

25 Коэффициенты векторного сложения

В модели центрально-симметричного поля расчёты многих характеристик сложных атомов требуют знания коэффициентов векторного сложения, или $3nj$ -символов. К таким характеристикам относятся вероятности спонтанных переходов, а также сечения и скорости различных реакций. В этой главе мы познакомимся с основными свойствами $3nj$ -символов.

25.1 Два типа связи: LS и jj

Термы элементов группы железа принято обозначать в терминах LS -связи. Для качественного анализа такой подход вполне приемлем, но количественные исследования спектров указывают на заметные отклонения от этой схемы в ее «чистом» виде.

Напомним порядок сложения угловых моментов в случае LS -связи: сперва находим суммарный угловой момент

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$$

и суммарный спиновый момент

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i,$$

а после определяем полный момент

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}.$$

Рис.25.1 даёт наглядное представление о выполняемых действиях для случая двухэлектронной системы. Признаком того, что к атомной си-

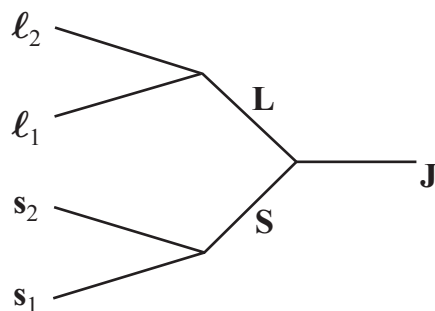


Рис. 25.1. Сложение моментов в схеме LS -связи

стеме применима схема LS -связи служит энергетическая структура термов и уровней: расстояние между уровнями одного терма должно быть



Рис. 25.2. Структура уровней энергии в схеме LS -связи

значительно меньше, чем расстояние между уровнями разных термов, как на рис. 25.2. Такая структура осуществляется в том случае, если орбитальные моменты взаимодействуют между собой сильнее, чем орбитальный момент со спиновым. Она реализуется у химических элементов начала таблицы Менделеева. С ростом заряда ядра Z растет роль спин-орбитального взаимодействия. Напомним, что оно имеет магнитную природу и пропорционально *четвёртой степени* Z , в то время как электростатическое взаимодействие зависит от Z линейно.

В случае атомов тяжелых элементов и многозарядных ионов схема сложения моментов усложняется, и энергетическая структура приобретает черты другой схемы, так называемой jj -связи. В ней порядок сложения моментов иной. Сперва находятся полные моменты для отдельных электронов:

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i, \quad (25.1)$$

и только потом определяется полный момент системы:

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i. \quad (25.2)$$

Значения квантовых чисел угловых моментов j_i и J , в соответствии с общим правилом сложения моментов, должны подчиняться следующим условиям:

$$|l_i - s_i| \leq j_i \leq l_i + s_i, \quad |j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2. \quad (25.3)$$

Схематически jj -связь изображена на рис.25.3. Структура энергетических уровней для jj -связи представлена на рис.25.4. Рассмотрим систему из двух неэквивалентных p -электронов: $j_1 = 1/2, 3/2$ и $j_2 = 1/2, 3/2$. В случае LS -связи у нас было обозначение:

$$npn'p^zL_J.$$

Теперь уровни будут обозначаться:

$$(npj_1, n'pj_2)_J, \text{ или сокращенно } (j_1, j_2)_J.$$

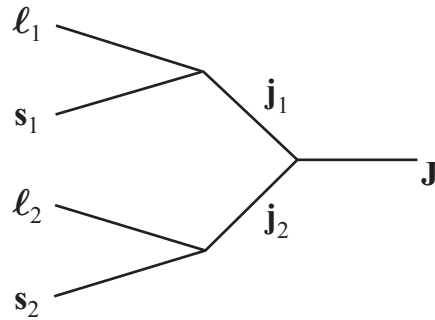


Рис. 25.3. Сложение моментов в схеме jj -связи



Рис. 25.4. Расположение уровней энергии в схеме jj -связи

Система из двух неэквивалентных p -электронов, в соответствии с (25.3), имеет следующие уровни:

