As II のスペクトルの $4s4p^3$ のタームの超微細構造

村川 潔・諏訪 繁樹

Hyperfine Structure of the $4s4p^3$ Configuration of the Spectrum of As II

Kiyoshi MURAKAWA and Shigeki SUWA

ABSTRACT: The hyperfine structure (hfs) of the $4s4p^3$ configuration of the spectrum of As II was studied with the aid of a hollow cathode discharge tube and a Fabry-Perot etalon. From the hfs of the term $4s4p^3\,{}^3D_1$ the value of the quadrupole moment of As^{75}_{33} was deduced to be $Q=(0.32\pm0.05)\cdot10^{-24}$ cm^2, in agreement with the value (deduced from the hfs of the configuration $4p5s$) given in the literature. The inaccuracy in calculating Q comes partly from the inaccuracy of the theoretical value of the effective nuclear charge for the p-electron.

From the hfs of the term $4s4p^3\,{}^3D_3$ the value of the nuclear magnetic moment of As was calculated to be $\mu=(1.45\pm0.15)$ n. m. in agreement with the nuclear induction value.

(Received August 1, 1952)

1. まえがき

AsII のスペクトルの超微細構造(今後はこれを hfs と略記する)は既にしらべられていて[(1),(2),(6)] As^{75}_{33} のスピンは 3/2. 四極能率 (Q) は 0.3×10^{-24}cm^2 ということが結論されている. このうちスピンの値は何等の疑がいもない. 文献にある Q の値は AsII の $4p5s$ のタームの hfs から導びき出されたものであるので, 更に別のタームから確かめることが望ましい. このような目的で研究をした結果をここに述べて見たい.

2. 実験の装置と結果

As II のスペクトルは水冷の hollow cathode discharge によつて得られ, As をつけた cathode の附近を helium がサーキュレイトした. Hfs をしらべるためには Fabry-Perot etalon を用いた. Fig. 1 は我々の撮つた写真のうちで代表的なものを示すものである.

Fig. 2—4 は上に述べた目的に適するスペクトル線の hfs と transition scheme を示すものである. 我々は $4s4p^3$ のタームに着目しているのである.

Fig. 2—4 から得られる $4\,4p^3\,{}^3D_{1,2,3}$ なる term の interval factor (A) と quadrupole constant (B) とを Table 1 に示す.

Table 1. Hfs constants of the terms $4s4p^3\,{}^3D_{1,2,3}$

term	A(cm^{-1})	B(cm^{-1})
$4s4p^3$ ${}^3D_3$	0.0802	≈0
${}^3D_2$	0.044	? (positive)
${}^3D_1$	-0.0736	0.00043

3. Q 値の計算

$4s4p^3\,{}^3D_{1,2,3}$ の quadrupole constant B から Q を計算するために必要な式を求め度い.

先ず (jj) coupling に於ける p^3 の wave function は Crawford-Wills のペーパー[(4)] にあるものを更に完結させると次の通りに書くことができる (但し j, m の一電子の wave function を $(j)_m$ であらわす).

(3/2, 3/2, 3/2) sub-group.

