Доклады Академии Наук СССР
1953. Том XC, № 5

ФИЗИКА

И. И. СОБЕЛЬМАН и Л. А. ВАЙНШТЕЙН

УШИРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ВСЛЕДСТВИЕ КВАДРУПОЛЬНОГО ШТАРК-ЭФФЕКТА

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 17 IV 1953)

Потенциальная энергия атома, находящегося во внешнем электрическом поле, с точностью до дипольного и квадрупольного членов имеет вид:

$$U = U' + U'' = \mathbf{d}\,\mathrm{grad}\,\varphi + \frac{1}{6}\sum_{\alpha,\,\beta=1}^{3}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} D_{\alpha,\,\beta}, \tag{1}$$

$\mathbf{d}$, $D_{\alpha,\beta}$ — дипольный и квадрупольный моменты атома. Значение φ — потенциала внешнего электрического поля — и производных от φ берется в центре атома.

Наличие электрического поля приводит к смещению n-го уровня энергии атома, если ограничиться членами второго порядка малости, на величину

$$\Delta E_n = U'_{nn} + U''_{nn} + \sum_k \frac{|U'_{nk}|^2}{E_n^0 - E_k^0}. \tag{2}$$

Для неводородоподобных уровней, как известно, $U'_{nn} = 0$, и в первом приближении линейный эффект Штарка отсутствует. В однородном электрическом поле $\partial^2\varphi / \partial x_\alpha \partial x_\beta = 0$, и наблюдается лишь квадратичный штарк-эффект. По этой причине при оценке штарк-уширения спектральных линий в полях ионов и электронов всегда полагают смещение уровня $\sim |\mathrm{grad}\,\varphi|^2$ ([1-5]). Однако для неоднородных полей второй и третий члены в (2) имеют, вообще говоря, один порядок величины, и пренебрежение U''_{nn} совершенно необоснованно*.

Ниже дается выражение для U''_{nn} в случае атома с одним и двумя валентными электронами и производится численная оценка для Na, Ca и Ca^+.

§ 1. Рассмотрим атом с одним валентным электроном в поле точечного заряда q, находящегося на расстоянии R. Если поместить начало координат в центр атома и направить ось z на заряд q, то, в силу аксиальной симметрии поля,

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = -\frac{q}{R^3}; \tag{3}$$

все остальные вторые производные равны 0;

$$U'' = \frac{eq}{2R^3}\{r^2 - 3z^2\}.$$

* Тот же эффект играет роль и в других явлениях ([10]).

В приближении центрального поля одноэлектронная собственная функция в представлении $(lsjm)$ выражается линейной комбинацией

$$\psi_{nljm} = R_{nl}(r) \sum_{m_s m_l} C^j_{m_l m_s} Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \eta_{m_s}(\sigma), \tag{5}$$

где $\mathbf{l}, \mathbf{s}, \mathbf{j}$ — соответственно, орбитальный, спиновой и полный моменты электрона; m_l, m_s, m — проекции моментов на ось z; шаровые функции Y_{lm_l} нормированы на единицу. Суммирование производится по m_l и m_s, связанными соотношением $m_l = m - m_s$.

Поскольку, согласно (4), U'' не содержит спиновой переменной σ, матричный элемент $U''_{jm;\, jm}$ имеет вид:

$$U''_{jm;\, jm} = -\frac{eq}{R^3} \sum_{m_s} |C^j_{m-m_s;\, m_s}|^2 \rho_{nl} A_{l;\, m-m_s}, \tag{6}$$

где

$$\rho_{nl} = \int R^2_{nl}(r) r^4 dr, \tag{7}$$

$$A_{l;\, m-m_s} = \frac{3}{2} \int |Y_{l;\, m-m_s}|^2 \left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right) \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = \frac{l(l+1) - 3(m-m_s)^2}{(2l-1)(2l+3)}. \tag{8}$$

Подставляя для $C^j_{m-m_s;\, m_s}$ их значения ([6]), после ряда преобразований получим:

$$\Delta E''_{jm} = U''_{jm;\, jm} = -\frac{eq}{R^3} \rho_{nl} \frac{j(j+1) - 3m^2}{4j(j+1)}. \tag{9}$$

