

Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ АТОМОВ С УЧЕТОМ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

В работе рассматривается проблема определения электронного магнитного момента атома, как параметра, характеризующего атомарную систему. Анализируется наиболее распространенный случай промежуточного типа связи между орбитальным и спиновым моментами. Расчет коэффициентов смешения базисных состояний с определенными квантовыми числами полного момента J произведен в рамках теории возмущений для спин-орбитального взаимодействия. Определены поправки к g -факторам Ланде атомов шестой группы элементов. Наиболее значительный эффект наблюдается для атомов с большим порядковым номером. Для атома пятой группы - фосфора с нулевым фактором Ланде в возбужденном состоянии $^4D_{1/2}$ определено гиромагнитное отношение с учетом спин-орбитального взаимодействия.

Магнитные моменты простых и композитных частиц часто служат характеристиками этих частиц, определяя их участие во взаимодействиях магнитного типа. Применительно к атомам, о полном электронном магнитном моменте – как характеристике системы – имеет смысл строго говорить лишь в случае слабого внешнего магнитного поля, когда зеemannовская энергия существенно меньше энергии электронного спин-орбитального взаимодействия. При нарушении этого ограничения внешнее поле изменяет характер связи составляющих полного момента, и магнитный момент перестает быть «хорошей» характеристикой системы.

Электронный магнитный момент атома m и его механический момент J связаны между собой посредством гиромагнитного отношения g – « g -фактора», который зависит от квантовых чисел, определяющих данное состояние атома. В случае слабого спин-орбитального взаимодействия реализуется «нормальная связь» отдельных составляющих углового момента электронов: L - орбитального и S - спинового в полный угловой момент J (LS -связь Расселла-Саундерса). Для этого варианта g -фактор определен как функция квантовых чисел J , L и S и известен как фактор Ланде. Однако для *промежуточного* вида связи моментов, который типичен для тяжелых атомов с выраженным спин-орбитальным взаимодействием, не существует общей формулы для g -фактора. В такой ситуации расчеты g -факторов атомов должны проводиться вне рамок

приближения нормальной связи.

В ЭПР-спектроскопии конденсированных систем проблема определения g -факторов тоже существует, но формулируется иначе. В этом случае электронные орбитали атома возмущены молекулами среды. Исчезает сферическая симметрия, g -фактор становится тензорной величиной и рассчитывается во втором порядке теории возмущений для оператора спин-орбитального взаимодействия (СОВ).

Однако, даже для свободных атомов, в отсутствие влияния молекул окружения и внешних полей, корректный расчет магнитного момента атома остается нетривиальной задачей. Он должен производиться в базисе состояний с определенными квантовыми числами полного момента J , с учетом спин-орбитального взаимодействия. В наиболее простом варианте достаточно проделать такой расчет в рамках теории возмущений. В техническом отношении проблема сводится к вычислению недиагональных матричных элементов оператора СОВ атома. Физически важным обстоятельством является то, что оператор СОВ смешивает два состояния с различными L и S , но одинаковыми J .

В данной работе мы вычислим коэффициенты смешения взаимодействующих конфигураций и установим насколько важен учет СОВ для магнитных моментов атомов различных элементов. В известных литературных источниках [1,2] и справочниках по атомной и молекулярной физике [3,4] данные о g -факторах атомов для случая промежуточного типа свя-

зи отсутствуют. Мы произведем сравнение результатов наших расчетов с g -факторами Ланде, и оценим степень отличия.

Расчет магнитного момента многоэлектронного атома как проблема g -фактора

В отсутствие выделенных направлений в пространстве (нулевое поле) энергия E атома не зависит от величин проекций вектора электронного момента $J_z = \hbar M$, где M – магнитное квантовое число. Энергия E зависит лишь от модуля этого вектора, т.е. от J^2 . С другой стороны, квадрат вектора полного электронного углового момента J^2 является интегралом движения, а это означает, что оператор J^2 коммутирует с гамильтонианом \hat{H} атома: $[\hat{H}, J^2]=0$. Таким образом, собственные состояния $|E\rangle$ оператора \hat{H} (стационарные состояния), являются и собственными состояниями оператора J^2 :

$$J^2|E, J\rangle = J(J+1)|E, J\rangle.$$

Электронный магнитный момент \mathbf{m} атома, представляет собой вектор, определяемый векторами орбитальных \mathbf{l}_i и спиновых \mathbf{s}_i моментов отдельных электронов

$$\mathbf{m} = -\mu_0(g_l \sum \mathbf{l}_i + g_s \sum \mathbf{s}_i), \quad (1)$$

где $\mu_0 = e\hbar/(2mc)$ – магнетон Бора; g_l и g_s – орбитальное и спиновое гиромангнитные отношения. Для электрона $g_l = 1$, $g_s = 2(1 + \alpha/2p) = 2.0023$ ($\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$).

