

ЛЕКЦИЯ 15

§ 51. Некоторые применения теории возмущений в задачах атомной физики

Мы рассмотрим ряд простейших задач из области применения квантовой механики в теории атома; все они давно уже стали «классическими», и физические результаты их решения обычно излагаются в курсе общей физики. Наша цель заключается в том, чтобы получить эти результаты в рамках последовательного квантово-механического подхода, используя методы, знакомые по предыдущим разделам. В данном параграфе мы займемся свойствами индивидуального атома, а в следующем перебросим «мост» между квантовой механикой отдельного атома и описанием макроскопических свойств вещества.

Мы будем опираться на представление о том, что атомный электрон находится на стационарной квантовой орбите в сферически-симметричном электростатическом поле. Здесь надо видеть два случая, которые существенно отличаются один от другого.

Первый — это атом водорода и водородоподобные ионы. Закон взаимодействия электрона с силовым центром здесь хорошо известен, с точностью до эффектов конечных размеров ядра и релятивистских эффектов (которые при не очень больших Z малы и учитываются по теории возмущений). Это — закон Кулона $V(r) = -Ze^2/r$. Отличительной особенностью такого взаимодействия является, как мы знаем, «случайное» вырождение уровней частицы по l ; оказывается, что оно особым образом проявляется при взаимодействии атома с внешними полями.

К другому случаю относятся задачи, где рассматривается движение электрона в сферически-симметричном поле некулоновского типа $V(r) \neq \text{const}/r$; такой потенциал передает суммарный эффект взаимодействия электрона с ядром и другими электронами атома. В отличие от задач для атома водорода, имеющих строгую теоретическую постановку, это — модельные задачи, так как само представление о среднем поле в атоме носит модельный, приближенный характер; конкретная форма потенциала $V(r)$ зависит от варианта используемой модели. Тем не менее, такая одностичная модель играет в атомной физике очень важную роль. Применяя ее, мы будем учитывать, что в поле некулоновского типа «случайное» вырождение по l отсутствует. Из атомной физики

известно, что в таких атомах, как Li, Na, K и т. п., где одночастичная модель описывает состояния валентного электрона особенно хорошо, расщепление уровней E_{nl} по l велико, оно сравнимо с расстояниями между уровнями, относящимися к разным n .

1. Атом водорода с учетом релятивистских поправок

В § 35 мы рассматривали движение заряженной частицы в кулоновском поле. При этом в качестве гамильтониана использовался оператор

$$\hat{H}_0 = \hat{p}^2/2\mu - Ze^2/r, \quad (51.1)$$

где μ и e — масса и заряд частицы, Ze — заряд кулоновского центра. Этот же гамильтониан может быть использован для приближенного описания атома водорода. Однако при этом игнорируются наличие у электрона спина и квазирелятивистский характер его движения.

В релятивистской квантовой теории показывается, что соответствующие поправки могут быть введены путем добавления к гамильтониану (51.1) следующего члена:

$$\hat{W} = \hat{W}_1 + \hat{W}_2 + \hat{W}_3, \quad (51.2)$$

где

$$\hat{W}_1 = \frac{Ze^2\hbar^2}{2\mu^2c^2} \frac{\delta(r)}{r^2}, \quad (51.3)$$

$$\hat{W}_2 = -\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)^2 / 2\mu c^2, \quad (51.4)$$

$$\hat{W}_3 = \frac{\hbar^2}{2\mu^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} (\hat{s}\hat{1}) = \frac{Ze^2\hbar^2}{2\mu^2c^2r^3} (\hat{s}\hat{1}), \quad (51.5)$$

$\hat{s}, \hat{1}$ — операторы спина и орбитального момента электрона (в единицах \hbar), c — скорость света, \hat{W}_1 носит название поправки Дарвина, \hat{W}_2 — поправка к нерелятивистскому оператору кинетической энергии электрона, \hat{W}_3 описывает релятивистское взаимодействие магнитного момента электрона, обусловленного наличием у него спина, с кулоновским полем ядра. Это взаимодействие называется *спин-орбитальным*.

Нетрудно проверить, что все три поправки имеют порядок v^2/c^2 , где v — скорость электрона. Ввиду малости этого параметра можно рассматривать \widehat{W} как оператор возмущения по отношению к оператору \widehat{H}_0 и воспользоваться стационарной теорией возмущений для вычисления соответствующих поправок.

Пусть $\varepsilon_n = -(Z^2/2n^2)E_0$ есть некоторое собственное значение невозмущенного гамильтониана \widehat{H}_0 , а

$$\psi_{nljm}(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{m_l m_s} \langle lm_l, \frac{1}{2} m_s | jm \rangle \varphi_{nlm_l}(\mathbf{r}) \chi_{\frac{1}{2} m_s}(\sigma) \quad (51.6)$$

— волновая функция электрона, находящегося на уровне ε_n , имеющего орбитальный момент l и полный момент j (см. (41.31)).

