

М. А. ЕЛЪЯШЕВИЧ

СПЕКТРЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1953**

М. А. ЕЛЪЯШЕВИЧ

СПЕКТРЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1953

АННОТАЦИЯ

Монография лауреата Сталинской премии профессора М. А. Ельяшевича «Спектры редких земель» исчерпывающим образом охватывает вопросы спектроскопии редкоземельных элементов. В ней впервые систематизирован огромный экспериментальный и теоретический материал, относящийся к этой области современной оптики. Помимо спектров свободных атомов подробно рассмотрены спектры ионов редкоземельных элементов в растворах и кристаллах. Кроме обычных редкоземельных элементов (лантаноидов) в книге разобран большой материал о спектрах самых тяжелых элементов периодической системы Д. И. Менделеева, следующих за актинием (актиноидов).

Рассчитана на научных работников, работающих в области физики и химии редкоземельных элементов и спектроскопии, а также может быть использована студентами и аспирантами соответствующих специальностей.

Редактор В. А. Лешковцев.

Корректор С. Н. Емельянова.

Техн. редактор С. Н. Ахламов.

Подписано к печати 15/IX 1953 г. Бумага 70×108¹/₃₂, 15,06 бум. л. 39,05 печ. л. + 5 вкл. л. 2,22. 40,18 уч.-изд. л. 39 086 тип. зн. в печ. л. Т-06854. Тираж 5000 экз. Цена книги 20 руб. 10 коп. Переплет 1 р. 50 к. Заказ № 506.

Набрано в 4-й типографии им. Евг. Соколовой Союзполиграфпрома Главиздата Министерства культуры СССР. Ленинград, Измайловский пр., 29.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Введение	7

ЧАСТЬ I

СИСТЕМАТИКА СПЕКТРОВ АТОМОВ И ИОНОВ С ДОСТРАИВАЮЩИМИСЯ *f*-ОБОЛОЧКАМИ

§ 1. Методы определения схемы уровней энергии для сложных электронных конфигураций	10
§ 2. Термы конфигураций, состоящих из эквивалентных <i>f</i> -электронов	30
§ 3. Термы смешанных конфигураций, содержащих <i>f</i> -электроны	39
§ 4. Расположение уровней энергии	59
§ 5. Спектральные переходы между уровнями энергии	78
§ 6. Состояния атома во внешнем поле определенной симметрии	101
§ 7. Свойства симметрии и число уровней во внешнем поле	126
§ 8. Величина расщеплений уровней энергии ионов в поле кристаллической решетки	142
§ 9. Переходы между уровнями энергии ионов, входящих в состав кристаллической решетки	156
§ 10. Взаимодействие электронного движения с колебательным движением	183
§ 11. Явление Зеемана для свободных атомов редкоземельных элементов	190
§ 12. Явление Зеемана для ионов редкоземельных элементов в кристаллах	234
§ 13. Парамагнетизм ионов редкоземельных элементов	244

ЧАСТЬ II

ИСТОЛКОВАНИЕ СПЕКТРОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

§ 14. Экспериментальные данные о спектрах редких земель	253
§ 15. Определение схемы уровней энергии свободных атомов на основе экспериментальных данных	266
§ 16. Вероятность случайных совпадений разностей частот	273
§ 17. Общие результаты истолкования спектров свободных атомов редкоземельных элементов	289
§ 18. Спектры элементов от лантана до неодима	299
§ 19. Спектры самария, европия и гадолиния	327

§ 20. Спектры элементов от тербия до лютеция	353
§ 21. Спектры тория и урана	363
§ 22. Общие результаты истолкования спектров ионов редкоземельных элементов в кристаллах и растворах	392
§ 23. Электронные переходы между уровнями <i>f</i> -оболочки ионов лантаноидов в кристаллах и растворах	404
§ 24. Тонкая структура полос в спектрах ионов лантаноидов в кристаллах и растворах	426
§ 25. Аналитические применения спектров редкоземельных элементов	434
Литература	443
Предметный указатель	453

*Посвящается памяти
академика
ДМИТРИЯ СЕРГЕЕВИЧА
РОЖДЕСТВЕНСКОГО*

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1939—1940 гг. автором, по инициативе академика Д. С. Рождественского, возглавлявшего комиссию по редким землям Академии наук СССР, был написан обзор по спектрам атомов редких земель, который затем был издан небольшим тиражом Ленинградским государственным университетом.

Настоящая монография также посвящена спектроскопии редкоземельных элементов, но гораздо шире по своему охвату. Помимо изложения результатов большого числа работ по спектрам свободных атомов и ионов, появившихся за последние годы, в ней рассмотрены спектры ионов в кристаллах и растворах, обладающие характерной дискретной структурой. Наряду со спектрами лантаноидов разобраны и спектры актиноидов, которые также являются, как показало их изучение, спектрами редкоземельного типа.

Монография рассчитана как на спектроскопистов, — научных работников, аспирантов, студентов старших курсов, — так и на специалистов в смежных областях. Предполагается, что читатель знаком с общими основами теории и систематики атомных спектров. Более сложные вопросы, рассматриваемые в книге и требующие некоторого запаса знаний по квантовой механике, вынесены в петит.

Изложение вопросов систематики спектров рассчитано также на интересующихся не только спектрами редких земель, но и систематикой сложных спектров вообще, с одной стороны, и спектрами ионов в кристаллах, с другой.

Из-за большого объема рассматриваемого материала в книгу не были включены вопросы сверхтонкой структуры спектральных линий редкоземельных элементов и вопросы рентгеновских спектров этих элементов. Основное внимание уделено систематике спектров редких земель и истолкованию экспериментальных данных. Последний параграф книги, посвященный аналитическим применениям спектров редкоземельных элементов, содержит лишь очень беглое изложение соответствующих вопросов, выходящих за рамки книги.

В монографии значительное место уделено материалам справочного характера. Они даны в виде таблиц и графиков. К книге приложен аннотированный список литературы. Так как число работ по спектрам редких земель очень велико, то этот список не является исчерпывающим и охватывает преимущественно более новые работы, в которых можно найти ссылки и на более старые работы, выполненные до 30-х годов.

В заключение приношу благодарность за ценные советы при подготовке книги к печати чл.-корр. АН УССР А. С. Давыдову, проф. А. Н. Зайделю, чл.-корр. АН СССР И. В. Обреимову и чл.-корр. АН СССР С. Э. Фришу и за тщательное редактирование рукописи и просмотр корректур В. А. Лешковцеву.

М. Ельяшевич

Ленинград,
июль 1953 г.

ВВЕДЕНИЕ

Достройка электронных оболочек атомов, — заполнение внутренних электронных оболочек после того, как уже заполнились более внешние оболочки, — особенно резко выявляется в шестом и седьмом периодах периодической системы элементов Менделеева. Достройка внутренних f -оболочек, для заполнения каждой из которых необходимо по четырнадцать электронов, происходит в периодической системе у двух групп элементов — лантаноидов в шестом периоде и актиноидов в седьмом*). Лантаноиды начинаются с элемента № 58 (церия), следующего за элементом № 57 (лантаном). Актиниды начинаются с элемента № 90 (тория), следующего за элементом № 89 (актинием). Элементы такой группы весьма схожи по своим химическим и ряду физических свойств. Это привело к выделению элементов от церия (№ 58) до лютеция (№ 71) в особую группу элементов — группу редких земель, положение которой в периодической системе определилось после выяснения строения электронных оболочек атома [32, 34].

Вторая группа элементов — актиноиды — занимает в седьмом периоде периодической системы место, аналогичное группе лантаноидов в шестом периоде, и ее естественно рассматривать как вторую группу редкоземельных элементов. Свойства соответствующих элементов группы лантаноидов и группы актиноидов в значительной степени схожи. Такое сходство обнаруживают, например, первые элементы этих групп — церий (№ 58) и торий (№ 90). Менделеев при создании периодической системы элементов поместил их в одну группу [1], считая их несомненными аналогами и неоднократно подчеркивая это в дальнейшем. Наиболее ярко проявляется аналогия между актиноидами и лантаноидами для трансурановых элементов при сравнении амерция (№ 95) с европием (№ 63) и юрия (№ 96) с гадолинием (№ 64).

В табл. 1 мы приводим для редкоземельных элементов данные об электронных конфигурациях нейтральных и трижды ионизованных атомов**) и о наблюдаемых валентностях [2, 3, 42]. Наиболее характерной является валентность 3, соответствующая отрыву трех внешних электронов d и s с образованием трехзарядного иона, обладающего электронной оболочкой типа f^k , где k равно 1 для Се и Th, 2 для Pr и Pa и т. д. Конфигурации, взятые в скобки, являются только предположительными. Это относится лишь к конфигурациям нормальных атомов, так как для трижды ионизованных атомов наличие конфигураций типа f^k не вызывает в настоящее время никаких сомнений***).

*) Мы применяем термины «лантаноиды» и «актиноиды», введенные Шукаревым (см., например, БСЭ, 2-е изд., т. 1, стр. 627), а не термины «лантаниды» и «актинида», являющиеся менее удачными.

**) В таблице не указаны заполненные оболочки до оболочек $5s^25p^6$ (для лантаноидов) и $6s^26p^6$ (для актиноидов) включительно.

36 *** См. 66-й том подробнее в §§ 13 и 17.

Таблица 1

Электронные конфигурации и валентности редкоземельных элементов
[5, 41, 33]

Поряд- ковый номер	Обозна- чение	Название	Электронная конфигурация		Наблю- даемая валент- ность
			нейтрального атома	трижды иони- зованно- го атома	
Лантаноиды					
58	Ce	Церий	$4f^{26}s^2$	$4f$	3, 4
59	Pr	Празеодим	$4f^{36}s^2$	$4f^2$	3, 4
60	Nd	Неодим	$4f^{46}s^2$	$4f^3$	3
61	Pm	Прометий	$4f^{56}s^2$	$4f^4$	3
62	Sm	Самарий	$4f^{66}s^2$	$4f^5$	2, 3
63	Eu	Европий	$4f^{76}s^2$	$4f^6$	2, 3
64	Gd	Гадолиний	$4f^{75}d6s^2$	$4f^7$	3
65	Tb	Тербий	$(4f^{85}d6s^2)$	$4f^8$	3, 4
66	Dy	Диспрозий	$4f^{106}s^2$	$4f^9$	3
67	Ho	Гольмий	$4f^{116}s^2$	$4f^{10}$	3
68	Er	Эрбий	$4f^{126}s^2$	$4f^{11}$	3
69	Tm	Тулий	$4f^{136}s^2$	$4f^{12}$	3
70	Yb	Иттербий	$4f^{146}s^2$	$4f^{13}$	2, 3
71	Lu	Лютеций	$4f^{145}d6s^2$	$4f^{14}$	3
Актиноиды					
90	Th	Торий	$6d^27s^2$	$5f$	4
91	Pa	Протактиний	$(5f^{26}d7s^2)$	$5f^2$	5
92	U	Уран	$5f^{36}d7s^2$	$5f^3$	3, 4, 5, 6
93	Np	Нептуний	$(5f^{46}d7s^2)$	$5f^4$	3, 4, 5, 6
94	Pu	Плутоний	$(5f^{67}s^2)$	$5f^5$	3, 4, 5, 6
95	Am	Америций	$5f^{77}s^2$	$5f^6$	3, 4, 5, 6
96	Cm	Кюрий	$(5f^{76}d7s^2)$	$5f^7$	3
97	Bk	Берклий	$(5f^{86}d7s^2)$	$5f^8$	3, 4
98	Cf	Калифорний	$(5f^{107}s^2)$	$5f^9$	3

Более высокие валентности для актиноидов объясняются большей легкостью отрыва электронов $5f$ по сравнению с электронами $4f$.

Исследование спектров редкоземельных элементов — лантаноидов и актиноидов — имеет весьма важное значение именно потому, что сходство элементов каждой группы между собой делает чрезвычайно существенным изучение тех их свойств, по которым они различаются. В отношении же спектров эти элементы между собой существенно отличаются — каждый элемент имеет свои характерные спектры как в случае свободных атомов и ионов, так и в случае ионов в растворах и кристаллах. По спектрам редкоземельных элементов можно детально проследить заполнение f -оболочек,

выявить сходство и различие в заполнении оболочки $4f$ для лантаноидов и оболочки $5f$ для актиноидов.

Наряду с изучением достройки f -оболочек исследование спектров редких земель открывает большие возможности и для изучения природы твердого и жидкого состояний. При переходах между уровнями энергии ионов, соответствующими хорошо защищенным внутренним f -оболочкам, получаются весьма характерные спектры с ярко выраженной дискретной структурой. Эта структура тесно связана с внутренним строением той среды, в которой находится ион. Благодаря этому ионы редкоземельных элементов могут служить в качестве чувствительных зондов, вводимых внутрь исследуемого вещества.

Спектры редкоземельных элементов могут успешно применяться для решения аналитических задач. Методы спектрального анализа являются весьма быстрыми и чувствительными по сравнению с химическими методами, сильно затрудненными из-за сходства химических свойств редких земель.

Спектрам редкоземельных элементов, в основном лантаноидам, было посвящено очень большое число работ, давших много важных результатов. Однако этот обширный материал должным образом не систематизирован. Имеется лишь небольшое число обзоров, посвященных отдельным вопросам спектроскопии редкоземельных элементов. Изучение спектров редких земель, как большая комплексная задача, включающая исследование не только спектров свободных атомов, но и спектров ионов в растворах и кристаллах, а также и аналитические применения, была впервые поставлена академиком Рождественским. Под его руководством был начат ряд работ, из которых следует прежде всего отметить давшие существенные результаты работы Филиппова, Зайделя и Ларионова по поглощению и флуоресценции растворов солей редких земель [43]. Значительный интерес к изучению флуоресценции редкоземельных элементов в растворах проявлял академик Вавилов. Работы в намеченном им направлении успешно ведутся Севченко [205—207].

Настоящая монография посвящена вопросам спектроскопии редких земель, в первую очередь ее теоретической основе — систематике спектров элементов с достраивающимися f -оболочками.

Первая часть монографии содержит подробное изложение систематики таких спектров, начиная со спектров свободных атомов и ионов (§§ 1—5). Далее рассматриваются спектры ионов в кристаллах и растворах (§§ 6—10) и, наконец, действие внешнего магнитного поля на атомы и ионы (§§ 11—13).

Вторая часть монографии (§§ 14—25) содержит обзор основных результатов по истолкованию спектров редкоземельных элементов — как спектров свободных атомов, так и спектров ионов в кристаллах и растворах.

ЧАСТЬ I

СИСТЕМАТИКА СПЕКТРОВ АТОМОВ И ИОНОВ С ДОСТРАИВАЮЩИМИСЯ f -ОБОЛОЧКАМИ

§ 1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СХЕМЫ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ СЛОЖНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ

Основу для понимания спектров редких земель дает рассмотрение уровней энергии для сложных электронных конфигураций, содержащих f -электроны.

Под заданием *электронной конфигурации* мы, как принято в спектроскопии, будем понимать *характеристику атома*, нормального или ионизованного, *при помощи определенного набора квантовых чисел*:

$$n_1 l_1; n_2 l_2; \dots; n_i l_i; \dots; n_x l_x \quad (1.1)$$

всех z' электронов атома. Для нейтрального атома z' равно порядковому номеру Z , для p -кратно ионизованного атома оно равно $Z - p$. Здесь n_i — главное квантовое число i -го электрона, l_i — его азимутальное квантовое число.

Каждой до конца заполненной электронной оболочке [n и l заданы, число электронов в оболочке $k = 2(2l + 1)$] соответствует одно вполне определенное состояние. Для атома, все электроны которого образуют лишь такие оболочки, получается также одно вполне определенное состояние — электронной конфигурации атома соответствует лишь один уровень энергии. При наличии в атоме частично заполненных оболочек электронной конфигурации всегда соответствует ряд состояний. Для свободного атома число различных возможных значений энергии будет существенно меньше числа этих состояний. В случае атома, находящегося в магнитном поле, для каждого состояния будет получаться, вообще говоря, своя энергия и число уровней энергии будет равно числу состояний.

Характеристика состояний атома при помощи квантовых чисел n_i и l_i отдельных электронов является лишь приближенной; тем не менее она позволяет вскрыть наиболее существенные закономерности спектров сложных атомов, и мы будем из нее исходить и чрезвычайно широко ею пользоваться. Следует, однако, иметь в виду, что в отдельных случаях отнесение уровней атома к определенной электронной конфигурации не является уже возможным и приходится учитывать «перемешивание» конфигураций.

Для определения совокупностей уровней, соответствующих заданной электронной конфигурации атома в целом, следует исходить из электронных конфигураций типа $(nL)^k$, состоящих из k эквивалентных электронов, т. е. электронов с одинаковым главным квантовым числом n и с одинаковым азимутальным квантовым числом l .

Встает вопрос о методах определения схемы уровней для таких конфигураций и, прежде всего, для конфигураций, содержащих эквивалентные f -электроны ($l=3$).

При заполнении f -оболочки (при ее достройке) число электронов меняется от 1 до 14. Мы имеем, таким образом, электронные конфигурации типа

$$f^k, \text{ где } k=1, 2, \dots, 14. \quad (1.2)$$

При полном заполнении f -оболочки 14 электронами мы получаем конфигурацию f^{14} , дающую один единственный невырожденный уровень ($1S_0$), и характерные особенности недостроенных f -оболочек уже не проявляются. Поэтому нас будут интересовать оболочки, для которых k меняется от 1 до 13.

По мере увеличения числа k эквивалентных f -электронов число уровней, соответствующих конфигурации f^k , увеличивается и схема уровней усложняется. Наибольшее число уровней получается для конфигурации f^7 , т. е. при заполнении f -оболочки как раз наполовину. Для конфигураций f^k и f^{14-k} (например, f^2 и f^{12} , f^5 и f^9) получаются аналогичные схемы уровней с одинаковым числом уровней. Это сходство обусловлено тем, что подобные конфигурации соответствуют двум таким недостроенным f -оболочкам, у которых число электронов в одной равно числу свободных мест в другой. Мы будем называть конфигурацию f^k ($k < 7$) основной, а конфигурацию f^{14-k} — дополнительной.

Для конфигураций f^k получаются числа уровней, приведенные в табл. 2 и наглядно характеризующие усложнение схемы уровней при возрастании числа k эквивалентных f -электронов *).

Таблица 2

Число уровней энергии для конфигураций f^k свободного атома

Конфигурации	f и f^{13}	f^2 и f^{12}	f^3 и f^{11}	f^4 и f^{10}	f^5 и f^9	f^6 и f^8	f^7
Число уровней	2	13	41	107	198	295	327

Следует подчеркнуть, что здесь речь идет о числе уровней энергии свободного атома, т. е. о числе различных значений энергии, соответствующих заданной электронной конфигурации типа f^k . Каждый из этих уровней является, вообще говоря, вырожденным и может расщепляться во внешнем поле.

Для полного задания схемы уровней, возникающих при некоторой электронной конфигурации, необходимо знать наряду с квантовыми числами (1.1) *квантовые числа отдельных уровней*, дающие физическую характеристику соответствующих состояний атома в целом и *расположение уровней энергии*, т. е. разности энергий различных состояний атома.

Точную характеристику **) каждого уровня свободного атома дает квантовое число J , определяющее величину полного момента количества движения атома J ***). Согласно хорошо известным правилам квантования [6] возможные

*) Способ подсчета этих чисел уровней изложен ниже (см. § 2). Сами числа уровней взяты из табл. 22.

**) Если не принимать во внимание ядерного момента количества движения, при учете которого нужно характеризовать атом при помощи полного момента $I = J + F$, где F — ядерный момент.

***) В данной книге приняты следующие обозначения: K — вектор, K — оператор и \hat{K} — векторный оператор.

значения квадрата момента количества движения свободного атома равны

$$\frac{\hbar^2}{4\pi^2} J(J+1) \quad (1.3)$$

(\hbar — постоянная Планка), где

$$J = \begin{cases} 0, 1, 2, 3, 4, \dots & \text{при четном числе электронов,} \\ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \dots & \text{при нечетном числе электронов.} \end{cases} \quad (1.4)$$

Таким образом, при четном числе электронов J является целым, при нечетном числе электронов — полуцелым.

Уровень с заданным J является для свободного атома вырожденным, причем кратность вырождения равна $2J+1$. Это связано с тем, что при заданном значении полного момента количества движения его проекция на некоторое направление (в отсутствии внешнего поля выделенное произвольным образом) может принимать $2J+1$ значений, равных

$$\frac{\hbar}{2\pi} M, \quad (1.5)$$

где

$$M = J, J-1, \dots, -J+1, -J \quad (1.6)$$

— магнитное квантовое число, пробегающее значения от J до $-J$ (целые или полуцелые, в зависимости от того, является ли J целым или полуцелым). Энергия атома в отсутствии внешнего поля не зависит от M , что и приводит к наличию вырождения. Уровню энергии с заданными J соответствует $2J+1$ состояний, характеризуемых набором (1.6) квантовых чисел M .

Для каждой электронной конфигурации получаются уровни с различными значениями J . При этом для конфигурации f^k , вообще говоря, каждому заданному значению J соответствует несколько или даже много уровней. Например, для наиболее сложной конфигурации f^7 число уровней с тем же значением J доходит до 50 (для значения $J = \frac{7}{2}$, см. ниже, табл. 23).

Более детальную характеристику отдельных уровней и их группировку в некоторые совокупности, с одной стороны, и определенные сведения о взаимном расположении различных уровней — с другой, можно получить, исходя из *векторной схемы* для сложных атомов. Векторная схема представляет собой сочетание квантового закона сложения моментов количества движения в сложных системах с некоторыми предположениями о порядке величины взаимодействия различных типов движения в подобных системах. Применение векторной схемы позволяет найти все уровни, соответствующие заданной электронной конфигурации, и получить представление об их группировке и расположении. Для интересующего нас случая эквивалентных электронов нужно при этом учитывать принцип Паули, согласно которому в атомной системе не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковыми значениями всех (одноэлектронных) квантовых чисел. Учет принципа Паули не представляет принципиальных трудностей, но требует рационального выбора методики нахождения уровней, соответствующих заданной электронной конфигурации, состоящей из эквивалентных электронов.

Рассмотрим подробнее квантовый закон сложения моментов количества движения.

Пусть даны моменты количества движения K_1 и K_2 , характеризующие отдельные движения в сложной системе, например, движение двух электронов в сложном атоме или орбитальное движение и спин отдельного электрона.

Соответствующие квантовые числа K_1 и K_2 определяют возможные значения квадратов этих моментов согласно формулам

$$\frac{\hbar^2}{4\pi^2} K_1 (K_1 + 1) \quad \text{для момента } K_1, \quad (1.7)$$

$$\frac{\hbar^2}{4\pi^2} K_2 (K_2 + 1) \quad \text{для момента } K_2. \quad (1.8)$$

Для чисто орбитального движения квантовое число K_1 (или K_2) будет целым, при учете спина — целым при четном числе электронов и полуцелым при нечетном числе электронов в части системы, движение которой характеризуется вектором K_1 (или K_2).

Полный момент количества движения системы

$$K = K_1 + K_2, \quad (1.9)$$

равный векторной сумме моментов K_1 и K_2 , будет также квантоваться, причем квантовое число K , определяющее величину квадрата полного момента K , согласно формуле

$$\frac{\hbar^2}{4\pi^2} K (K + 1) \quad (1.10)$$

принимает значения

$$K = K_1 + K_2, K_1 + K_2 - 1, \dots, |K_1 - K_2|. \quad (1.11)$$

При $K_1 \geq K_2$ это дает $2K_2 + 1$ значений

$$K = K_1 + K_2, K_1 + K_2 - 1, \dots, K_1 - K_2 \quad (1.12)$$

и при $K_2 \geq K_1$ это дает $2K_1 + 1$ значений

$$K = K_1 + K_2, K_1 + K_2 - 1, \dots, K_2 - K_1. \quad (1.13)$$

С наглядной точки зрения можно рассматривать (1.11) как результат сложения двух векторов длины K_1 и K_2 при условии, что длина результирующего вектора принимает лишь значения, отличающиеся на целые числа от ее максимальной величины $K_1 + K_2$ и минимальной величины $|K_1 - K_2|$ *).

Если бы величины квадратов моментов определялись не формулами (1.7), (1.8) и (1.10), а формулами $\frac{\hbar^2}{4\pi^2} K_1^2$, $\frac{\hbar^2}{4\pi^2} K_2^2$ и $\frac{\hbar^2}{4\pi^2} K^2$ (справедливыми для больших квантовых чисел), то мы имели бы просто векторное сложение квантованных моментов количества движения $\frac{\hbar}{2\pi} K_1$ и $\frac{\hbar}{2\pi} K_2$, дающее квантованный момент количества движения $\frac{\hbar}{2\pi} K$.

В случае сложения двух моментов со значениями $K_1 = K_2 = 3$ мы получаем схему сложения векторов, изображенную на рис. 1.

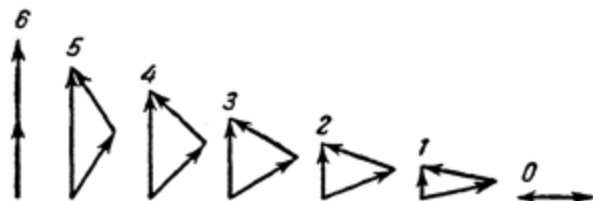


Рис. 1. Схема сложения квантованных моментов количества движения.

Квантовый закон сложения моментов количества движения является точным для двух невзаимодействующих частей сложной системы, каждая из которых характеризуется своим моментом количества движения, являющимся интегралом движения. Если же мы имеем две взаимодействующие части общей системы,

*) Разность максимального и минимального значений, равная $2K_2$ или $2K_1$, равна нулю, всегда целая как при целых, так и при полуцелых значениях K_1 и K_2 .

то, строго говоря, уже нельзя квантовать моменты K_1 и K_2 в отдельности; точно квантуется лишь полный момент количества движения $K = K_1 + K_2$.

Однако если взаимодействие не очень велико, то его можно рассматривать как возмущение, и моменты K_1 и K_2 приближенно квантуются в отдельности. Квантовые числа K_1 и K_2 приближенно сохраняют свой смысл. Взаимодействие сказывается в том, что различным значениям квантового числа K будут соответствовать при заданных значениях квантовых чисел K_1 и K_2 различные энергии. Первоначально вырожденный уровень кратности $(2K_1 + 1)(2K_2 + 1)$ благодаря взаимодействию расщепляется на ряд уровней с различными K , каждый из которых будет вырожден с кратностью $2K + 1$.

К тому же набору значений (1.11) квантового числа K , определяющего полный момент количества движения рассматриваемой системы, можно прийти, если рассматривать квантование не самих моментов K_1 и K_2 , а их проекций.

Возможные значения проекции момента K_1 при заданном значении квантового числа K_1 будут:

$$\frac{\hbar}{2\pi} M_{K_1}, \quad (1.14)$$

где

$$M_{K_1} = K_1, K_1 - 1, \dots, -K_1 \quad (2K_1 + 1 \text{ значений}). \quad (1.15)$$

Таким образом, для заданного K_1 мы имеем набор из $2K_1 + 1$ квантовых чисел M_{K_1} , соответствующий тому физическому факту, что состояние с заданным K_1 имеет степень вырождения $2K_1 + 1$: при заданной величине момента он может быть ориентирован $2K_1 + 1$ независимыми способами.

В дальнейшем набор $2K_1 + 1$ значений квантового числа от K_1 до $-K_1$ мы будем сокращенно обозначать через (K_1) .

Аналогично для момента K_2 возможные значения его проекции будут:

$$\frac{\hbar}{2\pi} M_{K_2}, \quad (1.16)$$

где

$$M_{K_2} = K_2, K_2 - 1, \dots, -K_2 \quad (2K_2 + 1 \text{ значений}), \quad (1.17)$$

т. е. мы имеем набор значений (K_2) .

Образуем теперь сумму проекций обоих моментов:

$$\frac{\hbar}{2\pi} M_{K_1} + \frac{\hbar}{2\pi} M_{K_2} = \frac{\hbar}{2\pi} (M_{K_1} + M_{K_2}) = \frac{\hbar}{2\pi} M_K. \quad (1.18)$$

Она дает нам проекцию полного момента количества движения $K = K_1 + K_2$ и принимает, очевидно, $(2K_1 + 1)(2K_2 + 1)$ значений. Эти значения мы приводим в табл. 3 (для определенности мы полагаем, что $K_1 > K_2$). Из табл. 3 видно, что получается набор значений M_K от $K_1 + K_2$ до $K_1 - K_2$, т. е. $(K_1 + K_2)$, затем набор значений от $K_1 + K_2 - 1$ до $K_1 - K_2 + 1$, т. е. $(K_1 + K_2 - 1)$, и так далее, вплоть до набора $(K_1 - K_2)$. Соответствующие наборы отделены в таблице сплошными линиями. Таким образом, мы получаем наборы, соответствующие значениям квантового числа K , определяющего полный момент количества движения:

$$K = K_1 + K_2, K_1 + K_2 - 1, \dots, K_1 - K_2, \quad (1.19)$$

что совпадает с (1.12).

Мы видим, что комбинация набора (K_1) с набором (K_2) дает наборы $(K_1 + K_2)$, $(K_1 + K_2 - 1)$, ..., $(K_1 - K_2)$. Сокращенно это можно записать в виде [48]

$$(K_1) \times (K_2) = ((K_1 + K_2)_1 (K_1 + K_2 - 1)_1 \dots (K_1 - K_2)_1). \quad (1.20)$$

Возможные значения $M_K = M_{K_1} + M_{K_2}$

Таблица 3

$M_{K_2} \backslash M_{K_1}$	K_1	$K_1-1 \dots$	$-K_1+2K_2$	$-K_1+2K_2-1 \dots$	$-K_1+1$	$-K_1$
K_2	K_1+K_2	$K_1+K_2-1 \dots$	$-K_1+3K_2$	$-K_1+3K_2-1 \dots$	$-K_1+K_2+1$	$-K_1+K_2$
K_2-1	K_1+K_2-1	$K_1+K_2-2 \dots$	$-K_1+3K_2-1$	$-K_1+3K_2-2 \dots$	$-K_1+K_2$	$-K_1+K_2-1$
.
.
.
$-K_2+1$	K_1-K_2+1	$K_1-K_2 \dots$	$-K_1+K_2+1$	$-K_1+K_2$	$\dots -K_1-K_2+2$	$-K_1-K_2+1$
$-K_2$	K_1-K_2	$K_1-K_2-1 \dots$	$-K_1+K_2$	$-K_1+K_2-1$	$\dots -K_1-K_2+1$	$-K_1-K_2$
Набор	(K_1-K_2)			(K_1-K_2+1)	(K_1+K_2-1)	(K_1+K_2)

Знак умножения здесь указывает на сочетание наборов (K_1) и (K_2) . Индексами у скобок в правой части (справа снизу) мы будем отмечать число раз, которое повторяется данный набор. В рассматриваемом случае каждый набор от (K_1+K_2) до (K_1-K_2) встречается по одному разу. Однако в дальнейшем будут встречаться наборы, повторяющиеся по нескольку раз.

В качестве примера мы приведем табл. 4, представляющую частный случай табл. 3 при $K_1=K_2=3$. Мы получаем наборы (6), (5), (4), (3), (2), (1) и (0), каждый по одному разу. Применяя введенные обозначения, можно записать результат следующим образом:

$$(3) \times (3) = (6_1 5_1 4_1 3_1 2_1 1_1 0_1). \quad (1.21)$$

Изложенный метод определения значений полного момента, исходя из возможных значений проекций слагаемых моментов, который можно назвать *методом сложения проекций*, является менее наглядным и более громоздким, чем описанный ранее *метод векторного сложения*, однако он применим и в том случае, когда учитывается принцип Паули. В этом случае оказывается возможной лишь часть значений $M_K = M_{K_1} + M_{K_2}$ в табл. 8 (см. ниже). Метод векторного сложения дает слишком много состояний и уже не годится. В дальнейшем для конфигураций, состоящих из эквивалентных f -электронов, мы применим именно метод сложения проекций.

Отметим, что с точки зрения квантовой механики квантовый закон сложения моментов количества движения соответствует образованию собственных функций Ψ_{KM_K} из того же числа собственных функций $\Psi_{K_1 M_{K_1}} \cdot \Psi_{K_2 M_{K_2}}$ как линейных комбинаций с вполне определенными коэффициентами (которые могут быть найдены, например, по методам теории групп [7]).

Метод векторного сложения по существу включает образование этих линейных комбинаций. Метод сложения проекций эквивалентен методу векторного сложения лишь в отношении определения возможных значений квантового числа K . Он отно-

Таблица 4

Возможные значения $M_K = M_{K_1} + M_{K_2}$ при $K_1 = K_2 = 3$

$M_{K_1} \backslash M_{K_2}$	3	2	1	0	-1	-2	-3
3	6	5	4	3	2	1	0
2	5	4	3	2	1	0	-1
1	4	3	2	1	0	-1	-2
0	3	2	1	0	-1	-2	-3
-1	2	1	0	-1	-2	-3	-4
-2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5
-3	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6
Набор	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)

не позволяет найти правильные собственные функции $\Psi_{KM_K}(M_K = K, K-1, \dots, -K)$, соответствующие при учете взаимодействия моментов K_1 и K_2 различным значениям энергии E_K .

Простейшим примером квантового закона сложения моментов количества движения является взаимодействие орбитального момента l и спинного момента s для одноэлектронного атома. В этом случае

$$K_1 = l, K_2 = s \text{ и } K = K_1 + K_2 = l + s = j. \quad (1.22)$$

Так как значение спинного квантового числа $s = \frac{1}{2}$, то при заданном значении азимутального квантового числа l мы получаем согласно квантовому закону сложения (1.12) для внутреннего квантового числа j два значения:

$$j = l + \frac{1}{2} \text{ и } j = l - \frac{1}{2}. \quad (1.23)$$

Благодаря взаимодействию орбитального и спинного моментов уровням с различным j соответствуют различные энергии, — мы получаем хорошо известное дублетное расщепление. Вместо уровня с заданным l и с $s = \frac{1}{2}$ кратности $2(2l+1)$ получаются два уровня: уровень с $j = l + \frac{1}{2}$ кратности $2(l + \frac{1}{2}) + 1 = 2l + 2$ и уровень с $j = l - \frac{1}{2}$ кратности $2(l - \frac{1}{2}) + 1 = 2l$.

Кратность уровней видна особенно наглядно, если применить метод сложения проекций

Для орбитального момента l величина проекции определяется квантовым числом m_l , принимающим значения

$$m_l = l, l-1, \dots, -l \quad (2l+1 \text{ значений}), \quad (1.24)$$

а для спинового момента s величина проекции определяется квантовым числом m_s , принимающим значения

$$m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \quad (2 \text{ значения}). \quad (1.25)$$

Всего при заданном значении азимутального квантового числа l мы имеем $(2l+1)2$ различных состояний, отличающихся значениями m_s и m_l , что и определяет кратность уровня при отсутствии взаимодействия.

Составим теперь таблицу типа табл. 3, полагая $M_{K_1} = m_l$ и $M_{K_2} = m_s$ (табл. 5).

Таблица 5

Сложение орбитального и спинового моментов для одноэлектронной системы

$m_s \backslash m_l$	l	$l-1$	$l-2 \dots -l+1$	$-l$
$\frac{1}{2}$	$l + \frac{1}{2}$	$l - \frac{1}{2}$	$l - \frac{3}{2} \dots -l + \frac{3}{2}$	$-l + \frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$l - \frac{1}{2}$	$l - \frac{3}{2}$	$l - \frac{5}{2} \dots -l + \frac{1}{2}$	$-l - \frac{1}{2}$
Набор	$(l - \frac{1}{2})$			$(l + \frac{1}{2})$

Мы получаем два набора состояний: набор $(l + \frac{1}{2})$ кратности $2l+2$, соответствующий значению $j = l + \frac{1}{2}$, и набор кратности $2l$, соответствующий значению $j = l - \frac{1}{2}$.

На основе квантового закона сложения моментов количества движения может быть построена векторная схема для сложных атомов. В случае одноэлектронного атома его электрон характеризуется орбитальным моментом l и спинным моментом s . В сложной системе каждый электрон приближенно описывается своим орбитальным моментом l_i и своим спинным моментом s_i . Квантование этих моментов определяется азимутальным квантовым числом l_i , принимающим значения

$$l_i = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.26)$$

для s -, p -, d -, f -, ... электронов соответственно, и спинным квантовым числом

$$s_i = \frac{1}{2}. \quad (1.27)$$

Квантование проекции орбитального момента l_i определяется квантовым числом m_{l_i} , принимающим значения

$$m_{l_i} = l_i, l_i - 1, \dots, -l_i \quad (2l_i + 1 \text{ значений}) \quad (1.28)$$

а квантование проекции спинного момента s_i определяется квантовым числом m_{s_i} , принимающим значения

$$m_{s_i} = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \quad (2 \text{ значения}). \quad (1.29)$$

Таким образом, состояние каждого электрона описывается помимо главного квантового числа n_i квантовыми числами l_i , m_{l_i} и m_{s_i} (квантовое число $s_i = \frac{1}{2}$ и для всех состояний электрона одинаково).

Для дальнейшего существенно отметить, что при фиксированных n_i и l_i для i -го электрона согласно (1.28) и (1.29) получается $(2l_i + 1) \cdot 2$ возможных состояний, отличающихся значениями пары квантовых чисел m_{l_i} , m_{s_i} .

Полный момент количества движения атома J равен сумме всех орбитальных моментов l_i и всех спинных моментов s_i :

$$J = \sum_i l_i + \sum_i s_i. \quad (1.30)$$

Для применения векторной схемы с целью нахождения схемы уровней, соответствующей заданной электронной конфигурации (1.1), т. е. набору квантовых чисел

$$n_1 l_1; n_2 l_2; n_3 l_3; \dots; n_i l_i; \dots; n_z l_z, \quad (1.31)$$

необходимо производить сложение векторов в определенной последовательности. Если бы взаимодействия различных типов движения (орбитального движения различных электронов, спинов различных электронов) отсутствовали, то, разумеется, любая последовательность сложения была бы одинаково допустимой. Однако в этом тривиальном случае всей конфигурации соответствовал бы один единственный нерасщепленный уровень [кратности $2(2l_1 + 1) \times \times 2(2l_2 + 1) \cdot 2(2l_3 + 1) \dots$]. В действительности между различными типами движения имеются взаимодействия, и в зависимости от их относительной величины следует складывать моменты в различной последовательности — мы получаем различные *типы связи*.

Нормальную связь мы имеем, когда электростатические взаимодействия электронов велики по сравнению с магнитными взаимодействиями орбитального движения со спинами (взаимодействиями орбитальных и спинных моментов). В этом случае вводится полный орбитальный момент

$$L = \sum_i l_i \quad (1.32)$$

и полный спинный момент

$$S = \sum_i s_i. \quad (1.33)$$

Величина полных моментов определяется соответствующими квантовыми числами L и S , а величина их проекций — квантовыми числами M_L и M_S .

При заданном L

$$M_L = L, L-1, \dots, -L \quad (2L+1 \text{ значений}), \quad (1.34)$$

при заданном S

$$M_S = S, S-1, \dots, -S \quad (2S+1 \text{ значений}). \quad (1.35)$$

Энергия будет зависеть от значений L и S .

Степень вырождения уровня с заданными L и S будет при отсутствии взаимодействия между L и S равна $(2L+1)(2S+1)$.

Полный момент количества движения

$$J = \sum_i l_i + \sum_i s_i = L + S. \quad (1.36)$$

Его квантование определяется квантовым числом J , принимающим при заданных L и S значения

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|, \quad (1.37)$$

т. е. $2S + 1$ значений

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S \quad \text{при } L \geq S \quad (1.38)$$

и $2L + 1$ значений

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, S - L \quad \text{при } S \geq L. \quad (1.39)$$

Проекция полного момента определяется квантовым числом

$$M = M_L + M_S, \quad (1.40)$$

принимающим значения

$$M = J, J - 1, \dots, -J \quad (2J + 1 \text{ значений}). \quad (1.41)$$

В силу наличия взаимодействия орбитальных и спиновых моментов энергия при заданных L и S будет зависеть также от J .

Противоположный случай связи, так называемую *связь (jj)*, мы имеем, если основную роль играют магнитные взаимодействия орбитального движения каждого электрона с его спином (взаимодействия l_i, s_i). В этом случае сначала вводятся полные моменты количества движения отдельных электронов

$$j_i = l_i + s_i. \quad (1.42)$$

Их величина определяется квантовыми числами

$$j_i = l_i + \frac{1}{2}, \quad l_i - \frac{1}{2}, \quad (1.43)$$

а величина их проекций определяется квантовыми числами

$$m_{j_i} = j_i, \quad j_i - 1, \dots, -j_i \quad (2j_i + 1 \text{ значений}). \quad (1.44)$$

Затем уже образуется полный момент количества движения всего атома

$$J = \sum_i l_i + \sum_i s_i = \sum_i (l_i + s_i) = \sum_i j_i, \quad (1.45)$$

квантование которого определяется квантовым числом J .

Общее число получающихся уровней и числа уровней с заданным значением J будут одинаковыми для обоих типов связи, но группировка уровней будет различной. Для случая нормальной связи уровни группируются по их значениям L и S , для случая связи (jj) — по их значениям j_1, j_2, j_3, \dots . Какая группировка уровней отвечает их действительному расположению — зависит от относительной величины различных взаимодействий.

Помимо двух рассмотренных типов связи могут быть и другие, промежуточные типы связи.

Для атомов редких земель расположение уровней, как показывает опыт, довольно хорошо (особенно для наиболее важного случая глубоких уровней) соответствует нормальной связи. Поэтому в дальнейшем при определении схем уровней, соответствующих заданным электронным конфигурациям, мы будем пользоваться векторной моделью для нормального типа связи и лишь затем кратко рассмотрим случай связи (jj) (см. § 3, стр. 53).

При определении схемы уровней, соответствующей нормальной связи, сперва находятся возможные значения L и S , а затем значения J . Совокупность уровней с заданными L и S , но различными J , мы будем называть *термом*. Во многих случаях подобная группа уровней является достаточно выраженной и отчетливо проявляется в спектре.

Часто термом называют просто значение энергии состояния атома, взятое с обратным знаком. В данной книге мы будем применять слово «терм» в вышеприведенном смысле [9]. Итак, *термом* мы называем совокупность уровней с заданными L и S , но различными J . *Уровнем* (уровнем энергии) атома мы называем совокупность состояний атома, соответствующих вполне определенному значению энергии. Отдельное *состояние* характеризуется определенной собственной функцией и полным набором квантовых чисел. Невырожденному уровню соответствует одно состояние, вырожденному — не менее двух состояний. Термины «вырожденный» или «невырожденный» мы применяем, таким образом, к уровням атома. В дальнейшем мы будем также иногда говорить о вырожденных между собой (или просто вырожденных) состояниях, т. е. о состояниях, соответствующих одинаковой энергии, в противоположность невырожденным состояниям, не совпадающим по энергии с какими-либо другими состояниями.

Полное спиновое квантовое число S определяет *мультиплетность* термина с заданным L , т. е. максимальное число уровней с различными значениями J . Это число равно $2S+1$. Действительно, согласно (1.37) при $L \geq S$ мы имеем $2S+1$ уровней с различными J при заданном L . При $L < S$ число уровней будет меньше и равно $2L+1$. В частности, при $L=0$ (для уровней S) $J=S$ и получается всего один уровень с заданными $L=0$ и S .

Таблица 6

Мультиплетности термов с различными S

Значение S	Мультиплетность	Название термов
0	1	сингулеты (одиночки)
$\frac{1}{2}$	2	дублеты
1	3	триплеты
$\frac{3}{2}$	4	квартеты
2	5	квинтеты
$\frac{5}{2}$	6	секстеты
3	7	септеты
$\frac{7}{2}$	8	октеты
4	9	нонеты
$\frac{9}{2}$	10	дектеты
5	11	ундектеты

В табл. 6 приведены мультиплетности термов для различных значений S и названия этих термов.

Так как для отдельного электрона спиновое квантовое число s равно $\frac{1}{2}$, то для конфигурации, состоящей из r электронов, наибольшее возможное значение полного спинного квантового числа S равно $\frac{1}{2}r$ и соответственно наибольшее возможное значение мультиплетности равно $r+1$.

Максимальная мультиплетность, с которой приходится практически встречаться при изучении спектров редких земель, равна одиннадцати, что соответствует наличию десяти электронов с одинаково направленными спинами ($S = \frac{10}{2} = 5$, $2S+1 = 11$).

Энергия термов, соответствующих заданной конфигурации, очень сильно зависит от мультиплетности. Чем больше мультиплетность, тем, вообще говоря, глубже лежат термы. Наиболее глубокими являются термы наибольшей мультиплетности, возможной для данной конфигурации.

Второй характеристикой термина является полное орбитальное квантовое число L . Значения L могут быть достаточно велики. Например, для конфигураций, состоящих из эквивалентных f -электронов, наибольшее возможное значение L равно 12 (для конфигураций f^6 и f^7). В табл. 7 приведены обозначения термов с различными значениями L вплоть до $L=16$. Для термов

с $L=0, 1, 2$ применяются буквы S, P, D , введенные при изучении спектров щелочных металлов, а остальные термы, начиная с $L=3$, обозначаются последовательными буквами латинского алфавита, начиная с F (с пропуском буквы J ввиду ее использования для обозначения квантового числа, определяющего величину полного момента количества движения, и букв P и S , уже занятых для обозначения термов со значениями $L=1$ и $L=0$).

Обозначения термов с различными L [48]

Таблица 1

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O	Q	R	T	U	V

Энергия термов с заданным S (заданной мультиплетности) зависит от L . Обычно уровни с большими L лежат глубже. Это хорошо соблюдается для термов наибольшей мультиплетности, но перестает быть справедливым для высоких термов. Так как энергия, как правило, зависит от L меньше, чем от S , то термы обычно сперва группируют по их мультиплетности, а затем уже по значениям L .

Для уровней терма с заданными L и S , отличающихся квантовыми числами J , энергия, как уже отмечалось выше, зависит от J в силу наличия взаимодействия орбитальных и спиновых моментов. Чем больше это взаимодействие, тем сильнее расщепление терма, т. е. тем больше расстояния между уровнями с различными J .

Для мультиплетных термов мы будем применять обычные обозначения. Значение L будем обозначать прописными буквами в соответствии с табл. 7, а значения мультиплетности — индексом слева вверху. Значение J для отдельных уровней терма мы будем указывать индексом справа внизу. Таким образом, 3F обозначает триплетный терм ($S=1, 2S+1=3$) с $L=3$, а ${}^3F_2, {}^3F_3$ и 3F_4 — отдельные уровни этого терма, соответствующие $J=2, 3$ и 4 .

В тех случаях, когда необходимо знать четность терма, мы будем отмечать индексом $^\circ$ справа сверху нечетные термы. Как известно, для четных термов $\sum_i l_i$ для всех электронов является четной, а для нечетных — нечетной.

Все термы, возникающие из заданной конфигурации, имеют одинаковую четность. Для конфигураций f^k , состоящих из эквивалентных f -электронов,

$$\sum_{i=1}^k l_i = 3k \begin{cases} \text{четная при четном } k, \\ \text{нечетная при нечетном } k. \end{cases} \quad (1.46)$$

Поэтому все термы конфигураций f^2, f^4, f^6, \dots — четные, а конфигураций f, f^3, f^5, \dots — нечетные.

Рассмотрим теперь подробнее методику определения возможных значений L и S , т. е. получающихся термов для заданной конфигурации.

Для конфигураций, состоящих из неэквивалентных электронов (все пары квантовых чисел n, l_i различны), непосредственно применяется метод векторного сложения, т. е. формула (1.11).

Сложение производится сначала для двух электронов, затем добавляется третий электрон, четвертый и т. д. При этом отдельно складываются орбитальные моменты и отдельно — спиновые. Например, для нахождения термов конфигурации $pdf(l_1=1, l_2=2, l_3=3; s_1=s_2=s_3=\frac{1}{2})$ имеем для пер-

вых двух электронов согласно (1.11) ($K_1 = L_1 = 1$, $K_2 = L_2 = 2$, $K = L'$ и $K_1 = s_1 = \frac{1}{2}$, $K_2 = s_2 = \frac{1}{2}$, $K = S'$) $L' = 3, 2, 1$ и $S' = 1, 0$, т. е. получаем термы 3F , 3D , 3P и 1F , 1D , 1P , что сокращенно записывается так:

$${}^1PDF \text{ и } {}^3PDF. \quad (1.47)$$

При добавлении третьего электрона, снова применяя формулу (1.11), находим для орбитальных моментов ($K_1 = L'$, $K_2 = l'$, $K = L$):

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } L' = 3 \text{ и } l_3 = 3 \quad L = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0, \\ \quad \text{т. е. термы } I \ H \ G \ F \ D \ P \ S, \\ \text{при } L' = 2 \text{ и } l_3 = 3 \quad L = \quad 5, 4, 3, 2, 1, \\ \quad \text{т. е. термы } \quad H \ G \ F \ D \ P, \\ \text{при } L' = 1 \text{ и } l_3 = 3 \quad L = \quad \quad 4, 3, 2, \\ \quad \text{т. е. термы} \quad \quad \quad G \ F \ D. \end{array} \right\} \quad (1.48)$$

Для спиновых моментов ($K_1 = S'$, $K_2 = s_3 = \frac{1}{2}$, $K = S$)

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } S' = 1 \text{ и } s_3 = \frac{1}{2} \quad S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \\ \text{при } S' = 0 \text{ и } s_3 = \frac{1}{2} \quad S = \quad \quad \frac{1}{2}. \end{array} \right\} \quad (1.49)$$

Таким образом, получаем согласно (1.48) S -термы один раз, P -термы два раза, D -, F - и G -термы по три раза, H -терм два раза и I -терм один раз. При этом каждый терм согласно (1.49) встречается один раз как квартетный ($S = \frac{3}{2}$) и два раза как дублетный ($S = \frac{1}{2}$). В сокращенной записи получаем:

$$\begin{array}{cc} {}^2SPDFGHI & {}^4SPDFGHI. \\ 2\ 4\ 6\ 6\ 6\ 4\ 2 & 2\ 3\ 3\ 3\ 2 \end{array} \quad (1.50)$$

Индекс под символом терма указывает число термов данного рода. Как обычно принято, термы записываются в порядке возрастания S , а при заданном S — в порядке возрастания L , что нормально соответствует переходу от более высоких термов к более глубоким.

Отметим, что при добавлении каждого следующего электрона из терма заданной мультиплетности возникают термы с мультиплетностью на единицу больше и на единицу меньше. Например, из триплетных термов возникают квартетные и дублетные [см. (1.49)]. Разумеется, из одиночных термов возникают лишь дублетные.

Мы видим, что нахождение термов для конфигураций, состоящих из неэквивалентных электронов, не представляет трудностей.

Сложнее оказывается определение термов для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов. Именно этот случай представляет для нас особый интерес; как мы подчеркивали в начале данного параграфа, основу для понимания спектров редких земель дает рассмотрение электронных конфигураций, содержащих эквивалентные f -электроны.

Применим метод сложения проекций. Пусть имеется конфигурация типа $(nl)^k$, состоящая из k эквивалентных электронов. Каждое отдельное состояние согласно этому методу характеризуется совокупностью квантовых чисел

$$m_{l_1}, m_{s_1}; m_{l_2}, m_{s_2}; \dots; m_{l_k}, m_{s_k}, \quad (1.51)$$

определяющих величины проекций орбитального и спинного моментов каждого электрона.

Соответствующие значения проекций полного орбитального и полного спинного моментов будут определяться квантовыми числами

$$M_L = \sum_i m_{l_i} \quad (1.52)$$

и

$$M_S = \sum_i m_{s_i}. \quad (1.53)$$

Для каждого состояния (1.51) можно найти значения M_L и M_S . При этом набор значений

$$M_L = L, L-1, \dots, -L \quad (2L+1 \text{ значений}), \quad (1.54)$$

для которого

$$M_S = S, S-1, \dots, -S \quad (2S+1 \text{ значений}), \quad (1.55)$$

соответствует терму с заданными L и S .

Например, если получился следующий набор значений квантовых чисел:

$$\left. \begin{aligned} M_L = 1, M_S = \frac{1}{2}; \quad M_L = 0, M_S = \frac{1}{2}; \\ M_L = -1, M_S = \frac{1}{2}; \\ M_L = 1, M_S = -\frac{1}{2}; \quad M_L = 0, M_S = -\frac{1}{2}; \\ M_L = -1, M_S = -\frac{1}{2}, \end{aligned} \right\} \quad (1.56)$$

т. е. $M_L = 1, 0, -1$ при $M_S = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$, то мы имеем терм с $L=1$ и $S=\frac{1}{2}$ — дублетный терм 2P .

Образуя все возможные пары квантовых чисел M_L, M_S и выбирая из них различные наборы значений, соответствующие определенным термам, мы постепенно получим все термы для заданной электронной конфигурации (аналогично тому как мы выбирали наборы значений M_K, M_K в табл. 3 и 4 для получения возможных значений K при заданных значениях K_1 и K_2). Согласно принципу Паули для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов (все главные квантовые числа n_i и все азимутальные квантовые числа l_i одинаковы), не может быть двух электронов с одинаковыми m_{l_i}, m_{s_i} (все квантовые числа не могут быть одинаковы); при этом состояния, отличающиеся только перестановкой квантовых чисел электронов, считаются за одно (неразличимость электронов). Например, в случае двух эквивалентных электронов состояние

$$m_{l_1} = 1, m_{s_1} = \frac{1}{2}; m_{l_2} = 1, m_{s_2} = \frac{1}{2}$$

является запрещенным в силу одинаковости квантовых чисел электронов, а два состояния

$$m_{l_1} = 1, m_{s_1} = \frac{1}{2}; m_{l_2} = 0, m_{s_2} = -\frac{1}{2}$$

и

$$m_{l_1} = 0, m_{s_1} = -\frac{1}{2}; m_{l_2} = 1, m_{s_2} = \frac{1}{2}$$

считаются за одно, как отличающиеся только перестановкой квантовых чисел электронов.

Следовательно, величины M_L и M_S составляются только для тех состояний (1.51), которые совместимы с принципом Паули. Благодаря этому принцип Паули учитывается с самого начала, и мы получаем при выборе наборов значений M_L , M_S лишь те термы, которые являются дозволенными.

Существенно, что, применяя описанный способ нахождения термов, мы всегда получаем каждый терм полностью. При последовательной выборке термов нельзя получить в остатке неполный набор значений M_L , M_S . Справедливость этого утверждения может быть строго доказана, например, при помощи методов теории групп [7].

Теперь мы можем рассмотреть конкретные результаты, получающиеся для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов.

Число различных состояний электрона с заданным l , отличающихся значениями m_l и m_s , равно $2(2l+1)$ (см. стр. 16). Поэтому для p -электронов ($l=1$) мы получаем 6 различных состояний, для d -электронов ($l=2$) — 10 и для f -электронов ($l=3$) — 14. Квантовые числа для этих состояний приведены в табл. 8. При переходе от p -электрона к d -электрону добавляются состояния с $m_l = \pm 2$, при переходе от d -электрона к f -электрону добавляются состояния с $m_l = \pm 3$. В нижней части таблицы приведены также значения $m_j = m_l + m_s$, причем значения, стоящие в верхней строке, дают набор, соответствующий $j = l + \frac{1}{2}$, а значения, стоящие в нижней строке, — соответствующий $j = l - \frac{1}{2}$.

Таблица 8

Возможные состояния p -, d - и f -электронов

															состояния f -электрона ←														
															состояния d -электрона ←					состояния p -электрона ←									
															XIII	XI	IX	VII	V	III	I	II	IV	VI	VIII	X	XII	XIV	
m_l	3		3		2		2		1		1		0		0		-1		-1		-2		-2		-3		-3		
m_s	$\frac{1}{2}$		$-\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$		$-\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$		$-\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$		$-\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$		$-\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$		$-\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$		$-\frac{1}{2}$		Набор
$m_j = m_l + m_s$	$\frac{7}{2}$		$\frac{5}{2}$		$\frac{3}{2}$				$\frac{3}{2}$				$\frac{1}{2}$		$-\frac{1}{2}$				$-\frac{3}{2}$		$-\frac{5}{2}$				$-\frac{7}{2}$		$(l + \frac{1}{2})$		
	$\frac{5}{2}$		$\frac{3}{2}$						$\frac{1}{2}$				$-\frac{1}{2}$						$-\frac{3}{2}$		$-\frac{5}{2}$				$(l - \frac{1}{2})$				

В данном параграфе в качестве примеров нахождения термов по методу сложения проекций рассмотрим случай эквивалентных p - и d -электронов, а в следующем параграфе разберем основной для нас и более сложный случай эквивалентных f -электронов.

Рассмотрим сначала конфигурации типа p^k ($k = 1, 2, 3, 4, 5$).
 $k = 1$. Для одного p -электрона мы получаем терм 2P , состоящий из уровней $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$.

$k = 2$. Для конфигурации p^2 прежде всего составляем таблицу значений

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} \quad (1.57)$$

(табл. 9), аналогичную табл. 3.

При $m_{s_1} = \frac{1}{2}$ и $m_{s_2} = -\frac{1}{2}$ ($M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0$) допустимыми являются все значения m_{l_1} и m_{l_2} и таблица дает наборы (2), (1) и (0). При $m_{s_1} = -\frac{1}{2}$ и

$m_{s_2} = \frac{1}{2}$ мы не получаем но-

Таблица 9

Возможные значения M_L для двух эквивалентных p -электронов

$m_{l_2} \backslash m_{l_1}$	1	0	-1
1	[2]	1	0
0	1	[0]	-1
-1	0	-1	[-2]
Набор	(0)	(1)	(2)

вых состояний в силу неразличимости электронов. При $m_{s_1} = m_{s_2} = \frac{1}{2}$ ($M_S = 1$) и при $m_{s_1} = m_{s_2} = -\frac{1}{2}$ ($M_S = -1$)

нужно учитывать принцип Паули; m_{l_1} и m_{l_2} должны быть разными и нужно в табл. 9 исключить значения, стоящие по диагонали и взятые в квадратные скобки. Кроме того, значения, симметричные относительно диагонали, отличаются лишь перестановкой значений m_{l_1} и m_{l_2} и соответствуют тем же состояниям. Поэтому нужно учитывать лишь значения M_L , стоящие по одну сторону диагонали. При этом получается один набор (1) (от 1 до -1), выделенный пунктиром.

Мы перебрали все комбинации m_{s_1} и m_{s_2} . В результате мы получили наборы:

$$\left. \begin{array}{l} \text{для } M_S = \pm 1 \quad (1), \\ \text{для } M_S = 0 \quad (0) (1) (2). \end{array} \right\} \quad (1.58)$$

Набор (1) при $M_S = 1, 0, -1$ дает терм 3P , а наборы (0) и (2) при $M_S = 0$ — термы 1S и 1D .

Таким образом, конфигурации p^2 соответствуют термы

$$^1SD \quad ^3P. \quad (1.59)$$

$k = 3$. При трех p -электронах $M_S = \sum_{i=1}^3 m_{s_i}$ может принимать значения $\pm \frac{1}{2}$ и $\pm \frac{3}{2}$.

В первом случае два электрона имеют параллельные спины, направленные в одну сторону, а спин третьего электрона имеет противоположное направление. Для двух p -электронов с параллельными спинами согласно (1.58) имеем набор (1) для квантового числа $M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$, а для третьего электрона — также набор (1) для квантового числа $M_{L'} = m_{l_3}$. Все комбинации M_L и $M_{L'}$ возможны, так как спиновые состояния разные ($M_{S'} = m_{s_1} + m_{s_2} = \pm 1$, $M_S = m_{s_3} = \mp \frac{1}{2}$). Мы получаем, применяя сокращенную запись, как в (1.20) и в (1.21),

$$(1)_{\pm 1} \times (1)_{\mp \frac{1}{2}} = (2, 1, 0)_{\pm \frac{1}{2}}, \quad (1.60)$$

т. е. наборы (2), (1) и (0) по одному разу каждый. В формуле (1.60) указаны также значения M_S для соответствующих наборов M_L при помощи индексов при скобках.

Во втором случае ($M_S = \pm \frac{3}{2}$) спины всех трех электронов параллельны, т. е. $m_{s_1} = m_{s_2} = m_{s_3} = \pm \frac{1}{2}$. В силу принципа Паули $m_{l_1} \neq m_{l_2} \neq m_{l_3}$; следовательно, эти квантовые числа будут равны 1, 0, -1 (состояния V, I, IV или состояния III, II, VI в табл. 8) и $M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} = 0$. Мы получаем, таким образом, набор (0).

В результате имеем наборы:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{для } M_S = \pm \frac{3}{2} & (0), \\ \text{для } M_S = \pm \frac{1}{2} & (0) (1) (2). \end{array} \right\} \quad (1.61)$$

Это дает термы

$${}^2PD \quad {}^4S. \quad (1.62)$$

$k = 4, 5$. При четырех p -электронах должны быть заполнены в силу принципа Паули четыре разных состояния из шести возможных состояний p -электрона, приведенных в табл. 8. Как легко видеть, для двух электронов будет всегда происходить полная компенсация проекций орбитальных и спиновых моментов ($m_{l_1} + m_{l_2} = 0$, $m_{s_1} + m_{s_2} = 0$ *) и система из четырех электронов будет давать те же значения M_L и M_S , что и система из двух электронов. Поэтому для конфигурации p^4 получаются те же термы (1.60), что и для конфигурации p^2 . При пяти p -электронах компенсация проекций моментов будет происходить уже для двух пар электронов и для конфигурации p^5 получается единственный терм 2P , как и для конфигурации p .

Аналогичный результат получается для всех оболочек, заполненных больше чем наполовину. Для основных и дополнительных конфигураций получаются одинаковые совокупности термов. В частности, для d -оболочек одинаковые совокупности получаются для конфигураций d^k и $d^{k'} = d^{10-k}$, а для f -оболочек — для конфигураций f^k и $f^{k'} = f^{14-k}$.

Рассмотрим теперь конфигурации типа d^k ($k = 1, 2, 3, 4, 5$).

$k = 1$. Для одного d -электрона получаем терм 2D , состоящий из уровней ${}^2D_{3/2}$ и ${}^2D_{5/2}$.

$k = 2$. Для конфигурации d^2 применяется тот же метод, что и для конфигурации p^2 . При $M_S = 0$ ($m_{s_1} = \pm 1$, $m_{s_2} = \mp 1$) для M_L получаются согласно правилу векторного сложения наборы (4), (3), (2), (1) и (0). При $M_S = \pm 1$ ($m_{s_1} = m_{s_2} = \pm \frac{1}{2}$) в таблице значений M_L нужно взять значения L , лежащие по одну сторону диагонали. Мы воспользуемся табл. 4 (стр. 16), ограничившись значениями $M_L \leq 2$. Таких наборов два: (3) и (1); они выделены пунктиром. В результате имеем наборы:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{при } M_S = \pm 1 & (1) \quad (3), \\ \text{при } M_S = 0 & (0) (1) (2) (3) (4), \end{array} \right\} \quad (1.63)$$

и получаем совокупность термов

$${}^1SDG \quad {}^3PF. \quad (1.64)$$

*) Например, если взять состояния V, I, IV, VI, то электроны в состояниях V и VI компенсируют друг друга, вследствие чего надо учитывать лишь электроны в состояниях I и IV.

$k = 3$. При трех d -электронах M_S может принимать значения $\pm \frac{1}{2}$ и $\pm \frac{3}{2}$.

В первом случае, применяя тот же метод, что и для p -электронов, имеем для двух d -электронов наборы $(1)_{\pm 1}$ и $(3)_{\pm 1}$, а для третьего электрона — набор $(2)_{\pm \frac{1}{2}}$. Это дает:

$$\left. \begin{aligned} (1)_{\pm 1} \times (2)_{\pm \frac{1}{2}} &= (3_1 2_1 1_1)_{\pm \frac{1}{2}} \\ (3)_{\pm 1} \times (2)_{\pm \frac{1}{2}} &= (5_1 4_1 3_1 2_1 1_1)_{\pm \frac{1}{2}} \end{aligned} \right\} \quad (1.65)$$

В сокращенной записи, объединяя обе строки, имеем:

$$(3_1 1_1)_{\pm 1} \times (2)_{\pm \frac{1}{2}} = (5_1 4_1 3_2 2_2 1_2)_{\pm \frac{1}{2}}. \quad (1.66)$$

Во втором случае ($M_S = \pm \frac{3}{2}$), когда спины всех трех электронов параллельны ($m_{s_1} = m_{s_2} = m_{s_3} = \pm \frac{1}{2}$), значения m_{l_i} должны быть разными в силу принципа Паули. Так как m_{l_i} принимает пять значений, 2, 1, 0, —1, —2, то для трех электронов получаются те же значения M_L , что и для двух электронов при $M_S = \pm 1$ [для пяти электронов с параллельными спинами $M_L = \sum_{i=1}^5 m_{l_i} = 0$; следовательно, $m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} = -(m_{l_4} + m_{l_5})$]. Мы будем иметь набор $(3_1 1_1)_{\pm \frac{3}{2}}$.

Результаты приведены в табл. 10. Для каждого набора указано число раз, которое он встречается при заданном значении M_S , и даны получающиеся числа термов с заданным L .

Мы получаем совокупность термов

$${}^2PDFGH \quad {}^4PF. \quad (1.67)$$

Таблица 10

Определение термов для трех эквивалентных d -электронов

(L)	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$M_S = \pm \frac{3}{2} \dots\dots$	—	1	—	1	—	—
$M_S = \pm \frac{1}{2} \dots\dots$	—	2	2	2	1	1
Квартеты $\dots\dots\dots$	—	1	—	1	—	—
Дублеты $\dots\dots\dots$	—	1	2	1	1	1
Обозначения термов	S	P	D	F	G	H

$k = 4, 5$. Совокупности термов находятся тем же методом, что и при $k = 3$. При этом для случая четырех d -электронов при $M_S = \pm 2$, т. е. при

Таблица 11

Определение термов для четырех эквивалентных d-электронов

$$M_S = \pm 2$$

$$(2)_{\pm 2}$$

$$M_S = \pm 1 \quad (3_1 1_1)_{\pm \frac{3}{2}} \times (2)_{\mp \frac{1}{2}} = (5_1 4_1 3_2 2_1 2_2)_{\pm 1}$$

$$M_S = 0 \quad (3_1 1_1)_{\pm 1} \times (3_1 1_1)_{\mp 1} = (6_1 5_1 4_3 3_3 2_4 1_2 0_2)_0$$

(L)	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$M_S = \pm 2 \dots$	—	—	1	—	—	—	—
$M_S = \pm 1 \dots$	—	2	2	2	1	1	—
$M_S = 0 \dots$	2	2	4	3	3	1	1
Квинтеты . . .	—	—	1	—	—	—	—
Триплеты . . .	—	2	1	2	1	1	—
Синглеты . . .	2	—	2	1	2	—	1
Обозначения термов . . .	S	P	D	F	G	H	I

Таблица 12

Определение термов для пяти эквивалентных d-электронов

$$M_S = \pm \frac{5}{2}$$

$$(0)_{\pm \frac{5}{2}}$$

$$M_S = \pm \frac{3}{2} \quad (2)_{\pm 2} \times (2)_{\mp \frac{1}{2}} = (4_1 3_1 2_1 1_1 0_1)_{\pm \frac{3}{2}}$$

$$M_S = \pm \frac{1}{2} \quad (3_1 1_1)_{\pm \frac{3}{2}} \times (3_1 1_1)_{\mp 1} = (6_1 5_1 4_3 3_3 2_4 1_2 0_2)_{\pm \frac{1}{2}}$$

(L)	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$M_S = \pm 2 \dots$	1	—	—	—	—	—	—
$M_S = \pm 1 \dots$	1	1	1	1	1	—	—
$M_S = 0 \dots$	2	2	4	3	3	1	1
Секстеты . . .	1	—	—	—	—	—	—
Квартеты . . .	—	1	1	1	1	—	—
Дублеты . . .	1	1	3	2	2	1	1
Обозначение термов . .	S	P	D	F	G	H	I

параллельных спинах, в сумме $M_L = \sum_{i=1}^4 m_{L_i}$ нехватает лишь одного значения m_{L_i} из пяти возможных и получается набор $(2)_{\pm 2}$. Для случая пяти f -электронов при $M_S = \pm \frac{5}{2}$ мы имеем, очевидно, $M_L = \sum_{i=1}^5 m_{L_i} = 0$. Результаты приведены в табл. 11 и 12, причем в верхней части таблиц показано в сокращенной записи, как комбинируются электроны со спинами противоположных направлений. Для конфигураций d^6 , d^7 , d^8 и d^9 получаются те же совокупности термов, что и для d^4 , d^3 , d^2 и d соответственно.

В заключение параграфа приведем полную таблицу термов для конфигураций типа p^k (k от 1 до 5) и d^k (k от 1 до 9), представляющую сводку полученных выше результатов (табл. 13). В таблице указано также для каждой

Таблица 13

Возможные термы для конфигураций, состоящих из эквивалентных p - и d -электронов

Конфигурации	Термы	Число термов	Число уровней с различными J
p и p^5	2P	1	2
p^2 и p^4	1SD 3P	3	5
p^3	2PD 4S	3	5 8
d и d^9	2D	1	2
d^2 и d^8	1SDG 3PF	5	9
d^3 и d^7	2PDFGH ₂ 4PF	8	19
d^4 и d^6	1SDFGI _{2 2 2} 3PDFGH _{2 2} 5D	16	34
d^5	2SPDFGHI _{3 2 2} 4PDFG 6S	16	37

конфигурации число получающихся термов (общее и наивысшей мультиплетности) и число уровней с различными J , на которые расщепляются эти термы в силу взаимодействия орбитальных и спиновых моментов. Число уровней получилось бы такое же, если бы мы исходили не из нормальной связи, а из связи (jj) .
 "Наследие России"

§ 2. ТЕРМЫ КОНФИГУРАЦИЙ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ f -ЭЛЕКТРОНОВ

Теперь мы рассмотрим результаты, получающиеся для конфигураций, состоящих из эквивалентных f -электронов.

Для этого нам нужно, как и в случае эквивалентных p - и d -электронов, составить таблицы возможных наборов M_L для различных M_S и определить число термов каждой мультиплетности с различными значениями L , начиная с термов наибольшей мультиплетности.

Подобные таблицы легко составить по образцу табл. 10—12, если известны наборы значений M_L для различного числа электронов при параллельных спинах всех этих электронов. Поэтому мы прежде всего найдем эти наборы.

Для одного электрона мы имеем набор семи значений

$$M_L = m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3 \quad \text{при} \quad M_S = m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2},$$

т. е.

$$(3)_{\pm \frac{1}{2}}. \quad (2.1)$$

Для двух электронов при $m_{s_1} = m_{s_2} = \pm \frac{1}{2}$, т. е. $M_S = \pm 1$, при учете принципа Паули, аналогично случаю двух p -электронов (табл. 9), имеем допустимые значения M_L , стоящие по одну сторону диагонали в таблице. Соответствующие наборы можно взять из табл. 4 (стр. 16), где они выделены пунктиром. Мы имеем наборы (5), (3) и (1) при $M_S = \pm 1$, т. е.

$$(5_1 3_1 1_1)_{\pm 1}. \quad (2.2)$$

Более сложный случай получается для трех электронов с параллельными спинами, когда $m_{s_1} = m_{s_2} = m_{s_3} = \pm \frac{1}{2}$, т. е. $M_S = \pm \frac{3}{2}$. Так как все m_{s_i} одинаковы, то все m_{l_i} должны быть разными. В силу неразличимости электронов можно положить $m_{l_1} > m_{l_2} > m_{l_3}$ (перестановка квантовых чисел m_{l_i} при одинаковых m_{s_i} не дает новых состояний). Найдем все возможные значения $M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3}$, совместимые с этим неравенством. Для этого надо заставить пробегать m_{l_1} значения от 3 до -1 , m_{l_2} — от $m_{l_1} - 1$ до -2 , m_{l_3} — от $m_{l_2} - 1$ до -3 . Получаемые этим способом значения M_L приведены в табл. 14, причем помимо значений m_{l_1} , m_{l_2} и m_{l_3} указаны также значения $m_{l_1} + m_{l_2}$. Из этой таблицы мы получаем значения M_L следующей кратности:

M_L	± 6	± 5	± 4	± 3	± 2	± 1	0
Кратность . .	1	1	2	3	4	4	5

Отсюда видно, что возможные наборы значений M_L при $M_S = \pm \frac{3}{2}$ будут (6), (4), (3), (2), (0), т. е.

$$(6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\pm \frac{3}{2}}. \quad (2.3)$$

Таблица 14

Значения M_L для трех эквивалентных f -электронов

m_{l_2}	2	1	0	-1	-2
m_{l_3}	1 0-1-2-3	0-1-2-3	-1-2-3	-2-3	-3
$m_{l_2} + m_{l_3}$	3 2 1 0-1	1 0-1-2	-1-2-3	-3-4	-5
m_{l_1}	3 2 1 0 -1	6 5 4 3 2 4 3 2 1 3 2 1 0	2 1 0 1 0-1 0-1-2	0-1 -1-2 -2-3 -3-4	-2 -3 -4 -5 -6

Если число электронов с параллельными спинами будет больше трех, мы получим для конфигураций f^k те же наборы, что и для f^{7-k} . Действительно, для случая шести электронов при параллельных спинах, т. е. при $M_S = \pm 3$, имеем шесть различных значений m_{l_i} из семи возможных.

Нехватает лишь одного из значений M_{l_i} , и поэтому $M_L = \sum_{i=1}^6 m_{l_i}$ будет принимать значения 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, т. е. получаем набор

$$(3)_{\pm 3}, \quad (2.4)$$

как и для одного электрона, но с другим M_S .

Для случая пяти электронов с параллельными спинами в сумме

$$M_L = \sum_{i=1}^5 m_{l_i}$$

будет нехватать уже двух значений m_{l_i} и получится тот же набор, что и для случая двух электронов с $M_S = \pm 1$, т. е.

$$(5_1 3_1 1_1)_{\pm \frac{5}{2}}. \quad (2.5)$$

Наконец, для случая четырех электронов при $M_S = \pm 2$ получится то же, что и для трех электронов при $M_S = \pm \frac{3}{2}$, т. е. имеем:

$$(6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\pm 2}. \quad (2.6)$$

Таким образом, для конфигураций f^k и f^{7-k} для максимальных значений M_S , равных

$$M_S = \pm \frac{1}{2} k \quad \text{и} \quad M_S = \pm \frac{1}{2} (7 - k), \quad (2.7)$$

получается полная дополнительность. Найденные результаты можно записать в виде таблицы.

При помощи наборов табл. 15 легко составить таблицы возможных наборов M_L для различных M_S . При этом для получения наборов с заданным M_S достаточно скомбинировать набор с положительным $M_{S'}$ и набор с отрицательным $M_{S''}$, взятые из табл. 15, при условии, что сумма

Таблица 15

Наборы значений M_L при параллельных спинах

Конфигурации	M_S	Возможные наборы значений
f	$\pm \frac{1}{2}$	$(3_1)_{\pm \frac{1}{2}}$
f^2	± 1	$(5_1 3_1 1_1)_{\pm 1}$
f^3	$\pm \frac{3}{2}$	$(6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\pm \frac{3}{2}}$
f^4	± 2	$(6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\pm 2}$
f^5	$\pm \frac{5}{2}$	$(5_1 3_1 1_1)_{\pm \frac{5}{2}}$
f^6	± 3	$(3_1)_{\pm 3}$
f^7	$\pm \frac{7}{2}$	$(0_1)_{\pm \frac{7}{2}}$

$$M_{S'} + M_{S''} = M_S. \quad (2.8)$$

Принцип Паули уже учтен при составлении табл. 15, поэтому наборы нужно комбинировать согласно правилу векторного сложения (1.20).

Наборы, получающиеся для конфигураций f^k при $k = 2, 3, 4, 5, 6$ и 7, приведены в табл. 16—21. В этих таблицах даны числа наборов (L) для различных значений M_S и числа получающихся мультиплетных термов с заданным L . В верхней части таблиц указаны (в сокращенной записи) результаты векторного сложения наборов с $M_{S'}$ и $M_{S''}$, дающих набор M_S , вычисленные по образцу формул (1.65), (1.66). В нижней части таблиц для удобства даны (согласно табл. 7) обозначения термов с различным L .

Число термов максимальной мультиплетности определяется числами,

стоящими в первой строчке (максимальное L), число термов следующей мультиплетности — разностью чисел второй и первой строк и т. д.

Табл. 16—21 дают термы для всех конфигураций, состоящих не более чем из семи эквивалентных электронов. Для дополнительных конфигураций

Таблица 16

Определение термов для двух эквивалентных f -электронов

$$M_S = \pm 1$$

$$(5_1 3_1 1_1)_{\pm 1}$$

$$M_S = 0$$

$$(3)_{\pm \frac{1}{2}} \times (3)_{\mp \frac{1}{2}} = (6_1 5_1 4_1 3_1 2_1 1_1 0_1)_0$$

(L)	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$M_S = \pm 1$	—	1	—	1	—	1	—
$M_S = 0$	1	1	1	1	1	1	1
Триплеты	—	1	—	1	—	1	—
Синглеты	1	—	1	—	1	—	1
Обозначение термов	S	P	D	F	G	H	I

Таблица 17

Определение термов для трех эквивалентных *f*-электронов

$$M_S = \pm \frac{3}{2} \quad (6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\pm \frac{3}{2}}$$

$$M_S = \pm \frac{1}{2} \quad (5_1 3_1 1_1)_{\pm 1} \times (3)_{\mp \frac{1}{2}} = (8_1 7_1 6_2 5_2 4_3 3_3 2_3 1_1 0_1)_{\pm \frac{1}{2}}$$

(L)	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
$M_S = \pm \frac{3}{2} \dots$	1	—	1	1	1	—	1	—	—
$M_S = \pm \frac{1}{2} \dots$	1	1	3	3	3	2	2	1	1
Квартеты . . .	1	—	1	1	1	—	1	—	—
Дублеты . . .	—	1	2	2	2	2	1	1	1
Обозначение термов . . .	S	P	D	F	G	H	I	K	L

Таблица 18

Определение термов для четырех эквивалентных *f*-электронов

$$M_S = \pm 2 \quad (6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\pm 2}$$

$$M_S = \pm 1 \quad (6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\pm \frac{3}{2}} \times (3)_{\mp \frac{1}{2}} = (9_1 8_1 7_2 6_3 5_4 4_5 3_6 2_3 1_3 0_1)_{\pm 1}$$

$$M_S = 0 \quad (5_1 3_1 1_1)_{\pm 1} \times (5_1 3_1 1_1)_{\mp 1} = (10_1 9_1 8_3 7_3 6_5 5_6 4_8 3_6 2_7 1_3 0_3)_0$$

(L)	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
$M_S = \pm 2 \dots$	1	—	1	1	1	—	1	—	—	—	—
$M_S = \pm 1 \dots$	1	3	3	5	4	4	3	2	1	1	—
$M_S = 0 \dots$	3	3	7	6	8	6	6	3	3	1	1
Квинтеты . . .	1	—	1	1	1	—	1	—	—	—	—
Триплеты . . .	—	3	2	4	3	4	2	2	1	1	—
Сингулеты . .	2	—	4	1	4	2	3	1	2	—	1
Обозначения термов . . .	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N

Таблица 19

Определение термов для пяти эквивалентных f -электронов

$$M_S = \pm \frac{5}{2} \quad (5_1 3_1 1_1)_{\pm \frac{5}{2}}$$

$$M_S = \pm \frac{3}{2} \quad (6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\pm 2} \times (3)_{\mp \frac{1}{2}} = (9_1 8_1 7_2 6_3 5_4 4_3 3_2 1_3 0_1)_{\pm \frac{3}{2}}$$

$$M_S = \pm \frac{1}{2} \quad (6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\pm \frac{3}{2}} \times (5_1 3_1 1_1)_{\mp 1} = (11_1 10_1 9_3 8_4 7_7 6_8 5_{11} 4_{10} 3_{12} 2_3 1_7 0_1)_{\pm \frac{1}{2}}$$

(L)	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
$M_S = \pm \frac{5}{2} \dots$	—	1	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—
$M = \pm \frac{3}{2} \dots$	1	3	3	5	4	4	3	2	1	1	—	—
$M_S = \pm \frac{1}{2} \dots$	1	7	8	12	10	11	8	7	4	3	1	1
Секстеты	—	1	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—
Квартеты	1	2	3	4	4	3	3	2	1	1	—	—
Дублеты	—	4	5	7	6	7	5	5	3	2	1	1
Обозначение термов	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O

$f^{k'}$, где $k' = 14 - k$, получают те же термы, как мы уже показали выше (см. стр. 26).

Таким образом, одинаковые совокупности термов получаются для следующих пар конфигураций:

$$\begin{array}{cccccc} f & f^2 & f^3 & f^4 & f^5 & f^6 \\ f^{13} & f^{12} & f^{11} & f^{10} & f^9 & f^8. \end{array}$$

Теперь мы можем составить полную таблицу термов для конфигураций, состоящих из эквивалентных f -электронов (табл. 22 на стр. 37).

В этой таблице помимо самих термов даны также для каждой конфигурации общее число получающихся мультиплетных термов и число термов наивысшей мультиплетности и, наконец, число уровней с различными J , на которые расщепляются термы вследствие взаимодействия орбитальных моментов со спиновыми моментами.

Если бы взаимодействия орбитальных моментов со спиновыми моментами отсутствовали, то каждому терму с определенными L и S соответствовал бы один уровень, степень вырождения которого равнялась бы $(2L+1) \times (2S+1)$ (см. стр. 18). Благодаря наличию этого взаимодействия каждый мультиплетный терм расщепляется на $2S+1$ (при $L \geq S$) или на $2L+1$ (при $S \geq L$) уровней, для которых квантовые числа J определяются согласно (1.38) и (1.39).

Таблица 20

Определение термов для шести эквивалентных f -электронов

$$\begin{aligned}
 M_S = \pm 3 & \quad (3_1)_{\pm 3} \\
 M_S = \pm 2 & \quad (5_1 3_1 1_1)_{\pm \frac{5}{2}} \times (3_1)_{\mp \frac{1}{2}} = (8_1 7_1 6_2 5_2 4_3 3_3 2_3 1_1 0_1)_{\pm 2} \\
 M_S = \pm 1 & \quad (6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\pm 2} \times (5_1 3_1 1_1)_{\mp 1} = (11_1 10_1 9_8 8_4 7_6 5_{11} 4_{10} 3_{12} 2_8 1_7 0_1)_{\pm 1} \\
 M_S = 0 & \quad (6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\pm \frac{3}{2}} \times (6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\mp \frac{3}{2}} = (12_1 11_1 10_9 8_8 7_{10} 6_{15} 5_{15} 4_{18} 3_{16} 2_{14} 1_8 0_5)_{\pm 0}
 \end{aligned}$$

(L)	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
$M_S = \pm 3$	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$M_S = \pm 2$	1	1	3	3	3	2	2	1	1	—	—	—	—
$M_S = \pm 1$	1	7	8	12	10	11	8	7	4	3	1	1	—
$M_S = 0$	5	8	14	16	18	15	15	10	8	5	3	1	1
Септеты	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Квинтеты	1	1	3	2	3	2	2	1	1	—	—	—	—
Триплеты	—	6	5	9	7	9	6	6	3	3	1	1	—
Сингuleты	4	1	6	4	8	4	7	3	4	2	2	—	1
Обозначение термов	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O	Q

Число уровней с различными J для заданной конфигурации можно легко подсчитать, зная соответствующую ей совокупность термов и учитывая расщепление каждого термина с заданными L и S на $2S+1$ или $2L+1$ уровней с квантовыми числами J , меняющимися от $L+S$ до $|L-S|$. Например, для конфигурации f^2 триплетные термы PFH расщепляются следующим образом:

3P ($L=1$, $S=1$) на уровни с $J=2, 1, 0$,

3F ($L=3$, $S=1$) на уровни с $J=4, 3, 2$,

3H ($L=5$, $S=1$) на уровни с $J=6, 5, 4$;

получается девять уровней, в том числе по одному уровню с $J=0, 1, 3, 5, 6$ и по два уровня с $J=2, 4$. Для одиночных термов $SDGI$ расщепления не происходит; мы имеем четыре уровня с $J=L=0, 2, 4, 6$. Всего получается тринадцать уровней: по одному уровню с $J=1, 3, 5$, по два уровня с $J=0, 6$ и по три уровня с $J=2, 4$.

В табл. 23 (стр. 38) приведено для каждой конфигурации число уровней с различными J как для термов каждой мультиплетности в отдельности, так и для всей конфигурации в целом. Помимо этого, в ней дано общее число состояний, равное числу уровней, получающихся в магнитном поле, когда расщепление является полным. Каждый уровень с заданным J расщепляется в магнитном поле на $2J+1$ уровней, которые являются уже невырожденными и

Таблица 21

Определение термов для семи эквивалентных f -электронов

$$M_S = \pm \frac{7}{2}$$

$$(0_1)_{\pm \frac{7}{2}}$$

$$M_S = \pm \frac{5}{2}$$

$$(3_1)_{\pm 3} \times (3_1)_{\mp \frac{1}{2}} = (6_1 5_1 4_1 3_1 2_1 1_1 0_1)_{\pm \frac{5}{2}}$$

$$M_S = \pm \frac{3}{2}$$

$$(5_1 3_1 1_1)_{\pm \frac{5}{2}} \times (5_1 3_1 1_1)_{\mp 1} = (10_1 9_1 8_1 7_1 6_1 5_1 4_1 3_1 2_1 1_1 0_1)_{\pm \frac{3}{2}}$$

$$M_S = \pm \frac{1}{2}$$

$$(6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\pm 2} \times (6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\mp \frac{3}{2}} = (12_1 11_1 10_1 9_1 8_1 7_1 6_1 5_1 4_1 3_1 2_1 1_1 0_1)_{\pm \frac{1}{2}}$$

(L)	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
$M_S = \pm \frac{7}{2}$	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$M_S = \pm \frac{5}{2}$	1	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—
$M_S = \pm \frac{3}{2}$	3	3	7	6	8	6	6	3	3	1	1	—	—
$M_S = \pm \frac{1}{2}$	5	8	14	16	18	15	15	10	8	5	3	1	1
Октеты	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Секстеты	—	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—
Квартеты	2	2	6	5	7	5	5	3	3	1	1	—	—
Дублеты	2	5	7	10	10	9	9	7	5	4	2	1	1
Обозначение термов	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O	Q

соответствуют $2J+1$ значениям квантового числа M , меняющегося от J до $-J$ [см. (1.6) или (1.41)].

Общее число состояний, получающихся для заданной конфигурации, может быть легко подсчитано непосредственно. В самом деле, для каждого f -электрона возможны $2(2l+1) = 14$ состояний, отличающихся значениями m_l , m_s (см. табл. 8, стр. 24). Для конфигурации f^k мы получаем все возможные состояния, комбинируя состояния различных электронов, причем комбинируемые состояния должны быть различны в силу принципа Паули. Число таких комбинаций будет, очевидно, равно числу возможных сочетаний по k из 14 элементов, т. е. равно

$$C_{14}^k = \binom{14}{k} = \frac{14!}{k!(14-k)!} \quad (2.9)$$

При этом состояния, отличающиеся лишь перестановкой электронов, не считаются за различные, в полном соответствии с принципом Паули.

Таблица 22

Возможные термы для конфигураций, состоящих из эквивалентных f -электронов

Конфигурация	Термы	Число термов		Число уровней с различными J
		общее	высшей мультиплетности	
f и f^{13}	$2F$	1	1	2
f^2 и f^{12}	$1SDGI$ $3PFH$	7	3	13
f^3 и f^{11}	$2PDFGHIKL$ 2 2 2 2 $4SDFGI$	17	5	41
f^4 и f^{10}	$1SDFGHIKLN$ 2 4 4 2 3 2 $3PDFGHIKLM$ 3 2 4 3 4 2 2 $1SDFGI$	47	5	107
f^5 и f^9	$2PDFGHIKLMNO$ 4 5 7 6 7 5 3 2 $4SPDFGHIKLM$ 2 3 4 3 3 2 $6PFH$	73	3	198
f^6 и f^8	$1SPDFGHIKLMNQ$ 4 6 4 8 4 7 3 4 2 2 $3PDFGHIKLMNO$ 6 5 9 7 9 6 3 3 $2F$ $5SPDFGHIKL$ 2 2 3 2 2	119	1	295
f^7	$2SPDFGHIKLMNOQ$ 2 5 7 10 10 9 9 7 5 4 2 $4SPDFGHIKLMN$ 2 2 6 5 7 5 5 3 3 $8S$ $6PDFGHI$	119	1	327

Таблица 23

Число уровней с различными J для конфигураций,
состоящих из эквивалентных f -электронов

Конфигурация	Мультиплетность	Число мультиплетов	Число уровней																Всего	Общее число состояний
			$J = \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	$\frac{15}{2}$	$\frac{17}{2}$	$\frac{19}{2}$	$\frac{21}{2}$	$\frac{23}{2}$	$\frac{25}{2}$					
f и f^{13}	Дублеты	1	—	—	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	14		
f^3 и f^{11}	Дублеты	12	1	3	4	4	4	3	2	2	1	—	—	—	—	—	24	364		
	Квартеты	5	1	3	3	3	3	2	1	1	—	—	—	—	—	—	17			
	Всего	17	2	6	7	7	7	5	3	3	1	—	—	—	—	—	41			
f^5 и f^9	Дублеты	46	4	9	12	13	13	12	10	8	5	3	2	1	—	—	92	2002		
	Квартеты	24	5	10	13	14	14	12	9	7	4	2	1	—	—	—	91			
	Секстеты	3	1	2	3	3	2	2	1	1	—	—	—	—	—	—	15			
	Всего	73	10	21	28	30	29	26	20	16	9	5	3	1	—	—	198			
f^7	Дублеты	72	7	12	17	20	19	18	16	12	9	6	3	2	1	—	142	3432		
	Квартеты	40	8	15	20	23	22	20	16	12	8	5	2	1	—	—	152			
	Секстеты	6	2	4	5	6	5	4	3	2	1	—	—	—	—	—	32			
	Октеты	1	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1			
	Всего	119	17	31	42	50	46	42	35	26	18	11	5	3	1	—	327			
Конфигурация	Мультиплетность	Число мультиплетов	Число уровней												Всего	Общее число состояний				
			$J = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11			12			
f^2 и f^{12}	Сингuleты	4	1	—	1	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—	—	4	91		
	Триплеты	3	1	1	2	1	2	1	1	—	—	—	—	—	—	—	9			
	Всего	7	2	1	3	1	3	1	2	—	—	—	—	—	—	—	13			
f^4 и f^{10}	Сингuleты	20	2	—	4	1	4	2	3	1	2	—	1	—	—	—	20	1001		
	Триплеты	22	3	5	9	9	11	9	8	5	4	2	1	—	—	—	66			
	Квинтеты	5	1	2	4	3	4	3	2	1	1	—	—	—	—	—	21			
	Всего	47	6	7	17	13	19	14	13	7	7	2	2	—	—	—	107			
f^6 и f^8	Сингuleты	46	4	1	6	4	8	4	7	3	4	2	2	—	1	—	46	3003		
	Триплеты	56	6	11	20	21	25	22	21	15	12	7	5	2	1	—	168			
	Квинтеты	16	3	6	10	11	12	10	9	6	4	2	1	—	—	—	74			
	Секстеты	1	1	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	7			
	Всего	119	14	19	37	37	46	37	38	24	20	11	8	2	2	—	295			

Число состояний для различных k будет:

k	1; 13	2; 12	3; 11	4; 10	5; 9	6; 8	7
C_{14}^k	14	91	364	1001	2002	3003	3432

Эти числа совпадают с числами, приведенными в последнем столбце табл. 23 и являющимися результатом подсчета числа уровней, получающихся в магнитном поле. Последний подсчет произведен, исходя из известных чисел уровней с различными J для контроля правильности исходной таблицы термов, т. е. табл. 22. Например, для конфигурации f^2 два уровня с $J=0$ не расщепляются, уровень с $J=1$ расщепляется на $(2J+1)=(2 \cdot 1+1)=3$ уровня, 3 уровня с $J=2$ расщепляются на 3 $(2J+1)=3(2 \cdot 3+1)=21$ уровень и т. д., что дает число невырожденных уровней, равное 91 и совпадающее с числом состояний C_{14}^2 . Знание числа уровней для каждого значения J имеет при изучении спектров редких земель весьма существенное значение.

Ввиду того что мультиплетное расщепление для атомов редких земель, вообще говоря, достаточно большое (подробнее об этом см. в § 4), уровни, принадлежащие к различным мультиплетным термам, будут перемешиваться.

В предельном случае квантовые числа L и S вообще теряют свой смысл и уровни характеризуются только квантовыми числами J . Иначе говоря, нормальная схема связи перестает быть верной. При этом, однако, как уже подчеркивалось ранее (см. стр. 19), числа уровней с заданными значениями J не изменяются, хотя их расположение и будет совсем иное, чем в случае нормальной связи. При справедливости нормальной схемы связи может представлять интерес общее число уровней заданной мультиплетности, например, когда уровни не удастся сгруппировать в мультиплетные термы. Оно также приведено в табл. 23.

Особенно важное значение имеет знание числа уровней наибольшей мультиплетности, которые, как правило, являются наиболее глубокими. Отметим, что это число сравнительно невелико и достигает наибольшего значения (равного 21) для конфигураций f^4 и f^{10} . Для конфигурации f^7 получается всего лишь один глубокий уровень максимальной мультиплетности — уровень $^8S_{7/2}$. Для конфигураций f^6 и f^3 получается семь глубоких уровней, образующих терм 7F . Весьма глубокие термы 8S и 7F , соответствующие конфигурациям f^7 и f^6 и являющиеся основными, действительно наблюдаются для EuI и SmI соответственно (см. рис. 55 и 57).

§ 3. ТЕРМЫ СМЕШАННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ f -ЭЛЕКТРОНЫ

До сих пор мы рассматривали случай конфигураций, состоящих только из эквивалентных электронов. Разберем теперь случай смешанных конфигураций, когда помимо f -электронов имеются и другие электроны. Для редких земель приходится иметь дело с конфигурациями, содержащими, кроме f -электронов, один, два или три других электрона.

Нормальные конфигурации атомов и ионов лантаноидов могут быть вида (ср. табл. 1 и табл. 60)

$$4f^k \quad (\text{чистая } f\text{-оболочка}), \quad (3.1)$$

$$4f^k 5d, \quad 4f^k 6s \quad (\text{добавляется 1 электрон}), \quad (3.2)$$

$$4f^k 5d 6s, \quad 4f^k 6s^2 \quad (\text{добавляется 2 электрона}), \quad (3.3)$$

$$4f^k 5d 6s^2 \quad (\text{добавляется 3 электрона}). \quad (3.4)$$

Электроны внутренних оболочек (от $1s$ до $4d$) и электроны оболочек $5s$ и $5p$ нас не интересуют, так как все они образуют замкнутые оболочки и не возбуждаются при обычных условиях получения спектров редких земель. В отличие от этого оболочка $6s^2$ хотя и является замкнутой, но один из принадлежащих ей электронов $6s$ легко возбуждается.

Основные типы возбужденных конфигураций получаются при переходе одного из электронов $5d$, $6s$ или $4f$ в следующие оболочки. Ближайшими по своей энергии являются оболочки $6p$ и $7s$.

В результате образуются конфигурации, содержащие помимо электронов $4f$ разные комбинации электронов $5d$, $6s$, $6p$, $7s$. При более сильном возбуждении будут появляться и конфигурации, содержащие электроны $6d$, $7p$, $8s$. Возможно также возбуждение двух электронов, например появление групп $6p^2$ и $6p7s$.

У актиноидов нормальные конфигурации содержат электроны $5f$, $6d$ и $7s$, а при возбуждении будут появляться электроны $7p$, $8s$ и т. д.

Так как схема термов заданной конфигурации зависит, в предположении нормальной связи, только от азимутальных квантовых чисел электронов, но не от их главных квантовых чисел n^* , то последние нас интересовать не будут, и мы будем записывать конфигурации как f^k , $f^k s$, $f^k ss$ (два неэквивалентных s -электрона, например $6s$ и $7s$), $f^k sp$, $f^k d^2$ и т. д.

Наиболее важными для атомов и ионов редких земель с точки зрения изучения их спектров являются следующие конфигурации:

при добавлении одного электрона к f -оболочке:

$$f^k s, \quad f^k p, \quad f^k d, \quad (3.5)$$

при добавлении двух электронов к f -оболочке:

$$f^k ss, \quad f^k sp, \quad f^k ds, \quad f^k dp, \quad f^k p^2, \quad f^k d^2, \quad (3.6)$$

при добавлении трех электронов к f -оболочке:

$$f^k ssd, \quad f^k spd, \quad f^k p^2 s, \quad f^k p^2 d, \quad f^k d^2 s, \quad f^k d^2 p. \quad (3.7)$$

Эти конфигурации будут четными или нечетными в зависимости от четности k к четности значений l для добавляемых электронов. В табл. 24 указаны четности всех рассматриваемых конфигураций, содержащих f -электроны, включая и сами конфигурации f^k ; четные конфигурации выделены жирным шрифтом. При четном числе f -электронов конфигурации, содержащие по одному p -электрону, являются нечетными, а все остальные конфигурации — четными, и наоборот.

*) В действительности, от главных квантовых чисел будет зависеть вид связи. Например, для конфигураций типа $4f^k 6p$, $4f^k 6d$ с сильно возбужденными электронами $6p$ и $6d$ связь может приближаться к связи типа (jj) . Мы здесь ограничиваемся случаем нормальной связи.

Четность конфигураций, содержащих f -электроны *)

Общее число внешних электронов

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
f^1	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^8	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}	f^{14}		
f^s	f^2s	f^3s	f^4s	f^5s	f^6s	f^7s	f^8s	f^9s	f^{10s}	f^{11s}	f^{12s}	f^{13s}	f^{14s}	
fp	f^2p	f^3p	f^4p	f^5p	f^6p	f^7p	f^8p	f^9p	f^{10p}	f^{11p}	f^{12p}	f^{13p}	f^{14p}	
fd	f^2d	f^3d	f^4d	f^5d	f^6d	f^7d	f^8d	f^9d	f^{10d}	f^{11d}	f^{12d}	f^{13d}	f^{14d}	
ss	f^2ss	f^3ss	f^4ss	f^5ss	f^6ss	f^7ss	f^8ss	f^9ss	f^{10ss}	f^{11ss}	f^{12ss}	f^{13ss}	f^{14ss}	f^{14ss}
sp	f^2sp	f^3sp	f^4sp	f^5sp	f^6sp	f^7sp	f^8sp	f^9sp	f^{10sp}	f^{11sp}	f^{12sp}	f^{13sp}	f^{14sp}	f^{14sp}
p^2	f^2p^2	f^3p^2	f^4p^2	f^5p^2	f^6p^2	f^7p^2	f^8p^2	f^9p^2	f^{10p^2}	f^{11p^2}	f^{12p^2}	f^{13p^2}	f^{14p^2}	f^{14p^2}
ds	f^2ds	f^3ds	f^4ds	f^5ds	f^6ds	f^7ds	f^8ds	f^9ds	f^{10ds}	f^{11ds}	f^{12ds}	f^{13ds}	f^{14ds}	f^{14ds}
dp	f^2dp	f^3dp	f^4dp	f^5dp	f^6dp	f^7dp	f^8dp	f^9dp	f^{10dp}	f^{11dp}	f^{12dp}	f^{13dp}	f^{14dp}	f^{14dp}
d^2	f^2d^2	f^3d^2	f^4d^2	f^5d^2	f^6d^2	f^7d^2	f^8d^2	f^9d^2	f^{10d^2}	f^{11d^2}	f^{12d^2}	f^{13d^2}	f^{14d^2}	f^{14d^2}
	f^2ssd	f^3ssd	f^4ssd	f^5ssd	f^6ssd	f^7ssd	f^8ssd	f^9ssd	f^{10ssd}	f^{11ssd}	f^{12ssd}	f^{13ssd}	f^{14ssd}	f^{14ssd}
	f^2spd	f^3spd	f^4spd	f^5spd	f^6spd	f^7spd	f^8spd	f^9spd	f^{10spd}	f^{11spd}	f^{12spd}	f^{13spd}	f^{14spd}	f^{14spd}
	f^2p^2s	f^3p^2s	f^4p^2s	f^5p^2s	f^6p^2s	f^7p^2s	f^8p^2s	f^9p^2s	f^{10p^2s}	f^{11p^2s}	f^{12p^2s}	f^{13p^2s}	f^{14p^2s}	f^{14p^2s}
	f^2p^2d	f^3p^2d	f^4p^2d	f^5p^2d	f^6p^2d	f^7p^2d	f^8p^2d	f^9p^2d	f^{10p^2d}	f^{11p^2d}	f^{12p^2d}	f^{13p^2d}	f^{14p^2d}	f^{14p^2d}
	f^2d^2s	f^3d^2s	f^4d^2s	f^5d^2s	f^6d^2s	f^7d^2s	f^8d^2s	f^9d^2s	f^{10d^2s}	f^{11d^2s}	f^{12d^2s}	f^{13d^2s}	f^{14d^2s}	f^{14d^2s}
	f^2d^2p	f^3d^2p	f^4d^2p	f^5d^2p	f^6d^2p	f^7d^2p	f^8d^2p	f^9d^2p	f^{10d^2p}	f^{11d^2p}	f^{12d^2p}	f^{13d^2p}	f^{14d^2p}	f^{14d^2p}

*) Четные конфигурации выделены жирным шрифтом.

Схемы термов для всех этих конфигураций могут быть легко получены по методу векторного сложения, путем добавления к оболочке f^k (термы которой нам известны и даны в табл. 22) сперва одного электрона, затем второго и, наконец, третьего. Для получения термов оболочек $f^k p^2$ и $f^k d^2$ нужно сразу добавить к оболочке f^k два эквивалентных p - или d -электрона.

При добавлении к f -оболочке одного электрона с азимутальным квантовым числом l из каждого состояния конфигурации f^k получится $2(2l+1)$ состояний, а соответствующие термы определяются по правилам векторного сложения, как это было описано в § 1 (стр. 21). При нормальной связи из каждого термина L', S' конфигурации f^k получатся термы с квантовыми числами L , равными

$$L' + l, L' + l - 1, \dots, |L' - l|, \quad (3.8)$$

при значениях квантового числа S , равных

$$S' + \frac{1}{2}, S' - \frac{1}{2}. \quad (3.9)$$

Таким образом, как мы уже отмечали (стр. 22), из каждого термина заданной мультиплетности получаются термы с мультиплетностью на единицу больше и на единицу меньше. Например, из триплетного термина ${}^3F(L'=3, S'=1)$ конфигурации f^2 мы получаем, прибавляя один d -электрон ($l=2, s=\frac{1}{2}$), термы со значениями $L=5, 4, 3, 2, 1$ и со значениями $S=\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$, т. е. всего 10 кватетных и дублетных термов

$${}^2PDFGH \quad {}^4PDFGH. \quad (3.10)$$

Исходному терму 3F соответствует, как легко подсчитать, 21 состояние а получающимся терминам

$$21 \cdot 2(2l+1) = 21 \cdot 10 = 210 \quad (3.11)$$

состояний, что также нетрудно проверить.

Вообще при добавлении к конфигурации f^k , дающей согласно (2.9) C_{14}^k состояний, электрона с азимутальным квантовым числом l получится

$$\frac{14!}{k!(14-k)!} 2(2l+1) \quad (3.12)$$

состояний. Найдя для каждого термина конфигурации f^k термы, возникающие из него при прибавлении s -, p - или d -электрона, мы легко можем составить полную таблицу термов для конфигураций (3.5) (получающихся добавлением одного электрона к эквивалентным f -электронам), аналогичную табл. 22.

Для определения термов конфигураций (3.6), получающихся добавлением двух электронов к эквивалентным f -электронам, следует исходить из найденных термов конфигураций (3.5). Для $f^k ss$ надо исходить из $f^k s$ и добавлять s -электрон, для $f^k sp$ проще всего исходить из $f^k p$ и добавлять также s -электрон. Далее, для получения термов конфигураций $f^k ds$ и $f^k dp$ лучше всего добавлять s - и p -электрон к $f^k d$. В отличие от этого для конфигураций $f^k p^2$ и $f^k d^2$ приходится непосредственно комбинировать термы конфигураций f^k и p^2 или d^2 . Наконец, для определения термов конфигураций (3.7), получающихся при добавлении трех электронов к эквивалентным f -электронам, следует исходить из термов конфигураций (3.6). Для $f^k ssd$ и $f^k spd$ проще всего добавлять s -электрон к $f^k ds$ и $f^k dp$; для $f^k p^2 s$, $f^k p^2 d$ и $f^k d^2 s$, $f^k d^2 p$ добавлять s -, p - и d -электроны к $f^k p^2$ и $f^k d^2$.

Число термов и уровней энергии будет возрастать при переходе от конфигураций (3.5) к конфигурациям (3.6) и (3.7). Общее число состояний для

конфигураций (3.6) (кроме $f^k p^2$ и $f^k d^2$) будет, очевидно, равно

$$\frac{14!}{k!(14-k)!} 2(2l_1 + 1) \cdot 2(2l_2 + 1), \quad (3.13)$$

где l_1 и l_2 — азимутальные квантовые числа электронов, добавляемых к f^k . Для конфигурации $f^k p^2$ это число равно

$$C_{14}^k \cdot C_6^2 = \frac{14!}{k!(14-k)!} \cdot \frac{6!}{2!4!} = \frac{14!}{k!(14-k)!} \cdot 15, \quad (3.14)$$

а для конфигурации $f^k d^2$ оно равно

$$C_{14}^k \cdot C_{10}^2 = \frac{14!}{k!(14-k)!} \cdot \frac{10!}{2!8!} = \frac{14!}{k!(14-k)!} \cdot 45. \quad (3.15)$$

Наконец, для конфигураций (3.7) число невырожденных состояний будет:

$$\frac{14!}{k!(14-k)!} 2(2l_1 + 1) \cdot 2(2l_2 + 1) \cdot 2(2l_3 + 1) \quad (3.16)$$

при трех неэквивалентных электронах и

$$\frac{14!}{k!(14-k)!} \cdot 15 \cdot 2(2l + 1) \quad (3.17)$$

и

$$\frac{14!}{k!(14-k)!} \cdot 45 \cdot 2(2l + 1) \quad (3.18)$$

при добавлении электрона к конфигурациям $f^k p^2$ и $f^k d^2$ соответственно.

В табл. 25 приведены числа состояний для всех рассматриваемых конфигураций. Эта таблица наглядно показывает их постепенное усложнение.

Таблица 25

Общее число состояний для конфигураций, содержащих f -электроны

k	1; 13	2; 12	3; 11	4; 10	5; 9	6; 8	7
f^k	14	91	364	1 001	2 002	3 003	3 432
$f^k s$	28	182	728	2 002	4 004	6 006	6 864
$f^k p$	84	546	2 184	6 006	12 012	18 018	20 592
$f^k d$	140	910	3 640	10 010	20 020	30 030	34 320
$f^k s s$	56	364	1 456	4 004	8 008	12 012	13 728
$f^k s p$	168	1 092	4 368	12 012	24 024	36 036	41 184
$f^k d s$	280	1 820	7 280	20 020	40 040	60 060	68 640
$f^k d p$	840	5 460	21 840	60 060	120 120	180 180	205 920
$f^k p^2$	210	1 365	5 460	15 015	30 030	45 045	51 480
$f^k d^2$	630	4 095	16 380	45 045	90 090	135 135	154 440
$f^k s s d$	560	3 640	14 560	40 040	80 080	120 120	137 280
$f^k s p d$	1680	10 920	43 680	120 120	240 240	360 360	411 840
$f^k p^2 s$	420	2 730	10 920	30 030	60 060	90 090	102 960
$f^k p^2 d$	2100	13 650	54 600	150 150	300 300	450 450	514 800
$f^k d^2 s$	1260	8 190	32 760	90 090	180 180	270 270	308 880
$f^k d^2 p$	3780	24 570	98 280	270 270	540 540	810 810	926 640

Число уровней с различными J и число термов будут также очень велики. Табл. 26 для числа термов различных мультиплетностей и числа уровней с различными J дает весьма наглядное представление о сложности схемы уровней.

Число уровней с заданными J определялось, исходя не из таблицы термов для данной конфигурации, а непосредственно из чисел уровней с различными J для конфигурации f^k (см. табл. 23), что проще. При добавлении одного электрона с заданным l результирующие значения J сразу получаются, если векторно складывать J' и j , где J' — полный момент количества движения для конфигурации f^k , а j — для добавляемого электрона. Квантовое число j для этого электрона принимает два значения, а именно: $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$. Значения J' берутся из табл. 23. Каждое значение J' надо комбинировать с $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$. Например, из уровня конфигурации f^k с $J' = 3$ при добавлении d -электрона ($l = 2, j = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$) получаются уровни со следующими значениями J :

$$\frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \left(3 + \frac{3}{2}\right) \text{ и } \frac{11}{2}, \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \left(3 + \frac{5}{2}\right).$$

Аналогичным образом находятся значения J и при добавлении второго и третьего электронов. Общее число состояний, вычисленное по значениям J (учитывая расщепление в магнитном поле каждого уровня с заданным J на $2J + 1$ составляющих), сходится с вычисленным непосредственно по формулам (3.12) — (3.18).

Число термов каждой мультиплетности бралось непосредственно из таблиц, аналогичных табл. 22 *). Мы не будем, однако, приводить здесь эти таблицы, так как они очень громоздки и, главное, не имеют практического применения при анализе спектров редких земель. Хотя эти спектры и очень богаты линиями, но все же в них проявляются с достаточной интенсивностью лишь переходы между уровнями, число которых гораздо меньше ожидаемого согласно табл. 26 и не превышает нескольких сотен. Обычно это — уровни глубоких мультиплетных термов соответствующих электронных конфигураций, получающиеся из наиболее глубоких термов конфигурации f^k при добавлении к ней s -, p - и d -электронов в разных комбинациях. Например, для конфигураций, содержащих семь эквивалентных f -электронов (f^7), глубокие термы получаются из самого глубокого и отдельно лежащего терма 8S (состоящего из одного уровня с $J = \frac{7}{2}$). Поэтому важно знать не полные схемы термов, а совокупности термов, возникающие из определенных глубоких термов конфигурации f^k при добавлении к ней других электронов.

Нахождение термов, возникающих из заданного терма конфигурации f^k , производится по правилам векторного сложения, как было описано выше [см. (3.8), (3.9)]. В приведенном там примере к триплетному терму 3F конфигурации f^2 добавлялся d -электрон, что давало термы (3.10). Отдельные получающиеся термы конфигурации $f^2 d$ можно обозначить следующим образом:

$$f^2(^3F)d^2P, f^2(^3F)d^2D, f^2(^3F)d^4P \text{ и т. д.}$$

*) Такие таблицы были составлены автором и опубликованы (для конфигураций $f^k s, f^k p, f^k d, f^k s p, f^k d s, f^k d p$ и $f^k d^2$) [4].

Таблица 26

**Число термов и уровней для смешанных конфигураций,
содержащих f -электроны**

Нечетная мультиплетность

Конфигурации	Число термов						всего	Число уровней с различными значениями J	Максимальное J	Общее число состояний
	мультиплетности									
	1 ($S=0$)	3 ($S=1$)	5 ($S=2$)	7 ($S=3$)	9 ($S=4$)	11 ($S=5$)				
fs и $f^{13}s$	1	1	—	—			2	4	4	28
fp и $f^{13}p$	3	3	—	—			6	12	5	84
fd и $f^{13}d$	5	5	—	—			10	20	6	140
$fssd$ и $f^{13}ssd$	15	10	5	—			30	78	7	560
$fspd$ и $f^{13}spd$	45	30	15	—			90	226	8	1 680
fp^2s и $f^{13}p^2s$	9	12	3	—			24	60	6	420
fp^2d и $f^{13}p^2d$	43	58	15	—			116	278	8	2 100
fd^2s и $f^{13}d^2s$	23	33	10	—			66	162	8	1 260
fd^2p и $f^{13}d^2p$	67	95	28	—			190	472	9	3 780
f^2ss и $f^{12}ss$	7	10	3	—			20	48	7	364
f^2sp и $f^{12}sp$	19	28	9	—			56	138	8	1 092
f^2ds и $f^{12}ds$	29	42	13	—			84	214	9	1 820
f^2dp и $f^{12}dp$	85	124	39	—			248	626	10	5 460
f^2p^2 и $f^{12}p^2$	29	35	9	—			73	171	8	1 365
f^2d^2 и $f^{12}d^2$	70	91	26	—			187	457	10	4 095
f^3s и $f^{11}s$	12	17	5	—			34	82	9	728
f^3p и $f^{11}p$	36	49	13	—			98	242	10	2 184
f^3d и $f^{11}d$	58	79	21	—			158	386	11	3 640
f^3ssd и $f^{11}ssd$	137	237	121	21			516	1 518	12	14 560
f^3spd и $f^{11}spd$	401	693	353	61			1 508	4 458	13	43 680
f^3p^2s и $f^{11}p^2s$	119	194	88	13			414	1 178	11	10 920
f^3p^2d и $f^{11}p^2d$	561	910	410	61			1 942	5 520	13	54 600
f^3d^2s и $f^{11}d^2s$	312	521	249	40			1 122	3 256	13	32 760
f^3d^2p и $f^{11}d^2p$	920	1533	731	118			3 302	9 582	14	98 280

Таблица 26 (продолжение)

Конфигурации	Число термов							Число уровней с различными значениями J	Максимальное J	Общее число состояний
	мультиплетности						всего			
	1 ($S=0$)	3 ($S=1$)	5 ($S=2$)	7 ($S=3$)	9 ($S=4$)	11 ($S=5$)				
f^4ss и $f^{10}ss$	42	69	32	5	—	—	148	416	11	4 004
f^4sp и $f^{10}sp$	122	201	92	13	—	—	428	1 222	12	12 012
f^4ds и $f^{10}ds$	196	321	146	21	—	—	684	1 954	13	20 020
f^4dp и $f^{10}dp$	576	945	430	61	—	—	2 012	5 754	14	60 060
f^4p^2 и $f^{10}p^2$	178	261	105	13	—	—	557	1 517	12	15 015
f^4d^2 и $f^{10}d^2$	462	710	301	40	—	—	1 513	4 223	14	45 045
f^5s и f^9s	46	70	27	3	—	—	146	396	12	4 004
f^5p и f^9p	138	208	79	9	—	—	434	1 168	13	12 012
f^5d и f^9d	222	334	125	13	—	—	694	1 878	14	20 020
f^5ssd и f^9ssd	556	1 015	597	151	13	—	2 332	7 414	15	80 080
f^5spd и f^9spd	1 642	2 997	1 763	447	39	—	6 888	21 868	16	240 240
f^5p^2s и f^9p^2s	476	829	448	104	9	—	1 866	5 716	14	60 060
f^5p^2d и f^9p^2d	2 266	3 933	2 110	482	39	—	8 830	27 128	16	300 300
f^5d^2s и f^9d^2s	1 276	2 266	1 269	305	26	—	5 142	16 056	16	180 180
f^5d^2p и f^9d^2p	3 772	6 688	3 737	895	74	—	15 166	47 420	17	540 540
f^6ss и f^8ss	102	174	89	18	1	—	384	1 152	13	12 012
f^6sp и f^8sp	298	512	263	52	3	—	1 128	3 390	14	36 036
f^6ds и f^8ds	480	822	421	84	5	—	1 812	5 450	15	60 060
f^6dp и f^8dp	1 418	2 428	1 241	246	15	—	5 348	15 982	16	180 180
f^6p^2 и f^8p^2	426	668	307	55	3	—	1 459	4 209	14	45 045
f^6d^2 и f^8d^2	1 128	1 834	882	165	10	—	4 019	11 835	16	135 135
f^7s	72	112	46	7	1	—	238	654	13	6 864
f^7p	212	328	134	19	1	—	694	1 928	14	20 592
f^7d	342	530	216	29	1	—	1 118	3 106	15	34 320
f^7ssd	872	1 618	991	275	31	1	3 788	12 278	16	137 280
f^7spd	2 576	4 774	2 917	807	91	3	11 168	36 262	17	411 840
f^7p^2s	742	1 316	743	190	22	1	3 014	9 448	15	102 960
f^7p^2d	3 544	6 268	3 519	886	94	3	14 314	45 008	17	514 800
f^7d^2s	2 002	3 616	2 110	555	61	2	8 346	26 664	17	308 880
f^7d^2p	5 924	10 688	6 230	1 637	177	6	24 662	78 822	18	926 640

Таблица 26 (продолжение)

Четная мультиплетность

Конфигурации	Число термов					всего	Число уровней с различными значениями J	Максимальное J	Общее число состояний
	мультиплетности								
	2 ($S=\frac{1}{2}$)	4 ($S=\frac{3}{2}$)	6 ($S=\frac{5}{2}$)	8 ($S=\frac{7}{2}$)	10 ($S=\frac{9}{2}$)				
fss и $f^{13}ss$	2	1	—			3	8	$9/2$	56
fsp и $f^{13}sp$	6	3	—			9	24	$11/2$	168
fds и $f^{13}ds$	10	5	—			15	39	$13/2$	280
fdp и $f^{13}dp$	30	15	—			45	113	$15/2$	840
fp^2 и $f^{13}p^2$	9	3	—			12	30	$11/2$	210
fd^2 и $f^{13}d^2$	23	10	—			33	81	$15/2$	630
f^2s и $f^{12}s$	7	3	—			10	24	$13/2$	182
f^2p и $f^{12}p$	19	9	—			28	69	$15/2$	546
f^2d и $f^{12}d$	29	13	—			42	107	$17/2$	910
f^2ssd и $f^{12}ssd$	71	55	13			139	420	$19/2$	3640
f^2spd и $f^{12}spd$	209	163	39			411	1 229	$21/2$	10 920
f^2p^2s и $f^{12}p^2s$	64	44	9			117	331	$17/2$	2 730
f^2p^2d и $f^{12}p^2d$	288	198	39			525	1 519	$21/2$	13 650
f^2d^2s и $f^{12}d^2s$	161	117	26			304	893	$21/2$	8 190
f^2d^2p и $f^{12}d^2p$	469	343	74			886	2 618	$23/2$	24 570
f^3ss и $f^{11}ss$	29	22	5			56	162	$19/2$	1 456
f^3sp и $f^{11}sp$	85	62	13			160	476	$21/2$	4 368
f^3ds и $f^{11}ds$	137	100	21			258	759	$23/2$	7 280
f^3dp и $f^{11}dp$	401	292	61			754	2 229	$25/2$	21 840
f^3p^2 и $f^{11}p^2$	119	75	13			207	589	$21/2$	5 460
f^3d^2 и $f^{11}d^2$	312	209	40			561	1 628	$25/2$	16 830
f^4s и $f^{10}s$	42	27	5			74	208	$21/2$	2 002
f^4p и $f^{10}p$	122	79	13			214	611	$23/2$	6 006
f^4d и $f^{10}d$	196	125	21			342	977	$25/2$	10 010

Таблица 26 (продолжение)

Конфигурации	Число термов						Число уровней с раз- лич- ными значе- ниями J	Макси- маль- ное J	Общее число состо- яний
	мультиплетности					всего			
	2 ($S=\frac{1}{2}$)	4 ($S=\frac{3}{2}$)	6 ($S=\frac{5}{2}$)	8 ($S=\frac{7}{2}$)	10 ($S=\frac{9}{2}$)				
f^4ssd и $f^{10}ssd$	517	467	167	21	—	1 172	3 854	$27/2$	40 040
f^4spd и $f^{10}spd$	1 521	1 375	491	61	—	3 448	11 355	$29/2$	120 120
f^4p^2s и $f^{10}p^2s$	439	366	118	13	—	936	2 981	$25/2$	30 030
f^4p^2d и $f^{10}p^2d$	2 069	1 722	548	61	—	4 400	14 079	$29/2$	150 150
f^4d^2s и $f^{10}d^2s$	1 172	1 011	341	40	—	2 564	8 325	$29/2$	90 090
f^4d^2p и $f^{10}d^2p$	3 454	2 983	999	118	—	7 554	24 558	$31/2$	270 270
f^5ss и f^9ss	116	97	30	3	—	246	782	$25/2$	8 008
f^5sp и f^9sp	346	287	88	9	—	730	2 305	$27/2$	24 024
f^5ds и f^9ds	556	459	138	13	—	1 166	3 707	$29/2$	40 040
f^5dp и f^9dp	1 642	1 355	408	39	—	3 444	10 934	$31/2$	120 120
f^5p^2 и f^9p^2	476	353	95	9	—	933	2 858	$27/2$	30 030
f^5d^2 и f^9d^2	1 276	990	279	26	—	2 571	8 028	$31/2$	90 090
f^6s и f^8s	102	72	17	1	—	192	576	$25/2$	6 006
f^6p и f^8p	298	214	49	3	—	564	1 695	$27/2$	18 018
f^6d и f^8d	480	342	79	5	—	906	2 725	$29/2$	30 030
f^6ssd и f^8ssd	1 302	1 243	505	89	5	3 144	10 770	$31/2$	120 120
f^6spd и f^8spd	3 846	3 669	1 487	261	15	9 278	31 588	$33/2$	360 360
f^6p^2s и f^8p^2s	1 094	975	362	58	3	2 492	8 297	$29/2$	90 090
f^6p^2d и f^8p^2d	5 202	4 627	1 704	274	15	11 822	39 473	$33/2$	450 450
f^6d^2s и f^8d^2s	2 962	2 716	1 047	175	10	6 910	23 383	$33/2$	270 270
f^6d^2p и f^8d^2p	8 750	8 026	3 081	515	28	20 400	69 915	$35/2$	810 810
f^7ss	184	158	53	8	1	404	1 291	$27/2$	13 728
f^7sp	540	462	153	20	1	1 176	3 808	$29/2$	41 184
f^7sd	872	746	245	30	1	1 894	6 139	$31/2$	68 640
f^7dp	2 576	2 198	719	88	3	5 584	18 131	$33/2$	205 920
f^7p^2	742	574	169	21	1	1 507	4 724	$29/2$	51 480
f^7d^2	2 002	1 614	496	59	2	4 173	13 332	$33/2$	154 440

Здесь в скобках указан *исходный терм*, из которого образуются рассматриваемые термы.

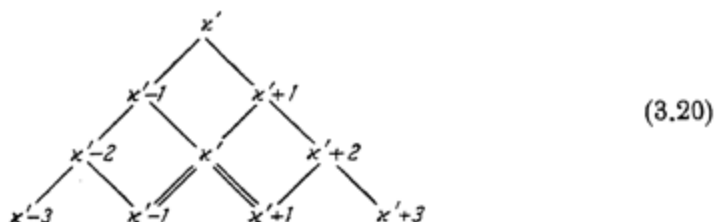
Результаты добавления второго и третьего электрона также легко находятся путем векторного сложения. Например, добавление p -электрона к конфигурации $f^2(^3F)d$ дает значения L $SPDFGHI$ (P дает SPD , D дает PDF и т. д.), причем из дублетов получаются синглеты и триплеты, а из квартетов — триплеты и квинтеты. Окончательно находим термы:

$$\begin{array}{ccc} {}^1SPDFGHI & {}^3SPDFGHI & {}^5SPDFGHI. \\ 2\ 3\ 3\ 3\ 2 & 2\ 4\ 6\ 6\ 6\ 4\ 2 & 2\ 3\ 3\ 3\ 2 \end{array} \quad (3.19)$$

В табл. 27 приведены значения L для термов, возникающих из исходного терма с заданным L' конфигурации f^k при добавлении различных комбинаций электронов. Для каждой совокупности термов указано их общее число. Для случая добавления двух эквивалентных p - или d -электронов отдельно указаны термы, получающиеся из одиночных термов и из триплетных термов конфигураций p^2 и d^2 .

Отметим, что при добавлении одного p - или d -электрона из первоначального терма будут возникать три терма — *триада*, если добавляется p -электрон, и пять термов — *пентада*, если добавляется d -электрон. Эти случаи встречаются особенно часто.

В табл. 28 приведены значения мультиплетности (т. е. значения $x' = 2S' + 1$) для термов, возникающих из терма заданной мультиплетности конфигурации f^k при добавлении к ней тех же комбинаций электронов. Так как при добавлении каждого следующего электрона получается мультиплетность на единицу больше и мультиплетность на единицу меньше, то для двух добавляемых электронов получается четыре терма (при $x' \geq 3$); терм мультиплетности x' при этом повторяется два раза. Для добавления трех электронов получается восемь термов (при $x' \geq 4$), термы мультиплетности $x' + 1$ и $x' - 1$ повторяются по три раза. Это может быть пояснено следующей схемой:



В случае добавления двух эквивалентных p - или d -электронов для одиночных и триплетных термов получаются, разумеется, различные мультиплетности; для одиночных термов мультиплетность сохраняется, а для триплетных получаются (при $x' \geq 2$) мультиплетности $x' + 1$, x' и $x' - 1$.

Заметим, что табл. 27 и 28 применимы для любых исходных конфигураций и для термов с $L' > 6$ и $x' > 8$. Для последней цели нужно лишь при переходе от $L' = 6$, $x' = 8$ к большим L' , x' увеличить все значения L на $L' - 6$ и значения x на $x' - 8$; число термов остается при этом неизменным.

Табл. 27 и 28 позволяют сразу находить совокупность термов, возникающих из терма конфигурации f^k с заданным L' , S' . Например, для разобранного случая исходного терма 3F ($L' = 3$, $S' = 1$) при добавлении электронов dp находим согласно табл. 27 значения L

$$\begin{array}{c} SPDFGHI, \\ 2\ 3\ 3\ 3\ 2 \end{array}$$

Термы, возникающие из исходных термов конфигурации f^k с заданным L'

Добавляемые электроны	Исходный терм конфигурации f^k *									
	S (1) $L' = 0$	P (3) $L' = 1$	D (5) $L' = 2$	F (7) $L' = 3$	G (9) $L' = 4$	H (11) $L' = 5$	I (13) $L' = 6$			
s, ss	S 1 (1)	P 1 (3)	D 1 (5)	F 1 (7)	G 1 (9)	H 1 (11)	I 1 (13)			
p, sp	P 1 (3)	SPD 3 (9)	PDF 3 (15)	DFG 3 (21)	FGH 3 (27)	GHI 3 (33)	HIK 3 (39)			
d, ds, dss	D 1 (5)	PDF 3 (15)	$SPDFG$ 5 (25)	$PDFGH$ 5 (35)	$DFGHI$ 5 (45)	$FGHIK$ 5 (55)	$GHIKL$ 5 (65)			
dp, dsp	PDF 3 (15)	$SPDFG$ 3 (15)	$SPDFGH$ 3 (15)	$SPDFGHI$ 3 (15)	$SPDFGHK$ 3 (15)	$SPDFGHKL$ 3 (15)	$SPDFGHKLM$ 3 (15)			
$p^2(^1SD), p^2(^1SD)s$	S 2 (6)	PDF 4 (18)	$SPDFG$ 6 (30)	$PDFGH$ 6 (42)	$DFGHI$ 6 (54)	$FGHIK$ 6 (66)	$GHIKL$ 6 (78)			
$p^2(^3P), p^2(^3P)s$	P 1 (3)	SPD 3 (9)	PDF 3 (15)	DFG 3 (21)	FGH 3 (27)	GHI 3 (33)	HIK 3 (39)			
$d^2(^1SDG), d^2(^1SDG)s$	S 3 (15)	$PDFGH$ 7 (45)	$SPDFGH$ 11 (75)	$PDFGHK$ 13 (105)	$SPDFGHKL$ 15 (135)	$PDFGHKLM$ 15 (135)	$PDFGHKLMN$ 15 (135)			
$d^2(^3PF), d^2(^3PF)s$	P 2 (10)	$SPDFG$ 6 (30)	$PDFGH$ 8 (50)	$SPDFGHI$ 10 (70)	$PDFGHK$ 10 (90)	$DFGHKL$ 10 (110)	$FGHIKL$ 10 (130)			
$d^2(^1SDG) p$	$PDFGH$ 2 (10)	$SPDFGHI$ 3 (15)	$SPDFGHK$ 5 (25)	$SPDFGHKL$ 7 (35)	$SPDFGHKLM$ 9 (45)	$SPDFGHKLMN$ 11 (55)	$SPDFGHKLMNO$ 13 (65)			
$p^2(^3P) d$	PDF 3 (15)	$SPDFG$ 9 (45)	$SPDFGH$ 13 (75)	$SPDFGHI$ 15 (105)	$PDFGHK$ 15 (135)	$DFGHKL$ 15 (165)	$FGHIKL$ 15 (195)			
$p^2(^1SD) d, d^2(^3PF) p$	$SPDFG$ 6 (30)	$SPDFGH$ 16 (90)	$SPDFGHK$ 24 (150)	$SPDFGHKL$ 28 (210)	$SPDFGHKLM$ 30 (270)	$SPDFGHKLMN$ 30 (330)	$SPDFGHKLMNO$ 30 (390)			

*) Цифры возле скобок указывают число значений L , цифры в скобках указывают число значений M_L .

Мультиплетность термов, возникающих из исходных термов заданной мультиплетности конфигурации f^k Мультиплетность терма конфигурации f^{k*}
 $k' = 2S' + 1$

Добавляемые электроны	Мультиплетность терма конфигурации f^{k*}							
	1 ($S' = 0$)	2 ($S' = \frac{1}{2}$)	3 ($S' = 1$)	4 ($S' = \frac{3}{2}$)	5 ($S' = 2$)	6 ($S' = \frac{5}{2}$)	7 ($S' = 3$)	8 ($S' = \frac{7}{2}$)
s, p, d	2 1(2)	1, 3 2(4)	2, 4 2(6)	3, 5 2(8)	4, 6 2(10)	5, 7 2(12)	6, 8 2(14)	7, 9 2(16)
ss, sp, ds, dp	1, 3 2(4)	2, 2, 4 3(8)	1, 3, 3, 5 4(12)	2, 4, 4, 6 4(16)	3, 5, 5, 7 4(20)	4, 6, 6, 8 4(24)	5, 7, 7, 9 4(28)	6, 8, 8, 10 4(32)
dss, dsp	2, 2, 4 3(8)	1, 1, 3, 3, 3, 5 6(16)	2, 2, 2, 4, 4, 4, 6 7(24)	1, 3, 3, 3, 5, 5, 5, 7 8(32)	2, 4, 4, 4, 6, 6, 6, 8 8(40)	3, 5, 5, 5, 7, 7, 7, 9 8(48)	4, 6, 6, 6, 8, 8, 8, 10 8(56)	5, 7, 7, 7, 9, 9, 9, 11 8(64)
$p^2(^1SD),$ $d^2(^1SDG)$	1 1(1)	2 1(2)	3 1(3)	4 1(4)	5 1(5)	6 1(6)	7 1(7)	8 1(8)
$p^2(^3F), d^2(^3PF)$	3 1(3)	2, 4 2(6)	1, 3, 5 3(9)	2, 4, 6 3(12)	3, 5, 7 3(15)	4, 6, 8 3(18)	5, 7, 9 3(21)	6, 8, 10 3(24)
$p^2(^1SD)s,$ $d^2(^1SDG)s$ $p^2(^1SD)d,$ $d^2(^1SDG)p$	2 1(2)	1, 3 2(4)	2, 4 2(6)	3, 5 2(8)	4, 6 2(10)	5, 7 2(12)	6, 8 2(14)	7, 9 2(16)
$p^2(^3P)s,$ $d^2(^3PF)s$ $p^2(^3P)d,$ $d^2(^3PF)p$	2, 4 2(6)	1, 3, 3, 5 4(12)	2, 2, 4, 4, 6 5(18)	1, 3, 3, 5, 5, 7 6(24)	2, 4, 4, 6, 6, 8 6(30)	3, 5, 5, 7, 7, 9 6(36)	4, 6, 6, 8, 8, 10 6(42)	5, 7, 7, 9, 9, 11 6(48)

*) Цифры возле скобок указывают число значений S , числа в скобках указывают число значений M_S .

а согласно табл. 28 — мультиплетности 1, 3, 3, 5, что сразу дает совокупность термов (3.19).

Для термов максимальной мультиплетности, возникающих из заданного термина конфигурации f^k , мы получаем просто совокупность, приведенную в табл. 27, так как подобные термы встречаются согласно табл. 28 по одному разу. Например, при добавлении к конфигурации f^5 электронов d^2 получаем из секстетного термина 6H [согласно табл. 27 и 28, беря триплетные термы $d^2({}^3PF)$] 10 октетных термов 8DFGHIKL . Полная совокупность октетных термов конфигурации f^5d^2 получится, если добавить термы, возникающие из 6F и 6P (см. табл. 22; для f^5 мы имеем три секстетных термина 6PFH). Для них имеем термы 8SPDFGHI (10 термов) и 8SPDFG (6 термов). Окончательно получаем совокупность

$${}^8SPDFGHIKL \text{ для } f^5({}^3PFH)d^2, \\ 2 \ 2 \ 5 \ 4 \ 5 \ 3 \ 3$$

состоящую из 26 термов и, как легко подсчитать, дающую 165 уровней с различными J . Действительно, если бы каждый терм расщеплялся на восемь уровней, то мы имели бы $26 \cdot 8 = 208$ уровней; однако S -термы дают по одному уровню, P -термы по три, D -термы по пяти и F -термы по семи. Всего не хватает

$$2 \cdot 7 + 2 \cdot 5 + 5 \cdot 3 + 4 \cdot 1 = 14 + 10 + 15 + 4 = 43 \text{ уровня,}$$

что и дает $208 - 43 = 165$ уровней. Для подобных подсчетов удобно пользоваться вспомогательной таблицей, дающей числа уровней в неполных мультиплетных терминах (табл. 29).

Таблица 29

Число уровней в неполных мультиплетных терминах

Мультиплетные термы			Число уровней в терминах						Нехватает уровней до максимального числа					
название	S	$\kappa = 2S + 1$	S	P	D	F	G	H	S	P	D	F	G	H
Сингuleты	0	1	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—
Дублеты	$1/2$	2	1	2	2	2	2	2	1	—	—	—	—	—
Триплеты	1	3	1	3	3	3	3	3	2	—	—	—	—	—
Квартеты	$3/2$	4	1	3	4	4	4	4	3	1	—	—	—	—
Квинтеты	2	5	1	3	5	5	5	5	4	2	—	—	—	—
Секстеты	$5/2$	6	1	3	5	6	6	6	5	3	1	—	—	—
Септеты	3	7	1	3	5	7	7	7	6	4	2	—	—	—
Октеты	$7/2$	8	1	3	5	7	8	8	7	5	3	1	—	—
Нонеты	4	9	1	3	5	7	9	9	8	6	4	2	—	—
Дектеты	$9/2$	10	1	3	5	9	9	10	9	7	5	3	1	—
Ундектеты	5	11	1	3	5	7	9	11	10	8	6	4	2	—

Среди всех рассмотренных конфигураций особый интерес представляют конфигурации, которые могут являться нормальными [см. (3.1)—(3.4)] или близкими к нормальным по глубине своего расположения. К подобным конфигурациям относятся конфигурации, не содержащие p -электронов и неэквивалентных s -электронов *), а именно:

$$f^k, f^k d, f^k d^2, f^k s, f^k ds, f^k d^2 s. \quad (3.21)$$

*) Это связано с тем, что для возбуждения электронов $6p$ и $7s$ (для лантаноидов) или электронов $7p$ и $8s$ (для актиноидов) требуется значительная энергия.

В табл. 30 приведен ряд данных для этих конфигураций. Конфигурации размещены по общему числу электронов, что облегчает их сравнение. Особенно существенно сравнение термов конфигураций f^k и $f^{k-1}d$ (а также термов конфигураций $f^k s$ и $f^{k-1}ds$). Дело в том, что в ряде случаев можно предполагать, что нормальной является одна из этих конфигураций, и важно сделать выбор между ними. Спектры, вообще говоря, будут резко отличаться в зависимости от того, содержит ли нормальная конфигурация d -электроны или нет. В последнем случае число термов и число уровней будут значительно меньше.

Для конфигураций $f^k s$, $f^{k-1}ds$ и $f^{k-2}d^2s$ получаются такие же термы высшей мультиплетности, как и для f^k , $f^{k-1}d$ и $f^{k-2}d^2$ соответственно, но для них сами значения мультиплетности на единицу выше. Числа термов с различными L , приведенные в табл. 30, являются общими для обеих конфигураций, стоящих в одной строке.

Как показывает табл. 30, особенно резкая разница для конфигураций f^k и $f^{k-1}d$ получается, когда f -оболочка заполнена больше чем наполовину. В этом случае для конфигурации f^k не только число термов гораздо меньше, но и максимальная мультиплетность ниже (на две единицы).

До сих пор мы предполагали, что связь является нормальной. Рассмотрим теперь кратко другой предельный случай связи — случай связи (jj), когда уровни группируются по значениям внутренних квантовых чисел j , отдельных электронов.

В простейшем случае двух электронов с моментами количества движения j_1 и j_2 полный момент количества движения атома будет равен

$$J = j_1 + j_2, \quad (3.22)$$

и согласно общему закону векторного сложения (1.11) квантовое число J будет принимать значения

$$J = j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|. \quad (3.23)$$

Соответствующие уровни мы будем обозначать символом $(j_1 j_2)$, указывая значение J индексом справа снизу. Таким образом, $\left(\frac{7}{2}, \frac{3}{2}\right)_5$ обозначает уровень с $j_1 = \frac{7}{2}$, $j_2 = \frac{3}{2}$ и $J = 5$. В данном примере возможными значениями J будут, помимо 5 (что соответствует с точки зрения векторной модели параллельности j_1 и j_2), также 4, 3 и 2. Мы получаем уровни

$$\left(\frac{7}{2}, \frac{3}{2}\right)_5, \quad \left(\frac{7}{2}, \frac{3}{2}\right)_4, \quad \left(\frac{7}{2}, \frac{3}{2}\right)_3, \quad \left(\frac{7}{2}, \frac{3}{2}\right)_2. \quad (3.24)$$

Если электроны являются эквивалентными, то при $j_1 \neq j_2$ закон сложения (3.23) остается справедливым, а при $j_1 = j_2 = j$ число уровней уменьшается вследствие того, что квантовые числа m_{j_1} и m_{j_2} , определяющие квантование проекций векторов j_1 и j_2 , должны быть различными. Тогда, составляя возможные значения $M_J = m_{j_1} + m_{j_2}$ по схеме табл. 4 (стр. 16), мы сразу находим, что исключаются значения J , равные $2j$, $2j - 2$, $2j - 4$, ..., и остаются лишь значения

$$J = 2j - 1, \quad 2j - 3, \dots, 0. \quad (3.25)$$

Эти значения являются четными в силу того, что j для отдельного электрона всегда полуцелые.

Отеим, что наиболее важен случай, когда электроны неэквивалентны, так как при этом электростатические взаимодействия электронов меньше и возрастает относительная роль магнитных взаимодействий.

Сравнение различных конфигураций, содержащих f -, d - и s -электроны

Конфигурации $f^k, f^{k-1}d, f^{k-2}d^2$																	Конфигурации $f^k, f^{k-1}ds, f^{k-2}d^2s$																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
число электронов	конфигурация	термы высшей мультиплетности										общее число			число электронов	конфигурация	термы высшей мультиплетности			общее число																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
		число термов с L , равным										термов	уровней	состояний			число электронов	конфигурация	термы высшей мультиплетности			общее число																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
		всего																	наиболее гл.-беский терм	термов	уровней	всего	наиболее гл.-беский терм	термов	уровней	состояний																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9																термов	уровней	состояний	термов	уровней	состояний																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
$x=2S+1$																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									</

Для нахождения всех уровней, возникающих при двухэлектронной конфигурации, содержащей электроны с азимутальными квантовыми числами l_1 и l_2 , нужно учесть, что для первого электрона возможные значения j равны [см. (1.23)] $l_1 + \frac{1}{2}$ и $l_1 - \frac{1}{2}$, а для второго электрона — $l_2 + \frac{1}{2}$ и $l_2 - \frac{1}{2}$. Комбинируя попарно значения j_1 и j_2 четырьмя возможными способами, мы находим согласно (3.23) набор возможных уровней. В табл. 31 приведены уровни, получающиеся для всех двухэлектронных конфигураций, содержащих s -, p -, d - и f -электроны. Для s -электрона j принимает, разумеется, лишь одно значение, равное $\frac{1}{2}$. Указано также общее число уровней с различными J , которое оказывается таким же, как и в случае нормальной связи (LS) (ср. табл. 13, 22 и 26). Число уровней для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов (s^2, p^2, d^2, f^2), уменьшается вдвое; соответствующие числа даны в скобках.

При рассмотрении конфигураций, содержащих f -электроны, важен случай, когда при добавлении к оболочке f^k , состоящей из эквивалентных электронов, другого электрона момент количества движения J' оболочки f^k складывается с моментом количества движения j добавляемого электрона, давая полный момент количества движения

$$J = J' + j. \quad (3.26)$$

При этом квантовые числа L' и S' для оболочки f^k сохраняют свой смысл, но полная конфигурация уже не описывается значениями L и S . Подобную связь можно обозначить как связь ($J'j$). Она будет иметь место, когда электростатическое взаимодействие электрона с оболочкой f^k мало. Каждый уровень с заданным J' расщепляется на $2j + 1$ составляющую со значениями J , равными согласно формуле (1.10)

$$J = J' + j, \quad J' + j - 1, \dots, |J' - j|. \quad (3.27)$$

Особенно интересен случай, когда присоединяемый электрон является s -электроном. Для s -электрона $j = \frac{1}{2}$, и мы имеем:

$$J = J' + \frac{1}{2}, \quad J' - \frac{1}{2}. \quad (3.28)$$

Каждый уровень f -оболочки расщепляется на два уровня, которые можно обозначить как $(J' \frac{1}{2})_{J' + \frac{1}{2}}$ и $(J' \frac{1}{2})_{J' - \frac{1}{2}}$. Например, при $J' = 4$ имеем уровни $(4, \frac{1}{2})_{9/2}$ и $(4, \frac{1}{2})_{7/2}$.

Так как орбитальный момент для s -электрона равен нулю, то его взаимодействие с оболочкой f^k будет невелико и поэтому в реальных случаях при добавлении s -электрона часто получается связь, близкая к связи ($J'j$). При нормальной связи из исходного мультиплетного терма оболочки f^k с заданными L' и S' возникают два терма с $L = L'$ и $S = S' \pm \frac{1}{2}$ [см. (3.8) и (3.9); в данном случае $l = 0$, и поэтому $L = L'$]; при связи ($J'j$) каждый из уровней J' мультиплетного терма дает уровни $J' + \frac{1}{2}$ и $J' - \frac{1}{2}$. Разумеется, при обоих способах рассмотрения получается одинаковое число уровней с теми же значениями J . Это можно проиллюстрировать следующей схемой для

Таблица 31

Уровни двухэлектронных конфигураций для случая связи ($j\bar{j}$)

Конфигурация	Уровни *)	Число уровней с различными J
ss	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_0 \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_1$	2 (1)
ps	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_0 \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_1$ $\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)_2$	4
ds	$\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)_2$ $\left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right)_2 \left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right)_3$	4
fs	$\left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right)_2 \left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right)_3$ $\left(\frac{7}{2}, \frac{1}{2}\right)_3 \left(\frac{7}{2}, \frac{1}{2}\right)_4$	4
pp	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_0 \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_1$ $\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_1 \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_2$ $\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)_2$ $\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_0 \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_2 \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_3$	10 (5)
dp	$\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)_2$ $\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_0 \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_2 \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_3$ $\left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right)_2 \left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right)_3$ $\left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_2 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_3 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_4$	12

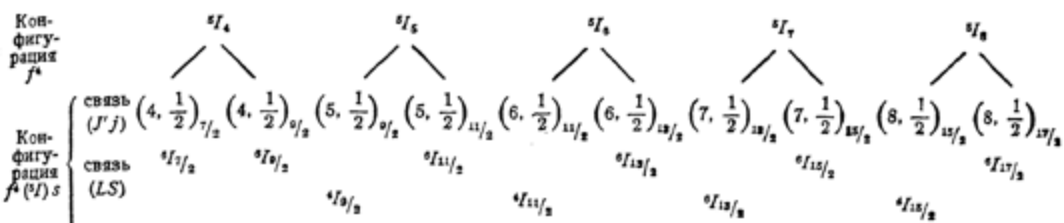
*) Для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов, исключаются уровни с нечетными j (при $j_1 = j_2$) и уровни с $j_1 > j_2$ (при $j_1 \neq j_2$).

Таблица 31 (продолжение)

Конфигурация	Уровни *)	Число уровней с различными J
fp	$\left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right)_2 \left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right)_3$ $\left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_2 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_3 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_4$ $\left(\frac{7}{2}, \frac{1}{2}\right)_3 \left(\frac{7}{2}, \frac{1}{2}\right)_4$ $\left(\frac{7}{2}, \frac{3}{2}\right)_2 \left(\frac{7}{2}, \frac{3}{2}\right)_3 \left(\frac{7}{2}, \frac{3}{2}\right)_4 \left(\frac{7}{2}, \frac{3}{2}\right)_5$	12
dd	$\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_0 \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_2 \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_3$ $\left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)_2 \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)_3 \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)_4$ $\left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_2 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_3 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_4$ $\left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_0 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_2 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_3 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_4 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_5$	18 (9)
fd	$\left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_2 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_3 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_4$ $\left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_0 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_2 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_3 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_4 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_5$ $\left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_2 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_3 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_4 \left(\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right)_5$ $\left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right)_1 \left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right)_2 \left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right)_3 \left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right)_4 \left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right)_5 \left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right)_6$	20
ff	$\left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_0 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_2 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_3 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_4 \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)_5$ $\left(\frac{5}{2}, \frac{7}{2}\right)_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{7}{2}\right)_2 \left(\frac{5}{2}, \frac{7}{2}\right)_3 \left(\frac{5}{2}, \frac{7}{2}\right)_4 \left(\frac{5}{2}, \frac{7}{2}\right)_5 \left(\frac{5}{2}, \frac{7}{2}\right)_6$ $\left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right)_1 \left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right)_2 \left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right)_3 \left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right)_4 \left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right)_5 \left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right)_6$ $\left(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}\right)_0 \left(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}\right)_1 \left(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}\right)_2 \left(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}\right)_3 \left(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}\right)_4 \left(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}\right)_5 \left(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}\right)_6 \left(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}\right)_7$	26 (13)

*) Для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов, исключаются уровни с нечетными j (при $j_1 = j_2$) и уровни с $j_1 > j_2$ (при $j_1 \neq j_2$).

мультиплетного термина $f^4 5I$:



Сопоставление уровней для обоих случаев связи проводится без труда. Уровни, на которые расщепляются исходные уровни конфигурации f^4 согласно схеме связи $(J'j)$, сразу группируются в два мультиплетных термина $6I$ и $4I^*$. Конкретный пример подобного рода мы имеем в спектрах NdI и NdII (см. § 18, табл. 76 и рис. 53).

§ 4. РАСПОЛОЖЕНИЕ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ

До сих пор, определяя схемы термов для различных конфигураций, мы ограничивались лишь некоторыми общими соображениями о расположении уровней. При рассмотрении случая нормальной связи мы указывали на зависимость положения термов от L и S . По вопросу о мультиплетном расщеплении (т. е. о зависимости положения уровней от J при заданных L и S) мы вообще только отметили сам факт наличия такого расщепления.

Сейчас мы рассмотрим более подробно вопросы о взаимном расположении уровней энергии. Разберем сначала зависимость расположения термов от L и S . Мы уже отмечали (стр. 21), что, вообще говоря, термы лежат тем глубже, чем больше S , т. е. чем выше мультиплетность, а при заданном S — тем глубже, чем больше L . Это эмпирическое правило — лишь грубо приближенное и определяет только общий характер расположения термов. Оно до некоторой степени подтверждается расчетами энергии термов для различных конфигураций, выполненными для случая нормальной связи **).

Важное значение имеет более частное эмпирическое правило, данное Гундом [11]: самый глубокий терм, возникающий из заданной конфигурации, обладает наибольшей мультиплетностью и наибольшим возможным (при заданной мультиплетности) значением L . Расчеты в конкретных случаях подтверждают это правило для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов.

Согласно правилу Гунда наиболее глубокими термами для конфигураций p^k , d^k и f^k будут термы, приведенные в табл. 32. Сравнение с опытом показывает, что эти термы действительно являются основными для атомов, нормальные конфигурации которых соответствуют достраивающимся d - и f -оболочкам. В табл. 33 приведены в качестве примера основные термы Mn, Fe, Co и Ni.

Возвращаясь к табл. 32 отметим, что правило Гунда проявляется наиболее резко, когда имеется только один терм наибольшей мультиплетности,

*) Уровни $(4, \frac{1}{2})_{7/2}$, $(4, \frac{1}{2})_{9/2}$, $(4, \frac{1}{2})_{11/2}$, $(4, \frac{1}{2})_{13/2}$ отнесены к секстетному, а не к кватрлетному терму вследствие учета правила интервалов [см. (4.27)]; расстояние $6I_{7/2} - 6I_{9/2}$ должно быть наименьшим и расстояние $6I_{17/2} - 6I_{15/2}$ — наибольшим.

**) Сводка этих расчетов дана в гл. VII книги Кондона и Шортли [9].

Таблица 32

Основные термы конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов

Конфигурация	p p^5	p^2 p^4	p^3	d d^9	d^2 d^8	d^3 d^7	d^4 d^6	d^5
Основной терм	2P	3P	4S	2D	3F	4F	5D	6S

Конфигурация	f f^{13}	f^2 f^{12}	f^3 f^{11}	f^4 f^{10}	f^5 f^{10}	f^6 f^8	f^7
Основной терм	2F	3H	4I	5J	6H	7F	8S

Таблица 33

Основные термы элементов с достраивающимися d -оболочками

Элемент	Mn	Fe	Co	Ni
Нормальная конфигурация	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
Основной терм	6S	5D	4F	3F

т. е. когда при наибольшем S возможно лишь одно значение L . В этом случае соответствующий терм лежит особенно глубоко по сравнению с остальными термами данной конфигурации. Например, для железа основной терм $3d^6 4s^2 \ ^5D$ лежит на $20\,000\text{ см}^{-1}$ глубже следующего термина $3d^6 4s^2 \ ^3F$, возникающего из той же конфигурации. В табл. 32 термы, являющиеся единственными термами данной мультиплетности для заданной конфигурации, выделены жирным шрифтом. Для оболочек, состоящих из эквивалентных f -электронов, следует ожидать, что в случае конфигураций f^6 и f^8 будет иметься очень глубокий септетный терм 7F , состоящий из семи уровней, а в случае конфигурации f^7 — очень глубокий октетный терм 7S , т. е. просто один уровень $^7S_{1/2}$ (ср. конец § 2).

В тех случаях, когда мы имеем смешанные конфигурации, содержащие, помимо эквивалентных электронов данного рода, и другие электроны (см. § 3), общий характер зависимости от S и L обычно сохраняется, но отступлений бывает больше, чем для случая конфигураций типа l^k . В ряде случаев нарушается и правило Гунда: самый глубокий терм не является термом наибольшей мультиплетности с наибольшим L .

Для определения расположения термов смешанных конфигураций, содержащих эквивалентные электроны, следует исходить из термов, обусловленных этими электронами. В предыдущем параграфе мы применяли подобный метод для нахождения термов смешанных конфигураций (см. табл. 27 и 28), добавляя к конфигурации f^k другие электроны. С физической точки зрения это оправдывается тем, что взаимодействие эквивалентных электронов между собой, вообще говоря, сильнее их взаимодействия с добавляемыми электронами. Соответственно этому расстояния между термами L , S , получающимися из задан-

ного термина L' , S' исходной конфигурации, будут меньше его расстояний от других термов самой исходной конфигурации (особенно если терм L' , S' является отдельно лежащим наиболее глубоким термом, отмеченным жирным шрифтом в табл. 32).

Возникающие из заданного термина конфигурации I^k , при добавлении к ней неэквивалентного электрона, термы с мультиплетностью на единицу большей, чем мультиплетность исходного термина, будут, как правило, лежать глубже термов с мультиплетностью на единицу меньшей.

Например, для железа (FeI) из наиболее глубокого термина 4F конфигурации $3d^7$ при добавлении электрона $4p$ возникают термы

$$^3DFG \quad ^5DFG, \quad (4.1)$$

порядок которых оказывается следующим (в порядке возрастающей глубины их расположения) [254]:

$$^3D^3F^3G^5G^5F^5D, \quad (4.2)$$

т. е. квинтетные термы действительно лежат глубже триплетных. Расстояние между центрами тяжести обоих термов составляет (округленно) 2400 см^{-1} , общая ширина группы триплетных термов — 2750 см^{-1} , а группы квинтетных термов — 3600 см^{-1} .

Исходный терм 4F конфигурации $4d^7$ иона атома железа (FeII) лежит на $11\,200 \text{ см}^{-1}$ глубже следующего термина 4P той же конфигурации. Таким образом, можно с полным основанием говорить о возникновении группы термов (4.2) из термина $4d^7 \quad ^4F$. Отметим, что среди квинтетных термов наиболее глубокий не обладает наибольшим L , и таким образом, нарушается правило Гунда.

При рассмотрении данного примера мы говорили о расстояниях между терминами и между группами термов. Эти расстояния находят, определяя «центры тяжести» термина или группы термов с учетом статистического веса, т. е. кратности $2J+1$ каждого уровня. Для центра тяжести заданного термина, состоящего из уровней J_1, J_2, \dots , имеем *):

$$\bar{E} = \frac{(2J_1+1)E_{J_1} + (2J_2+1)E_{J_2} + \dots}{(2J_1+1) + (2J_2+1) + \dots} = \frac{\sum (2J_i+1)E_{J_i}}{\sum (2J_i+1)}. \quad (4.3)$$

Например, для термина железа $d^7 (^4F) 4p \quad ^3D$ энергии уровней (по отношению к основному) будут:

$$E(^3D_3) = 38\,175 \text{ см}^{-1},$$

$$E(^3D_2) = 38\,678 \text{ см}^{-1},$$

$$E(^3D_1) = 38\,995 \text{ см}^{-1},$$

и мы находим:

$$\bar{E}(^3D) = \frac{7E(^3D_3) + 5E(^3D_2) + 3E(^3D_1)}{7+5+3} = 38\,507 \text{ см}^{-1}. \quad (4.4)$$

В знаменателе стоит статистический вес всего термина

$$g(^3D) = 7 + 5 + 3 = 15.$$

*) Эта формула вытекает из инвариантности суммы диагональных матричных элементов оператора энергии, взятой по всем рассматриваемым состояниям, число которых для каждого уровня с заданным J равно $2J+1$.

В общем случае для центра тяжести группы термов или отдельных уровней с энергиями E_1, E_2, \dots и статистическими весами g_1, g_2, \dots мы получаем:

$$\bar{E} = \frac{\sum_i g_i E_i}{\sum_i g_i}. \quad (4.5)$$

В качестве E_i могут быть взяты центры тяжести отдельных термов.

Для термов железа $d^7(^4F)4p\ ^3F$ и $d^7(^4F)4p\ ^3G$ мы имеем:

$$\left. \begin{aligned} \overline{E(^3F)} &= 37\,044\text{ см}^{-1}, & g(^3F) &= 9 + 7 + 5 = 21, \\ \overline{E(^3G)} &= 35\,690\text{ см}^{-1}, & g(^3G) &= 11 + 9 + 7 = 27. \end{aligned} \right\} \quad (4.6)$$

Для центра тяжести триплетов получаем:

$$\overline{E(^3DFG)} = \frac{15E(^3D) + 21E(^3F) + 27E(^3G)}{15 + 21 + 27} = 36\,812\text{ см}^{-1}. \quad (4.7)$$

Аналогичным образом поступают и во всех других случаях.

Важным случаем является случай последовательного добавления сначала s -электрона (что дает из термина исходной конфигурации $l^k(^kL)$ два термина с тем же L — $l^k s^{x-1}L$ и $l^k s^{x+1}L$), а затем p -электрона. При этом из каждого такого термина возникают термы с $L-1$, L и $L+1$ двух мультиплетностей: из $s^{x-1}L$ — мультиплетности $s^{x-2}L$ и s^xL , из $s^{x+1}L$ — мультиплетности s^xL и $s^{x+2}L$. Например, из наиболее низкого термина 4F конфигурации d^3 возникают термы $d^3(^4F)s\ ^3F$ и $d^3(^4F)s\ ^5F$, дающие затем, при добавлении p -электрона:

$$d^3(^4F)s\ ^3F \rightarrow d^3(^4F)sp\ ^2DFG\ ^4DFG \quad (4.8)$$

и

$$d^3(^4F)s\ ^5F \rightarrow d^3(^4F)sp\ ^4DFG\ ^6DFG. \quad (4.9)$$

Такой случай имеет место у ванадия. Терм 5F лежит глубже термина 3F ; из термов (4.8) и (4.9) глубже всего лежат секстетные термы, но для дублетных термов (4.9) порядок нарушается. Дублетные термы лежат между двумя группами квартетных термов. Нарушается также и порядок значений L , но правило Гунда соблюдается — самым глубоким термом является терм 6G .

Для ванадия (VI) порядок значений энергии для конфигурации $3d^3(^4F)4s4p$ оказывается следующим [254]:

$$^4F\ ^4D\ ^4G\ ^2F\ ^2G\ ^2D\ ^4F\ ^4G\ ^4D\ ^6F\ ^6D\ ^6G. \quad (4.10)$$

Две группы одинаковых термов 4DFG уже не имеет смысла относить к $3d^34s(^5F)$ и $3d^34s(^3F)$ в отдельности *).

На основании изучения ряда сложных спектров, в особенности обусловленных наличием достраивающихся d -оболочек, можно сделать следующие общие выводы.

1. Расположение термов определяется, прежде всего, их мультиплетностью. Чем больше мультиплетность, тем глубже лежат термы. Это лучше всего оправдывается для термов наибольшей мультиплетности.

2. При заданной мультиплетности термы лежат тем глубже, чем больше L . Это правило имеет ограниченную применимость.

*) Мы имеем сильное «взаимодействие» между ними, приводящее к их «отталкиванию» и потере их индивидуальности.

3. Наиболее глубоким термом является терм с наибольшей мультиплетностью и наибольшим L , возможным при этой мультиплетности (правило Гунда). Это правило полностью оправдывается для нормальных конфигураций всех атомов. Для возбужденных конфигураций оно справедливо, когда они состоят из эквивалентных электронов; для смешанных конфигураций оно не всегда применимо.

Рассмотрим теперь мультиплетное расщепление термов с заданными L и S . Это расщепление обусловлено, как мы уже отмечали в § 1, магнитными взаимодействиями спиновых и орбитальных моментов. Взаимодействие спиновых моментов с орбитальными состоит из двух частей — из суммы взаимодействий w_i орбитального момента каждого электрона с его же спиновым моментом и из суммы взаимодействий w_{ik} орбитального момента i -го электрона со спиновым моментом k -го электрона (в последнюю сумму следует включить и взаимодействия спиновых моментов различных электронов друг с другом) [9]. Таким образом, полная энергия взаимодействия будет:

$$W = \sum_i w_i + \sum_{ik} w_{ik}. \quad (4.11)$$

Порядок величины отдельных членов в обоих суммах разный; взаимодействие w_i по порядку величины в Z раз больше, чем взаимодействие w_{ik} (Z — заряд ядра, в поле которого движутся электроны). С другой стороны, число членов во второй сумме значительно больше; для нейтрального атома оно равно $Z(Z-1)$, тогда как число членов в первой сумме равно Z . Поэтому, вообще говоря, если не происходит взаимной компенсации отдельных членов во второй сумме, то обе суммы в (4.11) будут величинами одного порядка.

Положим, что сумма «перекрестных» взаимодействий разных электронов мала. Тогда вместо (4.11) получим:

$$W = \sum_i w_i. \quad (4.12)$$

Физически это соответствует предположению о взаимной компенсации перекрестных взаимодействий, т. е. отдельных членов в сумме $\sum_{ik} w_{ik}$, что хотя и правдоподобно, но до настоящего времени не обосновано теоретически убедительным образом. Обоснованием (4.12) следует считать достаточно удовлетворительное согласие с опытом, которое обычно получается, если исходить из этой формулы.

Рассмотрим прежде всего взаимодействие w спинового момента с орбитальным для отдельного электрона. Предположим, это электрон движется в произвольном центральном поле с потенциалом $U(r)$, где r — расстояние электрона от ядра. Тогда величина взаимодействия может быть представлена в виде [9]

$$w = \frac{e}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \vec{l} \vec{s} \right) = \xi(r) \vec{l} \vec{s}, \quad (4.13)$$

где \vec{l} и \vec{s} — операторы орбитального и спинового моментов электрона, $\xi(r)$ — функция только от r , e и m — заряд и масса электрона, c — скорость света.

Для случая водородоподобного атома с зарядом ядра Ze потенциал равен

$$U(r) = -\frac{Ze}{r}, \quad (4.14)$$

и мы получаем:

$$w = \xi(r) \vec{l} \vec{s} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \vec{l} \vec{s}. \quad (4.15)$$

Благодаря этому взаимодействию уровень электрона с заданными n и l расщепляется на два уровня с внутренними квантовыми числами

$$j = l + \frac{1}{2}, \quad l - \frac{1}{2}.$$

Энергия этих уровней выражается формулой *)

$$E_j(n, l) = \overline{\xi(r)} \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}, \quad (4.16)$$

где $\overline{\xi(r)}$ — среднее значение $\xi(r)$ для данного электрона, зависящее от n и l . Вводя обозначение

$$\zeta_{nl} = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \overline{\xi(r)}, \quad (4.17)$$

можно записать (4.16) в виде

$$E_j(n, l) = \zeta_{nl} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}. \quad (4.18)$$

Учитывая, что $s = \frac{1}{2}$, имеем:

$$E_j(n, l) = \zeta_{nl} \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{2}. \quad (4.19)$$

Для уровней $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$ получаем:

$$E_{l+\frac{1}{2}}(n, l) = \frac{1}{2} \zeta_{nl} l \quad \text{и} \quad E_{l-\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \zeta_{nl} (l+1). \quad (4.20)$$

Расщепление первоначального уровня равно

$$\Delta E(n, l) = \left(l + \frac{1}{2}\right) \zeta_{nl}. \quad (4.21)$$

Таким образом, величина ζ_{nl} — *фактор расщепления* — определяет для одноэлектронного атома абсолютную величину дублетного расщепления.

Для водородоподобного атома расчет [состоящий в усреднении множителя $1/r$ в формуле (4.15)] приводит к следующему выражению для фактора расщепления [10, 8]:

$$\zeta_{nl} = R\alpha^2 \frac{Z^4}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)}, \quad (4.22)$$

где

$$R\alpha^2 = 5,84 \text{ см}^{-1} \quad (4.23)$$

— произведение постоянной Ридберга R на квадрат постоянной тонкой структуры α .

Мы видим, что ζ_{nl} быстро убывает с возрастанием главного квантового числа и азимутального квантового числа, но зато очень быстро возрастает

*) Множитель $\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}$ представляет не что иное, как собственное значение оператора $\vec{l}\vec{s} = \frac{1}{2}[(\vec{l} + \vec{s})^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2] = \frac{1}{2}[\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2]$ в состоянии с заданными n , l и j . Собственные значения операторов \vec{j}^2 , \vec{l}^2 и \vec{s}^2 равны $\frac{\hbar^2}{4\pi^2} j(j+1)$, $\frac{\hbar^2}{4\pi^2} l(l+1)$ и $\frac{\hbar^2}{4\pi^2} s(s+1) = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{3}{4}$ соответственно.

с увеличением заряда ядра Z . Формулу (4.22), дающую среднее значение $\xi(r)$ в выражении (4.15) для w [умноженное согласно (4.17) на $n^3/4\pi^3$], можно приближенно применять и для отдельных внешних электронов в сложном атоме, вводя вместо Z эффективный заряд ядра $Z_{\text{эф}} = Z - \sigma$, где σ — постоянная экранирования. Это соответствует предположению, что внешний электрон движется в кулоновском поле экранированного ядра.

Мы получаем, таким образом, формулу

$$\zeta_{nl} = R\alpha^2 \frac{Z^4}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)}. \quad (4.24)$$

Фактор расщепления ζ_{nl} и характеризует величину взаимодействия орбитального и спинного моментов электрона с заданными n и l .

Полную энергию взаимодействия для многоэлектронной системы можно согласно (4.12) и (4.15) приближенно записать в виде

$$W = \sum_i w_i = \sum_i \xi_i(r_i) \vec{l}_i \vec{s}_i. \quad (4.25)$$

Это выражение является основным при теоретическом рассмотрении магнитных взаимодействий.

В случае нормальной связи получается путем, усреднения магнитного взаимодействия W (считая его малым возмущением), для каждого уровня с некоторым J при заданных L и S добавочная энергия, равная

$$E_J(L, S) = \zeta(L, S) \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}. \quad (4.26)$$

Формула (4.26) подобна формуле (4.18) и отличается лишь заменой l, s, j на L, S, J , а также ζ_{nl} на $\zeta(L, S)$. Множитель $\zeta(L, S)$, не зависящий от J , определяет величину добавочной энергии и, следовательно, мультиплетного расщепления; его можно назвать *фактором мультиплетного расщепления*. Расстояние между соседними уровнями $J+1$ и J при заданных L и S будет:

$$\begin{aligned} \Delta E_{J, J+1} &= E_{J+1} - E_J = \frac{1}{2} \zeta(L, S) [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \\ &= \frac{1}{2} \zeta(L, S) (2J+2) = \zeta(L, S) (J+1), \end{aligned} \quad (4.27)$$

т. е. пропорционально большему квантовому числу. Мы получаем так называемое *правило интервалов*. Общая ширина мультиплета, т. е. расстояние между уровнями с $J=L+S$ и с $J=|L-S|$, будет равна $(L+S) + (L+S-1) + \dots + (|L-S|+1)$, что дает:

$$\left. \begin{aligned} S(2L+1)\zeta(L, S) & \quad \text{при } L \geq S, \\ L(2S+1)\zeta(L, S) & \quad \text{при } L \leq S. \end{aligned} \right\} \quad (4.28)$$

Зная $\zeta(L, S)$, можно вычислить расстояние между уровнями и полную ширину мультиплетного терма; обратно, из полной ширины мультиплетного терма или из расстояний между уровнями можно найти $\zeta(L, S)$.

Фактор расщепления $\zeta(L, S)$ для терма L, S , возникающего из некоторой конфигурации, состоящей из r электронов, можно вычислить через факторы расщепления $\zeta_{n_i l_i}$, относящиеся к отдельным электронам, образующим данную конфигурацию. Это позволяет, применяя формулу (4.24), приближенно определять величины мультиплетных расщеплений термов.

Теория приводит к следующей формуле, связывающей величины $\zeta(L, S)$ с величинами $\zeta_{n_i l_i}$ [50]:

$$M_L M_S \sum_{\substack{L \geq |M_L| \\ S \geq |M_S|}} \zeta(L, S) = \sum_{(m_{l_1}, m_{s_1}; m_{l_2}, m_{s_2}; \dots)} \left(\sum_{i=1}^r \zeta_{n_i l_i} m_{l_i} m_{s_i} \right), \quad (4.29)$$

причем

$$\sum_i m_{l_i} = M_L, \quad \sum_i m_{s_i} = M_S. \quad (4.30)$$

В левой части (4.29) суммируются величины $\zeta(L, S) M_L M_S$ для всех термов данной конфигурации, для которых возможны данные значения M_L и M_S . Такими термами являются, очевидно, термы с $L \geq |M_L|$ и с $S \geq |M_S|$. В правой части суммируются выражения

$$\zeta_{n_1 l_1} m_{l_1} m_{s_1} + \zeta_{n_2 l_2} m_{l_2} m_{s_2} + \dots + \zeta_{n_r l_r} m_{l_r} m_{s_r} = \sum_{i=1}^r \zeta_{n_i l_i} m_{l_i} m_{s_i} \quad (4.31)$$

по всем возможным наборам значений

$$m_{l_1}, m_{s_1}; m_{l_2}, m_{s_2}; \dots; m_{l_r}, m_{s_r}, \quad (4.32)$$

удовлетворяющим условиям (4.30), т. е. относящимся к тем же значениям проекций полного орбитального момента L и полного спинного момента S . Число членов в обоих суммах одинаково. Действительно, если можно составить суммы (4.31), при заданных L и S , N различными способами, то это означает, что мы имеем N различных состояний, отличающихся набором значений m_{l_i} и m_{s_i} (4.32) [ср. § 1, формулы (1.51)–(1.53)]. В правой части (4.29) и производится суммирование по этим состояниям. Из этих N состояний можно составить N новых состояний, относящихся при заданных M_L и M_S к различным L и S , т. е. принадлежащих к разным термам. По этим новым состояниям и производится суммирование в левой части *).

Формула (4.29) несколько упрощается для случая конфигурации, состоящей из эквивалентных электронов. В этом случае все $\zeta_{n_i l_i}$ одинаковы и равны ζ_{nl} . Следовательно,

$$M_L M_S \sum_{\substack{L \geq |M_L| \\ S \geq |M_S|}} \zeta(L, S) = \zeta_{nl} \sum_{(m_{l_1}, m_{s_1}; m_{l_2}, m_{s_2}; \dots)} \sum_{i=1}^r m_{l_i} m_{s_i}, \quad (4.33)$$

где попрежнему

$$\sum_i m_{l_i} = M_L, \quad \sum_i m_{s_i} = M_S. \quad (4.34)$$

При этом суммировать в правой части нужно лишь по наборам значений (4.32), удовлетворяющим принципу Паули, благодаря чему число членов в суммах

*) С точки зрения квантовой механики дело сводится к составлению N новых собственных функций Ψ_{L, S, M_L, M_S} , являющихся линейными комбинациями N исходных собственных функций $\Psi_{a_1, a_2, \dots, a_r}$, где a_i — совокупность квантовых чисел $n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}$. Отдельные члены в левой части (4.29) представляют диагональные матричные элементы энергии возмущения $W = \sum_i w_i$ по отношению к функциям Ψ_{L, S, M_L, M_S} , а отдельные члены (4.31) в правой части (4.29) — матричные элементы той же энергии по отношению к функциям $\Psi_{a_1, a_2, \dots, a_r}$, т. е. в другом представлении. Формула (4.29) вытекает из инвариантности суммы диагональных элементов при заданных M_L и M_S .

уменьшается. Как и раньше (см. §§ 1 и 2), все пары m_{l_1}, m_{s_1} должны быть различны, а наборы, получающиеся перестановкой квантовых чисел электронов, не считаются отличающимися друг от друга.

Применяя (4.29) или (4.33) для всевозможных значений M_L и M_S , мы будем иметь достаточное число уравнений для нахождения $\zeta(L, S)$ для всех термов, получающихся из заданной конфигурации лишь по одному разу. Если термы с заданными L и S встречаются несколько раз, то для них можно определить лишь сумму

$$\sum_{\beta=1}^{\nu} \zeta_{\beta}(L, S) = \zeta_1(L, S) + \zeta_2(L, S) + \dots + \zeta_{\nu}(L, S), \quad (4.35)$$

где ζ_{β} относится к β -му терму данного типа (ν — число термов типа L, S).

Для практического определения факторов расщепления для всех термов заданной конфигурации надо применять формулу (4.29) последовательно для различных пар значений M_L, M_S , начиная от максимально возможных.

Рассмотрим для примера конфигурацию f^2 , состоящую из двух эквивалентных f -электронов. Для нее получаются триплетные термы (см. табл. 22)

$${}^3P, {}^3F, {}^3H, \quad (4.36)$$

а возможные значения m_{l_1} и m_{s_1} будут:

$$\left. \begin{aligned} m_{l_1} \text{ и } m_{l_2} &= 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, \\ m_{s_1} \text{ и } m_{s_2} &= \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (4.37)$$

При $M_S = 1$ M_L не может равняться 6 в силу принципа Паули и максимальное допустимое значение M_L будет равно 5. Для этого случая получим согласно (4.33), полагая $m_{l_1} = 3, m_{s_1} = \frac{1}{2}; m_{l_2} = 2, m_{s_2} = \frac{1}{2}$,

$$5 \cdot 1 \cdot \zeta({}^3H) = \zeta_f \left(3 \cdot \frac{1}{2} + 2 \cdot \frac{1}{2} \right) = \frac{5}{2} \zeta_f, \quad (4.38)$$

или

$$\zeta({}^3H) = \frac{1}{2} \zeta_f. \quad (4.39)$$

При этом мы учли, что состояние $m_{l_1} = 2, m_{l_2} = 3$ ($m_{s_1} = m_{s_2} = \frac{1}{2}$) тождественно с состоянием $m_{l_1} = 3, m_{l_2} = 2$ в силу неразличимости электронов.

В случае $M_L = 4, M_S = 1$ мы попрежнему должны учитывать лишь терм 3H и не получим ничего нового по сравнению со случаем $M_L = 5, M_S = 1$, в чем легко убедиться. Далее, при $M_L = 3, M_S = 1$ имеем:

либо

$$m_{l_1} = 3, m_{s_1} = \frac{1}{2}; m_{l_2} = 0, m_{s_2} = \frac{1}{2}, \quad (4.40)$$

либо

$$m_{l_1} = 2, m_{s_1} = \frac{1}{2}; m_{l_2} = 1, m_{s_2} = \frac{1}{2}, \quad (4.41)$$

и получаем:

$$3 \cdot 1 [\zeta({}^3H) + \zeta({}^3F)] = \zeta_f \left[\left(3 \cdot \frac{1}{2} + 0 \cdot \frac{1}{2} \right) + \left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{2} \right) \right] = 3 \zeta_f,$$

откуда

$$\zeta({}^3F) = \zeta_f - \zeta({}^3H) = \frac{1}{2} \zeta_f. \quad (4.42)$$

Аналогично находим:

$$\zeta(^3P) = \frac{1}{2} \zeta_f, \quad (4.43)$$

т. е. факторы расщепления для всех триплетных термов конфигурации f одинаковы. Данный результат не является случайным. Для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов, для термов наибольшей мультиплетности факторы расщепления всегда одинаковы и равны просто

$$\zeta(L, S_{\text{макс}}) = \frac{1}{2S_{\text{макс}}} \zeta_{nl}. \quad (4.44)$$

Этот результат может быть легко доказан. Применим формулу (4.33) при $M_S = S_{\text{макс}}$. При этом все $m_{s_i} = \frac{1}{2}$, и мы получим:

$$\begin{aligned} M_L S_{\text{макс}} \sum_{L > |M_L|} \zeta(L, S_{\text{макс}}) &= \zeta_{nl} \sum_{\langle m_{l_1}, m_{s_1}; m_{l_2}, m_{s_2}; \dots \rangle} \sum_{i=1}^k m_{l_i} \cdot \frac{1}{2} = \\ &= \frac{1}{2} \zeta_{nl} \sum_{\langle m_{l_1}, m_{s_1}; m_{l_2}, m_{s_2}; \dots \rangle} M_L = \frac{1}{2} \zeta_{nl} N M_L, \end{aligned}$$

откуда

$$S_{\text{макс}} \sum_{L > |M_L|} \zeta(L, S_{\text{макс}}) = \frac{1}{2} \zeta_{nl} N. \quad (4.45)$$

Здесь через N обозначено число способов, которыми можно составить M_L из различных m_{l_i} . Иначе говоря, N есть число различных состояний с заданным M_L . Сумма $\sum_{L > |M_L|} \zeta(L, S_{\text{макс}})$ также содержит, как мы указывали выше, N слагаемых.