Для оператора магнитного момента $\hat{\mathbf{m}}$ можем записать

$$\hat{\mathbf{m}} = -\mu_0(g_l \hat{\mathbf{L}} + g_s \hat{\mathbf{S}}) = -\mu_0(g_l \hat{\mathbf{J}} + (g_s - g_l) \hat{\mathbf{S}}). \quad (2)$$

Введем теперь результирующий g -фактор $g(g, J)$, как величину, зависящую от квантовых чисел g, J (g – совокупность квантовых чисел, не включающая J) состояниями $|E_g, J\rangle$ соотношением

$$\mathbf{m} = -\mu_0 g(\gamma, J) \mathbf{J}. \quad (3)$$

В приложениях вместо \mathbf{J} в (3) следует иметь в виду J_z , учитывая возможность измерения лишь одной z -проекции вектора \mathbf{J} . Таким образом, проблема расчета магнитного момен-

та \mathbf{m} атома сводится к определению g -фактора $g(g, J)$ в стационарном состоянии $|E_g, J\rangle$.

Для определения g -фактора $g(g, J)$ необходимо рассчитать диагональный матричный элемент скалярного оператора \hat{g}

$$\hat{g} = g_l J^2/(J(J+1)) + (g_s - g_l) \hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{J}}/(J(J+1)). \quad (4)$$

В базисе стационарных состояний $|E_g, J\rangle$ получаем:

$$g(\gamma, J) = \langle E_\gamma, J | \hat{g} | E_\gamma, J \rangle = (g_s + g_l)/2 + (g_s - g_l) \langle E_\gamma, J | \hat{S}^2 - \hat{L}^2 | E_\gamma, J \rangle / (2J(J+1)) \quad (5)$$

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к мультиплетному расщеплению энергетических уровней атома с данным набором квантовых чисел g , но различными значениями J . В зависимости от его величины $V_{SO} = \langle E_\gamma, J | \hat{H}_{SO} | E_\gamma, J \rangle$ можно выделить три характерных случая.

1. Энергия СОВ V_{SO} мала настолько, что сохраняющимися величинами являются и \mathbf{L} и \mathbf{S} , а определяющие их квантовые числа L и S остаются «хорошими» квантовыми числами. Другими словами, стационарные состояния атома – это состояния $|E_{bLS}, J\rangle$ или $|E_{b,L,S}, J\rangle$, где b – другие (кроме L и S) квантовые числа, определяющие энергию E атома. Этот случай известен как случай *нормальной связи моментов* или связи Рассела-Саундерса. Для него из (5) получаем выражение, которое носит название формулы Ланде

$$g(L, S, J) = (g_s + g_l)/2 + (g_s - g_l) S(S+1) - L(L+1) / (2J(J+1)) \quad (6)$$

В рамках точности, обеспечиваемой (6), справедливо считать $g_s = 2$ и тогда $g_s + g_l = 3$, $g_s - g_l = 1$.

2. Взаимодействие «тонкой структуры» V_{SO} «ощутимо» в масштабе энергий термов с различными L и S , но одинаковым J . Об этом случае принято говорить как о промежуточном случае связи моментов. Классификация стационарных состояний заданием квантовых чисел L и S перестает быть справедливой, тогда как задание J для терма конечно остается в силе.

3. В третьем случае реализуется схема связи моментов, в которой сохраняющейся величиной становится одноэлектронный момент $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ (j - j -связь). Как часто отмечают во многих источниках [1,2], эта ситуация в определенной степени характерна лишь для очень тяжелых атомов, и не может рассматриваться как типичная для большинства элементов.