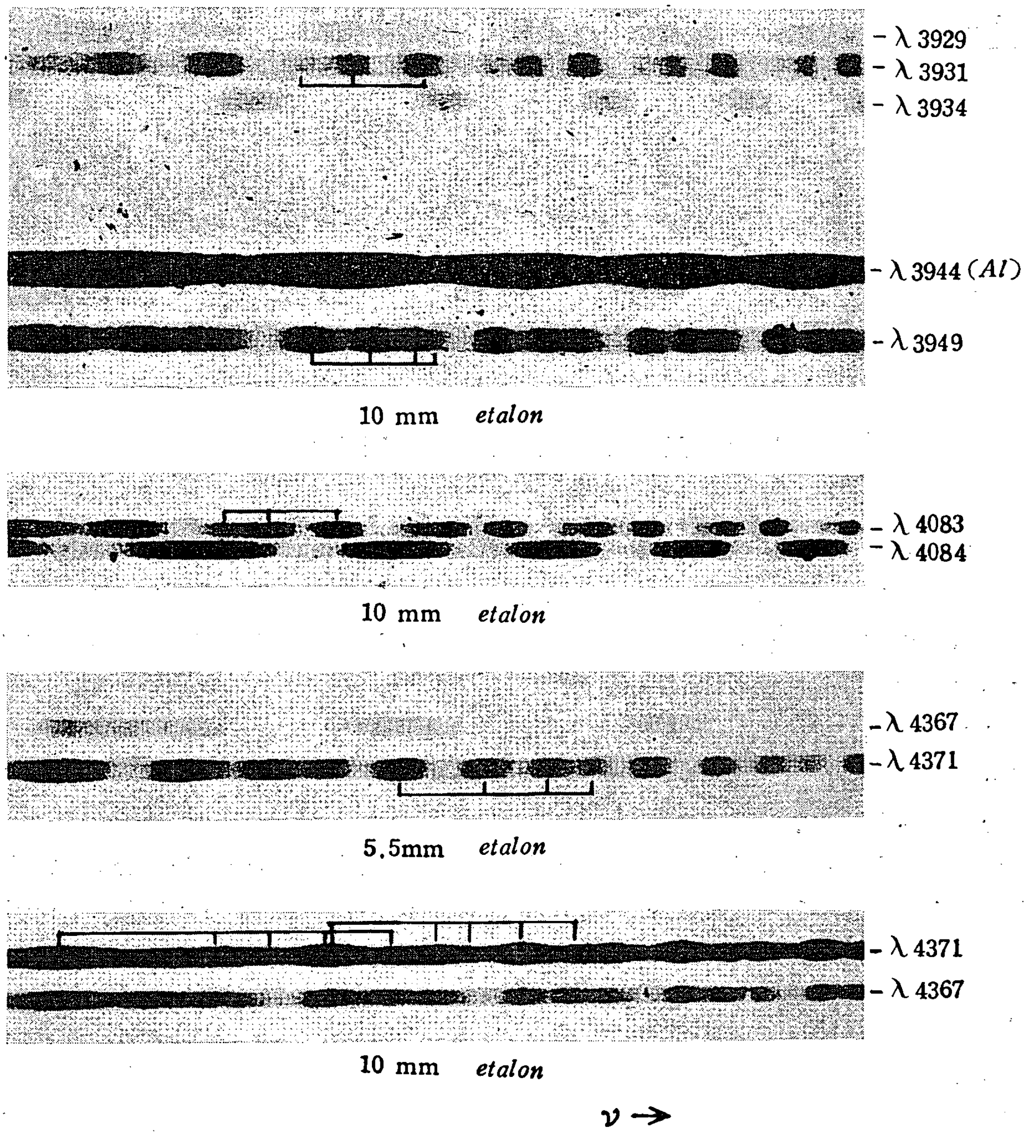

Fig. 1. Enlargement of some interference patterns of the spectrum of As II.

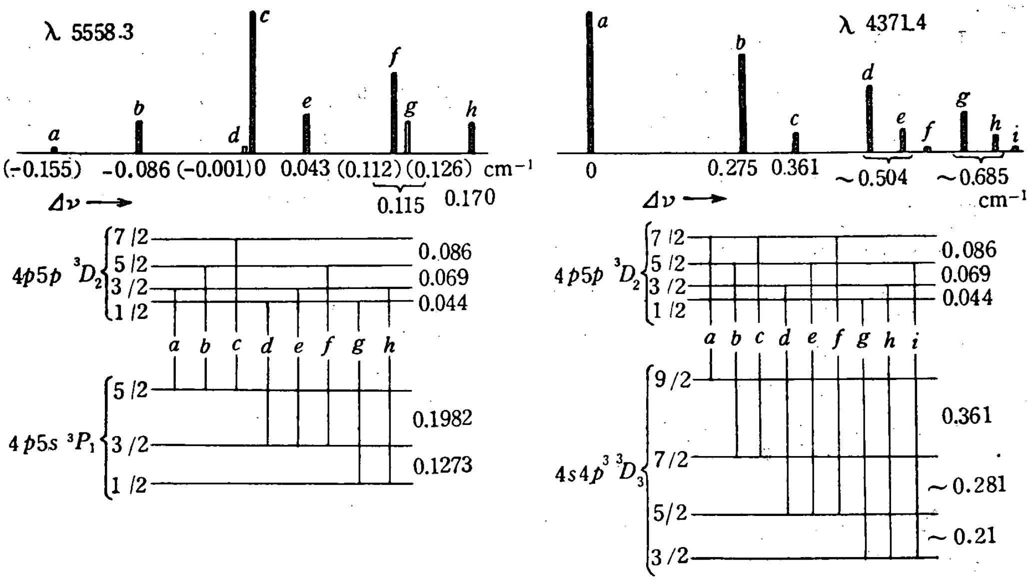

Fig. 3. Hfs of As II λ5558.3 and λ4371.4.