При максимальном возможном $M_L = L_{\text{макс}}$ получается лишь одно состояние и имеем просто

$$S_{\text{макс}} \zeta(L_{\text{макс}}, S_{\text{макс}}) = \frac{1}{2} \zeta_{nl},$$

или

$$\zeta(L_{\text{макс}}, S_{\text{макс}}) = \frac{1}{2} \zeta_{nl}. \quad (4.46)$$

Уменьшая значение M_L , мы получим $N=2$, затем $N=3$ и т. д.; формулу (4.33) можно записать в виде

$$\sum_i \zeta_i = \zeta_1 + \zeta_2 + \dots + \zeta_N = \frac{1}{2S_{\text{макс}}} N \zeta_{nl}. \quad (4.47)$$

Для последовательных значений N получаем:

$$\left. \begin{aligned} \zeta_1 &= \zeta(L_{\text{макс}}, S_{\text{макс}}) = \frac{1}{2S_{\text{макс}}} \cdot 1 \cdot \zeta_{nl}, \\ \zeta_1 + \zeta_2 &= \frac{1}{2S_{\text{макс}}} \cdot 2 \cdot \zeta_{nl}, \\ \zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 &= \frac{1}{2S_{\text{макс}}} \cdot 3 \cdot \zeta_{nl} \end{aligned} \right\} \quad (4.48)$$

и т. д. Отсюда вытекает, что

$$\zeta(L, S_{\text{макс}}) = \zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = \dots = \zeta_N = \frac{1}{2S_{\text{макс}}} \zeta_{nl}, \quad (4.49)$$

что и требовалось доказать.

Формула (4.44) относится к случаю оболочки, заполненной меньше чем наполовину, т. е. состоящей из k эквивалентных электронов, где $k < 2l + 1$. Для дополнительной конфигурации $l^{k'}$, содержащей $k' = 2(2l + 1) - k$ электронов, как мы знаем (см. стр. 26), получаются те же термы, что и для конфигурации l^k . Факторы расщепления $\zeta(L, S)$ для аналогичных термов основной и дополнительной конфигурации будут одинаковым образом выражаться через ζ_{nl} , только знаки будут противоположные. Поэтому для дополнительной конфигурации вместо *нормальных* мультиплетных термов [при $\zeta(S, L) > 0$ уровни лежат тем глубже, чем меньше J] будут получаться *обращенные* мультиплетные термы [при $\zeta(S, L) < 0$ уровни лежат тем глубже, чем больше J].

Таким образом, мы имеем:

$$\text{для конфигурации } l^k \quad \zeta(L, S) = a\zeta_{nl}, \quad (4.50)$$

$$\text{для конфигурации } l^{2(2l+1)-k} \quad \zeta'(L, S) = -a\zeta_{nl} \quad (4.51)$$

в случае, если имеется один терм данного рода. В общем случае, когда имеется несколько термов с теми же L и S , получаем:

$$\text{для конфигурации } l^k \quad \sum_{\beta} \zeta_{\beta}(L, S) = a\zeta_{nl}, \quad (4.52)$$

$$\text{для конфигурации } l^{2(2l+1)-k} \quad \sum_{\beta} \zeta'_{\beta}(L, S) = -a\zeta_{nl}. \quad (4.53)$$

Для оболочек, заполненных как раз наполовину, дополнительная конфигурация совпадает с основной, следовательно, $\zeta(L, S) = \zeta'(L, S)$, откуда в силу (4.50) и (4.51) следует, что $\zeta(L, S) = 0$. Иначе говоря, имеем:

$$\text{для конфигурации } l^{2l+1} \quad \zeta(L, S) = 0. \quad (4.54)$$

В общем случае для нескольких термов одного рода:

$$\text{для конфигурации } l^{2l+1} \quad \sum_{\beta} \zeta_{\beta}(L, S) = 0 \quad (4.55)$$

Таким образом, для оболочек типа l^{2l+1} в рассматриваемом приближении термы совсем не расщепляются.

Результаты (4.51) и (4.53) доказываются следующим образом. Составим выражение (4.53) для конфигурации l^k , состоящей из $k = 2(2l + 1) - k'$ электронов. В правой части будет стоять:

$$\sum_{i=1}^k m_{l_i} m_{s_i}, \quad \text{где} \quad \sum_{i=1}^k m_{l_i} = M_L \quad \text{и} \quad \sum_{i=1}^k m_{s_i} = M_S. \quad (4.56)$$

В силу принципа Паули сумма произведений $m_{l_i} m_{s_i}$ для $2(2l + 1)$ электронов равна нулю. Следовательно,

$$\sum_{i=1}^{2(2l+1)} m_{l_i} m_{s_i} = \sum_{i=1}^k m_{l_i} m_{s_i} + \sum_{j=1}^{k'} m_{l_j} m_{s_j} = 0, \quad (4.57)$$

так как $2(2l + 1) = k + k'$. Отсюда

$$\sum_{i=1}^k m_{l_i} m_{s_i} = - \sum_{j=1}^{k'} m_{l_j} m_{s_j}. \quad (4.58)$$

Таким образом, мы можем в правой части заменить суммы по k электронам суммами по $k' = 2(2l+1) - k$ электронам. Аналогичным образом

$$\left. \begin{aligned} M_L &= \sum_{i=1}^k m_{l_i} = - \sum_{j=1}^{k'} m_{l_j} = -M'_L, \\ M_S &= \sum_{i=1}^k m_{s_i} = - \sum_{j=1}^{k'} m_{s_j} = -M'_S, \end{aligned} \right\} \quad (4.59)$$

где M'_L и M'_S соответствуют конфигурации, состоящей из k' электронов. Подставляя (4.58) и (4.59) в (4.33), получим:

$$M'_L M'_S \sum_{\substack{L \geq |M'_L| \\ S \geq |M'_S|}} \zeta(L, S) = -\zeta_{nl} \sum_{(m_{l_1}, m_{s_1}, \dots, m_{l_{k'}}, m_{s_{k'}})} \sum_{j=1}^k m_{l_j} m_{s_j}, \quad (4.60)$$

где

$$\sum_{j=1}^{k'} m_{l_j} = M_{L'}, \quad \sum_{j=1}^{k'} m_{s_j} = M_{S'}. \quad (4.61)$$

Это есть уравнение вида (4.33) для оболочки $f^{k'}$ с факторами расщепления $\zeta'(L, S) = -\zeta(L, S)$. Так как для нескольких термов одного рода из уравнений (4.33) определяется только $\sum_{\beta} \zeta_{\beta}(L, S)$, то для них из (4.60) следует лишь соотношение $\sum_{\beta} \zeta'_{\beta}(L, S) = -\sum_{\beta} \zeta_{\beta}(L, S)$.

Для термов максимальной мультиплетности соотношение (4.44) для основной конфигурации ($k < 2l+1$) заменяется соотношением

$$\zeta'(L, S_{\max}) = -\frac{1}{2S_{\max}} \zeta_{nl} \quad (4.62)$$

для дополнительной конфигурации ($k' > 2l+1$).

Для смешанных конфигураций можно вычислять факторы расщепления по общей формуле (4.29) тем же методом, который мы применяли для конфигурации f^2 . В простейших случаях это не представляет затруднений. Рассмотрим для примера конфигурацию fd .

Возможные триплетные термы согласно табл. 27 будут:

$$^3PDFGH. \quad (4.63)$$

Мы выписываем только триплетные термы, так как одиночные термы нас не интересуют, ибо они расщепляются.

Возможные значения m_l и m_s будут:

$$m_{l_1} = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, \quad m_{s_1} = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \quad (4.64)$$

$$m_{l_2} = 2, 1, 0, -1, -2, \quad m_{s_2} = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}. \quad (4.65)$$

Прежде всего, берем $M_S = 1$, $M_L = 5$. Этой паре M_L, M_S соответствует лишь один терм 3H , а m_{l_1} и m_{s_1} будут также вполне определенные ($m_{l_1} = 3$, $m_{s_1} = \frac{1}{2}$; $m_{l_2} = 2$, $m_{s_2} = \frac{1}{2}$). Мы получаем согласно (4.29)

$$5 \cdot 1 \cdot \zeta(^3H) = \zeta_f \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} + \zeta_d \cdot 2 \cdot \frac{1}{2}, \quad (4.66)$$

откуда

$$\zeta(^3H) = \frac{3}{10} \zeta_f + \frac{1}{5} \zeta_d.$$

Теперь берем $M_S = 1$, $M_L = 4$. Эти значения могут получаться из термов 3H и 3G ($S = 1$, $L \geq 4$). С другой стороны, $m_{s_1} = m_{s_2} = \frac{1}{2}$, а $m_{l_1} = 2$, $m_{l_2} = 2$ или $m_{l_1} = 3$, $m_{l_2} = 1$, т. е. имеется два возможных набора значений m_{l_i} , m_{s_i} , и мы получаем, вновь применяя (4.29):

$$4 \cdot 1 \cdot [\zeta({}^3H) + \zeta({}^3G)] = \left(\zeta_r \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + \zeta_d \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} \right) + \left(\zeta_r \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} + \zeta_d \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} \right) = \\ = \frac{5}{2} \zeta_r + \frac{3}{2} \zeta_d,$$

откуда, пользуясь уже известным значением $\zeta({}^3H)$, находим:

$$\zeta({}^3G) = \frac{13}{40} \zeta_r + \frac{7}{40} \zeta_d. \quad (4.67)$$

Далее, при $M_L = 3$, $M_S = 1$ получаем в левой части сумму $\zeta({}^3H) + \zeta({}^3G) + \zeta({}^3F)$ и находим тем же способом $\zeta({}^3F)$ и т. д.

Для более сложных случаев смешанных конфигураций следует определять расщепления не непосредственно, а исходя из расщеплений для термов более простых конфигураций, образующих данную конфигурацию. Для этого можно применять формулу, аналогичную (4.29), где в правой части квантовые числа отдельных электронов заменены через квантовые числа, описывающие простые конфигурации, а $\zeta_{n_i l_i}$ — через факторы расщеплений для этих конфигураций. Соответствующая формула будет иметь вид

$$M_L M_S \sum_{\substack{L \geq |M_L| \\ S \geq |M_S|}} \zeta(L, S) = \\ = \sum_{M_{L'}, M_{S'}; M_{L''}, M_{S''}} [M_{L'} M_{S'} \sum_{\substack{L' \geq |M_{L'}| \\ S' \geq |M_{S'}|}} \zeta(L', S') + M_{L''} M_{S''} \sum_{\substack{L'' \geq |M_{L''}| \\ S'' \geq |M_{S''}|}} \zeta(L'', S'')], \quad (4.68)$$

где

$$M_{L'} + M_{L''} = M_L \quad \text{и} \quad M_{S'} + M_{S''} = M_S. \quad (4.69)$$

Штрихи у L и S относятся к термам исходных конфигураций.

Целесообразнее, однако, применять формулу, выведенную Гаудсмитом и Гэмфри [50] и непосредственно выражающую $\zeta(L, S)$ для терма L, S смешанной конфигурации через $\zeta(L', S')$ и $\zeta(L'', S'')$ для термов L', S' и L'', S'' , при комбинировании которых получается данный терм по правилу векторного сложения ($L' + L'' = L$, $S' + S'' = S$).

Эта формула имеет вид

$$\zeta(L, S) = \zeta(L', S') \frac{L(L+1) + L'(L'+1) - L''(L''+1)}{2L(L+1)} \cdot \frac{S(S+1) + S'(S'+1) - S''(S''+1)}{2S(S+1)} + \\ + \zeta(L'', S'') \frac{L(L+1) - L'(L'+1) + L''(L''+1)}{2L(L+1)} \cdot \frac{S(S+1) - S'(S'+1) + S''(S''+1)}{2S(S+1)}. \quad (4.70)$$

Существенно отметить, что применение формулы (4.70) соответствует предположению о том, что взаимодействие внутри исходных конфигураций, приводящее к образованию моментов L', S' и L'', S'' , сильнее взаимодействия между L' и L'' и между S' и S'' ; поэтому векторам L', L'', S', S'' можно приписывать физический смысл. При добавлении к конфигурации f^k отдельных электронов и групп p^2 и d^2 это обычно и имеет место. Для термов L, S , которые получаются для данной конфигурации по одному разу, значение

$\zeta(L, S)$ не зависит от способа вычисления. Для термов, которые получаются по несколько раз, расчет по формулам (4.29) или (4.68) дает только $\sum_{\beta} \zeta_{\beta}(L, S)$, а расчет по формуле (4.70) — отдельные значения $\zeta_{\beta}(L, S)$, что связано с наличием дополнительных предположений о последовательности сложения моментов количества движения. Эти значения зависят от способа вычисления.

Для случая прибавления к конфигурации, дающей терм L', S' , одного электрона с заданным $l(L'' = l, S'' = s = \frac{1}{2}, \zeta(L'', S'') = \zeta_{nl})$ формула (4.70) принимает вид

$$\zeta(L, S) = \zeta(L', S') \frac{L(L+1) + L'(L'+1) - l(l+1)}{2L(L+1)} \cdot \frac{S(S+1) + S'(S'+1) - \frac{3}{4}}{2S(S+1)} + \\ + \zeta_{nl} \frac{L(L+1) - L'(L'+1) + l(l+1)}{2L(L+1)} \cdot \frac{S(S+1) - S'(S'+1) + \frac{3}{4}}{2S(S+1)}. \quad (4.71)$$

В частном случае прибавления s -электрона ($L = L', l = 0, S = S' \pm \frac{1}{2}$ и $\zeta_{nl} = 0$) эта формула дает особенно простой результат:

$$\left. \begin{aligned} \text{при } S = S' + \frac{1}{2} \quad \zeta(L, S) &= \zeta\left(L, S' + \frac{1}{2}\right) = \frac{2S'}{2S'+1} \zeta(L, S'), \\ \text{при } S = S' - \frac{1}{2} \quad \zeta(L, S) &= \zeta\left(L, S' - \frac{1}{2}\right) = \frac{2S'+2}{2S'+1} \zeta(L, S'). \end{aligned} \right\} \quad (4.72)$$

Отсюда

$$\zeta\left(L, S' + \frac{1}{2}\right) + \zeta\left(L, S' - \frac{1}{2}\right) = 2\zeta(L, S').$$

Умножая на $J+1$, получаем:

$$(J+1)\zeta\left(L, S' + \frac{1}{2}\right) + (J+1)\zeta\left(L, S' - \frac{1}{2}\right) = \\ = 2(J+1)\zeta(L, S') = \left[\left(J + \frac{3}{2}\right) + \left(J + \frac{1}{2}\right)\right]\zeta(L, S').$$

Учитывая правило интервалов (4.27), мы приходим к соотношению

$$(E_{J+1} - E_J)_{S'+\frac{1}{2}} + (E_{J+1} - E_J)_{S'-\frac{1}{2}} = (E_{J+\frac{3}{2}} - E_{J-\frac{1}{2}})_{S'}, \quad (4.73)$$

между разностями уровней термов $(L, S' + \frac{1}{2})$, $(L, S' - \frac{1}{2})$ и разностью уровней исходного терма (L, S') [38]. Это соотношение будет нами использовано в дальнейшем (см. §§ 18, 19).

Формула (4.71) как раз применима для определения $\zeta(L, S)$ для термов, возникающих из заданного терма L', S' конфигурации f^k при добавлении к ней одного электрона, как было рассмотрено в § 3 (см., в частности, табл. 27 и 28).

Например, для терма 8H конфигурации f^6d , возникающего из терма $f^6{}^7F$ при добавлении d -электрона к конфигурации f^6 , имеем ($L' = 3, S' = 3; l = 2$,

$s = \frac{1}{2}$, $L = 5$, $S = \frac{7}{2}$) согласно (4.71)

$$\zeta({}^8H) = \zeta({}^7F) \frac{5 \cdot 6 + 3 \cdot 4 - 2 \cdot 3}{2 \cdot 5 \cdot 6} \cdot \frac{\frac{7}{2} \cdot \frac{9}{2} + 3 \cdot 4 - \frac{3}{4}}{2 \cdot \frac{7}{2} \cdot \frac{9}{2}} + \\ + \zeta_d \frac{5 \cdot 6 - 3 \cdot 4 + 2 \cdot 3}{2 \cdot 5 \cdot 6} \cdot \frac{\frac{7}{2} \cdot \frac{9}{2} - 3 \cdot 4 + \frac{3}{4}}{2 \cdot \frac{7}{2} \cdot \frac{9}{2}}.$$

Учитывая, что $\zeta({}^7F) = \frac{1}{6} \zeta_r$, находим окончательно:

$$\zeta({}^8H) = \frac{18}{35} \zeta_r + \frac{2}{35} \zeta_d.$$

Этот результат может быть легко получен и по формуле (4.68). Мы имеем при $M_L = 5$, $M_S = \frac{7}{2}$ лишь один терм и получаем ($M_L' = 3$, $M_S' = 3$; $M_L'' = m_l = 2$, $M_S'' = m_s = \frac{1}{2}$)

$$5 \cdot \frac{7}{2} \zeta({}^8H) = 3 \cdot 3 \cdot \zeta({}^7F) + 2 \cdot \frac{1}{2} \zeta_d,$$

откуда

$$\zeta({}^8H) = \frac{18}{35} \zeta_r + \frac{2}{35} \zeta_d.$$

Однако для термов с меньшими L последний способ становится более громоздким; например, для определения $\zeta({}^8P)$ для терма $f^6({}^7F)d^2({}^8P)$ надо сначала определить $\zeta({}^8H)$, $\zeta({}^8G)$, $\zeta({}^8F)$ и $\zeta({}^8D)$. Для термов, мультиплетность которых не равна максимальной, расчеты еще более усложняются. Применение же формул (4.70) и (4.71) одинаково просто для любого терма и позволяет получать приближенные значения $\zeta_s(L, S)$ для различных термов одного рода.

В табл. 34 мы приводим факторы расщепления для термов высших мультиплетностей конфигураций f^k и смешанных конфигураций различных типов [4, 52—54].

Для факторов расщепления ζ_r верхний знак соответствует основным конфигурациям f^k ($k < 7$), нижний — дополнительным конфигурациям $f^{k'}$ ($k' > 7$).

Из табл. 34 видно, что факторы расщепления $\zeta(L, S)$ меньше факторов расщепления для отдельных электронов и в некоторых случаях даже весьма малы по сравнению с ними. Иногда могут получаться и отрицательные $\zeta(L, S)$, что дает обращенные мультиплеты для основных конфигураций и нормальные для дополнительных.

Теперь мы можем оценить порядок величины факторов расщепления для конфигураций, содержащих f -электроны. Порядок величины будет определяться порядком величины ζ_{nl} для электронов, участвующих в образовании рассматриваемой конфигурации, и прежде всего порядком величины ζ_f . Для атомов и ионов лантаноидов это будут величины ζ_{4f} .

Для нахождения ζ_{4f} мы применим формулу (4.24). Беря значение (4.23) для $R\alpha^2$ и полагая $n = 4$, $l = 3$, имеем:

$$\lambda_{4f} = 0,00218 (Z - \sigma)^4 \text{ см}^{-1}. \quad (4.74)$$

Беря для редких земель приближенное значение $\sigma = 35$, находящееся в согласии с рентгеновскими данными [23], мы получим $Z - \sigma$ для Pr ($Z = 59$)

Факторы расщепления для глубоких термов конфигураций, содержащих f -электроны

Конфигурация	Термы и соответствующие факторы расщепления (в скобках) *)
f и f^{13}	$2P(1)$
f^2 и f^{12}	$3P^2H\left(\frac{1}{2}\right)$
f^3 и f^{11}	$2P(0)D\left(\frac{1}{2}\right)F\left(\frac{1}{6}\right)G\left(\frac{1}{30}\right)H\left(\frac{3}{10}\right)I\left(\frac{2}{21}\right)K\left(\frac{9}{29}\right)L\left(\frac{1}{4}\right)$ $4DFGI\left(\frac{1}{3}\right)$
f^4 и f^{10}	$3P\left(\frac{1}{6}\right)D\left(-\frac{1}{24}\right)F\left(\frac{7}{48}\right)G\left(\frac{11}{60}\right)H\left(\frac{2}{15}\right)I\left(\frac{17}{118}\right)K\left(\frac{19}{112}\right)L\left(\frac{5}{24}\right)M\left(\frac{1}{6}\right)$ $5DFGI\left(\frac{1}{4}\right)$
f^5 и f^9	$6M\left(\frac{1}{9}\right)$ $6PFH\left(\frac{1}{5}\right)$
f^6 и f^8	$5L\left(\frac{1}{16}\right)$ $7F\left(\frac{1}{6}\right)$
f^7	Для всех термов фактор расщепления равен нулю
f_S и f^{13}_S	$8F\left(\frac{1}{2}\right)$
f^2_S и f^{12}_S	$4PFH\left(\frac{1}{3}\right)$
f^3_S и f^{11}_S	$5DFGI\left(\frac{1}{4}\right)$ $6DFGI\left(\frac{1}{5}\right)$
f^4_S и f^{10}_S	$7PFH\left(\frac{1}{6}\right)$ $8F\left(\frac{1}{7}\right)$
f^5_S и f^9_S	Для всех термов фактор расщепления равен нулю
f^6_S и f^8_S	
f^7_S	

*) Факторы расщепления даны (в единицах ζ_f) для конфигураций f^k ($k < 7$). Для конфигураций $f^{k'}$ ($k' > 7$) надо изменить знак.

Термы и соответствующие факторы расщепления (в скобках *)

$f p$ и $f^{13} p$	$^3 G \left(\pm \frac{3}{8} \zeta_f + \frac{1}{8} \zeta_p \right)$
$f^2 p$ и $f^{12} p$	$^4 I \left(\pm \frac{5}{18} \zeta_f + \frac{1}{18} \zeta_p \right)$
$f^3 p$ и $f^{11} p$	$^5 K \left(\pm \frac{3}{14} \zeta_f + \frac{1}{28} \zeta_p \right)$
$f^4 p$ и $f^{10} p$	$^6 K \left(\pm \frac{6}{35} \zeta_f + \frac{1}{35} \zeta_p \right)$
$f^5 p$ и $f^9 p$	$^7 I \left(\pm \frac{5}{36} \zeta_f + \frac{1}{36} \zeta_p \right)$
$f^6 p$ и $f^8 p$	$^8 G \left(\pm \frac{3}{28} \zeta_f + \frac{1}{28} \zeta_p \right)$
$f^7 p$	$^9 P \left(\frac{1}{8} \zeta_p \right)$
$f d$ и $f^{13} d$	$^3 H \left(\pm \frac{3}{10} \zeta_f + \frac{1}{5} \zeta_d \right)$
$f^2 d$ и $f^{12} d$	$^4 K \left(\pm \frac{5}{21} \zeta_f + \frac{2}{21} \zeta_d \right)$
$f^3 d$ и $f^{11} d$	$^5 L \left(\pm \frac{3}{16} \zeta_f + \frac{1}{16} \zeta_d \right)$
$f^4 d$ и $f^{10} d$	$^6 L \left(\pm \frac{3}{20} \zeta_f + \frac{1}{20} \zeta_d \right)$
$f^5 d$ и $f^9 d$	$^7 K \left(\pm \frac{5}{42} \zeta_f + \frac{1}{21} \zeta_d \right)$

*) Верхний знак (+) соответствует конфигурации f^k ($k < 7$), нижний знак (—) соответствует конфигурации $f^{k'}$ ($k' > 7$).

Конфигурация	Термы и соответствующие факторы расщепления (в скобках) *)
f^6d и f^8d	${}^8H\left(\pm \frac{3}{35} \zeta_f + \frac{2}{35} \zeta_d\right)$
f^7d	${}^9D\left(\frac{1}{8} \zeta_d\right)$
f_{sp} и f^{12}_{sp}	${}^4G\left(\pm \frac{1}{4} \zeta_f + \frac{1}{12} \zeta_p\right)$
f^2_{sp} и f^{12}_{sp}	${}^6I\left(\pm \frac{5}{24} \zeta_f + \frac{1}{24} \zeta_p\right)$
f^3_{sp} и f^{11}_{sp}	${}^6K\left(\pm \frac{6}{35} \zeta_f + \frac{1}{40} \zeta_p\right)$
f^4_{sp} и f^{10}_{sp}	${}^7K\left(\pm \frac{6}{42} \zeta_f + \frac{1}{42} \zeta_p\right)$
f^5_{sp} и f^9_{sp}	${}^8I\left(\pm \frac{5}{42} \zeta_p + \frac{1}{42} \zeta_p\right)$
f^6_{sp} и f^8_{sp}	${}^9G\left(\pm \frac{3}{32} \zeta_f + \frac{1}{32} \zeta_p\right)$
f^7_{sp}	${}^{10}P\left(\frac{1}{9} \zeta_p\right)$
$f ds$ и $f^{13} ds$	${}^4H\left(\pm \frac{1}{5} \zeta_f + \frac{2}{15} \zeta_p\right)$
$f^2 ds$ и $f^{12} ds$	${}^6K\left(\pm \frac{5}{28} \zeta_f + \frac{1}{14} \zeta_d\right)$
$f^3 ds$ и $f^{11} ds$	${}^9L\left(\pm \frac{3}{20} \zeta_f + \frac{1}{20} \zeta_d\right)$

*) Верхний знак (+) соответствует конфигурации f^k ($k < 7$), нижний знак (—) соответствует конфигурации $f^{k'}$ ($k' > 7$).

Таблица 34 (продолжение)

Конфигурация	Темпы и соответствующие факторы расщепления (в скобках) *
$f^4 ds$ и $f^{10} ds$	${}^7L\left(\pm \frac{1}{8} \zeta_f + \frac{1}{24} \zeta_d\right)$
$f^6 ds$ и $f^9 ds$	${}^8K\left(\pm \frac{5}{49} \zeta_f + \frac{2}{49} \zeta_d\right)$
$f^6 ds$ и $f^8 ds$	${}^9H\left(\pm \frac{3}{40} \zeta_f + \frac{1}{20} \zeta_d\right)$
$f^7 ds$	${}^{10}D\left(\frac{1}{9} \zeta_d\right)$
d^2	${}^3PP\left(\frac{1}{2} \zeta_d\right)$
$f d^2$ и $f^{13} d^2$	${}^4I\left(\pm \frac{1}{6} \zeta_f + \frac{1}{6} \zeta_d\right)$
$f^2 d^2$ и $f^{12} d^2$	${}^5L\left(\pm \frac{5}{32} \zeta_f + \frac{3}{32} \zeta_d\right)$
$f^3 d^2$ и $f^{11} d^2$	${}^6M\left(\pm \frac{2}{15} \zeta_f + \frac{1}{15} \zeta_d\right)$
$f^4 d^2$ и $f^{10} d^2$	${}^7M\left(\pm \frac{1}{9} \zeta_f + \frac{1}{18} \zeta_d\right)$
$f^6 d^2$ и $f^9 d^2$	${}^8L\left(\pm \frac{5}{56} \zeta_f + \frac{3}{56} \zeta_d\right)$
$f^6 d^2$ и $f^8 d^2$	${}^9I\left(\pm \frac{1}{16} \zeta_f + \frac{1}{16} \zeta_d\right)$
$f^7 d^2$	${}^{10}P\left(\frac{1}{9} \zeta_d\right)$

* Верхний знак (+) соответствует конфигурации f^k ($k < 7$), нижний знак (-) соответствует конфигурации $f^{k'}$ ($k' > 7$).

равным 24, для Gd ($Z = 64$) — 29 и для Tu ($Z = 69$) — 34, что дает для ζ_f значения 720, 1550 и 2900 см^{-1} . Примерно такой же величины будет и фактор расщепления ζ_{6d} ; уменьшение l компенсируется увеличением n и уменьшением $Z - \sigma$ вследствие увеличения экранирования. Аналогично (4.74) получим согласно (4.24):

$$\zeta_{6d} = 0,00312 (Z - \sigma)^4 \text{ см}^{-1}. \quad (4.75)$$

Для фактора расщепления ζ_{6p} мы будем иметь:

$$\zeta_{6p} = 0,00904 (Z - \sigma)^4 \text{ см}^{-1}, \quad (4.76)$$

что даже при учете увеличения экранирования дает фактор расщепления, в два-три раза превышающий факторы расщепления ζ_{4f} и ζ_{6d} . Все эти факторы расщепления имеют порядок нескольких тысяч см^{-1} и того же порядка будут полные мультиплетные расщепления. Более точные значения факторов расщепления можно вычислить из опытных данных для мультиплетных расщеплений глубоких термов, для которых приближенно имеет место случай нормальной связи. Результаты подобных расчетов будут рассмотрены в § 23 (см. табл. 94). Однако для оценки роли магнитных взаимодействий нам достаточно знать порядок их величины. Электростатические взаимодействия обуславливают расстояния между термами порядка тысяч см^{-1} , а расстояния между крайними уровнями, возникающими из данной конфигурации, могут достигать десятков тысяч см^{-1} . Мы видим, что для атомов редких земель, как и вообще для тяжелых атомов, магнитные взаимодействия должны играть значительную роль. Только у глубоко лежащих термов высокой мультиплетности можно ожидать достаточно хорошего приближения к нормальной связи.

Сложность электронных конфигураций и значительная роль магнитных взаимодействий делают задачу теоретического расчета расположения уровней для оболочек, содержащих эквивалентные f -электроны, весьма трудной. Имеется некоторое число работ по расчету конфигураций типа f^k довольно грубыми методами [58, 59]. Наиболее рациональным путем представляется детальный анализ экспериментальных данных о расположении уровней атомов и ионов редких земель с применением в более простых случаях полуэмпирических методов. При этом можно ожидать, что важное значение будет иметь рассмотрение промежуточных случаев связи. Несомненно, что для высоких уровней большую роль играет «перемешивание» различных конфигураций; видимо, в ряде случаев само понятие о резко выделенных электронных конфигурациях уже утрачивает свой смысл.

§ 5. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ УРОВНЯМИ ЭНЕРГИИ

До сих пор мы рассматривали уровни энергии атомов с достраиваемыми f -оболочками. Теперь нам необходимо рассмотреть переходы между уровнями энергии.

При переходах между двумя уровнями энергии возникают отдельные спектральные линии. Совокупность всех возможных переходов между уровнями двух электронных конфигураций образует систему линий. В случае нормальной связи систему линий можно разбить на отдельные мультиплеты — группы линий, соответствующих переходам между уровнями двух термов, принадлежащих комбинирующим конфигурациям.

Возможные переходы определяются правилами отбора, которые различны для обычного (электрического) дипольного излучения, квадрупольного излучения и магнитного (магнитного дипольного) излучения.

Прежде всего, имеет место правило отбора, согласно которому в дипольном излучении разрешены переходы только между уровнями разной четности, а в квадрупольном и магнитном дипольном — между уровнями одной четности. Таким образом, разрешены переходы:

$$\text{четные уровни} \rightleftharpoons \text{нечетные уровни (дипольное излучение)} \quad (5.1)$$

$$\text{четные уровни} \rightleftharpoons \text{четные уровни}$$

$$\text{нечетные уровни} \rightleftharpoons \text{нечетные уровни} \quad (5.2)$$

(магнитное излучение и квадрупольное излучение).

Это правило отбора является строгим. Так как все уровни одной конфигурации имеют одинаковую четность (см. стр. 21), то в дипольном излучении могут комбинировать только конфигурации разной четности, а переходы между уровнями двух четных или двух нечетных конфигураций запрещены. Поэтому запрещены переходы и между различными уровнями одной и той же конфигурации, в частности между уровнями конфигурации f^k . Для свободных атомов и ионов редких земель практически наблюдается только дипольное излучение и приходится иметь дело только с переходами между уровнями *различных* конфигураций, притом обязательно различной четности. Для ионов редких земель в растворах и кристаллах, спектры которых подробно рассматриваются ниже, весьма существенными являются магнитное и квадрупольное излучения и наблюдаются переходы внутри f -оболочки (см. §§ 9 и 22).

С помощью табл. 24, дающей четность различных конфигураций, мы можем сразу определить, какие переходы являются возможными. Для атома или иона с заданным числом внешних электронов (определенный столбец в табл. 24) конфигурации, выделенные жирным шрифтом, комбинируют с конфигурациями, напечатанными обычным шрифтом.

Наряду с точным правилом отбора, запрещающим комбинирование конфигураций одной четности, имеется приближенное правило отбора, разрешающее лишь такие переходы между конфигурациями, при которых изменяются квантовые числа n, l только одного из электронов, причем для дипольного излучения $\Delta l = \pm 1$, для магнитного $\Delta l = 0$ и для квадрупольного $\Delta l = 0, \pm 2$.

Таким образом, разрешены переходы:

$$\text{конфигурация } n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_i l_i \rightarrow \text{конфигурация } n'_1 l'_1, n'_2 l'_2, \dots, n'_i l'_i, \dots, \quad (5.3)$$

где

$$l'_i = l_i \pm 1 \text{ (дипольное излучение)} \quad (5.4)$$

и

$$\left. \begin{aligned} l'_i &= l_i \text{ (магнитное излучение),} \\ l'_i &= l_i, l_i \pm 2 \text{ (квадрупольное излучение).} \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

Подобные переходы называют *одноэлектронными**). Если бы уровням энергии совершенно точно соответствовала определенная конфигурация, то

*) Не следует смешивать понятие об одноэлектронных переходах с понятием об одноэлектронных спектрах. *Одноэлектронными спектрами* мы называем, как обычно, спектры атомов с одним внешним электроном, *двухэлектронными спектрами* — спектры атомов с двумя внешними электронами и т. д. При этом в число внешних электронов могут включаться и электроны достраивающейся f -оболочки. *Одноэлектронные переходы* — переходы, связанные с возбуждением одного электрона; *двухэлектронные переходы* — переходы, связанные с возбуждением двух электронов одновременно (см. ниже) из общего числа внешних электронов. Например, могут быть двухэлектронные переходы в трехэлектронных спектрах $6d7s^2 \rightarrow 5f6d^2$ для ThII, см. рис. 66).
ное наследие России"

правило отбора (5.3) было бы совершенно строгим. Однако в действительности это сопоставление всегда приближенное; заданная конфигурация содержит в большей или меньшей степени примесь других конфигураций той же четности. Поэтому возможны двухэлектронные дипольные переходы, при которых одновременно меняются квантовые числа двух электронов, например одного на $\Delta l_1 = \pm 1$, а другого на $\Delta l_2 = \pm 2$, и одноэлектронные переходы, при которых квантовое число меняется больше чем на ± 1 , например на $\Delta l = \pm 3$. Такие переходы будут, однако, гораздо менее вероятны — тем менее вероятны, чем меньше примесь других конфигураций к данной.

Правило отбора (5.4) для дипольного излучения допускает ряд переходов между конфигурациями, которые мы рассматривали в § 3. Возможны переходы типов $s \leftrightarrow p$, $p \leftrightarrow d$ и $d \leftrightarrow f$. Из них наиболее вероятными являются переходы первого типа; в частности, для лантаноидов важное значение имеют переходы типа

$$4f^k 6s \rightarrow 4f^k 6p \quad \text{и} \quad 4f^k 6s^2 \rightarrow 4f^k 6s 6p, \quad (5.6)$$

дающие наиболее интенсивные системы линий соответствующих атомов и ионов. Эти переходы соответствуют первым членам главных серий щелочных металлов, которые, как известно, очень интенсивны. Далее, из переходов типа $d \rightarrow f$ наиболее существенны переходы

$$4f^k \rightarrow 4f^{k-1} 5d \quad \text{и} \quad 4f^k 6s \rightarrow 4f^{k-1} 5d 6s, \quad (5.7)$$

дающие также интенсивные системы линий, хотя и более слабые, чем переходы (5.6). Наконец, среди переходов типа $p \rightarrow d$ наиболее существенны переходы

$$4f^k 5d \rightarrow 4f^k 6p \quad \text{и} \quad 4f^k 5d 6s \rightarrow 4f^k 6s 6p, \quad (5.8)$$

являющиеся, однако, обычно более слабыми, чем переходы (5.6) и (5.7).

Для актиноидов наиболее существенны переходы тех же типов (5.6)–(5.8) только вместо электронов $4f$, $5d$ и $6s$ входят электроны $5f$, $6d$ и $7s$.

Рассмотрим теперь правила отбора для квантового числа J , определяющего полный момент количества движения атома. Согласно этим правилам при дипольных и магнитных переходах J может изменяться не больше чем на 1, а при квадрупольных — не больше чем на 2. Таким образом,

$$\Delta J = \pm 1, 0 \quad (\text{дипольное излучение и магнитное излучение}), \quad (5.9)$$

$$\Delta J = \pm 2, \pm 1, 0 \quad (\text{квадрупольное излучение}). \quad (5.10)$$

Кроме того, имеется дополнительный запрет:

$$\text{переход } 0 \rightarrow 0 \text{ запрещен (дипольное излучение и магнитное излучение)}, \quad (5.11)$$

$$\text{переходы } 0 \rightarrow 0, \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}, 0 \rightarrow 1 \text{ запрещены (квадрупольное излучение)}. \quad (5.12)$$

Правила (5.9)–(5.12) вытекают из общего правила, согласно которому излучение связано с изменением вектора момента количества движения поля на n единиц для мультиполя порядка n ($n=1$ для диполя, $n=2$ для квадруполя, $n=3$ для октуполя и т. д.), при сохранении вектора полного момента атома и поля. Поэтому вектор момента количества движения атома должен изменяться также на n (в единицах $\hbar/2\pi$), а J — на $|\Delta J| \leq n$. Для диполя это дает (5.9) и (5.11); последнее вытекает из того, что переход $0 \rightarrow 0$ соответствует изменению вектора момента поля, равному нулю. Для квадруполя получаем (5.10) и (5.12) (переходы $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ и $0 \rightarrow 1$ соответствуют изменению вектора момента поля не больше чем на 1 вместо 2).

Правила отбора для J являются для свободного атома строгими*). Они справедливы независимо от типа связи моментов количества движения в атоме.

* Если не учитывать ядерного спина, влияние которого очень мало.

Именно на основе правила отбора для J можно разделить уровни на группы с различными значениями J (подробнее об этом см. в § 15, стр. 267).

Строгая справедливость правил отбора (5.1) — (5.2) и (5.9) — (5.12) связана с тем, что точной характеристикой свойств каждого уровня свободного атома или иона является четность и значение J этого уровня.

Наряду со строгими правилами отбора имеется ряд приближенных правил, связанных с выделением моментов количества движения, из которых складывается полный момент количества движения. Одно из этих правил, связанное с возможностью характеризовать движение каждого электрона его орбитальным моментом l , было уже рассмотрено выше [см. (5.3) — (5.5)]. Для случая нормальной связи, когда $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, мы имеем правила отбора для квантовых чисел L и S определяющих квантование полного орбитального момента L и полного спинового момента S .

Для квантового числа S , пренебрегая магнитными взаимодействиями, получаем правило отбора

$$\Delta S = 0, \quad (5.13)$$

справедливое для излучения любого порядка, в частности для дипольного, магнитного и квадрупольного излучений. Согласно этому правилу отбора переходы между термами различной мультиплетности, связанные с изменением квантового числа S , являются запрещенными. Однако в действительности этот запрет нарушается и тем сильнее, чем тяжелее атом. Появляются *интеркомбинационные* переходы между термами различных мультиплетностей, которые для тяжелых атомов хотя и менее вероятны, чем переходы между термами одной мультиплетности, но все же могут давать достаточно интенсивные линии. Для атомов и ионов редкоземельных элементов подобные переходы играют существенную роль в соответствии с тем, что магнитные взаимодействия достаточно велики.

При благоприятных условиях возбуждения уровней, с которых происходят интеркомбинационные переходы, эти переходы могут давать наиболее интенсивные линии спектра. Например, для Sm I такими переходами являются переходы между тремя инонетными термами $4f^6(^1F)6s6p^3DFG$ и септетным основным термом $4f^6(^1F)6s^2^1F$ [113]*.

Правила отбора для L совершенно аналогичны правилам отбора (5.9) — (5.12) для J :

$$\Delta L = \pm 1, 0 \text{ (дипольное излучение и магнитное излучение)}, \quad (5.14)$$

$$\Delta L = \pm 2, \pm 1, 0 \text{ (квадрупольное излучение)}, \quad (5.15)$$

(причем

переход $0 \rightleftharpoons 0$ запрещен (дипольное излучение и магнитное излучение) (5.16)

и переходы $0 \rightleftharpoons 0$, $0 \rightleftharpoons 1$ запрещены (квадрупольное излучение). (5.17)

В отличие от правил отбора для J эти правила нарушаются и тем сильнее, чем больше связь отличается от нормальной.

Соответственно правилам отбора (5.14) для дипольного излучения мы имеем два типа мультиплетов [при соблюдении правила отбора (5.13) для S , т. е. при переходах между термами одной мультиплетности]:

1. Мультиплеты типа $L \rightarrow L$, т. е. комбинации уровней двух термов с одинаковыми значениями L , — двух P -термов, двух D -термов и т. д. В силу правила отбора (5.9) для J мы получаем два типа переходов —

*) Как известно, интеркомбинационной линией является и резонансная линия ртути (Hg I) 2537 Å, соответствующая переходу $6s^1S_0 - 6p^3P_1$.

переходы $J \rightarrow J$ (главные линии), число которых равно, очевидно, $2S+1$ или $2L+1$ [соответственно числу возможных значений J , см. (1.38) и (1.39)], и переходы $J \rightarrow J-1$ и $J-1 \rightarrow J$ (спутники), число которых на единицу меньше. Общее число составляющих в мультиплете — число отдельных линий — равно

$$6S+1 \text{ при } L \geq S, \quad (5.18)$$

$$6L+1 \text{ при } L \leq S. \quad (5.19)$$

В табл. 35 приведены данные для характерного мультиплета рассматриваемого типа $^{10}D-^{10}D$, получающегося для Eu I при комбинировании термов $4f^7(^8S)5d6s\ a^{10}D^o$ и $4f^7(^8S)5d6p\ z^{10}D$ (см. рис. 57, б). Значения длин волн и волновых чисел расположены в виде прямоугольной схемы. Разности между волновыми числами двух строк или двух столбцов (числа в круглых скобках) дают интервалы между уровнями комбинирующих термов. В квадратных скобках приведены относительные интенсивности линий (по грубой оценке). Сравнение этих данных с теоретическими будет произведено несколько ниже. Общее число линий согласно (5.19) ($L=2$, $S=\frac{9}{2}$, $L < S$) равно 13. Отношение интервалов между уровнями для комбинирующих термов равны 5,8:8,0:11,3:14,9 и 6,6:8,3:11,7:13,4, что примерно соответствует теоретическому отношению 7:9:11:13, вытекающему из правила интервалов (4.27), и свидетельствует о приближенной справедливости предположения о нормальной связи.

2. Мультиплеты типа $L \rightarrow L-1$, т. е. комбинации уровней двух термов со значениями L , отличающимися на единицу, — P - и S -терма, D - и P -терма и т. д. В силу правила отбора (5.9) для J получаем три типа переходов: переходы $J \rightarrow J-1$, $J \rightarrow J$ и $J \rightarrow J+1$. Для переходов $J \rightarrow J-1$ изменение ΔJ такое же, как изменение ΔL , и равно -1 (главные линии); для переходов $J \rightarrow J$ оно равно нулю (спутники первого порядка) и, наконец, для переходов $J \rightarrow J+1$ оно равно $+1$, т. е. J меняется в направлении, обратном изменению ΔL (спутники второго порядка). Число линий равно:

	$L \geq S+1$	$S+1 > L > S$	$L \leq S$
переходы $J \rightarrow J-1$	$2S+1$	$2S$	$2L-1$,
переходы $J \rightarrow J$	$2S$	$2S$	$2L-1$,
переходы $J \rightarrow J+1$	$2S-1$	$2S-1$	$2L-1$.

Таким образом, число составляющих в мультиплете равно:

$$6S \text{ при } L \geq S+1, \quad (5.21)$$

$$6S-1 \text{ при } S+1 > L > S, \quad (5.22)$$

$$6L-3 \text{ при } L \leq S. \quad (5.23)$$

В табл. 36 мы приводим данные для характерного мультиплета рассматриваемого типа $^{10}F-^{10}D$, получающегося для Eu I при комбинировании терма $4f^7(^8S)5d6p\ z^{10}F$ и терма $4f^7(^8S)5d6s\ a^{10}D^o$ (того же самого, что и раньше, см. табл. 35). Расположение значений длин волн и волновых чисел такое же, как и в табл. 34. Однако в отличие от случая мультиплетов типа $L \rightarrow L$, дающих схему переходов, симметричную относительно диагонали, для мультиплетов типа $L \rightarrow L-1$ получается несимметричная схема. Число линий, согласно (5.23) ($L=3$, $S=\frac{9}{2}$, $L < S$) равно 15. Правило интервалов приближенно соблюдается — для F -терма имеем отношение 3,7:6,2:6,7:10,7:15,0:17,7

Характерный мультиплет типа $L \rightarrow L$ [116] *)

Комбинирующие уровни	$4f^7 (8S) 5d6s \ a^{10}D^o$			
	$J = 5/2$	$J = 7/2$	$J = 9/2$	$J = 11/2$ $J = 13/2$
$J = 5/2$	5547,44 18021,34 (125,17) [48] (193,02)	5586,24 17896,17 [32] (193,04)		
$J = 7/2$	5488,653 18214,36 (125,15) [32]	5526,627 18089,21 (173,12) [5] (244,44)	5580,03 17916,09 [32] (244,41)	
$J = 9/2$		5452,94 18333,65 (173,15) [48]	5504,93 18160,50 (245,13) [0,12] (343,39)	5577,14 17925,37 [60] (343,34)
$J = 11/2$			5402,77 18503,89 (245,18) [48]	5570,33 17947,29 [40] (391,17)
$J = 13/2$				5451,51 18338,46 [60]

*) В квадратных скобках — относительные интенсивности линий, в круглых — разности волновых чисел соседних линий.

Таблица 36

Характерный мультиплет типа $L \rightarrow L - 1 [116]^*$

Комбинирующие уровни	$4f^7 (8S) 5d6s \ a^{10} D^o$			
	$J = 5/2$	$J = 7/2$	$J = 9/2$	$J = 11/2$
$J = 3/2$	6410,04 15596,22 [24] (147,37)			
$J = 5/2$	6350,04 15743,59 (125,17) [20] (250,79)	6400,93 15618,42 [20] (250,80)		
$J = 7/2$	6250,47 15994,38 (125,16) [3]	6299,77 15869,22 (173,12) [16] (268,19)	6369,25 15696,10 [8] (268,19)	
$J = 9/2$		6195,07 16137,41 (173,12) [12]	6262,25 15964,29 (235,19) [30]	6355,89 15729,10 [6]
$J = 11/2$			(426,35) 6099,3 16390,66 (235,15) [24]	6313,78 15834,00 [2] (598,45)
$J = 13/2$				6083,84 16432,45 [24] (712,58)
$J = 15/2$				5967,10 (321,48) 16753,93 (321,48) [50] 17145,03 [100]

*) В квадратных скобках — относительные интенсивности линий, в круглых — разности волновых чисел соседних линий.

при теоретическом $5:7:9:11:13:15$; данные для D -терма уже приводились выше. При переходах с нарушением правила отбора (5.13) для S возникают интеркомбинационные мультиплеты, число составляющих в которых будет уже иное, чем для нормальных мультиплетов типа $L \rightarrow L$ и типа $L \rightarrow L-1$.

Для нормальных мультиплетов, соответствующих выполнению правила отбора (5.14) для L и правила отбора (5.13) для S , получаются вполне определенные соотношения вероятностей различных переходов между уровнями комбинирующих термов. В дальнейшем мы будем для определенности говорить об относительных интенсивностях линий в мультиплете, считая их пропорциональными вероятностям соответствующих переходов, что справедливо при одинаковых условиях возбуждения уровней начального терма.

Относительные интенсивности линий мультиплетта зависят от L и S , значения которых для данного мультиплетта являются заданными, и от значений J комбинирующих уровней. Формулы для относительных интенсивностей, справедливые при нормальной связи, имеют вид [9]:

для переходов типа $L \rightarrow L$:

$$\left. \begin{aligned} I_{J,J} &= (2J+1) \frac{[J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)]^2}{J(J+1)}, \\ I_{J,J-1} &= \frac{(J+L+S+1)(J+L-S)(J-L+S)(L+S+1-J)}{J} = \\ &= \frac{[(L+S+1)^2 - J^2][J^2 - (L-S)^2]}{J}, \\ I_{J,J+1} &= \frac{(J+L+S+2)(J+L-S+1)(J-L+S+1)(L+S-J)}{J+1} = \\ &= \frac{[(L+S+1)^2 - (J+1)^2][(J+1)^2 - (L-S)^2]}{J+1}; \end{aligned} \right\} \quad (5.24)$$

для переходов типа $L \rightarrow L-1$:

$$\left. \begin{aligned} I_{J,J-1} &= \frac{(J+L+S+1)(J+L-S)(J+L+S)(J+L-S-1)}{J} = \\ &= \frac{[(J+L)^2 - (S+1)^2][(J+L)^2 - S^2]}{J}, \\ I_{J,J} &= (2J+1) \frac{(J+L+S+1)(J+L-S)(J-L+S+1)(L+S-J)}{J(J+1)} = \\ &= (2J+1) \frac{[(J+S+1)^2 - L^2][L^2 - (J-S)^2]}{J(J+1)}, \\ I_{J,J+1} &= \frac{(J-L+S+2)(L+S-J-1)(J-L+S+1)(L+S-J)}{J+1} = \\ &= \frac{[S^2 - (J-L+1)^2][(S+1)^2 - (J-L+1)^2]}{J+1}. \end{aligned} \right\} \quad (5.25)$$

Эти формулы можно записать в более компактном виде:

для переходов типа $L \rightarrow L$:

$$\left. \begin{aligned} I_{J,J-1} &= \frac{P(J)Q(J-1)}{J}, \\ I_{J,J} &= (2J+1) \frac{[R(J)]^2}{J(J+1)}, \\ I_{J,J+1} &= \frac{P(J+1)Q(J)}{J}; \end{aligned} \right\} \quad (5.26)$$

Относительные интенсивности переходов для мультиплетов

Дублеты ($S = 1/2$)

$2P \rightarrow 2P$		$1/2$	$3/2$	J	J	$1/2$	$2P \rightarrow 2S$		$1/2$	J	$1/2$	$2H \rightarrow 2H$		$9/2$	$11/2$	J	$7/2$	$9/2$	$2H \rightarrow 2G$		$9/2$	$11/2$
		$1/2$	$3/2$	$1/2$	$3/2$	$1/2$	$1/2$	$3/2$	$1/2$	$3/2$	$1/2$	$9/2$	$11/2$	83,1	1,5	$9/2$	81,5	1,9	$2H \rightarrow 2G$	$9/2$	$11/2$	
		40,0	20,0				50,0	100				1,5	100	1,5	100							
		20,0	100	$3/2$	$1/2$	$3/2$	100		$3/2$	$1/2$	$3/2$	100		100		$11/2$	100					
$2D \rightarrow 2D$		$3/2$	$5/2$	J	J	$1/2$	$3/2$	$2D \rightarrow 2P$		$1/2$	$3/2$	$2I \rightarrow 2I$		$11/2$	$13/2$	J	$9/2$	$11/2$	$I \rightarrow 2H$		$9/2$	$11/2$
		$3/2$	$5/2$	$3/2$	$5/2$	$1/2$	$3/2$	$1/2$	$3/2$	$1/2$	$3/2$	$11/2$	$13/2$	85,5	1,1	$11/2$	84,4	1,3	$I \rightarrow 2H$	$9/2$	$11/2$	
		64,3	7,2				11,1	100				1,1	100	1,1	100							
		7,2	100	$5/2$	$3/2$	$5/2$	100		$5/2$	$3/2$	$5/2$	100		100		$13/2$	100					
$2F \rightarrow 2F$		$5/2$	$7/2$	J	J	$3/2$	$5/2$	$2F \rightarrow 2D$		$3/2$	$5/2$	$2K \rightarrow 2K$		$13/2$	$15/2$	J	$11/2$	$13/2$	$2K \rightarrow 2I$		$13/2$	$15/2$
		$5/2$	$7/2$	$5/2$	$7/2$	$3/2$	$5/2$	$3/2$	$5/2$	$3/2$	$5/2$	$13/2$	$15/2$	87,4	0,8	$13/2$	86,5	1,0	$2K \rightarrow 2I$	$13/2$	$15/2$	
		74,1	3,7				5,0	100				0,8	100	0,8	100							
		3,7	100	$7/2$	$5/2$	$7/2$	100		$7/2$	$5/2$	$7/2$	100		100		$15/2$	100					
$2G \rightarrow 2G$		$7/2$	$9/2$	J	J	$5/2$	$7/2$	$2G \rightarrow 2$		$5/2$	$7/2$	$2L \rightarrow 2L$		$15/2$	$17/2$	J	$13/2$	$15/2$	$2L \rightarrow 2K$		$13/2$	$15/2$
		$7/2$	$9/2$	$7/2$	$9/2$	$5/2$	$7/2$	$5/2$	$7/2$	$5/2$	$7/2$	$15/2$	$17/2$	88,8	0,6	$15/2$	88,1	0,7	$2L \rightarrow 2K$	$13/2$	$15/2$	
		79,5	2,3				2,9	100				0,6	100	0,6	100							
		2,3	100	$9/2$	$7/2$	$9/2$	100		$9/2$	$7/2$	$9/2$	100		100		$17/2$	100					

Таблица 37 (продолжение)

Триплеты ($S = 1$)

${}^3P-{}^3P$				${}^3P-{}^3S$			
0	1	2	J	J	1	2	
0	26,7		2	2	20,0		
26,7	20,0	33,3	1	1	60,0		
	33,3	100	0	0	100		
${}^3D-{}^3D$				${}^3D-{}^3P$			
1	2	3	J	0	1	2	
36,2	12,1		1	23,8	17,9	1,2	
12,1	55,8	12,5	2	53,6	17,9		
	12,5	100	3		100		
${}^3F-{}^3F$				${}^3F-{}^3D$			
2	3	4	J	1	2	3	
52,6	6,6		2	46,7	8,8	0,2	
6,6	69,6	6,7	3	69,1	8,8		
	6,7	100	4		100		
${}^3G-{}^3G$				${}^3G-{}^3F$			
3	4	5	J	2	3	4	
62,1	4,1		3	58,4	5,1	0,1	
4,1	76,9	2,9	4	76,7	5,1		
	2,9	100	5		100		

Квартеты ($S = 3/2$)

				Квартеты ($S = 3/2$)							
				$1/2$	$3/2$	$5/2$	J	$1/2$	$3/2$	$5/2$	J
$4P \rightarrow 4P$				7,9	39,7		$1/2$	$1/2$			
				39,7	12,7	42,9	$3/2$	$3/2$			
					42,9	100	$5/2$	$5/2$			
											$4P \rightarrow 4S$
								$1/2$		33,3	
								$3/2$		66,7	
								$5/2$		100	
$4D \rightarrow 4D$				$1/2$	$3/2$	$5/2$	J	$1/2$	$3/2$	$5/2$	
				14,5	14,5		$1/2$	20,8	4,2		
				14,5	23,3	20,4	$3/2$	20,8	26,7	2,5	
					20,4	50,4	$5/2$		52,5	22,5	
						16,6	$7/2$			100	
											$4D \rightarrow 4P$
				$3/2$	$5/2$	$7/2$	J	$1/2$	$3/2$	$5/2$	
				34,9	8,7		$3/2$	28,8	11,2	0,8	
				8,7	45,0	11,7	$5/2$		44,8	14,6	0,6
					11,7	66,5	$7/2$			68,6	11,4
						9,1	$9/2$				100
											$4F \rightarrow 4D$
$4F \rightarrow 4F$				$5/2$	$7/2$	$9/2$	J	$3/2$	$5/2$	$7/2$	
				47,2	5,7		$5/2$	42,9	6,9	0,3	
				5,7	57,3	7,5	$7/2$		57,4	9,1	0,2
					7,5	74,8	$9/2$			76,4	6,9
						5,8	$11/2$				100
											$4G \rightarrow 4F$
$4G \rightarrow 4G$				$5/2$	$7/2$	$9/2$	J	$3/2$	$5/2$	$7/2$	
				47,2	5,7		$5/2$	42,9	6,9	0,3	
				5,7	57,3	7,5	$7/2$		57,4	9,1	0,2
					7,5	74,8	$9/2$			76,4	6,9
						5,8	$11/2$				100

${}^4H \rightarrow {}^4G$

J	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$
$5/2$	52,4	4,7	0,1	0,09
$9/2$	65,2	81,0	4,7	100

 ${}^4I \rightarrow {}^4H$

J	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$
$5/2$	59,1	3,4	0,05	0,04
$9/2$	70,5	84,1	3,4	100

 ${}^4K \rightarrow {}^4I$

J	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$
$11/2$	64,1	2,5	0,03	0,02
$13/2$	74,4	86,3	2,5	100,0

 ${}^4L \rightarrow {}^4K$

J	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$
$13/2$	68,0	2,0	0,02	0,01
$15/2$	77,4	88,0	2,0	100

 ${}^4H \rightarrow {}^4H$

J	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$
$5/2$	55,5	4,0	5,3	4,0
$9/2$	4,0	65,1	79,9	100

 ${}^4I \rightarrow {}^4I$

J	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$
$11/2$	61,4	2,9	3,9	2,9
$13/2$	2,9	70,4	83,2	100

 ${}^4K \rightarrow {}^4K$

J	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$
$13/2$	65,9	2,2	3,0	2,2
$15/2$	2,2	74,3	85,6	100,0

 ${}^4L \rightarrow {}^4L$

J	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$
$15/2$	69,5	1,8	2,4	1,8
$17/2$	1,8	77,3	87,5	100

Таблица 37 (продолжение)

[illegible]

$^5H - ^5G$ $^5I - ^5H$ $^5K - ^5I$ $^5L - ^5K$

J	3	4	5	6
3	40,7	5,7	0,22	
4		51,3	8,4	0,27
5			64,7	8,5
6				80,9
7				100

J	3	4	5	6	7
4	48,7	4,2	0,11		
5		58,4	6,2	0,13	
6			70,2	6,2	0,08
7				84,0	4,2
8					100

J	4	5	6	7	8
5	54,7	3,2	0,06		
6		63,6	4,7	0,07	
7			74,2	4,7	0,05
8				86,3	3,2
9					100

J	5	6	7	8	9
6	59,4	2,5	0,03		
7		67,7	3,7	0,04	
8			77,2	3,7	0,03
9				88,0	2,5
10					100

 $^5H - ^5H$ $^5I - ^5I$ $^5K - ^5K$ $^5L - ^5L$

J	3	4	5	6	7
3	44,1	4,9			
4		50,8	7,3		
5		7,3	62,4	7,4	
6			7,4	78,7	5,0
7				5,0	100

J	4	5	6	7	8
4	51,2	3,7			
5		58,0	5,4		
6		5,4	68,4	5,5	
7			5,5	82,3	3,7
8				3,7	100

J	5	6	7	8	9
5	56,7	2,8			
6		63,3	4,2		
7		4,2	72,7	4,2	
8			4,2	84,9	2,9
9				2,9	100

J	6	7	8	9	10
6	61,0	2,3			
7		67,4	3,4		
8		3,4	76,0	3,4	
9			3,4	86,9	2,3
10				2,3	100

Таблица 37 (продолжение)

Секстеты ($S = 5/2$)

$6P - 6P$			$6P - 6S$		
$3/2$	$5/2$	$7/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$
23,4	54,5				
54,5	6,7	55,7			
	55,7	100			
$6D - 6D$			$6D - 6P$		
$1/2$	$3/2$	$5/2$	$1/2$	$3/2$	$5/2$
5,5	19,1				
19,1	0,5	29,5			
	29,5	31,6			
	31,6	43,9			
	22,7	100			
$6F - 6F$			$6F - 6D$		
$1/2$	$3/2$	$5/2$	$1/2$	$3/2$	$5/2$
8,4	10,4				
10,4	10,2	16,7			
	16,7	19,3			
	20,2	35,9			
	19,2	62,1			
	12,8	100			
$6G - 6G$			$6G - 6F$		
$3/2$	$5/2$	$7/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$
23,3	7,7				
7,7	26,5	12,2			
	12,2	35,8			
	13,9	50,6			
	12,8	71,7			
	8,3	100			
$6H - 6H$			$6H - 6G$		
$3/2$	$5/2$	$7/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$
18,4	9,2	1,0			
27,6	14,0	1,3			
	40,1	16,0			
	56,1	14,8			
	76,0	9,7			
	100				

δH — δG	30,6	6,5	0,4			
		39,3	10,2	0,6		
			50,6	11,5	0,5	
				64,3	10,4	0,2
					80,8	6,7
						100

$6\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	$9\frac{1}{2}$	$11\frac{1}{2}$	$13\frac{1}{2}$	$15\frac{1}{2}$
39,4	4,9 47,7	0,2 7,6 57,9	0,3 8,6 69,9	0,2 7,7 83,9	0,1 4,9 100

$\gamma_{1/2}$	$9_{1/2}$	$11_{1/2}$	$13_{1/2}$	$15_{1/2}$	$17_{1/2}$
46,2	3,7	0,10			
	54,0	5,9	0,15		
		63,2	6,6	0,13	
			74,0	6,0	0,06
				86,2	3,8
					100

$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$
51,5	3,0	0,06			
	58,8	4,7	0,09		
		67,4	5,3	0,08	
			77,0	4,7	0,04
				87,9	3,0
					100,0

34,0	5,7					
5,7	38,3	8,9				
	8,9	47,1	10,1			
		10,1	10,1			
			60,1	9,2	9,2	
					77,6	5,9
					5,9	100

$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$
42,1	4,3				
4,3	46,9	6,8			
	6,8	55,2	7,6		
		7,6	66,7	6,9	
			6,9	81,5	4,4
				4,4	100

$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$
48,3	3,4				
3,4	53,4	5,3			
	5,3	61,1	6,0		
		6,0	71,4	5,4	
			5,4	84,3	3,4
				3,4	100

$11\frac{1}{2}$	$13\frac{1}{2}$	$15\frac{1}{2}$	$17\frac{1}{2}$	$19\frac{1}{2}$	$21\frac{1}{2}$
53,3	2,6				
2,6	58,4	4,3			
	4,3	65,6	4,8		
		4,8	74,9	4,3	
				86,4	2,7
				2,7	100

Таблица 37 (продолжение)

Таблица 37 (продолжение)

Оклеты ($S = 7/2$)

J				J				J			
$5/2$	$7/2$	$9/2$	J	$5/2$	$7/2$	$9/2$	J	$5/2$	$7/2$	$9/2$	J
$sP - sP$				$sP - sP$				$sP - sP$			
34,8	63,4	63,4	$5/2$	34,8	63,4	63,4	$5/2$	33,3	17,8	60,0	$5/2$
63,4	4,1	63,4	$7/2$	63,4	4,1	63,4	$7/2$	32,2	42,4	80,0	$7/2$
		100	$9/2$			100	$9/2$	17,8	51,0	100	$9/2$
$sD - sD$				$sD - sP$				$sD - sP$			
$3/2$	$5/2$	$7/2$	J	$3/2$	$5/2$	$7/2$	J	$3/2$	$5/2$	$7/2$	J
16,9	25,4	37,9	$5/2$	16,9	25,4	37,9	$5/2$	33,3	17,8	6,5	$5/2$
25,4	0,3	38,8	$7/2$	25,4	0,3	38,8	$7/2$	32,2	42,4	32,4	$7/2$
		26,9	$9/2$			26,9	$9/2$	17,8	51,0	100	$9/2$
		100	$11/2$			100	$11/2$				
$sF - sF$				$sF - sD$				$sF - sD$			
$1/2$	$3/2$	$5/2$	J	$1/2$	$3/2$	$5/2$	J	$1/2$	$3/2$	$5/2$	J
4,1	12,4	20,6	$5/2$	14,3	17,1	8,6	$5/2$	14,3	17,1	8,6	$5/2$
12,4	0	20,6	$7/2$	17,1	8,6	22,5	$7/2$	17,1	8,6	22,5	$7/2$
		26,0	$9/2$			22,5	$9/2$	11,4	26,1	30,2	$9/2$
		27,5	$11/2$			24,4	$11/2$	26,1	30,2	41,9	$11/2$
		27,5	$13/2$			59,1	$13/2$	22,5	30,2	41,9	$13/2$
						15,6					
						100					
$sG - sG$				$sG - sF$				$sG - sF$			
$1/2$	$3/2$	$5/2$	J	$1/2$	$3/2$	$5/2$	J	$1/2$	$3/2$	$5/2$	J
5,7	8,0	13,6	$5/2$	9,4	3,1	4,0	$5/2$	9,4	3,1	4,0	$5/2$
8,0	5,9	10,0	$7/2$	6,7	14,3	18,9	$7/2$	6,7	14,3	18,9	$7/2$
13,6	17,8	19,9	$9/2$		14,7	25,3	$9/2$		14,7	25,3	$9/2$
		19,9	$11/2$			38,7	$11/2$			38,7	$11/2$
		19,7	$13/2$			21,8	$13/2$			21,8	$13/2$
		19,7	$15/2$			38,7	$15/2$			38,7	$15/2$
						3,0				3,0	
						22,0				22,0	
						55,4				55,4	
						1,8				1,8	
						18,9				18,9	
						75,7				75,7	
						0,7				0,7	
						11,8				11,8	
						100				100	

J												
1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2	19/2	21/2	23/2	
13,6	7,6 19,6	1,0 12,2 27,5	1,6 15,3 37,4	1,6 16,8 49,5	1,4 16,3 63,3	0,9 13,6 80,6	0,3 8,3 100	8H—8G				
8H—8G												
3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2					
23,6	5,9 29,5	0,5 9,7 37,1	0,8 12,0 46,3	0,8 13,0 57,1	0,7 12,5 69,5	0,5 10,3 83,8	0,2 6,2 100	8I—8H				
8I—8H												
5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2	19/2					
31,5	4,7 37,3	0,2 7,8 44,8	0,4 9,6 52,9	0,5 10,3 62,6	0,4 9,8 73,7	0,3 8,0 86,1	0,1 4,8 100	8K—8I				
8K—8I												
7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2	19/2	21/2					
37,8	3,8 43,5	0,1 6,3 50,2	0,2 7,8 58,1	0,3 8,4 66,9	0,2 7,9 76,8	0,2 6,4 87,8	0,1 3,8 100	8L—8K				
8L—8K												

J											
3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2				
17,2 6,7	6,7 11,1	11,1 22,7 13,9	13,9 30,6 15,2	15,2 41,7 14,7	14,7 56,7 12,2	12,2 75,9 7,4	7,4 100	8H—8H			
8H—8H											
5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2	19/2				
26,4 5,3	5,3 28,1 8,8	8,8 33,0 11,0	11,0 40,5 11,8	11,8 50,7 11,3	11,3 63,9 9,3	9,3 80,2 5,6	5,6 100	8I—8I			
8I—8I											
7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2	19/2	21/2				
33,7 4,2	4,2 36,1 7,1	7,1 41,0 8,8	8,8 48,2 9,4	9,4 57,5 9,0	9,0 69,1 7,3	7,3 83,2 4,3	4,3 100	8K—8K			
8K—8K											
9/2	11/2	13/2	15/2	17/2	19/2	21/2	23/2				
39,7 3,4	3,4 42,5 5,8	5,8 47,4 7,2	7,2 54,1 7,7	7,7 62,6 7,3	7,3 73,1 5,9	5,9 85,5 3,5	3,5 100	8L—8L			
8L—8L											

Таблица 37 (продолжение)

Нонеты ($S=4$)

J					J				
$9P-9P$					$9P-9S$				
3	4	5	6	7	3	4	5	6	7
39,8	66,3	66,7	100		3	4	5		
66,3	3,4	66,7	100		4				
66,3	66,7	100			5				
$9D-9D$					$9D-9P$				
2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
22,0	27,5	40,8	41,5	28,6	2	3	4	5	6
27,5	1,0	6,7	38,7	28,6	3	4	5	6	
40,8	41,5	28,6	100		4				
41,5	28,6	100			5				
41,5	28,6	100			6				
$9F-9F$					$9F-9D$				
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
8,8	14,6	23,8	29,2	30,3	1	2	3	4	5
14,6	0,5	23,8	29,2	30,3	2	3	4	5	6
23,8	1,5	10,5	28,8	26,5	3	4	5	6	
29,2	29,2	30,3	26,5	16,7	4				
30,3	26,5	16,7	100		5				
26,5	16,7	100			6				
26,5	16,7	100			7				
$9G-9G$					$9G-9F$				
0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
6,5	12,6	17,6	21,2	22,9	0	1	2	3	4
0,5	2,5	6,9	21,2	22,9	1	2	3	4	5
12,6	17,6	21,2	22,9	22,9	2	3	4	5	6
21,2	22,9	22,9	22,9	22,9	3	4	5	6	7
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	4				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	5				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	6				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	7				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	8				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	9				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	10				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	11				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	12				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	13				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	14				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	15				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	16				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	17				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	18				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	19				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	20				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	21				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	22				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	23				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	24				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	25				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	26				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	27				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	28				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	29				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	30				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	31				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	32				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	33				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	34				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	35				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	36				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	37				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	38				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	39				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	40				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	41				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	42				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	43				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	44				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	45				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	46				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	47				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	48				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	49				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	50				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	51				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	52				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	53				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	54				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	55				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	56				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	57				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	58				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	59				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	60				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	61				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	62				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	63				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	64				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	65				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	66				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	67				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	68				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	69				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	70				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	71				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	72				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	73				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	74				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	75				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	76				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	77				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	78				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	79				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	80				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	81				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	82				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	83				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	84				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	85				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	86				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	87				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	88				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	89				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	90				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	91				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	92				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	93				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	94				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	95				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	96				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	97				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	98				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	99				
22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	100				

[illegible]

для переходов типа $L \rightarrow L-1$:

$$\left. \begin{aligned} I_{J,J-1} &= \frac{P(J)P(J-1)}{J}, \\ I_{J,J} &= (2J+1) \frac{P(J)Q(J)}{J(J+1)}, \\ I_{J,J+1} &= \frac{Q(J+1)Q(J)}{J+1}, \end{aligned} \right\} \quad (5.27)$$

где

$$\left. \begin{aligned} P(J) &= (J+L+S+1)(J+L-S) = \\ &= [(J+L+1)(J+L) - S(S+1)], \\ Q(J) &= (J-L+S+1)(L+S-J) = \\ &= [S(S+1) - (J-L+1)(J-L)], \\ R(J) &= [J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)]. \end{aligned} \right\} \quad (5.28)$$

В табл. 37 приведены относительные интенсивности, вычисленные по формулам (5.24) и (5.25) для различных мультиплетов, начиная с дублетов ($S=\frac{1}{2}$) и кончая ундектетами ($S=5$), для значений L от 0 до 8, т. е. начиная от S -термов и кончая L -термами. Самой интенсивной линией каждого мультиплета является линия, соответствующая переходу между уровнями с максимальными возможными значениями J ; ее интенсивность условно принимается за 100. Мы видим, что несмотря на сходный внешний вид формул, для мультиплетов типа $L \rightarrow L$ и для мультиплетов типа $L \rightarrow L-1$ получается совершенно различное распределение интенсивностей.

В случае мультиплетов типа $L \rightarrow L$ наиболее интенсивными являются главные линии (переходы $J \rightarrow J$), а симметрично расположенные (в схеме переходов) спутники (переходы $J \rightarrow J-1$ и $J-1 \rightarrow J$) являются более слабыми. В случае мультиплетов типа $L \rightarrow L-1$ интенсивность убывает от главных линий (переходы $J \rightarrow J-1$) к спутникам первого порядка (переходы $J \rightarrow J$) и далее к спутникам второго порядка (переходы $J \rightarrow J+1$). В схеме переходов получается несимметричное распределение интенсивностей. Общее правило состоит в том, что наиболее интенсивные линии получаются, когда изменение J равно изменению L ; это имеет место для главных линий. Самыми слабыми (в случае $L \rightarrow L-1$) являются спутники второго порядка, для которых изменение J противоположно изменению L (J увеличивается, а L уменьшается). Для главных линий и для спутников получается различная зависимость интенсивности от J : интенсивность главных линий убывает с уменьшением J , а максимальная интенсивность спутников получается при значениях J , промежуточных между максимальными и минимальными. При $L < S$ для мультиплетов типа $L \rightarrow L$ для главных линий получается минимум интенсивностей при промежуточных значениях J , а для мультиплетов типа $L \rightarrow L-1$ для спутников второго порядка наблюдается максимум интенсивностей при наименьших J .

Важное значение при рассмотрении вопроса об интенсивностях линий имеют правила сумм. Сумма интенсивностей для переходов с заданного начального уровня на различные конечные уровни пропорциональна статистическому весу $2J+1$ этого уровня. Аналогичным свойством обладает сумма интенсивностей для переходов с различных начальных уровней на тот же конечный уровень.

Дексты ($S = 9/2$)

$10P-10P$		$7/2$	$9/2$	$11/2$	J	$10P-10S$		$7/2$	$9/2$	$11/2$	J	$9/2$	$11/2$								
		43.9	69.0	69.2	100			66.7	7/2	9/2	100	83.3	100								
		69.0	2.8	69.2	100			7/2	9/2	11/2											
								11/2													
$10D-10D$		$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	J	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$									
		26.5	29.2	43.3	43.9	30.0	100	42.9	7/2	9/2	22.2	7.8									
		29.2	1.8	5.6	43.9	30.0	100	34.9	9/2	11/2	46.2	35.1									
		43.3	31.7	32.8	28.3	17.6	100	17.5	13/2		50.7	100									
								11/2													
								13/2													
$10F-10F$		$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	J	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$						
		13.2	16.2	26.3	31.7	8.9	32.8	28.3	100	25.0	17.9	11.7	6.4	2.3							
		16.2	1.7	0.7	31.7	8.9	27.2	57.0	100	19.6	30.5	34.5	31.3	20.2							
		26.3	20.8	24.2	25.4	24.1	43.2	19.7	100	7.9	21.7	41.4	67.3	100							
										11/2	13/2	15/2									
										13/2	15/2										
$10G-10G$		$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	J	$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	
		3.7	9.9	15.7	20.8	4.8	24.2	25.4	24.1	19.7	100	11.1	10.0	8.5	6.6	4.5	2.6	1.0	13.3	100	
		9.9	0.1	0.9	20.8	4.8	12.6	25.4	24.1	43.2	100	12.2	19.6	24.1	26.9	26.2	21.9	13.3	75.6	100	
		15.7	15.7	18.1	19.7	18.2	14.6	8.6	100			5.2	13.3	24.1	37.9	54.9	75.6				
												11/2	13/2	15/2	17/2						
												13/2	15/2	17/2							
$10H-10H$		$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	J	$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$
		4.3	6.5	11.3	15.2	18.1	19.7	19.9	18.2	14.6	8.6	100	7.3	2.7	3.7	4.0	3.7	3.0	2.2	1.2	0.5
		6.5	3.9	6.1	10.1	16.4	19.7	19.9	18.2	14.6	8.6	100	4.9	11.4	15.6	19.0	21.0	21.5	19.9	16.1	9.5
		11.3	15.2	18.1	19.7	18.2	14.6	8.6	100				10.4	17.3	17.3	25.9	36.4	48.8	63.5	80.5	100
$10I-10I$		$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$	J	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$
		13.6	5.8	9.9	12.9	15.0	16.0	15.8	14.2	11.2	6.5	100	10.7	6.4	1.0	1.7	1.9	1.6	1.2	0.7	0.3
		5.8	13.4	15.9	20.5	27.2	36.1	47.5	61.7	79.1	6.5	100	15.0	10.6	10.6	13.8	16.0	17.2	15.5	12.3	83.7
		9.9	12.9	15.0	16.0	15.8	14.2	11.2	6.5	100			20.7	27.5	27.5	35.8	45.4	56.5	69.3	7.2	100
$10J-10J$		$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$	$23/2$	J	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$
		21.5	4.8	8.3	10.8	12.3	13.0	12.8	11.4	8.9	5.1	100	19.2	5.3	0.5	0.9	1.0	0.9	0.7	0.4	0.2
		4.8	21.9	24.8	29.5	35.9	44.3	54.7	67.3	82.3	5.1	100	23.5	23.5	8.9	11.6	13.3	14.1	12.8	9.7	5.6
		8.3	10.8	12.3	13.0	12.8	11.4	8.9	5.1	100			29.1	35.7	35.7	43.4	52.2	62.2	73.5	86.1	100
$10K-10K$		$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$	$23/2$	$25/2$	J	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$	$23/2$
		28.0	4.0	6.9	10.3	10.8	10.5	9.3	7.3	4.2	100	26.2	4.4	0.3	0.5	0.6	0.6	0.6	0.4	0.3	0.1
		4.0	29.1	32.2	36.8	43.0	50.8	60.3	71.5	84.7	4.2	100	30.5	7.5	0.5	11.0	11.6	11.3	10.1	7.8	4.5
		6.9	9.0	10.3	10.8	10.5	9.3	7.3	4.2	100											
																	</				

Удк 62-50 (5)

M. A. Мельников

Для мультиплетов типа $L \rightarrow L$ сумма интенсивностей равна

$$(L \rightarrow L) \quad I_{J, J-1} + I_{J, J} + I_{J, J+1} = \\ = I_{J-1, J} + I_{J, J} + I_{J+1, J} = (2J+1)L(L+1). \quad (5.29)$$

Для мультиплетов типа $L \rightarrow L-1$ мы получаем сумму интенсивностей

$$(L \rightarrow L-1) \quad I_{J, J-1} + I_{J, J} + I_{J, J+1} = (2J+1)L(2L-1) \quad (5.30)$$

для переходов с определенного начального уровня и сумму интенсивностей

$$(L \rightarrow L-1) \quad I_{J-1, J} + I_{J, J} + I_{J+1, J} = (2J+1)L(2L+1) \quad (5.31)$$

для переходов на определенный конечный уровень.

Пользуясь правилом сумм, можно легко проверить правильность значений относительных интенсивностей, вычисленных по формулам (5.24) и (5.25).

Сравнение опытных распределений интенсивностей для мультиплетов Eu I , приведенных в табл. 35 и 36, с теоретическими распределениями, взятыми из табл. 37, показывает, что общий характер распределения правильно передается теоретическими формулами, но имеется много отдельных отклонений. Для мультиплета $^{10}\text{D} \rightarrow ^{10}\text{D}$ первая главная линия $\frac{13}{2} \rightarrow \frac{13}{2}$ слабее, чем это следует из теории (поэтому она условно принята за 60, а не за 100, как обычно). Следует отметить, что наблюдается характерное для случая $L < S$ ослабление главных линий при промежуточных значениях J . Для мультиплета $^{10}\text{F} \rightarrow ^{10}\text{D}$ наблюдается характерная для этого случая максимальная интенсивность спутников второго порядка ($J \rightarrow J+1$) при минимальных J ; сами значения интенсивностей для спутников первого и второго порядков близки к теоретическим. Удовлетворительное согласие теории с опытом показывает, что для рассматриваемых термов Eu I связь между моментами близка к нормальной связи.

Для интеркомбинационных мультиплетов формулы (5.24) и (5.25) уже неприменимы, но можно ожидать, что правила сумм, аналогичные (5.29)–(5.31), будут иметь место, когда комбинирующие термы достаточно хорошо соответствуют случаю нормальной связи. Суммы интенсивностей

$$I_{J, J-1} + I_{J, J} + I_{J, J+1} \text{ для начального уровня}$$

и

$$I_{J-1, J} + I_{J, J} + I_{J+1, J} \text{ для конечного уровня}$$

должны быть пропорциональны весу соответствующего уровня $2J+1$.

§ 6. СОСТОЯНИЯ АТОМА ВО ВНЕШЕМ ПОЛЕ ОПРЕДЕЛЕННОЙ СИММЕТРИИ

До сих пор мы занимались состояниями свободного атома. Состояния атома, входящего в состав кристаллической решетки, отличны от состояний свободного атома. Строго говоря, действительные состояния являются состояниями всей решетки в целом. Однако в тех случаях, когда атом в кристаллической решетке или образовавшийся из него ион сравнительно слабо взаимодействует с окружающими атомами или ионами, влияние этого окружения можно рассматривать как возмущение — результат действия внешнего поля. Первоначальные состояния свободного атома или иона, как правило вырожденные, под возмущающим действием электрического и магнитного полей решетки будут, вообще говоря, распадаться на ряд состояний с различной

энергией — будет происходить расщепление уровней энергии *). В частных случаях может происходить лишь сдвиг уровней энергии без их расщепления. Картина расщепления будет определяться как исходным состоянием свободного атома или иона, так и свойствами кристаллической решетки, и, прежде всего, ее симметрией, обуславливающей и симметрию полей, действующих на атом или ион.

Характерные свойства спектров кристаллов соединений, содержащих редкоземельные элементы, определяются наличием в решетке ионов редких земель. Уровни энергии этих ионов расщепляются полем кристаллической решетки. При переходах между расщепленными уровнями ионов (которые могут быть связаны с изменением помимо электронной энергии ионов также и колебательной энергии решетки) возникают спектры, обладающие сложной структурой и являющиеся весьма характерными для атомов с достраивающимися оболочками.

Спектры растворов солей редкоземельных элементов также объясняются переходами между уровнями находящихся в растворах ионов редких земель. И в этом случае уровни энергии ионов расщепляются по той же причине — благодаря взаимодействию ионов с окружающими их частицами и комплексами частиц. Соответствующие поля, электрические и магнитные, действующие на ион, могут приближенно обладать определенной симметрией.

Как в случае кристаллов, так и в случае растворов редких земель свойства спектров определяются переходами между уровнями ионов, а не нейтральных атомов. Именно для иона редкоземельного элемента, находящегося в кристаллической решетке или в растворе, взаимодействие с его окружением можно считать достаточно слабым и рассматривать это взаимодействие как возмущение. Такой ион сохраняет ряд характерных свойств свободного иона и рассмотрение действия окружения как возмущения в электрических и магнитных полях определенной симметрии является физически разумным приближением. В дальнейшем для определенности мы будем говорить об уровнях атомов и их расщеплении во внешних полях заданной симметрии. Излагаемые результаты будут одинаково относиться и к нейтральным и к ионизованным атомам; именно с последними мы имеем дело при изучении спектров кристаллов и растворов редких земель.

Реальные поля, действующие на ионы редких земель в кристаллах и растворах, являются в основном электрическими. Магнитные поля, как правило, играют лишь второстепенную роль. Однако мы сперва рассмотрим возмущающее действие полей в общем виде и лишь затем перейдем к случаю действия электрических полей. Это позволит нам лучше выявить те особенности, которыми характеризуется расщепление уровней энергии атомов в электрических полях различной симметрии.

Расщепление уровней энергии атома под действием внешнего поля связано с изменением симметрии.

Для свободного атома все направления в пространстве физически равноправны — имеется сферическая (шаровая) симметрия, обуславливающая для уровня с определенным J наличие вырождения кратности $2J+1$. Заданному значению квантового числа J , определяющего величину полного момента количества движения свободного атома, соответствует $2J+1$ состояний с различными значениями квантового числа M , определяющего величину

*) Мы ограничиваемся расщеплением под действием полей решетки (расщепление Бете [60]), и не рассматриваем другого типа расщепления, связанного с миграцией энергии в молекулярных кристаллах и исследованного Давыдовым [61]. Возможно, что расщепление Давыдова играет в некоторых случаях роль и для ионов редкоземельных элементов в кристаллах [62].

проекции полного момента количества движения [см. (1.4) и (1.5)]. В силу сферической симметрии энергия от M не зависит и все $2J+1$ состояний соответствуют одному и тому же значению энергии — тому же самому уровню энергии.

Благодаря физическому равноправию любых двух взаимно противоположных направлений свободный атом обладает и центром симметрии (который можно считать совпадающим с ядром атома). Это позволяет разделить состояния атома на четные и нечетные. В результате для свободного атома состояния с различной энергией характеризуются с точки зрения свойств симметрии, во-первых, значениями квантового числа J и, во-вторых, четностью или нечетностью. При этом для атомов с четным числом электронов J принимает лишь целые значения:

$$J = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.1)$$

а для атомов с нечетным числом электронов — лишь полуцелые:

$$J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots *). \quad (6.2)$$

Таким образом, мы имеем два рода состояний — состояния атомов с четным числом электронов (J целое) и состояния атомов с нечетным числом электронов (J полуцелое). Данное обстоятельство является существенным, так как уровни энергии расщепляются по-разному, в зависимости от того, характеризуются ли они целыми или полуцелыми значениями J . В соответствии с (6.1) и (6.2) квантовое число M (меняющееся от J до $-J$) для атомов с четным числом электронов принимает лишь целые значения:

$$M = \dots, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3, \dots, \quad (6.3)$$

а для атомов с нечетным числом электронов — лишь полуцелые значения:

$$M = \dots, +\frac{5}{2}, +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{5}{2}, \dots \quad (6.4)$$

Так как J может принимать любые значения (либо целые, либо полуцелые), то и M может быть любым целым или полуцелым числом, причем как положительным, так и отрицательным, — проекция момента количества движения на выделенную ось может быть любой величины.

Для атома, находящегося во внешнем поле определенной симметрии (например, кубической или гексагональной), классификация уровней энергии по свойствам симметрии будет уже иной, чем для свободного атома, и притом характерной для поля данной симметрии. Поля, действующие на атом в кристаллической решетке, будут обладать симметрией, определяющейся, во-первых, симметрией решетки и, во-вторых, положением атома в ней. Для атома, входящего в состав кристаллической решетки, относящейся к определенной точечной группе симметрии (к определенному кристаллическому классу), можно определить симметрию действующего на него поля (которое не может быть более симметрично, чем сама решетка) и найти классификацию уровней энергии.

Как известно, каждая точечная группа симметрии характеризуется наличием *элементов симметрии* — осей симметрии, плоскостей симметрии и центра симметрии — в определенном их сочетании [28]. Возможные сочетания

*) В случае нормальной связи (6.1) соответствует целым значениям: $S = 0, 1, 2, \dots$, а (6.2) — полуцелым значениям: $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ полного спинового квантового числа.

элементов симметрии удовлетворяют условию, что при соответствующих *операциях симметрии* — при поворотах вокруг осей симметрии, при отражениях в плоскостях симметрии и в центре симметрии — рассматриваемая симметричная система переходит сама в себя и притом так, что, по крайней мере, одна точка остается неподвижной; отсюда и само название — *точечная группа симметрии*. Для кристаллов возможны 32 точечных группы симметрии, что и приводит к их делению на 32 кристаллических класса [27, 28]. Поле, действующее на атом в кристаллической решетке, обязательно должно обладать, по отношению к центру атома, симметрией, соответствующей одной из 32 допустимых для кристаллов точечных групп *); при этом центр атома является той точкой, которая остается неподвижной при операциях симметрии — поворотах и отражениях. Для каждой из 32 точечных групп получаются вполне определенные типы симметрии электронных состояний атома. Число различных типов симметрии для данной группы конечно и притом невелико в отличие от случая свободного атома, для которого в принципе возможны любые значения J и, следовательно, неограниченное число состояний, отличающихся по своей симметрии. Для каждого типа симметрии электронных состояний получается определенная степень вырождения соответствующих уровней, причем эта степень вырождения не превышает четырех. Таким образом, для атома, находящегося под действием поля кристаллической решетки, электронные уровни могут иметь следующие степени вырождения r (кратности):

- $r = 1$ — невырожденный уровень (A),
- $r = 2$ — дважды вырожденный уровень (E),
- $r = 3$ — трижды вырожденный уровень (F),
- $r = 4$ — четырежды вырожденный уровень (G).

В скобках приведены обозначения уровней с различной степенью вырождения, которые мы будем применять в дальнейшем. Эти обозначения соответствуют обозначениям, обычно используемым в молекулярной спектроскопии [21, 22].

Электронные состояния атома в кристаллической решетке, так же как и электронные состояния свободного атома, могут быть двух родов: соответствующие четному числу электронов и соответствующие нечетному числу электронов. В первом случае (четное число электронов) степень вырождения может равняться 1, 2 и 3. Во втором случае (нечетное число электронов) степень вырождения может равняться 1, 2 и 4. Если поле, действующее на атом, является чисто электрическим, то имеется дополнительное вырождение, обусловленное, как можно показать, наличием, помимо пространственной симметрии, симметрии по отношению к изменению знака времени («временная» симметрия) [63]. Благодаря этому невырожденные состояния определенной симметрии группируются попарно, образуя дважды вырожденные уровни (E'). В случае нечетного числа электронов невырожденных уровней вообще совсем не получается — всегда имеется двукратное вырождение, сохраняющееся в любом электрическом поле, даже совсем не обладающем симметрией («крамерсово» вырождение) [85]. Классификация электронных состояний атома во внешнем поле заданной симметрии при четном и нечетном числе электронов получается разная. Отметим также, что, в то время как для свободного атома электронные состояния всегда делятся на четные и нечетные, для атома во внешнем поле подобное деление имеет место лишь в случае, если это поле

*) Но не обязательно симметрией данной кристаллической решетки. Если атом находится в положении, не совпадающем с точкой, остающейся неподвижной при всех операциях симметрии, переводящих решетку саму в себя, то поле будет обладать более низкой симметрией и относиться к другой точечной группе из числа 32 возможных. © Издательство «Наука» — наследие России"

само обладает центром симметрии, совпадающим с центром атома. Если поле не обладает центром симметрии, то деление состояний на четные и нечетные отсутствует.

Рассмотрим теперь более подробно вопрос о связи между уровнями энергии свободного атома и уровнями энергии атома во внешнем поле данной симметрии. При помещении свободного атома в поле, создаваемое его окружением в кристаллической решетке, мы всегда имеем понижение симметрии — вместо сферической симметрии получается симметрия, соответствующая одной из 32 возможных точечных групп. В результате такого понижения симметрии каждый первоначально вырожденный уровень кратности r свободного атома, характеризуемый определенным значением J и определенной четностью (т. е. являющийся четным или нечетным), расщепится на ряд подуровней, характеризующихся принадлежностью к определенным типам симметрии, возможным для данной группы. Общее число состояний при этом остается неизменным и для первоначального уровня кратности r должно иметь место соотношение

$$r = r_1 + r_2 + \dots + r_k, \quad (6.5)$$

где r_1, r_2, \dots, r_k — кратности вырождения k подуровней, на которые происходит расщепление. Для r электронных состояний, которым в случае свободного атома соответствовало бы то же самое значение энергии E , получается k различных значений энергии E_k , причем к значению E_k относится r_k состояний. Так как числа r_k не превышают 4 (см. стр. 105), а при $J > \frac{3}{2}$ кратность вырождения $r = 2J + 1 > 4$, то все уровни свободного атома, для которых $J > \frac{3}{2}$, обязательно расщепляются.

Применяя методы теории групп, можно определить число уровней, на которые расщепляется во внешнем поле определенной симметрии первоначальный уровень свободного атома, найти для получающихся уровней кратности вырождения и установить типы симметрии, к которым они относятся. Эти результаты обуславливаются симметрией поля и его природой (электрической или магнитной), но не зависят от его напряженности до тех пор, пока поле является «слабым», т. е. пока величина расщеплений уровней энергии свободного атома мала по сравнению с их первоначальными расстояниями. Величина расщеплений, наоборот, определяется напряженностью поля; поэтому для расчета величины расщеплений необходимы конкретные предположения о взаимодействиях атома с его окружением. Дополнительная энергия атома во внешнем поле может быть различного порядка величины по сравнению с энергиями электростатических и магнитных взаимодействий электронов в атоме [60]. В случае кристаллической решетки этот порядок величины определяется дополнительной энергией атома в электрическом поле решетки, ввиду того что магнитное поле решетки, как правило, дает лишь небольшие дополнительные энергии.

Если дополнительная энергия в поле мала по сравнению с энергиями взаимодействий электронов в свободном атоме, то связь моментов количества движения (орбитальных и спиновых) отдельных электронов между собой не нарушается, полный момент количества движения приблизительно остается интегралом движения и попрежнему квантуется и соответственно квантовое число J сохраняет свой смысл. Расщепления под действием поля малы по сравнению с расстояниями между уровнями рассматриваемой электронной конфигурации — имеет место случай слабого поля. Каждый уровень с заданным J расщепляется независимо от остальных уровней.

Если дополнительная энергия в поле велика по сравнению с энергией взаимодействия электронов, то связь моментов количества движения отдельных электронов между собой нарушается, полный момент количества движения даже приближенно не является интегралом движения и квантовое число J теряет смысл. Приближенно квантуются лишь орбитальные моменты количества движения каждого электрона в отдельности, и свой смысл сохраняют лишь азимутальные квантовые числа отдельных электронов. Расщепления под действием поля велики по сравнению с расстояниями между уровнями рассматриваемой электронной конфигурации — имеет место случай сильного поля. Нельзя говорить о расщеплении каждого уровня в отдельности; картина расщепления получается общая для всех уровней конфигурации.

Между двумя крайними случаями — слабого поля и сильного поля — осуществляются промежуточные случаи, аналогично явлению Пашена-Бака, наблюдаемому в однородном магнитном поле. Если связь моментов является нормальной, а мультиплетные расщепления не очень велики, то можно выделить случай «среднего» поля, расщепление в котором велико по сравнению с мультиплетным расщеплением, но мало по сравнению с расстоянием между различными мультиплетными термами. Физически это означает, что дополнительная энергия в поле велика по сравнению с энергиями магнитных взаимодействий электронов в атоме (связь LS нарушается), но мала по сравнению с энергиями электростатических взаимодействий (L и S в отдельности сохраняют свой смысл).

Для ионов редкоземельных элементов, обладающих достраивающимися f -оболочками, дополнительная энергия атома в поле кристаллической решетки сравнительно мала, а взаимодействия электронов f -оболочки между собой велики — имеет место случай слабого поля. Как правило, этот случай осуществляется с достаточно хорошей степенью приближения, особенно для глубоких уровней, обычно расположенных не слишком близко друг от друга. Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать исключительно этот случай — расщепление уровней атома с заданными значениями J в слабом поле определенной симметрии.

Рассмотрение случая сильного поля не представляет особых затруднений, однако для ионов редкоземельных элементов этот случай никогда не осуществляется.

В отношении промежуточных случаев — переходных от случая слабого к случаю сильного поля — следует отметить, что для тяжелых атомов, подобных атомам редкоземельных элементов, не имеет смысла выделение случая среднего поля, так как расстояния между мультиплетными термами по порядку величины не слишком сильно отличаются от мультиплетных расщеплений; более того, центры тяжести термов одной мультиплетности часто лежат ближе, чем различные уровни этих термов. Поэтому расщепления в поле не могут быть одновременно много больше мультиплетных расщеплений и много меньше расстояний между термами. В подобных случаях необходимо рассматривать непосредственно переход от слабого поля к сильному без выделения промежуточной стадии среднего поля.

В данном параграфе мы разберем вопрос о типах симметрии электронных состояний атомов для точечных групп. В следующих параграфах будет рассмотрен вопрос о свойствах симметрии и о числе уровней, получающихся в результате расщепления во внешнем поле заданной симметрии (§ 7), и вопрос о величине расщеплений (§ 8). Дальнейшие параграфы будут посвящены систематике переходов между расщепленными уровнями (§ 9) и электронно-колебательным уровням энергии (§ 10).

Классификация точечных групп

Классификация электронных состояний по типам симметрии для атома, находящегося в поле заданной симметрии, определяется тем, какой именно точечной группе соответствует симметрия этого поля. Поэтому нам прежде всего необходимо рассмотреть классификацию точечных групп.

В табл. 38. приведены основные данные для 32 кристаллографических точечных групп. Таблица составлена таким образом, чтобы лучше выявить связь между различными точечными группами *). В каждом столбце помещены группы, относящиеся к определенной кристаллической системе, начиная с группы, обладающей наибольшей симметрией. Подобная группа — группа наивысшей симметрии (голоэдрическая) — характеризуется тем, что она получается сочетанием всех элементов симметрии — осей симметрии, плоскостей симметрии и центра симметрии, — возможных для элементарной ячейки, изображенной в данном столбце таблицы. Под изображением ячейки дано изображение соответствующих элементов симметрии в их сочетании, определяющем группу. Обозначения элементов симметрии приведены на рис. 2. Поворотная ось симметрии порядка n изображается отрезком прямой, имеющим направление оси, с зачерченными n -угольниками на концах.

При повороте на угол $\frac{2\pi}{n}$ ($\frac{2\pi}{2} = 180^\circ$, $\frac{2\pi}{3} = 120^\circ$, $\frac{2\pi}{4} = 90^\circ$ и $\frac{2\pi}{6} = 60^\circ$ для осей второго, третьего, четвертого и шестого порядков соответственно) элементарная ячейка переходит сама в себя. В частности, элементарная ячейка переходит сама в себя при повороте вокруг вертикальной оси:

второго порядка (на угол 180°) —	$\left\{ \begin{array}{l} \text{для моноклинной системы,} \\ \text{для ромбической системы,} \\ \text{для ромбоэдрической системы,} \\ \text{для тетрагональной системы,} \\ \text{для гексагональной системы.} \end{array} \right.$
третьего порядка (на угол 120°) —	
четвертого порядка (на угол 90°) —	
шестого порядка (на угол 60°) —	

Поворотная ось порядка n и соответствующая ей операция поворота на угол $\frac{2\pi}{n}$ обозначены на рис. 2 и в табл. 38 символом C_n . Инверсионная ось порядка n изображается также отрезком прямой, имеющим направление оси, но с незачерченными n -угольниками на концах. Наличие инверсионной оси порядка n означает, что рассматриваемая симметричная система переходит

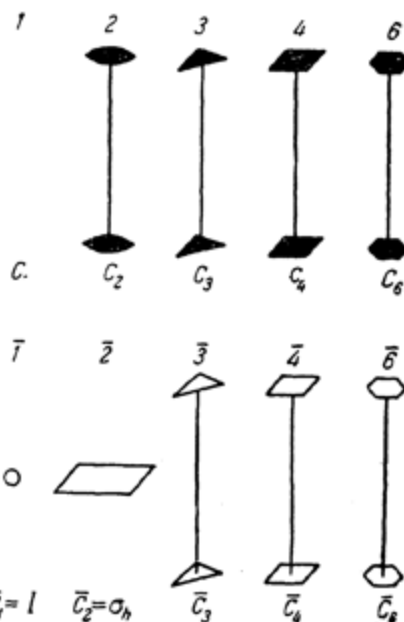


Рис. 2. Элементы симметрии для кристаллографических точечных групп.

*) Построение этой таблицы в основном соответствует построению таблицы, приведенной в монографии Делоне и др. [27] на стр. 53. Однако группы триклинной системы выделены в отдельный столбец для того, чтобы иметь обычную разбивку кристаллографических точечных групп на семь кристаллических систем.

сама в себя при повороте на угол $\frac{2\pi}{n}$ с последующей инверсией — отражением в центре ячейки. Все элементарные ячейки, изображенные в табл. 38, имеют центр симметрии, при отражении в котором они переходят сами в себя. При поворотах вокруг оси соответствующего порядка, сопровождающихся инверсией, они также переходят сами в себя. Инверсионные оси и соответствующие операции поворота с инверсией мы обозначаем через \bar{C}_n . Операция \bar{C}_2 — поворот на угол $\frac{2\pi}{2} = 180^\circ$ с последующей инверсией — есть не что

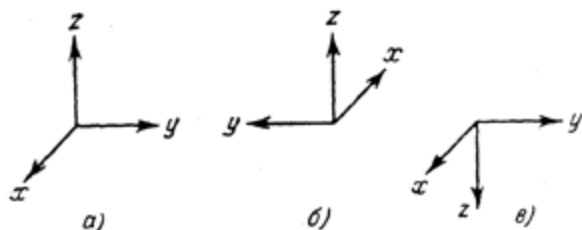


Рис. 3. Операция поворота \bar{C}_2 .

а — исходная система прямоугольных осей, б — результат поворота C_2 на угол 180° , в — результат последующей инверсии.

(поворот на угол $\frac{2\pi}{1} = 360^\circ$, т. е. отсутствие поворота) с последующей инверсией и обозначить соответственно через $\bar{C}_1 = I$. Таким образом, инверсионная ось первого порядка \bar{C}_1 есть просто центр симметрии. Систему, не обладающую симметрией, мы можем считать обладающей осью C_1 первого порядка, так как поворот на угол $\frac{2\pi}{1} = 360^\circ$ означает отсутствие поворота.

В дальнейшем для поворотных и инверсионных осей мы будем применять, помимо обозначений C_n и \bar{C}_n , обозначения n и \bar{n} (например, 3, $\bar{3}$, 4, $\bar{6}$ и т. д.)*).

Разберем теперь последовательно группы наивысшей симметрии всех семи кристаллических систем, исходя из характеристики основных ячеек. Основная ячейка кристалла как системы, состоящей из атомов или молекул, правильно расположенных в пространстве и образующих пространственную решетку, может быть выбрана в виде параллелепипеда. Ребра этого параллелепипеда

* Обозначения осей через C_n и соответствующие этому обозначения точечных групп C , D , T и O с разными индексами широко применяются в спектроскопических работах. Кристаллографы наряду с этими обозначениями пользуются обозначениями n и \bar{n} (2, 4, $\bar{3}$, 4 и т. д.) для осей симметрии и обозначением m для плоскостей симметрии. В табл. 38 приведены обе системы обозначений, причем символы точечных групп, относящиеся ко второй системе, даны согласно Шубникову [28, 29] с тем отличием, что \bar{n} относится к инверсионной, а не к зеркально-поворотной оси (см. ниже, стр. 114). Последнее соответствует так называемой международной системе обозначений [30, 31], однако сам способ обозначений точечных групп, данный Шубниковым, более рационален. Шубников указывает лишь символы элементов симметрии, минимально необходимых для характеристики группы. В обозначениях Шубникова двоеточие (:) указывает плоскость или ось второго порядка, перпендикулярную основной оси, а точка (·) — плоскость, проходящую через ось. Косая черта (/) применяется при обозначении осей точечных групп кубической системы. В международной системе группы $m:n:t$ обозначаются как $n/m/t$, группы $n:t$ — как n/t , группа $n:2$ — как $n22$, группы $n:t$ — как n/t , группы $\bar{n}:t$ — как $\bar{n}2t$, а группы $\bar{3}/4, \bar{3}/2, 3/4, 3/2$ — как $m3t, m3, 432$ и 23. Для спектроскопических целей первая система обозначений (буквами C, D, T, O с индексами) является более удобной.

мы обозначим через a , b и c , а углы между ребрами — через α , β и γ (углы, образованные парами ребер bc , ca и ab соответственно).

При $a \neq b \neq c$ и $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ (триклинная система) мы имеем косоугольный параллелепипед, обладающий лишь центром симметрии. Соответствующая точечная группа C_i определяется наличием этого единственного элемента симметрии. Характеризуя точечную группу совокупностью возможных операций симметрии и включая в эту совокупность тождественную операцию C_1 (поворот на угол $360^\circ = 0$), мы имеем группу, содержащую две операции C_1 и $\bar{C}_1 = I$. В табл. 38 для каждой группы приведены возможные операции симметрии и дано (в левом углу соответствующей клетки) их число — порядок группы, а также указана (в правом углу) ось наивысшего порядка.

При $a \neq b \neq c$ и $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$ (моноклинная система) основная ячейка обладает вертикальной осью симметрии второго порядка и центром симметрии. Последовательное применение операций C_2 и $\bar{C}_1 = I$ дает операцию σ_h (см. рис. 3). Всего мы имеем, включая C_1 , четыре операции, определяющие группу четвертого порядка C_{2h} (индекс h указывает наличие горизонтальной плоскости симметрии).

При $a \neq b \neq c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (ромбическая система) основная ячейка является прямоугольным параллелепипедом и имеет три взаимно перпендикулярные оси симметрии второго порядка, центр симметрии и три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии. Получается группа восьмого порядка D_{2h} ; буква D указывает на наличие осей второго порядка, перпендикулярных основной оси *).

При $a = b = c$ и $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (ромбоэдрическая система) основная ячейка обладает вертикальной осью симметрии третьего порядка C_3 , которая в отличие от предыдущих случаев проходит не через центры граней, а через две вершины ячейки. Помимо этого, она имеет три горизонтальные оси второго порядка C_2 , проходящие через середины противоположных ребер (не примыкающих к вершинам, через которые проходит ось C_3), и три перпендикулярные им вертикальные плоскости σ_v (проходящие через противоположные ребра, примыкающие к тем же вершинам).

Плоскости σ_v делят углы между осями C_2 пополам (являются диагональными), что указывается в символе группы индексом d . Порядок группы равен 12; ячейка обладает центром симметрии I и в число операций группы входят, помимо обычных поворотов и отражений, также и повороты \bar{C}_3 — на 120° с инверсией. Цифры, стоящие перед символом операции, указывают на число операций одного ряда. Мы имеем три поворота на 180° вокруг трех осей C_2 , три отражения в трех плоскостях σ_v , два поворота C_3 на $\pm 120^\circ$ вокруг вертикальной оси и два поворота \bar{C}_3 на $\pm 120^\circ$ с инверсией (вокруг той же оси, являющейся, таким образом, инверсионной осью третьего порядка).

При $a = b \neq c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (тетрагональная система) основная ячейка представляет прямоугольный параллелепипед с квадратным основанием и обладает вертикальной осью симметрии четвертого порядка C_4 , двумя парами горизонтальных осей второго порядка C_2' (проходящих через центры боковых граней) и C_2'' (проходящих через центры боковых ребер) и двумя парами вертикальных плоскостей σ_v' (происходящих через оси C_2') и σ_v'' (происходящих через оси C_2''). Ячейка имеет центр симметрии I и горизонтальную плоскость симметрии σ_h . Наконец, вертикальная ось является и инверсионной осью сим-

*) В данном случае все три оси равноправны и группу иногда обозначают как C_{3v} . Мы, однако, будем в дальнейшем выделять одну из осей в качестве основной.

метрии \bar{C}_4 , вокруг которой возможны повороты на $\pm 90^\circ$ с инверсией. Порядок этой группы равен 16. Следует отметить, что с осью C_4 помимо операций поворота на $\pm 90^\circ$ ($2C_4$) связан и поворот C_2 на 180° , получающийся в результате двух последовательных поворотов на 90° , что можно записать как $C_4 \cdot C_4 = C_4^2 = C_2$. Два последовательных поворота с инверсией дают тот же результат ($\bar{C}_4 \cdot \bar{C}_4 = C_4^2 = C_2$), так как повторение инверсии ($I \cdot I = I^2$) является тождественной операцией.

В случае гексагональной системы можно исходить из ячейки с $a = b \neq c$ и $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, имеющей вид прямого параллелепипеда с ромбическим основанием. В табл. 38 эта ячейка выделена пунктиром. Совокупность трех таких ячеек образует гексагональную призму, обладающую осью симметрии шестого порядка C_6 . Эта призма имеет также шесть горизонтальных осей второго порядка ($3C_2'$ и $3C_2''$, проходящих через центры противоположных граней и центры противоположных ребер соответственно) и шесть вертикальных плоскостей симметрии ($3\sigma'_v$, проходящих через оси $3C_2'$, и $3\sigma''_v$, проходящих через оси $3C_2''$). Призма имеет центр симметрии I и горизонтальную плоскость симметрии σ_h . Вертикальная ось является не только поворотной осью C_6 , но и инверсионной осью \bar{C}_6 . Оси C_6 соответствуют операции поворота на углы $\pm 60^\circ$ ($2C_6$), на углы $\pm 120^\circ$ ($2C_3$, причем $C_6^2 = C_3$) и на угол 180° (C_2 , причем $C_6^3 = C_2$). Оси \bar{C}_6 соответствуют операции поворота на углы $\pm 60^\circ$ с инверсией ($2\bar{C}_6$). При этом $\bar{C}_6^2 = C_3$, а $\bar{C}_6^3 = \sigma_h$ (поворот на угол 180° с инверсией, см. рис. 3). Наконец, вертикальная ось является и инверсионной осью третьего порядка \bar{C}_3 , для которой возможны повороты на $\pm 120^\circ$ с инверсией ($2\bar{C}_3$). Порядок группы D_{6h} равен 24.

При $a = b = c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (кубическая система) основная ячейка является кубом и обладает наибольшей возможной симметрией. Куб имеет три взаимно перпендикулярные оси четвертого порядка, проходящие через центры противоположных граней, и четыре оси третьего порядка, проходящие через противоположные вершины. Через оси четвертого порядка проходят три плоскости симметрии, параллельные граням, а через оси третьего порядка — шесть диагональных плоскостей симметрии. Порядок группы O_h — группы октаэдра — равен 48. Куб имеет центр симметрии I и в число операций группы входят, помимо обычных поворотов и отражений, также и повороты \bar{C}_3 — повороты на $\pm 120^\circ$ с инверсией вокруг четырех осей, проходящих через вершины и являющихся инверсионными осями третьего порядка*). Общее число поворотов \bar{C}_3 , так же как и число поворотов C_3 , равно восьми.

Мы рассмотрели, таким образом, семь точечных групп наивысшей симметрии. Все остальные кристаллографические точечные группы могут быть получены из этих групп путем отбрасывания части элементов симметрии при сохранении основной вертикальной оси порядка n . Отбрасывая один из видов элементов симметрии (что часто приводит и к отбрасыванию некоторых других элементов симметрии), мы получаем группы более низкой симметрии (гемидрические). Это можно сделать различными способами.

Отбрасывание центра симметрии I дает группы, содержащие только операции чистых поворотов. Из элементов симметрии остаются лишь поворот-

*) Отметим, что оси \bar{C}_3 соответствуют шесть операций симметрии, в то время как оси C_3 соответствуют только три. Действительно, мы имеем:

$$\text{для оси } C_3 \text{ — операции } C_3 \quad C_3^2 \quad C_3^3 = C_1,$$

$$\text{для оси } \bar{C}_3 \text{ — операции } \bar{C}_3, \bar{C}_3^2 = C_3^2, \bar{C}_3^3 = C_1, \bar{C}_3^4 = C_3, \bar{C}_3^5, \bar{C}_3^6 = C_1.$$

ные оси, а инверсионные оси, в том числе оси $\bar{C}_2 = \sigma$, т. е. плоскости симметрии, пропадают. Мы получаем группы $C_1, C_2, D_2, D_3, D_4, D_6$ и O (аксиальные или энантиоморфные группы).

Отбрасывание горизонтальных осей второго порядка (а для группы C_{2h} — единственной вертикальной оси второго порядка *) дает группы $C_s, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}, T_d$, для которых центр симметрии отсутствует, но сохраняются плоскости симметрии (платиальные или гемиморфные группы). Для групп $C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$ сохраняются вертикальные плоскости симметрии, на что указывает индекс v . Для группы T_d сохраняются диагональные плоскости симметрии, на что указывает индекс d ; при этом ось четвертого порядка из поворотной становится инверсионной, что соответствует симметрии тетраэдра (на это указывает символ T). Тетраэдр получается из куба путем оставления четырех вершин из восьми (рис. 4); легко видеть, что он действительно переходит сам в себя при поворотах \bar{C}_4 , например при повороте на 90° вокруг вертикальной оси с последующей инверсией. Для группы C_s сохраняется лишь горизонтальная плоскость симметрии σ_h .

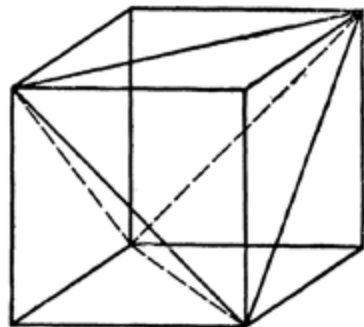


Рис. 4. Тетраэдр, вершины которого совпадают с вершинами куба.

Из групп D_{4h} и D_{6h} могут быть получены путем отбрасывания центра симметрии I с одновременной заменой поворотных осей C_4 и C_6 на инверсионные оси \bar{C}_4 и \bar{C}_6 группы D_{2d} и D_{3d} (инверсионно-платиальные), для которых сохраняются горизонтальные оси второго порядка C_2 и вертикальные плоскости симметрии σ_v (для группы D_{2d} — делящие пополам углы между осями C_2 , для группы D_{3d} — проходящие через оси C_2).

Наконец, отбрасывание вертикальных плоскостей симметрии дают группы C_{3i}, C_{4h}, C_{6h} и T_h , для которых сохраняется центр симметрии (центральные или параморфные группы). Для групп C_{4h} и C_{6h} сохраняются при этом горизонтальные плоскости симметрии σ_h , а для группы T_h — три плоскости симметрии, параллельные граням, в том числе горизонтальная плоскость. Группа C_{3i} сохраняет инверсионную ось третьего порядка \bar{C}_3 (на что указывает индекс i).

Мы получили все возможные кристаллографические группы половинной симметрии. Из них путем отбрасывания еще одного из видов элементов симметрии могут быть получены группы, содержащие еще в два раза меньшее число операций, — группы четвертной симметрии (тетартэдрические).

Исходя из групп с центром симметрии C_{3i}, D_{4h}, C_{6h} и T_h (гемиздрических центральных), можно получить, отбрасывая этот центр симметрии, группы C_3, C_4, C_6 и T , содержащие (подобно группам $C_1, C_2, D_2, D_3, D_4, D_6$ и O) лишь операции чистых поворотов. Для групп C_3, C_4 и C_6 остаются лишь вертикальные поворотные оси соответствующих порядков, а для группы T (группы тетраэдра) — три взаимно перпендикулярные оси второго порядка, проходящие через центры противоположных граней кубической ячейки, и четыре оси третьего порядка, проходящие через противоположные вершины.

*) Группу C_{2h} можно было бы рассматривать как обладающую вертикальной осью первого порядка \bar{C}_1 и горизонтальной осью C_2 . Однако для дальнейшего рационального направления ось вертикально.

Отбрасывая для групп D_{2d} и D_{3h} с инверсионными осями вертикальные плоскости симметрии, мы получаем группы S_4 и C_{3h} . В этих случаях остаются лишь инверсионные оси четвертого и шестого порядков соответственно.

Группы C_3 , C_4 , C_6 , T (прототипные) и S_4 , C_{3h} (инверсионно-прототипные) содержат минимально возможное для данной кристаллической системы число элементов симметрии: одну ось, поворотную или инверсионную, порядка n — для всех групп, кроме T , и три оси C_2 и четыре оси C_3 — для группы T .

Мы рассмотрели все 32 точечные группы, возможные для кристаллов. Помимо этих групп, могут существовать точечные группы с осями любого порядка, и можно представить себе поля, обладающие соответствующей симметрией. Предельным случаем конечных точечных групп, содержащих операции поворотов лишь на определенные углы, являются бесконечные группы, содержащие операции поворота на любые углы. Такую бесконечную группу мы имеем в случае однородного поля, когда направление поля является осью *бесконечного* порядка C_∞ , вокруг которой возможны повороты на любой угол. Групп с одной выделенной осью бесконечного порядка имеется пять: C_∞ , $C_{\infty h}$, $C_{\infty v}$, D_∞ и $D_{\infty h}$; они являются предельными случаями конечных групп типов C_n , C_{nh} , C_{nv} , D_n и D_{nh} (см. табл. 38)*).

Группа C_∞ содержит лишь операции поворота на любой угол вокруг выделенной оси. Для остальных групп к C_∞ добавляются элементы симметрии:

для группы $C_{\infty h}$ — перпендикулярная оси плоскость σ_h ,

для группы $C_{\infty v}$ — бесконечное число плоскостей σ_v , проходящих через ось,

для группы D_∞ — бесконечное число осей C_2 , перпендикулярных оси,

для группы $D_{\infty h}$ — бесконечное число осей C_2 , перпендикулярных оси; бесконечное число плоскостей σ_v , проходящих через ось; перпендикулярная оси плоскость σ_h .

Группы $C_{\infty h}$ и $D_{\infty h}$ обладают центром симметрии.

Однородное электрическое поле обладает симметрией $C_{\infty v}$. При отражении в плоскости, проходящей через ось, совпадающую с направлением поля, электрическое поле переходит само в себя. Оно меняет знак при отражении в перпендикулярной плоскости. Это связано с тем, что вектор электрической напряженности — полярный вектор.

Однородное магнитное поле обладает симметрией $C_{\infty h}$. При отражении в плоскости σ_h магнитное поле переходит само в себя, однако оно меняет знак при отражении в плоскости σ_v . Это связано с тем, что вектор магнитной напряженности — аксиальный вектор.

Наивысшая возможная симметрия для точечной группы — это сферическая (паровая) симметрия, когда любая ось, проходящая через неподвижную точку, является поворотной осью бесконечного порядка. Мы обозначим соответствующую группу через P_h при наличии центра симметрии, что делает любую ось инверсионной, и через P , когда центр симметрии отсутствует **). Симметрия свободного атома есть симметрия P_h .

Для дальнейшего основную роль играют соотношения между группами более высокой и более низкой симметрии. Пример таких соотношений мы имеем для точечных групп, относящихся к одной кристаллической системе. Группа более низкого порядка, состоящая из операций симметрии, являю-

*) Группы с выделенной осью бесконечного порядка мы будем называть *цилиндрическими*, а группы с выделенной осью конечного порядка — *аксиальными*.

**) В обозначениях по Шубникову это будут группы $\infty/\infty \cdot t$ и ∞/∞ [29].

щихся частью операций симметрии группы более высокого порядка, представляет *подгруппу* этой группы более высокого порядка. Так, например, для гексагональной системы (см. табл. 38) C_{6h} , D_6 , C_{6v} и D_{3h} являются под-

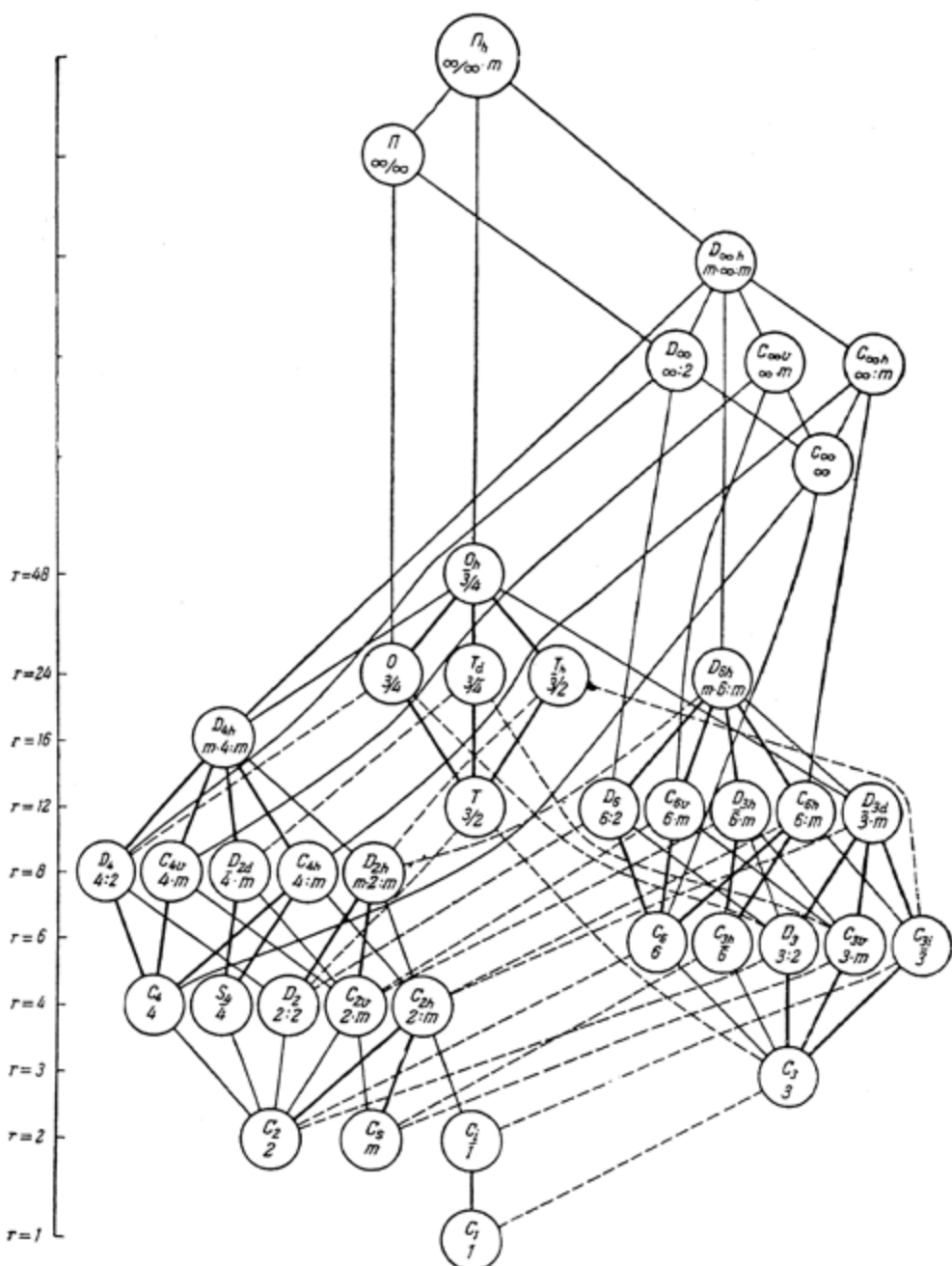


Рис. 5. Схема соотношений между различными точечными группами [30].

группами D_{6h} , а C_6 является подгруппой как D_{6h} , так и D_6 , C_{6v} и C_{6h} ; наконец, C_{3h} является подгруппой D_{6h} , C_{6h} и D_{3h} . Все конечные точечные группы являются подгруппами бесконечной группы Π_h , а из кристаллографических

групп все, кроме принадлежащих к кубической системе, являются подгруппами бесконечной группы $D_{\infty h}$. Для конечных групп порядок подгруппы всегда является делителем порядка группы; в частности, для случая группы D_{6h} порядка 24 ее подгруппы имеют порядок 12 и 6.

Сравнивая совокупности операций симметрии, образующих различные группы, легко установить, какие группы являются подгруппами других групп и каких именно. Например, подгруппами O_h являются все группы, кроме групп с осью C_6 .

Соотношения, существующие между различными точечными группами, показаны на схеме рис. 5. Прямые, соединяющие группы, указывают, что группа низшего порядка является подгруппой группы высшего порядка. Жирные прямые соединяют группы, принадлежащие к одной кристаллической системе. Группы одного порядка расположены на одном уровне; для бесконечных групп подгруппы расположены ниже групп, из которых они получаются.

При всей классификации точечных групп мы пользовались исключительно инверсионными осями, не вводя зеркально-поворотных осей. Это определяется тем, что для нашего рассмотрения операция инверсии имеет особое значение, так как с ней связано деление уровней свободного атома на четные и нечетные.

Если вместо инверсионных осей вводить S_n — зеркально-поворотные оси порядка n , которым соответствует основная операция поворота на угол $\frac{2\pi}{n}$ с последующим отражением в перпендикулярной оси плоскости σ_h , то имеют место следующие соотношения:

инверсионные оси	$\left\{ \begin{array}{l} \overline{C}_1 = I = S_2 \\ \overline{C}_2 = \sigma_h = S_1 \\ \overline{C}_3 = S_6 \\ \overline{C}_4 = S_4 \\ \overline{C}_6 = S_3 \end{array} \right\}$	зеркально-поворотные оси	(операция $S_2 = C_2 \cdot \sigma_h = I = \overline{C}_1$)
			(операция $S_1 = C_1 \cdot \sigma_h = C_2 \cdot I = \overline{C}_2$)
			(операция $S_6 = C_6 \cdot \sigma_h = C_6 \cdot C_2 \cdot I = C_3^2 \cdot I = C_3^{-1} \cdot I = \overline{C}_3^{-1}$)
			(операция $S_4 = C_4 \cdot \sigma_h = C_4 \cdot C_2 \cdot I = C_4^3 \cdot I = C_4^{-1} \cdot I = \overline{C}_4^{-1}$)
			(операция $S_3 = C_3 \cdot \sigma_h = C_3 \cdot C_2 \cdot I = C_6^5 \cdot I = C_6^{-1} \cdot I = \overline{C}_6^{-1}$)

Здесь через C_n^{-1} обозначена операция, обратная C_n , т. е. поворот на угол $-\frac{2\pi}{n}$, а через \overline{C}_n^{-1} — операция, обратная \overline{C}_n , т. е. поворот на угол $-\frac{2\pi}{n}$ с инверсией.

Типы симметрии электронных состояний атомов для точечных групп

Классификация электронных состояний атома в полях различной симметрии определяется наличием тех или иных элементов симметрии соответствующей точечной группы. Наиболее важной является классификация, определяемая наличием выделенной оси симметрии порядка n (поворотной или инверсионной) и наличием центра симметрии, так как можно установить связь (что будет сделано в следующем параграфе) с классификацией в случае свободного атома. В этом последнем случае проекция момента количества движения J на выделенную ось характеризуется квантовым числом M , а наличие центра симметрии приводит к делению состояний на четные и нечетные.

Рассмотрим прежде всего точечные группы типа C_n , к которым относятся кристаллографические группы C_1 , C_2 , C_3 , C_4 и C_6 . Число типов симметрии равно в этом случае порядку группы n , который в свою очередь

равен числу операций поворота вокруг оси на углы, кратные $\frac{2\pi}{n}$. Мы имеем следующий набор операций:

$$\left. \begin{array}{l} \text{угол поворота } 1 \cdot \frac{2\pi}{n}, 2 \cdot \frac{2\pi}{n}, \dots, (n-1) \frac{2\pi}{n}, n \cdot \frac{2\pi}{n} = 2\pi, \\ \text{операция } C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1} = C_n^{-1}, C_n^n = C_1. \end{array} \right\} \quad (6.6)$$

Каждый тип симметрии можно характеризовать кристаллическим квантовым числом μ , представляющим аналогию квантового числа M для свободного атома.

Квантовое число M определяет значение момента количества движения относительно оси бесконечного порядка C_∞ — значение проекции M полного момента количества движения J на эту ось. При замене оси бесконечного порядка C_∞ осью конечного порядка C_n момент относительно оси перестает быть постоянной движения; однако можно рассматривать квантовое число M как определяющее «квазимомент» относительно оси.

Квантовое число μ может принимать лишь n различных значений — целых при четном числе электронов и полуцелых при нечетном числе электронов — и этим оно отличается от квантового числа M , которое может принимать любые значения [см. (6.3) и (6.4)]. Для кристаллографических точечных групп возможные значения μ равны:

При четном числе
электронов

При нечетном числе
электронов

$$\left. \begin{array}{ll} n=1 & 0 \\ n=2 & 0, 1 (\pm 1) \\ n=3 & -1, 0, +1 \\ n=4 & -1, 0, +1, 2 (\pm 2) \\ n=6 & -2, -1, 0, +1, +2, 3 (\pm 3) \end{array} \quad \begin{array}{l} \frac{1}{2} (\pm \frac{1}{2}) \\ -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \frac{3}{2} (\pm \frac{3}{2}) \\ -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2} \\ -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}, +\frac{5}{2} \end{array} \right\} \quad (6.7)$$

Значения μ лежат в пределах от $-\frac{n}{2}$ до $+\frac{n}{2}$, причем значение $\mu = 0$ встречается один раз, а значения $|\mu|$, для которых $\frac{n}{2} > |\mu| > 0$, — по два раза, аналогично значениям $|M| \neq 0$. Значения $|\mu| = \frac{n}{2} \left(\frac{1}{2} \text{ для } n=1, 1 \text{ для } n=2, 3/2 \text{ для } n=3, 2 \text{ для } n=4, 3 \text{ для } n=6 \right)$ встречаются по одному разу; в этих случаях безразлично, какой знак приписывать μ . Вообще можно считать μ меняющимся от $-\frac{n}{2}$ до $+\frac{n}{2}$, причем рассматривать значения $\mu = +\frac{n}{2}$ и $\mu = -\frac{n}{2}$ как эквивалентные. В соответствии с этим в (6.7) значения $\mu = \frac{n}{2}$ приведены без указания знака и в скобках указаны оба знака.

Возможность введения квантового числа μ , аналогичного квантовому числу M , связана с наличием оси симметрии следующим образом.

Вводя угол поворота φ вокруг выделенной оси, мы можем собственную функцию атома записать как функцию $\Psi(\varphi)$ и представить в виде

$$\Psi(\varphi) = \Psi_0(\varphi) e^{ia\varphi}. \quad (6.8)$$

Из наличия симметрии C_n вытекает, что плотность вероятности определенного значения угла φ , равная

$$\Psi(\varphi) \Psi^*(\varphi) = \Psi_0(\varphi) \Psi_0^*(\varphi), \quad (6.9)$$

не должна меняться при повороте на угол $\frac{2\pi}{n}$. Отсюда следует, что функция $\Psi_0(\varphi)$ должна быть периодической функцией от φ с периодом $\frac{2\pi}{n}$, т. е.

$$\Psi_0\left(\varphi + \frac{2\pi}{n}\right) = \Psi_0(\varphi). \quad (6.10)$$

Из требования однозначности функции (6.8) вытекает, что при увеличении φ на 2π множитель $e^{ia\varphi}$ не должен меняться, т. е.

$$e^{ia(\varphi+2\pi)} = e^{ia\varphi}, \quad (6.11)$$

откуда

$$e^{ia \cdot 2\pi} = 1. \quad (6.12)$$

Следовательно, a принимает лишь целые значения:

$$a = \dots, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, \dots \quad (6.13)$$

Далее, при повороте C_n , т. е. при увеличении угла на $\frac{2\pi}{n}$, согласно (6.8) и (6.10) имеем:

$$\Psi\left(\varphi + \frac{2\pi}{n}\right) = \Psi_0(\varphi) e^{ia\left(\varphi + \frac{2\pi}{n}\right)} = \Psi_0(\varphi) e^{ia\varphi} e^{ia\frac{2\pi}{n}} = \Psi(\varphi) e^{ia\frac{2\pi}{n}}. \quad (6.14)$$

Первоначальная функция умножается, таким образом, на фактор $e^{ia\frac{2\pi}{n}}$. Сразу видно, что значения a , отличающиеся на величину n или на величину, кратную n , дают тот же самый множитель:

$$e^{ia'\frac{2\pi}{n}} = e^{i(a+kn)\frac{2\pi}{n}} = e^{ia\frac{2\pi}{n}} e^{i \cdot 2\pi k} = e^{ia\frac{2\pi}{n}}. \quad (6.15)$$

Таким образом, целое число a определено лишь с точностью до слагаемого, кратного n . Разными, с точки зрения допустимых операций поворота, являются лишь n различных значений a в ряду (6.13). Выбирая эти значения в промежутке от $-\frac{n}{2}$ до $+\frac{n}{2}$, мы приходим к квантовому числу μ . Значения a , отличающиеся на целое кратное n , дают то же самое μ , что можно записать в виде

$$a \equiv \mu \pmod{n}. \quad (6.16)$$

Мы получаем для $n=1, 2, 3, 4, 6$ возможные значения μ , приведенные выше для случая четного числа электронов, причем согласно (6.16) значения $-\frac{n}{2}$ и $+\frac{n}{2}$ (отличающиеся как раз на n) следует считать тождественными. Полуцелые квантовые числа, соответствующие случаю нечетного числа электронов, получаются, если заменить условие однозначности функции (6.8) требованием, чтобы она меняла знак при увеличении угла на 2π (т. е. сохраняла бы знак при увеличении угла не на 2π , а на 4π). Именно таким свойством обладают собственные функции, описывающие состояния атомов с нечетным числом электронов*). Полагая вместо (6.11)

$$e^{ia(\varphi+2\pi)} = -e^{ia\varphi}, \quad (6.17)$$

мы приходим к условию

$$e^{ia \cdot 2\pi} = -1, \quad (6.18)$$

*) Мы имеем так называемые двузначные представления группы вращения [7, 60, 64].

что дает полуцелые значения

$$\alpha = \dots, -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}, +\frac{5}{2}, \dots \quad (6.19)$$

Соответственно этому и μ получается полуцелым. Условие (6.16) попрежнему имеет место, и мы получаем значения μ , приведенные в (6.7) для случая нечетного числа электронов.

При переходе от оси конечного порядка C_n к оси бесконечного порядка C_∞ мы имеем вместо квантового числа μ квантовое число M , принимающее бесконечное число целых или полуцелых значений. Вместо функции

$$\Psi(\varphi) = \Psi_0(\varphi) e^{i\mu\varphi}, \quad (6.20)$$

содержащей множитель $\Psi_0(\varphi)$, удовлетворяющий условию периодичности (6.10), мы получаем просто функцию

$$\Psi(\varphi) = A e^{iM\varphi}, \quad (6.21)$$

где A — постоянная. Функция (6.21) является собственной функцией оператора M_φ — оператора момента количества движения относительно оси (оператора проекции полного момента)

$$M_\varphi \Psi(\varphi) = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi(\varphi) = \frac{\hbar M}{2\pi} \Psi(\varphi), \quad (6.22)$$

и квантовое число M приобретает простой физический смысл, как определяющее величину момента относительно оси.

Квантовое число μ можно рассматривать как определяющее величину момента относительно оси лишь в том случае, если в (6.20) $\Psi_0(\varphi) = \text{const}$, что, вообще говоря, не будет иметь места. Мы можем только сказать, что μ определяет квазимомент относительно оси, аналогично тому как при рассмотрении движения электрона в периодическом поле волновой вектор k определяет квазиимпульс электрона. Проводя эту аналогию, можно сопоставить a и μ с неприведенным и приведенным квазиимпульсом.

Возможные значения кристаллического квантового числа μ характеризуют различные типы симметрии электронных состояний для групп C_n .

Каждому состоянию при этом соответствует определенное значение квантового числа μ . Мы будем указывать значение μ индексом у символа состояния справа снизу. В этих обозначениях мы получаем для групп C_n типы симметрии, приведенные в табл. 39.

Существенным обстоятельством является следующее. Состояния, соответствующие противоположным знакам μ при том же абсолютном значении ($A_{+\mu}$ и $A_{-\mu}$), отличаются лишь своими свойствами по отношению к знаку поворота, подобно тому как это имеет место для состояний $+M$ и $-M$, различающихся лишь знаком проекции момента количества движения. Если оба направления вращения вокруг оси физически равноправны, то энергии обоих состояний одинаковы и они соответствуют дважды вырожденному уровню, который мы будем обозначать через $E'_{|\mu|}$. Это и получается в случае электрического поля (вектор напряженности электрического поля — полярный вектор, ср. выше, стр. 112). Наоборот, в случае магнитного поля, характеризуемого, как известно, определенным направлением обхода (вектор напряженности магнитного поля — аксиальный вектор), подобное вырождение не имеет места — оно снимается при переходе от электрического поля к магнитному. Такие состояния, которые вырождены между собой лишь при равноправии противоположных вращений, называют раздельно или несущественно вырожденными, а соответствующие каждой паре состояний вырожденные уровни — раздельно или несущественно вырожденными. В наших обозначениях мы и указываем на это штрихом *). В табл. 39 раздельно вырожденные состояния объединены в пары.

*) В литературе часто применяется обозначение этих состояний при помощи черты под символом состояния (E).

Типы симметрии для точечных групп C_n и \overline{C}_n^*

Типы симметрии	Точечные группы					
	с поворотной симметрией			с инверсионной симметрией		
	C_1 (C_1)	C_2 (C_{2h})	C_3 (C_{3h})	C_4 (C_{4h})	C_6 (C_{6h})	C_∞ ($C_{\infty h}$)
при четном числе электронов	A_0	A_0 A_1	A_0 $E'_1 \begin{Bmatrix} A_{+1} \\ A_{-1} \end{Bmatrix}$	A_0 $E'_1 \begin{Bmatrix} A_{+1} \\ A_{-1} \end{Bmatrix}$ A_2	A_0 $E'_1 \begin{Bmatrix} A_{+1} \\ A_{-1} \end{Bmatrix}$ $E'_2 \begin{Bmatrix} A_{+2} \\ A_{-2} \end{Bmatrix}$ A_3	A_0 $E'_1 \begin{Bmatrix} A_{+1} \\ A_{-1} \end{Bmatrix}$ $E'_2 \begin{Bmatrix} A_{+2} \\ A_{-2} \end{Bmatrix}$ A_3
при нечетном числе электронов	$E'_1 \begin{Bmatrix} A_{\frac{1}{2}} \\ (A_1) \end{Bmatrix}$	$E'_1 \begin{Bmatrix} A_{\frac{1}{2}} \\ A_{-\frac{1}{2}} \end{Bmatrix}$	$E'_1 \begin{Bmatrix} A_{\frac{1}{2}} \\ A_{-\frac{1}{2}} \end{Bmatrix}$ $E'_2 \begin{Bmatrix} A_{\frac{3}{2}} \\ (A_3) \end{Bmatrix}$	$E'_1 \begin{Bmatrix} A_{\frac{1}{2}} \\ A_{-\frac{1}{2}} \end{Bmatrix}$ $E'_2 \begin{Bmatrix} A_{\frac{3}{2}} \\ A_{-\frac{3}{2}} \end{Bmatrix}$	$E'_1 \begin{Bmatrix} A_{\frac{1}{2}} \\ A_{-\frac{1}{2}} \end{Bmatrix}$ $E'_2 \begin{Bmatrix} A_{\frac{3}{2}} \\ A_{-\frac{3}{2}} \end{Bmatrix}$ $E'_3 \begin{Bmatrix} A_{\frac{5}{2}} \\ A_{-\frac{5}{2}} \end{Bmatrix}$	$E'_1 \begin{Bmatrix} A_{\frac{1}{2}} \\ A_{-\frac{1}{2}} \end{Bmatrix}$ $E'_2 \begin{Bmatrix} A_{\frac{3}{2}} \\ A_{-\frac{3}{2}} \end{Bmatrix}$ $E'_3 \begin{Bmatrix} A_{\frac{5}{2}} \\ A_{-\frac{5}{2}} \end{Bmatrix}$

*) Для групп C_{nh} и C_{nh} число типов симметрии удваивается: каждый тип симметрии может быть четным и нечетным; $A_{\mu g}$ и $A_{\mu u}$. Для групп C_4 , S_4 и C_{6h} каждый тип симметрии может также быть четным или нечетным; $A_{\mu(g)}$ и $A_{\mu(u)}$; при этом типы симметрии $A_{\mu(g)}$ и $A_{\mu(u)}$ совпадают [см. (6.24)]. Состояния $A_{+1\mu}$ и $A_{-1\mu}$ образуют пару раздельно вырожденных состояний $E_{1\mu}$, например, $A_{\frac{3}{2}}$ и $A_{-\frac{3}{2}}$ образуют $E'_{\frac{3}{2}}$ для группы C_4 ; для группы C_{6h} получаются $E'_{\frac{3}{2}g}$ и $E'_{\frac{3}{2}u}$.

Помимо пар состояний $A_{+\mu}$, $A_{-\mu}$, для случая нечетного числа электронов в электрическом поле дважды вырожденные уровни дают также состояния $A_{\frac{1}{2}}$ для группы C_1 и $A_{\frac{3}{2}}$ для группы C_3 . При этом они группируются в пары по два состояния одного типа симметрии; в табл. 39 одно из подобных двух состояний заключено в скобки, чтобы подчеркнуть, что мы не имеем двух разных типов состояний. Наличие двукратного вырождения для всех уровней атома с нечетным числом электронов, помещенного в электрическое поле любой симметрии, в том числе и симметрии C_1 (случай отсутствия симметрии), связано, как уже отмечалось выше (см. стр. 104), с «временной» симметрией.

Собственные функции состояний $A_{+\mu}$ и $A_{-\mu}$ при повороте на угол $\frac{2\pi}{n}$ умножаются на $e^{i\mu \frac{2\pi}{n}}$ и $e^{-i\mu \frac{2\pi}{n}}$ соответственно, т. е. на комплексно-сопряженные множители. При противоположном повороте на угол $-\frac{2\pi}{n}$ (т. е. при повороте $C_n^{-1} = C_n^{n-1}$) эти функции умножаются на множители $e^{-i\mu \frac{2\pi}{n}}$ и $e^{i\mu \frac{2\pi}{n}}$ соответственно, т. е. по отношению к знаку поворота их свойства противоположны — поворот на угол $\frac{2\pi}{n}$ оказывает на $\Psi_{+\mu}$ такое же действие, какое поворот на угол $-\frac{2\pi}{n}$ оказывает на $\Psi_{-\mu}$. Переход к комплексно-сопряженному множителю означает просто изменение знака поворота.

Добавление центра симметрии к группе типа C_n приводит к удвоению порядка группы. При этом каждое состояние, как и в случае свободного атома, будет четным или нечетным и число типов состояний просто удваивается. Для обозначения четных состояний мы будем к индексу μ добавлять индекс g , а для обозначения нечетных — индекс u . Например, в случае группы C_2 мы получим вместо двух типов состояний A_0 и A_1 четыре типа состояний A_{0g} , A_{1g} , A_{0u} , A_{1u} . Табл. 39 будет, таким образом, справедливой для групп C_i , C_{2h} , C_{3h} , C_{4h} , C_{6h} и $C_{\infty h}$, возникающих из групп C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 и C_{∞} при добавлении центра симметрии.

Особый случай получается для групп $C_s(\bar{C}_2)$, $S_4(\bar{C}_4)$ и $C_{3h}(\bar{C}_6)$, обладающих инверсионными осями четного порядка, но не имеющих центра симметрии *). Мы можем, так же как и для групп C_n , ввести квантовое число μ , соответствующее квантовому числу M свободного атома и принимающее при различных n значения (6.7). Наряду с этим в силу того, что вместо операции поворота C_n мы имеем операцию поворота с инверсией \bar{C}_n , следует еще охарактеризовать каждое состояние его свойствами по отношению к инверсии как четное (g) или нечетное (u). Однако в отличие от случая, когда имеется центр симметрии, операция поворота на угол $\frac{2\pi}{n}$ (C_n) и операция инверсии $\bar{C}_1 = I$ не определены каждая в отдельности. Можно показать, что благодаря этому обстоятельству четные состояния с заданным квантовым числом μ совпадают по своей симметрии с нечетными состояниями с квантовым числом $\mu \pm \frac{n}{2}$.

Мы имеем соответствие

$$\mu, (g) \rightarrow \mu \pm \frac{n}{2}, (u). \quad (6.23)$$

*) При инверсионных осях нечетного порядка всегда имеется и центр симметрии, так как операция \bar{C}_n^2 дает поворот на 2π с инверсией, т. е. просто инверсию.

При значениях $n = 2, 4$ и 6 (группы C_s, S_4 и C_{3h}) мы получаем согласно (6.7) и (6.23) соответствующие:

$$\begin{array}{c}
 \text{при четном числе электронов} \\
 \left. \begin{array}{l}
 n=2 \left\{ \begin{array}{l} 0, (g) \rightarrow 1, (u) \\ (\frac{n}{2}=1) \left\{ \begin{array}{l} 1, (g) \rightarrow 0, (u) \end{array} \right. \\
 n=4 \left\{ \begin{array}{l} 0, (g) \rightarrow 2, (u) \\ (\frac{n}{2}=2) \left\{ \begin{array}{l} \pm 1, (g) \rightarrow \mp 1, (u) \\ 2, (g) \rightarrow 0, (u) \end{array} \right. \\
 n=6 \left\{ \begin{array}{l} 0, (g) \rightarrow 3, (u) \\ (\frac{n}{2}=3) \left\{ \begin{array}{l} \pm 1, (g) \rightarrow \mp 2, (u) \\ \pm 2, (g) \rightarrow \mp 1, (u) \\ 3, (g) \rightarrow 0, (u) \end{array} \right.
 \end{array} \right\}
 \end{array}
 \right\}
 \begin{array}{c}
 \text{при нечетном числе электронов} \\
 \left. \begin{array}{l}
 \pm \frac{1}{2}, (g) \rightarrow \mp \frac{1}{2}, (g) \\
 \left\{ \begin{array}{l} \pm \frac{1}{2}, (g) \rightarrow \mp \frac{3}{2}, (u) \\ \pm \frac{3}{2}, (g) \rightarrow \mp \frac{1}{2}, (u) \end{array} \right. \\
 \left\{ \begin{array}{l} \pm \frac{1}{2}, (g) \rightarrow \mp \frac{5}{2}, (u) \\ \pm \frac{3}{2}, (g) \rightarrow \mp \frac{3}{2}, (u) \\ \pm \frac{5}{2}, (g) \rightarrow \mp \frac{1}{2}, (u) \end{array} \right.
 \end{array} \right\}
 \end{array}
 \quad (6.24)$$

Число различных типов состояний, как и в случае групп C_n , равно n .

В дальнейшем нас будет интересовать в первую очередь классификация состояний по значениям μ . Что касается классификаций состояний по их четности, то состояния определенной четности (четные или нечетные) в поле заданной симметрии возникают из состояний свободного атома, обладающих той же четностью (четных или нечетных). Во всех случаях, когда четность рассматриваемых исходных состояний атома вполне определенная (например, для всех уровней оболочки f^k , четных при четных k и нечетных при нечетных k), можно ограничиваться указанием значения μ . Когда это необходимо, то четность можно указывать добавлением индексов g и u . Для групп с инверсионной осью мы будем указывать эти индексы, заключая их в скобки, чтобы подчеркнуть отличие от групп, обладающих центром симметрии. Табл. 39 будет справедлива и для групп C_s, S_4, C_{3h} .

Рассмотрим подробнее соотношения, получающиеся для групп с инверсионными осями. Поведение собственных функций при операции \bar{C}_n определяется тем, что эта операция представляет поворот C_n на угол $\frac{2\pi}{n}$ с последующей инверсией I , т. е.

$$\bar{C}_n = IC_n. \quad (6.25)$$

При операции C_n собственные функции умножаются согласно (6.14) и (6.16) на множитель $e^{i\mu \frac{2\pi}{n}}$:

$$C_n \Psi(\varphi) = \Psi\left(\varphi + \frac{2\pi}{n}\right) = \Psi(\varphi) e^{i\mu \frac{2\pi}{n}}. \quad (6.26)$$

При инверсии собственные функции умножаются на $+1$ для четных состояний и на -1 для нечетных состояний. Поэтому для четных состояний имеем:

$$\bar{C}_n \Psi(\varphi) = IC_n \Psi(\varphi) = +1 \cdot \Psi(\varphi) e^{i\mu \frac{2\pi}{n}}, \quad (6.27)$$

для нечетных состояний:

$$\bar{C}_n \Psi(\varphi) = IC_n \Psi(\varphi) = -1 \cdot \Psi(\varphi) e^{i\mu \frac{2\pi}{n}} = \Psi(\varphi) e^{i\left(\mu \pm \frac{n}{2}\right) \frac{2\pi}{n}}.$$

Мы видим, что при том же значении μ собственные функции умножаются на разные множители в зависимости от четности состояний. Точной характеристикой состояний является квантовое число $\bar{\mu}$ *, равное

$$\bar{\mu} = \begin{cases} \mu & \text{для четных состояний,} \\ \mu \pm \frac{n}{2} & \text{для нечетных состояний} \end{cases} \quad (6.28)$$

и принимающее, так же как и μ , n значений. Оно определяет величину множителя $e^{i\bar{\mu}\varphi}$, на который умножаются функции $\Psi(\varphi)$ при поворотах

$$\bar{C}_n, \bar{C}_n^2, \dots, \bar{C}_n^{n-1} = \bar{C}_n^{-1}, \bar{C}_n^n = C_1. \quad (6.29)$$

Пары состояний, для которых справедливы соотношения (6.23) и (6.24), соответствуют одинаковым значениям $\bar{\mu}$.

Строго говоря, характеристика состояний как четных или нечетных при отсутствии центра симметрии уже утрачивает смысл и остается лишь их характеристика (при наличии инверсионной оси), выражаемая квантовым числом $\bar{\mu}$. Собственная функция при заданном $\bar{\mu}$ может быть всегда представлена как состоящая из четной и нечетной части

$$\Psi(\varphi) = a_1 \Psi_{\text{четн}}(\varphi) + a_2 \Psi_{\text{нечетн}}(\varphi), \quad (6.30)$$

где в силу отсутствия центра симметрии a_1 и a_2 не равны нулю. Четная часть будет

относиться к $\bar{\mu} = \bar{\mu}$, а нечетная — к $\bar{\mu} = \bar{\mu} \pm \frac{n}{2}$. При повороте C_n согласно (6.27)

четная часть будет умножаться на $+1 \cdot e^{i\bar{\mu} \frac{2\pi}{n}} = e^{i\bar{\mu} \frac{2\pi}{n}}$, а нечетная — на $-1 \cdot e^{i\bar{\mu} \frac{2\pi}{n}} =$

$= e^{i\bar{\mu} \frac{2\pi}{n}}$. Однако практически для состояний, возникающих из четных состояний свободного атома, a_1 будет очень близко к единице, a_2 — к нулю, а для состояний, возникающих из нечетных состояний, наоборот, a_2 будет очень близко к единице, а a_1 — к нулю.

Характеристика состояний как четных или нечетных с определенными значениями $\bar{\mu}$ приближенно сохраняет свой смысл, и мы будем применять ее в дальнейшем обычно не вводя квантового числа $\bar{\mu}$. Особенности групп с инверсионными осями должны учитываться при выводе правил отбора (см. § 9, стр. 174).

Разберем теперь результаты добавления к группам типа C_n и \bar{C}_n перпендикулярной поворотной оси второго порядка C_2 или плоскости σ_v , проходящей через ось (иначе говоря, перпендикулярной инверсионной оси второго порядка \bar{C}_2). При этом порядок группы удваивается. По отношению к повороту вокруг оси C_2 все состояния делятся на два типа, которые мы обозначим индексами «+» и «-» («положительные» и «отрицательные»), а по отношению к отражению в плоскости σ_v — также на два типа, которые мы обозначим индексами s и a («симметричные» и «антисимметричные»). Пары состояний A_μ и $A_{-\mu}$ образуют дважды вырожденные уровни, причем это вырождение имеет место как в электрическом, так и в магнитном поле. Мы имеем в отличие от рассмотренных выше (см. стр. 117) раздельно или несущественно вырожденных уровней *нераздельно* или *существенно* вырожденные уровни $E_{|\mu|}$. Получающиеся типы симметрии для групп D_n , C_{nv} и \bar{D}_n приведены в табл. 40. В ней указано, из какой исходной группы C_n или \bar{C}_n возникает данная группа. Группы D_n получаются добавлением перпендикулярной оси C_2 , а группы C_{nv} — плоскости σ_v к группе C_n ; группы \bar{D}_n — путем добавления к \bar{C}_n или оси C_2 или плоскости σ_v (ср. табл. 38). Добавление центра симметрии к группам D_n дает группы наивысшей симметрии (при четном n — группы D_{nh} , при нечетном n — группы D_{nd}), порядок которых вдвое выше, а число типов симметрии

просто удваивается — каждый тип симметрии может быть четным или нечетным.

При нечетном числе электронов все уровни являются дважды вырожденными и притом существенно вырожденными. Исключение представляют уровни $A_{1/2}$ для групп D_3 и C_{3v} , которые являются попарно вырожденными лишь в электрическом поле, т. е. вырождены раздельно, подобно парам состояний $A_{+\mu}$, $A_{-\mu}$ для групп C_n (см. табл. 39). Общее правило, согласно которому при нечетном числе электронов все уровни являются в электрическом поле вырожденными, как мы видим, действительно соблюдается.

Таблица 40

Типы симметрии для точечных групп D_n , C_{nv} , D_{nh} и D_{nd}

Типы симметрии		Точечные группы с поворотной осью симметрии *)																	
		C_2 D_2 (D_{2h}) C_{2v}		C_3 D_3 (D_{3d}) C_{3v}		C_4 D_{2d} , D_4 (D_{4h}) C_{4v}		C_6 D_{3h} , D_6 (D_{6h}) C_{6v}		C_{∞} $D_{\infty h}$ $C_{\infty v}$									
При четном числе электронов		A_0^+	A_0^s	A_0^+	A_0^s	A_0^+	A_0^s	A_0^+	A_0^s	A_0^+	A_0^s								
		A_0^-	A_0^a	A_0^-	A_0^a	A_0^-	A_0^a	A_0^-	A_0^a	A_0^-	A_0^a								
		A_1^+	A_1^s	E_1	E_1	E_1	E_1	E_1	E_1	E_1	E_1								
		A_1^-	A_1^a			A_2^+	A_2^s	E_2	E_2	E_2	E_2								
При нечетном числе электронов		$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$								
												$E'_{3/2} \left\{ \begin{matrix} A_{3/2}^+ \\ A_{3/2}^- \end{matrix} \right.$	$E'_{3/2} \left\{ \begin{matrix} A_{3/2}^s \\ A_{3/2}^a \end{matrix} \right.$	$E_{3/2}$	$E_{3/2}$	$E_{3/2}$	$E_{3/2}$	$E_{3/2}$	$E_{3/2}$

*) Для групп D_{nh} и D_{3d} , а также групп D_{2d} и D_{3h} каждый тип симметрии может быть четным или нечетным [(g) или (u)].

Деление состояний на два типа относительно операций C_2 и σ_v связано с тем, что двукратное применение этих операций дает операцию C_1 — поворот на угол 2π . Для собственной функции невырожденного состояния мы должны иметь:

$$C_2 \Psi = A \Psi. \quad (6.31)$$

Вторичное применение операции C_2 при четном числе электронов дает:

$$C_2 \cdot C_2 \Psi = C_2^2 \Psi = A^2 \Psi = C_1 \Psi = \Psi, \quad (6.32)$$

откуда

$$A = \pm 1. \quad (6.33)$$

Аналогичный результат получается и при применении операции σ_v . Таким образом, собственные функции при поворотах C_2 или отражениях σ_v либо сохраняют свой знак (состояния «+» или s), либо меняют его (состояния «-» или a). В случае нечетного числа электронов при операции C_1 поворота на угол 2π собственная функция меняет знак [ср. (6.17)], и вместо (6.32) получаем условие

$$C_2^2 \Psi = A^2 \Psi = C_1 \Psi = -\Psi, \quad (6.34)$$

откуда

$$A = \pm i. \quad (6.35)$$

Мы вновь получаем два типа состояний — для одного типа собственная функция умножается при повороте C_2 или отражениях σ_v на $+i$ (состояния «+» или s), для другого типа — на $-i$ (состояния «-» или a).

Однако в общем случае операции C_2 и σ_v не переводят собственную функцию саму в себя (с точностью до множителя A), а превращают функцию Ψ_μ в функцию $\Psi_{-\mu}$ (также с точностью до множителя). Действительно, как мы уже подчеркивали (см. стр. 119), функции Ψ_μ и $\Psi_{-\mu}$ соответствуют противоположным направлениям вращения вокруг выделенной оси, операции C_2 и σ_v меняют направление вращения на обратное (рис. 6) и поэтому превращают Ψ_μ и $\Psi_{-\mu}$ друг в друга. Это и приводит к появлению существенного вырождения. Для состояния с $\mu = 0$ функция Ψ_0 переходит сама в себя, т. е. такое состояние является невырожденным и для него справедливы соотношения (6.32) и (6.33).

То же самое имеет место для состояний с $\mu = \frac{n}{2}$, так как $\Psi_{n/2}$ и $\Psi_{-n/2}$ соответствуют [в силу (6.16)] одинаковому значению μ . Таким образом, невырожденными являются типы симметрии, соответствующие $\mu = 0$ и $\mu = \frac{n}{2}$.

При одновременном наличии перпендикулярных осей C_2 и вертикальных плоскостей симметрии σ_v (группы D_{nh} и D_{nd}) связь между свойствами симметрии «+», «-» и s , a определяется соотношением

$$\sigma_v = iC_2, \quad (6.36)$$

которое выражает тот факт, что поворот на угол π вокруг горизонтальной оси C_2 с последующей инверсией дает отражение в вертикальной плоскости σ_v (перпендикулярной C_2). В силу (6.36) четные состояния «+» и нечетные состояния «-» дают состояния s , а четные состояния «-» и нечетные состояния «+» дают a , т. е.

$$\left. \begin{array}{l} g, + \\ u, - \end{array} \right\} \rightarrow s, \quad \left. \begin{array}{l} g, - \\ u, + \end{array} \right\} \rightarrow a. \quad (6.37)$$

Для групп $D_{2d}(\bar{D}_4)$ и $D_{3h}(\bar{D}_6)$, содержащих горизонтальные оси C_2 и плоскости σ_d , делящие углы между ними пополам, справедливо соотношение

$$\sigma_d = \bar{C}_n C_2. \quad (6.38)$$

Для группы D_{2d} это соотношение иллюстрирует рис. 7. Аналогичный результат получается и для группы D_{3h} . В силу (6.38) для состояний, собственные функции которых не меняются при операции \bar{C}_n [состояния $A_{0(g)}$ и $A_{2(u)}$ для группы D_{2d} и состояния $A_{0(g)}$ и $A_{3(u)}$ для группы D_{3h} , см. (6.24)], мы имеем соответствие $+ \rightarrow s$ и $- \rightarrow a$, а для состояний, собственные функции которых меняют при этом знак [состояния $A_{2(g)}$ и $A_{0(u)}$ для группы D_{2d} и состояния $A_{3(g)}$ и $A_{0(u)}$ для группы D_{3h} , см. также (6.24)], мы имеем соответствие $+ \rightarrow a$ и $- \rightarrow s$. В табл. 40 для типов симметрии групп D_{2d} и D_{3h} приняты обозначения, совпадающие с обозначениями типов

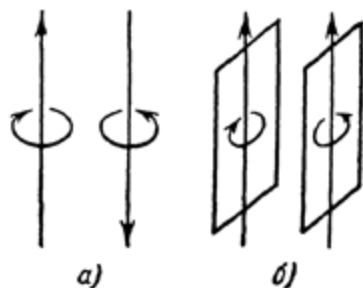


Рис. 6. Изменение направления вращения вокруг выделенной оси на обратное.

a — действие поворота C_2 на 180° вокруг горизонтальной оси, b — действие отражения σ_d в вертикальной плоскости.

симметрии для групп D_4 и D_6 . При необходимости четные и нечетные состояния могут указываться, как и в случае групп C_4 , S_4 и C_{3h} , индексами (g) и (u), заключенными в скобки. Можно было бы применить и обозначения, совпадающие с обозначениями

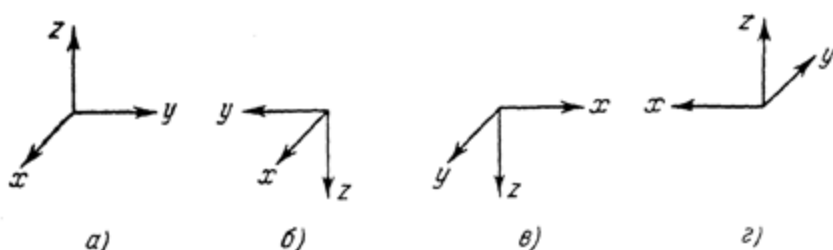


Рис. 7. Операция отражения $\sigma_d = \bar{C}_4 C_2$.

a —исходная система прямоугольных осей, b —результат поворота C_2 на 180° вокруг горизонтальной оси, c —результат последующего поворота C_4 на 90° вокруг вертикальной оси, d —результат последующей инверсии.

для групп C_{4v} и C_{6v} . Тогда имелось бы согласно сказанному выше следующее соответствие:

$$\begin{array}{ll} \text{при } \mu = 0 & \begin{array}{l} (g), + \} \rightarrow s \\ (u), - \} \end{array} \\ & \begin{array}{l} (g), - \} \rightarrow a \\ (u), + \} \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{при } \mu = 2 \text{ или } 3 \\ (D_{2d}) (D_{3d}) \end{array} \quad \begin{array}{l} (g), + \} \rightarrow a \\ (u), - \} \\ (g), - \} \rightarrow s \\ (u), + \} \end{array} \quad (6.39)$$

Нам остается рассмотреть типы симметрии, получающиеся для групп кубической системы, которым соответствует, в отличие от всех остальных кристаллографических групп, по несколько осей симметрии порядка $n > 2$. Все эти группы обладают четырьмя осями третьего порядка, а группы O_h , O и T_d —также и тремя взаимно перпендикулярными осями четвертого порядка. Благодаря этому, как можно показать [60, 69], получаются помимо невырожденных и дважды вырожденных типов симметрии (A и E) трижды вырожденные F (при четном числе электронов) и четырежды вырожденные G (при нечетном числе электронов). В табл. 41 приведены данные для типов симметрии групп кубической системы. В качестве выделенной оси могут быть выбраны оси четвертого порядка (для групп O и T_d) и второго порядка (для группы T) или же ось третьего порядка (для всех групп). В соответствии с этим для каждой группы приведены обозначения типов симметрии как для первого способа выбора оси, так и для второго. Индексы у символов A , E , F и G справа снизу указывают, как и раньше, значение μ . Число указанных значений равно кратности вырождения. Например, для группы O $F_{2, \pm 1}$ обозначает, что данный трижды вырожденный тип симметрии соответствует значениям $\mu = \pm 1, 2$ квазимомента относительно оси четвертого порядка. «+» и «-» указывают симметрию относительно осей C_2 , перпендикулярных оси C_3 (группа O), а s и a —симметрию относительно плоскостей σ , проходящих через эту ось (группа T_d)*. При выборе оси C_3 за выделенную ось два типа вырожденных уровней при нечетном числе электронов не различаются квантовыми числами и обозначены просто индексами I и II. Помимо полных обозначений, даны сокращенные обозначения, которыми мы и будем пользоваться в дальнейшем.

*) Подгруппой O с осью третьего порядка является D_3 , а подгруппой T_d с осью третьего порядка является C_{3v} (см. рис. 5).

Типы симметрии для точечных групп кубической системы *)

Типы симметрии	Точечные группы										$T(T_h)$
	$O(O_h)$				T_d				$T(T_h)$		
	относительно		сокращенное обозначение	относительно		сокращенное обозначение	относительно		сокращенное обозначение		
	оси C_4	оси C_3		оси \overline{C}_4	оси C_3		оси C_2	оси C_3			
при четном числе электронов	A_0	A_0^+	A_0	A_0^s	$A_{0(g)} = A_{2(u)}$	A_0	A_0	A_0	A_0	A_0	
	A_2	A_0^-	A_2	A_2^s	$A_{2(g)} = A_{0(u)}$	A_2		$E_1^{A_{+1}} \left\{ A_{-1} \right.$	E_0'		
	$E_{0,2}$	$E_{\pm 1}$	E_0	$E_{\pm 1}$	$E_{0,2}$	E_0		$E_{0,0}'$	F_0		
	$F_{0,\pm 1}$	$F_{0,\pm 1}^-$	F_0	$F_{0,\pm 1}^s$	$F_{0,\pm 1(g)} = F_{2,\mp 1(u)}$	F_0		$F_{0,\pm 1}$			
	$F_{2,\pm 1}$	$F_{0,\pm 1}^+$	F_2	$F_{0,\pm 1}^s$	$F_{2,\pm 1(g)} = F_{0,\mp 1(u)}$	F_2					
при нечетном числе электронов	$E_{\pm \frac{1}{2}}$	$E_{\pm \frac{1}{2}}^I$	$E_{\pm \frac{1}{2}}$	$E_{\pm \frac{1}{2}}^I$	$E_{\pm \frac{1}{2}(g)} = E_{\pm \frac{3}{2}(u)}$	$E_{\pm \frac{1}{2}}$		$E_{\pm \frac{1}{2}}$	$E_{\pm \frac{1}{2}}$	$E_{\pm \frac{1}{2}}$	
	$E_{\pm \frac{3}{2}}$	$E_{\pm \frac{3}{2}}^{II}$	$E_{\pm \frac{3}{2}}$	$E_{\pm \frac{3}{2}}^{II}$	$E_{\pm \frac{3}{2}(g)} = E_{\pm \frac{1}{2}(u)}$	$E_{\pm \frac{3}{2}}$		$G' \left\{ E_{+\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}^I E_{-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}^I \right.$	G'		
	$G_{\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}}$	$G_{\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}}^I$	G	$G_{\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}}^I$	$G_{\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}}$	G		$G' \left\{ E_{\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}}^I \right.$			

*) Для групп, символы которых заключены в скобки, число типов симметрии удваивается; каждый тип может быть четным или нечетным.

*) Для групп, символы которых заключены в скобки, число типов симметрии удваивается; каждый тип может быть четным или нечетным.

Для групп O_h и T_h число типов симметрии удвоено по сравнению с группами O и T — каждый тип симметрии, указанный в табл. 41, может быть четным или нечетным. Для группы T_d типы симметрии также могут быть четными или нечетными (приближенно). Однако в силу наличия инверсионной оси четвертого порядка типы симметрии μ , (g) совпадают с типами симметрии $\mu \pm 2$, (u) [см. (6.23) и (6.24)] и мы имеем *):

$$\left. \begin{aligned} A_{0(g)} &= A_{2(u)} = A_0, & F_{0, \pm 1(g)} &= F_{2, \mp 1(u)}, \\ A_{0(u)} &= A_{2(g)} = A_2, & F_{2, \pm 1(g)} &= F_{0, \mp 1(u)}, \\ E_{\pm \frac{1}{2}(g)} &= E_{\mp \frac{3}{2}(u)} = E_{\frac{1}{2}}, \\ E_{\pm \frac{3}{2}(g)} &= E_{\mp \frac{1}{2}(u)} = E_{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (6.40)$$

Для группы T получаются отдельно вырожденные типы симметрии E'_0 и G' ; первый из них двукратно и второй четырехкратно вырожденный. Отметим, что при нечетном числе электронов невырожденные состояния вообще отсутствуют, как это и должно быть.

Обозначения, примененные нами, имеют то преимущество, что они сразу показывают симметрию электронных состояний для кристаллографических точечных групп и притом в форме, удобной для сравнения с симметрией состояний свободного атома. Эти обозначения позволяют также легко применять правила отбора (см. § 9). Ввиду того что данные обозначения отличаются от обозначений, обычно применяемых в молекулярной спектроскопии [21, 22], а также от применяемых Бете [60], мы даем в табл. 42 сравнение различных систем обозначений. Система обозначений Бете, в которой различные типы обозначаются символами ${}^r\Gamma_k$, где r — кратность вырождения, а k — просто порядковый номер типа симметрии, не является рациональной. Обычные обозначения невырожденных состояний буквами A и B в зависимости от симметрии по отношению к выделенной оси с индексами, указывающими симметрию относительно перпендикулярных осей и вертикальных плоскостей, не отвечают требованию, чтобы определенный символ соответствовал одной и той же характеристике состояний. Кроме того, в этой системе обозначений не указывается значение квантового числа μ , введение которого весьма целесообразно. Обозначения состояний просто набором кристаллических квантовых чисел, как это делает Гельвеге [69], явно неудобны **). Вполне достаточно задать μ , а для характеристики остальных свойств симметрии нет необходимости вводить другие квантовые числа, лучше указывать индексами различное поведение собственных функций при инверсии, поворотах и отражениях (g и u , $+$ и $-$, s и a).

§ 7. СВОЙСТВА СИММЕТРИИ И ЧИСЛО УРОВНЕЙ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

Полное решение задачи о свойствах симметрии и числе подуровней, на которые распадаются уровни свободного атома под действием внешнего поля определенной симметрии, легко получается методами теории групп. Однако большая часть результатов может быть найдена непосредственно путем сопоставления квантового числа M для свободного атома с кристаллическим

*) То-есть типы симметрии, стоящие в первой строке, соответствуют $\bar{\mu} = 0$, а стоящие во второй строке соответствуют $\bar{\mu} = 2$, для типов симметрии, стоящих в третьей строке, $\bar{\mu} = \pm \frac{1}{2}$, а для стоящих в четвертой строке, $\bar{\mu} = \pm \frac{3}{2}$ [см. (6.28)].

**) Гельвеге вводит, кроме μ , квантовое число μ_I [μ в формуле (6.28)], квантовое число ν для поворота вокруг перпендикулярных осей второго порядка ($\nu = 0, 1$), квантовое число S для отражения ($S = \pm 1$) и квантовое число I для инверсии ($I = \pm 1$).

Сравнение различных систем обозначений

I — обозначения, принятые в книге (см. табл. 39—41), II — обозначения, применяемые в молекулярной спектроскопии [21, 22], III — обозначения Бете [60, 64, 69]; IV — обозначения Гельвеге [69].

Данные в скобках относятся к группам, символы которых также взяты в скобки, и приводятся лишь в случаях, когда эти данные не совпадают с данными для основной группы.

Обозначения для групп, обладающих центром симметрии, не приведены. Согласно системам обозначений I и II четные и нечетные состояния указываются добавлением индексов g и u ; согласно системе обозначений III последовательно нумеруются (индексом k в символе ${}^k\Gamma_k$) сначала четные, а затем нечетные состояния (вначале для целых μ , а затем для полуцелых) [69]; согласно системе обозначений IV указывается квантовое число J , равное $+1$ для четных состояний и -1 для нечетных состояний

Группы O и T_d			Группа $D_6 (D_{3h})$				Группа $D_4 (D_{2d})$				Группа D_3				Группа D_2			
I	II	III	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
A_0	A_1	${}^1\Gamma_1$	A_0^+	$A_1 (A_1')$	${}^1\Gamma_1$	$\nu=0, \mu=0 (S=1, \mu_I=0)$	A_0^+	A_1	${}^1\Gamma_1$	$\nu=0, \mu=0 (S=1, \mu_I=0)$	A_0^+	A_1	${}^1\Gamma_1$	$\nu=0, \mu=0$	A_0^+	A	${}^1\Gamma_1$	$\nu=0, \mu=0$
A_2	A_2	${}^1\Gamma_2$	A_0^-	$A_2 (A_2')$	${}^1\Gamma_2$	$\nu=1, \mu=0 (S=-1, \mu_I=0)$	A_0^-	A_2	${}^1\Gamma_2$	$\nu=1, \mu=0 (S=-1, \mu_I=0)$	A_0^-	A_2	${}^1\Gamma_2$	$\nu=1, \mu=0$	A_0^-	B_1	${}^1\Gamma_2$	$\nu=1, \mu=0$
E_0	E	${}^2\Gamma_3$	A_3^+	$B_1 (A_1'')$	${}^1\Gamma_3 ({}^1\Gamma_4)$	$\nu=0, \mu=3 (S=-1, \mu_I=3)$	A_2^-	B_1	${}^1\Gamma_3 ({}^1\Gamma_4)$	$\nu=0, \mu=2 (S=-1, \mu_I=2)$	E	E	${}^2\Gamma_3$	$\mu=\pm 1$	A_1^+	B_2	${}^1\Gamma_3$	$\nu=0, \mu=1$
F_0	F_1	${}^3\Gamma_4$	A_3^-	$B_2 (A_2'')$	${}^1\Gamma_4 ({}^1\Gamma_3)$	$\nu=1, \mu=3 (S=1, \mu_I=3)$	A_2^-	B_2	${}^1\Gamma_4 ({}^1\Gamma_3)$	$\nu=1, \mu=2 (S=1, \mu_I=2)$					A_1^-	B_3	${}^1\Gamma_4$	$\nu=1, \mu=1$
F_2	F_2	${}^3\Gamma_5$	E_1	E_1	${}^2\Gamma_6$	$\mu=\pm 1 (\mu_I=\pm 1)$	E_1	E	${}^2\Gamma_5$	$\mu=\pm 1 (\mu_I=\pm 1)$								
			E_2	E_2	${}^2\Gamma_5$	$\mu=\pm 2 (\mu_I=\pm 2)$												
$E_{1/2}$		${}^2\Gamma_6$																
$E_{3/2}$		${}^2\Gamma_7$																
G		${}^4\Gamma_8$																
Группа T																		
I	II	III																
										</								

квантовым числом μ при одновременном учете четности и нечетности уровней. Поэтому мы произведем подобное сопоставление, которое позволяет лучше понять связь уровней свободного атома с уровнями атома во внешнем поле. На этой основе мы сможем получить результаты для всех кристаллографических точечных групп, кроме групп кубической системы; для последних мы воспользуемся данными полного решения задачи по методам теории групп.

Для всех групп, кроме групп кубической системы, имеется не более одной оси симметрии порядка выше двух. Выберем эту ось C_n за выделенную ось (при наличии только осей второго порядка — одну из таких осей). Тогда состояния атома в поле заданной симметрии будут характеризоваться кристаллическим квантовым числом μ , принимающим n значений в пределах между $+\frac{n}{2}$ и $-\frac{n}{2}$ и определяющим «квазиимомент» относительно оси. Рассмотрим состояние свободного атома, для которого момент количества движения относительно оси бесконечного порядка C_∞ , совпадающей с выделенной осью C_n , определяется квантовым числом M , принимающим любые (целые или полуцелые) значения. При понижении симметрии, превращающем C_∞ в C_n , все состояния свободного атома со значениями, равными

$$M = \mu, \mu \pm n, \mu \pm 2n, \mu \pm 3n, \dots, \quad (7.1)$$

дадут состояния атома в поле заданной симметрии, характеризуемые значением μ кристаллического квантового числа. Мы можем говорить о сохранении момента относительно оси, только вместо значений истинного момента относительно оси C_∞ получается соответствующее значение «квазиимомента» относительно совпадающей с ней оси C_n . Сокращенно (7.1) можно записать в виде

$$M \equiv \mu \pmod{n}. \quad (7.2)$$

Например, при наличии оси C_4 (группы тетрагональной системы, см. табл. 38) состояния с $M = +1, +1 \pm 4, +1 \pm 8, +1 \pm 12, \dots$, т. е. состояния с $M = \dots, -11, -7, -3, +1, +5, +9, +13, \dots$, дадут состояния с $\mu = +1$.

Состояниям свободного атома со значением $-M$ будут соответствовать состояния атома в поле заданной симметрии, соответствующие $-\mu$. Таким образом, всем парам значений $\pm M$

$$\pm M = \dots, \pm(\mu - 2n), \pm(\mu - n), \pm\mu, \pm(\mu + n), \pm(\mu + 2n), \dots \quad (7.3)$$

соответствует пара значений

$$\pm M \equiv \pm \mu \pmod{n}. \quad (7.4)$$

Значению $M = 0$ соответствует значение $\mu = 0$. Такое же значение ($\mu = 0$) получается и для

$$M = \pm n, \pm 2n, \pm 3n, \dots \quad (7.5)$$

Парам значений

$$M = \dots, \pm\left(\frac{n}{2} - 2n\right), \pm\left(\frac{n}{2} - n\right), \pm\frac{n}{2}, \pm\left(\frac{n}{2} + n\right), \pm\left(\frac{n}{2} + 2n\right), \dots \quad (7.6)$$

соответствует также одно значение μ , а именно: $\mu = \frac{n}{2}$ (значения $\mu = +\frac{n}{2}$ и $\mu = -\frac{n}{2}$ являются эквивалентными, см. стр. 115). Так, при $n = 4$ мы получаем следующее сопоставление:

$$\left. \begin{aligned} M &= 0 \pm 1 \pm 2 \pm 3 \pm 4 \pm 5 \pm 6 \pm 7 \pm 8 \dots \\ \mu &= 0 \pm 1 \quad 2 \mp 1 \quad 0 \pm 1 \quad 2 \mp 1 \quad 0 \dots \end{aligned} \right\} \quad (7.7)$$

Сопоставление (7.2) значений M и μ имеет место как для четных, так и для нечетных уровней свободного атома. При этом если помимо оси C_∞ имеется и центр симметрии, то четные уровни свободного атома переходят в четные уровни атома во внешнем поле, нечетные — в нечетные. Соотношение (7.2) остается в силе и в случае, если выделенная ось наивысшей симметрии является не поворотной, а инверсионной, как это имеет место для групп C_2 (ось \bar{C}_2), S_4 и D_{2d} (ось \bar{C}_4), C_{3h} и D_{3h} (ось \bar{C}_6).

Рассмотренное сопоставление позволяет найти типы симметрии, соответствующие любой заданной паре значений $\pm M$ для всех точечных групп, кроме группы кубической системы. Если паре $\pm M$ соответствует пара $\pm \mu$,

где $\mu \neq 0$ и $\mu \neq \frac{n}{2}$, то получается дважды вырожденное состояние, суще-

ственно или несущественно вырожденное в зависимости от рода группы.

Если паре $\pm M$ соответствует $\mu = 0$ или $\mu = \frac{n}{2}$, то при наличии перпенди-

кулярной оси второго порядка C_2 или вертикальной плоскости σ_v (см. стр. 121) из двух получающихся состояний одно будет «+» или s , а другое «—» или u . Особый случай представляет состояние с $M = 0$. Ему соответствует одно состояние с $\mu = 0$, которое может быть «+» или «—», s или u . Можно показать, что при этом получаются следующие состояния, в зависимости от значения J и четности или нечетности исходного состояния свободного атома:

			Симметрия состояния	(7.8)
четные	состояния, J	четное	«+» s ,	
нечетные	состояния, J	четное	«+» a ,	
четные	состояния, J	нечетное	«—» a ,	
нечетные	состояния, J	нечетное	«—» s .	

