}_{el}(K\gamma - K') - [E(K\gamma) - \bar{E}(K') + \omega], \quad (24)$$

а также дисперсию (21) выразим через матричные элементы этого оператора:

$$\delta \bar{E}_{el}(K\gamma - K') = - \frac{\sum_{\gamma'} \langle K' \gamma' | \mathcal{H} | K' \gamma' \rangle W_{ion}(K\gamma \rightarrow K' \gamma')}{\sum_{\gamma'} W_{ion}(K\gamma \rightarrow K' \gamma')}, \quad (25)$$

$$\sigma_{el}^2(K\gamma - K') = \frac{\sum_{\gamma'} \langle K' \gamma' | \mathcal{H} | K' \gamma' \rangle^2 W_{ion}(K\gamma \rightarrow K' \gamma')}{\sum_{\gamma'} W_{ion}(K\gamma \rightarrow K' \gamma')} -$$

$$- \delta \bar{E}_{el}(K\gamma - K')^2. \quad (26)$$

Если радиальные волновые функции электронов иона и фотоэлектрона можно считать не зависящими от терма, то суммирование по γ' выполняется путем введения эффективных операторов в представлении вторичного квантования

$$\delta \bar{E}_{el}(K\gamma - K') = - \frac{\langle K\gamma | \mathcal{D} \mathcal{H}_{K'} \mathcal{D}^\dagger | K\gamma \rangle}{\langle K\gamma | \mathcal{D} \mathcal{D}^\dagger | K\gamma \rangle}, \quad (27)$$

$$\sigma_{el}^2(K\gamma - K') = \frac{\langle K\gamma | \mathcal{D} \mathcal{H}_{K'} \mathcal{H}_{K'} \mathcal{D}^\dagger | K\gamma \rangle}{\langle K\gamma | \mathcal{D} \mathcal{D}^\dagger | K\gamma \rangle} - \delta \bar{E}_{el}(K\gamma - K')^2. \quad (28)$$

Нахождение эффективных операторов $\mathcal{D}\mathcal{H}\dots\mathcal{H}\mathcal{D}^\dagger$ существенно упрощается тем обстоятельством, что операторы рождения и уничтожения фотоэлектронов (обозначим их $b^\dagger, b$) содержатся только в операторах $\mathcal{D}, \mathcal{D}^\dagger$, но отсутствуют в гамильтониане $\mathcal{H}$. Следовательно, часть эффективного оператора $\mathcal{D}\mathcal{H}\dots\mathcal{H}\mathcal{D}^\dagger$, действующая в этом пространстве, также как и $\mathcal{D}\mathcal{D}^\dagger$, имеет вид

$$\sum_q b_\pi b_\varphi^\dagger (-1)^q \langle l_1 \lambda | d_q^{(1)} | \varepsilon l \pi \rangle \langle \varepsilon l \varphi | d_{-q}^1 | l_1 \rho \rangle, \quad (29)$$

где $n_1 l_1$ — оболочка, из которой удаляется электрон (квантовое число n_1 в (29) опущено). $\pi, \varphi, \lambda, \rho$ обозначают наборы проекций m_l ($\rho \equiv m_\rho, \mu_\rho$). Переставим операторы $b_\pi b_\varphi^\dagger$ согласно (2.24) и опустим член $-b_\varphi^\dagger b_\pi$, поскольку эффективный оператор действует на волновую функцию начального состояния, в котором отсутствует фотоэлектрон. Подставляя в (29) формулу для одноэлектронного матричного элемента оператора перехода и выполняя суммирование по π, φ, q , находим, что (29) эквивалентно скалярному оператору

$$\delta(\lambda, \rho) [I_1]^{-1} d_{l_1, \varepsilon l}^2. \quad (30)$$

Следовательно, эффективный оператор можно представить в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{D}\mathcal{H}\dots\mathcal{H}\mathcal{D}^\dagger |K\gamma\rangle &= \sum_{l\lambda\rho} a_\lambda^\dagger \mathcal{H}\dots\mathcal{H} a_\rho \delta(\lambda, \rho) [I_1]^{-1} d_{l_1, \varepsilon l}^2 |K\gamma\rangle = \\ &= [I_1]^{-1} \sum_l d_{l_1, \varepsilon l}^2 \sum_\lambda a_\lambda^\dagger \mathcal{H}\dots\mathcal{H} a_\lambda |K\gamma\rangle, \end{aligned} \quad (31)$$

где $a^\dagger, a$ — операторы, действующие на оболочку $n_1 l_1$.

Если между операторами $\mathcal{D}$ и $\mathcal{D}^\dagger$ не имеется операторов $\mathcal{H}$, тогда

$$\sum_\lambda a_\lambda^\dagger a_\lambda = N_1 \quad (32)$$

и

$$\langle K_0 l_1^{N_1} \gamma | \mathcal{D}\mathcal{D}^\dagger | K_0 l_1^{N_1} \gamma \rangle = \frac{N_1}{2l_1+1} \sum_l d_{l_1, \varepsilon l}^2, \quad (33)$$

что соответствует выражению (4.26) при равном нулю первом члене.

Предположим, что эффективный оператор $\mathcal{H}\dots\mathcal{H}$, содержащийся в (31) между $a^\dagger$ и a , преобразован к нормальному виду и разложен в ряд по p -электронным операторам. Тогда сумма по λ находится при помощи соотношения (4.12) и равна $N_1 - p$, где p — полный частичный ранг $\mathcal{H}\dots\mathcal{H}$ в пространстве $n_1 l_1$ -оболочки (число пар $a^\dagger a$, содержащихся в этих операторах). Частичный ранг оператора электростатического взаимодействия внутри $l_1^{N_1}$ -оболочки равен двум, спин-орбитального взаимодействия внутри той же оболочки, а также электростатического взаимодействия между $l_1^{N_1}$ и „пассивной“ оболочкой — единице, а взаимодействия в других открытых оболочках — нулю. Поскольку используется

гамильтониан с исключенной средней энергией, то очевидно, что взаимодействия, энергия которых не зависит от терма, вклада в матричный элемент эффективного оператора не дают. На основании этого и с учетом (4.12) находим

$$\delta \bar{E}_{el}(K_0 I_1^{N_1} \gamma - K_0 I_1^{N_1-1}) = - \sum_p \frac{N_1 - p}{N_1} \langle K_0 I_1^{N_1} \gamma | \mathcal{H}^p | K_0 I_1^{N_1} \gamma \rangle_{K'}, \quad (34)$$

где $\mathcal{H}^p$ — унитарно-неприводимый оператор, частичный ранг которого в подпространстве $n_1 l_1$ -оболочки равен p . Нижний индекс у матричного элемента указывает, что при его расчете используются радиальные волновые функции конечной конфигурации $K' \equiv K_0 I_1^{N_1-1}$.

Таким образом, дисперсия фотоэлектронного спектра выражается через матричные элементы p -частичных операторов $\mathcal{H}_{ef}^p$ в нормальной форме, на которые разлагается эффективный оператор

$$H^{ef} = \mathcal{H}_{K'} \mathcal{H}_{K'} = \sum_p \mathcal{H}_{ef}^p, \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{el}^2(K\gamma - K') &= \sum_p \frac{N_1 - p}{N_1} \langle K_0 I_1^{N_1} \gamma | \mathcal{H}_{ef}^p | K_0 I_1^{N_1} \gamma \rangle_{K'} - \\ &- \delta \bar{E}_{el}(K\gamma - K')^2. \end{aligned} \quad (36)$$

Ранг p здесь может принимать значения от 0 (оба оператора $\mathcal{H}_{K'}$ действуют на „пассивные“ открытые оболочки) до 4 (оба двухэлектронных оператора действуют внутри l_1 -оболочки).

В основном состоянии атом обычно содержит одну открытую оболочку. Предположим, что ионизируется именно эта оболочка. Тогда H^{ef} состоит из трех членов, соответствующих вкладам от электростатического и спин-орбитального взаимодействий внутри рассматриваемой оболочки, а также интерференционному члену. Они находятся методом суммирования по промежуточным моментам (разд. 4.1)

$$\begin{aligned} H_{ef}^{ef} &= \sum_{k>0} \sum_{k'>0} \left\{ 6 \sum_{i<j<q<t} (u_i^{(k)} \cdot u_j^{(k)}) (u_q^{(k')} \cdot u_t^{(k')}) + \right. \\ &+ 6 [k]^{-\frac{1}{2}} \sum_x [x] \left\{ \begin{matrix} k & k' & x \\ l_1 & l_1 & l_1 \end{matrix} \right\} \sum_{i<j<t} ([u_i^{(x)} \times u_j^{(k')}]^{(k)} \cdot u_t^{(k)}) + \\ &+ \sum_x (-1)^x [x] \left\{ \begin{matrix} k & k' & x \\ l_1 & l_1 & l_1 \end{matrix} \right\}^2 \sum_{i<j} (u_i^{(x)} \cdot u_j^{(x)}) + \frac{(N_1-1)(N_1-2)}{(4l_1+2)(4l_1+1)} \times \\ &\times \left[2 \sum_{i<j} (u_i^{(k)} \cdot u_j^{(k)}) + \frac{(N_1-1)(N_1-2)}{(4l_1+2)(4l_1+1)} \right] \left. \right\} \mathcal{F}^k(l_1, l_1) \mathcal{F}^{k'}(l_1, l_1), \quad (37) \\ H_{so}^{ef} &= \frac{3}{2} l_1(l_1+1)(2l_1+1) \zeta_{l_1}^2 \left\{ 6 \sum_{i<j} (v_i^{(110)} \cdot v_j^{(110)}) - \right. \end{aligned}$$

$$- \sum_x [x]^2 \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & x \\ l_1 & l_1 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & x \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right\} V^{(xx0)}, \quad (38)$$

$$\begin{aligned} H_{e,so}^{ef} = & \sum_{k>0} \mathcal{F}^k(l_1, l_1) \zeta_{l_1} (l_1(l_1+1)(2l_1+1))^{\frac{1}{2}} \left\{ -9 \sqrt{2} \times \right. \\ & \times \sum_{i<j<p} (u_i^{(k)} \cdot u_j^{(k)}) v_p^{(110)} + 4 \sqrt{3} \sum_x [x] \left\{ \begin{matrix} k & 1 & x \\ l_1 & l_1 & l_1 \end{matrix} \right\} \sum_{i<j} [v_i^{(x1)} \times v_j^{(k0)}]^{(110)} - \\ & \left. - \frac{(N_1-1)(N_1-2)}{(2l_1+1)(4l_1+1)} \frac{3}{\sqrt{2}} V^{(110)} \right\}. \end{aligned} \quad (39)$$

Здесь $V^{(kk0)}$ — оператор (2.10). Все единичные тензоры действуют на оболочку $l_1^{N_1}$, поэтому их число в соответствующем члене равно его частичному рангу p . Радиальные интегралы рассчитываются с волновыми функциями конечной конфигурации.

В одноконфигурационном приближении фотоэлектронный спектр внешней открытой оболочки $l_1^{N_1}$ имеет вид одной группы линий обычно только для элементов начала группы; по мере приближения числа электронов в оболочке к $2l_1+1$ спектр расширяется и в нем отделяются от основной группы линии переходов на состояния основного терма иона. При $N_1 \geq 2l_1+1$ для спектра характерны уже две группы линий, соответствующие двум возможным в LS -связи значениям спина иона S_1

$$l_1^{N_1} \tilde{\gamma}_1 \tilde{L}_1 \tilde{S}_1 \tilde{J}_1 \rightarrow l_1^{N_1-1} \gamma_1 L_1 S_1 = \tilde{S}_1 \pm 1/2 \epsilon. \quad (40)$$

Значение $S_1 = \tilde{S}_1 + \frac{1}{2}$ запрещено при $N_1 \leq 2l_1+1$.

В случае LS -связи суммарная интенсивность линий переходов на определенный терм иона получается путем суммирования квадрата выражения (П.6.6) прямо пропорциональной квадрату генеалогического коэффициента, связывающего состояния оболочки в атоме и ионе

$$\begin{aligned} [J_1]^{-1} \sum_{J_1 J_1'} \langle l_1^{N_1} \tilde{\gamma}_1 \tilde{L}_1 \tilde{S}_1 \tilde{J}_1 \| D^{(1)} \| l_1^{N_1-1} \gamma_1 L_1 S_1 J_1 \epsilon l j J \rangle^2 = \\ = N_1 [L_1]^{-1} \sum_l d_{l_1, \epsilon l}^2 (l_1^{N_1-1} \gamma_1 L_1 S_1 l_1 \| l_1^{N_1} \tilde{\gamma}_1 \tilde{L}_1 \tilde{S}_1)^2. \end{aligned} \quad (41)$$

Далее суммируя это выражение по $\gamma_1 L_1$ и используя соотношение для генеалогических коэффициентов (4.54), находим, что относительная интенсивность групп линий с $S_1 = \tilde{S}_1 \pm \frac{1}{2}$ аппроксимируется следующей формулой:

$$\begin{aligned} \frac{I_{e1}(l_1^{N_1} \tilde{\gamma}_1 \tilde{L}_1 \tilde{S}_1 \tilde{J}_1 - l_1^{N_1-1} \tilde{S}_1 - 1/2)}{I_{e1}(l_1^{N_1} \tilde{\gamma}_1 \tilde{L}_1 \tilde{S}_1 \tilde{J}_1 - l_1^{N_1-1} \tilde{S}_1 + 1/2)} = \frac{(N_1 + 2\tilde{S}_1 + 2) \tilde{S}_1}{(N_1 - 2\tilde{S}_1) (\tilde{S}_1 + 1)} = \\ = \frac{2(l_1 + 1)(4l_1 + 2 - N_1)}{(N_1 - 2l_1 - 1)(4l_1 + 4 - N_1)}, \quad 2l_1 + 1 < N_1 < 4l_1 + 2. \end{aligned} \quad (42)$$

Согласно этой модели, при $N_1 = 2l_1 + 2$ более интенсивной (в $2l_1$ раз) является группа линий с $S_1 = \tilde{S}_1 - 1/2$, а по мере возрастания N_1 происходит перераспределение интенсивности в пользу группы с $S_1 = \tilde{S}_1 + 1/2$; при $N_1 = 4l_1 + 1$ она уже в $3l_1/(l_1 + 1)$ раз интенсивнее первой группы. Эта тенденция характерна, например, $4f$ -спектрам лантаноидов [128].

Приведенные в разд. 4.2 формулы для сумм генеалогических коэффициентов оказываются недостаточными для нахождения средней энергии и дисперсии вышеуказанных групп линий.

Если имеет место фотоионизация внутренней оболочки при наличии внешней открытой оболочки, то фотоэлектронный спектр расщепляется спин-орбитальным взаимодействием на две группы линий с определенным значением полного момента вакансии j_1 . Относительная вероятность возбуждения такой группы линий спектра находится прямым суммированием и равна статистическому отношению:

$$\frac{\sum_{\gamma_1' J_1' J'' j l} \langle I_1^{4l_1+2} I_2^{N_1} \gamma_2 J \| D^{(1)} \| I_1^{4l_1+1} j_1 I_2^{N_1} \gamma_2' J_2' (J'') \varepsilon l j J' \rangle^2}{\sum_{j_1 \gamma_1' J_1' J'' j l} \langle I_1^{4l_1+2} I_2^{N_1} \gamma_2 J \| D^{(1)} \| I_1^{4l_1+1} j_1 I_2^{N_1} \gamma_2' J_2' (J'') \varepsilon l j J' \rangle^2} = \frac{2j_1 + 1}{4l_1 + 2}. \quad (43)$$

При рассмотрении зависящего от j_1 сдвига средней энергии вместо (29) используется оператор

$$\sum_{j_1 m' q} b_{l j m} b_{l j m'}^\dagger (-1)^q \langle l_1 j_1 m_1 | d_q^{(1)} | \varepsilon l j m \rangle \langle \varepsilon l j m' | d_{-q}^{(1)} | l_1 j_1 m_1' \rangle, \quad (44)$$

который преобразуется к скалярному эффективному оператору

$$\delta(m_1, m_1') [j_1]^{-1} d_{l_1 j_1, \varepsilon l j}^2. \quad (45)$$

Таким образом, для рассматриваемых переходов имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{D} \mathcal{H} \dots \mathcal{H} \mathcal{D}^\dagger | K \gamma \rangle &= [j_1]^{-1} \sum_{l j} d_{l_1 j_1, \varepsilon l j}^2 \sum_{m_1} a_{l_1 j_1 m_1}^\dagger \mathcal{H} \dots \mathcal{H} a_{l_1 j_1 m_1} | K \gamma \rangle = \\ &= \sum_{l j} d_{l_1 j_1, \varepsilon l j}^2 \sum_p \frac{2j_1 + 1 - p}{2j_1 + 1} \mathcal{H}_{ef}^p, \end{aligned} \quad (46)$$

где p — частичный ранг члена эффективного оператора. В (46) учтено, что число электронов в заполненной подоболочке, из которой удаляется электрон, равно $2j_1 + 1$.

В выражении для сдвига средней энергии эффективный оператор равен унитарно-неприводимому гамильтониану. Вклад в его матричный элемент вносит только взаимодействие внутри открытых „пассивных“ оболочек

$$\delta \bar{E}_{el} (K_0 I_1^{4l_1+2} \gamma - K_0 I_1^{4l_1+1} j_1) = E' (K_0 I_1^{4l_1+2} \gamma) - \bar{E}' (K_0 I_1^{4l_1+2}). \quad (47)$$

Штрих у энергии указывает, что она рассчитывается с замороженными волновыми функциями конечной конфигурации. Средняя энергия группы линий равна

$$\begin{aligned} \bar{E}_{el}(K_0 I_1^{4l_1+2} \gamma - K_0 I_1^{4l_1+1} j_1) = & -E^{so}(I_1^{4l_1+1} j_1) + E(K_0 I_1^{4l_1+2} \gamma) - \\ & - E'(K_0 I_1^{4l_1+2} \gamma) + \bar{E}'(K_0 I_1^{4l_1+2} \gamma) - \bar{E}(K_0 I_1^{4l_1+1}) + \omega. \end{aligned} \quad (48)$$

Таким образом, разность средних энергий спин-дублетных групп линий равна спин-орбитальному расщеплению энергии оболочки с вакансией, лишь если „пассивные“ оболочки являются заполненными.

Нахождение дисперсии и более высоких моментов таких групп линий не представляет принципиальных трудностей, но требует достаточно трудоемких преобразований эффективного оператора.

Если фотоэлектроны вылетают из внутренней s -оболочки при наличии внешней открытой оболочки, то вследствие исчезновения спин-орбитального взаимодействия для s -электрона структура спектра в основном определяется электростатическим взаимодействием. При одинаковых главных квантовых числах обеих открытых оболочек важнейшую роль играет обменное электростатическое взаимодействие, энергия которого диагональна относительно всех многоэлектронных квантовых чисел и зависит только от спиновых моментов согласно (5.107). Будем считать спиновые квантовые числа хорошими и сохраняющимися при переходе

$$s^2 l^N \tilde{\gamma} \tilde{L} \tilde{S} \tilde{J} \rightarrow s l^N \gamma' L \tilde{S} (LS) J \varepsilon p j J'. \quad (49)$$

Здесь буквами с тильдой обозначены квантовые числа основного уровня

Фотоэлектронные спектры такого типа имеют выраженную дублетную структуру, например, $3s$ -спектры атомов группы железа [129, 130] и $4s$ -, $5s$ -спектры лантаноидов [131, 132]. Две группы линий соответствуют двум возможным значениям результирующего спина иона $S = \tilde{S} \pm 1/2$.

Субматричный элемент дипольного оператора для переходов рассматриваемого типа имеет выражение

$$\begin{aligned} \langle s^2 l^N \tilde{\gamma} \tilde{L} \tilde{S} \tilde{J} \| D^{(1)} \| s l^N \gamma' L \tilde{S}' (LS) J \varepsilon p j J' \rangle = \\ = \delta(\tilde{\gamma} \tilde{L} \tilde{S}, \gamma' L \tilde{S}') (-1)^{L+S-J+j-\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{3}} [S, J, j, \tilde{J}, J']^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} S & J & L \\ \tilde{J} & \tilde{S} & 1/2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & j & 1 \\ J' & \tilde{J} & J \end{matrix} \right\} d_{s, \varepsilon p}. \end{aligned} \quad (50)$$

Возводя его в квадрат и суммируя по γ', L, J, j, J' , находим, что коэффициент ветвления при возбуждении иона в группы уровней с $S = \tilde{S} \pm \frac{1}{2}$ равен (предполагается, что энергию перехода можно заменить средней энергией) [134, 57]

$$\frac{I_{el}(s^2 l^N \tilde{\gamma} \tilde{L} \tilde{S} \tilde{J} - s l^N S = \tilde{S} + 1/2)}{I_{el}(s^2 l^N \tilde{\gamma} \tilde{L} \tilde{S} \tilde{J} - s l^N S = \tilde{S} - 1/2)} = \frac{\tilde{S} + 1}{\tilde{S}}. \quad (51)$$

Это значение сравнительно хорошо соответствует результатам расчета в промежуточной связи 3s-спектров ионов группы железа [130] и 4s-, 5s-фотоэлектронных спектров ионов редкоземельных элементов [131], а также экспериментальным данным для 4s- и 5s-спектров редкоземельных элементов в ионных соединениях [132]. Вследствие того что ширина уровней с 5s-вакансией составляет около 2–4 эВ, а с 4s-вакансией — даже 5–7 эВ, линии в группах перекрываются и образуют две компоненты спектра, которые в некоторых элементах тоже сильно перекрываются между собой. Это является причиной невысокой точности определения экспериментальных значений относительных интенсивностей, особенно для элементов начала и конца группы, где расстояние между компонентами уменьшается. •

Переходы (49) из основного состояния атома даже при использовании промежуточной связи для конечного состояния иона, но без учета спин-орбитального взаимодействия, возможны на единственный терм каждой из вышеупомянутых групп $sl^N \tilde{\gamma} \tilde{L} \tilde{S} \tilde{L} \tilde{S}$, поэтому вклад электростатического взаимодействия в среднюю энергию группы линий равен энергии этого терма, а сдвиг средней энергии обуславливается только спин-орбитальным взаимодействием

$$\begin{aligned} \bar{E}_{el}(s^2 l^N \tilde{\gamma} \tilde{L} \tilde{S} \tilde{J} - sl^N \tilde{S} \tilde{S}) &= E(s^2 l^N \tilde{\gamma} \tilde{L} \tilde{S} \tilde{J}) - E(sl^N \tilde{\gamma} \tilde{L} \tilde{S} \tilde{L} \tilde{S}) + \\ &+ \omega + (-1)^{2\tilde{S}} \text{sign}(2l+1-N) \frac{\tilde{J}(\tilde{J}+1) - \tilde{L}(\tilde{L}+1) - \tilde{S}(\tilde{S}+1)}{16S(S+1)\tilde{S}^2(\tilde{S}+1)} \times \\ &\times [S(S+1) + \tilde{S}(\tilde{S}+1) - 3/4]^2 \zeta_l. \end{aligned} \quad (52)$$

Формула найдена прямым суммированием. Энергия $E(sl^N \tilde{\gamma} \tilde{L} \tilde{S} \tilde{L} \tilde{S})$ включает в себя кроме не зависящей от терма части энергию электростатического взаимодействия, а ее зависимость от квантового числа S опре-

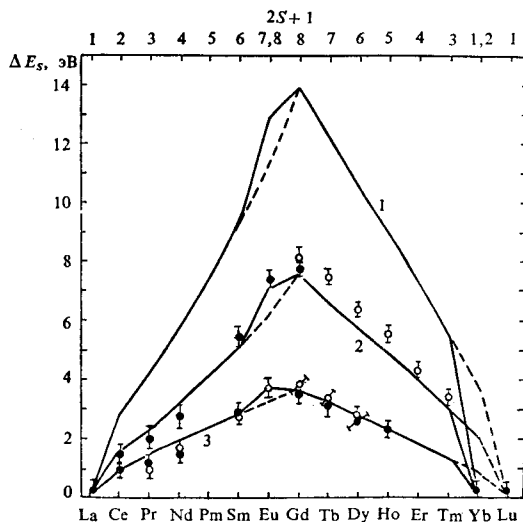


Рис. 7.2. Сравнение экспериментальных и теоретических (53) расстояний между двумя компонентами в 4s- и 5s-фотоэлектронных спектрах. Эксперимент: ○ — металлы, ● — трифлуориды. Расчет — сплошная линия: 1 — ΔE_{4s} ; 2 — $\Delta E_{4s} \times 0,55$; 3 — ΔE_{5s} [133].