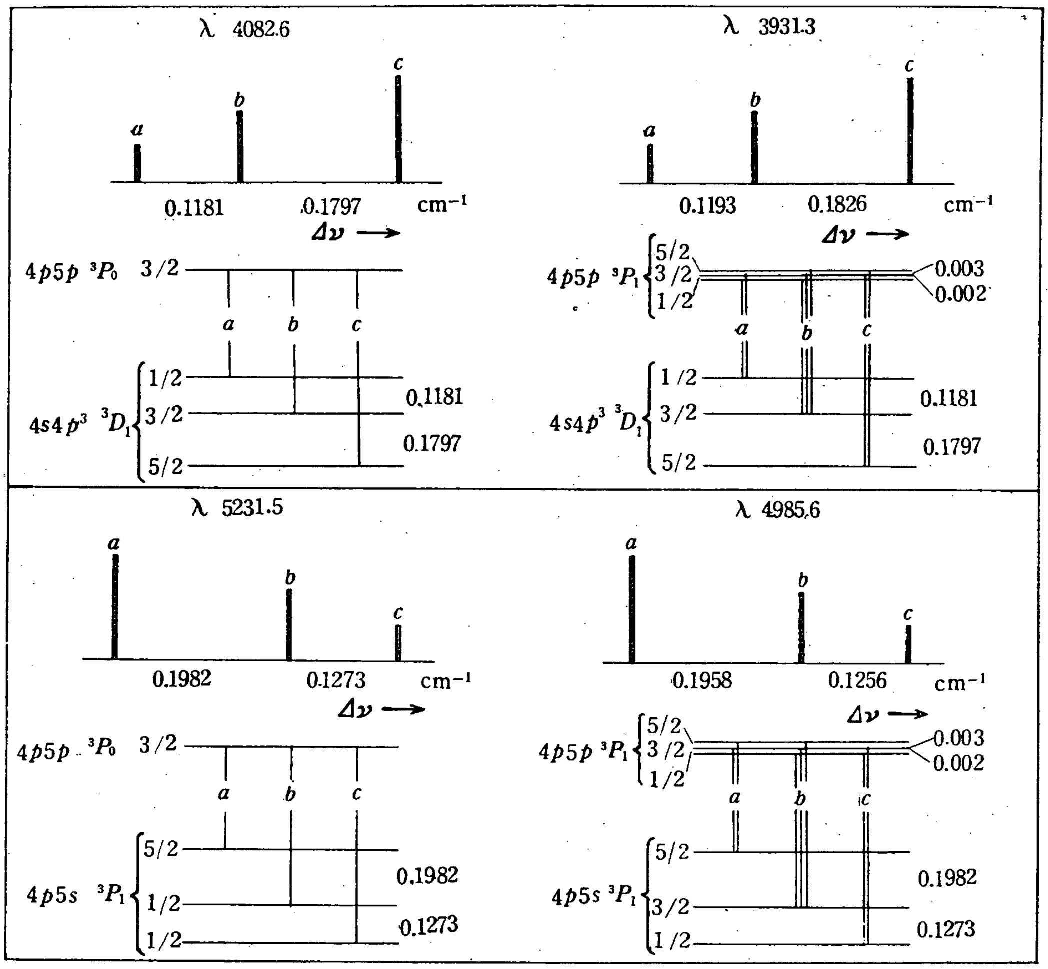

Fig. 2. Hfs of As II λ4082.6, λ3931.3, λ5231.5 and λ4985.6.

