

Глава 18. Тонкая структура

Проблема атома водорода и водородоподобных ионов не исчерпывается моделью кулоновского поля. Различные физические факторы приводят к частичному снятию вырождения по орбитальному квантовому числу. В этой главе мы рассмотрим два из них: спин–орбитальное взаимодействие и увеличение массы движущегося электрона. Для учёта первого процесса необходимо ввести понятие *внутреннего* магнитного момента электрона, тесно связанного с его собственным механическим моментом, или *спином*. Внутренний момент был открыт в специально поставленных опытах по исследованию магнитомеханических явлений. По своим проявлениям он значительно отличается от рассмотренного в двенадцатой главе орбитального момента.

18.1. Магнитомеханические явления

Движущийся по замкнутой орбите электрон, подобно электрическому току, возбуждает в окружающем пространстве магнитное поле, равное полю магнита с моментом

$$\mu = \frac{1}{c} \frac{e}{\tau} S,$$

где S — площадь, охватываемая орбитой электрона, а τ — период обращения. Энергия взаимодействия атома с магнитным полем определяется напряжённостью поля \mathbf{H} и магнитным моментом атома μ . Перепишем формулу (1.3.3) первой главы:

$$(1.3.3) \quad U = -(\mu \cdot \mathbf{H}).$$

В силу пропорциональности магнитного и механического моментов это означает зависимость энергии от проекции орбитального момента, или, иными словами, — снятие вырождения по магнитному квантовому числу. Перейдём к количественному описанию в рамках классической механики.

Площадь кеплерова эллипса можно выразить через момент вращения

$$S = \int_0^{2\pi} \frac{r^2}{2} d\varphi = \int_0^{\tau} \frac{M}{2m_e} dt = \frac{\tau}{2m_e} M,$$

откуда следует связь между модулями механического и магнитного моментов электрона:

$$(1.1) \quad \mu = \frac{e}{2m_e c} M.$$

Магнитный момент любой заряженной частицы направлен вдоль той же прямой, что и механический, причём у частицы с отрицательным зарядом — в противоположную сторону. Величина

$$(1.2) \quad \gamma = \frac{\mu}{M}$$

называется *гиромагнитным отношением*. Из (1.1) следует, что в случае орбитального движения электрона его гиромагнитное отношение равно

$$(1.3) \quad \gamma_e = \frac{e}{2m_e c}.$$

Все полученные здесь результаты могут быть кратко изложены в векторной форме:

$$(1.4) \quad \boldsymbol{\mu} = \pm \gamma \mathbf{M}.$$

Знак перед множителем γ определяется зарядом частицы. Например, у электрона он отрицательный. Отметим, что (1.4) непосредственно получается из общих определений механического и магнитного моментов:

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= [\mathbf{r}\mathbf{p}], & \mathbf{p} &= m\mathbf{v}, \\ \boldsymbol{\mu} &= \frac{1}{2c} [\mathbf{r}\mathbf{j}], & \mathbf{j} &= q\mathbf{v}. \end{aligned}$$

Здесь m — масса частицы, q — её заряд (для электрона $m = m_e$, $q = -e$).

Наличие связи между механическим и магнитным моментами неоднократно проверялось в разных экспериментах. На рис.18.1.1 схематически изображён опыт Эйнштейна и де Гааза.

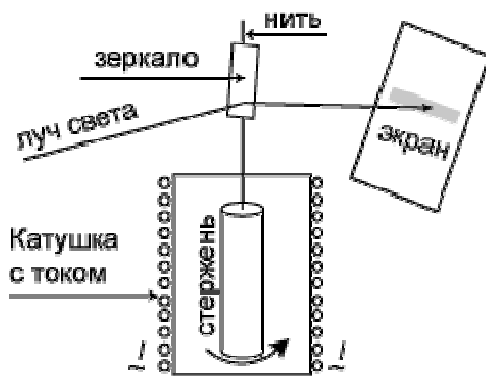


Рис.18.1.1. Схема опыта Эйнштейна и де Гааза

Стержень из вещества с парамагнитными свойствами подвешивался на кварцевой нити с прикреплённым к ней зеркальцем. Стержень помещался внутри катушки, по которой пропускали переменный ток. Зеркало освещается узконаправленным пучком света, который отражается на экране в виде светового пятна. Если частота тока совпала с частотой крутильных колебаний, то пятно расплывается в полоску света. Этот опыт показал, что электроны обладают одновременно магнитным и механическим моментами.

Барнетт выполнил в некотором смысле обратный эксперимент. В нём раскручивался, а потом быстро останавливался проводящий цилиндр. В момент остановки в образце появлялся электрический ток.

Магнитный момент квантуется аналогично механическому. Подставляя в (1.1) условие квантования (15.1.7) и меняя обозначение n_φ на m_l , получим

$$(1.5) \quad \mu_z = m_l \frac{e\hbar}{2m_e c} = \mu_0 m_l.$$

Знак здесь, в отличие от (1.4), не имеет значения, так как m_l принимает равные по модулю положительные и отрицательные значения.

Таким образом, магнитный момент стационарной орбиты является целым кратным от магнетона Бора (1.3.4). В силу (1.4) связь между абсолютной величиной и проекцией момента (12.3.5), распространяется и на магнитный момент атома. Следовательно, проекция вектора $\boldsymbol{\mu}$ на направление внешнего магнитного поля может иметь $2l+1$ значение.

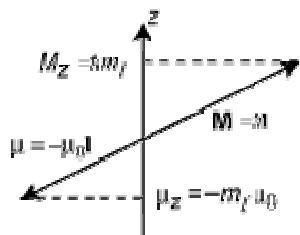


Рис.18.1.2. Механический и магнитный моменты

Сказанное иллюстрирует рис.18.1.2.