Таким образом, наиболее общим случаем является второй тип соотношения между энергиями электростатического и спин-орбитального взаимодействия в атоме. Расчету и анализу величин g - факторов атомов с явным учетом СОВ посвящена данная работа. Учитывая, что формула Ланде (6) дает результаты, неплохо согласующиеся с экспериментальными данными для легких элементов, учет СОВ будет произведен по теории возмущений.

Построение базиса $|E_g, J\rangle$ и определение g - фактора в новом базисе

Спин-орбитальное взаимодействие электронов в атоме приводит к тому, что ни L ни S не являются «хорошими» квантовыми числами – модули $|L|$ и $|S|$ не сохраняются. Другими словами, оператор \hat{H}_{SO} перемешивает различные состояния LS и $L'S'$ с одинаковыми значениями числа J . В случае учета СОВ по теории возмущений могут быть сохранены стандартные обозначения термов $^{2S+1}L_J$ с добавлением «звездочки» $^{2S+1}L_J^*$, указывающей на возмущение исходного состояния $^{2S+1}L_J$ с определенными L и S .

Используя обозначение

$$|^{2S+1}L_J\rangle = |\beta, LSJ\rangle, \text{ суперпозиционные состояния } \sum C_{\beta S' L'} |\beta, L'S'J\rangle, \text{ определяющие стационарные состояния } |E_g, J\rangle \text{ можно представить в виде}$$

$$|E_{\gamma, J}\rangle \equiv |^{2S+1}L_J^*, \gamma\rangle = \sum_{\beta S' L'} C_{\beta S' L'}(\gamma, J) |\beta, L'S'J\rangle. \tag{7}$$

В одноконфигурационном приближении суммирование по индексам $b, L'S'$ распространяется только по термам J данной конфигурации.

Учитывая диагональность оператора \hat{g} в представлении LSJ для g - фактора в базисе

(7) получаем

$$g(\gamma, J) = \langle E_{\gamma, J} | \hat{g} | E_{\gamma, J} \rangle = \langle ^{2S+1}L_J^*, \gamma | \hat{g} | ^{2S+1}L_J^*, \gamma \rangle = \sum_{\beta S' L'} |C_{\beta S' L'}(\gamma, J)|^2 \langle \beta, L'S'J | \hat{g} | \beta, L'S'J \rangle, \tag{8}$$

где $\langle b, LSJ | \hat{g} | b, LSJ \rangle = g(LSJ)$ - «обычный» фактор Ланде (6).

Недиагональные элементы оператора \hat{g} не дают вклада в (8). Наиболее значителен вес слагаемого с $L'=L$ и $S'=S$, которое отвечает невозмущенному терму $^{2S+1}L_J$. Выделяя это слагаемое, получаем

$$g(\gamma, J) = \langle ^{2S+1}L_J^*, \gamma | \hat{g} | ^{2S+1}L_J^*, \gamma \rangle = \langle ^{2S+1}L_J, \gamma | \hat{g} | ^{2S+1}L_J, \gamma \rangle + \sum_{\beta S' L' \neq SL} |C_{\beta S' L'}(\gamma, J)|^2 \langle \beta, L'S'J | \hat{g} | \beta, L'S'J \rangle. \tag{9}$$

Расчет коэффициентов смешения $C_{\beta S' L'}(b, LSJ)$

В первом порядке теории возмущений по взаимодействию \hat{H}_{SO} вместо (7) можем записать

$$|^{2S+1}L_J^*, \gamma\rangle = |^{2S+1}L_J, \gamma\rangle + \sum_{\beta S' L' \neq SL} C_{\beta S' L'}(\beta, LSJ) |\beta, L'S'J\rangle \tag{10}$$

Коэффициенты

$$C_{\beta S' L'}(\beta, LSJ) = \frac{\langle LS, J | \hat{H}_{SO} | L'S', J \rangle}{E_{LS} - E_{L'S'}} \tag{11}$$

обеспечивают связь состояний с различными парами квантовых чисел LS и $L'S'$, так как $[\hat{H}_{SO}, \hat{L}^2] \neq 0$, $[\hat{H}_{SO}, \hat{S}^2] \neq 0$, но $[\hat{H}_{SO}, \hat{J}^2] = 0$. Оператор \hat{H}_{SO} представляет собой сумму операторов \hat{h}_i одноэлектронных СОВ

$$\hat{H}_{SO} = \sum_i a(r_i) \cdot \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i = \sum_i \hat{h}_i, \quad (12)$$

причем

$$a(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r} \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r}, \quad (13)$$

а центрально-симметричное поле $U(r)$, в котором находится i -й электрон, считается известным. На больших расстояниях от ядра оно должно совпадать с кулоновским полем $-Z_a e^2/r$ атомного остатка, с зарядом $Z_a e$.