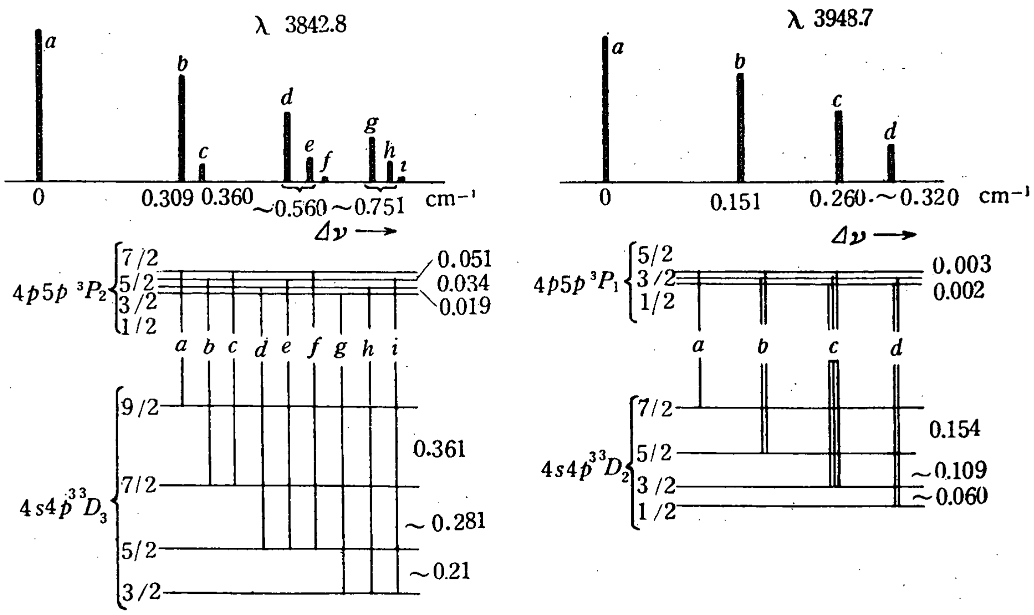

Fig. 4. Hfs of As II λ3842.8 and λ3948.7.

$$\psi^{3/2}_{3/2}=\frac{1}{\sqrt{6}}\left[(3/2)_{3/2},(3/2)_{1/2},(3/2)_{-1/2}\right]$$

$$\psi^{3/2}_{1/2}=\frac{1}{\sqrt{6}}\left[(3/2)_{3/2},(3/2)_{1/2},(3/2)_{-3/2}\right]$$

(3/2, 3/2, 1/2) sub-group.

$$\varphi^{5/2}_{5/2}=\frac{1}{\sqrt{6}}\left[(3/2)_{3/2},(3/2)_{1/2},(1/2)_{1/2}\right]$$

$$\varphi^{3/2}_{3/2}=\frac{1}{\sqrt{5}}\frac{1}{\sqrt{6}}\left[(3/2)_{1/2},(3/2)_{-1/2},(1/2)_{1/2}\right]-\frac{2}{\sqrt{5}}\frac{1}{\sqrt{6}}\left[(3/2)_{3/2},(3/2)_{1/2},(1/2)_{-1/2}\right]$$

$$\varphi^{1/2}_{1/2}=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{6}}\left[(3/2)_{3/2},(3/2)_{-3/2},(1/2)_{1/2}\right]-\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{6}}\left[(3/2)_{1/2},(3/2)_{-1/2},(1/2)_{1/2}\right]$$

$$\varphi^{5/2}_{3/2}=\frac{2}{\sqrt{5}}\frac{1}{\sqrt{6}}\left[(3/2)_{3/2},(3/2)_{-1/2},(1/2)_{1/2}\right]+\frac{1}{\sqrt{5}}\frac{1}{\sqrt{6}}\left[(3/2)_{3/2},(3/2)_{1/2},(1/2)_{-1/2}\right]$$

$$\varphi^{3/2}_{1/2}=\frac{1}{\sqrt{5}}\frac{1}{\sqrt{6}}\left[(3/2)_{1/2},(3/2)_{-1/2},(1/2)_{1/2}\right]+\frac{1}{\sqrt{5}}\frac{1}{\sqrt{6}}\left[(3/2)_{3/2},(3/2)_{-3/2},(1/2)_{1/2}\right]-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}}\frac{1}{\sqrt{6}}\left[(3/2)_{3/2},(3/2)_{-1/2},(1/2)_{-1/2}\right]$$

(3/2, 1/2, 1/2) sub-group

$$\chi^{3/2}_{3/2}=\frac{1}{\sqrt{6}}\left[(3/2)_{3/2},(1/2)_{-1/2},(1/2)_{1/2}\right]$$

$$\chi^{3/2}_{1/2}=\frac{1}{\sqrt{6}}\left[(3/2)_{1/2},(1/2)_{-1/2},(1/2)_{1/2}\right]$$

(jj) coupling の p^3s の wave function はこれに s 電子の wave function s をつければよいから，次のようになる (Crawford-Wills による).