деляется обменным коэффициентом g_l (5.107). Следовательно, без учета спин-орбитальной поправки энергетическое расстояние между двумя компонентами фотоэлектронного спектра с $S = \tilde{S} \pm \frac{1}{2}$ равно

$$\Delta E = E \left(S = \tilde{S} - \frac{1}{2} \right) - E \left(S = \tilde{S} + \frac{1}{2} \right) = \frac{2\tilde{S}+1}{2I+1} G^I(SI), \quad (53)$$

т. е. оно прямо пропорционально $2\tilde{S}+1 = \mathcal{N}+1$, где $\mathcal{N}$ — число электронов в частично заполненной оболочке или число вакансий в почти заполненной оболочке. Эта простая формула хорошо описывает, например, тенденцию изменения расстояния между компонентами в $4s$ - и $5s$ -фотоэлектронных спектрах лантаноидов (рис. 7.2). В случае $4s$ -электронов расстояние получается завышенным на постоянный коэффициент, что обусловлено корреляционными эффектами [131].

Выражение для дисперсии группы линий (49) с определенным результирующим спиновым моментом $S = \tilde{S} \pm \frac{1}{2}$ тоже находится прямым суммированием:

$$\begin{aligned} \sigma_{el}^2(s^2 I^N \tilde{\gamma} \tilde{L} \tilde{S} \tilde{J} - s I^N \tilde{S} S) &= \frac{1}{16} \left[\frac{3}{4} - \tilde{S}(\tilde{S}+1) - S(S+1) \right]^2 \times \\ &\times \frac{(2\tilde{S}+1)(2S+1) \tilde{L}(\tilde{L}+1)(2\tilde{L}+1)}{(\tilde{S})^2 S(S+1)} \begin{bmatrix} \tilde{L} & S & \tilde{L} & S \\ \tilde{L} & \tilde{J} & S & 1/2 \\ 1 & 1 & \tilde{S} & \tilde{S} \end{bmatrix} \zeta_I^2 - \\ &- \delta \bar{E} (s^2 I^N \tilde{\gamma} \tilde{L} \tilde{S} \tilde{J} - s I^N \tilde{S} S)^2. \end{aligned} \quad (54)$$

Величина в прямых скобках — $12j$ -коэффициент второго рода.

При суммировании члена, соответствующего электростатическому взаимодействию внутри I^N -оболочки, использовано то обстоятельство, что при $I \leq 3$ ее термы максимальной мультиплетности характеризуются только квантовыми числами L и S .

Если происходит фотоионизация субвалентной заполненной оболочки с $I_1 \neq 0$ при наличии внешней открытой оболочки $I_2^{N_2}$ с тем же главным квантовым числом, то структура фотоэлектронного спектра, как и спектра уровней энергии конечной конфигурации (разд. 5.6), обуславливается обменным электростатическим взаимодействием между оболочками $I_1^{4I_1+1}$ и $I_2^{N_2}$. При $N_2 = 1, 2$, а возможно и при иных $N_2 \leq 2I_2 + 1$, возникают две группы линий, однако нахождение явных выражений для их средних характеристик представляет собой достаточно сложную проблему, поскольку принадлежность линий к этим группам уже не определяется однозначно результирующим спиновым моментом и необходимо использование специального частично-дырочного базиса.

8. ОЖЕ-СПЕКТР

Возбужденный квазидискретный уровень атома, находящийся выше предела ионизации внешней оболочки, может девозбуждаться не только радиационным, но и автоионизационным путем. Относительная вероят-

ность автоионизации возрастает с уменьшением эффективного заряда ядра и автоионизация становится основным каналом распада состояний с вакансиями в субвалентных и промежуточных оболочках, а также двухэлектронных возбуждений из внешних оболочек.

При автоионизации атома один электрон переходит в состояние с более низкой энергией, а лишняя энергия передается другому электрону, который вылетает из атома. Такой переход обусловливается смешиванием начального квазидискретного уровня с континуумом, а оператором перехода является гамильтониан (без учета перекрытия волновых функций — двухэлектронная часть гамильтониана, так как переход является двухэлектронным). Здесь не будем рассматривать существенно менее вероятные корреляционные автоионизационные переходы, в которых участвуют три электрона, а также достаточно редкий случай одноэлектронного перехода с одновременным изменением терма соседней оболочки электронов.

Нерадиационный распад возбужденного состояния атома с внутренней вакансией называется оже-эффектом. Возможны оже-переходы двух типов, соответствующих удалению электронов из той же самой или различных оболочек:

$$l_1^{N_1} l_2^{N_2} \rightarrow l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-2} \varepsilon l, \quad (1)$$

$$l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3} \rightarrow l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3-1} \varepsilon l. \quad (2)$$

Эти переходы охватывают также автоионизационные переходы из состояний с двумя возбужденными электронами ((1) при $N_2=2$ и (2) при $N_2=N_3=1$).

Оже-спектр, как и спектр излучения, в общем случае зависит от способа его возбуждения. В настоящей главе будем предполагать, что оже-спектр описывается чисто атомными средними характеристиками — это имеет место, если все состояния начальной конфигурации заселены одинаково. Применимость такой модели рассматривалась в разд. 2.3.

Поскольку оператор оже-перехода является двухэлектронным, а не одноэлектронным, как оператор радиационного перехода, то средние характеристики оже-спектра имеют более сложный вид и в разд. 8.1 рассматриваются только первые два момента. При замене свободного электрона атомным электроном эти формулы распространяются на смешивание конфигураций дискретного спектра и приобретают смысл средних характеристик такого смешивания.

В разд. 8.2 приводятся средние характеристики оже-переходов между конфигурациями, в которых все или некоторые оболочки разделены на подоболочки.

8.1. Средняя энергия и дисперсия оже-спектра.

Среднее расстояние между уровнями двух смешивающихся конфигураций

Средняя энергия одного канала оже-спектра, соответствующего нерадиационным переходам между всеми состояниями начальной конфигурации K атома с вакансией и конечной конфигурации K' иона с выле-

том оже-электрона с орбитальным моментом l , находится путем усреднения энергий линий с весом, равным вероятности появления каждой линии в спектре

$$E_A(K-K'l) = \frac{\sum_{\gamma\gamma'\gamma''} [\langle K\gamma | H | K\gamma \rangle - \langle K'\gamma' | H | K'\gamma' \rangle] W_A(K\gamma \rightarrow K'\gamma' \varepsilon l \gamma'')}{\sum_{\gamma\gamma'\gamma''} W_A(K\gamma \rightarrow K'\gamma' \varepsilon l \gamma'')} \quad (3)$$

Здесь W_A — вероятность оже-перехода; ε — энергия оже-электрона; γ'' — набор полных моментов этого электрона и всей рассматриваемой системы; H — гамильтониан, его в дальнейшем будем использовать в нерелятивистском приближении.

Поскольку энергия перехода не зависит от l , средняя энергия (как и другие моменты) оже-спектра представляет собой линейную комбинацию средних энергий отдельных его каналов. В дальнейшем будем рассматривать только моменты каналов, называя их ради краткости моментами спектра.

Вместо средней энергии оже-спектра удобнее использовать его сдвиг, получаемый путем исключения из средней энергии спектра разности средних энергий конфигураций K и K'

$$\delta \bar{E}_A(K-K'l) = \bar{E}_A(K-K'l) - [\bar{E}(K) - \bar{E}(K')]. \quad (4)$$

При подстановке (3) в (4) последнее преобразуется к виду

$$\delta \bar{E}_A(K-K'l) = \frac{\sum_{\gamma\gamma'\gamma''} [\langle K\gamma | \mathcal{H} | K\gamma \rangle - \langle K'\gamma' | \mathcal{H} | K'\gamma' \rangle] W_A(K\gamma \rightarrow K'\gamma' \varepsilon l \gamma'')}{\sum_{\gamma\gamma'\gamma''} W_A(K\gamma \rightarrow K'\gamma' \varepsilon l \gamma'')} \quad (5)$$

Здесь $\mathcal{H}$ — гамильтониан, из которого исключена средняя энергия взаимодействия. Вероятность оже-перехода в первом порядке теории возмущений выражается через матричный элемент оператора электростатического взаимодействия H^e (частично компенсирующимися поправками перекрытия и обмена пренебрегаем [23]):

$$W_A(K\gamma \rightarrow K'\gamma' \varepsilon l \gamma'') = \langle K\gamma | H^e | K'\gamma' \varepsilon l \gamma'' \rangle^2. \quad (6)$$

Здесь волновая функция оже-электрона нормирована на единичный поток электронов.

Если принять предположение, что радиальные волновые функции электронов, в том числе оже-электрона, не зависят от терма, то суммирование по квантовым числам $\gamma, \gamma', \gamma''$ в (5) можно выполнить в общем виде и получить явное выражение для сдвига средней энергии спектра.

Величина в знаменателе правой части (5) представляет собой силу совокупности оже-переходов [23]. Она находится путем определения

вклада диаграммы суммирования (см. рис. 3.9, а) для среднего от произведения двух операторов электростатического взаимодействия между электронами как операторов оже-перехода (напомним, что двухэлектронный оператор, действующий между конфигурациями, отличающимися состояниями двух электронов, является унитарно-неприводимым). Объединяя формулы для обоих типов оже-переходов, имеем выражение [29]

$$S_A(K, K' l) = g(K_0) \prod_i \left(\frac{4l_i + 2 - p_i}{\min N_i} \right) s_A, \quad (7)$$

где $g(K_0)$ — статвес „пассивных“ оболочек; p_i — число электронов оболочки $n_i l_i$, участвующих в переходе (например, $p_1 = 1$, $p_2 = 2$ для переходов (1)); $\min N_i$ — меньшее из чисел электронов в оболочке $n_i l_i$ до и после перехода, индекс i принимает значения номеров оболочек, участвующих в переходе; s_A — сила совокупности оже-переходов в двухэлектронной модели (минимальная сумма)

$$\begin{aligned} s_A &\equiv s_A(l_2 l_3, l_1 \varepsilon l) = \sum_{LSM_L M_S} W_A(l_2 l_3 LS \rightarrow l_1 \varepsilon l LS) = \\ &= \sum_{LS} [L, S] \langle l_2 l_3 LS | \hat{h}^e | l_1 \varepsilon l LS \rangle^2 = \\ &= 8N_{l_2, l_3}^2 \sum_{kk'} \left\{ \frac{\delta(k, k')}{2k+1} [\mathcal{R}^k(l_2 l_3, l_1 \varepsilon l)^2 + \mathcal{R}^k(l_2 l_3, \varepsilon l l_1)^2] - \right. \\ &\quad \left. - (-1)^{k+k'} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l & l_3 & k' \end{Bmatrix} \mathcal{R}^k(l_2 l_3, l_1 \varepsilon l) \mathcal{R}^{k'}(l_2 l_3, \varepsilon l l_1) \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь и в дальнейшем опускаются главные квантовые числа электронов. N_{l_2, l_3} — нормировочный множитель двухэлектронной волновой функции (П.4.2), $\mathcal{R}^k$ — интеграл (П.4.3).

Вклад спин-орбитального взаимодействия в сдвиг средней энергии оже-спектра (4) исчезает при суммировании по полному моменту атома. Таким образом, сдвиг выражается через средние от произведений операторов электростатического взаимодействия:

$$\begin{aligned} \delta \bar{E}_A(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} - K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-2} l) &= \frac{(4l_1+2)(4l_2+2)(4l_1+1)}{(4l_1+2-N_1) N_2 (N_2-1)} \times \\ &\times s_A^{-1} [\langle \mathcal{H}_K^e \mathcal{H}_{KK'}^e \mathcal{H}_{K'K}^e \rangle^K - \langle \mathcal{H}_{KK'}^e \mathcal{H}_K^e \mathcal{H}_{K'K}^e \rangle^K], \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \delta \bar{E}_A(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3} - K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3-1} l) &= \frac{(4l_1+2)(4l_2+2)(4l_3+2)}{(4l_1+2-N_1) N_2 N_3} \times \\ &\times s_A^{-1} [\langle \mathcal{H}_K^e \mathcal{H}_{KK'}^e \mathcal{H}_{K'K}^e \rangle^K - \langle \mathcal{H}_{KK'}^e \mathcal{H}_K^e \mathcal{H}_{K'K}^e \rangle^K], \end{aligned} \quad (10)$$

где K — начальная конфигурация; K' — конечная конфигурация; K_0 — „пассивные“ оболочки; s_A — сила совокупности оже-переходов (8);

нижние индексы у операторов указывают конфигурации в пространстве или между пространствами которых они действуют.

Среднее трех двухэлектронных операторов описывается тремя диаграммами (см. рис. 3.9, б—г) и выражается через две минимальные суммы D_1 (3.69) и D_2 (3.70). Все наборы одноэлектронных квантовых чисел в них уже фиксируются матричными элементами оператора перехода, поэтому вклад в сдвиг дает лишь взаимодействие между активными оболочками, из которых в переходе участвуют по одному электрону, или взаимодействие внутри оболочки, два электрона которой участвуют в переходе [135]:

$$\begin{aligned} \delta \bar{E}_A (K_0 I_1^{N_1} I_2^{N_2} - K_0 I_1^{N_1+1} I_2^{N_2-2} I) &= \frac{1}{(4I_1+1)4I_2} \times \\ &\times [-N_1(4I_2+2-N_2)D_2(KI_1I_2) + (4I_1+1-N_1)(N_2-2)D_2(K'I_1I_2)] + \\ &+ \frac{1}{4I_2(4I_2-1)} [(4I_2+2-N_2)(4I_2+1-N_2)D_1(KI_2^2) - \\ &-(N_2-2)(N_2-3)D_1(K'I_2^2)], \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \delta \bar{E}_A (K_0 I_1^{N_1} I_2^{N_2} I_3^{N_3} - K_0 I_1^{N_1+1} I_2^{N_2-1} I_3^{N_3-1} I) &= \frac{1}{(4I_1+1)(4I_2+1)} \times \\ &\times [-N_1(4I_2+2-N_2)D_2(KI_1I_2) + (4I_1+1-N_1)(N_2-1)D_2(K'I_1I_2)] + \\ &+ \frac{1}{(4I_1+1)(4I_3+1)} [-N_1(4I_3+2-N_3)D_2(KI_1I_3) + \\ &+ (4I_1+1-N_1)(N_3-1)D_2(K'I_1I_3)] + \frac{1}{(4I_2+1)(4I_3+1)} \times \\ &\times [(4I_2+2-N_2)(4I_3+2-N_3)D_1(KI_2I_3) - (N_2-1)(N_3-1)D_1(K'I_2I_3)]. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь в минимальных суммах опущены обозначения электронов, участвующих в переходе, и указана только конфигурация (K — начальная, K' — конечная), внутри которой учитывается взаимодействие, и электроны, между которыми оно имеет место.

В минимальные суммы включен также множитель s_A^{-1} , происходящий от силы совокупности оже-переходов в знаменателе (5). Выполняя суммирование по двухэлектронным квантовым числам, находим следующие явные выражения для этих сумм [135]:

$$\begin{aligned} D_1(I_2I_3) &= s_A^{-1} \sum_{LS} [L, S] \langle I_2I_3LS | \hat{h}^e | I_2I_3LS \rangle \langle I_2I_3LS | \hat{h}^e | I_1 \varepsilon LS \rangle^2 = \\ &= \frac{2}{s_A} \sum_{k'k''} \left\{ \left[2 \sum_{k>0} \begin{Bmatrix} k & k' & k'' \\ l_1 & l_2 & l_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & k'' \\ l & l_3 & l_3 \end{Bmatrix} \mathcal{F}^k(l_2, l_3) - \right. \right. \\ &\left. \left. - \sum_k (-1)^k \begin{Bmatrix} l_2 & l_3 & k \\ l_1 & k' & l_2 \\ k'' & l & l_3 \end{Bmatrix} \mathcal{G}^k(l_2, l_3) \right] \mathcal{R}^k(l_2I_3, l_1 \varepsilon l) \mathcal{R}^{k*}(l_2I_3, l_1 \varepsilon l) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[2 \sum_{k>0} \left\{ \begin{matrix} k & k' & k'' \\ l_1 & l_3 & l_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & k' & k'' \\ l & l_2 & l_2 \end{matrix} \right\} \mathcal{F}^k(l_2, l_3) - \right. \\
& - \sum_k (-1)^k \left. \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_3 & k \\ l & k' & l_2 \\ k'' & l_1 & l_3 \end{matrix} \right\} \mathcal{G}^k(l_2, l_3) \right] \mathcal{R}^{k'}(l_2 l_3, \varepsilon l l_1) \mathcal{R}^{k''}(l_2 l_3, \varepsilon l l_1) + \\
& + (-1)^{l_1+l_3} 2 \left[- \sum_{k>0} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_2 & k \\ l & k' & l_3 \\ k'' & l_1 & l_3 \end{matrix} \right\} \mathcal{F}^k(l_2, l_3) + \right. \\
& + 2 \sum_k (-1)^k \left. \left\{ \begin{matrix} k & k' & k'' \\ l_1 & l_3 & l_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & k' & k'' \\ l & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} \mathcal{G}^k(l_2, l_3) \right] \times \\
& \times \mathcal{R}^{k'}(l_2 l_3, l_1 \varepsilon l) \mathcal{R}^{k''}(l_2 l_3, \varepsilon l l_1) \Bigg\} + \frac{1}{2(2l_2+1)(2l_3+1)} \sum_k (-1)^k \mathcal{G}^k(l_2 l_3), \quad (13)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_1(l_2^2) &= s_A^{-1} \sum_{LS} [L, S] \langle l_2^2 LS | \hat{h}^e | l_2^2 LS \rangle \langle l_2^2 LS | \hat{h}^e | l_1 \varepsilon l l_3 \rangle^2 = \\
&= \frac{2}{s_A} \sum_{k>0} \sum_{k' k''} \left[2 \left\{ \begin{matrix} k & k' & k'' \\ l_1 & l_2 & l_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & k' & k'' \\ l & l_2 & l_2 \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_2 & k \\ l & k' & l_2 \\ k'' & l_1 & l_2 \end{matrix} \right\} \right] \times \\
&\times \mathcal{F}^k(l_2, l_2) \mathcal{R}^{k'}(l_2 l_2, l_1 \varepsilon l) \mathcal{R}^{k''}(l_2 l_2, l_1 \varepsilon l) + \\
&+ \frac{1}{(2l_2+1)(4l_2+1)} \sum_{k>0} \mathcal{F}^k(l_2, l_2), \quad (14)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_2(l_1, l_2) &= s_A^{-1} \sum_{Q_1 Q_2} [Q_1, Q_2] \bar{V}_{l_2 l_1, l_1 \varepsilon l}^{Q_1 Q_2} \bar{V}_{l_2 l_1, l_1 l_2}^{Q_1 Q_2} \bar{V}_{\varepsilon l l_1, l_1 l_2}^{Q_1 Q_2} = \\
&= 2 \sum_{k' k''} \left\{ 2 \left[\sum_{k>0} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & k' \\ l_2 & l_1 & k \end{matrix} \right\} \mathcal{F}^k(l_1, l_2) - 2 \sum_k (-1)^k \frac{\delta(k, k')}{2k+1} \mathcal{G}^k(l_1, l_2) \right] \times \right. \\
&\times \left[\frac{\delta(k', k'')}{2k'+1} \mathcal{R}^{k'}(l_2 l_3, l_1 \varepsilon l)^2 - (-1)^{k'+k''} \left\{ \begin{matrix} l & l_3 & k' \\ l_1 & l_2 & k'' \end{matrix} \right\} \times \right. \\
&\times \left. \left. \mathcal{R}^{k'}(l_2 l_3, l_1 \varepsilon l) \mathcal{R}^{k''}(l_2 l_3, \varepsilon l l_1) \right] + 2 \sum_{k>0} \left\{ \begin{matrix} k & k' & k'' \\ l_3 & l_1 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & k' & k'' \\ l & l_2 & l_2 \end{matrix} \right\} \times \right. \\
&\times \left. \left. \mathcal{F}^k(l_1, l_2) \mathcal{R}^{k'}(l_2 l_3, \varepsilon l l_1) \mathcal{R}^{k''}(l_2 l_3, \varepsilon l l_1) - \sum_k \left\{ \begin{matrix} l & l_3 & k \\ l_1 & l_2 & k' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l & l_3 & k \\ l_1 & l_2 & k'' \end{matrix} \right\} \times \right. \right.
\end{aligned}$$

$$\times (-1)^k \mathcal{G}^k(l_1, l_2) \mathcal{R}^{k'}(l_2 l_3, \varepsilon l_1) \mathcal{R}^{k''}(l_2 l_3, \varepsilon l_1) \left\{ \frac{1}{s_A} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} \sum_k (-1)^k \mathcal{G}^k(l_1, l_2) \right\} \quad (15)$$

Здесь используются интегралы $\mathcal{F}^k$ (П.4.7), $\mathcal{G}^k$ (П.4.8), $\mathcal{R}^k$ (П.4.3) и величина $\bar{V}^{Q_1 Q_2}$ (3.75). Минимальная сумма $D_2(l_1, l_2)$ находится из $D_2(l_1, l_2)$ путем замены $l_2 \leftrightarrow l_3$.

Отдельные члены сдвига средней энергии оже-спектра исчезают, если некоторые „активные“ оболочки в одной из конфигураций заполненные, пустые либо содержат 1–2 электрона или вакансии. Весь сдвиг средней энергии оже-спектра равен нулю только для оже-перехода $nsn's^2 \rightarrow ns^2 \varepsilon s$.

Вследствие инвариантности средних относительно замены электронов на вакансии (при замороженных волновых функциях) сдвиг средней энергии оже-спектра, соответствующего переходам

$$K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3} \rightarrow K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3-1} \varepsilon l, \quad (16)$$

получается инвариантным относительно подстановок

$$N_1 \rightarrow 4l_1 + 1 - N_1, \quad N_2 \rightarrow 4l_2 + 3 - N_2, \quad N_3 \rightarrow 4l_3 + 3 - N_3 \quad (17)$$

с одновременной заменой конфигураций $K \leftrightarrow K'$ в обозначениях минимальных сумм, а также знака всего выражения (поскольку энергии начальной и конечной конфигураций в (5) имеют обратные знаки).

В случае переходов

$$K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} \rightarrow K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-2} \varepsilon l \quad (18)$$

вместо (17) возможны подстановки

$$N_1 \rightarrow 4l_1 + 1 - N_1, \quad N_2 \rightarrow 4l_2 + 4 - N_2. \quad (19)$$

Числа электронов „пассивных“ оболочек не содержатся в выражении для сдвига.