При расчете тонкой структуры термов оператор \hat{H}_{SC} часто записывают в виде

$\hat{H}_{SO} = A(\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}})$. Это справедливо лишь при расчете диагональных матричных элементов

$$\langle LSJ | \hat{H}_{SO} | LSJ \rangle. \quad (14)$$

При вычислении недиагональных матричных элементов следует использовать оператор СОВ в виде (13).

После проведения радиального усреднения с пространственными орбиталями $R_{nl}(r)$ (n, l - одноэлектронные квантовые числа) получаем одноэлектронную константу СОВ z_{nl}

$$\zeta_{nl} = \int a(r) R_{nl}^2(r) r^2 dr. \quad (15)$$

Тогда для конфигурации k эквивалентных электронов $n l^k$ можно записать

$$\zeta_{nl} \sum_i \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i = \zeta_{nl} \left(\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} - \sum_{i \neq j} \hat{\mathbf{l}}_i \hat{\mathbf{s}}_j \right). \quad (16)$$

Оператор $\sum_{i \neq j} \hat{\mathbf{l}}_i \hat{\mathbf{s}}_j$ в отличие от оператора

$\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$ не дает вклада в диагональные элементы (14), но именно он обеспечивает связь термов $2S+1L_J$ и $2S'+1L'_J$.

Волновая функция состояния $LSJM$ n эквивалентных электронов представляется в виде:

$$\Psi_{LSJM}(l^n) = \sum_{M_S M_L} \sum_{L_1 S_1} C_{LM_L S M_S}^{JM}$$

$$G_{L_1 S_1}^{LS} \Psi_{LSM_L M_S}(l^{n-1}[L_1 S_1]l) \quad (17)$$

где $G_{L_1 S_1}^{LS}$ - генеалогические коэффициенты разложения по функциям $\Psi_{LSM_L M_S}(l^{n-1}[L_1 S_1]l)$, соответствующим различным состояниям $L_1 S_1$, l_n конфигурации l^{n-1} , l_n , причем $\Psi_{LSM_L M_S}(l^{n-1}[L_1 S_1]l)$ построена по общему правилу сложения моментов;

$C_{LM_L S M_S}^{JM}$ - коэффициенты Клебша-Гордана.

Матричные элементы оператора спин - орбитального взаимодействия для конфигурации из n эквивалентных электронов имеют вид:

$$M_{SO} = \langle l^n LSJM | \sum_{i=1}^n a(r_i) \hat{\mathbf{l}}_i \hat{\mathbf{s}}_i | l^n L'S'JM \rangle = n \zeta_{nl} (-1)^{1/2+l+2S+L'+J+L}$$

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{(2S+1)(2S'+1)(2L+1)(2L'+1)l(l+1)(2l+1)} \times$$

$$\times \begin{Bmatrix} J & L' & S' \\ 1 & S & L \end{Bmatrix}_{L_1 S_1} \sum_{L_1 S_1} (-1)^{L_1+S_1} G_{L_1 S_1}^{LS},$$

$$\times \begin{Bmatrix} J & L' & S' \\ 1 & S & L \end{Bmatrix}_{L_1 S_1} \sum_{L_1 S_1} (-1)^{L_1+S_1} G_{L_1 S_1}^{LS} \quad (18)$$

где $\begin{Bmatrix} J & L' & S' \\ 1 & S & L \end{Bmatrix} - 6j$ - символы.

Значение одноэлектронной константы спин - орбитального взаимодействия z_{nl} находится по данным мультиплетного расщепления рассматриваемого LS состояния.