Важную роль в развитии атомной физики сыграли опыты Штерна и Герлаха по исследованию отклонения атомных пучков в неоднородном магнитном поле. Схема опыта приведена на рис.18.1.3. В сосуде, где создан глубокий вакуум, печка К испускает атомы некоторого химического элемента. С помощью диафрагм В и В' создаётся резко ограниченный

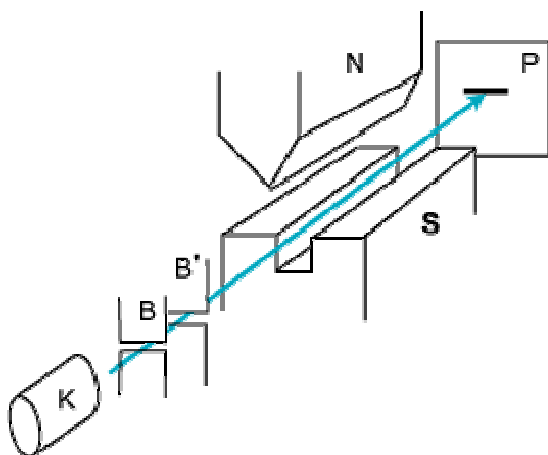


Рис.18.1.3. Схема опыта Штерна и Герлаха.

пучок. Прежде чем попасть на фотопластинку Р, пучок проходит через неоднородное магнитное поле, создаваемое электромагнитом со специально профилированными наконечниками N и S. Сила, действующая на атом,

$$\mathbf{F} = -\nabla U$$

согласно (1.3.3), зависит от угла между \mathbf{N} и $\boldsymbol{\mu}$. Следовательно, пучок должен расщепиться на $2l+1$ компоненту.

Опыты Штерна и Герлаха действительно обнаружили расщепление атомного пучка и, тем самым, подтвердили квантование момента. Они же показали, что атомы иногда проявляют свойства, необъяснимые в модели орбитального момента. В экспериментах с водородом, щелочными металлами, серебром, золотом отсутствовала несмещённая компонента, и число пучков оказывалось равным двум, то есть, чётным. У всех перечисленных элементов собственный орбитальный момент равен нулю, поэтому следовало ожидать только одной — несмещённой компоненты. Кроме того, расстояние между следами пучков на фотопластинке в этих случаях становилось вдвое больше.

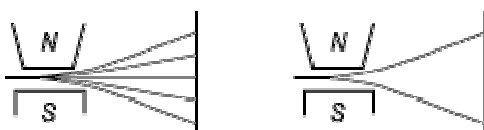


Рис.18.1.4. Два варианта расщепления пучка.
Слева: $l=2$, справа: $l=0$.

На рис. 18.1.4 приведены два случая. Слева — расщепление, объясняемое в модели орбитального момента при $l=2$: видно пять компонент с несмещённым пучком в центре. Справа — расщепление на два пучка, причём тому же самому значению магнитного поля отвечает вдвое большее расстояние между ними, чем на левом рисунке.

18.2 Внутренний момент электрона

Чётное число проекций момента возможно только в том случае, если его абсолютная величина имеет полуцелое значение. В 1925 г. Уленбек и Гаудсмит предложили гипотезу *спина*, или *внутреннего момента* электрона. По аналогии с \mathbf{l} введём безразмерный вектор \mathbf{s} , абсолютная величина которого может быть равна нулю и положительному целому либо полуцелому числу:

$$(2.1) \quad s = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3, \dots$$

Целому значению s , как и l , соответствует нечётное число проекций, среди которых обязательно присутствует компонента, равная нулю. В случае полуцелого спина набор проекций получается чётным, и нулевой компоненты нет. Результаты опытов Штерна и Герлаха для перечисленных выше элементов получают своё объяснение при $s = 1/2$.

Гиромагнитное отношение электрона γ_e в случае внутреннего момента вдвое больше, чем для орбитального:

$$(2.2) \quad \boldsymbol{\mu} = -2\mu_0\mathbf{s}.$$

Спин — новая характеристика частицы, наряду с массой и зарядом. Он является более фундаментальной величиной, чем орбитальный момент, который может принять разные значения, в зависимости от условий эксперимента. Спин любой частицы всегда сохраняет своё значение, меняться может лишь его проекция на выбранное направление.

Итак, внутренний механический момент системы выражается через безразмерный вектор \mathbf{s} :

$$\mathbf{M} = \hbar \mathbf{s},$$

квадрат модуля которого равен

$$|\mathbf{s}|^2 = s(s+1).$$

Для электрона

$$(2.3) \quad s = 1/2.$$

Спину s соответствует набор проекций, аналогичный (12.3.5):

$$(2.4) \quad s_z = -s, -s+1, -s+2, \dots, s-2, s-1, s,$$

но s может принимать полуцелое значение и тогда среди чисел ряда (2.4) отсутствует нуль.

В отличие от орбитального момента, спин любой системы частиц ограничен. Поэтому при переходе в классическую область он стремится к нулю вместе с постоянной Планка. Таким образом, спин является чисто квантовым понятием, не имеющим аналога в классической механике.

18.3 Волновая функция с учётом спина

Полное определение состояния частицы подразумевает указание не только её координат, но и направления спина. Последнюю задачу выполняет *переменная спина* σ . Она пробегает весь возможный набор проекций s_z при заданном значении s . Таким образом, волновая функция зависит от четырёх переменных:

$$(3.1) \quad \psi = \psi(\mathbf{r}, \sigma).$$

Ниже для простоты мы будем измерять величины σ , s и s_z в единицах \hbar . Так, спин электрона в единицах \hbar , согласно (2.3), равен половине. Поскольку его проекция в этом случае может принимать только два значения, а именно, $\pm 1/2$, то волновую функцию удобно записать в виде столбца с двумя строчками:

$$(3.2) \quad \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{r}, +1/2) \\ \psi(\mathbf{r}, -1/2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}.$$

Квадрат модуля верхнего элемента $|\psi_1|^2 dV$ равен вероятности того, что электрон находится в элементе объёма dV , а проекция его спина на ось z равна $+1/2$. Соответственно, $|\psi_2|^2 dV$ есть вероятность того, что у электрона, находящегося в том же элементе объёма dV , проекция спина равна $-1/2$. Волновая функция (3.2) предполагается нормированной:

$$\sum_{s_z} \int |\psi(\mathbf{r}, \sigma)|^2 dV = 1.$$

Суммирование ведётся по всем возможным проекциям спина. Если вероятность частице иметь то или иное значение s_z не зависит от её координат, то волновую функцию (3.2) можно представить в виде произведения:

$$(3.3) \quad \psi = \psi(\mathbf{r}) \cdot q,$$

Здесь $\psi(\mathbf{r})$ — координатная волновая функция (только её мы и рассматривали во всём предыдущем материале), а столбец