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_{0,1}, \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_{1,2}, \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)_{1,2}, \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_{0,1,2,3}, \quad (25.4)$$

в то время как раньше для LS -связи мы получили:

$${}^1S_0, {}^1P_1, {}^1D_2, {}^3S_1, {}^3P_{0,1,2}, {}^3D_{1,2,3}. \quad (25.5)$$

Подсчитаем, сколько раз фиксированное значение полного момента J встречается в схемах LS - и jj -связи. Например, в строке (25.4) нулевой момент имеют уровни: $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_0$ и $\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_0$, а в строке (25.5) уровни 1S_0 и 3P_0 — по два уровня в каждом случае. Результаты подсчётов приведены в таблице.

J	Кол-во уровней	
	LS -связь	jj -связь
0	2	2
1	4	4
2	3	3
3	1	1

Сравнение её второго и третьего столбцов показывает, что число реализаций полного момента не зависит от схемы сложения.

Рассмотрим случай jj -связи для двух эквивалентных p -электронов. Для неэквивалентных электронов мы получили уровни (25.4). Теперь уровней меньше. Согласно принципу Паули, два электрона в атоме не могут находиться в одном и том же состоянии, то есть, они не должны иметь одинаковые наборы квантовых чисел. В случае jj -связи это означает, что должно выполняться условие:

$$n_1 l_1 j_1 m_1 \neq n_2 l_2 j_2 m_2. \quad (25.6)$$

Поскольку для эквивалентных электронов главное и орбитальное квантовые числа уже одинаковы,

$$n_1 l_1 = n_2 l_2 = nl,$$

то мы должны следить за тем, чтобы не повторялись пары

$$j_1 m_1 \neq j_2 m_2. \quad (25.7)$$

Поэтому можно сразу исключить уровни $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_1$, $\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_3$, так как при равных полных моментах электронов, $j_1=j_2$, максимальное значение полного момента всей системы J предполагает равенство проекций $m_1 = m_2$. Кроме того, вследствие неразличимости электронов, исключим, например, терм $\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)$ и оставим терм $\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)$. Таким образом, остаются уровни

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_0, \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_{1,2}, \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_{0,1,2}.$$

Но это ещё не окончательное решение проблемы. Оказывается, терм $\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)$ не может иметь уровня $J=1$, в чём можно убедиться, составив таблицу всевозможных значений проекции полного момента $M=m_1+m_2$. В

$m_1 \backslash m_2$	-3/2	-1/2	+1/2	+3/2
-3/2	-3	-2	-1	0
-1/2	-2	-1	0	+1
+1/2	-1	0	+1	+2
+3/2	0	+1	+2	+3

Таблица 25.1. Проекция полного момента терма $\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)$

этой таблице мы должны исключить значения, находящиеся на диагонали, так как там $m_1=m_2$. Кроме того, следует исключить либо наддиагональную либо поддиагональную часть таблицы. Действительно, они отличаются лишь перестановкой квантовых чисел $m_1 \rightleftharpoons m_2$. В связи с тождественностью электронов, мы не можем эти квантовые числа

приписать определённой частице, но можем лишь утверждать, что один из электронов находится в состоянии m_1 , а другой — в состоянии m_2 . Исключённые значения M , например, поддиагональную часть вместе с диагональю, пометим цветом. Оставшиеся шесть значений проекции M соответствуют значениям $J=0$ и $J=2$.

Итак, в случае jj -связи система из двух эквивалентных p -электронов имеет следующие уровни:

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_0, \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_{1,2}, \quad \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_{0,2}. \quad (25.8)$$

В разделе 23.4 для случая LS -связи мы получили уровни: ${}^3P_{0,1,2}$, 1D_2 , 1S_0 . Снова можно убедиться в том, что различные значения полного момента J появляются одинаковое число раз в обеих схемах сложения (два раза $J=0$, один раз $J=1$, и два раза $J=2$).