Операторы \widehat{W}_1 и \widehat{W}_2 в представлении функций (51.6) имеют диагональный вид.

$$\langle n l j m_j | \widehat{W}_{1,2} | n l' j' m_j' \rangle = \langle W_{1,2} \rangle \delta_{ll'} \delta_{jj'} \delta_{m_j m_j'}, \quad (51.7)$$

где

$$W_1 \equiv \langle n l j m_j | \widehat{W}_1 | n l j m_j \rangle = \frac{Z e^2 \hbar^2}{8 \mu c^2} R_{nl}^2(0), \quad (51.8)$$

$$W_2 \equiv -\frac{E^2}{2 \mu c^2} - \frac{E Z e^2}{\mu c^2} \int_0^\infty R_{nl}^2(r) r dr - \frac{Z^2 e^4}{2 \mu c^2} \int_0^\infty R_{nl}^2(r) dr. \quad (51.9)$$

Подставляя сюда из § 35 $R_{nl}(r)$ и $E = \varepsilon_n$, получаем

$$W_1 \equiv \begin{cases} 0 & \text{при } l \neq 0, \\ \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} E_0 & \text{при } l = 0, \end{cases} \quad (51.10)$$

$$W_2 \equiv \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} E_0 \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + 1/2} \right), \quad (51.11)$$

где

$$\alpha = e^2 / \hbar c \approx \frac{1}{137} \quad (51.12)$$

— константа, называемая постоянной тонкой структуры.

Оператор W_3 в представлении функций (51.6) также диагонален:

$$\widehat{W}_3 = \frac{Ze^2\hbar^2}{2\mu^2c^2r^3} \frac{1}{2} (\widehat{\mathbf{j}}^2 - \widehat{\mathbf{s}}^2 - \widehat{\mathbf{l}}^2), \quad (51.13)$$

$$nljm_j | \widehat{W}_3 | nl'j'm'_j \rangle = \langle W_3 \rangle \delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (51.14)$$

где

$$\begin{aligned} \langle W_3 \rangle &= \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} E_0 \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1)(2l+1)} = \\ &= \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} E_0 \times \begin{cases} (2l+1)^{-1}(l+1)^{-1} & \text{при } j = l + 1/2, \\ -l^{-1}(2l+1)^{-1} & \text{при } j = l - 1/2. \end{cases} \end{aligned} \quad (51.15)$$

Складывая средние значения $\langle W_1 \rangle$, $\langle W_2 \rangle$ и $\langle W_3 \rangle$, получаем следующую поправку первого порядка к энергетическому уровню ε_n невозмущенного гамильтониана \widehat{H}_0 :

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{nj} &= \langle nljm_j | \widehat{W}_1 + \widehat{W}_2 + \widehat{W}_3 | nljm_j \rangle = \\ &= -\frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} E_0 \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right); \end{aligned} \quad (51.16)$$

здесь $E_0 = \mu e^4 / \hbar^2$.

Итак, исходный уровень с энергией

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2}{2n^2} E_0, \quad (51.17)$$

вырожденный с кратностью $2n^2$, за счет релятивистских эффектов расщепляется, причем энергии расщепленных уровней определяются главным квантовым числом n и квантовым числом полного момента j . При этом вырождение не снимается полностью, поскольку состояния с $l = j + \frac{1}{2}$ и $l = j - \frac{1}{2}$ при данных j , n имеют одинаковую энергию. Рассмотренное расщепление называется *тонким*, а его величина в соответствии с (51.16) пропорциональна квадрату постоянной тонкой структуры (51.12).

Таким образом, атом водорода имеет следующие состояния:

$$1s_{1/2}; \underbrace{2s_{1/2}, 2p_{1/2}}; \underbrace{2p_{3/2}}; \underbrace{3s_{1/2}, 3p_{1/2}}; \underbrace{3p_{3/2}, 3d_{3/2}}; 3d_{5/2}, \dots, \quad (51.18)$$

где состояния с одинаковой энергией объединены скобкой.

2. Расщепление атомных уровней в магнитном поле (эффект Зеемана)

Рассмотрим влияние постоянного однородного магнитного поля на спектр уровней одноэлектронного атома.

Если напряженность магнитного поля \mathcal{H} невелика, то согласно § 42 оператор взаимодействия электрона с магнитным полем имеет вид

$$\widehat{V}_{\text{магн}} = -\widehat{\mu} \cdot \mathcal{H} = -\mu_z \mathcal{H} = -\mu_0 \mathcal{H} (g_l \widehat{l}_z + g_s \widehat{s}_z) \quad (51.19)$$

(ось z мы направили по \mathcal{H}). Это выражение получается в пренебрежении квадратичным по \mathcal{H} слагаемым в гамильтониане. Основываясь на (42.3), легко получить приближительную оценку малости этого отброшенного слагаемого:

$$|\mu| \mathcal{H} \gg \frac{e^2 \mathcal{H}^2}{8mc^2} \langle r^2 \rangle, \quad \text{т. е. } \mathcal{H} \ll \frac{1}{\alpha} \frac{e}{a^2}, \quad (51.20)$$

где a — боровский радиус, α — постоянная тонкой структуры.