$$q(\sigma) = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

описывает спин. Квадраты модулей компонент c_1 и c_2 равны вероятностям того, что проекция спина равна $+1/2$ и $-1/2$, соответственно. Условие нормировки спиновой части волновой функции описывается равенством:

$$(3.4) \quad |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1.$$

Мы не приводим конкретный вид оператора спина и, соответственно, не решаем для него задачу на собственные значения. Тем не менее, ясно, что собственная функция $q_{m_s}(\sigma)$ оператора спина, отвечающая конкретному значению проекции m_s , имеет вид:

$$(3.5) \quad q_{m_s}(\sigma) = \delta_{m_s}^\sigma.$$

Действительно, (3.5) означает, что в данном состоянии электрон имеет проекцию спина m_s с вероятностью $\delta_{m_s}^{m_s} = 1$, а вероятность иметь другую проекцию, согласно свойствам символа Кронекера, равна нулю. Чтобы не перегружать запись сложными индексами в одной строке, мы ввели дополнительное обозначение:

$$\delta_i^j = \delta_j^i = \delta_{ij}.$$

В дальнейшем мы будем пользоваться обеими системами обозначений для символа Кронекера.

18.4 Полный момент электрона

Внутренний s и орбитальный l моменты электрона складываются в его *полный* момент j :

$$(4.1) \quad \mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}.$$

Возможные значения j при заданных l и s определяются *правилом сложения моментов*. Проекция момента j_z просто равна сумме проекций l_z и s_z :

$$(4.2) \quad j_z = l_z + s_z.$$

Формулу (4.2) иллюстрирует рис.18.4.1:

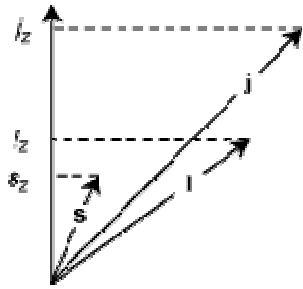


Рис.18.4.1. Сумма проекций векторов.

В двенадцатой главе было введено квантовое число m , которое описывало проекцию орбитального момента на выделенное направление. Теперь таких чисел стало три, обозначим их, соответственно, m_l , m_s и m_j . Каждое из них лежит в своём диапазоне:

$$(4.3a) \quad m_l = -l, -l+1, -l+2, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-2, l-1, l.$$

$$(4.3b) \quad m_s = -s, -s+1, -s+2, \dots, s-2, s-1, s.$$

$$(4.3c) \quad m_j = -j, -j+1, -j+2, \dots, j-2, j-1, j.$$

Возможные значения j находим следующим способом. Сначала по (4.2) вычисляем все проекции j_z , определяемые комбинациями пар l_z и s_z . Затем воспользуемся соотношением между искомой величиной j и соответствующим ей рядом (4.3с). Полученные числа перегруппируем так, чтобы стало ясно, какому значению j соответствует каждый набор проекций.

Сначала рассмотрим случай равного нулю орбитального момента. Его проекция принимает единственное (нулевое) значение, следовательно, проекция полного момента повторяет значения проекции спина, их два:

$$j_z = \pm 1/2.$$

Две такие проекции может иметь только момент, равный половине:

$$j = 1/2.$$

Четыре квантовых числа — n , угловой орбитальный момент l , спин s и полный момент j определяют уровень атома. В обозначении уровня они зашифровываются следующим образом. Сначала приводится главное квантовое число n , а затем следует информация о моментах. На уровне строки вслед за n записывается символ орбитального квантового числа, в соответствии с табл. 16.7.1. Информация о спине расположена слева вверху от символа l , а значение полного момента записывается на месте правого нижнего индекса:

$$(4.4) \quad n^{2s+1} \text{ символ } l_j.$$

Принято записывать не сам спин s , а число его возможных проекций $2s+1$, которое называют мультиплетностью. Физический смысл мультиплетности станет ясен после того, как будут выведены правила сложения моментов. Итак, состояния с равным нулю орбитальным моментом при заданном n имеют ровно один уровень: $n^2s_{1/2}$.

Теперь рассмотрим случай $l > 0$, то есть, орбитальный момент больше спинового. Однозначного решения здесь нет. Действительно, существует пара проекций, $l_z = l$ и $m_s = 1/2$, которой соответствует максимально возможная сумма, равная $l+1/2$. Из (4.2) и (4.3) следует, что момент равен $j = l+1/2$. Но такой момент имеет всего $2l+2$ проекции, в то время как орбитальный и спиновый моменты образуют $2(2l+1)$ пар. Легко видеть, что два последних числа совпадают только при $l=0$. Таким образом, если $l \geq 1$, то атом имеет, по крайней мере, два уровня. Перед тем, как поставить задачу для произвольного l , решим её в двух частных случаях: $l=1$ и $l=2$.

1. $l=1$. Выпишем в таблицу все 6 возможных значений суммы m_l+m_s :

Таблица 18.4.1 Проекция полного момента p -электрона

	-1	0	+1
-1/2	-3/2	-1/2	+1/2
+1/2	-1/2	+1/2	+3/2

Первая строка содержит все возможные значения m_l , а первый столбец — все значения m_s . На пересечении каждой строки и столбца написана сумма $m_j = m_l + m_s$. Красным цветом помечены четыре проекции m_j , соответствующие моменту, равному $3/2$. Оставшиеся два числа, очевидно, описывают момент $j=1/2$. Таким образом, в p -состояниях возможны два уровня: $j=1/2$ и $j=3/2$.

2. $l=2$. Аналогичным образом оформим таблицу из $2 \cdot (2 \cdot 2 + 1) = 10$ чисел:

	-2	-1	0	+1	+2
-1/2	-5/2	-3/2	-1/2	+1/2	+3/2
+1/2	-3/2	-1/2	+1/2	+3/2	+5/2

Здесь последовательности красных и чёрных чисел указывает на значения полного момента, равные, соответственно, $5/2$ и $3/2$.

3. Произвольное значение $l \geq 1$. Выпишем таблицу сумм $l_z + s_z$ в два ряда:

	$-l$	$-l+1$	$-l+2$...	$l-2$	$l-1$	l
-1/2	$-l-1/2$	$-l+1/2$	$-l+3/2$...	$l-5/2$	$l-3/2$	$l-1/2$
+1/2	$-l+1/2$	$-l+3/2$	$-l+5/2$...	$l-3/2$	$l-1/2$	$l+1/2$

Хорошо видно, что $2l+2 = 2(l+1/2)+1$ числа красного ряда соответствуют полному моменту $j = l+1/2$, а $2l = 2(l-1/2)+1$ чёрных числа являются проекциями момента, равного $l-1/2$.