Напомним, что LS -связь реализуется у лёгких элементов, для которых преобладающим является электростатическое взаимодействие электронов. С ростом заряда ядра возрастает роль магнитных взаимодействий, и связь угловых моментов приближается к jj -типу. Сказанное иллюстрирует рис. 25.5 для конфигурации двух эквивалентных p -электронов.

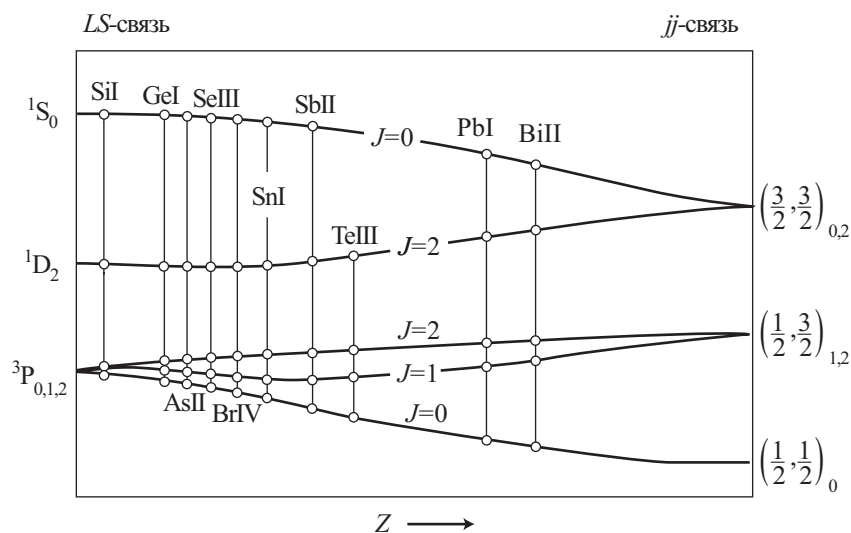


Рис. 25.5. Переход от LS - к jj -связи

люстрирует рис. 25.5 для конфигурации двух эквивалентных p -электронов. Слева, при малых значениях Z , расположение уровней близко к LS -типу, а при больших значениях Z происходит переход к схеме jj . В промежуточной области имеет место смешанная связь.

25.2 Jl -связь

Связи типа LS и jj называются *однородными*, поскольку электроны участвуют в них равноправным образом. Однородная связь наблюдается у электронов с одинаковыми характеристиками, например, с одинаковыми значениями квантовых чисел n и l . Если же характеристики электронов различаются, то схема связи становится неоднородной. Примером может служить так называемая Jl -связь, которая реализуется у атомов инертных газов, за исключением гелия.

Рассмотрим для определённости атом неона. При ионизации одного из $2p$ -электронов конфигурации основного состояния $1s^2 2s^2 2p^6$ атома возникает фтороподобный ион NeII в состоянии $1s^2 2s^2 2p^5$, к которому, как к пределу сходятся возбуждённые уровни атома $1s^2 2s^2 2p^5 nl$ ($n \geq 3$), схематически они изображены на рис.25.6. Электроны остова $2p^5$ силь-

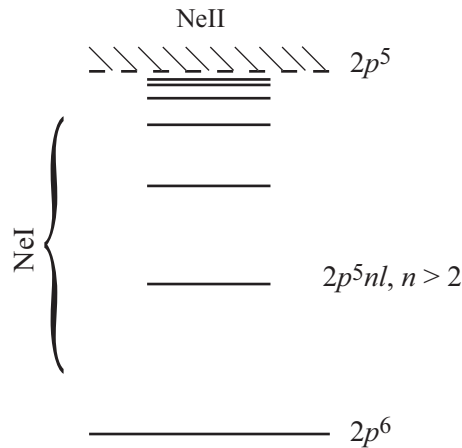


Рис. 25.6. Возбуждённые состояния неона вблизи границы ионизации

нее взаимодействуют друг с другом, чем с возбуждённым nl -электроном, и образуют терм 2P с уровнями $J_0 = 3/2, 1/2$. В соответствии с правилом Ланде, у основного состояния $J_0 = 3/2$.