$J=3.\quad m=3.\quad \mathrm{I}=s\varphi^{5/2}=s_{1/2}\varphi^{5/2}_{5/2}$

$J=2.\quad m=2.\quad \mathrm{I}=s\psi^{3/2}=s_{1/2}\psi^{3/2}_{3/2}$

$$\mathrm{II}=s\varphi^{5/2}=\sqrt{\frac{5}{6}}s_{-1/2}\varphi^{5/2}_{5/2}-\sqrt{\frac{1}{6}}s_{1/2}\varphi^{5/2}_{3/2}$$

$$\mathrm{III}=s\varphi^{3/2}=s_{1/2}\varphi^{3/2}_{3/2};\quad \mathrm{IV}=s\chi^{3/2}=s_{1/2}\chi^{3/2}_{3/2}$$

$J=1.\quad m=1.$

$$\mathrm{I}=s\psi^{3/2}=\frac{\sqrt{3}}{2}s_{-1/2}\psi^{3/2}_{3/2}-\frac{1}{2}s_{1/2}\psi^{3/2}_{1/2}$$

$$\mathrm{II}=s\varphi^{3/2}=-\frac{\sqrt{3}}{2}s_{-1/2}\varphi^{3/2}_{3/2}+\frac{1}{2}s_{1/2}\varphi^{3/2}_{1/2}$$

$$\mathrm{III}=s\varphi^{1/2}=s_{1/2}\varphi^{1/2}_{1/2}$$

$$\mathrm{IV}=s\chi^{3/2}=\frac{\sqrt{3}}{2}s_{-1/2}\chi^{3/2}_{3/2}-\frac{1}{2}s_{1/2}\chi^{3/2}_{1/2}$$

(LS) coupling に於ける p^3s の wave function は次に書く transformation matrix $[(jj)\to(LS)]$ を用いて前記の wave function から導びき出すことができる (これも Crawford-Wills による).

$J=2$	$s\psi^{3/2}$	$s\varphi^{5/2}$	$s\varphi^{3/2}$	$s\chi^{3/2}$
$^5S_2$	$-\sqrt{2}/3$	0	$\sqrt{5}/3$	$\sqrt{2}/3$
$^3D_2$	$1/\sqrt{6}$	$\sqrt{2}/\sqrt{5}$	$2/\sqrt{15}$	$-1/\sqrt{6}$
$^3P_2$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	$-1/\sqrt{2}$
$^1D_2$	$-1/3$	$\sqrt{3}/\sqrt{5}$	$-2\sqrt{2}/(3\sqrt{5})$	$1/3$

$J=1$	$s\psi^{3/2}$	$s\varphi^{3/2}$	$s\varphi^{1/2}$	$s\chi^{3/2}$
$^3S_1$	$-\sqrt{2}/3$	$-\sqrt{5}/3$	0	$\sqrt{2}/3$
$^3D_1$	$5/(3\sqrt{10})$	$2/3$	0	$-5/(3\sqrt{10})$
$^3P_1$	$-1/\sqrt{6}$	0	$-\sqrt{2}/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{6}$
$^1P_1$	$-1/\sqrt{3}$	0	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$

Q を計算するには $\overline{(3\cos^2\vartheta-1)(1/r^3)}$ を計算しなければならない. 上記の wave function を用いてこれの matrix element を計算した結果は次の通りである.

(I) $\overline{(3\cos^2\vartheta-1)/r^3}$ of p^3s in (jj) coupling.