Дисперсия оже-спектра как его второй центральный момент определяется в виде

$$\sigma_A^2(K-K'l) = \frac{\sum_{\gamma\gamma'\gamma''} [K\gamma | H | K\gamma] - \langle K'\gamma' | H | K'\gamma' \rangle - \bar{E}_A(K-K'l)^2 W_A(K\gamma \rightarrow K'\gamma' \varepsilon l \gamma'')}{\sum_{\gamma\gamma'\gamma''} W_A(K\gamma \rightarrow K'\gamma' \varepsilon l \gamma'')} \quad (20)$$

и аналогично (9), (10) выражается через средние от произведения четырех гамильтонианов:

$$\sigma_A^2(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} - K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-2} l) = \frac{(4l_1+2)(4l_2+2)(4l_2+1)}{(4l_1+2-N_1)N_2(N_2-1)} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times [\langle \mathcal{H}_{KK'} \mathcal{H}_K \mathcal{H}_{K'} \mathcal{H}_{K'K} \rangle^K + \langle \mathcal{H}_K \mathcal{H}_K \mathcal{H}_{KK'} \mathcal{H}_{K'K} \rangle^K - \\
& - 2 \langle \mathcal{H}_K \mathcal{H}_{KK'} \mathcal{H}_{K'} \mathcal{H}_{K'K} \rangle^K] s_A(l_2 l_3, l_1 \in l)^{-1} - \\
& - \delta \bar{E}_A(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} - K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-2} l)^2,
\end{aligned} \tag{21}$$

$$\begin{aligned}
& \sigma_A^2(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3} - K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3-1} l) = \frac{(4l_1+2)(4l_2+2)(4l_3+2)}{(4l_1+2-N_1)N_2N_3} \times \\
& \times [\langle \mathcal{H}_{KK'} \mathcal{H}_K \mathcal{H}_{K'} \mathcal{H}_{K'K} \rangle^K + \langle \mathcal{H}_K \mathcal{H}_K \mathcal{H}_{KK'} \mathcal{H}_{K'K} \rangle^K - \\
& - 2 \langle \mathcal{H}_K \mathcal{H}_{KK'} \mathcal{H}_{K'} \mathcal{H}_{K'K} \rangle^K] s_A(l_2 l_3, l_1 \in l)^{-1} - \\
& - \delta \bar{E}_A(K_0 l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3} - K_0 l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3-1} l)^2.
\end{aligned} \tag{22}$$

Здесь использованы те же обозначения, что и в (9), (10). Операторы $\mathcal{H}_K$ и $\mathcal{H}_{K'}$ разлагаются на суммы операторов электростатического и спин-орбитального взаимодействий внутри оболочек $\mathcal{H}_i^e$, $\mathcal{H}_i^{so}$, а также операторов электростатического взаимодействия между оболочками $\mathcal{H}_{ij}^e$. Если оба оператора энергии в среднем соответствуют взаимодействию в „пассивных“ оболочках, то средние в (21), (22) факторизуются на более простые средние двух операторов. В случае взаимодействий, затрагивающих участвующие в переходе оболочки, в средних следует учитывать следующие члены разложений $\mathcal{H}_K \mathcal{H}_{K'}$:

$$\begin{aligned}
& \sum_i \mathcal{H}_i^e \mathcal{H}_i^e + \sum_{ij} \mathcal{H}_i^{so} \mathcal{H}_j^{so} + \sum_{i < j} \mathcal{H}_{ij}^e \sum_{k < l} \mathcal{H}_{kl}^e + \sum_{ijp} \mathcal{H}_{ip}^e \mathcal{H}_{jp}^e + \\
& + \sum_{i < j} \mathcal{H}_{ij}^e (\mathcal{H}_i^e + \mathcal{H}_j^e) + \sum_{i < j} (\mathcal{H}_i^e + \mathcal{H}_j^e) \mathcal{H}_{ij}^e,
\end{aligned} \tag{23}$$

где i, j, k, l пробегает номера „активных“, а p, p' — „пассивных“ оболочек; первый (второй) оператор каждого члена разложения соответствует взаимодействию в конфигурации $K(K')$ и подставляется в среднем на место оператора $\mathcal{H}_K(\mathcal{H}_{K'})$. Разложение (23) остается в силе и при $K=K'$, хотя тогда можно объединить некоторые подобные члены.

Дисперсия оже-спектра инвариантна относительно тех же подстановок (17) или (19), что и сдвиг средней энергии, но при этом не надо изменять ее знака.

Нахождение явных выражений для всех членов дисперсии (а тем более асимметрии) оже-спектра является стандартной, но достаточно трудоемкой задачей, поэтому целесообразнее расчеты, хотя бы вкладов от электростатического взаимодействия, проводить непосредственно по выражениям (3.76), (3.86) при помощи эвристической программы, реализующей общие правила нахождения средних согласно формуле (3.53).

На рис. 8.1 приведен пример нахождения огибающей оже-спектра при использовании теоретических значений его средней энергии и дисперсии.

Если в определении средней энергии (1) заменить оже-электрон ϵl оболочкой $n l^{N+1}$ (тогда в начальном состоянии она содержит N электронов) и учесть взаимодействие этой оболочки с остальными электронами,

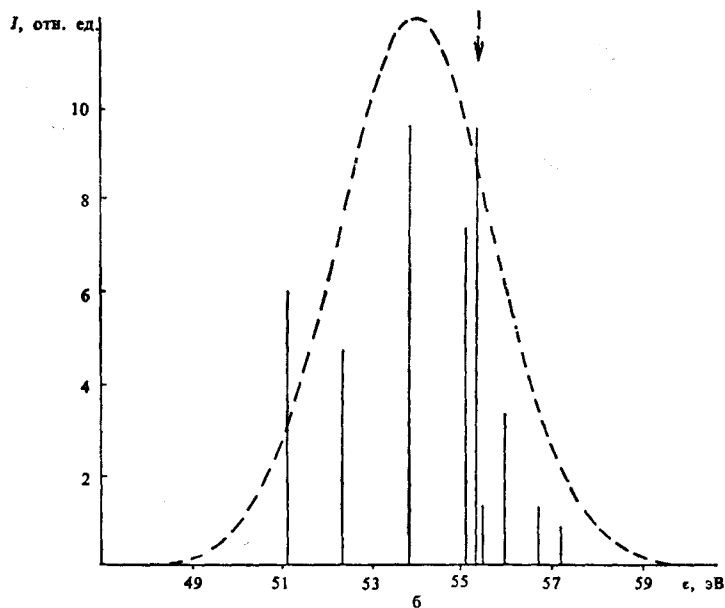
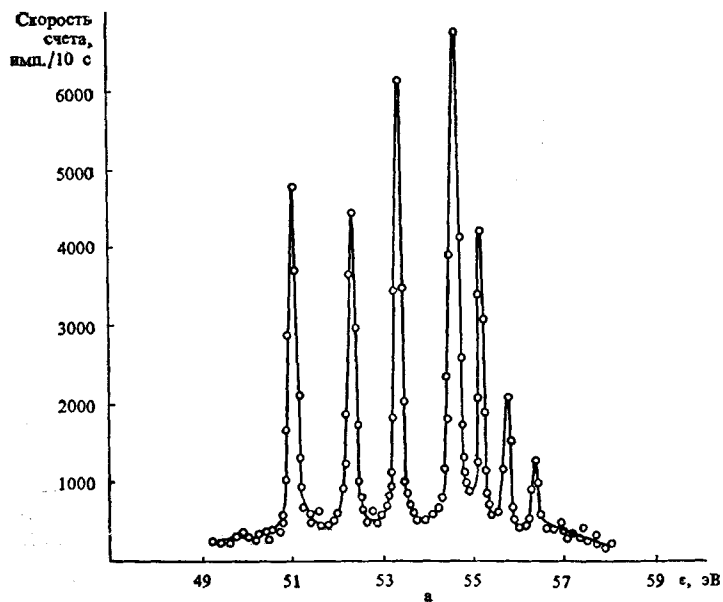


Рис. 8.1. $M_{4,5} N_{2,3} N_{2,3}$ оже-спектр криптона: *а* — эксперимент [136]; *б* — расчет в приближении Хартри—Фока—Паули [137]. Огибающая спектра (штриховая) рассчитана при использовании двух первых моментов теоретического спектра. Стрелкой обозначено положение разности средних энергий начальной и конечной конфигураций иона. ϵ — энергия оже-электрона

то это выражение будет определять среднее энергетическое расстояние между уровнями двух смешивающихся конфигураций (5.76), которое использовалось в определении силы смешивания конфигураций.

Выражение для среднего расстояния между уровнями конфигураций

$$K_0 I_1^{N_1} I_2^{N_2} I_3^{N_3} \rightarrow K_0 I_1^{N_1+1} I_2^{N_2-2} I_3^{N_3+1} \quad (24)$$

получается путем добавления к (11), кроме разности средних энергий обеих конфигураций, членов, соответствующих взаимодействию оболочки $I_3^{N_3}$ или $I_3^{N_3+1}$ с остальными оболочками [135]:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(4l_1+1)(4l_3+1)} [N_1 N_3 D_1(Kl_1 I_3) - (4l_1+1-N_1)(4l_3+1-N_3) D_1(K' l_1 I_3)] + \\ & + \frac{1}{4l_2(4l_2+1)} [-(4l_2+2-N_2) N_3 D_2(Kl_3 I_2) + \\ & + (N_2-2)(4l_3+1-N_3) D_2(K' l_3 I_2)]. \end{aligned} \quad (25)$$

Аналогично среднее расстояние между уровнями конфигураций

$$K_0 I_1^{N_1} I_2^{N_2} I_3^{N_3} I_4^{N_4} \rightarrow K_0 I_1^{N_1+1} I_2^{N_2-1} I_3^{N_3-1} I_4^{N_4+1} \quad (26)$$

находится путем добавления к (12) разности средних энергий, а также членов

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(4l_2+1)(4l_4+1)} [-(4l_2+2-N_2) N_4 D_2(Kl_4 I_2) + \\ & + (N_2-1)(4l_4+1-N_4) D_2(K' l_4 I_2)] + \frac{1}{(4l_2+1)(4l_4+1)} \times \\ & \times [-(4l_3+2-N_3) N_4 D_2(Kl_4 I_3) + (N_3-1)(4l_4+1-N_4) D_2(K' l_4 I_3)] + \\ & + \frac{1}{(4l_1+1)(4l_4+1)} [N_1 N_4 D_1(Kl_1 I_4) - \\ & - (4l_1+1-N_1)(4l_4+1-N_4) D_1(K' l_1 I_4)]. \end{aligned} \quad (27)$$

Содержащиеся в (25), (27) минимальные суммы получаются путем конкретизации выражений (3.69), (3.70) в случае LS-связи

$$D_1(K' l_1 I_3) \equiv D_1(Kl_2 I_2 K' l_1 I_3; K' l_1 I_3 l_1 I_3; K' l_1 I_3 Kl_2 I_2), \quad (28)$$

$$D_2(K' l_3 I_2) \equiv D_2(Kl_2 I_2 K' l_3 I_2; K' l_3 I_2 I_3 I_2; K' l_3 I_1 Kl_2 I_2), \quad (29)$$

$$D_1(K' l_1 I_4) \equiv D_1(Kl_2 I_3 K' l_1 I_4; K' l_1 I_4 l_1 I_4; K' l_1 I_4 Kl_2 I_3), \quad (30)$$

$$D_2(K' l_4 I_3) \equiv D_2(Kl_2 I_3 K' l_4 I_3; K' l_4 I_3 I_4 I_3; K' l_4 I_1 Kl_2 I_3), \quad (31)$$

$$D_2(K' l_4 I_2) \equiv D_2(Kl_3 I_2 K' l_4 I_2; K' l_4 I_2 I_4 I_2; K' l_4 I_1 Kl_3 I_2). \quad (32)$$

Те же выражения остаются в силе и для минимальных сумм $D_k(Kl_i I_j)$, если средний двухэлектронный матричный элемент рассчитывать с волновыми функциями конфигурации K .

Среднее расстояние $\bar{E}(K, K')$ тоже обладает свойством симметрии (19) с дополнительной подстановкой $N_3 \rightarrow 4l_3+1-N_3$ или симметрией (17) с подстановкой $N_4 \rightarrow 4l_4+1-N_4$.

Кроме среднего расстояния в выражении для силы смешивания конфигураций (5.73) используется аналог дисперсии оже-спектра, которая обобщается для пар конфигураций (24) или (26).

8.2. Характеристики групп линий оже-спектра с определенными полными моментами

Оже-спектры, возникающие при образовании вакансии во внутренней оболочке атома, расщепляются спин-орбитальным взаимодействием на широкие максимумы — группы перекрывающихся линий, соответствующих переходам с определенным полным моментом вакансии. Спин-дублетные или j -группы наблюдаются и в оже-спектрах многократных ионов.

Оболочка с одной вакансией при данном ее полном моменте однозначным образом разделяется на две подоболочки, также как и заполненная оболочка. Таким образом, для конфигураций, состоящих кроме заполненных оболочек из оболочек с одной вакансией или одним электроном, применимо приближение одной подконфигурации. При слабых корреляционных эффектах оно используется и в более сложных случаях. Средние характеристики оже-спектра, соответствующего переходам между подконфигурациями, находятся суммированием в пространствах подоболочек.

Сила совокупности таких оже-переходов выражается в виде

$$S_A(K, K'lj) = g(K, K') s_A(n_2 l_2 j_2 n_3 l_3 j_3, n_1 l_1 j_1 \varepsilon lj), \quad (33)$$

где

$$g(K, K') = g(K_0) \prod_i \left(\frac{2j_i + 1 - p_i}{\min N_i} \right), \quad (34)$$

$$s_A(n_2 l_2 j_2 n_3 l_3 j_3, n_1 l_1 j_1 \varepsilon lj) = \sum_J [J] \langle n_2 l_2 j_2 n_3 l_3 j_3 J | h | n_1 l_1 j_1 \varepsilon lj J \rangle^2. \quad (35)$$

Здесь $g(K_0)$, p_i и N_i имеют такой же смысл, как и в (8), но для подоболочек. Двухэлектронный гамильтониан h в релятивистском приближении состоит из операторов электростатического и брейтовского взаимодействий. Часто он аппроксимируется, особенно в нерелятивистском приближении, оператором h^e . Тогда, суммируя (П.4.11), получаем для s_A формулу

$$\begin{aligned} s_A(n_2 l_2 j_2 n_3 l_3 j_3, n_1 l_1 j_1 \varepsilon lj) &= 2N_{n_2 l_2 j_2, n_3 l_3 j_3}^2 [j_1, j_2, j_3, j] \times \\ &\times \left\{ \sum_k \frac{1}{2k+1} \left[\left(\begin{matrix} j_2 & k & j_1 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{matrix} \right)^2 \left(\begin{matrix} j_3 & k & j \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{matrix} \right)^2 (R_1^k)^2 + \right. \right. \\ &\left. \left. + \left(\begin{matrix} j_2 & k & j \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{matrix} \right)^2 \left(\begin{matrix} j_3 & k & j_1 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{matrix} \right)^2 (R_2^k)^2 \right] + \right\} \end{aligned}$$

$$+ 2 \sum_{kk'} (-1)^{k+k'} \begin{pmatrix} j_2 & k & j_1 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_3 & k & j \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & k' & j \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} j_3 & k' & j_1 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j_2 & j_1 & k \\ j_3 & j & k' \end{matrix} \right\} R_1^k R_2^{k'}, \quad (36)$$

где для радиальных интегралов использованы обозначения

$$R_1^k \equiv R^k(n_2 l_2 j_2 n_3 l_3 j_3, n_1 l_1 j_1 \in l j), \quad R_2^k \equiv R^k(n_2 l_2 j_2 n_3 l_3 j_3, \in l j n_1 l_1 j_1). \quad (37)$$

Вследствие аналогии между оболочками в LS -связи и подоболочками в jj -связи зависящие от полных моментов выражения для сдвига и дисперсии оже-спектра (через средние либо через минимальные суммы) получаются из приведенных в предыдущем разделе простыми подстановками

$$l_i^{N_i} \rightarrow j_i^{N_i}, \quad 4l_i + 2 \pm t_i \rightarrow 2j_i + 1 \pm t_i, \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad (38)$$

$$D_k(l_p l_q) \rightarrow D_k(j_p j_q), \quad (39)$$

где t_i — целое число. Например, формула для сдвига средней энергии (11) преобразуется следующим образом:

$$\delta \bar{E}_A(K_0 j_1^{N_1} j_2^{N_2} - K_0 j_1^{N_1+1} j_2^{N_2-2} j) = \frac{1}{2j_1(2j_2-1)} \times \\ \times [-N_1(2j_2+1-N_2) D_2(K j_1 j_2) + (2j_1-N_1)(N_2-2) D_2(K' j_1 j_2)] + \\ + \frac{1}{(2j_2-1)(2j_2-2)} [(2j_2+1-N_2)(2j_2-N_2) D_1(K j_2^2) - \\ - (N_2-2)(N_2-3) D_1(K' j_2^2)]. \quad (40)$$

Выражения для минимальных сумм через суммы двухэлектронных матричных элементов находятся тем же способом с дополнительной заменой

$$LS \rightarrow J, [L, S] \rightarrow [J]. \quad (41)$$

Например, минимальная сумма $D_1(l_2 l_3)$ (13) переписывается так:

$$D_1(j_2 j_3) = s_A^{-1} \sum_J [J] \langle j_2 j_3 J | \hat{h}^e | j_2 j_3 J \rangle \langle j_2 j_3 J | \hat{h}^e | j_1 \in j J \rangle^2. \quad (42)$$

Явные формулы для минимальных сумм электростатического взаимодействия через $3nj$ -коэффициенты уже не могут быть получены из выражений в LS -связи, так как оператор $\hat{h}^e$ имеет различные ранги в орбитальном и спиновом пространствах.

Поскольку энергия спин-орбитального взаимодействия внутри подоболочки не зависит от термина, это взаимодействие не вносит вклада в сдвиг или центральные моменты оже-спектра, соответствующего переходам между подконфигурациями.

Общие выражения для минимальных сумм в базисе несвязанных одно-электронных волновых функций jj -связи определяются в случае средней энергии формулами (3.69), (3.70), а в случае дисперсии — (3.77)–(3.82).

Отметим, что подстановки (38) применимы также к свойствам инвариантности (17), (19).

Если во внешних оболочках имеет место LS -связь, а во внутренних — jj -связь, то можно применять комбинированный метод суммирования одновременно в пространствах оболочек и в пространствах подоболочек. В таком случае исчезает лишь вклад спин-орбитального взаимодействия внутри подоболочек в моменты спектра. Если разделение оболочек на подоболочки является однозначным ($l^{4l+1}j$ или lj), то этот метод позволяет находить средние характеристики для групп линий, соответствующих определенным значениям одноэлектронных полных моментов таких оболочек.

Рассмотрим случай, когда оже-спектр расщепляется на группы линий спин-орбитальным взаимодействием в оболочке, содержащей начальную вакансию. Разделим одну эту оболочку на подоболочки, а остальные оболочки будем рассматривать неразделенными. Применяя к (12) подстановки (38), (39) при $i=1$, $p=1$, находим, что сдвиг средней энергии из-за электростатического взаимодействия равен:

$$\begin{aligned} \delta E_A^e (K_0 l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{N_2} l_3^{N_3} - K_0 l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3-1} l) = & - \frac{4l_2+2-N_2}{4l_2+1} D_2(Kj_1 l_2) - \\ & - \frac{4l_3+2-N_3}{4l_3+1} D_2(Kj_1 l_3) + \frac{1}{(4l_2+1)(4l_3+1)} \times \\ & \times [(4l_2+2-N_2)(4l_3+2-N_3) D_1(Kl_2 l_3) - \\ & - (N_2-1)(N_3-1) D_1(K' l_2 l_3)]. \end{aligned} \quad (43)$$

При $N_2=4l_2+2$, $N_3=4l_3+2$ сохраняется лишь член с последней минимальной суммой. Она не зависит от момента j_1 , поскольку включенная в нее сила совокупности оже-переходов $s_A(l_2 l_3, l_1 j_1 \in l)$ имеет такую же, как и основная часть минимальной суммы, зависимость от полного момента j_1 :

$$s_A(l_2 l_3, l_1 j_1 \in l) = \frac{2j_1+1}{4l_1+2} s_A(l_2 l_3, l_1 \in l). \quad (44)$$

При любом числе электронов в l_2 - и l_3 -оболочках сдвиг $\delta \bar{E}_A^e$ зависит от квантового числа j_1 через минимальные суммы $D_2(j_1 l_2)$ и $D_2(j_1 l_3)$, выражения для которых находятся из (3.70) тем же способом, что и формула (6.94) (ср. также с (15)). Например, для $D_2(j_1 l_2)$ получаем:

$$D_2(j_1 l_2) = - \sum_Q \sum_{j_2 j_3 j_4 j_5} [Q] \bar{V}_{l_2 j_2 l_3 j_3, l_1 j_1 l_2}^Q \bar{V}_{l_2 j_2' l_1 j_1, l_1 j_1 l_2}^Q \bar{V}_{l_2 j_2 l_1 j_1, l_3 j_3 l_4 j_5}^Q. \quad (45)$$

Суммирование по j_2, j_2', j_3, j_4 появляется в минимальной сумме при выражении одноэлектронных волновых функций всех участвующих в переходе электронов, не считая электрона из j_1 -подоболочки, через волновые функции jj -связи.

В случае оже-переходов между конфигурациями, содержащими как оболочки, так и подоболочки, сдвиг средней энергии определяется не только электростатическим взаимодействием, но также и спин-орбитальным взаимодействием внутри открытых оболочек. Его вклад изображается четырьмя диаграммами (рис. 8.2), однако в минимальной

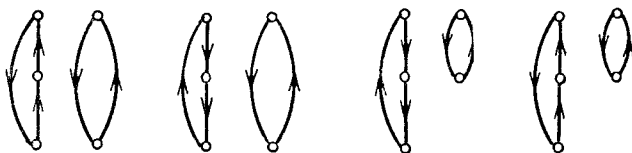


Рис. 8.2. Диаграммы, описывающие вклад спин-орбитального взаимодействия в сдвиг оже-спектра в случае, когда некоторые оболочки разделены на подоболочки

сумме, соответствующей первой и третьей из них, спин-орбитальное взаимодействие возможно только внутри подоболочек $j_1^{2j_1}$ или $j_1^{2j_1+1}$, для которых одноэлектронный матричный элемент унитарно-неприводимого оператора равен нулю. Другая минимальная сумма описывает вклад спин-орбитального взаимодействия внутри l_2 - (или l_3 -) оболочки и имеет выражение

$$\begin{aligned} D_{j_1}^{so}(l_2) = & 8N_{l_2, l_2}^2 (-1)^{l_1+j_1+1/2} s_A^{-1}(l_2, l_3, l_1 \in l) [l_1] \zeta_{l_1} \times \\ & \times \left[\frac{3}{2} l_2(l_2+1)(2l_2+1) \right]^{1/2} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & j_1 \end{matrix} \right\} \sum_{kk'} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & 1 \\ l_2 & l_2 & k' \end{matrix} \right\} \times \\ & \times \left[\frac{\delta(k, k')}{2k+1} \mathcal{R}^k(l_2, l_3, l_1 \in l)^2 - (-1)^{k+k'} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_3 & k \\ l & l_2 & k' \end{matrix} \right\} \times \right. \\ & \left. \times \mathcal{R}^k(l_2, l_3, \varepsilon l l_1) \mathcal{R}^{k'}(l_2, l_3, l_1 \in l) \right], \end{aligned} \quad (46)$$

где N_{l_1, l_2} — нормировочный множитель (П.4.2), включение которого позволяет использовать эту формулу и в случае оже-переходов с удалением двух электронов из той же самой оболочки. Если спин-орбитальное взаимодействие имеет место в l_3 -оболочке, то в (46) следует произвести замену $l_2 \leftrightarrow l_3$.

Сдвиг средней энергии, обусловленный спин-орбитальным взаимодействием, имеет вид

$$\begin{aligned} \delta E_A^{so}(K_0, l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{N_2} l_3^{N_3} - K_0 l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3-1} l) = \\ = \frac{1}{4l_2+1} [(4l_2+2-N_2) D_{j_1}^{so}(K l_2) + (N_2-1) D_{j_1}^{so}(K' l_2)] + \\ + \frac{1}{4l_3+1} [(4l_3+2-N_3) D_{j_1}^{so}(K l_3) + (N_3-1) D_{j_1}^{so}(K' l_3)]. \end{aligned} \quad (47)$$

Если в конечном состоянии образуются две вакансии в одной и той же оболочке, то вместо (11) находим ($l_2 \neq 0$):

$$\begin{aligned} \delta \bar{E}_A (K_0 l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{N_2} \rightarrow K_0 l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2-2} l) = & -\frac{4l_2+2-N_2}{4l_2} D_2 (K j_1 l_2) + \\ & + \frac{1}{4l_2(4l_2-1)} [(4l_2+2-N_2)(4l_2+1-N_2) D_1 (K l_2^2) - \\ & - (N_2-2)(N_2-3) D_1 (K' l_2^2)] + \\ & + \frac{1}{4l_2} [(4l_2+2-N_2) D_{j_1}^{so} (K l_2) + (N_2-2) D_{j_1}^{so} (K' l_2)] . \end{aligned} \quad (48)$$

Сдвиг средней энергии не зависит от взаимодействий в открытых „пассивных“ оболочках, содержащихся в K_0 , а также от их взаимодействий с „активными“ оболочками. Такая зависимость появляется для дисперсии оже-спектра.