В табл. 43 даны типы симметрии для всех кристаллографических точечных групп (кроме кубических), а также для цилиндрических групп, получающихся, когда порядок оси симметрии стремится к бесконечности, для исходных целых значений J от 0 до 12. В табл. 44 приведены те же сведения для исходных полуцелых значений J от $1/2$ до $25/2$. Таким образом табл. 43 относится к случаю электронных состояний атомов с четным числом электронов, а табл. 44 — с нечетным числом электронов. В табл. 43 для состояния с $M = 0$ данные приведены отдельно для случая четных J ($J = 0, 2, 4, \dots$) и нечетных J ($J = 1, 3, 5, \dots$). Обозначения типов симметрии в табл. 43 и 44 соответствуют обозначениям в табл. 39 и 40. Для ряда групп свойства симметрии подуровней, получающихся при расщеплении, не зависят от того, является ли исходный уровень свободного атома четным или нечетным (группы, не содержащие центра симметрии и вертикальных плоскостей симметрии, проходящих через выделенную ось). Для групп с центром симметрии четные уровни расщепляются на четные, нечетные — на нечетные. Для групп с вертикальными плоскостями симметрии (C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} и $C_{\infty v}$) от четности уровня зависит симметрия или антисимметрия относительно этих плоскостей. В табл. 43 и 44 во всех случаях, когда имеются такие различия, получающиеся типы симметрии подуровней указаны отдельно для четных и нечетных уровней. Отметим, что хотя для групп с инверсионными осями симметрии (C_2 , S_4 , D_{2d} , C_{3h} , D_{3h}) и получается та же классификация по μ для четных и нечетных уровней, но при учете четности четные подуровни с задан-

ным μ имеют ту же симметрию, что и нечетные подуровни с $\mu \pm \frac{n}{2}$ [см. (6.23)]. Четность при этом определяется четностью исходного уровня свободного атома.

При помощи табл. 43 и 44 можно сразу найти, на сколько подуровней расщепляется уровень свободного атома заданной четности с заданным J , и определить типы симметрии для каждого подуровня. Рассмотрим, например, нечетный уровень с $J=5$, т. е. с $M=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5$ при симметрии C_{4v} . Берем в табл. 43 строку для группы C_{4v} . Для нечетных уровней при $M=0$ ($J=5$, т. е. нечетное) имеем тип симметрии A_0^s , а для остальных значений M — типы симметрии $E_1; A_2^s; A_2^a; E_1; A_0^s; A_0^a; E_1$. Соответственно искомое число подуровней равно 8, причем невырожденные типы симметрии A_0^s, A_2^s, A_2^a получаются по одному разу, невырожденный тип симметрии A_0^a — два раза и дважды вырожденный тип симметрии E_1 — три раза. Обозначая первоначальный уровень через D_J^* , можем записать это в виде

$$D_5 = 2A_0^s + A_0^a + A_2^s + A_2^a + 3E_1. \quad (7.9)$$

Для четного уровня с $J=\frac{9}{2}$, т. е. $M_J = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \pm \frac{7}{2}, \pm \frac{9}{2}$ при симметрии D_3 , пользуемся табл. 44. В строке для группы D_3 находим (результат не зависит от четности уровня) типы симметрии $E_{1/2}, E'_{3/2}, E_{1/2}, E_{1/2}, E'_{3/2}$. Всего получается пять дважды вырожденных уровней, из них три соответствуют типу симметрии $E_{1/2}$, а два — типу симметрии $E'_{3/2}$. Это можно записать в виде

$$D_{9/2} = 3E_{1/2} + 2E'_{3/2}. \quad (7.10)$$

Результат (7.10) относится к расщеплению в электрическом поле. Для случая магнитного поля отдельно вырожденный уровень типа $E'_{3/2}$ распадается (ср. табл. 40 на стр. 122) на состояния $A_{3/2}^+$ и $A_{3/2}^-$, и вместо (7.10) получаем:

$$D_{9/2} = 3E_{1/2} + 2A_{3/2}^+ + 2A_{3/2}^-. \quad (7.11)$$

В этом случае мы имеем расщепление на семь подуровней.

Табл. 43 и 44 позволяют легко сопоставить, путем сравнения данных, стоящих в одном столбце, уровни атома в полях различной симметрии, в частности определить расщепление уровней при понижении симметрии, соответствующем переходу от одной точечной группы к другой, являющейся ее подгруппой. Например, при переходе от группы D_4 к группе D_2 при целых J (табл. 43) уровни A_0^+ и A_0^- превращаются в уровни A_0^+ и A_0^- соответственно, уровни A_2^+ и A_2^- — также в A_0^+ и A_0^- , а дважды вырожденный уровень E_1 расщепляется, давая $A_1^+ + A_1^-$. Мы имеем полное расщепление уровней на невырожденные подуровни. При полуцелых J (табл. 44) дважды вырожденные уровни $E_{1/2}$ и $E_{3/2}$ превращаются в уровни $E_{1/2}$, также вырожденные дважды; расщепления при этом не происходит. Для случая дальнейшего понижения симметрии от D_2 до C_2 совместно вырожденные уровни $E_{1/2}$ превращаются в отдельно вырожденные уровни $E'_{1/2}$ ($E'_{1/2} = 2A_{1/2}$), расщепляющиеся в магнитном поле. Соотношения между различными группами при решении подобных задач даются схемой, приведенной на рис. 5 (стр. 113).

*) Обозначение, применяемое в теории представлений групп [7].

Типы симметрии электронных состояний при различных исходных

Точечные группы			Состояния с Σ						
			четность состояний	$M = 0$		± 1	± 2	± 3	± 4
				четное J	нечетное J				
порядок выделения осей	обозначение								
$n = 1$	C_1	Четные и нечетные	A_0	A_0	$2A_0$	$2A_0$	$2A_0$	$2A_0$	
	C_i	Четные	A_{0g}	A_{0g}	$2A_{0g}$	$2A_{0g}$	$2A_{0g}$	$2A_{0g}$	
		Нечетные	A_{0u}	A_{0u}	$2A_{0u}$	$2A_{0u}$	$2A_{0u}$	$2A_{0u}$	
$n = 2$	C_s	Четные	$A_0(g)$	$A_0(g)$	$2A_1(g)$	$2A_0(g)$	$2A_1(g)$	$2A_0(g)$	
		Нечетные	$A_0(u)$	$A_0(u)$	$2A_1(u)$	$2A_0(u)$	$2A_1(u)$	$2A_0(u)$	
	C_2	Четные и нечетные	A_0	A_0	$2A_1$	$2A_0$	$2A_1$	$2A_0$	
	C_{2h}	Четные	A_{0g}	A_{0g}	$2A_{1g}$	$2A_{0g}$	$2A_{1g}$	$2A_{0g}$	
		Нечетные	A_{0u}	A_{0u}	$2A_{1u}$	$2A_{0u}$	$2A_{1u}$	$2A_{0u}$	
	C_{2v}	Четные	A_0^s	A_0^u	$A_1^s A_1^a$	$A_0^s A_0^a$	$A_1^s A_1^a$	$A_0^s A_0^a$	
		Нечетные	A_0^u	A_0^s					
	D_2	Четные и нечетные	A_0^+	A_0^-	$A_1^+ A_1^-$	$A_0^+ A_0^-$	$A_1^+ A_1^-$	$A_0^+ A_0^-$	
	D_{2h}	Четные	A_{0g}^+	A_{0g}^-	$A_{1g}^+ A_{1g}^-$	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$	$A_{1g}^+ A_{1g}^-$	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$	
		Нечетные	A_{0u}^+	A_{0u}^-	$A_{1u}^+ A_{1u}^-$	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$	$A_{1u}^+ A_{1u}^-$	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$	
$n = 4$	S_4	Четные	$A_0(g)$	$A_0(g)$	$E_1'(g)$	$2A_2(g)$	$E_1'(g)$	$2A_0(g)$	
		Нечетные	$A_0(u)$	$A_0(u)$	$E_1'(u)$	$2A_2(u)$	$E_1'(u)$	$2A_0(u)$	
	C_4	Четные и нечетные	A_0	A_0	E_1'	$2A_2$	E_1'	$2A_0$	
	C_{4h}	Четные	A_{0g}	A_{0g}	E_{1g}'	$2A_{2g}$	E_{1g}'	$2A_{0g}$	
		Нечетные	A_{0u}	A_{0u}	E_{1u}'	$2A_{2u}$	E_{1u}'	$2A_{0u}$	
	D_{2d}	Четные	$A_0^+(g)$	$A_0^-(g)$	$E_1(g)$	$A_{2(g)}^+ A_{2(g)}^-$	$E_1(g)$	$A_{0(g)}^+ A_{0(g)}^-$	
		Нечетные	$A_0^+(u)$	$A_0^-(u)$	$E_1(u)$	$A_{2(u)}^+ A_{2(u)}^-$	$E_1(u)$	$A_{0(u)}^+ A_{0(u)}^-$	
	C_{4v}	Четные	A_0^s	A_0^a	E_1	$A_2^s A_2^a$	E_1	$A_0^s A_0^a$	
		Нечетные	A_0^a	A_0^s					
	D_4	Четные и нечетные	A_0^+	A_0^-	E_1	$A_2^+ A_2^-$	E_1	$A_0^+ A_0^-$	
D_{4h}	Четные	A_{0g}^+	A_{0g}^-	E_{1g}	$A_{2g}^+ A_{2g}^-$	E_{1g}	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$		
	Нечетные	A_{0u}^+	A_{0u}^-	E_{1u}	$A_{2u}^+ A_{2u}^-$	E_{1u}	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$		

*) Для отдельно вырожденных типов симметрии $E'_\mu = A_{+\mu} + A_{-\mu}$. Для группы C_4 $A_0^+(g) = A_2^+(u)$, $A_0^-(g) = A_2^-(u)$, $A_0^+(u) = A_2^+(g)$, $A_0^-(u) = A_2^-(g)$; для группы C_{3h} $A_0(g) = A_0(u)$.

Таблица 43

значениях квантового числа M свободного атома (M целые) *)

бодного атома

чения M

± 5	± 6	± 7	± 8	± 9	± 10	± 11	± 12
$2A_0$	$2A_0$	$2A_0$	$2A_0$	$2A_0$	$2A_0$	$2A_0$	$2A_0$
$2A_{0g}$	$2A_{0g}$	$2A_{0g}$	$2A_{0g}$	$2A_{0g}$	$2A_{0g}$	$2A_{0g}$	$2A_{0g}$
$2A_{0u}$	$2A_{0u}$	$2A_{0u}$	$2A_{0u}$	$2A_{0u}$	$2A_{0u}$	$2A_{0u}$	$2A_{0u}$
$2A_{1(g)}$	$2A_{0(g)}$	$2A_{1(g)}$	$2A_{0(g)}$	$2A_{1(g)}$	$2A_{0(g)}$	$2A_{1(g)}$	$2A_{0(g)}$
$2A_{1(u)}$	$2A_{0(u)}$	$2A_{1(u)}$	$2A_{0(u)}$	$2A_{1(u)}$	$2A_{0(u)}$	$2A_{1(u)}$	$2A_{0(u)}$
$2A_1$	$2A_0$	$2A_1$	$2A_0$	$2A_1$	$2A_0$	$2A_1$	$2A_0$
$2A_{1g}$	$2A_{0g}$	$2A_{1g}$	$2A_{0g}$	$2A_{1g}$	$2A_{0g}$	$2A_{1g}$	$2A_{0g}$
$2A_{1u}$	$2A_{0u}$	$2A_{1u}$	$2A_{0u}$	$2A_{1u}$	$2A_{0u}$	$2A_{1u}$	$2A_{0u}$
$A_1^s A_1^a$	$A_0^s A_0^a$	$A_1^s A_1^a$	$A_0^s A_0^a$	$A_1^s A_1^a$	$A_0^s A_0^a$	$A_1^s A_1^a$	$A_0^s A_0^a$
$A_1^+ A_1^-$	$A_0^+ A_0^-$	$A_1^+ A_1^-$	$A_0^+ A_0^-$	$A_1^+ A_1^-$	$A_0^+ A_0^-$	$A_1^+ A_1^-$	$A_0^+ A_0^-$
$A_{1g}^+ A_{1g}^-$	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$	$A_{1g}^+ A_{1g}^-$	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$	$A_{1g}^+ A_{1g}^-$	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$	$A_{1g}^+ A_{1g}^-$	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$
$A_{1u}^+ A_{1u}^-$	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$	$A_{1u}^+ A_{1u}^-$	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$	$A_{1u}^+ A_{1u}^-$	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$	$A_{1u}^+ A_{1u}^-$	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$
$E'_{1(g)}$	$2A_{2(g)}$	$E'_{1(g)}$	$2A_{0(g)}$	$E'_{1(g)}$	$2A_{2(g)}$	$E'_{1(g)}$	$2A_{0(g)}$
$E'_{1(u)}$	$2A_{2(u)}$	$E'_{1(u)}$	$2A_{0(u)}$	$E'_{1(u)}$	$2A_{2(u)}$	$E'_{1(u)}$	$2A_{0(u)}$
E'_1	$2A_2$	E'_1	$2A_0$	E'_1	$2A_2$	E'_1	$2A_0$
E'_{1g}	$2A_{2g}$	E'_{1g}	$2A_{0g}$	E'_{1g}	$2A_{2g}$	E'_{1g}	$2A_{2g}$
E'_{1u}	$2A_{2u}$	E'_{1u}	$2A_{0u}$	E'_{1u}	$2A_{2u}$	E'_{1u}	$2A_{2u}$
$E_{1(g)}$	$A_{2(g)}^+ A_{2(g)}^-$	$E_{1(g)}$	$A_{0(g)}^+ A_{0(g)}^-$	$E_{1(g)}$	$A_{2(g)}^+ A_{2(g)}^-$	$E_{1(g)}$	$A_{0(g)}^+ A_{0(g)}^-$
$E_{1(u)}$	$A_{2(u)}^+ A_{2(u)}^-$	$E_{1(u)}$	$A_{0(u)}^+ A_{0(u)}^-$	$E_{1(u)}$	$A_{2(u)}^+ A_{2(u)}^-$	$E_{1(u)}$	$A_{0(u)}^+ A_{0(u)}^-$
E_1	$A_2^s A_2^a$	E_1	$A_0^s A_0^a$	E_1	$A_0^s A_0^a$	E_1	$A_0^s A_0^a$
E_1	$A_2^+ A_2^-$	E_1	$A_0^+ A_0^-$	E_1	$A_2^+ A_2^-$	E_1	$A_0^+ A_0^-$
E_{1g}	$A_{2g}^+ A_{2g}^-$	E_{1g}	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$	E_{1g}	$A_{2g}^+ A_{2g}^-$	E_{1g}	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$
E_{1u}	$A_{2u}^+ A_{2u}^-$	E_{1u}	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$	E_{1u}	$A_{2u}^+ A_{2u}^-$	E_{1u}	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$

$A_{1(g)} = A_{0(u)}$, $A_{1(u)} = A_{0(g)}$; для группы S_4 $A_{0(g)} = A_{2(u)}$, $A_{0(u)} = A_{2(g)}$; для группы D_{2d} $A_{0(u)} = A_{3(g)}$ и для группы D_{3h} $A_{0(g)}^+ = A_{3(u)}^+$, $A_{0(g)}^- = A_{3(u)}^-$, $A_{0(u)}^+ = A_{3(g)}^+$, $A_{0(u)}^- = A_{3(g)}^-$.

Точечные группы			Состояния с 3π					
			$M = 0$		± 1	± 2	± 3	± 4
			чет- ное J	нечет- ное J				
порядок выделен- ной оси	обозна- чение	четность состояний						
$n = 3$	C_3	Четные и нечетные	A_0	A_0	E'_1	E'_1	$2A_0$	E'_1
	C_{3h}	Четные	A_{0g}	A_{0g}	E'_{1g}	E'_{1g}	$2A_{0g}$	E'_{1g}
		Нечетные	A_{0u}	A_{0u}	E'_{1u}	E'_{1u}	$2A_{0u}$	E'_{1u}
	C_{3v}	Четные	A_0^s	A_0^a	E_1	E_1	$A_0^s A_0^a$	E_1
		Нечетные	A_0^a	A_0^s				
	D_3	Четные и нечетные	A_0^+	A_0^-	E_1	E_1	$A_0^+ A_0^-$	E_1
	D_{3h}	Четные	A_{0g}^+	A_{0g}^-	E_{1g}	E_{1g}	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$	E_{1g}
		Нечетные	A_{0u}^+	A_{0u}^-	E_{1u}	E_{1u}	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$	E_{1u}
$n = 6$	C_{3h}	Четные	$A_{0(g)}$	$A_{0(g)}$	$E'_{1(g)}$	$E'_{2(g)}$	$2A_{3g}$	$E'_{2(g)}$
		Нечетные	$A_{0(u)}$	$A_{0(u)}$	$E'_{1(u)}$	$E'_{2(u)}$	$2A_{3u}$	$E'_{2(u)}$
	C_6	Четные и нечетные	A_0	A_0	E'_1	E'_2	$2A_3$	E'_2
	C_{6h}	Четные	A_{0g}	A_{0g}	E'_{1g}	E'_{2g}	$2A_{3g}$	E'_{2g}
		Нечетные	A_{0u}	A_{0u}	E'_{1u}	E'_{2u}	$2A_{3u}$	E'_{2u}
	D_{3h}	Четные	$A_{0(g)}^+$	$A_{0(g)}^-$	$E_{1(g)}$	$E_{2(g)}$	$A_{3(g)}^+ A_{3(g)}^-$	$E_{2(g)}$
		Нечетные	$A_{0(u)}^+$	$A_{0(u)}^-$	$E_{1(u)}$	$E_{2(u)}$	$A_{3(u)}^+ A_{3(u)}^-$	$E_{2(u)}$
	C_{6v}	Четные	A_0^s	A_0^a	E_1	E_2	$A_3^s A_3^a$	E_2
		Нечетные	A_0^a	A_0^s				
	D_6	Четные и нечетные	A_0^+	A_0^-	E_1	E_2	$A_3^+ A_3^-$	E_2
	D_{6h}	Четные	A_{0g}^+	A_{0g}^-	E_{1g}	E_{2g}	$A_{3g}^+ A_{3g}^-$	E_{2g}
		Нечетные	A_{0u}^+	A_{0u}^-	E_{1u}	E_{2u}	$A_{3u}^+ A_{3u}^-$	E_{2u}
$n = \infty$	C_∞	Четные и нечетные	A_0	A_0	E'_1	E'_2	E'_3	E'_4
	$C_{\infty h}$	Четные	A_{0g}	A_{0g}	E'_{1g}	E'_{2g}	E'_{3g}	E'_{4g}
		Нечетные	A_{0u}	A_{0u}	E'_{1u}	E'_{2u}	E'_{3u}	E'_{4u}
	$C_{\infty v}$	Четные	A_0^s	A_0^a	E_1	E_2	E_3	E_4
		Нечетные	A_0^a	A_0^s				
	D_∞	Четные и нечетные	A_0^+	A_0^-	E_1	E_2	E_3	E_4
	$D_{\infty h}$	Четные	A_{0g}^+	A_{0g}^-	E_{1g}	E_{2g}	E_{3g}	E_{4g}
		Нечетные	A_{0u}^+	A_{0u}^-	E_{1u}	E_{2u}	E_{3u}	E_{4u}

Таблица 43 (продолжение)

бодного атома

чения M

± 5	± 6	± 7	± 8	± 9	± 10	± 11	± 12
E'_1	$2A_0$	E'_1	E'_1	$2A_0$	E'_1	E'_1	$2A_0$
E'_{1g}	$2A_{0g}$	E'_{1g}	E'_{1g}	$2A_{0g}$	E'_{1g}	E'_{1g}	$2A_{0g}$
E'_{1u}	$2A_{0u}$	E'_{1u}	E'_{1u}	$2A_{0u}$	E'_{1u}	E'_{1u}	$2A_{0u}$
E_1	$A_0^s A_0^a$	E_1	E_1	$A_0^s A_0^a$	E_1	E_1	$A_0^s A_0^a$
E_1	$A_0^+ A_0^-$	E_1	E_1	$A_0^+ A_0^-$	E_1	E_1	$A_0^+ A_0^-$
E_{1g}	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$	E_{1g}	E_{1g}	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$	E_{1g}	E_{1g}	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$
E_{1u}	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$	E_{1u}	E_{1u}	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$	E_{1u}	E_{1u}	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$
$E'_{1(g)}$	$2A_{0g}$	$E'_{1(g)}$	$E'_{2(g)}$	$2A_{3g}$	$E'_{2(g)}$	$E'_{1(g)}$	$2A_{0g}$
$E'_{1(u)}$	$2A_{0u}$	$E'_{1(u)}$	$E'_{2(u)}$	$2A_{3u}$	$E'_{2(u)}$	$E'_{1(u)}$	$2A_{0u}$
E'_1	$2A_0$	E'_1	E'_2	$2A_3$	E'_2	E'_1	$2A_0$
E'_{1g}	$2A_{0g}$	E'_{1g}	E'_{2g}	$2A_{3g}$	E'_{2g}	E'_{1g}	$2A_{0g}$
E'_{1g}	$2A_{0u}$	E'_{1u}	E'_{2u}	$2A_{3u}$	E'_{2u}	E'_{1u}	$2A_{0u}$
$E_{1(g)}$	$A_{0(g)}^+ A_{0(g)}^-$	$E_{1(g)}$	$E_{2(g)}$	$A_{3(g)}^+ A_{3(g)}^-$	$E_{2(g)}$	$E_{1(g)}$	$A_{0(g)}^+ A_{0(g)}^-$
$E_{1(u)}$	$A_{0(u)}^+ A_{0(u)}^-$	$E_{1(u)}$	$E_{2(u)}$	$A_{3(u)}^+ A_{3(u)}^-$	$E_{2(u)}$	$E_{1(u)}$	$A_{0(u)}^+ A_{0(u)}^-$
E_1	$A_0^s A_0^a$	E_1	E_2	$A_3^s A_3^a$	E_2	E_1	$A_0^s A_0^a$
E_1	$A_0^+ A_0^-$	E_1	E_2	$A_3^+ A_3^-$	E_2	E_1	$A_0^+ A_0^-$
E_1	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$	E_1	E_2	$A_{3g}^+ A_{3g}^-$	E_2	E_1	$A_{0g}^+ A_{0g}^-$
E_1	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$	E_1	E_2	$A_{3u}^+ A_{3u}^-$	E_2	E_1	$A_{0u}^+ A_{0u}^-$
E'_5	E'_6	E'_7	E'_8	E'_9	E'_{10}	E'_{11}	E'_{12}
E'_{5g}	E'_{6g}	E'_{7g}	E'_{8g}	E'_{9g}	E'_{10g}	E'_{11g}	E'_{12g}
E'_{5u}	E'_{6u}	E'_{7u}	E'_{8u}	E'_{9u}	E'_{10u}	E'_{11u}	E'_{12u}
E_5	E_6	E_7	E_8	E_9	E_{10}	E_{11}	E_{12}
E_5	E_5	E_7	E_8	E_9	E_{10}	E_{11}	E_{12}
E_{5g}	E_{6g}	E_{7g}	E_{8g}	E_{9g}	E_{10g}	E_{11g}	E_{12g}
E_{5u}	E_{6u}	E_{7u}	E_{8u}	E_{9u}	E_{10u}	E_{11u}	E_{12u}

Типы симметрии электронных состояний при различных n (M полу)

Точечные группы		Состояния сво				
порядок выделенной оси	обозна- чение	четность состояний	зна			
			$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$
$n = 1$	C_1	Четные и нечетные . .	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$
	C_i {	Четные	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$
		Нечетные	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$
$n = 2$	C_2	Четные и нечетные . .	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$
	C_2	Четные и нечетные . .	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$
	C_{2h} {	Четные	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$
		Нечетные	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$
	C_{2v}	Четные и нечетные . .	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$
	D_2	Четные и нечетные . .	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$
	D_{2h} {	Четные	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$
		Нечетные	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$
$n = 4$	S_4 {	Четные	$E'_{1/2(g)}$	$E'_{1/2(g)}$	$E'_{1/2(g)}$	$E'_{1/2(g)}$
		Нечетные	$E'_{1/2(u)}$	$E'_{1/2(u)}$	$E'_{1/2(u)}$	$E'_{1/2(u)}$
	C_4	Четные и нечетные . .	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$
	C_{4h} {	Четные	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$
		Нечетные	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$
	D_{2d} {	Четные	$E_{1/2(g)}$	$E_{1/2(g)}$	$E_{1/2(g)}$	$E_{1/2(g)}$
		Нечетные	$E_{1/2(u)}$	$E_{1/2(u)}$	$E_{1/2(u)}$	$E_{1/2(u)}$
	C_{4v}	Четные и нечетные . .	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$
	D_4	Четные и нечетные . .	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$
	D_{4h} {	Четные	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$
		Нечетные	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$

*) Для отдельно вырожденных типов симметрии $E'_\mu = A_{+\mu} + A_{-\mu}$. Для группы S_4 $E'_{1/2(g)} = E'_{1/2(u)}$, $E'_{1/2(u)} = E'_{1/2(g)}$; для группы D_{3h} $E_{1/2(g)} = E_{1/2(u)}$, $E_{1/2(u)} = E_{1/2(g)}$.

Таблица 44

ходных значениях квантового числа M свободного атома
целые) *)

бодного атома

чения M

$\pm 9/2$	$\pm 11/2$	$\pm 13/2$	$\pm 15/2$	$\pm 17/2$	$\pm 19/2$	$\pm 21/2$	$\pm 23/2$	$\pm 25/2$
$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$
$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$
$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$
$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$
$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$
$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$
$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$
$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$
$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$
$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$
$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$
$E'_{1/2(g)}$	$E'_{3/2(g)}$	$E'_{1/2(g)}$	$E'_{1/2(g)}$	$E'_{1/2(g)}$	$E'_{1/2(g)}$	$E'_{1/2(g)}$	$E'_{1/2(g)}$	$E'_{1/2(g)}$
$E'_{1/2(u)}$	$E'_{3/2(u)}$	$E'_{1/2(u)}$	$E'_{1/2(u)}$	$E'_{1/2(u)}$	$E'_{1/2(u)}$	$E'_{1/2(u)}$	$E'_{1/2(u)}$	$E'_{1/2(u)}$
$E'_{1/2}$	$E'_{3/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$
$E'_{1/2g}$	$E'_{3/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$
$E'_{1/2u}$	$E'_{3/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$
$E_{1/2(g)}$	$E_{3/2(g)}$	$E_{1/2(g)}$	$E_{1/2(g)}$	$E_{1/2(g)}$	$E_{1/2(g)}$	$E_{1/2(g)}$	$E_{1/2(g)}$	$E_{1/2(g)}$
$E_{1/2(u)}$	$E_{3/2(u)}$	$E_{1/2(u)}$	$E_{1/2(u)}$	$E_{1/2(u)}$	$E_{1/2(u)}$	$E_{1/2(u)}$	$E_{1/2(u)}$	$E_{1/2(u)}$
$E_{1/2}$	$E_{3/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$
$E_{1/2g}$	$E_{3/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$
$E_{1/2u}$	$E_{3/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$

$E'_{1/2(g)} = E'_{3/2(u)}$, $E'_{1/2(u)} = E'_{3/2(g)}$; для группы D_{2d} $E_{1/2(g)} = E_{3/2(u)}$, $E_{1/2(u)} = E_{3/2(g)}$; для группы C_{2h}

Точечные группы		Состояния $3d$				
порядок выделенной оси	обозначение	четность состояний	$3d$			
			$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$
$n = 3$	C_3	Четные и нечетные . .	$E'_{3/2}$	$E'_{3/2}$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2}$
	C_{3i} {	Четные	$E'_{3/2g}$	$E'_{3/2g}$	$E'_{1/2g}$	$E'_{1/2g}$
		Нечетные	$E'_{3/2u}$	$E'_{3/2u}$	$E'_{1/2u}$	$E'_{1/2u}$
	C_{3v}	Четные и нечетные . .	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$
	D_3	Четные и нечетные . .	$E_{1/2}$	$E'_{3/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$
	D_{3d} {	Четные	$E_{1/2g}$	$E'_{3/2g}$	$E_{1/2g}$	$E_{1/2g}$
		Нечетные	$E_{1/2u}$	$E'_{3/2u}$	$E_{1/2u}$	$E_{1/2u}$
$n = 6$	C_{3h} {	Четные	$E'_{1/2(g)}$	$E'_{3/2(g)}$	$E'_{5/2(g)}$	$E'_{7/2(g)}$
		Нечетные	$E'_{1/2(u)}$	$E'_{3/2(u)}$	$E'_{5/2(u)}$	$E'_{7/2(u)}$
	C_6	Четные и нечетные . .	$E'_{1/2}$	$E'_{3/2}$	$E'_{5/2}$	$E'_{7/2}$
	C_{6h} {	Четные	$E'_{1/2g}$	$E'_{3/2g}$	$E'_{5/2g}$	$E'_{7/2g}$
		Нечетные	$E'_{1/2u}$	$E'_{3/2u}$	$E'_{5/2u}$	$E'_{7/2u}$
	D_{3h} {	Четные	$E_{1/2(g)}$	$E_{3/2(g)}$	$E_{5/2(g)}$	$E_{7/2(g)}$
		Нечетные	$E_{1/2(u)}$	$E_{3/2(u)}$	$E_{5/2(u)}$	$E_{7/2(u)}$
	C_{6v}	Четные и нечетные . .	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$	$E_{5/2}$	$E_{7/2}$
	D_6	Четные и нечетные . .	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$	$E_{5/2}$	$E_{7/2}$
	D_{6h} {	Четные	$E_{1/2g}$	$E_{3/2g}$	$E_{5/2g}$	$E_{7/2g}$
		Нечетные	$E_{1/2u}$	$E_{3/2u}$	$E_{5/2u}$	$E_{7/2u}$
$n = \infty$	C_∞	Четные и нечетные . .	$E'_{1/2}$	$E'_{3/2}$	$E'_{5/2}$	$E'_{7/2}$
	$C_{\infty h}$ {	Четные	$E'_{1/2g}$	$E'_{3/2g}$	$E'_{5/2g}$	$E'_{7/2g}$
		Нечетные	$E'_{1/2u}$	$E'_{3/2u}$	$E'_{5/2u}$	$E'_{7/2u}$
	$C_{\infty v}$	Четные и нечетные . .	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$	$E_{5/2}$	$E_{7/2}$
	D_∞	Четные и нечетные . .	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$	$E_{5/2}$	$E_{7/2}$
	$D_{\infty h}$ {	Четные	$E_{1/2g}$	$E_{3/2g}$	$E_{5/2g}$	$E_{7/2g}$
		Нечетные	$E_{1/2u}$	$E_{3/2u}$	$E_{5/2u}$	$E_{7/2u}$

Таблица 44 (продолжение)

бодного атома

чения M

$\pm 9/2$	$\pm 11/2$	$\pm 13/2$	$\pm 15/2$	$\pm 17/2$	$\pm 19/2$	$\pm 21/2$	$\pm 23/2$	$\pm 25/2$
$E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$ $E'_{1/2}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$	$E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$	$E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$	$E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$	$E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$	$E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$	$E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$	$E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$	$E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$
$E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{1/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$ $E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$	$E'_{1/2(g)}$ $E'_{1/2(u)}$ $E'_{1/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{1/2u}$ $E'_{1/2(g)}$ $E'_{1/2(u)}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{1/2u}$	$E'_{1/2(g)}$ $E'_{1/2(u)}$ $E'_{1/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{1/2u}$ $E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$	$E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$ $E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$	$E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$ $E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$	$E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$ $E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$	$E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$ $E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$	$E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$ $E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$	$E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$ $E'_{3/2(g)}$ $E'_{3/2(u)}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2}$ $E'_{3/2g}$ $E'_{3/2u}$
$E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2}$ $E'_{1/2g}$ $E'_{1/2u}$	$E'_{11/2}$ $E'_{11/2g}$ $E'_{11/2u}$ $E'_{11/2}$ $E'_{11/2}$ $E'_{11/2g}$ $E'_{11/2u}$	$E'_{13/2}$ $E'_{13/2g}$ $E'_{13/2u}$ $E'_{13/2}$ $E'_{13/2}$ $E'_{13/2g}$ $E'_{13/2u}$	$E'_{15/2}$ $E'_{15/2g}$ $E'_{15/2u}$ $E'_{15/2}$ $E'_{15/2}$ $E'_{15/2g}$ $E'_{15/2u}$	$E'_{17/2}$ $E'_{17/2g}$ $E'_{17/2u}$ $E'_{17/2}$ $E'_{17/2}$ $E'_{17/2g}$ $E'_{17/2u}$	$E'_{19/2}$ $E'_{19/2g}$ $E'_{19/2u}$ $E'_{19/2}$ $E'_{19/2}$ $E'_{19/2g}$ $E'_{19/2u}$	$E'_{21/2}$ $E'_{21/2g}$ $E'_{21/2u}$ $E'_{21/2}$ $E'_{21/2}$ $E'_{21/2g}$ $E'_{21/2u}$	$E'_{23/2}$ $E'_{23/2g}$ $E'_{23/2u}$ $E'_{23/2}$ $E'_{23/2}$ $E'_{23/2g}$ $E'_{23/2u}$	$E'_{25/2}$ $E'_{25/2g}$ $E'_{25/2u}$ $E'_{25/2}$ $E'_{25/2}$ $E'_{25/2g}$ $E'_{25/2u}$

Сопоставление, произведенное в табл. 43 и 44, основывается на результатах, получение которых было рассмотрено выше, в § 6. Основное соотношение (7.2) вытекает из связи между собственными функциями (6.20) и (6.21) в сочетании с условием (6.16). Вырождение пары состояний $\pm\mu$, соответствующей парам состояний $\pm M$, определяется тем, что состояния $+\mu$ и $-\mu$, так же как и состояния $+M$ и $-M$, отличаются лишь знаком вращения вокруг выделенной оси; их собственные функции при поворотах вокруг этой оси умножаются на комплексно-сопряженные множители $e^{i\varphi}$ и $e^{-i\varphi}$ (φ — угол поворота*). При отсутствии магнитного поля энергии состояний $+\mu$ и $-\mu$ должны быть одинаковы, даже если функции $\Psi_{+\mu}$ и $\Psi_{-\mu}$ переходят сами в себя при всех операциях симметрии. Наличие перпендикулярной оси второго порядка C_2 или вертикальной плоскости σ_v (группы D_n и C_{nv}) приводит к преобразованию друг в друга как функций Ψ_{+M} и Ψ_{-M} , так и получающихся из них при уменьшении симметрии функций $\Psi_{+\mu}$ и $\Psi_{-\mu}$. Подобное преобразование производится операциями C_2 и σ_v , меняющими знак вращения вокруг выделенной оси (ср. стр. 123). Это и делает состояния $+\mu$ и $-\mu$ вырожденными существенным образом независимо от природы внешнего поля. Из функций Ψ_{+M} и Ψ_{-M} можно составить две независимые функции $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{+M} + \Psi_{-M})$ и $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{+M} - \Psi_{-M})$, одна из которых при операции C_2 или σ_v будет сохранять знак, а другая — менять его**); соответствующие линейные комбинации функций $\Psi_{+\mu}$ и $\Psi_{-\mu}$ имеют вид $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{+\mu} + \Psi_{-\mu})$ и $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{+\mu} - \Psi_{-\mu})$ и обладают теми же свойствами. В случае, когда значения $+\mu$ и $-\mu$ эквивалентны ($\mu = 0$ или $\mu = \frac{n}{2}$), каждая из этих комбинаций будет при поворотах переходить сама в себя:

$$C_\varphi \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi'_\mu \pm \Psi''_\mu) = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i\mu\varphi}\Psi'_\mu \pm e^{-i\mu\varphi}\Psi''_\mu) = e^{i\mu\varphi} \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi'_\mu \pm \Psi''_\mu), \quad (7.12)$$

в силу того, что при $\mu = 0$ и $\mu = \frac{n}{2}$ $e^{i\mu\varphi} = e^{-i\mu\varphi}$, Ψ'_μ и Ψ''_μ обозначают здесь функции, в которые при понижении симметрии переходят функции Ψ_M и Ψ_{-M} . Получаются два невырожденных состояния: для одного из них собственная функция сохраняет знак, для другого — меняет знак при операции C_2 или σ_v , как мы и утверждали выше. В особом случае $M = 0$ получается одно невырожденное состояние с $\mu = 0$, которое может быть как «+» (s), так и «-» (a). Можно показать, что при операции C_2 собственная функция $\Psi_0 (M = 0)$ умножается на $(-1)^J$ ***); следовательно, при четных J мы имеем состояния «+», а при нечетных J — состояния «-». Поведение собственной функции при операции σ_v определяется правилами (6.37), вытекающими из соотношения (6.36)

*) На языке теории групп это означает, что собственные функции преобразуются согласно комплексно-сопряженным представлениям.

**) Это справедливо, если при операции C_2 или σ_v $\Psi'_{+M} = \Psi_{-M}$ и $\Psi'_{-M} = \Psi_{+M}$. Если мы имеем $\Psi'_{+M} = a\Psi_{-M}$ и $\Psi'_{-M} = b\Psi_{+M}$, где $|a| = |b| = 1$, то при образовании линейных комбинаций нужно еще умножать Ψ_{+M} и Ψ_{-M} на некоторые множители.

***) Это следует из явного выражения для преобразования собственных функций, см., например, [7], стр. 406, формула (97.5) (при $m = m' = 0$, $\alpha = 0$, $\beta = i$ и в сумме остается только член $k = j$). Необходимо отметить, что в работах Гельвеге [69] неправильно указывается, что для системы, состоящей из многих электронов, функции при операциях симметрии умножаются на $(-1)^{\sum j_k}$, где j_k — квантовое число k -го электрона. В действительности в показателе стоит не $\sum j_k$, а J . Закон преобразования полных

собственных функций зависит только от квантовых чисел J и M , характеризующих систему в целом. Ошибка Гельвеге заключается в том, что не было учтено влияние перестановки электронов на собственную функцию системы электронов, представленную в виде линейной комбинации произведений собственных функций отдельных электронов.

Расщепление электронных состояний атома в полях кубической симметрии при целых J^*)

Точечные группы	Состояния свободного атома									
	четные (g)					нечетные (u)				
	$J=0$	$J=1$	$J=2$	$J=3$	$J=4$	$J=0$	$J=1$	$J=2$	$J=3$	$J=4$
$n=2$ $\left\{ \begin{array}{l} T \\ T_h \end{array} \right.$	A_0	F_0	$E'_0 + F_0$	$A_0 + 2F_0$	$A_0 + E'_0 + 2F_0$	A_0	F_0	$E'_0 + F_0$	$A_0 + 2F_0$	$A_0 + E'_0 + 2F_0$
$n=4$ $\left\{ \begin{array}{l} T_d \\ O \\ O_h \end{array} \right.$	A_{0g}	F_{0g}	$E'_{0g} + F_{0g}$	$A_{0g} + 2F_{0g}$	$A_{0g} + E'_{0g} + 2F_{0g}$	A_{0u}	F_{0u}	$E'_{0u} + F_{0u}$	$A_{0u} + 2F_{0u}$	$A_{0u} + E'_{0u} + 2F_{0u}$
$n=2$ $\left\{ \begin{array}{l} T \\ T_h \end{array} \right.$	A_0	F_0	$E_0 + F_2$	$A_2 + F_0 + F_2$	$A_0 + E_0 + F_0 + F_2$	A_0	F_2	$E_0 + F_0$	$A_0 + F_2 + F_0$	$A_2 + E_0 + F_2 + F_0$
$n=4$ $\left\{ \begin{array}{l} O \\ O_h \end{array} \right.$	A_0	F_0	$E_0 + F_2$	$A_2 + F_0 + F_2$	$A_0 + E_0 + F_0 + F_2$	A_0	F_0	$E_0 + F_2$	$A_2 + F_0 + F_2$	$A_0 + E_0 + F_0 + F_2$
$n=4$ $\left\{ \begin{array}{l} O \\ O_h \end{array} \right.$	A_{0g}	F_{0g}	$E_{0g} + F_{2g}$	$A_{2g} + F_{0g} + F_{2g}$	$A_{0g} + E_{0g} + F_{0g} + F_{2g}$	A_{0u}	F_{0u}	$E_{0u} + F_{2u}$	$A_{2u} + F_{0u} + F_{2u}$	$A_{0u} + E_{0u} + F_{0u} + F_{2u}$
$n=2$ $\left\{ \begin{array}{l} T \\ T_h \end{array} \right.$	$J=5$		$J=6$		$J=7$		$J=8$		$J=5$	
$n=4$ $\left\{ \begin{array}{l} T_d \\ O \\ O_h \end{array} \right.$	$J=6$		$J=7$		$J=8$		$J=9$		$J=10$	
$n=2$ $\left\{ \begin{array}{l} T \\ T_h \end{array} \right.$	$E'_0 + 3F_0$		$2A_0 + E'_0 + 3F_0$		$A_0 + E'_0 + 4F_0$		$A_0 + 2E'_0 + 4F_0$		$E'_0 + 3F_0$	
$n=4$ $\left\{ \begin{array}{l} T_d \\ O \\ O_h \end{array} \right.$	$E'_{0g} + 3F_{0g}$		$2A_{0g} + E'_{0g} + 3F_{0g}$		$A_{0g} + E'_{0g} + 4F_{0g}$		$A_{0g} + 2E'_{0g} + 4F_{0g}$		$E'_{0u} + 3F_{0u}$	
$n=2$ $\left\{ \begin{array}{l} T \\ T_h \end{array} \right.$	$E_0 + 2F_0 + F_2$		$2A_0 + E_0 + 2F_0 + 2F_2$		$A_0 + E_0 + 2F_0 + 2F_2$		$A_0 + 2E_0 + 2F_0 + 2F_2$		$E_0 + 2F_0 + F_2$	
$n=4$ $\left\{ \begin{array}{l} T_d \\ O \\ O_h \end{array} \right.$	$E_0 + 2F_0 + F_2$		$2A_0 + E_0 + 2F_0 + 2F_2$		$A_0 + E_0 + 2F_0 + 2F_2$		$A_0 + 2E_0 + 2F_0 + 2F_2$		$E_0 + 2F_0 + F_2$	
$n=4$ $\left\{ \begin{array}{l} O \\ O_h \end{array} \right.$	$E_{0g} + 2F_{0g} + F_{2g}$		$2A_{0g} + E_{0g} + 2F_{0g} + 2F_{2g}$		$A_{0g} + E_{0g} + 2F_{0g} + 2F_{2g}$		$A_{0g} + 2E_{0g} + 2F_{0g} + 2F_{2g}$		$E_{0u} + 2F_{0u} + F_{2u}$	
$n=2$ $\left\{ \begin{array}{l} T \\ T_h \end{array} \right.$	$J=9$		$J=10$		$J=11$		$J=12$		$J=9$	
$n=4$ $\left\{ \begin{array}{l} T_d \\ O \\ O_h \end{array} \right.$	$J=10$		$J=11$		$J=12$		$J=13$		$J=10$	
$n=2$ $\left\{ \begin{array}{l} T \\ T_h \end{array} \right.$	$2A_0 + E'_0 + 5F_0$		$2A_0 + 2E'_0 + 5F_0$		$A_0 + 2E'_0 + 6F_0$		$3A_0 + 2E'_0 + 6F_0$		$2A_0 + E'_0 + 5F_0$	
$n=4$ $\left\{ \begin{array}{l} T_d \\ O \\ O_h \end{array} \right.$	$2A_{0g} + E'_{0g} + 5F_{0g}$		$2A_{0g} + 2E'_{0g} + 5F_{0g}$		$A_{0g} + 2E'_{0g} + 6F_{0g}$		$3A_{0g} + 2E'_{0g} + 6F_{0g}$		$2A_{0u} + E'_{0u} + 5F_{0u}$	
$n=2$ $\left\{ \begin{array}{l} T \\ T_h \end{array} \right.$	$A_0 + A_2 + E_0 + 3F_0 + 2F_2$		$2A_0 + A_2 + 2E_0 + 2F_0 + 3F_2$		$A_2 + 2E_0 + 3F_0 + 3F_2$		$2A_0 + A_2 + 2E_0 + 3F_0 + 3F_2$		$A_2 + A_0 + E_0 + 3F_2 + 2F_0$	
$n=4$ $\left\{ \begin{array}{l} T_d \\ O \\ O_h \end{array} \right.$	$A_0 + A_2 + E_0 + 3F_0 + 2F_2$		$2A_0 + A_2 + 2E_0 + 2F_0 + 3F_2$		$A_2 + 2E_0 + 3F_0 + 3F_2$		$2A_0 + A_2 + 2E_0 + 3F_0 + 3F_2$		$A_2 + A_0 + E_0 + 3F_2 + 2F_0$	
$n=4$ $\left\{ \begin{array}{l} O \\ O_h \end{array} \right.$	$A_{0g} + A_{2g} + E_{0g} + 3F_{0g} + 2F_{2g}$		$2A_{0g} + A_{2g} + 2E_{0g} + 2F_{0g} + 3F_{2g}$		$A_{2g} + 2E_{0g} + 3F_{0g} + 3F_{2g}$		$2A_{0g} + A_{2g} + 2E_{0g} + 3F_{0g} + 3F_{2g}$		$A_{2u} + 2E_{0u} + 3F_{0u} + 3F_{2u}$	

*) Для раздельно вырожденных типов симметрии E'_0 см. табл. 41 на стр. 125.

Расщепление электронных состояний атома в полях кубической симметрии при полуцелых J^*

Точечные группы	Состояния свободного атома									
	четные (g)					нечетные (u)				
	$J = \frac{1}{2}$	$J = \frac{3}{2}$	$J = \frac{5}{2}$	$J = \frac{7}{2}$	$J = \frac{9}{2}$	$J = \frac{1}{2}$	$J = \frac{3}{2}$	$J = \frac{5}{2}$	$J = \frac{7}{2}$	$J = \frac{9}{2}$
$n=2 \begin{cases} T \\ T_h \end{cases}$	$E_{1/2}$	G'	$E_{1/2} + G'$	$2E_{1/2} + G'$	$E_{1/2} + 2G'$	$E_{1/2}$	G'	$E_{1/2} + G'$	$2E_{1/2} + G'$	$E_{1/2} + 2G'$
$n=4 \begin{cases} T_d \\ O \\ O_h \end{cases}$	$E_{1/2g}$	G'_g	$E_{1/2g} + G'_g$	$2E_{1/2g} + G'_g$	$E_{1/2g} + 2G'_g$	$E_{1/2u}$	G'_u	$E_{1/2u} + G'_u$	$2E_{1/2u} + G'_u$	$E_{1/2u} + 2G'_u$
	$E_{1/2}$	G	$E_{1/2} + G$	$E_{1/2} + E_{1/2} + G$	$E_{1/2} + 2G$	$E_{1/2}$	G	$E_{1/2} + G$	$E_{1/2} + E_{1/2} + G$	$E_{1/2} + 2G$
	$E_{1/2}$	G	$E_{1/2} + G$	$E_{1/2} + E_{1/2} + G$	$E_{1/2} + 2G$	$E_{1/2}$	G	$E_{1/2} + G$	$E_{1/2} + E_{1/2} + G$	$E_{1/2} + 2G$
	$E_{1/2g}$	G_g	$E_{1/2g} + G_g$	$E_{1/2g} + E_{1/2g} + G_g$	$E_{1/2g} + 2G_g$	$E_{1/2u}$	G_u	$E_{1/2u} + G_u$	$E_{1/2u} + E_{1/2u} + G_u$	$E_{1/2u} + 2G_u$
$n=2 \begin{cases} T \\ T_h \end{cases}$	$J = \frac{11}{2}$	$J = \frac{13}{2}$	$J = \frac{15}{2}$	$J = \frac{17}{2}$	$J = \frac{11}{2}$	$J = \frac{13}{2}$	$J = \frac{15}{2}$	$J = \frac{17}{2}$	$J = \frac{13}{2}$	$J = \frac{15}{2}$
$n=4 \begin{cases} T_d \\ O \\ O_h \end{cases}$	$2E_{1/2} + 2G'$	$3E_{1/2} + 2G'$	$2E_{1/2} + 3G'$	$3E_{1/2} + 3G'$	$2E_{1/2} + 2G'$	$3E_{1/2} + 2G'$	$2E_{1/2} + 3G'$	$3E_{1/2} + 3G'$	$2E_{1/2} + 2G'$	$3E_{1/2} + 2G'$
	$2E_{1/2g} + 2G'_g$	$3E_{1/2g} + 2G'_g$	$2E_{1/2g} + 3G'_g$	$3E_{1/2g} + 3G'_g$	$2E_{1/2u} + 2G'_u$	$3E_{1/2u} + 2G'_u$	$2E_{1/2u} + 3G'_u$	$3E_{1/2u} + 3G'_u$	$2E_{1/2u} + 2G'_u$	$3E_{1/2u} + 2G'_u$
	$E_{1/2} + E_{1/2} + 2G$	$E_{1/2} + 2E_{1/2} + 2G$	$E_{1/2} + E_{1/2} + 3G$	$2E_{1/2} + E_{1/2} + 3G$	$E_{1/2} + E_{1/2} + 2G$	$E_{1/2} + 2E_{1/2} + 2G$	$E_{1/2} + E_{1/2} + 3G$	$2E_{1/2} + 2E_{1/2} + 3G$	$E_{1/2} + E_{1/2} + 2G$	$2E_{1/2} + 2E_{1/2} + 3G$
	$E_{1/2} + E_{1/2} + 2G$	$E_{1/2} + 2E_{1/2} + 2G$	$E_{1/2} + E_{1/2} + 3G$	$2E_{1/2} + E_{1/2} + 3G$	$E_{1/2} + E_{1/2} + 2G$	$E_{1/2} + 2E_{1/2} + 2G$	$E_{1/2} + E_{1/2} + 3G$	$2E_{1/2} + 2E_{1/2} + 3G$	$E_{1/2} + E_{1/2} + 2G$	$2E_{1/2} + 2E_{1/2} + 3G$
	$E_{1/2g} + E_{1/2g} + 2G_g$	$E_{1/2g} + E_{1/2g} + 2G_g$	$E_{1/2g} + E_{1/2g} + 3G_g$	$2E_{1/2g} + E_{1/2g} + 3G_g$	$E_{1/2u} + E_{1/2u} + 2G_u$	$E_{1/2u} + 2E_{1/2u} + 2G_u$	$E_{1/2u} + E_{1/2u} + 3G_u$	$2E_{1/2u} + 2E_{1/2u} + 3G_u$	$E_{1/2u} + E_{1/2u} + 2G_u$	$2E_{1/2u} + 2E_{1/2u} + 3G_u$
$n=2 \begin{cases} T \\ T_h \end{cases}$	$J = \frac{19}{2}$	$J = \frac{21}{2}$	$J = \frac{23}{2}$	$J = \frac{25}{2}$	$J = \frac{19}{2}$	$J = \frac{21}{2}$	$J = \frac{23}{2}$	$J = \frac{25}{2}$	$J = \frac{21}{2}$	$J = \frac{23}{2}$
$n=4 \begin{cases} T_d \\ O \\ O_h \end{cases}$	$4E_{1/2} + 3G'$	$3E_{1/2} + 4G'$	$4E_{1/2} + 4G'$	$5E_{1/2} + 4G'$	$4E_{1/2} + 3G'$	$3E_{1/2} + 4G'$	$4E_{1/2} + 4G'$	$5E_{1/2} + 4G'$	$4E_{1/2} + 3G'$	$3E_{1/2} + 4G'$
	$4E_{1/2g} + 3G'_g$	$3E_{1/2g} + 4G'_g$	$4E_{1/2g} + 4G'_g$	$5E_{1/2g} + 4G'_g$	$4E_{1/2u} + 3G'_u$	$3E_{1/2u} + 4G'_u$	$4E_{1/2u} + 4G'_u$	$5E_{1/2u} + 4G'_u$	$4E_{1/2u} + 3G'_u$	$3E_{1/2u} + 4G'_u$
	$2E_{1/2} + 2E_{1/2} + 3G$	$E_{1/2} + 2E_{1/2} + 4G$	$2E_{1/2} + 2E_{1/2} + 4G$	$3E_{1/2} + 2E_{1/2} + 4G$	$2E_{1/2} + 2E_{1/2} + 3G$	$E_{1/2} + 2E_{1/2} + 4G$	$2E_{1/2} + 2E_{1/2} + 4G$	$3E_{1/2} + 2E_{1/2} + 4G$	$2E_{1/2} + 2E_{1/2} + 3G$	$E_{1/2} + 2E_{1/2} + 4G$
	$2E_{1/2} + 2E_{1/2} + 3G$	$E_{1/2} + 2E_{1/2} + 4G$	$2E_{1/2} + 2E_{1/2} + 4G$	$3E_{1/2} + 2E_{1/2} + 4G$	$2E_{1/2} + 2E_{1/2} + 3G$	$E_{1/2} + 2E_{1/2} + 4G$	$2E_{1/2} + 2E_{1/2} + 4G$	$3E_{1/2} + 2E_{1/2} + 4G$	$2E_{1/2} + 2E_{1/2} + 3G$	$E_{1/2} + 2E_{1/2} + 4G$
	$2E_{1/2g} + 2E_{1/2g} + 3G_g$	$E_{1/2g} + 2E_{1/2g} + 4G_g$	$2E_{1/2g} + 2E_{1/2g} + 4G_g$	$3E_{1/2g} + 2E_{1/2g} + 4G_g$	$2E_{1/2u} + 2E_{1/2u} + 3G_u$	$E_{1/2u} + 2E_{1/2u} + 4G_u$	$2E_{1/2u} + 2E_{1/2u} + 4G_u$	$3E_{1/2u} + 2E_{1/2u} + 4G_u$	$2E_{1/2u} + 2E_{1/2u} + 3G_u$	$E_{1/2u} + 2E_{1/2u} + 4G_u$

*) Для раздельно вырожденных типов симметрии G' см. табл. 41 из стр. 125.

согласно которому $\sigma_v = I \cdot C_2$. Состояние с $\mu = 0$, получающееся из исходного состояния с $M = 0$, будет обладать теми же свойствами симметрии по отношению к операциям C_2 и σ_v , как и исходное состояние, так как свойства симметрии собственных функций не могут меняться прерывным образом при таком понижении симметрии, когда рассматриваемый элемент симметрии (в данном случае C_2 или σ_v) сохраняется. Разумеется, если этот элемент симметрии исчезает, то исчезают и соответствующие ему свойства симметрии.

Обратимся теперь к расщеплению уровней свободного атома в полях кубической симметрии. В отличие от рассмотренных случаев здесь нельзя сопоставить вырожденные уровни определенного типа симметрии отдельным парам исходных состояний с $\pm M$. Применяя методы теории групп, можно, однако, для каждого уровня свободного атома с заданным J определить, на подуровни каких типов симметрии расщепляется данный уровень в поле, обладающем симметрией одной из точечных групп кубической системы. Соответствующие результаты приведены в табл. 45 для целых значений J и в табл. 46 для полуцелых значений J . Обозначения в табл. 45 и 46 соответствуют сокращенным обозначениям табл. 41. Данные для различных групп расположены так, чтобы быть легко сопоставимыми. При переходе от групп с осями четвертого порядка (O , O_h , T_d) к группам с осями второго порядка (T , T_h) типы симметрии A_0 и A_2 превращаются в A_0 , типы симметрии F_0 и F_2 — в F_0 (см. табл. 45), типы симметрии $E_{1/2}$ и $E_{3/2}$ — в $E_{1/2}$ (см. табл. 46). В силу этого число типов симметрии уменьшается. Однако степень расщепления уровней в электрическом поле не меняется — общее число подуровней остается прежним. В магнитном поле степень расщепления возрастает за счет расщепления раздельно вырожденных уровней типов симметрии E' и G' , данные для которых приведены внизу таблиц. Расщепление уровней при переходе от групп кубической системы к группам с выделенной осью может быть определено с помощью данных, приведенных в табл. 47.

Таблица 47

Сопоставление типов симметрии для групп кубической системы с типами симметрии для групп с выделенной осью

Точечные группы	Типы симметрии				
	при целых J			при полуцелых J	
	тип A	тип E	тип F	тип E	тип G
$T(T_h)$	A_0	E'_0	F_0	$E_{1/2}$	G'
$D_2(D_{2h})$	A_0^+	$2A_0^+$	$A_0^- + E_1$	$E_{1/2}$	$2E_{1/2}$
$C_3(C_{3i})$	A_0	E'_1	$A_0 + E'_1$	$E'_{1/2}$	$E'_{1/2} + E'_{1/2}$
T_d	$A_0 \ A_2$	E_0	$F_0 \ F_2$	$E_{1/2} \ E_{3/2}$	G
D_{2d}	$A_0^+ \ A_2^+$	$A_0^+ + A_2^+$	$A_0^- + E_1 \ A_2^- + E_1$	$E_{1/2} \ E_{3/2}$	$E_{1/2} + E_{3/2}$
C_{3v}	$A_0^s \ A_0^a$	E_1	$A_0^a + E_1 \ A_0^s + E_1$	$E_{1/2}$	$E_{1/2} + E'_{1/2}$
$O(O_h)$	$A_0 \ A_2$	E_0	$F_0 \ F_2$	$E_{1/2} \ E_{3/2}$	G
$D_4(D_{4h})$	$A_0^+ \ A_2^+$	$A_0^+ + A_2^+$	$A_0^- + E_1 \ A_2^- + E_1$	$E_{1/2} \ E_{3/2}$	$E_{1/2} + E_{3/2}$
$D_3(D_{3d})$	$A_0^+ \ A_0^-$	E_1	$A_0^- + E_1 \ A_0^+ + E_1$	$E_{1/2}$	$E_{1/2} + E'_{1/2}$

В таблице для групп O , T_d и T под символом каждого типа симметрии приведены символы соответствующих типов симметрии для группы с выделенной осью четвертого или второго порядка и группы с выделенной осью третьего порядка. Эти группы являются подгруппами соответствующей группы кубической системы (см. рис. 5). Для групп O_h и T_h результаты получаются те же, как и для групп O и T , только все типы симметрии могут быть как четными, так и нечетными. Четные типы групп T_h и O_h дают четные типы их подгрупп D_{2h} , C_{3h} и D_{4h} , D_{8d} ; нечетные типы дают нечетные типы. Табл. 47 показывает, что, в частности, трижды вырожденные уровни F расщепляются на невырожденные уровни A и дважды вырожденные уровни E , а четырежды вырожденные уровни G расщепляются на пары дважды вырожденных уровней E . В качестве примера можно рассмотреть расщепление уровня с $J=5$ в полях, обладающих симметрией O и D_4 . Для группы O , согласно табл. 45, получается расщепление

$$D_5 = E_0 + 2F_0 + F_2. \quad (7.13)$$

При переходе от симметрии O к симметрии D_4 согласно табл. 47 E_0 расщепляется на $A_0^+ + A_2^+$, F_0 — на $A_0^- + E_1$ и F_2 — на $A_2^- + E_1$. В результате получаем расщепление

$$D_5 = (A_0^+ + A_2^+) + 2(A_0^- + E_1) + (A_2^- + E_1) = A_0^+ + A_2^+ + 2A_0^- + A_2^- + 3E_1, \quad (7.14)$$

что, разумеется, совпадает с данными табл. 43. В случае, если нас интересует дальнейшее расщепление уровня при еще большем понижении симметрии, данные табл. 43 позволяют легко решить и эту задачу. Так, при переходе к симметрии C_2 все невырожденные уровни типов A_0^+ , A_0^- , A_2^+ и A_2^- дают невырожденные уровни типа A_0 , а дважды вырожденные уровни типа E — по два уровня типа A_1 .

Все результаты для точечных групп кубической системы получаются путем применения теории представлений групп, а именно, путем использования свойств характеров неприводимых представлений [7].

Данные табл. 43—46 достаточны для определения расщепления всех уровней со значениями J , не превышающими $J=12$ (при целых J) и $J=\frac{25}{2}$ (при полужелых J). С большими значениями J практически встречаться не приходится. Однако определение расщеплений и при $J > 12$ и $J > \frac{25}{2}$ не представляет затруднений. Для подобных значений J имеют место соотношения:

$$D_J = D_{J-12} + (D_{12} - D_0) \quad (J \text{ целые}) \quad (7.15)$$

и

$$D_J = D_{J-12} + D_{23/2} \quad (J \text{ полужелые}). \quad (7.16)$$

Например, для группы T при $J=15$ получаем (см. табл. 45)

$$\begin{aligned} D_{15} &= D_{15-12} + (D_{12} - D_0) = D_3 + (D_{12} - D_0) = \\ &= A_0 + 2F_0 + [(3A_0 + 2E'_0 + 6F_0) - A_0] = 3A_0 + 2E'_0 + 8F_0. \end{aligned} \quad (7.17)$$

Важным является вопрос о числе подуровней, на которые расщепляется уровень с заданным J в поле определенной симметрии. Данные табл. 43—46 позволяют ответить на этот вопрос. При этом следует учесть, что отдельно вырожденные уровни E' или G' в случае электрических полей надо считать за один уровень, а в случае магнитных полей — за два уровня каждое.

Число подуровней во внешнем поле заданной симметрии для разных значений J *)
Целые значения J

Симметрия поля	J										
	$J=0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$2J+1=1$	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21
$C_1 C_1 C_1 C_2 C_{2h}$	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21
$C_{2v} D_2 D_{2h}$	1	2(3)*	4(5)	5(7)	7(9)	8(11)	10(13)	11(15)	13(17)	14(19)	16(21)
$S_4 C_2 C_{4h}$	1	2	4	5	7	8	10	11	13	14	16
$D_{2d} C_{4v} D_4 D_{4h}$	1	2(3)	3(5)	5(7)	6(9)	7(11)	9(13)	10(15)	11(17)	13(19)	14(21)
$C_3 C_3 C_3 C_3 C_6 C_{6h}$	1	2	3	5	6	7	9	10	11	13	14
$C_{3v} D_3 D_{3d} C_{3h} C_{6v} D_6 D_{6h}$	1	2(3)	3(5)	4(7)	5(9)	6(11)	7(13)	8(15)	9(17)	10(19)	11(21)
$C_{\infty v} C_{\infty h}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$C_{\infty v} D_{\infty} D_{\infty h}$	1	2	3	3	4	5	6	6	7	8	9
T_d	1	1	2	3	4	4	6	7	9	10	11
$T_d O O_h$	1	1	2	3	4	4	6	7	9	10	11

Получаемые значения J

Симметрия поля	J										
	$J=1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$
	$2J+1=2$	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
$C_1 C_1 C_1 C_2 C_{2h}$	1(2)	2(4)	3(6)	4(8)	5(10)	6(12)	7(14)	8(16)	9(18)	10(20)	11(22)
$C_{2v} D_2 C_{2h}$	1(2)	2(4)	3(6)	4(8)	5(10)	6(12)	7(14)	8(16)	9(18)	10(20)	11(22)
$S_4 C_2 C_{4h}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$D_{2d} C_{4v} D_4 D_{4h}$	1(2)	2(4)	3(6)	4(8)	5(10)	6(12)	7(14)	8(16)	9(18)	10(20)	11(22)
$C_3 C_{3i} C_{3h} C_6 C_{6h}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$C_{3v} D_3 D_{3d}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$D_{3h} C_{6v} D_6 D_{6h}$	1(2)	2(4)	3(6)	4(8)	5(10)	6(12)	7(14)	8(16)	9(18)	10(20)	11(22)
$C_{\infty v} C_{\infty h}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$C_{\infty v} D_{\infty} D_{\infty h}$	1	1(2)	2(3)	3(4)	3(5)	4(6)	5(7)	5(8)	6(9)	7(10)	7(11)
T_d	1	1	2	3	4	4	5	5	6	7	8
$T_d O O_h$	1	1	2	3	4	4	5	5	6	7	8

*) Числа в скобках указывают число уровней в магнитном поле данной симметрии (когда раздельно вырожденные уровни E' и G' расщепляются).

В табл. 48 приведены числа подуровней для различных точечных групп при значениях J от 0 до 12 (целые значения J) и от $1/2$ до $25/2$ (полуцелые значения J). Для всех случаев, в которых число уровней в магнитном поле превышает число уровней в электрическом поле (вследствие расщепления раздельно вырожденных уровней при переходе от электрического поля к магнитному), оно указано в скобках. Табл. 48 позволяет сравнить число подуровней при различной симметрии. Например, при $J=5$ (кратность вырождения $2J+1=11$) наименьшее расщепление (на 4 подуровня) получается в полях симметрии T_d , O и O_h . При переходе к симметрии T и T_h в электрическом поле число подуровней остается неизменным, а в магнитном поле увеличивается на 1. При дальнейшем понижении симметрии степень расщепления растет и для групп ромбической, моноклинной и триклинной систем мы получаем полное расщепление — на 11 подуровней. В магнитном поле полное расщепление получается и для групп ромбоэдрической системы, а также при симметрии C_{∞} и $C_{\infty h}$ ($C_{\infty h}$ — симметрия однородного магнитного поля, см. стр. 112).

§ 8. ВЕЛИЧИНА РАСЩЕПЛЕНИЙ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ ИОНОВ В ПОЛЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Расщепление уровней энергии нормального или ионизованного атома, входящего в состав кристаллической решетки, обуславливается электрическими и магнитными полями, которые создаются его окружением.

Для редкоземельных элементов характерная дискретная структура спектров поглощения и люминесценции кристаллов солей этих элементов получается при расщеплении уровней трехзарядных ионов, обладающих электронными оболочками типа $f^k(4f^k$ для лантаноидов и $5f^k$ для актиноидов). Подобные оболочки получаются при удалении внешних s - и d -электронов (если нормальная конфигурация нейтрального атома содержит помимо s -электронов также и d -электроны*). Поэтому нас в дальнейшем будет интересовать расщепление уровней ионов, а не нейтральных атомов.

Величина расщепления уровней энергии ионов в основном определяется электрическими полями, которые создаются окружающими ионами, а также дипольными молекулами. Электрические поля окружающих ионов характеризуются потенциалом, убывающим обратно пропорционально расстоянию. Электрические поля дипольных молекул характеризуются потенциалом, убывающим обратно пропорционально квадрату расстояния, т. е. более быстро, однако если данный ион непосредственно окружен дипольными молекулами, то их поля могут играть существенную роль. Для ионов редкоземельных элементов подобный случай имеет место, когда образуются кристаллы, содержащие воду. В этом случае, как показывают рентгенографические исследования, молекулы воды могут располагаться вокруг редкоземельного иона [36].

Расщепления, обусловленные магнитными полями, создаваемыми окружающими ионами или дипольными молекулами, будут малы по сравнению с расщеплениями, обусловленными электрическими полями. Они могут вызывать лишь небольшие расщепления уровней иона, являющихся в поле заданной симметрии раздельно вырожденными. Как мы отмечали выше (§ 6, стр. 117, см. также табл. 48), подобного типа вырождение снимается при переходе от электрических полей к магнитным в отличие от случая совместно вырожденных уровней, для которых вырождение имеет место как в электрических, так и в магнитных полях. Величина магнитного расщепления даже при резких

* Для лантаноидов — электронов $6s$ и $5d$, для актиноидов — электронов $7s$ и $6d$.

линиях не превышает, по порядку величины, ширины линий, и поэтому обычно поле внутри кристалла можно рассматривать как чисто электрическое [65, 69].

В электрическом поле кристаллической решетки на каждый электрон иона будет действовать дополнительный потенциал V , являющийся функцией от координат электрона относительно ядра иона (это ядро мы будем считать неподвижным). Дополнительная потенциальная энергия всех рассматриваемых электронов иона (для ионов редкоземельных элементов — всех электронов f -оболочки) будет:

$$U = \sum V(\mathbf{r}_\nu), \quad (8.1)$$

где \mathbf{r}_ν — радиус-вектор ν -го электрона относительно ядра. Благодаря тому, что поле не является сферически симметричным, потенциал V зависит не только от величины радиуса-вектора \mathbf{r}_ν , т. е. от расстояния r_ν электрона от ядра, но и от направления радиуса-вектора.

Симметрия потенциала определяется симметрией положения иона в решетке. При операциях симметрии, оставляющих ядро иона на месте и переводящих кристаллическую решетку саму в себя, потенциал также будет переходить сам в себя. Совокупность подобных операций симметрии и определяет симметрию положения иона в решетке (собственную симметрию), которая либо совпадает с симметрией точечной группы для данного кристалла, либо является более низкой (соответствует подгруппе этой группы)*).

В отличие от свободного атома, всегда имеющего центр симметрии, совпадающий с ядром, для иона в кристалле центр симметрии может и не сохраняться. Если ядро иона остается центром симметрии, то при отражении в этом центре кристаллическая решетка и создаваемый ею потенциал переходят сами в себя. Мы имеем:

$$V(\mathbf{r}_\nu) = V(-\mathbf{r}_\nu). \quad (8.2)$$

Если ядро иона уже не является центром симметрии, то $V(-\mathbf{r}_\nu)$ не совпадает с $V(\mathbf{r}_\nu)$ и потенциал можно разложить на две части — четную и нечетную:

$$\left. \begin{aligned} V &= V_{\text{чет}} + V_{\text{нечет}}, \\ \text{где} \quad V_{\text{чет}} &= \frac{1}{2} [V(\mathbf{r}_\nu) + V(-\mathbf{r}_\nu)] \\ \text{и} \quad V_{\text{нечет}} &= \frac{1}{2} [V(\mathbf{r}_\nu) - V(-\mathbf{r}_\nu)]. \end{aligned} \right\} \quad (8.3)$$

Четная (голоэдрическая) часть потенциала не изменяется при инверсии, нечетная (гемиэдрическая) часть потенциала изменяет при этом знак. В первом приближении расщепление уровней определяется только четной частью потенциала $V_{\text{чет}}$, влияние нечетной части сказывается только во втором приближении и приводит лишь к небольшим поправкам величины расщепления, вычисленной в первом приближении.

Дополнительный потенциал электрона в кристаллической решетке

$$V(\mathbf{r}_\nu) = V(x_\nu, y_\nu, z_\nu) \quad (8.4)$$

*) Если на каждую элементарную ячейку кристалла приходится лишь по одному иону данного рода, положение которого сохраняется при всех операциях симметрии точечной группы кристалла, то мы имеем первый случай — случай наибольшей возможной симметрии; если же на каждую ячейку приходится по нескольку ионов, положения которых переходят друг в друга при некоторых операциях симметрии точечной группы кристалла, то мы имеем второй случай.

можно разложить в ряд по степеням прямоугольных координат x, y, z электрона по отношению к равновесному положению ядра в кристаллической решетке*). Это имеет физический смысл, так как расстояния r электронов от ядра значительно меньше расстояний до ядер других ионов, создающих рассматриваемый потенциал. В интересующем нас случае f -электронов средний радиус f -оболочки действительно значительно меньше расстояний от ядра редкоземельного иона до ядер других ионов или молекул, входящих в состав кристаллической решетки.

Разложение потенциала (8.4) по степеням x, y, z имеет следующий вид:

$$V = V_0 + \frac{1}{2!} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 x^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \right)_0 xy + \dots \right] + \\ + \frac{1}{3!} \left[\left(\frac{\partial^3 V}{\partial x^3} \right)_0 x^3 + \dots \right] + \frac{1}{4!} \left[\left(\frac{\partial^4 V}{\partial x^4} \right)_0 x^4 + \dots \right] + \\ + \frac{1}{5!} \left[\left(\frac{\partial^5 V}{\partial x^5} \right)_0 x^5 + \dots \right] + \frac{1}{6!} \left[\left(\frac{\partial^6 V}{\partial x^6} \right)_0 x^6 + \dots \right] + \dots \quad (8.5)$$

Линейные члены, содержащие $\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_0 x$, $\left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_0 y$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_0 z$, отсутствуют в силу того, что потенциал решетки должен иметь минимум для равновесного положения ядра:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_0 = \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_0 = \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_0 = 0. \quad (8.6)$$

Члены, содержащие четные степени координат, и члены, содержащие нечетные степени, обладают различными свойствами по отношению к инверсии: первые не меняются при инверсии, вторые меняют знак. Поэтому мы и можем разделить потенциал в полном соответствии с (8.3) на две части—четную и нечетную:

$$V_{\text{чет}} = V_0 + \frac{1}{2!} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 x^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \right)_0 xy + \dots \right] + \\ + \frac{1}{4!} \left[\left(\frac{\partial^4 V}{\partial x^4} \right)_0 x^4 + \dots \right] + \frac{1}{6!} \left[\left(\frac{\partial^6 V}{\partial x^6} \right)_0 x^6 + \dots \right] + \dots, \quad (8.7)$$

$$V_{\text{нечет}} = \frac{1}{3!} \left[\left(\frac{\partial^3 V}{\partial x^3} \right)_0 x^3 + \dots \right] + \frac{1}{5!} \left[\left(\frac{\partial^5 V}{\partial x^5} \right)_0 x^5 + \dots \right] + \dots \quad (8.8)$$

При наличии центра симметрии нечетная часть обращается в нуль. нас интересует четная часть, как определяющая, с точностью до малых поправок, расщепление уровней. Член V_0 в (8.7) не зависит от радиуса-вектора электрона и не может вызвать расщепления. Величина расщепления будет, в основном, определяться квадратичными членами, порядок которых равен

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 \bar{r}_0^2, \quad (8.9)$$

где \bar{r}_0^2 —среднее значение квадрата расстояния электронов от ядра иона, а $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0$ —вторая производная потенциала кристаллической решетки в точке, где находится ядро иона. Для точечных групп кубической системы в силу

*) Здесь и в дальнейшем мы значок ∇ для краткости опускаем, так как вид потенциала для всех электронов иона одинаков.

высокой симметрии квадратичные члены обращаются в нуль *). В этом случае расщепление будет определяться в основном членами четвертой степени и иметь порядок величины

$$\left(\frac{\partial^4 V}{\partial x^4}\right)_0 r_0^4. \quad (8.10)$$

Как правило, расщепление будет меньше, чем в случае всех остальных точечных групп, для которых порядок величины расщепления дается формулой (8.9). Формулы (8.9) и (8.10) определяют порядок величины расщеплений для случая одного электрона. У оболочек, состоящих из эквивалентных электронов, расщепления получающихся для них мультиплетных термов будут иметь тот же порядок величины.

Действительные расщепления уровней ионов редких земель в кристаллах имеют, как показывают ориентировочные расчеты [65], в согласии с опытными данными (см. подробнее § 24, в частности табл. 95) порядок величины 100 см^{-1} . Эти расщепления малы по сравнению с мультиплетными расщеплениями, что и позволяет считать поле кристаллической решетки слабым.

При сравнении данных для точечных групп кубической системы с данными для других точечных групп следует иметь в виду, что в ряде случаев и для групп некубических систем симметрия поля может не очень сильно отличаться от кубической симметрии **). Этого можно ожидать для кристаллов солей редкоземельных элементов, содержащих $8\text{H}_2\text{O}$; молекулы воды могут располагаться вокруг редкоземельного иона симметричным образом в вершинах куба и тогда лишь расположение более далеких ионов будет нарушать кубическую симметрию.

Разберем подробнее вопрос о роли различных членов в выражении для потенциала кристаллической решетки и об учете симметрии.

Вместо того чтобы разлагать потенциал V по степеням прямоугольных координат x, y, z , его можно разложить по степеням r , выделив при этом зависимость от угловых координат ϑ и φ — углов в сферической системе координат. При этом получим:

$$V(r, \vartheta, \varphi) = V_0 + r^2 f_2(\vartheta, \varphi) + r^3 f_3(\vartheta, \varphi) + r^4 f_4(\vartheta, \varphi) + \dots \quad (8.11)$$

Для перехода от (8.7) к (8.11) достаточно выразить координаты x, y, z через r, ϑ и φ по формулам (рис. 8)

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta. \quad (8.12)$$

В частности, для f_2 получим:

$$f_2(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0 \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \cos^2 \vartheta + \right. \\ \left. + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \right)_0 \sin^2 \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \right)_0 \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi + \right. \\ \left. + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} \right)_0 \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi \right].$$

*) Члены, содержащие xy, yz и zx , обращаются в нуль в силу того, что эти произведения меняют знак при поворотах вокруг осей второго порядка, а члены, содержащие x^2, y^2 и z^2 , — в силу того, что согласно уравнению Лапласа для потенциала $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0$, а из-за симметрии $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$.

**) В этих случаях производные типа $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$, хотя и отличаются от нуля, но будут все же малы.

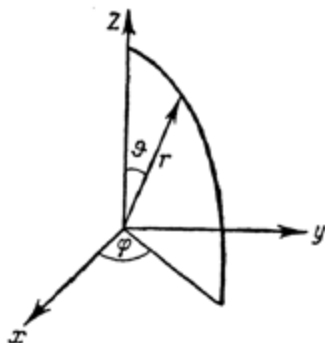


Рис. 8. Сферическая система координат.

Функции от углов $f_s(\vartheta, \varphi)$ являются полиномами степени s относительно $\sin \vartheta$ и $\cos \vartheta$ и могут быть выражены через шаровые функции Лапласа

$$Y_{sm}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_{sm}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}. \quad (8.13)$$

Тогда

$$f_s(\vartheta, \varphi) = \sum_m v_{sm} a_s Y_{sm}(\vartheta, \varphi), \quad (8.14)$$

где $a_s = \sqrt{\frac{4\pi}{2s+1}}$ — нормировочный коэффициент *).

Коэффициенты v_{sm} будут выражаться через производные потенциала кристаллической решетки в точке, где находится ядро иона, т. е. будут зависеть только от свойств кристаллической решетки, но не от координат рассматриваемого электрона.

В результате потенциал запишется в виде

$$V(r, \vartheta, \varphi) = \sum_s r^s \sum_m v_{sm} a_s Y_{sm}(\vartheta, \varphi). \quad (8.15)$$

Выражения для коэффициентов v_{sm} в явной форме можно получить, если исходить из определенных предположений о полях, создаваемых отдельными частицами или группами частиц, окружающими данный ион.

Пусть мы имеем в точках R_i, Θ_i, Φ_i ионы, обладающие эффективными зарядами e_i и создающие потенциал в точке r, ϑ, φ , где находится электрон (рис. 9). Полный потенциал в точке r, ϑ, φ будет **):

$$V(r, \vartheta, \varphi) = e \sum_i \frac{e_i}{\rho_i}. \quad (8.16)$$

Рис. 9. К определению потенциала в точке, где находится электрон.

Рассмотрим потенциал, создаваемый i -м ионом. Величину $1/\rho_i$, обратную расстоянию электрона от i -го иона, можно разложить в ряд следующим образом ***):

$$\frac{1}{\rho_i} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{r^s}{R_i^{s+1}} a_s Y_{s0}(\alpha_i), \quad (8.17)$$

где α_i — угол между направлениями радиусов-векторов R_i и r . Здесь $Y_{s0}(\alpha_i)$ — шаровые функции Лежандра; от азимута вокруг направления R_i потенциал зависеть не будет.

Шаровую функцию $Y_{s0}(\alpha_i)$ в свою очередь можно выразить через произведение шаровых функций $Y_{sm}(\Theta_i, \Phi_i)$ и $Y_{sm}(\vartheta, \varphi)$ по формуле ****)

$$Y_{s0}(\alpha_i) = \sum_{m=-s}^s a_s Y_{sm}^*(\Theta_i, \Phi_i) Y_{sm}(\vartheta, \varphi). \quad (8.18)$$

Согласно (8.16), (8.17) и (8.18) получаем:

$$V(r, \vartheta, \varphi) = \sum_i e e_i \sum_{s=0}^{\infty} \frac{r^s}{R_i^{s+1}} a_s^2 \sum_{m=-s}^s Y_{sm}^*(\Theta_i, \Phi_i) Y_{sm}(\vartheta, \varphi). \quad (8.19)$$

*) Нормировочный коэффициент определен из условия $a_s Y_{s0}(0) = 1$; так как $Y_{s0}(0) = \sqrt{\frac{2s+1}{4\pi}}$, то $a_s = \sqrt{\frac{4\pi}{2s+1}}$.

**) Здесь e — заряд электрона. Потенциал V мы рассчитываем на один электрон, и он дает нам непосредственно потенциальную энергию электрона.

***). См., например, [8], формулы (65.11), (65.21) и (65.22).

****). См. [8] формулы (65.59) и (65.60).

Это можно записать, изменив порядок суммирования, в виде

$$V(r, \vartheta, \varphi) = \sum_s r^s \sum_m \left[\sum_i \frac{ee_i}{R_i^{s+1}} a_s Y_{sm}^*(\theta_i, \Phi_i) \right] a_s Y_{sm}(\vartheta, \varphi). \quad (8.20)$$

Сравнивая с (8.15), находим:

$$v_{sm} = a_s \sum_i \frac{ee_i}{R_i^{s+1}} Y_{sm}^*(\theta_i, \Phi_i). \quad (8.21)$$

В случае операций симметрии, при которых ядро иона (начало координат) остается на месте, а кристаллическая решетка переходит сама в себя, переставляются координаты эквивалентных ионов, т. е. тройка координат R_i, θ_i, Φ_i ; сами же коэффициенты v_{sm} остаются неизменными, что и обуславливает инвариантность потенциала V . Формула (8.19) показывает, что мы имеем для каждого i разложение по степеням отношения $\frac{r}{R_i}$, которое, как уже указывалось выше, значительно меньше единицы. Даже для ближайших ионов это отношение, как правило, не превышает $\frac{1}{4}$.

Множитель $a_s^2 = \frac{4\pi}{2s+1}$ также способствует убыванию последующих членов разложения.

Отметим, что коэффициенты v_{sm} могут быть непосредственно представлены, в согласии с формой потенциала (8.7), и через производные потенциала по координатам [60, 65]. Для этого следует исходить из максвелловской формы шаровых функций как потенциала мультиполей порядка s :

$$(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{(-1)^s}{s!} R_i^{s+1} \frac{\partial^s \left(\frac{1}{R_i} \right)}{\partial X_i^\alpha \partial Y_i^\beta \partial Z_i^\gamma} \quad (\alpha + \beta + \gamma = s), \quad (8.22)$$

где X_i, Y_i, Z_i — прямоугольные координаты i -го иона по отношению к ядру исходного иона. Представляя R_i в виде

$$R_i = \sqrt{(X_i - X)^2 + (Y_i - Y)^2 + (Z_i - Z)^2}, \quad (8.23)$$

где для неподвижного ядра $X = Y = Z = 0$, мы можем в (8.22) заменить дифференцирование по X_i, Y_i, Z_i через дифференцирование по X, Y, Z . Тогда

$$(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{1}{s!} R_i^{s+1} \left(\frac{\partial^s \left(\frac{1}{R_i} \right)}{\partial X^\alpha \partial Y^\beta \partial Z^\gamma} \right)_{X=Y=Z=0} \quad (\alpha + \beta + \gamma = s). \quad (8.24)$$

Функции $Y_{sm}(\theta_i, \Phi_i)$ будут линейными комбинациями функций (α, β, γ) , для которых $\alpha + \beta + \gamma = s$. При $\alpha = \beta = 0, \gamma = s$ мы получаем как раз функцию *)

$$Y_{s0}(\theta_i) = \frac{1}{s!} R_i^{s+1} \left(\frac{\partial^s \left(\frac{1}{R_i} \right)}{\partial Z^s} \right)_0. \quad (8.25)$$

При подстановке соответствующих линейных комбинаций в (8.21) R_i^{s+1} сокращается, а суммирование по i дает производную

$$\sum_i ee_i \left(\frac{\partial^s \left(\frac{1}{R_i} \right)}{\partial X^\alpha \partial Y^\beta \partial Z^\gamma} \right)_0 = \left(\frac{\partial^s}{\partial X^\alpha \partial Y^\beta \partial Z^\gamma} \sum_i \frac{ee_i}{R_i} \right)_0 = \left(\frac{\partial^s V}{\partial X^\alpha \partial Y^\beta \partial Z^\gamma} \right)_0. \quad (8.26)$$

Для коэффициента v_{s0} получится, в частности, выражение

$$v_{s0} = \frac{1}{s!} a_s \left(\frac{\partial^s V}{\partial Z^s} \right)_0. \quad (8.27)$$

*) Значок 0 указывает на $X = Y = Z = 0$.

Помимо случая потенциала, создаваемого ионами, легко учесть и потенциал, создаваемый дипольными молекулами, если дипольные моменты ориентированы по направлению к ядру иона. Потенциал каждого такого диполя с моментом $p_j = e_j \Delta_j$ можно представить как производную (с обратным знаком) по R_j от потенциала, создаваемого зарядом e_j , помещенным на расстоянии R_j , умноженную на Δ_j . Дифференцирование по R_j выражения, стоящего в (8.19) под знаком суммы, и его умножение на Δ_j даст (значок i мы заменяем на значок j):

$$ee_j \Delta_j \sum_{s=0}^{\infty} \frac{r^s}{R_j^{s+2}} a_s^2 (s+1) \sum_{m=-s}^s Y_{sm}^*(\theta_j, \Phi_j) Y_{sm}(\vartheta, \varphi). \quad (8.28)$$

В результате к выражению (8.21) для v_{sm} нужно добавить сумму членов, соответствующую всем диполям:

$$v'_{sm} = a_s (s+1) \sum_j \frac{ee_j \Delta_j}{R_j^{s+2}} Y_{sm}^*(\theta_j, \Phi_j), \quad (8.29)$$

которую, так же как и сумму по i (8.21), в принципе можно вычислить.

Рассмотрим теперь некоторые особенности решения задачи о расщеплении уровней иона под действием возмущения типа (8.1). Для совокупности уровней со значениями квантовых чисел

$$n_1 l_1; n_2 l_2; \dots; n_k l_k; L, S, J, M \quad (8.30)$$

(где $n_1 l_1; n_2 l_2; \dots; n_k l_k$ характеризует электронную оболочку L, S и J — отдельный уровень, а M — его подуровни, совпадающие по энергии для свободного иона) матричные элементы энергии возмущения

$$U = \sum_{\nu} V(r_{\nu}) = \sum_{\nu} V(r_{\nu}, \vartheta_{\nu}, \varphi_{\nu}) \quad (8.31)$$

будут иметь вид

$$U_{ab} = \int \Psi_a^* U \Psi_b d\tau = \int \Psi_{n_1 l_1'; n_2 l_2'; \dots; n_k l_k'; L', S', J', M'}^* U \Psi_{n_1 l_1''; n_2 l_2''; \dots; n_k l_k''; L'', S'', J'', M''} d\tau, \quad (8.32)$$

где Ψ_a и Ψ_b — собственные функции двух состояний из числа рассматриваемых. Разбивая U на четную и нечетную части [см. (8.1) и (8.3)],

$$U = U_{\text{чет}} + U_{\text{нечет}} = \sum_{\nu} V_{\text{чет}}(r_{\nu}) + \sum_{\nu} V_{\text{нечет}}(r_{\nu}), \quad (8.33)$$

мы сразу получаем из условия инвариантности интеграла (8.32), что при Ψ_a и Ψ_b одной четности

$$\int \Psi_a^* U \Psi_b d\tau = \int \Psi_a^* U_{\text{чет}} \Psi_b d\tau, \quad (8.34)$$

а при Ψ_a и Ψ_b разной четности

$$\int \Psi_a^* U \Psi_b d\tau = \int \Psi_a^* U_{\text{нечет}} \Psi_b d\tau. \quad (8.35)$$

В первом приближении теории возмущений, когда поправка к энергии определяется диагональным матричным элементом, имеем:

$$U_a^{(1)} = U_{aa} = \int \Psi_a^* U \Psi_a d\tau = \int \Psi_a^* U_{\text{чет}} \Psi_a d\tau, \quad (8.36)$$

т. е. поправка к энергии, определяющая расщепление уровней в первом приближении, обуславливается лишь четной частью потенциала.

Во втором приближении теории возмущений поправка к энергии будет:

$$U_a^{(2)} = \sum_b \frac{|U_{ab}|^2}{E_a - E_b} = \sum_b \frac{\left| \int \Psi_a^* U \Psi_b d\tau \right|^2}{E_a - E_b}. \quad (8.37)$$

При Ψ_a и Ψ_b различной четности эта поправка будет обуславливаться согласно (8.35) уже нечетной частью потенциала. Ее порядок будет:

$$\frac{\left| \int \Psi_a^* U_{\text{нечет}} \Psi_b d\tau \right|^2}{E_a - E_b} = \left| \int \Psi_a^* U_{\text{нечет}} \Psi_b d\tau \right| \frac{\left| \int \Psi_a^* U_{\text{нечет}} \Psi_b d\tau \right|}{E_a - E_b}. \quad (8.38)$$

Для уровней f -оболочки ионов редких земель матричные элементы нечетной части потенциала не превышают нескольких десятков см^{-1} , а разности энергий четных и нечетных уровней составляют десятки тысяч см^{-1} , поэтому поправка (8.38) ничтожно мала. При учете поправок во втором приближении для уровней f -оболочки можно ограничиться членами типа

$$\frac{\left| \int \Psi_a^* U_{\text{чет}} \Psi_b d\tau \right|^2}{E_a - E_b}, \quad (8.39)$$

для которых Ψ_a и Ψ_b относятся к уровням той же f -оболочки и поэтому имеют одинаковую четность.

Мы, таким образом, обосновали сделанное выше утверждение, что расщепление уровней определяется четной частью потенциала. Представляя потенциал V в виде (8.15), будем для его четной части иметь:

$$V_{\text{чет}}(r, \vartheta, \varphi) = r^2 \sum_{m=-2}^2 v_{2m} a_2 Y_{2m}(\vartheta, \varphi) + r^4 \sum_{m=-4}^4 v_{4m} a_4 Y_{4m}(\vartheta, \varphi) + \dots \quad (8.40)$$

Постоянный член v_{00} , как не дающий расщепления, опущен. Как мы видели (см. стр. 144), квадратичные члены в случае точечных групп кубической системы также обращаются в нуль и разложение (8.15) начинается тогда с членов четвертого порядка.

Ограничиваясь рассмотрением матричных элементов энергии возмущения для уровней электронной оболочки, состоящей из эквивалентных электронов, мы имеем:

$$U_{ab} = \int \Psi_{L'S'J'M'}^* U_{\text{чет}} \Psi_{L''S''J''M''} d\tau. \quad (8.41)$$

Функции $\Psi_{L'S'J'M'}$ и $\Psi_{L''S''J''M''}$ можно приближенно выразить как линейные комбинации произведений одноэлектронных функций $\psi_{nlm_l m_s}$. Благодаря тому, что каждый член в

$$U_{\text{чет}} = \sum_{\nu} V_{\text{чет}}(r_{\nu}, \vartheta_{\nu}, \varphi_{\nu}) \quad (8.42)$$

зависит лишь от координат ν -го электрона, матричный элемент U_{ab} разбивается на сумму матричных элементов вида

$$V_{m'm''} = \int \psi_{nlm'}^*(r, \vartheta, \varphi) V_{\text{чет}} \psi_{nlm''}(r, \vartheta, \varphi) \cdot r^2 dr d\vartheta d\varphi. \quad (8.43)$$

При этом учтено, что V не зависит от спиновых координат, в силу чего $m'_s = m''_s$. Значение m_s не указано потому, что матричный элемент вообще не зависит от m_s . Квантовые числа m_l и m_l'' для краткости обозначены через m' и m'' .

Коэффициенты, при помощи которых U_{ab} выражаются через $V_{m'm''}$, связаны с коэффициентами, при помощи которых $\Psi_{L'S'J'M'}$ и $\Psi_{L''S''J''M''}$ выражаются через произведения одноэлектронных функций, и могут быть найдены по методам, разработанным в теории атомных спектров [9, 65]. При определении поправок к энергии в первом приближении достаточно выразить диагональные элементы

$$U_{MM} = \int \Psi_{LSJM}^* U_{\text{чет}} \Psi_{LSJM} d\tau \quad (8.44)$$

через элементы $V_{m'm''}$. В этом случае для нахождения энергии уровня с некоторым M , при заданных L , S и J , нужно вычислить $V_{m'm''}$ согласно (8.43) и выразить U_{MM} через $V_{m'm''}$.

Вычисление матричных элементов $V_{m'm''}$ производится следующим образом. Представляя одноэлектронную функцию в обычном виде

$$\psi_{nlm'}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm'}(\vartheta, \varphi) \quad (8.45)$$

и подставляя в (8.43) выражение (8.40) для четной части потенциала, находим:

$$V_{m'm''} = \overline{r^2} \sum_{m=-2}^2 v_{2m} a_2 \int Y_{lm'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{lm''}(\vartheta, \varphi) Y_{2m}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi + \\ + \overline{r^4} \sum_{m=-4}^4 v_{4m} a_4 \int Y_{lm'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{lm''}(\vartheta, \varphi) Y_{4m}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi + \\ + \overline{r^6} \sum_{m=-6}^6 v_{6m} a_6 \int Y_{lm'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{lm''}(\vartheta, \varphi) Y_{6m}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi + \dots, \quad (8.46)$$

где

$$\overline{r^s} = \int r^s R_{nl}^2(r) r^2 dr \quad (8.47)$$

— среднее значение r^s .

В то время как $\overline{r^s}$ зависит от распределения электронной плотности для электрона с квантовыми числами n и l , а v_{sm} — от электрических свойств кристаллической решетки, интегралы по шаровым функциям представляют вполне определенные коэффициенты, порядка единицы, значения которых зависят от l , m' , m'' . Для f -электронов $l=3$, поэтому m' и m'' могут принимать значения от -3 до $+3$. Весьма существенно, что в силу симметрии поля в разложении (8.40) будет отсутствовать ряд членов. Как мы уже видели, для точечных групп кубической системы квадратичные члены, содержащие $Y_{2m}(\vartheta, \varphi)$, вообще отсутствуют. Далее, при наличии оси порядка n , функция

$$Y_{sm}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_{sm}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (8.48)$$

должна переходить сама в себя при повороте на угол $\frac{2\pi}{n}$ [иначе потенциал (8.20) не будет инвариантным]. Следовательно,

$$e^{im \frac{2\pi}{n}} = 1. \quad (8.49)$$

поэтому m может принимать лишь значения, кратные n , т. е.

$$m = 0, \pm n, \pm 2n, \dots \text{ (ось } C_n). \quad (8.50)$$

В соответствии с этим в (8.46) будут присутствовать следующие члены:

$$\left. \begin{array}{llll} \text{ось } C_2 & v_{20}, v_{2, \pm 2}; & v_{40}, v_{4, \pm 2}, v_{4, \pm 4}; & v_{60}, v_{6, \pm 2}, v_{6, \pm 4}, v_{6, \pm 6}; \\ \text{ось } C_3 & v_{20} & ; & v_{40}, v_{4, \pm 3} & ; & v_{60}, v_{6, \pm 3}, v_{6, \pm 6}; \\ \text{ось } C_4 & v_{20} & ; & v_{40}, v_{4, \pm 4} & ; & v_{60}, v_{6, \pm 4}; \\ \text{ось } C_6 & v_{20} & ; & v_{40} & ; & v_{60}, v_{6, \pm 6}. \end{array} \right\} \quad (8.51)$$

Интегралы

$$I_{lm'm''}^{sm} = a_s \int Y_{lm'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{lm''}(\vartheta, \varphi) Y_{sm}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (8.52)$$

можно представить в виде произведений

$$\frac{a_s}{(2\pi)^{3/2}} \int_0^\pi P_{lm'}(\cos \vartheta) P_{lm''}(\cos \vartheta) P_{sm}(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{-i(m'-m''-m)\varphi} d\varphi. \quad (8.53)$$

Второй множитель отличен от нуля лишь при

$$m' - m'' = m. \quad (8.54)$$

Это определяет возможные значения m' и m'' . В частности, при $m=0$ имеем $m'=m''$.

При условии (8.54) интеграл (8.52) принимает вид (учитывая, что $\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$ и

$$\frac{a_s}{\sqrt{2\pi}} = \sqrt{\frac{2}{2s+1}})$$

$$I_{lm'm''}^{s0} = \sqrt{\frac{2}{2s+1}} \int P_{lm'} P_{lm''} P_{s, m'-m''} \sin \vartheta d\vartheta, \quad (8.55)$$

а при $m' - m'' = m = 0$

$$I_{lmm}^{s0} = \sqrt{\frac{2}{2s+1}} \int P_{lm}^2 P_{s0} \sin \vartheta d\vartheta. \quad (8.56)$$

Так как произведение $P_{lm'}(\cos \vartheta) P_{lm''}(\cos \vartheta)$ представляет полином степени $2l$ относительно $\cos \vartheta$ и $\sin \vartheta$, то он разлагается на сумму полиномов $P(\cos \vartheta)$ порядка, не превышающего $2l$. Поэтому s не может превышать $2l$. При $l=3$ мы получаем $s \leq 6$ и в выражении (8.46) члены с $s > 6$ будут отсутствовать.

Значения интегралов $I_{lm'm''}^{s0}$ можно вычислить в общем виде [66, 60, 9]. В табл. 49 приведены эти значения для случая f -электронов ($l=3$). Формулы (8.46) для матричных элементов $V_{m'm''}$ можно окончательно записать для случая $l=3$ в виде

$$V_{m'm''} = \overline{r^2} \sum_{m=-2}^2 v_{2m} I_{3m'm''}^{2m} + \overline{r^4} \sum_{m=-4}^4 v_{4m} I_{3m'm''}^{4m} + \overline{r^6} \sum_{m=-6}^6 v_{6m} I_{3m'm''}^{6m}. \quad (8.57)$$

Благодаря тому, что в силу симметрии в (8.57) остается лишь часть членов, для каждого случая нужно брать только значения $I_{3m'm''}^{sm}$ для которых m удовлетворяют условию (8.50), т. е. значения, соответствующие коэффициентам v_{sm} , приведенным в (8.51). Например, при наличии оси шестого порядка это будут значения интегралов при $m' = m'' = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ для $s=2, 4, 6$ и при $m' = \pm 3, m'' = \mp 3$ для $s=6$. Мы получаем в результате следующие матричные элементы (8.57):

$$\left. \begin{aligned} V_{00} &= \overline{r^2} v_{20} \frac{4}{15} + \overline{r^4} v_{40} \frac{2}{11} + \overline{r^6} v_{60} \frac{100}{429}, \\ V_{\pm 1, \pm 1} &= \overline{r^2} v_{20} \frac{1}{5} + \overline{r^4} v_{40} \frac{1}{33} - \overline{r^6} v_{60} \frac{25}{143}, \\ V_{\pm 2, \pm 2} &= \overline{r^2} v_{20} 0 - \overline{r^4} v_{40} \frac{7}{33} + \overline{r^6} v_{60} \frac{10}{143}, \\ V_{\pm 3, \pm 3} &= -\overline{r^2} v_{20} \frac{1}{3} + \overline{r^4} v_{40} \frac{1}{11} - \overline{r^6} v_{60} \frac{5}{429}, \\ V_{\pm 3, \mp 3} &= -\overline{r^6} v_{6, \pm 6} \frac{5\sqrt{924}}{429}. \end{aligned} \right\} \quad (8.58)$$

С помощью этих матричных элементов мы можем вычислять расщепления уровней конфигураций, состоящих из эквивалентных f -электронов, в случае, когда имеется ось симметрии шестого порядка.

Для случая одного электрона и отсутствия спина диагональные матричные элементы V_{00} , $V_{\pm 1, \pm 1} = V_{11}$ и $V_{\pm 2, \pm 2} = V_{22}$ сразу дают энергии уровней с $m=0$ (невыврожденного) и с $m=\pm 1$ и $m=\pm 2$ (дважды вырожденных, раздельно или совместно, в зависимости от наличия других элементов симметрии помимо оси шестого порядка). Наличие недиагональных элементов $V_{\pm 3, \mp 3}$ наряду с диагональными элементами $V_{\pm 3, \pm 3} = V_{33}$ приводит к расщеплению уровней с $M=\pm 3$ на два, в полном соответствии с табл. 43. Однако благодаря малости недиагональных элементов расщепление будет очень мало.

Значения интеграла $I_{3m'm''}^{sm} = \sqrt{\frac{2}{2s+1}} \int P_{3m'} P_{3m''} P_{sm} \sin \vartheta d\vartheta$

m'	m''	$m' - m''$	Значения интеграла		
			при $s = 2$	при $s = 4$	при $s = 6$
± 3	± 3	0	$-\frac{5}{15} = -\frac{1}{3}$	$\frac{3}{33} = \frac{1}{11}$	$-\frac{5}{429}$
± 2	± 2	0	0	$-\frac{7}{33}$	$\frac{30}{429} = \frac{10}{143}$
± 1	± 1	0	$\frac{3}{15} = \frac{1}{5}$	$\frac{1}{33}$	$-\frac{75}{429} = -\frac{25}{143}$
0	0	0	$\frac{4}{15}$	$\frac{6}{33} = \frac{2}{11}$	$\frac{100}{429}$
± 3	± 2	± 1	$\frac{5}{15} = \frac{1}{3}$	$-\frac{\sqrt{30}}{33}$	$\frac{\sqrt{175}}{429} = \frac{5\sqrt{7}}{429}$
± 2	± 1	± 1	$\frac{\sqrt{15}}{15}$	$\frac{\sqrt{32}}{33}$	$-\frac{\sqrt{2625}}{429} = -\frac{5\sqrt{105}}{429}$
± 1	0	± 1	$\frac{\sqrt{2}}{15}$	$\frac{\sqrt{15}}{33}$	$-\frac{5\sqrt{350}}{429}$
0	∓ 1	± 1	$-\frac{\sqrt{2}}{15}$	$-\frac{\sqrt{15}}{33}$	$\frac{5\sqrt{350}}{429}$
∓ 1	∓ 2	± 1	$-\frac{\sqrt{15}}{15}$	$-\frac{\sqrt{32}}{33}$	$\frac{\sqrt{2625}}{429} = \frac{5\sqrt{105}}{429}$
∓ 2	∓ 3	± 1	$-\frac{5}{15} = -\frac{1}{3}$	$\frac{\sqrt{30}}{33}$	$-\frac{\sqrt{175}}{429} = -\frac{5\sqrt{7}}{429}$
± 3	± 1	± 2	$-\frac{\sqrt{10}}{15}$	$\frac{\sqrt{54}}{33}$	$-\frac{5\sqrt{28}}{429}$
± 2	0	± 2	$-\frac{\sqrt{20}}{15}$	$-\frac{\sqrt{3}}{33}$	$\frac{5\sqrt{224}}{429}$
± 1	∓ 1	± 2	$-\frac{\sqrt{24}}{15}$	$-\frac{\sqrt{40}}{33}$	$-\frac{5\sqrt{420}}{429}$
0	∓ 2	± 2	$-\frac{\sqrt{20}}{15}$	$-\frac{\sqrt{3}}{33}$	$\frac{5\sqrt{224}}{429}$
∓ 1	∓ 3	± 2	$-\frac{\sqrt{10}}{15}$	$\frac{\sqrt{54}}{33}$	$-\frac{5\sqrt{28}}{429}$

Таблица 49 (продолжение)

m'	m''	$m' - m''$	Значения интеграла		
			при $s = 2$	при $s = 4$	при $s = 6$
± 3	0	± 3	0	$-\frac{\sqrt{63}}{33}$	$\frac{5\sqrt{84}}{429}$
± 2	∓ 1	± 3	0	$-\frac{\sqrt{14}}{33}$	$-\frac{5\sqrt{378}}{429}$
± 1	∓ 2	± 3	0	$\frac{\sqrt{14}}{33}$	$\frac{5\sqrt{378}}{429}$
0	∓ 3	± 3	0	$\frac{\sqrt{63}}{33}$	$-\frac{5\sqrt{84}}{429}$
± 3	∓ 1	± 4	0	$\frac{\sqrt{42}}{33}$	$-\frac{5\sqrt{210}}{429}$
± 2	∓ 2	± 4	0	$\frac{\sqrt{70}}{33}$	$\frac{5\sqrt{504}}{429}$
± 1	∓ 3	± 4	0	$\frac{\sqrt{42}}{33}$	$-\frac{5\sqrt{210}}{429}$
± 3	∓ 2	± 5	0	0	$\frac{5\sqrt{462}}{429}$
± 2	∓ 3	± 5	0	0	$-\frac{5\sqrt{462}}{429}$
± 3	∓ 3	± 6	0	0	$-\frac{5\sqrt{924}}{429}$

Порядок величины расщепления, зависящего от абсолютного значения m , определяется членами в (8.58), содержащими $r^2 v_{20}$. Разности энергий подуровней в этом случае будут (в единицах $r^2 v_{20}$)

$$\left. \begin{array}{l} V_{00} - V_{11} \\ \frac{4}{15} - \frac{1}{5} = \frac{1}{15} \end{array} \quad \begin{array}{l} V_{11} - V_{22} \\ \frac{1}{5} - 0 = \frac{3}{15} \end{array} \quad \begin{array}{l} V_{22} - V_{33} \\ 0 - \left(-\frac{1}{3}\right) = \frac{1}{3} = \frac{5}{15} \end{array} \right\} \quad (8.59)$$

т. е. будут относиться как 1:3:5, возрастая с увеличением m .

При учете спина и переходе к конфигурациям, состоящим из эквивалентных f -электронов, картина расщепления получается более сложной, но все же можно сделать ряд общих выводов [65]. Уровни с $M \not\equiv 0 \pmod{3}$ не расщепляются совсем (как это требует симметрия), а уровни с $M \equiv 0 \pmod{3}$ расщепляются незначительно. Наибольшие расщепления при заданном S получаются для уровней термов с наибольшим L . Для них расстояния между подуровнями с различными M возрастают с увеличением M подобно случаю (8.59). Это имеет место и в большинстве других случаев.

При отрицательном v_{20} для случая одного f -электрона глубже лежат подуровни с малыми M ; то же имеет место и для оболочек f^2 и f^3 ; для оболочек f^4 , f^5 и f^6

порядок подуровней получается обратный в силу некоторой дополнительности свойств оболочек f^k и f^{14-k} (см., например, § 2, табл. 15). Полная дополнительность имеет место для оболочек f^k и f^{14-k} ; картина расщепления получается совершенно аналогичная, только расстояния между уровнями уменьшаются для оболочки f^{14-k} по сравнению с оболочкой f^k ($k < 7$). Порядок расположения подуровней в отношении значений M получается обратный. Для оболочки f^7 в первом приближении расщепление равно нулю.

Более сложные соотношения получаются при расщеплении уровней для точечных групп кубической системы, для которых $v_{20} = 0$, и расщепление, в основном, определяется членами, содержащими v_{40} .

В заключение мы вновь рассмотрим вопрос о связи между состояниями свободного иона, характеризруемыми значениями квантового числа M , и состояниями иона в поле заданной симметрии, характеризованными значениями квантового числа μ (см. § 7, стр. 127). При расщеплении уровней свободного иона подуровни с определенным μ соответствуют состояниям, возникающим из состояний свободного иона, для которых

$$M \equiv \mu \pmod{n}. \quad (8.60)$$

Таким образом, из состояний свободного иона с $M = \dots, -2n, -n, 0, n, 2n, \dots$ возникают состояния с $\mu = 0$, из состояний с $M = \dots, -2n+1, -n+1, 1, n+1, 2n+1, \dots$ возникают состояния с $\mu = 1$, и т. д.

Мы имеем следующее соответствие:

$$\left. \begin{aligned} M = \dots, -2n, \quad -n, \quad 0, n, \quad 2n, \quad \dots &\rightarrow \mu = 0, \\ \{ M = \dots, -2n+1, -n+1, \quad 1, n+1, 2n+1, \dots &\rightarrow \mu = +1, \\ M = \dots, -2n-1, -n-1, -1, n-1, 2n-1, \dots &\rightarrow \mu = -1, \\ \{ M = \dots, -2n+2, -n+2, \quad 2, n+2, 2n+2, \dots &\rightarrow \mu = +2, \\ M = \dots, -2n-2, -n-2, -2, n-2, 2n-2, \dots &\rightarrow \mu = -2. \end{aligned} \right\} \quad (8.61)$$

Например, при наличии оси C_3 ($n=3$) значения $M = \dots, -6, -3, 0, +3, +6, \dots$ соответствуют $\mu = 0$, значения $M = \dots, -5, -2, +1, +4, +7, \dots$ соответствуют $\mu = +1$ и, наконец, значения $M = \dots, -7, -4, -1, +2, +5, \dots$ соответствуют $\mu = -1$.

С точки зрения расщепления уровней существенным является следующее обстоятельство. При наличии выделенной оси порядка n расщепление обычно определяется, в основном, исходным значением M , причем уровни со значениями $+M$ и $-M$ совпадают точно или приближенно (последнее в тех случаях, когда вырождение снимается полем, см. табл. 43 и 44). Классификация уровней по их значениям M сохраняет свой смысл, но является уже не точной, а приближенной. В случае групп кубической симметрии дело обстоит сложнее, так как для дважды и трижды вырожденных уровней получается совпадение энергий для состояний с различными (по абсолютным значениям) μ . Однако и в этом случае можно говорить о значениях M (уже ряде значений!), соответствующих данному уровню.

Следовательно, приближенной характеристикой каждого подуровня в картине расщепления являются квантовые числа M тех состояний свободного иона, которые переходят в состояния иона в поле заданной симметрии, соответствующие данному подуровню. Точной характеристикой подуровней будут, разумеется, квантовые числа μ . Примером может служить расщепление в поле симметрии D_{3h} четного уровня с $J=6$. Согласно табл. 43 имеем состояния следующей симметрии [все приближенно четные (g)]:

$$\left. \begin{aligned} M = 0 \quad \pm 1 \quad \pm 2 \quad \pm 3 \quad \pm 4 \quad \pm 5 \quad \pm 6 \\ A_0^+ A_0^- \quad E_1 \quad E_2 \quad A_2^+ A_2^- \quad E_2 \quad E_1 \quad A_0^+ A_0^- \end{aligned} \right\} \quad (8.62)$$

Практически мы получим расщепление на семь подуровней (уровни A_8^+ и A_8^- при $M = \pm 3$ и уровни A_6^+ и A_6^- при $M = \pm 6$ будут приблизительно совпадать), для которых $|M| = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$, и именно значения $|M|$ будут определять положение подуровней. Так, для уровня $4f^{21}I_6$ расчет дает следующую картину расщепления [65]:

$$\left. \begin{array}{cccccccc} M = & 0 & \pm 1 & \pm 2 & \pm 3 & \pm 4 & \pm 5 & \pm 6 \\ & -177,7 & -163,8 & -122,7 & -56,3 & 32,5 & 139,5 & 259,5 \end{array} \right\}. \quad (8.63)$$

Здесь указаны положения подуровней (в см^{-1}) относительно первоначального нерасщепленного уровня.

Расщепление уровней с $M = \pm 3$ получается равным всего $0,3 \text{ см}^{-1}$, а расщепление уровней с $M = \pm 6$ еще значительно меньше.

Характеристика уровней при помощи квантовых чисел μ оказывается необходимой лишь при рассмотрении более тонких эффектов.

Возможность приближенной характеристики подуровней картины расщепления при помощи квантовых чисел M связана с тем обстоятельством, что собственные функции состояния иона в поле заданной симметрии (Ψ) при определенных условиях мало отличаются от собственных функций $\Psi_{JM}^{(0)}$ свободного иона. Рассматривая потенциал решетки V как возмущение, мы получаем для уровня с заданным J матрицу возмущения с элементами

$$U_{M' M''} = \int \Psi_{JM'}^{(0)*} U \Psi_{JM''}^{(0)} d\tau, \quad (8.64)$$

собственные значения которой дают искомые положения подуровней, возникающих из этого уровня при его расщеплении. Квантовые числа M' и M'' меняются от J до $-J$, принимая по $2J+1$ значений. Таким образом, ранг матрицы равен $2J+1$. Действием других уровней мы при этом пренебрегаем.

При $J=3$ имеем, например, матрицу седьмого ранга

$$\begin{vmatrix} U_{3,3} & U_{3,2} & U_{3,1} & U_{3,0} & U_{3,-1} & U_{3,-2} & U_{3,-3} \\ U_{2,3} & U_{2,2} & U_{2,1} & U_{2,0} & U_{2,-1} & U_{2,-2} & U_{2,-3} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ U_{-3,3} & U_{-3,2} & U_{-3,1} & U_{-3,0} & U_{-3,-1} & U_{-3,-2} & U_{-3,-3} \end{vmatrix} \quad (8.65)$$

Если бы все элементы матрицы типа (8.65) были величинами одного порядка, то правильные собственные функции, соответствующие энергиям подуровней (собственным значениям матрицы), являлись бы линейными комбинациями всех функций $\Psi_{JM}^{(0)}$ ($M = J, J-1, \dots, -J$) и квантовые числа M уже не могли бы характеризовать эти подуровни. Однако в силу свойств симметрии потенциала матрица значительно упрощается: часть матричных элементов обращаются в нуль, часть оставшихся элементов будут весьма малыми. Для частного случая (для случая одного f -электрона при пренебрежении спином, см. стр. 151) мы это уже видели выше; данный случай получается, если положить в (8.64) $J=l=3$, $M=m$ и взять потенциал поля с осью симметрии шестого порядка C_6 . Согласно (8.58) в матрице (8.65) остаются лишь диагональные элементы и, кроме того, недиагональные элементы $U_{-3,3} = V_{-3,3}$ и $U_{3,-3} = V_{3,-3}$, являющиеся малыми. В результате диагональные элементы сразу дают положение подуровней, а собственные функции, соответствующие этим подуровням, будут совпадать с функциями $\Psi_m^{(0)}$. Аналогичные соотношения будут получаться и для уровней многоэлектронной системы. В самом деле, матричные элементы (8.64) должны быть инвариантными относительно всех операций симметрии. При повороте вокруг оси C_n на угол $\frac{2\pi}{n}$ потенциал U не изменяется, а функции $\Psi_{JM}^{(0)}$ и $\Psi_{JM''}^{(0)}$

умножаются на множители $e^{-iM'\frac{2\pi}{n}}$ и $e^{iM''\frac{2\pi}{n}}$, т. е. интеграл умножается на множитель
$$e^{-i(M'-M'')\frac{2\pi}{n}}. \quad (8.66)$$

Условие инвариантности требует, чтобы этот множитель равнялся 1, откуда вытекает:

$$M' - M'' = kn, \quad (8.67)$$

где $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, в согласии с формулами (8.54) и (8.50), выведенными выше для частного случая. В силу (8.60) мы находим, что отличаться от нуля могут лишь матричные элементы, связывающие состояния с одинаковыми квантовыми числами μ . Для каждого μ мы получаем свою матрицу возмущения, которая в отличие от матрицы типа (8.65) будет содержать лишь матричные элементы для состояний с

$$M = \mu, \mu \pm n, \mu \pm 2n, \dots \quad (8.68)$$

Так, при $J = 6$ и $n = 6$ [случай, рассмотренный выше, см. (8.62)] мы получим следующие матрицы:

$$\left. \begin{aligned} \mu = 0 \quad & \begin{vmatrix} V_{6,6} & V_{6,0} & V_{6,-6} \\ V_{0,6} & V_{0,0} & V_{0,-6} \\ V_{-6,6} & V_{-6,0} & V_{-6,-6} \end{vmatrix} & \mu = 1 \quad \begin{vmatrix} V_{5,5} & V_{5,-1} \\ V_{-1,5} & V_{-1,-1} \end{vmatrix} \\ & & \mu = -1 \quad \begin{vmatrix} V_{1,1} & V_{1,-5} \\ V_{-5,1} & V_{-5,-5} \end{vmatrix} \\ \mu = 2 \quad & \begin{vmatrix} V_{4,4} & V_{4,-2} \\ V_{-2,4} & V_{-2,-2} \end{vmatrix} & \\ \mu = -2 \quad & \begin{vmatrix} V_{2,2} & V_{2,-4} \\ V_{-4,2} & V_{-4,-4} \end{vmatrix} & \mu = 3 \quad \begin{vmatrix} V_{3,3} & V_{3,-3} \\ V_{-3,3} & V_{-3,-3} \end{vmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (8.69)$$

на которые распадается матрица типа (8.65).

При малости недиагональных элементов положение подуровней в картине расщепления будет определяться диагональными матричными элементами $V_{\mu\mu}$, $V_{6,6} = V_{-6,-6}$; $V_{1,1} = V_{-1,-1}$; $V_{5,5} = V_{-5,-5}$; $V_{2,2} = V_{-2,-2}$; $V_{4,4} = V_{-4,-4}$; $V_{3,3} = V_{-3,-3}$, которые в конкретном случае и дают значения энергии (8.63). Равенство элементов $V_{MM} = V_{-M,-M}$ связано с тем, что в электрическом поле оба направления вращения равноправны. Собственные функции, соответствующие заданному μ , приближенно равны:

$$\left. \begin{aligned} \text{для } \mu = 0 & \quad \Psi_{6,6}^{(0)}, \quad \Psi_{6,0}^{(0)}, \quad \Psi_{6,-6}^{(0)} \\ \text{для } \mu = \pm 1 & \quad \Psi_{6,\pm 5}^{(0)}, \quad \Psi_{6,\mp 1}^{(0)} \\ \text{для } \mu = \pm 2 & \quad \Psi_{6,\pm 4}^{(0)}, \quad \Psi_{6,\mp 2}^{(0)} \\ \text{для } \mu = 3 & \quad \Psi_{6,3}^{(0)}, \quad \Psi_{6,-3}^{(0)} \end{aligned} \right\} \quad (8.70)$$

Действие недиагональных элементов приведет к некоторому перемешиванию функций с заданным значением μ .

При значениях $\mu = \pm 1$ и $\mu = \pm 2$ возникает двукратное вырождение в силу того, что матрицы для $+\mu$ и $-\mu$ являются тождественными. Это вырождение в соответствии с табл. 43 [см. также (8.62)] сохраняется и при учете влияния недиагональных членов.

§ 9. ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ УРОВНЯМИ ЭНЕРГИИ ИОНОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Для иона, входящего в состав кристаллической решетки, возможны переходы между уровнями, соответствующие как разрешенным, так и запрещенным переходам для свободного иона. При этом каждому переходу между уровнями свободного иона с заданными значениями J' и J'' будет соответствовать совокупность переходов между подуровнями, получающимися при расщеплении первоначальных уровней полем кристаллической решетки. Возможные комбинации подуровней определяются правилами отбора, обусловленными симметрией поля.

Сначала мы разберем вопрос о различных типах излучения для ионов редкоземельных элементов в кристаллах, а затем рассмотрим правила отбора для этих типов излучения в зависимости от симметрии поля.

Для свободных ионов редких земель возможны обычные дипольные (электрические дипольные) переходы — между уровнями разной четности, а также магнитные (магнитные дипольные) переходы и квадрупольные (электрические квадрупольные) переходы — между уровнями одной четности [см. (5.1) и (5.2)]. Для квантового числа J согласно (5.9) и (5.10) правила отбора имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1 && (\text{дипольное и магнитное излучение}), \\ \Delta J &= 0, \pm 1, \pm 2 && (\text{квадрупольное излучение}). \end{aligned} \right\} \quad (9.1)$$

Благодаря отсутствию выделенного направления излучение является неполяризованным. Вероятности обычных дипольных переходов превосходят вероятности магнитных и квадрупольных переходов по порядку величины в 10^6 раз, т. е. они в миллионы раз больше, и поэтому переходы между уровнями одной четности — магнитные и квадрупольные — относят к числу *запрещенных* переходов — они запрещены в дипольном приближении *).

При возбуждении одного из электронов оболочки f^k свободного иона редкоземельного элемента переходы

$$f^k \rightarrow f^{k-1}d \quad \text{и} \quad f^k \rightarrow f^{k-1}s \quad (9.2)$$

между четными и нечетными уровнями будут дипольными. В отличие от этого переходы между различными уровнями оболочки f^k , т. е. комбинации уровней одной четности, будут магнитными или квадрупольными.

Для иона в кристалле следует ожидать, что действие поля окружающих частиц на этот ион будет велико для более внешних s - и d -электронов и значительно меньше для более внутренних электронов f -оболочки. Весьма характерные спектры ионов редкоземельных элементов в кристаллах, обладающие выраженной дискретной структурой, естественным образом объясняются как обусловленные переходами между уровнями f -оболочки. Интенсивность подобных спектров имеет порядок величины, как раз соответствующий переходам, запрещенным в дипольном приближении. Существенно, что наряду с магнитными и квадрупольными переходами следует ожидать и дипольных переходов между уровнями одной четности, в нарушение обычного правила отбора. Действительно, запрет для дипольного излучения переходов между уровнями одной четности связан с наличием у свободного атома центра симметрии, совпадающего с ядром. Для иона в кристаллической решетке, занимающего равновесное положение, не являющееся центром симметрии, такие переходы будут уже возможны. Таким образом, если при вхождении иона в состав кристаллической решетки его ядро перестает быть центром симметрии, то появляются «вынужденные» дипольные переходы между уровнями одной четности. Это будет иметь место для точечных групп, лишенных центра симметрии (т. е. для всех групп, кроме O_h , T_h , D_{6h} , D_{4h} , D_{3h} , D_{2h} , C_{6h} , C_{4h} , C_{3h} , C_{2h} и C_i , см. табл. 38). Появление вынужденных дипольных переходов между уровнями одной четности связано с нечетной частью потенциала

*) То-есть когда мы ограничиваемся лишь дипольным излучением, пренебрегая изменением фазы волны на расстояниях порядка размеров атома. Отброшенные члены будут порядка $\left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^2$ по сравнению с единицей, где λ — длина волны, т. е. величина порядка $5 \cdot 10^{-5}$ см, a — размеры атома, т. е. величина порядка 10^{-8} см, что и дает $\left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^2 \sim 10^{-6}$

решетки V [см. (8.8)]. Однако даже если центр симметрии и сохраняется для равновесного положения иона в решетке, то при колебаниях иона центр симметрии исчезает. С колебаниями иона будет связано нарушение правила отбора, приводящее к дипольным переходам между уровнями одной четности.

Оценка порядка величины интенсивности излучений различных типов при переходах между уровнями f -оболочки была произведена Ван-Флеком [67]. Вероятности вынужденных дипольных переходов, связанных с нарушением правил отбора при исчезновении центра симметрии, согласно самой грубой оценке оказываются величинами того же порядка, что и вероятности магнитных и квадрупольных переходов, т. е. они в миллионы раз меньше вероятностей обычных дипольных переходов между уровнями различной четности. Более детально этот вопрос был разобран Бруром, Гортером и Хохсагеном [68]. Согласно их оценке интенсивность квадрупольного излучения меньше интенсивности магнитного излучения, а интенсивность вынужденного дипольного излучения, наоборот, может быть заметно больше последней.

Рассмотрим подробнее вероятности переходов различных типов. Вероятности переходов выражаются следующими формулами [68]:

$$A_{\text{дип}} = \frac{64\pi^4}{3\hbar c^3} \nu^8 P_0^2 \quad (\text{дипольное излучение}), \quad (9.3)$$

$$A_{\text{магн}} = \frac{64\pi^4}{3\hbar c^3} \nu^8 M_0^2 \quad (\text{магнитное излучение}), \quad (9.4)$$

$$A_{\text{квадр}} = \frac{32\pi^6}{5\hbar c^5} \nu^5 Q^2 \quad (\text{квадрупольное излучение}), \quad (9.5)$$

где ν — частота излучения, \hbar — постоянная Планка и c — скорость света.

Здесь P_0^2 , M_0^2 и Q_0^2 — квадраты «матричных амплитуд» дипольного момента P , магнитного момента M и квадрупольного момента Q — квадраты или суммы квадратов матричных элементов этих величин для рассматриваемых переходов (подробнее см. ниже, стр. 164).

Вместо вероятности переходов можно ввести соответствующую силу осциллятора f . Мы имеем:

$$A = \frac{8\pi^2 e^2}{c^3 m} \nu^2 f, \quad (9.6)$$

где m — масса электрона.

Для частоты $\nu_0 = 6 \cdot 10^{14}$, соответствующей длине волны

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = \frac{3 \cdot 10^{10}}{6 \cdot 10^{14}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 5000 \text{ \AA},$$

мы имеем численное соотношение

$$A = 2,66 \cdot 10^8 f, \quad (9.7)$$

а для любой частоты ν

$$A = 2,66 \cdot 10^8 \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2 f = 2,66 \cdot 10^8 \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 f. \quad (9.8)$$

Обратно, сила осциллятора f выражается через вероятность перехода A по формуле

$$f = \frac{c^3 m}{8\pi^2 \nu^2 e^2} A \quad (9.9)$$

или

$$f = 0,376 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^2 A = 0,376 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 A. \quad (9.10)$$

Так как длительность возбужденного состояния τ (время жизни) есть величина, обратная вероятности перехода

$$\tau = \frac{1}{A}, \quad (9.11)$$

то мы получаем следующие вероятности переходов и силы осцилляторов при различных длительностях возбужденного состояния:

$$\left. \begin{array}{cccccccccc} \tau (\text{сек}) = & 10^{-8} & 10^{-7} & 10^{-6} & 10^{-5} & 10^{-4} & 10^{-3} & 10^{-2} & 10^{-1} & 1 \\ (\text{сек}^{-1}) = & 10^8 & 10^7 & 10^6 & 10^5 & 10^4 & 10^3 & 10^2 & 10 & 1 \\ f = 4 \cdot 10^{-1} & 4 \cdot 10^{-2} & 4 \cdot 10^{-3} & 4 \cdot 10^{-4} & 4 \cdot 10^{-5} & 4 \cdot 10^{-6} & 4 \cdot 10^{-7} & 4 \cdot 10^{-8} & 4 \cdot 10^{-9} & \end{array} \right\} \quad (9.12)$$

Для сил осцилляторов здесь даны округленные значения для видимой области (соответствующие $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, точнее $\lambda = 5150 \text{ \AA}$).

Выражая вероятности (9.3) — (9.5) через соответствующие силы осцилляторов, мы получим:

$$f_{\text{дип}} = \frac{8\pi^2 m}{3\hbar e^2} \nu P_0^2 \quad (\text{дипольное излучение}), \quad (9.13)$$

$$f_{\text{магн}} = \frac{8\pi^2 m}{3\hbar e^2} \nu M_0^2 \quad (\text{магнитное излучение}), \quad (9.14)$$

$$f_{\text{квадр}} = \frac{4\pi^4 m}{5\hbar e^2 c^2} \nu^3 Q_0^2 \quad (\text{квадрупольное излучение}). \quad (9.15)$$

Формулы (9.3) — (9.5) дают вероятности спонтанных переходов в излучении. Эти вероятности могут быть определены экспериментально путем измерения длительностей возбужденного состояния, с которыми они связаны формулой (9.11).

Другой способ определения вероятностей переходов и соответствующих им сил осцилляторов состоит в измерении коэффициента поглощения, который связан с вероятностью поглощения. В свою очередь, вероятность поглощения B связана с вероятностью испускания A известным соотношением Эйнштейна

$$B = \frac{c^3}{8\pi\hbar\nu^3} A, \quad (9.16)$$

где B — вероятность поглощения одним атомом, отнесенная к единице плотности излучения.

Найдем зависимость между B и коэффициентом поглощения. Число актов поглощения за 1 сек при n_0 атомах в 1 см^3 и при плотности излучения ρ будет:

$$n_0 B \rho. \quad (9.17)$$

ρ — плотность монохроматического излучения. Вследствие конечной ширины линии поглощения необходимо рассматривать вероятность поглощения $B(\nu)$, отнесенную к единице интервала частот, с которой вероятность B связана формулой

$$B = \int B(\nu) d\nu. \quad (9.18)$$

Число актов поглощения за 1 сек в 1 см^3 , рассчитанное на интервал частот $d\nu$, будет:

$$n_0 B(\nu) \rho(\nu) d\nu, \quad (9.19)$$

где $\rho(\nu)$ — спектральная плотность излучения. На опыте определяется не непосредственно $B(\nu)$, а коэффициент поглощения $\alpha(\nu)$ путем измерения ослабления интенсивности светового пучка первоначальной интенсивности $I_0(\nu)$ на некотором пути x . Мы имеем:

$$I(\nu) = I_0(\nu) e^{-\alpha(\nu)x}, \quad (9.20)$$

откуда

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I}. \quad (9.21)$$

Связь между $B(\nu)$ и $\alpha(\nu)$ легко получается, если учесть, что уменьшение интенсивности светового пучка на отрезке dx равно, с одной стороны, согласно (9.20)

$$dI(\nu) = -\alpha(\nu) I_0(\nu) e^{-\alpha(\nu)x} dx = -\alpha(\nu) I(\nu) dx, \quad (9.22)$$

а с другой стороны, согласно (9.19), принимая во внимание, что $\rho(\nu) = \frac{I(\nu)}{c}$ и что при каждом акте поглощения в объеме, имеющем размер dx , исчезает квант $h\nu$,

$$dI(\nu) = -n_0 B(\nu) \frac{I(\nu)}{c} h\nu dx. \quad (9.23)$$

Сравнение (9.22) и (9.23) дает:

$$n_0 \frac{h\nu}{c} B(\nu) = \alpha(\nu). \quad (9.24)$$

В силу (9.18) и (9.24)

$$B = \int B(\nu) d\nu = \frac{1}{n_0} \frac{c}{h\nu} \int \alpha(\nu) d\nu. \quad (9.25)$$

Подставляя это выражение для B в (9.16), мы получаем для вероятности спонтанного перехода

$$A = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B = \frac{1}{n_0} \frac{8\pi\nu^3}{c^2} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (9.26)$$

а для силы осциллятора, учитывая (9.9),

$$f = \frac{c^3 m}{8\pi^2 \nu^2 e^2} A = \frac{1}{n_0} \frac{cm}{\pi e^2} \int \alpha(\nu) d\nu. \quad (9.27)$$

Измеряя коэффициент поглощения для линии или полосы поглощения, как функцию частоты ν , мы можем определить A и f .

Применяя формулу (9.27) к опытным данным, удобно вводить коэффициент поглощения k , отнесенный к молярной концентрации C поглощающих атомов, равной единице:

$$\alpha = Ck, \quad (9.28)$$

где $C = \frac{n_0}{N}$, n_0 — число атомов в 1 см^3 , а N — число Авогадро. Рассчитывая коэффициент поглощения не на единицу интервала частот, а на единицу интервала волновых чисел ν/c , мы получим для силы осциллятора формулу Кравца, впервые выведенную им в 1912 г. [16] *)

$$f = \frac{1}{N} \frac{c^2 m}{\pi e^2} \int k \left(\frac{\nu}{c} \right) d \left(\frac{\nu}{c} \right). \quad (9.29)$$

Отметим, что наблюдаемые силы осцилляторов зависят от показателя преломления n исследуемого вещества. Теоретические значения сил осцилляторов (9.13), (9.14) и (9.15) необходимо умножить на $\frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$, n и $\frac{n(n^2 + 2)^3}{9}$ для дипольного, магнитного и квадрупольного излучений соответственно [68]. При показателе преломления $n = 1.33$ (для воды) эти множители будут равны 1.19; 1.33 и 2.10.

Оценим теперь порядок величины вероятностей (9.3), (9.4) и (9.5). Дипольный момент P и квадрупольный момент Q имеют порядок er_0 и er_0^2 соответственно, где r_0 — среднее расстояние электрона от ядра, а магнитный мо-

*) Если молярную концентрацию относить не к 1 см^3 , а к 1 л , то $C = \frac{1000 n_0}{N}$

и в формуле (9.29) появится множитель 1000. Численное значение коэффициента $\frac{1000 c^2 m}{N \pi e^2}$ равно $1.88 \cdot 10^{-9}$ [139].

мент \mathcal{M} имеет порядок магнетона Бора $\mu_0 = \frac{e\hbar}{4\pi mc}$. Поэтому мы положим:

$$P_0^2 = e^2 r_0^2 \beta, \quad (9.30)$$

$$\mathcal{M}_0^2 = \mu_0^2 \gamma, \quad (9.31)$$

$$Q_0^2 = e^2 r_0^4 \delta. \quad (9.32)$$

Здесь β , γ и δ — множители, зависящие от свойств комбинирующих уровней и требующие более подробного рассмотрения, которое мы и произведем несколько ниже.

Вероятности перехода (9.3)—(9.5) можно записать в виде

$$A_{\text{дип}} = \frac{64\pi^4 e^2}{3\hbar c^3} \nu^3 r_0^2 \beta = 2,67 \cdot 10^{-21} \nu^3 r_0^2 \beta, \quad (9.33)$$

$$A_{\text{магн}} = \frac{64\pi^4 \mu_0^2}{3\hbar c^3} \nu^3 \gamma = 1,00 \cdot 10^{-42} \nu^3 \gamma, \quad (9.34)$$

$$A_{\text{квадр}} = \frac{32\pi^6 e^2}{5\hbar c^5} \nu^5 r_0^4 \delta = 8,8 \cdot 10^{-42} \nu^5 r_0^4 \delta. \quad (9.35)$$

В эти выражения входят постоянные множители, зависящие только от атомных констант, далее частотный множитель ν^3 (для дипольного и магнитного излучения) или ν^5 (для квадрупольного излучения), затем множитель, содержащий r_0 (для дипольного и квадрупольного излучений), и, наконец, множители β , γ и δ . Полагая для видимой области спектра $\nu = 6 \cdot 10^{14}$ ($\lambda = \frac{c}{\nu} = 5 \cdot 10^{-5}$ см = 5000 Å) и округляя численные коэффициенты, поскольку речь идет только о порядке величины, мы будем иметь:

$$A_{\text{дип}} = 6 \cdot 10^{23} r_0^2 \beta, \quad (9.36)$$

$$A_{\text{магн}} = 2 \cdot 10^2 \gamma, \quad (9.37)$$

$$A_{\text{квадр}} = 7 \cdot 10^{32} r_0^4 \delta. \quad (9.38)$$

При $r_0 = 10^{-8}$ см = 1 Å и $\beta = \gamma = \delta = 1$ мы получаем самую грубую оценку вероятностей переходов

$$A_{\text{дип}} \sim 10^8 \text{ сек}^{-1}, \quad A_{\text{магн}} \sim 10^2 \text{ сек}^{-1}, \quad A_{\text{квадр}} \sim 10^1 \text{ сек}^{-1}. \quad (9.39)$$

Соответствующие длительности возбужденных состояний будут:

$$\tau_{\text{дип}} \sim 10^{-8} \text{ сек}, \quad \tau_{\text{магн}} \sim 10^{-2} \text{ сек}, \quad \tau_{\text{квадр}} \sim 10^{-1} \text{ сек}. \quad (9.39a)$$

Как мы видим, вероятности магнитных и квадрупольных переходов в согласии со сказанным выше в миллионы раз меньше вероятностей дипольных переходов.

Для интересующего нас случая ионов редких земель оценки можно уточнить. Прежде всего, для r_0 — среднего расстояния электронов от ядра — следует взять данные по размерам f -оболочек. Средний квадрат расстояния электрона от ядра для водородоподобных атомов равен *)

$$\overline{r^2} = a_0 \frac{n^2}{2Z^2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)], \quad (9.40)$$

*) См., например, [8], стр. 22.

где a_0 — радиус первой орбиты водородного атома. Для электронов $4f$ ($n=4$, $l=3$) это дает множитель 360. Вводя вместо Z его эффективное значение $Z_{эфф}$, получим:

$$\langle \bar{r}^2 \rangle_{4f} = \frac{360 a_0^2}{Z_{эфф}^2}. \quad (9.41)$$

Применение этой формулы при значениях $Z_{эфф} = 30$ (что соответствует постоянной экранирования $\sigma = 35$ при $Z = 65$, см. стр. 65 и 73) дает:

$$\langle \bar{r}^2 \rangle_{4f} = \frac{360 \cdot (0,529 \cdot 10^{-8})^2}{30^2} = 0,112 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2,$$

откуда

$$\sqrt{\langle \bar{r}^2 \rangle}_{4f} = 0,32 \cdot 10^{-8} \text{ см}. \quad (9.42)$$

Следует учесть, что взятое нами эффективное значение $Z_{эфф}$ основывается на постоянных экранирования, вычисленных из взаимодействия спин-орбита, зависящего от среднего значения $1/r^3$; при этом роль областей, близких к ядру, несомненно, получается преувеличенной. Поэтому для r следует брать несколько большие значения и мы положим для лантаноидов

$$r_0 = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,5 \text{ \AA}. \quad (9.43)$$

При таких размерах f -оболочки получаются правильные величины расщеплений уровней под действием потенциала кристаллической решетки [определяемые формулами типа (8.9) и (8.10), в которые входят \bar{r}^2 и \bar{r}^4]. При еще больших значениях r_0 получились бы расщепления, значительно превышающие действительно наблюдаемые. Подстановка значений r_0 в (9.36) и (9.38) дает коэффициенты $1,5 \cdot 10^7$ и $0,5$ и мы получаем:

$$A_{дип} = 1,5 \cdot 10^7 \beta \text{ сек}^{-1}, \quad (9.44)$$

$$A_{магн} = 2 \cdot 10^2 \gamma \text{ сек}^{-1}, \quad (9.45)$$

$$A_{квадр} = 0,5 \delta \text{ сек}^{-1}. \quad (9.46)$$

Существенно, что благодаря малым размерам f -оболочки значительно уменьшается вероятность квадрупольных переходов; при $\delta = 1$ она не превышает $0,5 \text{ сек}^{-1}$ ($\tau = 2 \text{ сек}$).

Рассмотрим теперь значения коэффициентов β , γ и δ . Согласно формулам (9.30)—(9.32) мы имеем:

$$\beta = \frac{P_0^2}{e^2 r_0^2}, \quad (9.47)$$

$$\gamma = \frac{M_0^2}{\mu_0^2}, \quad (9.48)$$

$$\delta = \frac{Q_0^2}{e^2 r_0^4}. \quad (9.49)$$

Для определения β , γ и δ необходимо исследовать матричные элементы P_{ab} , M_{ab} и Q_{ab} .

Для магнитного и квадрупольного излучений коэффициенты γ , δ будут обычно, как показывает подробное исследование соответствующих матричных элементов магнитного момента и квадрупольного момента, величинами порядка десятых или сотых долей единицы. Таким образом, согласно (9.45) и (9.46) можно ожидать для магнитного излучения вероятности перехода порядка сек^{-1}

или нескольких десятков сек^{-1} , а для квадрупольного излучения — порядка сотых долей сек^{-1} . При $\gamma = \delta = \frac{1}{10}$ мы получаем:

$$A_{\text{магн}} = 20 \text{ сек}^{-1}, \quad A_{\text{квадр}} = 0,05 \text{ сек}^{-1}. \quad (9.50)$$

Для дипольных переходов между уровнями разной четности, разрешенных правилами отбора (5.1), коэффициент β может быть порядка единицы. Наоборот, в интересующем нас случае переходов между уровнями одной четности коэффициент β будет очень мал. Его величина связана со степенью нарушения правил отбора, запрещающих подобные переходы, и пропорциональна квадрату отношения нечетной части $U'_{\text{нечет}}$ потенциала решетки к разности энергий уровней противоположной четности

$$\beta \sim n^2 \left(\frac{U'_{\text{нечет}}}{E_{\text{чет}} - E_{\text{нечет}}} \right)^2. \quad (9.51)$$

В случае ионов редких земель $E_{\text{чет}} - E_{\text{нечет}}$ будет разностью энергий уровней конфигураций f^k и ближайших к ним уровней конфигураций противоположной четности $f^{k-1}s$ и $f^{k-1}d$.

Нечетная часть $U'_{\text{нечет}}$ потенциала решетки характеризует нарушение симметрии для иона, входящего в состав кристаллической решетки, т. е. тот факт, что ядро иона перестает быть центром симметрии. $U'_{\text{нечет}}$ складывается, вообще говоря, из двух частей — статической и динамической:

$$U'_{\text{нечет}} = U_{\text{нечет}} + U_{\text{колеб}}. \quad (9.52)$$

Здесь $U_{\text{нечет}}$ — нечетная часть потенциала, действующего на ион, занимающий равновесное положение (статическая часть), а $U_{\text{колеб}}$ — нечетная часть потенциала, возникающая при колебаниях иона (динамическая часть). По порядку величины

$$U_{\text{колеб}} \sim U_{\text{чет}} \frac{R}{r_0}, \quad (9.53)$$

где $U_{\text{чет}}$ — четная часть потенциала, действующего на ион, занимающий равновесное положение, а R/r_0 — отношение амплитуды колебаний иона R около этого положения к размерам электронной оболочки.

Коэффициент n^2 в формуле (9.51) связан с числом уровней конфигураций противоположной четности, которые приходится учитывать при расчете влияния нечетной части потенциала решетки, и может достигать нескольких сот или тысяч [68].

Для оценки (9.51) в случае ионов редких земель необходимо знать, прежде всего, порядок величины $U'_{\text{нечет}}$. Из величины расщеплений уровней ионов, определяющихся четной частью потенциала $U_{\text{чет}}$, следует, что $U_{\text{чет}} \sim 100 \text{ см}^{-1}$. Можно полагать, что $U_{\text{нечет}}$ заметно меньше, примерно порядка 10 см^{-1} . Тот же порядок получится и для $U_{\text{колеб}}$ согласно (9.53) при амплитуде колебаний $R \sim 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}$ [68] и $r_0 \sim 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ [см. (9.43)]:

$$U_{\text{колеб}} = 100 \text{ см}^{-1} \frac{0,5 \cdot 10^{-9}}{0,5 \cdot 10^{-8}} = 10 \text{ см}^{-1}. \quad (9.54)$$

Взяв для $U'_{\text{нечет}}$ значение 10 см^{-1} , для $E_{\text{чет}} - E_{\text{нечет}}$ — значение $40\,000 \text{ см}^{-1}$ и полагая $n^2 = 1000$, мы получим согласно (9.51):

$$\beta = 1000 \left(\frac{10}{40\,000} \right)^2 \approx 6 \cdot 10^{-6}, \quad (9.55)$$

откуда

$$A_{\text{дип}} \sim 10^3 \text{ сек}^{-1}. \quad (9.56)$$

Согласно (9.50) и (9.56) мы имеем для вероятностей переходов различного рода и соответствующих им длительностей возбужденного состояния

$$\left. \begin{aligned} A_{\text{дип}} &\sim 10^8 \text{ сек}^{-1}, & A_{\text{магн}} &\sim 20 \text{ сек}^{-1}, & A_{\text{квадр}} &\sim 0,05 \text{ сек}^{-1}, \\ \tau_{\text{дип}} &\sim 10^{-8} \text{ сек}, & \tau_{\text{магн}} &\sim 0,05 \text{ сек}, & \tau_{\text{квадр}} &\sim 20 \text{ сек}. \end{aligned} \right\} \quad (9.57)$$

Таким образом, для дипольных переходов между уровнями f -оболочки можно ожидать больших вероятностей, чем для магнитных и, тем более, для квадрупольных переходов.

Приведенные значения определяют ожидаемый порядок вероятностей. Учитывая грубость произведенных оценок, для получения верхнего предела вероятностей переходов различного рода следует эти значения увеличить. Умножая их на 10, мы получаем максимальные значения

$$\left. \begin{aligned} A_{\text{дип}} &\sim 10^4 \text{ сек}^{-1}, & A_{\text{магн}} &\sim 2 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}, & A_{\text{квадр}} &\sim 0,5 \text{ сек}^{-1}, \\ \tau_{\text{дип}} &\sim 10^{-4} \text{ сек}, & \tau_{\text{магн}} &\sim 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ сек}, & \tau_{\text{квадр}} &\sim 2 \text{ сек}. \end{aligned} \right\} \quad (9.58)$$

Приведенные оценки относятся к вероятностям переходов для лантаноидов. Для актиноидов вероятности переходов будут больше за счет увеличения размеров оболочки $5f$ по сравнению с оболочкой $4f$, что должно особенно сказываться на вероятности дипольного излучения, которая возрастает благодаря увеличению взаимодействия иона с его окружением при увеличении размеров электронной оболочки. Экспериментально определенные коэффициенты поглощения для актиноидов действительно превышают соответствующие коэффициенты для лантаноидов [42], что будет подробнее рассмотрено в § 22.

Если вместо вероятностей рассматривать силы осцилляторов, то согласно (9.57), (9.58) и (9.12) мы получим:

$$\left. \begin{aligned} \text{ожидаемые} & & & & & \\ \text{значения} & f_{\text{дип}} \sim 4 \cdot 10^{-6}, & f_{\text{магн}} \sim 8 \cdot 10^{-8}, & f_{\text{квадр}} \sim 2 \cdot 10^{-10}, \\ \text{максимальные} & & & & & \\ \text{значения} & f_{\text{дип}} \sim 4 \cdot 10^{-5}, & f_{\text{магн}} \sim 8 \cdot 10^{-7}, & f_{\text{квадр}} \sim 2 \cdot 10^{-9}. \end{aligned} \right\} \quad (9.59)$$

Оценки (9.59) соответствуют данным, приведенным в работе Брура, Гортера и Хохсагена [68], за исключением данных для квадрупольного излучения. В указанной работе при оценке силы осцилляторов для квадрупольного излучения допущены численные ошибки: значения $2 \cdot 10^{-9}$ и $4 \cdot 10^{-10}$ для f , приведенные на стр. 235 и 241 этой работы, должны быть уменьшены в сто раз.

Оценки коэффициентов β , γ и δ основываются, как уже указывалось выше, на исследовании величин P_0^2 , M_0^2 и Q_0^2 , входящих в формулы (9.47) — (9.49). Для перехода между невырожденными уровнями a и b эти величины равны квадратам модулей матричных элементов

$$P_0^2 = |P_{ab}|^2 = \left| \int \Psi_a^* P \Psi_b d\tau \right|^2, \quad (9.60)$$

$$M_0^2 = |M_{ab}|^2 = \left| \int \Psi_a^* \vec{M} \Psi_b d\tau \right|^2, \quad (9.61)$$

$$Q_0^2 = |Q_{ab}|^2 = \left| \int \Psi_a^* Q \Psi_b d\tau \right|^2, \quad (9.62)$$

где Ψ_a и Ψ_b — собственные функции комбинирующих состояний. Величины (9.60) — (9.62) можно выразить через суммы квадратов модулей составляющих векторов P

и \mathfrak{M} и тензора Q

$$|P_{ab}|^2 = |(P_x)_{ab}|^2 + |(P_y)_{ab}|^2 + |(P_z)_{ab}|^2 = \sum_{\alpha} |(P_{\alpha})_{ab}|^2, \quad (9.63)$$

$$|\mathfrak{M}_{ab}|^2 = |(\mathfrak{M}_x)_{ab}|^2 + |(\mathfrak{M}_y)_{ab}|^2 + |(\mathfrak{M}_z)_{ab}|^2 = \sum_{\alpha} |(\mathfrak{M}_{\alpha})_{ab}|^2, \quad (9.64)$$

$$|Q_{ab}|^2 = |(Q_{xx})_{ab}|^2 + |(Q_{yy})_{ab}|^2 + |(Q_{zz})_{ab}|^2 + 2|(Q_{xy})_{ab}|^2 + 2|(Q_{xz})_{ab}|^2 + 2|(Q_{yz})_{ab}|^2 = \sum_{\alpha\beta} |(Q_{\alpha\beta})_{ab}|^2. \quad (9.65)$$

Матричные элементы в правой части этих формул имеют вид

$$(A_{\tau})_{ab} = \int \Psi_a^* A_{\tau} \Psi_b d\tau, \quad (9.66)$$

где A_{τ} — составляющая соответствующего момента. Расчет вероятностей перехода сводится к вычислению матричных элементов (9.66). Свойствами этих матричных элементов определяются и правила отбора. В силу свойств симметрии векторов P и \mathfrak{M} и тензора Q , с одной стороны, и собственных функций Ψ_a и Ψ_b , с другой стороны, отличны от нуля лишь те матричные элементы, которые при всех возможных операциях симметрии остаются неизменными — *инвариантные* относительно операций симметрии.

Когда рассматривается переход между вырожденными уровнями, то его вероятность определяется суммой выражений типа (9.60), (9.61) или (9.62) для дипольного, магнитного или квадрупольного излучений соответственно. Необходимо суммировать по всем вырожденным между собой начальным и конечным состояниям и разделить на кратность вырождения начального уровня *). При этом мы получаем выражения

$$P_0^2 = \frac{1}{g_a} \sum_{ab} P_{ab}^2, \quad \mathfrak{M}_0^2 = \frac{1}{g_a} \sum_{ab} \mathfrak{M}_{ab}^2, \quad Q_0^2 = \frac{1}{g_a} \sum_{ab} Q_{ab}^2, \quad (9.67)$$

(дипольное (магнитное (квадрупольное
излучение) излучение) излучение)

которые надо подставлять в (9.3)–(9.5) для расчета полных вероятностей перехода [или в (9.13)–(9.15) для расчета сил осцилляторов] и в (9.47)–(9.49) для определения коэффициентов β , γ и δ , через которые затем можно выразить вероятности по формулам (9.33)–(9.35).

Если речь идет о переходе между уровнями атома или иона с определенными J , то $g_a = 2J' + 1$, где J' — квантовое число начального уровня, а суммирование производится по всем значениям магнитного квантового числа M' для начального уровня ($M = J', J' - 1, \dots, -J'$) и по всем значениям магнитного квантового числа M'' для конечного уровня ($M'' = J'', J'' - 1, \dots, -J''$).

Мы получаем:

$$P_0^2 = \frac{1}{2J' + 1} \sum_{M'M''} |P_{M'M''}|^2, \quad \mathfrak{M}_0^2 = \frac{1}{2J' + 1} \sum_{M'M''} |\mathfrak{M}_{M'M''}|^2, \quad Q_0^2 = \frac{1}{2J' + 1} \sum_{M'M''} |Q_{M'M''}|^2.$$

(дипольное (магнитное (квадрупольное
излучение) излучение) излучение) (9.68)

Для спектров кристаллов и растворов интенсивности отдельных составляющих при расщеплении заданной линии иона полем окружающих частиц будут определяться величинами (9.60)–(9.62), когда имеется переход между невырожденными уровнями, и величинами (9.67), когда имеется переход между вырожденными уровнями. Если измеряется полная интенсивность всех составляющих картины расщепления, соответствующей переходу $J' \rightarrow J''$, то она определяется полной вероятностью перехода, пропорциональной суммам (9.68) для дипольного, магнитного и квадрупольного излучений соответственно. Именно этот случай мы имеем для отдельных полос поглощения и флуоресценции ионов редких земель в растворах, соответствующих переходам $J' \rightarrow J''$ (см. § 22). Измеряя для таких полос коэффициенты поглощения (в спектрах

*) При условии, что все вырожденные между собой состояния возбуждаются в равной степени (естественное возбуждение).

поглощения) и времена жизни (в спектрах флуоресценции), определяют вероятности переходов, выражающиеся согласно (9.68) через суммы матричных элементов, умноженные на $\frac{1}{2J'+1}$ *).

Остановимся теперь более подробно на оценке порядков величин коэффициентов β , γ и δ . Рассмотрим сначала квадрупольное и магнитное излучения.

Для квадрупольного излучения порядок коэффициента δ , равного согласно (9.49) $Q_0^2 e^2 r_0^4$, определяется величинами матричных элементов составляющих квадрупольного момента. Эти матричные элементы для случая одного электрона могут быть выражены через величины $e\bar{r}^2$ (\bar{r}^2 — среднее значение квадрата расстояния электрона от ядра), умноженные на численные коэффициенты, зависящие от квантовых чисел комбинирующих уровней. Как показывают численные расчеты, для случая нормальной связи получаются коэффициенты δ , значительно меньшие единицы; в частности, для переходов $4f^2 F_{7/2} - 4f^2 F_{5/2}$ и $4f^{13} 2F_{7/2} - 4f^{13} 2F_{5/2}$ (переходы между составляющими основных дублетов ионов церия и иттербия) эти коэффициенты равны $2/105$ и $8/315$ **). Для переходов между уровнями оболочки f^k при $1 < k < 13$ можно также ожидать значений коэффициента δ , не превышающих сотых и десятых долей единицы.

Для магнитного излучения коэффициент γ , равный согласно (9.50) M_0^2/μ_0^2 , может быть вычислен в явном виде [68]. Для переходов с $\Delta J = 0$ получается $\gamma = \alpha^2 (\Delta g)^2 \times J(J+1)$, где Δg — разность множителей g комбинирующих уровней (см. § 11, стр. 192), а α — коэффициент, характеризующий взаимодействие спин-орбита для этих уровней. При отсутствии подобного взаимодействия $\alpha = 0$ и магнитное излучение отсутствует. α порядка отношения мультиплетного расщепления к расстоянию между различными мультиплетами. Для атомов редких земель можно ожидать значений α порядка $1/10$. При $\alpha = \frac{1}{10}$, $\Delta g = \frac{1}{2}$ и $J = 4$ мы получаем $\gamma = 0,05$. Для случая $\Delta J = \pm 1$ получаются значения α того же порядка за исключением переходов между уровнями одного мультиплетта, когда $\alpha = 1$. В последнем случае для перехода $2F_{5/2} - 2F_{7/2}$ получается $\gamma = 4/7 \approx 0,6$. Во всяком случае можно считать, что γ , так же как и δ , составляет десятки или сотые доли единицы. Этот результат и был использован выше.

Рассмотрим теперь коэффициент β , равный $P_0^2/e^2 r_0^2$, для случая вынужденного дипольного излучения, когда мы имеем переход между уровнями одной четности подобно квадрупольному и магнитному излучению. Матричные элементы составляющих дипольного момента

$$(P_a)_{ab} = \int \Psi_a^* P_a \Psi_b d\tau, \quad (9.69)$$

через которые выражаются P_0^2 для разрешенных переходов между уровнями разной четности являются величинами порядка $e r_0$ при условии, что функции Ψ_a и Ψ_b достаточно сильно перекрываются. Матричные элементы (9.69) обращаются в нуль, если функции Ψ_a и Ψ_b одной четности. Это обусловливается тем, что $(P_a)_{ab}$ неинвариантно относительно инверсии [P_a меняет знак при инверсии, а произведение $\Psi_a^* \Psi_b$ не меняет его, следовательно, $(P_a)_{ab}$ меняет знак]. При наличии в возмущающем потенциале нечетной части $U'_{\text{нечет}}$ деление волновых функций на четные и нечетные уже не будет строгим и благодаря этому $(P_a)_{ab}$ может отличаться от нуля. В первом приближении теории возмущений функции Ψ_a и Ψ_b будут равны

$$\left. \begin{aligned} \Psi_a &= \Psi_a^{(0)} + \sum_d c_{ad} \Psi_d^{(0)} \\ \Psi_b &= \Psi_b^{(0)} + \sum_d c_{bd} \Psi_d^{(0)} \end{aligned} \right\} \quad (9.70)$$

где Ψ_d — функции противоположной четности по сравнению с Ψ_a и Ψ_b , а коэффициенты c равны

$$c_{ad} = \frac{\int \Psi_d^{(0)*} U'_{\text{нечет}} \Psi_a^{(0)} d\tau}{E_a - E_d}, \quad c_{bd} = \frac{\int \Psi_d^{(0)*} U'_{\text{нечет}} \Psi_b^{(0)} d\tau}{E_b - E_d}. \quad (9.71)$$

*) В работе Брура, Гортера и Хохсагена [68] входящие в (9.68) суммы обозначены через \bar{P}^2 , \bar{M}^2 и \bar{Q}^2 .

**) См. [9], стр. 246—249, формулы (9.16) и (9.17) и табл. 19 (при этом нужно положить $n' = n'' = 4$, $l' = l'' = 3$). S в табл. 19 соответствует сумме в (9.68).

Благодаря разной четности функций Ψ_d и функций Ψ_a и Ψ_b входящие в (9.71) матричные элементы нечетной части $U'_{\text{нечет}}$ потенциала являются инвариантами и могут отличаться от нуля.

Подстановка (9.70) и (9.71) в (9.69) дает:

$$(P_a)_{ab} = \sum_d \left(c_{ad}^* \int \Psi_d^{(0)*} P_a \Psi_b^{(0)} d\tau + c_{bd} \int \Psi_a^{(0)*} P_a \Psi_d^{(0)} d\tau \right), \quad (9.72)$$

где суммирование производится по всем состояниям d , с которыми комбинируют состояния a и b .

В выражении (9.72) матричные элементы $\int \Psi_d^{(0)*} P_a \Psi_b^{(0)} d\tau$, соответствующие переходам между состояниями противоположной четности, будут, как указывалось выше, порядка er_0 , а коэффициенты c согласно (9.71) порядка $\frac{U'_{\text{нечет}}}{E_{\text{чет}} - E_{\text{нечет}}}$, где $E_{\text{чет}} - E_{\text{нечет}}$ — разность энергий уровней противоположной четности. Обозначая через n среднее число членов, входящих в сумму (9.72) и являющихся существенными, получим для порядка величины $(P_a)_{ab}$ значение

$$(P_a)_{ab} \sim n \frac{U'_{\text{нечет}}}{E_{\text{чет}} - E_{\text{нечет}}} er_0, \quad (9.73)$$

и для порядка величины $\beta = \frac{P_0^2}{e^2 r_0^2}$ значение

$$\beta \sim n^2 \left(\frac{U'_{\text{нечет}}}{E_{\text{чет}} - E_{\text{нечет}}} \right)^2. \quad (9.74)$$

Эта формула и была приведена выше [см. формулу (9.51)].

Оценка для конкретных случаев числа n показывает, что оно составляет несколько десятков и поэтому n^2 порядка 1000 [68].

Нечетная часть потенциала кристаллической решетки будет включать помимо статической части $U_{\text{нечет}}$ имеющей вид (8.8), и динамическую часть, связанную с колебаниями. При колебаниях ядро иона смещается из положения равновесия. Обозначая его смещения через X, Y, Z , мы можем ввести координаты электрона относительно ядра x', y', z' . При этом координаты электрона x, y, z относительно положения равновесия $X = Y = Z = 0$ будут

$$x = x' + X, \quad y = y' + Y, \quad z = z' + Z. \quad (9.75)$$

Подстановка (9.75) в выражение (8.7) для четной части потенциала дает члены вида

$$U_{\text{колеб}} = \frac{1}{2!} \left[2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 x'X + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \right)_0 x'Y + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \right)_0 Xy' + \dots \right] + \\ + \frac{1}{4!} \left[4 \left(\frac{\partial^4 V}{\partial x^4} \right)_0 x'^3 X + \dots \right] + \dots \quad (9.76)$$

Члены, линейные относительно X, Y, Z , будут уже нечетными по отношению к координатам x', y', z' ; по сравнению с (8.8) они будут порядка $X/x, Y/y, Z/z$, т. е. порядка R/r_0 , где r_0 — амплитуда колебаний ядра. Таким образом, в сумме

$$U'_{\text{нечет}} = U_{\text{нечет}} + U_{\text{колеб}} \quad (9.77)$$

второй член имеет порядок

$$U_{\text{колеб}} \sim \frac{R}{r_0} U_{\text{чет}} \quad (9.78)$$

Это — результат, который был нами использован выше [см. формулу (9.51)].

Рассмотрим теперь правила отбора для переходов между уровнями иона, находящегося в поле заданной симметрии.

Прежде всего разберем правила отбора для квантового числа J , характеризующего состояние свободного атома, обладающего сферической симметрией.

Для интересующего нас случая слабого поля (расщепление в поле мало по сравнению с мультиплетным расщеплением, см. стр. 105) это квантовое число приближенно сохраняет свой смысл.

Для магнитного и квадрупольного излучений правила отбора для J остаются приближенно справедливыми:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad \text{т. е. } |\Delta J| \leq 1 \quad (\text{магнитное излучение}), \quad (9.79)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \quad \text{т. е. } |\Delta J| \leq 2 \quad (\text{квадрупольное излучение}). \quad (9.80)$$

Это объясняется тем, что магнитное и квадрупольное излучения в основном связаны не с влиянием поля, действующего на ион, а со свойствами самого иона. В противоположность этому для вынужденного дипольного излучения правило отбора (9.1) для свободного атома нарушается и становятся возможными переходы с $|\Delta J| > 1$. В этом случае приближенно справедливы правила отбора

$$\left. \begin{aligned} \Delta J &\leq 4 \text{ в полях без центра симметрии} \\ \Delta J &\leq 2 \text{ в полях с центром симметрии} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &(\text{вынужденное} \\ &\text{дипольное из-} \\ &\text{лучение}). \end{aligned} \quad (9.81)$$

Дипольное излучение рассматриваемого типа (для переходов между уровнями одной четности) для свободного атома отсутствует. Его появление определяется электрическим полем, действующим на ион, и поэтому оно подчиняется иным правилам отбора, чем излучение свободного атома.

Для вывода правила отбора (9.81) достаточно рассмотреть вид формулы (9.72) для матричных элементов составляющих дипольного момента, взятых по отношению к состояниям Ψ_a и Ψ_b , соответствующим квантовым числам J' и J'' . Матричные элементы $\int \Psi_a^{(0)*} P_a \Psi_b^{(0)} d\tau$ и $\int \Psi_a^{(0)*} P_a \Psi_a^{(0)} d\tau$ отличны от нуля при $|\Delta J| \leq 1$. Коэффициенты c_{ad} и c_{bd} выражаются через матричные элементы $\int \Psi_a^{(0)*} U'_{\text{нечет}} \Psi_a^{(0)} d\tau$ и $\int \Psi_a^{(0)*} U'_{\text{нечет}} \Psi_b^{(0)} d\tau$. Для статической части $U_{\text{нечет}}$ потенциала $U'_{\text{нечет}}$, содержащей согласно (8.8) в качестве основных — члены третьей степени относительно x, y, z , возможны изменения $|\Delta J|$, равные 3. Для динамической части $U_{\text{колеб}}$, содержащей согласно (9.76) в качестве основных — члены первой степени относительно x', y' и z' , возможны изменения $|\Delta J|$, равные 1. В результате полное изменение $|\Delta J|$, обусловленное статической частью потенциала, может равняться 4, а обусловленное динамической частью потенциала — 2. Мы имеем:

$$|\Delta J| \leq 4 \quad (\text{для статической части потенциала}), \quad (9.82)$$

$$|\Delta J| \leq 2 \quad (\text{для динамической части потенциала}). \quad (9.83)$$

При наличии центра симметрии $U_{\text{нечет}}$ обращается в нуль (см. § 8, стр. 144, а также стр. 157) и должно иметь место правило отбора (9.83). При отсутствии центра симметрии переходы определяются обеими частями потенциала ($U_{\text{нечет}}$ и $U_{\text{колеб}}$) и должно иметь место правило отбора (9.82). Это и дает нам правило отбора в виде (9.81).

Более слабые переходы могут возникать за счет членов более высоких степеней в разложении потенциала по координатам электрона x, y, z . Для членов пятой степени в $U_{\text{нечет}}$ возможны изменения $|\Delta J|$, равные 5 для матричных элементов потенциала, а для членов третьей степени в $U_{\text{колеб}}$ [возникающих из членов четвертой степени в $U'_{\text{нечет}}$, см. (8.7), (9.75) и (9.76)] — изменения $|\Delta J|$, равные 3. Полные изменения ΔJ получаются равными

$$|\Delta J| \leq 6 \quad (\text{для статической части потенциала}), \quad (9.84)$$

$$|\Delta J| \leq 4 \quad (\text{для динамической части потенциала}). \quad (9.85)$$

Как мы видели в § 8 [формула (8.19)], разложение потенциала происходит по параметру r_0/R , где r_0 — расстояние электрона, а R — расстояние ядер соседних ионов или молекул до рассматриваемого ядра. Поэтому члены пятой степени в $U_{\text{иетер}}$ будут

на множитель $\left(\frac{r_0}{R}\right)^2 = \frac{r_0^2}{R^2}$ меньше членов третьей степени; то же соотношение будет справедливо для членов третьей степени и первой степени в $U_{\text{колеб.}}$. Вероятность

переходов умножится на фактор $\left(\frac{r_0^2}{R^2}\right)^2 = \left(\frac{r_0}{R}\right)^4$, который при $\frac{r_0}{R} = \frac{1}{4}$ равен $1/256$.

Помимо этих более слабых переходов возможно появление слабых переходов с большими изменениями квантового числа J за счет того, что состояния с различными J будут перемешиваться под влиянием потенциала решетки, а именно, его четной части. К функциям Ψ_a и Ψ_b будут добавляться кроме членов типа $c_{2a}\Psi_a$, содержащих функции Ψ_a противоположной четности, члены типа $e_{ag}\Psi_g$ и $e_{bg}\Psi_g$, содержащие функции Ψ_g той же четности, где

$$e_{ag} = \frac{\int \Psi_g^{(0)*} U'_{\text{чет}} \Psi_a d\tau}{E_a - E_g}, \quad e_{bg} = \frac{\int \Psi_g^{(0)*} U'_{\text{чет}} \Psi_b d\tau}{E_b - E_g}. \quad (9.86)$$

Коэффициенты e будут порядка $\frac{U'_{\text{чет}}}{E_a - E_g}$, вероятность соответствующих переходов будет содержать множитель $\left(\frac{U'_{\text{чет}}}{E_a - E_g}\right)^2$. При $U'_{\text{чет}} = 100 \text{ см}^{-1}$ и $E_a - E_g \approx 3000 \text{ см}^{-1}$ это дает множитель порядка $\frac{1}{1000} = 10^{-3}$. За счет квадратичных членов в $U'_{\text{чет}}$ мы получаем дополнительное изменение квантового числа J на ± 2 , что также приводит к правилам отбора (9.84) и (9.85). Переходов заметной интенсивности с $|\Delta J| > 6$ вряд ли можно вообще ожидать.

В том случае, когда для свободного атома связь близка к нормальной и в соответствии с этим квантовые числа L и S приближенно сохраняют свой смысл, будут действовать и правила отбора, ограничивающие их возможные изменения. Правила отбора для L будут те же, что и для J [см. (9.79) — (9.81)],

$$\left. \begin{aligned} |\Delta L| &\leq 1 && \text{(магнитное излучение),} \\ |\Delta L| &\leq 2 && \text{(квадрупольное излучение),} \\ |\Delta L| &\leq 4 \text{ в полях без центра симметрии,} \\ |\Delta L| &\leq 2 \text{ в полях с центром симметрии} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} & \\ & \\ & \text{(вынужденное дипольное} \\ & \text{излучение).} \end{aligned} \quad (9.87)$$

Правило отбора (5.13) для S , согласно которому $\Delta S = 0$, как мы подчеркивали в § 5, для атомов редкоземельных элементов нарушается. Все же обычно вероятность интеркомбинационных переходов значительно меньше (примерно, в 10—100 раз) вероятности переходов между уровнями одной мультиплетности, что необходимо учитывать при рассмотрении подобных переходов путем соответствующего уменьшения коэффициента β в формуле (9.30).

Появление интеркомбинационных переходов связано с магнитными взаимодействиями в атоме, благодаря которым происходит перемешивание состояний различной мультиплетности.

Для двух уровней $\Psi_{S'}$ и $\Psi_{S''}$ с $S'' \neq S'$ в силу взаимодействия получаются функции

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{S'} &= \frac{1}{\sqrt{1+\alpha^2}} (\Psi_{S'}^{(0)} + \alpha \Psi_{S''}^{(0)}), \\ \Psi_{S''} &= \frac{1}{\sqrt{1+\alpha^2}} (\Psi_{S''}^{(0)} - \alpha \Psi_{S'}^{(0)}), \end{aligned} \right\} \quad (9.88)$$

где

$$\alpha = \frac{\int \Psi_{S'}^* V \Psi_{S''} d\tau}{E_{S''} - E_{S'}} \quad (9.89)$$

(V — энергия возмущения).

Вероятность интеркомбинационных переходов будет отличаться от вероятности переходов с $\Delta S = 0$ множителем порядка α^2 .

Так как поле кристаллической решетки в основном электрическое, то оно мало влияет на относительные вероятности A' переходов с $\Delta S \neq 0$, их отношение к вероятности A переходов с $\Delta S = 0$ будет практически такое же, как и для свободного атома

$$A' \sim A\alpha^2. \quad (9.90)$$

В тех случаях, когда связь между моментами не очень далека от нормальной, можно ожидать, что α^2 не будет превышать 0,1.

Для квантового числа M , определяющего величину проекции M полного момента количества движения J на выделенное направление, имеет место правило отбора $|\Delta M| \leq 1$ для дипольного излучения и для магнитного излучения и правило отбора $|\Delta M| \leq 2$ для квадрупольного излучения. Существенным является наличие различной поляризации для переходов с различными изменениями ΔM . Мы имеем для дипольного момента P составляющие P_x, P_y, P_z , для магнитного момента \mathfrak{M} составляющие $\mathfrak{M}_x, \mathfrak{M}_y, \mathfrak{M}_z$ и для квадрупольного момента Q составляющие $Q_x^2, Q_y^2, Q_z^2, Q_{xy}, Q_{xz}, Q_{yz}$ *, причем связь между матричными элементами этих моментов и матричными элементами их составляющих выражается формулами (9.63)–(9.65). При выборе оси z в качестве выделенной оси правила отбора легко формулируются, если заменить

$$P_x, P_y \text{ на } P_{x+iy} = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_x + iP_y), P_{x-iy} = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_x - iP_y), \quad (9.91)$$

$$\mathfrak{M}_x, \mathfrak{M}_y \text{ на } \mathfrak{M}_{x+iy} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathfrak{M}_x + i\mathfrak{M}_y), \mathfrak{M}_{x-iy} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathfrak{M}_x - i\mathfrak{M}_y), \quad (9.92)$$

$$\left. \begin{aligned} Q_{xz}, Q_{yz} \text{ на } Q_{x+iy, z} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_{xz} + iQ_{yz}), Q_{x-iy, z} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_{xz} - iQ_{yz}), \\ Q_x^2, Q_y^2, Q_{xy} \text{ на } Q_{x^2+y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_x^2 + Q_y^2), \\ Q_{(x+iy)^2} &= \frac{1}{2}(Q_x^2 - Q_y^2 + 2iQ_{xy}), Q_{(x-iy)^2} = \frac{1}{2}(Q_x^2 - Q_y^2 - 2iQ_{xy}). \end{aligned} \right\} \quad (9.93)$$

При этом формулы (9.63)–(9.65) принимают вид

$$|P_{ab}|^2 = |(P_{x+iy})_{ab}|^2 + |(P_{x-iy})_{ab}|^2 + |(P_z)_{ab}|^2, \quad (9.94)$$

$$|\mathfrak{M}_{ab}|^2 = |(\mathfrak{M}_{x+iy})_{ab}|^2 + |(\mathfrak{M}_{x-iy})_{ab}|^2 + |(\mathfrak{M}_z)_{ab}|^2. \quad (9.95)$$

$$\begin{aligned} |Q_{ab}|^2 &= |(Q_{x^2+y^2})_{ab}|^2 + |(Q_z^2)_{ab}|^2 + \\ &+ |(Q_{x+iy, z})_{ab}|^2 + |(Q_{x-iy, z})_{ab}|^2 + \\ &+ |(Q_{(x+iy)^2})_{ab}|^2 + |(Q_{(x-iy)^2})_{ab}|^2. \end{aligned} \quad (9.96)$$

Составляющие P_{x-iy} и P_{x+iy} соответствуют вращающимся диполям с положительным (от x к y) и отрицательным (от y к x) направлениями вращения, в то время как P_x и P_y соответствуют линейным диполям. Если отличны от нуля лишь матричные элементы $(P_{x+iy})_{ab}$ или $(P_{x-iy})_{ab}$, то при наблюдении

* Для краткости мы обозначаем $Q_{xx} = Q_x^2, Q_{yy} = Q_y^2, Q_{zz} = Q_z^2$.

по оси z излучение будет эллиптически поляризованным. Аналогичные соотношения справедливы для магнитного излучения, связанного с составляющими \mathcal{M}_{x+iy} и \mathcal{M}_{x-iy} . Для квадрупольного излучения свойства поляризации будут более сложными. К вопросу о поляризации излучения и зависимости его интенсивности от направления, в котором ведется наблюдение, мы еще вернемся в конце данного параграфа.

При различных значениях ΔM отличны от нуля матричные элементы различных составляющих дипольного, магнитного и квадрупольного моментов. В результате подробного рассмотрения, основанного на учете свойств симметрии различных составляющих по отношению к поворотам вокруг выделенной оси, получаются следующие правила отбора:

$$\left. \begin{aligned} (P_z)_{ab} \neq 0 \quad \Delta M = 0, \\ (P_{x+iy})_{ab} \neq 0 \quad \Delta M = +1, \\ (P_{x-iy})_{ab} \neq 0 \quad \Delta M = -1, \end{aligned} \right\} |\Delta M| \leq 1 \text{ (дипольное излучение),} \quad (9.97)$$

$$\left. \begin{aligned} (\mathcal{M}_z)_{ab} \neq 0 \quad \Delta M = 0, \\ (\mathcal{M}_{x+iy})_{ab} \neq 0 \quad \Delta M = +1, \\ (\mathcal{M}_{x-iy})_{ab} \neq 0 \quad \Delta M = -1, \end{aligned} \right\} |\Delta M| \leq 1 \text{ (магнитное излучение),}$$

$$\left. \begin{aligned} (Q_z)_{ab} \neq 0 \quad \Delta M = 0, \\ (Q_{x^2+y^2})_{ab} \neq 0 \quad \Delta M = 0, \\ (Q_{x+iy, z})_{ab} \neq 0 \quad \Delta M = +1, \\ (Q_{x-iy, z})_{ab} \neq 0 \quad \Delta M = -1, \\ (Q_{(x+iy)^2})_{ab} \neq 0 \quad \Delta M = +2, \\ (Q_{(x-iy)^2})_{ab} \neq 0 \quad \Delta M = -2. \end{aligned} \right\} |\Delta M| \leq 2 \text{ (квадрупольное излучение).} \quad (9.98)$$

Эти правила являются точными при наличии выделенной оси бесконечного порядка C_∞ , т. е. в полях, обладающих цилиндрической симметрией. В частности, правила отбора (9.97) представляют собой обычные правила отбора для явления Зеемана (см. § 11). При отсутствии оси бесконечного порядка правила отбора (9.97) и (9.98) перестают быть справедливыми. Однако в случае, когда подуровням картины расщепления в поле заданной симметрии могут быть приближенно приписаны квантовые числа M (см. § 8, стр. 154), должны приближенно сохраняться и правила отбора для M . В этом случае переходы, связанные с их нарушением, будут слабыми.

При наличии поворотной оси симметрии C_n конечного порядка n точными правилами отбора являются правила для квантового числа μ , которые имеют совершенно такой же вид, как и правила (9.97) и (9.98):

$$\left. \begin{aligned} (P_z)_{ab} \neq 0 \quad \Delta \mu = 0 \\ (P_{x \pm iy})_{ab} \neq 0 \quad \Delta \mu = \pm 1 \end{aligned} \right\} |\Delta \mu| \leq 1 \text{ (дипольное излучение),} \quad (9.99)$$

$$\left. \begin{aligned} (\mathcal{M}_z)_{ab} \neq 0 \quad \Delta \mu = 0 \\ (\mathcal{M}_{x \pm iy})_{ab} \neq 0 \quad \Delta \mu = \pm 1 \end{aligned} \right\} |\Delta \mu| \leq 1 \text{ (магнитное излучение),}$$

$$\left. \begin{aligned} (Q_z)_{ab} \neq 0 \quad \Delta \mu = 0 \\ (Q_{x^2+y^2})_{ab} \neq 0 \quad \Delta \mu = 0 \\ (Q_{x \pm iy, z})_{ab} \neq 0 \quad \Delta \mu = \pm 1 \\ (Q_{(x \pm iy)^2})_{ab} \neq 0 \quad \Delta \mu = \pm 2 \end{aligned} \right\} |\Delta \mu| \leq 2 \text{ (квадрупольное излучение).} \quad (9.100)$$

Правила (9.99) и (9.100) для μ включают в себя правила (9.97) и (9.98) для M , как более частные. В силу соотношения (7.2), согласно которому $M \equiv \mu \pmod{n}$, допустимому ΔM соответствует $\Delta \mu = \Delta M$, также являющееся допустимым. Вместе с тем, правила (9.99) и (9.100) разрешают переходы между уровнями, для которых M меняется на $\Delta \mu + kn$, где k — целое число. Например, при оси симметрии шестого порядка уровни с $M=0$ и с $M=6$ [ср. (8.62)] могут комбинировать, так как при этом $\Delta \mu = 0$. Такие переходы становятся возможными за счет того, что M лишь приближенно сохраняет свой смысл*) или вовсе его теряет.