Моменты валентного электрона складываются с полным моментом уровней «остова» $^2P_{3/2,1/2}$ способом, указанным на рис. 25.7. Сначала к

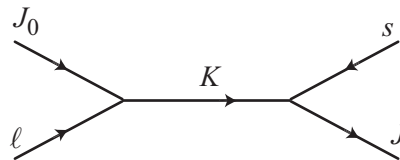


Рис. 25.7. Порядок сложения моментов в схеме J_0l -связи

моменту J_0 прибавляется орбитальный момент электрона l и в резуль-

${}^2P_{3/2}^o$		${}^2P_{1/2}^o$	
ns	$\left[\frac{3}{2} \right]$	ns'	$\left[\frac{1}{2} \right]$
np	$\left[\frac{1}{2} \right]$ $\left[\frac{3}{2} \right]$ $\left[\frac{5}{2} \right]$	np'	$\left[\frac{1}{2} \right]$ $\left[\frac{3}{2} \right]$
nd	$\left[\frac{1}{2} \right]$ $\left[\frac{3}{2} \right]$ $\left[\frac{5}{2} \right]$ $\left[\frac{7}{2} \right]$	nd'	$\left[\frac{3}{2} \right]$ $\left[\frac{5}{2} \right]$

Таблица 25.2. Термы возбуждённых состояний атомов инертных газов

тате получается промежуточный момент, который принято обозначать \mathbf{K} :

$$\mathbf{K} = \mathbf{J}_0 + \mathbf{l}. \quad (25.9)$$

Возможные значения соответствующего квантового числа K определяются по общей схеме сложения угловых моментов:

$$|J_0 - l| \leq K \leq J_0 + l. \quad (25.10)$$

На этом этапе получается терм $J_0 nl[K]$, или в более полных обозначениях:

$$n_0 p^5 {}^2P_{J_0}^o nl[K].$$

В таблице 25.2 представлены $[K]$ -термы для nl -электронов при $l=0, 1, 2$. Состояния электронов, соответствующие уровням, сходящимся к пределу ионизации ${}^2P_{1/2}^o$, принято отмечать штрихами. Их называют *смещёнными*, или *бойтлеровскими* состояниями (Н. Beutler).

На заключительном этапе к промежуточному моменту \mathbf{K} прибавляется спин возбуждённого электрона и получается полный момент атома:

$$\mathbf{J} = \mathbf{K} + \mathbf{s}.$$

Значение J определяется правилом сложения моментов:

$$|K - s| \leq J \leq K + s,$$

или, поскольку $s=1/2$, то

$$J = K \pm \frac{1}{2}. \quad (25.11)$$

Таким образом, для

$$K = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \dots$$

получаем уровни $[K]_J$:

$$\left[\frac{1}{2} \right]_{0,1}, \quad \left[\frac{3}{2} \right]_{1,2}, \quad \left[\frac{5}{2} \right]_{2,3}, \quad \left[\frac{7}{2} \right]_{3,4}, \dots$$

На рис.25.8 для атома неона представлен фрагмент диаграммы Гротриана, соответствующий нижним возбуждённым уровням nl с $n=3$. Уровни