§ 2. Для атома с несколькими неэквивалентными валентными электронами для вычисления энергии расщепления уровня удобно изменить порядок наложения возмущения. Сначала, пренебрегая взаимодействием спин — орбита, наложим внешнее поле. В приближении центрального поля собственная функция атома представляется в виде антисимметричной комбинации из произведений одноэлектронных функций вида

$$\psi_{n_l m_l m_s} = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \eta_{m_s}(\sigma). \tag{10}$$

Далее, $U'' = \sum_a U''_a$, где a — номер электрона и U''_a определяется (4). Матричный элемент $U''_{\gamma;\gamma}$, где γ — совокупность всех квантовых чисел, согласно ([6]), имеет вид $U''_{\gamma;\gamma} = \sum_a U''_{\gamma_a;\gamma_a}$. Вычисления, аналогичные проведенным в § 1, дают:

$$U''_{\gamma;\gamma} = -\frac{eq}{R^3} \sum_a \rho_{n_a l_a} \frac{l_a(l_a+1) - 3m^2_{l_a}}{(2l_a-1)(2l_a+3)}. \tag{11}$$

Взаимодействие электронов приводит к сложению $\mathbf{l}_a$ и $\mathbf{s}_a$ в полные орбитальный и спиновой моменты $\mathbf{L}$ и $\mathbf{S}$. При переходе к представлению LSM_LM_S вместо (11) можно получить *

$$U''_{\gamma;\gamma} = -\frac{eq}{R^3} \sum_a \rho_{n_a l_a} \left\{\alpha_a - \frac{\beta_a c_a}{2} - \beta_a d_a M^2_L\right\}, \tag{12}$$

где

$$\alpha_a = \frac{l_a(l_a+1)}{(2l_a-1)(2l_a+3)}, \quad \beta_a = \frac{3}{(2l_a-1)(2l_a+3)},$$

* Ср. задачу на стр. 291 в ([7]).

$$c_a = 2\frac{l_a\,(l_a+1)\,[2L\,(L+1)-1]-(\mathbf{L}\,\mathbf{l}_a)\,[2\,(\mathbf{L}\,\mathbf{l}_a)-1]}{(2L-1)\,(2L+3)},\tag{13}$$

$$d_a = \frac{3\,(\mathbf{L}\,\mathbf{l}_a)\,[2\,(\mathbf{L}\,\mathbf{l}_a)-1]-2L\,(L+1)\,l_a\,(l_a+1)}{L(L+1)\,(2L-1)\,(2L+3)}.$$

Для случая 2 электронов $(\mathbf{L}\,\mathbf{l}_a)$ можно выразить в явной форме. Здесь $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$, откуда

$$(\mathbf{L}\mathbf{l}_1) = {}^1/_2\,\{L\,(L+1) + l_1\,(l_1+1) - l_2\,(l_2+1)\};$$
$$(\mathbf{L}\,\mathbf{l}_2) = {}^1/_2\,\{L\,(L+1) + l_2\,(l_2+1) - l_1\,(l_1+1)\}.\tag{14}$$

Наложим, наконец, взаимодействие спин — орбита. Состояние атома при этом будет характеризоваться значением полного момента J и его проекции M. Аналогичным путем ([7]) для энергии расщепления уровня J, M получим

$$\Delta E''_{JM} = -\frac{eq}{R^3}\sum_a \rho_{n_a l_a}\left\{A_a - \frac{B_a C}{2} - B_a D M^2\right\};$$
$$A_a = \alpha_a - \frac{\beta_a c_a}{2};\quad B_a = \beta_a d_a;\tag{15}$$

C и D определяются формулами (13) с заменой $l_i \to L$ и $L \to J$. Используя (13) и (15), можно получить окончательное выражение для $\Delta E''_{JM}$:

$$\Delta E''_{JM_J} = -\frac{eq}{R^3}\sum_a \frac{\rho_{n_a l_a} d_a D}{(2l_a-1)\,(2l_a+3)}\,[J\,(J+1) - 3M^2],\tag{16}$$

частным случаем которого является (9). Полученный результат нельзя непосредственно применять к эквивалентным электронам, поскольку для них результирующий момент $\mathbf{L}$ не является суммой коммутирующих моментов $\mathbf{l}_a$, что было существенно при получении (16). Однако в частном случае двух эквивалентных электронов формула (16) дает правильный результат, если ее правую часть умножить на 2 ([6]).