Существенно, что правила отбора для дипольного излучения справедливы не только для обычного дипольного излучения при переходах между уровнями различной четности, но и для вынужденных дипольных переходов между уровнями одной четности, которые нас прежде всего интересуют. В последнем случае, однако, в дополнение к переходам, удовлетворяющим правилу (9.99), могут появляться и переходы с большими изменениями μ , обусловленные динамической колебательной частью потенциала решетки $U_{\text{колеб}}$ (поскольку при колебаниях иона симметрия относительно оси может нарушаться). Для переходов, обусловленных статической частью потенциала решетки $U_{\text{стат}}$, правила отбора (9.99) сохраняются в неизменном виде.

Специальный случай представляют правила отбора для квантового числа μ для групп с инверсионной осью симметрии порядка n [группы C_s ($n=2$), S_4 и D_{2d} ($n=4$), C_{3h} и D_{3h} ($n=6$)]. Правила отбора для обычного дипольного излучения, а также для магнитного и для квадрупольного излучения остаются без изменений. Для вынужденного дипольного излучения, получающегося при переходах между уровнями одной четности, правила отбора (9.99) заменяются правилами

$$\left. \begin{aligned} (P_z)_{ab} &\neq 0 & \Delta \mu &= \pm \frac{n}{2} \\ (P_{x+iy})_{ab} &\neq 0 & \Delta \mu &= 1 \pm \frac{n}{2} \\ (P_{x-iy})_{ab} &\neq 0 & \Delta \mu &= -\left(1 \pm \frac{n}{2}\right) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} & \text{(вынужденное дипольное излу-} \\ & \text{чение для групп с инверсион-} \\ & \text{ными осями).} \end{aligned} \quad (9.101)$$

Таким образом, для дипольных переходов между уровнями f -оболочки μ может изменяться в случае наличия выделенной инверсионной оси на $\frac{n}{2}$ или на $\frac{n}{2} \pm 1$. С помощью (9.101) легко определить разрешенные переходы при $n=2, 4$ и 6 . Для случая, когда нас интересуют лишь абсолютные значения μ , мы получаем, учитывая (6.7), следующие возможные переходы:

$$\left. \begin{aligned} n=2 & \left\{ \begin{aligned} (P_z)_{ab} &\neq 0 & 0 \rightleftharpoons 1 \\ (P_{x+iy})_{ab} &\neq 0 & 0 \rightleftharpoons 0 \text{ и } 1 \rightleftharpoons 1 \end{aligned} \right. \\ n=4 & \left\{ \begin{aligned} (P_z)_{ab} &\neq 0 & 0 \rightleftharpoons 2 \text{ и } 1 \rightleftharpoons 1 \\ (P_{x \pm iy})_{ab} &\neq 0 & 0 \rightleftharpoons 1 \text{ и } 1 \rightleftharpoons 2 \end{aligned} \right. \\ n=6 & \left\{ \begin{aligned} (P_z)_{ab} &\neq 0 & 0 \rightleftharpoons 3 \text{ и } 1 \rightleftharpoons 2 \\ (P_{x \pm iy})_{ab} &\neq 0 & 0 \rightleftharpoons 2, 1 \rightleftharpoons 3 \text{ и } 1 \rightleftharpoons 1, 2 \rightleftharpoons 2. \end{aligned} \right. \end{aligned} \right\} \quad (9.102)$$

*) За счет того, что собственные функции с различными M , но одинаковыми μ перемешиваются друг с другом [см., например, (8.69) и (8.70)].

Мы видим, что $(P_z)_{ab} \neq 0$ при $|\Delta\mu|$ нечетном, когда $n=2$ и $n=6$, и при $|\Delta\mu|$ четном, когда $n=4$. Наоборот, $(P_{x \pm iy})_{ab} \neq 0$ при четном $|\Delta\mu|$ для $n=2$ и $n=6$ и нечетном $|\Delta\mu|$ для $n=4$.

Вывод правил отбора для квантовых чисел M и μ основывается на инвариантности матричных элементов (9.66) составляющих соответствующих моментов — дипольного, магнитного и квадрупольного при операциях поворота вокруг выделенной оси. В матричном элементе

$$(A_l)_{m'm''} = \int \Psi_{m'}^* A_l \Psi_{m''} d\tau, \quad (9.103)$$

где m равно M или μ соответственно, при повороте на допустимый угол собственные функции $\Psi_{m'}$ и $\Psi_{m''}$ умножаются на $e^{-im'\varphi}$ и $e^{im''\varphi}$ [см. (8.64) и (8.66)], а A_l умножается на $e^{il\varphi}$, где l равно нулю, единице или двум.

В самом деле, составляющие дипольного момента равны

$$P_z = e \sum_j z_j, \quad P_{x \pm iy} = e \sum_j (x_j \pm iy_j) \quad (9.104)$$

(где суммирование производится по всем электронам). При повороте на угол φ z_j остается неизменным, а $x_j \pm iy_j$ умножается на $e^{\pm i\varphi}$ и также ведут себя P_z и $P_{x \pm iy}$. Аналогичным образом преобразуются \mathcal{M}_z и $\mathcal{M}_{x \pm iy}$. Наконец, составляющие квадрупольного момента равны [12]

$$\left. \begin{aligned} Q_{z^2} &= e \sum_j z_j^2, & Q_{x^2+y^2} &= e \sum_j (x_j^2 + y_j^2), \\ Q_{x \pm iy, z} &= e \sum_j (x_j \pm iy_j) z_j, & Q_{(x \pm iy)^2} &= e \sum_j (x_j \pm iy_j)^2. \end{aligned} \right\} \quad (9.105)$$

При повороте на угол φ Q_{z^2} и $Q_{x^2+y^2}$ не изменяются, $Q_{x \pm iy, z}$ умножается на $e^{\pm i\varphi}$ и $Q_{(x \pm iy)^2}$ умножается на $e^{\pm 2i\varphi}$. Таким образом,

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= 0 \quad \text{для } P_z, \mathcal{M}_z, Q_{z^2}, Q_{x^2+y^2}, \\ \lambda &= \pm 1 \quad \text{для } P_{x \pm iy}, \mathcal{M}_{x \pm iy}, Q_{x \pm iy, z}, \\ \lambda &= \pm 2 \quad \text{для } Q_{(x \pm iy)^2}. \end{aligned} \right\} \quad (9.106)$$

Матричный элемент (9.103) в результате умножается на

$$e^{-i(m' - m'' - \lambda)\varphi}, \quad (9.107)$$

что в силу его инвариантности дает условие

$$m' - m'' = \lambda. \quad (9.108)$$

В сочетании с (9.106) мы получаем при $m = M$ (возможен поворот на любой угол φ) правила отбора (9.97) и (9.98), а при $m = \mu$ (возможны повороты на углы φ , кратные $2\pi/n$) правила отбора (9.99) — (9.100).

Правила отбора для M будут приближенно справедливы, при наличии поля с осью симметрии конечного порядка n , в том случае, когда функции Ψ_μ приближенно совпадают с функциями Ψ_M , где $M = \mu \pmod{n}$. По мере перемешивания функций с различными M , соответствующими тому же μ , эти правила отбора будут все больше и больше нарушаться.

Специального рассмотрения требует случай вынужденных дипольных переходов, так как в этом случае отличие от нуля матричного элемента (9.103) определяется тем, что функции $\Psi_{m'}$ и $\Psi_{m''}$, приближенно имеющие одинаковую четность, содержат добавки противоположной четности [см. формулу (9.70)]. Действительно, при одинаковой четности функций $\Psi_{m'}$ и $\Psi_{m''}$ матричный элемент обращается в нуль в силу нечетности дипольного момента P : подставляя в (9.103) $A_l = P_z, P_{x \pm iy}$, мы находим, что при инверсии матричный элемент меняет знак, следовательно, он должен обращаться в нуль. При противоположной четности функций $\Psi_{m'}$ и $\Psi_{m''}$ матричный элемент инвариантен, что и дает обычное правило, разрешающее дипольные переходы лишь между уровнями противоположной четности [см. (5.1)]. Наоборот,

для магнитного и дипольного излучений A_γ не меняет знака и при инверсии (в силу того, что \mathbf{M} — аксиальный вектор, а \mathbf{Q} — тензор второго ранга) и матричный элемент инвариантен при одинаковой четности функций $\Psi_{m'}$ и $\Psi_{m''}$, что дает правило отбора (5.2).

В соответствии с (9.72) и (9.71) правила отбора для вынужденного дипольного излучения будут определяться отличием от нуля произведений матричных элементов типа

$$\int \Psi_{am'}^{(0)*} U_{\text{нечет}} \Psi_{dm}^{(0)} d\tau \int \Psi_{am'}^{(0)*} P_a \Psi_{bm''}^{(0)} d\tau, \quad (9.109)$$

где помимо индексов a, b и d , характеризующих комбинирующие состояния a и b и промежуточное состояние d противоположной четности, указаны и значения m (равного M или μ). В силу (9.108) и (9.106) второй множитель отличен от нуля при $m = m'$, если $P_a = P_x$, и при $m = m'' \pm 1$, если $P_a = P_x \pm iy$. Первый множитель распадается согласно (9.52) на сумму двух интегралов:

$$\int \Psi_{am'}^{(0)*} U_{\text{нечет}} \Psi_{dm}^{(0)} d\tau + \int \Psi_{am'}^{(0)*} U_{\text{колеб}} \Psi_{dm}^{(0)} d\tau. \quad (9.110)$$

По отношению к инверсии эти интегралы инвариантны (в силу противоположной четности функций Ψ_a и Ψ_d и нечетности $U_{\text{нечет}}$ и $U_{\text{колеб}}$), но по отношению к поворотам их свойства различны. Статическая нечетная часть потенциала решетки $U_{\text{нечет}}$ инвариантна относительно поворотов и поэтому $m' = m$. Динамическая нечетная часть потенциала решетки $U_{\text{колеб}}$, вообще говоря, не инвариантна относительно поворотов, так как она обусловлена отклонениями ядра иона от положения равновесия, нарушающими осевую симметрию. Если учитывать только линейные члены в $U_{\text{колеб}}$ (см. (9.76)], содержащие первые степени координат x', y', z' , то при поворотах $x' \pm iy'$ будет умножаться на $e^{\pm i\varphi}$ и во втором интеграле в (9.110) m' может отличаться от m на ± 1 ; при учете кубических членов (ср. стр. 168) возможны изменения $\Delta m = m' - m$, не превышающие трех.

В результате мы получаем следующие правила отбора для вынужденных дипольных переходов:

$$\left. \begin{array}{ll} (P_x)_{ab} \neq 0 & \Delta m = 0 \\ (P_x \pm iy)_{ab} \neq 0 & \Delta m = \pm 1 \end{array} \right\} \text{ (для статической части потенциала } U_{\text{нечет}}), \quad \left. \begin{array}{ll} (P_x)_{ab} \neq 0 & |\Delta m| \leq 1 \\ (P_x \pm iy)_{ab} \neq 0 & |\Delta m| \leq 2 \end{array} \right\} \text{ (для динамической части потенциала } U_{\text{колеб}} \text{ при учете линейных членов),} \quad \left. \begin{array}{ll} (P_x)_{ab} \neq 0 & |\Delta m| \leq 3 \\ (P_x \pm iy)_{ab} \neq 0 & |\Delta m| \leq 4 \end{array} \right\} \text{ (для динамической части потенциала } U_{\text{колеб}} \text{ при учете членов третьей степени).} \quad (9.111)$$

Подобно правилам отбора для обычного дипольного излучения эти правила справедливы как для квантового числа μ , так и для квантового числа M в той мере, в которой последнее приближенно сохраняет свой смысл в слабом поле заданной симметрии.

При наличии инверсионной оси \bar{C}_n порядка n надо для вывода правил отбора исследовать инвариантность матричного элемента (9.103) относительно операции поворота на угол $\varphi = \frac{2\pi}{n}$ с инверсией. В силу того что функции $\Psi_{m'}$ и $\Psi_{m''}$ приближенно являются четными или нечетными [a_1 или a_2 близко к единице, см. (6.30)], правила отбора будут определяться инвариантностью матричных элементов

$$(A_\gamma^{(0)})_{m'm''} = \int \Psi_{m'}^{(0)*} A_\gamma \Psi_{m''}^{(0)} d\tau, \quad (9.112)$$

где $\Psi_{m'}^{(0)}$ и $\Psi_{m''}^{(0)}$ обладают определенной четностью. Производя инверсию, мы находим, как и выше, что $(A_\gamma^{(0)})_{m'm''}$ инвариантно по отношению к инверсии: для магнитного и квадрупольного излучений — при одинаковой четности $\Psi_{m'}^{(0)}$ и $\Psi_{m''}^{(0)}$ (\mathbf{M} и \mathbf{Q} не меняют знака при инверсии) и для дипольного излучения — при противоположной четности $\Psi_{m'}^{(0)}$ и $\Psi_{m''}^{(0)}$ (\mathbf{P} меняет знак). Таким образом, имеют место обычные правила отбора, запрещающие переходы между уровнями одной четности для

дипольного излучения и между уровнями противоположной четности для магнитного и квадрупольного излучений. При операции поворота с инверсией отличные от нуля матричные элементы будут умножаться, как и раньше [см. (9.107)], на $e^{-i(m'-m''-\lambda)\varphi}$, так как дополнительные изменения знака составляющих дипольного элемента и нечетных функций будут для этих матричных элементов компенсировать друг друга. В результате правила отбора (9.99), (9.100) и (9.97), (9.98) по-прежнему справедливы.

В отличие от этого в случае вынужденного дипольного излучения правила отбора определяются инвариантностью произведений (9.109). Для второго множителя $\int \Psi_{dm}^{(0)*} P_x \Psi_{dm}^{(0)} d\tau$, инвариантного относительно инверсии, мы имеем, как и раньше (см. стр. 173):

$$\left. \begin{aligned} m &= m'', & \text{если } P_x &= P_z, \\ m &= m'' \pm 1, & \text{если } P_x &= P_{x+iy}. \end{aligned} \right\} \quad (9.113)$$

Первый множитель также инвариантен относительно инверсии благодаря тому, что меняет знак одна из функций $\Psi_{dm'}$ и Ψ_{dm} и нечетная часть потенциала решетки $U'_{\text{нечет}} = U_{\text{нечет}} + U_{\text{колеб}}$. Именно это обстоятельство и делает возможным дипольные переходы между уровнями одной четности, как мы видели выше (см. стр. 166). Нечетная часть потенциала для групп с инверсионной осью симметрии всегда содержит статический член $U_{\text{нечет}}$, так как для этих групп центр симметрии отсутствует ($U_{\text{нечет}} = 0$ соответствует наличию центра симметрии). При операции C_n поворота с инверсией в интеграле

$$\int \Psi_{dm'}^{(0)*} U_{\text{нечет}} \Psi_{dm}^{(0)} d\tau \quad (9.114)$$

$U_{\text{нечет}}$ не меняется ($U_{\text{нечет}}$, как и весь статический потенциал решетки $U'_{\text{нечет}} = U_{\text{нечет}} + U_{\text{колеб}}$, инвариантно относительно всех операций симметрии группы), а произведение $\Psi_{dm'}^{(0)*} \Psi_{dm}^{(0)}$ помимо умножения на $e^{-im'\varphi} e^{im\varphi}$ изменит свой знак в силу противоположной четности функций $\Psi_{dm'}^{(0)}$ и $\Psi_{dm}^{(0)}$. Таким образом, интеграл умножается на

$$-1 \cdot e^{-i(m'-m)\frac{2\pi}{n}} = e^{-i(m'-m)\frac{2\pi}{n}} \pm i \frac{n}{2} \frac{2\pi}{n} = e^{-i(m'-m \mp \frac{n}{2})\frac{2\pi}{n}}. \quad (9.115)$$

Условие инвариантности интеграла дает:

$$m' = m \pm \frac{n}{2}, \quad (9.116)$$

что в сочетании с (9.113) приводит к правилам отбора

$$\left. \begin{aligned} (P_z)_{ab} &\neq 0 & \Delta m &= \pm \frac{n}{2} \\ (P_{x+iy})_{ab} &\neq 0 & \Delta m &= 1 \pm \frac{n}{2} \\ (P_{x-iy})_{ab} &\neq 0 & \Delta m &= -\left(1 \pm \frac{n}{2}\right), \end{aligned} \right\} \quad (9.117)$$

где $\Delta m = m' - m''$.

При $m = \mu$ мы приходим к (9.101), при $m = M$ аналогичные правила отбора получаются для M . Для интеграла

$$\int \Psi_{dm}^{(0)*} U_{\text{колеб}} \Psi_{dm}^{(0)} d\tau, \quad (9.118)$$

так же как и раньше [см. (9.111)], получается дополнительное изменение m' на ± 1 за счет линейных членов и на $|\Delta m| \leq 3$ за счет членов третьей степени. Эти изменения добавляются к изменениям (9.117).

Мы видим, что отличие правил отбора для групп с инверсионными осями состоит в дополнительном изменении m на $\pm \frac{n}{2}$.

Наличие свойств симметрии по отношению к горизонтальным осям второго порядка C_2 (симметрия «+» или «-» для групп D_n , D_{nh} и D_{nd}) и к вертикальным плоскостям симметрии σ_v (симметрия s или a для групп C_n) приводит к дополнительным правилам отбора. При выборе оси C_2 , совпадающей с осью y , и плоскости σ_v , совпадающей с плоскостью xz^* , мы можем правила отбора записать в виде

$$\left. \begin{aligned} (P_x)_{ab} &\neq 0 \\ (P_x)_{ab} &\neq 0 \\ (P_y)_{ab} &\neq 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\llcorner + \gg \rightarrow \llcorner - \gg \\ &\llcorner + \gg \rightarrow \llcorner + \gg, \llcorner - \gg \rightarrow \llcorner - \gg \\ &\llcorner + \gg \rightarrow \llcorner + \gg, \llcorner - \gg \rightarrow \llcorner - \gg \end{aligned} \quad \begin{aligned} &s \rightarrow s, a \rightarrow a \\ &s \rightarrow a \\ &s \rightarrow s, a \rightarrow a \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} (P_x)_{ab} &\neq 0 \\ (P_x)_{ab} &\neq 0 \\ (P_y)_{ab} &\neq 0 \end{aligned}} \right\} \begin{aligned} &\text{(дипольное} \\ &\text{излучение),} \end{aligned} \quad (9.119)$$

$$\left. \begin{aligned} (M_z)_{ab} &\neq 0 \\ (M_x)_{ab} &\neq 0 \\ (M_y)_{ab} &\neq 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\llcorner + \gg \rightarrow \llcorner - \gg \\ &\llcorner + \gg \rightarrow \llcorner + \gg, \llcorner - \gg \rightarrow \llcorner - \gg \\ &\llcorner + \gg \rightarrow \llcorner + \gg, \llcorner - \gg \rightarrow \llcorner - \gg \end{aligned} \quad \begin{aligned} &s \rightarrow a \\ &s \rightarrow s, a \rightarrow a \\ &s \rightarrow s, a \rightarrow a \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} (M_z)_{ab} &\neq 0 \\ (M_x)_{ab} &\neq 0 \\ (M_y)_{ab} &\neq 0 \end{aligned}} \right\} \begin{aligned} &\text{(магнитное} \\ &\text{излучение),} \end{aligned} \quad (9.120)$$

$$\left. \begin{aligned} (Q_x^2)_{ab} &\neq 0 \\ (Q_x^2)_{ab} &\neq 0 \\ (Q_y^2)_{ab} &\neq 0 \\ (Q_{xz})_{ab} &\neq 0 \\ (Q_{xy})_{ab} &\neq 0 \\ (Q_{yz})_{ab} &\neq 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\llcorner + \gg \rightarrow \llcorner + \gg, \llcorner - \gg \rightarrow \llcorner - \gg \\ &\llcorner + \gg \rightarrow \llcorner + \gg, \llcorner - \gg \rightarrow \llcorner - \gg \\ &\llcorner + \gg \rightarrow \llcorner + \gg, \llcorner - \gg \rightarrow \llcorner - \gg \\ &\llcorner + \gg \rightarrow \llcorner + \gg, \llcorner - \gg \rightarrow \llcorner - \gg \\ &\llcorner + \gg \rightarrow \llcorner - \gg \\ &\llcorner + \gg \rightarrow \llcorner - \gg \end{aligned} \quad \begin{aligned} &s \rightarrow s, a \rightarrow a \\ &s \rightarrow s, a \rightarrow a \\ &s \rightarrow s, a \rightarrow a \\ &s \rightarrow s, a \rightarrow a \\ &s \rightarrow a \\ &s \rightarrow a \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} (Q_x^2)_{ab} &\neq 0 \\ (Q_x^2)_{ab} &\neq 0 \\ (Q_y^2)_{ab} &\neq 0 \\ (Q_{xz})_{ab} &\neq 0 \\ (Q_{xy})_{ab} &\neq 0 \\ (Q_{yz})_{ab} &\neq 0 \end{aligned}} \right\} \begin{aligned} &\text{(квадруполь-} \\ &\text{ное излу-} \\ &\text{чение).} \end{aligned} \quad (9.121)$$

Эти правила определяют отличные от нуля составляющие моментов по осям x , y , z , а не линейные комбинации этих составляющих [отличные от нуля при различных $\Delta\mu$, см. (9.99) и (9.100) и (9.91) — (9.93)]. Практическое значение данных правил невелико, так как они относятся к переходам между двумя невырожденными состояниями. Если одно из комбинирующих состояний дважды вырожденное, то оно всегда состоит из состояний «+» и «-» (или s и a) и, следовательно, может комбинировать как с состоянием «+», так и с состоянием «-» (как с s , так и с a).

Вывод правил отбора (9.119) — (9.121) не представляет трудности. При повороте на угол π вокруг оси y меняют знак координаты x и z при неизменном знаке координаты y . Так же ведут себя и соответствующие составляющие векторов P и M . Из составляющих тензора Q будут менять знак лишь Q_{xy} и Q_{yz} . Вследствие инвариантности матричных элементов (9.66) сразу получаются правила «+» → «+» и «-» → «-» для составляющих, сохраняющих знак, и правило «+» → «-» для составляющих, меняющих знак. При отражении в плоскости xz меняет знак лишь координата y ; так же ведет себя и составляющая P_y дипольного момента. Для магнитного момента, как аксиального вектора, меняют знак, наоборот, составляющие M_x и M_z (преобразующиеся как произведения yz и xz); меняют знак и составляющие Q_{xy} и Q_{yz} квадрупольного момента. Все остальные составляющие не меняют знака; правило отбора для них будет $s \rightarrow s$ и $a \rightarrow a$ в отличие от правила отбора $s \rightarrow a$ для составляющих, меняющих знак.

Нам осталось рассмотреть правила отбора для групп кубической симметрии. Выберем три оси четвертого порядка (для групп O_h , O и T_d) или второго порядка (для групп T_h и T) совпадающими с осями x , y , z . В силу

эквивалентности осей для невырожденных состояний Ψ_a и Ψ_b

$$\left. \begin{aligned} (P_x)_{ab} &= (P_y)_{ab} = (P_z)_{ab}, \\ (\mathcal{M}_x)_{ab} &= (\mathcal{M}_y)_{ab} = (\mathcal{M}_z)_{ab}, \\ (Q_{yz})_{ab} &= (Q_{zx})_{ab} = (Q_{xy})_{ab}, \\ (Q_x)_{ab} &= (Q_y)_{ab} = (Q_z)_{ab}. \end{aligned} \right\} \quad (9.122)$$

Можно показать, что квадрупольное излучение определяется помимо составляющих $(Q_{yz})_{ab}$, $(Q_{zx})_{ab}$ и $(Q_{xy})_{ab}$ составляющими $(Q_x)_{ab} - (Q_y)_{ab}$, $(Q_y)_{ab} - (Q_z)_{ab}$ и $(Q_z)_{ab} - (Q_x)_{ab}$. Последние в силу равенства $(Q_x)_{ab} = (Q_y)_{ab} = (Q_z)_{ab}$ обращаются в нуль, и поэтому в (9.122) при переходах между невырожденными состояниями не надо учитывать элементов, стоящих в последней строке.

Правила отбора для дипольного, магнитного и квадрупольного излучений будут определяться отличием от нуля $(P_x)_{ab}$, $(\mathcal{M}_x)_{ab}$ и $(Q_{yz})_{ab}$, $(Q_x)_{ab}$ соответственно. Это обуславливает и отличие от нуля остальных составляющих.

В табл. 50 приведены данные для разрешенных переходов для групп O , T_d и T . Обозначения типов симметрии совпадают с обозначениями табл. 41. При четном числе электронов переходы между невырожденными уровнями, т. е. переходы типов $A_0 - A_0$, $A_0 - A_2$ и $A_2 - A_2$, являются запрещенными.

Для групп O и T_d в случае квадрупольного излучения разрешены переходы $A_0 - F_2$, $A_2 - F_0$ и $E_{1/2} - E_{3/2}$, а для магнитного излучения, наоборот, $A_0 - F_0$, $A_2 - F_2$, $E_{1/2} - E_{1/2}$ и $E_{3/2} - E_{3/2}$. Правила для дипольного излучения в случае группы O совпадают с правилами для магнитного излучения, а в случае группы T_d — с правилами для квадрупольного излучения. Правила отбора для разрешенного и вынужденного дипольного излучения совпадают.

Для групп O_h и T_h , обладающих центром симметрии, для четных и нечетных типов симметрии имеет место дополнительное правило отбора $g \rightarrow g$, $u \rightarrow u$ — для магнитного и квадрупольного излучений и для вынужденного дипольного излучения и $g \rightarrow u$ — для обычного дипольного излучения.

Правила отбора для групп кубической симметрии могут быть получены по методам теории групп. Их можно также получить, применяя выведенные выше правила отбора для квантового числа μ и учитывая, что в силу эквивалентности осей при переходах должны быть возможными все вытекающие из этих правил условия для $\Delta\mu$. Например, для дипольного излучения согласно (9.99) должны быть возможны изменения μ на 0 и на ± 1 . Это условие для группы O (см. табл. 41) допускает переходы между уровнями $A_0 (\mu = 0)$ и уровнями $F_0 (\mu = 0, \pm 1)$, для которых μ изменяется на 0 и ± 1 , но делает невозможными переходы между A_0 и $E_0 (\mu = 0, 2)$, для которых отсутствуют изменения μ на ± 1 , и между A_0 и $F_2 (\mu = \pm 1, 2)$, для которых отсутствуют изменения μ на 0. Для группы T_d , обладающей инверсионной осью симметрии четвертого порядка, вместо (9.99) нужно применять правила отбора (9.101), которые для $n = 4$ допускают согласно (9.102) переходы $0 \rightleftharpoons 2$, $0 \rightleftharpoons 1$ и $1 \rightleftharpoons 2$, вследствие чего A_0 может комбинировать только с F_2 , а A_2 — с F_0 . Аналогичным образом можно получить и все остальные правила отбора.

Важным вопросом является вопрос о поляризации излучения и о зависимости его интенсивности от направления наблюдения — об его угловом распределении. Для каждой составляющей дипольного, магнитного и квадрупольного моментов, отличной от нуля, получается вполне определенный ответ на этот вопрос. Соответствующие свойства излучения позволяют определять природу излучателей. Известно, что для излучения электрического диполя, ориентированного по заданному направлению, интенсивность излучения пропорциональна $\sin^2 \vartheta$, где ϑ — угол между направлением наблюдения и диполем (рис. 10, а). Электрический вектор E , определяющий поляризацию световых колебаний,

Разрешенные переходы для групп O , T_d и T

Группа	Тип излучения			
	дипольное (P_x) $_{ab} \neq 0$	магнитное (M_x) $_{ab} \neq 0$	квадрупольное	
			(Q_{yz}) $_{ab} \neq 0$	(Q_{x^2}) $_{ab} \neq 0$
O	$A_0 - F_0$ $A_2 - F_2$	$A_0 - F_0$ $A_2 - F_2$	$A_0 - F_2$ $A_2 - F_0$	$A_0 - E_0$ $A_2 - E_0$ $E_0 - E_0$
	$E_0 - F_0$ $E_0 - F_2$			
	$F_0 - F_0$ $F_2 - F_2$ $F_0 - F_2$			
	$E_{1/2} - E_{1/2}$ $E_{3/2} - E_{3/2}$	$E_{1/2} - E_{1/2}$ $E_{3/2} - E_{3/2}$	$E_{1/2} - E_{3/2}$	
	$E_{1/2} - G$ $E_{3/2} - G$ $G - G$			
T_d	$A_0 - F_2$ $A_2 - F_0$	$A_0 - F_0$ $A_2 - F_2$	$A_0 - F_2$ $A_2 - F_0$	$A_0 - E_0$ $A_2 - E_0$ $E_0 - E_0$
	$E_0 - F_0$ $E_0 - F_2$			
	$F_0 - F_0$ $F_2 - F_2$ $F_0 - F_2$			
	$E_{1/2} - E_{3/2}$	$E_{1/2} - E_{1/2}$ $E_{3/2} - E_{3/2}$	$E_{1/2} - E_{3/2}$	
	$E_{1/2} - G$ $E_{3/2} - G$ $G - G$			
T	$A_0 - F_0$ $E_0 - F_0$			$A_0 - E_0$ $E_0 - E_0$
	$F_0 - F_0$			
	$E_{1/2} - E_{1/2}$			
	$E_{1/2} - G'$ $G' - G'$			

лежит в плоскости PR и перпендикулярен к R . При наблюдении в плоскости, перпендикулярной к P , направление колебаний параллельно P . При исследовании поглощения света, распространяющегося перпендикулярно к P , будет поглощаться составляющая колебаний, параллельная P .

Для магнитного излучения, соответствующего магнитному диполю M , интенсивность излучения будет также пропорциональна $\sin^2 \theta$, однако электрический вектор лежит в плоскости, перпендикулярной к M и R (рис. 10, б).

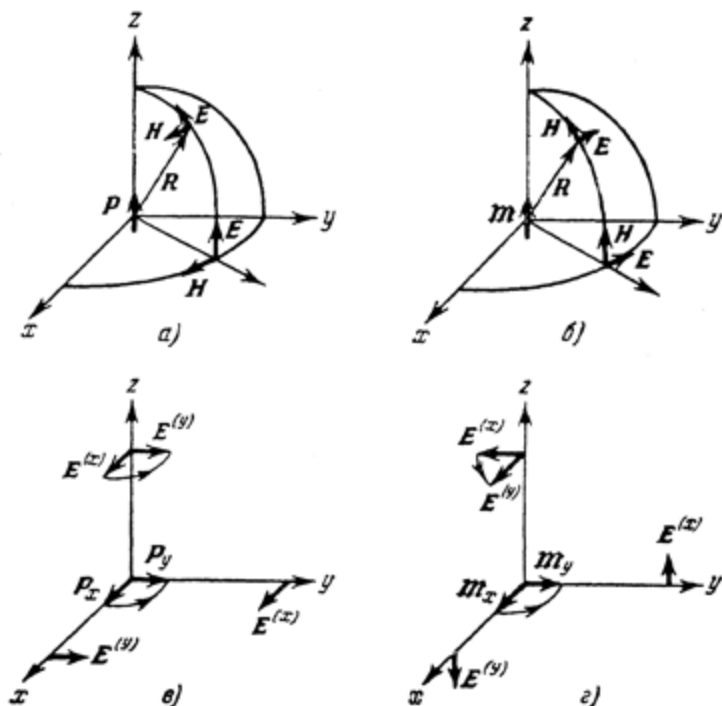


Рис. 10. Поле излучения диполя.

а — электрический диполь, ориентированный по оси z (составляющая P_z);
б — магнитный диполь, ориентированный по оси z (составляющая M_z); в — вращающийся электрический диполь (составляющая $P_x - iP_y$); г — вращающийся магнитный диполь (составляющая $M_x - iM_y$).

В соответствии с этим при наблюдении в плоскости, перпендикулярной к M , направление световых колебаний перпендикулярно к M . При исследовании поглощения света, распространяющегося перпендикулярно к M , будет поглощаться составляющая колебаний, перпендикулярная к M .

Если направления P и M совпадают с осью z , то изображенные на рис. 10, а, б случаи соответствуют излучению, связанному с составляющими P_z и M_z этих моментов. Для составляющих P_x , P_y и M_x , M_y картина получится совершенно аналогичная. Для случая составляющих $P_x - iP_y$ и $M_x - iM_y$ (вращающиеся электрический и магнитный диполи) получается картина, изображенная на рис. 10, в, г. Составляющая момента P_x обуславливает световой вектор $E^{(x)}$, направленный по оси x , а составляющая момента P_y — световой вектор $E^{(y)}$, направленный по оси y , с фазой колебания, сдвинутой на $\pi/2$ (P_x опережает P_y). По направлению оси z распространяется эллиптически поляризованное излучение, а в плоскости xu — линейно-поляризованное. Для составляющих M_x и M_y в направлении z также получается

эллиптически поляризованный свет с той разницей, что эллипс оказывается повернутым на угол $\pi/2$. В плоскости xu распространяется линейно-поляризованное излучение, причем колебания перпендикулярны к этой плоскости. Поляризация при поглощении света будет соответствовать поляризации при испускании. Для дипольного и магнитного излучений будут поглощаться взаимно перпендикулярные составляющие колебаний.

Если обозначить через π составляющую колебаний световой волны, параллельную оси z , а через σ — составляющую, перпендикулярную к оси z , то в поглощении и в испускании будут отличны от нуля

$$\left. \begin{array}{l} \text{для дипольного} \\ \text{излучения} \\ \text{для магнитного} \\ \text{излучения} \end{array} \right\} \begin{array}{l} (P_z)_{ab} \neq 0 \\ (P_x)_{ab} \text{ и } (P_y)_{ab} \neq 0 \\ (M_z)_{ab} \neq 0 \\ (M_x)_{ab} \text{ и } (M_y)_{ab} \neq 0 \end{array} \begin{array}{l} \pi\text{-составляющая,} \\ \sigma\text{-составляющая,} \\ \sigma\text{-составляющая,} \\ \pi\text{-составляющая.} \end{array} \quad (9.123)$$

Эти данные относятся к свету, распространяющемуся в плоскости xu , т. е. перпендикулярно к оси z .

Для квадрупольного момента Q необходимо рассмотреть поле составляющих различного типа. Составляющая типа Q_z соответствует системе двух противоположных диполей, ориентированных вдоль оси z и сдвинутых вдоль той же оси (рис. 11, а). Интенсивность излучения пропорциональна $\cos^2 \vartheta \sin^2 \vartheta$,

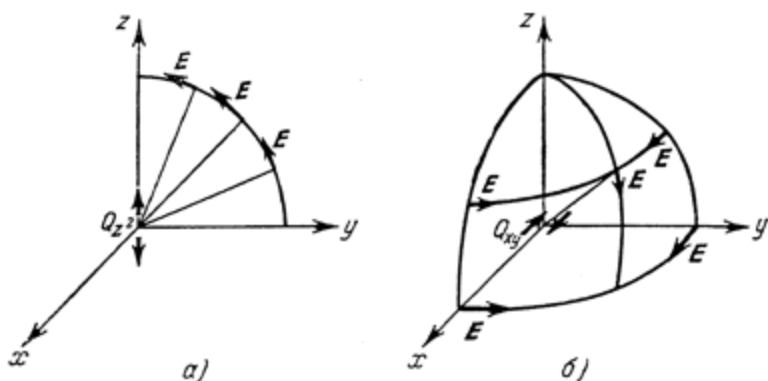


Рис. 11. Поле излучения квадруполь.

а — система двух противоположных диполей, ориентированных по оси z и смещенных вдоль той же оси (составляющая Q_z); б — система двух противоположных диполей, ориентированных по оси x и смещенных вдоль оси y (составляющая Q_{xy}).

т. е. обращается в нуль не только в направлении оси z , но и в плоскости xu . Максимальная интенсивность получается под углом 45° к оси z . Направление световых колебаний такое же, как и в случае одного электрического диполя, ориентированного по оси z . Электрический вектор лежит в плоскости zR .

Составляющая типа Q_{xy} соответствует системе двух противоположных диполей, ориентированных вдоль оси x и сдвинутых вдоль оси y (рис. 11, б)*. Интенсивность излучения пропорциональна $\sin^2 \vartheta (1 - 4 \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi)$ и обращается в нуль вдоль оси z и вдоль биссектрис углов между осями x и y , достигая максимума вдоль осей x и y . Направление колебаний для R , лежащих в плоскостях xz и yz , перпендикулярно к этим плоскостям, а для R ,

*) Или, наоборот, ориентированных вдоль оси y и сдвинутых вдоль оси x . В силу симметричности тензора Q излучение в обоих случаях получается одинаковое.

лежащих в плоскости, которая делит пополам угол между плоскостями xz и yz , также лежит в этой плоскости.

Для составляющих Q_{xz} и Q_{yz} получаются поля, аналогичные полю для составляющей Q_{xy} , а для Q_{xx} и Q_{yy} — аналогичные полю для составляющей Q_{xy} . При наличии нескольких составляющих, отличных от нуля, полное поле получается наложением полей от каждой составляющей в отдельности с учетом множителей, с которыми они входят. В частности, для составляющих, умножаемых на i (например, Q_{yz} в $Q_{x+iy, z} = Q_{xx} + iQ_{yz}$), мы получаем сдвиг фазы на $\pi/2$; это приводит к эллиптической поляризации в случае отличных от нуля составляющих $Q_{x+iy, z}$ и $Q_{x+iy, y}$.

В табл. 51 приведены данные о характере колебаний для важнейших случаев наблюдения (см. рис. 12). Они соответствуют направлениям наблюдения вдоль осей x , y , z , вдоль биссектрис углов xz ($\vartheta = \frac{\pi}{4}$, $\varphi = 0$),

yz ($\vartheta = \frac{\pi}{4}$, $\varphi = \frac{\pi}{2}$), xy ($\vartheta = \frac{\pi}{2}$,

$\varphi = \frac{\pi}{4}$) и вдоль биссектрисы угла

между осью z и биссектрисой угла xy ($\vartheta = \frac{\pi}{4}$, $\varphi = \frac{\pi}{4}$). Для каждого

направления указаны взаимно перпендикулярные составляющие колебаний — вдоль осей координат (единичные векторы i, j, k) или вдоль меридианов и параллелей (единичные векторы π и σ). Применяя данные табл. 51, мы можем найти поле и для различных комбинаций составляющих квадрупольного момента. Например, для составляющей $Q_{x+iy, z} = Q_{xx} \pm iQ_{yz}$ при наблюдении вдоль оси z получается колебание вдоль i , пропорциональное $(Q_{xx})_{ab}$, и колебание вдоль j , пропорциональное $(Q_{yz})_{ab}$ и сдвинутое по фазе на $\pm \frac{\pi}{2}$, т. е. получается эллиптическая поляризация [а при $(Q_{xx})_{ab} = (Q_{yz})_{ab}$ — круговая]. По направлениям, лежащим в плоскости xy ($\vartheta = \frac{\pi}{2}$), получается π -поляризация, а по направлениям, лежащим под углом 45° ($\vartheta = \frac{\pi}{2}$) к оси z , — σ -поляризация.

Для составляющей $Q_{(x+iy)^2} = Q_{xx} - Q_{yy} \pm 2iQ_{xy}$ получается при наблюдении под углом $\vartheta = \frac{\pi}{4}$ к оси z эллиптическая поляризация. При наблюдении под углом $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ поляризация оказывается линейной (получается σ -поляризация).

Для составляющей $Q_{(x+iy)^2} = Q_{xx} - Q_{yy} \pm 2iQ_{xy}$ получается при наблюдении под углом $\vartheta = \frac{\pi}{4}$ к оси z эллиптическая поляризация. При наблюдении под углом $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ поляризация оказывается линейной (получается σ -поляризация).

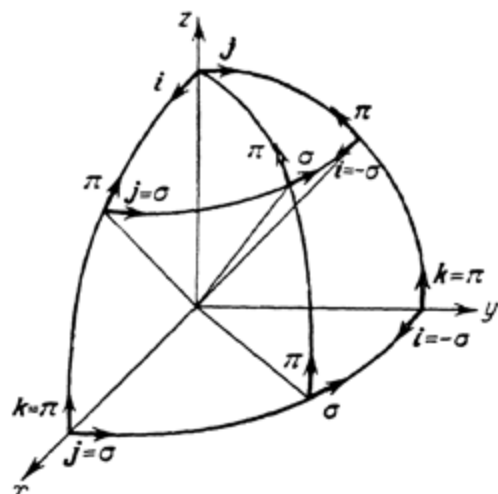


Рис. 12. Взаимно перпендикулярные направления колебаний для различных направлений наблюдения.

При наличии выделенной оси симметрии порядка не ниже трех ($n \geq 3$)

$$(Q_{xx})_{cd} = (Q_{yy})_{cd}, (Q_{xx})_{ab} = (Q_{yy})_{ab}. \quad (9.124)$$

В этом случае согласно табл. 51 обращаются в нуль σ -составляющие для $(Q_{xx+yy})_{ab} = (Q_{xx})_{ab} + (Q_{yy})_{ab}$. Для групп кубической симметрии мы имеем соотношения (9.122), в силу чего обращается в нуль, при переходах между невырожденными состояниями, излучение по всем направлениям, связанное

Таблица 51

**Характер колебаний для различных случаев наблюдения
при квадрупольном излучении**

Направления наблю- дения	Направле- ния колебаний	Составляющие квадрупольного момента					
		Q_z^2	Q_x^2	Q_y^2	Q_{xz}	Q_{yz}	Q_{xy}
Вдоль оси z ($\vartheta = 0$)	i	0	0	0	1	0	0
	j	0	0	0	0	1	0
Вдоль оси x ($\vartheta = \frac{\pi}{2}, \varphi = 0$)	$j = \sigma$	0	0	0	0	0	1
	$k = \pi$	0	0	0	1	0	0
Вдоль оси y ($\vartheta = \frac{\pi}{2}, \varphi = 0$)	$i = -\sigma$	0	0	0	0	0	1
	$k = \pi$	0	0	0	0	1	0
По биссектрисе угла xz ($\vartheta = \frac{\pi}{4}, \varphi = 0$)	π	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	0	0
	$j = -\sigma$	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
По биссектрисе угла yz ($\vartheta = \frac{\pi}{4}, \varphi = \frac{\pi}{2}$)	π	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	0	0
	$i = -\sigma$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
По биссектрисе угла xu ($\vartheta = \frac{\pi}{2}, \varphi = \frac{\pi}{4}$)	π	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
	σ	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	0
По биссектрисе угла z, xu ($\vartheta = \frac{\pi}{4}, \varphi = \frac{\pi}{4}$)	π	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	0	0	$-\frac{1}{2}$
	σ	0	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0

с $(Q_x^2)_{ab}$, $(Q_y^2)_{ab}$ и $(Q_z^2)_{ab}$. Действительно, складывая поля, соответствующие этим трем составляющим, мы согласно табл. 51 получаем нуль для всех направлений.

Так же как и для дипольного и магнитного излучений, поляризация поглощаемого света будет соответствовать поляризации света, испускаемого в заданном направлении. Результаты, вытекающие из табл. 51, применимы поэтому и для определения зависимости поглощения от поляризации падающего света. Например, для света, распространяющегося по оси x , будет поглощаться π -составляющая при $(Q_{xz})_{ab} \neq 0$ и σ -составляющая при $(Q_{xy})_{ab} \neq 0$.

Применяя общие формулы для поля квадрупольного излучения [12, 69], можно определить поляризацию квадрупольного излучения для любого направления.

Наряду с угловым распределением излучения и его поляризацией весьма существенными для определения природы излучателей являются также интер-

ференционные свойства излучения. Эти свойства были подробно изучены Вавиловым и описаны в его книге «Микроструктура света» [15].

В применении к кристаллам вопрос о направленных свойствах излучения был рассмотрен Гельвеге [70, 72].

§ 10. ВЗАМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ДВИЖЕНИЯ С КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ

До сих пор мы рассматривали электронные уровни энергии иона в решетке и переходы между ними, не учитывая движения ядер, т. е. колебательного движения. Правда, мы приняли во внимание динамическую часть потенциала решетки $U_{\text{колеб}}$ (см. § 8), зависящую от смещений ядра иона из положения равновесия при колебаниях. Однако мы ограничились исследованием вопросов об изменении симметрии положения иона в решетке и о влиянии этого изменения на правила отбора (см. § 9).

Нам необходимо теперь более подробно рассмотреть взаимодействие электронного движения с колебательным, так как оно существенным образом проявляется в спектрах кристаллов и растворов редкоземельных элементов.

Как известно, для молекул изменение электронной энергии обычно сопровождается изменением колебательной энергии, благодаря чему получают электронно-колебательные спектры. Аналогичным образом и изменение электронной энергии редкоземельного иона, входящего в состав кристалла, может сопровождаться, в силу наличия взаимодействия электронного движения с колебательным, изменением колебательной энергии. При этом необходимо учитывать как *оптические* колебания, обладающие сравнительно большими частотами (порядка сотен см^{-1}), так и *упругие* колебания кристаллической решетки, обладающие малыми частотами (не превышающими десятков см^{-1}). В отличие от внутримолекулярных колебаний, являющихся дискретными, колебания кристаллической решетки образуют сплошной спектр — их частоты лежат в определенных интервалах. Это особенно отчетливо выражено для упругих колебаний, частоты которых образуют сплошной спектр, практически начинающийся с нуля. Изменение при переходах одновременно с электронной энергией и малой энергии упругих колебаний приводит к расширению линий. Для оптических колебаний, соответствующих колебаниям друг относительно друга различных ионов или групп, входящих в состав решетки, интервалы частот оказываются сравнительно узкими, благодаря чему при колебательных переходах, налагающихся на электронный переход, получается достаточно хорошо выраженная структура. Для кристаллов, содержащих редкоземельные ионы, могут проявляться в качестве оптических колебаний, дающих дискретную структуру, колебания (относительно этих положительных редкоземельных ионов) отрицательных ионов, входящих в состав решетки, а также и окружающих молекул кристаллизационной воды. Проявления колебаний последнего типа — колебаний молекул воды относительно ионов редких земель — можно ожидать и в случае растворов, когда рассматриваемые ионы гидратируются. Помимо *внешних* колебаний частиц, образующих решетку или находящихся в растворе, друг относительно друга электрические переходы могут сопровождаться изменением энергии *внутренних* колебаний частиц. В частности, могут наблюдаться частоты колебаний молекул воды или сложных катионов, подобных BrO_3^- или NO_3^- . Так как частоты внутренних колебаний мало чувствительны к внешним воздействиям, то они обуславливают резко выраженную дискретную структуру спектра.

Эффекты, вызываемые взаимодействием электронного и колебательного движений, не легче всего понять с физической точки зрения, если учесть, что

электронная энергия играет роль потенциальной энергии по отношению к колебаниям ядер. Под электронной энергией при этом подразумевается энергия взаимодействия электронов между собой и с ядрами *при неподвижных* ядрах. Для хорошо известного случая двухатомной молекулы [20] мы имеем кривые потенциальной энергии, дающие зависимость электронной энергии молекулы от расстояния r между ядрами, взятого в качестве параметра (рис. 13). Колебательные уровни (показанные на рис. 13 горизонтальными прямыми) для определенного электронного состояния получаются квантованием движения ядер, при учете зависимости потенциальной энергии от r , определяемой соответствующей кривой. Согласно принципу Франка-Кондона наиболее вероятными являются электронные переходы, при которых расстояние между ядрами и скорости ядер не изменяются. Неизменность расстояний между ядрами и скоростей ядер при электронном

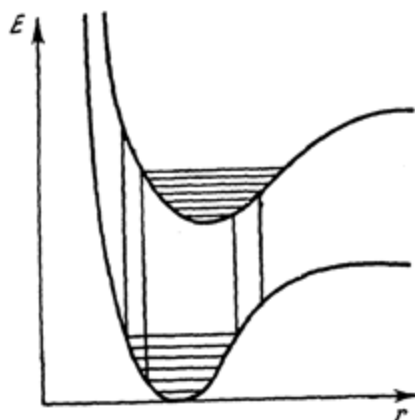


Рис. 13. Кривые потенциальной энергии для двухатомной молекулы.

переходе является следствием того, что ядра двигаются медленно по сравнению с электронами и не успевают изменить своих положений и скоростей за время перехода. На рис. 13 переходы при неизменном r изображаются вертикальными линиями*).

Если потенциальные кривые комбинирующих электронных состояний совершенно подобны и не сдвинуты друг относительно друга (рис. 14), то при изменении электронной энергии будут комбинировать состояния с одинаковой колебательной энергией, причем частоты всех этих переходов одинаковы и совпадают с частотой чисто электронного перехода $0 \rightarrow 0$. Если кривые потенциальной энергии сдвигаются друг относительно друга (равновесные расстояния r'_0 и r''_0 не совпадают, см. рис. 15), то появятся переходы, при которых одновременно с электронной энергией меняется и колебательная энергия (переходы $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, ..., $1 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 4$ и т. д., см. рис. 15). Аналогичный эффект, хотя и менее отчетливо выраженный, получается и при изменении формы одной из потенциальных кривых (рис. 16). Он обусловлен тем, что расстояния между колебательными уровнями меняются. Существенно отметить, что изменение расстояний между колебательными уровнями приводит также

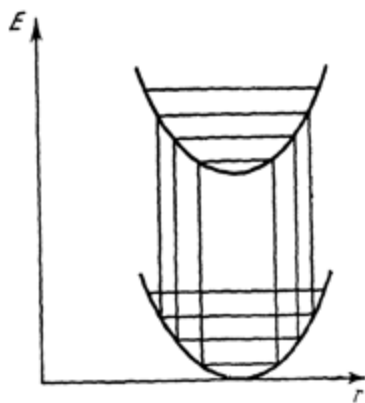


Рис. 14. Случай кривых одинаковой формы при отсутствии относительного сдвига равновесных положений.

*) Ввиду того что при колебаниях система наибольшее время находится вблизи поворотных точек классического движения (скорость — нуль, полная энергия равна потенциальной), самыми вероятными являются переходы, при которых кинетическая энергия близка к нулю. Это справедливо для возбужденных колебательных состояний и с тем большим приближением, чем больше квантовое число v . Для основного колебательного состояния ($v=0$) наиболее вероятно положение, соответствующее минимуму потенциальной энергии ($r=r_0$).

и к тому, что частоты переходов $0 \rightarrow 0$, $1 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 2$, ..., происходящих без изменений колебательных квантовых чисел, перестают быть одинаковыми (на рис. 16 ν_0 , ν_1 , ν_2 , ... различны).

Сущность влияния электронного возбуждения иона в кристалле на колебания та же, что и в простейшем случае двухатомной молекулы. При электронном возбуждении меняется потенциальная энергия кристалла, являющаяся

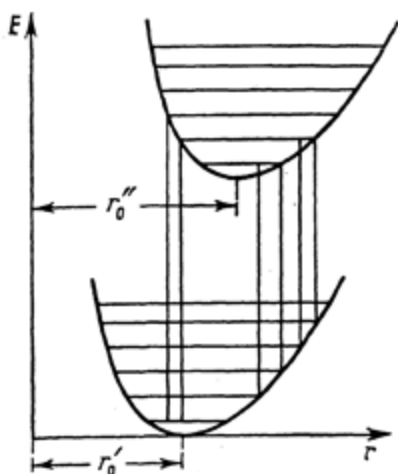


Рис. 15. Случай кривых одинаковой формы при наличии относительного сдвига равновесных положений.

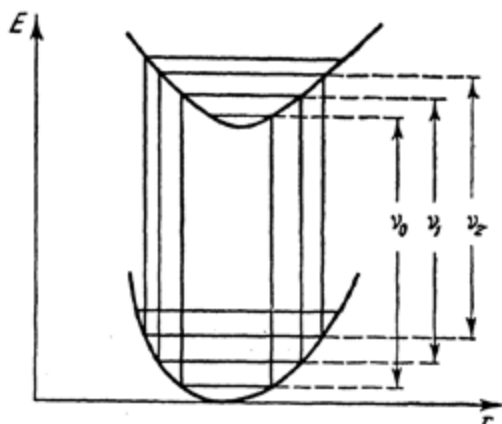


Рис. 16. Случай кривых различной формы при отсутствии относительного сдвига равновесных положений.

функцией уже не одного расстояния между двумя ядрами, а всех расстояний между ядрами частиц, образующих решетку. Разумеется, возбуждение определенного иона будет сказываться в первую очередь на зависимости потенциальной энергии от расстояний ядра этого иона до соседних ядер. При этом могут изменяться как равновесные расстояния ядер (соответствующие равновесному расстоянию r_0 для двухатомной молекулы), так и зависимость потенциальной энергии от смещений ядер (что соответствует изменению формы потенциальной кривой для двухатомной молекулы). В силу этого переход, связанный с возбуждением иона и происходящий при неизменных положениях и скоростях ядер, будет сопровождаться, вообще говоря, изменением не только электронной, но и колебательной энергии. При этом могут возбуждаться как упругие и оптические колебания решетки, так и внутримолекулярные колебания молекул и сложных ионов.

Разберем вопрос о возбуждении упругих колебаний в зависимости от температуры. При очень низкой температуре, когда колебательная энергия в начальном состоянии очень мала, мы можем наблюдать в поглощении лишь переходы, частоты которых будут не меньше частоты чисто электронного перехода ν_0 , а в испускании лишь переходы, частоты которых будут не больше этой частоты (рис. 17). При не очень сильном взаимодействии

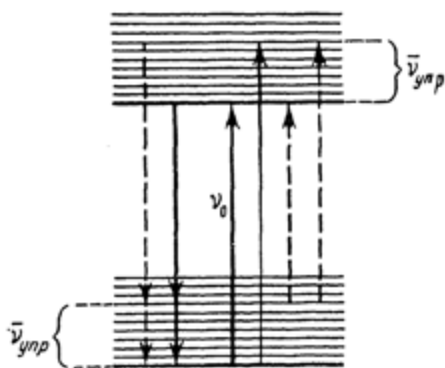


Рис. 17. Переходы, получающиеся при учете упругих колебаний.

электронного движения с колебанием *) будут наблюдаться со значительной интенсивностью переход ν_0 , при котором колебательная энергия не изменяется, и с меньшей интенсивностью переходы, связанные с возбуждением одного кванта упругих колебаний, обладающие частотой $\nu_0 + \nu_{\text{упр}}$ (в поглощении) или $\nu_0 - \nu_{\text{упр}}$ (в испускании). Благодаря тому, что упругие колебания имеют сплошной спектр, должны наблюдаться сплошные полосы, сдвинутые относительно ν_0 на некоторую величину $\bar{\nu}_{\text{упр}}$ ($\bar{\nu}_{\text{упр}}$ — средняя частота упругих колебаний, возбуждаемых при переходах). С повышением температуры будут происходить поглощение и испускание с возбужденных колебательных уровней (пунктирные кривые на рис. 17). При достаточно высоких температурах благодаря усилению переходов с частотой $\nu_0 - \nu_{\text{упр}}$ (в поглощении) и $\nu_0 + \nu_{\text{упр}}$ (в испускании) получается сплошная полоса с максимумом при ν_0 . Это подтверждается и расчетами [74]. Эта полоса имеет вполне определенную форму **); она может быть получена путем полуклассического рассмотрения, учитывая изменение энергий электронных уровней иона, расщепленных электрическим полем кристаллической решетки, под действием колебаний. При колебаниях окружающих ионов или молекул (в частности, дипольных молекул воды) относительно рассматриваемого редкоземельного иона периодически меняется поле решетки, действующее на этот ион; следовательно, периодически меняется и величина расщепления по сравнению с расщеплением в статическом поле неподвижных частиц. Если обозначить через $\Delta E'_i$ и $\Delta E''_i$ изменения энергии комбинирующих уровней иона под действием упругого колебания частоты ν_i , то изменение

$$(\Delta E)_i = [\Delta(E' - E'')]_i = (\Delta E')_i - (\Delta E'')_i \quad (10.1)$$

разности энергий этих уровней будет, так же как $(\Delta E')_i$ и $(\Delta E'')_i$ в отдельности, периодической функцией времени с частотой ν_i . Полное изменение разности энергии под действием всех колебаний будет равно

$$\Delta E = \sum_i (\Delta E)_i = \sum_i A_i \cos(2\pi\nu_i t + \varphi_i), \quad (10.2)$$

где A_i и φ_i — постоянные, характеризующие колебания. Среднее квадратичное значение $(\Delta E)_{\text{кв}}$ величины ΔE и будет определять среднюю ширину наблюдаемой полосы. Усреднение при этом нужно производить по времени ***). Легко определить зависимость величины

$$(\Delta E)_{\text{кв}} = \sqrt{\overline{\Delta E^2}} \quad (10.3)$$

от температуры. Смещение уровней можно считать пропорциональным амплитуде упругих колебаний ****), а амплитуда упругих колебаний, средняя энергия которых равна при температурном равновесии kT , пропорциональна квадратному корню из энергии, следовательно, пропорциональна \sqrt{T} . Поэтому

$$(\Delta E)_{\text{кв}} \sim \sqrt{T}. \quad (10.4)$$

Именно эта зависимость и была экспериментально найдена Беккерелем [44, 45] для ширины линий в спектрах кристаллов редкоземельных элементов.

*) Это соответствует небольшому сдвигу кривых потенциальной энергии в случае двухатомных молекул.

**) При этом необходимо учитывать и переходы, связанные с изменением колебательных квантовых чисел больше чем на ± 1 .

***) А также по фазам φ_i [74] упругих колебаний решетки.

****) Разлагая потенциал решетки по степеням смещений частиц из положений равновесия и ограничиваясь линейными членами.

Следует подчеркнуть, что мы получили (10.4) при помощи полуклассического рассмотрения. Электронные переходы рассматриваются с квантовой точки зрения, но смещение электронных уровней трактуется как адиабатический процесс — уровни периодически сдвигаются под действием упругих колебаний, рассматриваемых чисто классически. При этом допускается, что успевает происходить переход электронной энергии в энергию колебаний решетки и обратно.

Зависимость вида полос и их ширины от температуры может возникнуть и в том случае, когда не происходит описанного возбуждения колебаний (или их дезактивации) при переходе. Для переходов, при которых колебательные квантовые числа не изменяются (переходы типа $0 \rightarrow 0$, $1 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 2$, ... в случае двухатомных молекул), величина колебательной энергии остается постоянной лишь в том случае, если вид потенциальной энергии при электронном возбуждении не меняется. При изменении вида потенциальной энергии (изменение формы потенциальных кривых, как это изображено на рис. 16) для различных переходов будут получаться различные изменения колебательной энергии и частоты этих переходов будут различны ($\nu_0 \neq \nu_1 \neq \nu_2 \neq \dots$). Для упругих колебаний в силу непрерывности их спектра получается сплошная полоса, расширяющаяся с повышением температуры за счет появления переходов между состояниями, обладающими большими запасами колебательной энергии (температурное возбуждение более высоких колебательных уровней). Таким образом, мы получаем расширение «нулевых» полос с температурой. Так как здесь идет речь об эффекте, связанном с *изменениями* частот упругих колебаний, которые сами являются малыми, при электронном возбуждении, то этот эффект будет приводить к *небольшим* расширениям линий, не превышающим нескольких см^{-1} . Кроме того, здесь нельзя ожидать соблюдения закона пропорциональности \sqrt{T} .

В отношении зависимости от температуры следует, наконец, отметить, что помимо расширения полос должно наблюдаться и их смещение, связанное с ангармоничностью колебаний. С повышением температуры в силу ангармоничности колебаний увеличиваются средние расстояния между частицами, образующими решетку. Именно с этим обстоятельством, как известно, связано тепловое расширение твердых тел. Благодаря увеличению средних расстояний уменьшаются электрические поля, действующие на рассматриваемый ион, и, следовательно, уменьшается расщепление уровней, что и будет приводить к смещению полос. Так как изменения средних расстояний невелики, то можно ожидать лишь небольших смещений — при абсолютной величине расщеплений порядка сотен см^{-1} можно ожидать смещений порядка нескольких см^{-1} .

До сих пор мы рассматривали взаимодействия электронного и колебательного движений, проявляющиеся при электронных переходах с излучением, связанных с испусканием или поглощением светового кванта. Однако взаимодействие электронного и колебательного движений может сказываться не только в некотором изменении спектра излучения, но и приводить к электронным переходам без излучения, при которых электронная энергия превращается в колебательную. При этом происходит превращение *энергии электронного возбуждения* в энергию упругих колебаний кристаллической решетки, т. е. в *энергию теплового движения* — потеря энергии электронного возбуждения — *дезактивация* возбужденных ионов. Разумеется, возможен и обратный процесс перехода энергии теплового движения в энергию электронного возбуждения. Однако такой процесс может играть заметную роль лишь при очень высоких температурах, и мы его рассматривать не будем. Практически электронное возбуждение ионов всегда производится за счет

внешнего источника энергии — путем поглощения света (фотолюминесценция — флуоресценция и фосфоресценция) или путем электронного удара (катодолюминесценция). Дезактивация возбужденных ионов приводит к тушению люминесценции.

Вероятность процесса тушения будет, вообще говоря, тем больше, чем меньше величина отдаваемой электронной энергии [73]. Если мы имеем возбуждение определенного электронного уровня (рис. 18), то при наличии промежуточных электронных уровней электронная энергия может отдаваться скачками за счет дезактивации (пунктирные линии на рис. 18). При малых разностях энергий электронных уровней такого рода процессы могут быть весьма вероятны и приводить к быстрому переходу иона на более низкие уровни. Однако если основной мультиплетный терм лежит значительно ниже остальных термов, как это имеет место для ионов редкоземельных элементов, стоящих в середине группы (см. § 22, стр. 393 и § 23, стр. 425), то дезактивация наиболее низкого из возбужденных уровней (уровень *b* на рис. 18) на уровни основного терма (уровни *a* на рис. 18) должна быть сравнительно мало вероятной. В этом случае можно ожидать переходов с излучением с уровня *b* на уровни *a*, т. е. появления люминесценции. Вообще, если обозначить через *A* вероятность испускания кванта, а через *W* вероятность дезактивации данного уровня, то интенсивность люминесценции будет пропорциональна отношению *A* к *A + W*:

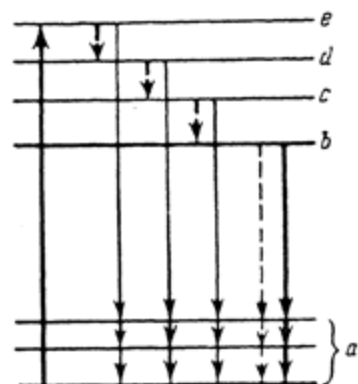


Рис. 18. Схема переходов с излучением и без излучения.

Переходы с излучением показаны сплошными линиями, переходы без излучения показаны пунктирными линиями. Более вероятные переходы выделены жирными линиями.

а через *W* вероятность дезактивации данного уровня, то интенсивность люминесценции будет пропорциональна отношению *A* к *A + W*:

$$I \sim \frac{A}{A + W}. \quad (10.5)$$

Согласно сказанному выше можно ожидать, что это отношение для уровней *c*, *d*, *e* будет мало (*W* велико по сравнению с *A*), а для уровня *b* будет значительно больше (*A* сравнимо с *W*). Люминесценция будет наблюдаться при переходах только с одного верхнего уровня (*b*). Закономерность подобного рода наблюдается для большого количества флуоресцирующих веществ [17, 18, 47] и в том числе для ионов редких земель в кристаллах и растворах *), что будет рассмотрено в § 22.

Весьма существенным является вопрос о *величине* взаимодействия в решетке электронного движения с колебательным. Именно величиной этого взаимодействия будет определяться как появление в спектрах электронно-колебательных переходов наряду с чисто электронными, так и вероятность дезактивации электронной энергии возбужденных ионов. Здесь мы имеем дело с *динамическим* взаимодействием редкоземельных ионов с кристаллической решеткой (учитывается движение ядер). Расщепление уровней иона в решетке, рассмотренное нами в §§ 6—8, также определяется взаимодействием иона с кристаллической решеткой, но *статическим*, а не динамическим (ядра

*) При флуоресценции многоатомных молекул это связано с передачей колебательной энергии молекулы, находящейся в возбужденном электронном состоянии, окружающей среде. Для ионов редких земель растрачивается часть электронной энергии возбуждения, которая также передается окружающей среде.

считаются неподвижными). Естественно ожидать, что с увеличением статического взаимодействия будет возрастать и динамическое — чем сильнее уровни иона будут расщепляться полем окружающих частиц, тем сильнее они будут и сдвигаться при движении ядер, а следовательно, тем легче будут возбуждаться колебания и происходить дезактивация энергии электронного возбуждения ионов.

Квантовомеханический расчет показывает, что в первом приближении сдвиг уровней энергии ионов под влиянием колебаний действительно пропорционален величине расщеплений исходных уровней свободного атома под действием статического поля кристаллической решетки [74].

При малых сдвигах уровней иона под влиянием *упругих* колебаний будут получаться и малые ширины линий, обусловленные наложением соответствующих колебательных переходов (переходов в сплошном спектре упругих колебаний решетки, см. стр. 186). Малая ширина соответствует малому сдвигу потенциальных кривых (см. рис. 15) и малому смещению нулевых линий (см. стр. 187, а также рис. 16). Интенсивность колебательных линий по сравнению с интенсивностью чисто электронных линий также будет при этом мала *). Наконец, благодаря малой вероятности дезактивации энергии электронного возбуждения интенсивность люминесценции согласно (10.5) будет велика. Таким образом, мы можем ожидать в статическом поле решетки *параллельного хода величины расщеплений, ширины линий и интенсивности колебательных линий и обратного хода интенсивности флуоресценции* [73]. Ярче всего должны люминесцировать те ионы, для которых величина расщеплений, ширина линий и интенсивность колебательных линий наименьшая.

Для трехзарядных ионов редкоземельных элементов, обладающих хорошо защищенными *f*-оболочками, взаимодействия иона с кристаллической решеткой сравнительно невелики, что и приводит к расщеплениям уровней, малым по сравнению с мультиплетными расщеплениями (см. стр. 145). Однако абсолютные значения этих взаимодействий для различных ионов различны. Здесь обнаруживаются две тенденции: во-первых, взаимодействие тем меньше, чем выше мультиплетность электронных состояний иона, и поэтому в группе лантаноидов взаимодействие является минимальным для иона гадолиния (основное состояние — октетное) и, во-вторых, взаимодействия убывают с возрастанием порядкового номера элемента в силу возрастания эффективного заряда ядра (постоянная экранирования σ меняется мало, см. § 4, стр. 73 и § 23, стр. 425).

В результате для ионов лантаноидов обнаруживается характерная зависимость всех четырех величин, обусловленных взаимодействием иона с решеткой, — величины расщепления, ширины линий, интенсивности колебательных линий и интенсивности люминесценции от порядкового номера. Минимум величины расщепления, ширины линий и интенсивности колебательных линий и максимум интенсивности люминесценции получаются в середине группы лантаноидов. Для начала и конца группы первые три величины возрастают, а интенсивность люминесценции убывает, причем это изменение более сильно выражено для начала группы (что соответствует меньшему эффективному заряду ядра, следовательно, большему взаимодействию *f*-оболочки с ее окружением). Имеющиеся экспериментальные данные более подробно будут рассмотрены в § 22.

*) Здесь и в дальнейшем под колебательными линиями мы подразумеваем линии, соответствующие электронному переходу, сопровождающемуся колебательным переходом.

§ 11. ЯВЛЕНИЕ ЗЕЕМАНА ДЛЯ СВОБОДНЫХ АТОМОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для интерпретации спектров редкоземельных элементов важное значение имеет изучение *расщепления спектральных линий во внешнем магнитном поле* — явления Зеемана. Это расщепление определяется расщеплением уровней энергии, которое, в свою очередь, связано с наличием у атомов магнитных моментов. Для состояний атомов редкоземельных элементов магнитные моменты обычно велики в соответствии с большими значениями механических моментов количества движения — орбитальных и спиновых. Расщепление уровней энергии в магнитном поле определяет помимо расщепления спектральных линий, наблюдаемого как у свободных атомов и ионов, так и у ионов в кристаллах, также и *парамагнитные свойства* ионов редких земель в кристаллах и растворах. Большим магнитным моментам ионов соответствует значительный парамагнетизм.

В данном параграфе мы рассмотрим явление Зеемана для свободных атомов (нейтральных и ионизованных), в § 12 — явление Зеемана для ионов в кристаллах и в § 13 — парамагнетизм ионов.

Изучение явления Зеемана для свободных атомов, нейтральных и ионизованных, особенно существенно. Оно является лучшим способом установления квантовых чисел комбинирующих уровней и дает критерий характера связи орбитальных и спиновых моментов в атоме, в частности критерий отступлений связи от нормальной.

Наиболее важно рассмотрение явления Зеемана в слабых полях — так называемого сложного явления Зеемана *). Для свободных атомов редкоземельных элементов поле можно почти всегда считать слабым, так как расщепление уровней, даже в очень сильных магнитных полях, весьма мало по сравнению с мультиплетным расщеплением. Квантовое число J сохраняет свой физический смысл с высокой степенью приближения. Лишь при случайной близости двух уровней энергии свободного атома, когда величина расщепления в магнитном поле оказывается сравнимой с расстоянием между этими уровнями, их нужно рассматривать совместно и получается картина расщепления, отличающаяся от описанной ниже.

В однородном магнитном поле, обладающем цилиндрической симметрией $C_{\infty h}$, расщепление уровня с заданным J является полным — уровень расщепляется на $2J+1$ подуровней (см. табл. 43, случай симметрии $C_{\infty h}$) со значениями квантового числа M , равными

$$M = J, J-1, \dots, -J+1, -J. \quad (11.1)$$

Так как в поле цилиндрической симметрии C_{∞} проекция момента количества движения на направление поля является постоянной движения, то квантовое число M является точной характеристикой подуровней в магнитном поле. Дополнительная энергия в магнитном поле в первом приближении, когда учитываются лишь члены, пропорциональные первой степени напряженности поля H (линейное явление Зеемана), для подуровня с заданным M равна

$$\Delta E_M = M g \mu_0 H, \quad (11.2)$$

где g — численный множитель порядка единицы, а μ_0 — постоянная (магнетон Бора). Эта постоянная имеет размерность магнитного момента, и ее обычно

*) Явление Зеемана в слабых полях часто называют аномальным явлением Зеемана. Эта терминология в настоящее время уже устарела, и мы не будем ею пользоваться.

принимают за единицу измерения магнитного момента атомов *). Она равна

$$\mu_0 = \frac{eh}{4\pi mc} \frac{\text{эрг}}{\text{эрстед}} = \frac{e}{4\pi mc^2} \frac{\text{см}^{-1}}{\text{эрстед}} = 4,69 \cdot 10^{-5} \frac{\text{см}^{-1}}{\text{эрстед}}. \quad (11.3)$$

Абсолютная величина расщепления определяется по порядку величины произведением $\mu_0 H$. В самых сильных магнитных полях, практически применяемых при изучении явления Зеемана (порядка 100 000 эрстед [275]),

$$\mu_0 H = 4,69 \cdot 10^{-5} \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} \approx 5 \text{ см}^{-1},$$

т. е. очень мало по сравнению с мультиплетными расщеплениями для атомов редкоземельных элементов, составляющими по меньшей мере сотни см^{-1} (см. § 4). Мы видим, что, действительно, для атомов редких земель магнитное поле всегда является «слабым» и притом с гораздо большей степенью приближения, чем это имеет место для электрических полей, действующих на ионы редкоземельных элементов в кристаллах и растворах.

Основная формула (11.2) получается, если вычислить дополнительную энергию в магнитном поле в первом приближении теории возмущений, исходя из оператора энергии возмущения в виде

$$V_H = -(\mathbf{H} \vec{\mathfrak{M}}) \quad (11.4)$$

где $\vec{\mathfrak{M}}$ — оператор магнитного момента атома, равный **)

$$\vec{\mathfrak{M}} = -\frac{e}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S}). \quad (11.5)$$

Здесь \vec{L} — оператор полного орбитального момента всех электронов, \vec{S} — оператор полного спинного момента всех электронов, а $e/2mc$ — множитель, равный отношению магнитного момента к механическому для орбитального движения. Для спина это отношение вдвое больше, что и приводит к появлению множителя 2 в формуле (11.5).

Выбирая направление поля совпадающим с осью z , получаем:

$$V_H = \frac{eH}{2mc} (L_z + 2S_z), \quad (11.6)$$

где L_z и S_z — операторы проекций моментов \vec{L} и \vec{S} на направление поля.

Дополнительная энергия в первом приближении равна среднему значению энергии возмущения, т. е. диагональному матричному элементу

$$V_{JM, JM} = \int \Psi_{JM}^* V_H \Psi_{JM} d\tau = \frac{eH}{2mc} \int \Psi_{JM}^* (L_z + 2S_z) \Psi_{JM} d\tau, \quad (11.7)$$

где Ψ_{JM} — собственные функции, описывающие уровень с заданными J и M в нулевом приближении, а $d\tau$ — элемент объема интегрирования. Значение интеграла равно $\frac{h}{2\pi} gM$, где g — численный множитель, зависящий от квантовых чисел рассматриваемого состояния. Таким образом, в первом приближении дополнительная энергия

$$\Delta_1 E = V_{JM, JM} = \frac{ehH}{4\pi mc} gM = Mg\mu_0 H. \quad (11.8)$$

Поправка к энергии во втором приближении будет определяться недиагональными матричными элементами энергии возмущения типа $V_{JM, J-1M}$ и $V_{JM, J+1M}$, связывающими состояния с тем же значением M и значениями J , отличающимися на ± 1 . Она будет равна

$$\Delta_2 E = \sum_{J'} \frac{|V_{JM, J'M}|^2}{E_J - E_{J'}}, \quad (11.9)$$

*) Таким образом, получается магнитный момент, выраженный в магнетонах Бора.
 **) См., например, [6], стр. 287 и [7], стр. 536.

где суммирование производится по всем уровням энергии, для которых J' отличается на ± 1 от J . Так как матричные элементы $V_{JM}, J'M$ подобно матричным элементам (11.7) пропорциональны напряженности поля H , то ΔE будет пропорционально H^2 , что приводит к квадратичному явлению Зеемана. Отношение величины квадратичного явления к величине линейного явления по порядку величины равно отношению

$$\frac{|V_{JM, J'M}|}{E_J - E_{J'}} \quad (11.10)$$

матричных элементов энергии возмущения к разности энергий соседних уровней атома. Матричные элементы имеют порядок $\mu_0 H$, а расстояния между соседними уровнями определяются величиной мультиплетного расщепления, и мы приходим к оценке, произведенной выше.

Согласно (11.2) при расщеплении уровня в магнитном поле получается $2J+1$ равноотстоящих подуровней, причем, при заданной напряженности поля H , расстояние между ними будет определяться величиной множителя g . Этот множитель (часто называемый множителем Ланде) зависит от типа связи моментов количества движения и является функцией квантовых чисел, определяющих значения этих моментов. В случае нормальной связи (L, S) для чисто спинового момента количества движения ($L=0, J=S$) $g=2$, а для чисто орбитального момента количества движения ($S=0, J=L$) $g=1$. В последнем случае получается «нормальное» расщепление, при котором расстояние соседних уровней в магнитном поле равно $\mu_0 H$.

Общая формула для множителя g при нормальной связи имеет вид

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (11.11)$$

В предельных случаях она дает значение $g=2$ для чисто спинового момента и значение $g=1$ для чисто орбитального момента.

Формула (11.11) получается при усреднении оператора $L_z + 2S_z$, входящего в (11.6). Диагональный матричный элемент этого оператора равен в случае нормальной связи [9]

$$\begin{aligned} \int \Psi_{JM}^* (L_z + 2S_z) \Psi_{JM} d\tau = \\ = \frac{h}{2\pi} M \left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right). \end{aligned} \quad (11.12)$$

Представляя его в виде $\frac{h}{2\pi} Mg$, мы и приходим к данной формуле.

Наглядный смысл формулы (11.11) согласно векторной модели состоит в следующем. Мы должны взять среднее значение выражения $L_z + 2S_z$, представляющего сумму $J_z = L_z + S_z$ и S_z . Проекция J_z вектора \mathbf{J} на направление поля равна

$$J_z = \frac{h}{2\pi} M \quad (11.13)$$

и к ней добавляется проекция S_z вектора \mathbf{S} . Вектор \mathbf{J} представляет собой векторную сумму \mathbf{L} и \mathbf{S} , прецессирующих с точки зрения модельных представлений вокруг направления вектора \mathbf{J} , который сам прецессирует вокруг направления поля (рис. 19). При прецессии вектора \mathbf{S} вместе с вектором \mathbf{J} средняя проекция \mathbf{S} на направление поля будет равна $\bar{S}_z = S_J \cos(\mathbf{J}, \mathbf{H})$, где S_J — составляющая \mathbf{S} вдоль направления \mathbf{J} , так как средняя проекция составляющей \mathbf{S} , перпендикулярной к вектору \mathbf{J} , будет равна нулю. Из рис. 19 следует, что

$$S_J = \frac{h}{2\pi} S \cos(\mathbf{J}, \mathbf{S}) = \frac{h}{2\pi} S \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2JS} = \frac{h}{2\pi} \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J} \quad (11.14)$$

$$\cos(\mathbf{J}, \mathbf{H}) = \frac{M}{J} \quad (11.15)$$

(векторы \mathbf{S} , \mathbf{L} и \mathbf{J} предполагаются пропорциональными квантовым числам S , L и J , а проекция J_z вектора \mathbf{J} предполагается пропорциональной квантовому числу M). Мы получаем:

$$\overline{S_z} = S_J \cos(\mathbf{J}, \mathbf{H}) = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J} \cdot \frac{M}{J} = \frac{\hbar}{2\pi} M \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2}. \quad (11.16)$$

Сумма выражений (11.13) и (11.16) дает:

$$\overline{J_z} + \overline{S_z} = \overline{L_z} + 2\overline{S_z} = \frac{\hbar}{2\pi} M \left(1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \right). \quad (11.17)$$

Заменяя J^2 , S^2 и L^2 через $J(J+1)$, $S(S+1)$ и $L(L+1)$ (в соответствии с соотношением между векторной моделью и точной квантовомеханической теорией), мы приходим к формуле (11.12), из которой следует (11.11).

По формуле (11.11) можно вычислить значения множителя g при различных значениях L , S и J . В табл. 52 приведены результаты таких вычислений. Таблица является более полной, чем обычно приводимые, и содержит значения g для всех L от 0 до 10. Даны как точные значения g в виде обыкновенных дробей, так и приближенные значения в виде десятичных дробей с тремя знаками после запятой, что как раз соответствует максимальной точности определения значений g из опытных данных.

Для уровней заданной мультиплетности значения g закономерно изменяются с изменением L и J . При заданном $L > S$ максимальному значению $J(J=L+S)$ соответствует максимальное g , а минимальному значению $J(J=L-S)$ — минимальное g ; при $L < S$, наоборот, максимальное значение g получается при минимальном $J(J=S-L)$. При максимальном J мы всегда имеем $g > 1$, причем для S -терма $g=2$ и затем убывает с увеличением L , приближаясь при больших L к $g=1$. Для минимальных J при $L > S$ $g < 1$ и растет с увеличением L , стремясь к $g=1$. При этом минимальное значение g (при $L = S + \frac{1}{2}$ для полуцелых S и при $L = S + 1$ при целых S) для больших мультиплетностей, начиная с секстетов, отрицательно и достигает -2 для дектетов и $-\frac{3}{2}$ для ундектетов. Для минимальных J при $L < S$ $g > 2$, растет с увеличением L и достигает $\frac{14}{3}$ для дектетов и 4 для ундектетов. При $L = S$ (что возможно при целом S) для всех уровней $g = \frac{3}{2}$. Отметим, что при малых J изменение g в зависимости от L очень резкое, при больших J , наоборот, постепенное.

В частном случае одного электрона формула (11.11) принимает вид

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}, \quad (11.18)$$

где $s = \frac{1}{2}$, а $j = l \pm \frac{1}{2}$. Мы получаем при $j = l + \frac{1}{2}$:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} + \left(j - \frac{1}{2}\right)\left(j + \frac{1}{2}\right)}{2j(j+1)} = \frac{j + \frac{1}{2}}{j}, \quad (11.19)$$

а при $j = l - \frac{1}{2}$

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} - (j + \frac{1}{2})(j + \frac{3}{2})}{2j(j+1)} = \frac{j - \frac{1}{2}}{j}. \quad (11.20)$$

Это дает значения g , приведенные в табл. 52 для дублетов. Очевидно, те же значения получаются и для дублетных термов многоэлектронной системы ($S = \frac{1}{2}$, $J = L \pm S = L \pm \frac{1}{2}$).

Помимо табл. 52 мы приводим в табл. 53 на стр. 205 уровни, дающие заданные расщепления [4,256]. Эта таблица может быть весьма полезной при определении по экспериментально найденным множителям g квантовых чисел заданного уровня. Возможные значения g приведены отдельно для термов четной мультиплетности (полуцелые J) и для термов нечетной мультиплетности (целые J) в порядке возрастания этих значений.

При отступлениях от нормальной связи значения g будут отличаться от значений (11.11) и тем сильнее, чем эти отступления больше. Однако для разных уровней чувствительность значений g к отступлениям связи от нормальной различна.

В промежуточных случаях связи для множителей g не могут быть даны общие формулы, подобные (11.11). Это можно сделать лишь в предельных случаях связи. В частности, для двух электронов в случае связи (jj) получается формула [13]

$$g = g_1 \frac{J(J+1) + j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{2J(J+1)} + g_2 \frac{J(J+1) + j_2(j_2+1) - j_1(j_1+1)}{2J(J+1)}, \quad (11.21)$$

где g_1 и g_2 — значения множителей g для отдельных электронов, соответствующие квантовым числам j_1 и j_2 , а J принимает значения [см. (3.23)] от $j_1 + j_2$ до $|j_1 - j_2|$. В табл. 54 на стр. 217 приведены значения g , вычисленные согласно формуле (11.21), для всех двухэлектронных конфигураций, содержащих s -, p -, d -, f -электроны в различных комбинациях.

Формула, аналогичная (11.21), может быть применена во всех тех случаях, когда уровни смешанной конфигурации соответствуют связи типа ($J_1 J_2$), где J_1 и J_2 — квантовые числа, описывающие состояния конфигураций, составляющих данную. Если обозначить множители g для исходных конфигураций через $g(J_1)$ и $g(J_2)$, то

$$g = g(J_1) \frac{J(J+1) + J_1(J_1+1) - J_2(J_2+1)}{2J(J+1)} + g(J_2) \frac{J(J+1) + J_2(J_2+1) - J_1(J_1+1)}{2J(J+1)}. \quad (11.22)$$

Формула (11.22) применима в том случае, если имеется возможность приписать исходным конфигурациям квантовые числа J_1 и J_2 наряду с квантовым числом J , характеризующим уровни смешанной конфигурации.

При добавлении одного электрона к исходной конфигурации, взаимодействующего с ней по схеме ($J'j$), формула (11.22) принимает следующий вид (если обозначить через J' внутреннее квантовое число исходного уровня, а через j — внутреннее квантовое число добавляемого электрона):

$$g = g(J') \frac{J(J+1) + J'(J'+1) - j(j+1)}{2J(J+1)} + g(j) \frac{J(J+1) + j(j+1) - J'(J'+1)}{2J(J+1)}. \quad (11.23)$$

Таблица 52

Множители g для нормальной схемы связи

L	Терм	$J = 1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$
0	S	2 2,000										
1	P	$2/3$ 0,667	$4/3$ 1,333									
2	D		$4/5$ 0,800	$6/5$ 1,200								
3	F			$6/7$ 0,857	$8/7$ 1,143							
4	G				$8/9$ 0,889	$10/9$ 1,111						
5	H					$10/11$ 0,909	$12/11$ 1,091					
6	I						$12/13$ 0,923	$14/13$ 1,077				
7	K							$14/15$ 0,933	$16/15$ 1,067			
8	L								$16/17$ 0,941	$18/17$ 1,059		
9	M									$18/19$ 0,947	$20/19$ 1,053	
10	N										$20/21$ 0,952	$22/21$ 1,048

Таблица 52 (продолжение)

<i>L</i>	Терм	<i>J</i> = 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	<i>S</i>	2 2,000										
1	<i>P</i>	$3/2$ 1,500	$3/2$ 1,500									
2	<i>D</i>	$1/2$ 0,500	$7/6$ 1,167	$4/3$ 1,333								
3	<i>F</i>	$2/3$ 0,667	$13/12$ 1,083	$5/4$ 1,250								
4	<i>G</i>		$3/4$ 0,750	$21/20$ 1,050	$6/5$ 1,200							
5	<i>H</i>			$4/5$ 0,800	$31/30$ 1,033	$7/6$ 1,167						
6	<i>I</i>				$5/6$ 0,833	$43/42$ 1,024	$8/7$ 1,143					
7	<i>K</i>					$6/7$ 0,857	$67/56$ 1,018	$9/8$ 1,125				
8	<i>L</i>						$7/8$ 0,875	$73/72$ 1,014	$10/9$ 1,111			
9	<i>M</i>							$8/9$ 0,889	$91/80$ 1,011	$11/10$ 1,100		
10	<i>N</i>								$9/10$ 0,900	$111/100$ 1,009	$12/11$ 1,091	

Таблица 52 (продолжение)

L	Терм	$J = 1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$	$23/2$
0	S	КВАРТЕТЫ $S = 3/2$											
1	P												
2	D												
3	F												
4	G												
5	H												
6	I												
7	K												
8	L												
9	M												
10	N												

Таблица 52 (продолжение)

L	Терм	$J=1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	S		2 2,000										
1	P	$5/2$ 2,500	$11/6$ 1,833	$5/2$ 1,667									
2	D	$3/2$ 1,500	$9/6$ 1,500	$18/12$ 1,500	$6/4$ 1,500								
3	F	0 0,000	$6/6$ 1,000	$15/12$ 1,250	$27/20$ 1,350	$7/6$ 1,167							
4	G	$1/8$ 0,333	$11/8$ 0,917	$11/12$ 0,917	$23/20$ 1,150	$8/6$ 1,333							
5	H		$2/4$ 0,500	$18/20$ 0,900	$33/30$ 1,100	$61/42$ 1,214	$9/7$ 1,286						
6	I		$3/6$ 0,600	$27/30$ 0,900	$45/42$ 1,071	$65/66$ 1,179	$10/8$ 1,250						
7	K		$4/6$ 0,667	$38/42$ 0,905	$59/66$ 1,054	$83/72$ 1,153	$11/6$ 1,222						
8	L		$5/7$ 0,714	$61/66$ 0,911	$75/72$ 1,042	$102/90$ 1,133	$12/10$ 1,200						
9	M		$6/8$ 0,750	$68/72$ 0,917	$93/90$ 1,033	$123/110$ 1,118	$13/11$ 1,182						
10	N		$7/9$ 0,778	$88/90$ 0,922	$113/110$ 1,027	$146/132$ 1,106	$14/12$ 1,167						

Таблица 52 (продолжение)

L	Терм	$J = 1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$	$23/2$	$25/2$
0	S			2 2,000										
1	P		$12/5$ 2,400	$66/35$ 1,886	$12/7$ 1,714									
2	D	$10/3$ 3,333	$28/15$ 1,867	$68/35$ 1,657	$100/63$ 1,587	$14/9$ 1,556								
3	F	$-3/3$ -0,667	$18/15$ 1,067	$46/35$ 1,314	$88/63$ 1,397	$142/99$ 1,434	$16/11$ 1,455							
4	G	0 0,000	0 0,000	$30/35$ 0,857	$72/63$ 1,143	$138/99$ 1,273	$192/143$ 1,343	$18/13$ 1,385						
5	H			$2/7$ 0,286	$52/63$ 0,825	$106/99$ 1,071	$172/143$ 1,203	$250/195$ 1,282	$20/15$ 1,333					
6	I			$4/9$ 0,444	$82/63$ 1,286	$148/99$ 1,485	$226/143$ 1,580	$316/195$ 1,619	$22/17$ 1,294					
7	K			$6/11$ 0,545	$106/63$ 1,698	$182/99$ 1,838	$268/143$ 1,875	$368/195$ 1,887	$24/19$ 1,263					
8	L			$8/13$ 0,615	$128/63$ 2,032	$214/99$ 2,162	$302/143$ 2,112	$402/195$ 2,062	$28/21$ 1,333					
9	M			$10/15$ 0,667	$158/63$ 2,508	$258/99$ 2,606	$358/143$ 2,499	$468/195$ 2,399	$32/23$ 1,391					
10	N			$12/17$ 0,706	$198/63$ 3,143	$308/99$ 3,111	$418/143$ 2,923	$528/195$ 2,708	$38/29$ 1,310					

Таблица 52 (продолжение)

L	Терм	J = 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0	S			2^2 2,000										
1	P		$7^1_{1/2}$ 2,333	$23^1_{1/2}$ 1,917	7^1_4 1,750									
2	D	$6^1_{3/2}$ 3,000	$12^1_{1/2}$ 2,000	$21^1_{1/2}$ 1,750	$33^1_{3/2}$ 1,650	8^1_6 1,600								
3	F	$3^1_{3/2}$ 1,500	$9^1_{3/2}$ 1,500	$18^1_{3/2}$ 1,500	$30^1_{3/2}$ 1,500	$45^1_{3/2}$ 1,500	9^1_6 1,500							
4	G	$-1^1_{1/2}$ -0,500	$6^1_{3/2}$ 0,833	$14^1_{3/2}$ 1,167	$26^1_{3/2}$ 1,300	$41^1_{3/2}$ 1,367	$59^1_{3/2}$ 1,405	$10^1_{7/2}$ 1,429						
5	H	0 0,000	0 0,000	$9^1_{1/2}$ 0,750	$21^1_{3/2}$ 1,050	$36^1_{3/2}$ 1,200	$54^1_{3/2}$ 1,286	$75^1_{3/2}$ 1,339	$11^1_{5/2}$ 1,375					
6	I		1^1_4 0,250	1^1_4 0,250	$15^1_{3/2}$ 0,750	$26^1_{3/2}$ 1,000	$45^1_{3/2}$ 1,143	$69^1_{3/2}$ 1,232	$93^1_{3/2}$ 1,292	$12^1_{5/2}$ 1,333				
7	K		2^1_6 0,400	2^1_6 0,400	$23^1_{3/2}$ 0,767	$41^1_{3/2}$ 0,976	$62^1_{3/2}$ 1,107	$89^1_{3/2}$ 1,194	$113^1_{3/2}$ 1,256	$13^1_{5/2}$ 1,300				
8	L		3^1_6 0,500	3^1_6 0,500	$33^1_{3/2}$ 0,786	$54^1_{3/2}$ 0,964	$84^1_{3/2}$ 1,083	$105^1_{3/2}$ 1,167	$135^1_{3/2}$ 1,227	$14^1_{5/2}$ 1,273				
9	M			4^1_7 0,571	4^1_7 0,571	$45^1_{3/2}$ 0,804	$69^1_{3/2}$ 0,958	$99^1_{3/2}$ 1,067	$128^1_{3/2}$ 1,145	$159^1_{3/2}$ 1,205	$16^1_{5/2}$ 1,250			
10	N					$5^1_{1/2}$ 0,625	$5^1_{1/2}$ 0,625	$5^1_{1/2}$ 0,625	$20^1_{3/2}$ 0,819	$36^1_{3/2}$ 0,906	$110^1_{3/2}$ 1,055	$149^1_{3/2}$ 1,159	$185^1_{3/2}$ 1,186	$16^1_{5/2}$ 1,231

Таблица 52 (продолжение)

L	Терм	$J = 1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$	$23/2$	$25/2$	$27/2$
0	S			2	2,000										
1	P		$16/7$ 2,286	$122/63$ 1,937	$16/9$ 1,778										
2	D		$14/5$ 2,800	$72/35$ 2,057	$114/63$ 1,809	$168/99$ 1,697	$18/11$ 1,636								
3	F	$12/3$ 4,000	$30/15$ 2,000	$60/35$ 1,714	$102/63$ 1,619	$156/99$ 1,576	$222/143$ 1,552	$30/13$ 1,538							
4	G	$-4/3$ -1,333	$14/15$ 0,933	$44/35$ 1,257	$86/63$ 1,365	$140/99$ 1,414	$206/143$ 1,441	$284/195$ 1,456	$22/15$ 1,467						
5	H	$-2/5$ -0,400	$24/35$ 0,686	$66/63$ 1,048	$120/99$ 1,212	$186/143$ 1,301	$264/195$ 1,354	$354/255$ 1,388	$24/17$ 1,412						
6	I		0	$42/63$ 0,667	$96/99$ 0,970	$162/143$ 1,133	$240/195$ 1,231	$330/255$ 1,294	$36/19$ 1,368						
7	K		$2/9$ 0,222	$61/99$ 0,687	$134/143$ 0,937	$212/195$ 1,087	$302/255$ 1,184	$404/323$ 1,251	$518/399$ 1,298	$28/21$ 1,333					
8	L		$4/11$ 0,364	$102/143$ 0,713	$180/195$ 0,923	$270/255$ 1,059	$372/323$ 1,152	$486/399$ 1,218	$612/483$ 1,267	$30/23$ 1,304					
9	M		$6/13$ 0,462	$144/195$ 0,738	$234/255$ 0,918	$336/323$ 1,040	$450/399$ 1,128	$576/483$ 1,193	$714/575$ 1,242	$82/25$ 1,280					
10	N		$8/15$ 0,533	$168/255$ 0,667	$288/323$ 0,896	$408/399$ 1,028	$528/483$ 1,100	$648/575$ 1,122	$768/675$ 1,138	$84/27$ 1,259					

Таблица 52 (продолжение)

L	Терм	J = 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
0	S				2 2,000										
1	P			$9/4$ 2,250	$39/20$ 1,950	$9/5$ 1,800									
2	D		$8/2$ 2,667	$25/12$ 2,083	$37/20$ 1,850	$53/30$ 1,733	$10/6$ 1,667								
3	F	$7/2$ 3,500	$13/6$ 2,167	$22/12$ 1,833	$34/20$ 1,700	$49/30$ 1,633	$67/42$ 1,595	$11/7$ 1,571							
4	G	$9/2$ 1,500	$9/6$ 1,500	$18/12$ 1,500	$30/20$ 1,500	$45/30$ 1,500	$63/42$ 1,500	$84/56$ 1,500	$12/8$ 1,500						
5	H	$-2/2$ -1,000	$4/6$ 0,667	$13/12$ 1,083	$25/20$ 1,250	$40/30$ 1,333	$56/42$ 1,381	$79/56$ 1,411	$103/72$ 1,431	$13/9$ 1,444					
6	I	$-1/3$ -0,333	$7/12$ 0,583	$19/20$ 0,950	$34/30$ 1,133	$52/42$ 1,238	$73/56$ 1,304	$97/72$ 1,347	$124/90$ 1,378	$14/10$ 1,400					
7	K		0	$12/20$ 0,600	$27/30$ 0,900	$45/42$ 1,071	$60/56$ 1,179	$80/72$ 1,250	$117/90$ 1,300	$147/110$ 1,336	$15/11$ 1,364				
8	L		$1/5$ 0,200	$19/30$ 0,633	$37/42$ 0,881	$58/56$ 1,036	$82/72$ 1,139	$100/90$ 1,211	$139/110$ 1,264	$172/132$ 1,303	$18/12$ 1,333				
9	M		$2/6$ 0,333	$28/42$ 0,667	$49/56$ 0,875	$73/72$ 1,014	$100/90$ 1,111	$130/110$ 1,182	$163/132$ 1,235	$190/156$ 1,276	$17/13$ 1,308				
10	N		$3/7$ 0,429	$37/56$ 0,656	$63/72$ 0,875	$90/90$ 1,000	$120/110$ 1,091	$153/132$ 1,159	$189/156$ 1,212	$228/183$ 1,246	$18/14$ 1,286				

Таблица 52 (продолжение)

L	Терм	$J = 1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$	$23/2$	$25/2$	$27/2$	$29/2$
0	S					2 2,000										
1	P				$20/9$ 2,222	$104/60$ 1,960	$20/11$ 1,818									
2	D		$18/7$ 2,572	$132/63$ 2,095	$252/143$ 1,762	$186/90$ 1,879	$22/13$ 1,692									
3	F	$16/5$ 3,200	$73/35$ 2,229	$120/63$ 1,905	$240/143$ 1,678	$174/99$ 1,758	$318/106$ 1,631	$24/15$ 1,600								
4	G	$14/3$ 4,667	$32/15$ 2,133	$62/35$ 1,772	$104/63$ 1,651	$158/99$ 1,596	$224/143$ 1,566	$302/105$ 1,549	$392/255$ 1,537	$26/17$ 1,529						
5	H	$-6/3$ -2,000	$12/15$ 0,800	$42/35$ 1,200	$84/63$ 1,333	$138/99$ 1,394	$204/143$ 1,427	$282/195$ 1,446	$372/255$ 1,459	$474/293$ 1,467	$28/19$ 1,474					
6	I	$-4/5$ -0,800	$18/35$ 0,514	$60/63$ 0,952	$114/99$ 1,152	$180/143$ 1,259	$258/195$ 1,323	$348/255$ 1,365	$450/323$ 1,393	$564/399$ 1,414	$30/21$ 1,429					
7	K	$-2/7$ -0,286	$32/63$ 0,508	$88/99$ 0,869	$152/143$ 1,063	$230/195$ 1,179	$330/255$ 1,255	$422/323$ 1,307	$536/399$ 1,343	$663/493$ 1,371	$32/23$ 1,391					
8	L		0 0,000	$54/99$ 0,545	$120/143$ 0,839	$198/195$ 1,015	$288/255$ 1,129	$390/323$ 1,207	$504/399$ 1,263	$630/493$ 1,304	$783/576$ 1,336	$34/25$ 1,360				
9	M		$2/11$ 0,182	$84/143$ 0,587	$162/195$ 0,831	$252/255$ 0,988	$354/323$ 1,096	$468/399$ 1,173	$594/493$ 1,230	$732/576$ 1,273	$882/675$ 1,307	$36/27$ 1,333				
10	N		$4/13$ 0,308	$122/195$ 0,626	$212/255$ 0,831	$312/323$ 0,972	$426/399$ 1,073	$554/493$ 1,147	$692/576$ 1,203	$842/675$ 1,247	$1004/783$ 1,282	$36/29$ 1,310				

Таблица 52 (продолжение)

L	Терм	J = 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	S					2,000										
1	P				$11/5$	$59/39$	$11/6$									
					2,200	1,967	1,833									
2	D			$10/4$	$42/20$	$57/37$	$75/42$	$12/7$								
				2,500	2,100	1,900	1,786	1,714								
3	F	$9/3$	$27/12$	$39/20$	$54/37$	$72/42$	$93/56$	$13/8$								
		3,000	2,250	1,950	1,800	1,714	1,661	1,625								
4	G	$8/2$	$14/6$	$23/12$	$35/20$	$50/37$	$68/42$	$89/56$	$113/72$	$14/9$						
		4,000	2,333	1,917	1,750	1,667	1,619	1,589	1,569	1,556						
5	H	$3/2$	$9/6$	$18/12$	$30/20$	$45/30$	$63/42$	$84/56$	$108/72$	$135/90$	$15/10$					
		1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500						
6	I	$-3/2$	$3/6$	$12/12$	$24/20$	$39/30$	$57/42$	$78/56$	$102/72$	$129/90$	$159/110$	$16/11$				
		-1,500	0,500	1,000	1,200	1,300	1,357	1,393	1,417	1,433	1,445	1,455				
7	K	$-2/3$	$5/12$	$6/12$	$17/20$	$32/30$	$50/42$	$71/56$	$96/72$	$122/90$	$152/110$	$185/132$	$17/12$			
		-0,667	0,417	0,850	0,850	1,067	1,191	1,268	1,319	1,356	1,382	1,402	1,417			
8	L	$-1/4$	$9/20$	$-0,250$	$0,450$	$0,800$	$1,000$	$1,125$	$1,208$	$1,267$	$1,309$	$1,341$	$1,365$	$1,385$		
9	M		0		$15/30$	$33/42$	$54/56$	$78/72$	$106/90$	$135/110$	$168/132$	$204/156$	$249/182$	$19/14$		
			0,000	0,000	0,500	0,786	0,964	1,083	1,167	1,227	1,273	1,308	1,335	1,357		
10	N		$1/6$	$29/42$	$44/56$	$68/72$	$95/90$	$125/110$	$159/132$	$194/156$	$233/182$	$275/210$	$310/238$	$353/270$	$397/310$	$440/353$
			0,167	0,548	0,786	0,944	1,086	1,136	1,177	1,214	1,244	1,280	1,310	1,345		

Таблица 53

Уровни, соответствующие заданным значениям множителей g

Значение g		Уровни			
обыкновенные дроби	десятичные дроби				
Термы нечетной мультиплетности					
$-\frac{3}{2}$	-1,500				$^{11}I_1$
$-\frac{2}{2}$	-1,000			9H_1	
$-\frac{2}{3}$	-0,667				$^{11}K_2$
$-\frac{1}{2}$	-0,500		7G_1		
$-\frac{1}{3}$	-0,333			9I_2	
$-\frac{1}{4}$	-0,250				$^{11}L_3$
0	0,000	5F_1	7H_2	9K_3	$^{11}M_4$
$\frac{1}{6}$	0,167				$^{11}N_5$
$\frac{1}{5}$	0,200			9L_4	
$\frac{1}{4}$	0,250		7I_3		
$\frac{1}{3}$	0,333	7G_2		9M_5	
$\frac{2}{5}$	0,400		7K_4		
$\frac{5}{12}$	0,417				$^{11}K_3$
$\frac{3}{7}$	0,429			9N_6	
$\frac{9}{20}$	0,450				$^{11}L_4$
$\frac{1}{2}$	0,500	3D_1	5H_3	7L_5	$^{11}I_2$
$\frac{1}{2}$	0,500				$^{11}M_5$
$\frac{23}{42}$	0,548				$^{11}N_6$
$\frac{4}{7}$	0,571			7M_6	
$\frac{7}{12}$	0,583				9I_3
$\frac{3}{5}$	0,600		5I_4		9K_4
$\frac{5}{8}$	0,625			7N_7	
$\frac{19}{30}$	0,633				9L_5
$\frac{2}{3}$	0,667	3F_2	5K_5		9H_2
$\frac{2}{3}$	0,667				9M_6
$\frac{37}{56}$	0,696				9N_7
$\frac{5}{7}$	0,714		5L_6		
$\frac{3}{4}$	0,750	3G_3	5M_7	7H_3	
$\frac{3}{4}$	0,750			7I_4	
$\frac{23}{30}$	0,767			7K_5	
$\frac{7}{9}$	0,778		5N_8		
$\frac{33}{42}$	0,786			7L_6	$^{11}N_7$
$\frac{33}{42}$	0,786				$^{11}M_6$
$\frac{4}{5}$	0,800	3H_4			$^{11}L_5$
$\frac{45}{56}$	0,804			7M_7	

Таблица 53 (продолжение)

Значение g		Уровни				
обыкновенные дроби	десятичные дроби					
$59/72$	0,819			$7N_8$		
$5/6$	0,833	$3I_5$		$7G_2$		
$17/20$	0,850					$11K_4$
$6/7$	0,857	$3K_6$				
$7/8$	0,875	$3L_7$			$9N_8$	
$7/8$	0,875				$9M_7$	
$37/42$	0,881				$9L_8$	
$8/9$	0,889	$3M_8$				
$9/10$	0,900	$3N_9$	$5H_4$		$9K_5$	
$9/10$	0,900		$5I_5$			
$38/42$	0,905		$5K_6$			
$86/90$	0,906			$7N_9$		
$51/56$	0,911		$5L_7$			
$11/12$	0,917		$5G_3$			
$11/12$	0,917		$5M_8$			
$88/90$	0,922		$5N_9$			
$68/72$	0,944					$11N_8$
$19/20$	0,950				$9I_4$	
$69/72$	0,958			$7M_8$		
$54/56$	0,964			$7L_7$		$11M_7$
$41/42$	0,976			$7K_6$		
1	1,000		$5F_2$	$7I_5$	$9N_9$	$11I_3$
1	1,000					$11L_6$
$111/110$	1,009	$3N_{10}$				
$91/90$	1,011	$3M_9$				
$73/72$	1,014	$3L_8$			$9M_8$	
$57/56$	1,018	$3K_7$				
$43/42$	1,024	$3I_6$				
$113/110$	1,027		$5N_{10}$			
$31/30$	1,033	$3H_5$	$5M_9$			
$58/56$	1,036				$9L_7$	
$75/72$	1,042		$5L_8$			
$21/20$	1,050	$3G_4$		$7H_4$		
$59/56$	1,054		$5K_7$			
$116/110$	1,055			$7N_{10}$		
$95/90$	1,056					$11N_9$
$82/80$	1,067			$7M_9$		$11K_5$

Таблица 53 (продолжение)

Значение g		Уровни					
обыкновенные дроби	десятичные дроби						
$45/42$	1,071		$5I_6$		$9K_6$		
$13/12$	1,083	$3F_3$		$7L_8$	$9H_3$	$11M_8$	
$12/11$	1,091	$3N_{11}$			$9N_{10}$		
$11/10$	1,100	$3M_{10}$	$5H_5$				
$146/132$	1,106		$5N_{11}$				
$62/56$	1,107			$7K_7$			
$10/9$	1,111	$3L_9$			$9M_9$		
$123/110$	1,118		$5M_{10}$				
$9/8$	1,125	$3K_8$				$11L_7$	
$149/132$	1,129			$7N_{11}$			
$34/30$	1,133		$5L_9$		$9I_5$		
$125/110$	1,136					$11N_{10}$	
$82/72$	1,139				$9L_8$		
$8/7$	1,143	$3I_7$		$7I_6$			
$126/110$	1,145			$7M_{10}$			
$23/20$	1,150		$5G_4$				
$83/72$	1,153		$5K_8$				
$153/132$	1,159				$9N_{11}$		
$7/6$	1,167	$3D_2$	$5N_{12}$	$7G_3$		$11M_9$	
$7/6$	1,167	$3H_6$		$7L_9$			
$66/56$	1,179		$5I_7$		$9K_7$		
$13/11$	1,182		$5M_{11}$		$9M_{10}$		
$185/156$	1,186			$7N_{12}$			
$50/42$	1,191					$11K_6$	
$86/72$	1,194			$7K_8$			
$158/132$	1,197					$11N_{11}$	
$6/5$	1,200	$3G_5$	$5L_{10}$	$7H_5$		$11I_4$	
$159/132$	1,205			$7M_{11}$			
$87/72$	1,208					$11L_8$	
$100/90$	1,211				$9L_9$		
$199/156$	1,212				$9N_{12}$		
$51/42$	1,214		$5H_6$				
$11/9$	1,222		$5K_9$				
$185/110$	1,227			$7L_{10}$		$11M_{10}$	
$16/13$	1,231			$7N_{13}$			
$69/56$	1,232			$7I_7$			
$163/132$	1,235				$9M_{11}$		

Таблица 53 (продолжение)

Значение <i>g</i>		Уровни					
обыкновенные дроби	десятичные дроби						
52/42	1,238				9I ₆		
194/156	1,244						11N ₁₂
5/4	1,250	3F ₄	5F ₃	7M ₁₂	9H ₄		
5/4	1,250		5I ₈		9K ₈		
223/182	1,253				9N ₁₃		
113/90	1,256			7K ₉			
139/110	1,264				9L ₁₀		
88/80	1,267		5G ₅				11L ₉
71/56	1,268						11K ₇
14/11	1,273			7L ₁₁			11M ₁₁
199/156	1,276				9M ₁₂		
233/182	1,280						11N ₁₃
9/7	1,286		5H ₇	7H ₆	9N ₁₄		
93/72	1,292			7I ₈			
13/10	1,300			7G ₄	9K ₉		11I ₅
13/10	1,300			7K ₁₀			
172/132	1,303				9L ₁₁		
73/56	1,304				9I ₇		
17/13	1,308				9M ₁₃		11M ₁₂
144/110	1,309						11L ₁₀
275/210	1,310						11N ₁₄
95/72	1,319						11K ₅
4/3	1,333	3D ₃	5G ₆	7I ₉	9L ₁₂		11N ₁₅
4/3	1,333				9H ₅		
243/182	1,335						11M ₁₃
147/110	1,336				9K ₁₀		
75/56	1,339			7H ₇			
177/132	1,341						11L ₁₁
97/72	1,347				9I ₈		
27/20	1,350		5F ₄				
122/90	1,356						11K ₉
19/14	1,357						11I ₆
19/14	1,357						11M ₁₄
15/11	1,364				9K ₁₁		
213/156	1,365						11L ₁₂
41/30	1,367			7G ₆			
11/8	1,375			7H ₈			

Таблица 53 (продолжение)

Значение g		Уровни			
обыкновенные дроби	десятичные дроби				
$124/90$	1,378			9I_9	
$53/42$	1,381			9H_6	
$152/110$	1,382				$^{11}K_{10}$
$18/13$	1,385				$^{11}L_{13}$
$78/56$	1,393				$^{11}I_7$
$7/5$	1,400	5F_5		$^9I_{10}$	
$185/132$	1,402				$^{11}K_{11}$
$50/42$	1,405		7G_6		
$79/56$	1,411			9H_7	
$17/12$	1,417				$^{11}J_8$
$17/12$	1,417				$^{11}K_{12}$
$10/7$	1,429		7G_7		
$103/72$	1,431			9H_8	
$129/90$	1,433				$^{11}J_9$
$13/9$	1,444			9H_9	
$159/110$	1,445				$^{11}J_{10}$
$16/11$	1,455				$^{11}J_{11}$
$3/2$	1,500				$^{11}H_{10}$
$3/2$	1,500				$^{11}H_9$
$3/2$	1,500			9G_8	$^{11}H_8$
$3/2$	1,500			9G_7	$^{11}H_7$
$3/2$	1,500		7F_8	9G_6	$^{11}H_6$
$3/2$	1,500		7F_5	9G_5	$^{11}H_5$
$3/2$	1,500	5D_4	7F_4	9G_4	$^{11}H_4$
$3/2$	1,500	5D_3	7F_3	9G_3	$^{11}H_3$
$3/2$	1,500	3P_2	5D_2	9G_2	$^{11}H_2$
$3/2$	1,500	3P_1	5D_1	9F_1	$^{11}H_1$
$14/9$	1,556				$^{11}G_9$
$113/72$	1,569				$^{11}G_8$
$11/7$	1,571			9F_7	
$89/56$	1,589				$^{11}G_7$
$87/42$	1,595			9F_6	
$8/5$	1,600		7D_5		
$68/42$	1,619				$^{11}G_6$
$13/8$	1,625				$^{11}F_8$
$49/30$	1,633			9F_5	
$33/20$	1,650		7D_4		

Таблица 53 (продолжение)

Значение g		Уровни			
обыкновенные дроби	десятичные дроби				
$63/56$	1,661				$11F_7$
$5/3$	1,667	$5P_3$		$9D_6$	$11G_6$
$34/20$	1,700			$9F_4$	
$2/7$	1,714				$11D_7$
$12/7$	1,714				$11F_8$
$52/30$	1,733			$9D_5$	
$7/4$	1,750		$7P_4$		$11G_4$
$7/4$	1,750		$7D_3$		
$76/42$	1,786				$11D_6$
$9/5$	1,800			$9P_5$	$11F_3$
$11/6$	1,833	$5P_2$		$9F_3$	$11P_6$
$37/20$	1,850			$9D_4$	
$57/30$	1,900				$11D_5$
$23/12$	1,917		$7P_3$		$11G_3$
$39/20$	1,950			$9P_4$	$11F_4$
$59/30$	1,967				$11P_5$
2	2,000	$3S_1$	$5S_2$	$7S_3$	$9S_4$
2	2,000			$7D_2$	$11S_5$
$25/12$	2,083				$9D_3$
$42/20$	2,100				$11D_4$
$13/6$	2,167				$9F_2$
$11/5$	2,200				$11P_4$
$9/4$	2,250				$9P_3$
$7/3$	2,333			$7P_2$	$11F_3$
$5/2$	2,500		$5P_1$		$11G_2$
$8/3$	2,667				$11D_3$
$6/2$	3,000			$9D_2$	
$7/2$	3,500			$7D_1$	$11F_2$
$8/2$	4,000				$9F_1$
					$11G_1$

Термы четной мультиплетности

$-6/3$	-2,000				$10H_{1/2}$
$-4/3$	-1,333			$8G_{3/2}$	
$-4/5$	-0,800				$10I_{3/2}$
$-2/3$	-0,667			$6F_{1/2}$	
$-2/5$	-0,400				$8H_{3/2}$
$-2/7$	-0,286				$10K_{1/2}$

Таблица 53 (продолжение)

Значение g		Уровни			
обыкновенные дроби	десятичные дроби				
0	0,000	$4D_{7/2}$	$6G_{7/2}$	$8I_{7/2}$	$10L_{7/2}$
$2/11$	0,182				$10M_{9/2}$
$2/9$	0,222			$8K_{7/2}$	
$2/7$	0,286		$6H_{5/2}$		$10N_{11/2}$
$4/13$	0,308			$8L_{9/2}$	
$4/11$	0,364				
$2/5$	0,400	$4F_{5/2}$	$6I_{7/2}$	$8M_{11/2}$	$10K_{7/2}$
$4/9$	0,444				$10J_{5/2}$
$6/13$	0,462				
$32/63$	0,508				
$18/35$	0,514			$8N_{13/2}$	$10L_{9/2}$
$8/15$	0,533				
$6/11$	0,545		$6K_{9/2}$		$10M_{13/2}$
$4/7$	0,571	$4G_{5/2}$			
$84/143$	0,587				
$8/18$	0,615		$6L_{11/2}$		$10N_{15/2}$
$122/195$	0,626				
$2/3$	0,667	$2P_{1/2}$	$4H_{7/2}$	$6M_{13/2}$	$8I_{7/2}$
$24/35$	0,686				$8H_{5/2}$
$68/99$	0,687				$8K_{9/2}$
$12/17$	0,706			$6N_{15/2}$	
$102/143$	0,713				$8L_{11/2}$
$8/11$	0,727		$4J_{9/2}$		
$144/195$	0,738				$8M_{15/2}$
$214/255$	0,761				$8N_{17/2}$
$10/13$	0,769				
$4/5$	0,800	$2D_{5/2}$	$4K_{11/2}$		$10H_{9/2}$
$14/17$	0,824		$4L_{13/2}$		
$32/63$	0,825		$4M_{15/2}$		
$82/99$	0,828			$6H_{7/2}$	
$162/195$	0,831			$6J_{9/2}$	$10M_{17/2}$
$212/255$	0,831				$10N_{19/2}$
$120/143$	0,839			$6K_{11/2}$	$10L_{17/2}$
$16/19$	0,842		$4N_{17/2}$		
$166/195$	0,851			$6L_{13/2}$	
$6/7$	0,857	$2F_{5/2}$		$6G_{5/2}$	
$220/255$	0,863			$6M_{17/2}$	

Таблица 53 (продолжение)

Значение g		Уровни	
обыкновенные дроби	десятичные дроби		
$86/99$	0,869		$10K_{9/2}$
$282/323$	0,873		$6N_{17/2}$
$8/9$	0,889	$2G_{7/2}$	
$10/11$	0,909	$2H_{9/2}$	
$296/323$	0,916		$8N_{17/2}$
$234/255$	0,918		$8M_{15/2}$
$12/13$	0,923	$2J_{11/2}$	$8L_{13/2}$
$14/15$	0,933	$2K_{13/2}$	$8G_{7/2}$
$134/143$	0,937		$8K_{11/2}$
$16/17$	0,941	$2L_{15/2}$	
$18/19$	0,947	$2M_{17/2}$	
$20/21$	0,952	$2N_{19/2}$	$10I_{11/2}$
$188/195$	0,964	$4K_{13/2}$	
$246/255$	0,965	$4L_{13/2}$	
$188/143$	0,965	$4J_{11/2}$	
$312/323$	0,966	$4M_{17/2}$	
$386/399$	0,967	$4N_{19/2}$	
$96/99$	0,970	$4H_{9/2}$	$8I_{9/2}$
$314/323$	0,972		$10N_{17/2}$
$62/63$	0,984	$4G_{7/2}$	
$252/255$	0,988		$10M_{15/2}$
$306/399$	0,992		$6N_{19/2}$
$322/323$	0,997		$6M_{17/2}$
$256/255$	1,004		$6L_{15/2}$
$198/195$	1,015		$6K_{13/2}$
$410/399$	1,028		$8N_{19/2}$
$36/35$	1,029	$4F_{5/2}$	
$148/143$	1,035		$6I_{11/2}$
$336/323$	1,040		$8M_{17/2}$
$22/21$	1,048	$2N_{21/2}$	$8H_{7/2}$
$20/19$	1,053	$2M_{19/2}$	
$18/17$	1,059	$2L_{17/2}$	$8L_{15/2}$
$512/483$	1,060		
$152/143$	1,063	$4N_{21/2}$	
$16/15$	1,067		$10K_{13/2}$
$426/399$	1,068	$2K_{15/2}$	$6F_{5/2}$
$106/99$	1,071	$4M_{19/2}$	$6H_{9/2}$

Таблица 53 (продолжение)

Значения g		Уровни			
обыкновенные дроби	десятичные дроби				
$428/399$	1,073				$10N_{13/2}$
$14/13$	1,077	$2I_{13/2}$			
$348/323$	1,077		$4L_{17/2}$		
$523/483$	1,081			$6N_{21/2}$	
$212/195$	1,087				$8K_{13/2}$
$278/255$	1,090		$4K_{15/2}$		
$12/11$	1,091	$2H_{11/2}$			
$436/399$	1,093			$6M_{19/2}$	
$354/323$	1,096				$10M_{17/2}$
$216/195$	1,108		$4I_{13/2}$		
$353/323$	1,108			$6L_{17/2}$	
$536/483$	1,110				$8N_{21/2}$
$10/9$	1,111	$2G_{9/2}$			
$450/399$	1,128			$8M_{19/2}$	
$288/255$	1,129			$6K_{13/2}$	$10L_{15/2}$
$26/23$	1,130		$4N_{13/2}$		
$162/143$	1,133		$4H_{11/2}$		$8I_{11/2}$
$8/7$	1,143	$2F_{7/2}$	$4M_{21/2}$	$6G_{7/2}$	
$554/483$	1,147				$10N_{21/2}$
$600/575$	1,148			$6N_{21/2}$	
$114/99$	1,152				$10I_{9/2}$
$372/323$	1,152				$8L_{17/2}$
$22/19$	1,158		$4L_{19/2}$		
$226/195$	1,159			$6I_{13/2}$	
$562/483$	1,164			$6M_{21/2}$	
$116/99$	1,172		$4G_{9/2}$		
$674/575$	1,172				$8N_{23/2}$
$468/399$	1,173				$10M_{19/2}$
$20/17$	1,176		$4K_{17/2}$		
$230/195$	1,179				$10K_{13/2}$
$472/399$	1,183			$6L_{19/2}$	
$302/255$	1,184				$8K_{15/2}$
$576/483$	1,193				$8M_{21/2}$
$6/5$	1,200	$2D_{5/2}$	$4D_{3/2}$	$6N_{23/2}$	$10H_{11/2}$
$6/5$	1,200		$4I_{15/2}$		
$172/143$	1,203			$6H_{13/2}$	
$692/575$	1,203				$10N_{23/2}$

Таблица 53 (продолжение)

Значение g		Уровни			
обыкновенные дроби	десятичные дроби				
300/323	1,207		$6K_{17/2}$		$10I_{13/2}$
120/99	1,212			$8H_{9/2}$	
28/23	1,217		$6M_{23/2}$		
486/399	1,218			$8L_{13/2}$	
824/675	1,221			$8N_{25/2}$	
504/483	1,230				$10M_{25/2}$
16/13	1,231			$8J_{21/2}$	
26/21	1,238	$4H_{13/2}$	$6L_{21/2}$		
316/255	1,239	$4F_{7/2}$	$6I_{15/2}$		
714/575	1,242				
842/675	1,247			$8M_{23/2}$	$10N_{21/2}$
404/323	1,251			$8K_{17/2}$	$10K_{21/2}$
320/255	1,255				$10I_{11/2}$
44/35	1,257			$8G_{5/2}$	
180/143	1,259				$10I_{11/2}$
34/27	1,259			$8N_{27/2}$	$10L_{21/2}$
24/19	1,263			$6K_{19/2}$	$10L_{21/2}$
612/483	1,267			$8L_{21/2}$	
14/11	1,273				$10M_{25/2}$
732/575	1,273	$4G_{11/2}$	$6G_{9/2}$		
32/25	1,280			$8M_{25/2}$	
250/195	1,282				$10N_{27/2}$
1004/783	1,282			$6H_{13/2}$	
22/17	1,294			$6I_{17/2}$	$8I_{13/2}$
518/399	1,298				$8K_{19/2}$
186/143	1,301				$8H_{11/2}$
30/23	1,304				$8L_{23/2}$
422/323	1,307				$10L_{21/2}$
882/675	1,307				$10K_{17/2}$
38/29	1,310				$10M_{25/2}$
46/35	1,314				$10N_{25/2}$
258/195	1,323			$6F_{3/2}$	
4/3	1,333	$2P_{3/2}$	$4F_{9/2}$	$6H_{15/2}$	$8K_{31/2}$
4/3	1,333				$10I_{13/2}$
768/575	1,336				$10M_{27/2}$
432/323	1,337				$10H_{7/2}$
192/143	1,343				$10L_{23/2}$
				$8I_{17/2}$	
				$6G_{11/2}$	

Таблица 53 (продолжение)

Значение g		Уровни	
обыкновенные дроби	десятичные дроби		
$536/399$	1,343		$10K_{13/2}$
$264/195$	1,354	$8H_{13/2}$	
$34/25$	1,360		$10L_{15/2}$
$348/255$	1,365		$10I_{15/2}$
$86/63$	1,365	$8G_{7/2}$	
$26/19$	1,368	$8I_{9/2}$	
$662/483$	1,371		$10K_{11/2}$
$48/35$	1,371	$4D_{5/2}$	
$18/13$	1,385	$6G_{13/2}$	
$354/255$	1,388		$8H_{13/2}$
$32/23$	1,391		$10K_{13/2}$
$450/323$	1,393		$10I_{17/2}$
$138/99$	1,394		$10H_{9/2}$
$88/63$	1,397	$6F_{7/2}$	
$24/17$	1,412		$8H_{17/2}$
$564/399$	1,414		$10I_{19/2}$
$140/99$	1,414		$8G_{9/2}$
$204/143$	1,427		$10H_{11/2}$
$10/7$	1,429	$4D_{7/2}$	$10I_{11/2}$
$142/99$	1,434	$6F_{9/2}$	
$206/143$	1,441		$8G_{11/2}$
$282/195$	1,446		$10H_{13/2}$
$16/11$	1,455	$6F_{11/2}$	
$284/195$	1,456		$8G_{13/2}$
$372/255$	1,459		$10H_{15/2}$
$22/15$	1,467		$8G_{15/2}$
$474/323$	1,467		$10H_{17/2}$
$22/19$	1,474		$10H_{19/2}$
$26/17$	1,529		$10G_{17/2}$
$392/255$	1,537		$10G_{19/2}$
$27/13$	1,538		$8F_{13/2}$
$302/195$	1,549		$10G_{15/2}$
$222/143$	1,552		$8F_{11/2}$
$14/9$	1,556	$6D_{9/2}$	
$224/143$	1,566		$10G_{11/2}$
$156/99$	1,576		$8F_{9/2}$
$100/63$	1,587	$6D_{7/2}$	
$156/99$	1,596		$10G_{9/2}$

Таблица 53 (продолжение)

Значение g		Уровни	
обыкновенные дроби	десятичные дроби		
$8/5$	1,600	$4P_{3/2}$	$10F_{13/2}$
$102/63$	1,619		$8F_{7/2}$
$318/195$	1,631		$10F_{11/2}$
$18/11$	1,636		$8D_{11/2}$
$104/63$	1,651		$10G_{7/2}$
$58/35$	1,657	$6D_{5/2}$	
$240/143$	1,678		$10F_{11/2}$
$22/13$	1,692		$10D_{13/2}$
$168/99$	1,697		$8D_{9/2}$
$12/7$	1,714	$6P_{7/2}$	$8F_{9/2}$
$26/15$	1,733	$4P_{3/2}$	
$174/99$	1,758		$10F_{9/2}$
$252/143$	1,762		$10D_{11/2}$
$62/35$	1,772		$10G_{5/2}$
$16/9$	1,778		$8P_{5/2}$
$114/63$	1,809		$8D_{7/2}$
$20/11$	1,818		$10P_{11/2}$
$28/15$	1,867	$6D_{3/2}$	
$186/99$	1,879		$10D_{9/2}$
$66/35$	1,886	$6P_{5/2}$	
$120/63$	1,905		$10F_{7/2}$
$122/63$	1,937		$8P_{7/2}$
$194/99$	1,960		$10P_{9/2}$
2	2,000	$2S_{1/2}$	$10S_{9/2}$
2	2,000	$4S_{1/2}$	$8S_{7/2}$
$72/35$	2,057	$6S_{5/2}$	$8F_{5/2}$
$182/63$	2,095		$8D_{5/2}$
$82/15$	2,133		$10D_{7/2}$
$20/9$	2,222		$10G_{3/2}$
$78/35$	2,229		$10P_{7/2}$
$16/7$	2,286		$10F_{5/2}$
$12/5$	2,400	$6P_{3/2}$	
$18/7$	2,572		$10D_{5/2}$
$8/3$	2,667	$4P_{1/2}$	
$14/5$	2,800		$8D_{3/2}$
$16/5$	3,200		$10F_{3/2}$
$10/3$	3,333	$8D_{1/2}$	
$12/3$	4,000		$8F_{1/2}$
$14/3$	4,667		$10G_{1/2}$

Таблица 54

Множители g для связи (JJ)

Конфигурация	(JJ_2)	$J = 1$	2	3	4	5	6	7
ss	$(1/2, 1/2)$	2 2,000						
ps	$(1/2, 1/2)$	$4/3$ 1,333	$3/2$ 1,500					
	$(3/2, 1/2)$	$7/6$ 1,167						
ds	$(3/2, 1/2)$	$1/2$ 0,500	$11/10$ 1,100	$4/3$ 1,333				
	$(5/2, 1/2)$		$16/15$ 1,067					
fs	$(5/2, 1/2)$		$2/3$ 0,667	$22/21$ 1,048	$5/4$ 1,250			
	$(7/2, 1/2)$			$29/28$ 1,036				
pp	$(1/2, 1/2)$	$2/3$ 0,667	$7/6$ 1,167					
	$(3/2, 1/2)$	$3/2$ 1,500	$4/3$ 1,333	$4/3$ 1,333				
	$(3/2, 3/2)$	$4/3$ 1,333						
	$(5/2, 1/2)$	$5/6$ 0,833	$23/30$ 0,767					
dp	$(3/2, 1/2)$	$16/15$ 1,067	$16/15$ 1,067	$16/15$ 1,067				
	$(3/2, 3/2)$		$68/45$ 1,289	$10/9$ 1,111				
	$(5/2, 1/2)$		$109/90$ 1,211	$223/180$ 1,239	$5/4$ 1,250			
	$(5/2, 3/2)$	$11/10$ 1,100						

Таблица 54 (продолжение)

Конфигурация	J	2	3	4	5	6	7
<i>fp</i>	$1/2$	$8/9$ 0,889 $113/126$ 0,897	$52/63$ 0,825 $251/262$ 0,996 $101/104$ 1,202 $8/7$ 1,143	$20/23$ 1,036 $19/12$ 1,083 $124/105$ 1,181	$6/5$ 1,200		
	$3/2$	$22/21$ 1,048					
	$5/2$						
	$7/2$						
<i>dd</i>	$4/6$	$4/6$ 0,800	$4/6$ 0,800				
	$3/2$	$7/6$ 1,167	$13/12$ 1,083	$21/20$ 1,050	$6/5$ 1,200		
	$5/2$	$6/5$ 1,200	$6/5$ 1,200				
	$7/2$						
<i>fd</i>	$9/10$	$179/210$ 0,852	$353/420$ 0,840	$117/140$ 0,836			
	$36/35$	$36/35$ 1,029	$36/35$ 1,029	$36/35$ 1,029	$36/35$ 1,029		
	$48/35$	$48/35$ 1,314	$8/7$ 1,143	$188/176$ 1,074	$26/25$ 1,040	$7/6$ 1,167	
	$15/14$	$239/210$ 1,138	$97/84$ 1,155	$813/700$ 1,161	$1223/1050$ 1,165		
<i>ff</i>	$6/7$	$6/7$ 0,857	$6/7$ 0,857	$6/7$ 0,857	$6/7$ 0,857		
	$3/2$	$7/6$ 1,167	$13/12$ 1,083	$21/20$ 1,050	$3/2$ 1,033	$43/42$ 1,024	
	$5/2$	$8/7$ 1,143	$8/7$ 1,143	$8/7$ 1,143	$8/7$ 1,143	$8/7$ 1,143	
	$7/2$						$8/7$ 1,143

Именно формула (11.23) определяет значения g для случая добавления к конфигурации типа f^k слабо взаимодействующего с ней электрона.

Мы не будем приводить таблиц значений g , получающихся согласно формуле (11.22) [или (11.23)], так как для этого надо знать значения $g(J_1)$ и $g(J_2)$ [или $g(J')$], которые в разных случаях могут быть различны.

Изменения значений g при переходе от одного типа связи к другому подчиняются определенному правилу сумм [9, 13], согласно которому независимо от типа связи сохраняется сумма значений g для всех уровней рассматриваемой конфигурации с заданным значением J

$$\sum_{\alpha} g_{\alpha}(J) = \text{const} \quad (J \text{ задано}). \quad (11.24)$$

Для тех значений J , для которых получается лишь один уровень, множитель g не зависит от типа связи и является вполне определенным.

Примером применения правила сумм (11.24) может служить конфигурация fp , дающая (см. табл. 31) 12 уровней со значениями J , равными 1 (1 уровень), 2 (3 уровня), 3 (4 уровня), 4 (3 уровня) и 5 (1 уровень). При нормальной связи это будут уровни

$$^1D_2, ^1F_3, ^1G_4; ^3D_1, ^3D_2, ^3D_3; ^3F_2, ^3F_3, ^3F_4; ^3G_3, ^3G_4, ^3G_5,$$

а при связи (jj) — уровни

$$(\frac{5}{2}, \frac{1}{2})_2, (\frac{5}{2}, \frac{1}{2})_3; (\frac{5}{2}, \frac{3}{2})_1, (\frac{5}{2}, \frac{3}{2})_2, (\frac{5}{2}, \frac{3}{2})_3, (\frac{5}{2}, \frac{3}{2})_4; \\ (\frac{7}{2}, \frac{1}{2})_3, (\frac{7}{2}, \frac{1}{2})_4; (\frac{7}{2}, \frac{3}{2})_2, (\frac{7}{2}, \frac{3}{2})_3, (\frac{7}{2}, \frac{3}{2})_4, (\frac{7}{2}, \frac{3}{2})_5.$$

Для уровней $J=1$ и $J=5$ мы согласно табл. 52 и 54 имеем:

$$g(^3D_1) = g((\frac{5}{2}, \frac{3}{2})_1) = 0,500,$$

$$g(^3G_5) = g((\frac{7}{2}, \frac{3}{2})_5) = 1,200,$$

т. е. вполне определенные значения g , независимые от типа связи. Для других значений J получаем в соответствии с (11.24) постоянные суммы; например, при $J=2$

$$g(^1D_2) + g(^3D_2) + g(^3F_2) = g((\frac{5}{2}, \frac{1}{2})_2) + g((\frac{5}{2}, \frac{3}{2})_2) + g((\frac{7}{2}, \frac{3}{2})_2).$$

Действительно, согласно табл. 52 и 54 находим:

$$1,000 + 1,167 + 0,667 = 0,889 + 0,897 + 1,048 = 2,834.$$

Для сложных конфигураций число уровней с заданным J становится очень большим и в сумме (11.24) число членов может быть весьма велико. Однако при наличии групп близких уровней с заданным J формула (11.24) будет приближенно применима к каждой такой группе в отдельности, поскольку далекие уровни мало влияют друг на друга. Вместе с тем, при наличии близких уровней двух конфигураций одной четности надо в (11.24) производить суммирование по уровням с заданным J обеих конфигураций, учитывая возможность перемешивания этих конфигураций.

Правило сумм может быть весьма полезным при использовании данных явления Зеемана для интерпретации сложных спектров, особенно для контроля правильности интерпретации.

Рассмотрим теперь ожидаемую картину расщепления спектральной линии, получающейся при переходе между уровнями с заданными значениями g , равными g_1 и g_2 . Пусть значения внутренних квантовых чисел для рассматриваемых

уровней будут J_1 и J_2 . Тогда соответствующие квантовые числа M_1 и M_2 согласно (11.1) будут принимать значения

$$\left. \begin{aligned} \text{для уровня с } J = J_1: M_1 = J_1, J_1 - 1, \dots, -J_1 + 1, -J_1 \\ (2J_1 + 1 \text{ значений}), \\ \text{для уровня с } J = J_2: M_2 = J_2, J_2 - 1, \dots, -J_2 + 1, -J_2 \\ (2J_2 + 1 \text{ значений}). \end{aligned} \right\} \quad (11.25)$$

Смещения уровней в магнитном поле, выраженные в единицах $\mu_0 H$, будут равны

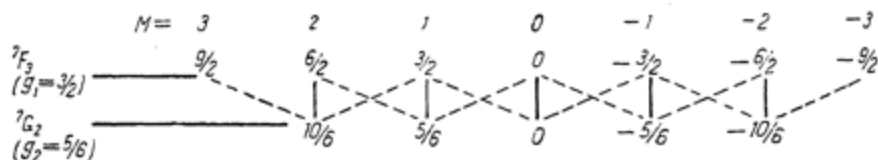
$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\mu_0 H} \Delta E_1 = J_1 g_1, (J_1 - 1) g_1, \dots, -(J_1 - 1) g_1, -J_1 g_1; \\ \frac{1}{\mu_0 H} \Delta E_2 = J_2 g_2, (J_2 - 1) g_2, \dots, -(J_2 - 1) g_2, -J_2 g_2. \end{aligned} \right\} \quad (11.26)$$

Возможные переходы определяются для дипольного излучения правилами отбора (9.97)

$$\left. \begin{aligned} (P_z)_{ab} \neq 0 \quad \Delta M = 0 \quad M_1 = M_2, \\ (P_x \pm i P_y)_{ab} \neq 0 \quad \Delta M = \pm 1 \quad M_1 = M_2 \pm 1. \end{aligned} \right\} \quad (11.27)$$

Таким образом, при $\Delta M = 0$ получаются составляющие, поляризованные вдоль направления поля — параллельные или π -составляющие, а при $\Delta M = \pm 1$ получаются составляющие, поляризованные по кругу [учитывая, что $(P_x)_{ab} = -(P_y)_{ab}$ в плоскости, перпендикулярной полю, — перпендикулярные или σ -составляющие *]. При наблюдении вдоль поля присутствуют только последние (продольное явление Зеемана). При наблюдении перпендикулярно к полю присутствуют как π -, так и σ -составляющие, причем последние дают линейную поляризацию (поперечное явление Зеемана). Отметим, что при продольном наблюдении составляющие с $\Delta M = +1$ и с $\Delta M = -1$ поляризованы по кругу в противоположных направлениях. Для составляющих с $\Delta M = 1$ направление вращения совпадает с направлением кругового тока, возбуждающего магнитное поле, а для составляющих с $\Delta M = -1$ — противоположно этому направлению.

Для определения картины расщепления спектральной линии, соответствующей заданному переходу, удобно пользоваться следующей схемой, которую мы приводим для частного случая комбинации уровней ${}^7F_3 (g = 3/2)$ и ${}^7G_2 (g = 5/6)$.



Здесь даны для каждого уровня расщепления в единицах нормального расщепления $\mu_0 H$ (получающегося при $g = 1$); сплошными линиями указаны переходы с $\Delta M = 0$, пунктирными — переходы с $\Delta M = \pm 1$. Положения отдельных составляющих относительно первоначальной линии определяются разностями $M_1 g_1 - M_2 g_2$. Для π -составляющих ($\Delta M = 0$) имеем $6/2 - 10/6 = 8/6$, $3/2 - 5/6 = 4/6$, $0 - 0 = 0$ и т. д. В результате получаем: $8/6, 4/6, 0$,

*) Здесь идет речь о действительных направлениях колебаний электрического вектора.

$-\frac{4}{6}, -\frac{8}{6}$. Для σ -составляющих получаем: $\frac{17}{6}, \frac{13}{6}, \frac{9}{6}, \frac{5}{6}, \frac{1}{6}, -\frac{1}{6}, -\frac{5}{6}, -\frac{9}{6}, -\frac{13}{6}, -\frac{17}{6}$. Картина, естественно, получается симметричная относительно положения первоначальной нерасщепленной линии. Расстояние между соседними составляющими равно, как в случае σ -составляющих, так и в случае π -составляющих,

$$\Delta g = g_1 - g_2. \quad (11.28)$$

В рассматриваемом примере $g_1 - g_2 = \frac{3}{2} - \frac{5}{6} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$.

Полученный результат записывают следующим образом, указывая лишь половину составляющих:

$$\frac{(0) (4) (8) 1 \ 5 \ 9 \ 13 \ 17}{6},$$

где в скобки взяты π -составляющие, отсутствующие при продольном наблюдении. Знаменатель в подобной формуле (иногда называемый знаменателем Рунге) есть наименьшее общее кратное знаменателей множителей g_1 и g_2 ; в данном примере он равен 6.

В десятичных дробях тот же результат может быть записан в виде

$$(0) (0,667) (1,333) 0,167 \ 0,833 \ 1,500 \ 2,167 \ 2,833.$$

Действительная картина расщепления определяется не только числом составляющих и расстояниями между ними, но и их интенсивностями. Рассмотрим вопрос об интенсивностях различных составляющих. Согласно квантовой механике относительные интенсивности отдельных составляющих имеют значения, приведенные в табл. 55 [9].

Таблица 55

Относительные интенсивности составляющих в явлении Зеемана

Переходы	$J \rightarrow J-1$	$J \rightarrow J$
----------	---------------------	-------------------

При поперечном наблюдении

$M \rightarrow M-1$	$\frac{1}{4} (J+M) (J+M-1)$	$\frac{1}{4} (J+M) (J-M+1)$
$M \rightarrow M$	$(J+M) (J-M)$	M^2
$M \rightarrow M+1$	$\frac{1}{4} (J-M) (J-M-1)$	$\frac{1}{4} (J-M) (J+M+1)$

При продольном наблюдении

$M \rightarrow M-1$	$\frac{1}{2} (J+M) (J+M-1)$	$\frac{1}{2} (J+1) (J-M+1)$
$M \rightarrow M$	0	0
$M \rightarrow M+1$	$\frac{1}{2} (J-M) (J-M-1)$	$\frac{1}{2} (J-M) (J+M+1)$

При продольном наблюдении интенсивность σ -составляющих вдвое больше, чем при поперечном наблюдении. Это связано с тем, что в первом случае

интенсивность определяется как $(P_x)_{ab}$, так и $(P_y)_{ab}$ (направление наблюдения по оси z), а во втором случае — только $(P_x)_{ab}$ или $(P_y)_{ab}$ (направление наблюдения по оси y или x).

Интенсивности симметрично расположенных составляющих, как легко убедиться, одинаковы (формулы не изменяются, если вместо перехода $M \rightarrow M-1$ взять $-M \rightarrow -M+1$, а вместо $M \rightarrow M$ взять $-M \rightarrow -M$).

Относительные интенсивности определяются только значениями квантовых чисел J и M комбинирующих уровней и не зависят от типа связи. Поэтому они сохраняются при переходе от одного типа связи к другому; при этом, однако, изменяются множители g , и поэтому ширина картины расщепления будет иная.

Согласно табл. 55 легко найти относительные интенсивности для конкретных случаев. В рассмотренном примере перехода ${}^1F_3 \rightarrow {}^1G_2$ (и для любого перехода $J=3 \rightarrow J=2$) мы получаем при поперечном наблюдении относительные интенсивности

Составляющая	(0,00)	(0,667)	(1,333)	1,167	0,833	1,500	2,167	2,833
Интенсивность	18	16	10	1	3	6	10	15

Таким образом, из π -составляющих наиболее интенсивны центральные, а из σ -составляющих — крайние.

В табл. 56 (стр. 224—229) приведены относительные интенсивности при поперечном наблюдении для всех переходов со значениями J , не превышающими $J=12$.

Обратим внимание на то, что при переходах $J \rightarrow J$ наиболее интенсивны π -составляющие, соответствующие максимальному $|M|$ ($|M|=J$), и σ -составляющие, соответствующие минимальному $|M|$ (переходы $0 \rightarrow -1$ и $1 \rightarrow 0$ или $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \mp \frac{1}{2}$). Наоборот, при переходах $J \rightarrow J-1$ наиболее интенсивны π -составляющие, соответствующие минимальному $|M|$ (переходы $0 \rightarrow 0$ или $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \mp \frac{1}{2}$), и σ -составляющие, соответствующие максимальному $|M|$ (переходы $J \rightarrow J-1$ и $-J+1 \rightarrow -J$), как в рассмотренном выше примере.

В табл. 56 наибольшие интенсивности выделены жирным шрифтом. При записи картины расщепления наиболее интенсивные составляющие также выделяют жирным шрифтом.

Картины зеемановских расщеплений по своему виду бывают весьма разнообразны, в зависимости от величины разности $g_1 - g_2$ по сравнению с самими величинами g_1 и g_2 . При этом для переходов $J \rightarrow J$ и $J \rightarrow J-1$ получается, как мы только что видели, различное распределение интенсивностей.

Теперь мы последовательно разберем возможные типы зеемановских расщеплений. Различные картины расщепления мы получим, постепенно изменяя соотношение множителей g для комбинирующих уровней.

Когда множители g для обоих уровней одинаковы, то и расщепления обоих уровней одинаковы. Все π -составляющие совпадают друг с другом и все σ -составляющие также совпадают друг с другом. Получается зеемановский триплет с расщеплением g (в единицах $\mu_0 H$). Примером могут служить септетные термы 1F , у которых для всех уровней $g = \frac{3}{2} = 1,500$, независимо от значения J . При переходах ${}^1F_0 \rightarrow {}^1F_1$, ${}^1F_1 \rightarrow {}^1F_2$ и т. д. получаются зеемановские триплеты с расщеплением $1,5 \mu_0 H$ (рис. 20, а). Другим примером

являются одиночные уровни ($g=1$). При переходах между ними получаются зеемановские триплеты и притом с нормальным расщеплением $\mu_0 H$.

Зеемановские триплеты получаются также, если для одного из комбинирующих уровней $J=0$, благодаря чему он совсем не расщепляется в магнитном поле. Для другого уровня $J=1$; он расщепляется на три подуровня. Такое же расщепление получится и для спектральной линии: она расщепляется

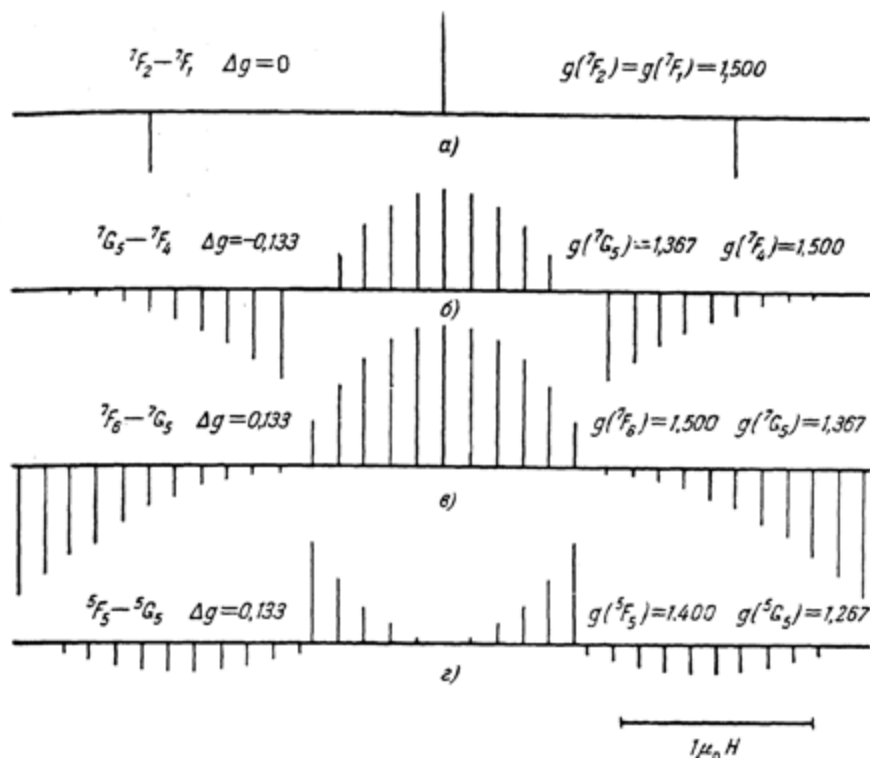


Рис. 20. Типы зеемановских расщеплений при $\Delta g = 0$ и $|\Delta g| = 0,133$.

а) зеемановский триплет ($\Delta g=0$); б) переход $J \rightarrow J-1$, $g_J < g_{J-1}$; в) переход $J \rightarrow J-1$, $g_J > g_{J-1}$; г) переход $J \rightarrow J$.

на три составляющих — центральную π -составляющую и две σ -составляющие по бокам, что и дает зеемановский триплет.

Как случай равенства значений g для комбинирующих уровней, так и случай равенства $J=0$ для одного из них представляют предельные случаи. Они являются лишь исключениями. Как правило, значения g отличаются друг от друга.

Рассмотрим случай, когда множители g для комбинирующих уровней мало отличаются друг от друга, точнее говоря, когда

$$|g_1 - g_2| \ll g_1. \quad (11.29)$$

В этом случае расстояния соседних π -составляющих и расстояния соседних σ -составляющих малы и получается картина расщепления, сходная с триплетом, но вместо каждой составляющей триплета появляется группа близко расположенных линий. Картина расщепления состоит из центральной группы π -составляющих и двух симметрично расположенных по бокам групп σ -составляющих. Типичные примеры такого расщепления приведены на рис. 20, б, в, г.

Относительные интенсивности составляющих для различных переходов
(поперечное наблюдение)

Переходы $J \rightarrow J-1$ (целые значения J и M)												
$J \rightarrow J-1$	переходы $M \rightarrow M$ (π -составляющие)											
	$M=11$	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
1 \rightarrow 0												0
2 \rightarrow 1											6	2
3 \rightarrow 2										10	16	18
4 \rightarrow 3									14	24	30	32
5 \rightarrow 4						18			32	42	48	50
6 \rightarrow 5					22	40			54	64	70	72
7 \rightarrow 6						26	48		80	90	96	98
8 \rightarrow 7					30	56	78		110	120	126	128
9 \rightarrow 8				34	64	90	112		144	154	160	162
10 \rightarrow 9			38	72	102	128	150		182	192	198	200
11 \rightarrow 10		42	80	114	144	170	192	210	224	234	240	242
12 \rightarrow 11	46	88	126	160	190	216	238	256	270	280	286	288
Переходы $J \rightarrow J-1$ (полуцелые значения J и M)												
$J \rightarrow J-1$	переходы $M \rightarrow M$ (π -составляющие)											
	$M=21/2$	21/2	19/2	17/2	15/2	13/2	11/2	9/2	7/2	5/2	3/2	1/2
3/2 \rightarrow 1/2												4
5/2 \rightarrow 3/2											8	12
7/2 \rightarrow 5/2										12	20	24
9/2 \rightarrow 7/2									16	28	36	40

$11/2 \rightarrow 9/2$				20	36	48	56	60
$13/2 \rightarrow 11/2$				24	44	60	72	84
$15/2 \rightarrow 13/2$			28	52	72	88	100	112
$17/2 \rightarrow 15/2$		32	60	84	104	120	132	144
$19/2 \rightarrow 17/2$	36	68	96	120	140	156	168	180
$21/2 \rightarrow 19/2$	40	76	108	136	160	196	208	220
$23/2 \rightarrow 21/2$	44	84	120	152	180	204	252	264
$25/2 \rightarrow 23/2$	48	92	132	168	200	228	288	312

Переходы $J \rightarrow J-1$ (целые значения J и M)

$J \rightarrow J-1$	переходы $M \rightarrow M-1$ (σ -составляющие)															
	$M=12$ $M=11$															
1 \rightarrow 0	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5
2 \rightarrow 1	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4
3 \rightarrow 2	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3
4 \rightarrow 3	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2
5 \rightarrow 4	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1
6 \rightarrow 5	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
7 \rightarrow 6	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
8 \rightarrow 7	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2
9 \rightarrow 8	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3
10 \rightarrow 9	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4
11 \rightarrow 10	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5
12 \rightarrow 11	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6

Таблица 56 (продолжение)

Переходы $J \rightarrow J-1$ (полученные значения J и M)		переходы $M \rightarrow M-1$ (σ -составляющие)											
$J \rightarrow J-1$	$M=15/2 \rightarrow 13/2$ $M-1=13/2 \rightarrow 11/2$	$15/2 \rightarrow 13/2$ $13/2 \rightarrow 11/2$	$14/2 \rightarrow 12/2$ $12/2 \rightarrow 10/2$	$13/2 \rightarrow 11/2$ $11/2 \rightarrow 9/2$	$12/2 \rightarrow 10/2$ $10/2 \rightarrow 8/2$	$11/2 \rightarrow 9/2$ $9/2 \rightarrow 7/2$	$10/2 \rightarrow 8/2$ $8/2 \rightarrow 6/2$	$9/2 \rightarrow 7/2$ $7/2 \rightarrow 5/2$	$8/2 \rightarrow 6/2$ $6/2 \rightarrow 4/2$	$7/2 \rightarrow 5/2$ $5/2 \rightarrow 3/2$	$6/2 \rightarrow 4/2$ $4/2 \rightarrow 2/2$	$5/2 \rightarrow 3/2$ $3/2 \rightarrow 1/2$	$4/2 \rightarrow 2/2$ $2/2 \rightarrow 0/2$
$9/2 \rightarrow 7/2$													
$6/2 \rightarrow 4/2$													
$7/2 \rightarrow 5/2$													
$9/2 \rightarrow 7/2$													
$11/2 \rightarrow 9/2$													
$13/2 \rightarrow 11/2$													
$15/2 \rightarrow 13/2$													
$17/2 \rightarrow 15/2$													
$19/2 \rightarrow 17/2$													
$21/2 \rightarrow 19/2$													
$23/2 \rightarrow 21/2$													
$25/2 \rightarrow 23/2$													

Переходы $J \rightarrow J$ (целые значения J и M)		переходы $M \rightarrow M$ (π -составляющие)											
$J \rightarrow J$	$M=12$	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
$0 \rightarrow 0$													0
$1 \rightarrow 1$												2	0
$2 \rightarrow 2$											8	2	0
$3 \rightarrow 3$										18	8	2	0
$4 \rightarrow 4$									32	18	8	2	0

5 → 5				50	32	18	8	2	0
6 → 6				72	50	32	18	8	0
7 → 7				98	72	50	32	18	0
8 → 8			128	98	72	50	32	18	0
9 → 9			162	128	98	72	50	32	0
10 → 10		200	162	128	98	72	50	32	0
11 → 11		242	200	162	128	98	72	50	0
12 → 12		288	242	200	162	128	98	72	0

$J \rightarrow J$	Переходы $J \rightarrow J$ (получелые значения J и M)									
	переходы $M \rightarrow M$ (π -составляющие)									
$M = 25\frac{1}{2}$	$23\frac{1}{2}$	$21\frac{1}{2}$	$19\frac{1}{2}$	$17\frac{1}{2}$	$15\frac{1}{2}$	$13\frac{1}{2}$	$11\frac{1}{2}$	$9\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$
$1\frac{1}{2} \rightarrow 1\frac{1}{2}$										0,5
$3\frac{1}{2} \rightarrow 3\frac{1}{2}$										4,5
$5\frac{1}{2} \rightarrow 5\frac{1}{2}$										12,5
$7\frac{1}{2} \rightarrow 7\frac{1}{2}$									24,5	12,5
$9\frac{1}{2} \rightarrow 9\frac{1}{2}$								40,5	24,5	12,5
$11\frac{1}{2} \rightarrow 11\frac{1}{2}$							60,5	40,5	24,5	12,5
$13\frac{1}{2} \rightarrow 13\frac{1}{2}$						84,5	60,5	40,5	24,5	12,5
$15\frac{1}{2} \rightarrow 15\frac{1}{2}$					112,5	84,5	60,5	40,5	24,5	12,5
$17\frac{1}{2} \rightarrow 17\frac{1}{2}$				144,5	112,5	84,5	60,5	40,5	24,5	12,5
$19\frac{1}{2} \rightarrow 19\frac{1}{2}$			180,5	144,5	112,5	84,5	60,5	40,5	24,5	12,5
$21\frac{1}{2} \rightarrow 21\frac{1}{2}$		220,5	180,5	144,5	112,5	84,5	60,5	40,5	24,5	12,5
$23\frac{1}{2} \rightarrow 23\frac{1}{2}$	264,5	220,5	180,5	144,5	112,5	84,5	60,5	40,5	24,5	12,5
$25\frac{1}{2} \rightarrow 25\frac{1}{2}$	312,5	264,5	220,5	180,5	144,5	112,5	84,5	60,5	24,5	12,5

Таблица 56 (продолжение)

$J \rightarrow J$	Переходы $J \rightarrow J$ (целые значения J и M)															
	переходы $M \rightarrow M-1$ (σ -составляющие)															
$M=12$ $M-1=11$	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3
	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4
	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5
	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6
	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7
	7	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8
	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9
	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10
	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11
	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-12
1 \rightarrow 1	1 1															
2 \rightarrow 2	2 3 3 2															
3 \rightarrow 3	3 5 6 6 5 3															
4 \rightarrow 4	4 7 9 10 10 9 7 4															
5 \rightarrow 5	5 9 12 14 15 15 14 12 9 5															
6 \rightarrow 6	6 11 15 18 20 21 21 20 18 15 11 6															
7 \rightarrow 7	7 13 18 22 25 27 28 28 27 25 22 18 13 7															
8 \rightarrow 8	8 15 21 26 30 33 35 36 36 35 33 30 26 21 15 8															
9 \rightarrow 9	9 17 24 30 35 39 42 44 45 45 44 42 39 35 30 24 17 9															
10 \rightarrow 10	10 19 27 34 40 45 49 52 54 55 55 54 52 49 45 40 34 27 19 10															
11 \rightarrow 11	11 21 30 38 45 51 56 60 63 65 66 66 65 63 60 56 51 45 38 30 21 11															
12 \rightarrow 12	12 23 33 42 50 57 63 68 72 75 77 78 78 77 75 72 68 63 57 50 42 33 23 12															

Переходы $J \rightarrow J$ (полученные значения J и M)

$J \rightarrow J$	переходы $M \rightarrow M-1$ (σ -составляющие)											
	$M=\frac{3}{2}$ $M-1=\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$
$1/2 \rightarrow 1/2$												
$3/2 \rightarrow 3/2$												
$5/2 \rightarrow 5/2$												
$7/2 \rightarrow 7/2$												
$9/2 \rightarrow 9/2$												
$11/2 \rightarrow 11/2$												
$13/2 \rightarrow 13/2$												
$15/2 \rightarrow 15/2$												
$17/2 \rightarrow 17/2$												
$19/2 \rightarrow 19/2$												
$21/2 \rightarrow 21/2$												
$23/2 \rightarrow 23/2$												
$25/2 \rightarrow 25/2$												

При этом π -составляющие изображены черточками, направленными вверх, а σ -составляющие — черточками, направленными вниз. Длина черточек пропорциональна интенсивности линий. Обычно π -составляющие и σ -составляющие наблюдаются на опыте раздельно в поляризованном свете, так что подобные диаграммы удобно сравнивать с экспериментальной картиной расщепления. Внизу рисунка указан масштаб — за единицу принята величина $\mu_0 H$, которую согласно (11.3) можно всегда выразить для поля заданной напряженности в см^{-1} .

Рис. 20, б, в и г содержит три характерных типа. Первый тип распределения интенсивностей получается для переходов $J \rightarrow J-1$ при $g_J < g_{J-1}$. Из π -составляющих наиболее интенсивны центральные, соответствующие минимальным $|M|$ (см. табл. 55), из σ -составляющих наиболее интенсивны внутренние, так как они соответствуют наибольшим $|M|$. Таким образом, интенсивность π -составляющих будет спадать от середины группы к краям, а интенсивность σ -составляющих также будет спадать к краям картины расщепления — получается оттенение наружу (рис. 20, б).

Второй тип распределения интенсивностей получается также для переходов $J \rightarrow J-1$, но при $g_J > g_{J-1}$. Из π -составляющих попрежнему наиболее интенсивны центральные, однако из σ -составляющих наиболее интенсивны наружные, так как теперь они соответствуют наибольшим $|M|$. Таким образом, интенсивность π -составляющих будет спадать попрежнему от середины группы к краям, а интенсивность σ -составляющих будет спадать от краев картины расщепления к ее середине — получается оттенение внутрь (рис. 20, в).

Третий тип распределения интенсивностей получается для переходов $J \rightarrow J$. Интенсивность центральных π -составляющих будет наименьшей, а из σ -составляющих наиболее интенсивны будут составляющие, расположенные в середине каждой группы. Таким образом, интенсивность π -составляющих будет возрастать от середины к краям, а интенсивность σ -составляющих будет спадать для каждой группы от ее середины в обе стороны (к краям и к середине картины расщепления, рис. 20, г).

Приведенные на рис. 20, б, в, г характерные примеры трех типов распределения интенсивностей соответствуют переходам ${}^1G_5 - {}^1F_4$, ${}^1F_6 - {}^1G_5$ и ${}^5F_5 - {}^5G_5$, для которых $|\Delta g| = 0,133$.

При возрастании разности $|\Delta g| = |g_1 - g_2|$ интервалы между составляющими в каждой группе увеличиваются и при достаточно больших разностях ранее раздельные группы σ -составляющих начинают перекрываться, благодаря чему могут получаться и аномальные распределения интенсивностей, мало похожие на картины расщепления, изображенные на рис. 20, б, в и г. На рис. 21, 22 и 23 показаны характерные примеры расщеплений для всех трех типов распределения интенсивностей при значениях $|\Delta g| = 0,333$; 0,450 и 1,000 соответственно. В последнем случае имеет место совпадение σ -составляющих правой и левой групп, что как раз и приводит к аномальному распределению интенсивностей.

Рис. 20—23 показывают, что картины расщепления могут быть действительно весьма разнообразными*). Особенно характерным является наличие трех различных типов распределения интенсивностей, что обычно и кладется в основу классификации типов зеемановских расщеплений.

Согласно Баку [39] типы расщеплений обозначаются следующим образом:

Тип I	Тип II	Тип III	
$J \rightarrow J-1 \quad g_J < g_{J-1}$	$J \rightarrow J-1 \quad g_J > g_{J-1}$	$J \rightarrow J$	(11.30)

*) Таблицы зеемановских расщеплений для нормальной схемы связи были составлены Киссом и Метгерсом [276].

К типу IV Бак относит предельные случаи зеемановских триплетов. Герасимов [101] обозначает типы I, II, III и IV как типы C, A, B, D соответственно.

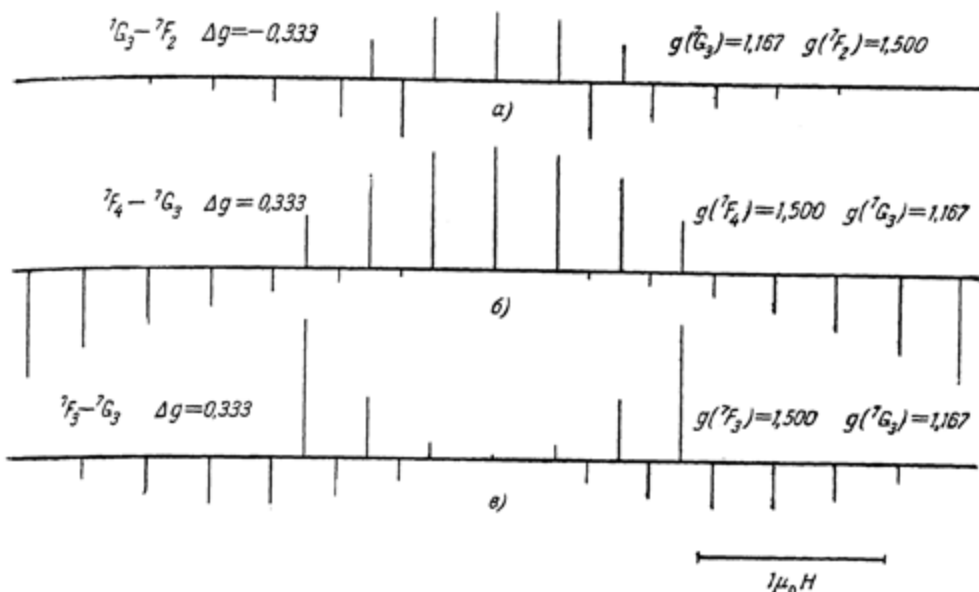


Рис. 21. Типы зеемановских расщеплений при $|\Delta g| = 0,333$.
переход $J \rightarrow J-1$, $g_J < g_{J-1}$; б) переход $J \rightarrow J-1$, $g_J > g_{J-1}$; в) переход $J \rightarrow J$.

аналогично. Аналогичную классификацию, только более детализированную, применяет Гарриссон [100]: он обозначает типы I, II, III как типы 1, 2, 3

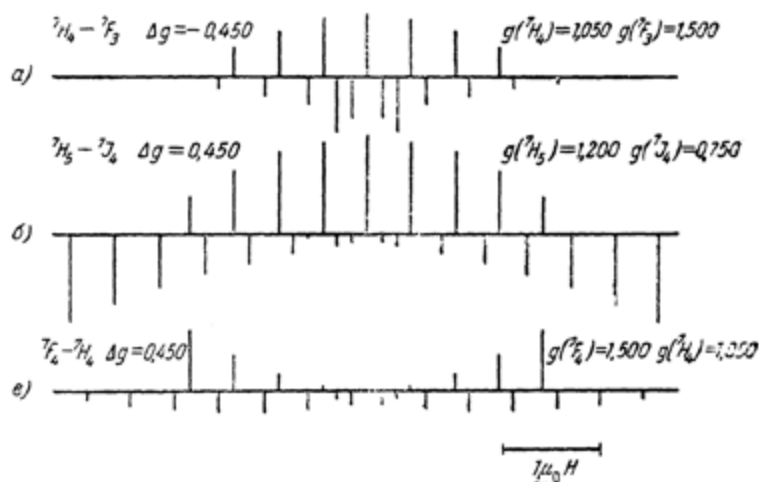


Рис. 22. Типы зеемановских расщеплений при $|\Delta g| = 0,450$.

а) переход $J \rightarrow J-1$, $g_J < g_{J-1}$; б) переход $J \rightarrow J-1$, $g_J > g_{J-1}$;
в) переход $J \rightarrow J$.

для случая четных мультиплетностей и как типы 4, 5, 6 для случая нечетных мультиплетностей. Предельный случай зеемановского триплета при $J_2 = 0$ обозначается как тип 7а, а предельный случай при $g_1 = g_2$ — как тип 7б.

По экспериментально полученной картине расщепления можно определить значения J и g для комбинирующих уровней. Необходимо различать два случая — случай полностью разрешенной картины расщепления, когда соседние составляющие отделены друг от друга, и случай неполного разрешения, когда соседние составляющие сливаются, что часто наблюдается при малых значениях разности $|\Delta g| = |g_1 - g_2|$. В обоих случаях по общему характеру расщепления интенсивностей можно обычно сразу определить, имеют ли ком-

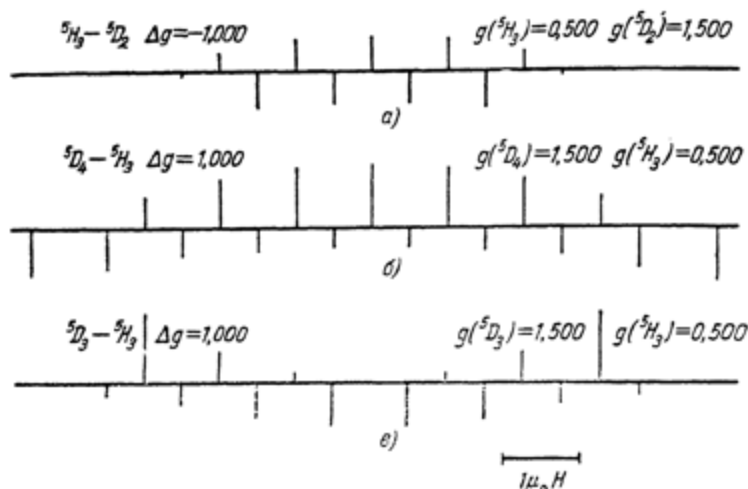


Рис. 23. Типы зеемановских расщеплений при $|\Delta g| = 1,000$.

а) переход $J \rightarrow J-1$, $g_J < g_{J-1}$; б) переход $J \rightarrow J-1$, $g_J > g_{J-1}$; в) переход $J \rightarrow J$.

бинирующие уровни одинаковые J или разные, и в случае разных J установить, какой из уровней имеет большее g (уровень $J-1$ или уровень J).

При полностью разрешенной картине расщепления число составляющих сразу дает значение J . Для переходов $J \rightarrow J$ число σ -составляющих в каждой группе равно $2J$, а число π -составляющих равно $2J+1$ для полных J и $2J$ для целых J (с учетом запрета перехода $0 \rightarrow 0$). Для переходов $J \rightarrow J-1$ как число σ -составляющих в каждой группе, так и число π -составляющих равно $2J-1$ (см. схему на стр. 220, соответствующую $J=3$). Значение множителей g_1 и g_2 определяется на основе измерений расстояния соседних составляющих $e = |g_1 - g_2|$ и расстояния $2f$ между наиболее интенсивными составляющими обеих σ -групп. Для этих величин мы имеем соотношения:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{переход } J \rightarrow J-1, & g_1 < g_2 \quad g_1 = f + (J-1)e, \quad g_2 = f + Je, \\ \text{переход } J \rightarrow J-1, & g_1 > g_2 \quad g_1 = f - (J-1)e, \quad g_2 = f - Je, \\ \text{переход } J \rightarrow J & g_1 = f + \frac{e}{2}, \quad g_2 = f - \frac{e}{2}. \end{array} \right\} \quad (11.31)$$

Действительно, для переходов $J \rightarrow J-1$ наиболее интенсивные составляющие соответствуют максимальному $|M|$, равному J . Их положение (относительно первоначальной расщепленной линии) согласно (11.26) будет:

$$\begin{array}{ll} \text{при } M = J & Jg_1 - (J-1)g_2, \\ \text{при } M = -J & -Jg_1 + (J-1)g_2, \end{array}$$

а разность этих положений равна

$$2[Jg_1 - (J-1)g_2] = 2f$$

или

$$f = Jg_1 - (J-1)g_2 = g_1 - (J-1)(g_2 - g_1).$$

Это дает $f = g_1 - (J-1)e$ при $g_1 < g_2$ и $f = g_1 + (J-1)e$ при $g_1 > g_2$, откуда и получаются первые два соотношения (11.31). Для переходов $J \rightarrow J$ наиболее интенсивные составляющие соответствуют переходам с минимальным $|M|$, а именно: переходам $1 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow -1$ и $-1 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$ при целых J и переходам $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ при полужелых J . Согласно (11.26) имеем следующие положения составляющих: g_1 (переход $1 \rightarrow 0$), g_2 (переход $0 \rightarrow -1$) и $-g_2$ (переход $0 \rightarrow 1$), $-g_1$ (переход $-1 \rightarrow 0$) при целых J и $\frac{1}{2}(g_1 + g_2)$ (переход $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$) и $-\frac{1}{2}(g_1 + g_2)$ (переход $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$) при полужелых J . Расстояние $2f$ получается равным *)

$$2f = g_1 + g_2,$$

откуда

$$f = g_1 + \frac{g_2 - g_1}{2} = g_2 + \frac{g_1 - g_2}{2},$$

что и дает последнее соотношение (считая, что $g_1 > g_2$).

Примером может служить картина расщепления, изображенная на рис. 21, а. Предположим, что значения J и g нам неизвестны. Мы имеем распределение интенсивностей, соответствующее переходу $J \rightarrow J-1$ при $g_1 < g_2$. Число составляющих в каждой группе равно $5 = 2J-1$, откуда $J_1 = J = 3$, $J_2 = J-1 = 2$. Расстояние соседних составляющих $e = 0,333$, а расстояние наиболее интенсивных σ -составляющих $2f = 1,000$. Отсюда согласно (11.31)

$$g_1 = 0,500 + 2 \cdot 0,333 = 1,166; \quad g_2 = 0,500 + 3 \cdot 0,333 = 1,500.$$

При неполностью разрешенной картине расщеплений уже не удастся однозначно определить все величины J_1 , J_2 и g_1 , g_2 . Однако и в этом случае можно сделать ряд заключений о свойствах комбинирующих уровней. Как уже указывалось выше, по общему характеру распределения интенсивностей можно определить, имеем ли мы дело с переходом $J \rightarrow J$ или $J \rightarrow J-1$, и в последнем случае найти тип перехода ($g_1 < g_2$ или $g_1 > g_2$). Далее, вместо параметра $2f$ может быть измерено расстояние $2f'$ между центрами тяжести неразрешенных максимумов, в которые сливаются две группы σ -составляющих. Для переходов типа $J \rightarrow J$ и группа π -составляющих дает два неразрешенных максимума благодаря тому, что при минимальных значениях $|M|$ интенсивность π -составляющих минимальна (см. рис. 20, 2). Расстояние $2f'_\pi$ между центрами тяжести этих максимумов дает второй параметр, характеризующий данный переход, что позволяет при известном J определить g_1 и g_2 .

Можно вывести формулы, определяющие величины d_σ и d_π через J , g_1 и g_2 [277]. Применение этих формул дает хорошие результаты, если максимумы неразрешенной картины достаточно резкие. В случае сильно диффузных максимумов удобнее измерять расстояния между внешними краями максимумов, соответствующих двум группам σ -составляющих (для переходов $J \rightarrow J-1$) или π -составляющих с большими значениями $|M|$ (для переходов $J \rightarrow J$) [101].

*) При целых J это будет расстояние между составляющими $1 \rightarrow 0$ и $0 \rightarrow 1$ или между составляющими $0 \rightarrow -1$ и $-1 \rightarrow 0$.

§ 12. ЯВЛЕНИЕ ЗЕЕМАНА ДЛЯ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КРИСТАЛЛАХ

Магнитное расщепление спектральных линий иона, входящего в состав кристаллической решетки, существенным образом отличается от магнитного расщепления спектральных линий свободного атома, нейтрального или ионизованного. Это обусловлено тем, что уровни иона в кристалле уже расщеплены полем кристаллической решетки (в основном электрическим) и вырождение уровней свободного иона, связанное с его сферической симметрией, уже частично снято. Поэтому магнитное поле может вызывать расщепление лишь тех уровней, которые остались вырожденными в электрическом поле решетки, обладающем определенной симметрией.

Как мы видели в § 7, для кристаллов всех групп, кроме групп кубической системы, кратность вырождения уровней не превышает двух и поэтому в магнитном поле вырожденный уровень может расщепляться только на два подуровня. Именно этот случай является типичным для ионов редких земель в кристаллах. Для групп кубической симметрии трехкратно (при четном числе электронов) и четырехкратно (при нечетном числе электронов) вырожденные уровни могут расщепляться на три и четыре подуровня соответственно.

Расщепление зависит от направления поля по отношению к осям кристалла. Если направление магнитного поля совпадает с выделенной осью кристалла, то оно вызывает полное расщепление всех вырожденных уровней. Наоборот, поле, перпендикулярное к этой оси, в первом приближении вызывает расщепление лишь некоторых уровней и притом лишь в случае определенных групп симметрии.

Величины расщепления уровней в магнитном поле могут значительно превосходить величину расщепления $g\mu_0 H$, которая получилась бы для уровней с заданным значением J (и других квантовых чисел, если они имеют смысл, например, L и S в случае нормальной связи), если бы ион был свободным.

Разберем наиболее важный случай магнитного поля, совпадающего по направлению с выделенной осью кристалла [77]. Группы кубической симметрии мы рассмотрим несколько ниже. Как мы видели выше, для группы с поворотной осью симметрии порядка n получаются невырожденные уровни со значениями кристаллического квантового числа μ , равными 0 и $n/2$, и дважды вырожденные уровни со значениями μ , отличающимися от 0 и $n/2$ (см. стр. 128). Это квантовое число сохраняет свой смысл и в случае магнитного поля, причем оно связано со значениями магнитного квантового числа M ($M = J, J-1, \dots, -J$) соотношением [см. (7.2)]

$$M \equiv \mu \pmod{n}. \quad (12.1)$$

Мы уже подчеркивали, что, строго говоря, квантовое число M в кристалле с осью симметрии конечного порядка n теряет свой смысл. Если оно все же сохраняет свой смысл приближенно, то уровень с некоторым μ будет соответствовать и определенному M из числа допускаемых формулой (12.1); дополнительная энергия этого уровня в магнитном поле будет согласно (11.2):

$$\Delta E_M = g\mu_0 H M. \quad (12.2)$$

Для двух совпадающих при отсутствии магнитного поля состояний со значениями магнитного квантового числа $+M$ и $-M$ мы получим смещения соответствующих подуровней, равные

$$\left. \begin{array}{ll} \text{для подуровня } +M & +g\mu_0 H M, \\ \text{для подуровня } -M & -g\mu_0 H M, \end{array} \right\} \quad (12.3)$$

т. е. дважды вырожденный уровень расщепляется на два подуровня с разностью энергий

$$2g\mu_0 H M. \quad (12.4)$$

Когда для обоих комбинирующих уровней имеет место подобное расщепление, то, учитывая правила отбора (9.97), мы получим два типа переходов в зависимости от того, равны ли для комбинирующих уровней квантовые числа M' и M'' или же они отличаются на 1.

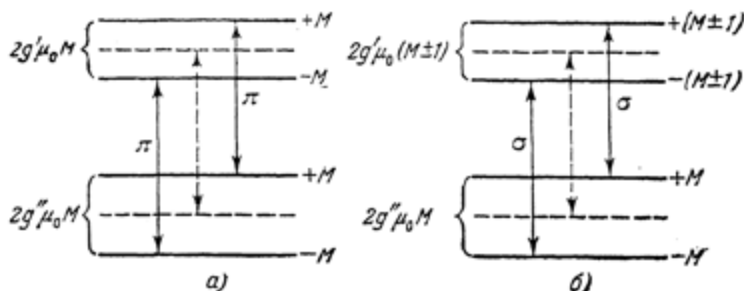


Рис. 24. Переходы в магнитном поле.

а) случай $M' = M''$, б) случай $M' = M'' \pm 1$.

При $M' = M'' = M$ (рис. 24, а) мы получаем для переходов $M \rightarrow M$ линии; смещенные по отношению к первоначальной на

$$g'\mu_0 H M' - g''\mu_0 H M'' = (g' - g'') H M, \quad (12.5)$$

и для переходов $-M \rightarrow -M$ линии, смещенные на

$$-g'\mu_0 H M + g''\mu_0 H M = -(g' - g'') H M. \quad (12.6)$$

Поляризация будет линейной, причем направление колебаний совпадает с направлением поля, т. е. получаются две π -составляющие.

При $M' = M'' \pm 1$ (рис. 24, б) мы получаем для переходов $M \rightarrow M \pm 1$ линии, смещенные на

$$g'\mu_0 H (M \pm 1) - g''\mu_0 H M = (g' - g'') H M \pm g'\mu_0 H, \quad (12.7)$$

и для переходов $-M \rightarrow -M \mp 1$ линии, смещенные на

$$-g'\mu_0 H (M \pm 1) + g''\mu_0 H M = -(g' - g'') H M \mp g'\mu_0 H. \quad (12.8)$$

Поляризация будет круговой, т. е. получаются две σ -составляющие. Направления круговой поляризации будут для этих составляющих противоположны. Переходу $M \rightarrow M + 1$ соответствует направление вращения, совпадающее с направлением кругового тока, возбуждающего магнитное поле; переходу $M \rightarrow M - 1$ соответствует обратное направление вращения. В обоих случаях получаются дублеты, расстояние между составляющими которых будет велико, если множители g для комбинирующих уровней сильно отличаются.