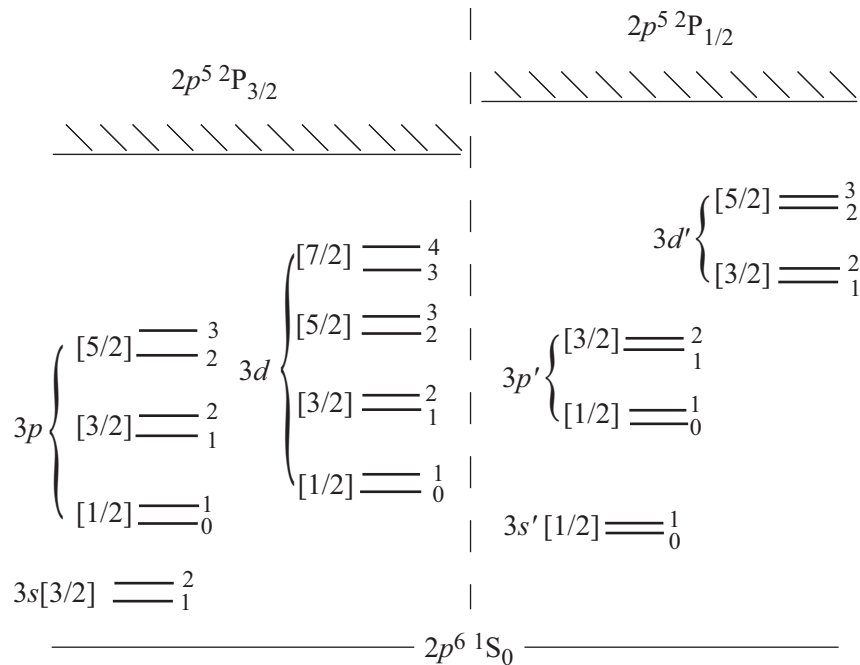


Рис. 25.8. Возбуждённые состояния атома неона

изображены схематически, их реальный масштаб и порядок следования отличается от идеального, приведённого на рисунке.

25.3 Элементы диаграммной техники

В разделе 18.9 при рассмотрении сложения орбитального и спинового моментов электрона с образованием полного момента атома мы ввели коэффициенты векторного сложения: коэффициенты Клебша-Гордона

$$C_{J_1 M_1 J_2 M_2}^{JM}$$

и связанные с ними симметризованные $3j$ -символы Вигнера

$$\begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ M_1 & M_2 & -M \end{pmatrix}, \quad (25.12)$$

которые связывают волновые функции двух базисов:

$$\begin{aligned} \text{исходного} & \text{ — } |J_1 M_1 J_2 M_2 \rangle \\ \text{и результирующего} & \text{ — } |J_1 J_2 J M \rangle. \end{aligned}$$

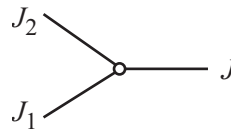
В общем случае при сложении N моментов переход от одного порядка сложения к другому приводит к появлению $3(N-1)j$ -символов Вигнера:

N	$3(N-1)j$	Обозначение	Графическое изображение
2	$3j$	$\begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix}$	
3	$6j$	$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ d & e & f \end{matrix} \right\}$	
4	$9j$	$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{matrix} \right\}$	

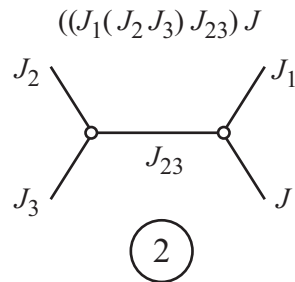
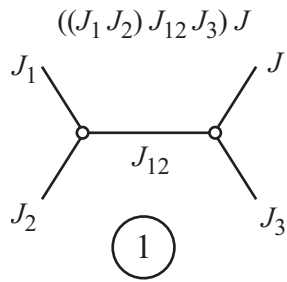
$3nj$ -символы выражаются через суммы произведений $3(n-1)j$ -символов, то есть, символов более низкого порядка.

С повышением порядка вырастает степень симметрии $3nj$ -символа. Так, если $3j$ -символ инвариантен только при *чётной* перестановке столбцов, то $6j$ -символ не изменяется при *любой* перестановке столбцов, а также при одновременной перестановке верхних и нижних элементов в любых двух столбцах; $9j$ -символы, кроме того, остаются прежними при отражении относительно обеих диагоналей. (Сводка формул для расчётов $3nj$ -символов содержится, например, в цитированной выше монографии И.И. Собельмана.)