Собирая вместе полученные результаты, приходим к выводу, что положительным значениям орбитального момента соответствуют два значения полного момента:

$$(4.5) \quad j = l \pm 1/2.$$

Приведём обозначения соответствующих уровней:

$$n^2p_{1/2}, n^2p_{3/2}, n^2d_{3/2}, n^2d_{5/2}, n^2f_{5/2}, n^2f_{7/2} \text{ и т.д.} \dots$$

Напомним, что в приближении чисто кулоновского поля энергии уровней с одним и тем же значением n оказываются одинаковыми. Кулоновское вырождение снимается релятивистскими и радиационными эффектами. Два из них — спин-орбитальное взаимодействие и зависимость массы электрона от скорости мы рассмотрим в этой главе.

Итак, для $s = 1/2$ мы показали, что, если орбитальный момент не меньше спинового: $l \geq s$, то состояние с заданным значением l имеет $2s+1$ уровень. Величину $2s+1$ называют мультиплетностью и приводят вместо спина в обозначении уровня (4.4). Мы убедились также, что при $l < s$ число

уровней не равно $2s+1$. Тем не менее, и в этом случае в левом верхнем углу приводят именно значение мультиплетности.

18.5 Спин–орбитальное взаимодействие

Внутренний магнитный момент электрона во время его движения в поле ядра с зарядом Ze приводит к его дополнительному взаимодействию с магнитным полем. Ещё раз напишем формулу (1.3.3) для потенциальной энергии магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$ в магнитном поле \mathbf{H} , обозначив её посредством V :

$$(5.1) \quad V = -(\boldsymbol{\mu}\mathbf{H}).$$

Магнитное поле \mathbf{H} возникает в системе отсчёта электрона во время его движения в электростатическом поле ядра. Если скорость электрона v не слишком велика, и можно ограничиться слагаемыми, в которые отношение v/c входит только линейно, то справедлива формула

$$(5.2) \quad \mathbf{H} = \frac{1}{c}[\boldsymbol{\mathcal{E}}\mathbf{v}].$$

Здесь $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ — вектор напряжённости электростатического поля, создаваемого ядром в лабораторной системе:

$$(5.3) \quad \boldsymbol{\mathcal{E}} = \frac{Ze}{r^3}\mathbf{r}.$$

Подставим (5.3) и (5.2) в (5.1):

$$(5.4) \quad V = -\frac{Ze^2}{cr^3}(\boldsymbol{\mu}[\mathbf{r}\mathbf{v}]).$$

Векторное произведение в скобках только множителем m_e отличается от орбитального механического момента электрона:

$$V = -\frac{Ze^2}{m_e cr^3}(\boldsymbol{\mu}\mathbf{M}) = -\frac{Ze^2\hbar}{m_e cr^3}(\boldsymbol{\mu}\mathbf{l}).$$

Во втором равенстве мы подставили (12.1.2). С помощью (2.2) выразим внутренний магнитный момент через спин электрона:

$$(5.5) \quad V = \frac{2\mu_0 Ze\hbar}{m_e cr^3}(\mathbf{s}\mathbf{l}) = \frac{Ze^2\hbar^2}{m_e^2 c^2 r^3}(\mathbf{s}\mathbf{l}).$$

Последняя формула позволяет оценить зависимость энергии спин–орбитального взаимодействия от безразмерных параметров задачи: постоянной тонкой структуры, заряда ядра и главного квантового числа. Подставив в (5.5) радиус круговой орбиты электрона (13.5.1) и пренебрегая отличием приведённой массы от массы электрона, получим:

$$(5.6) \quad V \sim \frac{Ze^2\hbar^2}{m_e^2 c^2} \left(\frac{Zm_e^2}{n^2\hbar^2} \right)^3 \sim \alpha^2 \frac{Z^4}{n^6} \text{Ry}.$$

Сравнивая (5.6) с (13.7.8), приходим к выводу, что спин–орбитальное взаимодействие и зависимость массы электрона от скорости — оба этих фактора одинаково зависят от α и Z . Естественно, что обе релятивистские поправки быстро уменьшаются у возбуждённых состояний. Зависимость от n сейчас интереса не представляет. Здесь формулы классической механики оказываются слишком грубыми и необходим квантовомеханический расчёт, к которому мы и переходим.

В квантовой теории степень классического расстояния r до ядра надо заменить средним значением соответствующего оператора:

$$\frac{1}{r^3} \rightarrow \left\langle r^{-3} \right\rangle_{nl}.$$

Далее, выразим зависимость спин–орбитального взаимодействия от j в явном виде. Для этого возведём (4.1) в квадрат

$$\mathbf{j}^2 = \mathbf{l}^2 + \mathbf{s}^2 + 2(\mathbf{s}\mathbf{l})$$

и усредним его. В результате среднее значение скалярного произведения $(\mathbf{s}\mathbf{l})$ определяется собственными значениями операторов \mathbf{j}^2 , \mathbf{l}^2 и \mathbf{s}^2 :

$$\langle (\mathbf{s}\mathbf{l}) \rangle = \frac{1}{2} \{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\}.$$

Формула (5.5) в своей квантовомеханической форме лишь множителем $\frac{1}{2}$ (поправкой Томаса–Френкеля) отличается от корректного разложения по малому параметру β точного решения уравнения Дирака. Без вывода приведём выражение для поправки к энергии $\Delta E_{nlj}^{(sl)}$, обусловленной спин–орбитальным взаимодействием:

$$(5.7) \quad \Delta E_{nlj}^{(sl)} = \langle U \rangle = \frac{1}{2} \frac{Ze^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} \frac{1}{2} \{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\}.$$

Эта формула справедлива для атома водорода или водородоподобного иона. Но спин–орбитальное взаимодействие играет настолько важную роль в теории атомных спектров, что существует специальная константа, описывающая его величину в сложных атомах.