Если квантовое число M теряет смысл даже приближенно, т. е. если определенному состоянию не соответствует и приближенно одно значение M , то необходимо вводить квантовое число μ как основную характеристику состояния и, что особенно существенно, возможные переходы будут определяться правилами отбора для μ (9.99), а не правилами отбора для M (9.97)*).

*) Как мы подчеркивали в § 9, правила отбора для μ включают в себя правила отбора для M , но являются более общими, допуская переходы, запрещенные правилами отбора для M .

Каждое состояние с заданным μ в определенной степени будет обладать свойствами состояний с различными M , удовлетворяющими условию (12.1). Дополнительная энергия для двух подуровней, на которые расщепляется определенный дважды вырожденный уровень в магнитном поле, уже не будет выражаться формулами (12.3), а оказывается равной

$$\left. \begin{aligned} \text{для подуровня } +\mu & \quad +g'\mu_0 H M_{\text{эфф}}, \\ \text{для подуровня } -\mu & \quad -g'\mu_0 H M_{\text{эфф}}. \end{aligned} \right\} \quad (12.9)$$

Здесь $M_{\text{эфф}}$ — некоторая средняя величина — эффективное магнитное квантовое число, заменяющее квантовое число M в формулах (12.2) — (12.4). Величина $M_{\text{эфф}}$ будет определяться тем, в какой степени данное состояние обладает свойствами состояний с различными M .

Картина расщепления спектральных линий при комбинировании двух вырожденных уровней получится аналогичная описанной выше (см. рис. 24). При этом, однако, M нужно заменить через $M_{\text{эфф}}$, а правила отбора будут определяться изменениями квантового числа μ . При $\Delta\mu = 0$ получится расщепление линии на две π -составляющие, а при $\Delta\mu = \pm 1$ — на две σ -составляющие. Так как при заданном μ будут получаться различные значения $M_{\text{эфф}}$ для различных уровней, причем $M_{\text{эфф}}$ могут быть порядка квантового числа J для этих уровней, то и расщепления могут быть велики. Вместо (12.5) — (12.8) мы получим смещения составляющих дублета:

$$\left. \begin{aligned} \text{переходы } +\mu \rightarrow +\mu \text{ и } +\mu \rightarrow +\mu \pm 1 & \quad g'\mu_0 H M'_{\text{эфф}} - g''\mu_0 H M''_{\text{эфф}}, \\ \text{переходы } -\mu \rightarrow -\mu \text{ и } -\mu \rightarrow -\mu \pm 1 & \quad -g'\mu_0 H M'_{\text{эфф}} + g''\mu_0 H M''_{\text{эфф}}. \end{aligned} \right\} \quad (12.10)$$

Величина расщепления равна

$$2(g'\mu_0 H M'_{\text{эфф}} - g''\mu_0 H M''_{\text{эфф}}). \quad (12.11)$$

При значительной разнице между g' и g'' и между $M'_{\text{эфф}}$ и $M''_{\text{эфф}}$ могут получаться расщепления, сильно превосходящие нормальное зеемановское расщепление $\mu_0 H$. Это вполне объясняет большие расщепления, наблюдавшиеся Беккерелем (например, $8,6\mu_0 H$ для некоторых линий Er [76]). Знак (12.11) может быть как положительным, так и отрицательным, независимо от знака $\Delta\mu$, что также согласуется с данными Беккереля, одинаково часто наблюдавшего расщепления обоих типов для переходов, дающих σ -составляющие *).

Невырожденные уровни с $\mu = 0$ и $\mu = \frac{n}{2}$ не только не расщепляются, но в первом приближении и не смещаются. При комбинировании уровня $\mu = 0$ с расщепленным дважды вырожденным уровнем $\mu = \pm 1$ будет получаться симметричный относительно первоначальной линии дублет с разностью энергий σ -составляющих ($\Delta\mu = \pm 1$), равной $2g\mu_0 H M_{\text{эфф}}$. При комбинировании уровня $\mu = \frac{n}{2}$ с дважды вырожденными уровнями $\mu = \pm(\frac{n}{2} + 1)$ или $\mu = \pm(\frac{n}{2} - 1)$ будут также получаться симметричные дублеты, состоящие из двух σ -составляющих, ибо значению μ , равному $\frac{n}{2}$, можно приписать оба знака (см. § 6, стр. 115), вследствие чего разрешены оба

*) При обычном явлении Зеемана знак разности, как правило, совпадает со знаком ΔM благодаря тому, что в формуле (12.7) по большей части играет главную роль член $g'\mu_0 H$.

перехода: $+\left(\frac{n}{2}+1\right) \rightarrow +\frac{n}{2}$ и $-\left(\frac{n}{2}+1\right) \rightarrow -\frac{n}{2}$ или $+\left(\frac{n}{2}-1\right) \rightarrow +\frac{n}{2}$ и $-\left(\frac{n}{2}-1\right) \rightarrow -\frac{n}{2}$. Расщепление будет также равно $2g\mu_0 H M_{\text{эфф}}$.

Особый случай мы имеем, если уровни с $\mu=0$ или $\mu=\frac{n}{2}$, являющиеся невырожденными, группируются в пары. Это должно происходить тогда, когда квантовое число M приблизительно сохраняет свой смысл. Мы получаем пару уровней с $M=\pm\frac{n}{2}$, пару уровней с $M=\pm n$, пару уровней с $M=\pm\frac{3n}{2}$ и т. д. Расстояния составляющих в каждой паре будут тем меньше, чем более точно определено квантовое число M (чем ближе поле к цилиндрически симметричному), и, кроме того, оно убывает с увеличением M [77]. Так как оба уровня подобной пары могут комбинировать с подуровнями расщепленного в магнитном поле дважды вырожденного уровня $\left[\text{с } \mu=\pm 1 \text{ или с } \mu=\pm\left(\frac{n}{2}+1\right), \pm\left(\frac{n}{2}-1\right) \right]$, то вместо двух линий—дублета—получится совокупность четырех линий—квадруплет. Можно показать (см. стр. 241), что с увеличением магнитного поля две из четырех составляющих будут ослабляться и в пределе должен получиться дублет, аналогичный дублетам, описанным выше. Подобные квадруплеты, состоящие из одной интенсивной пары линий и из одной слабой пары линий, наблюдал Беккерель [76].

Теперь мы можем рассмотреть расщепление уровней в случае групп кубической симметрии. Действие поля, приложенного вдоль одной из поворотных осей наивысшего порядка, на уровень определенной симметрии можно сразу определить, если учесть согласно табл. 41, каким значениям μ соответствует данный тип симметрии. Для группы тетраэдра T_d вырожденные уровни E_1 , соответствующие $\mu=\pm 1$ по отношению к оси третьего порядка, полем, направленным вдоль такой оси, расщепляются симметричным образом в соответствии с формулами (12.9). Трижды вырожденные уровни $F_{0, \pm 1}^s$ и $F_{0, \pm 1}^a$, соответствующие $\mu=0, \pm 1$, расщепляются на три подуровня, причем подуровень $\mu=0$ не смещается, а подуровни $\mu=\pm 1$ смещаются симметричным образом также в соответствии с (12.9). Дважды вырожденный уровень $E_{\pm \frac{1}{2}}$ ($\mu=\pm \frac{1}{2}$) расщепляется на два подуровня, а четырежды вырожденный уровень $G_{\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2}}=G$ расщепляется на три подуровня, так как подуровни $\mu=\pm \frac{1}{2}$ смещаются симметричным образом, а оба подуровня, имеющие $\mu=\pm \frac{3}{2}$, остаются несмещенными (в первом приближении) как невырожденные в электрическом поле при наличии оси третьего порядка.

Для группы октаэдра O поле, направленное вдоль оси четвертого порядка, не расщепляет не только вырожденные уровни, но и дважды вырожденные уровни $E_{0, 2}$. Действительно, каждому дважды вырожденному уровню соответствуют подуровни $\mu=0$ и $\mu=2$, а такие подуровни являются невырожденными в электрическом поле при наличии оси четвертого порядка и поэтому не смещаются в магнитном поле. Дважды вырожденные уровни $E_{\pm \frac{1}{2}}$ и $E_{\pm \frac{3}{2}}$ трижды вырожденные уровни $F_{0, \pm 1}$ и $F_{2, \pm 1}$ и четырежды вырожденные уровни $G_{\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}}$ расщепляются полностью, причем подуровни $\mu=0$ и $\mu=2$ не смещаются, а каждая пара подуровней $\mu=\pm 1$, $\mu=\pm \frac{1}{2}$, $\mu=\pm \frac{3}{2}$ дает

симметричное расщепление, величина которого определяется эффективным магнитным квантовым числом $M_{\text{эфф}}$. В частности, для уровней $F_{0,\pm 1} = F_0$ и $F_{2,\pm 1} = F_2$, возникающих при расщеплении уровней свободного иона с $J=1, 2, 3$ и 4 (см. табл. 45), получаются значения $M_{\text{эфф}}$, соответствующие $\mu = \pm 1$ приведенные в табл. 57 [77].

Таблица 57

Значения $M_{\text{эфф}}$ для уровней F_0 и F_2

Значение J	1	2	3	4
Уровень	F_0	F_2	F_0 F_2	F_0 F_2
Значение $M_{\text{эфф}}$	1	1	$\frac{3}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$

Ожидаемые картины магнитного расщепления линий для групп кубической симметрии легко определить, приняв во внимание правила отбора $\Delta\mu = 0$ для π -составляющих и $\Delta\mu = \pm 1$ для σ -составляющих. Например, для группы октаэдра O при комбинировании трижды вырожденных уровней $F_{0,\pm 1} = F_0$ и $F_{2,\pm 1} = F_2$ с невырожденными уровнями A_0 и A_2 и дважды вырожденными уровнями $E_{0,2} = E$ будут получаться две σ -составляющие (рис. 25), образующие дублет с расщеплением $2g\mu_0 H M_{\text{эфф}}$; значения $M_{\text{эфф}}$ при малых J даются табл. 57.

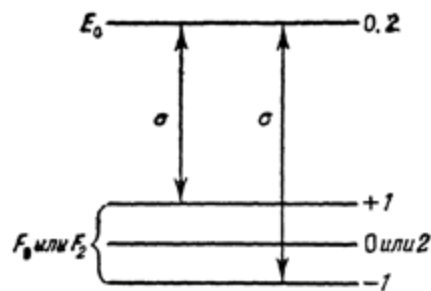


Рис. 25. Дублет, получающийся при переходе между дважды вырожденным и трижды вырожденным состояниями.

До сих пор мы рассматривали смещения уровней в первом приближении, определяемые формулами (12.3) или (12.9), дающими линейную зависимость расщепления от напряженности магнитного поля. Таким образом, мы ограничивались линейным явлением Зеемана. В этом приближении невырожденные уровни не смещаются под действием поля. Когда магнитное поле уже нельзя считать слабым,

следует учитывать смещение уровней во втором приближении, пропорциональное H^2 и не равное нулю для невырожденных уровней. При этом слабыми мы называем поля, дающие расщепления Δ_H , малые по сравнению с расщеплениями Δ_E , обусловленными электрическими полями кристаллической решетки.

Полагая согласно оценке на стр. 191 $\Delta_H \sim 5 \text{ см}^{-1}$, мы можем считать при расщеплениях Δ_E порядка 100 см^{-1} поле достаточно слабым ($\Delta_H \ll \Delta_E$ *). Но это будет справедливо лишь при отсутствии близких уровней в картине расщепления уровней в кристалле. А мы уже подчеркивали, что имеется тенденция к группировке невырожденных уровней с $\mu = 0$ и $\mu = \frac{n}{2}$ в тесные пары; эта тенденция тем сильнее, чем ближе поле к цилиндрически-симметричному. Для таких пар поле уже не будет слабым, а если расстояние между составляющими пары много меньше Δ_H , то мы получим

*) Мы оценивали в § 11 величину $\mu_0 H$ при поле порядка $100\,000$ эрстед; однако и при меньших полях — порядка нескольких десятков тысяч эрстед — та же величина может получаться за счет множителей g и $M_{\text{эфф}}$ в формулах (12.9).

случай сильного поля ($\Delta H \gg \Delta E$). При переходе от слабого к сильному полю наблюдается, как известно [10, 39], явление Пашена-Бака — картина расщепления перестает быть симметричной и вместо отдельной картины расщепления для каждого уровня постепенно получается общая картина расщепления близких уровней. В интересующем нас случае двух близких невырожденных уровней они сначала смещаются пропорционально H^2 в противоположных направлениях, расстояние между ними увеличивается и в пределе, когда оно становится большим по сравнению с первоначальным расстоянием (т. е. когда $\Delta H \gg \Delta E$), вновь получается линейная зависимость от H (рис. 26).

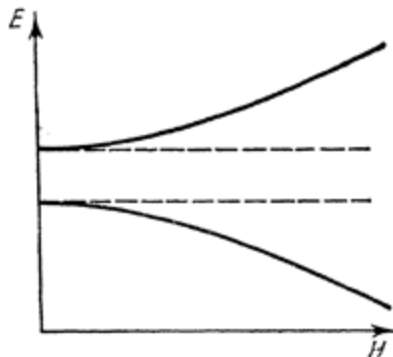


Рис. 26. Зависимость расщепления от напряженности магнитного поля.

Эффект Пашена-Бака должен наблюдаться и для близких вырожденных уровней, когда величины их расщепления ΔH станут сравнимыми с их расстоянием ΔE . Асимметрии в картинах расщепления, обнаруженные в ряде случаев Беккерелем [76], естественным образом объясняются описанными причинами. Смещения составляющих, соответствующих $+\mu$ и $-\mu$, оказываются уже неодинаковыми. Асимметрия положений сопровождается появлением различия в интенсивности этих составляющих («асимметрией интенсивностей»).

Изложенные выше результаты могут быть выведены с помощью квантовой механической теории возмущений при учете свойств симметрии волновых функций $\Psi_{J,\mu}$, характеризующих состояния иона в поле кристаллической решетки, и волновых функций $\Psi_{J,M}$, характеризующих состояния свободного иона или иона в поле цилиндрической симметрии [77].

Если мы имеем для иона в кристалле при наличии выделенной оси C_n симметрии порядка n дважды вырожденный уровень, соответствующий значениям $\pm|\mu|$ кристаллического квантового числа μ ($0 < |\mu| < \frac{n}{2}$)*, то его подуровни будут описываться собственными функциями $\Psi_{J,+|\mu|}$ и $\Psi_{J,-|\mu|}$. Эти функции можно выразить через собственные функции в поле цилиндрической симметрии $\Psi_{J,M}$, соответствующие данному μ согласно соотношениям [см. (7.2)]

$$M \equiv +|\mu| \pmod{n} \quad \text{и} \quad -M \equiv -|\mu| \pmod{n}. \quad (12.12)$$

При этом получим:

$$\Psi_{J,+|\mu|} = \sum_M a_{J,M} \Psi_{J,M} \quad \text{где} \quad M \equiv +|\mu| \pmod{n} \quad (12.13)$$

и

$$\Psi_{J,-|\mu|} = \sum_M a'_{J,M} \Psi_{J,-M}, \quad \text{где} \quad -M \equiv -|\mu| \pmod{n}; \quad (12.14)$$

функции $\Psi_{J,M}$ и $\Psi_{J,-M}$, отличающиеся направлением вращения вокруг выделенной оси и содержащие множители вида $e^{iM\varphi}$ и $e^{-iM\varphi}$ соответственно, либо просто взаимно сопряженные, либо еще различаются множителем -1 .

Такое же соотношение имеется и для коэффициентов $a_{J,M}$ и $a'_{J,-M}$ [69]

$$a'_{J,-M} = \pm a_{J,M}^*, \quad \text{т. е.} \quad |a'_{J,-M}|^2 = |a_{J,M}|^2. \quad (12.15)$$

Когда симметрия приближается к цилиндрической, в разложениях (12.13) и (12.14) для каждого уровня остается лишь один член, соответствующий определенному M , и

* В случае $\mu = 0$ и $\mu = \frac{n}{2}$, как было показано, получаются невырожденные уровни.

пары функций $\Psi_{J, +|\mu|}$, $\Psi_{J, -|\mu|}$ заменяются парами функций $\Psi_{J, M}$, $\Psi_{J, -M}$. В этом случае диагональный матричный элемент энергии возмущения в магнитном поле (11.6) совпадает с (11.7) и смещение уровней согласно (11.8) равно

$$\pm \mu_0 g H M, \quad (12.16)$$

что и дает (12.3).

Отметим, что если в выражении для потенциала решетки учитывать только члены второго порядка, то при выделенной оси порядка не ниже третьего всегда получается цилиндрическая симметрия. Действительно, если выражать потенциал в прямоугольных координатах, выбирая эту ось за ось z , мы получим [см. (8.7)]:

$$V = V_0 + az^2 + b(x^2 + y^2). \quad (12.17)$$

Только для оси второго порядка коэффициенты при x^2 и y^2 могут быть различными. Потенциал (12.17) обладает, как легко видеть, цилиндрической симметрией. Отступления от цилиндрической симметрии будут определяться членами более высокого порядка. Так как расщепление уровней зависит от четной части потенциала решетки (см. стр. 148), то надо учитывать в первую очередь члены четвертого порядка и затем члены шестого порядка. Для кристаллов кубической системы потенциал вообще не содержит членов второго порядка и разложение его четной части начинается с членов четвертого порядка (см. стр. 145), которые обуславливают сильное перемешивание функций с различными значениями M , так что смысл сохраняет лишь квантовое число μ . Вообще, перемешивание будет тем сильнее, чем меньше отношение членов второго порядка к членам четвертого порядка, за меру которого можно принять величину «тетрагональности» [60]

$$\frac{\frac{r_0^2}{2!} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0}{\frac{r_0^4}{4!} \left(\frac{\partial^4 V}{\partial z^4} \right)_0}. \quad (12.18)$$

Рассмотрим сдвиг уровней в общем случае, когда состояния в поле осевой симметрии не совпадают с состояниями в поле цилиндрической симметрии и описываются функциями (12.13) и (12.14). В первом приближении мы получаем смещения

$$\Delta E = \int \Psi_{J, +|\mu|}^* V_H \Psi_{J, +|\mu|} d\tau \text{ для } +|\mu| \quad \left. \begin{array}{l} \text{и} \\ \Delta E = \int \Psi_{J, -|\mu|}^* V_H \Psi_{J, -|\mu|} d\tau \text{ для } -|\mu|. \end{array} \right\} \quad (12.19)$$

Подстановка выражений (12.13) и (12.14) дает в силу того, что матричные элементы оператора V_H , недиагональные относительно M , обращаются в нуль, и учитывая (12.15),

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_{+|\mu|} &= \sum_M |a_{J, M}|^2 \int \Psi_{J, M}^* V_H \Psi_{J, M} d\tau = \\ &= \sum_M |a_{J, M}|^2 M g \mu_0 H = g \mu_0 H \sum_M |a_{J, M}|^2 M \\ \text{и} \\ \Delta E_{-|\mu|} &= - \sum_M |a'_{J, -M}|^2 M g \mu_0 H = -g \mu_0 H \sum_M |a_{J, M}|^2 M. \end{aligned} \right\} \quad (12.20)$$

Вводя обозначение

$$\sum_M |a_{J, M}|^2 = M_{\text{эфф}}, \quad (12.21)$$

мы получаем смещения уровней на $\pm g \mu_0 H M$, т. е. приходим к результату (12.9). Благодаря тому, что при заданном J максимальное значение $M = J$, $M_{\text{эфф}}$ может быть того же порядка (некоторые из коэффициентов $a_{J, M}$ могут быть близки к единице). Если известен явный вид функций (12.13) и (12.14), то значения $M_{\text{эфф}}$ находятся без труда. Например, в поле, обладающем октаэдрической симметрией (группа O), при $J = 3$ собственные функции для трижды вырожденного уровня F_0 при $J = 3$ имеют (для случая одного электрона: $J = L = 3$) при $\mu = \pm 1$ [60] следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{J, +|\mu|} &= \Psi_{3, +1} = \sqrt{\frac{5}{8}} c Y_{3, 3}(\theta, \varphi) - \sqrt{\frac{3}{8}} c Y_{3, -1}(\theta, \varphi), \\ \Psi_{J, -|\mu|} &= \Psi_{3, -1} = \sqrt{\frac{5}{8}} c Y_{3, -3}(\theta, \varphi) - \sqrt{\frac{3}{8}} c Y_{3, 1}(\theta, \varphi). \end{aligned} \right\} \quad (12.22)$$

где c — множитель, одинаковый для обеих функций*), а $Y_{J, M}(\vartheta, \varphi)$ — шаровые функции. Множитель $a_{J, M}$ в (12.21) равен $\sqrt{\frac{5}{8}}$ при $M = 3$ и $-\sqrt{\frac{3}{8}}$ при $M = -1$, что дает:

$$M_{\pi\phi\phi} = \sum_M |a_{J, M}|^2 M = \frac{5}{8} \cdot 3 - \frac{3}{8} \cdot 1 = \frac{12}{8} \quad (12.23)$$

— значение, приведенное в табл. 57. Аналогичным образом вычислены и остальные значения $M_{\pi\phi\phi}$ в этой таблице.

Для невырожденных уровней, получающихся, когда $\mu = 0$ или $\mu = \frac{n}{2}$, разложение (12.13) будет наряду с $\Psi_{J, M}$ всегда содержать и $\Psi_{J, -M}$ (так как M будет целым кратным $n/2$) и собственную функцию всегда можно выбрать вещественной. В частности, в простейшем случае одного электрона, без учета спина, получим, полагая $J = l$ и $M = m$ **):

$$\psi_{l, \mu} = \sum_m a_{lm} \psi_{lm}(r, \vartheta) e^{im\varphi}, \text{ где } m \equiv \mu \pmod{n}. \quad (12.24)$$

Объединяя в сумме члены с $+m$ и $-m$, мы придем, в зависимости от того, имеет ли место $a_{lm} = a_{l, -m}$ или $a_{lm} = -a_{l, -m}$ ***) , к разложению по косинусам или по синусам:

$$\left. \begin{aligned} \psi'_{l, m} &= \sum_{m \geq 0} b'_{lm} \psi_{lm}(r, \vartheta) \cos m\varphi \\ \psi''_{l, m} &= \sum_{m \geq 0} c'_{lm} \psi_{lm}(r, \vartheta) \sin m\varphi, \end{aligned} \right\} \quad (12.25)$$

которые в предельном случае цилиндрической симметрии сводятся к функциям

$$\psi_{lm}(r, \vartheta) \cos m\varphi \text{ и } \psi_{lm}(r, \vartheta) \sin m\varphi. \quad (12.26)$$

Среднее значение мнимого оператора энергии возмущения в магнитном поле (11.6) (операторы L_z и S_z содержат множитель $\hbar/2\pi i$) для состояния, характеризуемого вещественной волновой функцией, будет тождественно равно нулю, и поэтому в первом приближении невырожденные уровни не смещаются в магнитном поле ****).

Однако недиагональные элементы оператора (11.6), наоборот, не будут равны нулю, и поэтому во втором приближении получается смещение уровней, пропорциональное квадрату напряженности поля [см. (11.9)].

Для случая, когда данному $\mu = 0$ или $n/2$ соответствуют два близких невырожденных уровня энергий E_1 и E_2 , легко рассчитать влияние магнитного поля [77]. Уровни будут близки при близости поля к цилиндрическому, а тогда можно ограничиться рассмотрением функций $\Psi_{J, -M}$ и $\Psi_{J, M}$. В случае одного электрона мы воспользуемся функциями (12.26). Магнитное поле вызовет явление Пашена-Бака, и соответственно этому мы представим функции в магнитном поле в виде

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= A\psi_{lm}(r, \vartheta) e^{-im\varphi} + B\psi_{lm}(r, \vartheta) e^{im\varphi} \text{ (уровень } E_1) \\ \psi_2 &= -B\psi_{lm}(r, \vartheta) e^{-im\varphi} + A\psi_{lm}(r, \vartheta) e^{im\varphi} \text{ (уровень } E_2), \end{aligned} \right\} \quad (12.27)$$

где

$$A^2 + B^2 = 1 \quad (12.28)$$

*) Он включает зависимость от расстояния r электрона от ядра и содержит нормировочную постоянную.

**) В ψ_{lm} включена радиальная функция и угловая функция $P_{lm}(\cos \vartheta)$.

***). Можно показать, что в электрическом поле кристаллической решетки коэффициенты невырожденных собственных функций нулевого приближения должны удовлетворять таким условиям.

****) Для случая одного электрона, без учета спина, обращение в нуль матричного элемента $(V_H)_{mm}$ непосредственно вытекает из того, что оператор L_z имеет вид $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$, а собственные функции — вид (12.25).

и в отсутствии магнитного поля $A = B = \frac{1}{\sqrt{2}}$. С увеличением напряженности поля H эти функции будут стремиться к функциям $\psi_{lm}(r, \vartheta) e^{im\varphi}$ и $\psi_{lm}(r, \vartheta) e^{-im\varphi}$, т. е. A будет стремиться к 1, а B — к нулю. Пусть уровни E_1 и E_2 комбинируют с дважды вырожденным уровнем энергии, для которого, например, $m' = m + 1$ и который соответственно описывается функциями

$$\left. \begin{aligned} \psi' &= \psi_{l\pm 1, m+1}^* = \psi_{l\pm 1, m+1}(r, \vartheta) e^{-i(m+1)\varphi} \\ \psi'' &= \psi_{l\pm 1, m+1} = \psi_{l\pm 1, m+1}(r, \vartheta) e^{i(m+1)\varphi} \end{aligned} \right\} \quad (12.29)$$

Пусть, далее, этот уровень расщепляется в магнитном поле на два уровня с энергиями $E' = E - (m+1)\mu_0 H$ и $E'' = E + (m+1)\mu_0 H$. Мы будем иметь четыре перехода, вероятности которых пропорциональны A^2 и B^2 .

$$\left. \begin{aligned} \text{переход } E_1 \rightarrow E' & \quad \text{вероятность} \sim A^2 \\ \text{переход } E_2 \rightarrow E'' & \quad \text{вероятность} \sim A^2 \\ \text{переход } E_1 \rightarrow E'' & \quad \text{вероятность} \sim B^2 \\ \text{переход } E_2 \rightarrow E' & \quad \text{вероятность} \sim B^2 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} & \text{сильные переходы } (A \rightarrow 1), \\ & \text{слабые переходы } (B \rightarrow 0). \end{aligned} \quad (12.30)$$

При этом переходы $E_1 \rightarrow E'$ и $E_2 \rightarrow E''$, связанные с увеличением m , будут поляризованы по кругу в направлении, обратном переходам $E_2 \rightarrow E'$ и $E_1 \rightarrow E''$, связанным с уменьшением m .

Схема этих переходов и ожидаемая картина расщепления изображены на рис. 27. На схеме более вероятные переходы показаны жирными линиями. С увеличением напряженности поля более слабая пара линий должна совсем исчезать, так как в пределе будут происходить лишь переходы $E_1 \rightarrow E'$ и $E_2 \rightarrow E''$. Мы получили объяснение расщепления первоначальной линии на четыре — объяснение квадруплета Беккереля (см. выше, стр. 237) с его характерными особенностями.

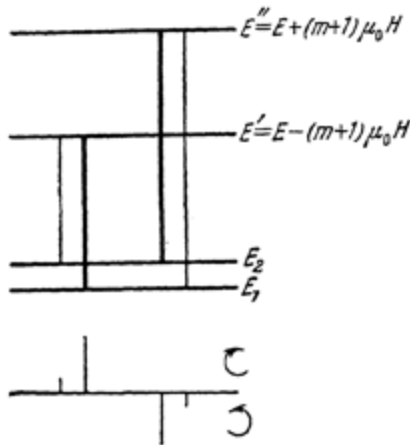


Рис. 27. Расщепление в магнитном поле на четыре составляющих (квадруплет Беккереля).

Рассмотрим теперь вопрос о зависимости интенсивности составляющих в картине зеемановского расщепления от температуры. Такая зависимость наблюдается при изучении явления Зеемана для линий поглощения ионов редкоземельных элементов в кристаллах [76]. С понижением температуры одна из составляющих дублета (как правило, более коротковолновая) усиливается. Получается асимметрия интенсивности, гораздо более выраженная, чем асимметрия интенсивности, связанная с квадратичным явлением Зеемана (см. стр. 239).

Объяснение температурной зависимости не представляет затруднений. Если наименьший уровень иона в кристалле является дважды вырожденным, то в магнитном поле он расщепляется и при достаточно низкой температуре большинство атомов будет находиться на более глубоком подуровне (на рис. 24 состояние — M). Соответственно этому в поглощении будет усиливаться переход, начинающийся с этого подуровня, за счет перехода, начинающегося с другого подуровня, а общая интенсивность поглощения не изменится. Усиливающаяся составляющая будет более коротковолновой, если знаки смещений комбинирующих подуровней будут обратными или если при одинаковых знаках смещений нижний подуровень расщеплен больше верхнего (см. рис. 24). Последнее должно часто иметь место, так как для основных состояний ионов редких

земель магнитные моменты обычно весьма велики. Разумеется, если дважды вырожденный основной уровень комбинирует с невырожденным возбужденным уровнем, то всегда усиливается коротковолновая составляющая.

До сих пор мы считали магнитное поле совпадающим по направлению с выделенной осью кристалла или, для кристаллов кубической системы, совпадающим с одной из эквивалентных осей наивысшего порядка. Поле произвольного направления можно разложить на составляющую вдоль рассматриваемой оси и на составляющую, перпендикулярную к этой оси. Последняя, как можно показать [77, 78] в случае кристаллов, не принадлежащих к кубической системе, вызывает расщепление уровней в первом приближении (линейное явление Зеемана) лишь в определенных случаях. Эти случаи перечислены в табл. 58. Соответствующие результаты относятся как к случаю поворотных осей порядка n , так и к случаю инверсионных осей *). Для кристаллов кубической системы поле всегда имеет составляющие вдоль одной из эквивалентных осей наивысшего порядка, и поэтому всегда получается расщепление, соответствующее полю, параллельному оси кристалла.

Таблица 58

Уровни, для которых магнитное поле, перпендикулярное к оси кристалла, вызывает линейное явление Зеемана

Порядок оси	Число электронов	Кристаллическое квантовое число уровней
$n = 3$	четное	$\mu = \pm 1$
	нечетное	$\mu = \pm \frac{1}{2}$
$n = 2$	нечетное	$\mu = \pm \frac{1}{2}$
$n = 4$	нечетное	$\mu = \pm \frac{1}{2}$ и $\mu = \pm \frac{3}{2}$
$n = 6$	нечетное	$\mu = \pm \frac{1}{2}$ и $\mu = \pm \frac{5}{2}$

Результаты для случая поля, перпендикулярного к выделенной оси, могут быть получены, если рассмотреть энергию возмущения (11.4), представив ее в виде

$$V_H = H_x \mathcal{M}_x + H_y \mathcal{M}_y + H_z \mathcal{M}_z. \quad (12.31)$$

Составляющие \mathcal{M}_x и \mathcal{M}_y магнитного момента по осям x и y пропорциональны соответствующим выражениям $L_x + 2S_x$ и $L_y + 2S_y$ и их диагональные матричные элементы равны нулю в отличие от диагонального матричного элемента составляющей \mathcal{M}_z , пропорциональной $L_z + 2S_z$. Недиагональные матричные элементы $(\mathcal{M}_x)_{\mu\mu'}$ и $(\mathcal{M}_y)_{\mu\mu'}$ отличны от нуля при $\mu' = \mu \pm 1$ [см. (9.100)]. Поэтому в общем случае они будут обуславливать лишь квадратичное явление Зеемана. Однако если дважды вырожденный уровень состоит из подуровней со значениями μ , различающимися на ± 1 , то и в первом приближении получается расщепление за счет отличия от нуля матричного элемента энергии возмущения, связывающего соответствующие два состояния между собой. При нечетном числе электронов различаются на 1 квантовые числа $\mu = +\frac{1}{2}$ и $\mu = -\frac{1}{2}$ для вырожденного уровня с $\mu = \frac{1}{2}$. То же имеет место для уровня с $\mu = \pm \frac{n-1}{2}$. В самом деле $\mu = +\frac{n-1}{2}$ и $\mu = -\frac{n-1}{2}$ отличаются на $n-1$, что

*) Различать эти два случая, как делает Гельвеге [78], нет никакой надобности. Результаты в обоих случаях получаются одинаковые.

эквивалентно отличию на 1, так как

$$\mu = -\frac{n-1}{2} \equiv -\frac{n-1}{2} + n = \frac{n+1}{2} \pmod{n}. \quad (12.32)$$

При $n=4$ мы получаем отличие на 1 для $\mu = \pm \frac{3}{2}$, а при $n=6$ — для $\mu = \pm \frac{5}{2}$. При четном числе электронов отличаются на 1 состояния $\mu = +1$ и $\mu = -1$ при $n=3$, так как $\mu = -1$ эквивалентно $\mu = +2$ (а $\mu = +1$ эквивалентно $\mu = -2$). Таким образом, мы получаем все результаты, приведенные в табл. 58.

В заключение отметим, что возможен случай, когда магнитное поле расщепляет уровни иона в кристалле на число составляющих, равное $2J+1$. Это может иметь место для состояний с $L=0$, т. е. для состояний с $J=S$, когда магнитный момент атома является чисто спиновым. Электрическое поле кристаллической решетки, не действующее на спин непосредственно, не расщепляет такой уровень и он остается вырожденным с кратностью $2J+1$. Магнитное поле снимает это вырождение, ориентируя спин и вызывая полное расщепление уровня. В частности, для основного уровня $^8S_{7/2}$ конфигурации f^7 (см., например, табл. 22 и 32) должно получаться расщепление в магнитном поле на $2 \cdot \frac{7}{2} + 1 = 8$ подуровней, что и наблюдается на опыте для гадолиния [232]. В действительности электрическое поле решетки все же вызывает некоторое расщепление, правда очень малое (порядка 1 см^{-1}). Это расщепление обусловлено взаимодействием спин-орбита и должно учитываться при точном решении задачи о действии внешнего магнитного поля на ион в кристалле. Подобная задача была решена для иона гадолиния в электрическом поле кубической симметрии [79].

§ 13. ПАРАМАГНЕТИЗМ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Парамагнетизм ионов редкоземельных элементов, как и парамагнетизм вообще, связан с ориентацией магнитных моментов ионов под действием магнитного поля. Преимущественным направлением ориентации является на-

правление поля, что выражено тем сильнее, чем ниже температура.

Простейший случай представляет парамагнетизм свободных ионов, основной уровень которых E_1 лежит глубже следующего уровня E_2 на величину

$$E_2 - E_1 \gg kT. \quad (13.1)$$

Для таких ионов минимальная энергия возбуждения много больше средней энергии теплового движения kT . В этом случае парамагнетизм обуславливается исключительно магнитным моментом иона в основном состоянии. Уровень E_1 с заданным значением квантового числа J расщепляется согласно (11.2) и (11.1) на $2J+1$ равноотстоящих составляющих, соответствующих значениям проекций магнитного момента на направление поля, равным

$$\mathcal{M}_H = -Mg\mu_0. \quad (13.2)$$

На рис. 28 показано расщепление уровня с $J=4$.

Благодаря тому что относительные числа атомов в состояниях с различными M пропорциональны множителям

$$e^{-\frac{\Delta E_M}{kT}} = e^{-\frac{Mg\mu_0 H}{kT}}, \quad (13.3)$$



Рис. 28. Расщепление уровня с $J=4$ в магнитном поле.

сумма проекций магнитных моментов отдельных атомов на направление поля отлична от нуля. Это приводит к появлению парамагнетизма, причем магнитная восприимчивость χ выражается известной формулой Ланжевена, имеющей вид [23, 25]

$$\chi = \frac{n\mathfrak{M}^2}{3kT} \quad \text{при} \quad g\mu_0 H \ll kT, \quad (13.4)$$

где n — число атомов в единице объема, \mathfrak{M}^2 — величина квадрата магнитного момента, равная

$$\mathfrak{M}^2 = g^2 \mu_0^2 J(J+1). \quad (13.5)$$

Величина магнитного момента равна

$$\mathfrak{M} = \sqrt{\frac{3\chi kT}{n}}. \quad (13.6)$$

Если выражать магнитный момент в магнетонах Бора, мы получим:

$$\frac{\mathfrak{M}}{\mu_0} = g \sqrt{J(J+1)} = \sqrt{\frac{3\chi kT}{n\mu_0^2}}. \quad (13.7)$$

Значения магнитных моментов для основных состояний трехзарядных ионов лантаноидов, вычисленные по формуле (13.7), приведены в табл. 59.

Таблица 59

Магнитные моменты ионов лантаноидов

Элемент		Конфигурация трехзарядного иона	Основной уровень E_1	Значение g	Теоретическое значение магнитного момента		Значения магнитного момента, вычисленные из экспериментальных данных
порядковый номер	название				для основного уровня	эффективное значение $\mathfrak{M}_{\text{эфф}}$ [23]	
57	La	—	$1S_0$	—	0,00	0,00	диамагнитен
58	Ce	$4f$	$2F_{5/2}$	0,857	2,54	2,56	2,39
59	Pr	$4f^2$	$3H_4$	0,800	3,58	3,62	3,60
60	Nd	$4f^3$	$4I_{9/2}$	0,727	3,62	3,68	3,62
61	Pm	$4f^4$	$5I_4$	0,600	2,68	2,83	
62	Sm	$4f^5$	$6H_{7/2}$	0,286	0,84	1,55 ($\sigma = 33$) 1,65 ($\sigma = 34$)	1,54
63	Eu	$4f^6$	$7F_0$	—	0,00	3,40 ($\sigma = 33$) 3,51 ($\sigma = 34$)	3,61
64	Gd	$4f^7$	$8S_{7/2}$	2,000	7,94	7,94	8,2
65	Tb	$4f^8$	$7F_6$	1,500	9,7	9,7	9,6
66	Dy	$4f^9$	$6H_{15/2}$	1,333	10,6	10,6	10,5
67	Ho	$4f^{10}$	$5I_8$	1,250	10,6	10,6	10,5
68	Er	$4f^{11}$	$4I_{13/2}$	1,200	9,6	9,6	9,5
69	Tm	$4f^{12}$	$3H_6$	1,167	7,6	7,6	7,2
70	Yb	$4f^{13}$	$2F_{7/2}$	1,143	4,5	4,5	4,4
71	Lu	$4f^{14}$	$1S_0$	—	0,00	0,00	диамагнитен

Эти значения вычислены, исходя из предположения, что трехзарядные ионы лантаноидов имеют, помимо замкнутых внутренних оболочек и оболочки $5s^25p^6$, оболочку типа $4f^k$ и что самыми глубокими мультиплетными термами являются термы, удовлетворяющие правилу Гунда (см. табл. 32). При этом учтено, что значение J для основного уровня (наиболее глубокого уровня самого глубокого мультиплетного терма) должно быть минимальным возможным при $k < 7$ (нормальные мультиплеты, см. стр. 69) и максимальным возможным при $k > 7$ (обращенные мультиплеты, см. там же). Ионы La и Lu, как не обладающие постоянными магнитными моментами, должны быть диамагнитными,

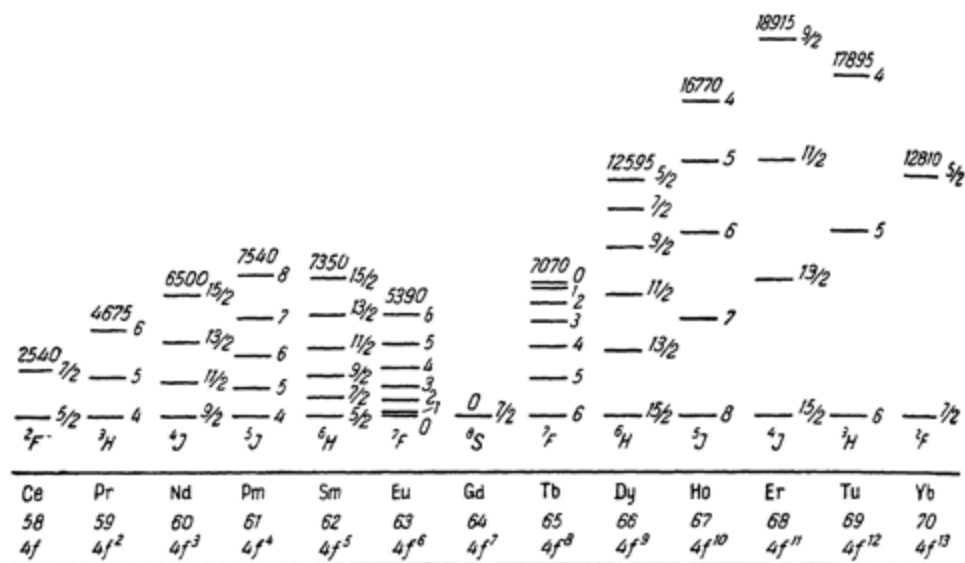


Рис. 29. Ожидаемое расщепление самых глубоких мультиплетных термов ионов лантаноидов, вычисленное при значении постоянной экранирования $\sigma = 34$. Цифры сверху указывают общую ширину мультиплетного терма в см^{-1} .

что и наблюдается в действительности. Для всех остальных ионов на опыте обнаруживается парамагнетизм [23, 25]. При этом для всех ионов, кроме Sm и Eu, значения магнитных моментов, вычисленные из экспериментальных данных *) (с учетом поправки на диамагнетизм) и приведенные в табл. 59, очень хорошо совпадают с теоретическими значениями магнитных моментов ионов, находящихся в основном состоянии. Это является чрезвычайно убедительным доказательством наличия у ионов редкоземельных элементов оболочек типа $4f^k$. Расхождения для Sm и Eu объясняются неприменимостью простой формулы (13.4) и вытекающей из нее формулы (13.7) вследствие нарушения условия (13.1). Для этих элементов первый возбужденный уровень E_2 должен лежать сравнительно близко к основному уровню E_1 . На рис. 29 показано ожидаемое расщепление самых глубоких мультиплетных термов для ионов лантаноидов, вычисленное по формулам (4.27), (4.44), (4.62) и (4.74), полагая постоянную экранирования $\sigma = 34$. Для всех лантаноидов, за исключением Eu и Sm, разность $E_2 - E_1$ значительно превышает 1000 см^{-1} , т. е. очень велика по сравнению с энергией теплового

*) Данные относятся к опытам Кабрера с кристаллами сульфатов редкоземельных элементов [23]. Относительно применимости формул для парамагнетизма свободных ионов к атому, см. ниже, стр. 250.

движения, составляющей при обычных температурах ($\sim 300^\circ\text{K}$) около 200 см^{-1} . Таким образом, условие (13.1) выполняется. Для Sm разность энергии равна

$$E_2 - E_1 = E(^6H_{7/2}) - E(^6H_{5/2}) \approx 930\text{ см}^{-1} (\text{Sm}) \quad (13.8)$$

и уже сравнима с kT , а для Eu эта разность равна

$$E_2 - E_1 = E(^7F_1) - E(^7F_0) \approx 250\text{ см}^{-1} (\text{Eu}) \quad (13.9)$$

и лишь немного превосходит kT . Расчеты, произведенные Ван-Флеком и Франк [23, 80] с учетом роли возбужденных уровней, позволили найти теоретические значения эффективного магнитного момента этих ионов

$$\frac{M_{\text{эфф}}}{\mu_0} = \sqrt{\frac{3\chi kT}{n \mu_0^2}}, \quad (13.10)$$

которые и нужно сравнивать со значениями магнитного момента, вычисленными из опытных данных. Теоретические значения эффективного магнитного момента приведены в табл. 59. Для Sm и Eu действительно получаются совсем другие значения, чем для основного уровня. Эти значения зависят от выбора σ ; в табл. 59 они даны для $\sigma = 33$ и 34. Мы видим, что и для Sm и Eu получается согласие с опытом. На рис. 30 сравнение теоретических данных

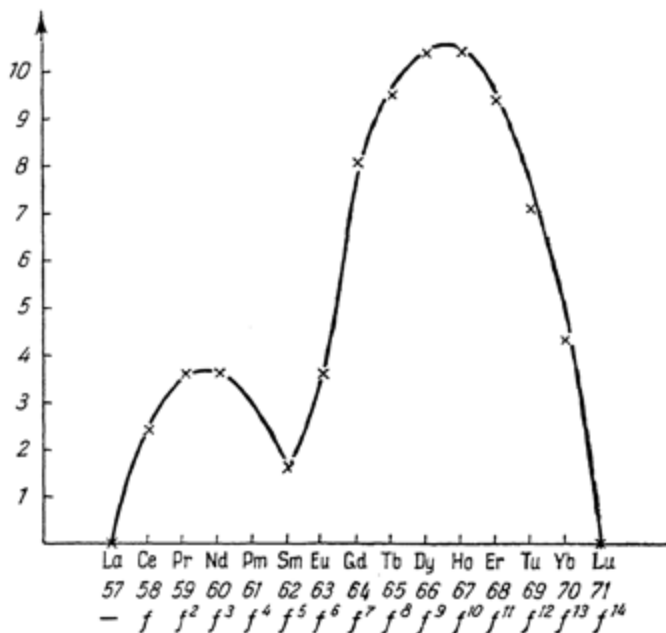


Рис. 30. Сравнение вычисленных значений эффективных магнитных моментов ионов лантаноидов (сплошная кривая) с экспериментальными значениями (крестики) [23].

с экспериментальными произведено графически. График отчетливо показывает также и зависимость парамагнетизма ионов редкоземельных элементов от порядкового номера элемента. Мы имеем два максимума — для Pr и Nd и для Dy и Ho. Последний максимум больше в силу того, что основные уровни обращенных термов ионов с оболочками типа f^k , где $k > 7$, обладают

большими J , чем основные уровни нормальных термов ионов с оболочками типа f^k , где $k < 7$.

Для актиноидов общий ход зависимости парамагнетизма ионов, как функции от порядкового номера, должен быть аналогичен ходу парамагнетизма для лантаноидов. Для ионов лантаноидов и актиноидов с тем же числом f -электронов можно ожидать в тех случаях, когда парамагнетизм обусловлен лишь основным уровнем, одинаковых значений магнитных моментов. У ионов

типа Sm^{3+} и Eu^{3+} , для которых играют роль и возбужденные уровни, парамагнетизм должен быть меньше в силу большей величины мультиплетных расщеплений для актиноидов по сравнению с лантаноидами. На рис. 31 сопоставлены значения магнитной восприимчивости для ионов лантаноидов и актиноидов, обладающих тем же числом f -электронов [42, 246] *). Мы видим, что для Pu^{3+} и Am^{3+} значения χ действительно меньше, чем для Sm^{3+} и Eu^{3+} . Заметно меньшие значения для других ионов актиноидов, видимо, обусловлены влиянием расщепления уровней ионов в электрических полях окружающих частиц

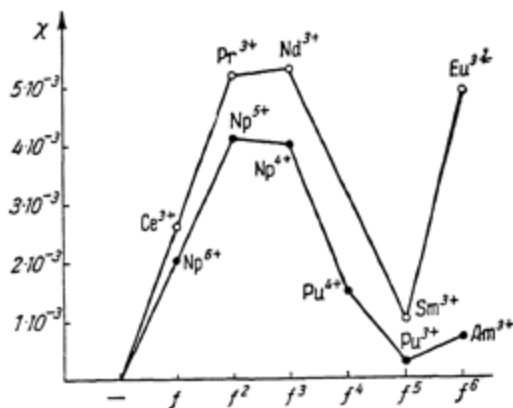


Рис. 31. Сравнение значений магнитных восприимчивостей для ионов лантаноидов и актиноидов [42, 246].

сти (см. стр. 250), которое для актиноидов должно быть больше, чем для лантаноидов. Хотя численного согласия и не получается, но порядок величины магнитной восприимчивости и особенно ее зависимость от числа внешних электронов полностью подтверждают наличие у ионов актиноидов конфигураций типа $5f^k$ и находятся в резком противоречии с предположением о конфигурациях, содержащих электроны $6d$ [246].

Рассмотрим более подробно теорию парамагнетизма ионов редкоземельных элементов.

Прежде всего выведем формулу (13.4). Среднее значение проекции магнитного момента на направление поля равно

$$\overline{M}_H = - \frac{\sum_{M=-J}^{+J} M g \mu_0 e^{-\frac{M g \mu_0 H}{kT}}}{\sum_{M=-J}^{+J} e^{-\frac{M g \mu_0 H}{kT}}} \quad (13.11)$$

Разлагая, при условии $g \mu_0 H \ll kT$, показательную функцию в ряд, имеем:

$$e^{-\frac{M g \mu_0 H}{kT}} \approx 1 - \frac{M g \mu_0 H}{kT} + \dots \quad (13.12)$$

Получающаяся в числителе при подстановке (13.12) в (13.11) сумма $\sum_{M=-J}^{+J} M g \mu_0$ обращается в нуль и остаются лишь члены, содержащие $1/kT$; в знаменателе этими

*) Данные относятся к водным растворам.

членами можно пренебречь и положить его равным $2J+1$. Мы находим:

$$\overline{\mathfrak{M}}_H = \frac{1}{2J+1} \frac{g^2 \mu_0^2 H}{kT} \sum_{M=-J}^{+J} M^2. \quad (13.13)$$

Но сумма по M от M^2 будет равна

$$\sum_{M=-J}^{+J} M^2 = \frac{J(J+1)(2J+1)}{3}, \quad (13.14)$$

независимо от того, является ли J целым или полуцелым*). Поэтому

$$\overline{\mathfrak{M}}_H = \frac{g^2 \mu_0^2 H}{3kT} J(J+1). \quad (13.15)$$

Полный магнитный момент единицы объема равен

$$n\overline{\mathfrak{M}}_H = \frac{ng^2 \mu_0^2 H J(J+1)}{3kT} = \chi H, \quad (13.16)$$

откуда мы получаем:

$$\chi = \frac{n}{3kT} g^2 \mu_0^2 J(J+1) = \frac{n\mathfrak{M}^2}{3kT}, \quad (13.17)$$

т. е. формулу (13.4).

В формулу (13.17) входит квадрат магнитного момента, пропорциональный квадрату полного момента количества движения, являющегося при отсутствии поля постоянной величины. В действительности выражение $g^2 \mu_0^2 J(J+1)$ представляет собой среднее значение квадрата оператора полного магнитного момента иона (11.5) [23]:

$$\overline{\mathfrak{M}}^2 = \left(\frac{e}{2mc}\right)^2 (\vec{L} + \vec{S})^2. \quad (13.18)$$

В отличие от полного момента количества движения иона

$\mathfrak{J} = \mathfrak{L} + \mathfrak{S}$ полный магнитный момент $\mathfrak{M} = -\frac{e}{2mc} (\mathfrak{L} + 2\mathfrak{S})$

не является постоянной величины. С модельной точки зрения это объясняется тем, что вектор $\mathfrak{L} + 2\mathfrak{S}$ не совпадает по направлению с вектором \mathfrak{J} (рис. 32) и имеет составляющую, перпендикулярную к \mathfrak{J} , которая прецессирует вокруг направления \mathfrak{J} вместе с \mathfrak{L} и \mathfrak{S} . Скорость подобной высокочастотной прецессии велика по сравнению со скоростью низкочастотной прецессии вектора \mathfrak{J} вокруг направления поля**). Недиagonalные матричные элементы квадрата магнитного момента \mathfrak{M}^2 будут отличны от нуля. Во втором приближении теории возмущений получается поправка к значению магнитной восприимчивости (13.17), выражающаяся через эти матричные элементы и аналогичная поправке второго приближения к энергии в случае явления Зеемана [см. (11.9)]. Эта поправка соответствует высокочастотной прецессии перпендикулярной составляющей магнитного момента \mathfrak{M} вокруг направления вектора \mathfrak{J} и в отличие от (13.17) не зависит от температуры [23]. Так же как и поправка (11.9), она определяется матричными элементами, для которых $J' = J \pm 1$, и содержит в знаменателе разности энергий $E_{J'} - E_J$. Поэтому она является существенной, когда первый возбужденный уровень $E_2 = E_{J'}$ лежит

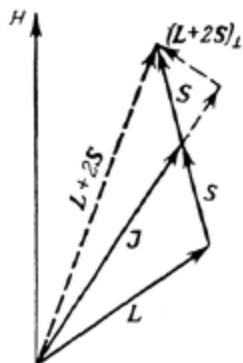


Рис. 32. Схема прецессии полного магнитного момента.

*) В правильности этой формулы легко убедиться, подставляя $J+1$ вместо J . При этом сумма увеличивается на $2(J+1)^2$. При $J = \frac{1}{2}$ и $J = 1$ сумма равна $\frac{1}{2}$ и 2 соответственно, т. е. равна $\left(-\frac{1}{2}\right)^2 + \left(+\frac{1}{2}\right)^2$ и $(-1)^2 + (+1)^2$.

**) Это справедливо в интересующем нас случае, когда мультиплетное расщепление очень велико по сравнению с расщеплением в магнитном поле, т. е. когда $E_2 - E_1 \gg \mu_B H$.

достаточно близко к основному уровню $E_1 = E_J$, как это имеет место для Eu и Sm (см. рис. 29).

Для магнитной восприимчивости мы получаем вместо (13.17) формулу

$$\chi = \frac{n\mathfrak{M}^2}{3kT} + n\alpha, \quad (13.19)$$

где поправка второго приближения обозначена через $n\alpha$.

Член $n\alpha$ в (13.19) необходимо учитывать при наличии возбужденного уровня, близкого к основному. Однако в этом случае необходимо принять во внимание также и то, что часть ионов будет находиться в возбужденном состоянии за счет невыполнения условия (13.1). Число ионов в состоянии с энергией E_J будет пропорционально множителю

$$(2J+1) e^{-\frac{E_J}{kT}} \quad (13.20)$$

[в отличие от (13.3) вес состояний неодинаков и пропорционален $2J+1$], и магнитную восприимчивость следует вычислять по формуле

$$\chi = \frac{\sum_J \chi_J (2J+1) e^{-\frac{E_J}{kT}}}{\sum_J (2J+1) e^{-\frac{E_J}{kT}}}, \quad (13.21)$$

где

$$\chi_J = \frac{n\mathfrak{M}_J}{3kT} + n\alpha_J. \quad (13.22)$$

По этой формуле и были рассчитаны значения магнитных проницаемостей, при помощи которых вычислены эффективные значения (13.10) магнитного момента, приведенные в табл. 59 [80]. Учет члена $n\alpha_J$ оказывается очень существенным, особенно в случае Eu, для нормального уровня которого ($J=0$) $\mathfrak{M}_J = \mathfrak{M}_0 = 0$.

Изложенные выше теоретические результаты относились к парамагнетизму свободных ионов. Хорошее согласие с экспериментальными данными для магнитных восприимчивостей ионов в кристаллах и растворах получается лишь при обычных температурах [23, 26]. При низких температурах наблюдаются значительные отступления экспериментальных значений $\mathfrak{M}_{эф}/\mu_0$ от теоретических, что вполне понятно, так как в действительности ионы в кристаллах и растворах не являются свободными, что должно сказываться тем сильнее, чем ниже температура. Как мы указывали (см. стр. 145), величины расщеплений уровней ионов под действием электрических полей окружающих частиц (ионов и дипольных молекул) имеют порядок 100 см^{-1} , т. е. тот же порядок, что и энергия теплового движения при обычных температурах. При этих условиях ионы достаточно равномерно распределяются по подуровням, получающимся из первоначального уровня кратности $2J+1$, когда он расщепляется в электрическом поле, и формулы, выведенные для свободных ионов, приближенно применимы. Наоборот, при достаточно низких температурах распределение будет неравномерным, и в предельном случае, когда

$$E_2 - E_1 \gg kT, \quad (13.23)$$

где E_1 и E_2 — энергии двух самых глубоких подуровней, все ионы будут находиться на основном подуровне E_1 . Если этот подуровень невырожденный, то он в первом приближении будет немагнитным *). Наоборот, если этот

*) Среднее значение магнитного момента иона в невырожденном состоянии равно нулю (ср. стр. 241). Именно по этой причине невырожденные уровни в первом приближении не смещаются в магнитном поле.

подуровень будет вырожденным, то ему может соответствовать значительный магнитный момент благодаря большим возможным значениям эффективного магнитного квантового числа $M_{\text{эфф}}$ [см. стр. 236, а также формулу (12.21)].

Для дважды вырожденного уровня, расщепляющегося согласно (12.9), мы вместо (13.11) получим среднее значение проекции магнитного момента на направление поля, равное

$$\overline{M}_H = - \frac{-M_{\text{эфф}} g^2 \mu_0^2 e \frac{M_{\text{эфф}} g^2 \mu_0^2 H}{kT} + M_{\text{эфф}} g^2 \mu_0^2 e \frac{M_{\text{эфф}} g^2 \mu_0^2 H}{kT}}{e \frac{M_{\text{эфф}} g^2 \mu_0^2 H}{kT} + e \frac{M_{\text{эфф}} g^2 \mu_0^2 H}{kT}}, \quad (13.24)$$

что при $g^2 \mu_0^2 H \ll kT$ дает:

$$\overline{M}_H = \frac{M_{\text{эфф}}^2 g^2 \mu_0^2 H}{kT}, \quad (13.25)$$

откуда

$$\chi = \frac{n}{kT} g^2 \mu_0^2 M_{\text{эфф}}^2. \quad (13.26)$$

При $M_{\text{эфф}}$, близком к J , значение χ согласно (13.26) может даже превосходить значение χ согласно (13.17).

Для случая, когда самый глубокий подуровень невырожденный, магнитная восприимчивость при низких температурах будет определяться лишь высокочастотным членом λ в формуле (13.19), получающимся во втором приближении. Соответственно этому магнитная восприимчивость будет при понижении температуры стремиться к постоянной величине, а не возрастать как $1/T$.

Если расщепление основного уровня иона в электрическом поле кристаллической решетки известно из спектроскопических данных, магнитная восприимчивость χ при низких температурах может быть рассчитана как функция температуры. Когда экспериментальные данные о расщеплении основного уровня отсутствуют, можно, сделав определенные предположения о симметрии электрического поля, рассчитать относительные положения подуровней в картине расщепления и найти вид зависимости χ от температуры. Если найденная на опыте зависимость имеет именно такой вид, то опытные данные позволяют вычислить абсолютную величину расщепления и, следовательно, определить положения подуровней. Подобные расчеты, в основу которых были положены различные предположения о симметрии потенциала, действующего на ион в решетке, были выполнены рядом исследователей [80—83, 86]. Следует, однако, подчеркнуть, что при таких расчетах нет уверенности в том, что те же результаты не могли бы быть получены и при иных исходных предположениях. Поэтому выводы о положении подуровней в картине расщепления, полученные из температурной зависимости магнитной восприимчивости, являются недостаточно надежными и наличие расхождений с оптическими данными [81] не вызывает удивления. Сами методы расчета расщепления уровней, исходя из потенциала заданного вида, представляют несомненный методический интерес. В случаях, когда расщепление уровней известно из спектроскопических данных, сравнение вычисленных при помощи этих данных значений χ с опытными значениями может служить для проверки правильности интерпретации спектров соответствующих ионов редкоземельных элементов.

С магнитными свойствами ионов в кристаллах редкоземельных элементов связано подробно изученное Беккерелем [24] и обусловленное парамагнетизмом вращение плоскости поляризации, наблюдаемое в монокристаллах (Беккерель назвал его «парамагнитным вращением»). Вращение плоскости поляризации получается благодаря тому, что для дважды вырожденных уровней каждому из двух подуровней с квантовыми числами $+\mu$ и $-\mu$ соответствуют различные

скорости право- и левополяризованного света, распространяющегося вдоль направления магнитного поля *). При этом скорость правополяризованного света для уровня $+\mu$ будет такая же, как скорость левополяризованного света для уровня $-\mu$, и наоборот, скорость левополяризованного света для уровня $+\mu$ такая же, как скорость правополяризованного света для уровня $-\mu$. Поэтому направления вращений поляризации для уровней $+\mu$ и $-\mu$ будут противоположными. Если число атомов на обоих подуровнях одинаково, то результирующее вращение плоскости поляризации (когда переходам с уровней $+\mu$ и $-\mu$ соответствует одна неразрешенная линия) будет равно нулю. При неодинаковом числе атомов на двух подуровнях, что будет иметь место при достаточно низких температурах, компенсации не происходит и появляется вращение плоскости поляризации, которое зависит от отношения дополнительной энергии уровня в магнитном поле $M_{\text{эфф}} g \mu_0 H$ [см. (12.9)] к средней энергии теплового движения kT . Когда это отношение стремится к бесконечности (очень низкие температуры или очень сильные магнитные поля), величина вращения стремится к определенному пределу, а именно, к значению, соответствующему отдельному подуровню. Выведенные Крамерсом для различных случаев формулы [84, 85] находятся в согласии с опытными данными.

Наконец, следует упомянуть, что с точки зрения изучения расщепления уровней ионов редкоземельных элементов в кристаллах представляет интерес и исследование атомных теплостемкостей этих элементов [88].

*) Речь идет о скорости распространения света, частота которого соответствует переходу с рассматриваемого глубокого уровня на более высокий.

ЧАСТЬ II

ИСТОЛКОВАНИЕ СПЕКТРОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

§ 14. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О СПЕКТРАХ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

В настоящее время получен обширный экспериментальный материал по спектрам редкоземельных элементов. Все исследования можно разделить на две группы — исследования спектров свободных атомов и ионов в газовой фазе и исследования спектров ионов в кристаллах и в растворах.

В настоящем параграфе мы дадим краткий обзор экспериментальных данных как по спектрам свободных атомов и ионов, так и по спектрам ионов в кристаллах и растворах. В §§ 15—21 будут подробно рассмотрены вопросы интерпретации спектров свободных атомов и ионов, в основном — спектров испускания, а §§ 22—24 — вопросы интерпретации спектров поглощения и флуоресценции ионов в кристаллах и растворах. § 25 посвящен краткому обзору применений спектров редкоземельных элементов для аналитических целей.

Экспериментальные данные о спектрах свободных атомов и ионов

Общим для спектров испускания свободных атомов и ионов редких земель является их сложность. Число линий, выступающих на спектрограммах, зависит практически от интенсивности источника света и экспозиции и может достигать десятков тысяч. Во всяком случае, приходится иметь дело со спектрами, состоящими из тысяч или, по меньшей мере, из многих сот линий.

Спектры лантаноидов явились предметом многочисленных экспериментальных исследований, и в настоящее время накоплен большой фактический материал относительно атомных спектров испускания всех элементов этой группы в виде готовых таблиц наблюдаемых длин волн, включающих для каждого элемента тысячи линий*). Однако имеющийся материал не является равноценным. Характерной чертой старых исследований является ненадежность данных о принадлежности линий изученному элементу, так как при этих исследованиях обычно применялись недостаточно чистые препараты, что было связано с трудностью отделения редких земель друг от друга [35]. Ряд случаев неправильного отнесения линий к спектру данного элемента имеется и в более поздних таблицах длин волн Гариссона [259], как было показано

другими исследователями [261]. В более поздних исследованиях лантаноидов большое внимание обращалось на применение наиболее чистых препаратов при съемках спектров. И, тем не менее, часто наиболее интенсивные чувствительные линии одних элементов выступают в качестве слабых линий в спектрах других элементов. Особенно это относится к элементам второй половины группы лантаноидов, в частности к Tb, Er и Tu.

Для ряда элементов интенсивность линий в спектрах и само появление многих линий весьма сильно зависят от условий возбуждения, особенно при наличии примесей. Примером является спектр Eu. Разные исследователи получали весьма отличные спектры этого элемента. Так, Эдер на основе спектрального изучения фракций, содержащих Sm и Eu, приписал целую совокупность линий гипотетическому элементу «евросамарию» [257]. Как было показано позднее [261], около половины этих линий принадлежит Eu, около четверти — Sm, а часть остальных обусловлена имевшимися в препаратах Эдера примесями, в частности присутствием Nd. Другому гипотетическому элементу «вельзию» тот же Эдер [257] приписал совокупность линий во фракции Tb и Dy; большинство этих линий принадлежит в действительности Tb [261] и, повидимому, при условиях возбуждения, применявшихся Эдером, усиливается в присутствии Dy. Были неоднократные попытки обнаружить спектроскопическим путем элемент 61 [3]. Однако приписываемые ему линии всегда оказывались принадлежащими другим элементам. Лишь после искусственного получения в 1946 г. этого элемента [33], названного прометием (Pm), был исследован его действительный спектр [110].

Приведенные примеры показывают, что к вопросу об отнесении наблюдающихся линий к спектру данного элемента нужно подходить очень осторожно. При сравнении данных для различных элементов следует исходить из спектров, получаемых в одинаковых условиях возбуждения.

Сопоставимые данные о спектрах испускания лантаноидов были опубликованы в 1945 г. Гаттерером и Юнксом [261]. Они составили атлас спектров всех лантаноидов (кроме прометия, открытого позднее) при дуговом возбуждении (область спектра 2265—7600 Å) и при искровом возбуждении (область спектра 2265—4500 Å) и таблицы, содержащие длины волн всех наблюдающихся достаточно интенсивных линий.

Гаттерер и Юнкс производили съемку спектров при помощи спектрографов большой дисперсии (трехпризменных и двухпризменных). В атласе даны увеличенные изображения негативов, содержащих для каждого элемента три спектра различной интенсивности и спектр сравнения железа. Для наиболее интенсивных линий надписаны длины волн. Общая длина спектра в атласе (разбитая на 10 частей) составляет около 380 см, что соответствует линейной дисперсии в большей части спектра порядка 1—2 Å/мм (только при такой дисперсии получаются спектры, удобные для рассмотрения). Съемки производились в дуге постоянного тока (при токе 3—4 а) и в мощной искре с напряжением во вторичной обмотке 10 кВ. Для съемки применялись оксиды редких земель, растворенные в соляной кислоте максимальной чистоты; раствором пропитывались химически чистые угли, служившие электродами. Были выбраны наиболее чистые препараты оксидов, подбор которых производился путем параллельных спектральных исследований ряда имевшихся препаратов. Таблицы длин волн с указанием примерной интенсивности линий в десятибалльной шкале были составлены в соответствии с результатами съемок. В таблицы включены лишь линии, достаточно хорошо видимые на снимках и, несомненно, принадлежащие данному элементу. Для установления принадлежности линий сравнивались спектры различных элементов и учиты-

валось наличие загрязнений. Длины волн были взяты из наиболее точных предыдущих исследований, а частично вновь измерены авторами.

Числа линий, приведенных в таблицах Гаттерера и Юнкса для отдельных элементов, следующие:

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
1275	3207	2515	2927	—	3105	1879	2570	3432	3398	2875	3252
					Tu	Yb	Lu				
					2256	1476	455				(14.1)

Эти числа характеризуют сложность спектров. Следует иметь в виду, что в таблицы не включались очень многочисленные слабые линии.

Для Pm в 1951 г. были опубликованы данные, полученные на основании съемок в дуге и в искре для 2249 линий в области спектра 2337—6870 Å [110]. По своему виду спектр Pm сходен со спектрами других редкоземельных элементов, в частности со спектрами соседних элементов — Nd и Sm.

По своему характеру спектры лантаноидов можно разбить на две основные группы [111, 261]. К первой группе относятся: спектры La, стоящего в начале ряда лантаноидов и не являющегося типичным редкоземельным элементом, спектр Eu, стоящего в середине ряда, и спектры Tu, Yb и Lu, стоящих в конце ряда. Спектр Lu, собственно говоря, уже не имеет признаков спектра редкоземельного элемента. Эти спектры состоят из меньшего числа линий [см. (14.1)], но содержат очень интенсивные группы линий. Спектры Eu, Tu и Yb явно разбиваются на сравнительно простой спектр, состоящий из весьма интенсивных легко возбуждаемых линий, и сложный спектр, состоящий из многочисленных слабых и более трудно возбуждаемых линий.

Ко второй группе, наиболее типичной для редких земель, относятся спектры остальных элементов — Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er. Они содержат очень много линий и более однородны по своему виду. Если в спектрах соседних с Eu элементов — Sm и Gd — еще можно обнаружить распадение спектра на «простой» (хотя и более сложный и с менее интенсивными линиями, чем у Eu) и «сложный» (в отличие от Eu содержащий и довольно интенсивные линии), то в других спектрах этой группы, например в спектрах Ce и Pr, подобного распада нельзя обнаружить, и спектры являются мало характерными.

Соответственно можно и спектры второй группы разбить на две подгруппы. К первой подгруппе, содержащей более характеристичные спектры, можно отнести наряду с Eu и Gd также и Dy, Ho и Er, стоящие во второй половине ряда лантаноидов. Для всех этих спектров распадение спектра на «простой» и «сложный» в большей или меньшей степени заметно. Ко второй подгруппе можно отнести мало характеристичные спектры Ce, Pr, Nd, Pm, стоящих в первой половине ряда лантаноидов, а также спектр Tb. У всех этих спектров отсутствует распадение спектра на «простой» и «сложный». Особенно мало характеристичны спектры Ce и Tb, очень богатые линиями и вместе с тем не содержащие линий большой интенсивности. Именно эти спектры труднее всего для истолкования. В табл. 60 приведены данные о характере спектров лантаноидов. Разбивка на группы, хотя, разумеется, и является в известной степени условной, отражает действительные свойства спектров различных элементов ряда лантаноидов.

Общей чертой спектров редкоземельных элементов является значительное сходство спектров дуги и искры. В видимой области это особенно отчетливо проявляется в фиолетовой и синей частях спектра. Сходство спектров дуги

Таблица 60

Характер спектров лантаноидов

Элементы	Характеристика спектров			Группировка элементов по характеру спектров	Обозначение
	число линий	наличие очень интенсивных линий	распадение спектра на простой и сложный		
Lu	Не-большое	Есть	Только простой спектр	Первая группа	1
La	Не очень большое	Есть			
Eu, Tu, Yb	Не очень большое	Есть	Резкое распадение спектра на простой и сложный		
Sm, Gd, Dy, Ho, Er	Очень большое	Нет	Более или менее заметное распадение спектра на простой и сложный	Первая подгруппа	2а
Ce, Pr, Nd, Pm, Tb	Очень большое	Нет	Распадение спектра на простой и сложный отсутствует	Вторая подгруппа	

Вторая группа

и искры связано прежде всего с тем, что в спектрах дуги, особенно в их более коротковолновой части, преобладают линии не нейтральных, а однажды ионизованных атомов. Поэтому обычное наименование спектров нейтральных атомов «дугowymi», а спектров ионизованных атомов «искровыми» совершенно не соответствует действительному различию дуговых и искровых спектров редкоземельных элементов. Разумеется, при переходе от дуги к искре и применении более мощных видов искрового разряда степень ионизации возрастает и появляются линии дважды и трижды ионизованных атомов (в основном в далекой ультрафиолетовой области спектра), но уже в дуге степень ионизации такова, что спектр однажды ионизованных атомов выявляется в ней с большой интенсивностью, в значительной степени «забывая» спектр нейтральных атомов. Физическая причина этого состоит в сочетании низких потенциалов ионизации нейтральных атомов редких земель (для лантаноидов потенциалы ионизации первого отрываемого электрона, которым всегда является наиболее слабо связанный электрон 6s, составляет около 6 эв)* с низкими потенциалами возбуждения однажды ионизованных атомов. Аналогичная картина преобладания линий однажды ионизованных атомов над линиями нейтральных атомов получается и в спектрах астрономических источников, в частности в спектре солнечной хромосферы. Почти все наблюдаемые линии редкоземельных элементов оказываются линиями ионизованных атомов [89].

*) Примерное значение этой величины не вызывает сомнений. Однако в отношении точных значений ионизационных потенциалов надежные данные весьма немногочисленны (см. ниже, §§ 18 и 19). Данные Ролла и Пиккарди [91] не заслуживают большого доверия. Относительно ионизационных потенциалов см. также работу Яцимирского [92].

Совершенно необходимым условием для интерпретации спектров редкоземельных элементов ввиду их сложности, с одной стороны, и вследствие описанного выше сходства спектров дуги и искры, с другой, является предварительное отделение линий, соответствующих различным ступеням ионизации. В первую очередь необходимо отделение линий нормальных и однажды ионизованных атомов в спектре дуги*). Обычный способ выделения линий ионизованных атомов по их усилению при переходе от дуги к искре для редкоземельных элементов часто не дает вообще никаких результатов и, во всяком случае, не приводит к достаточно уверенной классификации линий по их принадлежности к нейтральным и ионизованным атомам. При этом следует иметь в виду, что для интерпретации спектров редких земель всегда желательно иметь также и данные о том, какие линии обладают более низким потенциалом возбуждения и какие более высоким; классификацию линий по ступеням ионизации следует дополнять более детальной классификацией линий по их потенциалам возбуждения.

Наилучшим способом разрешения всех этих задач является параллельное исследование спектров не только в дуге и в искре, но и в высокотемпературной электрической печи. В высокотемпературной печи спектр испускания получается за счет теплового возбуждения при сравнительно низкой (по сравнению с дугой) температуре, и поэтому он в основном принадлежит нейтральным атомам. Спектры испускания печи для лантаноидов сильно отличаются по внешнему виду от спектров дуги [89]. При более внимательном рассмотрении обнаруживается, что линии, наблюдаемые в печи и принадлежащие нейтральным атомам, появляются и в дуге, но как слабые линии, если только они не маскируются (что бывает очень часто) интенсивными линиями дуги, принадлежащими ионизованным атомам. В спектре искры эти линии отсутствуют. В дуге в синей и фиолетовой областях линии нейтральных атомов сильно маскируются линиями ионизованных атомов; они лучше видны в зеленой области, а в желтой и красной областях спектра линии ионизованных атомов уже слабы и значительная часть линий дуги принадлежит нейтральным атомам.

Исследуя спектр печи при различных температурах, можно установить и температурную классификацию линий. Чем выше температура, тем более высокие уровни атомов могут быть возбуждены. Конечно, эта классификация является довольно грубой, так как интенсивность заданной линии зависит не только от энергии возбуждения верхнего уровня, но и от вероятности соответствующего перехода. Тем не менее, и такая грубая классификация линий служит большим подспорьем при интерпретации спектров. Линии, возбуждаемые уже при самой низкой температуре, будут, вообще говоря, иметь наименьшие потенциалы возбуждения; при повышении температуры будут появляться все новые и новые линии. При достаточном повышении температуры наряду с линиями нейтральных атомов будут возбуждаться и линии однажды ионизованных атомов. Эти линии можно выделить путем сравнения их интенсивностей в спектрах печи, дуги и искры. Однако наиболее эффективным способом для отделения линий нейтральных от линий ионизованных атомов является добавление цезия к исследуемому элементу [279]. В печь вводится смесь изучаемого элемента с цезием. Благодаря низкому потенциалу ионизации (3,89 эв) цезий легко отдает свои электроны, возрастает комбинация ионизованных атомов исследуемого элемента с электронами и падает интенсивность соответствующих спектральных линий. Таким образом, в присутствии цезия интенсивность линий ионизованных атомов по сравнению с интенсивностью

*) Линии дважды ионизованных атомов, как правило, в дуге не появляются и для легко ионизируемых атомов, какими являются атомы редкоземельных элементов.

линий нейтральных атомов будет меньше, чем для чистого вещества. Этот метод особенно полезен тем, что позволяет отличить линии, получающиеся при переходах с высоких уровней нейтрального атома, от линий, получающихся при переходах с низких уровней ионизованного атома.

В электрической печи может быть исследован не только спектр испускания, но и спектр поглощения, знание которого оказывает большую помощь при интерпретации спектров. При поглощении получают линии, начинающиеся с низких уровней, возбуждаемых термически при заданной температуре. С увеличением температуры будут получаться линии, исходящие с более высоких нижних уровней.

Систематическое исследование спектров почти всех лантаноидов выполнил Кинг [89]. Он изучал параллельно спектры в печи, дуге и искре. В своих работах он применял высокотемпературную электрическую печь особой конструкции [278]. Эта печь представляет собой угольный цилиндр, нагреваемый электрическим путем до высокой температуры и находящийся в вакууме. Исследуемое вещество испаряется в печи, и наблюдается его спектр. Температуру в такой печи можно поддерживать со значительной точностью и доводить до 2800°C . При изучении спектра испускания наблюдаемые линии можно разделить (по Кингу) на пять температурных классов. К классам I и II относятся линии, появляющиеся уже при низких температурах ($2000\text{--}2100^{\circ}$), причем в класс I включают линии, имеющие меньшую температурную зависимость и поэтому соответствующие наиболее глубоким уровням возбуждения. Класс III включает линии, появляющиеся при средних температурах ($2300\text{--}2400^{\circ}$). Линии класса IV появляются при высоких температурах ($2600\text{--}2800^{\circ}$). Наконец, линии класса V либо появляются только в дуге, либо появляются и в печи при высокой температуре, но с малой интенсивностью.

Обычно большая часть линий ионизованных атомов принадлежит к классу V, и лишь некоторое их число относится к классам III и IV. Все линии классов I и II принадлежат, как правило, нейтральным атомам. Линии классов III и IV могут принадлежать как сильно возбужденным нейтральным, так и ионизованным атомам. В последнем случае их можно отличить по уменьшению интенсивности при добавлении цезия. Поскольку они возбуждаются в печи, т. е. чисто температурным способом, они должны исходить со сравнительно низких уровней ионизованного атома. В таблицах, приводимых в работах [89], линии ионизованных атомов всегда обозначены буквой E. Буквой A обозначаются линии, которые относительно гораздо интенсивнее в печи, чем в дуге.

Как уже указывалось выше, в печи могут быть исследованы и спектры поглощения. Для некоторых элементов (Eu, Gd) Кинг параллельно со спектрами испускания снимал и спектры поглощения. Для ряда элементов спектры поглощения в печи были получены Полем [90]. Спектры поглощения проще спектров испускания, так как линии поглощения исходят со сравнительно небольшого числа нижних уровней, с достаточной вероятностью возбуждаемых термически. При температурах порядка 3000°K , достигаемых в электрической печи с угольным цилиндром, величина kT , измеренная в см^{-1} , составляет примерно 2000 см^{-1} . Поэтому, принимая во внимание температурное распре-

деление атомов по уровням согласно закону $e^{-\frac{E_i - E_0}{kT}}$, где $E_i - E_0$ — разность энергии возбуждаемого и нормального уровней, следует ожидать линий поглощения преимущественно с уровней, лежащих выше основного не больше чем на $10\,000\text{--}20\,000 \text{ см}^{-1}$ (что соответствует значению множителя $e^{-\frac{E_i - E_0}{kT}}$ от $e^{-5} \approx \frac{1}{150}$ до $e^{-10} \approx \frac{1}{20\,000}$). В длинноволновой части спектра поглощения

будут преобладать легко возбуждаемые линии классов I и II; при переходе к коротким длинам волн начнут преобладать линии класса III, а затем и IV. Это очень отчетливо видно на примере спектра самария, когда поглощение происходит с семи глубоких уровней в интервале от 0 до 4000 см^{-1} . В видимой области спектра поглощения, вплоть до 4000 Å , возбуждаются почти исключительно линии классов I и II, в то время как в области короче 3000 Å наблюдаются, в основном, линии класса IV и, отчасти, класса III; линии же классов I и II полностью отсутствуют. Связь спектров поглощения и испускания схематически пояснена на рис. 33. Слева показаны переходы в поглощении. Возбуждение групп уровней b, c, d, e соответствует различным температурам в печи. Из рис. 33 видно, что среди линий заданного класса, т. е. исходящих с заданной группы верхних уровней, более длинноволновые будут наблюдаться лишь в испускании, а самые коротковолновые будут встречаться и в поглощении (переходы $c \rightarrow a$ в классе II, переходы $d \rightarrow a$ в классе III и т. д.), что оправдывается на опыте.

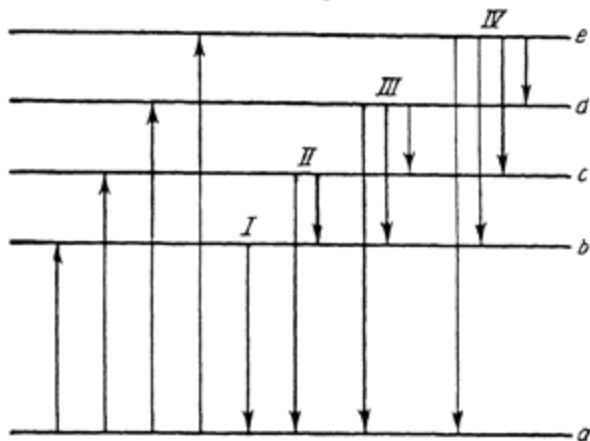


Рис. 33. Схема возбуждения линий различных температурных классов.

В табл. 61 приведены данные о классификации линий в спектрах лантаноидов, полученные на основе сравнительного исследования спектров печи, дуги и искры. Как видно из этой таблицы, для лантаноидов, стоящих в начале и середине ряда, имеются довольно полные данные о классификации линий, а для стоящих в конце ряда данных гораздо меньше, в частности для Er классификация по ступеням ионизации вообще отсутствует. Это и определило то, что до настоящего времени истолкованы, в основном, спектры элементов от La до Gd (кроме Pm), спектры Yb и Lu и, частично, спектр Th .

Для актиноидов, в противоположность лантаноидам, до настоящего времени опубликовано гораздо меньше данных о спектрах испускания отдельных элементов. Более подробно изучены спектры двух наиболее устойчивых элементов: Th и U . Для них классификация линий атомов установлена путем сравнения спектров дуги и искры при различных типах возбуждения. Гаттерер и Юнкс приводят в своем атласе вместе со спектрами лантаноидов и спектр Th . В соответствующей таблице длин волн содержится 3593 линии в области от 2265 до 7600 Å . Для урана Кисс, Гамфри и [Лоун [131] выделили путем сравнения спектров дуги и искры в области от 2900 до 11000 Å более 9000 линий, принадлежащих нейтральному урану. Таким образом, спектр урана чрезвычайно богат линиями. При этом следует, разумеется, учесть, что указанные авторы стремились к составлению возможно более полного списка линий UI и включали все слабые линии, которые при аналогичных исследованиях для лантаноидов не включались в таблицы.

Сравнительное исследование наиболее интенсивных линий актиноидов от Th до Am в области от 2650 до 4370 Å было выполнено в работе [134]. Приводимые в ней таблицы наиболее чувствительных линий содержат для Pa

Таблица 61

Сравнительное исследование спектров лантаноидов
в высокотемпературной печи, в дуге и искре

Элемент		Исследованная область спектра, Å	Число линий		
порядко- вый номер	обозначение		нейтраль- ного атома	однократно ионизован- ного атома	всего
57	La	8347 ————— 2798	465	230	695
58	Ce	7050 ————— 2970	1035	325	1360
59	Pr	6827 ————— 3111	505	515	1020
60	Nd	7005 ————— 2963	1985	875	2860
61	Pm*)		—	—	—
62	Sm	8718 ————— 2910	2800	1680	4480
63	Eu	10165 ————— 2109	2200	1750	3950
64	Gd**)	10677 ————— 2700	3045	2625	5670
65	Tb	4677 ————— 3837	480	250	730
66	Dy	4681 ————— 3837	330	205	535
67	Ho	4661 ————— 3837	115	50	165
68	Er*)		—	—	—
69	Tu	8018 ————— 3081	290	65	355
70	Yb	5800 ————— 2935	115	285	400
71	Lu	6463 ————— 2952	76	27	103

*) Pm и Er не исследованы.

**) В дуге и в искре спектр исследован до 2135 Å.

263 линии, для Pr 114 линий, для Pu 220 линий и для Am 227 линий. При этом оказывается, что для всех элементов, от Th до Pu включительно, получаются сложные спектры, содержащие большое число линий малой и сравнительно равномерной интенсивности, т. е. спектры, аналогичные спектрам лантаноидов от Ce до Sm (относящиеся ко второй группе спектров, см. стр. 255). В противоположность этому, спектр Am сравнительно прост и содержит ряд линий гораздо большей интенсивности, чем у других элементов. В этом отношении он аналогичен спектру Eu в группе лантаноидов (относящемуся к первой группе спектров). Аналогия между атомными спектрами актиноидов и лантаноидов является, таким образом, ясно выраженной. Мы еще вернемся к этому вопросу ниже (см. § 17, стр. 296).

Экспериментальные данные о спектрах ионов в кристаллах и растворах

Экспериментальный материал по спектрам ионов редкоземельных элементов в кристаллах и растворах очень велик. Он охватывает как спектры поглощения, так и спектры люминесценции. В настоящее время имеются обширные данные, относящиеся к следующим типам спектров:

1. Спектры поглощения ионов в растворах.

2. Спектры флуоресценции ионов в растворах.

3. Спектры поглощения ионов в кристаллах.

4. Спектры флуоресценции ионов в кристаллах.

Особенно много данных имеется для трехзарядных ионов лантаноидов, спектры которых изучались весьма подробно. Для некоторых лантаноидов, обнаруживающих валентность, отличную от трех (см. табл. 1), имеются данные о спектрах двухзарядных и четырехзарядных ионов *). Для актиноидов, обнаруживающих валентность, доходящую до шести, изучались спектры, соответствующие как трехзарядным, так и четырех-, пяти- и шестизарядным ионам.

В первую очередь нас будут интересовать данные о спектрах трехзарядных ионов лантаноидов, для которых весьма отчетливо обнаруживаются закономерности, связанные с постепенным заполнением оболочки $4f$, начиная с Ce (один электрон $4f$) и кончая Yb (тринадцать электронов $4f$). Наличие оболочки $4f^k$, заполненной определенным числом k f -электронов, соответствует характерный для этой оболочки спектр, состоящий из ряда полос, которые, вообще говоря, лежат в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. В более старых работах часто неправильно приписывали спектры ионов одних редкоземельных элементов ионам других. Подобные ошибки были связаны, как и в случае неправильного отнесения спектров свободных атомов, с недостаточной чистотой применявшихся для опытов веществ. В настоящее время, когда хорошо изучены спектры чистых веществ, эти спектры сами могут служить для установления наличия примесей одних редкоземельных элементов к другим (см. § 25).

В спектрах поглощения ионов наблюдаются полосы двух типов — сравнительно узкие полосы, лежащие в инфракрасной, видимой и близкой ультрафиолетовой областях, и широкие полосы, лежащие в более далекой ультрафиолетовой области и переходящие в континуум. Полосам поглощения первого типа соответствуют во флуоресценции узкие полосы. Для растворов и кристаллов обычно наблюдаются те же самые полосы, причем в кристаллах полосы первого типа расщепляются на отдельные линии, которые с понижением температуры становятся более резкими [46]. Линейчатая структура полос в некоторых случаях наблюдается и в растворах.

В настоящее время можно считать твердо установленным, что узкие полосы связаны с переходами между уровнями хорошо защищенной f -оболочки, а широкие — с переходом электрона из f -оболочки на более внешние оболочки иона. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в § 22.

Систематическое исследование спектров поглощения ионов лантаноидов в водных растворах в области спектра от 7000 до 2200 Å было выполнено Прандтлем и Шейнером [137]. На рис. 34 воспроизводится (в шкале частот вместо шкалы длин волн) их график, показывающий спектры поглощения хлоридов редкоземельных элементов от 7000 до 2300 Å**) при различных концентрациях. Последовательные ступени на графике, начиная от нижней, соответствуют убывающим концентрациям: N (нормальной — 1 грамм-атом на литр), $N/2$, $N/4$, $N/8$ и т. д. Характерным является наличие полос поглощения в длинноволновой области у элементов начала и конца группы лантаноидов и постепенного смещения полос поглощения в коротковолновую область для элементов, стоящих в центре группы. Для Gd первые полосы поглощения лежат около 3100 Å. В соответствии с этим меняется

*) В частности имеются данные для флуоресценции иона Eu^{++} в растворах [227, 228].

**) Были выбраны хлориды, так как ионы хлора не поглощают в ультрафиолетовой области, и поэтому спектры поглощения принадлежат исключительно ионам лантаноидов, чное наследие России"

и окраска растворов [137]. В табл. 62 приведены данные об этой окраске, причем элементы, ионы которых имеют конфигурации $4f^k$ и $4f^{14-k}$, помещены в один столбец [137, 196].

Таблица 62

Окраска растворов редкоземельных элементов

$4f$ и $4f^{13}$	$4f^2$ и $4f^{12}$	$4f^3$ и $4f^{11}$	$4f^4$ и $4f^{10}$	$4f^5$ и $4f^9$	$4f^6$ и $4f^8$	$4f^7$
Се бесцветная	Pr желто-зеленая	Nd красно-фиолетовая	Pm розовая	Sm желтая	Eu почти бесцветная	Gd бесцветная
Yb бесцветная	Ti бледно-зеленая	Er розовая	No коричне-вато-желтая	Dy бледная желто-зеленая	Tb почти бесцветная	

Систематическое изучение спектров флуоресценции ионов лантаноидов в растворах было произведено Зайделем и Ларионовым [43, 140]. Спектры флуоресценции, состоящие из узких полос, наблюдаются для Sm, Eu, Gd, Tb и Dy, т. е. для лантаноидов, стоящих в середине группы. В табл. 63 приведены данные для полос флуоресценции ионов этих элементов, наблюдаемых в растворах.

Спектры флуоресценции ионов лантаноидов в кристаллах и растворах исследовались также и в ряде других работ [144, 145, 147, 149—151].

Большое число работ посвящено изучению спектров поглощения кристаллов различных соединений редкоземельных элементов из группы лантаноидов. Исследовались два типа кристаллов — безводные кристаллы и кристаллогидраты*). Табл. 64 содержит сводные данные о спектрах поглощения

*) О структуре соединений редкоземельных элементов см. статью Ивероновой, Тарасовой и Уманского [36].

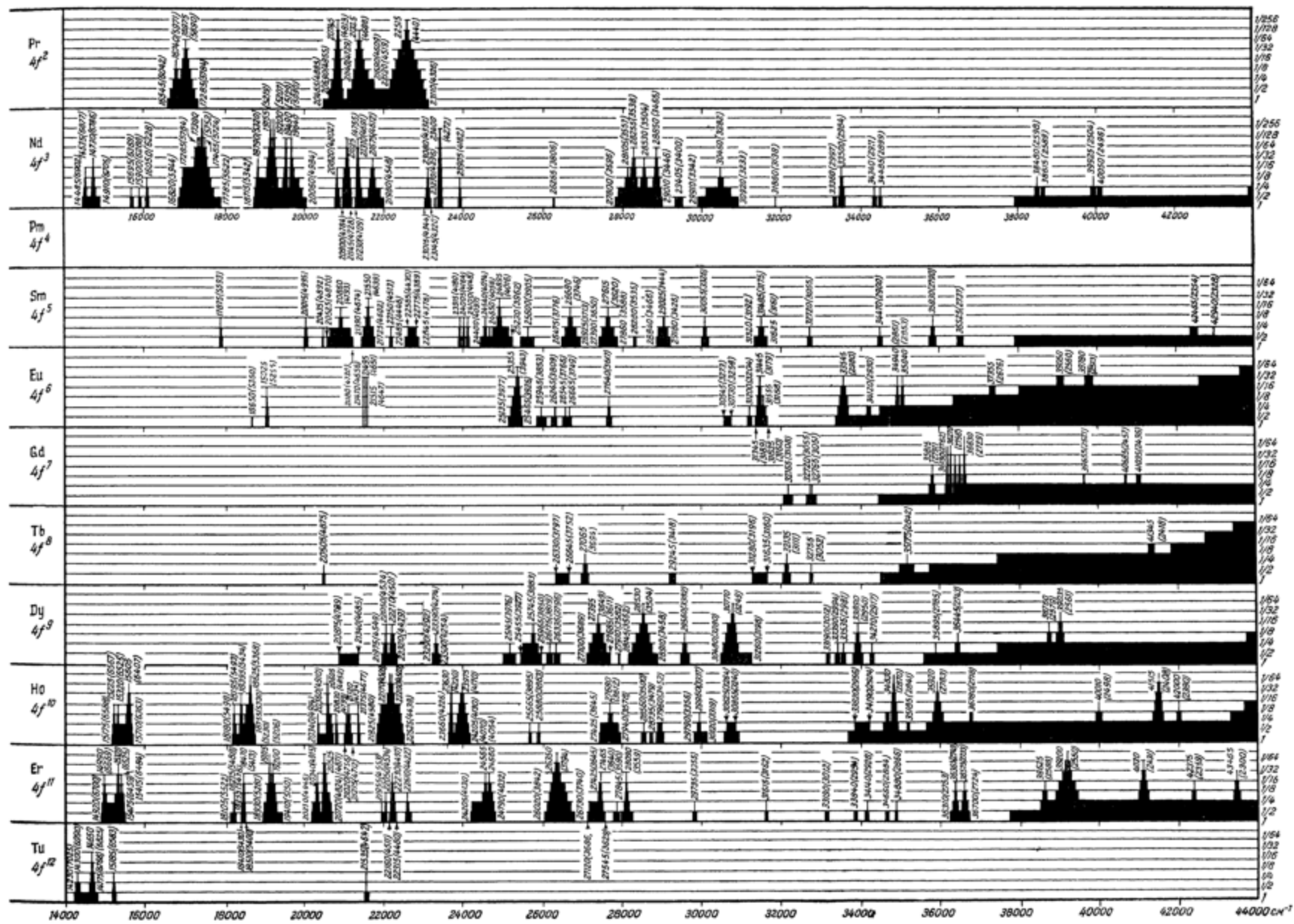


Рис. 34. График спектров поглощения ионов лантаноидов в водных растворах [137].

На графике указаны волновые числа (в см^{-1}) и в скобках — соответствующие им длины волн ($\text{в } \text{\AA}$).

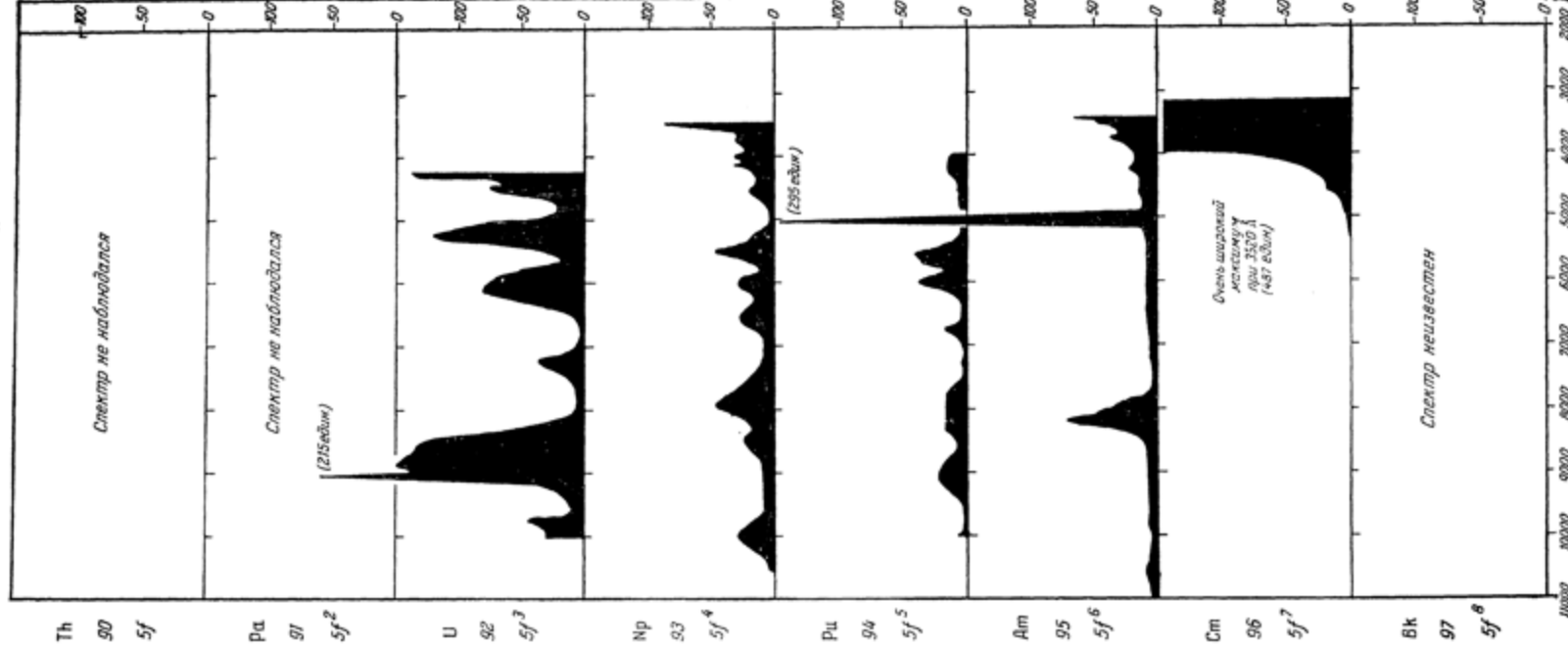
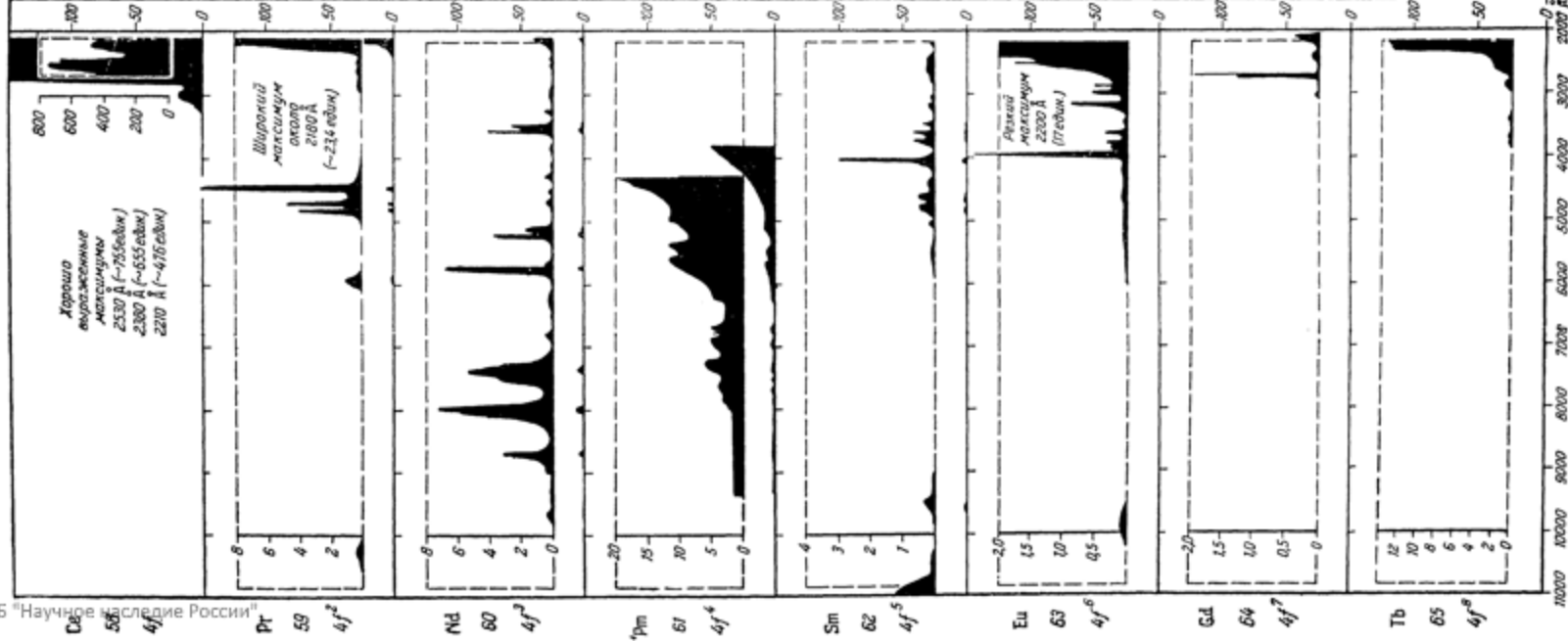


Рис. 35. График спектров поглощения ионов актиноидов и соответствующих им ионов лантаноидов [42].

Таблица 63

Полосы флуоресценции ионов лантаноидов в растворах

Элемент	Электрон- ная оболочка иона	Длины волн полос, Å
Sm	4f ⁵	6450, 6020, 5950, 5660, 5600
Eu	4f ⁶	6500, 6270, 6160, 6050, 5920, 5840, 5560, 5360, 5260
Gd	4f ⁷	3110
Tb	4f ⁸	6810, 6700, 6480, 6200, 5850, 5450, 4880
Dy	4f ⁹	6650, 5710, 4890, 4720

и флуоресценции кристаллов изученных соединений отдельных элементов. В ней указан тип спектра (поглощение, флуоресценция) и приведены ссылки на соответствующие работы*). Как показывает таблица, особенно много исследований было посвящено изучению сернокислых солей лантаноидов. Положение в спектре полос поглощения и флуоресценции ионов, входящих в состав различных соединений, мало зависит от типа соединения, но структура полос резко меняется при переходе от одних соединений к другим в соответствии с изменением электрических полей, действующих на ион (см. § 24). Наибольшее значение имеют данные, полученные при низких температурах, когда структура полос выявляется лучше всего. В табл. 64 ссылки на исследования, выполненные при температуре жидкого воздуха (а также жидкого азота и кислорода), отмечены звездочкой (*), а на исследования, выполненные при температуре жидкого водорода, — двумя звездочками (**).

Наиболее резко выраженная линейчатая структура спектров наблюдается у Eu и Sm. Для этих элементов линейчатая структура получается и при исследованиях спектров растворов. При этом она существенным образом зависит, как особенно хорошо показывают исследования Севченко [205, 206], от окружения иона в растворе.

Значительная часть исследований производилась в монокристаллах, причем в ряде работ были выполнены поляризационные измерения. При изучении поглощения света кристаллами, обладающими выделенной осью симметрии, поляризационные измерения обычно выполняются следующим образом. Спектр поглощения фотографируют, пропуская перпендикулярно к оси кристалла поляризованный свет. Для обыкновенного луча (колебания перпендикулярны к оси кристалла) и для необыкновенного луча (колебания параллельны оси кристалла) спектры, как правило, получаются разные.

Наряду со спектрами ионов лантаноидов последние годы изучались и спектры ионов актиноидов, которые обнаруживают значительное сходство со спектрами ионов лантаноидов, обладающих тем же числом f -электронов.

На рис. 35 показаны спектры поглощения трехзарядных ионов актиноидов в водных растворах в сопоставлении с соответствующими спектрами лантаноидов [42]. Ординаты пропорциональны коэффициентам поглощения. Как

*) В таблицу не включены данные по спектрам кристаллов соединений редкоземельных элементов со сложными органическими комплексами и по спектрам кристаллофосфоров. Относительно последних см. монографии Левшина [17] и Крегера [19], а также работу Дженинса и Мак Кеага [157].

Сводные данные по исследова

Элемент			Химический							
порядковый номер	обозначение элемента	оболочка трехзарядного иона	$M_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	$M(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	$M_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$	$M(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$M_2Zn_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$	$M_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$	$M_2Mn_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$	
58	Ce	4f	$[147]_{\phi} [164]_{\pi}^*$							
59	Pr	4f ²	$[73]_{\pi}^{**} [145]_{\pi}^* [168]_{\pi}^{**}$ $[172]_{\pi}^{**} [173]_{\pi}^{**} [176]_{\pi}^{**}$	$[168]_{\pi}^{**}$ $[173]_{\pi}^{**}$		$[173]_{\pi}^{**}$ $[176]_{\pi}^{**}$	$[173]_{\pi}^{**} [174]_{\pi}^{**}$ $[176]_{\pi}^{**} [180]_{\pi}^{**}$	$[168]_{\pi}^{**} [173]_{\pi}^{**}$ $[174]_{\pi}^{**}$	$[173]_{\pi}^{**}$	
60	Nd	4f ³	$[73]_{\pi}^{**} [145]_{\pi}^* [176]_{\pi}^{**}$ $[182]_{\pi}^{**} [184]_{\pi}^{**}$			$[176]_{\pi}^{**}$ $[182]_{\pi}^*$	$[176]_{\pi}^{**} [182]_{\pi}^{**}$ $[188]_{\pi}^* [180]_{\pi}^{**}$	$[182]_{\pi}^{**}$		
61	Pm	4f ⁴								
62	Sm	4f ⁵	$[145]_{\phi}^* [199]_{\pi}^*$	$[199]_{\pi}^{**}$						
63	Eu	4f ⁶	$[73]_{\pi}^{**} [145]_{\phi}^* [209]_{\phi}^* [217]_{\pi}^*$ $[220]_{\pi}^* [221]_{\phi} [229]_{\pi}^*$	$[229]_{\pi}^*$		$[209]_{\pi}^*$		$[209]_{\phi}^*$		
64	Gd	4f ⁷	$[230]_{\pi}^{**} [231]_{\phi}$	$[230]_{\pi}^{**}$	$[230]_{\pi}$	$[230]_{\pi}$				
65	Tb	4f ⁸	$[73]_{\pi}^{**} [145]_{\phi}^*$							
66	Dy	4f ⁹	$[145]_{\phi}^* [155]_{\pi}^{**} [229]_{\pi}^*$ $[237]_{\pi}^*$	$[237]_{\pi}^*$		$[237]_{\pi}^*$				
67	Ho	4f ¹⁰	$[145]_{\pi}^* [155]_{\pi}^{**} [238]_{\pi}^*$	$[238]_{\pi}^{**}$						
68	Er	4f ¹¹	$[73]_{\pi}^{**} [145]_{\pi}^* [155]_{\pi}^{**} [240]_{\pi}^*$ $[240]_{\pi}^*$			$[240]_{\pi}^*$		$[240]_{\pi}^*$		
69	Tm	4f ¹²	$[155]_{\pi}^{**} [241]_{\pi}^*$							
70	Yb	4f ¹³	$[242]_{\pi}^*$							

ров кристаллов солей лантаноидов *)

Таблица 64

кристалла										
$M(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$MCl_3 \cdot 6H_2O$	$MBr_3 \cdot 6H_2O$	$MI_3 \cdot 9H_2O$	MF_3	$M(C_6H_3Br_2SO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$MPO_4 \cdot 4H_2O$	$M_2(MoO_4)_3$	$M_2(WO_4)_3$	$M(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$	$M(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$
	$[164]_{\Pi}^*$								$[164]_{\Pi}^*$	
$[168]_{\Pi}^{**}$ $[173]_{\Pi}^{**}$					$[168]_{\Pi}^{**}$		$[168]_{\Pi}^{**}$			
$[182]_{\Pi}^{**}$ $[191]_{\Pi}^*$	$[182]_{\Pi}^{**}$ $[184]_{\Pi}^*$			$[187]_{\Pi}^*$						
$[199]_{\Pi}^{**}$	$[199]_{\Pi}^{**}$		$[199]_{\Pi}^{**}$				$[200]_{\Pi}^*$	$[200]_{\Pi}^*$		
$[209]_{\Phi\Pi}^*$ $[222]_{\Pi}^*$ $[229]_{\Pi}^*$	$[216]_{\Pi}^*$ $[217]_{\Pi}^*$ $[222]_{\Pi}^*$ $[229]_{\Pi}^*$	$[217]_{\Pi}^*$		$[214]_{\Pi}^*$ $[216]_{\Pi}^*$		$[209]_{\Phi\Pi}^*$			$[209]_{\Phi\Pi}^*$	$[209]_{\Phi\Pi}^*$
$[229]_{\Pi}^*$ $[230]_{\Pi}^{**}$	$[230]_{\Pi}$	$[230]_{\Pi}$								
$[229]_{\Pi}^*$ $[237]_{\Pi}^*$										
	$[242]_{\Pi}^*$								$[242]_{\Pi}^*$	

видно из рис. 35, между спектрами актиноидов и лантаноидов действительно имеется большое сходство, но поглощение актиноидов гораздо сильнее *).

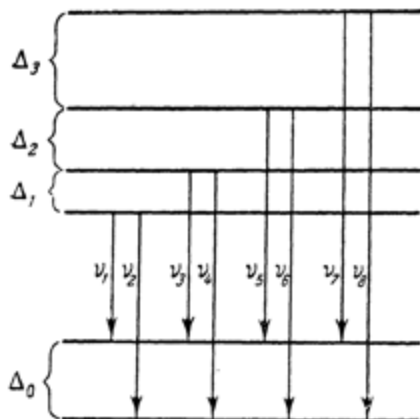
Для актиноидов проявляется сходство спектров между ионами различных элементов, но с тем же числом электронов $5f$. Так, спектр поглощения иона Pu^{+6} имеет сходство со спектром Np^{+6} , спектр Pu^{+5} — со спектром Np^{+4} и спектр Pu^{+4} — со спектром Np^{+3} [42].

Следует, однако, отметить, что имеющиеся данные по спектрам поглощения Np , Pu и Am в растворах [247—251, 253] еще недостаточно полны и сопоставимы.

Подробно изучены спектры поглощения и флуоресценции соединений урана [14]. Однако основной материал этих работ относится к спектрам уранила UO_2 , входящего в состав соединений урана в виде двухзарядного иона. Изучение спектров уранила представляет самостоятельную область исследования, не связанную непосредственно с изучением свойств атомов и ионов редкоземельных элементов, поэтому мы не будем рассматривать имеющиеся экспериментальные данные по спектрам уранила. Отметим лишь работы Севченко и Степанова [87], в которых был получен ряд важных результатов.

§ 15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СХЕМЫ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ СВОБОДНЫХ АТОМОВ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Задача интерпретации спектров свободных атомов редкоземельных элементов весьма трудна ввиду большой их сложности. Первым этапом решения данной задачи является нахождение общей схемы уровней энергии. В настоящем и следующем параграфах мы рассмотрим вопросы, связанные с определением схемы уровней, исходя из экспериментальных данных, т. е. из найденных опытным путем значений частот спектральных линий.



Непосредственному истолкованию спектров свободных атомов редкоземельных элементов будут посвящены последующие параграфы (§§ 17—21).

Определение схемы уровней по экспериментальным данным основано на применении комбинационного принципа. Прежде всего находят в спектре данного атома или иона повторяющиеся разности частот. Эти разности частот соответствуют (если совпадения разности частот не являются случайными, см. § 16) разностям энергий двух нижних (или верхних) уровней, при переходе на которые с различных верхних (или нижних) уровней и получаются соответствующие пары линий. На рис. 36

Рис. 36. Постоянные разности верхних и нижних уровней.

мы имеем одинаковые разности $\nu_2 - \nu_1$, $\nu_4 - \nu_3$, $\nu_6 - \nu_5$, $\nu_8 - \nu_7$, соответствующие расстоянию Δ_0 двух нижних уровней. Полученные результаты можно записать в виде таблицы из двух столбцов, причем разность линий, стоящих в первом и во втором столбцах, является постоянной.

В качестве примера мы приведем часть таблицы для пар линий, дающих постоянную разность частот $519,34 \text{ см}^{-1}$ в спектре Sm I [113], повторяю-

*) Поэтому для лантаноидов приведены данные не только в той же шкале, что и для актиноидов, но и в увеличенной шкале.

щуюся много десятков раз и соответствующую разности энергий двух нижних уровней (Δ_0 на рис. 36).

16957,83	(519,27)	17477,10
(305,84)		(305,99)
17263,67	(519,33)	17783,00
(149,51)		(149,61)
17413,18	(519,43)	17932,61
(563,02)		(562,86)
17976,20	(519,27)	18495,47

В скобках приведены разности между соседними значениями частот. Мы видим, что разности в пределах точности измерений, составляющей примерно $0,1 \text{ см}^{-1}$, совпадают. Разности частот линий, стоящих в различных строках, для каждой пары строк также постоянны и соответствуют разностям энергий верхних уровней ($\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ на рис. 36). Таким образом, в данном частном случае мы получаем два нижних и четыре верхних уровня, при переходах между которыми возникают восемь спектральных линий, частоты которых указаны в приведенной части таблицы.

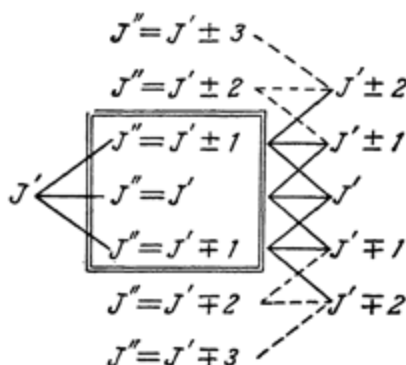
Подобная таблица является ядром для дальнейшего построения схемы уровней. Для этого в спектре ищут разности, совпадающие с разностями частот между строками таблицы; они будут, очевидно, соответствовать переходам с известных уровней с заданной разностью энергий на новые уровни. Значения соответствующих частот приходится помещать в таблице в новых столбцах. В случае спектра Sm I повторяется, например, разность $455,40 \text{ см}^{-1}$ между первой и третьей строками. Это дает нижний уровень, лежащий на $292,58 \text{ см}^{-1}$ ниже ранее полученных уровней. Соответствующие значения частот линий нужно поместить в новом столбце (левее первых двух). Найденная разность $292,58 \text{ см}^{-1}$ оказывается много раз повторяющейся в спектре, что дает новые верхние уровни, и т. д. Действуя подобным образом, можно получить таблицу, содержащую много строк и столбцов и соответствующую переходу между рядом нижних и рядом верхних уровней. В такой таблице, вообще говоря, будет много пустых мест в силу того, что не каждый верхний уровень будет комбинировать с каждым нижним вследствие наличия правил отбора. Основную роль при этом играет правило отбора (5.9) для квантового числа J , определяющего квантование полного момента количества движения атома и сохраняющего свой смысл, независимо от типа связи орбитальных и спиновых моментов (т. е. от того, имеет ли место случай нормальной связи или нет). Согласно этому правилу отбора

$$J' - J'' = \Delta J = \pm 1, 0, \quad (15.1)$$

где J' и J'' — квантовые числа верхнего и нижнего комбинирующих уровней

Как определить значения квантового числа J для исследуемых уровней? Сначала определяются относительные значения J следующим образом. Уровень с некоторым, пока неизвестным, J' будет комбинировать с тремя типами уровней — с уровнями $J'' = J' - 1$, $J'' = J$ и $J'' = J' + 1$. Другие уровни с тем же J' будут комбинировать с теми же уровнями $J'' = J' - 1$, J' , $J' + 1$, а уровни $J' + 1$ будут комбинировать лишь с частью этих уровней, а именно, с уровнями $J'' = J'$ и $J'' = J' + 1$ и, кроме того, с уровнями $J'' = J' + 2$. Далее, уровни $J' + 2$ будут комбинировать лишь с уровнями $J'' = J' + 1$ из первоначальной группы уровней, затем с уровнями $J'' = J' + 2$ и, наконец,

с уровнями $J'' = J' + 3$. Таким образом, исходя из заданного уровня, мы получаем следующую схему:



Сплошными линиями показаны комбинации с первоначальной группой уровней $J'' = J' \pm 1$, J' , $J' \mp 1$, выделенной в схеме двойной рамкой.

Исходя из данной схемы, мы получаем относительные значения J с точностью до знака (в схеме можно выбрать либо верхний, либо нижний знак), так как пока неизвестно, какой из двух уровней $J'' = J' \pm 1$ и $J'' = J' \mp 1$ есть $J' + 1$ и какой $J' - 1$. В случаях целых J для определения абсолютных значений J' можно воспользоваться тем фактом, что переходы $J' = 0 \rightarrow J'' \rightarrow 0$ являются запрещенными [см. (5.11)], и поэтому уровни $J' = 0$ комбинируют только с уровнями $J'' = J' + 1 = 1$, а уровни $J'' = 0$ — только с уровнями $J' = J'' + 1 = 1$. Таким образом, уровни $J = 0$ комбинируют только с одной группой уровней, с которой комбинируют также уровни $J = 1$ и $J = 2$. Определив уровни $J = 0$, мы устраняем неопределенность знака и устанавливаем абсолютные значения J для всех уровней.

Помимо изложенного способа определения абсолютных значений J , не всегда практически применимого и непригодного для полужелтых J , можно воспользоваться данными о явлении Зеемана, при котором каждый уровень с заданным J расщепляется на $2J + 1$ составляющую. Таким образом, уровень $J = 0$ совсем не расщепляется, уровень $J = \frac{1}{2}$ расщепляется на две составляющие и т. д. Можно также применить теоретические соображения об ожидаемой схеме уровней.

Для иллюстрации изложенных соображений рассмотрим пример. Пусть дана схема переходов между уровнями a, b, c, d, e, f, g и 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, приведенная в табл. 65 и взятая из спектра Sm I [113]. В таблице звездочками обозначены наблюдающиеся переходы. С уровнями c, d и e комбинируют уровни 4, 7 и 10. Они должны иметь одинаковое $J' = J$. Уровень 6, комбинирующий с c и d и, помимо того, с b , имеет, очевидно, J' , отличающееся на единицу, т. е. для него $J' = J \pm 1$. Уровни 3 и 8 должны иметь J' , отличающееся на два, т. е. для них $J' = J \pm 2$. Уровень 5 комбинирует с d и e и, кроме того, с f , поэтому для него J' должно отличаться на единицу от J . Однако знак должен быть обратный по сравнению с J' для уровня 6, так как уровни c и f комбинируют с разными уровнями и, следовательно, не могут иметь одинакового J . Таким образом, для уровня 5 $J' = J \mp 1$. Для уровня 1 получится $J' = J \mp 2$ и, наконец, для уровней 2 и 9 $J' = J \mp 3$. Относительные значения J'' для уровней a, b, c, d, e, f и g сразу находятся: a комбинирует только с уровнями $J \pm 2$, т. е. имеет $J'' = J \pm 3$; b комбинирует с уровнями $J \pm 2$ и $J \pm 1$, т. е. имеет $J'' = J \pm 2$;

с комбинирует с $J \pm 1$, J и $J \mp 1$, т. е. имеет $J'' = J$ и т. д. В результате мы получаем для a, b, c, d, e, f и g значения J'' , соответственно равные $J \pm 3, J \pm 2, J \pm 1, J, J \mp 1, J \mp 2, J \mp 3$. Уровень a ($J'' = J \pm 3$) при этом комбинирует, как мы видим, только с одной группой уровней (уровнями 3 и 8), причем среди уровней J' значение $J' = J \pm 3$ отсутствует. Естественно предположить, что для уровня a $J'' = 0$. Отсюда сразу получаем, что $J = 3$ и что надо брать нижний знак. Окончательные квантовые числа будут *):

$$\left. \begin{array}{cccccccccccc} \text{Уровни } a & b & c & d & e & f & g & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\ J = 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 5 & 6 & 1 & 3 & 4 & 2 & 3 & 1 & 6 & 3 \end{array} \right\} \quad (15.2)$$

Таким образом, в рассматриваемом случае уровни a, b, c, d, e, f и g имеют последовательные квантовые числа и для этих уровней каждое значение J встречается по одному разу, что, разумеется, сильно упрощает анализ. Однако и в более сложных случаях можно аналогичным методом определить по крайней мере относительные значения квантовых чисел J .

Наконец, необходимо выяснить, какие уровни являются верхними и какие нижними, так как схему уровней всегда можно перевернуть. Этот вопрос в некоторых случаях совсем не прост, что видно из следующего факта. В 1933 г. Калиа [97], пытаясь истолковать спектр Ce III , пришел к частично перевернутой схеме уровней, приняв для одной системы линий верхние уровни за нижние.

Если мы имеем дело со спектром поглощения, то вопрос решается просто, так как нижние уровни, с которых и происходит поглощение, должны лежать в сравнительно небольшом интервале частот, порядка нескольких тысяч см^{-1} , и при нагревании будут усиливаться линии, исходящие с вышерасположенных нижних уровней. Например, для атома самария (Sm I) переходы в поглощении происходят между семью уровнями, лежащими в интервале порядка 4000 см^{-1} (уровни a, b, c, d, e, f и g в табл. 65), и большим числом уровней, лежащих в интервале порядка $20\,000 \text{ см}^{-1}$. Совершенно очевидно, что первая группа уровней является нижней.

Если имеется только спектр испускания, то для спектров нормальных (а также однажды ионизованных) атомов критерием может служить принад-

Таблица 65

Часть схемы переходов для спектра Sm I

Уровни	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
1					*	*	*
2						*	*
3	*	*	*				
4			*	*	*		
5				*	*	*	
6		*	*	*			
7			*	*	*		
8	*	*	*				
9						*	*
10			*	*	*		

*) Отсутствие уровней с $J' = J \pm 3 = 0$ понятно. Они комбинируют только с одним уровнем b ($J'' = 1$), так как других уровней с $J'' = 1$ среди a, b, c, d, e, f и g нет, и их нельзя найти по методу постоянных разностей.

лежность к определенным температурным классам (см. § 14, стр. 258). Линии, исходящие с более высоких верхних уровней, должны принадлежать к более высоким температурным классам. Это можно пояснить схемой уровней, изображенной на рис. 37. Линия ν_1 должна возбуждаться легче, чем линия ν_2 , хотя и будет лежать в той же области спектра ($\nu_2 \approx \nu_1$) и, соответственно, будет принадлежать к более низкому температурному классу. Если схему уровней перевернуть, то получилось бы обратное положение: линия ν_2 возбуждалась бы легче, чем линия ν_1 .

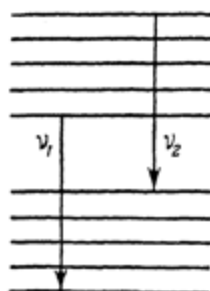


Рис. 37. Линии, принадлежащие к различным температурным классам.

Очень большое значение при определении схемы уровней имеют теоретические соображения, основанные на систематике спектров, подробно рассмотренной в §§ 1—5. В частности, для нижних уровней всегда имеется лишь несколько допустимых предположений относительно возможной электронной конфигурации и мультиплетности глубоких термов. В некоторых случаях можно ожидать для нижних уровней совсем простой структуры. Подобная картина имеет место в случае уже рассмотренного спектра Sm I.

Для нижних уровней a, b, c, d, e, f и g Sm I мы имеем расположение, показанное на рис. 38, и знаем последовательные значения квантовых чисел J'' (пока мы считаем, что известны лишь их относительные значения). С другой стороны, для Sm I в качестве нормальной конфигурации можно ожидать либо $4f^6 5d 6s^2$ с глубокими септетными термами ${}^7P D F G H I K$, либо $4f^6 6s^2$ с единственным глубоким септетным термом 7F (см. табл. 30).

Наблюдаемая структура в точности соответствует последнему случаю — мы имеем лишь семь глубоких уровней. В первом случае можно было бы ожидать наличия кроме наиболее глубокого (по правилу Гунда) терма 7K и других глубоких термов, что дало бы гораздо больше глубоких уровней. На опыте в интервале от 0 до $12\,000\text{ см}^{-1}$ никаких других уровней той же четности не обнаружено. Кроме того, для терма 7K нижний уровень был бы 7K_4 ($L=7, S=3, J=4$) и он комбинировал бы с тремя группами уровней ($J'=3, 4, 5$), тогда как в действительности самый нижний уровень a комбинирует лишь с одной группой, давая наименьшее число комбинаций с верхними уровнями (см. рис. 38, где в скобках слева указано число комбинаций каждого нижнего уровня с верхними). Хотя правило интервалов и не соблюдается строго, но все же последовательность уровней вполне отвечает нормальному мультиплету, которого следует ожидать для конфигурации $4f^6$. Вместо теоретического отношения интервалов $1:2:3:4:5:6$, мы имеем $1,5:2,7:3,5:4,1:4,5:4,7$. Таким образом, истолкование семи нижних уровней как терма $4f^6 6s^2 {}^7F$, бесспорно.

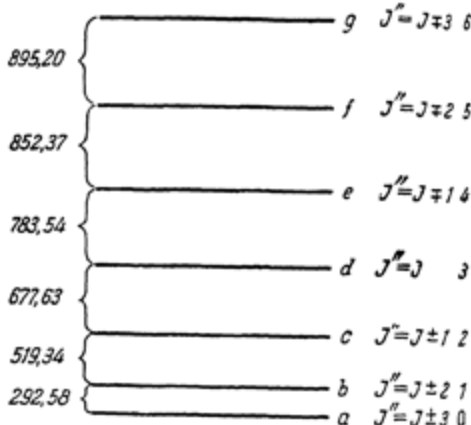


Рис. 38. Расположение нижних уровней Sm I.

После выяснения природы уровней часто удается интерпретировать и верхние уровни, с которыми они комбинируют. Ряд конкретных при-

меров будет рассмотрен в §§ 18—21, посвященных разбору спектров отдельных атомов и ионов редких земель.

Группировка уровней в мультиплетные термы, возможная в случаях, когда приближенно справедлива нормальная схема связи (LS), может быть произведена на основании совокупности ряда данных. Самым простым способом группировки уровней является выделение ряда уровней с последовательными значениями J , если их расположение соответствует хотя бы приближенно правилу интервалов. Подтверждением правильности группировки может служить распределение интенсивностей, если оно хотя бы в общих чертах соответствует теоретическому распределению для случая нормальной связи (см. табл. 37). Мультиплеты $\text{Eu I } ^{10}D^0 \text{—} ^{10}D$ и $^{10}D^0 \text{—} ^{10}F$, рассмотренные в § 5 (табл. 35 и 36), могут служить примером.

Наиболее убедительным критерием правильности интерпретации и лучшим способом определения значений L и S , — особенно в тех случаях, когда правило интервалов соблюдается плохо, а распределение интенсивности сильно отклоняется от теоретического, — являются данные о расщеплении уровней в магнитном поле, а именно, данные о значениях множителей g . Значения g для отдельных уровней обычно менее чувствительны к отступлениям от нормальной схемы связи, чем правило интервалов и распределение интенсивностей. Вместе с тем, разница опытных значений g и соответствующих теоретических значений (табл. 52 и 53) является хорошей мерой для оценки отступлений от нормальной схемы связи. Большую помощь при этом может оказать правило сумм значений g для определенных групп уровней (см. § 11, стр. 219). В отдельных случаях для истолкования уровней и группировки их в мультиплетные термы приносит пользу изучение изотопического эффекта, различного для различных групп уровней [114]. Согласно теории этого эффекта величина и знак изотопического смещения зависят от электронной конфигурации (наряду с зависимостью от свойства ядра). Для линий Sm I Бриксом были определены изотопические смещения (между линиями изотопов Sm^{152} и Sm^{154}), которые оказались разных знаков и разной величины для различных групп термов [114]. На основе этого удалось дополнить ранее данную интерпретацию уровней Sm I (см. § 19, стр. 330*).

При изложении результатов, относящихся к интерпретации конкретных спектров редкоземельных элементов (см. §§ 18—21), мы будем неоднократно ссылаться на различные методы, при помощи которых удалось получить эти результаты.

До сих пор мы говорили о постоянных разностях частот, как исходных данных при истолковании спектров, считая, что эти постоянные разности, встречающиеся в данном спектре, уже найдены. Однако встает вопрос о том, как практически находить постоянные разности частот.

Обычно для нахождения постоянных разностей частот применяются два способа, являющихся эквивалентными.

Первый способ состоит в том, что линии наносятся в определенном, достаточно большом масштабе (например, 1000 см^{-1} на 50 или 100 см) на ленту из миллиметровой бумаги, а заданная разность наносится на отрезок ленты. Путем передвижения этого отрезка вдоль основной ленты обнаруживаются разности, совпадающие с данной. Подобным образом испытываются всевозможные разности частот.

Второй способ состоит в том, что из частоты заданной линии вычитают частоты всех остальных линий и, выполняя это последовательно для всех

*) До этого Клинкаберг безуспешно пытался обнаружить закономерности изотопического смещения для Nd I [108]. Брикс исследовал также помимо Sm I и Gd I [119].

линий, получают все встречающиеся в спектре разности. Затем отбирают повторяющиеся разности.

При большом числе линий оба указанных способа являются очень громоздкими и отнимают значительное время. Уже первая стадия интерпретации спектров редкоземельных элементов — нахождение постоянных разностей —

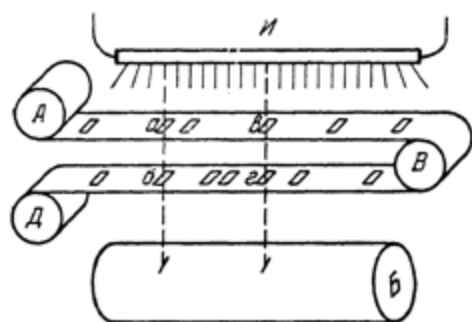


Рис. 39. Схема механического искателя разностей [280].

оказывается чрезвычайно трудоемкой. Поэтому для ускорения нахождения постоянных разностей весьма желательно применение специальных машин. Гаррисон сконструировал две машины подобного рода — механический искатель разностей [280], позволяющий быстро находить все разности, встречающиеся в спектре, и механический регистратор разностей [281], позволяющий быстро получать длины волн всех пар линий, дающих повторяющуюся разность заданной величины.

Принцип устройства механического искателя разностей следующий

(рис. 39). На длинную почерненную ленту (в качестве которой удобно использовать перфорированную ленту из черной бумаги, применяемой для обертки кинопленок и фотопластинок) наносятся в масштабе отверстия соответственно положению линий в спектре, так же как и при отыскании постоянной разности при помощи ленты из миллиметровой бумаги. Почерненная лента с от-



Рис. 40. Запись, полученная при помощи механического искателя разностей.

верстиями пропускается через валики А, В и Д таким образом, что одна лента проходит под другой. Сверху установлен источник света И, а снизу имеется барабан Б со светочувствительной бумагой. Если отверстия на верхнем и нижнем участках ленты не совпадают, то свет на барабан не попадает. При совпадении отверстий (на рис. 39 показаны два таких совпадения — ab и $вг$) свет проходит и действует на светочувствительную бумагу на барабане. Следы, полученные на определенном месте барабана, соответствуют определенной разности частот, определяемой в данном случае расстояниями abB и $вгB$. Приводя в движение одновременно ленту и барабан, получаем автоматическую запись разностей частот, встречающихся в спектре. На рис. 40 приведен образец подобной записи, полученной при помощи машины данного типа.

Отметки, расположенные на определенной вертикали, соответствуют определенной разности частот, и сразу видно, какие разности повторяются. Стрелками указаны две такие разности. Не представляет особого труда одновременно получать запись масштаба, нанося на ленту отверстия на определенных расстояниях (наряду с отверстиями, соответствующими положениям спектральных линий).

Машина описанного устройства очень удобна для нахождения всех повторяющихся разностей *). Когда уже установлено, что некоторая разность повторяется (для чего в ряде случаев достаточно использовать данные для части линий), необходимо бывает найти все пары линий, дающие данную разность. Хотя эта задача и может быть разрешена путем обработки записей, полученных при помощи механического искателя разностей, удобнее применять механический регистратор разностей, автоматически записывающий волновые числа всех искомых пар линий.

Механический регистратор разностей устроен следующим образом (рис. 41). Почерненная лента с отверстиями пропускается через валики A , B , B и $Г$ и зубчатые колеса K_1 и K_2 таким образом, что между зубчатыми колесами оказывается отрезок ленты $K_1 B K_2$, переменная длина которого соответствует заданной разности частот. Свет от источника $И$ при помощи линз L_1 и L_2 фокусируется на ленту в двух точках, как показано на схеме (для чего в зубчатых колесах K_1 и K_2 сделаны вырезы), и попадает на фотоэлемент Φ в тех случаях, когда два отверстия на ленте одновременно оказываются в этих точках. При помощи соединенной с фотоэлементом тиратронной схемы включается аргонная лампа, и на киноленте автоматически записываются показания двух освещаемых при этом указателей волновых чисел. Указатели связаны с зубчатыми колесами K_1 и K_2 , и их показания соответствуют отверстиям на почерненной ленте. В результате для пары линий, дающей заданную разность частот, на киноленте записываются искомые значения волновых чисел. После каждой вспышки аргонной лампы приходится передвигать киноленту, что не представляет затруднений. Разумеется, передвижение киноленты после каждой вспышки также может быть автоматизировано.

Механический искатель разностей и механический регистратор разностей применялись Гаррисоном и Альбертсоном в работе, посвященной истолкованию весьма сложного спектра $CeII$. За короткий срок удалось уложить в схему уровней свыше 2000 линий [100].

§ 16. ВЕРОЯТНОСТЬ СЛУЧАЙНЫХ СОВПАДЕНИЙ РАЗНОСТЕЙ ЧАСТОТ

В предыдущем параграфе мы предполагали, что постоянные разности частот соответствуют разностям энергий реально существующих уровней. Однако при интерпретации спектров атомов редких земель, как и вообще

*) Из-за наличия случайных совпадений повторяющиеся разности рационально искать, выделяя часть линий в спектре по определенному принципу (см. об этом подробнее в следующем параграфе, стр. 275).

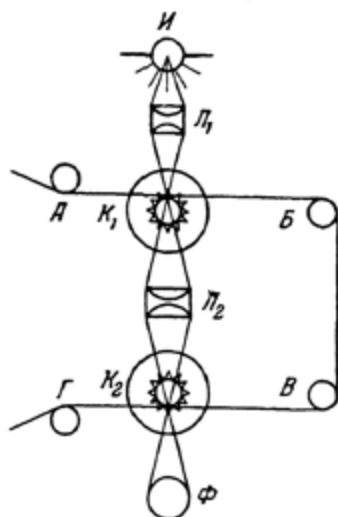


Рис. 41. Схема механического регистратора разностей [281].

атомных спектров, состоящих из очень большого числа линий, следует обязательно учитывать, что повторение разностей частот может быть случайным. Действительно, при достаточном числе линий любая заданная разность частот будет встречаться в спектре большее или меньшее число раз. С увеличением числа линий в рассматриваемом участке спектра («плотности» линий) число таких случайных повторений будет быстро расти. Результатом случайных совпадений может явиться не только повторение постоянной разности, но и осуществление какой-нибудь более сложной «схемы переходов».

Весьма существенным является умение оценить вероятность случайных совпадений для различных случаев, чтобы знать, насколько реальным является производимый анализ данного спектра. В этом параграфе мы и займемся оценкой вероятности случайных совпадений [4].

Прежде всего разберем случай повторения заданной разности частот. Сразу встает вопрос о том, что считать определенной разностью частот ν . Если точность измерений отдельной спектральной линии мы обозначим через $\Delta/2$,

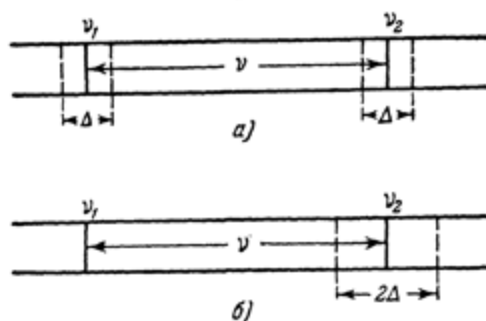


Рис. 42. Ошибка в определении разности частот.

а) незакрепленные линии, б) закрепленная линия ν_1 .

которых равна ν , а рис. 42, б — допустимую погрешность в определении самой разности ν (первая линия ν_1 считается закрепленной).

В действительности, разумеется, $\Delta/2$ есть некая средняя величина; погрешности в определении положений отдельных линий будут различны и распределены согласно вероятностному закону типа гауссовой кривой. При наших расчетах это является несущественным, поскольку важно лишь грубое определение вероятностей случайных совпадений, и можно считать, что все положения рассматриваемой линии внутри интервала ширины Δ , определяемого средней погрешностью измерений $\Delta/2$, являются равновероятными. Определим теперь вероятное число случайных повторений заданной разности ν , если дан участок спектра шириной $L \text{ см}^{-1}$ с N спектральными линиями, где N достаточно велико для того, чтобы можно было применять вероятностные соображения, точнее говоря, чтобы можно было считать линии беспорядочно распределенными в данном участке. Возьмем некоторую линию в спектре и будем считать ее закрепленной. Для того чтобы определенная другая линия образовывала с ней разность ν , она должна попасть в интервал ширины 2Δ (см. рис. 42, б). Вероятность попадания определенной линии в этот интервал будет, принимая во внимание, что исходная линия может иметь любую частоту в пределах рассматриваемого интервала (предполагается беспорядочное распределение линий):

$$\gamma = \frac{2\Delta}{L}. \quad (16.1)$$

Вероятность попадания в этот интервал одной из всех N линий будет *):

$$\epsilon = \frac{2\Delta N}{L}. \quad (16.2)$$

Она и является вероятностью того, что заданная линия образует с любой другой линией пару с разностью частот ν . Но такая пара может образоваться около каждой линии, лежащей не ближе чем ν от правого края интервала L (считая, что в паре закрепленная линия всегда лежит слева). Вероятное число линий в интервале $L - \nu$ будет:

$$N' = N \frac{L - \nu}{L}. \quad (16.3)$$

Отсюда получаем общее вероятное число пар с заданной разностью ν **):

$$n_0 = \epsilon N' = \frac{2\Delta N N'}{L} = \frac{2\Delta N^2}{L^2} (L - \nu). \quad (16.4)$$

Когда ν мало по сравнению с L , в (16.3) можно положить $N' = N$, и эта формула принимает вид

$$n_0 = \frac{2\Delta N^2}{L} = 2\Delta N_0^2 L, \quad (16.5)$$

где $N_0 = \frac{N}{L}$ — число линий на интервал в 1 см^{-1} .

Формула (16.5) и есть искомая основная формула. Приведем пример. Если $L = 10\,000 \text{ см}^{-1}$, точность измерений линий $\frac{\Delta}{2} = 0,1 \text{ см}^{-1}$, а $N = 1000$, то

$$n_0 = \frac{2 \cdot 0,2 \cdot 10^6}{10^4} = 40, \quad (16.6)$$

т. е. получается весьма значительная величина. Любая разность частот будет в среднем встречаться 40 раз. При уменьшении числа линий в пять раз, т. е. до 200, получим:

$$n_0 = \frac{2 \cdot 0,2 \cdot 4 \cdot 10^4}{10^4} = 1,6. \quad (16.7)$$

Таким образом, число случайных повторений разностей частот сильно зависит от N , возрастая пропорционально квадрату N . Для спектров редких земель обычно Δ порядка $0,1 \text{ см}^{-1}$, а число линий на интервал в $10\,000 \text{ см}^{-1}$ — величина порядка нескольких сот (в благоприятных для анализа случаях). Поэтому число случайных повторений любой разности частот является величиной порядка 10, что весьма затрудняет анализ спектров.

Пусть, однако, среди линий спектра выделена определенная группа по какому-то физическому признаку; например, рассматриваются линии, принадлежащие к одному температурному классу. Тогда для заданной разности число случайных совпадений сразу сильно падает, а число истинных совпадений может измениться гораздо меньше или даже вовсе не измениться, если рассматриваемая разность частот соответствует разности энергий уровней,

*) В том случае, если число промежутков 2Δ в участке L , равное $L/2\Delta$, много больше N и, соответственно, одновременное попадание двух линий в участок 2Δ мало вероятно.

**) Действительно, из того факта, что ϵ есть вероятность образования около заданной линии пары с разностью ν , следует, что $n = \frac{1}{\epsilon}$ есть среднее вероятное число линий, которое надо взять, чтобы получить одну пару. $\frac{N'}{n} = \epsilon N'$ будет вероятным числом пар, если имеется N' линий в интервале $L - \nu$.

переходы между которыми дают лишь линии выделенной группы. Поэтому выделение линий по какому-нибудь физическому признаку имеет большое значение и может сильно облегчить интерпретацию спектра. Таким признаком может служить помимо температурной зависимости, например, интенсивность; можно ожидать, что некоторые разности частот будут получаться между более интенсивными линиями. Конечно, чисто механическая разбивка линий в заданном интервале на группы не может принести пользы, так как число истинных совпадений будет при этом уменьшаться в той же пропорции, как и число случайных совпадений, т. е. будет изменяться пропорционально квадрату числа линий.

Мы нашли пока лишь вероятное число случайных совпадений, а существенно знать не только это число, но и вероятность данного числа совпадений, т. е. вероятность того, что заданная разность частот повторится определенное число раз n при вероятном числе повторений n_0 . Знание этой вероятности существенно для определения того, является ли наблюдаемое в спектре число повторений некоторой разности частот результатом случайных повторений или соответствует разности реальных уровней. Конечно, случайно может получиться и очень большое число повторений, но если вероятность этого достаточно мала, то при достаточно большом числе повторений можно считать, что мы имеем дело с истинной разностью частот, соответствующей разности энергий реальных уровней.

Подсчитаем вероятность того, что при некотором числе линий N в заданном интервале $L \gg \nu$ и при точности измерений $\Delta/2$ получится n случайных совпадений, т. е. разность ν повторится именно n раз.

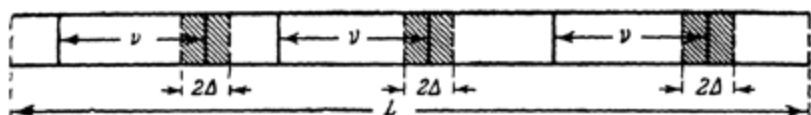


Рис. 43. Выделение интервалов ширины Δ .

Выделим на расстоянии ν от каждой линии интервалы ширины 2Δ (рис. 43). В эти интервалы должны попасть по условию n линий из общего числа N ; это и будет обозначать, что заданная разность повторится n раз. Вероятность попадания заданной линии в определенный промежуток ширины 2Δ будет равна согласно (16.1) $\gamma = \frac{2\Delta}{L}$, а вероятность ее попадания в любой из выделенных N промежутков будет равна

$$\gamma N = \frac{2\Delta}{L} N = \epsilon. \quad (16.8)$$

Вероятность попадания первой и второй линий в промежутки 2Δ будет ϵ^2 , вероятность попадания в промежутки первых n линий равна ϵ^n *). Осталь-

*) При этом мы считаем вероятность попадания двух или нескольких линий в тот же самый промежуток малой, что справедливо, когда число промежутков N велико, а число попаданий в промежутки n мало по сравнению с N . Если не ставить этого условия, то нужно для вероятности попадания второй линии в свободные промежутки брать $\frac{2\Delta}{L} (N-1)$, для третьей линии $\frac{2\Delta}{L} (N-2)$ и т. д., и вместо $\epsilon^n = \left(\frac{2\Delta}{L} N\right)^n$ получится $\left(\frac{2\Delta}{L}\right)^n N(N-1) \dots (N-n+1)$.

Таким образом наше предположение сводится к замене $N(N-1) \dots (N-n+1)$ через N^n .

ные $N - n$ линий не должны попадать в наши интервалы. Вероятность этого будет $(1 - \varepsilon)^{N-n}$. Общая вероятность попадания первых n линий в наши интервалы и непопадания туда остальных $N - n$ линий будет:

$$\varepsilon^n (1 - \varepsilon)^{N-n}. \quad (16.9)$$

Но в нужные интервалы могут попасть не первые n линий, а любые n линий из общего числа N . Поэтому выражение (16.9) следует еще умножить на число сочетаний из N по n , т. е. на $c_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$, и мы окончательно получаем:

$$w_n = \varepsilon^n (1 - \varepsilon)^{N-n} \frac{N!}{n!(N-n)!} = \varepsilon^n (1 - \varepsilon)^{N-n} \frac{N(N-1) \dots (N-n+1)}{n!}. \quad (16.10)$$

Благодаря наличию множителя $n!$ это выражение очень сильно зависит от n , и можно приближенно считать постоянной медленно меняющуюся с n величину

$$(1 - \varepsilon)^{N-n} = \frac{(1 - \varepsilon)^N}{(1 - \varepsilon)^n}. \quad (16.11)$$

Далее,

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1) \dots (N-n+1) \approx N^n. \quad (16.12)$$

Отсюда

$$w_n \approx \text{const} \cdot \varepsilon^n \frac{N^n}{n!} = \text{const} \cdot \frac{(\varepsilon N)^n}{n!}. \quad (16.13)$$

Но $\varepsilon N = n_0$ — вероятному числу повторений, и поэтому

$$w_n = \text{const} \cdot \frac{n_0^n}{n!}. \quad (16.14)$$

Легко проверить, что это выражение имеет максимум при $n \approx n_0$ и что среднее вероятное значение n (его математическое ожидание) также будет приближенно равно n_0 . Действительно, максимальное значение w_n можно определить из условия

$$\frac{d \ln w_n}{dn} = \frac{d}{dn} (n \ln n_0 - \ln n!) = 0. \quad (16.15)$$

Приближенно, заменяя по формуле Стирлинга $n!$ через $\left(\frac{n}{e}\right)^n$, получаем:

$$\frac{d}{dn} (n \ln n_0 - n \ln n + n \ln e) = \ln n_0 - \ln n - 1 + 1 \approx 0, \quad (16.16)$$

откуда

$$\ln n_0 \approx \ln n, \quad (16.17)$$

т. е. w_n достигает максимума при $n \approx n_0$.

Среднее вероятное значение n будет равно

$$\bar{n} = \frac{\sum n w_n}{\sum w_n} \approx \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n \frac{n_0^n}{n!}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{n_0^n}{n!}} = \frac{n_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n_0^{n-1}}{(n-1)!}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{n_0^n}{n!}} = n_0, \quad (16.18)$$

как мы и утверждали.

Пользуясь формулой (16.14), можно вычислить относительные вероятности различного числа повторений заданной разности при определенном

значении n_0 . В табл. 66 и на рис. 44 приведены результаты вычислений для различных n_0 от 0,01 до 50. Нормировка w_n произведена таким образом,

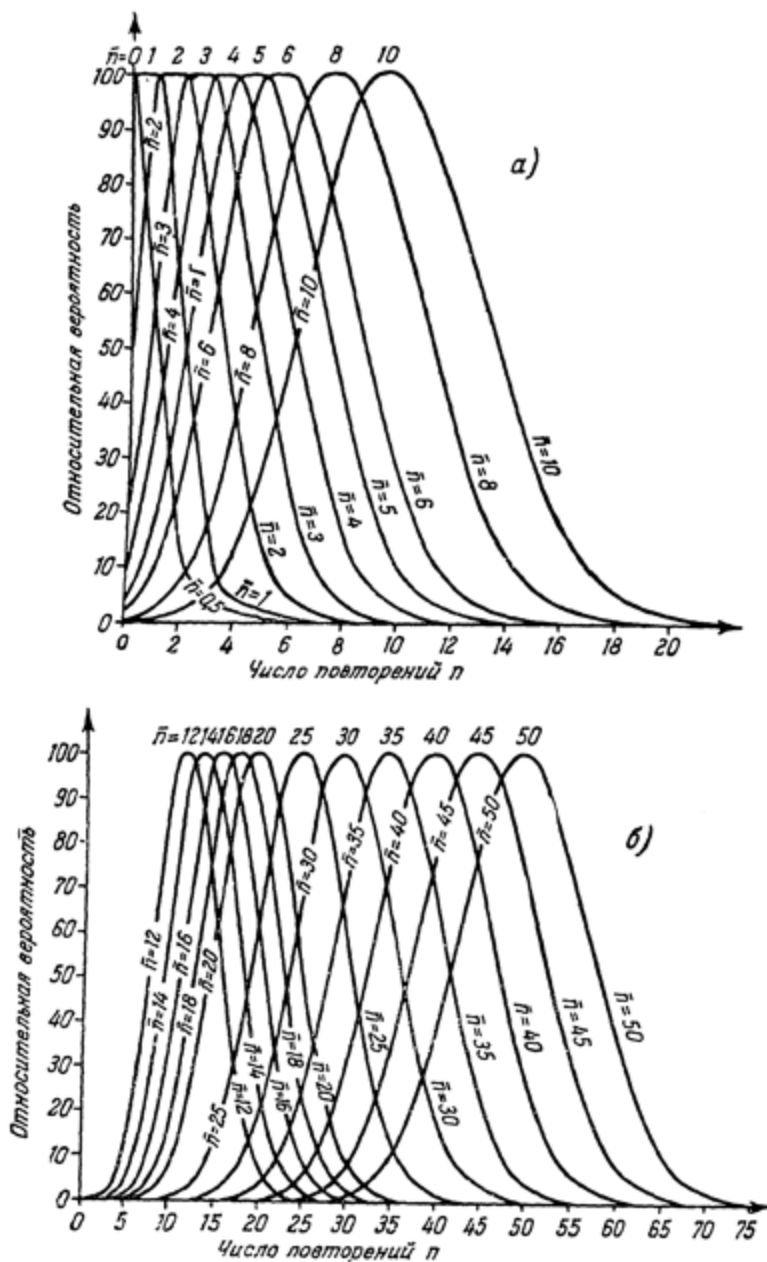


Рис. 44. Вероятность повторения разностей частот.

а) для \bar{n} от 0,5 до 10, б) для \bar{n} от 12 до 50.

что в таблице полная вероятность $\sum_n w_n$ приравнена 1000, а при построении графика максимальная вероятность $w_{n_0} = c \frac{n_0^{n_0}}{n_0!}$ принята за 100. Мы видим, что, начиная с некоторого n , вероятность очень быстро убывает. Пользуясь

Вероятность заданного числа случайных повторений определенной разности частот
 \bar{n} от 0,01 до 0,5

Среднее число повторений $\bar{n} = n_0$	Число повторений n						
	0	1	2	3	4	5	6
0,01	990	10	0,05	0,0002	—	—	—
0,02	980	20	0,2	0,0013	—	—	—
0,05	952	47	1,2	0,02	0,0002	—	—
0,1	905	90	4,5	0,15	0,004	0,0001	—
0,2	819	164	16,4	1,1	0,06	0,002	0,0001
0,5	607	303	76	12,7	1,5	0,15	0,01

 \bar{n} от 1 до 6

Среднее число повторений $\bar{n} = n_0$	Число повторений n														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	368	368	184	61,3	15,7	3,1	0,51	0,074	0,0092	0,001	0,0001	—	—	—	—
2	136	271	271	180	90	36	12,0	3,3	0,85	0,2	0,04	0,01	0,003	0,0004	—
3	50	149	224	224	168	101	50,5	21,6	8,2	2,7	0,8	0,13	0,05	0,02	0,003
4	20	73	146	196	196	156	104	59	30	13,2	5,3	1,9	0,60	0,20	0,055
5	7	34	85	140	175	175	146	105	66	37	17	8,3	3,5	1,3	0,48
6	2,5	15	44,5	89	134	161	161	137	104	69	41,5	22,5	11,2	5,2	2,2
															0,9
															0,0005
															0,015
															0,15
															0,01

Таблица 66 (продолжение)

 \bar{n} от 8 до 18

Среднее число по- вторений $\bar{n} = n_0$	Число повторений n																
	0, 1	2, 3	4, 5	6, 7	8, 9	10, 11	12, 13	14, 15	16, 17	18, 19	20, 21	22, 23	24, 25	26, 27	28, 29	30, 31	32, 33
8	3	39	149	262	264	171	78	26	6,6	1,6	0,22	0,03	0,0035	0,0003	—	—	—
10	0,5	8,3	57	153	238	239	167	87	35	11	2,8	0,6	0,1	0,015	0,002	0,0002	—
12	0,1	2,2	18	68	155	220	219	162	93	42	15,3	4,6	1,2	0,26	0,05	0,007	—
14	0,01	0,46	5,1	26,5	78,5	152	204	204	158	95	48	19,6	6,7	2,0	0,5	0,11	0,002
16	0,002	0,1	1,3	8,6	33	84	147	192	193	152	99	53	23,5	9,0	3,0	0,9	0,004
18	0,0003	0,02	0,23	2,6	12,5	39	87	144	183	182	148	103	55	27	11,4	4,1	0,05
																1,3	0,4

 \bar{n} от 20 до 50

Среднее число по- вторений $\bar{n} = n_0$	Число повторений n															
	0—5	6—10	11—15	16—20	21—25	26—30	31—35	36—40	41—45	46—50	51—55	56—60	61—65	66—70	71—75	76—80
20	0,07	10,8	145	402	330	99	12,7	0,8	0,025	0,0005	—	—	—	—	—	—
25	0,0013	0,58	21,5	163	368	310	115	20,5	1,9	0,1	0,003	—	—	—	—	—
30	—	0,02	1,9	33	173	341	295	124	28	3,6	0,3	0,014	—	—	—	—
35	—	0,0007	0,12	4,2	44	178	319	279	133	36	5,9	0,6	0,04	0,002	—	—
40	—	—	0,005	0,36	7,2	54	182	299	268	138	42	8,4	1,1	0,1	0,006	0,0003
45	—	—	—	0,025	0,8	10,7	63	181	283	257	142	49,5	11,3	1,8	0,2	0,015
50	—	—	—	0,0012	0,07	1,5	14,6	70	181	270	247	144	55	14,2	2,6	0,35

табл. 66 или рис. 44, легко выяснить, может ли данное число совпадений быть случайным или нет. Так, например, Альбертсон [111] при анализе спектра Sm II нашел разность, повторяющуюся 33 раза при $n_0 = 12$. Вероятность такого числа случайных повторений заданной разности очень мала, и следовательно, эта разность является, несомненно, реальной.

При пользовании таблицей следует иметь в виду, что при больших n вероятность всех значений n , больше заданного, меньше вероятности одного этого значения n в силу быстрого убывания вероятности с возрастанием n . Так, например, при $\bar{n} = 3$ вероятность всех значений $n > 15$ меньше, чем вероятность значения $n = 15$, которая равна 0,0005. Для удобства мы приводим в табл. 67 для различных n_0 такие значения n , для которых вероятность всех больших значений n будет меньше, чем 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} .

Таблица 67

Значение числа повторений n , при котором вероятность становится малой

Среднее число повторений $\bar{n} = n_0$	Вероятность меньше				
	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
0,01	$n > 1$	$n > 1$	$n > 1$	$n > 2$	$n > 2$
0,02	$n > 1$	$n > 1$	$n > 2$	$n > 2$	$n > 3$
0,05	$n > 1$	$n > 2$	$n > 2$	$n > 3$	$n > 3$
0,1	$n > 1$	$n > 2$	$n > 3$	$n > 3$	$n > 4$
0,2	$n > 2$	$n > 3$	$n > 3$	$n > 4$	$n > 5$
0,5	$n > 3$	$n > 4$	$n > 5$	$n > 6$	$n > 7$
1	$n > 4$	$n > 5$	$n > 6$	$n > 8$	$n > 9$
2	$n > 6$	$n > 7$	$n > 9$	$n > 11$	$n > 12$
3	$n > 8$	$n > 9$	$n > 11$	$n > 13$	$n > 14$
4	$n > 9$	$n > 11$	$n > 13$	$n > 15$	$n > 17$
5	$n > 11$	$n > 13$	$n > 15$	$n > 17$	$n > 19$
6	$n > 12$	$n > 15$	$n > 17$	$n > 19$	$n > 21$
8	$n > 15$	$n > 18$	$n > 20$	$n > 23$	$n > 25$
10	$n > 18$	$n > 21$	$n > 24$	$n > 26$	$n > 28$
12	$n > 21$	$n > 24$	$n > 27$	$n > 29$	$n > 32$
14	$n > 24$	$n > 27$	$n > 30$	$n > 33$	$n > 35$
16	$n > 26$	$n > 30$	$n > 33$	$n > 36$	$n > 39$
18	$n > 29$	$n > 33$	$n > 36$	$n > 39$	$n > 42$
20	$n > 31$	$n > 35$	$n > 39$	$n > 42$	$n > 45$
25	$n > 37$	$n > 42$	$n > 46$	$n > 49$	$n > 52$
30	$n > 45$	$n > 49$	$n > 53$	$n > 57$	$n > 60$
35	$n > 50$	$n > 55$	$n > 59$	$n > 63$	$n > 67$
40	$n > 56$	$n > 61$	$n > 66$	$n > 70$	$n > 74$
45	$n > 62$	$n > 68$	$n > 73$	$n > 77$	$n > 81$
50	$n > 67$	$n > 74$	$n > 79$	$n > 83$	$n > 87$

10^{-8} . При пользовании этой таблицей для определения того, является ли заданное число повторений результатом случайных совпадений или нет, необходимо иметь в виду следующее обстоятельство. Вычисленные вероятности относятся к повторению *заданной* разности частот, а общее число m различных возможных в спектре разностей частот весьма значительно. Например, число разностей частот от 0 до 500 см^{-1} , при точности измерений $\frac{\Delta}{2} = 0,1 \text{ см}^{-1}$, будет равно

$$m = \frac{500}{2\Delta} = \frac{500}{0,4} = 1250.$$

Для того чтобы можно было некоторую разность частот при заданном числе повторений n считать реальной, вероятность w_n такого числа повторений, умноженная на m , должна быть мала по сравнению с единицей.

Действительно, если число различных возможных разностей частот есть m , а вероятность заданного числа повторений (при нормировке на единицу) есть w_n , то среднее число различных частот, каждая из которых будет повторяться n раз, будет mw_n . Только в том случае, когда эта величина значительно меньше единицы, можно считать реальной разность, повторяющуюся n раз. Мы получаем условие

$$mw_n \ll 1 \quad (16.19)$$

или

$$w_n \ll \frac{1}{m}. \quad (16.20)$$

Так как в табл. 66 сумма вероятностей $\sum_n w_n$ принята за 1000, то числа в таблице будут непосредственно давать mw_n для $m = 1000$. Таким образом, табл. 66 дает средние числа разностей, повторяющихся по n раз, при заданном n_0 и общем числе различных разностей, равном 1000. В приведенном примере для Sm II выполняется не только условие $w_n \ll 1$, но и условие (16.20), что и позволяет сделать вывод о реальности разности, повторяющейся 33 раза.

Теперь мы перейдем к рассмотрению вопроса о вероятности повторения более сложных сочетаний линий. В этом случае, так же как и раньше, необходимо определить, что подразумевается под заданным расположением линий.

Пусть дано определенное расположение линий $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m$, т. е. разности $\nu_2 - \nu_1, \nu_3 - \nu_2, \nu_4 - \nu_3, \nu_5 - \nu_4$ и т. д. (рис. 45). Закрепим первую

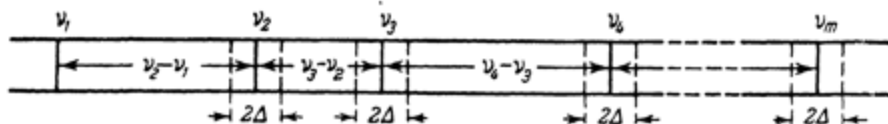


Рис. 45. Определенное расположение линий.

линию. Если точность измерений, так же как и раньше, равна $\Delta/2$, то ошибка в определении положения любой линии не должна превышать Δ , т. е. $\nu_k - \nu_1$ ($k = 2, 3, \dots, n$) может меняться в пределах от $(\nu_k - \nu_1) - \Delta$ до $(\nu_k - \nu_1) + \Delta$. Таким образом, при закреплённой первой линии остальные должны лежать в промежутках 2Δ , как показано на рис. 45. Однако не все положения линий внутри промежутков 2Δ возможны, так как разность положений любых двух линий i и k не должна отклоняться больше чем на $\pm \Delta$ от $\nu_k - \nu_i$. Например, нельзя считать первую, вторую и третью линии даю-

щими интервалы $\nu_2 - \nu_1$ и $\nu_3 - \nu_2$, если вторая линия имеет частоту $\nu_2 + \Delta$, а третья — частоту $\nu_3 - \Delta$. Хотя при этом по отношению к первой линии ν_1 линии ν_2 и ν_3 лежат в дозволённых интервалах, их разность отличается от $\nu_2 - \nu_3$ на 2Δ , чего по условию не должно быть. Это надо всегда иметь в виду при установлении принадлежности линий к определенной комбинации — разность частот любых двух линий не должна отличаться больше чем на $\pm\Delta$ от среднего значения этой разности.

Определим теперь, какие из всех возможных расположений линий внутри соответствующих интервалов допустимы. Для наглядности мы изобразим графически (рис. 46, а) пределы возможных отклонений линий от средних поло-

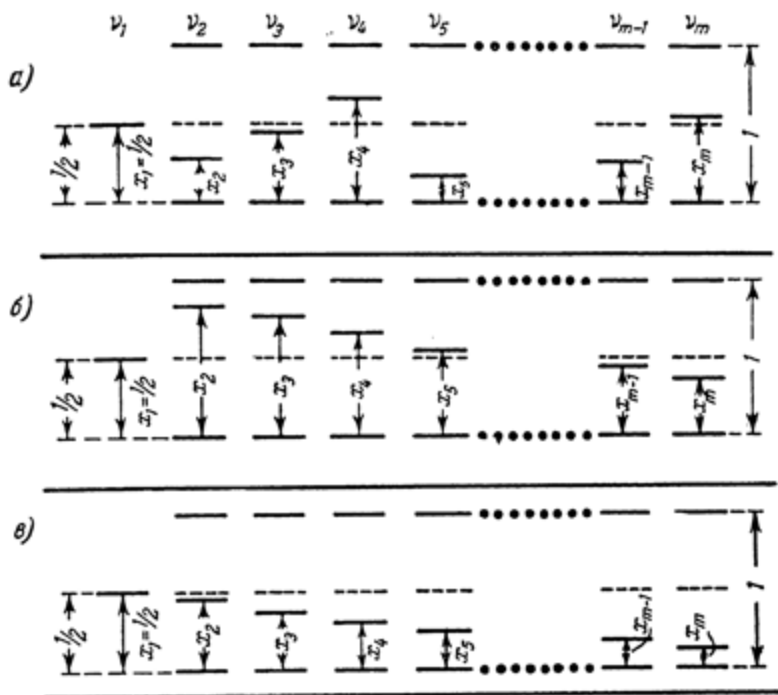


Рис. 46. Расположение линий в выделенных интервалах.

а) общий случай, б) при условии (16.22) и $x_2 > \frac{1}{2}$, в) при условии (16.22) и $x_2 < \frac{1}{2}$.

жений $\nu_2 - \nu_1$, $\nu_3 - \nu_1$, ..., $\nu_m - \nu_1$. Для каждой линии, кроме закрепленной первой, возможны отклонения величиной от $-\Delta$ до $+\Delta$. Средняя пунктирная линия на чертеже соответствует среднему положению линий ν_2 , ν_3 , ..., ν_m . Положение каждой линии по отношению к нижнему краю промежутка мы определим координатой x_k , выраженной в единицах 2Δ . Тогда $x_1 = \frac{1}{2}$ (первая линия закреплена), для нижнего края (начала) каждого промежутка $x_k = 0$, для середины $x_k = \frac{1}{2}$ и для верхнего края (конца) промежутка $x_k = 1$. Согласно сказанному выше, положения двух линий не должны отличаться более чем на Δ , т. е. в единицах 2Δ более чем на $\frac{1}{2}$. Вероятность положения k -й линии в интервале x_k , $x_k + dx_k$ будет просто dx_k , считая все положения линии в интервале 2Δ равновероятными. Вероятность того, что вторая линия будет лежать в интервале dx_2 , третья — в интервале dx_3 и

т. д., будет $dx_2 dx_3 \dots dx_m$. Полная вероятность того, что будет осуществляться какое-либо расположение линий (независимо от их взаимного положения), равна

$$\int_0^1 dx_2 \int_0^1 dx_3 \dots \int_0^1 dx_m = 1. \quad (16.21)$$

Положим теперь, что

$$x_2 \geq x_3 \geq x_4 \geq \dots \geq x_m. \quad (16.22)$$

Это означает, что из всех [возможных расположений линий мы берем лишь долю $\frac{1}{(m-1)!}$. В самом деле, из каждого расположения, для которого выполняется условие (16.22), мы можем получить путем перестановок $(m-1)! - 1$ расположений, для которых это условие не будет выполнено и каждое из которых будет обладать той же вероятностью. Вероятность всех возможных расположений линий, удовлетворяющих условию (16.22), будет:

$$\int_0^1 dx_2 \int_0^{x_2} dx_3 \int_0^{x_3} dx_4 \dots \int_0^{x_{m-1}} dx_m = \frac{1}{(m-1)!}, \quad (16.23)$$

т. е. действительно равна $\frac{1}{(m-1)!}$.

Теперь мы используем условие, что положения любых двух линий не должны отличаться более чем на $1/2$. Применяя это условие к крайним линиям m и 2 , получим:

$$x_2 - x_m \leq \frac{1}{2}, \quad (16.24)$$

а для всех остальных линий в силу (16.22) условие $x_i - x_k \leq \frac{1}{2}$ будет выполняться автоматически.

Допустимыми будут все расположения линий, для которых при $x_2 > \frac{1}{2}$ (рис. 46, б) x_m меняется от $x_2 - \frac{1}{2}$ до x_{m-1} , x_{m-1} меняется от $x_2 - \frac{1}{2}$ до x_{m-2} , x_{m-2} меняется от $x_2 - \frac{1}{2}$ до x_{m-3} и т. д., а при $x_2 < \frac{1}{2}$ (рис. 46, в) x_m меняется от 0 до x_{m-1} , x_{m-1} меняется от 0 до x_{m-2} и т. д. Общая вероятность всех допустимых расположений будет:

$$\begin{aligned} w = & \int_{1/2}^1 dx_2 \int_{x_2-1/2}^{x_2} dx_3 \int_{x_2-1/2}^{x_3} dx_4 \dots \int_{x_2-1/2}^{x_{m-2}} dx_{m-1} \int_{x_2-1/2}^{x_{m-1}} dx_m + \\ & + \int_0^{1/2} dx_2 \int_0^{x_2} dx_3 \int_0^{x_3} dx_4 \dots \int_0^{x_{m-2}} dx_{m-1} \int_0^{x_{m-1}} dx_m. \end{aligned} \quad (16.25)$$

Это выражение легко вычисляется, если в первом члене заменить переменные x_3, x_4, \dots, x_m через

$$x_3 - \left(x_2 - \frac{1}{2}\right), x_4 - \left(x_2 - \frac{1}{2}\right), \dots, x_m - \left(x_2 - \frac{1}{2}\right), \quad (16.26)$$

так как при этом в первом члене нижние пределы интегрирования заменяются на нули. Получаем:

$$\begin{aligned} w &= \int_{1/2}^1 dx_2 \int_0^{1/2} dx'_3 \int_0^{x'_3} dx'_4 \dots \int_0^{x'_{m-2}} dx'_{m-1} \int_0^{x'_{m-1}} dx'_m + \\ &+ \int_0^{1/2} dx_2 \int_0^{x_2} dx_3 \int_0^{x_3} dx_4 \dots \int_0^{x_{m-2}} dx_{m-1} \int_0^{x_{m-1}} dx_m = \\ &= \int_{1/2}^1 dx_2 \int_0^{x_2^{m-3}} \frac{dx'_3}{(m-3)!} + \int_0^{1/2} dx_2 \int_0^{x_2^{m-3}} \frac{dx_3}{(m-3)!} dx_3. \quad (16.27) \end{aligned}$$

Вычисление дает:

$$w = \frac{1}{2^{m-1} (m-2)!} + \frac{1}{2^{m-1} (m-1)!} = \frac{1}{2^{m-1} (m-2)!} \left(1 + \frac{1}{m-1} \right). \quad (16.28)$$

Отсюда

$$w = \frac{1}{2^{m-1}} \frac{m}{(m-1)!}. \quad (16.29)$$

Умножая это выражение на число возможных перестановок $m-1$ линий, получаем окончательную вероятность допустимых расположений линий в виде

$$w(m) = (m-1)! w = \frac{m}{2^{m-1}}. \quad (16.30)$$

Это и есть доля допустимых расположений линий в промежутках 2Δ (т. е. расположений, совместимых с принадлежностью линий к определенной комбинации с заданными разностями $v_2 - v_1, v_3 - v_1, \dots, v_m - v_1$) среди всех возможных расположений, учитываемых в формуле (16.21).

Для пары линий $m=2$ и, следовательно, $w=1$, как, очевидно, и должно иметь место. Для последовательных значений m получаем:

m	3	4	5	6	7	8	9	10
w_m	$\frac{3}{4} = 0,75$	$\frac{1}{2} = 0,50$	$\frac{5}{16} = 0,31$	$\frac{3}{16} = 0,19$	$\frac{7}{64} = 0,11$	$\frac{1}{16} = 0,06$	$\frac{9}{256} = 0,04$	$\frac{5}{256} = 0,02$

Вместо того чтобы брать для каждой линии возможный интервал 2Δ и затем из всех возможных расположений выбирать долю $w(m)$ допустимых расположений, можно считать, что для каждой линии имеется допустимый промежуток $2\Delta \cdot \frac{m-1}{\sqrt{w(m)}}$. Вероятность попадания линии в этот промежуток будет: $\frac{1}{2\Delta} \cdot 2\Delta \cdot \frac{m-1}{\sqrt{w(m)}} = \frac{m-1}{\sqrt{w(m)}}$ и $\left(\frac{m-1}{\sqrt{w(m)}} \right)^{m-1} = w(m)$. Иначе говоря, $2\Delta \cdot \frac{m-1}{\sqrt{w(m)}}$ будет эффективным допустимым промежутком для каждой линии:

$$\delta_{\text{эфф}} = 2\Delta \cdot \frac{m-1}{\sqrt{w(m)}} = 2\Delta \cdot \sqrt{\frac{m}{2^{m-1}}} = \Delta \cdot \frac{m-1}{\sqrt{m}}. \quad (16.31)$$

Для различных m (в единицах Δ) получим:

m	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\delta_{эфф}$	2	1,73	1,59	1,50	1,43	1,38	1,35	1,32	1,29

В пределе, разумеется, эффективная ширина $\delta_{эфф}$ стремится к Δ .

Определим теперь, как и раньше, вероятное число повторений заданной комбинации из m линий в интервале L , содержащем N линий. Общую ширину комбинации $\nu_m - \nu_1$ мы обозначим при этом через ν .

Закрепим первую линию. Вероятность попадания одной из линий в заданный интервал ширины 2Δ будет [см. (16.2)]:

$$\varepsilon = \frac{2\Delta}{L} N, \tag{16.32}$$

а вероятность одновременного попадания линий во все интервалы приближенно будет равна

$$\varepsilon^{m-1} w(m) = \left(\frac{2\Delta}{L} N\right)^{m-1} w(m) \tag{16.33}$$

или в силу (16.31)

$$\left(\frac{\delta_{эфф} N}{L}\right)^{m-1} = \left(\frac{\Delta \cdot N}{L}\right)^{m-1} m. \tag{16.34}$$

Это есть вероятность осуществления заданной комбинации при закреплённой первой линии. Комбинация может осуществиться у любой линии в области $L - \nu$, а число линий в этой области равно $N' = \frac{L - \nu}{L} N$. Поэтому вероятное число повторений n_0 рассматриваемой комбинации будет:

$$n_0 = \varepsilon^{m-1} w(m) N' = \varepsilon^{m-1} w(m) \frac{L - \nu}{L} N \tag{16.35}$$

или

$$n_0 = N \left(\frac{\delta_{эфф} N}{L}\right)^{m-1} \frac{L - \nu}{L}. \tag{16.36}$$

В обычном случае, когда $L \gg \nu$,

$$n_0 = N \left(\frac{\delta_{эфф} N}{L}\right)^{m-1} \tag{16.37}$$

или

$$n_0 = N \left(\frac{\Delta \cdot N}{L}\right)^{m-1} m = N^m \left(\frac{\Delta}{L}\right)^{m-1} m. \tag{16.38}$$

При $m = 2$ получается прежняя формула (16.5).

Приведем пример. Пусть $L = 10\,000 \text{ см}^{-1}$, $N = 1000$, а точность измерения линий $\frac{\Delta}{2} = 0,1 \text{ см}^{-1}$.

Тогда получаем:

$$\text{для } m = 3 \quad n_0 = N^3 \frac{\Delta^2}{L^2} \cdot 3 = 1,2, \tag{16.39}$$

$$\text{для } m = 4 \quad n_0 = N^4 \frac{\Delta^3}{L^3} \cdot 4 = 0,032. \tag{16.40}$$

Мы видим, что даже при условиях, благоприятствующих случайным совпадениям, вероятное число совпадений мало. Для $m=4$ в нашем случае вероятнее всего, что заданная комбинация не встретится ни разу. Можно подсчитать и вероятность данного числа повторений заданной комбинации. Однако, так как для сложных комбинаций n_0 обычно много меньше единицы, а вероятность встретить заданную комбинацию больше одного раза будет очень мала, то при рассмотрении вероятности осуществления определенной комбинации линий можно ограничиться подсчетом вероятности встретить данную комбинацию один раз. Эта вероятность приблизительно равна просто n_0 .

Действительно, вероятное число повторений будет примерно совпадать с математическим ожиданием (со средним числом повторений) n . По определению

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} n w_n = 0 \cdot w_0 + 1 \cdot w_1 + 2 \cdot w_2 + \dots \approx w_1, \quad (16.41)$$

где w_n — вероятность повторения заданной комбинации линий n раз. Здесь мы пренебрегаем вероятностями появления комбинаций больше одного раза.

В приведенном частном случае, согласно доказанному, вероятность встретить один раз определенную комбинацию из четырех линий ($m=4$) равна 0,032.

До сих пор мы занимались вопросом о повторении заданной комбинации линий. Весьма важным является знание числа различных возможных комбинаций определенного типа, т. е. комбинаций, для которых разности $v_2 - v_1$, $v_3 - v_1$, ..., $v_m - v_1$ лежат в определенных пределах. Пусть $v_2 - v_1$ может изменяться в пределах интервала L_2 , $v_3 - v_1$ — в пределах интервала L_3 и т. д. Число «различных» положений второй линии внутри интервала L_2 будет $L_2/\delta_{\text{эфф}}$, число «различных» положений третьей линии внутри интервала L_3 будет $L_3/\delta_{\text{эфф}}$ и т. д. Число различных расположений линий будет:

$$p = \frac{L_2}{\delta_{\text{эфф}}} \frac{L_3}{\delta_{\text{эфф}}} \dots \frac{L_m}{\delta_{\text{эфф}}} = \frac{L_2 L_3 \dots L_m}{\delta_{\text{эфф}}^{m-1}}. \quad (16.42)$$

Возможность такого числа комбинаций необходимо учитывать при разрешении вопроса о том, является ли повторение некоторой комбинации случайным или нет, совершенно так же, как и в случае повторения постоянной разности.

Теперь мы подсчитаем, какое вероятное число сочетаний по m линий при общем числе линий N в рассматриваемой области спектра удовлетворяет тому условию, чтобы $v_2 - v_1$, $v_3 - v_1$, ..., $v_m - v_1$ лежали в определенных пределах L_2 , L_3 , ..., L_m . Так как вероятное число повторений *определенного* расположения линий есть n_0 и каждое повторение дает новое сочетание из m линий, а число «различных» расположений, удовлетворяющих нашему условию, есть p , то искомое число сочетаний будет:

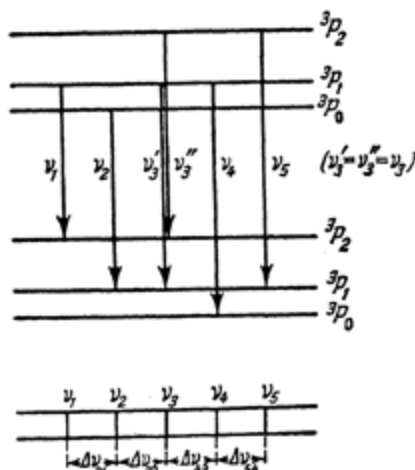
$$n_0 p = N \left(\frac{\delta_{\text{эфф}} N}{L} \right)^{m-1} \frac{L_2 L_3 \dots L_m}{\delta_{\text{эфф}}^{m-1}} = N^m \frac{L_2}{L} \frac{L_3}{L} \dots \frac{L_m}{L}. \quad (16.43)$$

Этот результат, разумеется, легко получается и непосредственно. Число линий, попадающих в интервал L_2 , будет $\frac{L_2}{L} N$, в интервал L_3 — $\frac{L_3}{L} N$ и т. д. Таким образом, около заданной линии v_1 будет

$$\frac{L_2}{L} N \frac{L_3}{L} N \dots \frac{L_m}{L} N = \frac{L_2 L_3 \dots L_m}{L^{m-1}} N^{m-1} \quad (16.44)$$

сочетаний, удовлетворяющих нашему требованию. Для того чтобы получить (16.43), надо еще умножить на число способов, которыми можно выбрать линию v_1 , т. е. на N .