§ 3. Для выяснения значения указанного выше эффекта рассмотрим несколько примеров уширения спектральных линий в условиях солнечной атмосферы ($T = 5600°$, плотность электронов $N_e = 0{,}9\cdot 10^{14}$ см$^{-3}$ ([2])).

Линия λ 5890—5896 Å Na ($3s^2\,S_{1/2} - 3p^2 P_{1/2;\,3/2}$). Наблюдаемое значение константы затухания истолковывается следующим образом ([2]). Основным уширяющим фактором является ударное затухание вследствие квадратичного дипольного эффекта при столкновениях с электронами. Поскольку $\Delta E' \sim 1\,/\,R^4$, можно положить для сдвига частоты излучения $\Delta\omega = 2\pi C_4\,/\,R^4$, что дает для ударной ширины $\gamma_4 = 38{,}8\,C_4^{2/3} v^{1/3}\,\mathrm{Ne}$ *. Если для C_4 подставить экспериментальное значение из ([8]), то $\gamma_4 = 1{,}78\cdot 10^8$ сек$^{-1}$. Учет радиационного затухания дает еще $\sim 0{,}5\cdot 10^8$ сек$^{-1}$.

Наличие квадрупольного эффекта приводит к расщеплению уровней, определяемому выражением (9). При $J = {}^1/_2$ квадрупольный эффект отсутствует: $\Delta E'' = 0$. Для уровня $3p^2 P_{3/2}$ входящий в (9) радиальный интеграл $\rho_{nl} = 41 a_0^2$ ([5]), $a_0 = 0{,}529\cdot 10^{-8}$ см и $\Delta E''_{J={}^3/_2,\, m=\pm{}^3/_2} = -\frac{41}{5}\,e^2 a_0^2\,/\,R^3$; $\Delta E''_{J={}^3/_2,\, m=\pm{}^1/_2} = \frac{41}{5}\,e^2 a_0^2\,/\,R^3$. Сдвиг частоты излучения $\Delta\omega = 2\pi\Delta E\,/\,\hbar = 2\pi C_3\,/\,R^3$, что дает ударную ширину $\gamma_3 = 4\pi^3 C_3 N$. Это выражение, в отличие от γ_4, не содержит скорости возмущающих частиц v, поэтому N — плотность всех заряженных частиц — электро-

* Ниже численные коэффициенты в выражениях для констант затухания γ берутся согласно ([3]).

нов и ионов. Полагая $N = 2N_e$, получим $\gamma_3 = 1{,}7 \cdot 10^8$ сек$^{-1}$, того же порядка, что и γ_4. Роль квадрупольного штарк-эффекта еще более возрастает, если кроме ударного учесть так называемое статистическое или хольцмарковское уширение ([2]), имеющее порядок $\Delta E''$ при $R = R_0$ — среднему значению при данной плотности. Расчет показывает, что $\gamma_3^{\text{ст}} / \gamma_3 = 0{,}4$ и не зависит от N, в то время как $\gamma_4^{\text{ст}} / \gamma_4 \sim N^{-1/6}$ и для принятых значений N $\gamma_4^{\text{ст}} \ll \gamma_4$. Таким образом, учет квадрупольного эффекта позволяет получить для полного значения ширины линии $\gamma \approx 4{,}7 \cdot 10^8$ сек$^{-1}$, что хорошо согласуется с наблюдаемым значением. Интересно подчеркнуть, что квадрупольный эффект сказывается на уширении лишь одной компоненты дублета ($J = 3/2$).