Константа спин–орбитального взаимодействия

Перепишем формулу (5.3) в виде, справедливом не только для кулоновского поля, но и для любого потенциала $\varphi(r)$, обладающего центральной симметрией:

$$(5.8) \quad \mathcal{E} = -\frac{d\varphi}{dr} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} = \frac{1}{e} \frac{dU}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}.$$

Здесь, U — центрально–симметричная часть потенциальной энергии электрона в поле ядра и других атомных электронов. Подставляя (5.8) в (5.2) получим новое выражение для магнитного поля в системе координат электрона:

$$(5.9) \quad \mathbf{H} = \frac{1}{ec} \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} [\mathbf{r}\mathbf{v}].$$

Соответственно, формула (5.4) заменится на

$$(5.10) \quad V = -\frac{1}{ecr} \frac{dU}{dr} (\boldsymbol{\mu} [\mathbf{r}\mathbf{v}]),$$

а формула (5.5) с учётом поправки Томаса–Френкеля принимает вид

$$(5.11) \quad V = \frac{1}{2} \frac{\mu_0 \hbar}{m_e c e r} \frac{dU}{dr}(\mathbf{s}\mathbf{l}) = \frac{1}{2} \tilde{\lambda}_c^2 \frac{1}{r} \frac{dU}{dr}(\mathbf{s}\mathbf{l}) = \frac{1}{2} \alpha^2 a_0^2 \frac{1}{r} \frac{dU}{dr}(\mathbf{s}\mathbf{l}).$$

Здесь мы воспользовались формулами (1.3.1) для комптоновской длины волны λ_c , (1.3.5) для магнетона Бора и отношением (1.3.3) между λ_c и радиусом первой боровской орбиты a_0 . Усредняя (5.11) по волновым функциям нулевого приближения, получим общее выражение для энергии спин–орбитального взаимодействия для произвольного атома в модели центрально–симметричного поля:

$$(5.12) \quad \Delta E^{(sl)} = \langle V \rangle_{nl} = \frac{\alpha^2 a_0^2}{2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \right\rangle_{nl} \cdot (\mathbf{l}\mathbf{s}) = \zeta_{nl} \cdot (\mathbf{l}\mathbf{s}).$$

Скалярное произведение $(\mathbf{l}\mathbf{s})$, зависящее только от угловых переменных, определяет число компонент, а радиальный множитель ζ_{nl} — общую для всех компонент величину расщепления. Он называется *константой спин–орбитального взаимодействия*. Легко показать, что эта константа существенно положительна. Действительно, электрон притягивается к ядру и электронам атомного остатка, поэтому напряжённость электростатического поля направлена от ядра. Так как градиент потенциала направлен против вектора напряжённости, то потенциал падает по мере удаления от ядра, а потенциальная энергия электрона, соответственно — растёт. Следовательно, $dU/dr > 0$, откуда вытекает заключение о положительной величине ζ_{nl} .

18.6 Зависимость массы электрона от скорости

На языке квантовой теории повторим расчёты раздела (13.7), в котором релятивистское движение электрона рассмотрено в классическом приближении. Формулу

$$(6.1) \quad T = \sqrt{p^2 c^2 + m_e c^2} - m_e c^2$$

для кинетической энергии электрона разложим по малому параметру v/c :

$$T \approx \frac{p^2}{2m_e} - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2}.$$

Первые два слагаемых оператора кинетической энергии нам уже известны; им соответствует рассмотренное в шестнадцатой главе уравнение Шредингера. Искомое возмущение V представлено последним слагаемым. Квадрат импульса в нём раскроем как величину, пропорциональную кинетической энергии:

$$p^2 = 2m_e T.$$

Кинетическая энергия, в свою очередь, равна разности полной и потенциальной энергии (13.3.3). Мы ищем малую поправку к кулоновскому решению, поэтому полную энергию можем принять равной E_n — энергии атома водорода, либо водородоподобного иона в кулоновском приближении (16.6.22) на n -й боровской орбите. Выполняя все указанные преобразования, в конце концов приходим к выражению оператора возмущения через радиус орбиты электрона:

$$V = -\frac{p^4}{8m_e^3 c^2} \approx -\frac{1}{2m_e c^2} \left(E_n + \frac{Ze^2}{r} \right)^2.$$

Усредняя V по радиусу, приходим к формуле для сдвига уровня:

$$(6.2) \quad \Delta E_{nl}^{(m)} = \langle V \rangle = -\frac{1}{2m_e c^2} \left\{ E_n^2 + 2E_n Z e^2 \langle r^{-1} \rangle_{nl} + Z^2 e^2 \langle r^{-2} \rangle_{nl} \right\}.$$

Итак, для определения релятивистских поправок необходимо вычислить средние значения трёх степеней радиальной координаты.

18.7 Средние значения степеней радиальной координаты

Усреднение оператора r^q по радиальной координате, согласно определениям раздела 8.4, вычисляется по формуле

$$(7.1) \quad \langle r^q \rangle = \int_0^\infty r^q R_{nl}^2 r^2 dr$$

с волновыми функциями (16.6.30). Интегралы такого типа:

$$(7.2) \quad J_\nu(m, \gamma, k) = \int_0^\infty e^{-kz} z^{\nu-1} [F(-m, \gamma, kz)]^2 dz,$$

известны в математическом анализе. Для натурального m и $\text{Re}(\nu) > 0$ они имеют аналитическое выражение (см. Л.Д. Ландау и Е.М. Лившиц «Квантовая механика (нерелятивистская теория)», Математические дополнения, §f):

$$(7.3) \quad \begin{aligned} J_\nu &= A \cdot (1 + S), \\ A &= \frac{\Gamma(\nu) \cdot m!}{k^\nu \cdot \gamma(\gamma+1) \dots (\gamma+m-1)}, \\ S &= \sum_{s=0}^{m-1} \frac{m(m-1) \dots (m-s)(\gamma-\nu-s-1) \dots (\gamma-\nu+s)}{[(s+1)!]^2 \gamma(\gamma+1) \dots (\gamma+s)}. \end{aligned}$$

Воспользовавшись (16.6.30), выразим R_{nl} через гипергеометрическую функцию и выполним в интеграле (7.1) замену переменных:

$$(7.4) \quad \rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

В результате получим:

$$(7.5) \quad \langle r^q \rangle = \frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)! [(2l+1)!]^2} \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^q \int_0^\infty \rho^{2l+2+q} e^{-\rho} [F(-n+l+1, 2l+2, \rho)]^2 d\rho.$$