Если не только начальная, но и конечные вакансии образуются во внутренних заполненных оболочках, то целесообразно определять средние характеристики групп линий при заданных полных моментах всех вакансий. Поскольку все „активные“ оболочки разделяются на подоболочки, то спин-орбитальная часть сдвига средней энергии исчезает, а электростатическая часть выражается через единственную минимальную сумму:

$$\begin{aligned} \delta \bar{E}_A (K_0 l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{4l_2+2} l_3^{4l_3+2} - K_0 l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2+1} j_2 l_3^{4l_3+1} j_3 l j) = \\ = \delta \bar{E}_A (K_0' j_1^{2j_1} j_2^{2j_2+1} j_3^{2j_3+1} - K_0' j_1^{2j_1+1} j_2^{2j_2} j_3^{2j_3} l j) = -D_1 (j_2, j_3), \end{aligned} \quad (49)$$

где

$$K_0' = K_0 j_1'^{2j_1'+1} j_2'^{2j_2'+1} j_3'^{2j_3'+1}, \quad j_i' = l_i \pm \frac{1}{2} \quad \text{при } j_i = l_i \mp \frac{1}{2}, \quad (50)$$

$$D_1 (j_2 j_3) = \frac{\sum_J [J \langle j_2 j_3 J | \hat{h}^e | j_2 j_3 J \rangle \langle j_2 j_3 J | \hat{h}^e | j_1 e j J \rangle^2]}{\sum_J [J \langle j_2 j_3 J | \hat{h}^e | j_1 e j J \rangle^2]} . \quad (51)$$

Расчет дисперсии или асимметрии групп линий оже-спектра целесообразно проводить при помощи программ, реализующих алгоритм нахождения средних в подпространствах оболочек или подоболочек.

На рис. 8.3 в качестве примера приведен $M_{2,3} M_{4,5} N_{2,3}$ оже-спектр криптона. Экспериментальное расстояние между максимумами равно 7,0 эВ. Теоретическое значение спин-орбитального расщепления уровней $3p^{-1}$ -вакансии составляет 7,42 эВ. Вследствие зависящего от терма электростатического взаимодействия в конечной конфигурации между открытыми оболочками средние энергии обеих спин-дублетных групп линий сдвигаются в сторону меньших энергий на одинаковую величину 0,50 эВ. При учете спин-орбитального взаимодействия в конечной конфигурации средняя энергия группы линий с $j=3/2$ сдвигается вправо на 0,14 эВ, а группы линий с $j=1/2$ — влево на 0,26 эВ. Таким образом, среднее рас-

8.2. Группы линий оже-спектра

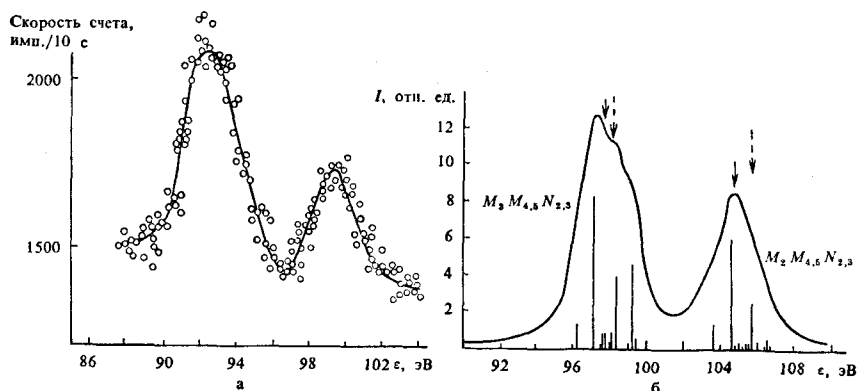


Рис. 8.3. Спин-дублетные группы линий в $M_{2,3} M_{4,5} N_{2,3}$ оже-спектре криптона: *а* — эксперимент [138]; *б* — расчет в приближении Хартри—Фока—Паули с учетом естественной ширины линий [137]. Стрелками показаны положения средних энергий спин-дублетных групп линий в пренебрежении их сдвигом ($-\rightarrow$) и при его учете ($\rightarrow$)

стояние между максимумами уменьшается до 7,02 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальным значением. Это иллюстрирует возможность использования теоретической средней энергии группы линий при оценке влияния различных взаимодействий в атоме на общую структуру спектра.

Приложение 1

НЕКОТОРЫЕ СУММЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВИГНЕРА

$$\sum_m (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & j & j' \\ m & -m & m' \end{pmatrix} = \delta(j', 0) \delta(m', 0) [j]^{\frac{1}{2}}. \quad (1)$$

$$\sum_{m_1 m_2} (-1)^{j_1-m_1+j_2-m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ -m_1 & -m_2 & -m' \end{pmatrix} = \\ = \delta(j, j') \delta(m, m') \delta(j_1 j_2 j) (-1)^{j-m} [j]^{-1}. \quad (2)$$

$$\sum_{j m} (-1)^{j-m} [j] \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ -m'_1 & -m'_2 & -m \end{pmatrix} = \\ = \delta(m_1, m'_1) \delta(m_2, m'_2) (-1)^{j_1-m_1+j_2-m_2}. \quad (3)$$

$$\sum_m (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & j_3 & j_4 \\ m & m_3 & m_4 \end{pmatrix} = \\ = (-1)^{2j_1} \sum_{x \xi} (-1)^{x-\xi} [x] \begin{pmatrix} j_1 & j_4 & x \\ m_1 & m_4 & -\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x & j_3 & j_2 \\ \xi & m_3 & m_2 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j_2 & j_3 & x \\ j_4 & j_1 & j \end{Bmatrix}. \quad (4)$$

$$\delta(\mu_1, \mu_2) \delta(\mu_3, \mu_4) = (-1)^{\frac{1}{2}-\mu_1+\frac{1}{2}-\mu_3} \times \\ \times \sum_{x \xi} (-1)^{\xi} [x] \begin{pmatrix} 1/2 & x & 1/2 \\ -\mu_1 & \xi & \mu_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & x & 1/2 \\ -\mu_3 & -\xi & \mu_2 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

$$\delta(\mu_1, \mu_2) \begin{pmatrix} 1/2 & x & 1/2 \\ -\mu_3 & \xi & \mu_4 \end{pmatrix} = (-1)^{-\frac{1}{2}-\mu_1} \sum_{y \eta t \varphi} (-1)^{\eta-\varphi} [y, t] \times \\ \times \begin{pmatrix} 1/2 & y & 1/2 \\ -\mu_3 & -\eta & \mu_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & t & 1/2 \\ -\mu_1 & -\varphi & \mu_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t & y & x \\ -\varphi & -\eta & -\xi \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} y & x & t \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{Bmatrix}. \quad (6)$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_3 & j_4 & j_1 \\ m'_3 & m_4 & m'_1 \end{pmatrix} = \\ = \sum_{\substack{x t z \\ \xi p y}} [x, t, z] (-1)^{-j_1+j_2+j_3+j_4} (-1)^{x-t-y-\xi-p} \begin{Bmatrix} j_2 & z & x \\ j_3 & j_3 & j_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} z & j_4 & t \\ j_1 & j_1 & j_3 \end{Bmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} j_3 & x & j_3 \\ m'_3 & -\xi & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & x & z \\ m_2 & \xi & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & t & j_1 \\ m_1 & -p & m'_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z & j_4 & t \\ -y & m_4 & p \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Приложение 2

ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ СУММИРОВАНИЯ 6j- и 9j-КОЭФФИЦИЕНТОВ

$$\sum_x [x] \{x j_1 j_2\} = [j_1, j_2]. \quad (1)$$

$$\sum_x (-1)^x [x] \{x j j\} = (-1)^{2j} [j]. \quad (2)$$

Приложение 2 (продолжение)

$$\sum_x [x] \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_1 & j_2 & x \end{Bmatrix} = (-1)^{2j_3} \{j_1 j_2 j_3\}. \quad (3)$$

$$\sum_x (-1)^x [x] \begin{Bmatrix} j_1 & j_1 & j_3 \\ l_1 & l_1 & x \end{Bmatrix} = \delta(j_3, 0) (-1)^{-j_1-l_1} [j_1, l_1]^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

$$\sum_x [x] \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ j_3 & l_3 & x \end{Bmatrix} = \delta(l_1, j_3) [j_2]^{-1} \{j_1 j_2 j_2\} \{j_2 l_2 l_3\}. \quad (5)$$

$$\sum_x (-1)^x [x] \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ l_3 & j_3 & x \end{Bmatrix} = \frac{\delta(j_1, l_2)}{2j_1+1} (-1)^{j_1+j_2+l_1+l_3} \{j_1 l_1 l_3\} \{j_2 l_2 j_3\}. \quad (6)$$

$$\sum_x [x] \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j'_3 \\ l_1 & l_2 & x \end{Bmatrix} = \frac{\delta(j_3, j'_3)}{2j_3+1} \{j_1 j_2 j_3\} \{l_1 l_2 j_3\}. \quad (7)$$

$$\sum_x (-1)^x [x] \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & l_1 & j'_3 \\ j_2 & l_2 & x \end{Bmatrix} = (-1)^{-j_3-j'_3} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_2 & l_1 & j'_3 \end{Bmatrix}. \quad (8)$$

$$\sum_x [x] \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ k_1 & k_2 & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_3 & k_2 & k_3 \\ k_1 & l_3 & x \end{Bmatrix} = (-1)^{2k_3} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ k_2 & k_3 & l_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ k_3 & k_1 & j_1 \end{Bmatrix}. \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \sum_x (-1)^x [x] \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ k_1 & k_2 & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_3 & k_1 & k_3 \\ k_2 & l_3 & x \end{Bmatrix} = \\ = (-1)^{j_1+j_2+j_3+l_1+l_2+l_3-k_1-k_2+2k_3} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ k_3 & k_1 & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ k_2 & k_3 & j_2 \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \sum_{x_1 x_2} [x_1, x_2] \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & x_1 \\ k_1 & k_2 & x_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j'_1 & j'_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & x_1 \\ k_1 & k_2 & x_2 \end{Bmatrix} = \\ = \frac{\delta(j_1, j'_1) \delta(j_2, j'_2)}{(2j_1+1)(2j_2+1)} \{j_1 j_2 j_3\} \{j_1 l_1 k_1\} \{j_2 l_2 k_2\}. \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \sum_{x_1 x_2} (-1)^{x_1} [x_1, x_2] \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_3 & x_1 \\ k_1 & k_2 & x_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j'_1 & j'_2 & j_3 \\ l_2 & l_1 & x_1 \\ k_1 & k_2 & x_2 \end{Bmatrix} = \\ = (-1)^{l_1+k_1+l_3-k_2+j_1+j'_2-j_3} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & k_2 & j'_2 \\ k_1 & l_2 & j'_1 \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (12)$$

$$\sum_x (-1)^{2x} [x] \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_3 & k_3 & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ j_2 & x & k_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ x & j_1 & l_1 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ k_1 & k_2 & k_3 \end{Bmatrix}. \quad (13)$$

Приложение 2 (продолжение)

$$\sum_x (-1)^x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & x & l_1 \\ l_2 & k_3 & j_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_2 & x & l_2 \\ l_3 & k_1 & j_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & x & l_3 \\ l_1 & k_2 & j_1 \end{matrix} \right\} =$$

$$= (-1)^{j_1+j_2+j_3+k_1+k_2+k_3+l_1+l_2+l_3} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\}. \quad (14)$$

$$\sum_{x_1, x_2} [x_1, x_2] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & x_1 \\ j_3 & j_4 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_4 & x_1 \\ j_1 & j_2 & x_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & l_2 \\ j_3 & j_4 & x_2 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & l_2 \\ j_3 & j_4 & l_1 \end{matrix} \right\}. \quad (15)$$

$$\sum_{x_1, x_2} (-1)^{x_1+x_2} [x_1, x_2] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & x_1 \\ j_3 & j_4 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_3 & x_2 \\ j_4 & j_2 & x_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_4 & l_2 \\ j_2 & j_3 & x_2 \end{matrix} \right\} =$$

$$= (-1)^{l_1} \delta(l_1, l_2) [l_1]^{-1} \{j_1 j_4 l_1\} \{j_2 j_3 l_1\}. \quad (16)$$

$$\sum_{x_1, x_2} [x_1, x_2] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & x_1 \\ l_1 & l_2 & x_2 \\ k_1 & k_2 & k_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k_3 & l_3 & j_1 \\ j_2 & x_1 & x_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_3 & j_3 \\ j_2 & l_2 & x_2 \end{matrix} \right\} =$$

$$= (-1)^{2l_3} \frac{\delta(k_2, j_3)}{2k_2+1} \{j_2 l_2 k_2\} \left\{ \begin{matrix} k_1 & j_3 & k_3 \\ l_3 & j_1 & l_1 \end{matrix} \right\}. \quad (17)$$

$$\sum_x (-1)^{R-x} [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & x \\ l_1 & l_2 & j_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & x \\ k_1 & k_2 & l_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & x \\ n_1 & n_2 & k_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} n_1 & n_2 & x \\ j_2 & j_1 & n_3 \end{matrix} \right\} =$$

$$= \sum_y (-1)^{2y+j_1+j_2+k_1+k_2} [y] \left\{ \begin{matrix} n_3 & n_2 & j_2 \\ n_1 & k_3 & k_2 \\ j_1 & k_1 & y \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_2 & k_2 & y \\ l_3 & j_3 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & k_1 & y \\ l_3 & j_3 & l_2 \end{matrix} \right\} =$$

$$= \left\{ \begin{matrix} j_1 & l_2 & k_1 & n_2 \\ j_3 & l_3 & k_3 & n_3 \\ j_2 & l_1 & k_2 & n_1 \end{matrix} \right\}, \quad (18)$$

где $R = \sum_{i=1}^3 (j_i + l_i + k_i + n_i)$, а величина в правой части — $12j$ -коэффициент первого рода [7].

$$\sum_x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & x \\ l_1 & l_2 & j_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & x \\ k_1 & k_2 & l_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & x \\ n_1 & n_2 & k_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} n_1 & n_2 & x \\ j_1 & j_2 & n_3 \end{matrix} \right\} =$$

$$= \sum_x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & k_2 & x \\ l_2 & l_3 & k_1 \\ j_3 & l_1 & j_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & k_2 & x \\ n_2 & k_3 & k_1 \\ n_3 & n_1 & j_2 \end{matrix} \right\} = (-1)^{-j_1+l_1-k_2+n_3} \left[\begin{matrix} j_1 & j_2 & k_1 & k_2 \\ l_2 & n_2 & l_1 & n_1 \\ j_3 & l_3 & n_3 & k_3 \end{matrix} \right], \quad (19)$$

где последняя величина — $12j$ -коэффициент второго рода [7].
Нестандартные суммы [52, 53]:

$$\sum_x \{j_1 j_1 x\} \{x j_1 j_2\} =$$

$$= \frac{1}{2} [(3j_1+j_2+2) \pm 3(j_2-j_1)] \quad (+ \text{ при } j_1 \geq j_2, - \text{ при } j_1 < j_2). \quad (20)$$

Приложение 2 (окончание)

$$\sum_x (-1)^{2j_1-x} \{j_1 j_1 x\} \{x j_1 j_2\} = \sum_x (-1)^{2j_1} [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_1 & x \\ j_1 & j_2 & x \end{matrix} \right\} =$$

$$= \frac{1}{4} [1 + (-1)^{j_1+j_2} (2 + (-1)^{2j_2}) \pm ((-1)^{j_1-j_2} - 1)] \quad (\pm \text{ как в (20)}). \quad (21)$$

$$\sum_x \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_1 & j_3 \\ j_2 & j_2 & x \end{matrix} \right\} = \frac{1}{2} [1 + (-1)^{2j_1+j_3}] \times$$

$$\times \left[\frac{(2j_1+j_3)(2j_1+j_3-2) \dots (2j_1-j_3+2)(2j_2+j_3)(2j_2+j_3-2) \dots (2j_2-j_3+2)}{(2j_1+j_3+1)(2j_1+j_3-1) \dots (2j_1-j_3+1)(2j_2+j_3+1)(2j_2+j_3-1) \dots (2j_2-j_3+1)} \right]^{\frac{1}{2}},$$

$j_1 \geq j_2$; x — целое число. (22)

$$\sum_x (-1)^x \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_1 & j_3 \\ j_2 & j_2 & x \end{matrix} \right\} = (-1)^{-j_1-j_2+j_3} [j_3]^{-1} \left(\frac{(2j_1-j_3)! (2j_2+j_3+1)!}{(2j_2-j_3)! (2j_1+j_3+1)!} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$j_1 \geq j_2$. (23)

$$\sum_x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_1 & j_3 \\ j_2 & j_2 & x \end{matrix} \right\} = \left[\frac{(2j_1+1-j_3)(2j_1+1+j_3)}{(2j_2+1-j_3)(2j_2+1+j_3)} \right]^{\frac{2j_1+j_3}{2}} \sum_x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_1 & j_3-1 \\ j_2 & j_2 & x \end{matrix} \right\};$$

$j_1 \geq j_2$; j_3 и x — целые числа. (24)

$$\sum_x \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_1 & j_2 & x \end{matrix} \right\} = (-1)^{2j_3} \sum_{m_1 m_3} \left(\begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & m_2-m_1 & m_3 \end{matrix} \right)^2, \quad |m_2| \leq j_1-j_2. \quad (25)$$

$$\sum_x (-1)^x \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_1 & j_2 & x \end{matrix} \right\} = (-1)^{2j_1-j_3} [j_3]^{-1}, \quad j_1 \geq j_2. \quad (26)$$

$$\sum_x (-1)^x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_1 & j_2 & x \end{matrix} \right\} = (-1)^{2j_1+j_3} \frac{(j_1+j_2+1)(j_1-j_2)}{j_3(j_3+1)},$$

$j_1 > j_2$; $j_3 > 0$; j_3 и x — целые числа. (27)

$$\sum_x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & x \\ j_1 & j_2 & x \end{matrix} \right\} = [1 + (-1)^{2j_1}]/2, \quad j_1 \geq j_2; \quad x \text{ — целое число.} \quad (28)$$

Приложение 3

МАТРИЧНЫЕ И СУБМАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПЕРАТОРОВ $U^{(k)}$ (2.8) и $V^{(kk')}$ (2.9), СОСТАВЛЕННЫХ ИЗ ЕДИНИЧНЫХ ТЕНЗОРОВ

$$\langle I^N \gamma LS \| U^{(k)} \| I^N \gamma' L' S' \rangle = \sqrt{2} \langle I^N \gamma LS \| V^{(k0)} \| I^N \gamma' L' S' \rangle, \quad (1)$$

$$\langle I^N \gamma LS \| V^{(kk')} \| I^N \gamma' L' S' \rangle = N [L, L', S, S']^{1/2} \sum_{\bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}} (-1)^{\bar{L} + \bar{S} + L + S} \times$$

$$\times (-1)^{L+1/2+k+k'} (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} \| I^N \gamma LS) (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} \| I^N \gamma' L' S') \times$$

$$\times \left\{ \begin{matrix} l & l & k \\ L & L' & \bar{L} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & k' \\ S & S' & \bar{S} \end{matrix} \right\}. \quad (2)$$

Приложение 3 (продолжение)

$$\langle I^N \gamma L S M_L M_S | U^{(0)} | I^N \gamma L S M_L M_S \rangle = N [I]^{-1/2}. \quad (3)$$

$$\langle I^N \gamma L S \| U^{(0)} \| I^N \gamma' L' S' \rangle = \delta(\gamma L S, \gamma' L' S') N [L, S]^{1/2} [I]^{-1/2}. \quad (4)$$

$$\langle I^N \gamma L S M_L M_S | V^{(00)} | I^N \gamma L S M_L M_S \rangle = N [l, s]^{-1/2}. \quad (5)$$

$$\langle I^N \gamma L S \| U^{(1)} \| I^N \gamma' L' S' \rangle = \delta(\gamma L S, \gamma' L' S') \left[\frac{L(L+1)(2L+1)(2S+1)}{l(l+1)(2l+1)} \right]^{1/2}. \quad (6)$$

$$\langle I^N \gamma L S \| V^{(01)} \| I^N \gamma' L' S' \rangle = \delta(\gamma L S, \gamma' L' S') \left[\frac{2(2L+1)S(S+1)(2S+1)}{3(2l+1)} \right]^{1/2}. \quad (7)$$

Соотношение между субматричными элементами для частично и почти заполненных оболочек

$$\begin{aligned} & \langle I^{4l+2-N} \gamma_0 L S \| V^{(kk')} \| I^{4l+2-N} \gamma' \nu' L' S' \rangle = \\ & = (-1)^{k+k'+1+\frac{\nu-\nu'}{2}} \langle I^N \gamma_0 L S \| V^{(kk')} \| I^N \gamma' \nu' L' S' \rangle + \\ & + \delta(\gamma_0 L S, \gamma' \nu' L' S') \delta(k, 0) \delta(k', 0) [L, S, l, s]^{1/2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Матричные элементы произведений операторов $u^{(k)}$, $v^{(kk')}$ относительно волновых функций несвязанных моментов ($\nu \equiv m_\nu \mu_\nu$, $\zeta \equiv m_\zeta \mu_\zeta$ и т. п.)

$$\begin{aligned} & \langle I_1 \nu | v^{(k0)}(I_1) | I_1 \zeta \rangle = \\ & = \sum_q (-1)^{k+q+I_1+m_\nu+1/2-\mu_\nu} [k]^{-1/2} \begin{pmatrix} I_1 & k & I_1 \\ -m_\nu & q & m_\zeta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & k & 1/2 \\ -\mu_\nu & -q & \mu_\zeta \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} & \langle I_1 \nu_1 \xi | (u^{(k)}(I_1) \cdot u^{(k)}(I_2)) | I_1 \zeta I_2 \eta \rangle = \delta(\mu_\nu, \mu_\zeta) \delta(\mu_\xi, \mu_\eta) \times \\ & \times \sum_q (-1)^{q+I_1-m_\nu+I_2-m_\xi} \begin{pmatrix} I_1 & k & I_1 \\ -m_\nu & q & m_\zeta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_2 & k & I_2 \\ -m_\xi & -q & m_\eta \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} & \langle I_1 \nu I_2 \xi | (v^{(kk')}(I_1) \cdot v^{(kk')}(I_2)) | I_1 \zeta I_2 \eta \rangle = \sum_{qq'} (-1)^{q+q'+I_1-m_\nu+I_2-m_\xi+1-\mu_\nu-\mu_\xi} \times \\ & \times \begin{pmatrix} I_1 & k & I_1 \\ -m_\nu & q & m_\zeta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_2 & k & I_2 \\ -m_\xi & -q & m_\eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & k' & 1/2 \\ -\mu_\nu & q' & -\mu_\zeta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & k' & 1/2 \\ -\mu_\xi & -q' & \mu_\eta \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} & \langle I_1 \nu I_2 \xi I_3 \rho | ([v^{(k_1 k'_1)}(I_1) \times v^{(k_2 k'_2)}(I_2)]^{(k_3 k'_3)} \cdot v^{(k_3 k'_3)}(I_3)) | I_1 \zeta I_2 \eta I_3 \pi \rangle = [k_3, k'_3]^{1/2} \times \\ & \times \sum_{q_1 q_2 q_3 q'_1 q'_2 q'_3} (-1)^{I_1-m_\nu+I_2-m_\xi+I_3-m_\rho+1/2-\mu_\nu+1/2-\mu_\xi+1/2-\mu_\rho+k_1+k_2+k'_1+k'_2} \times \\ & \times \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ q_1 & q_2 & q_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k'_1 & k'_2 & k'_3 \\ q'_1 & q'_2 & q'_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 & k_1 & I_1 \\ -m_\nu & q_1 & m_\zeta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_2 & k_2 & I_2 \\ -m_\xi & q_2 & m_\eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_3 & k_3 & I_3 \\ -m_\rho & q_3 & m_\pi \end{pmatrix} \times \\ & \times \begin{pmatrix} 1/2 & k'_1 & 1/2 \\ -\mu_\nu & q'_1 & \mu_\zeta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & k'_2 & 1/2 \\ -\mu_\xi & q'_2 & \mu_\eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & k'_3 & 1/2 \\ -\mu_\rho & q'_3 & \mu_\pi \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} & \langle I_1 \nu I_2 \xi I_3 \rho I_4 \lambda | (u^{(k_1)}(I_1) \cdot u^{(k_2)}(I_2)) (u^{(k_3)}(I_3) \cdot u^{(k_4)}(I_4)) | I_1 \zeta I_2 \eta I_3 \pi I_4 \varphi \rangle = \\ & = \delta(\mu_\nu, \mu_\zeta) (\mu_\xi, \mu_\eta) \delta(\mu_\rho, \mu_\pi) \delta(\mu_\lambda, \mu_\varphi) \sum_{q_1 q_2} (-1)^{q_1+q_2} \times \end{aligned}$$