Линия λ 4227 Å Ca ($4s^2\,{}^1S - 4s4p\,{}^1P_1$). Наблюдаемое значение γ $16 \cdot 10^8$ сек$^{-1}$ ([2]), в то время как квадратичный дипольный штарк-эффект дает $\gamma_4 = 0{,}3 \cdot 10^8$ сек$^{-1}$ (C_4 взято из ([9])). Квадрупольный штарк-эффект определяется выражением (16). Уровень $4s^2\,{}^1S$ не расщеплен. Для уровня $4s4p\,{}^1P_1$ $\rho_{nl} = 69\,a_0^2$ ([5]), $\Delta E''_{J=1,\,m=\pm 1} = -\frac{69}{5} e^2 a_0^2 / R^3$; $\Delta E_{J=1;\,m=0} = {}^{138}/_5\, e^2 a_0^2 / R^3$. Соответствующее ударное уширение $\gamma_3 = 3 \cdot 10^{-8}$ сек$^{-1}$ ($m = \pm 1$) и $\gamma_3 = 6 \cdot 10^8$ сек$^{-1}$ ($m = 0$). С учетом статистического уширения это дает ширину $\sim 7 \cdot 10^8$ сек$^{-1}$, и естественно предположить, что квадрупольный штарк-эффект является основной причиной наблюдаемого уширения.

Линия λ 3933—3968 Å Ca^+ ($4s^2S_{1/2} - 4p^2P_{1/2\,3/2}$). Значение γ вследствие квадрупольного эффекта вычисляется аналогично тому, как это было сделано для Na: $\rho_{4p} = 23 a_0^2$ ([5]) и $\gamma_3 = 1 \cdot 10^8$ сек$^{-1}$. Оценка γ_4 затруднена, так как неизвестно значение C_4.

Укажем в заключение, что при оценке уширения линий ионов учет квадрупольного эффекта может оказаться существенным, когда решающую роль начинают играть столкновения с нейтральным водородом (при малой плотности заряженных частиц). При таком столкновении ион индуцирует в атоме водорода, находящемся в нормальном $1s$-состоянии, дипольный момент $\mathbf{d} = {}^9/_2\, a_0^3 \vec{\mathcal{E}} = {}^9/_2\, a_0^3 e\mathbf{R} / R^3$ ([7]). Этот дипольный момент в свою очередь создает поле с $\varphi = (\mathbf{dR}) / R^3$, приводящее к квадрупольному расщеплению уровня. Выражение для энергии расщепления непосредственно следует из результатов § I.

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -\frac{3 d_z}{R^4},$$

$$\Delta E''_{JM} = -\frac{27}{8} \frac{e^2 a_0^3}{R^6} \cdot \rho_{nl} \frac{j(j+1) - 3M^2}{j(j+1)}, \tag{17}$$

соответственно чему $\Delta\omega = 2\pi C_6 / R^6$ и $\gamma_6 = 17 C_6^{2/5} v^{-3/5} N_0$ ([5]), где N_0 — плотность водорода. Для рассматриваемой линии λ 3933 Å Ca^+ $C_6 = 2{,}7 a_0^3 e^2 \rho_{nl}$ того же порядка, что и обычно принимаемое приближенное значение константы ван-дер-ваальсовского взаимодействия $C_6' = {}^9/_2\, a_0^3 e^2 \rho_{nl}$.

Всесоюзный заочный институт
текстильной и легкой промышленности

Поступило
19 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Вейскопф, УФН, 23, 554 (1933). [2] А. Унзольд, Физика звездных атмосфер, М., 1949. [3] А. Унзольд, Современные проблемы астрофизики и физики Солнца, М., 1951, стр. 7. [4] С. Л. Мандельштам. Н. Н. Соболев, ЖЭТФ, 20, 323 (1950). [5] В. А. Амбарцумян, Э. Р. Мустель, А. Б. Северный, В. В. Соболев, Теоретическая астрофизика, М., 1952. [6] Е. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, М., 1949. [7] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., 1948. [8] R. Ladenburg, Z. f. Phys., 28, 51 (1924). [9] L. Jankel, H. Kopferman, Z. f. Phys., 117, 45 (1941). [10] В. С. Милиянчук, ДАН, 59, 671 (1948).