В нашем случае параметры подынтегральной функции в (7.2) равны

$$(7.6) \quad \nu = 2l+3+q, \quad m = n-l-1, \quad \gamma = 2l+2, \quad k = 1, \quad \gamma - \nu = -q-1,$$

что позволяет упростить формулы (7.1)–(7.3):

$$(7.7) \quad \langle r^q \rangle = \frac{1}{2n} \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^q (2l+2)_{q+1} \sum_{\sigma=0}^{|q+3/2|-1/2} \frac{(n-l-\sigma)_{\sigma} (q+2-\sigma)_{2\sigma}}{(\sigma!)^2 (2l+2)_{\sigma}}.$$

Для упрощения записи мы ввели символ Похгаммера:

$$(7.8) \quad (a)_v = \Gamma(a+v)/\Gamma(a).$$

Формулы (7.7) и (7.8) при $q = -1, -2$ и -3 дают следующие выражения для средних значений трёх степеней оператора r :

$$(7.9a) \quad \langle r^{-1} \rangle = \frac{1}{n^2} \frac{Z}{a_0} = \frac{1}{r_n},$$

$$(7.9b) \quad \langle r^{-2} \rangle = \frac{1}{n^3 (l+1/2)} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2 = \frac{1}{r_n^2} \frac{n}{l+1/2},$$

$$(7.9c) \quad \langle r^{-3} \rangle = \frac{1}{n^3 l (l+1/2) (l+1)} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 = \frac{1}{r_n^3} \frac{n^3}{l(l+1/2)(l+1)}.$$

Здесь r_n – введённый в (13.5.1) радиус n -й боровской орбиты. В (7.9b) и (7.9c) входит орбитальное квантовое число. Вместе с множителем в фигурных скобках правой части (5.6) это является предпосылкой для появления зависимости энергии уровня от момента.

18.8 Мультиплетное расщепление

Перейдём к окончательному вычислению двух релятивистских поправок. Подставив (7.7c) в (5.6), получим поправку к энергии за счёт спин–орбитального взаимодействия:

$$(8.1) \quad \Delta E_{nl}^{(sl)} = \alpha^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1)(l+1/2)} \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}.$$

Эта формула неприменима при $l=0$, но из (5.5) ясно, что в этом случае поправка за спин–орбитальное взаимодействие равна нулю. Аналогично, из (7.7a), (7.7b) и (6.2) следует:

$$(8.2) \quad \Delta E_{nl}^{(m)} = -\alpha^2 \left(\frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}.$$

Поправки сравнимы по величине. Сильная зависимость релятивистских взаимодействий от скорости электрона объясняет их быстрое увеличение по мере перехода к высокозарядным ионам ($\sim Z^4$) и значительное ослабление у возбуждённых состояний ($\sim n^{-3}$). Они достигают нескольких процентов от энергии уровня у элементов группы железа. В случае более тяжёлых элементов оба процесса уже нельзя считать малыми возмущениями, и необходимо пользоваться точными формулами, которые даёт решение уравнения Дирака.

Сложив (8.1) и (8.2) получим суммарную поправку:

$$(8.3) \quad \Delta E_{nl}^{(R)} = \Delta E_{nl}^{(sl)} + \Delta E_{nl}^{(m)} = \left\{ \frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2} + \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2(l+1)(l+1/2)l} \right\} \alpha^2 \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}.$$

Здесь мы учли, что $s(s+1) = 3/4$. Упростим два последних слагаемых внутри фигурных скобок:

$$a = \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{2(l+1)(l + \frac{1}{2})l} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} = \frac{b}{c} = \frac{j(j+1) - 3l(l+1) - \frac{3}{4}}{2(l+1)(l + \frac{1}{2})l}$$

для обоих возможных результатов векторного сложения: $j = l \pm \frac{1}{2}$.

$$l = j + \frac{1}{2}$$

Числитель дроби a здесь равен $b = j(j+1) - 3(j+1/2)(j+3/2) - 3/4 = -2(j+1)(j+3/2)$, откуда

$$a = -\frac{1}{j + \frac{1}{2}}.$$

$$l = j - \frac{1}{2}$$

Теперь $b = j(j+1) - 3(j-1/2)(j+1/2) - 3/4 = j(1-2j)$, и для a получается тот же самый результат:

$$a = \frac{j(1-2j)}{2(j + \frac{1}{2})j(j - \frac{1}{2})} = -\frac{1}{j + \frac{1}{2}}.$$

В обоих случаях справедливо одно и то же выражение:

$$(8.3) \quad \Delta E_{nl}^{(R)} = \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right) \alpha^2 \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}.$$

Таким образом, вследствие релятивистских эффектов уровень nl расщепляется на две компоненты: $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$. Это расщепление носит название тонкого, или мультиплетного расщепления. Оно не полностью снимает кулоновское вырождение: хотя слагаемые $\Delta E_{nl}^{(sl)}$ и $\Delta E_{nl}^{(m)}$ по отдельности зависят от l , их сумма $\Delta E_{nl}^{(R)}$ однозначно определяется полным моментом j и в неё l не входит. Для всех уровней, отличающихся лишь орбитальным моментом l , компоненты с одним и тем же значением j совпадают. Из двух близких по величине поправок несколько бóльший вклад даёт зависимость массы электрона от скорости, что обуславливает отрицательную величину всей суммы. На рис. 18.8.1 показано (не в масштабе) тонкое расщепление уровней $n = 1, 2$ и 3 .

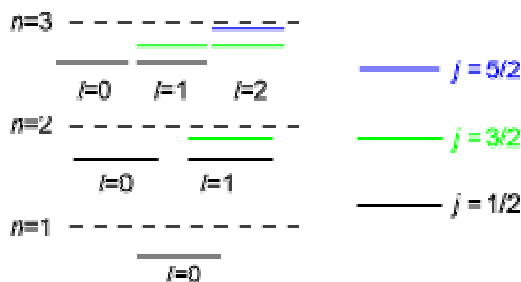


Рис. 18.8.1. Тонкая структура уровней $n = 1, 2, 3$.

Пунктиром обозначено положение уровней в кулоновском приближении. Каждому значению полного момента соответствует свой цвет, помеченный в правой части рисунка. Хорошо видно, что отклонения уменьшаются при увеличении главного квантового числа, а при фиксированном значении n бóльший сдвиг имеет состояние с меньшей величиной полного момента.