Приложение 3 (окончание)

$$\begin{aligned} & \times (-1)^{l_1+m_\nu+l_2-m_\xi+l_3-m_\rho+l_4-m_\lambda} \begin{pmatrix} l_1 & k_1 & l_1 \\ -m_\nu & q_1 & m_\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k_1 & l_2 \\ -m_\xi & -q_1 & m_\eta \end{pmatrix} \times \\ & \times \begin{pmatrix} l_3 & k_2 & l_3 \\ -m_\rho & q_2 & m_\pi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_4 & k_2 & l_4 \\ -m_\lambda & -q_2 & m_\phi \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} & \langle l_1 \nu l_2 \xi l_3 \rho l_4 \lambda | [v^{(k_1 k'_1)}(l_1) \times v^{(k_2 k'_2)}(l_2)]^{(kk')} \cdot [v^{(k_3 k'_3)}(l_3) \times v^{(k_4 k'_4)}(l_4)]^{(kk')} \rangle \\ & | l_1 \zeta l_2 \eta l_3 \pi l_4 \phi \rangle = \\ & = [k, k'] \sum_{\substack{q_1 q_2 q_3 q_4 \\ q'_1 q'_2 q'_3 q'_4}} (-1)^{k_1+k_2+k_3+k_4+k'_1+k'_2+k'_3+k'_4+q+q'} \times \\ & \times (-1)^{l_1-m_\nu+l_2-m_\xi+l_3-m_\rho+l_4-m_\lambda-\mu_\nu-\mu_\xi-\mu_\rho-\mu_\lambda} \times \\ & \times \begin{pmatrix} l_1 & k_1 & l_1 \\ -m_\nu & q_1 & m_\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k_2 & l_2 \\ -m_\xi & q_2 & m_\eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & k_3 & l_3 \\ -m_\rho & q_3 & m_\pi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_4 & k_4 & l_4 \\ -m_\lambda & q_4 & m_\phi \end{pmatrix} \times \\ & \times \begin{pmatrix} 1/2 & k'_1 & 1/2 \\ -\mu_\nu & q'_1 & \mu_\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & k'_2 & 1/2 \\ -\mu_\xi & q'_2 & \mu_\eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & k'_3 & 1/2 \\ -\mu_\rho & q'_3 & \mu_\pi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & k'_4 & 1/2 \\ -\mu_\lambda & q'_4 & \mu_\phi \end{pmatrix} \times \\ & \times \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_3 & k_4 & k \\ q_3 & q_4 & -q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k'_1 & k'_2 & k' \\ q'_1 & q'_2 & q' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k'_3 & k'_4 & k' \\ q'_3 & q'_4 & -q' \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (14)$$

Приложение 4

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПЕРАТОРА
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (2.5). СРЕДНИЕ ЭНЕРГИИ
КОНФИГУРАЦИИ И ПОДКОНФИГУРАЦИИ

Общий двухэлектронный матричный элемент оператора h^e в LS -связи

$$\begin{aligned} & \langle n_1 l_1 n_2 l_2 LS | h^e | n_3 l_3 n_4 l_4 LS \rangle = 2N_{n_1 l_1, n_2 l_2} N_{n_3 l_3, n_4 l_4} (-1)^{l_1+l_2} \times \\ & \times \sum_k \left[(-1)^L \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L \\ l_3 & l_4 & k \end{matrix} \right\} \mathcal{R}^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_3 l_3 n_4 l_4) + \right. \\ & \left. + (-1)^S \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L \\ l_3 & l_4 & k \end{matrix} \right\} \mathcal{R}^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_4 l_4 n_3 l_3) \right], \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$N_{n_1 l_1, n_2 l_2} = \begin{cases} 1/2, & \text{если } n_1 = n_2 \text{ и } l_1 = l_2, \\ 1/\sqrt{2} & \text{для неэквивалентных электронов} \end{cases} \quad (2)$$

— нормировочный множитель (сокращенно обозначаемый N_{l_1, l_2}); $\mathcal{R}^k$ — общий интеграл электростатического взаимодействия R^k с присоединенными одноэлектронными субматричными элементами оператора сферической функции $C^{(k)}$:

$$\mathcal{R}^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_3 l_3 n_4 l_4) = \langle l_1 || C^{(k)} || l_3 \rangle \langle l_2 || C^{(k)} || l_4 \rangle R^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_3 l_3 n_4 l_4), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} R^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_3 l_3 n_4 l_4) &= \int_0^\infty dr_1 \int_0^{r_1} dr_2 \frac{r_2^k}{r_1^{k+1}} P_{n_1 l_1}(r_1) P_{n_2 l_2}(r_2) P_{n_3 l_3}(r_1) P_{n_4 l_4}(r_2) + \\ &+ \int_0^\infty dr_1 \int_{r_1}^\infty dr_2 \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} P_{n_1 l_1}(r_1) P_{n_2 l_2}(r_2) P_{n_3 l_3}(r_1) P_{n_4 l_4}(r_2). \end{aligned} \quad (4)$$

Приложение 4 (продолжение)

Частные случаи интегралов

$$F^k(n_1 l_1, n_2 l_2) = R^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_1 l_1 n_2 l_2), \quad (5)$$

$$G^k(n_1 l_1 n_2 l_2) = R^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_2 l_2 n_1 l_1), \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^k(n_1 l_1, n_2 l_2) &= \mathcal{R}^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_1 l_1 n_2 l_2) = \\ &= \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_1 \rangle \langle l_2 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle F^k(n_1 l_1 n_2 l_2), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^k(n_1 l_1, n_2 l_2) &= \mathcal{R}^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_2 l_2, n_1 l_1) = \\ &= (-1)^k \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 G^k(n_1 l_1, n_2 l_2). \end{aligned} \quad (8)$$

Частные случаи матричного элемента (1)

$$\begin{aligned} \langle n_1 l_1 n_2 l_2 LS | h^e | n_1 l_1 n_2 l_2 LS \rangle &= 2N_{n_1 l_1, n_2 l_2}^2 \sum_k (-1)^{l_1+l_2} \times \\ &\times \left\{ (-1)^L \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & L \end{Bmatrix} \mathcal{F}^k(n_1 l_1, n_2 l_2) + (-1)^S \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_1 & l_2 & L \end{Bmatrix} \mathcal{G}^k(n_1 l_1, n_2 l_2) \right\}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\langle nl^3 LS | h^e | nl^3 LS \rangle = (-1)^L \frac{1}{2} [1 + (-1)^{L+S}] \sum_k \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l & l & k \end{Bmatrix} \mathcal{F}^k(nl, nl). \quad (10)$$

Общий двухэлектронный матричный элемент в jj -связи

$$\begin{aligned} \langle \lambda_1 \lambda_2 J | h^e | \lambda_3 \lambda_4 J \rangle^e &= \\ &= 2N_{\lambda_1, \lambda_2} N_{\lambda_3, \lambda_4} [\langle \lambda_1 \lambda_2 J | h_{12}^e | \lambda_3 \lambda_4 J \rangle - (-1)^{J_1+J_2-J} \langle \lambda_1 \lambda_2 J | h_{12}^e | \lambda_4 \lambda_3 J \rangle], \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} \langle \lambda_1 \lambda_2 J | h_{12}^e | \lambda_3 \lambda_4 J \rangle &= (-1)^{l_1+l_2+J_1+J_2+J} [j_1, j_2, j_3, j_4]^{1/2} \times \\ &\times \sum_k \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J \\ j_3 & j_4 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & 1/2 \\ j_3 & l_2 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & j_2 & 1/2 \\ j_4 & l_1 & k \end{Bmatrix} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle \langle l_2 \| C^{(k)} \| l_1 \rangle \times \\ &\times R^k(\lambda_1 \lambda_2, \lambda_3 \lambda_4) = (-1)^{J_1+J_2+J} [j_1, j_2, j_3, j_4]^{1/2} \sum_k \begin{pmatrix} j_1 & k & j_3 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} j_2 & k & j_4 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J \\ j_4 & j_3 & k \end{Bmatrix} (l_1 k l_2) (l_2 k l_1) R^k(\lambda_1 \lambda_2, \lambda_3 \lambda_4); \end{aligned} \quad (12)$$

$$N_{\lambda_1, \lambda_2} = \begin{cases} 1/2 & \text{при } \lambda_1 = \lambda_2, \\ 1/\sqrt{2} & \text{при } \lambda_1 \neq \lambda_2. \end{cases} \quad (13)$$

Здесь λ_i — набор квантовых чисел $n_i l_i j_i$ в релятивистском и $n_i l_i$ в нерелятивистском приближениях, $(l_1 k l_2)$ — триадное условие с дополнительным требованием четности суммы параметров $l_1 + k + l_2$

$$(l_1 k l_2) = \{l_1 k l_2\} \frac{1}{2} [1 + (-1)^{l_1+l_2+k}]. \quad (14)$$

Интеграл $\mathcal{R}^k$ в релятивистском приближении выражается через сумму интегралов относительно компонент одноэлектронных волновых функций. Матричные элементы оператора $\hat{h}^e$ с исключенной средней энергией (нерелятивистское приближение); в LS -связи

$$\langle nl^3 LS | \hat{h}^e | nl^3 LS \rangle = \frac{1}{2} [1 + (-1)^{L+S}] \times$$

Приложение 4 (продолжение)

$$\times \sum_{k>0} \left[(-1)^L \left\{ \begin{matrix} l & l & L \\ l & l & k \end{matrix} \right\} + \frac{1}{(2l+1)(4l+1)} \right] \mathcal{F}^k(nl, nl), \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \langle n_1 l_1 n_2 l_2 LS | \hat{h}^e | n_1 l_1 n_2 l_2 LS \rangle &= (-1)^{l_1+l_2+L+S} \langle n_1 l_1 n_2 l_2 LS | \hat{h}^e | n_2 l_2 n_1 l_1 LS \rangle = \\ &= \sum_{k>0} (-1)^{l_1+l_2+L} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & k \end{matrix} \right\} \mathcal{F}^k(n_1 l_1, n_2 l_2) + \\ &+ \sum_k (-1)^k \left[(-1)^S \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & k \\ l_1 & l_2 & L \end{matrix} \right\} + \frac{1}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} \right] \times \\ &\times \mathcal{G}^k(n_1 l, n_2 l_2), \quad n_1 l_1 \neq n_2 l_2; \end{aligned} \quad (16)$$

в jj -связи

$$\begin{aligned} \langle nlj^2 J | \hat{h}^e | nlj^2 J \rangle &= -\frac{1}{2} [1 + (-1)^J] [J] \sum_{k>0} \left(\begin{matrix} j & k & j \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{matrix} \right)^2 \times \\ &\times \left[[J] \left\{ \begin{matrix} j & j & J \\ j & j & k \end{matrix} \right\} - \frac{1}{2j} \right] (kl) F^k(nl, nl), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \langle n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 J | \hat{h}^e | n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 J \rangle &= (-1)^{l_1+l_2+1-J} \langle n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 J | \hat{h}^e | n_2 l_2 j_2 n_1 l_1 j_1 J \rangle = \\ &= \sum_{k>0} (-1)^{J+1} [j_1, j_2] \left(\begin{matrix} j_1 & k & j_1 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{matrix} \right)^2 \times \\ &\times \left(\begin{matrix} j_2 & k & j_2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & J \\ j_2 & j_1 & k \end{matrix} \right\} (l_1 k l_1) (l_2 k l_2) F^k(n_1 l_1, n_2 l_2) - \\ &- \sum_k \left(\begin{matrix} j_1 & k & j_2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{matrix} \right)^2 \left[[j_1, j_2] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & J \\ j_1 & j_2 & k \end{matrix} \right\} - 1 \right] (l_1 k l_2) G^k(n_1 l_1, n_2 l_2), \\ &n_1 l_1 j_1 \neq n_2 l_2 j_2. \end{aligned} \quad (18)$$

Двухэлектронный матричный элемент оператора h^e относительно волновых функций несвязанных моментов (2.24) (для эквивалентных и неэквивалентных электронов)

$$\langle v\xi | h^e | \zeta\eta \rangle^e = \langle v\xi | h_{12}^e | \zeta\eta \rangle - \langle v\xi | h_{12}^e | \eta\zeta \rangle, \quad (19)$$

где матричный элемент относительно неантисимметричных волновых функций имеет вид (из наборов $v, \xi, \dots$ выделяются орбитальные и главные квантовые числа, последние опускаются)

$$\begin{aligned} \langle l_1 v l_2 \xi | h^e | l_3 \zeta l_4 \eta \rangle &= \sum_{kq} (-1)^{l_1+l_2-m_v-m_\xi+q} \delta(\mu_v, \mu_\zeta) \times \\ &\times \delta(\mu_\xi, \mu_\eta) \left(\begin{matrix} l_1 & k & l_3 \\ -m_v & q & m_\zeta \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} l_2 & k & l_4 \\ -m_\xi & -q & m_\eta \end{matrix} \right) \mathcal{R}^k(l_1 l_2, l_3 l_4) = \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{kq} (-1)^k \delta(\mu_v, \mu_\zeta) \delta(\mu_\xi, \mu_\eta) [l_1, l_4]^{-1/2} \left[\begin{matrix} l_3 & k & l_1 \\ m_\zeta & q & m_v \end{matrix} \right] \times \\ &\times \left[\begin{matrix} l_2 & k & l_4 \\ m_\xi & q & m_\eta \end{matrix} \right] \mathcal{R}^k(l_1 l_2, l_3 l_4). \end{aligned} \quad (21)$$

Приложение 4 (продолжение)

Коэффициент у интеграла $F^k(nl, nl)$ в матричном элементе оператора электростатического взаимодействия внутри оболочки

$$f_k(l^N \gamma LS, \gamma' LS) = \frac{1}{2} \left\{ [L, S]^{-1} \sum_{\gamma'' L''} \langle l^N \gamma LS \| U^{(k)} \| l^N \gamma'' L'' S \rangle \times \right. \\ \left. \times \langle l^N \gamma' LS \| U^{(k)} \| l^N \gamma'' L'' S \rangle - \delta(\gamma, \gamma') \frac{N}{2l+1} \right\} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2. \quad (22)$$

Электростатическое взаимодействие между оболочками

$$\langle l_1^N l_2^N \gamma | H^e | l_1^N l_2^N \gamma' \rangle = \sum_k (f_k(\gamma, \gamma') F^k(l_1, l_2) + g_k(\gamma, \gamma') G^k(l_1, l_2)), \quad (23)$$

$$f_k(l_1^N l_2^N \gamma_1 L_1 S_1 \gamma_2 L_2 S_2 LS, \gamma'_1 L'_1 S'_1 \gamma'_2 L'_2 S'_2 LS) = \\ = \delta(S_1, S'_1) \delta(S_2, S'_2) (-1)^{L'_1 + L_1 + L} [S_1, S_2]^{-1/2} \left\{ \begin{matrix} L_1 & L_2 & L \\ L'_1 & L'_2 & k \end{matrix} \right\} \times \\ \times \langle l_1^N \gamma_1 L_1 S_1 \| U^{(k)} \| l_1^N \gamma'_1 L'_1 S'_1 \rangle \langle l_2^N \gamma_2 L_2 S_2 \| U^{(k)} \| l_2^N \gamma'_2 L'_2 S'_2 \rangle \times \\ \times \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_1 \rangle \langle l_2 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle. \quad (24)$$

$$g_k(l_1^N l_2^N \gamma_1 L_1 S_1 \gamma_2 L_2 S_2, \gamma'_1 L'_1 S'_1 \gamma'_2 L'_2 S'_2 LS) = (-1)^{L'_1 + L_1 + L + S'_1 + S_1 + S + 1} \times \\ \times \sum_{xx'} (-1)^x [x, x'] \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & l_1 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L_1 & L_2 & L \\ L'_1 & L'_2 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_1 & S_2 & S \\ S'_1 & S'_2 & x' \end{matrix} \right\} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_1 \rangle^2 \times \\ \times \langle l_1^N \gamma_1 L_1 S_1 \| V^{(xx')} \| l_1^N \gamma'_1 L'_1 S'_1 \rangle \langle l_2^N \gamma_2 L_2 S_2 \| V^{(xx')} \| l_2^N \gamma'_2 L'_2 S'_2 \rangle. \quad (25)$$

Средняя энергия конфигурации в нерелятивистском приближении

$$\bar{E}(K) = \sum_i N_i I(n_i l_i) + \sum_i E^e(n_i l_i^{N_i}) + \sum_{i < j} \bar{E}_{ij}^e(n_i l_i^{N_i} n_j l_j^{N_j}), \quad (26)$$

где $I(n_i l_i)$ — интеграл потенциальной энергии в поле ядра и кинетической энергии электрона, представляющий собой частный случай межконфигурационного интеграла

$$I(n_1 l_1, n_2 l_2) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty P_{n_1 l_1}(r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{n_2 l_2}(r) dr, \quad (27)$$

$$I(n_1 l_1) = I(n_1 l_1, n_1 l_1), \quad (28)$$

$\bar{E}^e(n_i l_i^{N_i})$ и $\bar{E}_{ij}^e(n_i l_i^{N_i} n_j l_j^{N_j})$ — средние энергии электростатического взаимодействия внутри i -й оболочки и между i -й и j -й оболочками

$$\bar{E}^e(n l^N) = \frac{N(N-1)}{2} F^0(nl, nl) - \frac{N(N-1)}{(4l+2)(4l+1)} \sum_{k>0}^{2l} \mathcal{F}^k(nl, nl). \quad (29)$$

$$\bar{E}_{12}^e(n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2}) = N_1 N_2 F^0(n_1 l_1, n_2 l_2) - \\ - \frac{N_1 N_2}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} \sum_{k=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} (-1)^k \mathcal{G}^k(n_1 l_1, n_2 l_2). \quad (30)$$

Приложение 4 (окончание)

Средняя энергия подконфигурации

$$\begin{aligned}
\bar{E}(K) = & \sum_i N_i I(\lambda_i) + \sum_i \frac{N_i(N_i-1)}{2} \times \\
& \times \left[F^0(\lambda_i, \lambda_i) - \frac{2j_i+1}{2j_i} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} j_i & k & j_i \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 (l_i k l_i) F^k(\lambda_i, \lambda_i) \right] + \\
& + \sum_{i < p} N_i N_p \left[F^0(\lambda_i, \lambda_p) - \sum_k \begin{pmatrix} j_i & k & j_p \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 (l_i k l_p) G^k(\lambda_i, \lambda_p) \right], \quad (31)
\end{aligned}$$

где λ и (l, k, l_p) имеют такой же смысл, как и в (12). Энергия Брейта в (31) не учтена.

Приложение 5

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПЕРАТОРА
СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (2.6)

Одноэлектронный матричный элемент

$$\begin{aligned}
\langle n_\nu l_\nu m_\nu \mu_\nu | h^{so} | n_\zeta l_\zeta m_\zeta \mu_\zeta \rangle &= \delta(l_\nu, l_\zeta) (-1)^{l_\nu - m_\nu + \frac{1}{2} - \mu_\nu} \times \\
& \times \sqrt{3/2 l_\nu (l_\nu + 1) (2l_\nu + 1)} \zeta_{n_\nu l_\nu, n_\zeta l_\zeta} \sum_p (-1)^p \begin{pmatrix} l_\nu & 1 & l_\zeta \\ -m_\nu & p & m_\zeta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ -\mu_\nu & -p & \mu_\zeta \end{pmatrix} = (1) \\
& = \delta(l_\nu, l_\zeta) \sqrt{3/2 l_\nu (l_\nu + 1)} \zeta_{n_\nu l_\nu, n_\zeta l_\zeta} \sum_p \begin{bmatrix} l_\zeta & 1 & l_\nu \\ m_\zeta & p & m_\nu \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ \mu_\nu & p & \mu_\zeta \end{bmatrix}, \quad (2)
\end{aligned}$$

где $\zeta_{n_\nu l_\nu, n_\zeta l_\zeta}$ — межконфигурационная постоянная спин-орбитального взаимодействия [23];

$$\begin{aligned}
\langle n_\nu l_\nu j_\nu m_\nu | h^{so} | n_\zeta l_\zeta j_\zeta m_\zeta \rangle &= \\
& = \delta(l_\nu, l_\zeta) \delta(j_\nu, j_\zeta) \delta(m_\nu, m_\zeta) \frac{1}{2} [j_\nu(j_\nu+1) - l_\nu(l_\nu+1) - 3/4] \zeta_{n_\nu l_\nu, n_\zeta l_\zeta}. \quad (3)
\end{aligned}$$

зависимость матричного элемента от квантового числа J

$$\begin{aligned}
\langle \gamma L S J | H^{so} | \gamma' L' S' J' M' \rangle &= \\
& = \delta(J, J') \delta(M, M') (-1)^{L'+S+J} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix} \langle \gamma L S || H^{so} || \gamma' L' S' \rangle. \quad (4)
\end{aligned}$$

Однооболочечный субматричный элемент в LS -связи

$$\begin{aligned}
\langle n l^N \gamma L S || H^{so} || n l^N \gamma' L' S' \rangle &= \\
& = [3/2 l(l+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}} \langle l^N \gamma L S || V^{(11)}(l) || l^N \gamma' L' S' \rangle \zeta_{nl}, \quad (5)
\end{aligned}$$

где $\zeta_{nl} \equiv \zeta_{n l}$ — постоянная спин-орбитального взаимодействия [23]. Матричный элемент в случае одной подоболочки

$$\langle n l j^N \gamma J | H^{so} | n l j^N \gamma' J' \rangle = \delta(\gamma, \gamma') \delta(J, J') N \langle n l j | h^{so} | n l j \rangle. \quad (6)$$

Приложение 6

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПЕРАТОРА РАДИАЦИОННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА (2.7)

Одноэлектронный матричный элемент

$$\begin{aligned} \langle n_\nu l_\nu m_\nu \mu_\nu | O_q^{(t)} | n_\zeta l_\zeta m_\zeta \mu_\zeta \rangle = \\ = \delta(\mu_\nu, \mu_\zeta) (-1)^{l_\nu - m_\nu + 1} \begin{pmatrix} l_\nu & t & l_\zeta \\ -m_\nu & q & m_\zeta \end{pmatrix} d_{n_\nu l_\nu, n_\zeta l_\zeta}^{(t)} = \end{aligned} \quad (1)$$

$$= -\delta(\mu_\nu, \mu_\zeta) [l_\nu]^{-\frac{1}{2}} d_{n_\nu l_\nu, n_\zeta l_\zeta}^{(t)} \begin{bmatrix} l_\zeta & t & l_\nu \\ m_\zeta & q & m_\nu \end{bmatrix}, \quad (2)$$

где

$$d_{n_\nu l_\nu, n_\zeta l_\zeta}^{(t)} \equiv d_{l_\nu, l_\zeta}^{(t)} = \langle l_\nu || C^{(t)} || l_\zeta \rangle \langle n_\nu l_\nu | r | n_\zeta l_\zeta \rangle; \quad (3)$$

$$d_{l_\nu, l_\zeta}^{(1)} \equiv d_{l_\nu, l_\zeta}. \quad (4)$$

Общий субматричный элемент в LS-связи

$$\begin{aligned} \langle l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 LSJ || O^{(t)} || l_1^{N_1-1} \gamma_1' L_1' S_1' l_2^{N_2+1} \gamma_2' L_2' S_2' L' S' J' \rangle = \\ = \delta(S, S') (-1)^{l_1 + S_1 + L_1' + S_1' + L_2 + L_2' - J' + N_2 + 1} [N_1 (N_2 + 1)]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times [L_1, S_1, L_2, S_2, L, L', J, J']^{\frac{1}{2}} (l_1^{N_1-1} \gamma_1' L_1' S_1' l_1 || l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1) \times \\ \times (l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 l_2 || l_2^{N_2+1} \gamma_2' L_2' S_2') \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ J' & L' & t \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_1 & S_1' & 1/2 \\ S_2 & S_2' & S \end{matrix} \right\} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} L_1 & L_1' & l_1 \\ L_2 & L_2' & l_2 \\ L & L' & t \end{matrix} \right\} d_{l_1, l_2}^{(t)}. \end{aligned} \quad (5)$$