В первом порядке теории возмущений диагональные матричные элементы (18) оператора СОВ определяют сдвиг уровня энергии LSJ - состояния DE_J и приводятся к виду:

$$M_{SO} = \Delta E_J = \frac{1}{2} A(L, S)(J(J+1) -$$

$$l(l+1) - s(s+1)) \quad (19)$$

где

$$A(L, S) = n \zeta_{nl} (-1)^{1/2+l+S+L} \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{l(l+1)(2l+1)}{S(S+1)(2S+1)L(L+1)(2L+1)}} (2L+1)(2S+1) \times \sum_{L_1 S_1} (-1)^{L_1+S_1} \left\{ \begin{matrix} G_{L_1 S_1}^{LS} \\ S & 1 & 1/2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l & L_1 & L \\ L & 1 & l \end{matrix} \right\} \quad (20)$$

есть постоянная мультиплетного расщепления, связанная с одноэлектронной константой спин – орбитального взаимодействия z_{nl} и зависящая от квантовых чисел L и S .

Расстояние между крайними компонентами мультиплета DE равно [1]:

$$\Delta E = \begin{cases} A(L, S)S(2L+1) & L \geq S \\ A(L, S)L(2S+1) & S \geq L \end{cases} \quad (21)$$

Таким образом, определив $A(L, S)$ по экспериментальным данным мультиплетного расщепления DE (21), можно найти одноэлектронную константу z_{nl} по формуле (20).

Расчет поправок к g -факторам основных состояний атомов

Наиболее интересными для рассмотрения являются элементы VI группы таблицы Менделеева. Атомы I и III групп имеют один валентный электрон сверх заполненной оболочки, и для них отсутствует смешение состояний с разными квантовыми числами L и S , но одинаковыми J . Атомы II, IV и VIII групп в основном состоянии имеют полный момент J равный нулю, и соответственно нулевой магнитный момент. Атомы VII группы имеют пять валентных электронов в состоянии p^5 , что эквивалентно одной дырке в заполненной оболочке, и для них тоже нет смешения состояний. Атомы V группы имеют в основном состоянии орбитальный момент L , равный нулю, поэтому терм основного состояния не расщепляется, что делает невозможным определение одноэлектронной константы СОВ из экспериментальных данных по мультиплетному рас-

щеплению терма основного состояния.

Валентные электроны атомов VI группы образуют конфигурацию p^4 , т.е. находятся в состоянии с моментом $l = 1$, а терм основного состояния данных атомов - 3P_2 . Однако, спин-орбитальное взаимодействие приводит к тому, что основное состояние является суперпозицией состояний 3P_2 и 1D_2 , т.е. состояний с одинаковым полным моментом $J = 2$. Это необходимо учитывать при вычислении g -факторов и, соответственно, магнитных моментов атомов. Проведем расчет коэффициентов смешения $C_{bSL}(b, LSJ)$, обеспечивающих связь вышеуказанных состояний.

Таблица 1

		$G_{L_1 S_1}^{LS}$		
p^4	p^3	4S	2P	2D
1S		0	1	0
3P		$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{5}{12}}$
1D		0	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{3}{4}}$

Матричный элемент оператора СОВ (18)

для рассматриваемого случая равен $\sqrt{2}\zeta_{nl}$. Значения генеалогических коэффициентов, необходимых при вычислении, приведены в таблице 1 [1]. Значения b_j -символов взяты из таблиц сборника [5]. Расчеты постоянной мультиплетного расщепления $A(L, S)$ по формуле (20) дают $A(L, S) = -\frac{1}{2}\zeta_{nl}$. Знак «-» показывает, что мультиплет обращенный, т.е. основным является состояние с $J = 2$, а не с $J = 0$.

Экспериментальные значения уровней энергии компонент мультиплета основного со-

стояния приведены в таблице 2 [3], где энергия основного терма принята за ноль. В таблице 3 представлены результаты расчетов константы z_{nl} для элементов *O, S, Se, Te*. При расчете коэффициентов смешения $C_{bSL}(b,LSJ)$ использовались экспериментальные значения уровней энергии 1D_2 (таблица 2).