Легко убедиться, что сумма двух релятивистских поправок является отрицательной величиной. Действительно, максимально возможное значение полного момента равно $l + \frac{1}{2}$, в то время,

как l не может превышать $n-1$. Следовательно, $1/(j+\frac{1}{2}) \geq n$, и выражение в скобках правой части (8.3) меньше нуля.

Оценкой мультиплетного расщепления в данном случае служит энергетическая щель между уровнями с одинаковым орбитальным моментом, но разными значениями полного момента $j=l\pm\frac{1}{2}$:

$$\Delta E_{nl} = \Delta E_{nl,l+1/2} - \Delta E_{nl,l-1/2}.$$

С помощью формулы (8.3) получим

$$(8.4) \quad \Delta E_{nl} = \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)} R_y.$$

Мультиплетное расщепление быстро уменьшается по мере роста l , поэтому оно наиболее велико в состоянии $2p$. Приведём его численные значения для атома водорода и водородоподобных ионов неона ($Z=10$) и цинка ($Z=30$).

Таблица 18.8.1. Мультиплетное расщепление атома водорода и водородоподобных ионов

Z	1	10	30
$\Delta E_p, \text{эВ}$	$4.56 \cdot 10^{-5}$	0.456	36.9

Для атома водорода энергетическая щель между уровнями $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ соответствует частоте перехода около 10^4 МГц, или длине волны 3 см радиодиапазона.

18.9 Коэффициенты векторного сложения.

В четвёртом разделе мы изложили способ определения полного момента электрона j , если известны его спиновый s и орбитальный l моменты. Сначала вычисляются все проекции полного момента по формуле (18.4.2). Перепишем её, применив обозначения формулы (18.4.3):

$$(9.1) \quad m_j = m_l + m_s.$$

Например, пара моментов $l=1$ и $s=\frac{1}{2}$ образует сформированную в таблице 18.4.1 матрицу из шести элементов. В нижней и верхней строках матрицы имеются повторяющиеся значения $m_j = \pm\frac{1}{2}$. Они соответствуют различным комбинациям угловых и спиновых частей полной волновой функции электрона

$$(9.2) \quad \Psi_{nlm_j m_s}(r, \theta, \varphi; \sigma) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \cdot q_{m_s}(\sigma).$$

Волновая функция состояния с заданными значениями полного момента j и одной из его проекций m_j является линейной комбинацией функций (9.1) с такими значениями m_l и m_s , которые удовлетворяют условию (9.1)

$$(9.3) \quad \Psi_{nljm_j} = \sum_{m_l+m_s=m_j} C_{lm_l m_s}^{jm_j} \Psi_{nlm_l m_s} = R_{nl}(r) \sum_{m_l+m_s=m_j} C_{lm_l m_s}^{jm_j} Y(\theta, \varphi)_{lm_l} q(\sigma)_{m_s}.$$

На языке линейной алгебры сумма (9.3) означает переход от базиса $(lm_l m_s)$ к базису (lsm_j) . Это преобразование не затрагивает радиальную часть волновой функции, и в дальнейшем мы будем выписывать только угловые и спиновые множители:

$$(9.4) \quad \Phi_{lm_j} = \sum_{m_1+m_2=m_j} C_{lm_1m_2}^{jm_j} Y_{lm_1} q_{m_2}.$$

В общем случае, при сложении двух произвольных угловых моментов, например, \mathbf{J}_1 и \mathbf{J}_2 :

$$(9.5) \quad \begin{aligned} \mathbf{J} &= \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2, \\ M &= M_1 + M_2, \end{aligned}$$

волновая функция Φ_{JM} представляется в виде суммы

$$(9.6) \quad \Phi_{JM} = \sum_{M_1+M_2=M} C_{J_1M_1J_2M_2}^{JM} \Phi_{J_1M_1} \Phi_{J_2M_2}.$$

Часто бывает удобнее пользоваться обозначениями Дирака:

$$(9.7) \quad |JM\rangle = \sum_{M_1+M_2=M} \langle J_1M_1J_2M_2 | J_1J_2JM \rangle \cdot |J_1M_1\rangle \cdot |J_2M_2\rangle,$$

где $\langle J_1M_1J_2M_2 | J_1J_2JM \rangle$ — трансформационная матрица перехода от базиса $(J_1M_1J_2M_2)$ к базису (J_1J_2JM) . Элементы этой матрицы или соответствующие им множители $C_{J_1M_1J_2M_2}^{JM}$ в формуле (9.6) называются *коэффициентами Клебша–Гордана*. Существует более симметричная форма для ко-

эффициентов разложения — так называемые $3j$ -символы Вигнера $\begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix}$. Коэффициенты Клебша–Гордана связаны с $3j$ -символами соотношением

$$(9.8) \quad C_{J_1M_1J_2M_2}^{JM} = (-1)^{J_1-J_2+M} \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ M_1 & M_2 & -M \end{pmatrix}.$$

Перечислим самые важные для нас свойства симметрии $3j$ -символов Вигнера

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix}.$$

Они инвариантны относительно чётной перестановки столбцов:

$$(9.9a) \quad \begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c & a & b \\ \gamma & \alpha & \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b & c & a \\ \beta & \gamma & \alpha \end{pmatrix},$$

а при нечётной перестановке меняют знак на $(-1)^{a+b+c}$.

Далее, $3j$ -символы отличны от нуля только при одновременном выполнении двух условий. Во-первых, сумма трёх чисел в нижней строке должна быть равна нулю:

$$\alpha + \beta + \gamma = 0.$$

Это условие с очевидностью вытекает из (9.1) и (9.8). Во-вторых, элементы верхней строки должны подчиняться *правилу треугольника $\Delta(abc)$* . Оно гласит, что ни одно из трёх чисел не может быть меньше разности двух других и не может превысить их сумму. Правило треугольника, по существу, является отражением теоремы сложения моментов, частные случаи которой рассмотрены в четвёртом разделе этой главы.