Отдельные случаи общего субматричного элемента

$$\begin{aligned} \langle l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 J_1 || O^{(t)} || l_1^{N_1-1} \gamma_1' L_1' S_1' l_2 LSJ \rangle = \\ = \delta(S_1, S) (-1)^{l_1 + S_1 + L_1' + J + t + 1} \sqrt{N_1} [L_1, L, J_1, J]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times (l_1^{N_1-1} \gamma_1' L_1' S_1' l_1 || l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1) \left\{ \begin{matrix} L_1 & J_1 & S_1 \\ J & L & t \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & t & L_1 \\ l_1 & L_1' & l_2 \end{matrix} \right\} d_{l_1, l_2}^{(t)}. \end{aligned} \quad (6)$$

$$\langle l_1 j_1 || O^{(t)} || l_2 j_2 \rangle = (-1)^{l_1 - \frac{1}{2} + j_2 + t} [l_1, j_2]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} l_1 & j_1 & 1/2 \\ j_2 & l_2 & t \end{matrix} \right\} d_{l_1, l_2}^{(t)}. \quad (7)$$

Транспонирование субматричного элемента

$$\langle \gamma J || O^{(t)} || \gamma' J' \rangle = (-1)^{J - J'} \langle \gamma' J' || O^{(t)} || \gamma J \rangle, \quad (8)$$

$$\langle \gamma LS || O^{(t)} || \gamma' L' S \rangle = (-1)^{L - L'} \langle \gamma' L' S || O^{(t)} || \gamma LS \rangle. \quad (9)$$

Приложение 6 (окончание)

Суммы квадрата модуля матричного элемента по проекциям

$$\begin{aligned} \sum_{MM'q} |\langle \gamma JM | O_q^{(t)} | \gamma' J' M' \rangle|^2 &= [J] \sum_{M'q} |\langle \gamma JM | O_q^{(t)} | \gamma' J' M' \rangle|^2 = \\ &= [t] \sum_{MM'} |\langle \gamma JM | O_q^{(t)} | \gamma' J' M' \rangle|^2 = \langle \gamma J \| O^{(t)} \| \gamma' J' \rangle^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Приложение 7

**ЭФФЕКТИВНЫЕ ОПЕРАТОРЫ H_e^f ДЛЯ СУММ КВАДРАТОВ
МЕЖКОНФИГУРАЦИОННЫХ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОПЕРАТОРА
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

$$\sum_{\gamma} \langle K\gamma | H^e | K'\gamma' \rangle^2 = \langle K\gamma | H_e^f | K\gamma \rangle. \quad (1)$$

$$1. K = l_1^{N_1} l_2^{N_2}, \quad K' = l_1^{N_1+2} l_2^{N_2-2}$$

$$\begin{aligned} H_e^f &= \sum_{kk'} \mathcal{R}^k(l_1 l_1, l_2 l_2) \mathcal{R}^{k'}(l_1 l_1, l_2 l_2) \left\{ \sum_{\substack{xx'yy' \\ tt'zw}} (-1)^{x'+y+y'+t'+w} \times \right. \\ &\times [x, x', y, y', t, t'] \sum_{w'} (-1)^{w'} [w'] \begin{Bmatrix} x & t & w' \\ t' & x' & z \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & l_1 & k \\ l_2 & l_1 & k' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & l_1 & k \\ l_2 & l_1 & k' \end{Bmatrix} \times \\ &\times \sum_{\substack{i < j \\ p < q}} ([v_i^{(xy)}(l_1) \times v_j^{(x'y')}(l_1)]^{(zw)} \cdot [v_p^{(ty)}(l_2) \times v_q^{(t'y')}(l_2)]^{(zw)}) - \\ &- 2 \sqrt{2} \sum_{xx'tw} (-1)^w [x', t, w] [x]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} k & k' & w \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k' \\ x & t & w \end{Bmatrix} \times \\ &\times \sum_{i < j} \sum_p (v_p^{(xx')}(l_1) \cdot [v_i^{(tx')}(l_2) \times v_j^{(w0)}(l_2)]^{(xx')}) + \\ &+ \sum_x (-1)^x [x] \begin{Bmatrix} k & k' & x \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix}^2 \sum_{i < j} (u_i^{(x)}(l_2) \cdot u_j^{(x)}(l_2)) \left. \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\mathcal{R}^k$ — интеграл (П.4.3).

$$2. K = l_1^{N_1} l_2^{N_2}, \quad K' = l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1}$$

$$H_e^f = \sum_{kk'} \mathcal{R}^k(l_1 l_1, l_1 l_2) \mathcal{R}^{k'}(l_1 l_1, l_1 l_2) \left\{ 6 \sum_{\substack{xx' \\ yy'w}} (-1)^{x+x'+y+y'+w} \times \right.$$

Приложение 7 (продолжение)

$$\begin{aligned}
& \times [x, x', t, t'] [y, y']^{\frac{3}{2}} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_1 & l_1 & k' \\ t & x & w \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_1 & k \\ l_2 & l_1 & k' \\ t' & x' & w \end{matrix} \right\} \times \\
& \times \sum_{\substack{i < j \\ p < q}} ([v_i^{(y)}(l_1) \times v_j^{(xy)}(l_1)]^{(w_0)} \cdot [v_p^{(t'y)}(l_2) \times v_q^{(x'y')}(l_1)]^{(w_0)}) + \\
& + 2 \sum_{\substack{xx' \quad tt' \\ ww' \quad y}} (-1)^{k'+y+1} [y, w, w'] \left\{ \begin{matrix} x' & t' & w' \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right\} \times \\
& \times \left\langle (-1)^{x+x'+t} [t, t'] [x, x']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & w \\ k & y & x \\ l_1 & l_1 & t \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & y \\ l_1 & l_1 & k' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & x & y \\ l_2 & l_1 & l_2 \end{matrix} \right\} \times \right. \\
& \times \sum_{\substack{i < j \\ p}} ([v_i^{(ww')}(l_1) \times v_j^{(tt')}(l_1)]^{(xx')} \cdot v_p^{(xx')}(l_2)) + (-1)^{t'} [x, x'] [t, t']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & y \\ l_1 & l_2 & k' \end{matrix} \right\} \times \\
& \times \left\{ \begin{matrix} k & x & y \\ l_1 & l_1 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & w \\ x & k & y \\ t & l_1 & l_2 \end{matrix} \right\} \sum_{\substack{i < j \\ p}} ([v_i^{(xx')}(l_1) \times v_j^{(ww')}(l_1)]^{(tt')} \cdot v_p^{(tt')}(l_2)) \rangle - \\
& - 2 \sqrt{2} \sum_{xx' \quad tw} (-1)^w [w, x'] \left\langle (-1)^{x'} [t] [x, x']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} k & k' & x \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_1 & l_1 & k' \\ t & w & x \end{matrix} \right\} \times \right. \\
& \times \sum_{\substack{i < j \\ p}} ([v_i^{(tx')}(l_1) \cdot v_j^{(wx')}(l_1)]^{(x_0)} \cdot v_p^{(x_0)}(l_2)) + (-1)^{x+t} [x] [t]^{\frac{1}{2}} \times \\
& \times \left\{ \begin{matrix} k & k' & x \\ l_1 & l_1 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_1 & k \\ l_2 & l_1 & k' \\ t & w & x \end{matrix} \right\} \sum_{\substack{i < j \\ p}} ([v_i^{(wx')}(l_1) \times v_j^{(x_0)}(l_1)]^{(tx')} \cdot v_p^{(tx')}(l_2)) \rangle - \\
& - \sum_{xx'} [x, x'] (-1)^x \left\{ \begin{matrix} l_1 & k' & l_1 \\ l_1 & l_1 & k \\ x & l_2 & l_2 \end{matrix} \right\} (V^{(xx')}(l_1) \cdot V^{(xx')}(l_2)) + \\
& + \sum_x (-1)^x [x] \left\{ \begin{matrix} k & k' & x \\ l_1 & l_1 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & k' & x \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{matrix} \right\} (U^x(l_1) \cdot U^x(l_2)) \Bigg\} + \\
& + 2 \sum_{kk'} \mathcal{R}^k(l_2 l_2, l_1 l_2) \mathcal{R}^{k'}(l_2 l_2, l_1 l_2) \left\{ 3 \sum_{\substack{xx' \quad yy' \\ tt' \quad w}} (-1)^{x+x'+y+y'+w} \times \right. \\
& \times [x, x', t, t'] [y, y']^{\frac{3}{2}} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_1 & k \\ l_2 & l_1 & k' \\ t & x & w \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_2 & k \\ l_2 & l_2 & k' \\ t' & x' & w' \end{matrix} \right\} \times
\end{aligned}$$

Приложение 7 (продолжение)

$$\begin{aligned}
& \times \sum_{\substack{i < j < p \\ q}} ([v_i^{(ty)}(l_2) \times v_q^{(xy)}(l_1)]^{(w_0)} \cdot [v_j^{(t'y')}(l_2) \times v_p^{(x'y')}(l_2)]^{(w_0)}) - \\
& - V^2 \sum_{xx'tw} (-1)^x [x, x', t] [w]^{\frac{1}{2}} \left\langle 3 \begin{Bmatrix} k & k' & x \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & l_2 & k \\ l_2 & l_2 & k' \\ t & w & x \end{Bmatrix} \right\rangle \times \\
& \times \sum_{i < j < p} ([v_i^{(x0)}(l_2) \times v_j^{(tx')}(l_2)]^{(wx')} \cdot v_p^{(wx')}(l_2)) + \\
& + \left\{ \begin{Bmatrix} k & k' & x \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & l_1 & k \\ l_2 & l_1 & k' \\ t & w & x \end{Bmatrix} \sum_{\substack{i < j \\ p}} ([v_i^{(x0)}(l_2) \times v_j^{(tx')}(l_2)]^{(wx')} \cdot v_p^{(wx')}(l_2)) \right\rangle + \\
& + \sum_x (-1)^x [x] \left\{ \begin{Bmatrix} k & k' & x \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & x \\ l_2 & l_2 & l_2 \end{Bmatrix} \sum_{i < j} (u_i^{(x)}(l_2) \cdot u_j^{(x)}(l_2)) \right\} + \\
& + 4 \sum_{kk'} \mathcal{R}^k(l_1 l_2, l_1 l_1) \mathcal{R}^{k'}(l_1 l_2, l_2 l_2) \times \\
& \times \left\{ -4 \sum_{xz'z'} (-1)^{x+z'} [x, t, z'] \begin{Bmatrix} k & z & x \\ l_1 & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} z & k' & t \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} \right\} \times \\
& \times \sum_{i < j} \sum_{p < q} ([v_i^{(k0)}(l_1) \times v_j^{(xz')}(l_1)]^{(ss')} \cdot [v_p^{(k'0)}(l_2) \times v_q^{(tz')}(l_2)]^{(ss')}) + \\
& + \sum_x [x] [k]^{-\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} k & k' & x \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} \sum_{\substack{i \\ p < q}} (u_i^{(k)}(l_1) \cdot [u_p^{(x)}(l_2) \times u_q^{(k')}(l_2)]^{(k)}) - \\
& - V^2 \sum_{xx'y} [y, x'] [x]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & x \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} x & k' & y \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} \times \\
& \times \sum_{\substack{i \\ p < q}} (v_i^{(xx')}(l_1) \cdot [v_p^{(yx')}(l_2) \times v_q^{(k0)}(l_2)]^{(xx')}) \}. \tag{3}
\end{aligned}$$

$$3. K = l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3}, \quad K' = l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-2} l_3^{N_3+1}$$

$$\begin{aligned}
H_e^f = \sum_{kk'} \mathcal{R}^k(l_2 l_2, l_1 l_2) \mathcal{R}^{k'}(l_2 l_2, l_1 l_2) \left\{ 2 \sum_{\substack{xx'yy' \\ tt'zw}} (-1)^{x'+y+y'+t'+w} \times \right. \\
\left. \times [x, x', t, t', y, y'] \sum_i \sum_{p < q} ([v_i^{(xy)}(l_1) \times v_j^{(x'y')}(l_2)]^{(zw)} \cdot [v_p^{(ty)}(l_2) \times v_q^{(t'y')}(l_2)]^{(zw)}) \times \right.
\end{aligned}$$

Приложение 7 (продолжение)

$$\begin{aligned}
& \times \sum_{w'} (-1)^{w'} [w'] \left\{ \begin{matrix} x & t & w' \\ t' & x' & z \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_1 & k \\ l_2 & l_1 & k' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_3 & k \\ l_2 & l_3 & k' \end{matrix} \right\} - \\
& - 2 \sqrt{2} \sum_{xx' tw} (-1)^w [x', t, w] [x]^{\frac{1}{2}} \left[\left\{ \begin{matrix} k & k' & w \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_3 & l_2 & k' \\ l_3 & l_2 & k \end{matrix} \right\} \times \right. \\
& \times \sum_{\substack{i < j \\ p}} ([v_i^{(tx')} (l_2) \times v_j^{(w0)} (l_2)]^{(xx')} \cdot v_p^{(xx')} (l_3)) + \left\{ \begin{matrix} k & k' & w \\ l_2 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} \times \\
& \times \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & k' \\ l_1 & l_2 & k \end{matrix} \right\} \sum_{\substack{i < j \\ p}} ([v_i^{(tx')} (l_2) \times v_j^{(w0)} (l_2)]^{(xx')} \cdot v_p^{(xx')} (l_1)) \Big] + \\
& + 2 \sum_x (-1)^x [x] \left\{ \begin{matrix} k & k' & x \\ l_2 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k' & x \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{matrix} \right\} \sum_{i < j} (u_i^{(x)} (l_2) \cdot u_j^{(x)} (l_2)) \Big\}. \quad (4)
\end{aligned}$$

$$4. K = l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3}, \quad K' = l_1^{N_1+2} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3-1}$$

$$\begin{aligned}
H_e^{ef} &= \sum_{kk'} \mathcal{R}^k (l_1 l_1, l_2 l_3) \mathcal{R}^{k'} (l_1 l_1, l_2 l_3) \left\{ 2 \sum_{\substack{xx' yy' \\ tt' zww'}} (-1)^{x'+y'+t'+w+w'} \times \right. \\
& \times [x, t, x', t', w, y, y'] \left\{ \begin{matrix} l_3 & l_1 & k \\ l_2 & l_1 & k' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_3 & l_1 & k \\ l_2 & l_1 & k' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} x & t & w \\ t' & x' & z \end{matrix} \right\} \times \\
& \times \sum_{i < j} ([v_i^{(xy)} (l_1) \times v_j^{(x'y')} (l_1)]^{(zw')} \cdot [V^{(ty)} (l_2) \times V^{(t'y')} (l_2)]^{(zw')}) + \\
& + \sum_{\substack{xx' y \\ tt' w w'}} (-1)^{k'+y+1} [x, x', t, t', y] [w, w']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} x' & t' & w' \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right\} \left\langle (-1)^{x+x'+t'} \times \right. \\
& \times \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & y \\ l_1 & l_3 & k' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} x & y & k \\ l_1 & l_1 & l_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & w \\ k & y & x \end{matrix} \right\} (V^{(ww')} (l_1) \cdot [V^{(xx')} (l_2) \times V^{(tt')} (l_2)]^{(ww')}) + \\
& + (-1)^{w+w'+t} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & y \\ l_1 & l_2 & k' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} x & y & k \\ l_1 & l_3 & l_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & w \\ k & y & x \end{matrix} \right\} \times \\
& \times (V^{(ww')} (l_1) \cdot [V^{(tt')} (l_2) \times V^{(xx')} (l_2)]^{(ww')}) \Big\rangle + \sqrt{2} \sum_{xx' tw} (-1)^{x+1} [x, x', t] [w]^{\frac{1}{2}} \times \\
& \times \left\langle \left\{ \begin{matrix} k & k' & x \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_3 & l_1 & k \\ l_3 & l_1 & k' \end{matrix} \right\} (V^{(wx')} (l_1) \cdot [V^{(x0)} (l_2) \times V^{(tx')} (l_2)]^{(wx')}) + \right.
\end{aligned}$$

Приложение 7 (продолжение)

$$\begin{aligned}
& + (-1)^{x+t+w} \left\{ \begin{matrix} k & k' & x \\ l_3 & l_3 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_1 & k \\ l_2 & l_1 & k' \\ t & w & x \end{matrix} \right\} \left(V^{(wx')} (l_1) \cdot [V^{(tx')} (l_2) \times V^{(x0)} (l_3)]^{(wx')} \right) \Bigg\rangle + \\
& + \sum_x (-1)^x [x] \left\{ \begin{matrix} k & k' & x \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & k' & x \\ l_3 & l_3 & l_1 \end{matrix} \right\} \left(U^{(x)} (l_2) \cdot U^{(x)} (l_3) \right) + \\
& + \sum_{xx'} (-1)^{x+1} [x, x'] \left\{ \begin{matrix} l_2 & k' & l_1 \\ l_2 & l_1 & k \\ x & l_3 & l_3 \end{matrix} \right\} \left(V^{(xx')} (l_2) \cdot V^{(xx')} (l_3) \right) \Bigg\}. \quad (5)
\end{aligned}$$

$$5. K = l_1^{N_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3} l_4^{N_4}, \quad K' = l_1^{N_1+1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3-1} l_4^{N_4+1}$$

$$\begin{aligned}
H_e^{ef} = & (1 + P(l_1, l_4)) \sum_{kk'} \left\{ \mathcal{R}_1^k \mathcal{R}_1^{k'} \sum_x (-1)^{x+k+k'} [x] \times \right. \\
& \times \left\{ \begin{matrix} k & k' & x \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & k' & x \\ l_3 & l_3 & l_4 \end{matrix} \right\} \left(U^{(x)} (l_2) \cdot U^{(x)} (l_3) \right) - \mathcal{R}_1^k \mathcal{R}_2^{k'} \times \\
& \times \sum_{xx'} (-1)^{k+k'+x} [x, x'] \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & k' \\ k & l_2 & l_4 \\ l_3 & x & l_3 \end{matrix} \right\} \left(V^{(xx')} (l_2) \cdot V^{(xx')} (l_3) \right) - \sqrt{2} \mathcal{R}_1^k \mathcal{R}_1^{k'} \times \\
& \times \sum_{xx' t w} (-1)^x [x, x', t] [w]^{\frac{1}{2}} [1 + P(l_2, l_3) P(l_1, l_4)] \left\{ \begin{matrix} l_3 & l_4 & k \\ l_3 & l_4 & k' \\ t & w & x \end{matrix} \right\} \times \\
& \times \left\{ \begin{matrix} k & k' & x \\ l_2 & l_2 & l_1 \end{matrix} \right\} \left([V^{(x0)} (l_2) \times V^{(tx')} (l_3)]^{(wx')} V^{(wx')} (l_4) + \mathcal{R}_2^k \mathcal{R}_1^{k'} \times \right. \\
& \times \sum_{xx' t t' w w' y} (-1)^{k'+y+w+w'+t+1} [x, x', t, t', y] [w, w']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} x' & t' & w' \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right\} \times \\
& \times (1 + P(l_2, l_3) P(l_1, l_4)) \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_3 & y \\ l_4 & l_2 & k' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k & y & x \\ l_3 & l_3 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_2 & t \\ l_4 & l_4 & w \\ k & y & x \end{matrix} \right\} \times \\
& \times \left([V^{(tt')} (l_2) \times V^{(xx')} (l_3)]^{(ww')} \cdot V^{(ww')} (l_4) \right) \Bigg\} + (1 + P(l_1, l_4)) \times \\
& \times \sum_{kk'} \left\{ \mathcal{R}_1^k \mathcal{R}_1^{k'} \sum_{xx' y y' t t' w} (-1)^{t+x'+y+y'+k+k'} [x, x', t, t'] [y, y']^{\frac{3}{2}} \times \right. \\
& \times \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_1 & k \\ l_2 & l_1 & k' \\ t & x & w \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_3 & l_4 & k \\ l_3 & l_4 & k' \\ t' & x' & w \end{matrix} \right\} \left(V^{(xy)} (l_1) \times V^{(ty)} (l_2) \right)^{(w0)} \cdot [V^{(t'y')} (l_2) \times V^{(x'y')} (l_4)]^{(w0)} -
\end{aligned}$$

Приложение 7 (окончание)

$$\begin{aligned}
 & -\mathcal{R}_1^k \mathcal{R}_2^{k'} \sum_{\substack{xx' tt' yw \\ x_1 x_2 t_1 t_2 w'}} (-1)^{t+x'+x_2+t_2+w'+k+k'} [x, y, t, x', t', x_1, t_1, x_2, t_2] \times \\
 & \times \left\{ \begin{matrix} x_1 & t_1 & w' \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} x_2 & t_2 & w' \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_4 & l_3 & y \\ l_1 & l_2 & k' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_3 & t \\ l_1 & l_1 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_3 & l_3 & t' \\ l_4 & l_4 & x' \end{matrix} \right\} \times \\
 & \times \left([V^{(xx_1)}(l_1) \times V^{(tt_1)}(l_2)]^{(ww')} \cdot [V^{(t't_2)}(l_3) \times V^{(x'x_2)}(l_4)]^{(ww')} \right) \Bigg\}, \quad (6)
 \end{aligned}$$

где $\mathcal{R}_1^k \equiv \mathcal{R}^k(l_1 l_2, l_1 l_1)$, $\mathcal{R}_2^k \equiv \mathcal{R}^k(l_2 l_3, l_1 l_1)$, а оператор $P(l_1 l_1)$ представляет собой квантовые числа $l_i \leftrightarrow l_j$.