Пользуясь полученными результатами, можно легко находить вероятности осуществления различных комбинаций линий, удовлетворяющих определенным требованиям. Мы приведем конкретный пример, относящийся к спектру Се и взятый из работы Фриша [102]. В этом спектре в интервале порядка 2000 см^{-1} , содержащем $N=40$ линий, образующих обособленную группу в спектре, встречается симметричная комбинация из пяти линий с разностями:



$$\Delta \nu_{21} = \nu_2 - \nu_1 = 380,52 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta \nu_{32} = \nu_3 - \nu_2 = 347,00 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta \nu_{43} = \nu_4 - \nu_3 = 347,04 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta \nu_{54} = \nu_5 - \nu_4 = 380,56 \text{ см}^{-1}.$$

Эту группу линий можно объяснить комбинацией двух одинаковых по расщеплению термов 3P , как показано на рис. 47. При точном соблюдении правила интервалов [$^3P_2 - ^3P_1 = 2(^3P_1 - ^3P_0)$] обе разности ($380,5 \text{ см}^{-1}$ и $347,0 \text{ см}^{-1}$) должны были бы быть равными.

Для выяснения реальности приведенного толкования определим вероятность встретить в спектре подобную симметричную комбинацию. Предположим, что первая разность $\Delta \nu_{21} = \nu_2 - \nu_1$ должна заключаться между 100 и 500 см^{-1} , вторая разность $\Delta \nu_{32} = \nu_3 - \nu_2$ может принимать значения от $0,8\Delta \nu_{21}$ до $1,2\Delta \nu_{21}$ (приближенное соблюдение правила интервалов), а остальные две разности $\nu_5 - \nu_4$ и $\nu_4 - \nu_3$ должны совпадать в пределах точности измерений с $\nu_2 - \nu_1$ и $\nu_3 - \nu_2$ соответственно.

Вероятное число комбинаций двух линий ν_2, ν_3 около заданной линии ν_1 , удовлетворяющих поставленным условиям, будет согласно (16.44):

$$\begin{aligned} \int_L \frac{dL_2}{L} N \int \frac{dL_3}{L} N &= \int_{100}^{500} \frac{dL_2}{L} N \int_{0,8L_2}^{1,2L_2} \frac{dL_3}{L} N = \frac{N^2}{L^2} \int_{100}^{500} dL_2 \int_{0,8L_2}^{1,2L_2} dL_3 = \\ &= \frac{N^2}{L^2} \int_{100}^{500} 0,4L_2 dL_2 = \frac{40^2}{2000^2} 48\,000 \approx 20. \end{aligned} \quad (16.45)$$

Остальные две линии при заданных положениях первых трех линий должны попадать в промежутки, ширина которых определяется точностью измерений, и мы можем применить формулу (16.38) для случая $m=3$ (две незакрепленные линии). Соответствующая вероятность будет, если положить $\Delta = 0,1 \text{ см}^{-1}$,

$$n_0 = N \left(\frac{\Delta \cdot N}{L} \right)^{m-1} = 40 \left(\frac{0,1 \cdot 40}{2000} \right)^2 \cdot 3 = 40 (2 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 3 = 4,8 \cdot 10^{-4}. \quad (16.46)$$

Умножая это на число различных возможных расположений первых трех линий, получим:

$$4,8 \cdot 10^{-4} \cdot 20 \approx 10^{-2}. \quad (16.47)$$

Малое значение вероятности указывает, что рассматриваемая комбинация не является случайной. Таким образом, утверждение Меггера [41] о необоснованности результата Фриша является неправильным.

Мы видим, что вероятностные соображения имеют весьма большое значение при анализе сложных спектров. Несомненно, что можно пойти значительно дальше в применении таких вероятностных соображений.

В частности, представляет интерес оценка вероятности отступлений распределения чисел повторяющихся разностей, встречающихся в данном спектре, от среднего распределения согласно формуле (16.14).

Существенным является вопрос об оценке вероятности осуществления данной «схемы» переходов, построенной по экспериментальным данным.

Несомненно, что вероятностные соображения следует обязательно применять при интерпретации спектров редких земель.

§ 17. ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИСТОЛКОВАНИЯ СПЕКТРОВ СВОБОДНЫХ АТОМОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В настоящее время истолковано значительное число атомных спектров редкоземельных элементов, что позволяет дать общую характеристику спектров и сделать ряд общих выводов относительно электронных конфигураций атомов и ионов этих элементов. В данном параграфе мы рассмотрим общие результаты истолкования спектров, а в следующих параграфах разберем спектры отдельных элементов группы лантаноидов (§§ 18—20) и актиноидов (§ 21).

Основным вопросом для редкоземельных элементов является вопрос о том, как происходит заполнение электронных оболочек и какова при этом относительная прочность связи различных электронов. Само существование выделенных групп редких земель в периодической системе элементов — лантаноидов и актиноидов — связано с заполнением f -оболочек ($4f$ для лантаноидов и $5f$ для актиноидов *), а характерные особенности валентности редкоземельных элементов — с наличием, помимо f -электронов, внешних s - и d -электронов ($6s$ и $5d$ для лантаноидов и $7s$ и $6d$ для актиноидов). Относительная прочность связи f -, s - и d -электронов постепенно меняется от элемента к элементу, и это определяет относительные энергии различных электронных конфигураций, что в свою очередь обуславливает характер получающихся спектров. Детальное истолкование спектров позволяет сделать однозначные выводы об электронных конфигурациях и о прочности связи различных электронов. Особенно важно определить, для какой конфигурации уровни лежат глубже всего, т. е. какая конфигурация является нормальной.

Рассмотрим прежде всего нормальные конфигурации лантаноидов. В табл. 68 приведены данные для нормальных конфигураций нейтральных атомов всех элементов от Cs до Lu. Жирным шрифтом выделены конфигурации, установленные непосредственно путем истолкования соответствующих спектров. Остальные конфигурации определены путем косвенных данных, однако в большинстве случаев достаточно надежных (см. данные для отдельных элементов в §§ 18—20).

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что нормальные конфигурации большинства лантаноидов не содержат электронов $5d$, в противоположность тому, что предполагалось раньше, пока их спектры не были истолкованы. Заполнение оболочки $4f$ начинается у Ce. В атоме La электрон $5d$ связан более прочно, чем электрон $4f$, а в атоме церия, наоборот, электрон $4f$ связан прочнее и церий является первым настоящим редкоземельным элементом. Однако в первой половине ряда лантаноидов прочность связи

*) Расчеты, позволяющие оценить, при каких порядковых номерах начинается заполнение оболочек $4f$ и $5f$, были выполнены Гепперт-Майер [49].

последнего электрона $4f$ в достраивающейся оболочке $4f^k$ (точнее, энергия удаления одного электрона из этой оболочки) лишь немногим больше прочности связи электрона $5d$, и поэтому конфигурация $4f^{k-1}5d$, хотя и не является нормальной, но ее уровни лежат весьма глубоко.

Таблица 68

**Нормальные конфигурации нейтральных атомов лантаноидов
и предшествующих им элементов**

Поряд- ковый номер Z	Элемент		Число электронов			Нормальная конфигура- ция	Основ- ной терм	Группа спектра по его сложности
	название	символ	$4f$	$5d$	$6s$			
55	Цезий	Cs	—	—	1	$6s$	$2S$	—
56	Барий	Ba	—	—	2	$6s^2$	$1S$	—
57	Лантан	La	—	1	2	$5d 6s^2$	$2D$	1
58	Церий	Ce	2	—	2	$4f^2 6s^2$	$3H$	26
59	Празеодим . .	Pr	3	—	2	$4f^3 6s^2$	$4I$	26
60	Неодим	Nd	4	—	2	$4f^4 6s^2$	$5I$	26
61	Прометий . . .	Pm	5	—	2	$4f^5 6s^2$	$6H$	26
62	Самарий	Sm	6	—	2	$4f^6 6s^2$	$7F$	2a
63	Европий	Eu	7	—	2	$4f^7 6s^2$	$8S$	1
64	Гадолиний . .	Gd	7	1	2	$4f^7 5d 6s^2$	$9D$	2a
65	Тербий	Tb	8	1	2	$4f^8 5d 6s^2$	$8H$	26
66	Диспрозий . .	Dy	10	—	2	$4f^{10} 6s^2$	$5I$	2a
67	Гольмий	Ho	11	—	2	$4f^{11} 6s^2$	$4I$	2a
68	Эрбий	Er	12	—	2	$4f^{12} 6s^2$	$3H$	2a
69	Тулий	Tu	13	—	2	$4f^{13} 6s^2$	$2F$	1
70	Иттербий . . .	Yb	14	—	2	$4f^{14} 6s^2$	$1S$	1
71	Лютеций . . .	Lu	14	1	2	$4f^{14} 5d 6s^2$	$2D$	1

Весьма характерное явление мы имеем в середине ряда лантаноидов для Eu и Gd. Ровно наполовину заполненная f -оболочка (конфигурация $4f^7$) дает очень глубоко лежащий изолированный уровень $^8S_{7/2}$ (см. § 2, стр. 39 и § 4, стр. 60) и обладает поэтому особой устойчивостью. Для нейтрального атома европия (Eu I) нормальной является конфигурация $4f^7(^8S_{7/2})6s^2$, дающая также единственный глубокий уровень $^8S_{7/2}$, и структура спектра получается сравнительно простой. Переходы между уровнями, обуславливающие наиболее интенсивные линии спектра Eu I, получаются за счет возбуждения одного из электронов оболочки $6s$ при неизменном состоянии оболочки $4f^7$. Спектр Eu напоминает поэтому типичный двухэлектронный спектр Ba, имеющего оболочку $6s^2$, дающую единственный уровень 1S_0 . Разница сводится к тому, что в нормальном состоянии 1S_0 атом Ba имеет спин, равный нулю, а в нормальном состоянии $^8S_{7/2}$ атом Eu имеет спин $7/2$. Весьма отчетливое распадение спектра Eu на простой и сложный (см. табл. 60) связано именно с наличием конфигурации $4f^7 6s^2$. Простой спектр аналогичен спектру Ba, а сложный спектр получается при переходах, связанных с возбуждением электронов $4f$.

Для нейтрального атома гадолиния (Gd I) нормальной является конфигурация $4f^7(^8S_{7/2})5d6s^2$ и структура спектра сложнее, но попрежнему наиболее интенсивные линии связаны с возбуждением электронов $6s$ или $5d$ при неизменной оболочке $4f^7$. Нормальная конфигурация $4f^75d6s^2$ получается для гадолиния в силу того, что из-за устойчивости оболочки $4f^7$ присоединение еще одного электрона $4f$ является энергетически менее выгодным, чем присоединение электрона $5d$. Повидимому, и у Tb нормальная конфигурация содержит электрон $5d$. Если она и не является нормальной, то лежит очень глубоко; во всяком случае несомненно, что большая сложность спектра и отсутствие в нем характерных признаков связаны с наличием электрона $5d$. Весьма глубокое положение уровней конфигурации $4f^k-5d$ для Ce, Pr и Nd, на что мы уже указывали выше, определяет сложность спектров этих атомов, относящихся к одной группе со спектром Tb (см. табл. 60, группу 2б). Более простой характер спектра Sm, обнаруживающего еще распадение спектра на простой и сложный, связан с наличием у атома этого элемента одного глубокого термина для нормальной конфигурации: для нормальной конфигурации Sm I мы имеем терм $4f^66s^2{}^1F$ (см. табл. 22). Возбуждение одного из электронов оболочки $6s$ приводит к возникновению «простого» спектра, являющегося, как и в случае Gd, более сложным, чем в случае Eu.

Спектры элементов, следующих за Tb, начиная с Dy, являются более характерными, чем спектр Tb, и относятся согласно классификации табл. 60 к группе 2а *). Это указывает на наличие основных конфигураций типа $4f^k6s^2$ и на не очень глубокое расположение уровней конфигураций $4f^k-5d6s^2$, иначе спектры были бы очень сложны и мало характерны, подобно спектрам Ce и Tb. Здесь, несомненно, проявляется общая тенденция электронов $4f$ быть связанными значительно прочнее, чем электроны $5d$. Для Ti с нормальной конфигурацией $4f^16s^2$, дающей единственный дублетный терм 2F , спектр естественно сильно упрощается. Еще проще спектр атома Yb, имеющего уже заполненную оболочку $4f^{14}6s^2$ (основной терм 1S_0); при возбуждении одного из электронов оболочки $6s^2$ получается нормальный двухэлектронный спектр с типичной серийальной структурой. Вместе с тем, для Ti и Yb возможно и возбуждение одного из электронов конфигураций $4f^{13}$ и $4f^{14}$ соответственно, что приводит к наличию наряду с «простым» спектром и «сложного» спектра.

В результате мы получаем объяснение группировки спектров лантаноидов по их сложности (последний столбец табл. 68, данные приведены согласно табл. 60). Мы видим ту важную роль, которую играет общая тенденция упрочнения связи электронов $4f$ по сравнению со связью электронов $5d$. Эта тенденция является вполне естественной, — чем больше заряд ядра, тем прочнее будут связаны электроны $4f$ по сравнению с «более внешними» электронами $5d$, обладающими большим главным квантовым числом. Как известно на основании изучения рентгеновских спектров, при достаточно большом заряде ядра устанавливаются нормальные соотношения, при которых электроны с меньшим квантовым числом (электроны $4f$) связаны значительно прочнее, чем электроны с большим квантовым числом, независимо от азимутального квантового числа. В пределе электроны $4f$ связаны прочнее не только, чем электроны $5d$, но и чем электроны $5s$ и $5p$. Последнее для лантаноидов, разумеется, еще не имеет места. Для элементов, стоящих в конце ряда лантаноидов, большая прочность связи электронов $4f$ по сравнению с электронами $5d$ выявляется полностью.

Перейдем теперь к рассмотрению ионизованных атомов лантаноидов. Нормальные атомы всех лантаноидов, как мы видели, обладают двумя элект-

*) Альбертсон [111] спектр Dy относит даже к группе 1.

тронами $6s$. Оболочка $6s$ начинает заполняться у Cs (см. табл. 68), а Ba имеет два электрона $6s$, т. е. эта оболочка у него заполнена. Для всех дальнейших элементов нормальные конфигурации содержат группу $6s^2$. Для Cs и Ba электрон $6s$ связан прочнее, чем электроны $5d$ и $4f$, однако уже для La прочнее оказывается связанным электрон $5d$, а для Ce — электрон $4f$. Это выявляется, если сравнить нормальные конфигурации, известные из спектров, для изоэлектронных рядов — для ионов разных атомов, обладающих тем же числом электронов. Сравним, прежде всего, спектры ионов с 55 электронами: $Cs I$, $Ba II$, $La III$ и $Ce IV$, т. е. спектр нормального атома Cs со спектрами однажды ионизованного Ba , дважды ионизованного La и трижды ионизованного Ce . Мы имеем по одному внешнему электрону, причем основные состояния получаются следующие:

$$\begin{array}{cccc} Ce I & Ba II & La III & Ce IV \\ 6s^2 S_{1/2} & 6s^2 S_{1/2} & 5d^2 D_{3/2} & 4f^2 F_{7/2} \end{array} \quad (17.1)$$

Здесь отчетливо видно, как с увеличением заряда ядра меняется относительная прочность связи «конкурирующих» электронов $6s$, $5d$ и $4f$. Для нормальных конфигураций ионов с двумя внешними электронами, а именно, для $Ba I$, $La II$ и $Ce III$, мы имеем основные состояния:

$$\begin{array}{ccc} Ba I & La II & Ce III *) \\ 6s^2 1S_0 & 5d^2 3F_2 & 4f^2 3H_5 \end{array} \quad (17.2)$$

Наконец, для $La I$ и $Ce II$ (три внешних электрона) мы имеем основные состояния:

$$\begin{array}{cc} La I & Ce II *) \\ 5d 6s^2 2D_{3/2} & 4f^2 6s 4H_{7/2} \end{array} \quad (17.3)$$

Мы видим, что для La и Ce электроны $6s$ действительно являются связанными более слабо, чем электроны $5d$ и $4f$. Поэтому при переходе от нормальных атомов к ионам теряются в первую очередь именно электроны $6s$. Это имеет место для всех лантаноидов. Начиная от Ce и кончая Yb , при ионизации нормального атома отрывается один из электронов $6s$, давая нормальную конфигурацию однократно заряженного иона, содержащую один электрон $6s$. Затем отрывается этот оставшийся электрон $6s$ и получается нормальная конфигурация дважды заряженного иона, уже не содержащая электронов $6s$. Поэтому для ионов лантаноидов мы имеем нормальные конфигурации, приведенные в табл. 68 (верхняя половина таблицы). Только для Lu электрон $5d$ оказывается временно связанным менее прочно, чем электрон $6s$, и отрывается в первую очередь, а лишь затем отрываются электроны $6s$.

В табл. 69 приведены также конфигурации трижды ионизованных атомов. Непосредственные спектроскопические данные имеются лишь для $Ce IV$, а для остальных лантаноидов (за исключением Pm) имеются весьма надежные магнитные данные для трехвалентных ионов в растворах, показывающие, что нормальные конфигурации всех лантаноидов имеют вид $4f^k$ (см. § 13, стр. 246).

Для каждой нормальной конфигурации указан наиболее глубокий уровень. Наиболее глубокий терм обладает наибольшим возможным S и при заданном S наибольшим возможным L ; значение J — наименьшее возможное для f -оболочек, заполненных меньше чем наполовину, и наибольшее возможное для f -оболочек, заполненных больше чем наполовину. Во всех случаях, где основной уровень

*) Подробнее об основных состояниях $Ce III$ и $Ce II$ см. § 18, стр. 317 и 322.

определен непосредственно из спектроскопических или магнитных данных, эти правила действительно выполняются.

Так же как и в табл. 68, основные конфигурации и их глубокие уровни, определенные непосредственно, выделены жирным шрифтом. В остальных случаях мы имеем лишь косвенные данные. Скобки указывают на отсутствие достаточной уверенности в том, что приведенная конфигурация является нормальной. Такой случай мы имеем для Tb; вполне возможно, что нормальной конфигурацией является $4f^9 6s^2$, а конфигурация $4f^8 5d 6s^2$ дает уровни, лежащие выше, хотя, несомненно, и достаточно глубоко (см. стр. 354). Вообще же в настоящее время нормальные конфигурации атомов и ионов лантаноидов в значительном большинстве случаев известны достаточно надежно и, более того, можно указать для каждого атома и иона примерное расположение уровней, соответствующих различным конфигурациям.

Характерная черта редкоземельных элементов, бросающаяся в глаза при рассмотрении табл. 69, состоит в сходстве конфигураций нейтральных атомов с конфигурациями соответствующих ионов. Для каждого элемента является характерной оболочка $4f^k$, заполненная определенным числом электронов. Наличие той же самой оболочки $4f^k$ у нормального атома и его ионов приводит к сходству в общей структуре соответствующих спектров. Наоборот, нельзя ожидать большого сходства спектров изоэлектронных ионов — сходства спектров нейтрального атома данного элемента, спектра однократно ионизованного атома соседнего элемента и спектра двукратно ионизованного атома следующего элемента, которое обычно наблюдается для элементов, расположенных в других частях периодической системы. Наиболее выраженным является сходство спектров нейтрального и однажды ионизованного атома, так как нормальные конфигурации отличаются лишь наличием у нейтрального атома двух электронов $6s$ вместо одного такого электрона у иона. При возбуждении электрона $6s$, приводящем к возникновению «простого» спектра, для нейтрального атома и для иона получаются очень сходные совокупности термов, дающие аналогичные системы переходов.

Наиболее вероятными переходами являются обычно переходы $6s — 6p$. Для нейтральных атомов это будут переходы

$$4f^k 6s^2 — 4f^k 6s 6p \quad (17.4)$$

$$и \quad 4f^{k-1} 5d 6s^2 — 4f^{k-1} 5d 6s 6p, \quad (17.5)$$

а для однажды ионизованных атомов — переходы

$$4f^k 6s — 4f^k 6p \quad (17.6)$$

$$и \quad 4f^{k-1} 5d 6s — 4f^{k-1} 5d 6p. \quad (17.7)$$

Такие переходы будут приводить к появлению наиболее интенсивных линий «простого» спектра.

Более сложные системы линий, состоящие из большого числа менее интенсивных линий, будут давать переходы, связанные с возбуждением электронов $4f$ и $5d$ (см. § 5, стр. 80). Для нормальных атомов будут осуществляться переходы

$$4f^k 6s^2 — 4f^{k-1} 5d 6s^2 \quad (17.8)$$

$$и \quad 4f^{k-1} 5d 6s^2 — 4f^{k-1} 6p 6s^2, \quad (17.9)$$

Нормальные конфигурации нейтральных

Лан

Тип иона	Cs 55	Ba 56	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62
M	Cs I $6s$ $2S_{1/2}$	Ba I $6s^2$ $1S_0$	La I $5d6s^2$ $2D_{3/2}$	Ce I $4f^26s^2$ $3H_4$	Pr I $4f^36s^2$ $4I_{9/2}$	Nd I $4f^46s^2$ $5I_4$	Pm I $4f^56s^2$ $6H_{5/2}$	Sm I $4f^66s^2$ $7F_0$
M^+		Ba II $6s$ $2S_{1/2}$	La II $5d^2$ $3F_2$	Ce II $4f^26s$ $4H_{7/2}$	Pr II $4f^36s$ $5I_4$	Nd II $4f^46s$ $6I_{7/2}$	Pm II $4f^56s$ $7H_2$	Sm II $4f^66s$ $8F_{3/2}$
M^{2+}			La III $5d$ $2D_{3/2}$	Ce III $4f^2$ $3H_4$	Pr III $4f^3$ $4I_{9/2}$	Nd III $4f^4$ $5I_4$	Pm III $4f^5$ $6H_{5/2}$	Sm III $4f^6$ $7F_0$
M^{3+}				Ce IV $4f$ $2F_{5/2}$	Pr IV $4f^2$ $3H_4$	Nd IV $4f^3$ $4I_{9/2}$	Pm IV $4f^4$ $5I_4$	Sm IV $4f^5$ $6H_{5/2}$

Акти

Тип иона	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94
M	Fr I $7s$ $2S_{1/2}$	Ra I $7s^2$ $1S_0$	Ac I $6d7s^2$ $2D_{3/2}$	Th I $6d^27s^2$ $3F_2$	Pa I $(5f^26d7s^2)$ $4K_{11/2}$	U I $5f^36d7s^2$ $5L_6$	Np I $(5f^46d7s^2)$ $6L_{11/2}$	Pu I $(5f^57s^2)$ $7F_0$
M^+		Ra II $7s$ $2S_{1/2}$	Ac II $6d7s$ $3F_2$	Th II $6d7s^2$ $2D_{3/2}$	Pa II $(5f^26d7s)$ $5K_5$	U II $5f^37s^2$ $4I_{9/2}$	Np II $(5f^47s^2)$ $5I_4$	Pu II $(5f^57s)$ $3F_{3/2}$
M^{2+}			Ac III $6d$ $2D_{3/2}$	Th III $6d^2$ $3F_2$	Pa III $(5f^26d)$ $4K_{11/2}$	U III $(5f^36d)$ $5L_6$	Np III $(5f^46d)$ $6L_{11/2}$	Pu III $(5f^5)$ $7F_0$
M^{3+}				Th IV $5f$ $2F_{5/2}$	Pa IV $5f^2$ $3H_4$	U IV $5f^3$ $4I_{9/2}$	Np IV $5f^4$ $5I_4$	Pu IV $5f^5$ $6H_{5/2}$
M^{4+}					Pa V $5f$ $2F_{5/2}$	U V $5f^2$ $3H_4$	Np V $5f^3$ $4I_{9/2}$	Pu V $5f^4$ $5I_4$
M^{5+}						U VI $5f$ $2F_{5/2}$	Np VI $5f^2$ $3H_4$	Pu VI $5f^3$ $4I_{9/2}$

Таблица 69

и ионизованных атомов редких земель *)

ЭНОИДЫ

Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tu 69	Yb 70	Lu 71
Eu I $4f^7 6s^2$ $^8S_{7/2}$	Gd I $4f^7 5d 6s^2$ 9D_2	Tb I $(4f^8 5d 6s^2)$ $^8H_{7/2}$	Dy I $4f^{10} 6s^2$ 5I_8	Ho I $4f^{11} 6s^2$ $^4I_{13/2}$	Er I $4f^{12} 6s^2$ 3H_6	Tu I $4f^{13} 6s^2$ $^2F_{7/2}$	Yb I $4f^{14} 6s^2$ 1S_0	Lu I $4f^{14} 5d 6s^2$ $^2D_{3/2}$
Eu II $4f^7 6s$ 9S_4	Gd II $4f^7 5d 6s$ $^{10}D_{3/2}$	Tb II $(4f^8 5d 6s)$ 9H_9	Dy II $4f^{10} 6s$ $^6I_{17/2}$	Ho II $4f^{11} 6s$ 5I_8	Er II $4f^{12} 6s$ $^4H_{13/2}$	Tu II $4f^{13} 6s$ 3F_4	Yb II $4f^{14} 6s$ $^2S_{1/2}$	Lu II $4f^{14} 6s^2$ 1S_0
Eu III $4f^7$ $^8S_{7/2}$	Gd III $4f^7 5d$ 9D_2	Tb III $4f^8 5d$ $^8H_{17/2}$	Dy III $4f^{10}$ 5I_8	Ho III $4f^{11}$ $^4I_{13/2}$	Er III $4f^{12}$ 3H_6	Tu III $4f^{13}$ $^2F_{7/2}$	Yb III $4f^{14}$ 1S_0	Lu III $4f^{14} 6s$ $^2S_{1/2}$
Eu IV $4f^6$ 7F_0	Gd IV $4f^7$ $^8S_{7/2}$	Tb IV $4f^8$ 7F_6	Dy IV $4f^9$ $^6H_{15/2}$	Ho IV $4f^{10}$ 5I_8	Er IV $4f^{11}$ $^4I_{13/2}$	Tu IV $4f^{12}$ 3H_6	Yb IV $4f^{13}$ $^2F_{7/2}$	Lu IV $4f^{14}$ 1S_0

НОИДЫ

Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98
Am I $5f^7 7s^2$ $^8S_{7/2}$	Cm I $(5f^7 6d 7s^2)$ 9D_2	Bk I $(5f^8 6d 7s^2)$ $^8H_{17/2}$	Cf I $(5f^{10} 6s^2)$ 5I_8
Am II $5f^7 6s$ 9S_4	Cm II $(5f^7 6d 7s)$ $^{10}D_{3/2}$	Bk II $(5f^8 6d 7s)$ 9H_9	Cf II $(5f^{10} 7s)$ $^6I_{17/2}$
Am III $5f^7$ $^8S_{7/2}$	Cm III $(5f^7 6d)$ 9D_2	Bk III $(5f^8 6d)$ $^8H_{17/2}$	Cf III $(5f^{10})$ 5I_8
Am IV $5f^6$ 7F_0	Cm IV $5f^7$ $^8S_{7/2}$	Bk IV $5f^8$ 7F_6	Cf IV $5f^9$ $^6H_{15/2}$
Am V $5f^5$ $^6H_{1/2}$	Cm V $5f^6$ 7F_0	Bk V $5f^7$ $^8S_{7/2}$	Cf V $5f^8$ 7F_6
Am VI $5f^4$ 5I_4	Cm VI $5f^5$ $^6H_{5/2}$	Bk VI $5f^6$ 7F_0	Cf VI $5f^7$ $^8S_{7/2}$

*) Соответствующие элементы группы лантаноидов и группы актиноидов расположены друг под другом. Конфигурации, определенные непосредственно, выделены жирным шрифтом; конфигурации, вызывающие сомнения, взяты в скобки, а остальные конфигурации, определенные на основании косвенных данных, установлены достаточно надежно.

а для однажды ионизованных атомов — переходы

$$4f^k 6s \rightarrow 4f^{k-1} 5d 6s \quad (17.10)$$

и

$$4f^{k-1} 5d 6s \rightarrow 4f^{k-1} 6p 6s. \quad (17.11)$$

Подобные переходы будут обуславливать появление наряду с «простым» спектром и «сложного» спектра.

Для дважды и трижды ионизованных атомов нормальные конфигурации, как видно из табл. 69, совсем не содержат электронов $6s$, и поэтому основную роль играют переходы, связанные с возбуждением электронов $4f$ и $5d$, типа переходов (17.8) — (17.11). Это будут переходы

$$4f^k \rightarrow 4f^{k-1} 5d \quad (17.12)$$

и

$$4f^{k-1} 5d \rightarrow 4f^{k-1} 6p. \quad (17.13)$$

Они дадут спектр, аналогичный «сложному» спектру нейтральных и однажды ионизованных атомов.

При детальном рассмотрении в §§ 18—20 спектров отдельных лантаноидов мы встретимся с рядом примеров различных типов переходов.

Для актиноидов до настоящего времени опубликованы лишь результаты истолкования спектров тория и урана. Однако и для них можно сделать ряд общих выводов о нормальных конфигурациях и характере спектров. Большую помощь оказывает при этом аналогия, существующая между спектрами гомологичных элементов группы лантаноидов и группы актиноидов [42, 134], а также между магнитными свойствами соответствующих ионов в растворах [246].

Аналогично тому, как для лантаноидов нормальные конфигурации содержат конкурирующие электроны $4f$, $5d$ и $6s$, для актиноидов нормальные конфигурации содержат конкурирующие электроны $5f$, $6d$ и $7s$.

Результаты, полученные для спектров Th II, Th III и Th IV, показывают, что для Th, в противоположность Ra, имеющему во внешней оболочке группу $7s^2$, электроны $6d$ и $5f$ связаны уже прочнее, чем электроны $7s$. В этом отношении мы имеем полную аналогию с Ba и Ce [ср. (17.1) и (17.2)]. Однако тенденция электрона $5f$ быть связанным прочнее, чем электрон $6d$, выявлена у Th слабее, чем для электронов $4f$ и $5d$ в случае Ce. Для Th II нормальной конфигурацией является $6d7s^2$, а для Th III — $6d^2$. Тем не менее, уже для Th IV мы имеем нормальную конфигурацию $5f$, и таким образом, получается полная аналогия с Ce IV, имеющим в основном состоянии электрон $4f$. Это очень характерно: чем выше степень ионизации, тем сильнее проявляется тенденция f -электронов быть связанными прочнее d -электронов.

Для UI и U II нормальными конфигурациями являются $5f^6 6d7s^2$ и $5f^3 6d7s$, содержащие по три электрона $5f$. В отличие от неодама, аналогом которого является уран, мы имеем помимо f -электронов и один d -электрон. Опять тенденция к более прочной связи f -электронов менее выражена, чем для лантаноидов, что несомненно обусловлено меньшей прочностью связи электронов $5f$ в атоме по сравнению с электронами $4f$. Все же эта тенденция достаточна для того, чтобы нормальными конфигурациями трижды (а также и еще сильнее) ионизованных атомов были конфигурации типа $5f^k$. Об этом свидетельствует аналогия магнитных свойств ионов актиноидов и лантаноидов

(см. § 13, стр. 248), из которой следует, что нормальные конфигурации ионов относятся именно к этому типу.

Для трансурановых элементов нормальные конфигурации атомов и ионов пока не определены спектроскопически, но сравнение общего характера спектров гомологических элементов группы актиноидов и лантаноидов, произведенное Фредом и Томкинсом [134], позволяет сделать вполне однозначные выводы. Как мы уже отмечали, спектр Am по своему характеру напоминает спектр Eu, простота которого обусловлена наличием нормальной конфигурации $4f^7 6s^2$ с очень глубоким основным уровнем $8S_{7/2}$. Фред и Томкинс сфотографировали в одинаковых условиях спектры элементов от Th до Ac, с одной стороны, и от Ce до Gd, с другой, в области 4062—4275 Å. Для всех более интенсивных линий была определена примерная интенсивность в пропорциональной шкале от 10 до 20 000 по методу, основанному на установлении минимальной концентрации, при которой линии еще видны на сплошном фоне спектра [282]. Результаты этого определения приведены в табл. 70 и показаны графически на рис. 48. На графике шкала интенсивности для актиноидов выбрана в 50 раз меньшей, чем для лантаноидов.

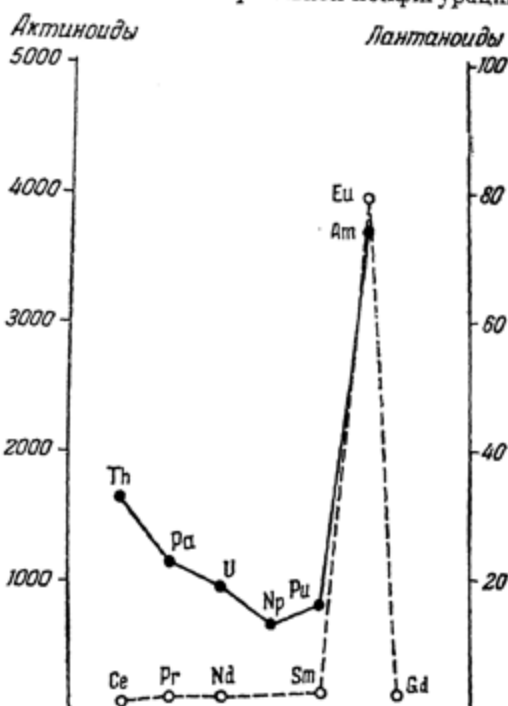


Рис. 48. Сравнение интенсивности линий актиноидов и лантаноидов [134].

Табл. 70 и, особенно, рис. 48 наглядно показывают аналогию спектров Am и Eu и приводят к выводу, что Am обладает нормальной конфигурацией $5f^7 7s^2$, дающей, так же как и конфигурация $4f^7 6s^2$ в случае Eu, очень глубокий основной терм $8S_{7/2}$. Повидимому, переход от конфигураций типа $5f^k-16d$ к конфигурациям типа $5f^k$, не содержащим электронов $6d$, происходит у Np или Pu.

Для Sm следует ожидать нормальной конфигурации $5f^6 6d 7s^2$, аналогичной нормальной конфигурации Gd $4f^7 5d 6s^2$, а для дальнейших элементов — перехода вновь к конфигурациям типа $5f^k 6s^2$, подобно тому как это имеет место для второй половины ряда лантаноидов.

Данные для нормальных конфигураций и основных уровней атомов и ионов актиноидов приведены в нижней половине табл. 69. В отличие от лантаноидов во многих случаях приводимые конфигурации и термы являются лишь весьма предположительными, что и отмечено скобками.

Независимо от ненадежности части данных для актиноидов, аналогия между лантаноидами и актиноидами выявлена в табл. 69 весьма отчетливо. Это находится в полном соответствии с аналогией химических свойств (см. табл. 1).

Для трансурановых элементов помимо данных Фреда и Томкинса опубликованы также экспериментальные данные о Pu [135] и Cm [136].

Сравнение спектров лантаноидов и актиноидов в спектральной области 4062—4275 Å [134]

Группа	Элемент		Число линий с интенсивностью											Полная интенсивность	Число линий	Интенсивность на одну линию
	Z	символ	10	20	50	100	200	500	1000	2000	5000	10 000	20 000			
Лантаноиды	58	Ce	20	29	19	32	6	3	—	—	—	—	—	7 630	109	70
	59	Pr	8	11	18	9	6	4	1	—	—	—	6 300	57	111	
	60	Nd	5	13	18	8	8	3	—	—	—	—	5 500	55	100	
	61	Pm														
	62	Sm	5	9	17	18	11	5	1	—	—	—	—	8 850	66	134
	63	Eu	—	—	3	1	1	—	1	—	—	1	1	31 450	8	3931
	64	Gd	3	6	12	9	9	1	1	—	—	—	—	4 950	41	121
нет данных																
Актиниоды	90	Th	26	27	10	4	3	—	—	—	—	—	—	2 300	70	33
	91	Pa	24	15	8	2	—	—	—	—	—	—	—	1 140	49	23
	92	U	43	20	7	—	1	—	—	—	—	—	—	1 380	71	19
	93	Np	20	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—	310	24	13
	94	Pu	28	12	1	1	—	—	—	—	—	—	—	670	42	16
	95	Am	—	33	6	1	1	2	1	—	—	—	—	3 260	44	74
	96	Cm														
нет данных																

§ 18. СПЕКТРЫ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ ЛАНТАНА ДО НЕОДИМА

В данном параграфе мы рассмотрим более подробно спектры элементов, стоящих в начале ряда лантаноидов. Результаты интерпретации спектров Ce II , Pr II и Nd II указывают на значительное сходство схемы их уровней. Предварительное рассмотрение сравнительно более простого спектра лантана позволяет лучше понять особенности спектров этой группы элементов.

Имеющиеся данные для спектров элементов от Cs до Ce , соответствующих различным ступеням ионизации, позволяют достаточно детально проследить процесс постепенного связывания электронов $4f$, происходящий при переходе к группе лантаноидов. Подобное рассмотрение существенно и для сравнения с этим процессом процесса связывания электронов $5f$, происходящего в группе актиноидов. В § 21, посвященном спектрам тория и урана, мы сможем произвести такое сравнение.

Спектры отдельных элементов мы будем разбирать в порядке их расположения в периодической системе элементов, и для каждого элемента будем начинать со спектра, соответствующего наивысшей ступени ионизации.

Лантан (La , $Z = 57$)

Спектр лантана не является еще полностью типичным спектром редкоземельного элемента. Нормальные конфигурации нейтрального атома La и ионов La^+ и La^{++} не содержат электронов $4f$. Рассмотрение этого спектра представляет, однако, значительный интерес, так как уровни конфигураций, содержащих электроны $4f$, являются довольно глубокими — уже выявляется тенденция к упрочнению связи электронов $4f$.

Весьма полные экспериментальные данные были получены Меггерсом [93] для спектра лантана в области от 2100 до 10 000 Å. Список Меггерса включает 1535 линий, из них около 700 принадлежит La I , около 800 — La II и 10 линий — La III . Для 476 линий в области от 2500 до 7500 Å было измерено расщепление в магнитном поле. При составлении списка линий использовалась температурная классификация 695 линий в области от 2800 до 8350 Å [89]. Позднее было исследовано расщепление в очень сильном магнитном поле для 152 линий La I и 506 линий La II [94].

Детальное истолкование спектров было произведено Ресселем и Меггерсом [93]. Удалось интерпретировать значительное большинство линий: для La I — 540 из 700, для La II — 728 из 800 и для La III — все 10 наблюдавшихся линий. 5 линий La III были интерпретированы Лангом [95].

La III . Спектр La III является одноэлектронным спектром и поэтому очень прост. В табл. 71 приведены все найденные уровни, число которых равно 10 и переходы между которыми дают 15 линий [93, 95]. Самый глубокий терм — $5d^2D$; таким образом, нормальная конфигурация содержит один электрон $5d$, а электрон $6s$ связан слабее. Терм $2F$, обусловленный электроном $4f$, не обнаружен; повидимому, он лежит лишь немного выше основного термина $2D$, так что переходы $5d^2D - 4f^2F$ попадают в инфракрасную область, которая исследована только до 10 500 Å. К спектру La III мы еще вернемся несколько ниже при рассмотрении спектра Ce IV и сопоставим изоэлектронные спектры Cs I , Ba II , La III и Ce IV .

La II . В отличие от одноэлектронного спектра La III двухэлектронный спектр La II весьма сложен; это обуславливается тем, что существенную роль играют уровни конфигураций, содержащих электроны $4f$. Уровни La II можно разделить на три основные группы.

Уровни энергии Cs I, Ba II, La III и Ce IV [254]

Таблица 71

Cs I		Ba II		La III		Ce IV	
$6s$	$2S_{1/2}$	0,0	$2S_{1/2}$	0,00	$2D_{3/2}$	$4f$	$2F_{5/2}^{\circ}$
				1603,23	$2D_{5/2}$		$2F_{7/2}^{\circ}$
$5d$	$2P_{1/2}^{\circ}$	11138,3	$2D_{3/2}$	4875,55	$2F_{5/2}^{\circ}$	$5d$	$2D_{3/2}$
	$2P_{3/2}^{\circ}$	11732,3	$2D_{5/2}$	5674,80	$2F_{7/2}^{\circ}$		$2D_{5/2}$
$5d$	$2D_{3/2}$	14497,4	$2P_{1/2}^{\circ}$	20261,56	$2S_{1/2}$	$6s$	$2S_{1/2}$
	$2D_{5/2}$	14595,0	$2P_{3/2}^{\circ}$	21952,70			
$7s$	$2S_{1/2}$	18535,7	$2S_{1/2}$	42355,07	$2P_{1/2}^{\circ}$	$6p$	$2P_{1/2}^{\circ}$
			$2D_{3/2}$	45979,42	$2P_{3/2}^{\circ}$		$2P_{3/2}^{\circ}$
$7p$	$2P_{1/2}^{\circ}$	21765,4	$2D_{5/2}$	46154,69	$2S_{1/2}$	$6d$	$2D_{3/2}$
	$2P_{3/2}^{\circ}$	21946,5	$2F_{5/2}^{\circ}$	48259,29	$2S_{1/2}$		$2D_{5/2}$
		181,1	$2F_{7/2}^{\circ}$	48483,82	$2D_{3/2}$	$7s$	$2S_{1/2}$
$6d$	$2D_{3/2}$	22589,0	$2P_{1/2}^{\circ}$	49487,97	$2D_{5/2}$		
	$2D_{5/2}$	22631,8	$2P_{3/2}^{\circ}$	50009,47	$2D_{3/2}$	$5f$	$2F_{5/2}^{\circ}$
$8s$	$2S_{1/2}$	24054,6	$2F_{5/2}^{\circ}$	57390,93	$2F_{7/2}^{\circ}$		$2F_{7/2}^{\circ}$
			$2F_{7/2}^{\circ}$	57631,80	$2S_{1/2}$	$7d$	$2D_{3/2}$
$4f$	$2F_{5/2}^{\circ}$	24470,4	$2S_{1/2}$	58025,11	$2F_{5/2}^{\circ}$		$2D_{5/2}$
	$2F_{7/2}^{\circ}$	24470,2	$2D_{3/2}$	59799,32	$2S_{1/2}$	$8s$	$2S_{1/2}$
		-0,2	$2D_{5/2}$	95,33	$2D_{3/2}$	$5g$	$2G$
			$2D_{5/2}$	59894,65		$6g$	$2G$
Граница ионизации	31405	Граница ионизации	80687	Граница ионизации	154500	Граница ионизации	296197

1) Глубокие четные уровни, соответствующие конфигурациям $6s^2$, $5d6s$ и $5d^2$. Эти конфигурации дают термы

$$\begin{array}{ccc} 6s^2 & 5d6s & 5d^2 \\ {}^1S & {}^1D^3D & {}^1SDG^3PF \\ \hline 1 \text{ уровень} & 4 \text{ уровня} & 9 \text{ уровней} \end{array} \quad (18.1)$$

Кроме термина $5d^2 {}^1S$, все эти термы найдены и лежат в пределах от 0 до 10 000 см^{-1} . Основным термом является терм $d^2 {}^3F$.

2) Средняя группа нечетных уровней, соответствующих конфигурациям $6s6p$ и $5d6p$, с одной стороны, и конфигурациям $4f6s$ и $4f5d$, с другой стороны. Эти конфигурации дают термы

$$\begin{array}{ccc} 6s6p & 5d6p & \\ {}^1P^{\circ} {}^3P^{\circ} & {}^1P^{\circ} D^{\circ} F^{\circ} {}^3P^{\circ} D^{\circ} F^{\circ} & \\ \hline 4 \text{ уровня} & 12 \text{ уровней} & \end{array} \quad (18.2)$$

и

$$\begin{array}{ccc} 4f6s & 4f5d & \\ {}^1F^{\circ} {}^3F^{\circ} & {}^1P^{\circ} D^{\circ} F^{\circ} G^{\circ} H^{\circ} {}^3P^{\circ} D^{\circ} F^{\circ} G^{\circ} H^{\circ} & \\ \hline 4 \text{ уровня} & 20 \text{ уровней} & \end{array} \quad (18.3)$$

Все 40 уровней (18.2) и (18.3) найдены; они лежат в интервале от 14 000 до 32 000 см^{-1} *). При этом глубже всего лежат уровни $4f6s$, а затем $4f5d$. В этом очень наглядно проявляется тенденция к упрочению f -электронов при переходе к лантаноидам, которую мы уже неоднократно подчеркивали выше. Разница в энергиях уровней $5d6s$ и $4f6s$ составляет около 12 700 см^{-1} [расстояние центров тяжести, вычисленных по формулам (4.3) и (4.5)].

3) Высокие четные уровни, соответствующие конфигурациям $5d7s$, $5d6d$, $6s6d$, $6s7s$, $6p^2$, $4f6p$ и $4f^2$. Эти конфигурации дают термы

$$\begin{array}{ccccc} 5d7s & 6s6d & 6s7s & 5d6d & 6p^2 \\ {}^1D^3D & {}^1D^3D & {}^1S^3S & {}^1SPDFG^3SPDFG & {}^1SP^3P \\ \hline 4 \text{ уровня} & 4 \text{ уровня} & 2 \text{ уровня} & 18 \text{ уровней} & 5 \text{ уровней} \end{array} \quad (18.4)$$

и

$$\begin{array}{ccc} 4f6p & 4f^2 & \\ {}^1DFG^3DFG & {}^1SDGI^3PFH & \\ \hline 12 \text{ уровней} & 13 \text{ уровней} & \end{array} \quad (18.5)$$

Всего получается 58 уровней, из которых почти все найдены; они лежат в интервале от 35 500 до 69 600 см^{-1} . Комбинации средних уровней с нижними дают совокупность линий, включающую большинство интенсивных линий и линии, характерные для спектра дуги. Комбинации верхних уровней со средними дают линии, лежащие в основном в ультрафиолетовой области и значительно усиливающиеся в искре по сравнению с дугой, что вполне понятно, учитывая более высокие потенциалы возбуждения верхних уровней ионизованного атома. Многие линии этой группы размыты и несимметричны.

*) За исключением термина $6s6d {}^1P^{\circ}_1$, лежащего значительно выше (45 700 см^{-1})

Таблица 72

Уровни энергии La II [93]

Низкие уровни (четные)		Средние уровни (нечетные)	
5d ²		4f6s	5d6p
a ³ F ₂ a ³ F ₃ a ³ F ₄	0,0 (3/2, 3/2) ₂ 1016,10 (5/2, 3/2) ₃ 1970,70 (5/2, 3/2) ₄	z ³ F ₂ ^o y ³ F ₃ ^o z ³ F ₄ ^o	y ¹ D ₂ ^o y ³ D ₁ ^o x ³ F ₂ ^o
	a ³ P ₀ a ³ P ₁ a ³ P ₂	5249,70 (3/2, 3/2) ₀ 5718,12 (5/2, 3/2) ₁ 6227,42 (5/2, 3/2) ₂	z ³ F ₃ ^o z ³ F ₄ ^o z ³ F ₅ ^o
	b ¹ D ₂	7473,32 (5/2, 5/2) ₄ 10094,86 (5/2, 5/2) ₆	y ³ P ₀ ^o y ³ P ₁ ^o z ³ D ₃ ^o
	1S ₀	— (5/2, 5/2) ₀	x ³ P ₄ ^o
5d 6s			
a ¹ D ₂ a ³ D ₁ a ³ D ₂ a ³ D ₃	1394,46 (3/2, 1/2) ₂ 1895,15 (3/2, 1/2) ₁ 2591,60 (5/2, 1/2) ₂ 3250,35 (5/2, 1/2) ₃	z ¹ D ₂ ^o z ³ F ₄ ^o z ³ D ₂ ^o z ³ D ₃ ^o	z ³ P ₀ ^o y ³ P ₁ ^o x ¹ F ₈ ^o
6s ²			
a ¹ S ₀ 7394,57			

Таблица 72 (продолжение)

4f6p	4f5d	4f6d	4f ²
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2 f^3G_3 3G_4 f^3F_2 3G_5 3F_3 3F_4 f^1G_4	e^3H_4 3H_5 3H_6 g^3F_2 g^3F_3 3F_4 g^1G_4 e^1I_6 h^1D_2
3G_3 e^3P_2 3F_3 3G_4 e^1F_3 3F_4 3G_5 e^1G_4	f^1F_3 g^3D_1 g^3D_2		

еще более высоким термам той же четности, что и нижние термы. Так, самый глубокий терм ${}^3F^o$ обозначен как 2^3F^o , следующий по высоте — как 4^3F^o и еще более высокий — как x^3F^o . В таблицах мы указываем соответствующую букву лишь для самого глубокого уровня каждого терма.

Для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов, и более глубоких конфигураций, состоящих из неэквивалентных электронов, связь моментов близка к нормальной. Однако для ряда конфигураций, содержащих неэквивалентные электроны, связь приближается к связи (jj). Поэтому помимо обозначений согласно нормальной схеме связи (LS) даны и соответствующие обозначения согласно схеме связи (jj).

Обозначения уровней расположены для каждого термина (при нормальной связи) или для каждой пары $j_1 j_2$ [при связи (jj)] в одном вертикальном столбце. Они выписаны соответственно слева и справа от значений энергии; при этом в каждом конкретном случае видно, какому типу связи лучше соответствует действительное расположение уровней. Отметим, что правило интервалов для многих термов плохо выполняется даже в случаях, когда группировка уровней в мультиплетные термы выражена достаточно отчетливо (см. рис. 49, а).

О степени близости связи к нормальной количественно лучше всего судить по значениям множителей g . В табл. 73 приведены измеренные и теоретические (для связи LS) значения g для всех уровней [94]. Кроме того, в ней даны и значения сумм $\sum_a g_a$ для уровней заданной четности с определенными значениями J . Мы видим, что хотя отдельные значения g иногда и расходятся весьма значительно с теоретическими (что указывает на отступление связи от нормальной или на наличие возмущений уровня), суммы получаются практически одинаковыми. Разумеется, такое сравнение оказывается возможным лишь благодаря тому, что известны данные для всех уровней, возникающих из близких по своему расположению конфигураций одной четности.

На примере спектра La II видно, какую значительную пользу приносит исследование явления Зеемана. Без исследования расщепления линий в магнитном поле полное и уверенное истолкование спектра такой сложности было бы невозможным.

La I. Спектр La I является трехэлектронным и, так же как и спектр La II, весьма сложен. Наиболее глубокими являются четные уровни конфигураций $5d6s^2$ и $5d^26s$. Основным термом является терм $5d6s^2$, немного выше (от 2700 до 10 000 см^{-1}) лежат уровни конфигурации $5d^26s$, получающиеся из конфигурации $5d^2$ La II путем добавления электрона $6s$, что дает уровни

$$\begin{array}{cccccc} 5d^2(^3F)6s & 5d^2(^3P)6s & 5d^2(^1G)6s & 5d^2(^1D)6s & 5d^2(^1S)6s & (18.6) \\ \quad {}_2F\ ^4F & \quad {}_2P\ ^4P & \quad {}_2G & \quad {}_2D & \quad {}_2S \end{array}$$

Все эти термы, кроме последнего, найдены. Нижние четные уровни комбинируют с очень многочисленными (свыше 100) нечетными уровнями, лежащими от 13 000 до 40 000 см^{-1} . Основная часть этих уровней обусловлена добавлением электронов $6p$ и $4f$ к конфигурациям $5d^2$, $6s5d$ и $6s^2 \text{ La II}$, причем для большей части получающихся термов можно указать исходные термы этих конфигураций. Следует отметить, что термы, получающиеся при добавлении электрона $4f$, лежат выше (примерно на 10 000 см^{-1}), чем термы, получающиеся при добавлении электрона $6p$ к тем же исходным термам. Это свидетельствует о меньшей прочности связи электрона $4f$ по сравнению с электроном $6p$ в случае La I в противоположность тому, что получается для La II . Здесь отражается тенденция электронов $4f$ становиться прочнее связанными не только при переходе от одного элемента к следующему, но

Множители *g* и их суммы

Система уровней	Конфигурация	Термы	<i>J</i> = 1		<i>J</i> = 2	
			измер.	теор.	измер.	теор.
Нижние уровни (четные)	5 <i>d</i> ²	<i>a</i> ³ <i>F</i>	—	—	0,721	0,667
		<i>a</i> ³ <i>P</i>	1,497	1,500	1,481	1,500
		<i>a</i> ¹ <i>G</i>				
		<i>b</i> ¹ <i>D</i>			1,005	1,000
	5 <i>d</i> 6 <i>s</i>	<i>a</i> ¹ <i>D</i>			0,977	1,000
		<i>a</i> ³ <i>D</i>	0,498	0,500	1,133	1,167
	Сумма		1,995	2,000	5,317	5,334
Средние уровни (нечетные)	4 <i>f</i> 6 <i>s</i>	<i>z</i> ³ <i>F</i> ^o			0,664	0,667
		<i>z</i> ¹ <i>F</i> ^o				
	4 <i>f</i> 5 <i>d</i>	<i>z</i> ¹ <i>G</i> ^o				
		<i>y</i> ³ <i>F</i> ^o			0,754	0,667
		<i>z</i> ³ <i>H</i> ^o				
		<i>z</i> ¹ <i>D</i> ^o			0,923	1,000
		<i>z</i> ³ <i>G</i> ^o				
		<i>z</i> ³ <i>D</i> ^o	0,542	0,500	1,167	1,167
		<i>z</i> ³ <i>P</i> ^o	1,431	1,500	1,459	1,500
		<i>y</i> ¹ <i>F</i> ^o				
		<i>z</i> ¹ <i>P</i> ^o	0,876	1,000		
		<i>z</i> ¹ <i>H</i> ^o				
	5 <i>d</i> 6 <i>p</i>	<i>y</i> ¹ <i>D</i> ^o			0,887	1,000
		<i>y</i> ³ <i>D</i> ^o	0,782	0,500	1,168	1,167
		<i>x</i> ³ <i>F</i> ^o			0,825	0,667
		<i>y</i> ³ <i>P</i> ^o	1,267	1,500	1,471	1,500
		<i>y</i> ¹ <i>P</i> ^o	1,074	1,000		
		<i>x</i> ¹ <i>F</i> ^o				
	6 <i>s</i> 6 <i>p</i>	<i>x</i> ³ <i>P</i> ^o	1,492	1,500	1,494	1,500
		<i>x</i> ¹ <i>P</i> ^o	0,999	1,000		
	Сумма		8,463	8,500	10,812	10,835

Таблица 73

для уровней энергии La II

$J = 3$		$J = 4$		$J = 5$		$J = 6$	
измер.	теор.	измер.	теор.	измер.	теор.	измер.	теор.
1,083	1,083	1,248	1,250	—	—	—	—
		1,000	1,000				
1,334	1,333						
2,417	2,416	2,248	2,250				
1,056	1,083	1,247	1,250				
1,017	1,000						
		0,969	1,000				
1,086	1,083	1,232	1,250				
		0,846	0,800	1,017	1,033	1,178	1,167
0,757	0,750	1,049	1,050	1,197	1,200		
1,288	1,333						
1,034	1,000						
				1,004	1,000		
1,308	1,333						
1,088	1,083	1,245	1,250				
1,005	1,000						
9,639	9,665	6,588	6,600	3,218	3,233	1,178	1,167

Система уровней	Конфигурация	Термы	$J = 1$		$J = 2$	
			измер.	теор.	измер.	теор.
Верхние уровни (четные)	4f6p	e^3G				
		e^3F			0,719	0,667
		e^1F				
		e^3D	0,497	0,500	1,071	1,167
		e^1G				
		e^1D			1,036	1,000
	5d6s	f^3D	0,500	0,500	1,117	1,167
		f^1D			1,036	1,000
	5d6d	f^1F				
		g^3D	0,621	0,500	1,154	1,167
		f^3G				
		e^1P	1,335	1,000		
		f^3F			0,751	0,667
		e^3S	1,455	2,000		
		e^3P	1,552	1,500	1,203	1,500
		g^1D			1,183	1,000
		g^1G				
	4f ²	e^3H				
		g^3F			0,675	0,667
		g^1G				
		h^1D			1,035	1,000
		e^1I				
		g^3P	1,471	1,500	1,414	1,500
	6p ²	f^3P	1,528	1,500	1,416	1,500
		i^1D			1,054	1,000
	6s6d	h^3D	0,506	0,500	1,217	1,167
		1D				
	6s7s	f^3S	1,955	2,000		
	Сумма		11,420	11,500	16,081	16,169

Таблица 73 (продолжение)

$J = 3$		$J = 4$		$J = 5$		$J = 6$	
измер.	теор.	измер.	теор.	измер.	теор.	измер.	теор.
0,876	0,750	1,127	1,050	1,21	1,200		
1,061	1,083	1,113	1,250				
0,944	1,000						
1,274	1,333						
		1,059	1,000				
1,315	1,333						
0,987	1,000						
1,218	1,333						
0,861	0,750	1,036	1,050	1,21	1,200		
1,088	1,083	1,136	1,250				
		1,027	1,000				
		0,883	0,800	1,033	1,033	1,14	1,167
1,085	1,083	1,196	1,250				
		1,046	1,000				
						1,003	1,000
10,709	10,748	9,623	9,650	3,453	3,433	2,143	2,167

и для данного элемента при переходе к более высоким ступеням ионизации. Принимая для разности энергий связи $E(4f)$ и $E(6p)$ величину $-10\,000\text{ см}^{-1}$ для La I и величину $+18\,000\text{ см}^{-1}$ (см. табл. 72, уровни $4f6s$ и $6s6p$) для La II (изменение на $28\,000\text{ см}^{-1}$), мы можем ожидать для La III разности $E(4f) - E(6p)$ порядка $40\,000\text{ см}^{-1}$. При этом электрон $4f$ будет связан для La III прочнее, чем электрон $6s$, и переходы $5d^2D - 4f^2F$ попадут в инфракрасную область спектра, как мы уже предположили выше (см. стр. 299).

По спектрам La III, La II и La I можно путем экстраполяции данных для первых членов спектральных серий (уровни электронов $6s$, $7s$, $8s$ для La III, термы конфигураций, содержащих $6s$, $7s$ и $5d$, $6d$, для La II и La I) приблизительно определить соответствующие потенциалы ионизации. Экстраполяция дает следующие значения ионизационных потенциалов:

La I	La II	La III	(18.7)
$(5,61 \pm 0,03)\text{ эв}$	$(11,43 \pm 0,07)\text{ эв}$	$(19,1 \pm 0,1)\text{ эв}$	

Вероятно, погрешность этих значений несколько преуменьшена. Границы спектров лежат при $45\,300$, $92\,240$ и $154\,630\text{ см}^{-1}$ для La I, La II и La III соответственно.

Церий (Ce, $Z = 58$)

Спектр Ce — первый типичный спектр редкоземельного элемента в ряде лантаноидов и притом очень сложный — давно привлекал значительное внимание исследователей. Первая попытка интерпретации спектра Ce II принадлежит Гаспасу [103], а спектра Ce I — Карлсону [104]. Гаспас приписал 430 линий переходам между 137 уровнями, а Карлсон — 540 линий переходам между 105 уровнями. Однако обе эти попытки были неудачными. Полученные «схемы переходов» являются фиктивными и основаны на случайных повторениях разностей частот; они находятся в полном противоречии с температурной классификацией линий. Лишь в дальнейшем Альбертсону и Гарри-сону [100] удалось истолковать спектр Ce II, а спектр Ce I не интерпретирован и до настоящего времени. Ланг [95] истолковал спектр Ce IV, а Рессель, Кинг и Ланг [99] дали интерпретацию спектра Ce III. Ce является пока единственным лантаноидом, для которого распутаны спектры однажды, дважды и трижды ионизованного атома.

Ce IV. В случае Ce IV мы имеем одноэлектронный спектр. Найдено 15 уровней, объясняющих 31 наблюдаемую линию в области от 2800 до 440 Å . В табл. 71 приведены данные для уровней энергии, а на рис. 50 представлена диаграмма обычного типа для уровней и переходов между ними. Нормальным термом является терм $4f^2F$, выше на $50\,000\text{ см}^{-1}$ лежит терм $5d^2D$ и еще выше — терм $6s^2S$. Сравнение данных табл. 71 для изоэлектронного ряда Cs I, Ba II, La III, Ce IV показывает резкое различие в последовательности термов, что соответствует изменению относительной прочности связи различных электронов. Для Cs I прочнее всего связан электрон $6s$, а затем идут электроны $6p$, $5d$ и $4f$; для Ba II попрежнему электрон $6s$ связан прочнее всего, но за ним следует электрон $5d$, который для La III оказывается наиболее прочно связанным. Электрон $4f$ для Ce I и Ba II связан еще слабо, но уже при переходе к La III прочность его связи быстро возрастает, и для Ce IV именно он становится наиболее прочно связанным. Это и обуславливает типичные свойства Ce как редкоземельного элемента.

На рис. 51 дана схема, наглядно показывающая изменение относительной прочности связи различных электронов, причем за единицу принята для всех

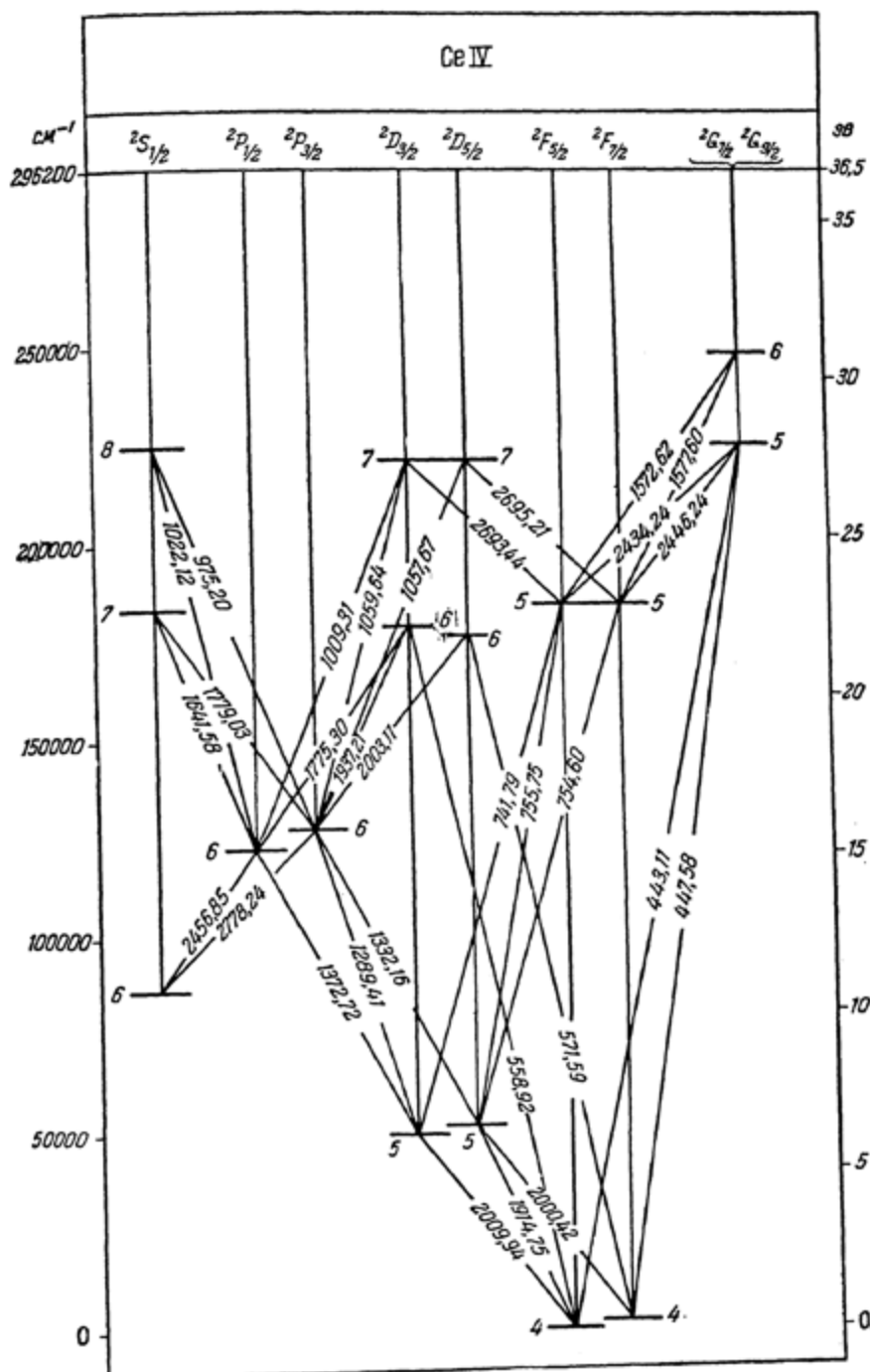


Рис. 50. Схема уровней Ce IV [95].

четырех сравниваемых элементов энергия связи электрона $6s^*$). Наряду с относительными значениями прочности связи (цифры справа от вертикали) указаны и абсолютные ее значения в электрон-вольтах (цифры слева от вертикали). Мы видим, как при плавном изменении относительной прочности связи электронов $7s$ и $6p$ быстро возрастает прочность связи электрона $5d$ и еще быстрее — электрона $4f$.

Электронные конфигурации трижды ионизованных атомов, состоящие из f -электронов, являются характерными для всех членов ряда лантаноидов, на-

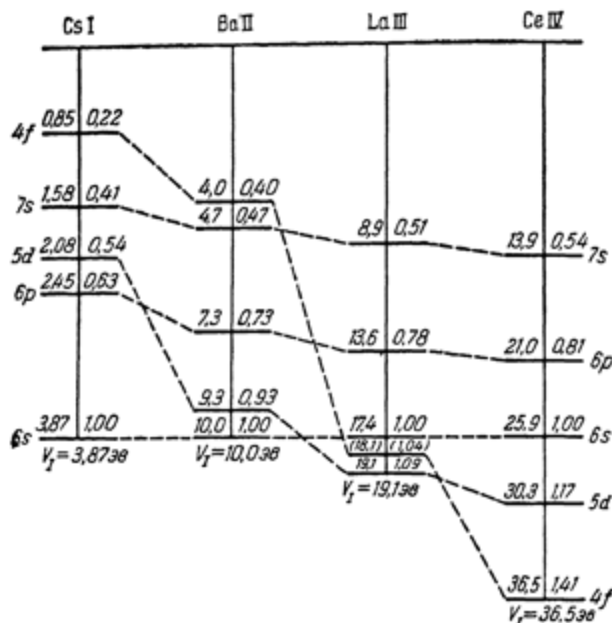


Рис. 51. Сравнительная прочность связи различных электронов для Cs I, Ba II, La III и Ce IV.

чая с Ce. Они являются исходными для образования глубоких конфигураций дважды ионизованных атомов.

Ce III. Для Ce III удалось, основываясь на экспериментальных данных [96], интерпретировать 294 линии в области $1680\text{--}3556 \text{ \AA}$, включая все достаточно интенсивные линии в области длин волн, превышающих 2000 \AA [99]. Уровни энергии можно разделить на три группы:

1. Глубокие нижние нечетные уровни, соответствующие конфигурациям $4f6s$ и $4f5d$, для которых термы даются (18.3). Все 24 уровня найдены, они лежат между 0 и $18\,500 \text{ см}^{-1}$.

2. Средние четные уровни, соответствующие конфигурациям $5d^2$, $5d6s$ и $4f6p$, для которых термы даются (18.1) и (18.5). Имеется 25 уровней, которые все найдены за исключением уровня $5d^2^1S_0$ и лежат в интервале от $37\,000$ до $62\,500 \text{ см}^{-1}$.

3. Высокие нечетные уровни, соответствующие конфигурации $4f6d$ и, возможно, $5d6p$. Всего найдено 28 уровней, в пределах от $86\,000$ до $99\,000 \text{ см}^{-1}$. Из 20 уровней для конфигурации $4f6d$, дающей те же термы (18.3), что и $4f5d$, найдено 18.

* Данные для электрона $4f$ в случае La III являются лишь предположительными.

Осуществляются две системы переходов — между нижними нечетными уровнями и средними четными и между средними четными и верхними нечетными. Так же как и в случае La II, первая система состоит из резких линий, вторая — из диффузных. Интересно отметить, что при первоначальной интерпретации спектра Ce III Калла [97] принял средние уровни за нижние и нижние уровни первой системы считал за верхние (см. стр. 269).

Наиболее интенсивными являются переходы $4f6s \rightarrow 4f6p$, соответствующие возбуждению s -электрона. Для этих переходов было исследовано явление Зеемана [98] и определены значения множителей g , что позволило уверенно классифицировать уровни конфигураций $4f6s$ и $4f6p$.

На рис. 49, б дана диаграмма всех уровней Ce III, а в табл. 74 приведены данные для значений энергии этих уровней; таблица составлена аналогично табл. 72. Рис. 49 (стр. 302) позволяет произвести сравнение Ce III и La II.

Прежде всего мы видим, что в то время как для La II конфигурация $5d^2$ является нормальной и ее уровни лежат примерно на $20\,000\text{ см}^{-1}$ глубже уровней $4f5d$, для Ce III, наоборот, уровни $5d^2$ лежат примерно на $40\,000\text{ см}^{-1}$ выше уровней $4f5d$. Аналогично уровни $4f6s$ для La II лежат примерно на $13\,000\text{ см}^{-1}$ выше, чем уровни $5d6s$, а для Ce III — более чем на $44\,000\text{ см}^{-1}$ глубже.

В обоих случаях получается разница порядка $60\,000\text{ см}^{-1}$, которую можно взять за меру упрочнения связи электрона $4f$ по сравнению с электроном $5d$ при переходе от La II к Ce III *).

Средние и нижние уровни Ce III по сравнению с уровнями La II, грубо говоря, меняются местами. К группе средних уровней Ce III относятся и уровни $4f6p$, которые у La II принадлежат к группе верхних уровней.

Таким образом, схемы уровней La II и Ce III обнаруживают резкое различие, аналогичное различию спектров La III и Ce IV и определяющееся изменением относительной прочности связи электронов $4f$ и $5d$.

Наоборот, можно легко установить соответствие между схемой уровней Ce IV и Ce III. Добавление электрона $6s$ к конфигурации $4f$ Ce IV дает термы

$$4f(2F)6s \quad {}^1F \quad {}^3F, \quad (18.8)$$

лежащие на $44\,000\text{ см}^{-1}$ глубже термов, возникающих при добавлении того же s -электрона к конфигурации $5d$ Ce IV

$$5d(2D)6s \quad {}^1D \quad {}^3D. \quad (18.9)$$

Разница термов 2F и 2D для Ce IV составляет около $50\,000\text{ см}^{-1}$.

Добавление электрона $6p$ к конфигурации $4f$ дает термы

$$4f(2F)6p \quad {}^1DFG \quad {}^3DFG, \quad (18.10)$$

лежащие на высоте около $50\,000\text{ см}^{-1}$ **).

Добавление электрона $6p$ к конфигурации $5d$ дает термы

$$5d(2D)6p \quad {}^1PDF \quad {}^3PDF, \quad (18.11)$$

которые можно ожидать выше термов (18.10) на $40\,000$ — $50\,000\text{ см}^{-1}$ по аналогии с уровнями (18.8) и (18.9). Действительно, имеется ряд высоких нечетных уровней с энергиями от $88\,500$ до $90\,000\text{ см}^{-1}$, лежащих выше

*) Эта разница ($\sim 7\text{ эв}$) находится в соответствии с разницей $7,2\text{ эв}$ при переходе от La III к Ce IV согласно схеме рис. 50 (стр. 312).

**) Отметим, что они лежат на $32\,000\text{ см}^{-1}$ выше уровней (18.8) при разности прочностей связи электронов $6s$ и $6p$ для Ce IV, равной примерно $40\,000\text{ см}^{-1}$.

Таблица 74

Уровни энергии Се III [99]

Низкие уровни (нечетные)

4f5d

	$1G_4^\circ$	0,00
	$3F_2^\circ$	545,06
$3H_4^\circ$		1850,80
	$3F_3^\circ$	2225,60
	$3G_3^\circ$	2988,60
$3H_5^\circ$		3084,50
	$1D_2^\circ$	3294,49
	$3F_4^\circ$	3873,55
	$3G_4^\circ$	4560,03
$3H_6^\circ$		5073,67
	$3D_1^\circ$	5645,27
		6048,86
	$3D_2^\circ$	6623,64
	$3D_3^\circ$	6849,73
	$3P_0^\circ$	8300,30
	$3P_1^\circ$	8335,77
	$1F_3^\circ$	9223,85
	$3P_2^\circ$	9364,66
$1H_5^\circ$		12875,22
	$1P_1^\circ$	15166,50

4f6s

$3F_2^\circ$	15958,27	$(5/2, 1/2)_2$
$3F_3^\circ$	16186,52	$(5/2, 1/2)_3$
$3F_4^\circ$	18198,60	$(7/2, 1/2)_4$
$1F_3^\circ$	18571,47	$(7/2, 1/2)_3$

Таблица 74 (продолжение)

Средние уровни (четные)

5d²

3F_2	37161,31	$(^3/2, ^3/2)_2$
3F_3	38661,63	$(^5/2, ^3/2)_3$
3F_4	40240,25	$(^5/2, ^3/2)_4$
1D_2	43612,74	$(^5/2, ^3/2)_2$
3P_0	44798,84	$(^3/2, ^3/2)_0$
3P_1	45396,93	$(^5/2, ^3/2)_1$
3P_2	46766,52	$(^5/2, ^5/2)_2$
1G_4	46780,19	$(^5/2, ^5/2)_4$

5d6s

3D_1	60056,73	$(^3/2, ^1/2)_1$
3D_2	60732,25	$(^3/2, ^1/2)_2$
3D_3	62272,37	$(^5/2, ^1/2)_3$
1D_2	62556,2	$(^5/2, ^1/2)_2$

4f6p

3G_3	44989,90	$(^5/2, ^1/2)_3$
3F_2	45127,12	$(^5/2, ^1/2)_2$
1F_3	47097,24	$(^7/2, ^1/2)_3$
3F_3	47984,35	$(^5/2, ^3/2)_3$
3F_4	48011,78	$(^7/2, ^1/2)_4$
3D_2	48362,87	$(^5/2, ^3/2)_2$
3D_1	48654,50	$(^5/2, ^3/2)_1$
3G_4	49163,23	$(^5/2, ^3/2)_4$
3D_3	50338,35	$(^7/2, ^3/2)_3$
3G_5	50916,11	$(^7/2, ^3/2)_5$
1G_4	51271,60	$(^7/2, ^3/2)_4$
1D_2	51278,60	$(^7/2, ^3/2)_2$

Таблица 74 (продолжение)

Высокие уровни (нечетные)

4f6d

	$^3F_2^\circ$	86070,60	$(^5/2, ^3/2)_2^\circ$
	$^3D_1^\circ$	86315,47	$(^5/2, ^3/2)_1^\circ$
	$^3F_3^\circ$	86382,36	$(^5/2, ^3/2)_3^\circ$
$^3H_4^\circ$	$^3G_3^\circ$	86463,55	$(^5/2, ^5/2)_3^\circ$
	$^1G_4^\circ$	86765,35	$(^5/2, ^3/2)_4^\circ$
		86806,82	$(^5/2, ^5/2)_4^\circ$
	$^1D_2^\circ$	86943,59	$(^5/2, ^5/2)_2^\circ$
$^3H_5^\circ$		87379,07	$(^5/2, ^5/2)_5^\circ$
		$^3P_1^\circ$ 87598,66	$(^5/2, ^5/2)_1^\circ$
		$^3P_0^\circ$ —	$(^5/2, ^5/2)_0^\circ$
	$^3G_4^\circ$	88480,12	$(^7/2, ^3/2)_4^\circ$
	$^3F_4^\circ$	88559,72	$(^7/2, ^5/2)_4^\circ$
	$^1F_3^\circ$	88642,27	$(^7/2, ^3/2)_3^\circ$
	$^3D_2^\circ$	88738,90	$(^7/2, ^3/2)_2^\circ$
	$^3D_3^\circ$	88800,69	$(^7/2, ^5/2)_3^\circ$
	$^3G_5^\circ$	88900,40	$(^7/2, ^3/2)_5^\circ$
$^3H_6^\circ$		89246,55	$(^7/2, ^5/2)_6^\circ$
		$^3P_2^\circ$ 89425,55	$(^7/2, ^5/2)_2^\circ$
$^1H_5^\circ$		89946,60	$(^7/2, ^5/2)_5^\circ$
	$^1P_1^\circ$	—	$(^7/2, ^5/2)_1^\circ$

5d6p (?)

1°	88455,93
2_3°	88674,42
3_1°	92288,61
4_2°	92548,41
5_2°	92744,25
6_2°	93097,15
7_3°	94686,28
8_4°	95890,54
9_2°	97689,62
10_1°	98967,75

четных уровней $4f6p$ как раз на величину в $40\,000\text{--}50\,000\text{ см}^{-1}$ и, вероятно, обусловленных конфигурацией $5d6p$.

Добавление электрона $5d$ к конфигурациям $4f$ и $5d$ Ce IV дает уровни $4f5d$ и $5d^2$, расстояние которых составляет около $35\,000\text{ см}^{-1}$. Уменьшение разности по сравнению с Ce IV определяется, вероятно, увеличением экранирования поля ядра и внутренних электронов и возрастающей ролью взаимного отталкивания электронов. Уровни $4f5d$ являются самыми глубокими из наблюдавшихся уровней Ce III .

Наконец, добавление электрона $4f$ к тем же конфигурациям дает уровни $4f^2$ и $4f5d$ (разумеется, те же, что и только что рассмотренные). Первые должны, казалось бы, лежать значительно глубже и соответствовать поэтому нормальной конфигурации $4f^2$ для Ce III . Уровни этой конфигурации не обнаружены. При определении их ожидаемого положения следует учесть, что в оболочке $4f^2$ существенную роль должно играть отталкивание двух эквивалентных f -электронов, ведущее к уменьшению прочности их связи. Высокое положение уровней конфигурации $4f^2$ в La II , лежащих на $45\,000\text{ см}^{-1}$ выше уровней $4f6s$ (при прочности связи электрона $4f$ лишь немногим меньшей, чем прочность связи электрона $6s$), свидетельствует о большой величине отталкивания. Поэтому, вероятно, уровни $4f^2$ для Ce III лежат не на $30\,000\text{--}40\,000\text{ см}^{-1}$ глубже уровней $4f5d$, а лишь немного глубже последних, так что переходы $4f^2\text{--}4f5d$ попадают в инфракрасную область спектра, в силу чего они и не были обнаружены.

Помимо этих переходов можно ожидать переходов $4f^2\text{--}4f6d$, которые попадают в шумаповскую область спектра (частоты порядка $90\,000\text{ см}^{-1}$). Во всяком случае, имеются все основания предполагать, что именно $4f^2$ является нормальной конфигурацией Ce III . Уровень $1G_4^0$ не является поэтому, по всей вероятности, нормальным*), и отсчет от него значений энергии в табл. 74 должен быть в дальнейшем изменен.

Следует подчеркнуть, что если схема уровней Ce III сильно отличается от соответствующей схемы для La II в отношении последовательности конфигураций, то для аналогичных конфигураций расположение уровней получается очень сходным. Особенно отчетливо это выражено для конфигурации $4f5d$ с наиболее глубоким термом $1G_4^0$. Интересно отметить, что расположение уровней конфигурации $4f5d$ и Ce III гораздо больше напоминает их расположение в La II , чем расположение уровней конфигурации $4f6d$ Ce III (см. рис. 49, а и б). В то время как для конфигураций $4f5d$ La II и Ce III связь приблизительно является нормальной, для конфигурации $4f6d$ Ce III связь близка к связи типа (jj). Расстояние между двумя группами уровней [центрами тяжести групп ($5/2, 3/2$), ($5/2, 5/2$) и ($7/2, 3/2$), ($7/2, 5/2$)] составляет 2224 см^{-1} , что хорошо совпадает с расщеплением исходного термина $4f^2F$ Ce IV , равным 2253 см^{-1} (см. табл. 71). Группировка уровней в мультиплетные термы, по существу, уже теряет смысл. Составляющие «триплетов» с меньшими J ($^3F_2, ^3F_3, ^3D_1$ и т. д.) лежат глубоко и относятся к одной группе уровней ($j_1 = 5/2$); составляющие «триплетов» с большими J ($^3F_4, ^3D_2, ^3D_3$ и т. д.) лежат значительно выше и относятся к другой группе уровней ($j_1 = 7/2$). Одиночные уровни $1D_2^0$ и $1G_4^0$ относятся к первой группе, одиночные уровни $1P_1^0, 1F_5^0, 1H_5^0$ — ко второй. Связь типа (jj) получается и для конфигураций $4f6s$ и $5d6s$: две ниже лежащие составляющие «триплета» соответствуют $j_1 = l - \frac{1}{2}$; составляющая

*) Интересно отметить, что если бы он был нормальным, то мы имели бы первое искажение из правила Гунда для основных термов атомов и ионов.

«триплета» с наибольшим J и одиночный уровень соответствуют $J_1 = I + \frac{1}{2}$. Связь близка к связи (jj) также для конфигурации $4f6p$. Известные для этой конфигурации значения множителей g сильно отличаются для ряда уровней от значений для случая нормальной связи.

Ce II. В очень сложном спектре Ce II удалось интерпретировать свыше 3600 линий, получающихся при переходах между 316 уровнями [100]. Большую помощь при истолковании этого спектра оказало, с одной стороны, применение механического искателя разностей и механического регистратора разностей для быстрого нахождения постоянных разностей, а с другой — изучение магнитного расщепления линий в полях до 100 000 эрстед, что позволило найти значения квантовых чисел J и множителей g для 280 уровней.

Характерной чертой спектра Ce II является наличие двух систем переходов между нижними и средними уровнями: системы переходов между четными нижними и нечетными средними уровнями (первая группа уровней) и системы переходов между нечетными нижними и четными средними уровнями (вторая группа уровней).

Первая группа уровней соответствует конфигурациям $4f^2 6s$ и $4f^2 5d$ (39 четных нижних уровней) и $4f^2 6p$ (40 нечетных средних уровней*). Наблюденные уровни удалось полностью классифицировать и сгруппировать в термы, учитывая данные об эффекте Зеемана, правила отбора, правила интервалов и распределение интенсивностей в мультиплетах. Диаграмма этих уровней дана на рис. 52, а. Найденные термы возникают при добавлении электронов $6s$, $5d$ и $6p$ к исходным термам конфигурации $4f^2$ Ce III, причем удалось найти термы, возникающие из трех наиболее глубоких термов конфигурации $4f^2$, а именно, 3H , 3F и 1G (ср. табл. 72 для La II).

Данные для нижних уровней первой группы приведены в табл. 75. В ней для каждой группы уровней указан исходный терм конфигурации $4f^2$. Глубже всего лежат уровни, возникающие из ее наиболее глубокого терма 3H . Для уровней $4f^2(^3H)6s$ связь электрона $6s$ с остовом $4f^2(^3H)$ приближается к связи типа ($J'j$), и поэтому для каждой пары уровней $J' + \frac{1}{2}$, $J' - \frac{1}{2}$ указан уровень 3H_J , из которого возникает эта пара. Помимо значений энергии для каждого уровня приведены измеренные и теоретические (для случая нормальной связи) значения множителей g . Точность измеренных состояний составляет несколько единиц третьего знака (обычно $\pm 0,003$). Для уровней, возникающих из терма $4f^2(^3H)$, как правило, измеренные значения близки к теоретическим, что указывает на близость связи к нормальной**). Для уровней, возникающих из термов $4f^2(^3F)$ и $4f^2(^1G)$, расхождения измеренных и теоретических значений гораздо больше. Правила сумм в случаях, когда известны все уровни данной группы с заданным J , хорошо выполняются.

Вторая группа уровней является более многочисленной. Найдено 75 нечетных нижних уровней, лежащих в интервале $13\,300\text{ см}^{-1}$, и 162 четных средних уровня, отделенных от них промежутком в $11\,400\text{ см}^{-1}$ и лежащих в интервале $20\,000\text{ см}^{-1}$. Эти уровни соответствуют, по всем данным, конфигурациям $4f5d6s$, $4f5d^2$ (нижние уровни), $4f5d6p$, $4f6s6p$ (средние уровни) и, возможно, $4f6s^2$ (нижние уровни), $5d^2 6s$ (средние уровни). Однако для большинства уровней, несмотря на наличие данных о явлении Зеемана,

*) К средним уровням помимо уровней конфигурации $4f^2 6p$ относятся и четыре уровня конфигурации $4f^3$, образующие самый глубокий терм этой конфигурации $^4f^3$.

**) Для уровней $4f^2(^3H)6s$, хотя и имеет место связь, близкая к связи ($J'j$), однако это слабо сказывается, так как при добавлении s -электрона теоретические значения g мало зависят от типа связи. Более точное рассмотрение данных показывает, что измеренные значения ближе к теоретическим значениям для связи ($J'j$) [100].

удалось определить лишь значения J ; только для некоторых уровней были установлены значения L и S , и лишь в единичных случаях получающиеся термы можно отнести к определенной конфигурации. Мы не будем приводить данных для второй группы уровней и ограничимся тем, что отметим наличие очень глубокого терма $4I^\circ$. Этот терм может обуславливаться лишь конфи-

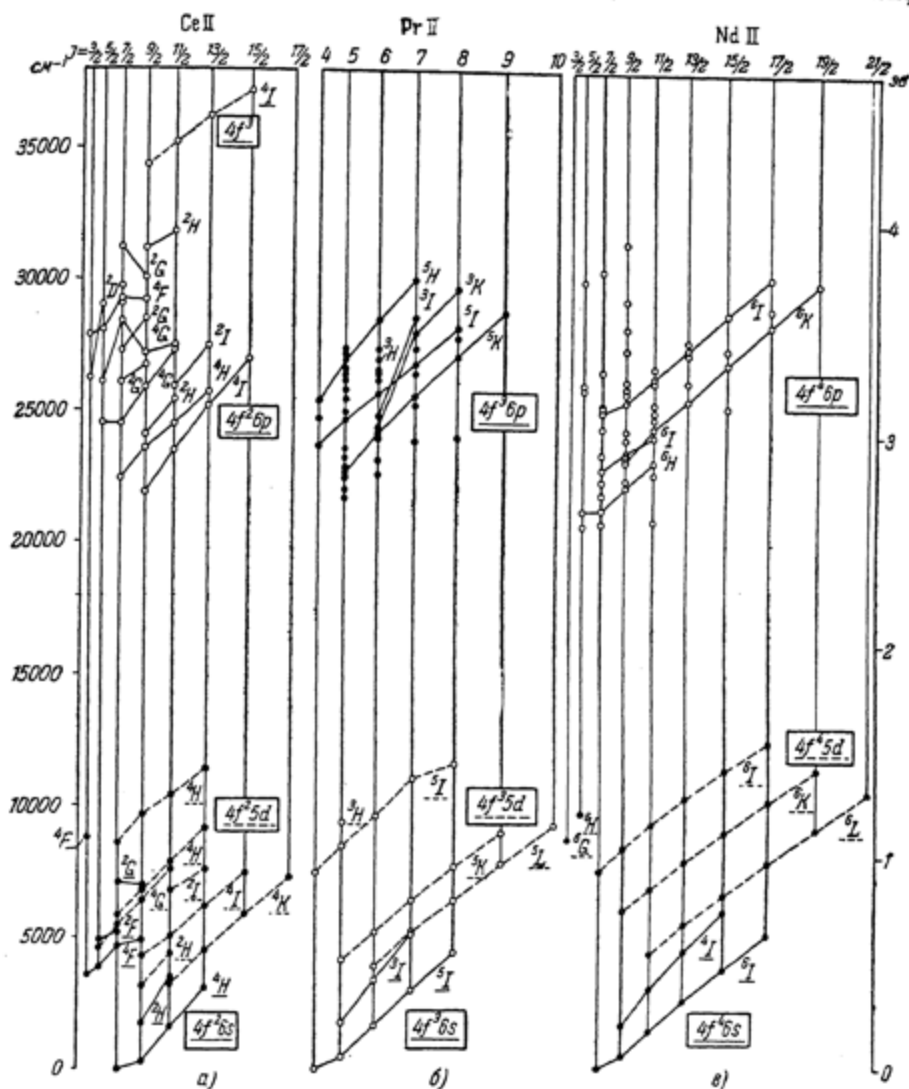


Рис. 52. Схема уровней Ce II [100], Pr II [105] и Nd II [106].

гурацией $4f5d^2$, которая, таким образом, является для второй группы весьма глубокой (уровень $4I_{1/2}^\circ$ является третьим по высоте). Не исключено, что она дает также и два самых глубоких уровня второй группы $4H_{1/2}^\circ$ и $4H_{3/2}^\circ$, хотя вероятнее, что они возникают из конфигурации $4f5d6s$. Вполне возможно, что перемешивание уровней различных конфигураций настолько велико, что вообще для многих уровней их отнесение к определенным конфигурациям не имеет физического смысла. Даже если такое отнесение и возможно, то следует ожидать значительных отступлений от нормальной связи. Все это

Таблица 75

Глубокие уровни энергии Ce II, Pr II и Nd II

Ce II				
обозначения		энергии	$g_{изм}$	$g_{теор}$
$4f^26s$				
3H_4	$a^4H_{7/2}$	0,00	0,669	0,667
	$^4H_{9/2}$	311,55	0,949	0,970
3H_5	$^4H_{11/2}$	1659,70	1,125	1,133
	$a^2H_{9/2}$	1762,72	0,934	0,909
3H_6	$^4H_{13/2}$	3113,56	1,225	1,231
	$^2H_{11/2}$	3487,01	1,089	1,091
3F	$a^4F_{3/2}$	3600,92	0,407	0,400
	$^4F_{5/2}$	3868,26	0,986	1,029
	$^4F_{7/2}$	4677,68	1,213	1,238
	$^4F_{9/2}$	4920,04	1,247	1,333
	$a^2F_{5/2}$	4935,37	0,905	0,857
	$^2F_{7/2}$	5199,66	1,026	1,142
1G	$a^2G_{9/2}$	7015,58	1,193	1,111
	$^2G_{7/2}$	7161,62	1,016	0,889
$4f^25d$				
3H	$b^2H_{9/2}$	3157,84	0,889	0,909
	$a^4K_{11/2}$	3238,32	0,803	0,769
	$a^4I_{9/2}$	4277,26	0,751	0,727
	$^2H_{11/2}$	4424,06	0,957	1,091
	$^4K_{13/2}$	4569,70	0,980	0,964
	$a^4G_{5/2}$	4594,64	0,633	0,572
	$^4I_{11/2}$	5042,81	0,961	0,965
	$^4G_{7/2}$	5462,89	0,982	0,986
	$b^4H_{7/2}$	5871,75	0,694	0,667
	$^4K_{15/2}$	5917,95	1,090	1,090
	$^4I_{13/2}$	6204,27	1,105	1,108
	$a^4G_{9/2}$	6460,10	1,04	1,172
	$a^2I_{11/2}$	6792,03	0,951	0,924
	$^4H_{9/2}$	6849,53	0,969	0,970
	$^4K_{17/2}$	7311,75	1,187	1,176
	$^4I_{15/2}$	7456,03	1,193	1,200
	$^2I_{13/2}$	7600,67	1,101	1,077
	$^4G_{11/2}$	7604,40	1,235	1,272
	$^4H_{11/2}$	7905,49	1,124	1,133
	$^4H_{13/2}$	9173,76	1,210	1,231
3F	$c^4H_{7/2}$	8602,79	0,691	0,677
	$^4H_{9/2}$	9673,21	0,963	0,970
	$^4H_{11/2}$	10422,27	1,114	1,133
	$^4H_{13/2}$	11427,60	1,204	1,231
?	$b^4F_{3/2}$	8850,59	0,467	0,400

Таблица 75 (продолжение)

Pr II				
обозначения		энергии	$\mathcal{E}_{\text{изм}}$	$\mathcal{E}_{\text{теор}}$
$4f^8 6s$				
$4I_{3/2}$ {	$a^5 I_4^\circ$	0,00	0,605	0,600
	$5 I_5^\circ$	441,94	0,875	0,900
$4I_{11/2}$ {	$5 I_6^\circ$	1649,01	1,064	1,071
	$a^3 I_5^\circ$	1743,65	0,860	0,833
$4I_{13/2}$ {	$5 I_7^\circ$	2998,31	1,177	1,179
	$3 I_6^\circ$	3403,12	1,037	1,024
$4I_{15/2}$ {	$5 I_8^\circ$	4437,09	1,250	1,250
	$5 I_7^\circ$	5079,31	1,143	1,143
$4f^8 5d$				
$4I$	$a^5 L_6^\circ$	3893,38	0,721	0,714
	$a^5 K_5^\circ$	4097,57	0,683	0,667
	$5 L_7^\circ$	5108,36	0,926	0,911
	$5 K_6^\circ$	5226,47	0,915	0,905
	$5 K_7^\circ$	6413,79	1,042	1,054
	$5 L_8^\circ$	6417,75	1,06	1,042
	$b^5 I_4^\circ$	7446,51	0,622	0,600
	K_8°	7659,60	1,161	1,153
	$5 L_9^\circ$	7805,50	1,115	1,133
	$5 I_5^\circ$	8489,94	0,93	0,900
	$5 K_9^\circ$	8958,35	1,219	1,222
	$5 L_{10}^\circ$	9254,94	1,19	1,200
	$a^3 H_5^\circ$	9378,57	1,044	1,033
	$5 I_6^\circ$	9646,60	1,073	1,071
	$5 I_7^\circ$	11005,45	1,153	1,179
	$5 I_8^\circ$	11610,92	1,231	1,250
Nd II				
обозначения		энергии	$\mathcal{E}_{\text{изм}}$	$\mathcal{E}_{\text{теор}}$
$4f^4 6s$				
$5I_4$ {	$a^6 I_{7/2}$	0,00	0,447	0,444
	$6 I_{9/2}$	513,33	0,803	0,828
$5I_5$ {	$6 I_{11/2}$	1470,09	1,027	1,035
	$a^4 I_{9/2}$	1650,21	0,754	0,727
$5I_6$ {	$6 I_{13/2}$	2585,46	1,148	1,159
	$4 I_{11/2}$	3066,75	0,979	0,965
$5I_7$ {	$6 I_{15/2}$	3801,91	1,231	1,239
	$4 I_{13/2}$	4512,50	1,109	1,108
$5I_8$ {	$6 I_{17/2}$	5085,61	1,294	1,294
	$4 I_{15/2}$	5985,56	1,199	1,200

Таблица 75 (продолжение)

Nd II				
обозначения		энергии	$\mathcal{E}_{изм}$	$\mathcal{E}_{теор}$
$4f^45d$				
$3I$	$a^6L_{11/2}$	4437,52	0,620	0,615
	$^6L_{13/2}$	5487,66	0,854	0,851
	$a^6K_{9/2}$	6005,33	0,552	0,545
	$^6L_{15/2}$	6637,48	0,998	1,004
	$^6K_{11/2}$	6931,82	0,842	0,839
	$b^6I_{7/2}$	7524,68	0,483	0,444
	$^6L_{17/2}$	7868,73	1,107	1,108
	$^6K_{13/2}$	7950,00	1,015	1,015
	$^6I_{9/2}$	8420,33	0,840	0,828
	$a^6G_{3/2}$	8716,51	0,008	0,000
	$^6K_{15/2}$	9042,86	1,127	1,129
	$^6L_{19/2}$	9166,22	1,187	1,183
	$^6I_{11/2}$	9357,83	1,034	1,035
	$a^6H_{5/2}$	9674,83	0,483	0,286
	$^6K_{17/2}$	10194,70	1,205	1,207
	$^6I_{13/2}$	10337,09	1,144	1,159
	$^6L_{21/2}$	10516,70	1,247	1,238
	$^6I_{15/2}$	11373,38	1,230	1,239
	$^6K_{19/2}$	11392,07	1,250	1,263
	$^6I_{17/2}$	12459,96	1,284	1,294

делает понятным тот факт, что для второй группы уровней Ce II пока не удалось дать детальной классификации. Относительное положение первой и второй групп уровней не установлено. Повидимому, первая группа уровней лежит примерно на 5000 см^{-1} глубже, и таким образом, нормальной конфигурацией для Ce II является $4f^26s$ [100]. Переходы между четными уровнями первой группы и нечетными уровнями второй группы ($4f^25d \rightarrow 4f^26s$, $4f^26s \rightarrow 4f^25d$), которые пока не обнаружены, будут попадать в основном в неисследованную инфракрасную область спектра.

Существенно подчеркнуть большое отличие спектра Ce II от спектра La I, также являющегося трехэлектронным. Для Ce II все конфигурации, дающие нижние уровни, содержат электроны $4f$, тогда как для La I подобные конфигурации лежат весьма высоко.

Интересно сравнить спектры Ce II и La II. Добавляя электрон $4f$ к конфигурациям La II $5d^2$, $5d6s$, $4f6s$, $4f5d$, мы получим все глубокие конфигурации Ce II:

$$\left. \begin{array}{l} \text{нижние уровни} \\ \text{La II} \\ \text{средние уровни} \\ \text{La II} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 5d^2 \rightarrow 4f5d^2 \\ 5d6s \rightarrow 4f5d6s \\ 4f6s \rightarrow 4f^26s \\ 4f5d \rightarrow 4f^26d \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{нижние уровни Ce II} \\ \text{(вторая группа),} \\ \text{нижние уровни Ce II} \\ \text{(первая группа).} \end{array} \right\} \quad (18.12)$$

Эта схема наглядно показывает возрастающую роль электронов $4f$ при переходе от La II к Ce II .

Ce I. Спектр Ce I пока не расшифрован. Единственно, что удалось найти, — характерную комбинацию двух термов 3P с одинаковым расщеплением. Фриш [102] обнаружил симметрично расположенную группу из пяти интенсивных линий, которая естественным образом объясняется такой комбинацией. Оценка вероятности случайного ее появления, сделанная выше (см. стр. 288), показывает, что мы имеем дело с действительной закономерностью. Вероятнее всего, что эти термы возникают от конфигураций $4f^5d6s^2$ и $4f^5f6s^2$, первая из которых должна лежать достаточно глубоко. В качестве нормальной конфигурации Ce I следует ожидать $4f^{26}s^2$, возникающую путем прибавления электрона $6s$ к нормальной конфигурации $4f^{26}s$ Ce II . Конфигурации $4f^{25}d6s$, $4f^{25}d^26s$ и $4f^{25}d6s^2$ получают добавлением того же электрона к более высоко лежащим конфигурациям $4f^{25}d$, $4f^{25}d^2$ и $4f^{25}d6s$ и должны лежать выше*). Вместе с конфигурацией $4f^{26}s$ они будут давать совокупность нижних уровней Ce I . Аналогично Ce II для Ce I можно ожидать наличия двух групп уровней и соответственно двух систем переходов. Первую группу будут образовывать уровни конфигураций $4f^{26}s^2$, $4f^{25}d6s$ (четные нижние уровни) и $4f^{26}s6p$ (нечетные средние уровни), вторую группу — уровни конфигураций $4f^{25}d^26s$ и $4f^{25}d6s^2$ (нечетные нижние уровни) и $4f^{25}d6s6p$ и $4f^{26}s^26p$ (четные средние уровни). Из кватерных исходных термов конфигураций Ce II возникают квинтетные и триплетные термы, из дублетных — триплетные и одиночные, и спектр является весьма сложным, что объясняет трудность его истолкования.

Празеодим (Pr , $Z = 59$)

Спектр празеодима напоминает спектр церия и весьма сложен, хотя и несколько характернее спектра церия. Пока истолкован лишь спектр Pr II [105].

Pr II. В очень сложном спектре Pr II удалось интерпретировать 312 линий, получающихся при переходах между 24 нижними и 50 средними уровнями. Список этих линий включает наиболее интенсивные линии спектра, в том числе последние линии.

Нижние уровни соответствуют нечетным конфигурациям $4f^3 6s$ и $4f^3 5d$; все они полностью классифицированы и возникают из самого глубокого терма $^4I^o$ конфигурации $4f^3$. Конфигурация $4f^3 6s$ является нормальной.

Верхние уровни соответствуют четной конфигурации $4f^3 6p$, и их удалось классифицировать лишь частично. 20 уровней из 50 принадлежат к триадам $^5H^K$ и $^3H^K$, возникающим из терма $^4I^o$ конфигурации $4f^3$ при добавлении электрона $6p$. В табл. 75 приведены данные для нижних уровней, а на рис. 52, б дана диаграмма уровней. Расщепление в магнитном поле было изучено в полях до 100 000 эрстед и сильно облегчило интерпретацию спектра. Наиболее интенсивные линии спектра получают при переходах

$$4f^3(^4I^o) 6s\ ^3I^o \rightarrow 4f^3(^4I^o) 6p\ ^3H^K\ ^5H^K.$$

Найденная для Pr II система переходов $4f^3 6s \rightarrow 4f^3 6p$ и $4f^3 5d \rightarrow 4f^3 6p$ соответствует системе переходов для Ce II между уровнями первой группы. Несомненно, значительная часть линий в спектре Pr II обусловлена переходами, аналогичными переходам для Ce II между уровнями второй группы.

*) Конфигурация $4f^{26}s$, соответствующая прибавлению электрона $4f$ к нормальной конфигурации $4f^{26}s$ Ce II , может быть получена добавлением электрона $6s$ к конфигурации $4f^{26}$ Ce II и будет расположена еще выше.

Неодим (Nd, $Z = 60$)

Спектр неодима относится к той же группе спектров, что и спектры церия и празеодима, и весьма сложен. В настоящее время истолкован спектр Nd II [106], а для спектра Nd I найден основной терм [107].

Nd II. В спектре Nd II, таком же сложном, как и спектры Ce II и Pr II, интерпретировано 367 линий, получающихся при переходах между 30 нижними и 57 средними уровнями. Подобно случаю Pr II список этих линий включает наиболее интенсивные линии.

Нижние уровни соответствуют четным конфигурациям $4f^4 6s$ и $4f^4 5d$. Все они полностью классифицированы и возникают из самого глубокого терма 5I конфигурации $4f^4$. Конфигурация $4f^4 6s$ является нормальной.

Верхние уровни соответствуют нечетной конфигурации $4f^4 6p$ и классифицированы лишь частично. Найдены два терма 6H (для одного из них только один уровень), два терма 6I и один терм 6K . Повидимому, терм 6H и по одному терму 6H , 6I возникают из терма 5I конфигурации $4f^4$ и по одному терму 6H , 6I — из терма 5H той же конфигурации. В табл. 75 приведены данные для всех нижних уровней, а на рис. 54, в дана диаграмма уровней. Подобно Ce II и Pr II магнитное расщепление линий было изучено в полях до 100 000 эрстед. Наиболее интенсивные линии спектра соответствуют переходам между уровнями $4f^4(^5I) 6s\ ^4I^6I$ и уровнями $4f^4 6p$.

Для Nd II, так же как и для Pr II, помимо переходов, аналогичных переходам для Ce II между уровнями первой группы, должны получаться переходы, аналогичные переходам для Ce II между уровнями второй группы.

Nd I. Исследование магнитного расщепления линий в спектре Nd I [109] в сочетании с данными о температурной классификации этих линий позволило найти терм 5I конфигурации $4f^4 6s^2$, который, несомненно, является основным [107]. Значения энергий для уровней этого терма приведены в табл. 76. В той же таблице приведены данные для термов 6I и 4I конфигурации $4f^4 6s$ Nd II, возникающих из терма 5I конфигурации $4f^4$. Считая, что терм $4f^4(^5I) 6s^2\ ^5I$ совпадает по своему расщеплению с исходным термом $4f^4\ ^5I$, мы можем применить соотношение (4.73). В табл. 76 даются значения соответствующих разностей. Мы видим, что соотношение (4.73) неплохо оправдывается. Некоторые отступления от него, по всей вероятности, в основном связаны с близостью к уровням конфигурации $4f^4 6s$ уровней конфигурации $4f^4 5d$ *). Рассматривая уровни $4f^4(^5I) 6s$ как результат расщепления уровней терма 5I вследствие взаимодействия согласно схеме связи ($J'j$), мы можем ожидать, что центры тяжести пар уровней $(J' \frac{1}{2})_{J' + \frac{1}{2}}$, $(J' \frac{1}{2})_{J' - \frac{1}{2}}$ будут

совпадать с первоначальным уровнем J' . Действительно, это приблизительно имеет место, как видно из данных табл. 76 и рис. 53, на котором показана схема расщеплений уровней терма 5I . Расстояния между уровнями терма 5I примерно совпадают с расстояниями соответствующих центров тяжести пар уровней. Значительное расхождение имеет место лишь для нижнего уровня 5I_4 .

Сопоставим теперь результаты интерпретации спектров Ce, Pr и Nd. Имеющиеся данные достаточны для того, чтобы произвести сравнение схем уровней однажды ионизованных атомов, т. е. схем уровней Ce II, Pr II и Nd II. Уже табл. 75 и рис. 52 хорошо показывают большое сходство в последовательности конфигураций и термов. На рис. 54 приведена общая схема

*) Как мы увидим ниже (стр. 333), для Sm, имеющего изолированные глубокие термы F_7 , соотношение (4.73) оправдывается со значительно большей точностью.

Сравнение глубоких мультиплетов Nd I и Nd II

Таблица 76

Nd I	6I_4	0,00	1128,04	$^6I_6 - ^6I_4 = 1128,04$
	6I_6	1128,04	1238,54	$^6I_6 - ^6I_6 = 1238,54$
	6I_8	2366,58	1315,07	$^6I_7 - ^6I_6 = 1315,07$
	6I_7	3681,65	1366,89	$^6I_8 - ^6I_7 = 1366,89$
	6I_8	5048,54		
Nd II	$^6I_{7/2}$	0,00		$\frac{1}{18} (10^6 I_{6/2} + 8^6 I_{7/2}) = 285,19$
	$^6I_{9/2}$	513,33	1650,21	$\frac{1}{22} (12^6 I_{11/2} + 10^6 I_{9/2}) = 1551,97$
	$^6I_{11/2}$	1470,09	3066,75	$\frac{1}{26} (14^6 I_{13/2} + 12^6 I_{11/2}) = 2807,32$
	$^6I_{13/2}$	2585,46	4512,50	$\frac{1}{30} (16^6 I_{15/2} + 14^6 I_{13/2}) = 4133,52$
	$^6I_{15/2}$	3801,91	5985,56	$\frac{1}{34} (18^6 I_{17/2} + 16^6 I_{15/2}) = 5509,59$
		1283,70		
	$^6I_{17/2}$	5085,61		

расположения групп уровней для рассматриваемых элементов. Для сравнения показано и расположение уровней для La II. Четные конфигурации выделены горизонтальной сплошной штриховкой, нечетные — наклонной пунктирной. Наблюдаемые типы переходов указаны сплошными стрелками. Жирными стрелками показаны наиболее вероятные переходы. Пунктирными стрелками показаны

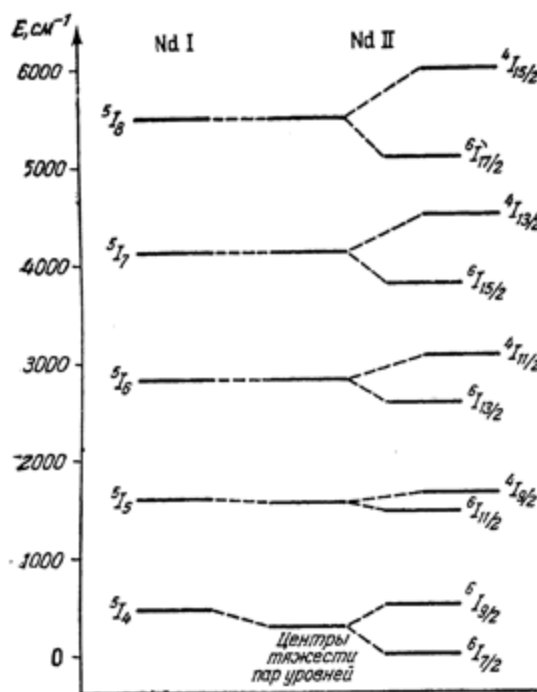


Рис. 53. Сравнение расщеплений самых глубоких мультиплетных термов Nd I и Nd II [107].

сходство нижних уровней очень большое. Это сходство проявляется и при переходах. В частности, в распределении интенсивностей мультиплетов

$$\text{Pr II } 4f^3 6s^3 I^{\circ} - 4f^k 6p^5 HIK \quad (18.13)$$

и

$$\text{Nd II } 4f^4 6s^4 I^{\circ} - 4f^k 6p^6 HIK \quad (18.14)$$

наблюдаются аналогичные аномалии [106]: самыми интенсивными линиями в мультиплетах Pr II $5I^{\circ} - 5K$ и Nd II $6I^{\circ} - 6K^{\circ}$ являются не линии $5I_8^{\circ} - 5K_9$ и $6I_{7/2} - 6K_{11/2}$, а линии $5I_6^{\circ} - 5K_7$ и $5I_{7/2} - 5K_{9/2}$, $6I_{9/2} - 6K_{11/2}$.

Из сравнения данных для Ce II, Pr II и Nd II можно сделать общий вывод о прочности связи различных электронов. Относительная прочность связи электронов 6s, 5d и 6p, присоединяемых к оболочке типа $4f^k$, для трех рассматриваемых элементов примерно одинакова.

Интересно отметить, что для Ce II по сравнению с La II уровни конфигурации $4f^{k+1}$ лежат гораздо ближе к уровням конфигурации $4f^k 6p$. В этом обнаруживается тенденция к образованию оболочек с большим числом электронов 4f. Вероятно, для Pr II уровни $4f^4$ лежат примерно на той же высоте, что и уровни $4f^3 6p$, а для Nd II они, возможно, лежат и ниже последних.

переходы, которых можно ожидать для Ce II в инфракрасной области. Расположение второй группы уровней для Ce II относительно первой группы — ориентировочное. Рис. 54 очень наглядно показывает сходство общей схемы уровней Ce II, Pr II и Nd II.

Наряду с этим обнаруживается и значительное сходство расположения уровней для аналогичных конфигураций Ce II, Pr II и Nd II, что отчетливо видно из сравнения соответствующих диаграмм на рис. 51. С увеличением числа электронов повышается мультиплетность термов, но характер расположения термов сохраняется. У Ce II число термов больше и наблюдаются термы, для которых исходными являются термы $3F$ и $1G$ конфигурации $4f^2$. В противоположность этому все нижние уровни Pr II и Nd II возникают из самых глубоких термов $4I^{\circ}$ и $5I$ конфигураций $4f^3$ и $4f^4$. Благодаря тому, что для обоих этих элементов исходные термы являются термами $I (L=6)$,

Наоборот, роль конфигураций типа $4f^k-15d$ по сравнению с ролью конфигурации типа $4f^k$ должна постепенно уменьшаться по мере упрочнения оболочек $4f^k$.

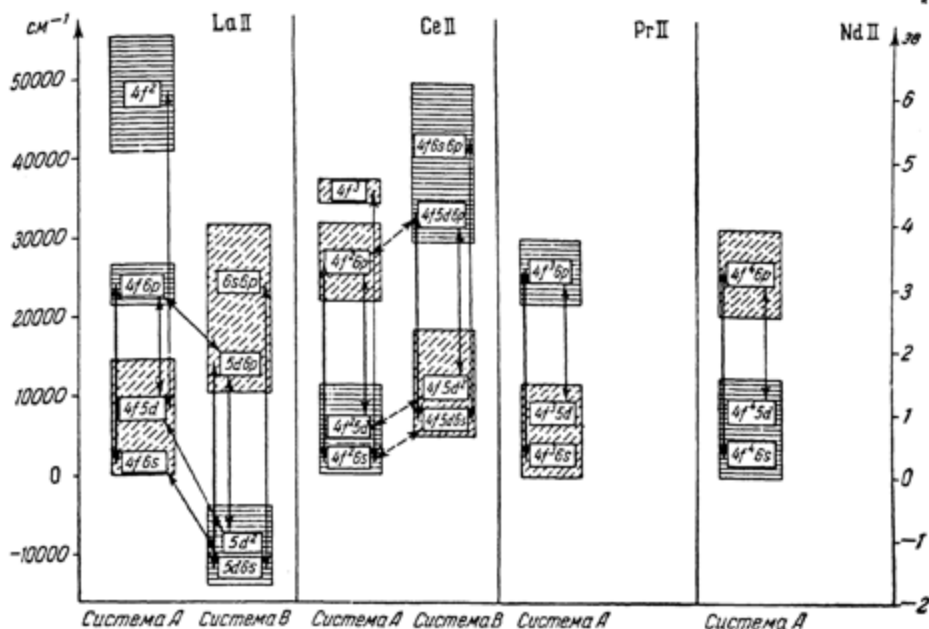


Рис. 54. Общая схема расположения уровней La II, Ce II, Pr II и Nd II [106].

Для следующего за Nd элемента Pm (прометия) можно ожидать схемы уровней, аналогичной схемам уровней Ce, Pr и Nd.

§ 19. СПЕКТРЫ САМАРИЯ, ЕВРОПИЯ И ГАДОЛИНИЯ

Элементы, стоящие в середине ряда лантаноидов, имеют в отличие от элементов, стоящих в начале ряда, достаточно характерные спектры, которые удалось подробно интерпретировать. Для Sm, Eu и Gd истолкованы как спектры однажды ионизованных, так и спектры нейтральных атомов. Особенности этих спектров определяются наличием оболочки $4f^*$, заполненной примерно (или точно) наполовину и приводящей к появлению глубоких термов высокой мультиплетности. Для Sm II максимальная мультиплетность равна 8, для Sm I и Eu II — 9, для Eu I и Gd II — 10 и, наконец, для Gd I — 11. Схемы уровней однажды ионизованных и нейтральных атомов обнаруживают значительное сходство, и имеющиеся данные позволяют его детально проследить.

Самарий (Sm, $Z = 62$)

Для самария имеются достаточно полные экспериментальные данные по температурной классификации линий [89], кроме того, исследован спектр поглощения в высокотемпературной электрической печи [90]. Сам спектр довольно характерен; в нем отчетливо выделяется «простой спектр». Поэтому именно спектр самария был первым типичным спектром редкоземельного элемента, который оказалось возможным надежно интерпретировать. Альбертсон истолковал спектр Sm I [113] и вслед за тем спектр Sm II [111]. Для спектров, соответствующих более высоким ступеням ионизации, достаточные экспериментальные данные отсутствуют.

Sm II. В спектре Sm II интерпретировано свыше 1200 линий, получающихся при переходах между 41 четным нижним уровнем и около 200 нечетными средними уровнями.

Четные нижние уровни распадаются на две группы. Первая из них, более глубокая и лежащая между 0 и 5300 см^{-1} , состоит из 13 уровней, образующих два термина, 8F и 6F , возникающих из глубокого термина 1F конфигурации $4f^6$ при добавлении к ней электрона $6s$. Таким образом, мы имеем:

$$4f^6(^1F)6s \quad ^6F^8F. \quad (19.1)$$

Вторая группа состоит из 28 уровней, лежащих между 7100 и $14\,500 \text{ см}^{-1}$ и соответствующих конфигурации $4f^6(^1F)5d$, дающей термы

$$4f^6(^1F)5d \quad ^6PDFGH \quad ^8PDFGH. \quad (19.2)$$

Секстетные термы обнаружить не удалось, зато октетные термы получаются почти полностью — найдено 28 уровней из 31 возможного. Классификация соответствующих уровней подтверждается данными явления Зеемана, значениями интервалов и распределением интенсивностей в мультиплетах. В отличие от схем уровней Ce II, Pr II и Nd II, которые мы рассматривали в предыдущем параграфе (см. табл. 75 и рис. 54), для Sm II уровни $4f^6(^1F)6s$ и $4f^6(^1F)5d$ совсем не перекрываются. Расстояние центров тяжести этих групп уровней составляет около 9000 см^{-1} .

Нечетные средние уровни лежат в пределах от 21 200 до $35\,500 \text{ см}^{-1}$ и притом весьма плотно — на интервал в 1000 см^{-1} приходится до 20 уровней. Более глубокие из них соответствуют конфигурации $4f^66p$. Можно ожидать и уровней конфигурации $4f^65d6s$. При этом для первой конфигурации согласно правилам отбора для l (см. § 5, стр. 80) следует ожидать интенсивных линий для переходов

$$4f^66p — 4f^66s \quad \text{и} \quad 4f^66p — 4f^65d, \quad (19.3)$$

а для второй конфигурации — интенсивных линий для переходов

$$4f^65d6s — 4f^66s \quad (\Delta l = 1) \quad (19.4)$$

и слабых линий для переходов

$$4f^65d6s — 4f^65d \quad (\Delta l = 3). \quad (19.5)$$

Последние переходы будут возникать благодаря наличию перемешивания конфигураций $4f^65d6s$ и $4f^66p$.

Среди нечетных уровней можно выделить такие, переходы с которых на уровни $4f^6(^1F)5d^8PDFGH$ дают интенсивные линии и которые принадлежат, вероятнее всего, к уровням $4f^6(^1F)6p$, дающим в случае нормальной связи две триады

$$4f^6(^1F)6p \quad ^6(DFG)^{\circ} \quad ^8(DFG)^{\circ}.$$

Однако не удается однозначным образом приписать этим уровням определенные значения L и S . Например, «мультиплетный терм», который по комбинациям с термом 8F проявляет себя как терм $^8F^{\circ}$, комбинирует с 6F как $^6G^{\circ}$ и с 8H как $^8G^{\circ}$. Это свидетельствует о том, что связь моментов сильно отличается от нормальной. Вероятно, и перемешивание конфигураций играет существенную роль. Достаточно надежно можно выделить лишь терм $^8G^{\circ}$, лежащий довольно высоко (от $26\,700$ до $31\,900 \text{ см}^{-1}$), однако электронная конфигурация для него не установлена.

В табл. 77 приведены данные для нижних уровней. Данные для средних уровней очень многочисленных и притом не поддающихся детальной

Таблица 77

четные уровни энергии Sm II и Sm I

Sm II		Sm I	
конфигурация $4f^6s$	конфигурация $4f^65d$	конфигурация $4f^6s7s$	конфигурация $4f^6s7s$
$a^8F_{1/2}$	$a^8H_{3/2}$	7135,06	a^2F_0 0,00 292,58
$8F_{3/2}$	$8H_{5/2}$	7524,86	$7F_1$ 292,58 519,34
$8F_{5/2}$	$8H_{7/2}$	8046,00	$7F_2$ 811,92 677,63
$8F_{7/2}$	$8H_{9/2}$	8578,70	$7F_3$ 1489,55 783,54
$8F_{9/2}$	$8H_{11/2}$	8676,23	$7F_4$ 2273,09 852,37
$8F_{11/2}$	$8H_{13/2}$	9406,63	$7F_5$ 3125,40 895,20
$8F_{13/2}$	$8H_{15/2}$	9410,00	$7F_6$ 4020,66
$8F_{15/2}$	$8H_{17/2}$	10180,70	Конфигурация $4f^6s7s$
$8F_{17/2}$	$8H_{19/2}$	10214,38	e^8F_1 28708,14 329,06
$8F_{19/2}$	$8H_{21/2}$	10428,10	$9F_2$ 29037,20 514,66
$8F_{21/2}$	$8H_{23/2}$	10873,50	$9F_3$ 29551,86 639,38
$8F_{23/2}$	$8H_{25/2}$	10960,16	$9F_4$ 30191,24 730,75
$8F_{25/2}$	$8H_{27/2}$	11094,06	$9F_5$ 30921,99 803,71
$8F_{27/2}$	$8H_{29/2}$	11395,40	$9F_6$ 31725,70 842,06
$8F_{29/2}$	$8H_{31/2}$	11791,05	$9F_7$ 32567,76
$8F_{31/2}$	$8H_{33/2}$	11798,70	
$8F_{33/2}$	$8H_{35/2}$	12044,98	
$8F_{35/2}$	$8H_{37/2}$	12045,17	
$8F_{37/2}$	$8H_{39/2}$	12232,40	
$8F_{39/2}$	$8H_{41/2}$	12556,80	
$8F_{41/2}$	$8H_{43/2}$	12789,81	
$8F_{43/2}$	$8H_{45/2}$	12841,60	
$8F_{45/2}$	$8H_{47/2}$	12987,86	
$8F_{47/2}$	$8H_{49/2}$	13466,50	
$8F_{49/2}$	$8H_{51/2}$	13604,50	
$8F_{51/2}$	$8H_{53/2}$	14084,55	
$8F_{53/2}$	$8H_{55/2}$	14115,00	
$8F_{55/2}$	$8H_{57/2}$	14503,67	

классификации, не приводятся. Не приводятся и данные для значений множителей g , полученные путем исследования явления Зеемана в магнитных полях около 30 000 эрстед [112]. Точность этих значений составляет лишь несколько единиц второго знака (в лучшем случае $\pm 0,02$ — для уровней термов q^6F и a^6F при малых J), т. е. на порядок ниже, чем точность значений g в табл. 75 для $Ce II$, $Pr II$ и $Nd II$, полученных в гораздо более сильных полях.

Диаграмма всех уровней энергии дана на рис. 55, а. Переходами между средними уровнями и нижними уровнями пентады $4f^6(^1F)5d^8P D F G H$ объясняются все интенсивные и многие слабые линии в спектре от инфракрасной до сине-зеленой области, а переходами между средними уровнями и нижними уровнями $4f^6(^1F)6s$ — почти все интенсивные и многие слабые линии в спектре от сине-зеленой до средней ультрафиолетовой области (до 3000 Å). Существенно подчеркнуть, что практически вся интенсивность излучения обусловлена переходами на нижние уровни, соответствующие термам, возникающим из исходного терма $4f^6(^1F)$. Другие исходные термы, как конфигурации $4f^3$, так и иных конфигураций, не проявляются заметным образом своими комбинациями в спектре. В то время как для $Ce II$ помимо исходного терма $4f^2(^3H)$ играют роль исходные термы $4f^2(^3F)$ и $4f^2(^1G)$ и, кроме того, имеется целая система переходов на нижние уровни, соответствующие конфигурациям $4f5d6s$ и $4f5d^2$, для $Sm II$ структура спектра определяется наличием одного исходного терма $4f^6(^1F)$. Это связано с приближением оболочки $4f$ к заполнению наполовину.

Sm I. В спектре $Sm I$ интерпретировано около 600 линий. Основная часть этих линий получается при переходах между семью четными низкими уровнями и 180 нечетными средними и высокими уровнями. Кроме того, найдено семь четных высоких уровней, комбинирующих с нечетными средними уровнями.

Семь четных низких уровней, лежащих в интервале от 0 до 4000 $см^{-1}$, образуют резко выделенную группу, обуславливающую наличие интенсивного спектра поглощения. Они составляют септетный терм 1F конфигурации $4f^66s^2$, являющийся основным термом $Sm I$.

Нечетные средние и высокие уровни, с которыми комбинируют низкие уровни, начинаются от 13 800 $см^{-1}$ и лежат вплоть до 36 000 $см^{-1}$; число их доходит до 11—12 уровней на 10 000 $см^{-1}$. По всем данным они соответствуют конфигурациям $4f^66s6p$, $4f^65d6p$ и $4f^65d6s^2$. Как показывает изучение изотопического смещения линий $Sm I$ [114] в области до 18 000 $см^{-1}$ все уровни обусловлены конфигурацией $4f^66s6p$; начиная от 18 000 $см^{-1}$, появляются также уровни, обусловленные другими конфигурациями, несомненно содержащими электроны $5d$. Среди группы уровней конфигурации $4f^66s6p$ можно выделить триаду $4f^6(^1F)6s6p^3D F G$, дающую самые глубокие уровни этой группы, и еще ряд последовательностей с возрастающими J , образующих несомненные мультиплетные термы. Для уровней, обусловленных другими конфигурациями, также имеется несколько таких последовательностей.

Наконец, семь высоких четных уровней, лежащих в интервале от 28 700 до 32 600 $см^{-1}$, соответствуют нечетному терму $4f^6(^1F)6s7s e^3F$, образующему второй член серии $4f^66sns$, первым членом которой является $4f^66s^2(^1F)$. Приближенное вычисление границы спектра по этим двум термам дает значение 43 800 $см^{-1}$, что приводит к ионизационному потенциалу, равному $5,4 \pm 0,1$ эв.

В табл. 77 указаны данные для нижних и верхних четных уровней, а на рис. 55, б дана диаграмма всех наблюдаемых уровней.

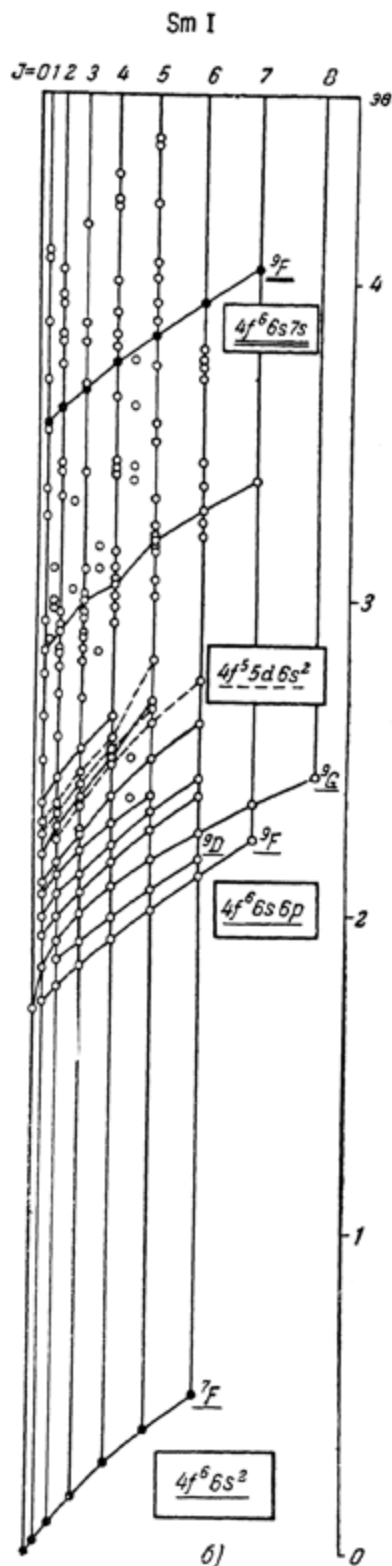
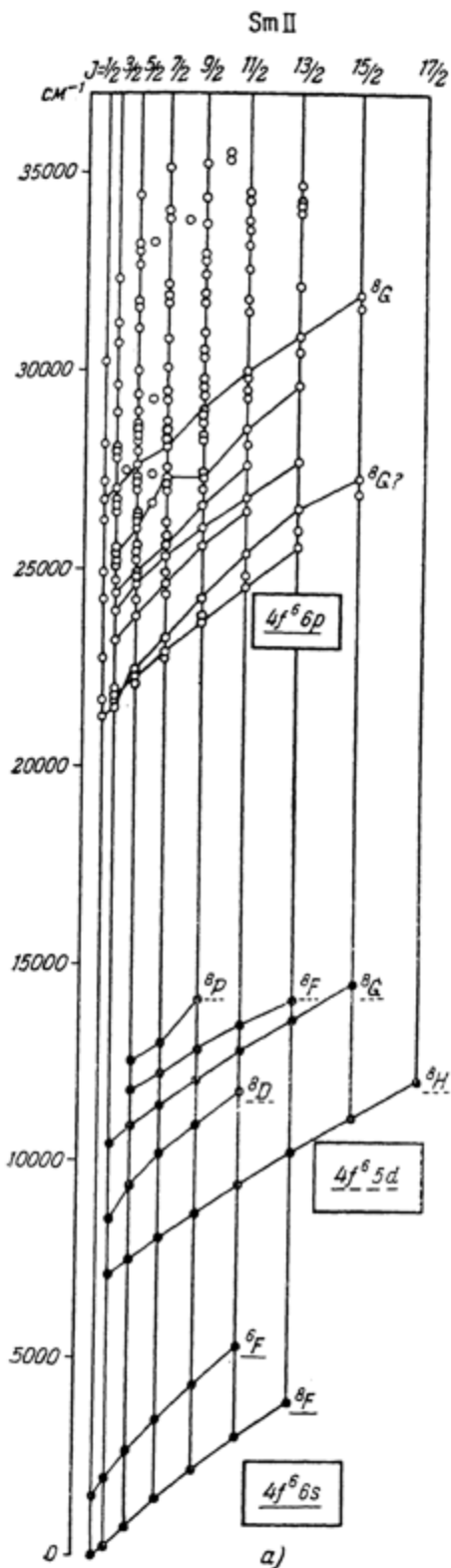


Рис. 55. Схема уровней Sm II [111] и Sm I [113].

Переходам между уровнями четного основного терма a^1F и нечетными уровнями соответствуют все линии температурного класса I и почти все линии температурного класса II. Значительное число линий других температурных классов в области длин волн свыше 4000 \AA также объясняется этими переходами. Все эти линии сильно поглощаются [90]. Наоборот, линии, получающиеся при переходах между средними нечетными уровнями и уровнями четного верхнего терма e^3F , в том числе несколько линий температурного класса II в далекой красной области, не наблюдаются в спектре поглощения.

Несомненно, что все линии поглощения начинаются с уровней терма a^1F ; помимо этих уровней, других низких уровней, лежащих ниже $10\,000 - 12\,000 \text{ см}^{-1}$ (по отношению к самому глубокому уровню 1F_0), обнаружить не удалось. Большое число неклассифицированных линий в спектре поглощения (из которых в области спектра от 2500 до 3070 \AA 540 линий совсем не наблюдаются в спектре испускания) должно соответствовать переходам с одного из нижних уровней 1F_J на различные верхние уровни. Каждый верхний нечетный уровень может комбинировать максимально с тремя нижними уровнями в силу правил отбора для квантового числа J . Это очень наглядно видно в табл. 65, относящейся как раз к спектру Sm I. При наличии переходов с одного верхнего на два или три нижних уровня по разностям частот соответствующих линий можно точно определить, какие это уровни, и, следовательно, найти точное положение данного верхнего уровня. Однако если наблюдается переход только на один нижний уровень*), то положение верхнего уровня определяется лишь с точностью до $\pm 2000 \text{ см}^{-1}$ (учитывая полное расщепление терма a^1F , равное 4000 см^{-1}), так как неизвестно, какой именно из семи уровней 1F_J является начальным. Так как из наблюдавшихся в спектре поглощения Sm I линий свыше 900 не удалось классифицировать и всем им должны соответствовать различные верхние уровни, то число таких уровней должно превышать 900 [113], что наглядно иллюстрирует действительную сложность схемы уровней атомов редкоземельных элементов.

В спектре испускания Sm I в области от 8700 до 4700 \AA имеется около 1700 неклассифицированных линий, которые не наблюдаются со сколько-нибудь заметной интенсивностью в поглощении и должны соответствовать переходам с высоких уровней на уровни, лежащие значительно выше уровней a^1F . Эти линии, вероятно, в основном получаются при переходах с нечетных высоких уровней на четные уровни конфигурации $4f^65d6s$, которые должны начинаться примерно на высоте $10\,000 \text{ см}^{-1}$ по отношению к основному уровню (см. стр. 344). Наиболее интенсивными должны быть переходы

$$4f^65d6s \rightarrow 4f^65d6p, \quad (19.6)$$

которым и должна соответствовать большая часть линий, тем более что обе эти конфигурации дают очень большое число уровней. Интенсивные переходы

$$4f^65d6s \rightarrow 4f^66s6p \quad (19.7)$$

будут попадать в инфракрасную область спектра, а переходы

$$4f^65d6s \rightarrow 4f^65d6s^2 \quad (19.8)$$

должны быть слабыми, так как они связаны с изменением азимутального квантового числа $\Delta l > 1$.

*) Это может иметь место, прежде всего, из-за малой вероятности двух других переходов. Верхние уровни с $J=0$ и $J=7$ могут комбинировать вообще лишь с уровнями $J=1$ и $J=6$ соответственно.

Несмотря на то, что известно значительное число верхних нечетных уровней (см. рис. 55, б), из которых часть (особенно более высокие) должна обуславливаться конфигурацией $4f^6 5d 6p$, не удалось установить положение уровней $4f^6 5d 6s$. Это связано с тем, что благодаря очень большой плотности линий в спектре число случайных повторений постоянных разностей частот очень велико (может доходить до 100) и очень трудно отделить истинные повторения разностей от случайных.

Для определения положения многочисленных высоких нечетных уровней, о наличии которых свидетельствует спектр поглощения, необходимо нахождение именно уровней конфигурации $4f^6 5d 6s$, с которыми эти верхние уровни должны комбинировать. Однако разрешить эту задачу, вероятно, возможно лишь при получении данных о магнитном расщеплении линий Sm I.

Сравним теперь спектры Sm II и Sm I. Значения энергий для четных уровней сопоставлены в табл. 77, а схемы уровней — на рис. 55. Мы можем установить, прежде всего, связь между глубокими уровнями. Добавляя к конфигурации $4f^6 {}^7F$ Sm III один электрон $6s$, мы получаем глубокие уровни Sm II

$$4f^6 ({}^7F) 6s {}^6F {}^8F, \quad (19.9)$$

а добавляя два электрона $6s$, получаем глубокие уровни Sm I

$$4f^6 ({}^7F) 6s^2 {}^7F. \quad (19.10)$$

Считая, что в последнем случае терм 7F подобен исходному терму $4f^6 {}^7F$, мы можем применить соотношение (4.73) подобно тому, как мы произвели это в предыдущем параграфе для неодима (см. табл. 76 и текст на стр. 324). В табл. 78 проведено такое сравнение. Совпадение разностей получается исключительно хорошее — в пределах нескольких десятых $см^{-1}$.

Применяя формулы, выведенные из представлений векторной модели [51], можно вычислить расщепление термов 8F и 6F Sm II, исходя из опытных данных для расщепления терма 7F Sm I и подбирая по два численных параметра для каждого из термов 8F и 6F Sm II. Такой расчет позволяет определить положения всех 13 глубоких уровней Sm II с ошибкой, не превышающей $1,5 см^{-1}$ [111]. Физические предположения, лежащие в основе этого расчета, состоят в том, что конфигурация $4f^6 {}^7F$ характеризуется определенными значениями L' и S' результирующего орбитального момента L' и результирующего спина S' и учитывается взаимодействие спина, добавляемого s -электрона со спином S' оболочки $4f^6$. На рис. 56 схематически показано расщепление уровней терма 7F при добавлении к оболочке $4f^6$ электрона $6s$. Так же как и в случае Nd, центры тяжести пар уровней примерно совпадают с первоначальными уровнями.

Расщепление терма $4f^6 ({}^7F) 6s 7s {}^9F$ Sm I близко к расщеплению терма $4f^6 ({}^7F) 6s {}^8F$ Sm II, как это и следует ожидать при добавлении более слабо связанного электрона $7s$ к конфигурации $4f^6 ({}^7F) 6s$.

Тесная связь должна существовать для еще не обнаруженных уровней $4f^6 5d 6s$ Sm I с уровнями $4f^6 5d$ Sm II. При добавлении электрона $6s$ к уровням октетной пентады [см. (19.2) и табл. 77]

$$4f^6 ({}^7F) 5d {}^8PDFGH \quad (19.11)$$

получаются септеты и нонеты

$$4f^6 ({}^7F) 5d 6s {}^7PDFGH {}^9PDFGH. \quad (19.12)$$

Нонеты, несомненно, будут расположены глубже. Расположение термов и их расщепление в обеих пентадах, нонетной и септетной, должно весьма напоминать соответствующее расположение для пентады (19.11).

Многочисленным нечетным уровням Sm II соответствуют еще более многочисленные нечетные уровни Sm I, причем уровням конфигурации $4f^6 6p$ Sm II должны соответствовать уровни конфигураций $4f^6 6s 6p$ и $4f^6 5d 6p$ Sm I, а уровням конфигурации $4f^6 5d 6s$ — уровни конфигурации $4f^6 5d 6s^2$. Наиболее глубокими нечетными уровнями являются уровни $4f^6 ({}^7F) 6p$ Sm II и уровни $4f^6 ({}^7F) 6s 6p$ Sm I. Для Sm I триада нечетных термов

$$4f^6 ({}^7F) 6s 6p \quad {}^8DFG \quad (19.13)$$

найдена (см. рис. 55, б). Они должны соответствовать исходной триаде октетных термов Sm II

$$4f^6 ({}^7F) 6p \quad {}^8DFG. \quad (19.14)$$

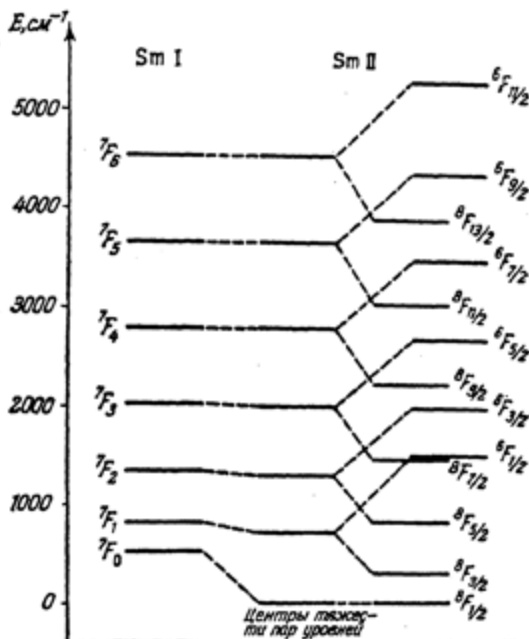


Рис. 56. Сравнение расщеплений самых глубоких мультиплетных термов Sm I и Sm II [11].

Как указывалось выше, выделить достаточно надежным образом соответствующие последовательности уровней среди нечетных уровней Sm II не удалось. Однако общее сходство в расположении более глубоких нечетных уровней Sm I и Sm II, несомненно, имеется, как показывает сравнение данных, приведенных в табл. 77, и в особенности схем уровней на рис. 55.

К вопросу о сопоставлении схем уровней нейтрального и однократно ионизованного атома мы еще вернемся в дальнейшем.

Европий (Eu, $Z = 63$)

Для европия имеются данные по температурной классификации линий во всей области от 2100 до 10 000 Å, причем наряду со спектром испускания в печи был исследован и спектр поглощения. Спектр европия весьма характерен, в нем очень резко выражено разделение на «простой» и «сложный» спектры. Линии «простого» спектра чрезвычайно интенсивны, что и делает спектр очень характерным. Как для Eu I, так и для Eu III удалось дать детальную интерпретацию спектра [116, 115], причем особенно полно интерпретирован спектр Eu I. Для Eu III найден основной терм.

Структура спектров европия определяется тем, что f -оболочка заполнена как раз наполовину, давая очень глубоко лежащий изолированный терм

$$4f^7 {}^8S_{7/2}^o,$$

являющийся исходным при добавлении других электронов к оболочке $4f^7$.

Eu III. Хотя полный спектр Eu III и не получен, ряд линий спектра европия, появляющихся при сильном искровом возбуждении, несомненно, относится к Eu III. Для семи из этих линий, являющихся весьма интенсивными, было исследовано явление Зеемана [115], причем для двух линий получают полностью разрешенные картины расщепления, дающие для одного из комбинирующих уровней значения $J = \frac{7}{2}$ и $g = 1,985$. Неполностью разрешенные

картины расщепления остальных линий находятся в согласии с предположением о том, что одним из комбинирующих уровней является тот же уровень. По всем данным это — нормальный нечетный уровень $8S_{7/2}^{\circ}$, для которого теоретическое значение $g = 2,000$. Четные уровни, с которыми комбинирует нормальный уровень, давая исследованные линии, повидимому, принадлежат к конфигурации $4f^8 5d$.

Eu II. В спектре Eu II интерпретировано 467 линий (из общего числа линий Eu II, составляющего около 2000), получающихся при переходах между 48 нечетными и 108 четными уровнями [115]. Классификация подтверждается исследованиями расщепления 460 линий в магнитном поле напряженностью около 86 000 эрстед.

На рис. 57, а дана диаграмма найденных уровней. Они могут быть разделены на две группы.

К первой группе уровней относятся уровни, образующиеся при добавлении одного электрона к основному уровню $4f^7 8S_{7/2}^{\circ}$ Eu III. Мы получаем при этом следующие термы:

$$4f^7 (8S_{7/2}^{\circ}) \quad \begin{array}{ccccccc} 6s & 7s & 8s & 6p & 5d & 6d \\ \hline a^9 S^{\circ}, a^1 S^{\circ} & e^9 S^{\circ}, e^7 S^{\circ} & f^9 S^{\circ}, f^7 S^{\circ} & z^9 P, z^7 P & a^9 D^{\circ}, a^7 D^{\circ} & e^9 D^{\circ}, f^7 D^{\circ} \end{array} \quad (19.15)$$

Данные для энергий соответствующих уровней приведены в табл. 79 на стр. 338, 339. Всего имеется 26 нечетных и 6 четных уровней. Переходы между этими уровнями объясняют 72 линии, что составляет лишь 4 процента наблюдаемых линий Eu II, но в это число входят все наиболее интенсивные линии, образующие «простой» спектр. Самые интенсивные линии возникают при переходах

$$4f^7 6s — 4f^7 6p \quad (19.16)$$

и

$$4f^7 5d — 4f^7 6p. \quad (19.17)$$

Мы имеем спектр, аналогичный одноэлектронным спектрам, с тем отличием, что внешний электрон добавляется к оболочке, обладающей спином, равным не нулю, а $7/2$. Поэтому вместо обычных дублетных термов мы получим септетные и нонетные термы при тех же значениях азимутального квантового числа. Первому члену главной серии, дублету

$$ns^2 S_{1/2} — np^2 P_{1/2, 3/2}, \quad (19.18)$$

соответствует совокупность переходов

$$6s^1 S_8^{\circ} 8S_4 — 6p^7 P_{2, 3, 4}^{\circ} 9P_{8, 4, 6}, \quad (19.19)$$

дающих 10 линий. Все эти линии обладают в спектре дуги интенсивностями превышающими 1500. Они относятся к температурному классу II, т. е. появляются в высокотемпературной печи уже при самой низкой температуре, что для линий ионизованных атомов является исключением. Для других редкоземельных элементов линии ионизованного атома относятся к температурным классам не ниже III (см. стр. 258). Других линий такой интенсивности в области длин волн короче 5800 Å нет. В более длинноволновой области имеется группа очень интенсивных в дуге линий, обусловленных переходами (19.17); однако в печи они возбуждаются труднее и относятся к температурным классам III и IV, что свидетельствует о меньшей абсолютной вероятности переходов $5d — 6p$ по сравнению с переходами $6s — 6p$.

Кроме уровней, соответствующих конфигурациям $4f^7(8S_{7/2}^{\circ}) nl$, имеется вторая группа уровней, в которую входят 22 нечетных и 102 четных уровня. Наиболее интенсивные линии, помимо рассмотренных выше, лежат в области

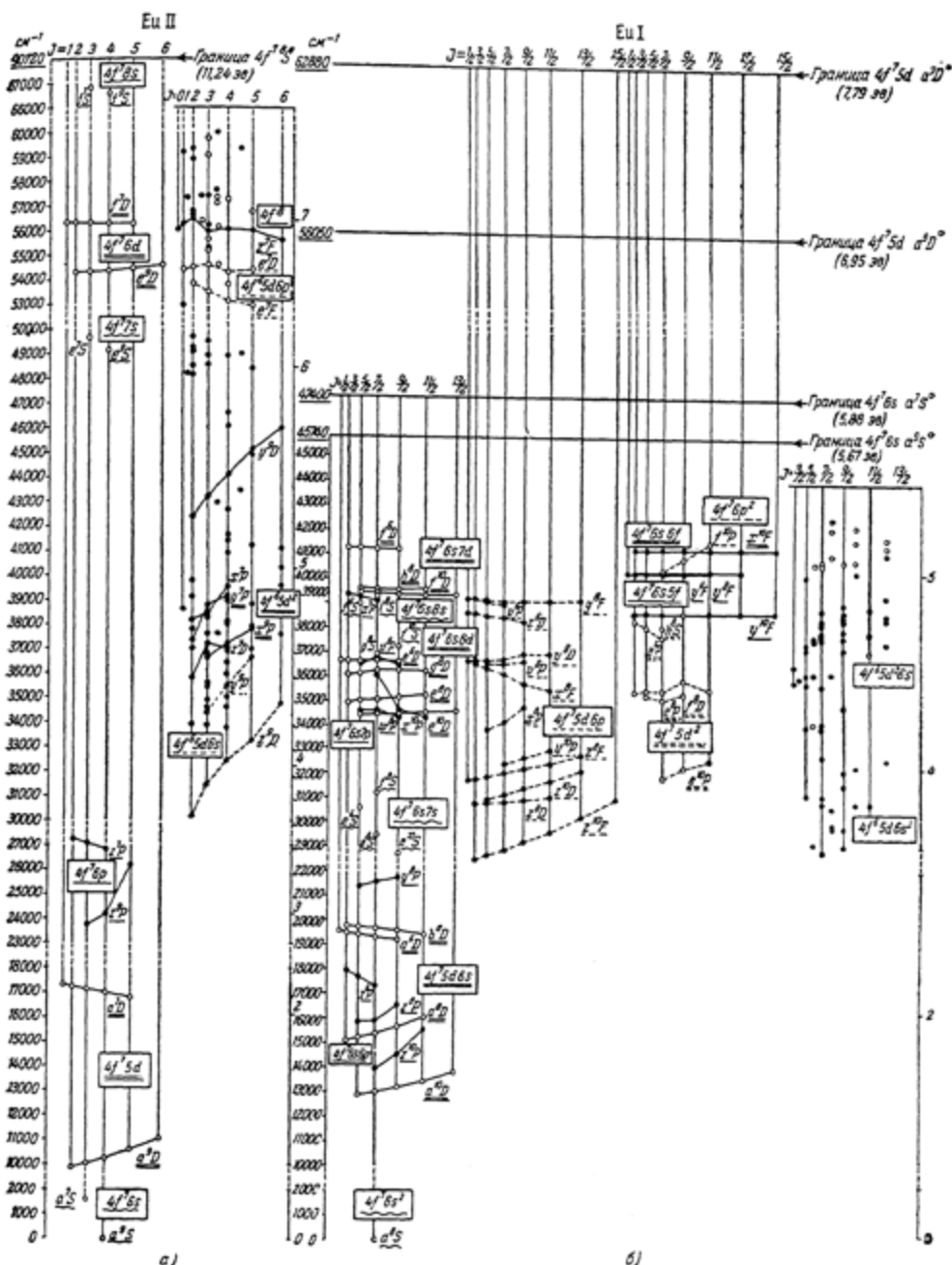


Рис. 57. Схема уровней Eu II [116] и Eu I [115].

от 3100 до 2600 Å и возникают при переходах между основными уровнями a^8S° и a^7S° и высокими четными уровнями. Высокие четные уровни также комбинируют с $4f^75d^9D^{\circ}$ и более слабо с $4f^75d^7D^{\circ}$; значения g для

Глубокие уровни энергии Eu II и Eu I

Таблица 79

Eu II					Eu I		
обозначения	энергии	разности энергий	$g_{\text{изм}}^*$	$g_{\text{теор}}(LS)$	обозначения	энергии	разности энергий
Конфигурация $4f^7 6s$ (нечетная)					Конфигурация $4f^7 6s^2$ (нечетная)		
$^9S_4^o$	0,00		2,001	2,000	$a^8S_{7/2}^o$	0,00	
$^7S_3^o$	1669,21	1669,21	1,998	2,000			
Конфигурация $4f^7 5d$ (нечетная)					Конфигурация $4f^7 5d 6s$ (нечетная)		
$a^9D_2^o$	9923,00		2,664	2,667	$a^{10}D_{7/2}^o$	12923,72	
		158,65			$^{10}D_{7/2}^o$	13048,90	125,18
$^9D_8^o$	10081,65		2,080	2,083	$^{10}D_{9/2}^o$	13222,04	173,14
		231,17			$^{10}D_{11/2}^o$	13457,21	235,17
$^9D_4^o$	10312,82		1,858	1,850	$^{10}D_{13/2}^o$	13778,68	321,47
		330,66			$a^8D_{7/2}^o$	15137,72	
$^9D_5^o$	10643,48		1,741	1,733	$^8D_{7/2}^o$	15248,76	111,04
		474,74			$^8D_{9/2}^o$	15421,25	172,49
$^9D_6^o$	11128,22		1,673	1,667	$^8D_{11/2}^o$	15680,28	259,03
					$^8D_{13/2}^o$	16079,79	399,48
$a^7D_6^o$	16860,72		1,606	1,600	$a^6D_{7/2}^o$	19273,24	
		-143,34			$^6D_{7/2}^o$	19364,50	-91,26
$^7D_5^o$	17004,06		1,642	1,650	$b^8D_{11/2}^o$	19447,19	-97,55
		-136,81			$^6D_{9/2}^o$	19462,05	-184,07
$^7D_4^o$	17140,87		1,743	1,750	$^6D_{11/2}^o$	19543,69	-81,64
		-106,80			$^6D_{13/2}^o$	19599,16	-55,47
$^7D_3^o$	17247,67		1,998	1,000	$^8D_{7/2}^o$	19631,26	-80,89
		-76,99			$^8D_{9/2}^o$	19712,15	-51,63
$^7D_2^o$	17324,66		2,997	3,000	$^8D_{11/2}^o$	19763,78	-30,43
					$^8D_{13/2}^o$	19794,21	

*) Измеренные значения взяты с учетом поправки на систематическую ошибку измерений [115].

Таблица 79 (продолжение)

Eu II					Eu I		
обозначения	энергии	разности энергий	$g_{\text{изм}}^*$	$g_{\text{теор}}(LS)$	обозначения	энергии	разности энергий
Конфигурация $4f^7 6p$ (четная)					Конфигурация $4f^7 6s 6p$ (четная)		
2^3P_3	23774,28	443,58	2,214	2,250	$2^{10}P_{7/2}$	14067,86	495,71
					$10P_{9/2}$	14563,57	1018,01
3^3P_4	24207,86	1964,97	1,893	1,950	$10P_{11/2}$	15581,58	
					$2^8P_{3/2}$	15890,53	61,78
3^3P_2	26172,83	—265,57	1,804	1,800	$8P_{7/2}$	15952,31	659,48
					$8P_{9/2}$	16611,79	
2^7P_4	26838,50	—152,28	1,816	1,750	$2^8P_{7/2}$	17340,65	—366,77
7^3P_3	27104,07		1,960	1,917	$8P_{5/2}$	17707,42	—238,07
					$8P_{3/2}$	17945,49	
7^3P_2	27256,35		2,332	2,333	$4^8P_{3/2}$	21444,58	160,59
					$P_{7/2}^2$	21605,17	156,09
					$8P_{1/2}$	21761,26	

*) Измеренные значения взяты с учетом поправки на систематическую ошибку измерений [115].

большинства этих уровней превышают 1,5. Уровни, лежащие между 30 000 и 45 000 см^{-1} , могут обуславливаться лишь конфигурациями, содержащими $4f^8$ и $4f^8^*$). Удалось выделить ряд термов (см. рис. 57, а). Изолированный терм 7^1F , лежащий на высоте 56 000 см^{-1} и дающий интенсивные мультиплеты при комбинировании с термом $4f^7 5d^2 D^2$, по всем данным является наиболее глубоким термом конфигурации $4f^8$. Термы 4^8P и 2^8D соответствуют конфигурации $4f^8 5d 6s$, а термы 4^8P и 4^7P — конфигурации $4f^8 5d^2$. Это вытекает из того, что первые дают интенсивные линии при комбинировании с $4f^7 6s$, а вторые — при комбинировании с $4f^7 5d$. Интенсивными должны быть следующие переходы с $\Delta l = 1$:

$$4f^8 - 4f^7 5d, \quad 4f^8 5d 6s - 4f^7 6s, \quad 4f^8 5d^2 - 4f^7 5d. \quad (19.20)$$

Наоборот, переходы с $\Delta l_1 = 2$, $\Delta l_2 = 1$ или $\Delta l = 3$

$$4f^8 - 4f^7 6s, \quad 4f^8 5d 6s - 4f^7 5d, \quad 4f^8 5d^2 - 4f^7 6s \quad (19.21)$$

должны быть слабыми.

*) Четные уровни, получающиеся при добавлении одного электрона к исходным термам конфигурации $4f^7$, помимо термина $8^1S_{7/2}$, должны лежать еще выше, см. стр. 340.

Относительное положение уровней $4f^65d^2$ и $4f^65d6s$ соответствует тому, чего можно ожидать, интерполируя между их положениями для La II и для Lu II. Мы имеем для самых глубоких уровней:

La II		Lu II	
$5d^2\ ^3F_2$	0	$4f^{14}5d^2\ ^3F_2$	29 406
$5d\ 6s^1\ ^1D_2$	1394	$4f^{14}5d6s^1\ ^3D_1$	11 796
$6s^2\ ^1S^0$	7394	$4f^{14}6s^2\ ^1S^0$	0

Интерполяция дает, что для Eu II уровни $4f^65d6s$ должны лежать на несколько тысяч см^{-1} ниже уровней $4f^65d^2$, а уровни $4f^66s^2$ еще ниже. Последние не наблюдаются, что понятно, так как переходы

$$4f^66s^2 \rightarrow 4f^76s \quad (19.22)$$

и

$$4f^66s^2 \rightarrow 4f^75d \quad (19.23)$$

связаны с изменением квантового числа одного из электронов на $\Delta l = 3$, причем для второго типа переходов меняется и квантовое число второго электрона ($\Delta l_2 = 2$).

Среди нечетных высоких уровней удалось выделить термы e^7F и e^7D , повидимому, обусловленные конфигурацией $4f^65d6p$, поскольку они комбинируют с уровнями $4f^76p$.

Все линии значительной интенсивности (превышающей 125) интерпретированы. Остаются необъясненными лишь небольшое число линий средней интенсивности и очень много слабых линий. Повидимому, преобладающая часть этих линий в области от 4200 до 3000 Å обуславливается переходами $4f^76s \rightarrow 4f^76p$ между уровнями, для которых исходными термами являются не $4f^78S_{7/2}^o$, а термы более низкой мультиплетности, возникающие из той же конфигурации. По аналогии с конфигурацией $3d^5$ в случае Mn и Cr можно ожидать, что секстетные термы конфигурации $4f^7$ лежат, по крайней мере, на 25 000 см^{-1} выше терма $4f^78S_{7/2}^o$ и поэтому соответствующие квинтетные и септетные четные уровни $4f^7(^6P^oDFGH)6p$ будут лежать не ниже чем на 50 000 см^{-1} над $4f^76s\ ^7S^o9S^o$.

Исследование магнитного расщепления ряда неклассифицированных линий дает разнообразные значения g , большинство из которых меньше 1,5 (в отличие от высоких четных уровней, рассмотренных ранее), что находится в соответствии с предположением о наличии квинтетных и септетных уровней конфигурации $4f^76p$. Так же как и в случае Sm, дальнейшее истолкование спектра Eu II представляет значительные трудности ввиду большой плотности линий в спектре и случайных повторений постоянных разностей частот. Поэтому в данном случае, как и в ряде других аналогичных случаев, приходится ограничиваться общими соображениями о возможных конфигурациях и удовлетворяться интерпретацией наиболее интенсивных линий. Задачу полного истолкования спектров редкоземельных элементов вообще вряд ли целесообразно ставить не только ввиду ее трудности, но и потому, что полученные результаты не оправдают затраченных усилий, поскольку уже частичной интерпретации спектра обычно достаточно, чтобы сделать основные выводы об электронных конфигурациях и относительной прочности связи различных электронов.

Eu I. В спектре Eu I интерпретирована большая часть линий, причем из 230 наиболее интенсивных линий не истолкована лишь одна. Число интер-

преতিরванных линий составляет 1156; они получаются при переходах между 99 нечетными и 173 четными уровнями.

На рис. 57, б дана диаграмма найденных уровней. Так же как и для Eu II, мы имеем две группы уровней — первую, содержащую уровни, для которых исходным термом является $4f^7 8S^\circ$, и вторую, содержащую все остальные уровни. Первая группа уровней для Eu I гораздо многочисленнее, чем для Eu II, так как к конфигурации $4f^7 8S^\circ$ добавляется не один электрон, а два. Кроме того, удалось найти уровни конфигураций, содержащих, помимо электронов $6s$, $7s$, $8s$, $6p$, $5d$ и $6d$, также и электроны $7p$, $7d$, $5f$ и $6f$. Общее число уровней составляет 190 (80 нечетных и 110 четных). Они принадлежат конфигурациям, дающим следующие термы:

нечетные термы

$$4f^7 (8S_{7/2}^\circ) + 6s^2 \quad \begin{matrix} 6s7s \text{ и } 6s8s \\ 8S^\circ \quad \overline{6S^\circ 8S^\circ 8S^\circ 10S^\circ} \end{matrix} \quad \begin{matrix} 6s5d, 6s6d \text{ и } 6s7d \\ \overline{6D^\circ 8D^\circ 8D^\circ 10D^\circ} \end{matrix} \quad (19.24)$$

$$4f^7 (8S_{7/2}^\circ) + \quad \begin{matrix} 5d^2 \\ \overline{6(PF)^\circ 8(SP D F G)^\circ 10(PF)^\circ} \end{matrix} \quad \begin{matrix} 6p^2 \\ \overline{6P^\circ 8(SP D)^\circ 10P^\circ} \end{matrix}, \quad (19.25)$$

четные термы

$$4f^7 (8F_{7/2}^\circ) + \begin{matrix} 6s6p \text{ и } 6s7p \\ \overline{6P^\circ 8P^\circ 8P^\circ 10P^\circ} \end{matrix} \quad \begin{matrix} 6s5f \text{ и } 6s6f \\ \overline{6F^\circ 8F^\circ 8F^\circ 10F^\circ} \end{matrix} \quad (19.26)$$

$$4f^7 (8S_{7/2}^\circ) + \quad \begin{matrix} 5d6p \\ \overline{6P D F^\circ 8P D F^\circ 8P D F^\circ 10P D F^\circ} \end{matrix}. \quad (19.27)$$

Из общего числа 63 термов найдено 50. Данные для 33 более глубоких уровней приведены в табл. 79.

Самые интенсивные линии возникают при переходах

$$4f^7 6s^2 \rightarrow 4f^7 6s6p, \quad (19.28)$$

причем наибольшей интенсивностью обладают линии

$$a^8 S_{7/2}^\circ \rightarrow y^8 P_{3/2, 7/2, 9/2}.$$

Интеркомбинационные переходы $a^8 S_{7/2}^\circ \rightarrow z^{10} P_{7/2, 9/2}$ и $a^8 S_{7/2}^\circ \rightarrow z^8 P_{3/2, 7/2}$ несколько слабее, хотя и весьма интенсивны.

Очень интенсивные линии дают переходы

$$4f^7 5d6s \rightarrow 4f^7 5d6p. \quad (19.29)$$

Значительной интенсивностью обладают и линии, соответствующие переходам, связанным с возбуждением электронов $7s$ и $6d$, а именно:

$$4f^7 6s6p \rightarrow 4f^7 6s7s, \quad 4f^7 6s6p \rightarrow 4f^7 6s6d. \quad (19.30)$$

Распределение интенсивностей в мультиплетах примерно соответствует теоретическому для случая нормальной связи. В § 5 мы в качестве примеров как раз приводили данные для двух мультиплетов Eu I, получающихся при переходах (19.29).

Спектр Eu I является аналогичным двухэлектронным спектром с тем отличием, что два внешних электрона добавляются к оболочке, обладающей спином, равным не нулю, а $7/2$. При значениях квантового числа L таких же, как и для двухэлектронных спектров, мы имеем вместо синглетов и триплетов секстеты, октеты и дектеты. Благодаря этому спектр сложнее, чем

обычные двухэлектронные спектры, например спектр BaI, но имеет ту же общую структуру. При переходах между уровнями первой группы получается 815 наблюдаемых линий, в том числе все линии с интенсивностью, превышающей 1000, и 90% линий с интенсивностью, превышающей 100 (максимальная интенсивность принята за 10 000 для линии $a^8S_{7/2} - y^8P_{9/2}$). Таким образом, на «двухэлектронный» спектр приходится подавляющая часть энергии излучения.

Остальные интенсивные линии и часть более слабых линий в спектре Eu I получаются при переходах на уровни второй группы, состоящей из 63 четных уровней, лежащих между 28 000 и 41 000 см^{-1} , и 19 нечетных уровней, лежащих между 34 000 и 43 500 см^{-1} . Четные уровни, повидимому, соответствуют конфигурациям $4f^8(^1F)5d6s^2$ и $4f^8(^1F)5d^26s$, получающимся из конфигураций $4f^8(^1F)5d6s$ и $4f^8(^1F)5d^2$ Eu II при добавлении электрона $6s$. Можно ожидать, что уровни $4f^85d6s^2$ будут лежать ниже, чем уровни $4f^85d^26s$ подобно тому, как в случае Eu II уровни $4f^85d6s$ лежат ниже, чем уровни $4f^85d^2$ (см. табл. 78 и текст на стр. 340). Действительно, четные уровни распадаются на две группы, из которых одна лежит ниже другой примерно на 8000 см^{-1} . Нижняя группа дает интенсивные линии при переходах на основной уровень $4f^76s^2^8S^0$, а верхняя — при переходах на уровни конфигурации $4f^75d6s$, что вполне соответствует ожидаемому. Переходы

$$4f^76s^2 - 4f^85d6s^2 \quad (19.31)$$

и

$$4f^75d6s - 4f^85d^26s, \quad (19.32)$$

соответствующие $\Delta l = 1$, должны быть более вероятными, чем переходы

$$4f^76s^2 - 4f^85d^26s \quad (19.33)$$

и

$$4f^75d6s - 4f^85d6s^2, \quad (19.34)$$

при которых $\Delta l_1 = 1$, $\Delta l_2 = 2$ и $\Delta l = 3$ соответственно.

Значительное число слабых линий, оставшихся не истолкованными, вероятно, как и в случае Eu II, связано с переходами на уровни, для которых исходными термами являются секстетные термы конфигурации $4f^7$. Однако роль этих переходов, видимо, менее существенна, чем для Eu II. Вообще, спектр Eu I является одним из наиболее полно истолкованных спектров редкоземельных элементов.

Наличие данных для высоких уровней Eu I и Eu II позволяет вычислить ионизационные потенциалы нормального и однажды ионизованного атомов европия. Для Eu I это можно сделать по сериям уровней, соответствующих конфигурациям, содержащим электроны $6s$, $7s$, $8s$, электроны $5d$, $6d$, $7d$ и электроны $5f$, $6f$. Значение границы спектра получается равным 45 740 см^{-1} (среднее из трех значений 45 750, 45 780 и 45 690 см^{-1}). Для Eu II граница определяется по уровням конфигураций, содержащих электроны $6s$, $7s$, $8s$, и лежит при 90 720 см^{-1} с ошибкой, не превышающей 100—150 см^{-1} . Соответствующие значения ионизационных потенциалов равны

Eu I	Eu II
(5,67 ± 0,01) эв	(11,24 ± 0,02) эв.

(19.35)

Эти значения очень близки к значениям (18.7) ионизационных потенциалов для La I и La II, что, несомненно, определяется, прежде всего, тем, что ионизационные потенциалы всех атомов редкоземельных элементов должны быть близки друг к другу. Особенно хорошее совпадение для лантана и

европия, возможно, связано с наличием у европия наполовину заполненной f -оболочки, ведущей себя в некоторых отношениях, как замкнутая оболочка.

Между схемами уровней Eu I и Eu II имеется значительное сходство, аналогичное сходству схем уровней Sm I и Sm II . Это сходство отчетливо видно из табл. 79 и рис. 57.

Мы имеем естественное сопоставление уровней Eu II и Eu I . Конфигурация $4f^7 6s$ Eu II при добавлении электрона $6s$ дает $4f^7 6s^2 a^8 S^\circ$ Eu I . При добавлении к той же конфигурации электронов $7s$ и $8s$ получаем:

$$\text{Eu II } 4f^7 6s \left\{ \begin{matrix} a^9 S^\circ \\ a^7 S^\circ \end{matrix} \right\} \rightarrow 4f^7 6s 7s \left\{ \begin{matrix} e^8 S^\circ & e^{10} S^\circ \\ e^6 S^\circ & f^8 S^\circ \end{matrix} \right\} \text{Eu I} \quad (19.36)$$

$$\text{Eu II } 4f^7 6s \left\{ \begin{matrix} a^9 S^\circ \\ a^7 S^\circ \end{matrix} \right\} \rightarrow 4f 6s 8s \left\{ \begin{matrix} g^8 S^\circ & f^{10} S^\circ \\ f^6 S^\circ & i^8 S^\circ \end{matrix} \right\} \text{Eu I}. \quad (19.37)$$

При добавлении электрона $6s$ к конфигурациям $4f^7 5d$ и $4f^7 6p$ Eu II мы получаем:

$$\text{Eu II } 4f^7 5d \left\{ \begin{matrix} a^9 D^\circ \\ a^7 D^\circ \end{matrix} \right\} \rightarrow 4f^7 5d 6s \left\{ \begin{matrix} a^8 D^\circ & a^{10} D^\circ \\ a^6 D^\circ & b^8 D^\circ \end{matrix} \right\} \text{Eu I} \quad (19.38)$$

$$\text{Eu II } 4f^7 6p \left\{ \begin{matrix} z^9 P \\ z^7 P \end{matrix} \right\} \rightarrow 4f^7 6s 6p \left\{ \begin{matrix} z^8 P & z^{10} P \\ z^6 P & y^8 P \end{matrix} \right\} \text{Eu I}. \quad (19.39)$$

Каждая пара термов Eu I возникает из соответствующего терма Eu II , причем примерно сохраняются расстояния $^9S^\circ - ^7S^\circ$, $^9D^\circ - ^7D^\circ$ и $^9P - ^7P$. Из нормальных мультиплетных термов $^9D^\circ$ и 9P возникают нормальные, а из обращенных мультиплетных термов $^7D^\circ$ и 7P — обращенные (за исключением y^8P).

Уровни $4f^7 5d 6p$ естественно рассматривать как результат добавления электрона $6p$ к конфигурации $4f^7 5d$ Eu II :

$$\text{Eu II } 4f^7 5d \left\{ \begin{matrix} a^9 D^\circ \\ a^7 D^\circ \end{matrix} \right\} \rightarrow 4f^7 5d 6p \left\{ \begin{matrix} ^8PDF & ^{10}PDF \\ ^6PDF & ^8PDF \end{matrix} \right\} \text{Eu I}. \quad (19.40)$$

Первые две триады нормальных термов лежат в интервале от 29 520 до 34 725 см^{-1} , а вторые две триады обращенных термов — от 35 450 до 39 150 см^{-1} . Мультиплетные интервалы в этом случае не только обнаруживают большие отступления от правила интервалов, но для ряда мультиплетных термов меняются совсем не систематически. Это определяется в первую очередь тем, что имеется много уровней с одинаковыми значениями J , и отнесение отдельных уровней к определенным термам является в достаточной степени условным.

В отличие от этого для более глубоких конфигураций получают мультиплетные термы с довольно правильными интервалами. Примером может служить терм $4f^7 5d a^9 D^\circ$ и возникающие из него термы $4f^7 5d 6s a^8 D^\circ a^{10} D^\circ$ Eu I . Однако даже в этом случае соотношение (4.73), очень хорошо выполняющееся для термов $4f^7 6s^2 {}^7F$ Sm I и $4f^7 6s {}^6F^8F$ Sm II (см. стр. 333), неприменимо. Так, разность $^9D_4^\circ - ^9D_2^\circ$ равна 390 см^{-1} , а сумма разностей $^{10}D_{7/2}^\circ - ^{10}D_{5/2}^\circ$ и $^8D_{7/2}^\circ - ^8D_{5/2}^\circ$ равна 298 см^{-1} . Это, очевидно, связано с тем, что группа электронов $4f^7 5d$ в отличие от группы $4f^6$ в случае Sm не может рассматриваться как единый остов, характеризующийся определенными значениями L' и S' , к которому добавляется электрон $6s$.

При сравнении общего расположения уровней Eu II и Eu I , соответствующих различным конфигурациям, следует учесть, что для Eu II , имею-

шего гораздо более высокий (как раз вдвое больший) потенциал ионизации, уровни, связанные с возбужденными электронами $7s$, $8s$, $6p$ и $6d$, лежат значительно выше (по отношению к нормальному уровню). Это характеризует данные для примерного положения центров тяжести различных групп уровней, приведенными в таблице.

Eu I		Eu II	
$6s\ 7s$	30 000 см^{-1}	$7s$	49 400 см^{-1}
$6s\ 8s$	38 000 см^{-1}	$8s$	67 500 см^{-1}
$6s\ 6p$	17 000 см^{-1}	$6p$	26 000 см^{-1}
$6s\ 6d$	35 500 см^{-1}	$6d$	54 500 см^{-1}

В противоположность этому нижние уровни $4f^{15}d$ Eu II и $4f^{15}d6s$ Eu I отличаются незначительно:

Eu I $5d6s$ Eu II $5d$
 16 500 см^{-1} 13 000 см^{-1} (19.41)

Отметим, что для нейтрального атома уровни лежат выше, чем для ионизованного. Самый глубокий уровень a^9D_2 конфигурации $4f^{15}d$ Eu II лежит на 9200 см^{-1} выше центра тяжести уровней $^9S^{\circ}$ и $^7S^{\circ}$, а самый глубокий уровень $a^{10}D_{1/2}$ конфигурации $4f^{15}d6s$ Eu I — на 12 900 см^{-1} выше уровня $^0S^{\circ}$. Разница составляет 3700 см^{-1} . Это определяется тенденцией электрона $5d$ быть связанным по сравнению с электроном $6s$ тем прочнее, чем выше степень ионизации атома.

Сходное положение должно иметь место и в случае самария, для которого не найдена конфигурация $4f^{65}d6s$ Sm I. Нижний уровень конфигурации $4f^{65}d$ Sm II лежит на 4100 см^{-1} выше центра тяжести термов 8F и 6F , равного 3000 см^{-1} . Если по аналогии с Eu II и Eu I считать, что нижний уровень конфигурации $4f^{65}d6s$ Sm I будет лежать на $(4100 + 3700)$ см^{-1} , т. е. на 7800 см^{-1} выше центра тяжести термина 7F , равного 2500 см^{-1} , то уровни $4f^{65}d6s$ будут начинаться примерно с 10 000 см^{-1} , что мы и предположили при рассмотрении спектра Sm I (см. стр. 332).

Гадолиний (Gd, $Z = 64$)

Для гадолиния имеются данные для 5800 линий в области от 2135 до 10 677 Å, причем в области от 2700 до 9080 Å исследован спектр в высокотемпературной печи, включая и спектр поглощения в ультрафиолетовой области [89]. Около 3000 линий принадлежит Gd I, около 2600 — Gd II и примерно 160 линий в ультрафиолетовой области — Gd III. Спектр гадолиния более сложен и не так характерен, как спектр европия, но все же и в нем можно выделять «простой» спектр [117]. Детальное истолкование спектров Gd I и Gd II было произведено Ресселем [118]. Данные о спектре Gd III оказались недостаточными для интерпретации этого спектра.

Структура спектров гадолиния (Gd II и Gd I) определяется тем, что подобно европию f -оболочка заполнена как раз наполовину и терм $4f^{78}S_{7/2}$ является исходным при добавлении других электронов к оболочке $4f^7$. Большая сложность спектра Gd по сравнению со спектром Eu связана с наличием электронов $5d$ почти во всех конфигурациях, в том числе и в основных конфигурациях Gd II и Gd I.

Gd II. В спектре Gd II интерпретировано 1177 линий, что составляет 45% общего числа измеренных линий. Из 135 наиболее интенсивных линий (интенсивность более 1000) не истолковано всего восемь; из линий средней интенсивности (от 100 до 1000) не истолковано 27%. Интерпретированные линии получаются при переходах между 55 нижними нечетными уровнями и 82 средними и высокими четными уровнями. Данные для энергий нижних уровней приведены в табл. 80, а на рис. 58 дана диаграмма всех найденных уровней.

Нижние нечетные уровни соответствуют конфигурациям, возникающим из $4f^7(^8S^\circ)Gd III$ при добавлении электронов $6s^2$, $5d6s$ и $5d^2$. Совокупности термов получаются такие же, как для $Eu I$ [см. (19.24) и (19.25)]. Конфигурация $4f^7(^8S^\circ)5d6s$ дает наиболее глубоко лежащие уровни, расположенные в пределах от 0 до $11\,000\text{ см}^{-1}$ и образующие термы $a^{10}D^\circ$, a^8D° , b^8D° и a^6D° с правильными интервалами. Первые два терма являются нормальными, последние два — обращенными, так же как и в случае $Eu I$, однако величины расщеплений примерно вдвое больше. Конфигурация $4f^76s^2$ дает единственный уровень $a^8S_{7/2}^\circ$, лежащий несколько ниже центра тяжести уровней $4f^75d6s$. Из девяти возможных термов конфигурации

$$4f^75d^2\ ^6(PF)^\circ\ ^8(SPDFG)^\circ\ ^{10}(PF)^\circ \quad (19.42)$$

найдено пять термов, которые должны быть более глубокими, а именно: $^{10}F^\circ$, $^{10}P^\circ$ и $^8G^\circ$, $^8F^\circ$ и $^8D^\circ$.

Наиболее глубокий из этих термов $a^{10}F^\circ$ лучше всего удовлетворяет и правилу интервалов.

Помимо 51 уровня, отчетливо группирующегося в термы, найдено лишь четыре нечетных уровня, вероятно относящихся к конфигурации $4f^75d^2$.

Средние и высокие четные уровни также хорошо группируются в мультиплетные термы, соответствующие конфигурациям $4f^7(^8S^\circ)5d6p$ и $4f^7(^8S^\circ)6s6p$. Для первой конфигурации получается 12 термов — четыре триады PDF , для второй — четыре терма P [см. (19.26) и (19.27)]. Все уровни этих 16 термов найдены. Общее число уровней равно 71. Они лежат в интервале от $25\,700$ до $49\,500\text{ см}^{-1}$. Так как отнесение восьми термов P к конфигурациям $5d6p$ и $6s6p$ весьма затруднительно, то оно и не произведено. Вероятно, перемешивание конфигураций весьма значительно. Помимо 71 классифицированного четного уровня найдено еще 12 четных уровней, которые могут принадлежать как конфигурациям $4f^86s$ и $4f^85d$, так и конфигурациям $4f^7(^6PDFGHI)5d6p$ и $4f^7(^6PDFGHI)6s6p$.

При переходах между нечетными и четными уровнями, для которых исходной является конфигурация $4f^7(^8S_{7/2}^\circ)$, получаются почти все интенсивные линии спектра и значительная часть более слабых. Основная часть неинтерпретированных линий, несомненно, связана с переходами на уровни, для которых исходными являются другие конфигурации, в первую очередь $4f^8$ и $4f^7(^6PDFGHI)$. Дальнейшая интерпретация спектра, как и в случаях самария и европия, очень трудна и не является необходимой. Представляет интерес лишь нахождение более высоких уровней конфигураций с тем же исходным термом $4f^7(^8S^\circ)$, но содержащих электроны $7s$, $8s$ и $6d$. Это позволило бы определить потенциал ионизации для $Gd II$. Вероятно, соответствующие линии с достаточной интенсивностью появляются лишь в искре, поскольку они получаются при переходах с высоких уровней ионизованного атома.

Gd I. В спектре $Gd I$ интерпретировано 1217 линий, что составляет 40% общего числа линий. При этом доля истолкованных линий значительной интенсивности еще выше, чем в случае $Gd II$. Из 65 линий наибольшей интенсивности (свыше 1000) не интерпретирована лишь одна. Из линий средней интенсивности не интерпретировано всего лишь 12%. Истолкованные линии получаются при переходах между 35 нечетными и 203 четными уровнями. На рис. 58, б дана диаграмма всех найденных уровней.

Четные уровни распадаются на две группы — низкие уровни конфигураций $4f^75d6s^2$ и $4f^75d^26s$ и высокие уровни конфигураций, содержащих электрон $7s$. Данные для энергий низких четных уровней приведены в табл. 80.