$J=3.\qquad 0$

$J=2.$

$$\begin{array}{c|cccc|}
\mathrm{I} & (2/5)R' & [6/(5\sqrt{15})]S & [2\sqrt{2}/(5\sqrt{5})]S & 0 \\
\mathrm{II} & [6/(5\sqrt{15})]S & 0 & 0 & [6/(5\sqrt{15})]S \\
\mathrm{III} & [2\sqrt{2}/(5\sqrt{5})]S & 0 & 0 & [2\sqrt{2}/(5\sqrt{5})]S \\
\mathrm{IV} & 0 & [6/(5\sqrt{15})]S & [2\sqrt{2}/(5\sqrt{5})]S & (-2/5)R'
\end{array}\ \left(\overline{\frac{1}{r^3}}\right)$$

$J=1$

$$
\begin{array}{c|cccc|}
\mathrm{I} & (1/5)R' & [(-\sqrt{2})/(5\sqrt{5})]S & (1/5)S & 0 \\
\mathrm{II} & [-\sqrt{2})/5\sqrt{5})]S & 0 & [-4/(5\sqrt{10})]R' & [-\sqrt{2}/(5\sqrt{5})]S \\
\mathrm{III} & (1/5)S & [-4/(5\sqrt{10})]R' & 0 & (-1/5)S \\
\mathrm{IV} & 0 & [-\sqrt{2}/(5\sqrt{5})]S & (-1/5)S & (-1/5)R'
\end{array}
\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}
$$

(II) $\overline{(3\cos^2\vartheta-1)/r^3}$ of p^3s in (LS) coupling

$J=2$

$$
\begin{array}{c|cccc|}
{}^5S_2 & 0 & 0 & (4/15)(R'-S) & 0 \\
{}^3D_2 & 0 & 0 & [-2/(5\sqrt{3})](R'+2S) & 0 \\
{}^3P_2 & (4/15)(R'-S) & [-2/((5\sqrt{3})](R'+2S) & 0 & (2\sqrt{2}/15)(R'-S) \\
{}^1D_2 & 0 & 0 & (2\sqrt{2}/15)(R'-S) & 0
\end{array}
\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}
$$

$J=1$

$$
\begin{array}{c|cccc|}
{}^3S_1 & 0 & 0 & \dfrac{-2(R'-S)}{15\sqrt{3}} & \dfrac{4\sqrt{2}(R'-S)}{15\sqrt{3}} \\
{}^3D_1 & 0 & 0 & \dfrac{-(13R'+14S)}{15\sqrt{15}} & \dfrac{-\sqrt{2}(R'-S)}{15\sqrt{15}} \\
{}^3P_1 & \dfrac{-2(R'-S)}{15\sqrt{3}} & \dfrac{-(13R'+14S)}{15\sqrt{15}} & 0 & 0 \\
{}^1P_1 & \dfrac{4\sqrt{2}(R'-S)}{15\sqrt{3}} & \dfrac{-\sqrt{2}(R'-S)}{15\sqrt{15}} & 0 & 0
\end{array}
\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}
$$

但し As^{75}_{33} では relativity correction R', S は次の値を持つている:

$$R'=1.034, \qquad S=1.058.$$

これらを用いて実際の場合の intermediate coupling のときの値を出さなければならない. そのために, As II の $4s4p^3$ のタームは可なり (LS) coupling に近いことに着目して, Johnson の (LS) coupling の energy matrix[(5)] を出発点として secular equation を立てると次のようになる.

$$
J=2.\quad
\begin{array}{c|cccc|}
{}^5S_2 & -(3/2)-\xi-w & 0 & \beta & 0 \\
{}^3D_2 & 0 & -w & -(\sqrt{3}/2)\beta & 0 \\
{}^3P_2 & \beta & -(\sqrt{3}/2)\beta & 1-w & (\sqrt{2}/2)\beta \\
{}^1D_2 & 0 & 0 & (\sqrt{2}/2)\beta & 2\xi-w
\end{array}
=0
$$

$$
J=1.\quad
\begin{array}{c|cccc|}
{}^3S_1 & -(3/2)+3\xi-w & 0 & (1/\sqrt{3})\beta & (\sqrt{2}/\sqrt{3})\beta \\
{}^3D_1 & 0 & -w & -(\sqrt{5}/2\sqrt{3})\beta & -(\sqrt{5}/\sqrt{6})\beta \\
{}^3P_1 & (1/\sqrt{3})\beta & -(\sqrt{5}/2\sqrt{3})\beta & 1-w & 0 \\
{}^1P_1 & (\sqrt{2}/\sqrt{3}\beta & -(\sqrt{5}/\sqrt{6})\beta & 0 & 1+2\xi-w
\end{array}
=0
$$

但し $F^2/25=F_2$, $G^1/3=G_1$ として $\beta=\zeta_p/(6F_2)$, $\xi=G_1/(6F_2)$, $W/(6F_2)=w$ とおいてある.