Частные случаи операторов (2)–(6) или их матричных элементов приводились в работах [74, 75, 139] для следующих пар конфигураций:

$$\begin{aligned}
 & K = l_1^{N_1}, K' = l_1^{N_1-2} l_2^2, l_1^{N_1-2} l_2 l_3, l_1^{N_1-1} l_2; \quad K = l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2}, K' = l_1^{4l_1} l_2^{N_2+2}, \\
 & l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2+1}; \quad K = l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2+2} l_3^{N_3}, K' = l_1^{4l_1+1} l_2^{4l_2+1} l_3^{N_3+2} \quad [74, 139]; \quad K = l_1^{N_1} l_2^{N_2}, \\
 & K' = l_1^{N_1-1} l_2^{N_2-1} l_3 l_4, l_1^{N_1-1} l_2^{N_2-1} l_3^2; \quad K = l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2} l_3^{N_3}, K' = l_1^{4l_1} l_2^{N_2+1} l_3^{N_3+1}; \\
 & K = l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2+2} l_3^{N_3} l_4^{N_4}, K' = l_1^{4l_1+1} l_2^{4l_2+1} l_3^{N_3+1} l_4^{N_4+1} \quad [75].
 \end{aligned}$$

В этих же работах получены выражения для некоторых конфигураций, содержащих одну или две открытые оболочки с неизменным числом электронов в них:

$$\begin{aligned}
 & K = l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2}, K' = l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2} l_3 \quad [74, 139]; \quad K = l_1^{N_1} l_2^{N_2}, K' = l_1^{N_1-2} l_2^2 l_3 l_4, l_1^{N_1-2} l_2^{N_2} l_3^2; \\
 & K = l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2} l_3^{N_3}, K' = l_1^{4l_1} l_2^{N_2+2} l_3^{N_3}, l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2} l_3^{N_3} l_4, l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3} l_4^2, \\
 & l_1^{4l_1} l_2^{N_2+1} l_3^{N_3} l_4, l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2-1} l_3^{N_3} l_4 l_5, l_1^{4l_1} l_2^{N_2} l_3^{N_3} l_4^2; \quad K = l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2+2} l_3^{N_3} l_4^{N_4}, \\
 & K' = l_1^{4l_1+1} l_2^{4l_2+1} l_3^{N_3+2} l_4^{N_4}, l_1^{4l_1+1} l_2^{4l_2+1} l_3^{N_3+1} l_4^{N_4} l_5, l_1^{4l_1+1} l_2^{4l_2+1} l_3^{N_3} l_4^{N_4} l_5 l_6, \\
 & l_1^{4l_1+1} l_2^{4l_2+1} l_3^{N_3} l_4^{N_4} l_5^2 \quad [75].
 \end{aligned}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит. 1949. 440 с.
2. Racah G. Theory of complex spectra. II // *Phys. Rev.* 1942. Vol. 62. P. 438–462; III // *Phys. Rev.* 1943. Vol. 63. P. 367–382.
3. Fano U., Racah G. Irreducible Tensorial Sets. N. Y.: Acad. Press, 1959. 171 p.
4. Rose M. E. Elementary Theory of Angular Momentum. N. Y.: John Wiley, 1957. 248 p.
5. Edmonds A. R. Angular Momentum in Quantum Mechanics. New Jersey: Pinceton Press, 1957. 146 p. Русск. пер. // Деформация атомных ядер / Под ред. Л. А. Слива. М.: Изд-во иностр. лит. 1958. С. 305–351.
6. Юпис А. П., Левинсон И. Б., Ванагас В. В. Математический аппарат теории момента количества движения. Вильнюс: Госполитнауцыздат, 1960. 243 с.
7. Юпис А. П., Бандзайтис А. А. Теория момента количества движения в квантовой механике. Вильнюс: Минтис, 1965. 463 с.
8. Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 440 с.
9. Brink D. M., Satchler G. R. Angular Momentum. Oxford: Clarendon Press, 1968. 160 p.
10. El-Baz E. Traitment graphique de l'algebre des moments angulaires. Paris: Masson, 1969. 179 p.
11. Гайгалас Г. А., Капняускас Ю. М., Рудзикас З. Б. Графическая техника теории момента количества движения и вторичное квантование // Лит. физ. сб. 1985. Т. 25, № 6. С. 3–13.
12. De Shalit A., Talmi I. Nuclear Shell Theory. N. Y.: Acad. Press, 1963. 573 p.
13. Джадд Б. Вторичное квантование и атомная спектроскопия: Пер. с англ. М.: Мир, 1970. 136 с.
14. Рудзикас З. Б., Капняускас Ю. М. Квазиспини и изоспин в теории атома. Вильнюс: Мокслас, 1984. 140 с.
15. Bauche J., Bauche-Arnoult C., Klapisch M. Transition arrays in the spectra of ionized atoms // *Adv. Atom. Mol. Phys.* N. Y.: Acad. Press, 1988. Vol. 23. P. 131–195.
16. Ginocchio J. N. Operator averages in a shell-model basis // *Phys. Rev. C.* 1973. Vol. 8, N 1. P. 135–145.
17. Ayik S., Ginocchio J. N. Configuration averaging of operators // *Nucl. Phys. A.* 1974. Vol. 221, N 2. P. 285–298.
18. Каразия Р. И., Рудзикайте Л. С. Суммирование матричных элементов гамильтониана и операторов переходов. Дисперсия спектра излучения // Лит. физ. сб. 1988. Т. 28, № 3. С. 294–307.
19. Каразия Р. И. К нахождению явных выражений для средних характеристик атомных спектров // Лит. физ. сб. 1989. Т. 29, № 2. С. 131–142.
20. Кучас С. А., Каразия Р. И. Сужение спектра излучения свободных ионов вследствие смешивания конфигураций // Лит. физ. сб. 1989. Т. 29, № 3. С. 275–283.
21. Larkins F. P. Relativistic LS multiplet energies for atoms and ions // *J. Phys. B.* 1976. Vol. 9, N 1. P. 37–46.
22. Bauche J., Bauche-Arnoult C., Luc-Koenig E., Klapisch M. Nonrelativistic energies from relativistic radial integrals in atoms and ions // *J. Phys. B.* 1982. Vol. 15, N 15. P. 2325–2338.
23. Каразия Р. И. Введение в теорию рентгеновских и электронных спектров свободных атомов. Вильнюс: Мокслас, 1987. 274 с.
24. Cowan R. D. The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkley: Univ. of California, 1981. 731 p.
25. Slater J. C. Quantum Theory of Atomic Structure. N. Y.: McGraw-Hill, 1960. Vol. 1. 502 p.; Vol. 2. 439 p.
26. Slater J. C. Average energy states of given multiplicities in atoms // *Phys. Rev.* 1968. Vol. 165, N 2. P. 655–658.
27. Левинсон И. Б., Никитин А. А. Руководство по теоретическому вычислению интенсивностей линий в атомных спектрах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1962. 359 с.
28. Menzel D. H. Extended sum rules for transition arrays // *Astroph. J.* 1947. Vol. 105, N 1. P. 126–130.

29. Каразия Р. И., Удрис А. И., Грудзинскас Й. Й. Выражения для вероятностей переходов Оже в случае конфигураций с одной незаполненной оболочкой // Лит. физ. сб. 1975. Т. 15, № 4. С. 527–537.
30. Болотин А. Б., Левинсон И. Б., Толмачев В. В. Интегрирование фейнмановских диаграмм по угловым переменным в полевой форме теории возмущений для атомов // Лит. физ. сб. 1964. Т. 4, № 1. С. 25–33.
31. Lindgren I., Morrison J. Atomic Many-Body Theory // Springer Series in Chemical Physics. Berlin: Springer, 1982. Vol. 13. 469 p.
32. Briggs J. S. Evaluation of matrix elements from a graphical representation of the angular integral // Rev. Mod. Phys. 1971. Vol. 43, N 2, P. 189–230.
33. Меркелис Г. В., Гайгалас Г. А., Рудзикас З. Б. Неприводимый тензорный вид и графическое представление эффективного гамильтониана атома в первых двух порядках стационарной теории возмущений // Лит. физ. сб. 1985. Т. 25, № 6. С. 14–31.
34. Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами: Пер. с нем. М.: Физматгиз, 1960. 562 с.
35. Dalgarno A. Sum rules and atomic structure // Rev. Mod. Phys. 1963. Vol. 35, N 3. P. 522–524.
36. Fano U., Cooper J. W. Spectral distribution of atomic oscillator strengths // Rev. Mod. Phys. 1968. Vol. 40, N 3. P. 441–507. Русск. пер: Спектральные распределения сил осцилляторов. М.: Наука, 1972. 200 с.
37. Klar H. Tensorial derivation of new oscillator-strength sum rules // Phys. Rev. Let., 1987. Vol. 59, N 15. P. 1656–1658.
38. Dehmer J. L., Inokuti M., Saxon R. P. Systematics of moments of dipole oscillator-strength distributions for atoms of the first and second row // Phys. Rev. A. 1975. Vol. 12, No 1. P. 102–121.
39. Иванов А. И., Ребане Т. К. Об анизотропии второго момента распределения сил осцилляторов для атомно-молекулярных систем // Оптика и спектроск. 1988. Т. 65, № 1. С. 27–32.
40. Klar H. New sum rules for generalized oscillator strength // Z. Phys. D. 1988. Vol. 8, No 3. P. 261–269.
41. Inokuti M., Kim Y.-K., Platzman R. L. Total cross sections for inelastic scattering of charged particles by atoms and molecules. I. A sum rule for the Bethe cross sections and its application to the Helium atom // Phys. Rev. 1967. Vol. 164, N 1. P. 55–61.
42. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. 3-е изд. М.: Наука, 1964. 576 с.
43. Kendall M. G., Stuart A. The Advanced Theory of Statistics. London: Charles Griffin, 1963.
44. Ratcliff K. F. Applications of spectral distributions in nuclear spectroscopy // Phys. Rev. C. 1971. Vol. 3, N 1. P. 117–143.
45. Bancewicz M., Karwowski J. On moment-generated spectra of atoms // Physica C. 1987. Vol. 145, N 2. P. 241–248.
46. Каразия Р. И. Коллапс орбиты возбужденного электрона и особенности атомных спектров // УФН. 1981. Т. 135, № 1. С. 79–115.
47. Юцис А. П., Савукина А. Ю. Математические основы теории атома. Вильнюс: Минтис, 1973. 480 с.
48. Канияускас Ю. М., Шимонис В. Ч., Рудзикас З. Б. К определению алгебраических выражений для генеалогических коэффициентов // Лит. физ. сб. 1979. Т. 19, № 5. С. 637–648.
49. Канияускас Ю. М., Шимонис В. Ч., Рудзикас З. Б. Дырочное представление и система фаз волновых функций и генеалогических коэффициентов для конфигураций l^N // Лит. физ. сб. 1985. Т. 25, № 2. С. 19–30.
50. Layzer D. Proof of Moszkowski's formula for the variance of term energies in an electronic configuration of the form l^N // Phys. Rev. 1963. Vol. 132, N 5. P. 2125–2127.
51. Nomura M. Reduction relations for the third and the fourth moments of energy spectra in a many-particle configuration // Progr. Theor. Phys. 1972. Vol. 48, N 1. P. 110–132.
52. Dunlap B. I., Judd B. R. Novel identities for simple n-j symbols // J. Math. Phys. 1975. Vol. 16, N 2. P. 318–319. Канцерявичюс А. Ю. Однократные суммы 6j-коэффициентов // Лит. физ. сб. 1990. Т. 30, № 6. С. 643–649.

53. Ванагас В. В., Батарунас И. В. Перестановочная симметрия неприводимых j -тензоров группы трехмерных вращений // Лит. физ. сб. 1961. Т. 1, № 1–2. С. 9–19.
54. Racah G. Phys. Rev. Theory of complex spectra. IV // Phys. Rev. 1949. Vol. 76, N 9. P. 1352–1365.
55. Chang F. S., French J. B., Thio T. H. Distribution methods for nuclear energies, level densities, and excitation strengths // Ann. Phys. 1971. Vol. 66, N 1. P. 137–188.
56. Wong S. S. M. Nuclear shell model and statistical spectroscopy // Lecture Notes in Physics. Vol. 144 // Ed. T. Kuo, S. Wong. Berlin: Springer, 1981. P. 174–247.
57. Каразия Р. И., Кучас С. А. Обменное электростатическое взаимодействие и особенности рентгеновских спектров // Лит. физ. сб. 1985. Т. 25, № 6. С. 32–42.
58. Каразия Р. И. К зависимости атомных величин от квантовых чисел спина, изоспина и квазиспина // Лит. физ. сб. 1988. Т. 28, № 6. С. 776–778; Деп. в ВИНТИ 1988. № 3787–В88. 24 с.
59. Шимонис В. Ч., Бернотас А. Ю. Нестандартные правила сумм для генеалогических коэффициентов // Лит. физ. сб. 1989. Т. 29, № 5. С. 531–539.
60. Ginocchio J. N. Angular-momentum dependence of the density of states // Phys. Rev. Lett. 1973. Vol. 31, N 20. P. 1260–1263.
61. Bauche J., Bauche-Arnoult C. Level and line statistics in atomic spectra // J. Phys. B. 1987. Vol. 20, N 8. P. 1659–1677.
62. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. 5-е изд. М.: Наука, 1971. 1108 с.
63. Канияускас Ю. М., Каразия Р. И. Алгебраические выражения для энергии термов максимальной мультиплетности и связанных с ними термов, а также основного и высшего уровней // Лит. физ. сб. 1985. Т. 25, № 2. С. 31–41.
64. Богданович П. О., Каразия Р. И., Борута И. И. Ортогональность волновых функций к функциям энергетически нижележащих конфигураций и теорема Бриллюэна в случае электронной конфигурации $n_1^{N_1} n_2^{N_2}$ // Лит. физ. сб. 1980. Т. 20, № 2. С. 15–24.
65. Kaniauskas J. M., Šimonis V. Č., Rudzikas Z. B. Isospin method for complex electronic configurations // J. Phys. B. 1987. Vol. 20, N 14. P. 3267–3281.
66. Каразия Р. И., Рудзикайте Л. С. Особенности смешивания электронных конфигураций, отличающихся квантовыми числами одного электрона // Лит. физ. сб. 1987. Т. 27, № 2. С. 144–155.
67. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. 4-е изд. М.: Наука, 1989. 768 с.
68. Moszkowski S. A. On the energy distribution of terms and line arrays in atomic spectra // Progr. Theor. Phys. 1962. Vol. 28, N 1. P. 1–23.
69. Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M. Variance of the distributions of energy levels and of the transition arrays in atomic spectra // Phys. Rev. A. 1979. Vol. 20, N 6. P. 2424–2439.
70. Рудзикайте Л. С., Каразия Р. И. Асимметрия и эксцесс спектра уровней энергии // Лит. физ. сб. 1989. Т. 29, № 2. С. 143–155.
71. Moore C. E. Atomic Energy Levels. Washington: National Bureau of Standards. Vol. I, 1949; Vol. II, 1952; Vol. III, 1958.
72. Bancewicz M., Karwowski J. A study of atomic energy level distribution // Acta Phys. Polonica A. 1984. Vol. 65, N 3. P. 279–287.
73. Кучас С. А., Каразия Р. И., Тутлис В. И. Некоторые закономерности смешивания $(s+d)^N$ конфигураций // Лит. физ. сб. 1984. Т. 24, № 4. С. 16–28.
74. Rajnak K., Wybourne B. G. Configuration interaction effects in I^N configurations // Phys. Rev. 1963. Vol. 132, N 1. P. 280–290.
75. Богданович П. О., Жукаускас Г. Л. Приближенный учет суперпозиции конфигураций в атомных спектрах // Лит. физ. сб. 1983. Т. 23, № 3. С. 18–23.
76. Žukauskas G. L., Bogdanovich P. O. Dependences of correlation corrections for $4f$ -shell levels energy on its occupation number // Acta Phys. Hung. 1987. Vol. 61, N 1. P. 9–12.
77. Oreg J., Goldstein W. H., Bar-Shalom A., Klapisch M. Configuration—average energy shift owing to configuration interaction // Phys. Rev. A. 1989. Vol. 39, N 9. P. 4599–4609.

78. Hansen J. E., Uylings P. H. M., Raassen A. J. J. Parametric fitting with orthogonal operators // *Phys. Scripta*. 1988. Vol. 37, N 5. P. 664–672.
79. Statistical Theories of Spectra: Fluctuations / Ed. C. E. Porter. N. Y.: Acad. Press, 1965. 576 p.
80. Заславский Г. М. Статистика энергетического спектра // *УФН*. 1979. Т. 129, № 2. С. 211–238.
81. Brody T. A. et. al. Random-matrix physics: spectrum and strength fluctuations // *Rev. Mod. Phys.* 1981. Vol. 53, N 3. P. 385–479.
82. Mon K. K., French J. B. Statistical properties of many particle spectra // *Ann. Phys.* 1975. Vol. 95, N 1. P. 90–111.
83. Allen C. W. Line statistics in the Fe I spectrum // *Mon. Not. R. Astr. Soc.* 1974. Vol. 168, N 1. P. 121–136.
84. Parikh J. C. Statistical properties of atomic energy levels. I. Partial level density // *J. Phys. B*. 1978. Vol. 11, N 11. P. 1881–1887.
85. Camarda H. S., Georgopoulos P. D. Statistical behaviour of atomic energy levels: agreement with random-matrix theory // *Phys. Rev. Lett.* 1983. Vol. 50, N 7. P. 492–495.
86. Bancewicz M., Karwowski J. Statistical behaviour of energy levels in $(d+s)^8$ spectra of Fe I, Co II and Ru I atoms // *Acta Phys. Polonica A*. 1986. Vol. 69, N 4. P. 665–672.
87. Venkataraman R., Parikh J. C. Effect of symmetry on ensemble-averaged level density // *Phys. Rev. A*. 1983. Vol. 27, N 1. P. 548–551.
88. Rosenzweig N., Porter Ch. E. "Repulsion of energy levels" in complex atomic spectra // *Phys. Rev.* 1968. Vol. 120, N 5. P. 1698–1714.
89. Zimmermann Th., Cederbaum L. S., Meyer H.-D., Köppel H. Statistical properties of energy levels // *J. Phys. Chem.* 1987. Vol. 91. P. 4446–4455.
90. Елютин П. В. Проблема квантового хаоса // *УФН*. 1988. Т. 155, № 3. С. 397–442.
91. Trees R. E. "Repulsion of energy levels" in complex atomic spectra // *Phys. Rev.* 1961. Vol. 123, N 4. P. 1293–1300.
92. Judd B. R. Atomic shell theory recast // *Phys. Rev.* 1967. Vol. 162, N 1. P. 28–37.
93. Sugar J. Potential-barrier effects in photoabsorption. II // *Phys. Rev. B*. 1972. Vol. 5, N 5. P. 1785–1792.
94. Bernotas A., Narevičius R., Kaniauskas J. Intershell excitonic states in many-electron atoms // 22nd EGAS. Abstracts. Uppsala University. 1990. P. 623–625.
95. Bauche J. et al. Emissive zones of complex atomic configurations in highly ionized atoms // *Phys. Rev.* 1983. Vol. 28, N 2. P. 829–835.
96. Богданович П. О., Жукаускас Г. Л., Момкаускайте А. П. Приближенный расчет радиационных времен жизни возбужденных состояний атомов и ионов // *Оптика и спектроскоп*. 1988. Т. 64, № 4. С. 715–720.
97. Каразия Р. И. Приближенная инвариантность Оже- и радиационных ширин уровней и выхода флуоресценции // *Лит. физ. сб.* 1983. Т. 23, № 1. С. 6–16.
98. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963. 640 с.
99. Никитин А. А., Рудзикас З. Б. Основы теории спектров атомов и ионов. М.: Наука, 1983. 320 с.
100. Каросене А. В., Каразия Р. И., Киселев А. А., Шаджювене С. Д., Зимкина Т. М., Фомичев В. А. Теоретическое изучение рентгеновских эмиссионных спектров, возникающих при ионизации $4d$ -оболочки атомов редкоземельных металлов // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1974. Т. 38, № 3. С. 426–433.
101. Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M. Variance of the distributions of energy levels and of the transition arrays in atomic spectra. II. Configurations with more than two open subshells // *Phys. Rev. A*. 1982. Vol. 25, N 5. P. 2641–2646.
102. Каразия Р. И., Грудзинскас Й. Й. Выражения для средней энергии спектра излучения и фотовозбуждения // *Лит. физ. сб.* 1985. Т. 25, № 5. С. 31–41.
103. Диедонис А., Рудзикайте Л. С., Каразия Р. И. Асимметрия спектра излучения // *Деп. в ВИНТИ*. 1991.
104. Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M. Asymmetry of $I^{N+1}-I^{N'}$ transition-array patterns in ionic spectra // *Phys. Rev. A*. 1984. Vol. 30, No 6. P. 3026–3032.

105. Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M. Variance of the distributions of energy levels and of the transition arrays in atomic spectra. III. Case of spin-orbit-split arrays // Phys. Rev. A. 1985. Vol. 31, N 4. P. 2248–2259.
106. Tsutsumi K. The X-ray non-diagram lines $K\beta'$ of some compounds of the iron group // J. Phys. Soc. Japan. 1959. Vol. 14, No 12. P. 1696–1706.
107. Нефедов В. И. Мультиплетная структура $K\beta, \beta'$ -линий переходных элементов // Журнал структурной химии. 1964. Т. 5, № 4. С. 649–651.
108. Salem S. I., Hockney G. M., Lee P. L. Splitting of the $3p$ levels in the transition elements and their oxides // Phys. Rev. A. 1976. Vol. 13, N 1. P. 330–334.
109. Salem S. I., Scott B. L. Splitting of the $4d_{3/2}$ and $4d_{5/2}$ levels in the rare-earth elements and their oxides // Phys. Rev. A. 1974. Vol. 9, N 2. P. 690–696.
110. Заикин Ю. Ф., Логинов А. В., Рамонас А. А., Рябцев А. Н. Спектры кобальтоподобных ионов Rb XI и Sr XII // Лит. физ. сб. 1983. Т. 23, № 3. С. 83–90.
111. Bloom S. D., Goldberg A. Collective vector method for the simulation of large atomic $E1$ transition arrays // Phys. Rev. A. 1986. Vol. 34, N 4. P. 2865–2870.
112. Bauche-Arnoult C. et al. Interpretation of the spectra of a laser-irradiated Au plasma in the 3.0–4.0 Å range // Phys. Rev. A. 1986. Vol. 33, N 1. P. 791–793.
113. Zigler A. et al. Use of unresolved transition arrays for plasma diagnostics // Phys. Rev. 1987. Vol. 35, N 1. P. 280–285.
114. Porter C. E., Thomas R. G. Fluctuations of nuclear reaction widths // Phys. Rev. 1956. Vol. 104, No 2. P. 483–491.
115. Learner R. C. M. A simple (and unexpected) experimental law relating to the number of weak lines in a complex spectrum // J. Phys. B. 1982. Vol. 15, N 24. P. L891–L895.
116. Ekberg J. O. Term analysis of Fe V // Physica Scripta. 1975. Vol. 12, N 1–2. P. 42–57.
117. Bauche J., Bauche-Arnoult C. Mixing of many transition arrays in atomic spectra // J. Phys. B. 1989. Vol. 22, No 16. P. 2503–2515.
118. Cowan R. D. Cancellation effects in computed atomic transition probabilities // J. Phys. 1970. Vol. 31, N 11–12, Coll. C4. P. 191–201.
119. Aymar M. Cancellation effects in computed lifetimes of $3s3p^n$ levels for third-row atoms and ions // Nucl. Instr. Meth. 1973. Vol. 110, N 1. P. 211–217.
120. Mandelbaum P., Finkenthal M., Schwob J. L., Klapisch M. Interpretation of the quasicontinuum band emitted by highly ionized rare-earth elements in the 70–100 Å range // Phys. Rev. A. 1987. Vol. 35, N 12. P. 5051–5509.
121. O'Sullivan G., Carroll P. K. $4d-4f$ emission resonances in laser-produced plasmas // J. Opt. Soc. Amer. 1981. Vol. 71, N 3. P. 227–230.
122. Amusia M. Ya. Collective effects in photoionization of atoms // Adv. Atom. Mol. Phys. N. Y.: Acad. Press, 1981. Vol. 17. P. 2–54.
123. Connerade J. P. The physics of non-Rydberg states // New Trends in Atomic Physics. Amsterdam: New Holland, 1984. Pt. 2. P. 643–696.
124. Грудзинская Й. Й. Дисперсия спектра фотопоглощения $n_1 l_1^{4l_1+2} n_2 l_2^{N_2} \rightarrow \rightarrow n_1 l_1^{4l_1+1} n_2 l_2^{N_2+1}$ // Лит. физ. сб. 1986. Т. 26, № 5. С. 536–547.
125. Демехин В. Ф., Шелкович Т. В. Тонкая структура $M_{IV, \nu}$ - и $N_{IV, \nu}$ -спектров поглощения редкоземельных элементов // Физ. тв. тела. 1974. Т. 16, № 4. С. 1020–1027.
126. Radtke E.-R. Systematic comparisons between the $4d$ spectra of lanthanide atoms and solids // J. Phys. B. 1979. Vol. 12, No 3. P. L77–L81.
127. Thole B. T., Van der Laan G. Linear relation between X-ray absorption branching ratio and valence-band spin-orbit expectation value // Phys. Rev. A. 1988. Vol. 38, N 4. P. 1943–1947.
128. Заболоцкий Е. И. Анализ вкладов в мультиплетную структуру в приложении к рентгеноэлектронным спектрам внутренних уровней редких земель. Параметры энергии и таблицы переходов. I. $4f$ -спектры. Деп. в ВИНТИ. 1985. № 1925–85.
129. Fadley C. S., Shirley D. A. Multiplet splitting of metal-atom electron binding energies // Phys. Rev. A. 1970. Vol. 2, N 4. P. 1109–1120.
130. Сухоруков В. Л., Явна С. А., Демехин В. Ф., Лагутин Б. М. Влияние коллективных эффектов и поля окружения на структуру $3s$ -уровня элементов группы железа // Коорд. химия. 1985. Т. 11, № 4. С. 510–515.