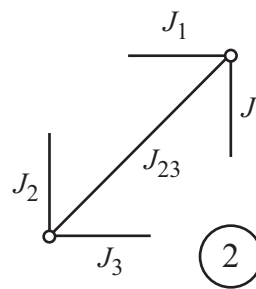
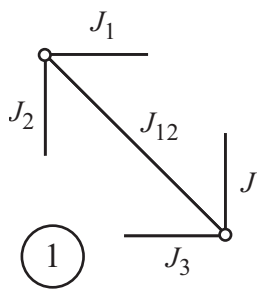
В теории углового момента весьма полезным является графическое представление символов Вигнера. Каждый из моментов изображается отрезком, длина и направление которого не имеют значения. Сложению двух угловых моментов соответствуют $3j$ -символы Вигнера (25.9), они изображаются «трёххвосткой»:



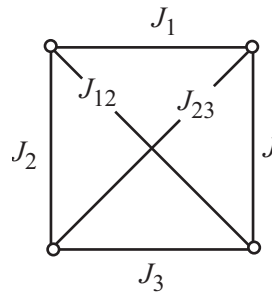
Сложение трёх моментов может быть выполнено тремя способами; рассмотрим два из них:



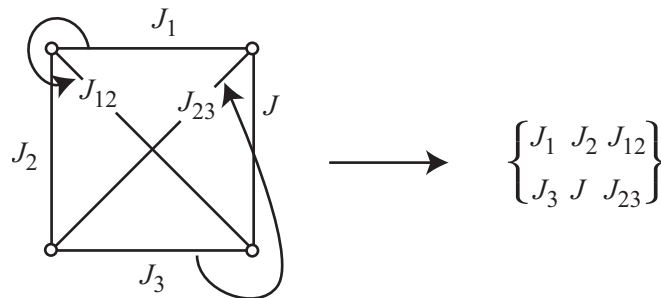
Развернём эти диаграммы следующим образом:



Теперь мы видим, что свободные концы диаграммы «смотрят друг на друга». Замкнём обе диаграммы в квадрат с двумя диагоналями:



Соответствующий $6j$ -символ составляется по двум противоположным вершинам:



Теперь рассмотрим сложение четырёх моментов для случая LS - и jj -связи. Преобразуем схемы на рис.25.1 и 25.3 следующим образом:

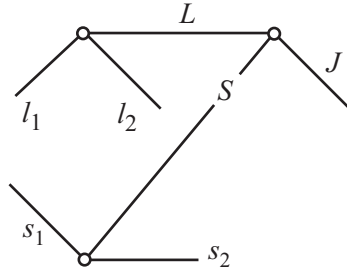


Рис. 25.1

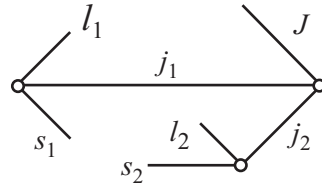
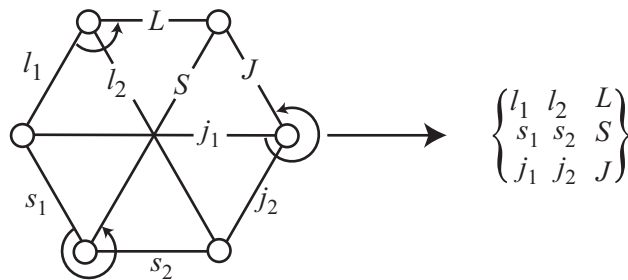


Рис. 25.3

и замкнём их в шестиугольник. Соответствующий $9j$ -символ расписывается по трём узлам (через один):



Перемещение по двум верхним строкам $9j$ -символа слева направо с последующим движением по последнему столбцу сверху вниз:

$$\begin{array}{ccc}
 l_1 & \equiv & l_2 & \longrightarrow & L \\
 & & & & \downarrow \\
 s_1 & \equiv & s_2 & \longrightarrow & S \\
 & & & & \downarrow \\
 & & & & J
 \end{array}$$