Глубокие уровни энергии Gd II и Gd I

Gd II			Gd I	
Конфигурация	$4f^7 5d 6s$	Конфигурация $4f^7 5d^2$	Конфигурация $4f^7 5d$	$4f^7 5d 6s^2$
$a^{10}D_{7/2}$	0,00	$a^{10}F_{7/2}$	a^9D_2	0,00
$^{10}D_{7/2}$	261,81	$^{10}F_{7/2}$	185,59	215,13
$^{10}D_{5/2}$	371,46	$^{10}F_{5/2}$	4212,81	317,85
$^{10}D_{3/2}$	633,27	$^{10}F_{3/2}$	4483,89	532,98
$^{10}D_{1/2}$	1158,94	$^{10}F_{1/2}$	4852,35	466,13
$^{10}D_{5/2}$	1935,30	$^{10}F_{5/2}$	5339,52	999,11
		$^{10}F_{3/2}$	5897,30	1719,06
$a^8D_{5/2}$	2856,67	$^{10}F_{7/2}$	6605,20	
$^8D_{5/2}$	3082,01	$a^{10}P_{7/2}$	10599,81	7D_6 6976,49
$^8D_{3/2}$	3427,24	$^{10}P_{5/2}$	467,11	7D_4 7234,90
$^8D_{1/2}$	3972,15	$^{10}P_{3/2}$	11066,92	7D_3 7426,69
			11492,27	7D_2 7562,45
$^8D_{1/2}$	4841,07			7D_1 7653,95
		$a^8F_{7/2}$	12662,28	
		$^8F_{7/2}$	41,27	
		$^8F_{5/2}$	12703,55	
		$^8F_{3/2}$	72,62	
		$^8F_{1/2}$	12776,17	
		$^8F_{7/2}$	115,61	
		$^8F_{5/2}$	184,37	
		$^8F_{3/2}$	13076,15	
		$^8F_{1/2}$	301,90	
		$^8F_{7/2}$	13378,05	
		$^8F_{5/2}$	547,76	
		$^8F_{3/2}$	13925,81	

Конфигурация $4f^7 5d^2 6s$			
$b^8 D_{5/2}$	8551,08	$e^2 D_{3/2}$	17725,14
$s^8 D_{5/2}$	—333,76	$s^8 D_{5/2}$	17817,22
$s^8 D_{7/2}$	—258,10	$s^8 D_{7/2}$	17869,98
$s^8 D_{9/2}$	—185,97	$s^8 D_{9/2}$	17971,71
$s^8 D_{11/2}$	—122,84	$s^8 D_{11/2}$	17987,69
$s^8 D_{13/2}$	9451,75	$a^8 G_{1/2}$	18001,40
$a^6 D_{1/2}$	10091,59	$s^8 G_{1/2}$	18095,79
$s^6 D_{1/2}$	—300,21	$s^8 G_{3/2}$	18150,70
$s^6 D_{3/2}$	—241,30	$s^8 G_{5/2}$	18319,31
$s^6 D_{5/2}$	—169,55	$s^8 G_{7/2}$	18369,41
$s^6 D_{7/2}$	10802,65	$s^8 G_{9/2}$	18641,43
$s^6 D_{9/2}$	—105,62	$s^8 G_{11/2}$	18677,03
$s^6 D_{11/2}$	10908,27	$s^8 G_{13/2}$	18753,11
Конфигурация $4f^7 6s^2$			
$a^8 Sr_{1/2}$	3444,24		

Конфигурация $4f^7 5d^2 6s$ $a^{11} F_2^{\circ}$

172,27

 $11 F_8^{\circ}$

235,80

 $11 F_4^{\circ}$

317,22

 $11 F_6^{\circ}$

376,94

 $11 F_6^{\circ}$

466,95

 $11 F_7^{\circ}$

551,15

 $11 F_8^{\circ}$

8498,50

 $a^9 F_1^{\circ}$

137,68

 $9 F_2^{\circ}$

216,53

 $9 F_8^{\circ}$

307,09

 $9 F_4^{\circ}$

412,96

 $9 F_8^{\circ}$

533,93

 $9 F_6^{\circ}$

656,15

 $9 F_7^{\circ}$

12486,60

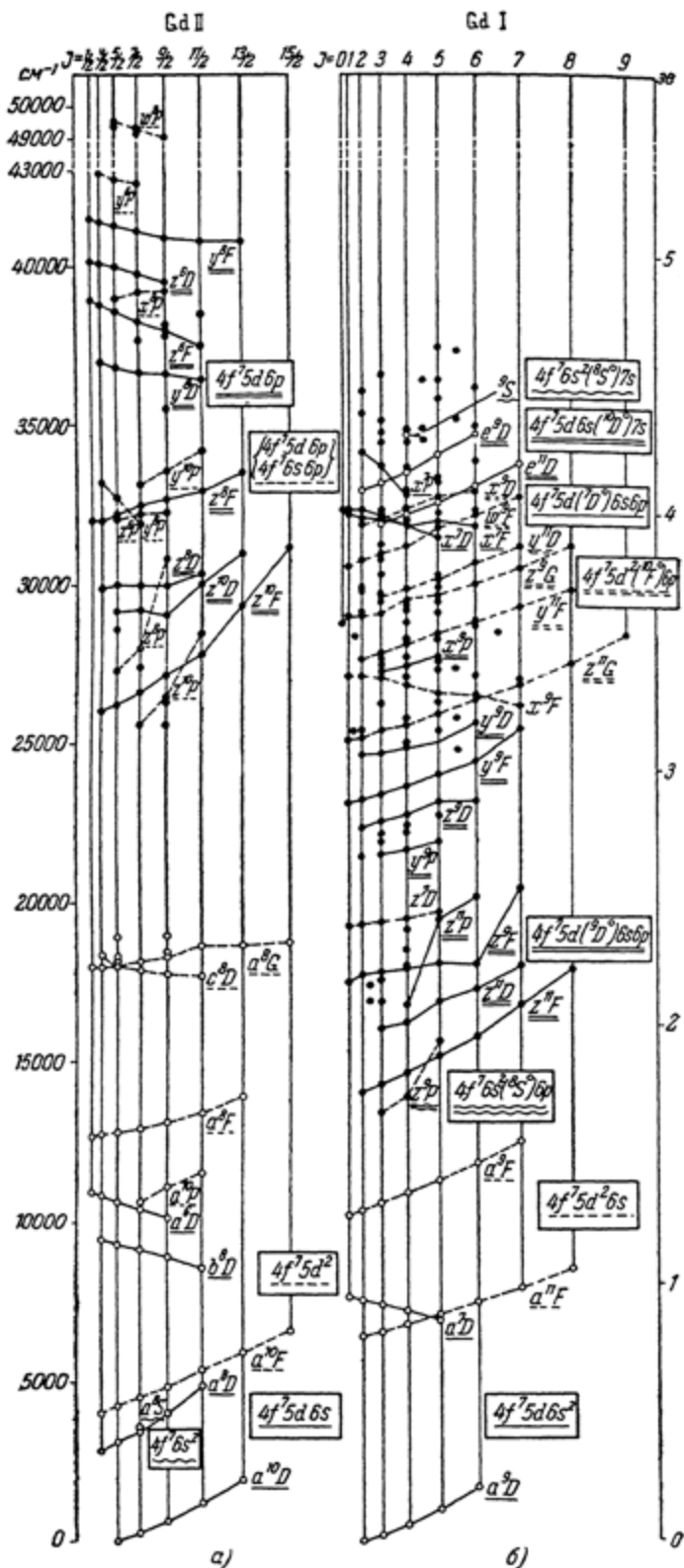


Рис. 58. Схема уровней Gd II и Gd I [118].

Конфигурация $4f^15d6s^2$ дает два термина D — нонетный терм a^9D^0 и септетный терм a^7D^0 . Первый из них является основным термом Gd I; порядок уровней в нем нормальный, тогда как во втором терме порядок уровней обращенный. Они должны получаться добавлением электронов $6s^2$ к конфигурации $4f^1(^8S^0)5d$ Gd III, которая, несомненно, является нормальной и дает такие же термы $^9D^0$ и $^7D^0$, аналогичные найденным термам конфигурации $4f^15d$ Eu II, но только обладающие большим мультиплетным расщеплением. Для конфигурации $4f^15d^26s$ найдены нонетный и ундектетный термы $a^{11}F^0$ и a^9F^0 , возникающие из наиболее глубокого терма $a^{10}F^0$ конфигурации $4f^15d^2$ Gd II при добавлении электрона $6s$. Интервалы для этих термов хорошо соответствуют случаю нормальной связи, но, так же как и в случае термов D для Eu I и Eu II, соотношение (4.73) не выполняется (см. стр. 343). Других термов конфигурации $4f^15d^26s$, в частности термов, которые возникают из $4f^15d^2 a^{10}P$ и $4f^15d^2 a^8F$ Gd II и должны лежать ниже $20\,000\text{ см}^{-1}$, обнаружить не удалось. Таким образом, число найденных низких нечетных уровней составляет 24. Они образуют резко выделенную группу, комбинирующую со средними и высокими четными уровнями.

На высоте от $32\,000$ до $35\,000\text{ см}^{-1}$ лежат нечетные уровни конфигурации $4f^15d6s7s$, образующие нонетный и ундектетный термы $e^{11}D^0$ и e^9D^0 , возникающие из терма $4f^15d6s a^{10}D^0$ Gd II при добавлении электрона $7s$. Интервалы между уровнями очень близки к интервалам исходного терма, особенно для терма $e^{11}D^0$. Помимо десяти уровней термов $e^{11}D^0$ и e^9D^0 , в той же области лежит уровень $e^8S_4^0$, возникающий при добавлении электрона $7s$ и конфигурации $4f^16s^2\ ^8S_{7/2}$ Gd II.

Наличие уровней конфигураций, содержащих электрон $7s$, позволяет вычислить границу спектра. Она получается при $49\,700\text{ см}^{-1}$, что дает потенциал ионизации

Gd I

$$6,16\text{ эв.} \quad (19.43)$$

Средние и высокие четные уровни лежат на высоте от $13\,400$ до $37\,400\text{ см}^{-1}$ и являются весьма многочисленными. Среди них удастся выделить значительное число мультиплетных термов — септетов, нонетов и ундектетов. Такие термы должны получаться при добавлении электрона $6p$ к конфигурациям $4f^15d6s$, $4f^16s^2$ и $4f^15d^2$ Gd II. Из исходных глубоких термов Gd II будут возникать следующие группы термов:

$$I. 4f^16s^2(a^8S^0)6p\ ^7P^0P, \quad (19.44)$$

$$II. 4f^15d6s(a^{10}D^0)6p\ ^9PDF\ ^{11}PDF \text{ и } 4f^15d6s(a^8D^0)6p\ ^7PDF\ ^9PDF, \quad (19.45)$$

$$III. 4f^15d6s(b^8D^0)6p\ ^7PDF\ ^9PDF \text{ и } 4f^15d6s(a^8D^0)6p\ ^5PDF\ ^7PDF, \quad (19.46)$$

$$IV. 4f^15d^2(a^{10}F^0)6p\ ^9DFG\ ^{11}DFG. \quad (19.47)$$

Уровни группы I должны лучше комбинировать с уровнями $4f^15d6s^2$, чем с уровнями $4f^15d^26s$. Далее, можно ожидать, что термы группы II будут нормальными и легко комбинирующими с нормальным основным термом $4f^15d(^9D)6s^2 a^9D^0$, а термы группы III будут обращенными и легко комбинирующими с обращенным термом $4f^15d(^7D)6s^2 a^7D^0$ (*). Наконец, термы группы IV должны хорошо комбинировать с термами $4f^15d^26s a^{11}F^0$ и $4f^15d^26s a^9F^0$.

* Термы группы II возникают из $4f^15d^9D^0$ Gd III, а термы группы III — из $4f^15d^7D^0$ Gd III. В табл. 80 и 81 для термов этих групп указан исходный терм Gd III, что может быть сделано надежнее, чем указание исходного терма Gd II.

На основании глубины расположения термов, характера интервалов и интенсивностей мультиплетов, получающихся при переходах с этих термов, большинство термов можно приписать вполне определенным конфигурациям. В табл. 81 приведены данные для интенсивности мультиплетов, за меру которой принято среднее значение интенсивностей двух наиболее сильных линий данного мультиплета.

К группе I (19.44) относится глубоко лежащий терм z^9P , хорошо комбинирующий с a^9D^0 (переход $6p \rightarrow 5d$) и с e^9S^0 (переход $6p \rightarrow 7s$). К группе II (19.45) можно отнести три триады нормальных ундектетных и нонетных термов, очень хорошо комбинирующих с нормальным термом a^9D^0 и сравнительно плохо — с обращенным термом a^7D^0 той же конфигурации и термами $a^{11}F^0$ и a^9F^0 конфигурации $4f^7 5d^2 6s$. К группе III (19.46) относится триада септетных обращенных термов, лучше всего комбинирующих с обращенным термом a^7D^0 . Две триады ундектетных и нонетных термов DFG относятся к группе IV. Они лучше всего комбинируют с термами конфигурации $4f^7 5d^2 6s$. Высота расположения термов групп I—IV соответствует их происхождению из термов Gd II. Наконец, имеются два терма, отнесение которых к определенным конфигурациям вызывает затруднения: глубокий септетный терм z^7D и нонетный обращенный терм x^9F . Помимо этого, 85 четных уровней вообще удалось классифицировать только по значениям J , причем для некоторых из них возможными являются по два значения J . Несомненно, что значительная часть этих уровней обусловлена конфигурациями, для которых $4f^7 8S^0$ не является исходной конфигурацией. Исходными могут являться в первую очередь конфигурации $4f^8$ и $4f^7 ({}^6PDFGHI)$, причем число возможностей очень велико, что и приводит к многочисленным переходам, дающим линии малой интенсивности. Задача интерпретации этих линий еще труднее, чем для Gd II.

Значительное сходство структуры спектра нормального и однажды ионизованного атома имеет место и для гадолиния. Это сходство хорошо показывает рис. 58. Тесную связь схем уровней Gd I и Gd II мы уже выявили при рассмотрении происхождения термов Gd I из соответствующих исходных термов Gd II, которые в свою очередь возникают из термов Gd III. Спектр Gd I по своей основной структуре, связанной с наличием исходной конфигурации $4f^7 8S^0$, является трехэлектронным спектром, спектр Gd II — двухэлектронным и неистолкованный спектр Gd III, несомненно, является одноэлектронным спектром. В соответствии с этим спектр должен усложняться при переходе от Gd III к Gd II и от Gd II к Gd I, сохраняя свои основные черты.

Рассмотрим теперь те выводы, которые можно сделать на основании сопоставления спектров самария, европия и гадолиния. Мы видели, что структура спектров как нормальных, так и ионизованных атомов Sm, Eu и Gd в основном определяется переходами между уровнями, возникающими из исходных конфигураций $4f^6 {}^7F$ для Sm и $4f^7 8S^0$ для Eu и Gd. Разделение спектров на «простой» и «сложный» связано с наличием наряду с этими переходами, являющимися наиболее вероятными и обуславливающими интенсивный «простой» спектр, переходов на другие группы уровней, приводящих к возникновению мало интенсивного, но очень богатого линиями «сложного» спектра. Самыми простыми являются спектры европия. Для самария мы имеем спектры Sm I и Sm II, по существу аналогичные одноэлектронному спектру Eu I и двухэлектронному спектру Eu II, но усложненные из-за того, что исходным термом является терм 7F с $L=3$, а не терм $8S$ с $L=0$ и вместо одного исходного уровня имеется семь таких уровней. Усложнение спектров гадолиния по сравнению со спектрами европия обусловлено увеличением числа электронов, добавляемых к исходной конфигурации $4f^7 8S^0$. Для Gd II мы имеем

Таблица 81

Интенсивность мультиплетов в спектре Gd I

Конфигурации и термы		4f ⁷ 5d6s ²		4f ⁷ 5d ² 6s		4f ⁷ 5d6s7s		4f ⁷ 6s ² 7s	Положение термина относительно основного уровня
		a ² D°	a ⁷ D° (обращ.)	a ¹¹ F°	a ² F°	e ¹¹ D°	e ² D°	e ² S°	
(I) 4f ⁷ 6s ² (⁸ S°) 6p	z ² P	2200	ик *)	ик	ик	18	14	140	13400—15700
(II) 4f ⁷ 5d (⁹ D°) 6s6p	z ¹¹ F	1750	ик	20	ик	500	12	10	14000—17900
	z ¹¹ D	130	ик	175	ик	400	8	30	16100—18000
	z ¹¹ P	300	25	65	ик	30	17	50	16800—20200
	z ² F	7000	ик	40	ик	30	175	—	17500—20400
	z ² D	600	10	22	150	ик	10	—	22300—23200
	y ² P	250	60	—	1	—	10	—	21500—21900
	y ² F	2500	35	200	200	ик	ик	ик	23100—25400
	y ² D	2800	40	200	225	ик	ик	ик	24700—25700
	x ² P	1300	40	15	—	ик	ик	ик	27100—27700
(III) 4f ⁷ 5d (⁷ D°) 6s6p	x ⁷ F	45	700	10	30	ик	ик	ик	31800—34300 (обращ.)
	x ⁷ D	140	650	30	80	ик	ик	ик	31500—32400 (обращ.)
	x ⁷ P	40	100	12	12	ик	ик	ик	32800—34100 (обращ.)
(IV) 4f ⁷ 5d ² (¹⁰ F°) 6p	z ¹¹ G	800	120	4000	10	ик	ик	ик	25100—28400
	y ¹¹ F	75	25	900	250	ик	ик	ик	27700—29800
	y ¹¹ D	100	30	450	20	ик	ик	ик	29600—31100
	z ² G	40	3	70	3500	ик	ик	ик	28800—31200
	w ² F	1500	40	25	600	ик	ик	ик	30600—32700
	x ² D	200	100	6	175	ик	ик	ик	31900—38000
Конфигурации не установлены	z ⁷ D	400	1000	5	ик	—	4	—	19300—19700
	x ² F	1200	200	150	35	ик	ик	ик	26100—27100 (обращ.)

*) ик — мультиплеты попадают в инфракрасную область.

двухэлектронный спектр вместо одноэлектронного спектра Eu II и для Gd I — трехэлектронный спектр вместо двухэлектронного спектра Eu I .

На рис. 59 сопоставлены общие схемы спектров Sm, Eu и Gd — как нормальных, так и ионизованных атомов. Отчетливо видно сходство расположения аналогичных групп уровней для Sm и Eu и изменение относительного расположения групп уровней при переходе от Eu к Gd. Сходство между схемами уровней нормальных и ионизованных атомов также хорошо выявляется. Вместе с тем ясно видна и тенденция к упрочнению электронов $5d$, по сравнению с другими электронами, при переходе от нейтральных атомов к ионизованным, которую мы уже подчеркивали при сопоставлении спектров Eu I и Eu II (см. стр. 344). Аналогичная тенденция упрочнения электронов $5d$ наблюдается и при переходе от Eu I к Gd II, т. е. для изоэлектронных атомов, имеющих по два электрона помимо оболочки $4f^8 5s^2$. Она приводит к тому, что наиболее глубокими уровнями Gd II являются уровни $4f^7 5d 6s$. Для Gd III наиболее глубокими, несомненно, являются уровни $4f^7 5d$, тогда как для Eu II глубже всего лежат уровни $4f^7 6s$.

В отношении расположения уровней, соответствующих определенным конфигурациям, можно сделать общий вывод, что для глубоких уровней их группировка в мультиплетные термы свидетельствует о приближенной справедливости нормальной схемы связи. Последовательности уровней с возрастающими значениями J хорошо выявлены, и обычно приближенно выполняется правило интервалов. Распределение интенсивностей в мультиплетах по большей части примерно соответствует теоретическому (для случая нормальной связи). Следует при этом подчеркнуть, что интеркомбинационные переходы обладают значительной интенсивностью (см., например, табл. 81 на стр. 351).

Для более высоких уровней наблюдаются большие отступления от нормальной схемы связи, особенно когда имеется много близких уровней одной четности с тем же значением J , что наблюдается в значительном числе случаев.

§ 20. СПЕКТРЫ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ ТЕРБИЯ ДО ЛЮТЕЦИЯ

Спектры элементов, следующих за гадолинием, до настоящего времени либо совсем не истолкованы, либо произведена лишь частичная интерпретация, не позволяющая выявить общей структуры спектров. Наиболее сложным является спектр тербия. Спектры последующих элементов — диспрозия, гольмия, эрбия — уже проще. Последние элементы ряда лантаноидов (тулий, иттербий и лютеций) имеют еще более простые спектры, которые удалось сравнительно легко интерпретировать.

Общая тенденция, приводящая к упрощению структуры спектров с увеличением порядкового номера элемента, состоит в упрочнении связи электронов $4f$ при достройке оболочки $4f^k$, заполненной более чем наполовину. Мы имеем опять переход к нормальным конфигурациям типа $4f^k6s^2$ для нейтральных атомов и типа $4f^k6s$ для однажды ионизованных атомов.

Как и в предыдущих параграфах, мы рассмотрим вопросы истолкования спектров в порядке расположения соответствующих элементов в периодической системе.

Тербий (Tb, $Z = 65$)

В противоположность спектрам Sm, Eu и Gd спектр Tb до настоящего времени не удалось детально истолковать, так как он весьма сложен и мало характерен. Распадения спектра на простой и сложный в нем не обнаруживается. Это, повидимому, связано с тем, что, с одной стороны, конфигурации, содержащие электрон $5d$, лежат весьма глубоко, как и в случае гадолиния, а с другой стороны, исходными конфигурациями являются, вероятнее всего,

конфигурации $4f^8$ и $4f^9$, а не конфигурация $4f^7$. Не решен окончательно вопрос и о том, имеет ли Tb I в качестве основной конфигурацию $4f^8 5d 6s^2$ или $4f^9 6s^2$, а Tb II — $4f^8 5d 6s$ или $4f^9 6s$. Во всяком случае, обе конфигурации должны быть весьма глубокими, и поскольку они имеют различную четность, то в спектрах Tb I и Tb II будет получаться по две системы переходов подобно тому, как это имеет место для Ce II, что хорошо объясняет сложность спектра тербия.

Температурная классификация линий Tb произведена лишь для 770 линий в области от 3840 до 4780 Å [89], что является недостаточным для уверенной интерпретации такого сложного спектра. Частичная интерпретация глубоких уровней Tb I и Tb II была произведена в работе [120]. Удалось найти часть уровней (с наибольшими значениями J) мультиплетных термов $4f^9 5d 6s^2 {}^9H$ и $4f^9 5d 6s^2 {}^8H$ Tb II и $4f^9 5d 6s^2 {}^8H$ Tb I, являющихся обращенными, как это и следует ожидать для термов конфигураций, у которых оболочка $4f$ заполнена больше чем наполовину. В табл. 82 приведены данные для глубоких уровней Tb I и Tb II. Повидимому, уровни $4f^9 5d 6s^2 {}^9H$ Tb II и $4f^9 5d 6s^2 {}^8H$ Tb I являются нормальными уровнями однажды ионизованного и нейтрального атомов Tb. Уровень Tb II, имеющий, повидимому, $J=6$ и обозначенный в таблице как X_6 , возможно, является самым глубоким уровнем терма $4f^9 6s^2 {}^7F$. В пользу того, что терм 8H Tb I является основным, говорит тот факт, что

Глубокие уровни энергии Tb II и Tb I [120]

Таблица 82

Tb II (конфигурация $4f^8 5d 6s$)			Tb I (конфигурация $4f^8 5d 6s^2$)		
обозначение	энергия		обозначение	энергия	
	измерено	вычислено		измерено	вычислено
9H_9	0,0	0	${}^8H_{17/2}$	0,00	0
9H_8	770,70	800	${}^8H_{15/2}$	832,33	800
7H_8	1303,35	1600	${}^8H_{13/2}$	1537,25	1500
X_6 *)	1323,25		${}^8H_{11/2}$	2129,07	2120
9H_7	1433,15	1510	${}^8H_{9/2}$	2691,15	2630
7H_7	2129,33	2500	${}^8H_{7/2}$		3060
9H_6	2157,33	2130	${}^8H_{5/2}$		3380
9H_5		2670	${}^8H_{3/2}$		3620
9H_4		3110			
7H_6		3290			
9H_3		3470			
9H_2		3730			
9H_1		3930			
7H_5		3960			
7H_4		4530			
7H_3		4980			
7H_2		5310			

*) Повидимому, относится к другой конфигурации ($4f^8 6s^2 {}^7F$).

комбинациями найденных пяти уровней с более высокими объясняется ряд линий температурных классов I и II.

Для окончательного выяснения вопроса об основных уровнях Tb I и Tb II требуется более полная интерпретация этих спектров на основе данных по температурной классификации линий (или, по крайней мере, по их принадлежности Tb I или Tb II) как для всей видимой, так и для ультрафиолетовой области спектра.

Интересен метод, примененный для нахождения глубоких уровней Tb I и Tb II в работе [120]. Пользуясь приближенными значениями постоянных экранирования для электронов $4f$ и $5d$, были вычислены по формулам (4.24), (4.62) и (4.70) и, наконец, (4.27) и (4.28) ожидаемые расщепления для термов $4f^6 6s^2 {}^6H^\circ$ и $4f^5 5d 6s^2 {}^8H$ Tb I. Постоянная экранирования для электрона $4f$ была взята согласно данным Гобрехта [148] (с введением поправки $+0,5$ на экранирование электронами $6s^2$), а постоянная экранирования для электрона $5d$ была получена интерполяцией постоянных, вычисленных из расщеплений терма $4f^5 5d 6s^2 {}^9D$ Gd I (полное расщепление $1719,06 \text{ см}^{-1}$, см. табл. 80) и терма $4f^4 5d 6s^2 {}^2D$ Lu I (см. ниже, табл. 85). Для терма ${}^6H^\circ$ конфигурации $4f^6 6s^2$ расщепление получается очень большое (первая разность ${}^6H_{1/2} - {}^6H_{3/2}$, равна 2290 см^{-1}), а для терма 8H конфигурации $4f^5 5d 6s^2$ получают расщепления, приведенные в табл. 82 (графа «вычислено»). Эти результаты помогли найти действительно имеющиеся в спектре постоянные разности, которые оказались близкими к ожидаемым разностям для терма $4f^5 5d 6s^2 {}^8H$. Для Tb II было вычислено ожидаемое расщепление термов 9H и 7H конфигурации $4f^5 5d 6s$, исходя из значения фактора расщепления исходного терма $4f^5 5d^2 {}^8H$ Tb III, которое в свою очередь вычислялось по формуле (4.70), с учетом значений факторов расщепления ζ_{4f} и ζ_{5d} . Согласно формуле (4.72) факторы расщепления термов 9H и 7H будут ($S' = \frac{7}{2}$, $S = 4$ и 3):

$$\zeta({}^9H) = \frac{7}{8} \zeta({}^8H), \quad (20.1)$$

$$\zeta({}^7H) = \frac{9}{8} \zeta({}^8H). \quad (20.2)$$

Считая, что расстояние центров тяжести термов 9H и 7H равно 1510 см^{-1} по аналогии с Nd II и Sm II (для Nd II расстояние ${}^6I - {}^4I$ равно 1505 см^{-1} для Sm II расстояние ${}^8F - {}^6F$ равно 1520 см^{-1}), Клиненберг [120] получил значения энергии уровней, приведенные в табл. 82. Он считает, что положение уровня 9H_6 смещено из-за наличия возмущения, обусловленного уровнем X_6 . Однако гораздо правдоподобнее, что расстояние центров тяжести термов 9H и 7H не равно 1510 см^{-1} , а составляет около 1200 см^{-1} *).

Вообще Клиненберг несколько переоценивает точность своих расчетов, в частности, пользуясь не слишком точными значениями постоянных экранирования, определенными Гобрехтом. Однако несомненно, что подобные расчеты могут приносить пользу при интерпретации спектров.

Диспрозий (Dy, $Z = 66$)

Спектр диспрозия значительно проще спектра тербия. В нем имеется выраженное распадение на «простой» и «сложный» спектры, заставляющее с достаточной уверенностью предполагать, что основная структура спектра определяется уровнями с исходной конфигурацией $4f^{10} {}^6I$ и что соответственно

*) Совпадение расстояния ${}^6I - {}^4I$ для Nd II с расстоянием ${}^8F - {}^6F$ для Sm II, повидимому, случайное; можно ожидать только одинакового порядка величины этих расстояний в различных случаях.

этому основными термами Dy I и Dy II являются термы $4f^{10}6s^2\ ^3I$ и $4f^{10}6s^2\ ^3I$, аналогичные основным термам $4f^46s^2\ ^5I$ Nd I и $4f^46s^2\ ^5I$ Nd II (см. табл. 76), но только обращенные.

Детального истолкования спектров Dy I и Dy II пока не произведено. В спектре Dy II найдена постоянная разность $828,3\text{ см}^{-1}$, повторяющаяся шесть раз и, повидимому, являющаяся реальной. Из 12 линий, попарно дающих эту разность, три относятся к температурному классу III и семь — к температурному классу IV [41]. Имеется указание, что была произведена частичная интерпретация спектра Dy II, однако результаты не были опубликованы [40].

Гольмий (Ho, $Z = 67$)

Спектр гольмия, обнаруживающий распадение, хотя и не очень резкое, на «простой» и «сложный» спектры, пока не интерпретирован. Данные по температурной классификации линий относятся только к области спектра от 3840 до 4660 Å [89], и желательно получение температурной классификации линий Ho для других областей спектра.

Эрбий (Er, $Z = 68$)

Спектр эрбия также обнаруживает не очень резкое распадение на «простой» и «сложный». Данные по разделению линий Er I и Er II и по температурной классификации линий вообще отсутствуют и их получение является необходимым условием для истолкования спектра.

Как характер спектров гольмия и эрбия, так и соображения об упрочнении связи электронов $4f$ по сравнению с электронами $5d$ делают весьма вероятным, что нормальные конфигурации нейтральных атомов имеют вид $4f^k6s^2$, а однажды ионизованных атомов — вид $4f^k6s$. Соответственно этому основными термами Ho I и Ho II должны быть $4f^{11}6s^2\ ^4I^\circ$ и $4f^{11}6s\ ^5I^\circ$, а основными термами Er I и Er II — $4f^{12}6s^2\ ^3H$ и $4f^{12}6s\ ^4H$. Конфигурации $4f^{k-1}5d6s^2$ и $4f^{k-1}5d6s$ должны лежать значительно выше и соответствующие уровни будут комбинировать с уровнями основных термов. Аналогичных переходов можно ожидать и для диспрозия. Для основных термов Dy I, Ho I и Er I согласно расчетам Клинкаберга [120], аналогичным расчету для Tb I, можно ожидать следующих положений уровней:

Dy I		Ho I		Er I	
5I_8	0	$^4I_{13/2}$	0	3H_6	0
5I_7	3 410	$^4I_{11/2}$	4 390	3H_5	6 640
5I_6	6 390	$^4I_{11/2}$	9 200	3H_4	12 160
5I_5	8 950	$^4I_{9/2}$	12 810		
5I_4	11 080				

Таким образом, следует ожидать мультиплетных термов очень большой ширины с весьма большим интервалом между самым глубоким уровнем и следующим по высоте.

Тулий (Tl, $Z = 69$)

Спектр тулия имеет гораздо более простую структуру, чем спектры предыдущих элементов. В нем резко выделяется небольшое число весьма ярких линий. Это естественным образом объясняется наличием нормальной конфигурации $4f^{13}6s^2$ для Tu I и нормальной конфигурации $4f^{13}6s$ для Tu II, что

Уровни энергии $Tu II$ и $Tu I$ [41]

$Tu II$			$Tu I$	
Нижние нечетные уровни $4f^{13}6s$			Нижние нечетные уровни $4f^{13}6s^2$	
$(^7/2, ^1/2)_4^\circ$	0,00	$(^3F_4^\circ)$	$^2F_{7/2}^\circ$	0,00
$(^7/2, ^1/2)_3^\circ$	236,94	$(^3F_3^\circ)$		
$(^5/2, ^1/2)_2^\circ$	8769,69	$(^3F_2^\circ)$	$^2F_{5/2}^\circ$	8771,25
$(^5/2, ^1/2)_3^\circ$	8957,48	$(^1F_3^\circ)$		
Верхние четные уровни			Верхние четные уровни	
3 21608,28 (80, 40, 1, 0)	4 34871,38 (5, 40, 0, 25)		21161,43 (40, 4)	
3 22308,86 (200, 80, 1, 0)	3 34913,89 (15, 2, 5, 6)		22791,19 (200, 5)	
3,4 23803,28 (100, 300, 0, 0)	2,3 35004,01 (0, 0, 50, 200)		22929,71 (300, 10)	
4 25257,52 (200, 80, 0, 3)	4 35185,01 (3, 15, 0, 4)		25656,04 (40, 4)	
3,4 25696,20 (60, 8, 0, 0)	2 35274,48 (0, 6, 3, 80)		25717,22 (200, 40)	
3 25980,04 (1000, 200, 2, 10)	2 35380,14 (0, 60, 100, 60)		26126,92 (40, 50)	
3,4 26574,69 (600, 600, 0, 0)	3 35753,73 (15, 7, 50, 40)		26439,51 (15, 50)	
4 26578,81 (800, 80, 0, 4)	2 35833,65 (0, 30, 0, 20)		28051,36 (40, 10)	
3,4 27009,40 (250, 300, 0, 0)	3,4 35966,44 (40, 10, 0, 0)		30032,46 (8, 30)	
3,4 27254,43 (120, 300, 0, 0)	3 36041,04 (15, 30, 60, 4)		31431,90 (12, 4)	
3 27702,45 (200, 10, 3, 0)	3 36132,06 (6, 80, 80, 80)		31510,26 (20, 15)	
4 28267,89 (80, 100, 0, 4)	4 36547,88 (10, 20, 0, 6)		32174,48 (9, 30)	
3,4 29183,41 (150, 200, 0, 0)	3 36869,00 (10, 20, 80, 6)		32446,31 (40, 40)	
4 29424,99 (100, 250?, 0, 1)	2 37151,1 (0, 8, 25, 0)		32811,04 (25, 6)	
4 30377,17 (120, 60, 0, 10)	2 37482,70 (0, 15, 30, 6)		34085,24 (15, 100)	
3,4 30508,74 (50, 150, 0, 0)	2 37841,23 (0, 30, 15, 20)		34297,24 (15, 200)	
3 30684,43 (150, 50, 20, 20)	3,4 37957,74 (2, 30, 50?, 10)			
4 30840,74 (200, 80, 0, 4)	4 38093,50 (80, 50, 0, 100)			
3 31036,59 (15, 30, 30, 3)	4 38361,29 (20, 15, 0, 70)			
3,4 31135,68 (50, 90, 0, 0)	2 38582,95 (0, 50, 10, 100)			
3 31745,49 (20, 200, 15, 0)	2,3 39000,75 (0, 0, 30, 40)			
4 31900,03 (250, 180, 0, 8)	2 39196,71 (0, 5, 60, 20)			
2 32500,27 (0, 100, 4, 15)	3 39554,08 (4, 6, 30, 80)			
3,4 33049,22 (5, 20, 0, 0)	4 39843,25 (50, 10, 0, 150)			
2 33096,78 (0, 30, 2, 3)	3 39893,85 (4, 8, 60, 60)			

Таблица 83 (продолжение)

Верхние четные уровни		Верхние четные уровни
4 33391,55 (30, 100, 0, 8)	2,3 40056,34 (0, 0, 40, 20)	
3 33398,70 (40, 60, 4, 7)	2,3 40232,30 (0, 0, 40, 30)	
4 33490,16 (20, 20, 0, 1)	2,3 40505,88 (0, 0, 10, 20)	
3 33565,09 (40, 50, 5, 0)	2 40545,26 (0, 40, 40, 25)	
3,4 33665,98 (30, 150, 0, 0)	3 42469,62 (2, 5, 4, 15)	
4 34307,54 (20, 2, 0, 3)	2 43366,02 (0, 1, 20, 20)	
2 34398,31 (0, 5, 90, 100)	2,3 44047,47 (0, 0, 15, 10)	
2 34404,27 (0, 20, 5, 20)	3 45034,34 (3, 8, 30, 20)	

полностью подтверждается разбором этих спектров, произведенным Меггерсом [41].

Tu II. В спектре Tu II установлены четыре нижних нечетных уровня конфигурации $4f^{18}6s$, которые получаются из уровней термина $4f^{18}2F^{\circ}\text{Tu III}$ добавлением электрона $6s$. Мы имеем типичный пример связи (jj). Из более глубокого уровня $2F_{7/2}^{\circ}$ получаются уровни $(^7/2, ^1/2)_4$ и $(^7/2, ^1/2)_3$, первый из которых является основным, а из уровня $2F_{5/2}^{\circ}$ получаются уровни $(^5/2, ^1/2)_2$ и $(^5/2, ^1/2)_3$. В табл. 83 приведены данные для этих уровней*) и для 66 комбинирующих с ними четных верхних уровней.

Для верхних уровней можно определить (на основе их комбинаций с четырьмя нижними уровнями) значения J . В скобках указаны интенсивности линий, возникающих при переходах с данного уровня на четыре нижних уровня, начиная с основного $(^7/2, ^1/2)_4$; индекс нуль указывает, что соответствующая линия не наблюдается**).

Как показывают интенсивности, уровни, хорошо комбинирующие с парой уровней $(^7/2, ^1/2)_4$ и $(^7/2, ^1/2)_3$, плохо комбинируют с парой уровней $(^5/2, ^1/2)_2$ и $(^5/2, ^1/2)_3$ и, наоборот, уровни, хорошо комбинирующие со второй парой, слабее комбинируют с первой. Наиболее интенсивные линии связаны, очевидно, с переходами на уровни конфигурации $4f^{18}6p$. Для этой конфигурации общее число уровней равно 12. Среди них имеется три уровня с $J=2$, четыре уровня с $J=3$, три уровня с $J=4$ и по одному уровню с $J=1$ и с $J=5$. При этом уровни, возникающие из $4f^{18}2F_{7/2}^{\circ}$, должны как раз хорошо комбинировать с первой парой нижних уровней, а возникающие из $4f^{18}2F_{5/2}^{\circ}$ — со второй парой. Уровни конфигурации $4f^{18}6p$, несомненно, имеются среди верхних уровней. Значительная часть верхних уровней, повидимому, соответствует конфигурации $4f^{18}5d6s$, дающей многочисленные уровни, которые должны комбинировать с уровнями $4f^{18}6s$ (переходы $4f-5d$).

*) В работе Меггерса [41] они обозначены $3F_4$, $3F_3$, $3F_2$ и $1F_3$, однако выделение триплетта и синглетта не имеет физического смысла, так как связь отнюдь не является нормальной.

**) Например, для уровня $21608,28 \text{ см}^{-1}$ должны получаться при переходах на четыре нижних уровня линии: $21608,28 \text{ см}^{-1}$, $21608,28 \text{ см}^{-1} - 236,94 \text{ см}^{-1} = 21371,34 \text{ см}^{-1}$, $21608,28 \text{ см}^{-1} - 8769,69 \text{ см}^{-1} = 12838,59 \text{ см}^{-1}$, $21608,28 \text{ см}^{-1} - 8957,48 \text{ см}^{-1} = 12650,80 \text{ см}^{-1}$. Интенсивности первых трех линий равны 80, 40 и 1; четвертая линия не наблюдается.

Tu I. В спектре Tu I найдено два нечетных уровня основного дублетного термина $4f^{13}6s^2 2F$, расстояние которых равно $9771,25 \text{ см}^{-1}$. В табл. 83 приведены данные для этих уровней и для комбинирующих с ними 16 четных верхних уровней, причем для последних в скобках указаны интенсивности пар линий, получающихся при переходах на $2F_{7/2}^*$ и $2F_{5/2}^*$. Ввиду отсутствия других данных для верхних уровней можно лишь утверждать, что значения J равняются $5/2$ и $7/2$. Вероятно, среди верхних уровней присутствуют уровни конфигураций $4f^{13}6s6p$ и $4f^{12}5d6s^2$, возникающих из конфигураций $4f^{13}6p$ и $4f^{12}5d6s$ Tu II при добавлении электрона $6s$. Можно произвести сравнение спектров Tu II и Tu I. Центр тяжести уровней $(7/2, 1/2)_4$ и $(7/2, 1/2)_3$ лежит при $103,66 \text{ см}^{-1}$, а центр тяжести уровней $(5/2, 1/2)_2$ и $(5/2, 1/2)_3$ — при $8879,24 \text{ см}^{-1}$. Расстояние между центрами тяжести, равное $8775,58 \text{ см}^{-1}$, очень хорошо совпадает с расщеплением термина $4f^{13}(2F^{\circ})6s^2 2F^{\circ}$ Tu I, как и следовало ожидать при условии, что расщепление этого последнего термина весьма близко к расщеплению исходного термина $2F^{\circ}$ конфигурации $4f^{13}$. Соотношение между уровнями Tu I и Tu II иллюстрируется рис. 60.

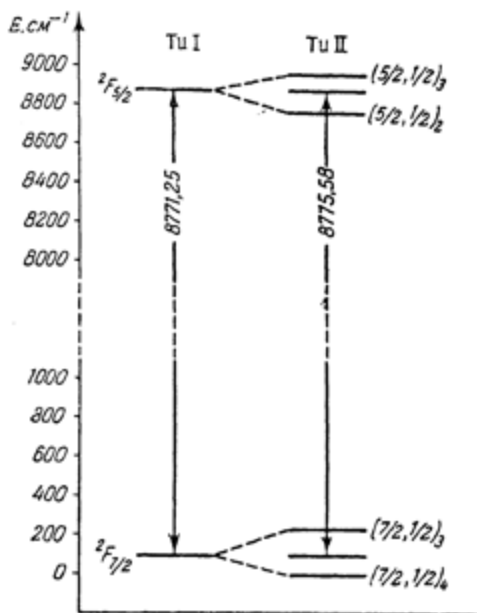


Рис. 60. Сравнение расщеплений самых глубоких мультиплетных термов Tu I и Tu II [41].

Иттербий (Yb, $Z = 70$)

Спектр иттербия еще более характерен, чем спектр тулия. В нем очень резко выделяется «простой» спектр, состоящий из весьма интенсивных линий. Меггерс и Скрибнер исследовали спектр иттербия в области длин волн от 11000 до 2000 Å и получили данные для 1250 линий Yb II и 400 линий Yb I [121]. Согласно произведенной ими частичной интерпретации спектров Yb II и Yb I основными терминами являются $4f^{14}6s^2 S$ и $4f^{14}6s^2 1S$ соответственно, поэтому «простой» спектр, обусловленный переходами при неизменной оболочке $4f^{14}$, по существу дела, уже не имеет признаков спектров редкоземельных элементов. Наоборот, «сложный» спектр, состоящий из значительного числа слабых линий, несомненно, связан с возбуждением одного из электронов $4f$.

Yb II. В спектре Yb II имеется две группы переходов. Первая группа, образующая простой спектр, включает линии, связанные с возбуждением электрона $6s$, в том числе две линии чрезвычайно большой интенсивности, соответствующие переходам

$$4f^{14}6s^2 S_{1/2} \rightarrow 4f^{14}6p^2 P_{1/2, 3/2}, \quad (20.3)$$

что подтверждается также исследованием явления Зеемана [42].

Этот дублет совершенно аналогичен первому члену главной серии атомов щелочных металлов. Второй дублет получается при переходах

$$4f^{14}6p^2 P_{1/2, 3/2} \rightarrow 4f^{14}7s^2 S_{1/2}, \quad (20.4)$$

Таблица 84

Уровни энергии Yb II и Yb I [121]

Yb II			Yb I		
Нижние уровни (четные)					
4f ¹⁴ 6s			4f ¹⁴ 6s ²		
² S _{1/2}	0,0		¹ S ₀	0,0	
Средние уровни (нечетные)					
4f ¹⁴ 6p			4f ¹⁴ 6s 6p		
² P _{1/2} [°]	27061,9	3330,4	³ P ₀ [°]	17288,5	703,5 1718,4
			³ P ₁ [°]	17992,0	
² P _{3/2} [°]	30392,3		³ P ₂ [°]	19710,4	
			¹ P ₀ [°]	25068,2	
Верхние уровни (четные)					
4f ¹⁴ 7s			4f ¹⁴ 6s 7s		
³ S _{1/2}	54304,3		³ S ₁	32694,7	
			4f ¹⁴ 6s 6d		
			³ D ₁	39808,7	29,3 128,1
			³ D ₂	39838,0	
			³ D ₃	39966,1	
			¹ D ₂	40061,5	
			4f ¹⁴ 6s 8s		
			³ S ₁	41614,9	
			4f ¹⁴ 6s 7d		
			¹ D ₂	44760,3	

и аналогичен первому члену резкой серии. Данные для соответствующих уровней приведены в табл. 84.

Вторая группа переходов, образующая «сложный» спектр и состоящая из большого числа линий, соответствует переходам между уровнями конфигураций, содержащих $4f^{13}$. Более подробные данные пока не опубликованы.

Yb I. «Простой» спектр Yb I возникает при возбуждении одного из электронов $6s$ нормальной конфигурации $4f^{14}6s^2$ и является типичным двухэлектронным спектром, аналогичным спектрам атомов щелочноземельных металлов. В табл. 84 приведены данные для ряда уровней Yb I, образующих триплетные и синглетные термы*). «Простой» спектр Yb I, как двухэлектронный, более богат линиями, чем одноэлектронный простой спектр Yb II; переходы же, связанные с возбуждением электронов оболочки $4f^{14}$, играют меньшую роль, что и приводит к тому, что спектр Yb I состоит из меньшего числа линий (400), чем спектр Yb II (1250).

Наличие данных для уровней, соответствующих сильно возбужденным электронам, позволяет вычислить потенциалы ионизации. Граница спектра Yb I лежит при $50\,400\text{ см}^{-1}$, а спектра Yb II — при $97\,600\text{ см}^{-1}$, что соответствует потенциалам ионизации

$$\begin{array}{cc} \text{Yb I} & \text{Yb II} \\ 6,25 \text{ эв} & 12,10 \text{ эв}, \end{array} \quad (20.5)$$

близким к потенциалам ионизации других редкоземельных элементов.

Лютеций (Lu, $Z=71$)

Спектр лютеция сравнительно прост и уже не имеет характерных признаков спектров редкоземельных элементов. Количество линий Lu I в области от $11\,000$ до 2000 Å составляет около 250, а Lu II — около 370. Кроме того, пять-шесть линий принадлежат Lu III [122]. Частичная интерпретация спектров Lu III, Lu II и Lu I показывает, что нормальными конфигурациями являются $4f^{14}6s^2S$, $4f^{14}6s^2^1S$ и $4f^{14}5d6s^2D$ соответственно. Мы имеем для Lu III одноэлектронный спектр, для Lu II — двухэлектронный и для Lu I — трехэлектронный.

Lu III. Для Lu III переходы между четными нижними термами $4f^{14}6s^2S_{1/2}$ (основным) и $4f^{14}5d^2D_{3/2, 5/2}$ и нечетным верхним термом $4f^{14}6p^2P_{1/2, 3/2}$ дают пять весьма интенсивных линий в ультрафиолетовой области (от 3060 до 2240 Å). Данные для соответствующих уровней приведены в табл. 85.

Lu II. Для Lu II найден ряд четных и нечетных уровней, синглетных и триплетных. В табл. 85 приведены данные для 8 четных и 15 нечетных уровней, переходы между которыми дают наиболее интенсивные линии спектра. Четные уровни соответствуют конфигурациям $4f^{14}6s^2$, $4f^{14}5d6s$ и $4f^{14}5d^2$, причем для последней конфигурации найден лишь наиболее глубокий терм 3F . Нечетные уровни соответствуют конфигурациям $4f^{14}6s6p$ и $4f^{14}5d6p$. Для последней конфигурации, дающей две триады 1PDF и 3PDF , найдены все триплетные и синглетные термы, кроме терма 1P_1 .

Lu I. Для Lu I определен основной терм $4f^{14}5d6s^2D$ с расщеплением, равным $1993,9\text{ см}^{-1}$. Он комбинирует с рядом верхних уровней. Данные для найденных уровней приведены в табл. 85. Интерпретация верхних уровней либо стоит под вопросом (что указано заключением в скобки их обозначений), либо совсем не может быть сделана без дополнительных сведений.

*) Триплетный терм 3D и синглетный терм 1D , приписанные Меггерсом и Скрибнером [121] конфигурации $6s5d$, несомненно, принадлежат конфигурации $6s6d$.

Уровни энергии Lu III, Lu II и Lu I [122]

Lu III		Lu II		Lu I	
Нижние и средние четные уровни					
4f ¹⁴ 6s		4f ¹⁴ 6s ²		4f ¹⁴ 5d 6s ²	
² S _{1/2} 0,0		¹ S ₀ 0,0		² D _{3/2} 0,0	
4f ¹⁴ 5d		4f ¹⁴ 5d 6s		² D _{3/2} 1993,9	
² D _{5/2} 6304,3		³ D ₁ 11796,1		1993,9	
2343,8		³ D ₂ 12435,2			
		³ D ₃ 14199,0			
		¹ D ₂ 17332,5			
² D _{5/2} 8648,1		4f ¹⁴ 5d ²			
		³ F ₂ 29406,7		1482,4	
		³ F ₃ 30889,1		1614,6	
		³ F ₄ 32503,7			
Средние и верхние нечетные уровни					
4f ¹⁴ 6p		4f ¹⁴ 6s 6p		⁽² F _{5/2} [°]) 17427,3 (40,4)	
² P _{1/2} [°] 38997,0		^a ³ P ₀ [°] 27264,3		⁽² D _{3/2} [°]) 18504,6 (0,100)	
5708,0		³ P ₁ [°] 28503,1		⁽² F _{7/2} [°]) 18643,4 (50,25)	
		³ P ₂ [°] 32453,1		⁽² P _{3/2} [°]) 20382,1 (50,0)	
² P _{3/2} [°] 44705,0		^a ¹ P ₁ [°] 38223,2		⁽² D _{5/2} [°]) 21462,3 (25,100)	
		4f ¹⁴ 5d 6p		⁽² P _{1/2} [°]) 22221,6 (8,20)	
		^a ³ F ₂ [°] 41224,8		⁽² P _{3/2} [°]) 24237,2 (100,0)	
		³ F ₃ [°] 44918,7		24308,3 (4,3)	
		^a ¹ D ₂ [°] 45458,4		⁽² P _{3/2} [°]) 28020,2 (80,100)	
		^a ³ D ₁ [°] 45532,4		29607,9 (40,3)	
		³ D ₂ [°] 45904,3		⁽² F _{5/2} [°]) 30183,6 (40,5)	
		³ F ₄ [°] 48536,8		30488,7 (40,20)	
		³ D ₃ [°] 48733,2		31523,1 (20,25)	
		^b ³ P ₀ [°] 49963,4		⁽² F _{7/2} [°]) 31751,2 (0,50)	
		³ P ₁ [°] 50049,0		32456,9 (5,40)	
		³ P ₂ [°] 51201,6		⁽² P _{1/2} [°]) 33443,1 (15,0)	
^a ¹ F ₃ [°]		53079,3		⁽² P _{3/2} [°]) 34436,7 (5,25)	
				⁽² D _{5/2} [°]) 36663,5 (8,2)	
				⁽² D _{3/2} [°]) 37131,3 (2,10)	

Интенсивности (в дуге) линий, соответствующих переходам на уровни основного дублетного терма, даются числами, приведенными в скобках. В число этих линий входят почти все наиболее интенсивные линии. Среди верхних уровней, несомненно, имеются уровни конфигураций $4f^{14}6s^26p$ и $4f^{14}5d6s6p$.

В общей сложности удалось классифицировать в спектрах Lu I и Lu II около 200 линий [122], однако более полных данных об их интерпретации, чем приведенные выше, опубликовано не было.

При изучении спектров редкоземельных элементов спектры иттербия и лютеция представляют интерес главным образом с точки зрения оценки прочности связи электронов $5d$, $6s$ и $6p$ и оценки величин мультиплетных расщеплений, обусловленных электронами $5d$ и $6p$. Данные об относительном положении уровней конфигураций $6s^2$, $5d6s$ и $5d^2$ Lu II мы уже использовали при оценке положения уровней соответствующих конфигураций в случае Eu II (см. § 19, стр. 340). Из расщепления основного терма 2D Lu I и расщепления основного терма 3D Gd I были вычислены [120] соответствующие постоянные экранирования для электронов $5d$ в этих случаях и получены интерполяцией постоянные экранирования для элементов, стоящих между Gd и Lu (см. стр. 355).

§ 21. СПЕКТРЫ ТОРИЯ И УРАНА

В настоящее время опубликованы результаты истолкования спектров двух элементов из ряда актиноидов — тория и урана, представляющих аналоги церия и неодима соответственно. Спектры тория и урана показывают, как происходит процесс постепенного связывания электронов $5f$ при увеличении порядкового номера элемента и при переходе к более высоким ступеням ионизации. Этот процесс аналогичен процессу постепенного связывания электронов $4f$ для лантаноидов, с особенностями, зависящими от меньшей энергии связи электронов $5f$ по сравнению с электронами $4f$.

Торий (Th, $Z=90$)

Торий в ряду актиноидов является аналогом церия в ряду лантаноидов и, так же как последний, имеет очень сложный и мало характерный спектр. В дуге очень сильно возбуждается спектр Th II, а в области длин волн короче 3400 \AA появляются и линии Th III. В области длин волн больших 3400 \AA наряду с линиями Th II имеется значительное число линий Th I. Сравнение интенсивностей линий в различных частях дугового разряда позволяет разделить линии Th I и Th II. Такое разделение было выполнено Фредом [123], который также использовал результаты съемки спектра испускания в высокотемпературной печи. Линии Th II усиливаются у катода дуги по сравнению с линиями Th I. Удалось выделить около 750 линий Th I и 2000 линий Th II*). Общее число измеренных линий составляло около 6000, что наглядно показывает сложность спектра.

Спектр поглощения тория, в основном принадлежащий Th II, был получен при помощи подводной искры и по методу взрыва проволоки [126]. Детально был исследован и спектр тория в искровом разряде, как в воздухе, так и в вакуумной дуге, вплоть до 340 \AA [130], что позволило выделить спектры Th III и Th IV. Отделение линий, соответствующих различным ступеням ионизации, производилось также на основании сравнения интенсивностей линий в различных частях разряда. При исследовании искры в воздухе линии Th II

*) В списке, приведенном Фредом, даются лишь наиболее интенсивные линии (250 линий Th I и 500 линий Th II).

практически одинаково интенсивны во всех зонах разряда, а линии Th III значительно усилены на электродах («полюсный» эффект); наоборот, линии Th I, если они появляются, видны лишь в центральной зоне разряда. Вакуумная дуга наряду с линиями Th IV дает и большое число линий Th V и Th VI.

Значительное число экспериментальных данных позволило детально интерпретировать спектры Th IV [130], Th III [127, 128, 129] и Th II [124, 125]. Спектр Th IV является одноэлектронным, спектр Th III — двухэлектронным и спектр Th II — трехэлектронным. Характерной чертой всех этих спектров является наличие конкурирующих электронных конфигураций, содержащих электроны $6d$ и $5f$. Уровни конфигураций обоих типов расположены примерно

Таблица 86

Уровни энергии Th IV

Обозначение		Энергия	
5f	$2F_{5/2}$	0,00	4325,38
	$2F_{7/2}$	4325,38	
6d	$2D_{3/2}$	9192,84	5293,13
	$2D_{5/2}$	14485,97	
7s	$2S_{1/2}$	23130,2	
7p	$2P_{1/2}$	60238,9	12816,7
	$2P_{3/2}$	73055,6	
8s	$2S_{1/2}$	119621,2	
7d	$2D_{3/2}$	119884,4	1742,1
	$2D_{5/2}$	121426,5	
8p	$2P_{1/2}$	134516,2	5354,1
	$2P_{3/2}$	139870,3	
Граница ионизации		231900	

на одинаковых глубинах, но обладают противоположной четностью, что приводит в случае Th III и Th II к появлению двух систем переходов, так же как это имеет место и для соответствующих спектров Ce. Однако в отличие от Ce для Th удалось связать между собой обе системы путем исследований в инфракрасной области спектра. Это дает возможность произвести гораздо более полное сравнение спектров Th IV, Th III и Th II, чем спектров Ce IV, Ce III и Ce II. Наоборот, сравнение изоэлектронных спектров ряда соседних элементов, как это было произведено для Cs I, Ba II, La III, Ce IV и для La II и Ce III, для тора сделать не удастся, так как о спектре предыдущего элемента (актиния) нет соответствующих данных, позволяющих произвести подобное сравнение.

Th IV. В спектре Th IV, который, как одноэлектронный спектр, весьма прост, интерпретировано достаточно надежным образом 19 линий, получающихся при переходах между 12 уровнями [130]. В табл. 86

приведены данные для энергий этих уровней, а на рис. 61 представлена диаграмма обычного типа для уровней и переходов между ними.

Наблюдаемые линии лежат в очень большом диапазоне длин волн — от 11 000 до 800 Å. Только путем исследования спектра в далекой красной и близкой инфракрасной области удалось найти мультиплет $4f^2F—5d^2D$. Соответствующие три линии, — 6901, 9839 и 10 875 Å, — получаются в искре, причем они интенсивно испускаются лишь вблизи электродов, чем отличаются от линий Th III, значительно усиливающихся у электродов, но не в такой

степени, и от линий Th II, которые практически одинаково интенсивны во всех зонах искры. Линии, соответствующие переходам $8s^2S—8p^2P$ и $7d^2D—8p^2P$ между высокими уровнями, в обычных условиях возбуждения очень слабы, но значительно усиливаются в магнитном поле. Это позволило

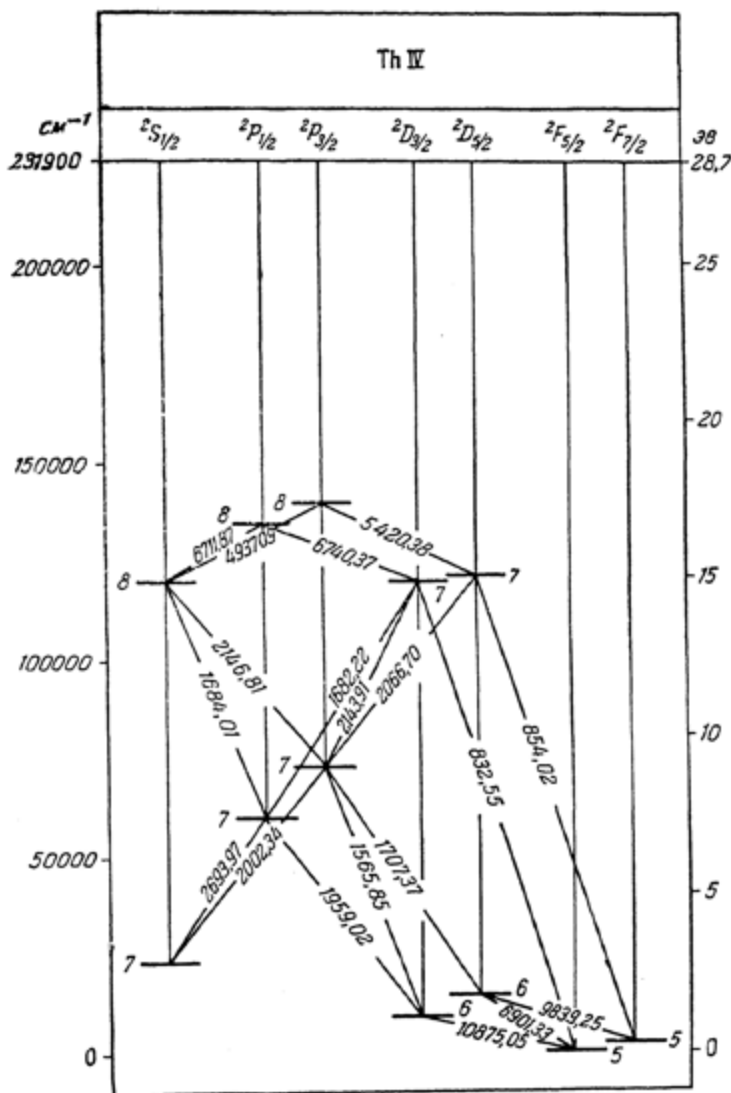


Рис. 61. Схема уровней Th IV [130].

в сочетании с изучением на них явления Зеемана установить их природу [130].

Как для данных линий, так и для линии 6901 Å ($5f^2F_{5/2}—6d^2D_{3/2}$) наблюдаемые картины расщеплений в магнитном поле хорошо соответствуют картинам расщепления, вычисленным в предположении нормальной связи.

Основным термом Th IV является терм $5f^2F$, затем лежат термы $6d^2D$ и $7s^2S$, образующие вместе с $2F$ группу нижних термов. Значительно выше лежит терм $7p^2P$ и, наконец, идут термы $8s^2S$, $7d^2D$ и $8p^2P$. Порядок расположения термов для Th IV очень похож на порядок расположения для

Ce IV (ср. рис. 61 с рис. 50). Однако в отличие от Ce IV, у которого электрон $4f$ связан гораздо прочнее, чем электрон $5f$ (на 7 эв), в случае Th IV прочность связи электрона $5f$ лишь немного больше прочности связи электрона $6d$ (на 1,2 эв). Таким образом, процесс связывания f -электрона для Th IV продвинулся меньше, чем для Ce IV. Разность прочности связи d - и s -электрона также значительно меньше для Th IV, чем для Ce IV (1,4 эв по сравнению с 4,4 эв).

Наличие высоких уровней электронов $8s$ и $7d$ позволяет вычислить потенциал ионизации Th IV. Граница спектра лежит при $231\,900\text{ см}^{-1}$, что дает потенциал ионизации

$$\begin{array}{l} \text{Th IV} \\ 28,7 \text{ эв.} \end{array} \quad (21.1)$$

Интерпретация спектра Th IV является довольно полной. В области длин волн, больших 2000 Å , остается неклассифицированной из числа не очень слабых лишь одна линия ($2296,81\text{ Å}$). Возможно, что она соответствует переходу $6f^2F_{7/2} \rightarrow 8d^2D_{5/2}$. Желательно нахождение более высоких уровней Th IV для уточнения значения потенциала ионизации.

Th III. Двухэлектронный спектр Th III гораздо сложнее, чем одноэлектронный спектр Th IV. Так же как и в случае спектров La II, и, особенно, Ce III (см. § 18), весьма существенную роль играют уровни конфигураций, содержащих f -электроны, что дополнительно усложняет спектр. В области от $10\,700$ до 1450 Å в спектре Th III измерено согласно данным [129] 445 линий, из них 95 образуют класс линий, легко расширяющихся и заметно смещающихся под действием электрического поля *). Эти линии, несомненно, соответствуют переходам между высокими возбужденными уровнями Th III и пока не интерпретированы. Основную часть остальных линий, а именно 315 линий, удалось интерпретировать как переходы между 39 четными и 40 нечетными уровнями. Для значительного числа линий изучено расщепление в магнитном поле, что позволило дать весьма полную классификацию уровней, подтверждающуюся и теоретическими расчетами, произведенными Рака [56].

Данные для всех уровней Th III приведены в табл. 87 и представлены в виде диаграммы на рис. 62. Мы имеем две группы уровней.

К первой группе уровней (группа A) относятся низкие нечетные уровни конфигураций $5f6d$ и $5f7s$ и средние нечетные уровни конфигураций $5f^2$ и $5f7p$. При переходах между этими уровнями мы получаем первую систему линий.

Ко второй группе уровней (группа B) относятся низкие четные уровни конфигураций $6d^2$, $6d7s$ и $7s^2$ и средние нечетные уровни конфигураций $6d7p$ и $7s7p$. При переходах между этими уровнями мы получаем вторую систему линий.

Относительное положение двух групп уровней удалось установить путем исследования близкой инфракрасной области спектра. Очень интенсивная линия $10\,703\text{ Å}$ в этой области, по всем данным, соответствует переходу $5f6d^1H_6 \rightarrow 6d^2^1G_4$ **).

Термы, получающиеся для различных конфигураций, те же, что и для аналогичных конфигураций La II и Ce III и даются для группы A формулами (18.3) и (18.5), а для группы B — формулами (18.1) и (18.2). В соответ-

) В работе [129] они обозначены как линии Th III.

**) Соответственно этому самый глубокий уровень группы A лежит на $809,9\text{ см}^{-1}$ выше самого глубокого уровня группы B. Однако точность этого значения меньше точности разностей значений энергии уровней в каждой из групп в отдельности.

ствии с тем, что торий является актиноидом, главные квантовые числа всех электронов увеличиваются на единицу по сравнению с квантовыми числами для конфигураций La II и Ce III.

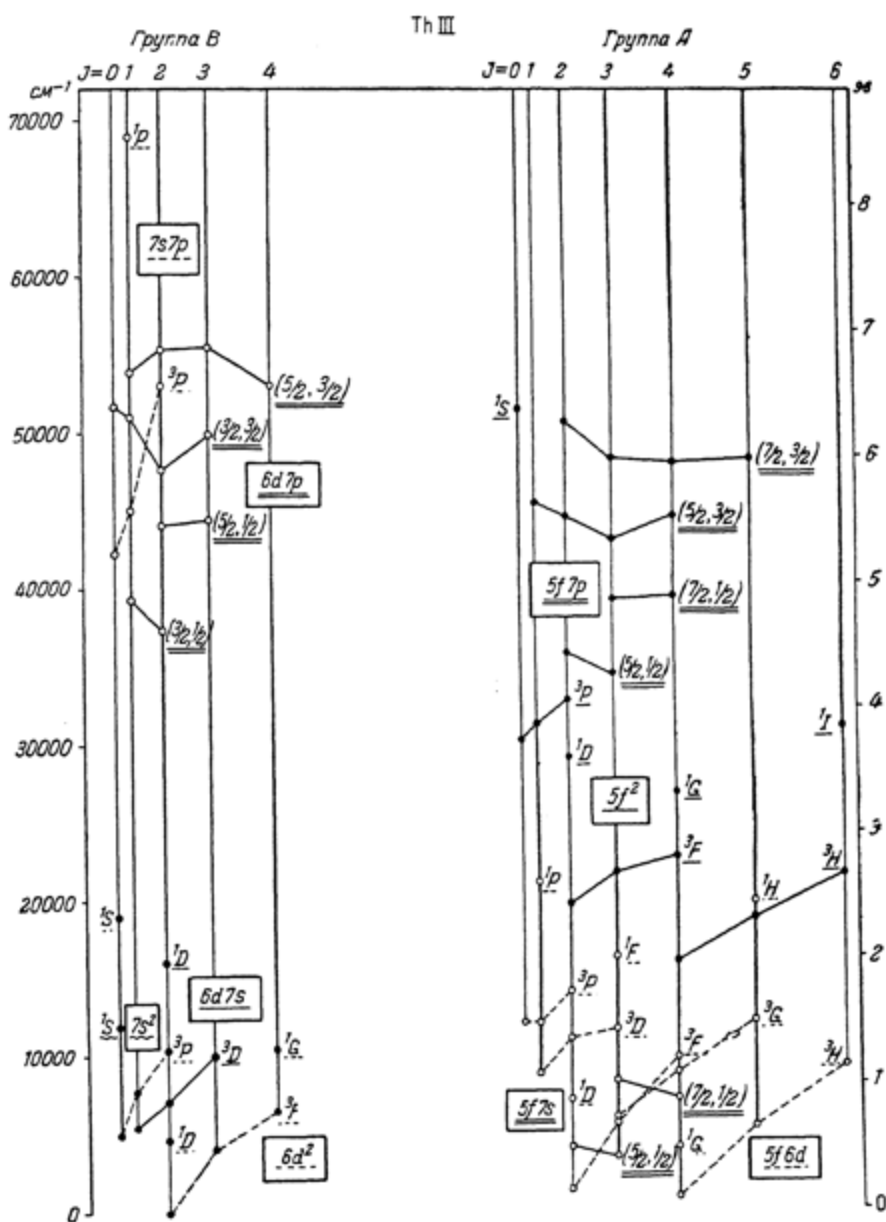


Рис. 62. Схема уровней Th III [129].

Таким образом, мы имеем следующие термы:
для группы А:

$$\frac{5f7s}{1F^{\circ}3F^{\circ}}$$

4 уровня

$$\frac{5f6d}{1(PDFGH)^{\circ}3(PDFGH)^{\circ}}$$

20 уровней

(21.2)

Уровни энергии Th III

Низкие уровни (нечетные — группа A)

обозначение (LS)	значение энергии $E_{\text{ниж}}$	обозначение (jj)	значения g		результаты расчета			
			$g_{\text{изм}}$	$g(LS)$	$g(jj)$	энергия	$E_{\text{изм}} - E_{\text{теор}}$	$g_{\text{теор}}$

5f6d										
3H_4	809,9	$(^5/2, ^3/2)_4^{\circ}$	0,885	0,800	0,836	744	+ 66	0,852	+ 0,033	
3F_2	1320,59	$(^5/2, ^3/2)_2^{\circ}$	0,739	0,667	0,852	1521	- 200	0,726	+ 0,013	
1G_4	3998,16	$(^5/2, ^5/2)_4^{\circ}$	0,976	1,000	1,029	4222	- 224	1,005	- 0,029	
3H_5	5299,46	$(^5/2, ^5/2)_5^{\circ}$	1,04	1,033	1,029	4886	+ 413	1,033	+ 0,007	
3F_3	5636,71	$(^5/2, ^5/2)_3^{\circ}$	1,003	1,083	1,029	5875	- 238	1,056	- 0,053	
3G_3	5870,52	$(^5/2, ^3/2)_3^{\circ}$	0,869	0,750	0,840	5701	+ 170	0,822	+ 0,047	
1D_2	7098,11	$(^5/2, ^5/2)_2^{\circ}$	0,908	1,000	1,029	7595	- 497	0,952	- 0,042	
3D_1	8730,91	$(^5/2, ^3/2)_1^{\circ}$	0,622	0,500	0,900	8676	+ 55	0,594	+ 0,028	
3G_4	8951,54	$(^7/2, ^3/2)_4^{\circ}$	1,103	1,050	1,074	8967	- 15	1,095	+ 0,008	
3H_6	9246,8	$(^7/2, ^5/2)_4^{\circ}$	1,167	1,167	1,167	8850	+ 397	1,167	0,000	
3F_4	9790,45	$(^7/2, ^3/2)_2^{\circ}$	1,188	1,250	1,161	9758	+ 32	1,184	+ 0,004	
3D_2	10990,7	$(^7/2, ^3/2)_3^{\circ}$	1,193	1,167	1,314	11106	- 115	1,179	+ 0,014	
3D_3	11550,97	$(^7/2, ^3/2)_3^{\circ}$	1,224	1,333	1,143	11650	- 99	1,240	- 0,016	
3P_1	11933,10	$(^5/2, ^5/2)_1^{\circ}$	1,352	1,500	1,029	11882	+ 51	1,385	- 0,033	
3P_0	12042,72	$(^5/2, ^5/2)_0^{\circ}$	%	%	%	11973	+ 70	%	-	
3G_5	12086,55	$(^7/2, ^5/2)_5^{\circ}$	1,186	1,200	1,165	11999	+ 88	1,192	- 0,006	
3P_2	14018,19	$(^7/2, ^5/2)_2^{\circ}$	1,432	1,500	1,138	14330	- 312	1,429	+ 0,003	
1F_3	16263,34	$(^7/2, ^5/2)_3^{\circ}$	1,070	1,000	1,155	16150	+ 113	1,073	- 0,003	
1H_5	19819,73	$(^7/2, ^3/2)_5^{\circ}$	1,015	1,000	1,040	19438	+ 382	1,008	+ 0,007	
	21035,1	$(^7/2, ^5/2)_1^{\circ}$	1,009	1,000	1,071	21284	- 249	1,021	- 0,012	

Таблица 87 (продолжение)

Средние уровни (чистые — группа А)

обозначение (LS)	значение энергии $E_{\text{изм}}$	обозначение (Jf)	значения g			результаты расчета			
			$g_{\text{изм}}$	$g(LS)$	$g(Jf)$	энергия	$E_{\text{изм}} - E_{\text{теор}}$	$g_{\text{теор}}$	$g_{\text{изм}} - g_{\text{теор}}$
5f ²									
³ H ₄	15958,4	(⁵ / ₂ , ⁵ / ₂) ₄	0,810	0,800	0,857	16045	- 87	0,814	- 0,004
³ H ₆	18697,4	(⁷ / ₂ , ⁵ / ₂) ₅	1,01	1,033	1,033	19091	- 394	1,033	- 0,023
³ F ₂	19673,72	(⁵ / ₂ , ⁵ / ₂) ₃	0,694	0,667	0,857	19446	+ 228	0,693	+ 0,001
³ H ₆	21580,9	(⁷ / ₂ , ⁷ / ₂) ₆	1,16	1,167	1,143	22026	- 445	1,164	- 0,004
³ F ₃	21650,38	(⁷ / ₂ , ⁵ / ₂) ₃	1,096	1,083	1,083	21711	- 61	1,083	+ 0,013
³ F ₄	22593,73	(⁷ / ₂ , ⁵ / ₂) ₄	1,180	1,250	1,050	22299	+ 295	1,140	+ 0,040
¹ G ₄	26782,02	(⁷ / ₂ , ⁷ / ₂) ₄	1,072	1,000	1,143	26267	+ 515	1,097	- 0,025
¹ D ₂	29042,32	(⁷ / ₂ , ⁵ / ₂) ₂	1,126	1,000	1,167	28399	+ 643	1,098	+ 0,028
³ P ₀	30109,40	(⁵ / ₂ , ⁵ / ₂) ₀	%	%	%	30182	- 73	%	-
³ P ₁	31029,9	(⁷ / ₂ , ⁵ / ₂) ₆	-	1,000	1,024	31654	- 624	1,003	-
³ P ₂	31212,88	(⁷ / ₂ , ⁵ / ₂) ₁	1,494	1,500	1,500	31319	- 106	1,500	- 0,006
¹ S ₀	33677,2	(⁷ / ₂ , ⁷ / ₂) ₂	1,344	1,500	1,143	33501	+ 176	1,376	- 0,032
¹ F ₆	51475,9	(⁷ / ₂ , ⁷ / ₂) ₀	%	%	%	51550	- 74	%	-
5f 7p									
³ G ₃	34372,28	(⁵ / ₂ , ¹ / ₂) ₃	0,849	0,750	0,825	34629	- 257	0,844	+ 0,005
³ F ₂	35805,97	(⁵ / ₂ , ¹ / ₂) ₂	0,823	0,667	0,889	35464	+ 342	0,814	+ 0,009
³ F ₃	39241,56	(⁷ / ₂ , ¹ / ₂) ₃	1,170	1,083	1,202	39193	+ 49	1,157	+ 0,013
³ F ₄	39390,45	(⁷ / ₂ , ¹ / ₂) ₄	1,105	1,250	1,083	39517	- 127	1,108	- 0,003
¹ F ₃	43123,00	(⁵ / ₂ , ³ / ₂) ₃	0,971	1,000	0,996	42983	+ 140	0,962	+ 0,009
³ G ₄	44511,46	(⁵ / ₂ , ³ / ₂) ₄	1,069	1,050	1,036	44712	- 201	1,087	- 0,018

Средние уровни (нечетные — группа В)

6d 7p

7s 7p

	$44569,3$	$(^3\frac{1}{2}, ^3\frac{1}{2})_2^0$ $(^3\frac{1}{2}, ^3\frac{1}{2})_1^1$	$(^7\frac{1}{2}, ^3\frac{1}{2})_4^4$ $(^7\frac{1}{2}, ^3\frac{1}{2})_5^5$ $(^7\frac{1}{2}, ^3\frac{1}{2})_3^3$ $(^7\frac{1}{2}, ^3\frac{1}{2})_2^2$	0,988	1,167	0,897	44493	+	76	0,973	+ 0,015
1D_2	45413,00			0,495	0,500	0,500	45502	—	89	0,500	— 0,005
3D_1	48070,8			1,14	1,000	1,181	48387	—	316	1,105	+ 0,035
1G_4	48231,7			1,207	1,200	1,200	48178	+	54	1,200	+ 0,007
3G_6	48281,34			1,207	1,333	1,143	48118	+	163	1,204	+ 0,003
1D_2	50615,4			1,030	1,000	1,048	50449	+	166	1,046	— 0,016

$^3P_2^0$	37217,2	$(^3\frac{1}{2}, ^1\frac{1}{2})_2^0$ $(^3\frac{1}{2}, ^1\frac{1}{2})_1^1$	$(^5\frac{1}{2}, ^1\frac{1}{2})_2^0$ $(^5\frac{1}{2}, ^1\frac{1}{2})_3^3$	0,795	0,667	0,767	37499	—	282	0,778	+ 0,017
$^3D_1^0$	39217,7			0,900	0,500	0,833	39084	+	134	0,853	+ 0,047
1D_2	44024,9			1,200	1,000	1,289	44153	—	128	1,197	+ 0,003
$^3P_3^0$	44402,0			1,125	1,083	1,111	44102	+	300	1,122	+ 0,003
$^3D_2^0$	47616,7		$(^3\frac{1}{2}, ^3\frac{1}{2})_2^0$	1,02	1,167	1,067	47712	—	95	1,012	+ 0,008
$^3D_3^0$	49917,4		$(^3\frac{1}{2}, ^3\frac{1}{2})_3^3$	1,19	1,333	1,067	49886	+	31	1,175	+ 0,015
$^3P_1^0$	50929,3		$(^3\frac{1}{2}, ^3\frac{1}{2})_1^1$	1,22	1,500	1,067	50686	+	243	1,077	+ 0,143
$^3P_0^0$	51682,1		$(^3\frac{1}{2}, ^3\frac{1}{2})_0^0$	%	%	%	51709	—	27	%	—
3F_4	52989,2		$(^5\frac{1}{2}, ^3\frac{1}{2})_4^4$	1,27	1,250	1,250	52898	+	91	1,250	+ 0,020
	53876,0		$(^5\frac{1}{2}, ^3\frac{1}{2})_1^1$	1,25	1,000	1,100	54032	—	156	1,244	+ 0,006
	55335,8		$(^5\frac{1}{2}, ^3\frac{1}{2})_2^2$	1,33	1,500	1,211	55469	—	133	1,433	— 0,10
$^1F_3^0$	55489,1		$(^5\frac{1}{2}, ^3\frac{1}{2})_3^3$	1,10	1,000	1,239	55634	—	145	1,119	— 0,009

$^3P_0^0$	42196,3	$(^1\frac{1}{2}, ^1\frac{1}{2})_0^0$ $(^1\frac{1}{2}, ^1\frac{1}{2})_1^1$	$(^3\frac{1}{2}, ^1\frac{1}{2})_2^0$ $(^3\frac{1}{2}, ^1\frac{1}{2})_1^1$	%	%	%	42470	—	274	%	—
$^3P_1^0$	45000,7			1,120	1,500	1,333	44661	+	340	1,273	— 0,153
$^3P_2^0$	53088,3			1,36	1,500	1,500	52989	+	99	1,413	— 0,053
1P_1	68937,1			—	1,000	1,167	68948	—	11	1,053	—

$$\text{и} \quad \underbrace{\begin{matrix} 5f7p \\ {}^1DFG \quad {}^3DFG \end{matrix}}_{12 \text{ уровней}} \quad \underbrace{\begin{matrix} 5f^2 \\ {}^1SDGI \quad {}^3PFH \end{matrix}}_{13 \text{ уровней}}, \quad (21.3)$$

$$\text{для группы B:} \quad \begin{matrix} 7s^2 \\ {}^1S \end{matrix} \quad \underbrace{\begin{matrix} 6d7s \\ {}^1D \quad {}^3D \end{matrix}}_{4 \text{ уровня}} \quad \underbrace{\begin{matrix} 6d^2 \\ {}^1SDG \quad {}^3PF \end{matrix}}_{9 \text{ уровней}} \quad (21.4)$$

$$\text{и} \quad \underbrace{\begin{matrix} 7s7p \\ {}^1P^{\circ} \quad {}^3P^{\circ} \end{matrix}}_{4 \text{ уровня}} \quad \underbrace{\begin{matrix} 6d7p \\ {}^1(PDF)^{\circ} \quad {}^3(PDF)^{\circ} \end{matrix}}_{12 \text{ уровней}}. \quad (21.5)$$

Все 79 уровней этих конфигураций найдены.

Относительное положение уровней различных конфигураций Th III находится в согласии с их происхождением из уровней соответствующих конфигураций Th IV.

Благодаря близкой прочности связи электронов $5f$, $6d$ и $7s$ в Th IV, что мы уже отмечали выше (стр. 366), получающиеся при добавлении второго электрона уровни оказываются близкими по своей энергии. При добавлении к $5f$ Th IV, $6d$ Th IV и $7s$ Th IV электрона $7s$ мы получаем конфигурации $5f7s$, $6d7s$ и $7s^2$, центры тяжести которых лежат на высоте 5900, 10 000 и 11 900 см^{-1} . При добавлении электрона $7p$ к тем же конфигурациям получаются более высоко лежащие уровни конфигураций $5f7p$, $6d7p$ и $7s7p$, центры тяжести которых также близки друг к другу — 43 700, 48 800 и 54 100 см^{-1} . Мы имеем резкое отличие от случая Ce III (см. табл. 74 и рис. 49, б), для которого уровни конфигураций $4f6s$ и $4f6p$, содержащих электроны $4f$, лежат значительно глубже уровней конфигурации $5d6s$ и $5d6p$, содержащих электрон $5d$. Процесс связывания f -электрона для Th III продвинулся значительно меньше, чем для Ce III, но больше, чем для La II (см. табл. 72 и рис. 49, а), у которого уровни $4f6s$ и $4f6p$ лежат выше, чем уровни $5d6s$, $6s^2$ и $5d6p$, $6s6p$.

Добавление электрона $5f$ к $5f$ Th IV и $6d$ Th IV дает конфигурации $5f6d$ и $5f^2$ Th III. Тот факт, что уровни последней лежат значительно выше, объясняется взаимным отталкиванием электронов $5f$. Только при значительно более глубоком положении терма $5f$ Th IV по сравнению с термом $6d$ Th IV, подобно тому как это имеет место для $4f$ и $5d$ Ce IV, уровни конфигураций $5f^2$ и $5f6d$ могли бы лежать на одной высоте. В согласии с тем, что относительная прочность связи электронов $6d$ в случае Th III больше, чем относительная прочность связи электронов $5d$ в случае Ce III, уровни $6d^2$ Th III лежат значительно глубже, чем уровни $5d^2$ Ce III. Последние относятся к средней группе уровней, а первые — к нижней.

Расположение уровней, возникающих на заданной конфигурации, характеризуется тем, что даже для глубоких конфигураций имеются значительные отступления от нормальной связи, а для более высоких конфигураций связь весьма близка к связи (jj). Это подтверждается измеренными значениями множителей g [127, 129], приведенными в табл. 87 и сопоставленными с теоретическими значениями для обоих крайних случаев — случая связи (LS) и случая связи (jj). При сравнении измеренных значений с теоретическими надо учесть, что при связи (jj) значения g очень чувствительны даже к малым отступлениям от чистой связи (jj).

Можно произвести расчет расположения уровней полуэмпирическим методом, как для случая связи (LS) и (jj), так и для случая промежуточной связи.

При этом значения параметров, входящих в теоретические формулы, вычисляются из опытных данных. При расчете промежуточной связи наилучшие результаты получаются, если одновременно учитывать перемешивание конфигураций одной четности, дающих близко лежащие уровни (конфигураций $5f6d$ и $5f6s$, конфигураций $6d^2$, $6d7s$ и $7s^2$ и конфигураций $6d7p$ и $7s7p$). В табл. 87 приведены результаты подобных расчетов для всех уровней Th III [56]. Помимо значений энергии, приведены и значения g , вычисленные для тех значений параметров, характеризующих промежуточные случаи связи, при которых для уровней энергии получается наилучшее согласие с опытом. Результаты расчетов являются достаточно удовлетворительными. Расхождения вычисленных значений энергии с измеренными не превышают нескольких сот см^{-1} , а вычисленные и измеренные данные значения g согласуются обычно в пределах 0,01—0,03.

С целью иллюстрации отступлений действительного расположения уровней от расположения в предельных случаях и результатов полумпирических расчетов на рис. 63 показано сравнение измеренного расположения уровней с вычисленным для конфигураций $5f6d$ и $5f7s$ Th III. Вычисленные данные относятся к следующим случаям:

1. Связь (LS).
2. Связь (jj).
3. Промежуточная связь без учета перемешивания конфигураций.
4. Промежуточная связь с учетом перемешивания конфигураций.

Для наглядности измеренное расположение уровней дано посередине, а вычисленные — слева и справа от него. Мы видим, что действительное расположение уровней сильно отстает от расположения как в случае связи (LS), так и в случае связи (jj), но близко к вычисленному для промежуточного случая, особенно при учете перемешивания конфигураций.

Применение подобных расчетов в более сложных случаях осуществимо, но требует очень много труда и не является рациональным. Достаточно того, что такие расчеты показывают характер отступлений связи от предельных случаев и позволяют понять, почему очень часто, как мы видим на конкретных примерах, не удастся классифицировать уровни (с уже известными значениями J) по значениям L и S [или по значениям j_1 и j_2 для связи (jj)] и отнести их к определенным конфигурациям. Наличие полных данных для ряда конфигураций Th III ценно именно тем, что эти данные являются типичными для сложных спектров тяжелых элементов, к числу которых относятся и спектры редкоземельных элементов.

В частности, типичным является увеличение отступлений от нормальной связи и приближение к связи (jj) при переходе от более глубоких уровней к более высоким. Это определяется тем, что возбужденные конфигурации содержат обычно электроны, для которых электростатическое взаимодействие сравнительно мало. Примером может служить конфигурация $5f7p$, содержащая электроны $5f$ и $7p$, которые должны слабо взаимодействовать электростатически в силу большого различия этих электронов*). В этом случае связь очень близка к связи (jj), что сразу видно из данных табл. 87 и рис. 62: имеется совершенно явная группировка уровней по значениям j_1, j_2 . Весьма близка к связи (jj) и связь в случае конфигурации $6d7p$ Th III, для которой также отчетливо выступает группировка уровней по значениям j_1, j_2 . Расстояния центров тяжести отдельных групп уровней интересно сравнить с расщеплениями исходных термов $5f^2F$, $6d^2D$ и $7p^2P$ Th IV. Такое сравнение

*) Волновые функции электронов $5f$ и $7p$ имеют совершенно различный вид и мало перекрываются вследствие разницы в значениях l и l' .

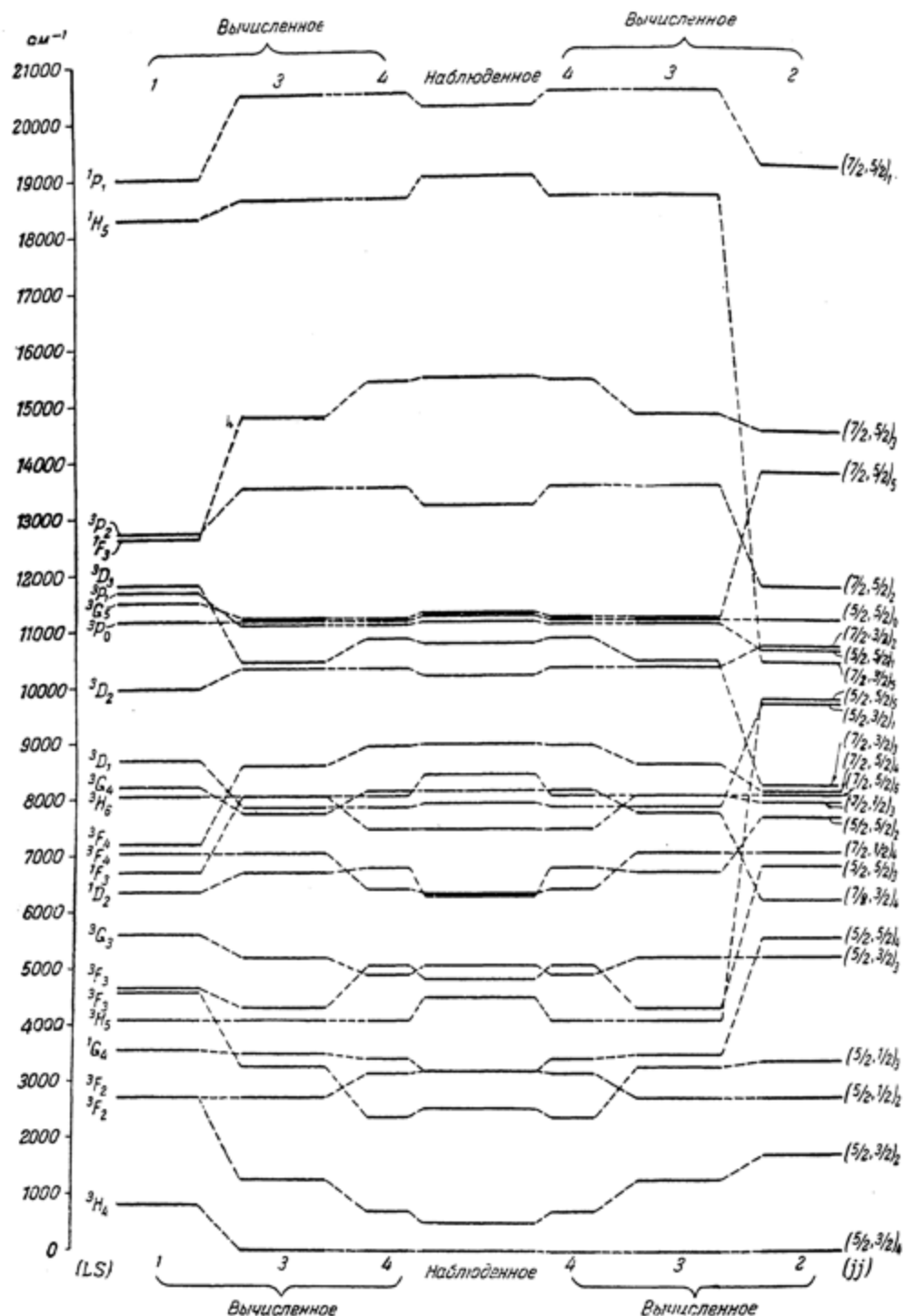


Рис. 63. Сравнение вычисленного и измеренного расположений уровней для конфигураций $5f6d$ и $5f7s$ Th III [56].

За нуль принято наблюдаемое положение уровня ${}^3H_4^0$.

произведено графическим образом на рис. 64. Конфигурации $5f7p$ и $6d7p$ можно получить, с одной стороны, добавляя электрон $7p$ ($l_2=1$, $j_2=1/2, 3/2$) к конфигурациям $5f^2F$ и $6d^2D$ Th IV (левая часть рис. 64), и, с другой — добавляя электроны $5f$ ($l_1=3$, $j_1=5/2, 7/2$) и $6d$ ($l_1=2$, $j_1=3/2, 5/2$) к конфигурации $7p^2P$ Th IV (правая часть рис. 64). Расстояния

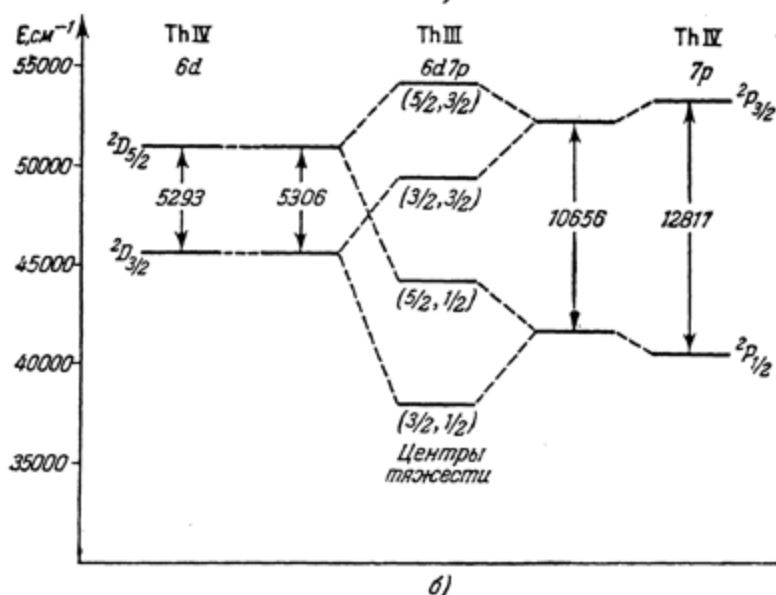
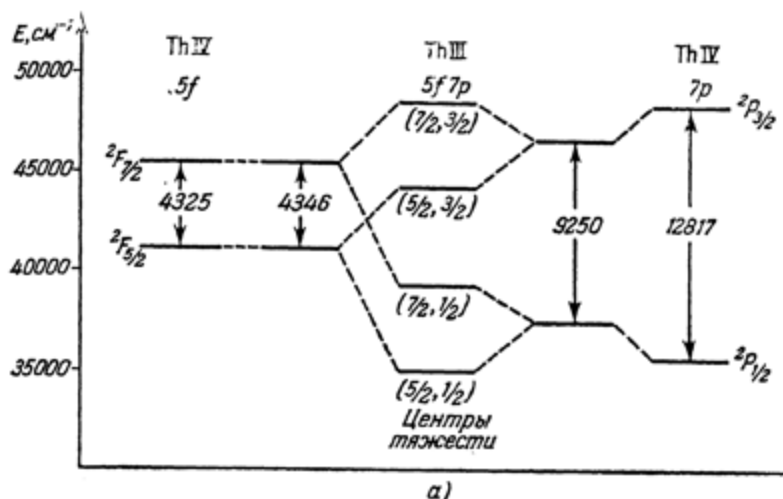


Рис. 64. Сравнение расстояний центров тяжести групп уровней Th III с дублетными расщеплениями Th IV [129].

а) для конфигурации $5f7p$ Th III, б) для конфигурации $6d7p$ Th III.

центров тяжести очень хорошо совпадают с расщеплениями термов 2F и 2D и значительно хуже — с расщеплением терма 2P . Это показывает, что более близким приближением к действительным соотношениям является рассмотрение, при котором к более прочно связанным электронам $5f$ и $6d$ Th IV добавляется менее прочно связанный электрон $7p$ (хотя на первый взгляд и может представляться естественным исходить из терма с большим расщеплением, например из терма $7p^2P$ Th IV).

Расположение уровней для конфигураций Th III можно сравнить и с их расположением для соответствующих конфигураций La II и Ce III. Подобное сравнение показывает, что отступления от нормальной связи для Th III больше. Это вполне естественно, принимая во внимание, что электростатические взаимодействия уменьшаются при увеличении квантовых чисел взаимодействующих электронов, а роль магнитных взаимодействий, наоборот, возрастает при переходе от более легких атомов к более тяжелым.

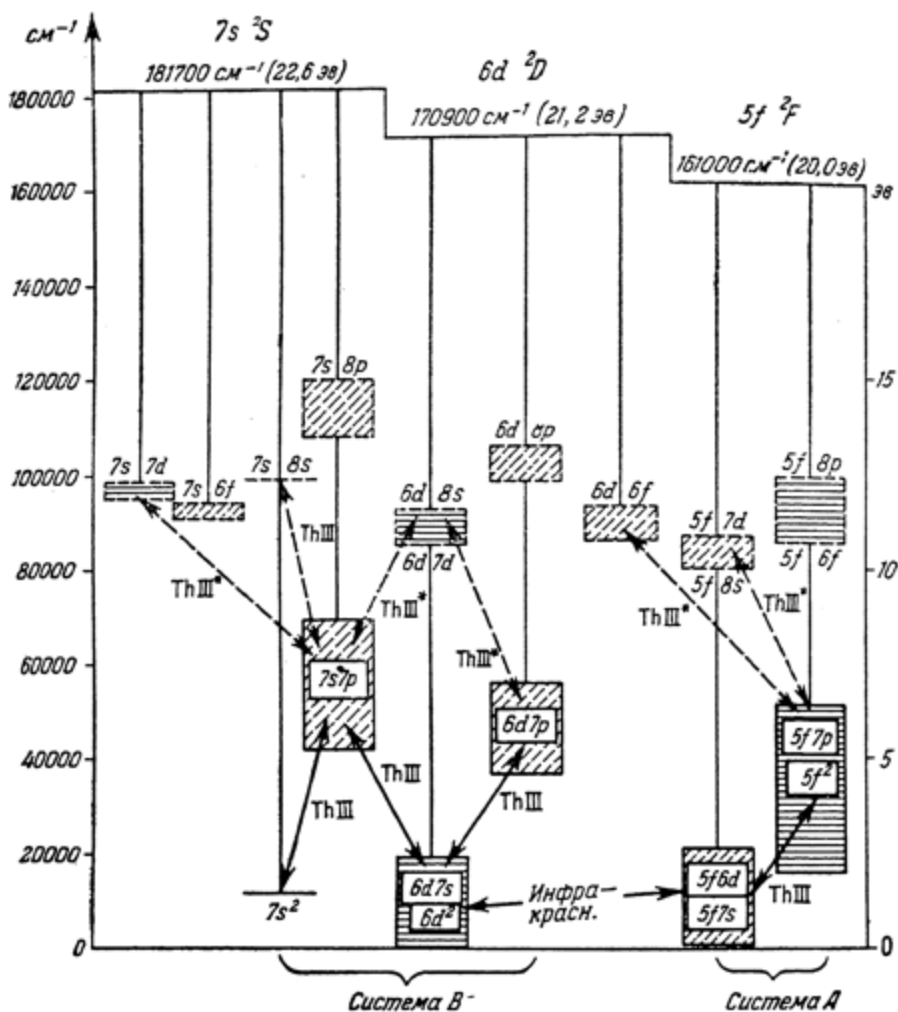


Рис. 65. Общая схема расположения уровней Th III [129].

Как уже указывалось выше, помимо совокупности линий (Th III), которую удалось интерпретировать почти полностью, имеется система легко расширяющихся и смещающихся линий (Th III*), которая пока не интерпретирована. Эти линии естественным образом объясняются как переходы на средние уровни конфигураций $5f^2$, $5f7p$ и $6d7p$, $7s7p$ с высоких уровней конфигураций $5f7d$, $5f8s$, $6d6f$ и $6d8s$, $6d7d$, $7s8s$, $7s7d$. Грубая оценка ожидаемой высоты расположения этих уровней показывает, что они должны лежать примерно от $80\,000$ до $100\,000\text{ cm}^{-1}$ и что границу спектра следует ожидать при $160\,000\text{ cm}^{-1}$ соответствующую потенциалу ионизации 20 эв . На рис. 65

представлена согласно [129] общая схема Th III с указанием границ серий, дающих $5f^2F$, $6d^2D$ и $7s^2S$ Th III. Пунктиром показаны конфигурации и переходы, являющиеся лишь предположительными.

Th II. В чрезвычайно богатом линиями трехэлектронном спектре Th II удалось истолковать около 2000 линий, получающихся при переходах между 160 четными и 147 нечетными уровнями. Интерпретация спектра была независимо произведена двумя группами авторов в работах [124] и [125]. Данные обеих групп авторов оказались в очень хорошем согласии не только в отношении значений энергии уровней и соответствующих множителей g , но и в отношении классификации уровней по значениям L и S и их отнесения к определенным конфигурациям. Некоторые уточнения были произведены Каслером [57], выполнившим расчеты по методу, аналогичному методу Рака в случае Th III (см. стр. 373).

Подобно спектру Th III в спектре Th II имеется две системы переходов — система переходов между нижними нечетными уровнями и верхними четными уровнями (система A) и система переходов между нижними четными уровнями и верхними нечетными уровнями (система B). Обе системы оказались возможным надежным образом связать путем подробного изучения спектра Th II в близкой инфракрасной области от 11 230 до 8660 Å. На рис. 66 (стр. 381) дана диаграмма найденных уровней Th II, а в табл. 88 приведены данные для глубоких уровней. Нечетные уровни конфигураций $5f7s^2$, $5f6d7s$ и $5f6d^2$ являются нижними уровнями системы A , а четные уровни конфигураций $6d7s^2$, $6d^27s$ и $6d^3$ — нижними уровнями системы B . Четные уровни лежат глубже, основной уровень Th II — $6d7s^2^2D_{3/2}$ лежит на 4490 см^{-1} глубже самого низкого нечетного уровня $5f7s^2^2F_{5/2}^o$.

Всего найдено 27 глубоких четных уровней. Два из них, образующие терм 2D , возникают из конфигурации $6d7s^2$, 15 — из конфигурации $6d^27s$ и 10 — из конфигурации $6d^3$. Уровни $6d^27s$ могут быть получены из конфигурации $6d^2$ Th III добавлением электрона $7s$. Для них в таблице указаны исходные уровни этой конфигурации, причем связь в известной степени приближается к связи (jj) — момент оболочки складывается с моментом электрона $7s$. Все уровни, возникающие из уровней конфигурации $6d^2$ Th III, найдены, кроме уровня $6d^2(^1S_0)7s^2S_{1/2}$, который должен лежать значительно выше (см. табл. 87). Из уровней $6d^3$ найдены как раз те, которые можно ожидать лежащими наиболее глубоко (см. табл. 13), — оба квартетных терма и два дублетных терма с наибольшими значениями L . Нужно иметь в виду, что отнесение ряда уровней к определенным конфигурациям является достаточно условным ввиду наличия значительных возмущений. В частности, уровни $6d7s^2a^2D_{3/2}$ и $6d^27sa^4F_{3/2}$ и уровни $6d7s^2a^2D_{5/2}$ и $6d^27sa^4F_{5/2}$ образуют две пары, для которых это проявляется весьма отчетливо. Для каждой пары сумма измеренных значений g хорошо совпадает с теоретической суммой при значительных расхождениях для индивидуальных g :

$$\left. \begin{aligned} g_{\text{изм}}(^2D_{3/2}) + g_{\text{изм}}(^4F_{3/2}) &= 0,639 + 0,586 = 1,225, \\ g_{\text{теор}}(^2D_{3/2}) + g_{\text{теор}}(^4F_{3/2}) &= 0,800 + 0,400 = 1,200 \end{aligned} \right\} \quad (21.6)$$

и

$$\left. \begin{aligned} g_{\text{изм}}(^2D_{5/2}) + g_{\text{изм}}(^4F_{5/2}) &= 1,163 + 1,076 = 2,239, \\ g_{\text{теор}}(^2D_{5/2}) + g_{\text{теор}}(^4F_{5/2}) &= 1,200 + 1,029 = 2,229. \end{aligned} \right\} \quad (21.7)$$

Наряду с этим взаимное возмущение уровней с одинаковыми J приводит к их смещению, благодаря чему уровень $^4F_{3/2}$ оказывается лежащим выше

Таблица 88

Глубокие уровни энергии Th II

Четные уровни (группа B)				
исходный уровень Th III 6d ²	обозначение	энергия	g	
			изм	теор.
6d 7s ²				
	a ² D _{3/2}	0,0	0,639	0,800
	2D _{3/2}	4113,36	1,163	1,200
6d ² 7s				
3F ₂	a ⁴ F _{3/2}	1521,91	1,076	1,029
3F ₂	4F _{3/2}	1859,94	0,586	0,400
3F ₃	4F _{7/2}	4146,57	1,232	1,238
3F ₄	4F _{5/2}	6213,55	1,312	1,333
3P ₀	a ⁴ P _{1/2}	6244,30	2,112	2,667
3P ₁	a ² P _{3/2}	7828,61	1,254	0,667
3P ₂	4P _{3/2}	8018,19	1,608	1,733
3P ₁	2P _{3/2}	8460,39	0,968	1,333
3F ₃	a ² F _{5/2}	8605,85	0,986	0,857
3P ₂	4P _{5/2}	9061,08	1,419	1,600
1G ₄	a ² G _{7/2}	9711,95	0,953	0,889
1G ₄	2G _{3/2}	10379,12	1,150	1,111
1D ₂	b ² D _{3/2}	12219,95	0,977	0,800
3F ₄	a ² F _{7/2}	12570,58	1,131	1,143
1D ₂	2D _{5/2}	13250,50	1,245	1,200
6d ³				
	b ⁴ F _{3/2}	7001,42	0,800	0,400
	4F _{3/2}	9400,94	1,034	1,029
	4F _{7/2}	10855,34	1,166	1,238
	4F _{5/2}	13248,68	1,242	1,333
	b ⁴ P _{1/2}	14349,49	2,555	2,667
	4P _{3/2}	15236,64	1,592	1,733
	a ² H _{1/2}	15305,06 *)	1,006	0,909
	4P _{5/2}	15787,02	1,571	1,600
	a ² H _{11/2}	16198,02 *)	1,090	1,091
	b ² G _{5/2}	16818,15 **)	0,89	0,889

Таблица 88 (продолжение)

Нечетные уровни (группа А)

исходный уровень Th III 5f 6d	обозначение	энергия	g	
			изм.	теор.
5f 7s ²				
	$a^2 F_{5/2}^{\circ}$	4490,29	0,856	0,857
	$2 F_{7/2}^{\circ}$	8378,85	1,132	1,143
5f 6d 7s				
$3H_4$	$a^4 H_{7/2}^{\circ}$	6168,38	0,718	0,667
$3F_2$	$a^4 F_{3/2}^{\circ}$	6691,44	0,492	0,400
$3H_4$	$4 H_{9/2}^{\circ}$	6700,19	1,018	0,970
$3F_2$	$4 F_{5/2}^{\circ}$	7331,51	1,061	1,029
$1G_4$	$a^2 G_{7/2}^{\circ}$	9209,29	0,911	0,889
$1G_4$	$2 G_{9/2}^{\circ}$	9238,04	1,086	1,111
$3G_3$	$a^4 G_{5/2}^{\circ}$	9585,41	0,601	0,571
$3F_3$	$4 F_{7/2}^{\circ}$	9720,30	1,173	1,238
$3H_5$	$4 H_{11/2}^{\circ}$	10189,10	1,128	1,133
$3H_5$	$a^2 H_{9/2}^{\circ}$	10572,09	0,931	0,909
$1D_2$	$a^2 D_{5/2}^{\circ}$	10673,16	1,088	1,200
$3G_3$	$4 G_{7/2}^{\circ}$	11116,61	0,983	0,984
$3D_1$	$a^4 D_{3/2}^{\circ}$	11576,43	0,832	1,200
$3D_1$	$4 D_{1/2}^{\circ}$	11725,55	0,255	0,000
$3F_3$	$b^2 F_{5/2}^{\circ}$	12472,18 *)	0,982	0,857
$3F_4$	$4 F_{9/2}^{\circ}$	12488,34	1,254	1,333
$1D_2$	$2 D_{3/2}^{\circ}$	12902,42	1,167	0,800
$3H_6$	$4 H_{13/2}^{\circ}$	13406,51	1,231	1,231
$3G_4$	$4 G_{9/2}^{\circ}$	13469,00	1,185	1,172
$3G_4$	$b^2 G_{7/2}^{\circ}$	13818,37	1,153	0,889
$3H_6$	$2 H_{11/2}^{\circ}$	14484,37	1,09	1,091
$3D_2$	$4 D_{5/2}^{\circ}$	14545,59	1,339	1,371
$3F_4$	$2 F_{7/2}^{\circ}$	14791,00	0,862	1,143
$3P_1$	$a^4 P_{3/2}^{\circ}$	15144,78 *)	1,366	1,733
$3P_0$	$4 P_{1/2}^{\circ}$	15324 ***)	2,58	2,667
$3G_5$	$4 G_{11/2}^{\circ}$	15349,93	1,267	1,273
$3D_3$	$4 D_{7/2}^{\circ}$	15453,06	1,296	1,429

Таблица 88 (продолжение)

Нечетные уровни (группа A)				
исходный уровень Th III 5f 6d	обозначение	энергия	g	
			изм.	теор.
5f 6d 7s (продолжение)				
3D_2	$b^2 D_{3/2}^\circ$	15710,92 *)	—	0,800
3D_3	$^2 D_{3/2}^\circ$	16033,05	1,07	1,200
3G_5	$^2 G_{9/2}^\circ$	17272,34	1,083	1,111
3P_2	$^4 P_{3/2}^\circ$	17460,70 **)	1,51	1,600
1F_3	$c^2 F_{7/2}^\circ$	18974 ***)	1,12	1,143
1F_3	$^2 F_{5/2}^\circ$	19248,32	0,931	0,857
1H_5	$b^2 H_{7/2}^\circ$	20990 ***)	0,96	0,909
1H_5	$^2 H_{11/2}^\circ$	22015 ***)	1,09	1,091
5f 6 d ²				
	$b^4 H_{7/2}^\circ$	12485,71 **)	0,84	0,667
$a^4 I_{9/2}^\circ$		14275,61	0,791	0,727
	$^4 H_{9/2}^\circ$	15242,90 **)	1,00	0,970
$^4 I_{11/2}^\circ$		16564,63 **)	0,98	0,965
	$^4 H_{11/2}^\circ$	17771,10 **)	1,10	1,133
$^4 I_{13/2}^\circ$		18816,93 **)	1,10	1,108
	$^4 H_{13/2}^\circ$	19912,37 **)	1,16	1,231

*) Только по данным [125].

**) Только по данным [124].

***) По данным [57].

*) Только по данным [125].

**) Только по данным [124].

***) По данным [57].

уровня $^4F_{3/2}$. Примерное расположение уровней без учета возмущений и их действительное расположение в результате возмущений изображены на рис. 67 *). Наличие значительных возмущений проявляется и в аномалиях интенсивностей. Это вполне понятно, — благодаря возмущениям дублетные уровни $^2D_{3/2}$ и $^2D_{5/2}$ приобретают в значительной степени свойства кватертных уровней $^4F_{3/2}$ и $^4F_{5/2}$ и наоборот.

Наиболее глубокие нечетные уровни возникают из конфигураций 5f7s² и 5f6d7s. Первая из них дает два уровня, образующих терм 2F , а вторая — 39 уровней (из их числа найдено 35), исходными для которых являются уровни конфигурации 5f6d Th III (см. табл. 87). Далее найдено семь уровней

*) При этом предположено, что для первоначального расположения уровней 4F выполняется правило интервалов и что при учете возмущений уровни сдвигаются (отталкиваются) на равные величины.

этих уровней с глубокими четными уровнями дают систему *B*, в которой наиболее интенсивными являются линии

$$6d^2(^3F)7s\ ^4F - 6d^2(^3F)7p\ ^4(DFG)^{\circ}. \quad (21.8)$$

12 уровней триады $^4(DFG)^{\circ}$ можно более или менее уверенно выделить среди уровней, лежащих на высоте от 36 400 до 44 700 см^{-1} . Эта высота соответствует энергии возбуждения электрона $7s$ около 36 000 см^{-1} , что находится в согласии с данными для Th III и Th IV, для которых эта энергия порядка 40 000 см^{-1} .

Мы не приводим табличных данных для средних и высоких уровней Th II и ограничиваемся тем, что на рис. 66 даем схему уровней Th II.

Th I. Нормальным термом для Th I является, согласно частичной интерпретации этого спектра, $6d^27s^2\ ^3F$ [41]. Более подробных данных об истолковании спектра Th I опубликовано не было.

Рассмотрение спектров тория мы закончим разбором вопроса об относительной прочности связи электронов $5f$ и $6d$ на основе сопоставления данных для Th II, Th III, Th IV. В табл. 89 приведены взятые из табл. 86—88 данные, позволяющие произвести такое сравнение [129]. За меру относительной прочности связи электронов $5f$ и $6d$ принята разность δ центров тяжести конфигураций, отличающихся лишь заменой электрона $5f$ на электрон $5d$ и содержащих помимо этих электронов лишь электроны $7s$. Табл. 89 наглядно показывает, как постепенно упрочняется связь электрона $5f$ по сравнению с электроном $6d$.

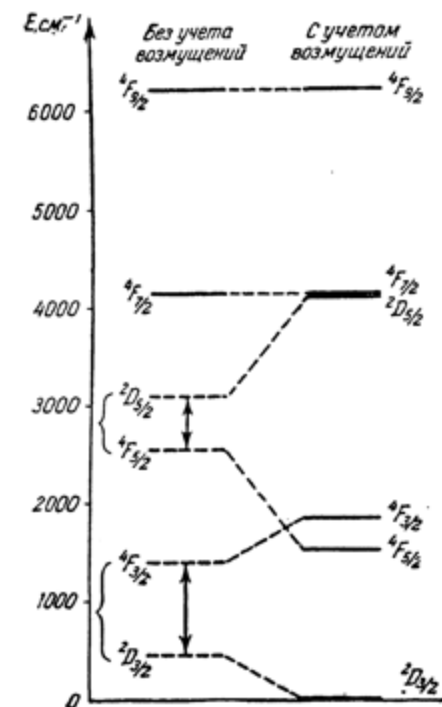


Рис. 67. Расположение глубоких уровней Th II без учета и с учетом возмущений [125].

Мы можем сравнить эти данные с соответствующими данными для относительной прочности связи электронов $4f$ и электронов $5d$ у лантана и церия, также приведенными в табл. 89. К сожалению, отсутствуют данные для La I и La III и для Ce II, что не позволяет произвести полное сопоставление. Тем не менее, имеющиеся данные с достаточной убедительностью показывают, что для начала ряда актиноидов процесс связывания f -электронов происходит медленнее, чем в начале ряда лантаноидов. Большую прочность связи f -электрона в Ce по сравнению с Th мы уже подчеркивали и раньше (см. стр. 366 и 372). Здесь уместно отметить, что благодаря меньшей прочности связи f -электрона в случае Th нет полной аналогии между двумя системами переходов для церия и тория. Для церия имеется два рода глубоких конфигураций: содержащие группу f^2 и содержащие группы fd и fs . Для тория также имеется два рода глубоких конфигураций: содержащие группы fd и fs и содержащие в отличие от церия группы d^2 , ds и s^2 . Аналогичные конфигурации церия, содержащие группы d^2 , ds и s^2 , лежат значительно выше. Таким образом, вместо конфигураций типа f^2 и fd церия для тория мы получаем конфигурации типа fd и d^2 — имеется «отставание» на один f -электрон.

Таблица 89

Относительная прочность связи f - и d -электронов для разных ступеней ионизации атомов Th, La и Ce

Элемент	Спектр	Для f -электронов		Для d -электронов		Разность $\delta = E_d - E_f$	
		уровни энергии	центр тяжести E_f	уровни энергии	центр тяжести E_d	в см^{-1}	в эв
Th	Th II	$5f7s^2 \begin{cases} {}^2F_{7/2} & 4491 \\ {}^2F_{5/2} & 8379 \end{cases}$	6712	$6d7s^2 \begin{cases} {}^2D_{3/2} & 0 \\ {}^2D_{5/2} & 4113 \end{cases}$	2468	-4244	-0,52
	Th III	$5f7s \begin{cases} {}^3F_2 & 3991 \\ {}^3F_3 & 3337 \\ {}^3F_4 & 7121 \end{cases}$	5114	$6d7s \begin{cases} {}^3D_1 & 5461 \\ {}^3D_2 & 7113 \\ {}^3D_3 & 9891 \end{cases}$	8079	+ 2965	+ 0,37
	Th IV	$5f \begin{cases} {}^2F_{5/2} & 0 \\ {}^2F_{7/2} & 4325 \end{cases}$	2479	$6d \begin{cases} {}^2D_{3/2} & 9193 \\ {}^2D_{5/2} & 14486 \end{cases}$	12369	+ 9898	+ 1,22
La	La II	$4f6s \begin{cases} {}^3F_2 & 14148 \\ {}^3F_3 & 14375 \\ {}^3F_4 & 15699 \end{cases}$	14888	$5d6s \begin{cases} {}^3D_1 & 1394 \\ {}^3D_2 & 1895 \\ {}^3D_3 & 2592 \end{cases}$	2120	-12768	- 1,58
	Ce III	$4f6s \begin{cases} {}^3F_2 & 15928 \\ {}^3F_3 & 16187 \\ {}^3F_4 & 18197 \end{cases}$	16987	$5d6s \begin{cases} {}^3D_1 & 60057 \\ {}^3D_2 & 60732 \\ {}^3D_3 & 62272 \end{cases}$	61316	44329	+ 5,49
Ce	Ce IV	$4f \begin{cases} {}^2F_{5/2} & 0 \\ {}^2F_{7/2} & 2253 \end{cases}$	1287	$5d \begin{cases} {}^2D_{3/2} & 49737 \\ {}^2D_{5/2} & 52226 \end{cases}$	51280	49943	+ 6,19

Уран (U, $Z = 92$)

Уран в ряду актиноидов является аналогом неодима в ряду лантаноидов. Спектр урана чрезвычайно сложен и представляет собой типичный спектр редкоземельного элемента. В дуге с большой интенсивностью возбуждаются линии U II, а линии U I сосредоточены в основном в длинноволновой области; в области длин волн короче 2900 Å они вообще отсутствуют. Это указывает на то, что ионизационный потенциал U I составляет около 4 эв. Как уже указывалось в § 14, в спектре U I измерено рекордное число линий — свыше 9000 в области от 11 000 до 2900 Å. Число линий в спектре U II также очень велико. В настоящее время дана предварительная интерпретация спектра U I [131, 107] и U II [132] и установлены нормальные конфигурации $5f^3 7s^2$ для U II и $5f^3 6d 7s^2$ для U I.

Как в случае U II, так и в случае U I число глубоких нижних уровней, которые удалось найти, невелико; но зато установлено очень большое число

комбинирующих с ними верхних уровней. Характерным является присутствие значительного числа уровней с большими значениями J ($J=6, 7, 8, 9$ для UI и $J=11/2, 13/2, 15/2$ для UII). Это определяется наличием смешанных конфигураций, содержащих группу $5f^3$ в комбинации с электронами $6d$ и $7p$, благодаря чему возникают термы с большими значениями L .

Спектры, соответствующие более высоким ступеням ионизации атома урана, начиная со спектра $UIII$, пока не интерпретированы, поэтому мы ограничимся рассмотрением спектров UII и UI .

UII. В спектре UII интерпретировано около 750 линий, распадающихся на две системы [132]. К первой системе относится 110 линий, возникающих при переходах между 7 четными нижними и 8 нечетными средними уровнями и между этими средними уровнями и 17 четными верхними уровнями. Мы имеем группу, содержащую 32 уровня (группа A).

Ко второй системе относятся все остальные линии (свыше 630 линий), получающиеся при переходах между 16 нечетными нижними уровнями и 115 четными верхними уровнями. Мы имеем группу, содержащую 131 уровень (группа B). Пока не удалось найти связи между этими двумя группами уровней.

На рис. 68, a дана диаграмма найденных уровней. Нижние уровни группы A принадлежат конфигурациям $5f^4(^6I)7s$ и $5f^4(^6I)6d$. Данные для них приведены в табл. 90. Эти уровни совершенно аналогичны по своему расположению самым глубоким уровням $NdII$ (см. табл. 75), а именно: первым четырем уровням конфигурации $4f^46s$ и первым трем уровням конфигурации $4f^45d$.

Расстояние между уровнями для UII больше, чем для $NdII$, как и следует ожидать для более тяжелого элемента. Измеренные значения множителей g находятся в удовлетворительном согласии с теоретическими значениями. Как и в случае $NdII$, связь s -электрона с оболочкой f^4 явно соответствует связи типа $(J'f)$.

Нечетные уровни, комбинирующие с уровнями $5f^47s$ и $5f^46d$, несомненно принадлежат конфигурации $5f^47p$. В отличие от случая неодима, где число аналогичных уровней конфигурации $4f^46p$ велико, удалось достаточно надежным образом установить лишь 8 уровней, лежащих на высоте от 26 000 до 30 000 $см^{-1}$ (по отношению к $5f^46s(^6I_{7/2})$ и имеющих значения J от $7/2$ до $11/2$). Эти уровни в свою очередь комбинируют с 17 высокими уровнями, лежащими между 51 000 и 61 000 $см^{-1}$ и имеющими значения $J=9/2$. Высокие уровни с другими значениями J не могли быть надежно установлены по их комбинациям со средними уровнями.

Нижние нечетные уровни группы B , данные для которых приведены в табл. 90, принадлежат конфигурациям $5f^37s^2$, $5f^36d7s$ и $5f^36d^2$. Для них исходным термом, несомненно, является терм $5f^3^4I$. Характерными для этих уровней оказываются большие значения L , доходящие до 9 для терма 6M , который может получиться лишь за счет конфигурации $5f^36d^2$ и для которого найдены два нижних уровня. Для самого глубокого терма 4I конфигурации $5f^37s^2$ также найдены два нижних уровня. Остальные нижние уровни группы B принадлежат конфигурации $5f^36d7s$, и для них с достаточной уверенностью можно указать исходные уровни конфигурации $5f^3(^4I)6d$, дающей две пентады термов $GHIKL$, квинтетную и триплетную,

$$5f^3(^4I)6d \quad ^3GHIKL \quad ^5GHIKL. \quad (21.9)$$

Наиболее глубокие квинтетные уровни 5L_6 , 5L_7 , 5K_8 , 5K_6 , 5I_4 , 5H_8 и являются исходными. При добавлении s -электрона каждый из них дает два

Таблица 90

Глубокие уровни U II и U I

U II				
Группа А				
исходный уровень	обозначение	энергия	$g_{\text{изм}}$	$g_{\text{теор}}$
$5f^4 7s$				
$5I_4$	$\left\{ \begin{array}{l} 6I_{7/2} \\ 6I_{9/2} \end{array} \right.$	0,00	0,48	0,444
		1052,65	0,83	0,828
$5I_5$	$\left\{ \begin{array}{l} 6I_{11/2} \\ 4I_{9/2} \end{array} \right.$	3683,82	1,03	1,035
		3759,55	0,81	0,727
$5f^4 6d$				
$5I$	$6L_{11/2}$	7850,08	0,67	0,615
	$6L_{13/2}$	10728,59	0,88	0,851
	$6K_{9/2}$	11547,90	0,66	0,545
Группа В				
$5f^3 7s^2$				
	$4I_{9/2}^{\circ}$	0,00	0,75	0,727
	$4I_{13/2}^{\circ}$	4420,85	0,93	0,965
$5f^3 6d 7s$				
$5L_6$	$6L_{11/2}^{\circ}$	289,04	0,66	0,615
$5K_5$	$6K_{9/2}^{\circ}$	914,75	0,60	0,545
$5L_6$	$6L_{13/2}^{\circ}$	1749,12	0,84	0,851
$5K_5$	$6K_{11/2}^{\circ}$	2294,71	0,86	0,839
$5H_3$	$6H_{9/2}^{\circ}$	4706,20	0,45	0,286
$5L_7$	$6L_{15/2}^{\circ}$	5259,70	0,99	1,004
$5I_4$	$6I_{7/2}^{\circ}$	5401,49	0,67	0,444
$5K_6$	$6K_{13/2}^{\circ}$	5526,72	1,02	1,015
$5H_3$	$6H_{7/2}^{\circ}$	5667,30	0,72	0,825
$5K_6$	$4K_{11/2}^{\circ}$	5790,65	0,84	0,769
$5L_7$	$4L_{13/2}^{\circ}$	6283,43	0,79	0,800
$5I_4$	$6I_{9/2}^{\circ}$	6445,01	0,85	0,828
$5f^3 6d^2$				
	$6M_{13/2}^{\circ}$	4585,44	0,79	0,667
	$6M_{15/2}^{\circ}$	8394,39	0,95	0,863

Таблица 90 (продолжение)

UI

Группа В

исходный уровень	обозначение	энергия	$g_{\text{изм}}$	$g_{\text{теор}}$
$5f^36d7s^2$				
	$^5L_6^{\circ}$	0,00	0,75	0,714
	$^5K_5^{\circ}$	620,03	0,73	0,667
	$^5L_7^{\circ}$	3800,83	0,92	0,911
	$^5H_3^{\circ}$	3868,4	—	0,500
	$^5K_6^{\circ}$	4275,75	0,91	0,905
	$^5J_4^{\circ}$	4453,4	0,67	0,600
	$^5H_4^{\circ}$	5991,3	0,86	0,900
$5f^36d^27s$				
	$^7K_5^{\circ}$	5762,0	0,82	0,767
$^6M_{13/2}$	$^7M_6^{\circ}$	6249,04	0,62	0,571
	$^7K_6^{\circ}$	7005,5	0,97	0,976
$^6M_{13/2}$	$^7M_7^{\circ}$	8118,64	0,81	0,804
Прочие уровни				
		3	7103,9	
	$^5K_7^{\circ}?$	7	7326,1	
	$^5L_8^{\circ}?$	8	7645,6	
	$^7K_7^{\circ}?$	7	10347,3	
	$^8K_8^{\circ}?$	8	10685,7	
		5	11545,4	
		9	13127,9	

уровня — $J' + \frac{1}{2}$ и $J' - \frac{1}{2}$, расстояние между которыми составляет

$$\begin{array}{cccccc}
 \begin{array}{c} ^5L_6 \\ \swarrow \searrow \\ ^6L_{11/2} \quad ^6L_{13/2} \end{array} &
 \begin{array}{c} ^5L_7 \\ \swarrow \searrow \\ ^6L_{15/2} \quad ^4L_{13/2} \end{array} &
 \begin{array}{c} ^5K_8 \\ \swarrow \searrow \\ ^6K_{9/2} \quad ^6K_{11/2} \end{array} &
 \begin{array}{c} ^5K_6 \\ \swarrow \searrow \\ ^6K_{13/2} \quad ^4K_{11/2} \end{array} &
 \begin{array}{c} ^5J_4 \\ \swarrow \searrow \\ ^6J_{7/2} \quad ^6J_{9/2} \end{array} &
 \begin{array}{c} ^5H_8 \\ \swarrow \searrow \\ ^6H_{5/2} \quad ^6H_{7/2} \end{array}
 \end{array}
 \quad (21.10)$$

$$1460 \text{ см}^{-1} \quad 1024 \text{ см}^{-1} \quad 1380 \text{ см}^{-1} \quad 264 \text{ см}^{-1} \quad 1044 \text{ см}^{-1} \quad 961 \text{ см}^{-1}$$

За исключением пары, возникающей из 5K_6 , все расстояния порядка 1000 см^{-1} *). Мы имеем, так же как и в случае конфигурации $5f^47s$, тип связи, близкой

*) Повидимому, по этой причине уровень $5790,65 \text{ см}^{-1}$ не был классифицирован как $5f^36d(^6K_6)7s(^4K_{11/2})$ [132]. Однако другие данные указывают на правильность такой интерпретации.

к связи ($J'J$). Значения g для уровней $5f^8 6d 7s$ не могут являться критерием типа связи, так как мало отличаются в обоих случаях. Имеющиеся расхождения измеренных и теоретических значений того же порядка, что и разности $g_{LS} - g_{JJ}$; однако для классификации уровней знание значений g дает достаточно хороший критерий, несмотря на имеющиеся расхождения. Например, для уровней 289,04 и 2294,71 см^{-1} мы имеем опытные значения g , равные 0,66 и 0,86, а теоретические значения равны

$$g_{LS} = \begin{matrix} {}^6I_{11/2} & {}^4I_{11/2} & {}^6K_{11/2} & {}^4K_{11/2} & {}^6L_{11/2} \end{matrix} \quad (21.11)$$

$$g_{LS} = 1,035 \quad 0,965 \quad 0,839 \quad 0,769 \quad 0,615$$

Интерпретация этих уровней как ${}^6L_{11/2}$ и ${}^6K_{11/2}$ является весьма естественной. Значительные расхождения измеренных и теоретических значений g для уровней ${}^6I_{11/2}$ и ${}^6H_{11/2}$, классификация которых не вызывает сомнений, представляют пример отступлений, часто наблюдающихся в случаях, когда теоретические значения g меньше 0,5.

115 четных высоких уровней группы B , комбинирующих с нечетными глубокими уровнями, лежат на высоте от 20 500 до 39 500 см^{-1} (помимо одного более глубокого уровня 18 200 см^{-1}). Они, несомненно, принадлежат в первую очередь конфигурациям $5f^8 7s 7p$ и $5f^8 6d 7p$. Для уровней этих конфигураций наиболее вероятными должны быть переходы

$$5f^8 7s^2 - 5f^8 7s 7p, \quad (21.12)$$

$$5f^8 6d 7s - 5f^8 7s 7p \quad (21.13)$$

и

$$5f^8 6d 7s - 5f^8 6d 7p. \quad (21.14)$$

Значения g для высоких уровней группы B лежат в сравнительно узких пределах от 0,75 до 1,15, как этого и следует ожидать для квартетных и секстетных термов с большими значениями L и J . Однако классификация верхних уровней по значениям L и S вряд ли имеет смысл, как и в ряде других рассмотренных нами случаев, вследствие несомненно значительных отступлений от нормальной связи, возможного наличия перемешивания конфигураций и взаимных возмущений уровней с одинаковыми значениями J . Значительно существеннее задача установления относительного положения уровней групп A и B . Диаграмма уровней (рис. 68, a) построена в предположении, что самые глубокие уровни обеих групп лежат на одной высоте. При подобном предположении не будут наблюдаться переходы в области спектра от 7000 до 2500 \AA (т. е. от 14 000 до 40 000 см^{-1}) между четными уровнями одной группы и нечетными уровнями другой, так как они должны попадать в инфракрасную и в далекую ультрафиолетовую области спектра. Это хорошо видно из общей схемы расположения уровней, приведенной на рис 69. Ожидаемые переходы обозначены пунктирными стрелками. Небольшой сдвиг уровней группы B вверх (на несколько тысяч см^{-1}) должен привести к появлению подобных переходов в области длин волн, заключенных в интервале от 2500 до 7000 \AA . При смещении этих уровней вниз больше чем на 5000 см^{-1} можно ожидать переходов в области длин волн короче 7000 \AA . Вероятнее всего, что уровни группы B лежат на несколько тысяч см^{-1} ниже уровней группы A и, таким образом, основным уровнем II является уровень $5f^8 7s^2 {}^4I_{11/2}$. Переходы между уровнями обеих групп должны наблюдаться в инфракрасной области спектра [183].

UI. В спектре UI интерпретировано около 2000 линий в области спектра от 11 400 до 2900 \AA , в том числе значительное большинство наиболее интенсивных линий. Найдено 18 глубоких нечетных уровней, комбинирующих с 275 высокими четными уровнями.

На рис. 68, б дана диаграмма найденных уровней, а в табл. 90 приведены данные для глубоких уровней UI. Наиболее глубокие уровни можно с достаточной уверенностью приписать конфигурациям $5f^8 6d 7s^2$ и $5f^8 6d^2 7s$. Уровни M, для которых $L=9$, могут возникать только из последней конфи-

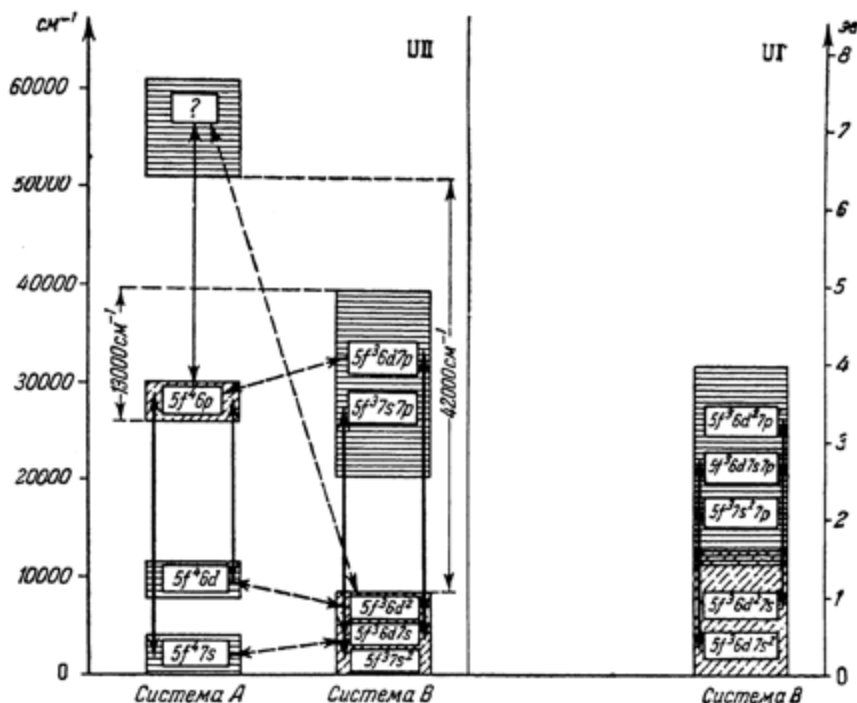


Рис. 69. Общая схема расположения уровней UII и UI [132, 133].

гурации. Наличие глубоких квинтетных уровней при отсутствии более глубоких септетных уровней свидетельствует об их принадлежности конфигурации $5f^8 6d 7s^2$, дающей термы [см. (21.9)]

$$5f^8(^4I)6d7s^2 \quad {}^8G_{HKL} \quad {}^5G_{HKL}, \quad (21.15)$$

из которых именно 5L и 5K должны лежать глубже всего. Измеренные значения g достаточно хорошо согласуются с теоретическими.

Расположение уровней $5f^8 6d 7s^2$ UI можно сопоставить с расположением уровней $5f^8 6d 7s^2$ UII (рис. 70). Можно ожидать, что центры тяжести пар уровней (21.10) конфигурации $5f^8 6d 7s$ UII, соответствующие положению исходных уровней $5f^8 6d$ UII, будут примерно совпадать с положением уровней $5f^8 6d 7s^2$ UI. Действительно, мы имеем следующие значения (центр тяжести уровней 5L_6 принят за нуль):

Уровни	5L_6	5L_7	5K_5	5K_6	5I_4	5H_3
Центры тяжести для UII	0	4555	594	4568	4908	4187
Уровни UI	0	3800	620	4276	4453	3886

Принимая во внимание сложность рассматриваемых конфигураций, следует считать совпадение очень хорошим. Последовательность самых глубоких уровней термов L , K , I и H такая же:

$$\left. \begin{array}{l} 5f^3 6d 7s \text{ UI } {}^6L_{11/2}, {}^6K_{1/2}, {}^6H_{3/2}, {}^6I_{7/2} \\ 5f^3 6d 7s^2 \text{ UII } {}^6L_6, {}^6K_6, {}^6H_8, {}^6I_4 \end{array} \right\} \quad (21.16)$$

Уровни 1M_6 и 1M_7 конфигурации $5f^3 6d^2 7s$ по всем данным имеют в качестве исходного терм $5f^3 6d^2 {}^6M_{15/2}$ UII.

Классификация нечетных уровней UI, лежащих выше 7100 см^{-1} , не может быть проведена (помимо уровня $8118,64 \text{ см}^{-1}$) достаточно уверенным образом, так как уровни UII, которым они должны соответствовать, не найдены и неизвестны значения g .

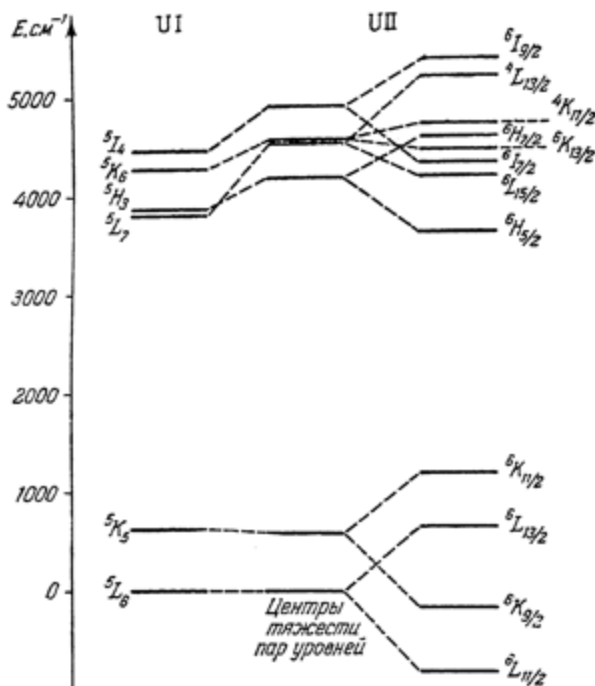


Рис. 70. Сравнение расположения глубоких уровней UI и UII [132].

связаться к конфигурациям $5f^3 6d 7s^2 p$, $5f^3 7s^2 7p$ и $5f^3 6d^2 7p$, дающим огромное число уровней. Это вполне объясняет чрезвычайную сложность спектра. Значения g определены лишь для небольшого числа уровней. За немногими исключениями они близки к 0,9 — 1,0 и группируются в том же интервале, что и в случае четных уровней UII.

На рис. 69 дана общая схема расположения уровней UI в сопоставлении со схемой уровней UII. Как и в случае лантаноидов, уровни конфигураций, содержащих p -электроны, лежат для нейтрального атома глубже, чем для ионизованного.

Для UI в отличие от UII найдена лишь одна система переходов. Наряду с этой системой можно ожидать второй системы, соответствующей переходам между уровнями конфигураций $5f^4 7s^2$, $5f^4 6d 7s$ и $5f^4 7s 7p$, $5f^4 6d 7p$, получающихся путем добавления электронов $7s$ и $7p$ к конфигурациям $5f^4 7s$

В табл. 90 для них указаны значения J и дана (под вопросом) возможная их интерпретация [131]. Детальное истолкование этих уровней не представляется особенно существенным, так как имеющиеся данные о наиболее глубоких уровнях UI и UII уже позволяют сделать однозначные заключения о наличии конфигураций, содержащих группу $5f^3$, и выяснить взаимное расположение уровней конфигураций $5f^3 7s^2$, $5f^3 6d 7s$ и $5f^3 6d^2$ для UII и $5f^3 6d 7s^2$ и $5f^3 6d^2 7s$ для UI.

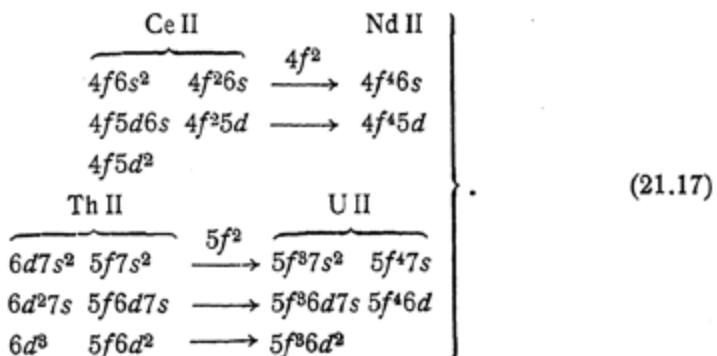
Верхние четные уровни UI, комбинирующие с нижними нечетными уровнями и расположенные на высоте от $13\,500$ до $33\,600 \text{ см}^{-1}$, должны отно-

и $5f^4 6d$. Именно такие переходы несомненно имеют место в случае Nd I, для которого конфигурация $4f^4 6s^2$ является нормальной (см. стр. 324). Тот факт, что для UI этих переходов обнаружить не удалось, указывает на то, что нормальной конфигурацией UI является $5f^3 6d 7s^2$, дающая основной уровень 3L_6 , а уровни конфигурации $4f^4 6s^2$ лежат выше и переходы на них не играют существенной роли.

Возможно, этими переходами объясняются те интенсивные линии спектра UI (около 30), которые пока не удалось интерпретировать. Не исключено также, что вторая система переходов, аналогичная переходам между уровнями группы A для UII, лучше получается при иных условиях возбуждения, чем применявшиеся до сих пор.

Во всяком случае, характерным отличием спектров урана от спектров неодима является преобладание переходов, связанных с уровнями конфигураций, содержащих группу $5f^3$, по сравнению с переходами, обусловленными наличием конфигураций, содержащих группу $5f^4$, аналогичную группе $4f^4$ неодима.

Процесс связывания электронов $5f$ обнаруживает и в случае урана характерное для актиноидов отставание от процесса связывания электронов $4f$ для лантаноидов, которое мы отмечали при рассмотрении спектра Th. Однако для урана процесс связывания f -электронов продвинулся уже достаточно далеко для того, чтобы конфигурации, содержащие группу $5f^2$ (например, конфигурации $5f^2 6d 7s^2$ и $5f^2 6d^2 7s$ для UII), не играли роли. На примере однажды ионизованных атомов мы можем сопоставить глубокие уровни Ce и Th, с одной стороны, и Nd и U — с другой. При этом мы получаем следующую схему:



Добавление двух электронов $4f$ превращает глубокие конфигурации $4f^2 6s$ и $4f^2 5d$ Ce II в глубокие конфигурации Nd II, а конфигурации, содержащие $4f^3$, для неодима уже не являются существенными. Добавление двух электронов $5f$ превращает глубокие конфигурации $5f^7 s^2$, $5f^6 d 7s$ и $5f^6 d^2$ Th II в глубокие конфигурации $5f^3 7s^2$, $5f^3 6d 7s$ и $5f^3 6d^2$ UII, а конфигурации, содержащие $5f^2$, для урана не являются существенными, как мы уже подчеркивали выше.

Схема (21.17) наглядно иллюстрирует и отставание в связывании f -электронов для Th и U по сравнению с Ce и Nd и тенденцию к образованию оболочек с большим числом f -электронов при увеличении порядкового номера элемента, которую мы уже отмечали (см. стр. 326). Эта тенденция выявляется полностью позднее, в середине ряда лантаноидов для Eu и в середине ряда актиноидов для Am, когда образуются для обоих этих элементов аналогичные оболочки $4f^7$ и $5f^7$.

§ 22. ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИСТОЛКОВАНИЯ СПЕКТРОВ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КРИСТАЛЛАХ И РАСТВОРАХ

В настоящее время установлены общие схемы спектров трехзарядных ионов лантаноидов, а для отдельных элементов удалось дать более детальную интерпретацию спектров как в отношении характеристики электронных уровней при помощи определенных квантовых чисел, так и в отношении структуры полос, обусловленной расщеплением электронных уровней и взаимодействием с колебаниями. Вместе с тем необходима очень большая работа для достаточно полной интерпретации спектров ионов редких земель, охватывающей как лантаноиды, так и актиноиды. Конкретное истолкование спектров ионов актиноидов пока еще отсутствует и заключения об этих спектрах можно делать лишь по аналогии со спектрами лантаноидов, с которыми спектры актиноидов обнаруживают значительное сходство (см. § 14, стр. 263). При этом, однако, необходимо соблюдать осторожность *).

В данном параграфе мы рассмотрим общие результаты интерпретации спектров ионов лантаноидов в кристаллах и растворах. § 23 посвящен схемам электронных переходов для отдельных элементов этой группы, а § 24 — тонкой структуре полос.

Наиболее важным общим результатом истолкования спектров трехзарядных ионов лантаноидов является установление того основного факта, что *узкие полосы* в этих спектрах, обнаруживающие при соответствующих условиях тонкую структуру, обусловлены *запрещенными переходами между уровнями f -оболочки*, происходящими без изменения главного квантового числа и азимутального квантового числа.

Это подтверждается, прежде всего, самой возможностью появления узких полос с выраженной линейчатой структурой. Такой структуры можно ожидать лишь при переходах внутри электронных оболочек, хорошо защищенных от внешних влияний. Для уровней конфигураций, содержащих помимо f -электронов $5d$ -, $6s$ - и $6p$ -электроны, влияния окружения иона должны быть велики, и можно ожидать лишь появления широких полос без резко выраженной структуры. Наоборот, оболочка $4f$ хорошо экранируется заполненной оболочкой $5s25p^6$ и наблюдаемая картина спектра объясняется естественным образом.

Наличие узких полос и их положение в спектрах различных лантаноидов полностью согласуется со схемами уровней, соответствующими конфигурациям типа $4f^k$. Для Ce^{+++} (Ce IV) с одним f -электроном и Yb^{+++} (Yb IV) с тринадцатью f -электронами (см. табл. 69) получается лишь один терм 2F , состоящий из двух уровней $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$, причем расщепление терма в первом случае (для цезия) равно 2250 см^{-1} (см. § 18, табл. 71 на стр. 300), а во втором (для иттербия) можно ожидать расщепления порядка $10\,000 \text{ см}^{-1}$ (см., например, § 13, рис. 29 на стр. 246). В обоих случаях возможен лишь один переход внутри f -оболочки, а именно $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$, который для Ce должен лежать около $4,5 \mu$, а для Yb — около 1μ . Для Yb такой переход действительно наблюдается в поглощении. Никаких других переходов, дающих узкие полосы, для Ce и Yb не должно наблюдаться, что и подтверждается на опыте. В видимой области спектра ионы Ce^{+++} и Yb^{+++} в растворах не поглощают — эти растворы бесцветны (см. табл. 63).

*) Для урана сравнение его спектра поглощения со спектрами поглощения празеода и неодима было произведено Сансье и Фридом [243], однако оно недостаточно убедительно.

Поглощение Се наблюдается лишь в ультрафиолетовой области (около 3000 Å) в виде континуума, несомненно соответствующего возбуждению f -электрона. Для ионов всех остальных лантаноидов, обладающих оболочками f^k , где k меняется от 2 (для Pr) до 12 (для Lu), наблюдаются узкие полосы, причем по мере приближения к середине группы (Gd, обладающий оболочкой $4f^7$) в поглощении полосы смещаются в сторону более коротких волн (см. рис. 34). Это естественным образом объясняется тем, что переходы происходят с нижнего уровня основного терма, мультиплетность которого (см. табл. 69) возрастает по мере приближения к Gd (для которого она равна восьми — основным уровнем Gd^{+++} является уровень $^8S_{7/2}$), причем основной терм лежит относительно все более и более глубоко. Глубокое положение основного терма для Gd, соседних с ним элементов Eu и Tb и для следующих за ними элементов Sm и Dy весьма просто объясняет наличие флуоресценции у чистых солей этих элементов. Благодаря большому расстоянию начального возбужденного уровня, с которого происходит излучение, от конечных уровней основного терма вероятность безизлучательного перехода, препятствующего высвечиванию, оказывается малой и флуоресценция наблюдается (см. рис. 18 и текст на стр. 188). Уменьшению вероятности безизлучательного перехода также способствует и уменьшение взаимодействия с решеткой для элементов, стоящих в середине группы лантаноидов (см. § 10, стр. 189 и ниже, стр. 400).

Связь между спектрами флуоресценции и спектрами поглощения является весьма характерной и напоминает связь, существующую для флуоресценции многоатомных молекул (см. примечание на стр. 188). *Испускание происходит независимо от области спектра, в которой поглощается возбуждающий свет, с одного определенного возбужденного уровня на уровни основного терма, а поглощение происходит с самого глубокого уровня основного терма на этот возбужденный и более высокие уровни* (рис. 71). Поэтому самая коротковолновая полоса ($a' - a''$ на схеме рис. 71) спектра флуоресценции наблюдается и в поглощении [43, 144, 145, 149]. При повышении температуры появляется поглощение со следующего по высоте уровня основного терма (b'' на рис. 71), затем с еще более высокого уровня (c'') и т. д., благодаря чему будут совпадать в поглощении и во флуоресценции также и другие полосы ($a' - b''$, $a' - c''$ и т. д.). В отдельных случаях (случай флуоресценции Eu, см. стр. 411) наблюдается и испускание со следующего по высоте возбужденного уровня (b' на схеме).

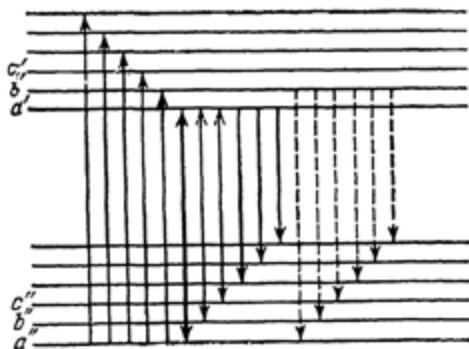


Рис. 71. Связь между спектрами флуоресценции и спектрами поглощения.

Независимость спектра флуоресценции от области возбуждения, несомненно, объясняется быстро происходящими безизлучательными переходами с более высоких уровней на уровень (a' на схеме), соответствующий возбужденному состоянию, в котором ион находится достаточно долго, чтобы успеть излучить (см. § 10, стр. 188). Возбуждение может происходить не только при поглощении в узких полосах, соответствующих переходам внутри f -оболочки, но и при поглощении в широких полосах, лежащих в более далекой ультрафиолетовой области и, несомненно, соответствующих

переходам, при которых один из f -электронов меняет азимутальное квантовое число (переходы $f \rightarrow d$ или переходы $f \rightarrow s$).

Независимость спектров испускания от способа возбуждения распространяется и на спектры катодолюминесценции [43], хорошо совпадающие со спектрами флуоресценции. Следует иметь в виду, что независимость спектров испускания от способа возбуждения относится к положению наблюдаемых полос, но не к их интенсивности, которая зависит от способа возбуждения [43]. Например, при возбуждении в узких и широких полосах поглощения интенсивность получается разная. Это нетрудно понять, если учесть, что для разных состояний иона вероятность тушения должна быть различной. В частности, тушением может объясняться тот факт, что флуоресценцию некоторых ионов не удается возбудить путем поглощения в широких полосах; для сильно возбужденных состояний вероятность тушения должна быть велика.

Очень важным доказательством возникновения узких полос при переходах между уровнями f -оболочки является их малая интенсивность. Силы осцилляторов и соответствующие им вероятности переходов, определенные на опыте путем измерения коэффициентов поглощения*), имеют как раз порядок, которого можно ожидать для запрещенных переходов — вынужденных дипольных и магнитных (магнитных дипольных) переходов. Впервые такие измерения для спектров поглощения ионов редкоземельных элементов в растворах сульфатов были произведены Зайделем и Ларионовым [138]. Применяя формулу Кравца (см. стр. 160), они получили для полос поглощения Rg следующие результаты:

$$\left. \begin{array}{lll} \text{полоса } 4440 \text{ \AA} & \text{полоса } 4690 \text{ \AA} & \text{полоса } 4820 \text{ \AA} \\ f = 2 \cdot 10^{-5} & f = 6 \cdot 10^{-6} & f = 4 \cdot 10^{-6} \end{array} \right\} \quad (22.1)$$

Впоследствии систематические измерения коэффициентов поглощения ионов лантаноидов в растворах были произведены Хоксагеном и Гортером [139]. Они также вычисляли силы осцилляторов по формуле Кравца.

В табл. 91 приведены результаты их измерений. В ней указаны молярные концентрации (в грамм-атомах на литр), при которых производились измерения, область спектра, положение максимумов измеряемых полос в см^{-1} и в \AA и данные для сил осцилляторов (отдельно для растворов хлоридов и нитратов). Эти данные показывают, что значения сил осцилляторов от аниона практически не зависят. На рис. 72 те же результаты представлены графически, причем значения сил осцилляторов отложены в логарифмической шкале. Отметим, что для Rg получается удовлетворительное согласие с данными Зайделя и Ларионова [см. (22.1)].

Мы видим, что силы осцилляторов лежат в пределах от $0,4 \cdot 10^{-8}$ до $3 \cdot 10^{-5}$, что вполне соответствует оценкам, произведенным в § 9 [см. (9.59)]. Хотя в отдельных случаях наблюдаемые переходы соответствуют магнитному излучению, что вытекает из их поляризации [218] и интерференционных свойств излучения [213], несомненно, что чаще всего мы имеем дело с вынужденным дипольным излучением, которое становится возможным благодаря действию на ион электрических полей окружающих частиц. Это объясняет

*) Вероятность переходов можно определять и для спектра испускания путем измерения длительности послесвечения. Однако из длительности послесвечения непосредственно получают вероятности переходов согласно формуле (9.11) лишь при отсутствии переходов без излучения. Наличие же таких переходов приводит к сокращению длительности послесвечения. Конкретные данные о вероятностях безизлучательных процессов будут рассмотрены ниже (см. § 23, стр. 412).

Таблица 91

Силы осцилляторов для полос поглощения трехзарядных ионов лантаноидов в водных растворах *)

Элемент	Концентрация	Область спектра, см^{-1}	Максимумы полос		Сила осциллятора f в единицах 10^{-6}	
			частота, см^{-1}	длина волны, \AA	для солей типа MCl_3	для солей типа $\text{M}(\text{NO}_3)_3$
Pr	$\leq 0,23$	9200—10400	9800	10200 *	0,34	0,33
		16400—17600	16975	5890	3,12	3,12
		20200—21000 (ф)	20745	4819	2,52	—
		21000—22000 (ф)	21325	4688	6,66	—
		22000—23400 (ф)	22515	4440	14,6	—
Nd	0,171	11000—11900	11250	8890 *	3,02	2,93
			11540	8660 *		
		11900—13000	12480	8010 *	9,22	9,17
			12520	7985 *		
			12590	7940 *		
			13510	7400 *	8,88	8,78
		13000—14250	13660	7320 *		
		14250—15250	14535	6877	0,83	0,83
			14730	6786		
		15250—16250	15695	6369	0,39	0,39
			15900	6288		
		16250—18250	17285	5784	10,5	11,7
			17380	5752		
		18250—20250	18790	5320	6,58	6,78
			19155	5219		
			19490	5129		
			19640	5090		
	0,303 (для области $> 20000 \text{ см}^{-1}$)	20250—22750	20820	4802	2,31	2,35
			21025	4755		
			21310	4691		
			21675	4612		
		22750—23500	23080	4332	0,38	0,38
			23400	4272		
		23500—24250	23905	4182	0,08	0,08
		24250—25750			0,03	0,03
		25750—26750	26265	3806	0,05	0,05

Таблица 91 (продолжение)

Элемент	Концентрация	Область спектра, см ⁻¹	Максимумы полос		Сила осциллятора f в единицах 10 ⁻⁸	
			частота, см ⁻¹	длина волны, Å	для со- лей типа MCl ₃	для со- лей типа M(NO ₃) ₃
Nd	0,303	26750—29600	28255	3538	9,52	—
			28530	3504		
			28850	3465		
			29405	3400		
		29600—31250	30460	3282	2,36	—
Sm	≤ 0,3	8800—9600	9195	10870 *	1,90	1,70
		10300—10900	10535	9490 *	0,35	0,33
		17600—18400 (ф)	17875	5593	—	0,036
		19800—20170 (ф)	20015	4995	—	0,061
		20170—21270 (ф)	20860	4793	—	1,26
		21270—21900 (ф)	21550	4639	—	0,68
		21900—22370 (ф)	22150	4513	+	0,023
		22370—23330 (ф)	22620	4420 *	—	0,33
		23330—24300 (ф)	24005	4165 *	—	0,91
		24300—25330 (ф)	24540	4074	—	4,90
			24895	4016		
		25330—26000 (ф)	25600	3905	—	0,30
		26000—27150 (ф)	26680	3746	—	1,05
		27150—28150 (ф)	27615	3620	—	0,90
Eu	≤ 0,268	18900—19200	19025	5255	0,015	—
		21400—21600	21495	4651	0,009	—
		25000—25680	25060	3990 *	1,58	—
			25355	3943		
		25680—27000	25945	3853	0,90	—
			26245	3809		
			26545	3766		
			26665	3749		
Tb	0,412	20450—20550	20505	4875	≈ 0,004	—
		25900—26750	26495	3773 *	0,26	—
		26750—27400	27065	3694	0,31	—
Dy	≈ 0,509	8600—9800	9060	11035 *	2,76	2,76
		10400—11700	11000	9090 *	3,04	3,04
		11700—12800	12410	8055 *	1,61	1,61
		12800—13600	13190	7580 *	0,38	0,38

Таблица 91 (продолжение)

Элемент	Концентрация	Область спектра, см ⁻¹	Максимумы полос		Сила осциллятора f в единицах 10 ⁻⁸	
			частота, см ⁻¹	длина волны, Å	для солей типа MCl ₃	для солей типа M(NO ₃) ₃
Dy	≈ 0,590	20600—21600 (ф)	21090	4740 *	—	0,19
		21600—22700 (ф)	22130	4517 *	—	0,34
		22900—23700 (ф)	23390	4274	—	0,11
		24600—26700 (ф)	25145	3976	}	2,54
			25745	3883		
			26290	3803 *		
		27000—28000	27395	3549	2,67	2,67
Ho	≤ 0,22	11100—11400	11220	8910 *	≈ 0,05	—
		14500—16700	15225	6567	}	4,77
			15605	6407		
		17600—19000	18395	5434	}	4,81
			18625	5368		
		20000—21600	20360	4910	}	3,09
			20605	4852		
			20830	4799		
			21120	4734		
			21375	4677	}	7,66
		21600—23000	22170	4509		
			22200	4503		
		23000—24400	23690	4220	}	4,0
			23975	4170		
		24400—26800	25880	3863	≈ 1,8	—
		26800—28000	27680	3612	≈ 2,3	—
Er	0,178	9900—10400	10270	9735 *	0,50	0,50
		12000—12900	12470	8015 *	0,34	0,34
		14600—16400	14990	6669	}	2,37
			15320	6525		
		17500—18700	18215	5488	}	0,83
			18470	5413		
		18700—20000	19115	5230	2,91	3,14
		20000—21500	20340	4915	}	2,22
			20525	4871		

Таблица 91 (продолжение)

Элемент	Концентрация	Область спектра, см^{-1}	Максимумы полос		Сила осциллятора f в единицах 10^{-6}	
			частота, см^{-1}	длина волны, \AA	для солей типа MCl_3	для солей типа $\text{M}(\text{NO}_3)_3$
Er	0,178	21500—23100	22050	4534	1,31	1,31
			22230	4497		
			22610	4422		
		23900—25100	24565	4070	0,74	0,74
			24660	4054		
Tm	0,248	11700—13600	12850	7780 *	1,98	—
			14300	6990	3,18	—
			14650	6825		
		21000—21800	15185	6583		
			21535	4642	$\approx 0,45$	—
			25000—29500	3570 *	≈ 30	—
Yb	0,884	9700—11300	10270	9735 *	3,86	3,86
			10575	9455 *		
			10670?	9370 *		

*) Измерения пропускания производились фотоэлектрическим методом за исключением данных, отмеченных буквой «ф», которые были получены фотографическим методом.

Положения максимумов, отмеченные звездочкой (*), измерены авторами, остальные данные взяты по Прандтлю и Шейнеру [137] (см. рис. 34).

наблюдающуюся в ряде случаев сильную зависимость интенсивности как поглощения, так и испускания от характера окружения.

Те же полосы данного иона в различных кристаллах обладают различной интенсивностью [44]. Вообще же данные о силах осцилляторов для переходов между уровнями ионов в кристаллах немногочисленны [181, 220, 222].

В растворах наблюдается зависимость интенсивности поглощения от концентрации раствора, что особенно резко проявляется для растворов нитратов. Значительное возрастание интенсивности при увеличении концентрации было обнаружено для растворов нитрата Eu [211] и нитрата Nd [189, 190]. Влияние окружения на вероятность переходов является характерным именно для вынужденных дипольных переходов.

Отметим, что значительно более сильное поглощение ионов в растворах в случае актиноидов по сравнению со случаем лантаноидов (см. рис. 35) происходит по вполне понятным причинам. Электроны оболочки 5f благодаря большему размеру оболочки более чувствительны к внешним влияниям, чем электроны оболочки 4f, и поэтому вынужденное дипольное излучение должно быть более вероятным.

Разбор спектров ионов отдельных элементов из группы лантаноидов (см. §§ 23 и 24) позволяет в ряде случаев установить, переходам между какими уровнями оболочки $4f^k$, содержащей определенное число k электронов, соответствует заданная полоса. Подобные данные являются весьма существенными, так как для переходов между известными уровнями можно предсказывать ожидаемую структуру полос для ионов, находящихся в полях

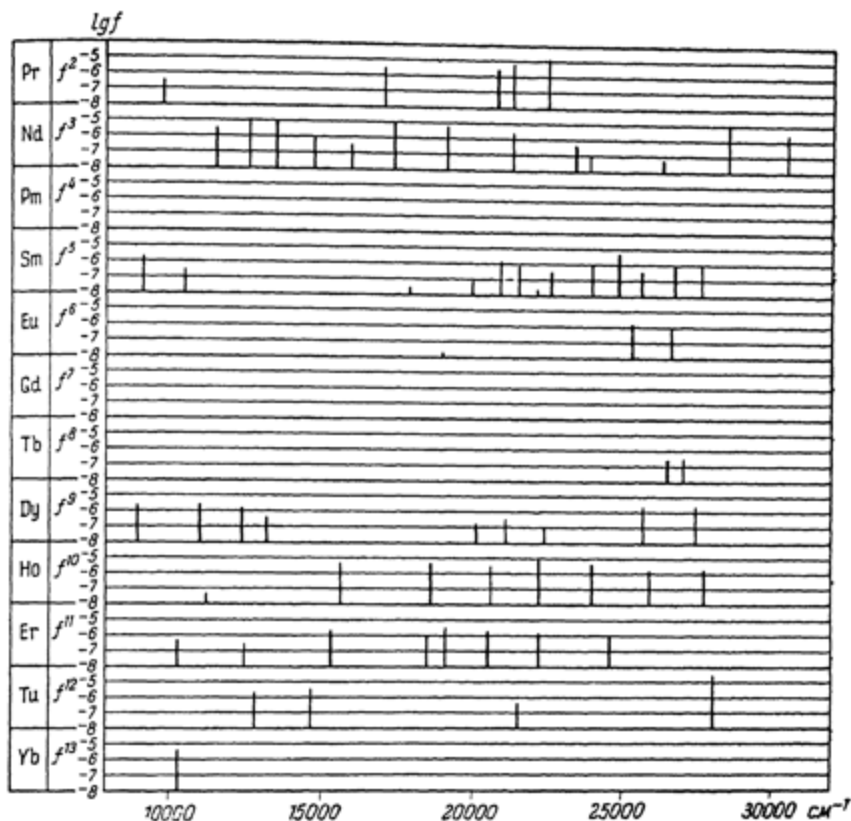


Рис. 72. Значения сил осцилляторов для ионов лантаноидов в растворах [139].

заданной симметрии. На основании наблюдаемой структуры полос можно делать важные заключения об электрических полях внутри кристаллической решетки и внутри растворов; однако для этого необходимо знать, с какими именно уровнями иона мы имеем дело.

Детальный разбор спектров отдельных ионов на основе представлений о переходах между уровнями f -оболочки еще более подтверждает правильность этих представлений и вместе с тем показывает их плодотворность.

Очень важным является вопрос о величине взаимодействия f -оболочки иона с его окружением — с кристаллической решеткой. Мы видели, что это взаимодействие может проявляться как в расщеплении уровней (статическое взаимодействие, см. §§ 6—8), так и в появлении электронно-колебательных переходов помимо чисто электронных (динамическое взаимодействие, см. § 10). Имеющийся экспериментальный материал позволяет сопоставить для различных лантаноидов ряд величин: среднюю величину расщепления уровней свободного атома (обусловленного действием статических полей окружающих частиц), ширину линий, из которых состоят полосы (обусловленную

наложением упругих колебаний решетки), интенсивность электронно-колебательных полос (обусловленных наложением внутренних колебаний сложных ионов, входящих в состав решетки) и яркость флуоресценции, появляющейся при слабом динамическом взаимодействии с решеткой. Как было показано в § 10, следует ожидать аналогичного хода первых трех величин и обратного хода последней ввиду того, что первые три величины должны возрастать с увеличением взаимодействия, а последняя — убывать. В табл. 92 произведено подобное сопоставление [73]. В первой строке стоят величины среднего расщепления (в см^{-1}) для полос изоморфных кристаллов типа $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M — атом лантаноида). Вторая строка содержит данные о средней ширине линий при температуре жидкого воздуха для тех же кристаллов. В третьей строке дано отношение интенсивностей электронно-колебательных полос к интенсивностям чисто электронных полос; взяты усредненные данные для частот группы SO_4^- в сульфатах, группы NO_3^- в нитратах и для двойных нитратов с Zn или Mg . Наконец, в четвертой строке приведены относительные яркости флуоресценции чистых солей (в произвольных единицах).

Таблица 92

Сопоставление эффектов, обусловленных взаимодействием ионов лантаноидов с кристаллической решеткой *)

Эффект	Элементы										
	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69
Средняя величина расщепления уровней, см^{-1}	85	43	—	(20)	17	21	22	28	—	38	42
Средняя ширина линий, см^{-1}	13	7	—	—	$\leq 0,2$	≤ 1	~ 4	—	—	7	—
Относительная интенсивность электронно-колебательных полос	1,5	1,0	—	0,2	$< 0,05$	$< 0,05$	$< 0,05$	0,15	—	0,5	—
Относительная яркость флуоресценции . . .	0	0	—	0,3	1,0	1,0	1,0	0,3	0	0	0

*) Черточки указывают на отсутствие экспериментальных данных.

Те же данные изображены графически на рис. 73. Мы видим, что зависимость от числа электронов $4f$ выражена чрезвычайно отчетливо. Для Gd (оболочка $4f$) мы имеем минимальное взаимодействие иона с решеткой. При уменьшении числа электронов $4f$ взаимодействие резко возрастает. При увеличении числа электронов оно также возрастает (но менее резко, что, несомненно, связано с увеличением эффективного заряда ядра, см. § 10).

Аналогичных зависимостей можно ожидать и для актиноидов. В соответствии с увеличением взаимодействия иона с его окружением абсолютные величины расщеплений, ширины линий и интенсивности колебательных полос должны быть больше. Что касается яркости флуоресценции, то ее абсолютная величина не обязательно должна убывать, так как наряду с возрастанием

вероятностей отдачи энергии возбуждения без излучения будет возрастать и вероятность оптического перехода, если он является вынужденным дипольным переходом (см. стр. 164).

Большой интерес представляет зависимость различий во взаимодействии иона определенного элемента с его окружением от характера этого окружения: в случае кристаллов — зависимость от свойств анионов и наличия определенного числа молекул кристаллизационной воды, а также от симметрии электрических полей; в случае растворов — зависимость от свойств анионов и от концентрации растворов. Эти различия проявляются в ряде эффектов: в смещении линий и в смещении полос как целого, в различной структуре полос, в изменении ширины линий, в различной интенсивности полос и составляющих их линий. Изучение подобных различий открывает большие возможности для исследования внутренней структуры твердых и жидких тел, свойств внутренних электрических полей.

Для изучения перечисленных эффектов можно применять как спектры поглощения, так и спектры люминесценции. Спектры поглощения имеют то преимущество,

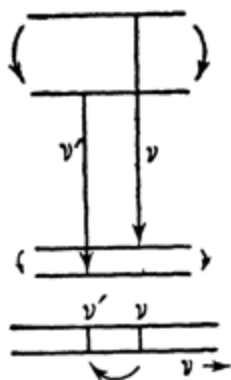


Рис. 74. Смещение линий в результате взаимодействия.

что переходы происходят практически только с основного уровня, а при достаточно низкой температуре лишь с самого глубокого подуровня, получающегося при расщеплении этого уровня, что сильно упрощает спектр. Спектры люминесценции имеют то преимущество, что можно наблюдать излучение ионов редкоземельных элементов и при малых концентрациях, вводя эти элементы в кристаллическую решетку заданной структуры. Излучающие ионы служат при этом зондами, позволяющими исследовать внутренние электрические поля. Особенно важен случай, когда ионы замещают ионы основного вещества в узлах решетки, т. е. занимают изоморфные положения. Симметрия электрических полей при этом не изменяется.

Рассмотрим по порядку основные эффекты, наблюдаемые в спектрах при изменении окружения.

Прежде всего, мы имеем эффект смещения положений линий в полосах и полос как целого. При увеличении взаимодействия, т. е. при увеличении внутренних электрических полей, смещаются вниз как нижние, так и

верхние комбинирующие уровни. Смещение верхних уровней, как менее экранированных, обычно больше и поэтому линии при увеличении взаимодействия смещаются, как правило, в сторону длинных волн (рис. 74). Прекрасным примером может служить смещение линий флуоресценции Sm в различных

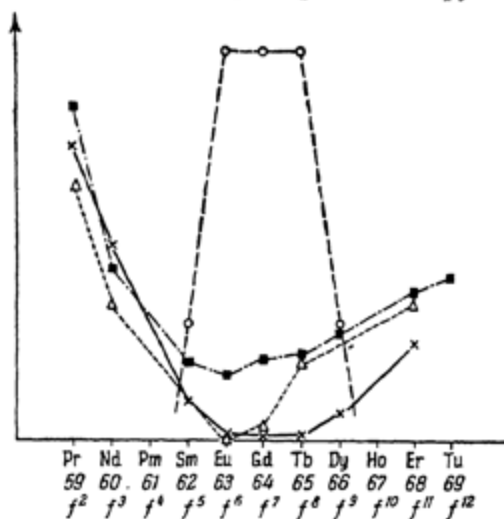


Рис. 73. Сопоставление для лантаноидов эффектов, обусловленных взаимодействием с решеткой [73].

■ — средняя величина расщепления линий, Δ — средняя ширина линий, X — отношение интенсивности электронно-колебательных полос к интенсивности чисто электронных полос, ○ — относительная яркость флуоресценции.

кристаллах [143]. Ионы Sm замещают при этом изоморфным образом ионы металла. На рис. 75 приведен график, показывающий эти смещения. Для

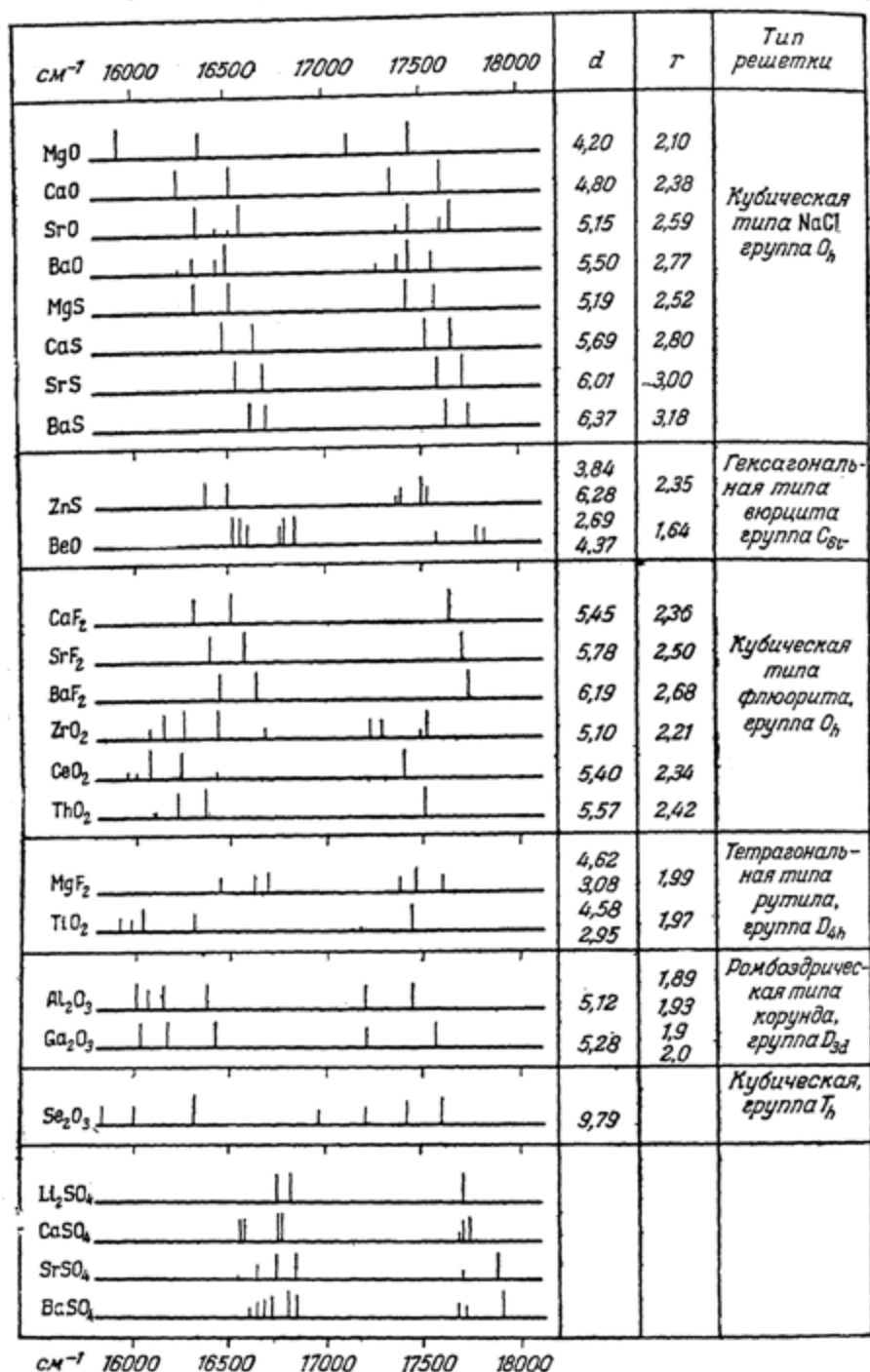


Рис. 75. Смещение линий флуоресценции Sm в различных кристаллах [143, 45].

каждого кристалла указана постоянная решетки d , расстояние между катионом и анионом r и тип решетки. Как видно из этого графика, с уменьшением рас-

стояний от иона Sm до соседних ионов линии закономерно смещаются в сторону длинных волн.

Для изучения смещения линий наиболее целесообразно исследовать *нулевые линии*, не расщепляющиеся в электрических полях. Такая линия наблюдается у Eu и получается при переходе между верхним уровнем 3D_0 , соответствующим значению $J=0$, и нижним уровнем 7F_0 основного терма 7F , также соответствующим $J=0$. Подобный переход, строго запрещенный для свободного иона, становится возможным для иона в кристалле, так как квантовое число J лишь приблизительно сохраняет свой смысл. Смещение нулевой линии дает меру внутренних электрических полей и в принципе может служить для вычисления абсолютных величин напряженности этих полей, исходя из распределения зарядов в кристалле.

Смещение положения линий в спектрах ионов в кристаллах наблюдается и для данного кристалла при изменении температуры и давления [222, 156]. Оно несомненно связано с изменением расстояний между ионами.

Очень важное значение имеет эффект расщепления электронных уровней внутренними электрическими полями, который мы подробно рассматривали в §§ 6—8. По наблюдаемой структуре полосы, обусловленной расщеплением обоих комбинирующих уровней, можно, учитывая правила отбора (см. § 9), определять симметрию поля. Число линий, соответствующих чисто электронным переходам, непосредственно связано с симметрией поля (см. табл. 48). Величина расщепления связана с величиной электрических полей. Для ее нахождения требуется проведение соответствующих расчетов, тогда как определение симметрии поля в ряде случаев может быть сразу произведено в спектрах по числу линий. Конкретные примеры будут рассмотрены в § 24.

Далее, мы имеем эффект, связанный с наложением на электронные переходы колебательных переходов, в результате которого появляются новые линии, соответствующие внутренним колебаниям молекул или сложных ионов и внешним (оптическим) колебаниям (см. § 10, стр. 183). Интенсивность этих линий зависит от взаимодействия иона с его окружением, и по их появлению в принципе можно судить о свойствах решетки. Однако этот вопрос требует дальнейшей теоретической разработки.

Важной характеристикой наблюдаемых линий являются их ширина, а также форма их контура, меняющаяся в зависимости от окружения иона. Ширина линий сильно зависит от температуры (см. § 10, стр. 185) и поэтому для изучения эффекта влияния окружения необходимо сравнивать данные, относящиеся к определенной температуре. Значительный интерес представляет сравнение ширины линий для кристаллов и растворов, что лучше всего производить для нулевых линий.

Особый случай представляет сильное расширение линий в стеклах [45]. На рис. 76 схематически показан контур нулевой линии Eu в слабом и в концентрированном растворе Eu(NO₃)₃, в кристалле Eu(NO₃)₃ · 6H₂O и в силикатном стекле. Сходство контура линии для раствора и кристалла, несомненно, определяется наличием гидратации иона Eu в растворе, сопровождающейся достаточно правильным расположением молекул воды вокруг иона Eu.

Наоборот, очень большая ширина получающейся в стекле полосы свидетельствует о нерегулярном расположении ионов в стекле. Большая ширина линий в стекле сохраняется и при самых низких температурах. Таким

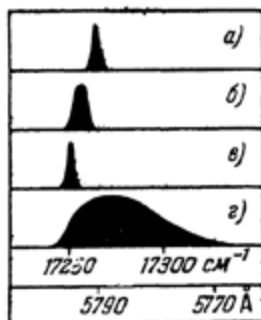


Рис. 76. Контур нулевой линии Eu [45].

a) в слабом растворе, б) в концентрированном растворе, в) в кристалле, г) в силикатном стекле.

образом, в случае стекла имеет место различие *статических электрических полей* для отдельных ионов Eu .

Аналогичного явления можно ожидать и при замерзании растворов солей редкоземельных элементов. Ширина линий в растворах с понижением температуры должна уменьшаться (ср. § 10, стр. 186), однако лишь до тех пор, пока раствор остается жидким. После его замерзания дальнейшее понижение температуры не должно изменять ширины линий. Неравномерность в равновесных положениях ионов будет сохраняться в твердом растворе и при самых низких температурах за счет различия статических электрических полей.