タームの値のオリヂンとして $W({}^3D_3)=0$ ととり, 実際の値* を代入して必要な数値を次のように求めることができる.

$$6F_2=W({}^3P_0)-W({}^3D_3)=10207\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

$$-\frac{3}{4}\beta^2=w({}^3D'_2)=-0.0374;$$

$$\beta^2=0.0499 \quad \therefore\ \beta=0.223$$

他方 δ (doublet splitting of the $4p$ electron)$=2.77\times10^3\mathrm{cm}^{-1}$であるから$\zeta_p=\frac{2}{3}\delta=1850\ \mathrm{cm}^{-1}$ となり, これを $\beta=\zeta_p/(6F_2)$ に代入して$\beta=0.183$ が得られる. これと上記の β の値との平均をとつて $\underline{\beta=0.203}$ を最終的な値とする.

* As II のスペクトル[(3)] のタームのうちで最も重要なるものを (文献3よりもつと正確にノルマライズして) 列挙すれば次の通りである. (単位は cm^{-1}).

$4s4p^3$	${}^3D_3=76544$	$4p5s$	${}^3P_2=69280$
	${}^3D_2=76926$		${}^3P_1=71661$
	${}^3D_1=77038$		${}^3P_0=72058$
	${}^3P_2=65683$		${}^1P_1=67970$
	${}^3P_1=66153$		
	${}^3P_0=66337$		
	${}^1P_1=67688$		

上記の secular equation を解いて β^2 の項までをとれば次のようになる．

$$J=2.\quad w({}_3D_2')=-\frac{3}{4}\beta^2$$

$$w({}^1D_2')=2\xi+\frac{1}{2(2\xi-1)}\beta^2$$

$$w({}^5S_2')=-\frac{3}{2}-\xi-\frac{1}{(5/2)+\xi}\beta^2$$

$$w({}^3P^{3\prime})=1+\left[\frac{3}{4}+\frac{1}{2(1-2\xi)}+\frac{1}{\xi+(5/2)}\right]\beta^2$$

$$J=1.\quad w({}^3S_1')=-\frac{3}{2}+3\xi-\left[\frac{1}{3\{(5/2)-3\xi\}}+\frac{2}{3\{(5/2)-\xi\}}\right]\beta^2$$

$$w({}^3D_1')=-\left[\frac{5}{12}+\frac{10}{12(1+2\xi)}\right]\beta^2$$

$$w({}^3P_1')=1+\left[\frac{5}{12}+\frac{1}{3\{(5/2)-3\xi\}}\right]\beta^2$$

$$w({}^1P_1')=1+2\xi+\left[\frac{10}{12(1+2\xi)}+\frac{2}{3\{(5/2)-\xi\}}\right]\beta^2$$

従がつて(LS)coupling に近い intermediate coupling のときの wave function は次のように書ける．

$$\Psi({}^3D_2')=K_1({}^5S_2)+K_2({}^3D_2)+K_3({}^3P_2)+K_4({}^1D_2)$$

$$K_1=\frac{\sqrt{3}}{3+2\xi}\beta^2,\qquad K_2=\frac{1}{\sqrt{1+(3/4)\beta^2}},$$

$$K_3=\frac{\sqrt{3}}{2}\beta,\qquad K_4=-\frac{\sqrt{6}}{8\xi}\beta^2,$$

$$\Psi({}^3D_1')=K_1({}^3S_1)+K_2({}^3D_1)+K_3({}^3P_1)+K_4({}^1P_1)$$

$$K_1=\frac{\sqrt{5}(3+2\xi)}{3(1+2\xi)(3-6\xi)}\beta^2$$

$$K_2=\frac{1}{\sqrt{1+\{(5/12)+[(5/6)/(1+2\xi)^2]\}\beta^2}}$$

$$K_3=\frac{\sqrt{15}}{6}\beta,\qquad K_4=\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}(1+2\xi)}\beta$$