Таблица 2

Элемент, основной терм	Терм возбужденного состояния	Энергия терма, см ⁻¹
<i>O</i> ($2p^4-^3P_2$)	$2p^4-^3P_1$	158.26
	$2p^4-^3P_0$	226.98
	$2p^4-^1D_2$	15867.86
<i>S</i> ($3p^4-^3P_2$)	$3p^4-^3P_1$	396.8
	$3p^4-^3P_0$	573.6
	$3p^4-^1D_2$	9239.0
<i>Se</i> ($4p^4-^3P_2$)	$4p^4-^3P_1$	1989.49
	$4p^4-^3P_0$	2534.35
	$4p^4-^1D_2$	9576.08
<i>Te</i> ($5p^4-^3P_2$)	$5p^4-^3P_1$	4707
	$5p^4-^3P_0$	4751
	$5p^4-^1D_2$	10559
<i>P</i> ($3p^3-^4S_{3/2}$)	$3p^3-^2P_{3/2}$	18747.95
	$3p^24p-^4D_{1/2}$	65373.47
	$3p^24p-^4D_{3/2}$	65450.02
	$3p^24p-^4D_{5/2}$	65585.00
	$3p^24p-^4D_{7/2}$	65787.38
	$3p^24p-^4P_{1/2}$	66343.33
<i>P</i> ⁺ ($3p^2-^3P_0$)	$3p^2-^3P_1$	164.8
	$3p^2-^3P_2$	469.0

Таблица 3

Элемент	Константа СОВ ζ_{nl} , см ⁻¹	Коэффициент смешения <i>C</i>	Поправка к <i>g</i> - фактору
<i>O</i>	151.3	-0.0135	0.0002
<i>S</i>	382.7	-0.0586	0.0034
<i>Se</i>	1689.3	-0.2494	0.0622
<i>Te</i>	3167.3	-0.4242	0.1799

Полученные результаты для коэффициен-

тов смешения состояний 3P_2 и 1D_2 и поправок к фактору Ланде основного состояния равному 1.5 также приведены в таблице 3. Из таблицы видно, что спин - орбитальное взаимодействие играет существенную роль для элементов середины и конца периодической системы.

Расчет поправок к *g*- факторам возбужденных состояний

Особый интерес представляет случай возбужденного состояния $^4D_{1/2}$ в атоме фосфора, для которого фактор Ланде равен 0. Однако, вследствие спин-орбитального взаимодействия это состояние является суперпозицией состояний $^4D_{1/2}$ и $^4P_{1/2}$. Поэтому в первом порядке теории возмущений *g* - фактор становится отличным от 0. Атом фосфора принадлежит к V группе периодической системы, и валентные электроны в данном случае образуют конфигурацию $3p^24p$, т.е. не являются эквивалентными. Поэтому трехэлектронную волновую функцию можно записать в виде:

$$\Psi_{LSJM}(l^2[L_1S_1]V) = \sum_{M_S M_L} C_{LM_L M_S}^{JM} \Psi_{LSM_L M_S}(l^2[L_1S_1]V_i)$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{i=1}^3 (-1)^{3-i} \Psi_{LSM_L M_S}(l^2[L_1S_1]V_i)$$

где *L, S, J* соответствуют рассматриваемому терму;

квантовые числа *L₁, S₁* отвечают состоянию 3P двух эквивалентных электронов на третьей оболочке;

$\Psi_{LSM_L M_S}(l^2[L_1S_1]V_i)$ построена по общему правилу сложения моментов.

Тогда матричный элемент оператора спин-орбитального взаимодействия складывается из двух частей:

$$M_{SO} = M_{SO}^1 + M_{SO}^2, \tag{22}$$

где

$$M_{SO}^1 = \langle l^2[L_1S_1]V_3LSJM | a^1$$

$$(r_3) \hat{l}_3 \hat{s}_3 | l^2[L_1S_1]V_3L'S'JM$$

$$\begin{aligned}
 &= \zeta_{n_3 l_3} \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{l_3(l_3+1)(2l_3+1)} \\
 &\sqrt{(2S+1)(2S'+1)(2L+1)(2L'+1)} \times \quad (23) \\
 &\times (-1)^{1/2+l_3+L_1+S_1+L+2S+L'+J} \begin{Bmatrix} 1/2 & S_1 \\ S & 1 \end{Bmatrix} \\
 &\begin{Bmatrix} S' & \begin{Bmatrix} l_3 & L_1 & L' \end{Bmatrix} \\ 1/2 & \begin{Bmatrix} L & 1 & l_3 \end{Bmatrix} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & L' & S' \\ 1 & S & L \end{Bmatrix}
 \end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned}
 M_{SO}^2 &= \langle l^2 [L_1 S_1] l_3 L S J M \Big| \sum_{i=1}^2 \\
 & a(r_i) \hat{i}_i \hat{s}_i \Big| l^2 [L_1 S_1] l_3 L' S' J M \rangle = \\
 &= 2 \zeta_{nl} \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{l(l+1)(2l+1)} \\
 &\sqrt{(2S+1)(2S'+1)(2L+1)(2L'+1)(2L_1+1)} \times \\
 &\times (2S_1+1) (-1)^{1/2+l_3+1+2S_1+S+2L'+S'+J} \\
 &\begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & S_1 \\ S_1 & 1 & 1/2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & l & L_1 \\ L_1 & 1 & l \end{Bmatrix} \times \\
 &\times \begin{Bmatrix} S_1 & 1/2 & S' \\ S & 1 & S_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & l_3 & L' \\ L & 1 & L_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & L' & S' \\ 1 & S & L \end{Bmatrix}, \quad (24)
 \end{aligned}$$

квантовые числа n_3, l_3 относятся к электрону в состоянии $4p$, а n, l – к электрону в состоянии $3p$.

Подстановка значений квантовых чисел состояний $^4D_{1/2}$ и $^4P_{1/2}$ дает

$$M_{SO} = \frac{\sqrt{5}}{12} (\zeta_{n_3 l_3} - \zeta_{nl}).$$

Диагональный матричный элемент (22) определяет в первом порядке теории возмущений сдвиг энергии LS - терма (19), где

$$\begin{aligned}
 A(L, S) &= A(L_1, S_1) \frac{(L(L+1) + L_1(L_1+1) - \\
 & l_3(l_3+1))(S(S+1) + S_1(S_1+1) - 3/4)}{2L(L+1)2S(S+1)} + \\
 &+ \zeta_{n_3 l_3} \frac{(L(L+1) - L_1(L_1+1) + l_3(l_3+1))}{2L(L+1)2S_1} \\
 &\frac{(S(S+1) - S_1(S_1+1) + 3/4)}{S(S+1)} \quad (25)
 \end{aligned}$$

а $A(L_1, S_1)$ определяется формулой (20) для случая двух эквивалентных электронов.

Постоянные $A(L, S)$ и $A(L_1, S_1)$ определяются по ширине мультиплетного расщепления (21) состояния 4D нейтрального атома фосфора и состояния 3P однозарядного иона фосфора P^+ (таблица 2). Получив $A(L, S) = 55.2 \text{ см}^{-1}$ и $A(L_1, S_1) = 156.3 \text{ см}^{-1}$, из формулы (25) находим значение $\zeta_{n_3 l_3} = 18.46 \text{ см}^{-1}$.

Подставляя постоянную тонкой структуры $A(L_1, S_1)$ в формулу (20), получаем одноэлектронную константу СОВ $\zeta_{nl} = 312.67 \text{ см}^{-1}$.

Значение фактора Ланде терма $^4P_{1/2}$, рассчитанные значения коэффициента смешения $C\beta_{S'L}(\beta, LSJ)$ состояний $^4D_{1/2}$ и $^4P_{1/2}$ и поправки к фактору Ланде терма $^4D_{1/2}$ за счет спин – орбитального взаимодействия приведены в таблице.

Таблица 4

Фактор Ланде $g(^4P_{1/2})$	Коэффициент смешения C	Поправка к фактору Ланде $g(^4D_{1/2})$
2.667	0.057	0.0085

Таким образом, спин-орбитальное

взаимодействие приводит к тому, что g - фактор и магнитный момент атома фосфора в возбужденном состоянии ${}^4D_{1/2}$ становятся отличными от нуля.

Список использованной литературы

1. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. М., Наука, 1976, 320 с.
2. *Фриш С.Э.* Оптические спектры атомов. М.-Л., ГИ ФМЛ, 1963, - 640 с.
3. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М., Атомиздат, 1980, - 240 с.
4. *Физические величины. Справочник.* Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М., Энергоиздат, 1991, - 1232 с.
5. *Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л., Наука, 1975, - 430 с.

Статья поступила в редакцию 20.12.99г.