Последний эффект, который следует учитывать, — это влияние окружения на интенсивность линий. Как вытекает из рассмотрения вопроса о вероятностях переходов, произведенного в § 9, подобное влияние характерно для запрещенных дилольных переходов. Его изучение представляет значительный интерес, однако до настоящего времени систематических исследований влияния окружения на интенсивность линий не производилось и по этому вопросу имеются лишь отдельные данные [142, 189, 190, 198, 210].

§ 23. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ УРОВНЯМИ f -ОБОЛОЧКИ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ В КРИСТАЛЛАХ И РАСТВОРАХ

В данном параграфе мы рассмотрим более подробно схемы электронных переходов между уровнями f -оболочек трехзарядных ионов элементов группы лантаноидов на основе имеющихся экспериментальных данных о спектрах поглощения и испускания растворов и кристаллов. Эти данные мы рассмотрим последовательно для всех элементов группы, начиная с церия.

Ce^{+++} ($Z = 58$, оболочка $4f$)

Для церия, как уже указывалось выше (стр. 392), можно ожидать лишь единственного электронного перехода между уровнями f -оболочки, сводящейся к одному электрону, а именно перехода $4f^2F_{3/2} \rightarrow 4f^2F_{5/2}$. Разность энергий этих уровней в кристаллах и растворах не может существенно отличаться от значения этой разности для свободного иона церия, известной из данных о спектре Ce IV и равной 2253 см^{-1} . Соответствующая полоса поглощения должна лежать около 4μ . До сих пор она никем не наблюдалась. Слабое поглощение было обнаружено Розенталем [146] при $1,65 \mu$ (6000 см^{-1}). Даже если оно реально существует, нет никаких оснований приписывать его переходу $^2F_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$. При подобном предположении расщепление термина 2F соответствовало бы постоянной экранирования $\sigma \approx 30$, что является совершенно неправдоподобным*). Наоборот, значение разности энергий, равное 2253 см^{-1} , приводит к $\sigma \approx 35$, что вполне согласуется со всеми другими данными.

Очень широкая полоса поглощения иона Ce^{+++} в растворах, лежащая в ультрафиолетовой области, несомненно, связана с возбуждением f -электрона, как и все широкие полосы поглощения лантаноидов в этой области. То, что эта полоса начинается с 3250 Å , тогда как согласно данным о спектре Ce IV (см. стр. 310) разность энергий электронов $5d$ и $4f$ составляет около $50\,000 \text{ см}^{-1}$ (что соответствует 2500 Å), естественным образом объясняется очень сильным влиянием окружения иона на его возбужденные состояния.

*) К близкому значению $\sigma = 28$ пришел и Гобрект [148] на основе интерпретаций спектра флуоресценции. Как показали Зайдель, Ларионов и Филиппов [161], эта интерпретация неверна.

Для данной полосы поглощения вероятность перехода имеет порядок величины, свидетельствующий о дипольном характере перехода (сила осциллятора порядка 10^{-2} [163]).

Возбуждаемая в области полосы поглощения флуоресценция ионов церия в растворах [161, 162, 166], состоящая из широкой полосы, простирающейся, согласно данным Зайделя, Ларионова и Филиппова, от 3130 до 4070 Å, несомненно также представляет обычное дипольное излучение. Об этом, в частности, свидетельствует отсутствие заметного послесвечения при выходе флуоресценции, близком к 1 (согласно измерениям Шишловского [165]). Из величины выхода следует, что переходы с излучением много вероятнее переходов без излучения и что, следовательно, малое время жизни обусловлено большим абсолютным значением вероятности излучения.

Таким образом, церий не обнаруживает спектров, характерных для переходов между уровнями f -оболочки,

$$\text{Pr}^{+++} (Z = 59, \text{оболочка } 4f^2)$$

Празеодим является первым элементом, который обнаруживает характерный для ионов редкоземельных элементов спектр, состоящий из узких полос и послуживший предметом ряда исследований [167—170, 172, 178]. В поглощении наблюдается ряд полос в инфракрасной и видимой областях спектра. Кристаллы чистых солей празеодима не флуоресцируют, но был получен спектр в фосфорах (сульфат калия, активированный празеодимом). Этот спектр также состоит из ряда достаточно узких полос [145]. Схема электронных уровней для иона празеодима показана на рис. 77. Высота уровней по отношению к основному определяется положением полос поглощения, которые все, несомненно, начинаются с этого уровня. Положения уровней даны с точностью до 100 см^{-1} . Для каждого периода указана примерная длина волны (в Å) соответствующей полосы. Интерпретация уровней, символы которых заключены в скобки, является лишь предположительной. Внизу схематически показаны (в масштабе частот) положения полос поглощения (черточки вверх) и испускания (черточки вниз); длины линий дают ориентировочное представление об относительных интенсивностях. Пунктиром показаны переходы, для которых отнесение полос недостаточно надежно, поэтому соответствующие переходы обозначены пунктиром.

Ввиду того, что для двухэлектронной оболочки Pr^{+++} должно получиться согласно табл. 22 всего лишь 13 уровней, классификация наблюдаемых переходов может быть произведена, причем в отношении ряда переходов совершенно однозначным образом. Мы имеем для оболочки f^2 уровни

$$^1S_0 \quad ^1D_2 \quad ^1G_4 \quad ^1I_6 \quad ^3P_{0,1,2} \quad ^3F_{2,3,4} \quad ^3H_{4,5,6} \quad (23.1)$$

Основной уровень, как и для всех ионов лантаноидов, известен из магнитных данных (см. табл. 59) и удовлетворяет правилу Гунда. В данном случае — это уровень 3H_4 . Изучение тонкой структуры спектров кристаллов солей празеодима позволяет установить (см. § 24, стр. 431), что уровни, лежащие около 20 800, 21 400 и 22 600 см^{-1} , соответствуют терму $^3P_{0,1,2}$, а уровень 17 000 см^{-1} — терму 1D_2 . Интерпретация остальных уровней может быть произведена только на основе теоретических представлений об ожидаемом расположении уровней. Полуэмпирический расчет по методу Слейтера, произведенный Ланге [171], был слишком грубым и не привел к правильному истолкованию спектра. Более надежный расчет подобного типа был выполнен Бете и Спеддингем [55]. Их результаты приведены в табл. 93. Однако и этот расчет потребовал некоторого уточнения (в отношении положения

уровня 1D_2 [174]). Наиболее вероятная интерпретация уровней указана на рис. 77.

Ион празеодима в растворах дает широкие полосы флуоресценции, из которых две лежат в ультрафиолетовой области, а третья — в зеленой области.

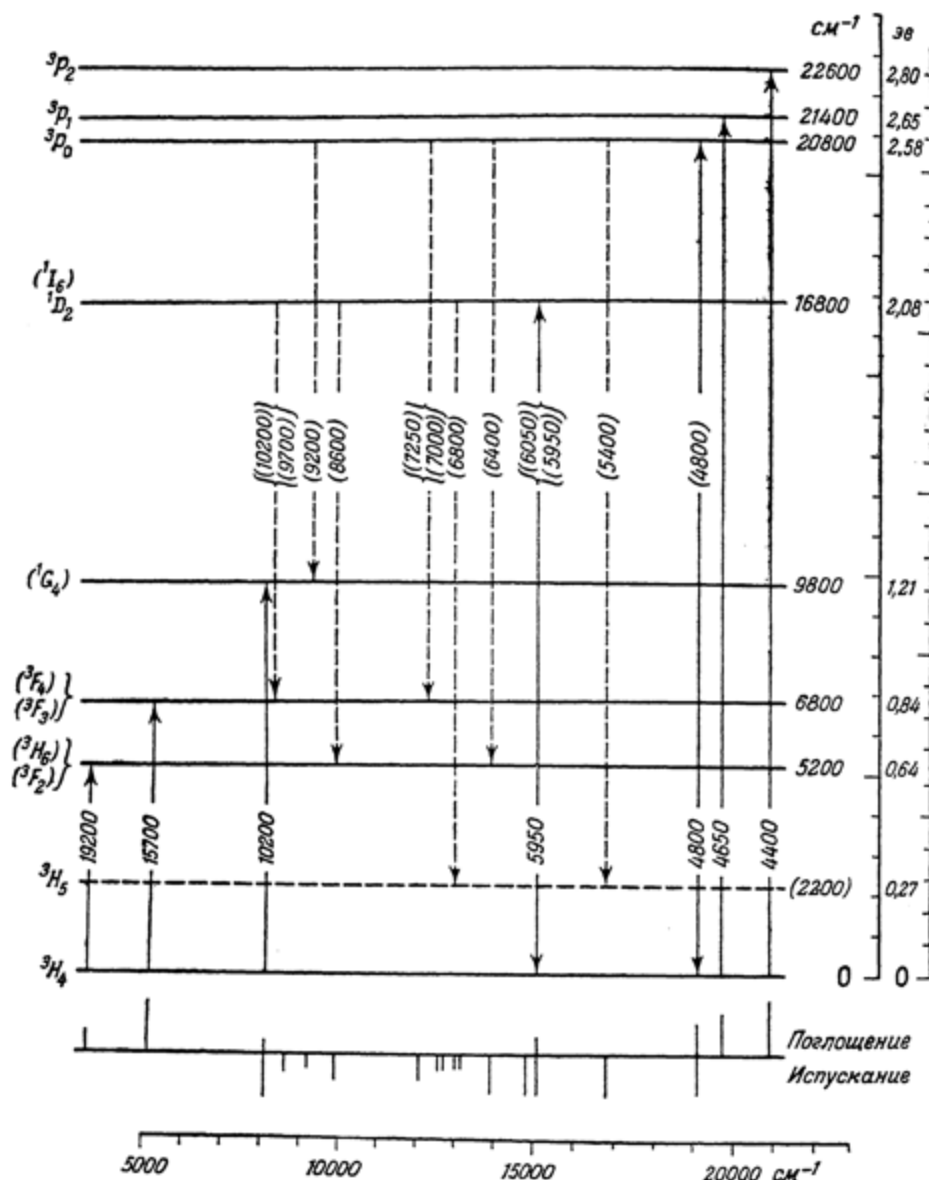


Рис. 77. Схема электронных уровней иона Pr^{+++} [137, 139, 145, 146, 149, 168, 169, 174, 55].

Числа в скобках — длины волны для полос испускания фосфоров.

Эти полосы возбуждаются в далекой ультрафиолетовой части спектра, где имеется сплошное поглощение, начинающееся от 2200 \AA . Это поглощение, не наблюдавшееся Прандтлем и Шейнером (см. рис. 34), было обнаружено

Результаты расчета уровней ионов празеодима и тулия [55]

Pr ⁺⁺⁺ 4f ²			Tb ⁺⁺⁺ 4f ¹²		
уровень	вычислено	наблюждено	уровень	вычислено	наблюждено
³ H ₄	0	0	³ H ₆	0	0
³ H ₅	2 239	—	³ H ₄	5 565	—
³ F ₂	4 496	} 5 200	³ H ₅	8 490	8 200
³ H ₆	4 562		³ F ₂	10 740	12 800
³ F ₃	6 359	} 6 800	³ F ₄	13 270	14 600
³ F ₄	7 030		³ F ₃	14 560	15 200
¹ G ₄	10 406	} 9 800	¹ G ₄	22 580	21 500
¹ D ₂	10 878		¹ D ₂	23 730	21 200
¹ I ₆	17 046	16 800	¹ I ₆	27 860	27 800
³ P ₀	20 560	20 800	³ P ₀	32 155	35 000
³ P ₁	21 469	21 400	³ P ₂	35 020	36 400
³ P ₂	22 512	22 600	³ P ₁	35 290	38 200
¹ S ₀	36 144	—	¹ S ₀	57 425	—

Зайдедем, Ларионовым и Новиковой-Минаш [167] *). Флуоресценция празеодима не обнаруживает заметного послесвечения и, несомненно, так же как и флуоресценция церия, соответствует дипольному излучению. Механизм испускания широких полос флуоресценции церия и празеодима пока не ясен. Очевидно, однако, что эта флуоресценция не связана с переходами внутри *f*-оболочки [43].

Nd⁺⁺⁺ ($Z = 60$, оболочка $4f^3$)

Неодим подобно празеодиму обнаруживает характерный спектр поглощения, состоящий из узких полос. Этот спектр был подробно исследован в целом ряде работ [182, 184—191]. Многочисленные полосы поглощения лежат как в инфракрасной, так и в видимой и в ультрафиолетовой областях. На рис. 78 показана схема электронных уровней иона празеодима. Как и должно получаться для оболочки $4f^3$, число уровней весьма велико. Согласно табл. 22 этой оболочке соответствуют термы

$${}^2P\overset{2}{D}\overset{2}{F}\overset{2}{G}\overset{2}{H}\overset{2}{I}\overset{2}{K}\overset{2}{L} \quad {}^4S\overset{4}{D}\overset{4}{F}\overset{4}{G}\overset{4}{I}. \quad (23.2)$$

Нормальным уровнем является уровень $4I_{1/2}$ термина $4I$. Попытка Мукерджи [183] интерпретировать возбужденные уровни оказалась неудачной. Он исходил из неверного предположения, что уровни располагаются в последовательности (23.2), и, кроме того, считал, что интенсивные полосы должны соответствовать изменению J не более чем на единицу. Исследование структуры полос иона неодима в кристаллах NdF_3 показало, что уровни обладают иными значениями квантового числа J [187]. Эти значения оказываются

*) Широкие полосы поглощения в ультрафиолетовой области наблюдал также Мукерджи [179], однако его данные весьма спорны.

лежащими в пределах от $7/2$ до $15/2$, причем не удается объединить отдельные уровни в мультиплетные термы. Это не удивительно, так как для более

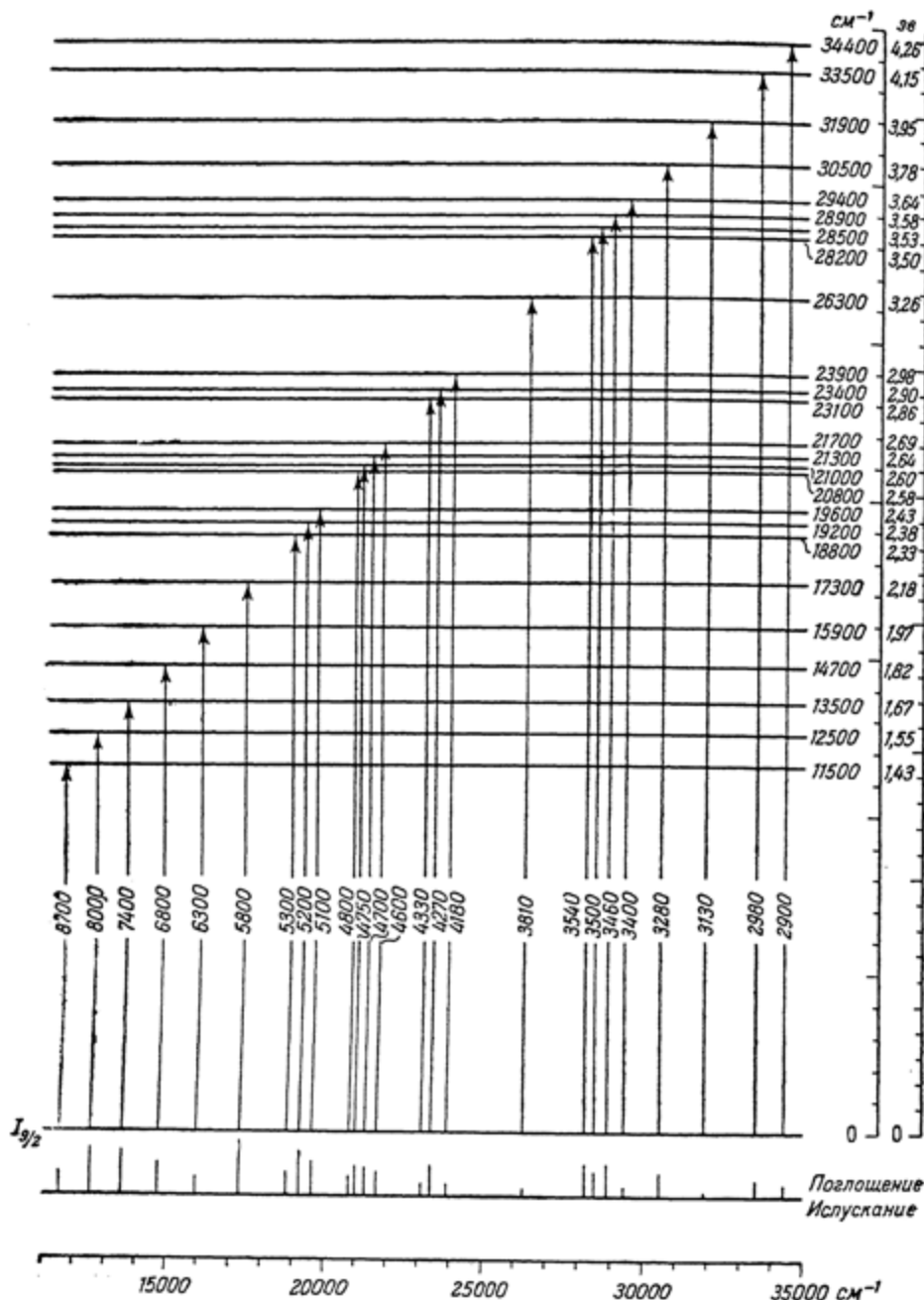


Рис. 78. Схема электронных уровней иона Nd^{3+} [137, 139, 146, 149, 182, 184, 187].

высоких уровней оболочки $4f$ можно ожидать значительных отступлений от нормальной схемы связи. Недостоверной является также и интерпретация, предложенная Эллисом [153].

Неодим не дает флуоресценции, состоящей из узких полос; имеется лишь широкая полоса флуоресценции в растворах, подобная полосам церия и празеодима [154, 179], которая также, несомненно, не связана с переходами между уровнями *f*-оболочки.

Pr^{+++} ($Z = 61$, оболочка $4f^4$)

Для прометия в настоящее время имеются данные лишь о видимой области спектра, в которой наблюдается ряд полос поглощения. Наиболее сильные полосы соответствуют длинам волн 7400, 7000, 6850, 5700, 5500 и 4900 Å [196]. Схема электронных уровней показана на рис. 79.

Sm^{+++} ($Z = 62$, оболочка $4f^6$)

Для самария изучен как спектр поглощения, так и спектр испускания. Спектр поглощения состоит из полос, лежащих в инфракрасной и видимой области спектра, начиная с 5600 Å, и в ультрафиолетовой области [145, 199, 200].

На рис. 80 изображена схема электронных уровней Sm. Мы видим, что между нижними $s_{1/2}$ и верхними уровнями имеется довольно большой промежуток. Этим и объясняется наличие флуоресценции у Sm (см. стр. 393). Флуоресценция ионов самария, изученная Зайделем и Ларионовым [43] и Гобрехтом [145], соответствует переходу с одного верхнего уровня на различные нижние. При этом две самые коротковолновые полосы флуоресценции совпадают с полосами поглощения — с сильной полосой, начинающейся с основного уровня, и со слабой полосой, начинающейся с первого возбужденного уровня. Полосы флуоресценции, несомненно, соответствуют переходам на уровни основного секстетного термина 6H иона Sm за исключением самых длинноволновых полос, которые получаются при переходах на уровни следующего термина 6F , положения которых известны из спектра поглощения. Интерпретацию уровней термина 6F нельзя считать окончательной, так как не исключено, что примерно на той же высоте могут лежать и уровни термина

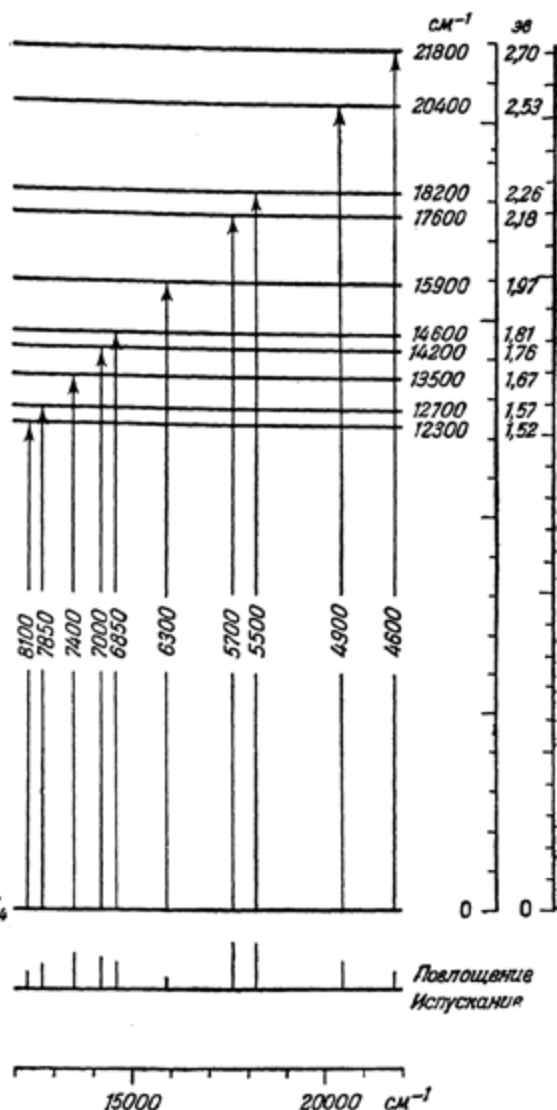


Рис. 79. Схема электронных уровней иона Pr^{+++} [196, 110].

Eu^{+++} ($Z=63$, оболочка $4f^6$).

Для европия подобно самарию изучены как спектр поглощения, так и спектр испускания. На рис. 81 изображена схема электронных уровней Eu . Характерным является глубокое положение уровней основного септетного

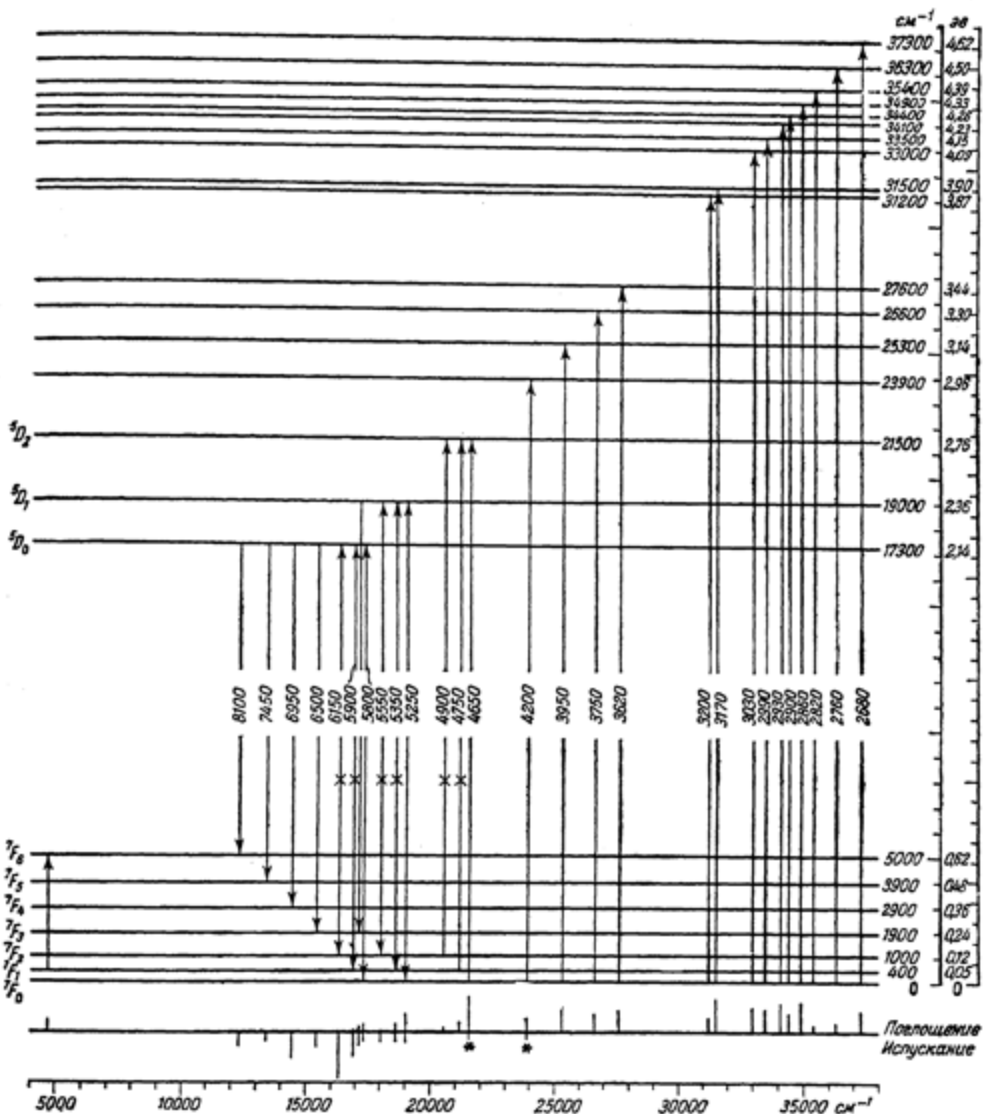


Рис. 81. Схема электронных уровней иона Eu^{+++} [137, 139, 43, 144—146, 150, 209, 217, 222, 229].

Полосы поглощения, усиливающиеся с повышением температуры, отмечены знаком (х).

терма иона Eu , который как единственный секстетный терм и должен лежать весьма глубоко (ср. спектр Sm I , § 19, стр. 330). Переходы на уровни терма 7F отчетливо наблюдаются во флуоресценции как для кристаллов чистых солей [145], так и для растворов [43, 208, 150]. При этом наблюдаются переходы не только с первого высокого уровня ($17\,300\text{ см}^{-1}$), но и со второго ($19\,000\text{ см}^{-1}$). Совпадение ряда полос флуоресценции с полосами

поглощения делает интерпретацию спектра совершенно несомненной. В поглощении, помимо ряда полос в видимой и ультрафиолетовой областях спектра [217, 229], наблюдалась инфракрасная полоса поглощения при $2,13 \mu$ (4700 см^{-1}) [148, 146], соответствующая переходу ${}^1F_1 - {}^1F_6$.

Подробное исследование тонкой структуры полос поглощения, получающихся при переходах с уровней 1F_0 и 1F_1 (а также и с уровня 1F_2) на три наиболее глубоких верхних уровня (17 300, 19 000 и 21 500 см^{-1}), было произведено в работе [222]. Полученные результаты, которые будут рассмотрены подробнее в § 24 (стр. 430), показывают, что верхние уровни являются составляющими 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 термина 5D , который, таким образом, является самым глубоким из квинтетных термов. Существенным обстоятельством является то, что переход ${}^1F_0 - {}^5D_0$ дает нерасщепляющуюся во внешних полях нулевую линию, как мы уже подчеркивали в § 22 (стр. 403).

Флуоресценция иона Eu отличается значительной яркостью и явилась предметом ряда исследований, причем изучались как флуоресценция кристаллов, так и флуоресценция растворов [208, 209]. Из последних исследований необходимо отметить уже упоминавшиеся выше работы Севченко [206, 207] по флуоресценции внутрикомплексных органических соединений. Флуоресценция органических комплексов, содержащих Eu, изучалась также Вейсманом [219].

Яркость флуоресценции иона Eu свидетельствует о том, что процессы дезактивации возбужденного иона сравнительно маловероятны. Следовало бы, казалось, предположить, что вообще этими процессами можно пренебречь.

Однако, как показали опыты Ринк по исследованию флуоресценции кристаллов сульфата европия [221], такое предположение является неправильным. В действительности вероятность переходов без излучения оказывается примерно в 100 раз больше вероятности флуоресценции, и выход флуоресценции в исследованном случае составляет величину порядка 10^0 .

Опыты по определению вероятностей переходов без излучения и с излучением были поставлены следующим образом [71, 221]. Непосредственно можно измерить, во-первых, коэффициент поглощения ионов, во-вторых, время послесвечения флуоресценции и, в-третьих, относительные интенсивности полос флуоресценции. Знания этих величин достаточно для определения искомых вероятностей. Действительно, пусть A_{xi} будет вероятностью оптического перехода между верхним уровнем x и нижним уровнем i ($i = 0, 1, \dots, r$, где $r+1$ — число нижних уровней, см. рис. 82), а W_{xi} — вероятность дезактивации этого уровня (тушения). Тогда полная вероятность потери энергии возбуждения, — величина, обратная времени послесвечения τ , — будет равна

$$\sum_{i=0}^r A_{xi} + \sum_{i=0}^r W_{xi} = A_x + W_x = \frac{1}{\tau}, \quad (23.3)$$

где

$$A_x = \sum_{i=0}^r A_{xi} \quad (23.4)$$

— полная вероятность процессов флуоресценции, а

$$W_x = \sum_{i=0}^r W_{xi} \quad (23.5)$$

— полная вероятность процессов тушения.

Измерение коэффициента поглощения для перехода $0 \rightarrow x$ позволяет определить A_{x0} . Далее, интенсивности полос флуоресценции, соответствующие переходам $x \rightarrow 0$, $x \rightarrow 1$, $x \rightarrow 2$, ..., $x \rightarrow r$, пропорциональны вероятностям A_{x0} , A_{x1} , A_{x2} , ..., A_{xr} , т. е.

$$I_{x0} : I_{x1} : I_{x2} : \dots : I_{xr} = A_{x0} : A_{x1} : A_{x2} : \dots : A_{xr}. \quad (23.6)$$

Зная A_{x0} и измерив относительные интенсивности полос, можно найти все остальные A_{xi} и, следовательно, определить $A_x = \sum_i A_{xi}$. Измеряя на опыте время послесвечения τ и зная A_x , мы согласно (23.3) находим:

$$W_x = \frac{1}{\tau} - A_x, \quad (23.7)$$

а выход флуоресценции будет равен

$$\eta = \frac{A_x}{A_x + W_x}. \quad (23.8)$$

Для кристалла сульфата европия измерен коэффициент поглощения для перехода ${}^7F_0 - {}^5D_0$, из которого находится вероятность этого перехода [220]. Она оказывается равной

$$A_{00} = 0,028 \text{ см}^{-1}. \quad (23.9)$$

Малое значение данной величины связано с тем, что мы имеем переход $0 \rightarrow 0$, запрещенный для свободного иона.

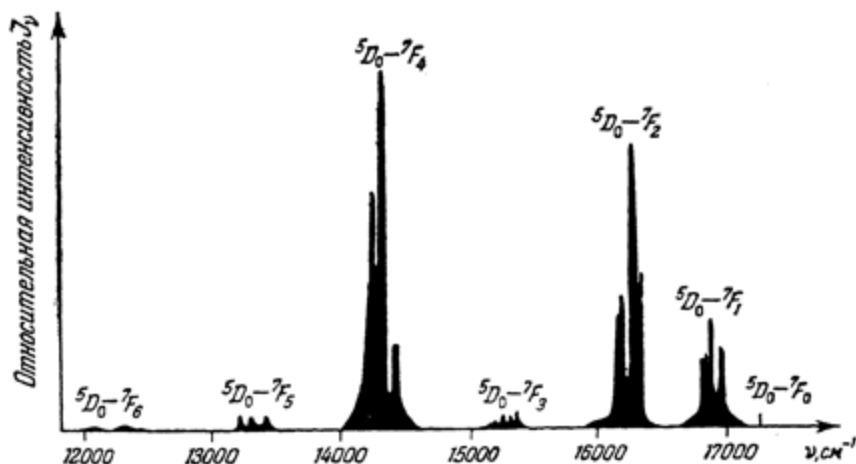


Рис. 83. Относительная интенсивность полос флуоресценции Eu [221].

Для переходов ${}^5D_0 - {}^7F_4$ и ${}^5D_0 - {}^7F_2$ масштаб увеличен в 10 раз.

На опыте определялись интенсивности полос флуоресценции по отношению к полосе $0 \rightarrow 0$. Они оказались равными

$$\left. \begin{aligned} I_{x1} &= (380 \pm 11\%) I_{x0}, & I_{x4} &= (1150 \pm 7\%) I_{x0}, \\ I_{x2} &= (735 \pm 9\%) I_{x0}, & I_{x5} &= (3,6 \pm 50\%) I_{x0}, \\ I_{x3} &= (98 \pm 11\%) I_{x0}, & I_{x6} &= (70 \pm 50\%) I_{x0}. \end{aligned} \right\} \quad (23.10)$$

При этом по методам фотографической фотометрии измерялись площади полос. Вид этих полос показан на рис. 83. Абсолютные значения вероятностей переходов равны

$$\left. \begin{aligned} A_{x1} &= 10,5 \pm 1,2 \text{ сек}^{-1}, & A_{x4} &= 31,6 \pm 2,2 \text{ сек}^{-1}, \\ A_{x2} &= 20,6 \pm 1,7 \text{ сек}^{-1}, & A_{x5} &= 0,10 \pm 0,05 \text{ сек}^{-1}, \\ A_{x3} &= 2,7 \pm 0,3 \text{ сек}^{-1}, & A_{x6} &= 2,0 \pm 1,0 \text{ сек}^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (23.11)$$

Отсюда полная вероятность флуоресценции равна

$$A_x = \sum_i A_{xi} = 67,5 \text{ сек}^{-1}. \quad (23.12)$$

Измерение времени послесвечения дало значение

$$\frac{1}{\tau} = (5300 \pm 200) \text{ сек}^{-1}, \quad (23.13)$$

откуда следует, что вероятность тушения

$$W_x = \frac{1}{\tau} - A_x \approx \frac{1}{\tau}, \quad (23.14)$$

а выход флуоресценции

$$\eta = \frac{67,5}{5300} \approx 1,25\%. \quad (23.15)$$

Разумеется, точность этого значения невелика (автор оценивает ее, учитывая погрешность в определении A_{x0} , в 50%), и можно говорить только о порядке величины.

Полученные данные относятся к кристаллу сульфата. В фосфорах Eu удалось наблюдать излучение не только с начальных уровней, 17 300 и 19 000 см^{-1} (переход ${}^6D_1 \rightarrow {}^7F_0$), но и с более высоких уровней, 21 500 и 23 900 см^{-1} [223] *), что свидетельствует о меньшей вероятности тушения.

Отметим, наконец, что для Eu изучалось и явление Зеемана как в кристаллах [212], так и в растворах [215]. Результаты находятся в согласии с теорией (см. § 12).

Gd^{+++} ($Z = 64$, оболочка $4f^7$)

Благодаря наличию всего лишь одного глубокого уровня ${}^8S_{7/2}$, характерного для f -оболочки, заполненной как раз наполовину, спектр иона гадолиния очень прост и сдвинут далеко в ультрафиолетовую область. Наттинг и Спендинг исследовали спектр поглощения кристаллов Gd и нашли девять полос поглощения в области от 3100 до 2400 Å [230]. Спектр поглощения кристаллов Gd был также исследован Сингом [229]. На рис. 84 приведена схема электронных уровней иона. Согласно работам Зайделя и Ларионова [141] во флуоресценции наблюдается интенсивная полоса 3110 Å, совпадающая с интенсивной полосой поглощения. Так как флуоресценция ультрафиолетовая, то ее нельзя наблюдать визуально, но по фотографиям можно судить о большой ее интенсивности. Можно предполагать, что вероятность тушения сравнительно мала, во всяком случае меньше, чем для европия, так как начальный уровень флуоресценции отделен очень большим промежутком от основного уровня, что сильно уменьшает вероятность безизлучательных переходов. В соответствии с этим выход флуоресценции должен быть велик. Спектр флуоресценции был также исследован Томашеком и Менертом [231], обнаружившими более слабые полосы в области несколько больших длин волн,

*) На рис. 81 соответствующие переходы отмечены звездочками.

соответствующие слабым полосам поглощения и, видимо, связанные с изменениями при переходах и колебательной энергии наряду с электронной. В области еще больших длин волн флуоресценция отсутствует. Как показали

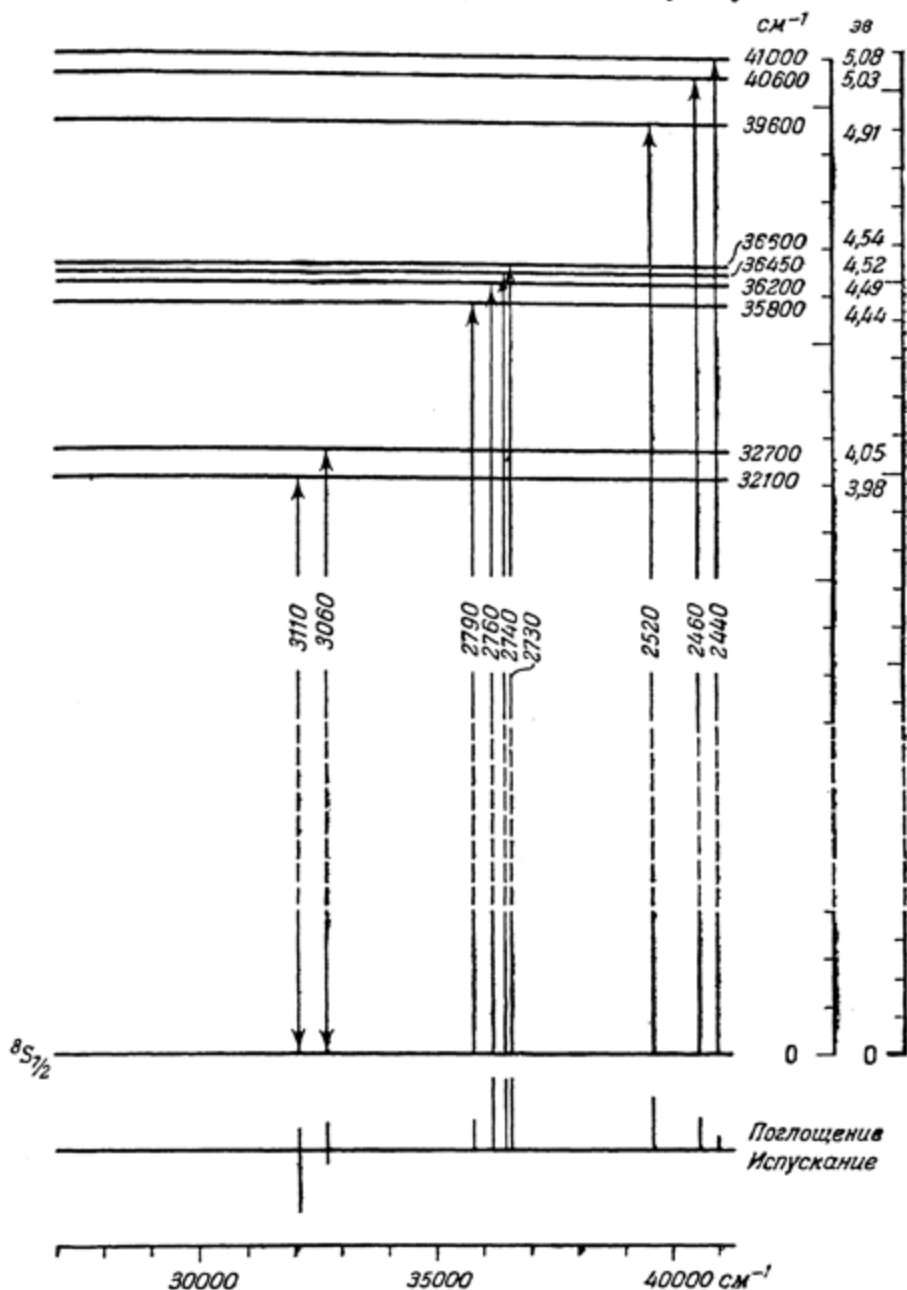


Рис. 84. Схема электронных уровней иона Gd^{+++} [43, 137, 229—231, 149].

Зайдель и Малахова [233], длинноволновая флуоресценция, приписывавшаяся гадолинию, принадлежит примесям европия *).

*) Примесям, по всем данным, принадлежат и длинноволновые полосы поглощения, наблюдавшиеся Сингом [229].

Изучение тонкой структуры полос пока не позволило установить классификацию верхних уровней. Они, повидимому, являются секстетными уровнями (см. табл. 22). Для гадолиния было исследовано явление Зеемана в кристал-

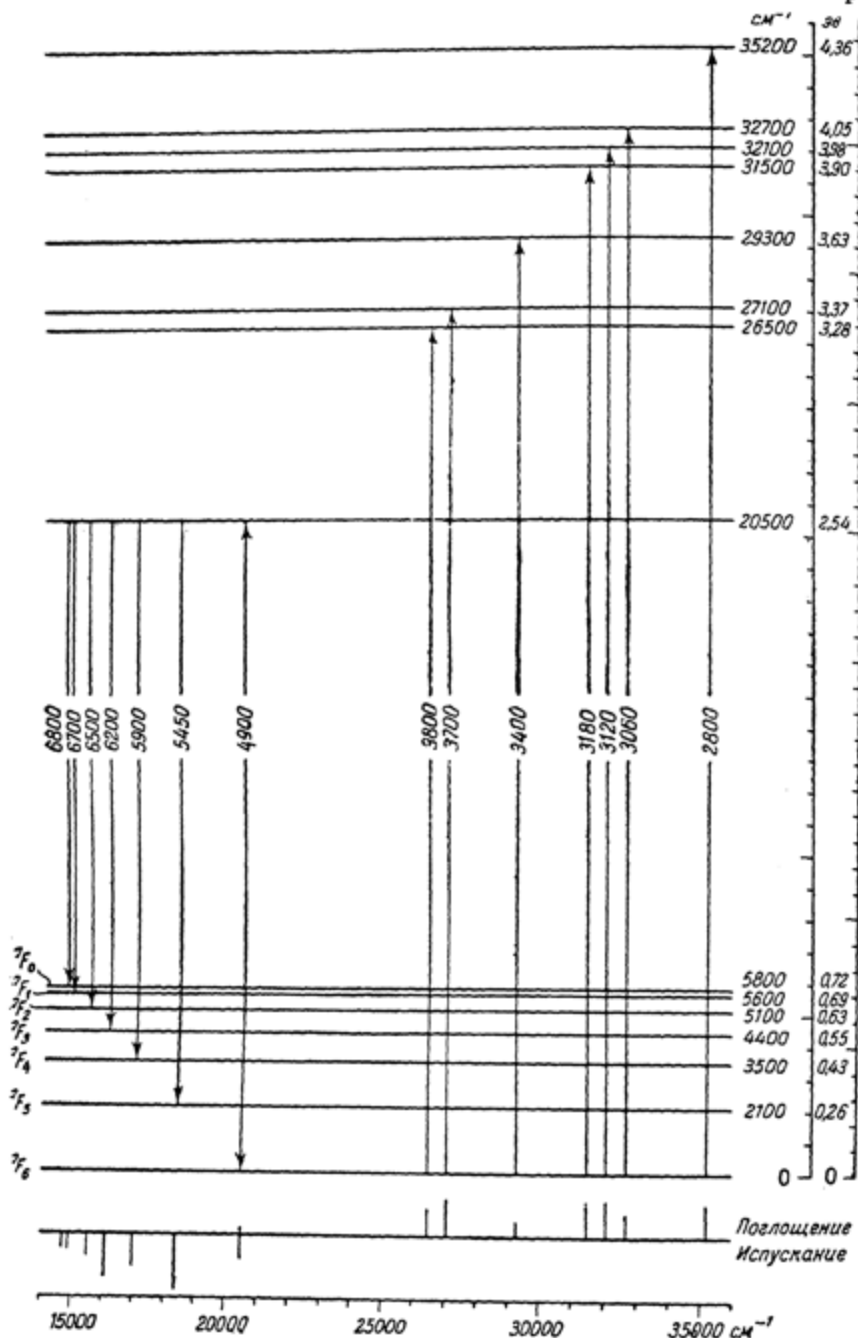


Рис. 85. Схема электронных уровней иона Tb^{+++} [43, 137, 139, 145, 234—236].

лах [232]. Характерным является расщепление в магнитном поле уровня $^8S_{7/2}$, (почти не расщепляющегося в электрическом поле кристаллической решетки) на восемь подуровней.

Tb⁺⁺⁺ ($Z = 65$, оболочка $4f^8$)

Тербий, подобно европию, имеет в качестве основного мультиплетный терм 7F , но только этот терм является обращенным и поэтому основной уровень имеет максимальное J (уровень 7F_6). Схема электронных уровней иона Tb приведена на рис. 85. В поглощении наблюдаются полосы в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. В инфракрасной области спектра, для которой можно было бы ожидать переходов с основного уровня на другие уровни мультиплета 7F , полос поглощения не обнаружено [146]. Интенсивная флуоресценция Tb была подробно изучена Зайделем и Ларионовым в растворах

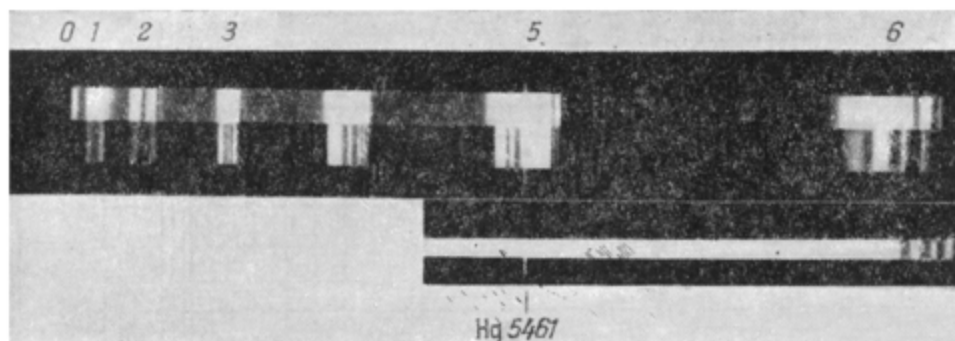


Рис. 86. Снимок спектра флуоресценции Tb [145].

В нижней части (справа) рисунка для сравнения приведен спектр поглощения.

[234—236], а также Гобрехтом в кристаллах [145]. Семь полос, соответствующих переходам на уровни основного мультиплета, образуют характерную сходящуюся последовательность (см. спектр флуоресценции, приведенный на рис. 86). Структура полос обнаруживается не только в кристаллах, но и в растворах. Помимо отождествления основного мультиплетного термина иона не удалось классифицировать уровней иона Tb.

Dy⁺⁺⁺ ($Z = 66$, оболочка $4f^9$)

Диспрозий, подобно самарию, имеет мультиплетный терм 6H в качестве основного, причем этот терм обращен, т. е. основным уровнем является уровень $^6H_{15/2}$. Схема электронных уровней иона диспрозия показана на рис. 87. В поглощении наблюдаются, помимо полос в видимой и ультрафиолетовой части спектра, полосы в инфракрасной области [148, 146], которые соответствуют переходам с основного уровня $^6H_{15/2}$ на более высокие уровни того же основного термина 6H и на уровни, которые должны принадлежать термам 6F и 6P . Спектр поглощения иона Dy в кристаллах был изучен Роза [237], которая показала неправильность прежних данных Мигена и Наттинга [155], полученных с нечистыми препаратами редкоземельных элементов. Спектр флуоресценции Dy был исследован Зайделем и Ларионовым в растворах [43] и Гобрехтом в кристаллах [145]. Изученные переходы, несомненно, являются переходами на уровни основного термина. Возможность наблюдения спектра флуоресценции определяется тем, что между начальным уровнем флуоресценции и следующим более низким уровнем промежутков еще довольно велик (около 8000 см^{-1}), поэтому вероятность тушения еще не слишком велика. Дать классификацию уровней иона Dy за исключением самых нижних уровней, пока не удалось.

Ho⁺⁺⁺ ($Z = 67$, оболочка $4f^{10}$)

В отличие от предыдущих элементов ион гольмия не флуоресцирует, и данные о схеме электронных уровней этого иона, приведенные на рис. 88, основаны на исследовании поглощения. Поглощение кристаллов Ho было

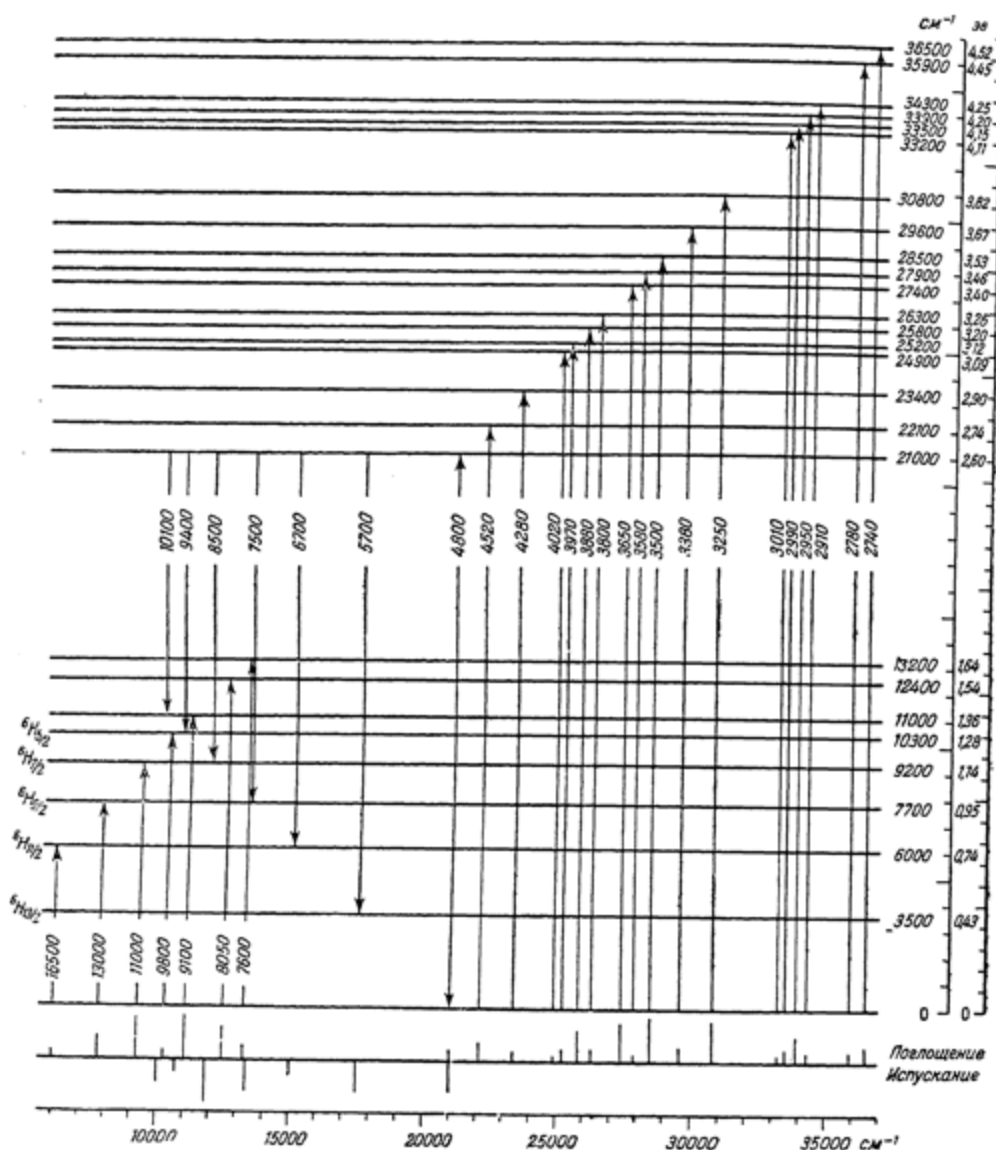
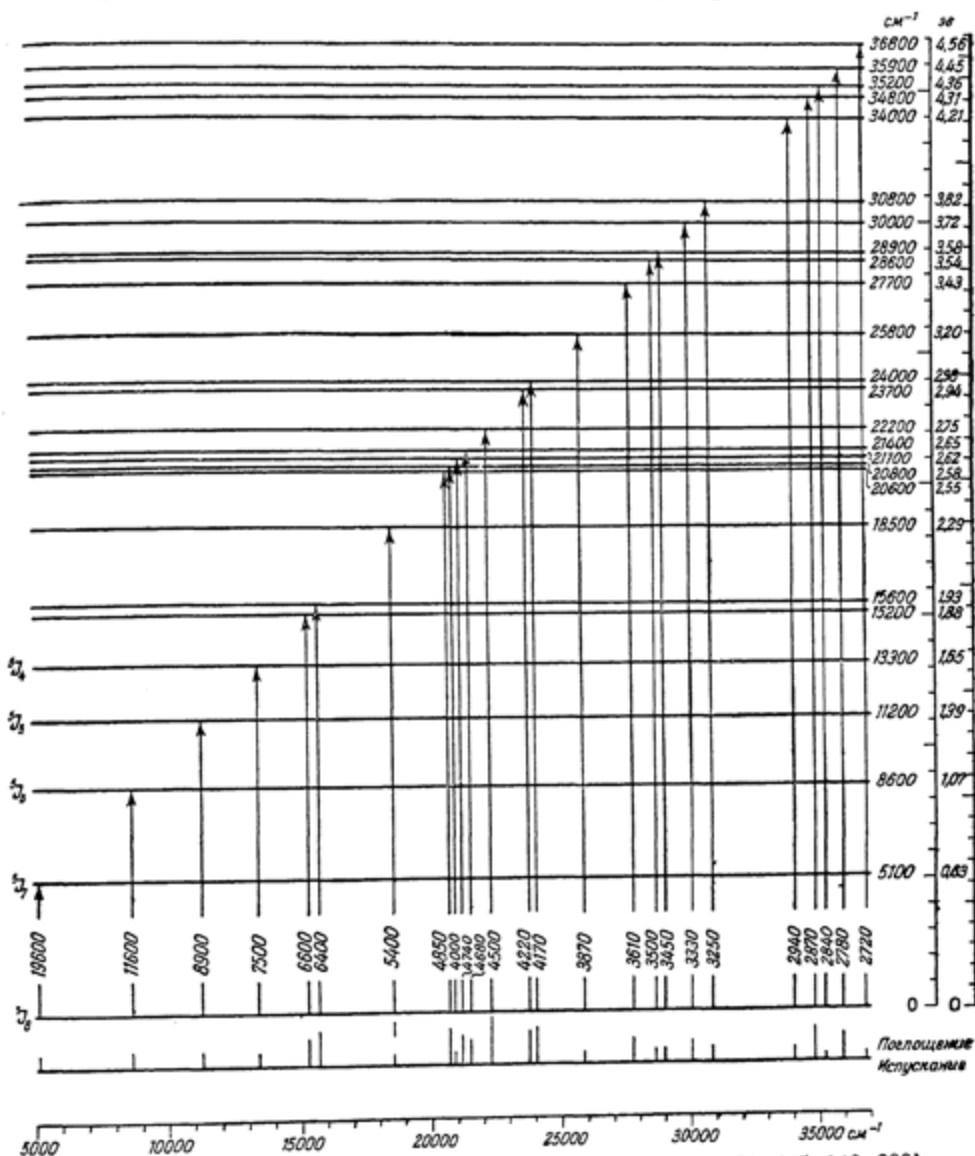


Рис. 87. Схема электронных уровней иона Dy⁺⁺⁺ [43, 137, 139, 145, 146, 149, 229, 237].

изучено в работе [238], где было показано, что Миген и Наттинг [155] неправильно приписали ряд линий гольмия диспрозию и эрбию. Отсутствие флуоресценции сразу становится понятным из рассмотрения схемы уровней; разности между соседними уровнями не превышают нескольких тысяч см⁻¹.

поэтому вероятность тушения всех уровней достаточно велика, чтобы сделать выход флуоресценции очень малым. Полосы в инфракрасной области спек-



тра [148], повидимому, соответствуют, как и в случае диспрозия, переходам с основного уровня $5I_8$ на другие уровни того же основного терма $5I$.

Er ($Z = 68$, оболочка $4f^{11}$)

Для эрбия, подобно гольмию, схема электронных уровней основана на изучении спектра поглощения. Эта схема приведена на рис. 89. Поглощение кристаллов Ег было исследовано в работе [240] *). Уровни лежат близко друг

*) До этого оно было изучено Мигеном [239], которой, однако, ошибочно приписал спектр поглощения не зрбию, а европий.

от друга и флуоресценции не наблюдается, так же как и у гольмия. Наличие полос поглощения, соответствующих переходам с основного уровня $4I_{3/2}$ на другие уровни того же терма $4I$, нельзя считать твердо установленным, хотя и были обнаружены полосы, лежащие в инфракрасной области, которые

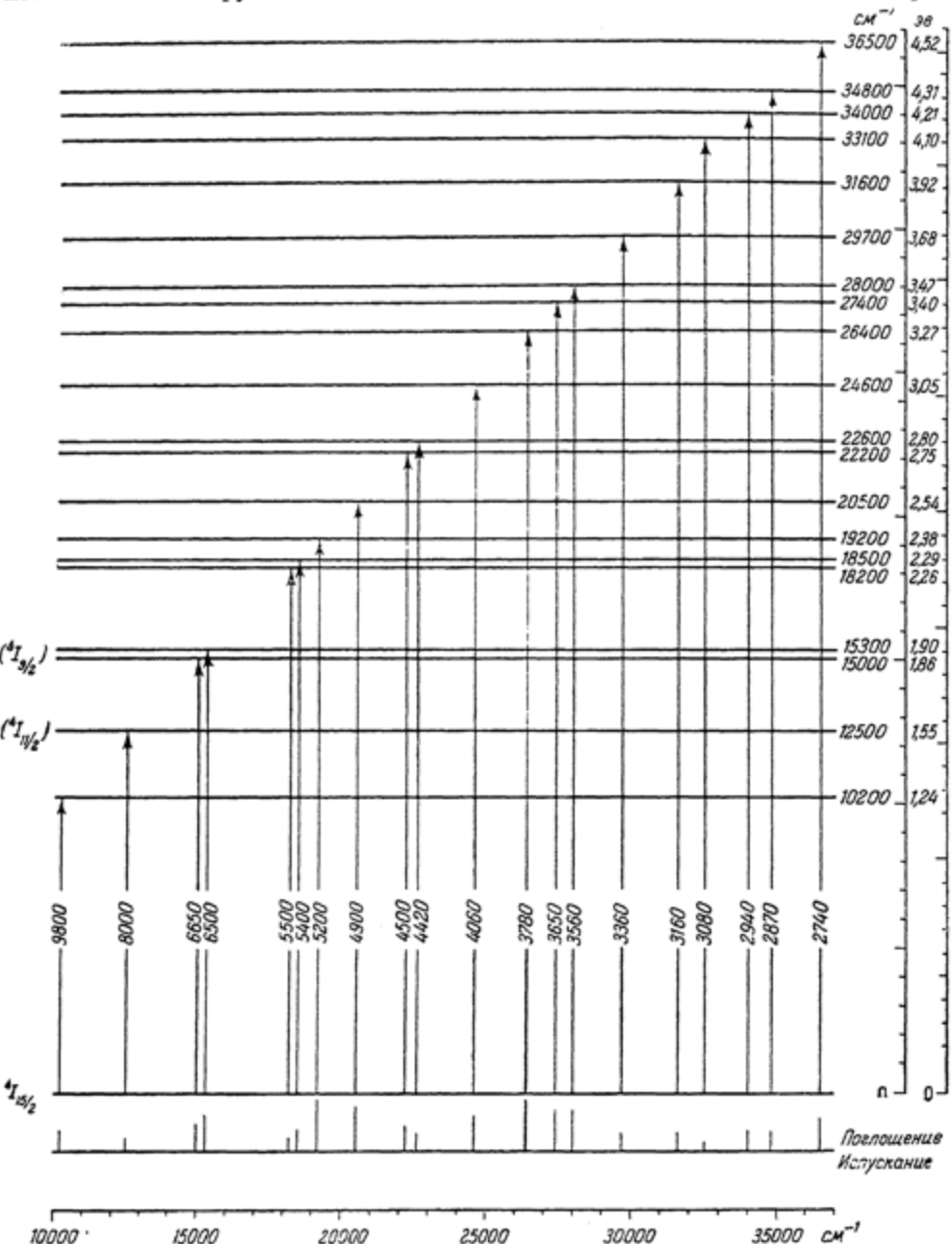


Рис. 89. Схема электронных уровней иона Er^{+++} [137, 139, 145, 239, 240].

могут объясняться именно этими переходами, поскольку мультиплетное расщепление для эрбия, как и для других элементов, стоящих в конце группы лантаноидов, велико. Спектр иона Er , обладающего оболочкой $4f^{11}$, дополни-

тельной по отношению к оболочке $4f^3$ неодима и дающей тот же набор термов, должен быть сходен по общему характеру со спектром иона Nd. Это и наблюдается в действительности в отношении ряда свойств [83].

Tu^{+++} ($Z = 69$, оболочка $4f^{12}$)

Дополнительность f -оболочек имеет место и для иона тулия по отношению к иону празеодима. Подобно празеодиму с оболочкой $4f^2$, у тулия с обо-

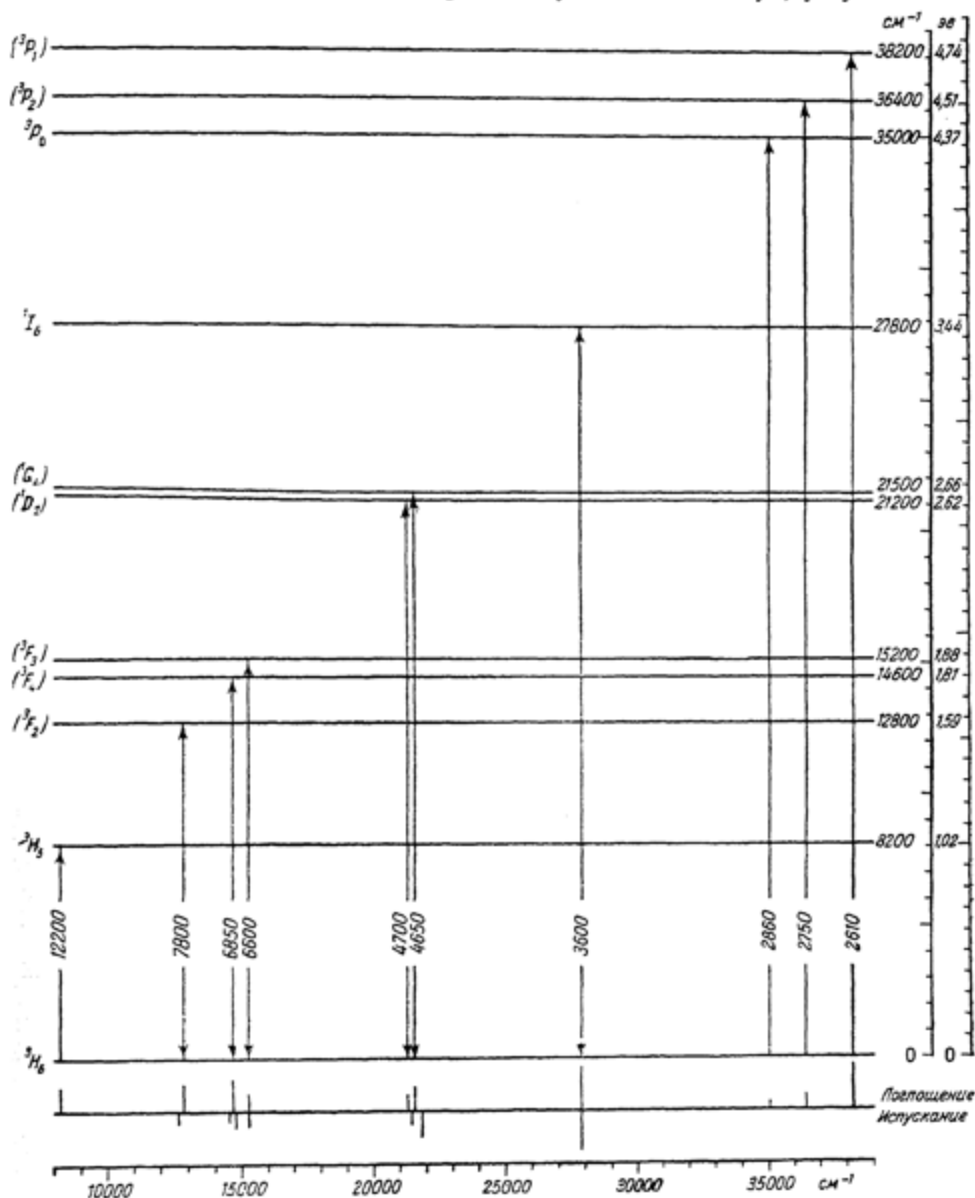


Рис. 90. Схема электронных уровней иона Tu^{+++} [137, 139, 241, 146, 55].

лочкой $4f^{12}$ должен существовать набор уровней (23.1), только основным уровнем является не 3H_4 , а 3H_6 . Спектр поглощения тулия в кристаллах и спектр испускания фосфоров тулия был исследован Гобрехтом [241]. Схема электронных уровней иона тулия изображена на рис. 90. Расчет расположения

Факторы расщепления и постоянные

Факторы расщепления и постоянные экранирования, определенные

из спектров ионов в кристаллах и растворах				из спектров свободных атомов и ионов			
ион	основной терм	$\zeta_{4f}, \text{см}^{-1}$	σ	атом или ион	основной терм	$\zeta_{4f}, \text{см}^{-1}$	σ
La ⁺⁺⁺	1S						
Ce ⁺⁺⁺	2F	640 *)	34,7	Ce ⁺	4H	565	35,5
Pr ⁺⁺⁺	3H	800 **)	34,3	Pr ⁺	5I	680	35,3
Nd ⁺⁺⁺	4I		(34,5)	Nd ⁺ Nd	6I 5I }	780	35,5
Pm ⁺⁺⁺	5I		(34,5)				
Sm ⁺⁺⁺	6H	1235	34,6	Sm	7F	1150	35,1
Eu ⁺⁺⁺	7F	1425	34,6				
Gd ⁺⁺⁺	8S						
Tb ⁺⁺⁺	7F	1660	35,5				
Dy ⁺⁺⁺	6H	1875	35,6				
Ho ⁺⁺⁺	5I	2050	35,9				
Er ⁺⁺⁺	4I	2410	35,6				
Tu ⁺⁺⁺	3H	2800 **)	35,3	Tu	2F	2500	36,3
Yb ⁺⁺⁺	2F	2940	35,9				
Lu ⁺⁺⁺	1S						

*) Определено из спектра свободного иона [95].

**) Данные согласно расчету положения уровней [55].

Таблица 94

экранирования для ионов лантаноидов

Значения факторов расщепления при различных σ и Z

элемент	значения постоянной экранирования σ									Z_{eff} ($Z - \sigma$)	ζ_{4f} , см ⁻¹
	33	33,5	34	34,5	35	35,5	36	36,5	37		
					57		58		59	22	510
				57		58		59		22,5	560
			57		58		59		60	23	610
		57		58		59		60		23,5	660
La	57		58		59		60		61	24	720
		58		59		60		61		24,5	780
Ce	58		59		60		61		62	25	850
		59		60		61		62		25,5	920
Pr	59		60		61		62		63	26	1000
		60		61		62		63		26,5	1080
Nd	60		61		62		63		64	27	1160
		61		62		63		64		27,5	1250
Pm	61		62		63		64		65	28	1340
		62		63		64		65		28,5	1440
Sm	62		63		64		65		66	29	1540
		63		64		65		66		29,5	1650
Eu	63		64		65		66		67	30	1770
		64		65		66		67		30,5	1890
Gd	64		65		66		67		68	31	2020
		65		66		67		68		31,5	2150
Tb	65		66		67		68		69	32	2290
		66		67		68		69		32,5	2430
Dy	66		67		68		69		70	33	2580
		67		68		69		70		33,5	2740
Ho	67		68		69		70		71	34	2910
		68		69		70		71		34,5	3090
Er	68		69		70		71			35	3270
		69		70		71				35,5	3460
Tu	69		70		71					36	3660
		70		71						36,5	3870
Yb	70		71							37	4090
		71								37,5	4310
Lu	71									38	4540

уровней был выполнен по полуэмпирическому методу Бете и Спеддингом [55]. В табл. 93 дано сравнение вычисленных и измеренных положений уровней. Несмотря на общее согласие, нельзя считать классификацию уровней окончательной, пока не установлены опытным путем значения J соответствующих уровней. Отнесение полос фосфоресценции к определенным переходам является достаточно уверенным лишь в тех случаях, когда они совпадают с полосами поглощения.

Yb^{+++} ($Z = 70$, оболочка f^{13})

Для иона иттербия с f -оболочкой, в которой нехватает лишь одного электрона $4f$, как мы уже подчеркивали раньше (см. стр. 392 и 398), возможен лишь один переход ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, причем первый из этих уровней является основным. Соответствующая полоса поглощения лежит при 9700 \AA (10300 см^{-1}) [148, 146]. Ее появления можно ожидать и в испускании, поскольку расстояние уровней ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$ достаточно велико и тушение не должно быть весьма значительным.

В остальном можно ожидать сходства спектра Yb со спектром Ce . Действительно, согласно [242] спектры поглощения иона иттербия в различных кристаллах очень похожи на соответствующие спектры церия [164]. В обоих случаях полосы являются диффузными, так же как и для растворов солей церия (см. стр. 404).

После подробного рассмотрения схем электронных уровней для f -оболочек ионов лантаноидов мы можем сопоставить эти схемы. На рис. 91 произведено такое сопоставление*). По существу, мы имеем здесь в несколько ином и более полном виде данные, которые мы уже приводили на рис. 34 и в табл. 91. Отчетливо видно изменение схем уровней при переходе от краев группы лантаноидов к ее середине. Вместе с тем видно увеличение полного расщепления основного терма с увеличением порядкового номера.

Имеющиеся данные о расщеплениях основного терма позволяют определить для большинства ионов лантаноидов факторы расщепления ζ_{4f} и вычислить из них по формуле (4.74) постоянные экранирования. В табл. 94 приведены результаты подобных расчетов. Для сравнения даны значения факторов расщепления и постоянных экранирования, полученные из данных о спектрах свободных атомов и ионов, причем указаны термы, мультиплетные расщепления которых взяты для расчета. Наконец, в правой части таблицы для удобства приведены значения факторов расщепления при различных значениях (от 57 до 71) порядкового номера элемента Z и различных значениях (от 33 до 37) постоянной экранирования σ .

Как показывает табл. 94, действительные постоянные экранирования лежат около 35. Определение постоянных экранирования с большой точностью (превышающей 0,5) вряд ли имеет смысл. С этой точки зрения следует считать точность, даваемую Гобрехтом [148], определявшим постоянные экранирования с точностью до 0,1 и даже выше, преувеличенной и не имеющей физического смысла. Некоторая переоценка точности определения постоянных экранирования имеется и у Клинкенберга [120]. Следует помнить, что постоянные экранирования представляют собой эмпирические параметры, отражающие в упрощенном виде, на основе модельных представлений, сложные соотношения, имеющие место в действительности.

*) Положение уровней, показанных пунктиром, определено путем расчета — для Pr и Tb Бете и Спеддингом [55], для Nd , Pm и Tb , исходя из постоянных экранирования 34,5 (для Nd и Pm) и 35,5 (для Er).

§ 24. ТОНКАЯ СТРУКТУРА ПОЛОС В СПЕКТРАХ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ В КРИСТАЛЛАХ И РАСТВОРАХ

Тонкая структура полос определяется, во-первых, наличием расщепления электронных уровней электрическими полями окружающих частиц и, во-вторых, наложением колебательных переходов на чисто электронные.

Рассмотрим сначала тонкую структуру полос для чисто электронных переходов. Простейшим является случай, когда один из комбинирующих

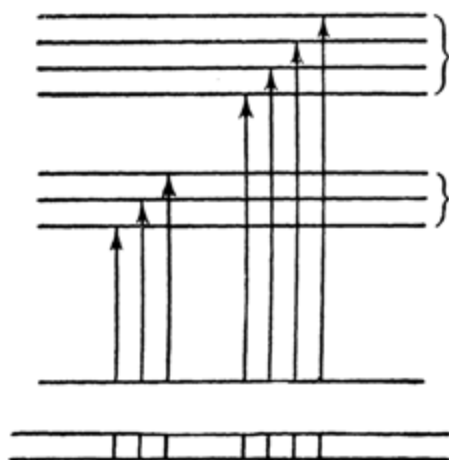


Рис. 92. Схема переходов при расщеплении уровней иона электрическими полями окружающих частиц.

уровней иона не расщепляется электрическими полями. Это имеет место для уровней $J=0$ в силу отсутствия вырождения и уровней $J=1/2$ в силу вырождения, всегда сохраняющегося в электрическом поле при нечетном числе электронов. Практически не расщепляются также при наличии нормальной схемы связи уровни с $L=0$ ($J=S$). Наконец, в электрических полях кубической симметрии не расщепляются и уровни с $J=1$ и $3/2$.

При комбинировании нерасщепленного уровня с подуровнями расщепленного уровня (рис. 92) число линий в полосе сразу дает число подуровней расщепленного уровня. Такой случай мы имеем, например, для иона гадолиния с основным уровнем $8S_{7/2}$, не расщепляющимся в электрическом поле. В поглощении число линий в каждой полосе сразу дает число подуровней верхнего уровня, а их расстояния — величину расщепления этого уровня. На рис. 93 воспроизведен типичный снимок тонкой структуры полос кристалла этилсульфата гадолиния в области спектра 3000 \AA [230], соответствующий схеме переходов, изображенной на рис. 92. Аналогичный случай для спектров флуоресценции имеет место для Eu. Начальный уровень является уровнем с $J=0$ (уровень $6D_0$,



Рис. 93. Снимок тонкой структуры спектра поглощения Gd [230].

см. ниже), и поэтому структура полос флуоресценции, соответствующих переходам на уровни терма 1F , сразу дает картину расщепления этих уровней.

В полях различной симметрии картина расщепления получается различной как в отношении числа составляющих, так и в отношении величин расщепления. На рис. 94 приведен снимок полосы флуоресценции кристалла сульфата европия, соответствующей переходу на уровни $J=1$ и $J=2$ (3F_1 и 3F_2) [145]. На снимке видны три составляющие для первого перехода и четыре — для второго.

Более сложная структура полосы получается, когда оба комбинирующих электронных уровня — верхний и нижний — расщеплены. Расщепления уровней могут быть найдены по повторению постоянных разностей для ряда полос, получающихся при переходах с одного начального уровня на различные конеч-

ные. Так, в поглощении будут повторяться в различных полосах постоянные разности между подуровнями нижнего уровня (рис. 95)*). При этом существенно, что температурная зависимость линий, начинающихся с различных

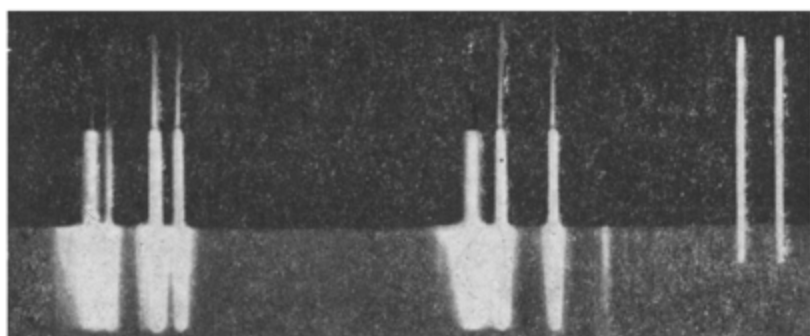


Рис. 94. Снимок тонкой структуры спектра флуоресценции Eu [145].

подуровней основного уровня, будет различной. С повышением температуры будут усиливаться линии, начинающиеся с более высоких подуровней, а при очень низких температурах должны исчезать все линии, кроме линий, соответствующих переходам с самого глубокого подуровня основного уровня**). Например, для этилсульфата самария сравнение спектров при различных температурах (от температуры жидкого водорода до комнатной) показывает наличие, помимо основных линий структуры, более слабых спутников, отстоящих от них на 55 и 65 см^{-1} и усиливающихся при повышении температуры [199].

Во флуоресценции будут повторяться в различных полосах разности, характерные для расщепления верхнего уровня (в данном случае являющегося начальным уровнем).

В настоящее время имеется довольно много данных о расщеплении основного уровня ионов различных лантаноидов в различных кристаллах. Табл. 95 содержит сводку таких данных с указанием ссылок на соответствующие работы. Для иона европия приведены положения подуровней не только основного уровня 1F_0 , но и следующего за ним по высоте 1F_1 , знание свойств которого весьма существенно при рассмотрении парамагнетизма (см. § 13, стр. 246). Мы видим, что для одного и того же иона в различных кристаллах получается разное число подуровней и различная величина расщепления. Эта величина меняется в значительных пределах.

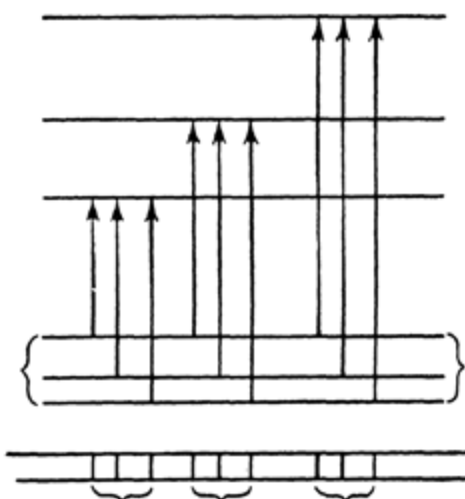


Рис. 95. Повторение постоянных разностей для ряда полос.

*) Повторение постоянных разностей в пределах одной полосы обычно является недостаточным для надежного установления их реальности (см. § 16).

**) Во многих работах линии поглощения, начинающиеся с последовательных подуровней основного уровня, начиная с самого глубокого, обозначаются последовательными римскими цифрами (I, II, III, ...).

Расщепление основных уровней ионов лантаноидов

Элемент			Основной уровень	Количественный состав кристалла	Положение подуровней, см ⁻¹	Ссылка
порядковый номер	символ	оболочка				
58	Ce	4f	$2F_{5/2}^{\circ}$	Нет данных		
59	Pr	4f ²	$3H_4$	Pr ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O Pr ₂ Mg ₃ (NO ₃) ₁₂ · 24H ₂ O Pr ₂ Zn ₃ (NO ₃) ₁₂ · 24H ₂ O	0 52 110 235 500 0 37,8 95,5 0 41,8 96,0	{ [172] [169] [174] [174]
60	Nd	4f ³	$4I_{9/2}^{\circ}$	Nd ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O Nd ₂ Mg ₃ (NO ₃) ₁₂ · 24H ₂ O Nd ₂ Zn ₃ (NO ₃) ₁₂ · 24H ₂ O Nd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O NdCl ₃ · 6H ₂ O NdF ₃	0 77 260 0 33,6 0 36,6 0 30,2 0 61,5 250 0 46 148	{ [182] [184] [182] [182] [182] [182] [184] [187]
61	Pm	4f ⁴	$5I_4$	Нет данных		
62	Sm	4f ⁵	$6H_{5/2}^{\circ}$	Sm ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O Sm(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ · 9H ₂ O SmCl ₃ · 6H ₂ O Sm(BrO ₃) ₃ · 9H ₂ O SmJ ₃ · 9H ₂ O	0 160 180 225 0 54,6 65 0 145 160 204 217 0 37 45 67 82 0 90 107	[199] [199] [199] [199] [199]
63	Eu	4f ⁶	$7F_0$ $7F_1$	Не расщепляется		
				Eu ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O EuCl ₃ · 6H ₂ O EuBr ₃ · 6H ₂ O	306 383 435 304,6 395,8 423,3 304 384 440	{ [217] [222] [217] [217]
64	Gd	4f ⁷	$8S_{7/2}^{\circ}$	Не расщепляется		
65	Tb	4f ⁸	$7F_6$	Нет данных		
66	Dy	4f ⁹	$6H_{15/2}^{\circ}$	Dy ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O	0 21 53	[237]
67	Ho	4f ¹⁰	$5I_8$	Ho ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O Ho ₂ (C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ · 9H ₂ O	0 7 21 27 0 26 75	[238] [238]

Таблица 95 (продолжение)

Порядковый номер	Элемент		Основной уровень	Количественный состав кристалла	Положение подуровней, см ⁻¹	Ссылка
	Символ	Оболочка				
68	Er	4f ¹¹	4f ⁹ _{15/2}	Er ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O Er(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ · 9H ₂ O Er(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	0 19,6 41,5 86,4 0 45 0 54	{ [240] [155] [240] [240]
69	Ti	4f ¹²	3H ₆	Нет данных		
70	Yb	4f ¹³	2F ^o _{7/2}	Нет данных		

Расщепление основного уровня иона влияет и на магнитные свойства этого иона в кристаллах и растворах. Исследованию магнитной восприимчивости ионов лантаноидов посвящен ряд работ. Изучались магнитные восприимчивости ионов Ce [159], Pr [175, 159], Nd [194, 195, 159] и особенно Sm и Eu [202—204, 224—226]*). В общем, магнитные данные согласуются со спектральными данными, но еще имеется ряд отдельных расхождений. В частности, Пенни и Кинч [81] показали, что не удастся объяснить результатов, полученных Кришнаном и Мукерджи [158] в отношении магнитной анизотропии кристаллов сульфатов лантаноидов.

Следует иметь в виду, что спектральные методы дают непосредственно положение подуровней, на которые расщепляется основной уровень, а из магнитных данных положение подуровней вычисляется при определенных предположениях о симметрии электрических полей, окружающих ион.

Отметим, что данные о магнитной восприимчивости кристалла Sm₂(SO₄)₃ · 8H₂O [203] не согласуются с наличием четырех подуровней с положениями, приведенными в табл. 95. Однако в данном случае число подуровней больше, чем число подуровней, на которое может расщепляться в электрическом поле уровень ⁶H_{5/2}, и которое равно трем. Вопрос о причине появления «лишних» подуровней еще не выяснен. Возможно, что ионы Sm могут находиться в кристалле под действием несколько различных полей окружающих частиц [201].

Для того чтобы по структуре полос сделать определенные заключения о симметрии электрических полей, весьма существенно определить не только число подуровней и расстояния между ними, но и установить правила отбора при переходах. Лишь зная правила отбора, можно достаточно уверенно приписать подуровням значения кристаллического квантового числа μ . Для установления правил отбора необходимы измерения поляризации линий. Такие измерения позволяют сразу отличить переходы с $\Delta\mu = 0$ от переходов с $\Delta\mu = \pm 1$ (см. § 9). Для ряда случаев поляризация линий измерялась, но лишь

*). Наряду с данными о магнитной восприимчивости ионов лантаноидов имеются данные о магнитной восприимчивости актиноидов [244—246, 252]. Эти данные, однако, недостаточны для проведения детального сопоставления магнитных свойств ионов актиноидов с магнитными свойствами ионов лантаноидов. Различие магнитных свойств гомологичных актиноидов и лантаноидов, вероятно, связано с различием в величине расщепления основных уровней.

для нескольких случаев удалось произвести достаточно надежную классификацию подуровней, связав ее со свойствами исходных уровней свободного иона. В качестве примера мы рассмотрим истолкование спектра иона европия в монокристаллах водного хлорида $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и водного бромата $\text{Eu}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, произведенное Гельвеге и Кале [222]. В поглощении наблюдалась тонкая структура полос, получающихся при переходах с уровней 7F_0 и 7F_1 на уровни 5D_3 ,

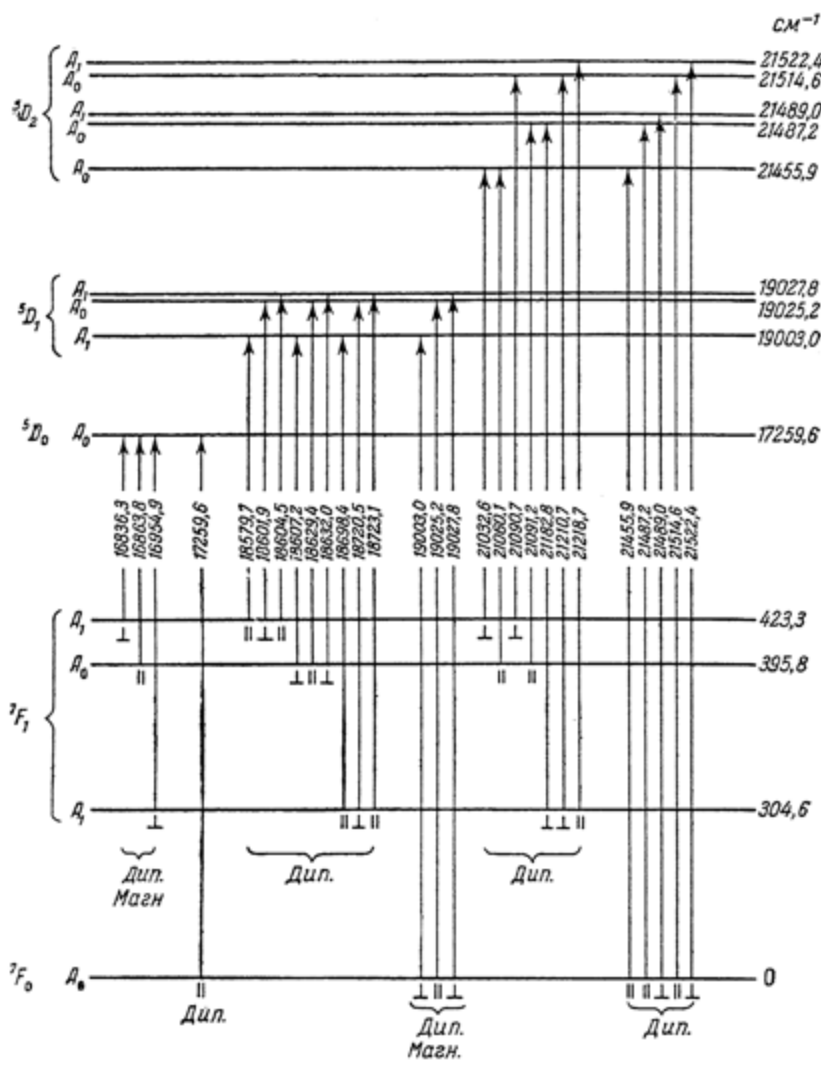


Рис. 96. Схема переходов для иона Eu в кристалле $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [222].

5D_1 и 5D_2 . В моноклинном кристалле хлорида европия получается полное расщепление уровней и все наблюдаемые линии укладываются в схему переходов, изображенную на рис. 96. Съемка спектров в поляризованном свете позволяет установить квантовые числа μ . Наблюдаемая структура полос соответствует группе симметрии C_2 , для которой μ принимает два значения [см. (6.7)]: 0 и 1. Переходы $0 \rightarrow 0$ и $1 \rightarrow 1$ соответствуют для дипольного излучения колебаниям электрического вектора падающей волны вдоль оси симметрии, а переходы $0 \rightarrow 1$ — перпендикулярно к оси симметрии [см. (9.99)]. При

магнитных измерениях те же направления колебаний получаются для магнитного вектора [см. (9.100)], что дает для аналогичных переходов взаимно перпендикулярные направления поляризации (см. § 9, стр. 179).

На рис. 96 наряду с частотами переходов указаны и поляризации линий. Для переходов ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ наблюдается как дипольное, так и магнитное излучение; для остальных переходов — только дипольное. Для перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ это находится в полном согласии с тем, что изменение квантового числа J для магнитного излучения не может превышать ± 1 [см. (9.1)]*, тогда как согласно (9.81) при дипольном излучении J может изменяться на несколько единиц. В согласии с правилами отбора находится и чисто дипольный характер перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$. Для магнитного излучения переход $0 \rightarrow 0$ запрещен, а для дипольного излучения, которое появляется в силу нарушения правил отбора для J , он возможен.

Иная структура полос поглощения и вытекающая из нее картина расщепления уровней иона европия получается для гексагональных кристаллов бромата европия. В основном картина расщепления уровней соответствует наличию оси шестого порядка, для которой кристаллическое квантовое число μ принимает значения $\mu = 0, \pm 1, \pm 2, 3$ [см. (6.7)], причем состояния с $\mu = \pm 1$ и $\mu = \pm 2$ получают вырожденными (E_1 и E_2 , см. табл. 43). Однако при низких температурах уровни, соответствующие вырожденным состояниям, расщепляются — имеет место переход к более низкой симметрии (от D_{3h} к C_1).

Другой пример тонкой структуры полос мы имеем для иона празеодима Pr [174]. В монокристаллах нитратов $\text{Pr}_2\text{Zn}_8(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pr}_2\text{Mg}_8(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, обладающих симметрией D_{3d} , наблюдается расщепление основного уровня иона празеодима 3H_4 на подуровни с $\mu = 0$ и $\mu = \pm 1$, причем последние являются вырожденными. На рис. 97 показана схема переходов для трех полос. Для полос ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ и ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$, являющихся чисто дипольными ($\Delta J = 4$ и $\Delta J = 3$), наблюдаемая структура полосы соответствует теоретически ожидаемой. Для полосы $16\,900\text{ см}^{-1}$ наблюдаемая структура хорошо объясняется, если предположить, что она соответствует переходу с уровня 3H_4 на уровень 1D_2 , тогда как при переходе на уровень 1J_6 или 1G_4 (см. табл. 93) должна была бы получиться более сложная структура. В магнитном поле для линий ${}^3H_4 (\mu = \pm 1) \rightarrow {}^3P_0 (\mu = 0)$, ${}^3H_4 (\mu = \pm 1) \rightarrow {}^3P_1 (\mu = 0)$ и ${}^3H_4 (\mu = \pm 1) \rightarrow {}^1D_2 (\mu = \pm 1)$ наблюдается явление Зеемана [168], также находящееся в согласии с теоретическими предсказаниями.

Весьма существенным фактом является наличие тонкой структуры полос не только в кристаллах, но и в растворах [152, 210, 211, 197]. Это свидетельствует о правильном расположении частиц растворителя вокруг иона. Число подуровней, на которые расщепляется уровень иона под действием электрических полей этих частиц, определяется симметрией их расположения. Для водных растворов это будет симметрия расположения молекул воды, гидратирующих ион. Правильность подобного представления убедительно подтверждается опытами Зайделя и Ротштейн [192, 193], изучавших спектры поглощения смешанных спиртоводных растворов солей неодима. Полосы иона неодима в водном растворе и в спиртовом растворе не совпадают; в последнем случае они смещаются в сторону длинных волн. В смешанных растворах при малых содержаниях воды присутствуют и те и другие полосы. Отсюда следует, что каждый ион неодима окружен либо молекулами воды, либо молекулами спирта, но не какой-то смешанной оболочкой, что привело бы к размыванию полос. При повышении содержания воды в спиртовом растворе свыше $1\text{--}20\%$ «спиртовые»

*) Наличие магнитного излучения для перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ показывает, что толкование уровня 5D_1 как уровня с $J = 2$ [145, 214] является неправильным.

полосы исчезают. Это, естественно, объясняется тем, что молекулы воды гидратируют ион, вытесняя сольватирующие молекулы спирта. Принимая во внимание концентрацию воды, при которой исчезают «спиртовые» полосы, и учитывая условия химического равновесия для гидратирования ионов неодима

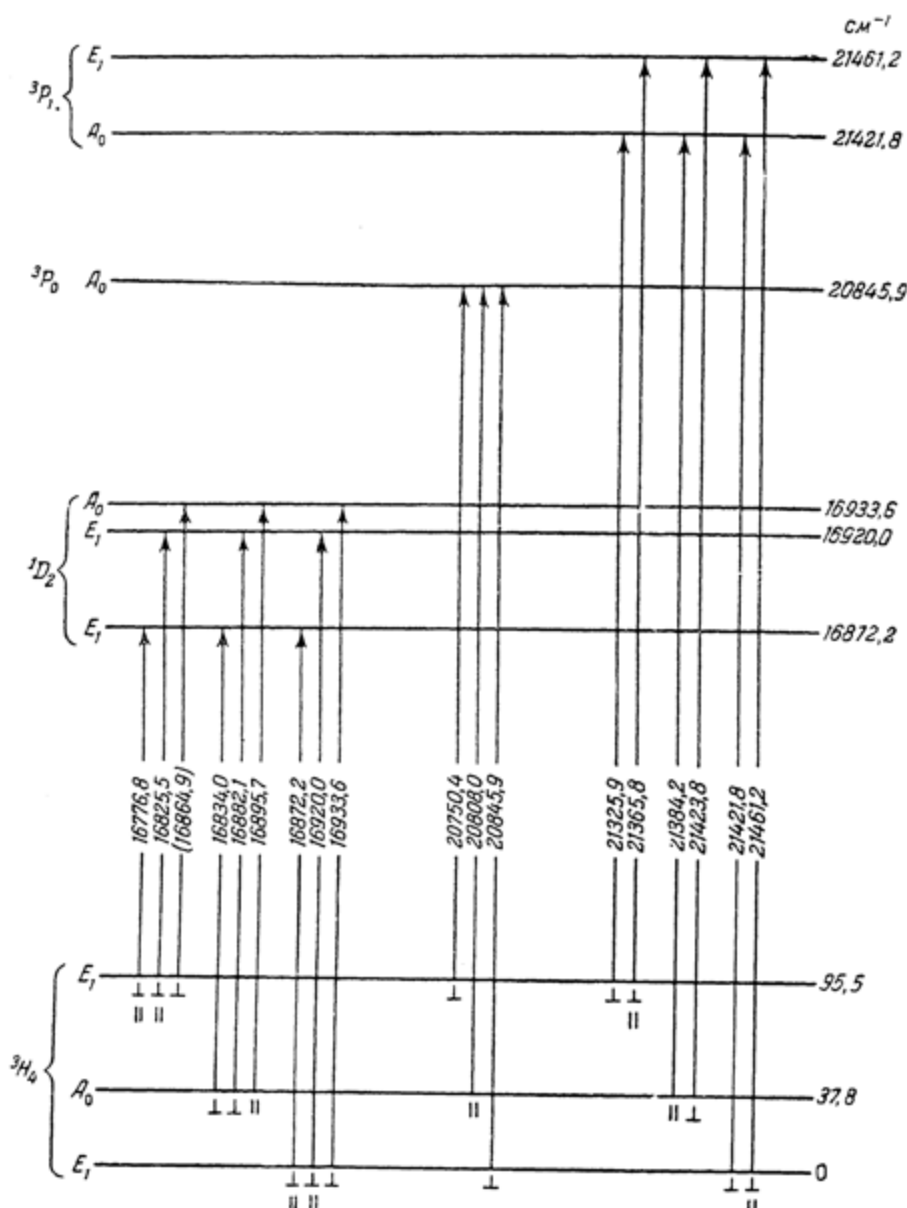


Рис. 97. Схема переходов для иона Pr в кристалле $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [174].

молекулами воды, можно вычислить число гидратирующих молекул, приходящихся на один ион. Оно получается равным 3,8—4. Таким образом, получается, что ион неодима гидратируется четырьмя молекулами воды, что должно соответствовать их тетраэдрическому расположению вокруг иона.

Рассмотрим теперь наложение колебательных переходов на электронные. Это явление сильнее всего проявляется для элементов начала и конца (в несколько меньшей степени) группы лантаноидов (см. табл. 92 и рис. 73). Подробнее всего оно было изучено для кристаллов солей неодима и празеодима [182, 186, 188, 173, 176, 177, 180]. Наложение колебательных переходов приводит к тому, что в полосе наряду с линиями, соответствующими чисто электронным переходам, наблюдаются смещенные линии, причем величина смещения равна частоте колебаний (для переходов, связанных с возбуждением одного колебательного кванта). Типичную картину наблюдаемого спектра показывает снимок, приведенный на рис. 98 и относящийся к полосе иона Pr^{++}

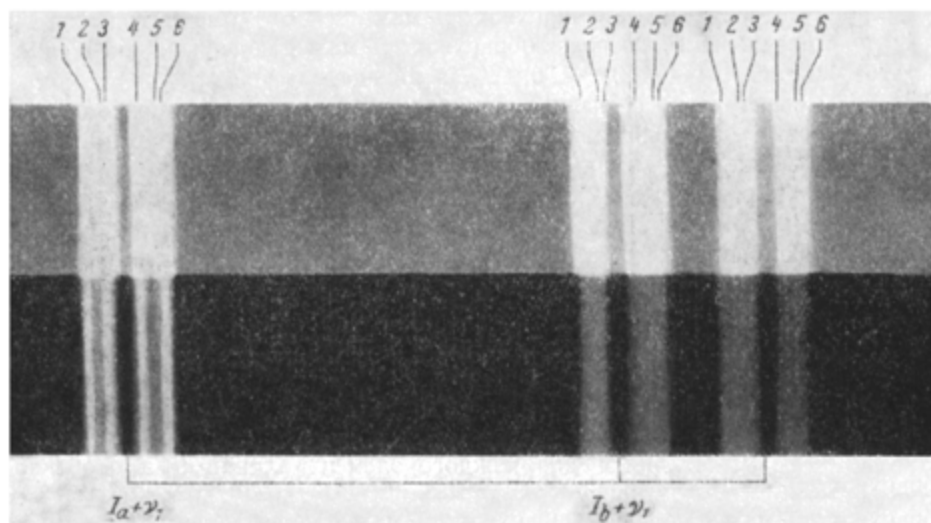


Рис. 98. Снимок смещенных линий в спектре иона Pr [180].

в кристалле $\text{Pr}_2\text{Zn}_8(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Величина смещения соответствует симметричному деформационному колебанию иона NO_3^- , частота которого согласно данным о спектрах комбинационного рассеяния равна 1045 см^{-1} , каждая из трех смещенных линий оказывается расщепленной на шесть составляющих.

В спектрах проявляются как внутренние колебания сложных ионов и молекул воды с частотами порядка 1000 см^{-1} , так и внешние колебания решетки с частотами порядка 100 см^{-1} . Хорошим методом выделения колебаний, в которых участвуют молекулы воды, является замена обычной воды тяжелой; при этом частоты соответствующих колебаний изменяются [182]. Колебания решетки, наблюдаемые для кристаллов, в некоторых случаях появляются и в растворах [216].

Изучение электронно-колебательных переходов в спектрах ионов редкоземельных элементов в кристаллах и растворах безусловно представляет значительный интерес, поскольку в этих переходах непосредственно отражается динамическая связь между ионом и его окружением. Общая теоретическая трактовка подобной задачи была недавно дана Давыдовым [75].

В заключение этого параграфа отметим, что свойства основных уровней ионов в кристаллической решетке могут изучаться не только в оптической области спектра, но и в области радиочастот методами радиоспектроскопии. Работы в этом направлении только начинаются [160].

§ 25. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Обширные данные о спектрах лантаноидов, как относящиеся к спектрам свободных атомов и ионов, так и относящиеся к спектрам ионов в растворах и кристаллах, представляют основу для аналитических применений. Особое значение спектральные методы анализа состава веществ, содержащих редкоземельные элементы, имеют потому, что химический анализ сопряжен с большими трудностями и часто вообще невозможен ввиду большого сходства различных редкоземельных элементов между собой. Спектры же, наоборот, достаточно сильно различаются и позволяют обнаруживать с полной определенностью присутствие того или иного элемента. Спектральные методы являются весьма чувствительными, позволяя обнаруживать малые содержания исследуемых элементов, составляющие 10^{-3} , $10^{-40}/\%$, а иногда и меньше.

Методы спектрального анализа редкоземельных элементов можно разделить на две группы: методы анализа по спектрам испускания свободных атомов и ионов в дуге и искре и методы анализа по спектрам поглощения и люминесценции ионов в растворах и кристаллах. Мы кратко рассмотрим обе группы методов, в основном в применении их к лантаноидам. По вопросу о спектральном анализе актиноидов в литературе имеется очень немного данных.

Спектральный анализ по спектрам испускания свободных атомов и ионов (эмиссионный спектральный анализ)

Значительное число исследований посвящено выделению в спектрах лантаноидов наиболее характерных для каждого элемента линий и в особенности последних линий *), по присутствию которых можно обнаруживать малые концентрации данного элемента. Ввиду большой сложности спектров все работы велись при большой дисперсии. Для каждого лантаноида удалось подобрать линии, наиболее пригодные для целей спектрального анализа [259—261, 263—270]; такие линии подобраны также для Th и U [261, 262]. В зависимости от условий возбуждения последними линиями будут те или другие из этих линий.

В табл. 96 приведена сводка важнейших данных об аналитических линиях лантаноидов. В таблицу включены линии, которые рекомендовались в качестве последних линий. Все они относятся к числу наиболее интенсивных линий спектра. Для каждого элемента указаны: принадлежность линии (когда это известно) к дуговому спектру (линии нейтральных атомов) или к искровому спектру (линии однажды ионизованного атома), длина волны и интенсивность в дуге и искре **). В последней графе даны ссылки на авторов, recommending данную линию в качестве последней. Ссылки, напечатанные жирным шрифтом, указывают, что соответствующий автор считает эту линию наиболее устойчивой, появляющейся раньше всего. Как видно из таблицы, в значительном числе случаев определенные линии являются наиболее устойчивыми согласно данным ряда авторов и, таким образом, наиболее пригодны в качестве последних линий.

Большинство аналитических линий принадлежит спектру однажды ионизованных атомов в соответствии с тем фактом, что эти линии сильно

*) То-есть линий, исчезающих последними при уменьшении концентрации данного элемента.

**) По данным Гаттерера и Юнка [261] (см. § 14, стр. 254).

Аналитические линии лантаноидов

Элемент	Линия		Интенсивность		Авторы
	степень ионизации	длина волны, Å	в дуге	в искре	
La	I	6394,23	8		[258]
	I	6249,93	10		[258] [259] [261] [265]
	I	5930,65	4		[259] [265]
	I	5455,15	5		[259]
	II	4429,90	10	9	[267]
	II	4333,74	10	10	[258] [261] [267]
	II	4238,38	10	10	[258]
	II	4123,23	7	10	[258] [259] [261] [265] [267]
	II	4086,72	8	10	[267] [269]
	II	4077,35	8	10	[259] [265]
	II	3988,52	10	10	[258] [269]
	II	3949,10	8	10	[258] [259] [261] [265] [267] [269]
	II	3794,78	8	10	[258] [265] [269]
	II	3790,83	8	9	[258] [269]
	III	3517,14	—	8	[258]
	II	3337,49	4	7	[267]
Ce	II	4628,16	5		[266]
	II	4593,93	4		[266]
	II	4364,66	4	3	[266]
	II	4320,72	4	3	[266]
	II	4296,79	7	4	[258] [261] [266]
	II	4296,67			
	II	4289,94	5	4	[261] [266]
	II	4222,00	5	4	[258] [261] [266]
	II	4186,60	7	6	[258] [259] [261] [264] [265] [267] [269]
	II	4165,61	6	3	[258] [259] [261] [265]
	II	4149,94	7	8	[261]
	II	4149,79	3		
	II	4137,65	5	6	[261] [264] [267] [269]
	II	4133,80	6	6	[258] [261] [264] [267] [269]
	II	4040,76	6	5	[259] [265] [269]
	II	4012,39	7	8	[258] [259] [261] [265] [269]
	II	3942,15			[269]
	II	3801,53	7	8	[264] [267] [269]
	II	3560,80	4	6	[264] [267]

Таблица 96 (продолжение)

Элемент	Линия		Интенсивность		Авторы									
	ступень ионизации	длина волны, Å	в дуге	в искре										
Pr	II	4496,43	8	8	[258]									
	II	4429,24	8	8	[258]									
	II	4408,84	8	7		[261]				[266]	[267]			
	II	4333,91	6	5						[266]				
	II	4305,76	6	8	[258]					[266]				
	II	4247,66	6	6						[266]				
	II	4225,33	9	9	[258]	[259]	[261]		[265]		[267]	[269]		
	II	4222,98	9	10	[258]		[261]			[266]	[267]	[269]		
	II	4189,52	8	8	[258]	[259]			[265]					
	II	4179,42	9	10	[258]	[259]	[261]		[265]		[267]	[269]		
	II	4143,14	9	10	[258]		[261]				[267]			
	II	4100,75	9	10	[258]						[267]	[269]		
	II	4062,92	8	9		[259]	[261]		[265]		[267]			
	II	3964,83	9	8						[266]				
	II	3908,43	10	10			[261]				[267]	[269]		
	II	3816,17	10	10			[261]							
Nd	II	4462,99	7	6	[258]									
	II	4451,57	8	6	[258]		[261]	[263]			[267]			
	II	4325,77	8	6	[258]			[263]						
	II	4303,57	10	8	[258]	[259]	[261]	[263]	[265]	[266]	[267]	[269]		
	II	4347,37	8	6	[258]		[261]			[266]				
	II	4147,32	7	6		[259]			[265]					
	II	4156,08	10	8	[258]			[263]			[267]	[269]		
	II	4109,46	10	10			[261]				[267]	[269]		
	II	4061,09	9	8	[258]		[261]				[267]	[269]		
	II	4012,25	10	10			[261]			[266]	[267]	[269]		
	II	3951,15	4	8	[258]	[259]	[261]	[263]	[265]					
Pm		3998,96	—	10	[110]									
		3957,74	—	10	[110]									
		3919,09	—	10	[110]									
		3910,26	—	10	[110]									
		3892,16	—	10	[110]									
Sm	II	4467,34	6	6	[258]			[263]			[267]			
	II	4434,34	8	6		[259]	[261]	[263]	[265]		[267]			
	II	4424,35	8	8	[258]	[259]	[261]	[263]	[265]		[267]			

Таблица 96 (продолжение)

Элемент	Линия		Интенсивность		Авторы
	степень ионизации	длина волны, Å	в дуге	в искре	
Sm	II	4421,14	4	6	[263]
	II	4390,87	6	6	[258] [259] [263] [265]
	II	4280,80	6	6	[261] [266] [267]
	II	4256,40	6	7	[258] [266]
	II	3885,28	4	5	
	II	3634,27	4	4	[269]
	II	3609,48	6	5	[267] [269]
	II	3592,62	6	7	[267] [269]
	II	3568,28	6	7	[267] [269]
	II	3382,40	3	3	[267] [269]
	II	3365,87	3	3	[266]
	II	3340,60	3	3	[266]
	II	3254,39	3	3	[266]
Eu	I	4661,89	15	—	[258] [266]
	I	4627,24	20	10	[258] [266]
	I	4594,04	20	10	[258] [261] [266] [267]
	II	4435,53	15	10	[266] [267]
	II	4205,05	20	20	[258] [259] [261] [263] [265] [267] [269]
	II	4129,73	20	20	[258] [259] [261] [263] [267] [269]
	I	3971,99	15	15	[258] [261] [266] [269]
	II	3930,51	15	15	[258] [266] [269]
	II	3819,65	20	20	[258] [267] [269]
	II	3724,99	20	15	[258]
Gd	I	4346,63	6	8	[266]
	I	4346,46	8		
	I	4225,86	10	4	[261]
	II	4184,26	10	10	[261] [267]
	II	4098,63	8	10	[267]
	II	3768,39	10	10	[258] [259] [261] [265] [267] [269]
	II	3664,63	5	8	[258]
	II	3646,19	6	8	[258] [259] [265] [267] [269]
	II	3422,46	6	6	[266] [267] [269]
	II	3362,25	7	7	[261] [266] [267] [269]
	II	3358,61	7	7	[266]
	II	3350,48	4	4	[266] [267] [269]
	II	3100,50	6	6	[266]

Таблица 96 (продолжение)

Элемент	Линия		Интенсивность		Авторы				
	ступень ионизации	длина волны, Å	в дуге	в искре					
Tb	I	4326,47	10	5					[267]
	II	4325,83	9	8					[267]
	I	4318,85	9	6					[267]
	II	4278,52	10	10					[267]
	II	4144,46	9	9					[267]
	II	3976,84	10	10	[258]	[261]			
	II	3874,19	10	10	[258]	[259]	[261]	[265]	[267] [269]
	II	3848,76	9	10	[258]	[259]	[261]	[265]	[267]
		3703,92	9	9	[258]		[261]		[267]
		3702,85	10	10			[261]		[267]
		3676,35	10	10			[261]		[267] [269]
		3658,88	8	8	[258]				
		3650,40	8	8	[258]				
		3585,03	6	5					[269]
		3561,74	10	10	[258]	[259]	[261]	[265]	[269]
		3509,17	10	10	[258]	[259]	[261]	[265]	[267] [269]
		3324,40	8	9			[261]		[266] [269]
		3280,28	5	5					[266]
		3219,95	6	6			[261]		[266]
		3218,93	6	6			[261]		[266]
Dy	II	4957,36	10	—	[258]				
	I	4211,75	10	8	[258]	[259]	[261]	[265]	[267] [269]
	I	4186,78	9	7	[258]				[269]
	I	4167,99	8	6	[258]	[259]		[265]	
	II	4077,98	10	10	[258]	[259]	[261]	[265]	[267]
	I	4045,99	10	5	[258]	[259]		[265]	[269]
	II	4000,48	10	10	[258]	[259]	[261]	[265]	[269]
	II	3968,42	10	10	[258]		[261]		[267] [269]
	II	3944,70	9	9	[258]				[269]
	II	3645,41	9	9			[261]	[266]	[267] [269]
	II	3531,70	10	10	[258]				[267] [269]
	II	3460,97	6	3				[266]	
	II	3454,35	6	4	[258]			[266]	
	II	3407,79	6	4				[266]	[267] [269]
	II	3393,59	5	5				[266]	
	II	3385,03	5	5				[266]	

Таблица 96 (продолжение)

Элемент	Линия		Интенсивность		Авторы				
	степень ионизации	длина волны, Å	в дуге	в искре					
Ho	I	4254,43	10	3	[258]	[261]			
	I	4163,03	10	8				[267]	
	I	4103,84	10	8		[261]		[267]	[269]
	I	4053,93	10	6				[267]	[269]
	II	4045,44	10	10	[258]			[267]	
	II	3891,02	10	10	[258]	[259]	[261]	[265]	[266]
		3810,73	7	8				[267]	
		3796,75	10	10					[269]
		3748,17	10	8	[258]	[259]	[261]	[265]	
		3456,00	5	4	[258]			[266]	[269]
		3453,14	5	3		[261]		[266]	[267]
		3416,46	8	7				[266]	
		3398,98	8	8	[258]	[261]		[266]	[267]
								[269]	
Er	I	4151,10	6	4	[258]				[267]
	II	4007,97	6	4					[267]
		3906,34	5	6	[258]	[259]	[261]	[265]	[266]
		3692,64	8	8	[258]	[259]	[261]	[265]	[267]
		3499,11	5	6		[259]	[261]		[267]
		3392,00	4	5				[266]	
		3372,76	5	8	[258]		[261]	[266]	[267]
		3312,42	3	4				[266]	
Tu	II	4242,16	6	6		[261]			[267]
	I	4187,61	6	4					[267]
	I	4105,84	7	5					[267]
	I	4094,18	7	5					[267]
	II	3848,01	15	15	[258]				[267]
	II	3795,77	10	10	[258]				[269]
	II	3761,91	10	10	[258]	[259]			[267]
	II	3761,33	10	10	[258]	[259]			[267]
	I	3744,07	6	4	[258]				
	I	3717,92	8	5					[269]
	II	3701,36	10	10	[258]				
	II	3462,21	8	8	[258]	[259]	[261]	[266]	[267]
	II	3453,67	5	4		[261]		[266]	
	II	3425,10	7	6		[261]		[266]	[267]
								[269]	

Таблица 96 (продолжение)

Элемент	Линия		Интенсивность		Авторы							
	ступень ионизации	длина волны, Å	в дуге	в искре								
Ta	II	3362,62	8	8	[261]	[266]	[269]					
	II	3131,26	10	10	[258]	[261]	[266]	[267]				
Yb	I	7699,49								[269]		
	I	5556,48	15	—	[261]					[269]		
	II	3987,99	25	15	[258]	[259]	[261]	[265]	[266]	[267]	[269]	
	II	3694,20	25	25	[258]	[259]	[261]	[265]	[266]	[267]	[269]	
	II	3478,84	4	10	[258]							
	II	3289,37	20	20	[258]	[259]	[261]	[265]	[266]	[267]	[269]	
	II	3192,88	6	10	[258]							
	II	3107,89	7	10	[258]							
	II	3107,78										
	II	3031,11	10	4				[266]				
	II	3005,76	5	10	[258]							
	II	2891,39	10	10	[258]	[261]		[266]	[267]			
Lu	II	6463,12	10	—	[258]							
	II	6221,87	10	—	[258]							
	I	6004,52	8	—		[261]						
	II	5476,51	10	—	[258]	[261]						
	I	4518,56	6	6		[259]	[261]	[265]				
	II	4184,25	10	8	[258]							
	I	3567,84	6	3	[258]							
	II	3554,44	8	10	[258]	[259]		[265]				
	II	3507,39	10	10	[258]						[269]	
	II	3472,49	8	10	[258]	[259]		[265]				
	II	3397,05	10	10	[258]	[259]	[261]	[265]	[266]		[269]	
	I	3376,52	8	3	[258]							
	I	3359,58	8	4	[258]						[269]	
	I	3312,12	8	4	[258]							
	I	3281,75	8	3	[258]							
	II	3254,32	8	10	[258]							
	II	3198,13	8	9	[258]							
	II	3077,61	15	15	[258]	[261]		[266]	[267]	[269]		
	II	2963,32	10	10	[258]							
	II	2911,39	10	15	[258]	[259]	[261]	[263]	[265]	[266]	[267]	[269]
	II	2900,30	10	10					[266]			
	II	2894,84	10	10		[259]	[263]	[265]				
	II	2615,42	10	15	[258]	[261]		[266]	[267]	[269]		

возбуждаются не только в искре, но и в дуге, широко применяемой при спектральном анализе наряду с искрой.

Чувствительность эмиссионного спектрального анализа составляет в наиболее благоприятных случаях примерно 10^{-3} — $10^{-4}\%$. Общим недостатком этого метода является необходимость работы с большой дисперсией, следовательно, с применением сложных приборов — больших спектрографов и дифракционных решеток. Даже при выполнении этого требования в силу сложности спектров при одновременном присутствии в исследуемой пробе ряда элементов всегда получается большое число линий, что сильно затрудняет анализ и должно специально учитываться [269]. Еще более серьезным недостатком является то, что при одновременном присутствии в анализируемой пробе нескольких редкоземельных элементов точность анализа часто сильно понижается (на несколько порядков) из-за взаимных влияний. Поэтому описываемые ниже методы анализа по спектрам ионов в растворах, несомненно, имеют значительные преимущества.

Отметим, что данные о последних линиях лантаноидов, приведенные в табл. 96, имеют важное значение при астрофизических исследованиях. За последние годы в спектрах звезд были обнаружены линии ряда атомов лантаноидов, обычно принадлежащие однажды ионизованным атомам [89, 111, 255].

Спектральный анализ по спектрам ионов в растворах и кристаллах

Наличие у ионов редкоземельных элементов в растворах и кристаллах узких полос, характерных для каждого элемента, позволяет производить спектральный анализ как по спектрам поглощения, так и по спектрам испускания [273]. В отдельных случаях для анализа пригодны и широкие полосы.

Простым методом, позволяющим быстро и уверенно производить качественный анализ по спектрам ионов в растворах и кристаллах, является абсорбционный метод [271]. Он применим для всех лантаноидов, обладающих характерными узкими полосами поглощения, начиная от празеодима и кончая тулием. Только для церия и лютеция он непригоден.

На рис. 99 показана схема чрезвычайно простой установки для наблюдения спектров поглощения растворов солей лантаноидов. Свет от источника света *И* проходит через абсорбционный сосуд, содержащий раствор солей исследуемых элементов, и попадает на щель спектрального прибора *С* небольшой дисперсии. Для большинства редкоземельных элементов можно ограничиться визуальными наблюдениями, так как они имеют достаточное число сильных полос поглощения в видимой области (см. рис. 34). Лишь для некоторых элементов, в частности для гадолиния, имеющего полосы поглощения только в ультрафиолетовой области, необходимо применять фотографический метод.

Абсорбционный метод является довольно чувствительным, позволяя в наиболее благоприятных случаях (неодим, празеодим) определять концентрации в $10^{-2}\%$ и меньше. Но для некоторых элементов, например для тербия, чувствительность значительно меньше.

Абсорбционным методом можно пользоваться и для количественных определений. При этом, однако, необходимо учитывать взаимные влияния элементов

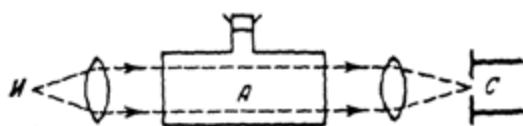


Рис. 99. Схема установки для наблюдения спектров поглощения растворов солей лантаноидов [271].

содержащихся в исследуемой смеси. Коэффициент поглощения может значительно меняться в зависимости от состава смеси [271].

Давая хорошую чувствительность, абсорбционный анализ имеет большие преимущества перед эмиссионным анализом по спектрам свободных атомов и ионов в отношении простоты аппаратуры и быстроты определений, особенно при визуальном методе наблюдений.

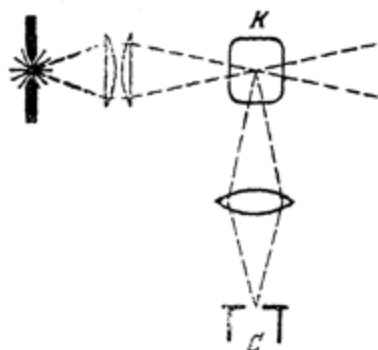


Рис. 100. Схема установки для наблюдения спектров флуоресценции растворов солей лантаноидов [272].

Свет от источника света — мощной конденсированной искры между никелевыми или железными электродами — освещает кварцевый сосуд К, содержащий исследуемый раствор. Флуоресценция наблюдается при помощи спектрографа С визуально или фотографически. С помощью этой установки можно было обнаруживать минимальные концентрации порядка $10^{-6}\%$ для Tb, $10^{-5}\%$ для Ce и $10^{-2}\%$ для Eu.

Аналитические определения можно производить и для кристаллов солей лантаноидов. Соответствующая методика была разработана Томашеком и Гобрехтом [274].

Чрезвычайно чувствительным и простым методом является флуоресцентный метод — наблюдение флуоресценции ионов лантаноидов в растворах. Этот метод применим к тем элементам, которые дают интенсивную флуоресценцию, состоящую из узких полос: самарию, европию, гадолинию, тербий и диспрозию [43], а также к церию, обладающему широкой полосой флуоресценции в ультрафиолетовой области, захватывающей и край видимой области [161].

На рис. 100 показана схема установки для наблюдения спектров флуоресценции растворов солей лантаноидов, примененной Зайделем, Ларионовым и Филипповым [272].

ЛИТЕРАТУРА

I. Книги и монографии

1. Д. И. Менделеев, Сочинения, т. 13 и 14, АН СССР, 1949.
2. Г. Хевеши, Редкие земли с точки зрения строения атома, Химиздат, 1929.
3. Д. Иост, Г. Рэссель, К. Гарнер, Редкоземельные элементы и их соединения, ИЛ, 1949.
4. М. А. Ельяшевич, Спектры атомов редких земель, изд. ЛГУ, 1940.
5. О. Сонгина, Редкие металлы, Metallurgizdat, 1951.
6. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, изд. 2, Гостехиздат, 1949.
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, ч. I, Гостехиздат, 1948.
8. Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, ОНТИ, 1935.
9. Е. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.
10. С. Э. Фриш, Атомные спектры, ГТТИ, 1934.
11. F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente, 1927.
12. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, т. 1 и 2, 1951.
13. H. White, Introduction to Atomic Spectra, 1934.
14. G. Dieke, A. Duncan, Spectroscopic Properties of Uranium Compounds, 1949.
15. С. И. Вавилов, Микроструктура света, АН СССР, 1950.
16. Т. П. Кравец, Absorption света в растворах окрашенных веществ, Диссертация (Известия Императ. Московского Инженерного училища, ч. II, вып. 6), 1912.
17. В. Л. Левшин, Фотолюминесценция твердых и жидких веществ, Гостехиздат, 1951.
18. П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, 1951.
19. F. Kröger, Some Aspects of the Luminescence of Solids, 1948.
20. Г. Герцберг, Спектры и строение двуатомных молекул, ИЛ, 1949.
21. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. I, Гостехиздат, 1949.
22. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, 1949.
23. J. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, 1932.
24. Le magnétisme, т. 1—3, 1940.
25. С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, Гостехиздат, 1952.
26. К. Гортер, Парамагнитная релаксация, ИЛ, 1949.
27. Б. Н. Делоне и др., Математические основы структурного анализа кристаллов, ГТТИ, 1934.
28. А. В. Шубников, Е. Е. Флинт, Г. Б. Бокий, Основы кристаллографии, АН СССР, 1940.
29. А. В. Шубников, Симметрия и антисимметрия кристаллов, АН СССР, 1951.
30. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, т. I, 1935; International Tables for X-Ray Crystallography, т. I, 1952.
31. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Гостехиздат, 1950.

II. Обзорные статьи

32. Д. С. Рождественский, Периодический закон Менделеева на основе анализа спектров. Труды юбилейного Менделеевского Съезда, 1936.
33. И. П. Селинов, Периодическая система элементов Д. И. Менделеева и некоторые вопросы атомной физики, УФН 44, 511 (1951).
34. Э. И. Вайнштейн, Редкие земли и их место в естественной системе химических элементов, Природа № 6, 7 (1948).
35. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева, Способы разделения редкоземельных элементов, Успехи химии 16, 461 (1947).

26. В. Иверонова, В. Тарасова, М. Уманский, Структура соединений редкоземельных элементов, *Вестник Московского университета*, № 8 (август), 37 (1951).
27. R. Gibbs, Line Spectra of the Elements, *Rev. Mod. Phys.* 4, 278 (1932) (библиография по атомным спектрам до 1932 г.).
28. O. Laporte, Theorie der Multiplettspektren, *Handb. d. Astrophys.*, т. III, ч. 2, 603 (1930).
29. E. Back, Zeemaneffekt, *Handb. d. Experim. Phys.* 22, 1 (1929).
30. F. Meggers, Spectroscopy, Past, Present and Future, *Journ. Opt. Soc.* 36, 431 (1946); Fundamental Research in Atomic Spectra, *Journ. Opt. Soc.* 41, 143 (1951).
31. W. Meggers, Emission Spectra of the Rare Earth Elements, *Journ. Opt. Soc.* 31, 157 (1941); Atomic Spectra of Rare Earth Elements, *Rev. Mod. Phys.* 14, 96 (1942); Electron Configurations of Rare Earth Elements, *Science* 105, 514 (1947).
32. G. Seaborg, Electronic Structure of the Heaviest Elements, Transuranium Elements, 1492 (1949).
33. А. Н. Зайдель, Я. И. Ларионов, Спектроскопия растворов солей редких земель, *УФН* 21, 211 (1939).
34. G. Joos, Die sichtbaren und ultravioletten Spektren fester Körper, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 18, 78 (1940).
35. R. Tomaschek, Strukturforschung fester und flüssiger Körper mit Hilfe der Linienfluoreszenz, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 20, 268 (1942).
36. K. Hellwege, Ueber die Spektren der kristallinen Salzen der seltenen Erde, *Naturwiss.* 34, 225, 1947.
37. Б. С. Непорент, Б. И. Степанов, Колебательная энергия и люминесценция сложных молекул, Проблемы физической оптики и другие вопросы физики (Сборник памяти С. И. Вавилова), стр. 44, 1951.

III. Работы по теории и систематике спектров атомов и ионов с доэлектронными f -оболочками и по смежным вопросам

38. R. Gibbs, D. Wilber, H. White, *Phys. Rev.* 29, 790 (1927); H. Russell, *Phys. Rev.* 29, 782 (1927); C. Shudeman, *Journ. Frankl. Inst.* 224, 501 (1937) (определение термов для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов).
39. M. Goerpert-Meyer, *Phys. Rev.* 60, 184 (1941) (теоретический расчет начала заполнения f -оболочек).
40. S. Goudsmit, *Phys. Rev.* 31, 946 (1928); S. Goudsmit, C. Humphreys, *Phys. Rev.* 31, 960 (1928) (теория факторов мультиплетного расщепления).
41. R. Merrill, *Phys. Rev.* 46, 487 (1934) (взаимодействие доэлектронных оболочек с внешним электроном).
42. V. Ramakrishna Rao, *Ind. Journ. Phys.* 22, 423 (1948); 24, 257 (1950) (мультиплетное расщепление для f -оболочек).
43. S. Sengupta, *Ind. Journ. Phys.* 24, 185 (1950) (расчет факторов мультиплетного расщепления).
44. K. Sanyal, *Ind. Journ. Phys.* 24, 296 (1950) (факторы мультиплетного расщепления для оболочки f^4).
45. F. Spedding, H. Bethe, *Phys. Rev.* 52, 454 (1937); F. Spedding, *Phys. Rev.* 58, 255 (1940) (расчет расположения уровней для оболочки f^2 применительно к Pr IV и Th IV).
46. G. Racah, *Physica* 16, 651 (1950) (расчет расположения уровней для электронных конфигураций Th III).
47. A. Kasler, *Physica* 17, 913 (1951) (расчет расположения уровней для электронных конфигураций Th II).
48. I. Ishidzu, S. Ogi, *Journ. Phys. Soc. Japan* 5, 142, 145 (1950) (расчет расположения уровней для оболочки f^3).
49. K. Sanyal, *Ind. Journ. Phys.* 24, 51 (1950) (расчет расположения уровней для оболочки f^4).
50. H. Bethe, *Ann. d. Phys.* 3, 133 (1929) (теория расщепления уровней ионов в кристаллах).
51. А. С. Давыдов, Сборник памяти С. И. Вавилова, АН СССР, 1952, стр. 210 (теория миграции энергии в молекулярных кристаллах).
52. H. Winston, *Journ. Chem. Phys.* 19, 156 (1951) (расщепление уровней энергии в молекулярных кристаллах).
53. E. Wigner, *Gött. Nachr.*, 546 (1932) (двойное вырождение уровней атомов с нечетным числом электронов).
54. W. Orzechowski, *Physica* 7, 552 (1940) (двойные кристаллографические группы).

65. H. Giesekeus, *Ann. d. Phys.* 8, 350 (1951) (расчет расщепления уровней ионов в кристаллах).
66. J. Gaunt, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 228, 151 (1929) (интегралы по шаровым функциям).
67. J. Van Vleck, *Journ. Phys. Chem.* 41, 67 (1937) (типы излучения при переходах между уровнями f -оболочки).
68. L. Broer, C. Gorter, J. Hoogschagen, *Physica*, 11, 231 (1945) (типы излучения и вероятности переходов между уровнями f -оболочки).
69. K. Hellwege, *Ann. d. Phys.* 4, 95 (1948) (классификация уровней ионов редкоземельных элементов в кристаллах и правила отбора).
70. K. Hellwege, *Zs. f. Phys.* 119, 325 (1942); 121, 588 (1943) (свойства излучения ионов в кристаллах).
71. K. Hellwege, *Naturwiss.* 34, 212 (1947) (вероятности переходов с излучением и без излучения).
72. K. Hellwege, *Zs. f. Phys.* 131, 98 (1951) (дипольное и квадрупольное поле излучения в некубических кристаллах).
73. K. Hellwege, *Ann. d. Phys.* 40, 529 (1942) (взаимодействие электронных состояний ионов лантаноидов с решеткой).
74. H. Giesekeus, *Ann. d. Phys.* 8, 373 (1951) (теория взаимодействия электронного и колебательного движений в кристаллической решетке).
75. А. С. Давыдов, Труды Института физики АН УССР, вып. 3, 36 (1952) (теория поглощения света в кристаллах на примере простейшей модели).
76. J. Becquerel, *Zs. f. Phys.* 58, 205 (1929) (закономерности явления Зеемана для ионов в кристаллах).
77. H. Bethe, *Zs. f. Phys.* 60, 218 (1930) (теория явления Зеемана для ионов в кристаллах).
78. K. Hellwege, *Zs. f. Phys.* 127, 513 (1950); 128, 172 (1950) (теория линейного явления Зеемана для ионов в кристаллах).
79. J. de Boer, R. Van Lieshout, *Physica* 15, 568 (1949) (расчет расщепления уровней иона Gd под действием поля решетки и магнитного поля).
80. A. Frank, *Phys. Rev.* 39, 119 (1932); 48, 765 (1935) (расчет парамагнетизма ионов Sm и Eu).
81. W. Penny, R. Schlapp, *Phys. Rev.* 41, 194 (1932); 42, 666 (1932); W. Penny, *Phys. Rev.* 43, 485 (1933); G. Kynch, *Trans. Farad. Soc.* 33, 1402 (1937); W. Penny, G. Kynch, *Proc. Roy. Soc. A*, 170, 112 (1939) (расчет расщепления уровней и парамагнетизма ионов в кристаллах).
82. R. Elliot, K. Stevens, *Proc. Phys. Soc. A*, 64, 205, 932 (1951); 65, 370 (1952); *Proc. Roy. Soc. A*, 215, 437 (1952); K. Stevens, *Proc. Phys. Soc. A*, 65, 209 (1952); R. Elliot, *Phys. Rev.* 89, 659 (1953) (теория парамагнетизма ионов лантаноидов и актиноидов в кристаллах).
83. F. Spedding, *Phys. Rev.* 50, 574 (1936); *Journ. Chem. Phys.* 5, 160, 316 (1937) (расщепление уровней ионов в кристаллах и сравнение спектральных и магнитных данных).
84. H. Kramers, *Proc. Amst. Acad.* 32, 1176 (1929) (магнитное вращение плоскости поляризации ионами в кристаллах).
85. H. Kramers, *Proc. Amst. Acad.* 33, 959 (1930) (общая теория магнитного вращения плоскости поляризации ионами в кристаллах; двойное вырождение состояний атомов с нечетным числом электронов).
86. H. Kramers, *Proc. Amst. Acad.* 35, 1272 (1932); 36, 17 (1933) (теория парамагнетизма ионов лантаноидов в кристаллах).
87. А. Н. Севченко, Б. И. Степанов, *ЖЭТФ* 19, 1113 (1949); 21, 212 (1951) (спектры флуоресценции уранилнитрата и их истолкование).
88. D. Parkinson, F. Simon, F. Spedding, *Proc. Roy. Soc. A*, 207, 137 (1951) (атомные теплоемкости редкоземельных элементов).

IV. Работы по спектрам свободных атомов и ионов редкоземельных элементов

89. A. King, *Astrophys. Journ.* 65, 86 (1927) (La); 68, 194 (1928) (Ce, Pr); 72, 221 (1930) (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho); 74, 328 (1931) (Yb, Lu); 78, 9 (1933) (Nd); 82, 140 (1935) (Sm); 89, 377 (1939) (Eu); 94, 226 (1941) (Tb); 97, 323 (1943) (Gd); 98, 33 (1943) (Dy) (экспериментальные данные о спектрах испускания в высокотемпературной печи и температурная классификация линий).
90. F. Paul, *Phys. Rev.* 47, 799 (1935); 49, 156 (1936) (экспериментальные данные по поглощению в высокотемпературной печи для Ce, Nd, Sm).
91. L. Rolla, G. Piccardi, *Phil. Mag.* 7, 286 (1929) (ионизационные потенциалы атомов лантаноидов).

92. К. Яцимирский, *Изв. АН, сер. хим.*, № 5, 554 (1948) (ионизационные потенциалы атомов и ионов лантаноидов).
93. W. Meggers, *Bur. Stand.* 9, 239 (1932); H. Russel, W. Meggers, *Bur. Stand.*, 9, 625 (1932) (экспериментальные данные и истолкование спектров La I и La II).
94. G. Harrison, N. Rosen, J. Mc Nally, *Journ. Opt. Soc.* 35, 658 (1945) (явление Зеемана в спектрах La I, La II, La III).
95. R. Lang, *Canada Journ. Res.*, A, 13, 1 (1935); A, 14, 127 (1936) (экспериментальные данные и истолкование спектра Ce IV).
96. A. King, *Astrophys. Journ.* 75, 40 (1932) (экспериментальные данные о спектре Ce III).
97. P. Kalia, *Ind. Journ. Phys.* 8, 137 (1933) (частичная интерпретация спектра Ce III).
98. T. de Bruin, J. Lier, H. van de Vliet, *Proc. Amst. Acad.* 40, 334 (1937) (явление Зеемана в спектре Ce III).
99. H. Russel, R. King, R. Lang, *Phys. Rev.* 52, 456 (1937) (истолкование спектра Ce III).
100. W. Albertson, G. Harrison, *Phys. Rev.* 52, 1209 (1937); 53, 940 (1938); 55, 1119 (1939); G. Harrison, W. Albertson, N. Hosford, *Journ. Opt. Soc.* 31, 439 (1941) (истолкование спектра Ce II).
101. Ф. М. Герасимов, *ЖЭТФ* 9, 1036 (1939) (явление Зеемана на линиях Ce).
102. С. Э. Фриш, *ДАН СССР* 14, 287 (1937) (истолкование группы линий в спектре Ce I).
103. K. Haspas, *Zs. f. Phys.* 96, 410 (1935) (попытка истолкования спектра Ce II).
104. P. Karlson, *Zs. f. Phys.* 85, 482 (1933) (попытка истолкования спектра Ce I).
105. N. Rosen, G. Harrison, J. Mc Nally, *Phys. Rev.* 60, 722 (1941) (истолкование спектра Pr II).
106. W. Albertson, G. Harrison, J. Mc Nally, *Phys. Rev.* 61, 167 (1942) (истолкование спектра Nd II).
107. P. Schuurmans, *Physica* 11, 419 (1946) (частичное истолкование спектров Nd I, и Nd II, а также U I).
108. P. Klinkenberg, *Physica* 11, 325 (1945) (поиски эффекта изотопического смещения на линиях Nd I).
109. P. Klinkenberg, *Physica* 12, 33 (1946) (явление Зеемана на линиях Nd I, Gd I и Th II).
110. W. Meggers, B. Scribner, W. Bozman, *Journ. Opt. Soc.* 40, 262 (1950); *Bur. Stand.* 46, 85 (1951) (экспериментальные данные о спектре Pm).
111. W. Albertson, *Astrophys. Journ.* 84, 26 (1936) (общая характеристика спектров лантаноидов и истолкование спектра Sm II).
112. A. King, W. Albertson, *Phys. Rev.* 49, 209 (1936) (явление Зеемана на линиях Sm II).
113. W. Albertson, *Phys. Rev.* 47, 370 (1935); 52, 644 (1937) (истолкование спектра Sm I и частичное истолкование спектра Gd I).
114. P. Brix, H. Kopferman, *Zs. f. Phys.* 126, 344 (1949); P. Brix, *Zs. f. Phys.* 126, 431 (1949) (эффект изотопического смещения на линиях Sm I).
115. W. Albertson, *Phys. Rev.* 45, 499 (1934); H. Russel, W. Albertson, D. Davis, *Phys. Rev.* 60, 641 (1941) (истолкование спектра Eu II).
116. H. Russel, A. King, *Phys. Rev.* 46, 1023 (1934); *Astrophys. Journ.* 90, 155 (1939) (истолкование спектра Eu I).
117. W. Albertson, H. Bruynes, R. Hanau, *Phys. Rev.* 57, 292 (1940) (частичное истолкование спектра Gd II).
118. H. Russel, *Astrophys. Journ.* 96, 11 (1942); *Journ. Opt. Soc.* 40, 550 (1950) (истолкование спектров Gd I и Gd II).
119. P. Brix, H. Engler, *Zs. f. Phys.* 133, 362 (1952) (эффект изотопического смещения на линиях Gd I).
120. P. Klinkenberg, *Physica* 13, 1 (1947) (частичное истолкование спектров Tb I и Tb II на основе оценки мультиплетного расщепления).
121. W. Meggers, B. Scribner, *Bur. Stand.* 19, 651 (1937) (экспериментальные данные и истолкование спектров Yb I и Yb II).
122. W. Meggers, B. Scribner, *Bur. Stand.* 5, 73 (1930); 19, 31 (1937) (экспериментальные данные и истолкование спектров Lu I, Lu II и Lu III).
123. M. Fred, *Astrophys. Journ.* 87, 176 (1941) (экспериментальные данные и классификация линий Th I и Th II).
124. T. de Bruin, P. Klinkenberg, P. Schuurmans, *Zs. f. Phys.* 121, 667 (1943); 122, 23 (1944) (истолкование спектра Th II).
125. J. Mc Nally, G. Harrison, H. Park, *Journ. Opt. Soc.* 32, 334 (1942); J. Mc Nally, *Journ. Opt. Soc.* 35, 390 (1945) (истолкование спектра Th II).

126. T. de Bruin, J. Lier, *Proc. Amst. Acad.* **41**, 956 (1938) (спектр поглощения Th в подводной искре).
127. T. de Bruin, P. Klinkenberg, P. Schuurmans, *Zs. f. Phys.* **118**, 58 (1941) (истолкование спектра Th III).
128. R. Lang, *Phys. Rev.* **56**, 272 (1939); **71**, 907 (1947) (частичное истолкование спектра Th III).
129. P. Klinkenberg, *Physica* **16**, 618 (1950) (истолкование спектра Th III).
130. R. Lang, *Canad. Journ. Res. A*, **14**, 43 (1936); P. Klinkenberg, R. Lang, *Physica* **15**, 774 (1949); P. Klinkenberg, *Physica* **16**, 185 (1949) (истолкование спектра Th IV).
131. C. Kiess, C. Humpfreys, D. Laun, *Journ. Opt. Soc.* **36**, 357 (1946); *Bur. Stand.* **37**, 57 (1946) (экспериментальные данные и истолкование спектра U I).
132. P. Schuurmans, J. van den Bosch, N. Dinkel, *Physica* **13**, 117 (1947); J. van den Bosch, G. vanden Berg, *Physica* **15**, 329 (1949); J. van den Bosch, *Physica* **15**, 503 (1949) (истолкование спектра UI и UII).
133. J. Mc Nally, *Phys. Rev.* **77**, 417 (1950); J. van den Bosch, *Phys. Rev.* **80**, 100 (1951) (положение двух систем уровней U II).
134. F. Tomkins, M. Fred, *Journ. Opt. Soc.* **39**, 357 (1949) (экспериментальные данные и сравнение со спектрами лантаноидов для Th, Pa, U, Np, Pu, Am).
135. H. Dodgen, J. Chrisney, G. Rollefson, *Transuranium Elements*, 1327 (1949) (экспериментальные данные для Pu).
136. J. Conway, M. Moore, W. Crane, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1308 (1951) (экспериментальные данные для Cm).

V. Работы по спектрам ионов редкоземельных элементов в растворах и кристаллах и по магнитным свойствам ионов

137. W. Prandtl, K. Scheiner, *Zs. f. allg. anorg. Chem.* **220**, 107 (1934); **232**, 267 (1937) (экспериментальные данные о спектрах поглощения ионов лантаноидов в растворах).
138. А. Н. Зайдель, Я. И. Ларионов, *ДАН СССР* **19**, 683 (1938) (определение сил осцилляторов для полос поглощения ионов лантаноидов в растворах).
139. J. Hoogschagen, C. Gorter, *Physica* **14**, 197 (1948) (экспериментальные данные о силах осцилляторов для полос поглощения ионов лантаноидов в растворах).
140. А. Н. Зайдель, Я. И. Ларионов, *ДАН СССР* **16**, 449 (1937) (флуоресценция ионов лантаноидов в растворах).
141. А. Н. Зайдель, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **9**, 329 (1945) (флуоресценция ионов лантаноидов в растворах).
142. А. Н. Зайдель, Л. В. Липис, *Научный бюллет. Ленингр. Университета* № 7, 13 (1946) (интенсивность полос поглощения ионов лантаноидов в растворах).
143. R. Tomaschek, *Phys. Zs.* **33**, 878 (1932) (смещение линий флуоресценции ионов лантаноидов в различных кристаллах).
144. R. Tomaschek, O. Deutschbein, *Phys. Zs.* **34**, 374 (1933) (флуоресценция ионов лантаноидов в кристаллах чистых солей).
145. H. Gobrecht, *Phys. Zs.* **37**, 153, 549 (1936); *Zs. f. techn. Phys.* **17**, 425 (1936); *Ann. d. Phys.* **28**, 673 (1937) (спектры поглощения и флуоресценции ионов лантаноидов в кристаллах и их истолкование).
146. G. Rosenthal, *Phys. Zs.* **40**, 508 (1939) (поглощение ионов лантаноидов в инфракрасной области спектра).
147. H. Gobrecht, *Ann. d. Phys.* **31**, 181 (1938) (флуоресценция ионов лантаноидов в растворах, чистых кристаллах и фосфорах).
148. H. Gobrecht, *Ann. d. Phys.* **31**, 755 (1938) (поглощение в инфракрасной области, истолкование переходов и постоянные экранирования для ионов лантаноидов).
149. R. Tomaschek, O. Deutschbein, *Zs. f. Phys.* **82**, 309 (1933) (связь спектров поглощения и испускания ионов лантаноидов в кристаллах).
150. R. Tomaschek, O. Deutschbein, *Ann. d. Phys.* **29**, 310 (1937) (флуоресценция ионов лантаноидов в растворах).
151. O. Deutschbein, *Zs. f. Phys.* **102**, 772 (1936) (флуоресценция ионов лантаноидов в стеклах).
152. S. Freed, *Rev. Mod. Phys.* **14**, 105 (1942) (расщепление уровней ионов лантаноидов в кристаллах и растворах).
153. C. Ellis, *Phys. Rev.* **49**, 875 (1936) (истолкование спектров поглощения ионов лантаноидов).
154. P. Mukherji, *Zs. f. Phys.* **109**, 573 (1938) (диффузная флуоресценция ионов лантаноидов в растворах и кристаллах).

155. E. Meehan, G. Nutting, *Journ. Chem. Phys.* **7**, 1002 (1939) (спектры поглощения ионов лантаноидов в кристаллах).
156. H. Paetzold, *Ann. d. Phys.* **37**, 470 (1940); *Zs. f. Phys.*, **129**, 123 (1951); A. Hellwege, K. Hellwege, *Zs. f. Phys.* **127**, 334 (1950) (влияние давления и температуры на спектры поглощения ионов лантаноидов).
157. H. Jenkins, A. Mc Keag, *Journ. Electrochem. Soc.* **97**, 415 (1950) (спектры фосфоров лантаноидов).
158. K. Krishnan, A. Mookerji, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **237**, 135 (1938) (магнитная анизотропия кристаллов сульфатов лантаноидов).
159. A. Mookerji, *Ind. Journ. Phys.* **23**, 217 (Ce), 309 (Pr), 410 (Nd), 445 (Sm) (1949) (магнитная восприимчивость ионов лантаноидов в кристаллах).
160. B. Bleaney, H. Scovil, *Proc. Phys. Soc.*, **A**, **63**, 1369 (1950); **64**, 204 (1951); B. Bleaney, R. Elliot, H. Scovil, R. Trenam, *Phil. Mag.* **42**, 1062 (1951); G. Bogie, A. Cooke, S. Whitley, *Prot. Phys. Soc. A*, **64**, 931 (1951); R. Bleaney, R. Elliot, H. Scovil, *Proc. Phys. Soc. A*, **64**, 933 (1951); A. Cooke, H. Duffus, W. Wolf, *Phil. Mag.* **44**, 623 (1953); F. Lancaster, W. Gordy, *Journ. Chem. Phys.* **19**, 1181 (1951); A. Kip, C. Kittel, A. Portis, R. Barton, F. Spedding, *Phys. Rev.* **89**, 518 (1953); H. Lew, *Phys. Rev.* **89**, 530 (1953) (резонансное поглощение ионов лантаноидов в области радиочастот).
161. А. Н. Зайдель, Я. И. Ларионов, А. Н. Филиппов, *ДАН СССР* **20**, 351 (1938) (флуоресценция иона Се в растворах).
162. А. Н. Зайдель, Я. И. Ларионов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **4**, 25 (1940) (поглощение и флуоресценция ионов Се и Pr в растворах).
163. R. Roberts, L. Wallace, I. Pierce, *Phil. Mag.* **17**, 934 (1934) (магнитное вращение плоскости поляризации и вероятности переходов для иона Се в растворах).
164. S. Freed, *Phys. Rev.* **38**, 2122 (1931) (спектр поглощения ионов Се в кристаллах).
165. А. А. Шишловский, *Acta Physicochim. USSR* **17**, 135 (1942) (диффузная флуоресценция ионов лантаноидов в растворах и выход флуоресценции иона Се).
166. P. Mukherji, *Ind. Journ. Phys.* **13**, 185 (1939) (ультрафиолетовая флуоресценция иона Се).
167. Я. И. Ларионов, О. В. Новикова-Минаш, А. Н. Зайдель, *ДАН СССР* **21**, 325 (1938) (спектры флуоресценции и поглощения иона Pr в растворах).
168. A. Merz, *Ann. d. Phys.* **23**, 569 (1937) (поглощение иона Pr в кристаллах).
169. P. Lehmann, *Ann. d. Phys.* **34**, 389 (1939) (поглощение иона Pr в кристаллах).
170. P. Mukherji, *Ind. Journ. Phys.* **11**, 399 (1938) (спектры поглощения иона Pr в растворах и кристаллах).
171. H. Lange, *Ann. d. Phys.* **31**, 609 (1938) (попытка истолкования уровней энергии иона Pr).
172. F. Spedding, J. Howe, W. Kelier, *Journ. Chem. Phys.* **5**, 416 (1937) (спектр поглощения иона Pr в кристаллах).
173. A. Hellwege, *Ann. d. Phys.* **37**, 226 (1940) (электронно-колебательный спектр поглощения иона Pr в кристаллах).
174. A. Hellwege, K. Hellwege, *Zs. f. Phys.* **130**, 549 (1951); **135**, 92 (1953); E. Trefftz, *Zs. f. Phys.* **130**, 561 (1951) (истолкование спектров поглощения иона Pr в кристаллах).
175. S. Rabideau, *Journ. Chem. Phys.* **19**, 874 (1951); Kei Yosida, *Journ. Chem. Phys.* **20**, 202 (1952) (магнитная восприимчивость иона Pr в кристаллах).
176. K. Hellwege, A. Roever, *Zs. f. Phys.* **114**, 564 (1939) (электронно-колебательные спектры поглощения ионов Pr и Nd в кристаллах).
177. J. Howe, W. Herbert, *Journ. Chem. Phys.* **7**, 277 (1939) (электронно-колебательные спектры поглощения ионов Pr и Nd в кристаллах).
178. K. Hellwege, *Zs. f. Phys.* **117**, 198 (1940) (поляризационные исследования спектров поглощения ионов Pr и Nd в кристаллах).
179. P. Mukherji, *Ind. Journ. Phys.* **10**, 319 (1936) (широкие полосы поглощения ионов Pr и Nd в растворах).
180. A. Hellwege, K. Hellwege, *Zs. f. Phys.* **133**, 174 (1952) (колебательная структура спектров поглощения ионов Pr и Nd в кристаллах).
181. H. Ewald, *Zs. f. Phys.* **110**, 428 (1938) (определение сил осцилляторов для поглощения иона Nd в кристаллах).
182. H. Ewald, *Ann. d. Phys.* **34**, 209 (1939) (спектры поглощения иона Nd в кристаллах и электронно-колебательная структура полос).
183. P. Mukherji, *Ind. Journ. Phys.* **11**, 123, 259 (1937) (попытка истолкования спектра иона Nd).
184. F. Spedding, H. Hamlin, G. Nutting, *Journ. Chem. Phys.* **5**, 191 (1937); F. Spedding, H. Hamlin, *Journ. Chem. Phys.* **5**, 429 (1937) (спектр поглощения иона Nd в кристаллах).

185. О. В. Фиалковская, С. М. Катченков, *ЖЭТФ* **8**, 288 (1938) (спектры поглощения иона Nd в обыкновенной и тяжелой воде).
186. K. Hellwege, *Zs. f. Phys.* **113**, 192 (1939) (электронно-колебательный спектр поглощения иона Nd в кристаллах).
187. Y. Chow, *Zs. f. Phys.* **124**, 52 (1947) (спектр поглощения иона Nd в кристаллах безводных солей).
188. D. Meyer, *Ann. d. Phys.* **2**, 330 (1948) (взаимодействие электронных уровней иона Nd с кристаллической решеткой).
189. Y. Chow, K. Hellwege, *Zs. f. Phys.* **125**, 18 (1948) (зависимость спектров поглощения иона Nd в растворах от окружения иона).
190. G. Oetjen, *Zs. f. Naturforsch.* **4a**, 1 (1949) (зависимость вероятности поглощения иона Nd в растворах от окружения).
191. E. Kinsey, R. Krueger, *Phys. Rev.* **62**, 62 (1942); A. Benton, E. Kinsey, *Phys. Rev.* **75**, 888 (1949) (спектры поглощения иона Nd в кристаллах).
192. А. Н. Зайдель, В. Ротштейн, *ДАН СССР* **57**, 587 (1947) (зависимость спектра поглощения иона Nd от растворителя).
193. В. Ротштейн, *ДАН СССР* **71**, 335 (1950) (определение по спектру поглощения числа молекул воды, гидратирующих ион Nd).
194. H. Fritsch, *Ann. d. Phys.* **38**, 555 (1940) (магнитная восприимчивость иона Nd в растворах).
195. P. Selwood, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **55**, 3161 (1933) (магнитная восприимчивость иона Nd).
196. G. Parker, P. Lantz, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2834 (1950) (спектр поглощения иона Pm в растворах).
197. S. Freed, C. Hochnadel, *Journ. Chem. Phys.* **17**, 664 (1949); **18**, 780 (1950) (спектры поглощения ионов Nd и Sm в растворах при низких температурах).
198. О. В. Бланк, *Acta Physicochim. USSR* **9**, 103 (1938) (спектры поглощения иона Sm в твердых растворах).
199. S. Freed, J. Harnwell, *Proc. Amst. Acad.* **35**, 976 (1932); *Journ. Amer. Chem. Soc.* **55**, 54 (1933); F. Spedding, R. Bear, *Phys. Rev.* **42**, 58, 76 (1932); **44**, 287 (1933); **46**, 308, 975 (1934) (спектры поглощения иона Sm в кристаллах).
200. S. Freed, E. Haenisch, *Journ. Chem. Phys.* **5**, 26 (1937) (спектры поглощения иона Sm в кристаллах).
201. H. Scovil, K. Stevens, *Proc. Phys. Soc.* **65**, 954 (1952) (объяснение лишних подуровней при расщеплении основного уровня иона Sm).
202. O. Frivold, L. Lunde, *Phys. Zs.* **39**, 571 (1938) (магнитная восприимчивость иона Sm).
203. P. Selwood, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **58**, 2392 (1934) (парамагнетизм иона Sm).
204. D. Douglas, D. Yost, *Journ. Chem. Phys.* **17**, 1345 (1949); **18**, 1418, 1687 (1950) (магнитная восприимчивость ионов Sm и Eu).
205. С. И. Вавилов, А. Н. Севченко, *ДАН СССР* **27**, 541 (1940) (поляризация флуоресценции ионов Sm и Eu в неорганических соединениях).
206. А. Н. Севченко, В. К. Трофимов, *ЖЭТФ* **21**, 220 (1951) (флуоресценция бензоилацетонатов Sm и Eu).
207. А. Н. Севченко, А. Г. Морачевский, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **15**, 628 (1951) (флуоресценция Sm и Eu во внутрикомплексных соединениях).
208. А. Н. Зайдель, Я. И. Ларионов, *ДАН СССР* **12**, 115 (1936) (флуоресценция ионов Eu в растворах).
209. H. Lange, *Ann. d. Phys.* **32**, 361 (1938) (спектры флуоресценции и поглощения иона Eu в кристаллах).
210. S. Freed, S. Weissman, *Journ. Chem. Phys.* **6**, 297, 655 (1938); S. Freed, H. Jacobson, *Journ. Chem. Phys.* **6**, 654 (1938); S. Freed, S. Weissman, F. Fortress, H. Jacobson, *Journ. Chem. Phys.* **7**, 827 (1939) (структура полос поглощения иона Eu в растворах).
211. S. Freed, S. Weissman, F. Forness, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1079 (1941) (поглощение ацетилацетонатов Eu в растворах).
212. A. Schmillen, *Ann. d. Phys.* **39**, 502 (1941) (квадратичное явление Зеемана на линиях иона Eu в кристаллах).
213. S. Freed, S. Weissman, *Phys. Rev.* **60**, 440 (1941) (интерференционные свойства флуоресценции Eu).
214. S. Freed, S. Weissman, *Journ. Chem. Phys.* **8**, 878 (1940) (структура полос поглощения иона Eu в кристаллах).
215. S. Freed, S. Weissman, G. Rotariu, *Journ. Chem. Phys.* **8**, 291 (1940) (явление Зеемана на линиях иона Eu в растворах).

216. S. Freed, S. Weissman, *Journ. Chem. Phys.* **8**, 227, 840 (1940) (сравнение колебательной структуры полос поглощения иона Eu в кристаллах и растворах).
217. F. Spedding, C. Moss, R. Waller, *Journ. Chem. Phys.* **8**, 908 (1940) (спектры поглощения иона Eu в кристаллах).
218. O. Deutschbein, *Ann. d. Phys.* **36**, 183 (1939) (поляризация линий поглощения иона Eu в кристаллах).
219. S. Weissman, *Journ. Chem. Phys.* **10**, 214 (1942) (флуоресценция комплексов, содержащих Eu).
220. K. Hellwege, G. Joos, *Ann. d. Phys.* **39**, 25, 128 (1941) (определение сил осцилляторов для полос поглощения иона Eu в кристаллах).
221. B. Rinck, *Zs. f. Naturforsch.* **3a**, 406 (1948) (вероятности переходов между уровнями иона Eu).
222. K. Hellwege, H. Kahle, *Zs. f. Phys.* **129**, 62, 85 (1951) (истолкование спектров поглощения иона Eu в кристаллах).
223. S. Fagerberg, *Nova Acta Uppsala* **7**, № 6 (1931) (излучение фосфоров Eu).
224. P. Selwood, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **55**, 4869 (1933) (магнитная восприимчивость иона Eu).
225. H. Fritsch, *Ann. d. Phys.* **39**, 31 (1941) (магнитная восприимчивость иона Eu при низких температурах).
226. B. Trapnell, P. Selwood, *Nature* **169**, 841 (1952) (магнитная восприимчивость ионов Eu и U при низких температурах).
227. S. Freed, S. Katcoff, *Physica* **14**, 17 (1948) (флуоресценция иона Eu в растворах).
228. K. Przibram, *Acta Phys. Austriaca* **3**, 126 (1949) (флуоресценция иона Eu в растворах).
229. S. Singh, *Optik* **2**, 133 (1947) (спектры поглощения ионов Eu, Dy и Gd в кристаллах и схемы переходов между уровнями этих ионов).
230. G. Nutting, F. Spedding, *Phys. Rev.* **38**, 2294 (1931); *Journ. Amer. Chem. Soc.* **55**, 496 (1933); *Journ. Chem. Phys.* **5**, 33 (1937) (спектр поглощения иона Gd в кристаллах).
231. R. Tomaschek, E. Mehnert, *Ann. d. Phys.* **29**, 306 (1937) (спектры флуоресценции иона Gd в кристаллах и растворах).
232. F. Spedding, *Phys. Rev.* **38**, 2080 (1931); *Journ. Chem. Phys.* **1**, 144, 287 (1933) (явление Зеемана на линиях спектра поглощения иона Gd в кристаллах).
233. А. Н. Зайдель, Г. П. Малахова, *ДАН СССР* **85**, 591 (1952) (флуоресценция Gd и Sm в буре).
234. А. Н. Зайдель, Я. И. Ларионов, А. Н. Филиппов, *ДАН СССР* **10**, 253 (1936) (флуоресценция иона Tb в растворах).
235. А. Н. Зайдель, Н. И. Кременевский, Я. И. Ларионов, *Изв. АН СССР, отд. физ.-матем. и ест. наук, сер. физ.*, 207 (1937); *Acta Physicochim. USSR* **6**, 481 (1937) (структура полос флуоресценции иона Tb в растворах).
236. А. Н. Зайдель, Я. И. Ларионов, А. Н. Филиппов, *ЖЭТФ* **9**, 17 (1939); Я. И. Ларионов, *Вестн. Ленингр. универс.*, № 7, 18 (1947) (флуоресценция иона Tb в растворах и схема переходов между уровнями этого иона).
237. A. Rosa, *Ann. d. Phys.* **43**, 161 (1943) (спектры поглощения иона Dy в кристаллах).
238. H. Severin, *Zs. f. Phys.* **125**, 455 (1947) (спектры поглощения иона Ho в кристаллах).
239. E. Meehan, *Journ. Chem. Phys.* **3**, 621 (1935) (спектры поглощения иона Er в кристаллах).
240. H. Severin, *Ann. d. Phys.* **1**, 41 (1947) (спектры поглощения иона Er в кристаллах).
241. H. Gobrecht, *Ann. d. Phys.* **31**, 600 (1938); **7**, 88 (1950) (спектры поглощения иона Tm в кристаллах).
242. S. Freed, R. Mesirov, *Journ. Chem. Phys.* **5**, 22 (1937) (спектры поглощения иона Yb в кристаллах).
243. K. Sancier, S. Freed, *Journ. Chem. Phys.* **20**, 349 (1952) (сравнение спектров поглощения иона U со спектрами поглощения ионов Pr и Nd).
244. R. Stoenner, N. Elliott, *Journ. Chem. Phys.* **19**, 950 (1951) (магнитная восприимчивость иона U в кристаллах).
245. W. Trzebiatowski, P. Selwood, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4504 (1950) (магнитная восприимчивость иона U в твердых растворах).
246. J. Howland, M. Calvin, *Journ. Chem. Phys.* **18**, 239 (1950) (магнитная восприимчивость ионов актиноидов в водных растворах).

247. S. Freed, F. Leitz, *Journ. Chem. Phys.* **17**, 540 (1949) (спектры поглощения ионов Np, Pu и Am в растворах).
248. J. Hindman, L. Magnusson, T. LaChapelle, *Transuranium Elements*, 1039 (1949); *Journ. Amer. Chem. Soc.* **71**, 687 (1949) (спектры поглощения ионов Np в растворах).
249. R. Sjöblom, J. Hindman, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1744 (1951) (спектры поглощения ионов Np в растворах кислот).
250. J. Hindman, K. Kraus, J. Howland, B. Cunningham, *Transuranium Elements*, 121 (1949); J. Hindman, D. Ames, *Transuranium Elements*, 348 (1949); J. Hindman, *Transuranium Elements*, 370 (1949) (спектры поглощения ионов Pu в растворах).
251. R. Cormick, M. Kasha, W. Mc Vey, G. Sheline, *Transuranium Elements* 559 (1949); G. Moore, K. Kraus, *Transuranium Elements*, 608 (1949) (спектры поглощения ионов Pu в водных растворах).
252. M. Calvin, M. Kasha, G. Sheline, *Transuranium Elements*, 632 (1949) (магнитная восприимчивость ионов Pu).
253. B. Stover, J. Conway, B. Cunningham, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **73**, 491 (1951); L. Werner, I. Perlman, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **73**, 495 (1951); L. Asprey, S. Stephanou, R. Penneman, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5715 (1951) (спектр поглощения ионов Am в растворах).

VI. Таблицы уровней энергии и спектральных линий, аналитические и методические работы

254. Landolt—Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie Astronomie, Geophysik und Technik*, изд. 6, т. I, ч. I, 1950 (данные для атомов и ионов).
255. Charlotte Moore, *A Multiplet Table of Astrophysical Interest*, 1945.
256. Charlotte Moore, *Atomic Energy Levels*, т. I, 1949.
257. H. Kayser, *Handbuch der Spektroskopie*, т. V, 1910, т. VI, 1912, т. VII, 1930—1934, т. VIII, 1932 (таблицы длин волн; там же ссылки на литературу).
258. F. Exner, E. Haschek, *Die Spektren der Elementen bei normalem Druck*, т. II—III, 1911—1912.
259. G. Harrison, *Wavelength Tables*, 1939.
260. А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, *Таблицы спектральных линий*, Гостехиздат, 1952.
261. A. Gatterer, J. Junkes, *Spektren der Seltenen Erde*, 1945 (*Atlas der Restlinien*, т. 2) (спектры лантаноидов и Th).
262. A. Gatterer, J. Junkes, *Spektren Seltenen Metalle und einiger Metalloide*, 1949 (*Atlas der Restlinien*, т. 3) (линии U).
263. G. Scheibe, *Chemische Spektralanalyse (Physikalische Methoden der analyt. Chemie, т. I)*, 1933.
264. F. Löwe, *Atlas der Analysenlinien der wichtigsten Elemente*, 1936.
265. A. Brode, *Chemical Spectroscopy*, 1937.
266. J. López de Azcona, *Estudio espectroquímico de las tierras raras*, *Bul. Inst. geol. y minero Espana*, **15**, 270 (1941).
267. W. Gerlach, A. Riedl, *Chemische Emissions-Spektralanalyse*, ч. III, 1942.
268. V. Fassel, H. Wilhelm, *Journ. Opt. Soc.* **38**, 518 (1948); V. Fassel, *Journ. Opt. Soc.* **39**, 187 (1949) (количественный эмиссионный анализ лантаноидов).
269. D. Smyth, G. Wiggins, *Analyst.* **74**, 95 (1949) (эмиссионный анализ лантаноидов).
270. L. Ahrens, *Wavelengths Tables of Sensitive Lines*, 1951.
271. А. Н. Зайдель, *Вестн. Ленингр. ун-та*, № 2, 43 (1946) (абсорбционный анализ ионов лантаноидов в растворах).
272. А. Н. Зайдель, Я. И. Ларионов, А. Н. Филиппов, *Журн. общ. хим.* **8**, 943 (1948) (аналитические применения флуоресценции ионов лантаноидов в растворах).
273. М. А. Константинова-Шлезингер, *Люминесцентный анализ*, АН СССР, 1948.
274. H. Gobrecht, R. Tomazsek, *Ann. d. Phys.* **29**, 324 (1938) (аналитические применения спектров поглощения и флуоресценции ионов лантаноидов в кристаллах).
275. G. Harrison, F. Bitter, *Phys. Rev.* **57**, 15, 1940 (явление Зеемана в очень сильных магнитных полях).

276. C. Kiess, W. Meggers, *Bur. Stand.* **1**, 641 (1928) (таблицы зеемановских расщеплений для нормальной схемы связи).
277. A. Shenstone, H. Blair, *Phil. Mag.* **8**, 765 (1929) (интенсивности в явлении Зеемана при неполном разрешении структуры линий).
278. A. King, *Astrophys. Journ.* **56**, 318 (1922) (высокотемпературная вакуумная печь).
279. A. King, *Astrophys. Journ.* **55**, 380 (1922) (отделение линий, соответствующих ионизованным атомам, путем добавления цезия).
280. G. Harrison, *Journ. Sci. Instr.* **3**, 753 (1932); **4**, 581 (1933) (механический искаатель разностей для отыскания постоянных разностей частот).
281. G. Harrison, *Journ. Opt. Soc.* **28**, 290 (1938) (механический регистратор разностей частот).
282. M. Fred, N. Nachtrieb, F. Tomkins, *Journ. Opt. Soc.* **37**, 279 (1947) (метод медной дуги для измерения интенсивности линий в спектре).
-

- Ионизационный потенциал UI 383
 Иттербий 8, 245, 255, 256, 259, 260, 261, 262, 264, 290, 291, 292, 295, 359, 360, 361, 392, 398, 399, 422, 424, 425, 440, 441
 Калифорний 8, 295
 Квадруплет Беккереля 237, 242
 Квадрупольное излучение, вероятность 158—166
 — —, правила отбора 78—81, 157, 168—171, 173, 176, 177, 178
 — —, угловое распределение 180, 181, 182
 Квaziомомент относительно оси 115, 117
 Квантование моментов количества движения 12, 19
 Квантовое число j 16
 — — J 11, 12
 — — L 18, 21
 — — I 10, 16
 — — M 12, 115
 — — m 17
 — — μ 115
 — — n 10
 — — S 18, 20
 — — s 16
 Квантовые числа, сопоставление M и μ 127, 154
 — — целые и полуцелые 12, 103
 Кваргеты 20, 88, 197, 211—216, 305, 320, 321, 325, 378, 382, 386, 407, 424
 Квинтеты 20, 89, 198, 205—210, 223, 232, 321, 325, 349, 384, 387, 411, 419, 424
 Классификация точечных групп 107
 Конкурирующие электроны 292
 Конфигурация дополнительная 11, 69
 — нормальная актиноидов 294, 296
 — лантаноидов 289, 290, 294
 Крамеровское вырождение 104, 141
 Кратность вырождения для иона в кристалле 104
 — — для свободного атома 12, 18, 102
 Кристаллические системы 107, 108—110
 Кюри 7, 8, 263, 295, 297
 Лантан 7, 8, 245, 247, 255, 256, 260, 289, 290, 292, 294, 299—310, 300, 302, 303, 306, 312, 313, 317, 322, 323, 326, 327, 366, 367, 376, 382, 383, 422, 435
 Лантаноиды 7, 8
 Лютеций 7, 8, 245, 247, 255, 256, 259, 260, 262, 289, 290, 353, 355, 361, 362, 363, 422, 440
 Магнетон Бора 191
 Магнитное вращение плоскости поляризации 251
 — излучение, вероятность 158, 166
 — —, правила отбора 78—81, 157, 168—171, 173, 176, 177, 178
 — —, угловое распределение 179, 180
 Магнитные моменты ионов актиноидов 248
 — — — лантаноидов 245, 247, 248
 Магнитный момент атома 191
 Марганец 80, 340
 Матричные элементы дипольного момента 164, 166, 173
 — — квадрупольного момента 164, 173
 — — магнитного момента 164, 173
 Метод векторного сложения 13
 — сложения проекций 14
 Механический искатель разностей частот 272, 318
 — регистратор разностей частот 273, 318
 Множители g 190
 — — для нормальной связи 192, 195—216
 — — для связи (jj) 194, 217, 218
 — — для La 307
 — — для Ce 320
 — — для Pr 321
 — — для Nd 321
 — — для Eu 338
 — — для Th 368, 378
 — — для U 386
 Момент количества движения атома 11, 13
 — — — ядра 11
 Мультиплетное расщепление 68
 Мультиплетность 20
 —, возможные значения 49
 Мультиплетные термы, нормальные и обращенные 69
 — — для Nd 325, 326
 — — для Sm 334, 335
 Мультиплеты нормальные и интеркомбинационные 85
 — типа $L \rightarrow L$ 81, 83
 — — $L \rightarrow L-1$ 82, 84
 Неодим 8, 245, 246, 247, 248, 254, 255, 256, 260, 261, 262, 264, 271, 290, 291, 294, 297, 298, 299, 319, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 330, 355, 356, 384, 390, 391, 392, 395, 396, 399, 400, 407, 408, 409, 421, 422, 424, 425, 428, 429, 431, 436, 441
 Нептуний 8, 248, 260, 263, 266, 294, 297, 298
 Нераздельно вырожденные уровни 117
 Нечетная часть потенциала решетки 144, 163, 167
 Никель 80
 Нонеты 20, 98, 202, 210—215, 331, 333, 336, 338, 343, 346, 349, 351, 354
 Нормальная связь 18
 Нормальные конфигурации актиноидов 294
 — — лантаноидов 290, 294
 Нулевые линии 403
 Обозначения термов 21
 — типов симметрии 126
 — точечных групп 108
 — элементов симметрии 107, 108
 Одноэлектронные переходы 79
 — спектры 79, 299, 310, 336, 350, 364
 Океты 20, 96, 201, 205—210, 328, 331, 333, 334, 338, 341, 343, 345, 346, 354, 415, 424

- Операции симметрии 104, 107, 109
 Ось симметрии 103
 — — зеркально-поворотная 114
 — — инверсионная 107
 — — поворотная 107
- Парамагнетизм ионов редкоземельных элементов 244
 Пентада 49
 Перемешивание электронных конфигураций 10
 Переходы двухэлектронные 79
 — одноэлектронные 79
 Периодическая система элементов Менделеева 7
 Плоскости симметрии 103, 107
 Плутоний 8, 248, 260, 263, 266, 295, 297, 298
 Поглощение растворов 9
 Полуцелые квантовые числа 12, 103
 Поляризация излучения 177, 179—183
 — — при явлении Зеемана 220, 235
 Постоянная экранирования 66, 73
 Потенциал ионизации лантаноидов 256
 — — La I, La II, La III 310
 — — Ce IV 311
 — — Eu I, Eu II 342
 — — Gd I 349
 — — Yb I, Yb II 361
 — — Th IV 366
 — — Th III 376
 — — U I 383
- Правила отбора для j 80, 168, 267
 — — для I 79
 — — для L 81, 169
 — — для M 171
 — — для μ 171, 172
 — — для S 81
 — — для кубических групп 177, 178
 — — для симметрии « \rightarrow » и « \leftarrow » 176
 — — для симметрии s и a 176
 — — для четных и нечетных уровней 79
- Правило Гунда 59
 — интервалов 65
 — сумм для интенсивностей 101
 — — для множителей g 219, 306, 377
- Празеодим 8, 245, 246, 247, 248, 255, 256, 260, 261, 262, 264, 290, 291, 294, 297, 298, 299, 319, 321, 323, 324, 326, 327, 328, 330, 392, 393, 394, 395, 399, 400, 405, 406, 407, 409, 421, 422, 424, 425, 428, 429, 431, 432, 433, 436, 441
- Принцип комбинационный 266
 — Паули 12, 23, 66
 — Франка-Кондона 184
- Прометий 8, 245, 246, 254, 255, 256, 259, 262, 290, 292, 294, 327, 409, 422, 424, 425, 436
- Протактиний 8, 260, 294, 297, 298
- Прочность связи электронов относительная 291, 312, 383
- Радий 294, 296
- Раздельно вырожденные уровни 117
- Размеры f -оболочки 161
- Разности частот постоянные 266
- Расположение уровней энергии 59
- Расщепление уровней энергии в кристалле 102, 142, 425, 428
 — — — в магнитном поле 190
- Ртуть 81
- Самарий 8, 39, 81, 245, 246, 247, 248, 254, 255, 256, 260, 261, 262, 263, 264, 267, 268, 269, 270, 271, 281, 282, 290, 294, 297, 298, 327—335, 329, 331, 334, 335, 340, 343, 344, 350, 352, 353, 355, 393, 397, 399, 400, 401, 402, 409, 410, 422, 424, 428, 429, 436, 437, 442
- Связь нормальная (LS) 18, 192
 — (jj) 19, 53
 — ($J'j$) 56
 — спектров поглощения и флуоресценции 393
- Секстеты 20, 92, 199, 210—215, 321, 325, 328, 331, 333, 334, 338, 341, 345, 346, 386, 410, 418, 424
- Септеты 20, 94, 200, 205—210, 223, 231, 331, 334, 336, 338, 343, 346, 349, 351, 354, 387, 411, 412, 413, 416, 424
- Сила осциллятора 158
 — — для полос поглощения лантаноидов в растворах 393, 399
- Симметрия сферическая 103
- Сингулеты 20, 301, 303, 306, 313, 314, 357, 360, 362, 367, 368, 372, 405, 407
- Слабое поле 106
- Сложение моментов количества движения 13, 17
- Смещение линий ионов в кристаллах 401, 402
- Сопоставление уровней для различных типов связи 59, 372, 374
- Спектры двухэлектронные 79, 299, 312, 341, 345, 350, 366
 — испускания ионов в кристаллах 264
 — — — в растворах 263
 — — свободных атомов и ионов 253
 — одноэлектронные 79, 299, 310, 336, 350, 364
 — поглощения ионов в кристаллах 264
 — — — в растворах 261, 262, 263, 395
 — — свободных атомов и ионов 258
 — трехэлектронные 79, 305, 318, 349, 350, 377
- La 299
 — Ce 310, 404
 — Pr 323, 405
 — Nd 324, 407
 — Pm 409
 — Sm 327, 409
 — Eu 335, 411
 — Gd 344, 414
 — Tb 353, 417
 — Dy 353, 417
 — Ho 356, 418
 — Er 356, 419
 — Tm 356, 421
 — Yb 359, 425
 — Lu 361
 — Th 363
 — U 383
- Статистический вес уровней 51

- Статистическое взаимодействие иона с решеткой 163, 188
- Температурная классификация линий 258, 270
- Теплоемкость редкоземельных элементов 252
- Тербий 8, 245, 246, 247, 255, 256, 260, 261, 262, 264, 290, 291, 293, 295, 353, 354, 355, 393, 397, 399, 400, 401, 416, 417, 422, 424, 425, 438, 441, 442
- Термы исходные 49
- , определение 20
- основные 59
- — для актиноидов 294
- — для лантаноидов 290, 294
- Типы зеемановских расщеплений 223, 230
- излучения 78, 157
- связи 18
- симметрии электронных состояний иона в кристалле 114, 130
- Тонкая структура полос 425, 428
- Торий 7, 8, 259, 294, 296, 297, 298, 363—368, 364, 365, 367, 368, 374, 375, 376, 378, 381, 382, 391, 434
- Точечные группы 103, 107
- Трехкратное вырождение 104
- Трехэлектронные спектры 79, 305, 318, 349, 350, 377
- Триада 49
- Триплеты 20, 87, 196, 205—210, 301, 303, 306, 313, 314, 321, 357, 360, 362, 367, 368, 372, 384, 405, 407, 421, 424
- Тулий 8, 245, 246, 247, 254, 256, 259, 260, 261, 262, 264, 290, 291, 295, 356, 359, 357, 359, 398, 399, 400, 407, 421, 424, 425, 439, 440, 441
- Ундектеты 20, 100, 204, 205—210, 346, 351
- Упругие колебания решетки 183
- Уран 8, 259, 263, 266, 294, 296, 297, 298, 363, 383—391, 385, 386, 389, 390, 392, 434
- Уровни энергии Cs 300
- — Ba 300
- — La 300, 302, 303, 327
- — Ce 300, 302, 311, 314, 319, 320, 327, 424
- — Pr 319, 321, 327, 406, 407, 424
- — Nd 319, 321, 325, 326, 327, 408, 424
- — Pm 409, 424
- — Sm 329, 331, 334, 335, 352, 410, 424
- — Eu 337, 338, 352, 411, 424
- — Gd 346, 348, 352, 411, 424
- — Tb 354, 416, 424
- — Dy 418, 424
- — Ho 419, 424
- — Er 420, 424
- — Tm 357, 359, 407, 421, 424
- — Yb 360, 424
- — Lu 362
- — Th 364, 365, 367, 368, 374, 375, 376, 378, 381, 382
- — U 385, 386, 389, 390
- Факторы расщепления 64, 65, 74
- Флуоресценция редкоземельных элементов 9, 262, 263
- Формула Кравца 160, 394
- Франций 294
- Функции шаровые 146
- Хром 340
- Цезий 257, 289, 290, 292, 294, 299, 300, 312
- Центр симметрии 103, 107
- тяжести термов 61
- Церий 7, 8, 245, 246, 247, 248, 255, 256, 260, 262, 264, 273, 288, 290, 291, 292, 294, 297, 298, 299, 300, 302, 310—323, 311, 312, 314, 319, 324, 325, 326, 328, 330, 354, 364, 366, 367, 372, 376, 382, 383, 391, 392, 393, 404, 405, 407, 409, 422, 424, 425, 429, 435, 441, 442
- Цилиндрические группы 112
- Четная часть потенциала решетки 144, 163
- Четность конфигураций, содержащих f -электроны 41
- термов 21
- Четырехкратное вырождение 104
- Число линий в спектрах актиноидов 260
- — — лантаноидов 253, 255, 260
- — состояний во внешнем поле 7, 141
- — для конфигураций, содержащих f -электроны 43
- уровней энергии для конфигураций f^k
- — для неполных мультиплетных термов 52
- Ширина спектральных линий ионов в кристаллах 186
- Эквивалентные электроны 10, 22
- Электронно-колебательные спектры 183, 399, 400, 433
- Электронные конфигурации, определение 10
- — редкоземельных элементов 8, 290, 294
- Элементы симметрии 103
- Эрбий 8, 237, 245, 246, 247, 255, 256, 260, 261, 262, 264, 290, 293, 295, 356, 397, 398, 399, 400, 401, 418, 419, 420, 421, 422, 424, 425, 429, 439
- Эффективный заряд ядра 65, 423
- Явление Зеемана для ионов в кристаллах 234
- — для свободных атомов 190
- — квадратичное 192, 239
- — нормальное 190
- — сложное 190
- Ядерный момент количества движения 11