これにより intermediate coupling における $\overline{(3\cos^2\vartheta-1)/r^3}$ を求めることができて，次のような結果になる．

$$({}^3D_2'|(3\cos^2\vartheta-1)/r^3|{}^3D_2')=\left[\frac{8}{15}K_1K_3(R'-S)-\frac{4}{5\sqrt{3}}K_2K_3(R'+2S)+\frac{4\sqrt{2}}{15}K_3K_4(R'-S)\right]\overline{(1/r^3)}=-1.26\beta\overline{(1/r^3)}$$

$$({}^3D_1'|(3\cos^2\vartheta-1)/r^3|{}^3D_1')=\left[\frac{4}{15\sqrt{3}}K_1K_3(S-R)+\frac{8\sqrt{2}}{15\sqrt{3}}K_1K_4(R'-S)-\frac{2}{15\sqrt{15}}K_2K_3(13R'+14S)+\frac{2\sqrt{2}}{15\sqrt{15}}K_2K_4(S-R')\right]\overline{(1/r^3)}\ -0.628\beta\overline{(1/r^3)}$$

但し $\xi=1-2$ なる程度の値が代入してあるが，これは大して重要ではない．

そこで，最後に quadrupole moment Q の式

$$Q=-\frac{B\cdot Z_iH\cdot I(2I-1)\,J\,(2J-1)}{\zeta_p\ \Sigma(3\,\mathrm{coa}^2\vartheta-1)}1.988\times10^{-21}$$

の中に実際の値

$Z_i=33-3=30,\quad H=1.02,\quad \zeta_p=1850,$

$\beta=0.203,\quad I=3/2$

及び Table 1 の B の値を代入すれば次の値が得られる．

$Q(\mathrm{As}^{75}_{33})>0$ 　　from　$4s4p^3\ {}^3D_2$.

$Q(\mathrm{As}^{75}_{33})=(0.32\pm0.05)\times10^{-24}\mathrm{cm}^2$

　　　　from　$4s4p^3\ {}^3D_1$.

ここで最も鋭敏に Q, の正確度を左右するものは Z_i の値である．p 電子の場合に $Z_i=Z-z$ として，z に 2, 3. 4 のいずれを代入すべきかについて確定的な解答を与えている文献がないので，ここではその中間の $z=3$ を選んだ．

最後に，$4s4p^{33}D_3$ の interval factor A から磁気能率 μ を定めて見よう．この場合には coupling に無関係に μ を定めることができるから，${}^3D_2$ 又は ${}^3D_1$ の A から μ を求めることよりも正確度が大きい．Crawford-Wills により次式が与えられている．

$$A(sp^3\ {}^3D_3)=\frac{1}{6}a(s)+\frac{2}{3}a'+\frac{1}{6}a''$$

$$a''=a(4p_{1/2}),\quad a'=a(4p_{3/2})$$

この式に

$$a(p)=\frac{\delta\, l(l+1)F\mu}{Ij(j+1)(l+\frac{1}{2})Z_i\ H1836}$$

$F'=1.02,\quad F''=1.095,\quad H=1.02,$

$Z_i=30,\quad \delta=2.77\times10^3\mathrm{cm}^{-1}$

及び

$$a(s)=\frac{Z\,Z_0{}^2\cdot F(dn^*/dn)\mu}{I\ n^{*3}\ 117.8}$$

$Z=33$, $Z_0=2$, $F=1.12$, $n^*=1.62$,
$dn^*/dn=1.12$

及び Table 1 の $A(sp^3\ {}^3D_3)$ の値を代入すれば

$$\mu(\mathrm{As}_{33}^{75})=1.45\pm0.15\ \mathrm{n.m}$$

が得られる．これは以前に我々が求めた 1.4n. m なる値(6) 及び nuclear induction で得られたもつと正確な値(7) 1.4347±0.0003 n. m. とよく一致する．

文　　献

(1) S. Tolansky: Proc. Roy. Soc. London, 137(1932), 541; ZS. f. Phys., 87 (1933), 210.

(2) H. Schüler u. M. Marketu: ZS. f. Phys., 102 (1936), 703.

(3) A. S. Rao: Ind. Journ. Phys., 7 (1932), 561.

(4) M. F. Crawford and L. A. Wills: Phys. Rev., 48 (1935), 69.

(5) M. H. Johnson: Phys. Rev., 39 (1932), 197.

(6) J. E. Mack: Rev. Mod. Phys., 22 (1950), 64.

(7) S. S. Dharmatti and H. E. Weaver: Phys. Rev., 84 (1951), 367.

(1952 年 8 月 1 日受理)