131. Демехин В. Ф. и др. Мультиплетная структура рентгеновских и электронных спектров редкоземельных элементов // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1974. Т. 38, № 3. С. 593—598.
132. Cohen R. L., Wertheim G. K., Rosencwaig A., Guggenheim H. J. Multiplet splitting of the 4s and 5s electrons of the rare earths // Phys. Rev. B, 1972. Vol. 5, N 3. P. 1037—1039.
133. McFeely F. R., Kowalczyk S. P., Ley L., Shirley D. A. Multiplet splittings of the 4s and 5s core levels in the rare-earth metals // Phys. Lett. A. 1974. Vol. 49, N 4. P. 301—302.
134. Ekstig B., Kallne E., Noreland E., Manne R. Electron interaction in transition metal X-ray emission spectra // Phys. Scripta. 1970. Vol. 2, N 1—2. P. 38—44.
135. Каразия Р. И., Рудзикайте Л. С. Средняя энергия оже-спектра и его спин-дублетных групп линий // Лит. физ. сб. 1988. Т. 28, № 1. С. 3—14.
136. Werme L. O., Bergmark T., Siegbahn K. The high resolution $L_{2,3}MM$ and $M_{4,5}NN$ Auger spectra from Krypton and $M_{4,5}NN$ and $N_{4,5}OO$ Auger spectra from Xenon // Phys. Scripta. 1972. Vol. 6, N 2—3. P. 141—150.
137. Грудзинскас Й. Й., Каразия Р. И., Кучас С. А. Оже-переходы при распаде вакансий в субвалентных оболочках Кг и Хе // Лит. физ. сб. 1983. Т. 23, № 4. С. 23—33.
138. Зигбан К. и др. Электронная спектроскопия: Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 493 с.
139. Uylings P. H. M. Effective electrostatic operators calculated with second quantization // J. Phys. B. 1985. Vol. 18, N 7. P. 1267—1285.

REZIUMĖ

Monografijoje susisteminti įvairūs teoriniai metodai (kvantmechaniniai, antrinio kvantavimo, grupių teorijos, diagraminiai) atominių dydžių sumoms rasti ir suminėms bei vidutinėms atomų charakteristikoms gauti. Pastarosios dažnai naudojamos tiek gvildenant atomo fizikos klausimus, tiek ir pritaikant šio mokslo žinias.

Knygos pradžioje apžvelgiami kvantmechaniniai sumavimo metodai. Pateikiamos osciliatorių ir linijų stiprumų, matricinių elementų ir judesio kiekio momento teorijoje vartojamų dydžių sumų išraiškos.

Pagrindinėje knygos dalyje aprašoma, kaip gaunamos įvairių atominių spektrų vidutinių charakteristikų (vidutinės energijos, dispersijos, asimetrijos, eksceso) algebrinės išraiškos. Bendruoju metodu, kurį išplėtojo autorius ir jo bendradarbiai, tokias išraiškas galima gauti energijos lygmenų, emisijos ir Auger spektrams. Tai išplečia sudėtingų spektrų, kuriuos spinduliuoja plazma ar laisvieji atomai su keliais atviraisiais sluoksniais, teorinio aprašymo galimybes. Algebrinės išraiškos taip pat padeda tirti bendruosius spektrų dėsningumus. Apibrėžiami ir analizuojami vidutiniai dydžiai, apibūdinantys daugiaelektronius efektus atomuose.

Trečioje dalyje aprašomi metodai dalinėms sumoms rasti. Tuo tikslu yra taikomas antrinio kvantavimo vaizdavimas. Šiais metodais nagrinėjamos fotoelektronų ir fotosužadimo spektrų vidutinės charakteristikos, taip pat nustatoma atominių dydžių priklausomybė nuo sukinio, izosukinio ir pilnutinio momento kvantinių skaičių, o pastaroji panaudojama lygmenų bei linijų grupėms spektruose nagrinėti. Aptariami lygmenų ir linijų ansamblių statistiniai dėsningumai ir jų pasiskirstymo nukrypimai nuo normaliojo pasiskirstymo.

SUMMARY

Various methods for obtaining the explicit expressions for sums of atomic quantities (quantum mechanical, second quantization, group theoretical, diagrammatic methods) are systematized. Such sums frequently appear in atomic physics and its applications.

The quantum mechanical methods of summation are surveyed. The expressions for the sums of the oscillator and line strengths, matrix elements and quantities of angular momentum theory are presented.

The principal part of the book is devoted to the determination of closed-form expressions for mean characteristics of atomic spectra, such as the average energy, variance, skewness and excess. The general method, that the author and coworkers developed, enables such expressions for energy level, emission and Auger spectra to be found. This extends the possibilities to describe unresolved transition arrays, emitted by plasma or free complex atoms with several open shells. Explicit formulae are also useful in the study of regularities of the spectra. The expressions for mean characteristics of many-body effects in atoms are presented and analysed, too.

The third part of the book is devoted to the methods of summation upon quantum numbers of some states or of some of the quantum numbers. For these purposes the second quantization representation is employed. Those methods enable to find closed-form expressions for mean characteristics of photoelectronic and photoexcitation spectra. The dependence of atomic quantities on the spin, isospin and total momentum quantum numbers can also be established and used to analyse the groups of lines in the spectra. Level and line statistics and its deviation from the Gaussian distribution are studied as well.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоионизационная ширина уровня 159, 166, 167
- Асимметрия спектра 51
излучения 195, 197
уровней энергии 129, 131—135, 146
- Вакуумное среднее 66, 70
- Взаимодействие
двухэлектронное 130, 146
одноэлектронное 130, 146
спин-орбитальное 36, 37, 110, 121, 129—132, 151, 158, 185, 186, 213, 217, 225, 232—236
электростатическое 122, 130, 131, 159, 178, 186, 190, 217, 220, 226, 234
обменное 101, 149, 152, 220, 222
- Вероятность
оже-перехода 224
радиационного электрического дипольного перехода 160
фотовозбуждения 210
фотоионизации 215
- Вертекс 72
- Верхний терм 130, 150, 151
- Вигнера распределение 147
- Гамильтона линия 18, 19, 83
- Гамильтониан атома 36
унитарно-неприводимый 119, 136, 162, 176, 215
- Гаусса ортогональный ансамбль частиц 147, 149
- Генеалогический коэффициент 59
для частично и почти заполненных оболочек 60
с несколькими отщепленными электронами 61, 105—107
факторизация 104
- Грама—Шарлье ряд 50, 51
- Группы линий в спектре излучения 185—191
оже 232—237
фотовозбуждения 212, 213
фотоэлектронном 220—222
- Группы уровней энергии 149—159
верхние и нижние, обусловленные обменным электростатическим взаимодействием 152—157, 194
спин-дублетные 110, 159
спиновые 150—152, 171
- Диаграммы моментные (угловых моментов) 15—24
- Диаграммы суммирования 72—80, 120, 121, 123, 126, 179, 184, 185
неэквивалентные 75—79
основные 78, 79, 126, 184
преобразование к моментным диаграммам 79—83
- эквивалентные 75—79, 87
- Дисперсия спектра 48
излучения 179—183
оже 223, 229
распределения z -проекции полного момента 109, 198, 199
уровней энергии 122
конфигурации 122, 123, 130, 180
подконфигурации 157, 158
фотовозбуждения 212
фотоэлектронного 214, 215, 217
- Заселенности уровней 55, 173
при локальном термодинамическом равновесии 55, 175, 198
пропорциональные статвесам 55, 191
- Зона возбуждения 193
моменты 193
средняя энергия 193, 194
- Зона излучения 193
моменты 193
средняя энергия 193, 194
- Изоспин 111, 115
- Изоспиновый базис 115, 117, 154, 155
- Интенсивность линии излучения 47, 53, 173
- Квазиспин 111—114
- Коллапс волновой функции электрона 55, 195, 209
- Комбинированное суммирование 110, 159, 191, 234
- Комплекс конфигураций
моменты 135, 136
смешивание конфигураций 136, 139, 202
переходы между комплексами 173, 202
средняя энергия 136
- Конфигурации
бриллюэновские 69, 115, 137, 141, 203
сильно смешивающиеся 133, 207, 209
сопряженные 44
с p^N -оболочкой 130—133
с d^N -оболочкой 131—134, 144—146, 148, 201
с f^N -оболочкой 131—135, 146
с одним электроном или вакансией 129, 190, 232
сложные 144, 201
- Коэффициент
ветвления 213, 214, 220
Вигнера ($3j$ -коэффициент) 13
генеалогический 59
Клебша—Гордана 13—17, 65

- графическое изображение 15
 обобщенный (ОКГ) 14
 соотношения ортогональности 13
 6j-17
 9j-17
 L-оператор 74
 L-число 74, 83, 127, 188
 Матрица преобразования 14, 17, 24
 Метод неразрешенных совокупностей переходов 196—198
 Минимальные суммы 71, 79
 дисперсии спектра излучения 181—183
 преобразование 79—84, 187, 189, 234
 среднего от произведения
 двух операторов двухэлектронного взаимодействия 85
 двух операторов электростатического взаимодействия 137
 двух операторов электростатического и двух — спин-орбитального взаимодействия 126, 127
 k одноэлектронных операторов 120
 трех операторов двухэлектронного взаимодействия 88, 226—228
 средней энергии спектра
 оже 226—228
 излучения 177
 третьего момента спектра излучения 184
 Момент линии 53
 Момент спектра 46
 комплекса конфигураций 135, 136
 начальный 47, 136
 спектра фотовозбуждения 56
 центральный 47, 48, 51, 54, 119, 174
 уровней энергии 119
 фермионной системы 143
 фотоэлектронного 56
 распределения
 обобщенных сил осцилляторов 34
 проекции полного момента 108, 109
 сил осцилляторов 25—30
 N-множитель 71, 74, 75, 83
 Непрерывный спектр 25, 29, 33, 48
 Нормальное распределение 50, 51, 134, 135, 143, 147, 195
 Нормальный вид оператора 40, 58, 66, 95, 216
 Оболочка электронов
 почти заполненная 45
 частично заполненная 45
 Обгибающая спектра 49, 51, 54, 195, 196, 229
 Оже-спектр
 группы линий 232—237
 дисперсия 228, 229
 сдвиг средней энергии 224—226
 сила совокупности переходов 225, 232
 средняя энергия 224
 Оператор
 взаимодействия внутри оболочки 39
 взаимодействия между оболочками 40
 двухэлектронного типа (двухэлектронный) 36, 38—40, 67—69
 изоспина 155
 квазиспина 112
 кинетической и потенциальной энергии электронов 36, 137, 141
 межконфигурационного взаимодействия 40, 69
 обобщенный единичный $W^{(kk')}$ 38, 41
 нормального вида 40, 58, 66, 95, 216
 одноэлектронного типа (одноэлектронный) 36, 38, 41, 66
 перестановок 79, 86, 89, 184
 перехода электрического дипольного 11, 37
 формы «длины» и «скорости» 26, 160
 перехода электрического мультипольного 37, 72
 матричные элементы 45, 220, 248, 249
 проектирования 67
 p -электронный 36, 38, 70
 спаривания с определенным изоспином 116
 квазиспином 113
 спином 102, 103
 спиновый 103, 104
 спин-орбитального взаимодействия 37, 71, 119, 176
 матричные элементы 45, 247
 унитарная неприводимость 71, 119
 стандартный единичный $U^{(k)}$, $V^{(kk')}$, $V^{(kk'k'')}$ 37, 41, 90
 матричные элементы 241—243
 унитарно-неприводимый 64, 66—71, 119, 137, 140
 числа пар электронов 102
 числа электронов 98, 105
 электростатического взаимодействия 36, 41, 58, 68, 93, 119, 154, 161, 176, 224
 матричные элементы 44, 45, 150—154, 243—246
 эффективный 46, 95—99, 104, 141, 161—166, 210, 216—219, 249—254
 Операторы рождения и уничтожения электронов 38, 40, 41
 в пространстве изоспина 115
 в пространстве квазиспина 112
 графическое изображение 24

правила антикоммутации 39

Основной
терм 130, 132, 150, 151
уровень 52, 130, 151

Перестановка операторов в среднем 44

Плотность
интенсивности 49, 53
состояний 48
уровней 48, 52, 146

Подконфигурация 83

Полуэмпирические параметры 142, 143

Поляризованное излучение 25, 33, 34, 168

Правила сумм
Вигнера—Кирквуда 31, 33
генеалогических коэффициентов 60, 61, 104—107
матричных элементов 9, σ , 58
множителей Ланде 9
сил линий 168—173
сил осцилляторов 25—31, 39
Слэтера 9, 150

Правило
Бете 35
инвариантности среднего 45
Томаса—Райхе—Куна 27
Хунда 150—153

Представление вторичного квантования 38, 94

Принцип спектроскопической устойчивости 11

Пуассона закон распределения 147

Рака лемма 65

Распределение
Вигнера 147, 148
интенсивности 47, 49
нормальное (гауссовское) 50, 51, 134, 135, 143, 144, 147, 195
полукруговое 143
Портера—Томаса 200
Пуассона 147
расстояний между соседними уровнями 146—148
сил линий 199—201
сил осцилляторов 25, 28, 55, 201, 202, 209
уровней энергии 48, 49, 143—149

Ядерно-релятивистские эффекты 6, 119, 132, 157, 198, 232
S-средние 100—107

Свертка операторов 70, 72
графическое изображение 72
левая 70, 72, 75
правая 70, 72, 75

Сдвиг средней энергии спектра излучения 176—178
оже 224—226
фото возбуждения 210, 211
фотоэлектронного 215, 217, 219

Сила
конфигурационной J-группы 171
линии 168—172, 174
мультиплета 169—171
осциллятора 25
обобщенная 34
перехода 168, 169
смешивания конфигураций 140, 231, 232

Сила совокупности переходов между комплексами конфигураций 173, 203
оже 12, 224, 225, 232
радиационных дипольных 11, 12
электрических мультипольных 172, 173

Симметрия
между электронами и вакансиями 44—46, 105, 107, 134, 178, 181, 184, 204, 206, 228, 229, 231
системы частиц 146, 148

Случайных матриц метод 143

Смешивание конфигураций 43, 133, 135—143, 160, 173, 202—209, 215, 231, 232
влияние на спектр излучения 202—209
поправка к энергии уровня 141, 142
поправки к моментам спектра 136, 139
сила смешивания 140, 231, 232
средняя поправка 141
средние характеристики 135—143

Спаривание операторов 96

Спектр излучения
горячей плазмы 196
группы линий в нем 185—191
дисперсия 179—183
огibaющая 195, 196
сдвиг средней энергии 176—178
средняя энергия 174, 186, 193
статистика линий 199—202
сужение вследствие смешивания конфигураций 207—209
третий момент 183—185
центральный момент 174

Спектр уровней энергии
асимметрия 129, 131—135, 146
дисперсия 122, 123, 130, 180
дублетная структура 130
полуэмпирический метод расчета 142, 143
средняя энергия 122
статистика уровней 143—149
третий момент 123—125, 130
центральный момент 119
четвертый момент 125—129
ширина 48, 50, 130, 141
экспесс 129, 131—134, 146

Спектр фотовозбуждения 31, 209—214
гигантские максимумы 209
дисперсия 212
группы линий 212, 213

- коэффициент ветвления 213, 214
- сдвиг средней энергии 210, 211
- средняя энергия 210
- Спектральная жесткость 146, 148, 149
- Среднее от произведения операторов 42—46, 70
 - двух двухэлектронных 84
 - двух операторов — электростатического и двух — спин-орбитального взаимодействий 126, 128, 129
 - двух электростатического взаимодействия 85, 122
 - k одноэлектронных 120, 121
 - k спин-орбитального взаимодействия 121
 - одного оператора электростатического и трех — спин-орбитального взаимодействия 126, 128
 - правило инвариантности 45
 - составленных из единичных тензоров 90—93
 - трех двухэлектронных 85, 86
 - трех электростатического взаимодействия 86, 123, 125
 - четырех двухэлектронных 87—89
 - четырех электростатического взаимодействия 125
- Среднее расстояние между уровнями одной конфигурации 49, 147
 - двух смешивающихся конфигураций 140, 231
- Среднее частичное 100
- Средняя энергия
 - конфигурации 62, 119, 246
 - с определенным изоспином 116, 117
 - с определенными спинами 101, 102
- комплекса конфигурации 136
- оболочки с определенным квазиспином 113
- спином 10, 103, 150
- числом старшинства 114
- подконфигурации 247
- спектра 47
- излучения 174, 186, 193
 - оже 224
 - уровней энергии 122
 - фотовозбуждения 210
 - фотоэлектронного 214, 220, 221
- Статвес оболочки 12
- Статистика
 - линий спектра излучения 199—202
 - уровней энергии 143—149
- Статистическая гипотеза 143
- Суммирование
 - генеалогических коэффициентов 104
 - коэффициентов КГ 16
 - $3nj$ -коэффициентов 22, 62
 - матричных элементов 57, 62
 - по квантовому числам промежуточных состояний 94
 - сил осцилляторов 26—33
- Суммы
 - генеалогических коэффициентов 59—62, 104—107
 - квадратов матричных элементов 12
 - коэффициентов Вигнера 238
 - $6j$ - и $9j$ -коэффициентов 22, 62, 63, 238—240
 - минимальные 71, 79
 - нестандартные 22, 240
 - сил линий 168—172
 - сил осцилляторов 25—31, 167
 - частичные 94
- T -среднее 116—118
- Тензорное произведение операторов 23
- Тензорный оператор
 - графическое изображение 23
- Теорема
 - Вика 96, 99
 - вириала 28
 - разложения диаграммы 19
 - сложения сферических функций 8
- Тип связи
 - jj — 40, 83, 84, 132, 135, 158, 171, 173, 186, 233, 234
 - LS — 84, 132, 149, 151, 158, 159, 169, 211, 218, 233, 234
 - мера 132
 - промежуточная 56, 136, 175, 198, 210
- Топологическая эквивалентность диаграмм
 - моментных и фейнмановских 15
 - суммирования и моментных 79
- Условие полноты базиса 7, 9, 27, 30, 95
 - одноэлектронных волновых функций 7
 - радиальных, сферических и спин-овых функций 7
- Усреднение по многоэлектронным квантовым числам за исключением квантовых чисел
 - изоспина 116, 117
 - квазиспина 113, 114
 - полного момента 108
 - спиновых 100—107
- Форма линии 53, 54
- Фотоэлектронный спектр
 - дисперсия 214, 215, 217
 - группы линий 220—222
 - сдвиг средней энергии 215, 217, 219
 - средняя энергия 214, 220, 221
- Функция распределения
 - интенсивности 49
 - состояний 49
 - уровней 49, 52, 145, 148
- Центральный момент спектра 47
 - с учетом уширения линий 54
 - связь с начальными моментами 47

- связь со структурными множителями 51
- Частично-дырочный базис 155
- Частичный ранг оператора 66, 70, 146, 216, 217, 219
- Частота
- состояний 48
 - уровней 48
- Число
- линий переходов 198—200
 - уровней с определенным полным моментом 108, 109
 - состояний оболочки с данной проекцией
 - полного момента 108
 - спина 10, 100 - состояний оболочки с определенным изоспином 115
 - спином 10, 100
- Ширина
- линии 53
 - спектра 48, 50
 - спектра уровней энергии 48, 50, 130, 131
 - уровня
 - автоионизационная 159, 166, 167
 - естественная 159—167
 - инвариантность 160, 165, 167
- оже 160
 - радиационная 160—162, 165, 166
- Экссесс спектра 51
- Элементы
- группы железа 53, 192, 201, 220, 221
 - инертные газы 30
 - лантаноиды 149, 192, 195, 201, 209, 212, 220, 221
 - щелочные 30
 - щелочноземельные 30
- Энергия связи 28, 215
- Эффективный оператор 46, 95—99
- в приближении смешивания конфигураций 46, 141
 - двухэлектронный 91
 - метод нахождения 95—99
 - трехэлектронный 91
 - частично усредненный 104
 - четырёхэлектронный 93
- Эффективный оператор, соответствующий произведению операторов
- $O^{(1)}O^{(1)} \dagger$ 97, 98, 161
 - $D\mathcal{H}D \dagger$ 162—165, 211
 - $D\mathcal{H} \dots \mathcal{H}D$ 216, 217, 219
 - H_0H_0 142
 - $H^{\circ}H^{\circ}$ 141, 217
 - $H^{\circ}H^{\circ}$ 141, 166, 217, 249—254

CONTENTS

PREFACE	5
1. QUANTUM-MECHANICAL METHODS OF SUMMATION	7
1.1. Sums of the Wave Functions and Their Weights. The Principle of Spectroscopic Stability	7
1.2. Graphical Summation of Angular-Momentum Theory Quantities	13
1.3. Sums of Oscillator Strengths and Its Moments	25
2. OPERATORS, AVERAGES OF OPERATORS AND MOMENTS OF SPECTRA	35
2.1. Operators in Second Quantization Representation	36
2.2. Averages of Operators and Their Properties. Effective Operators	42
2.3. Moments of Spectra. Level and Line Distribution Functions	46
2.4. General Sum Rules. Direct Summation of Matrix Elements	57
3. GENERAL METHOD OF SUMMATION OVER ALL MANY-ELECTRON QUANTUM NUMBERS	63
3.1. Dependence of Averages upon Electrons Numbers and Its Determination Using Irreducible Representations of $R(8l+5)$ and $U(4l+2)$ Groups	63
3.2. Diagrammatic Method for Obtaining Expressions of Averages	71
3.3. Averages of Two, Three and Four Coulomb Interaction Operators	84
3.4. Averages of Operators Constituted from the Unit Tensors	90
4. PARTIAL SUMS OF ATOMIC QUANTITIES	94
4.1. Summation over Quantum Numbers of Intermediate States	94
4.2. Averaging of the Atomic Quantities over Many Electron Quantum Numbers except Spin Numbers	100
4.3. Mean Quantities Dependent on Total Momentum Quantum Numbers	108
4.4. Dependence of Electronic Shell Energy on Quasispin and Isospin Quantum Numbers	111
5. ENERGY LEVEL SPECTRUM	118
5.1. Moments of Spectrum. One-Electron Interaction's Contribution to the k th Order Momentum	119
5.2. Variance, Asymmetry and Excess of Single-Configuration Energy-Level Spectrum	122
5.3. Spectra of Atoms with One Open Shell and Their Peculiarities	129
5.4. Mean Characteristic of Configuration Mixing	135
5.5. Statistics of Levels	143
5.6. Groups of Levels in Spectrum	149
5.7. Levels Natural Widths and Lifetimes	159
6. EMISSION SPECTRUM	167
6.1. Sums of Line Strengths	168
6.2. Mean Energy, Variance and Asymmetry of Emission Spectrum	173
6.3. Groups of Lines in Emission Spectrum, Corresponding to the Transitions between two Configurations	185
6.4. Investigation and Approximate Description of Emission Spectrum with the Aid of Its Mean Characteristics. Statistics of Lines	193
6.5. Change of Spectrum through Configuration Mixing	202
7. PHOTOEXCITATION AND PHOTOELECTRON SPECTRA	209
7.1. Mean Energy and Variance of the Photoexcitation Spectrum	210
7.2. Photoelectron Spectrum	214
8. AUGER SPECTRUM	222
8.1. Mean Energy and Variance of the Auger Spectrum. Mean Distance between the Levels of Two Mixing Configurations	223

8.2. Group of Lines with Definite Total Angular Momenta in Auger Spectra and Its Characteristics	232
Appendix 1. Some Sums of Wigner's Coefficients	238
Appendix 2. Main Formula for the 6j- and 9j- Coefficient Sums	238
Appendix 3. Matrix and Submatrix Elements of the Operators $U^{(k)}$, $V^{(k k')}$, Constituted from unit Tensors	241
Appendix 4. Matrix Elements of Coulomb Interaction Operator. Mean Energy of the Configuration and Subconfiguration	243
Appendix 5. Matrix Elements of Spin-Orbit Interaction Operator	247
Appendix 6. Matrix Elements of Radiative Electric Transition Operator	248
Appendix 7. Effective Operators H^{ef} for the Sums of Squares of the Coulomb Interaction Operators Matrix Elements between Two Configurations	249
BIBLIOGRAPHY	255
Summary in Lithuanian	261
Summary in English	262
INDEX	263
Contents in Russian	270