воспроизводит схему LS -связи

$$\left. \begin{array}{l} l_1 + l_2 = L \\ s_1 + s_2 = S \end{array} \right\} L + S = J.$$

С другой стороны, перемещение по двум первым столбцам сверху вниз

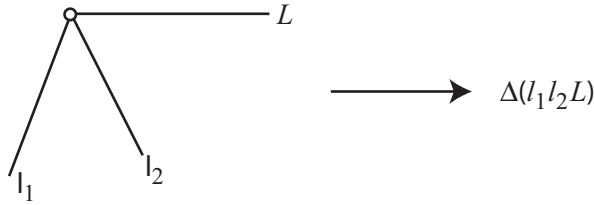
с последующим движением по нижней строке слева направо

$$\begin{array}{ccc}
 l_1 & \equiv & l_2 \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 s_1 & \equiv & s_2 \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 j_1 & \longrightarrow & j_2 \longrightarrow J
 \end{array}$$

соответствует схеме jj -связи:

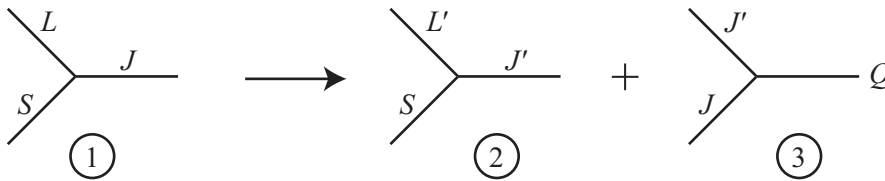
$$\left. \begin{array}{l} l_1 + s_1 = j_1 \\ l_2 + s_2 = j_2 \end{array} \right\} j_1 + j_2 = J.$$

Моменты, сходящиеся в каждой вершине диаграммы, должны удовлетворять *условию треугольника*, изложенному в разделе 18.9. Например,

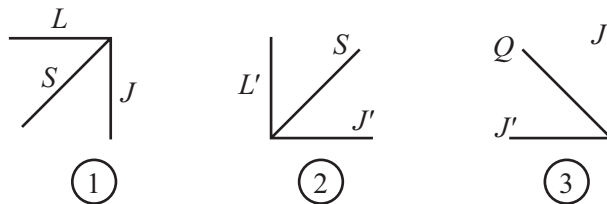


Напомним правило треугольника $\Delta(abc)$: ни одно из трёх чисел a , b или c не превосходит суммы двух других и не может быть меньше их разности.

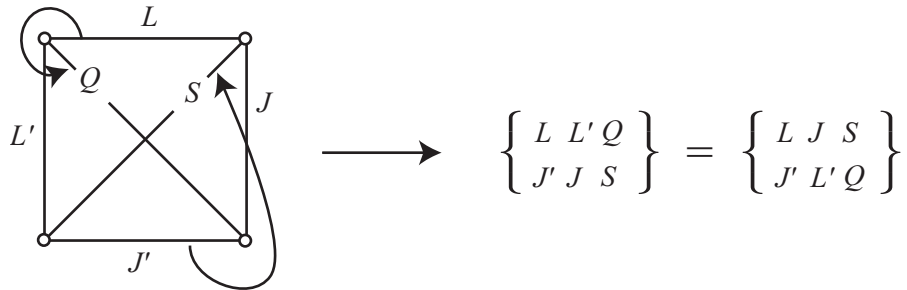
Коэффициенты векторного сложения входят в формулы для расчётов вероятностей и сечений элементарных процессов, в частности, вероятности спонтанного излучения. Для примера рассмотрим графическое изображение радиационного перехода между уровнями SLJ и $SL'J'$ с излучением фотона с моментом Q :



Преобразуем диаграммы (1), (2) и (3) следующим образом:



Теперь из них можно составить квадрат, которому соответствует $6j$ -символ Вигнера:



(Переставив элементы в двух последних столбцах, мы привели его к более привычному виду.) Квадрат этого $6j$ -символа входит в выражение для вероятности спонтанного излучения.