Коэффициенты Клебша–Гордона подчиняются условиям ортогональности:

$$\sum_{J,M} C_{J_1 M_1 J_2 M_2}^{JM} \cdot C_{J_1 M_1' J_2 M_2'}^{JM} = \delta_{M_1 M_1'} \cdot \delta_{M_2 M_2'};$$

$$\sum_{M_1, M_2} C_{J_1 M_1 J_2 M_2}^{JM} \cdot C_{J_1 M_1 J_2 M_2}^{J'M'} = \delta_{J, J'} \cdot \delta_{M, M'}.$$

В совокупности с (9.8) эти условия дают полезное для расчётов свойство $3j$ -символов:

$$(9.10) \quad \sum_{M_1, M_2} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ M_1 & M_2 & M \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{2J+1}.$$

Общие формулы для вычисления $3j$ -символов громоздки, но для важнейших частных случаев они приведены в монографии И.И. Собельмана «Введение в теорию атомных спектров», Физматгиз, 1963. Для равного нулю полного момента ($J=0$, соответственно, и $M=0$) $3j$ -символ вычисляется совсем просто:

$$(9.10) \quad \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & 0 \\ M_1 & M_2 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{J_1+M_1} \frac{\delta_{J_1, J_2} \delta_{M_1, M_2}}{\sqrt{2J_1+1}}.$$

Приведём таблицу коэффициентов Клебша–Гордана для атома водорода или водородоподобного иона ($s=1/2$).

Таблица 18.9.1. Коэффициенты Клебша–Гордана для одноэлектронной системы.

$j \backslash m_s$	$+1/2$	$-1/2$
$l+1/2$	$\sqrt{\frac{l+m_j+1/2}{2l+1}}$	$\sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{2l+1}}$
$l-1/2$	$-\sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{2l+1}}$	$\sqrt{\frac{l+m_j+1/2}{2l+1}}$

Пользуясь ею, можно вычислить коэффициенты разложения волновых функций полного момента Φ_{ljm_j} по волновым функциям базиса $(lm_j m_s)$, то есть, по спиновым и угловым функциям $Y_{lm_j} \cdot q_{m_s}$. Отметим, что сумма квадратов коэффициентов в таблице 18.9.1 по строкам и столбцам равна единице.

Теперь мы можем более глубоко проанализировать правило сложения моментов и выяснить причину повторяющихся проекций. Например, рассмотрим таблицу 18.4.1, где вычислен полный момент p -электрона. Выпишем соответствующие разложения волновых функций:

$$\begin{aligned}
\Phi_{p_{1/2},+1/2} &= -\sqrt{\frac{1}{3}}Y_{1,0} \cdot q_{+1/2} + \sqrt{\frac{2}{3}}Y_{1,+1} \cdot q_{-1/2}, \\
\Phi_{p_{1/2},-1/2} &= -\sqrt{\frac{2}{3}}Y_{1,-1} \cdot q_{+1/2} + \sqrt{\frac{1}{3}}Y_{1,0} \cdot q_{-1/2}, \\
\Phi_{p_{3/2},+3/2} &= Y_{1,+1} \cdot q_{+1/2}, \\
\Phi_{p_{3/2},+1/2} &= \sqrt{\frac{2}{3}}Y_{1,0} \cdot q_{+1/2} + \sqrt{\frac{1}{3}}Y_{1,+1} \cdot q_{-1/2}, \\
\Phi_{p_{3/2},-1/2} &= \sqrt{\frac{1}{3}}Y_{1,-1} \cdot q_{+1/2} + \sqrt{\frac{2}{3}}Y_{1,0} \cdot q_{-1/2}, \\
\Phi_{p_{3/2},-3/2} &= Y_{1,-1} \cdot q_{-1/2}.
\end{aligned}$$

Красным цветом мы выделили две формулы, описывающие состояние с $m_j = 1/2$. Верхняя формула отвечает значению $j=1/2$, а для второй $j=3/2$. Сравнивая коэффициенты в правой части обеих формул, приходим к следующему выводу: состояние с полным моментом $j=3/2$ и проекцией $m_j = 1/2$ на две трети включает в себя состояние исходного базиса $Y_{1,0} \cdot q_{1/2}$ и на одну треть — состояние $Y_{1,1} \cdot q_{-1/2}$. С другой стороны, уровень $p_{1/2}$ на одну треть «состоит» из $Y_{1,0} \cdot q_{1/2}$ и на две трети — из $Y_{1,1} \cdot q_{-1/2}$.

18.10 Сверхтонкая структура

Подобно электрону, ядро обладает собственным магнитным моментом. Магнитные моменты ядер принято выражать в ядерных магнетонах, то есть, в единицах

$$\frac{e\hbar}{2m_p c} = \left(\frac{m_e}{m_p} \right) \mu_0.$$

Напомним, что здесь m_p — масса протона, а μ_0 — магнетон Бора. В этих единицах магнитный момент протона равен

$$\mu_p = g_l \mathbf{l} + g_s \mathbf{s}; \quad g_l = 1, \quad g_s = 5.58.$$

Магнитный момент ядра также задаётся через гиромагнитное отношение

$$\mu = g_I \mathbf{I},$$

где \mathbf{I} — собственный момент, или спин ядра. Под магнитным моментом μ ядра обычно понимают максимальную величину проекции вектора μ на направление магнитного поля

$$\mu = g_I I.$$

Именно эта величина приводится в таблицах.

Взаимодействие магнитных моментов электрона и ядра приводит к тому, что сохраняющейся величиной является полный момент атома, то есть сумма

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{j},$$

а не каждое слагаемое в отдельности. В результате уровень с моментом \mathbf{j} расщепляется на ряд компонент, каждая из которых соответствует определённому значению полного момента атома. Это расщепление носит название *сверхтонкого*. Оно значительно меньше спин-орбитального

взаимодействия, пропорционально отношению масс электрона и ядра. Так, сверхтонкое расщепление основного состояния атома водорода соответствует частоте перехода $\nu = 1420$ МГц, или длине волны $\lambda = 21$ см. Это излучение было предсказано ван де Хюлстом в 1945 году. А в 1951 году оно было открыто в эксперименте Юэна – Перселла. В таблице приведена величина сверхтонкого расщепления для различных элементов.

	H I	D	He II	N VII	NI	H ₂	Na I
ν , ГГц	1.42	3.28	8.67	$5.31 \cdot 10^{-2}$	$2.61 \cdot 10^{-2}$	1.40	1.77

Радиоизлучение нейтрального водорода является мощным инструментом исследования структуры нашей Галактики и соседних систем.