Из атомной физики известно, что картина расщепления уровней атомного электрона в магнитном поле зависит от соотношения между интенсивностью взаимодействия (51.19) и величиной спин-орбитального расщепления дублета $j = l \pm \frac{1}{2}$. Предельные случаи этой картины называют случаем «слабого поля» (взаимодействие с магнитным полем много слабее спин-орбитального взаимодействия) и случаем «сильного поля» (взаимодействие с магнитным полем много сильнее спин-орбитального взаимодействия). Мы начнем с рассмотрения произвольного промежуточного случая.

Для этого возьмем в качестве невозмущенного гамильтониана \widehat{H}_0 оператор

$$\widehat{H}_0 = \widehat{T} + \widehat{V}(r), \quad (51.21)$$

а в качестве оператора возмущения — сумму оператора (51.19) и оператора спин-орбитального взаимодействия (51.5):

$$\widehat{V} = \widehat{V}_{\text{магн}} + \widehat{V}_{sl}, \quad \widehat{V}_{sl} = \frac{\hbar^2}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} (\widehat{\mathbf{s}} \widehat{\mathbf{l}}). \quad (51.22)$$

Пусть ε_{nl} — собственное значение невозмущенного гамильтониана \widehat{H}_0 . При $\widehat{V} = 0$ уровень ε_{nl} вырожден с кратностью

$2(2l + 1)$. Для того чтобы найти, как расщепляется этот уровень под влиянием возмущения, надо построить матрицу оператора \widehat{V} в базисе $2(2l + 1)$ невозмущенных состояний и диагонализировать ее. В § 49 подчеркивалось, что выбирать базис можно по-разному, с точностью до произвольного унитарного преобразования; результат от этого не зависит. В частности, можно взять в качестве базиса $2(2l + 1)$ состояний $|nlm_l m_s\rangle$; $m_l = l, \dots, -l$, $m_s = \pm 1/2$ или $2(2l + 1)$ состояний $|nljm\rangle$; $j = l \pm \frac{1}{2}$, $m = j, \dots, -j$.

Матрица оператора $\widehat{V}_{\text{магн}}$ в базисе состояний $|nlm_l m_s\rangle$ диагональна

$$|nlm_l m_s\rangle \widehat{V}_{\text{магн}} |nlm'_l m'_s\rangle = -\mu_0 \mathcal{H} (g_l m_l + g_s m_s) \delta_{m_l m'_l} \delta_{m_s m'_s}. \quad (51.23)$$

Оператор \widehat{V}_{sl} диагонален по $m = m_l + m_s$, но может смешивать состояния с $m_l = m'_l \pm 1$ (соответственно с $m_s = m'_s \pm 1$):

$$|nlm_l m_s\rangle \widehat{V}_{sl} |nlm'_l m'_s\rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right\rangle_{nl} \langle m_l m_s | \widehat{\mathbf{s}} \mathbf{1} | m'_l m'_s \rangle. \quad (51.24)$$

Обозначая

$$\frac{\hbar^2}{2\mu^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right\rangle_{nl} \equiv \lambda_{nl} \quad (51.25)$$

и используя результаты упр. 11.17, получаем

$$\langle nlm_l m_s | \widehat{V}_{sl} | nlm_l m_s \rangle = \lambda_{nl} m_l m_s, \quad (51.26)$$

$$\langle nl, m_l = m - \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2} | \widehat{V}_{sl} | nl, m_l = m + \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle = \lambda_{nl}.$$

Наоборот, в базисе $|nljm\rangle$ диагональна матрица оператора \widehat{V}_{sl} :

$$\langle nljm | \widehat{V}_{sl} | nlj' m' \rangle = \lambda_{nl} \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2} \delta_{jj'} \delta_{mm'}, \quad (51.27)$$

а матрица оператора $\widehat{V}_{\text{магн}}$ диагональна лишь по m , но имеет как диагональные, так и недиагональные элементы по j . Вычислим ее диагональные элементы. Для этого воспользуемся следующим соотношением для произвольного векторного (псевдовекторного) оператора $\widehat{\mathbf{A}}$:

$$\langle \alpha JM | \widehat{A}_z | \alpha JM \rangle = M \frac{\langle \alpha JM | \widehat{\mathbf{A}} \mathbf{J} | \alpha JM \rangle}{J(J+1)}, \quad (51.28)$$

которое мы выведем в § 56. Используя также очевидные тождества

$$\begin{aligned}(\widehat{\mathbf{I}}\widehat{\mathbf{j}}) &= \frac{1}{2}(\widehat{\mathbf{j}}^2 + \widehat{\mathbf{I}}^2 - \widehat{\mathbf{s}}^2), \\ (\widehat{\mathbf{s}}\widehat{\mathbf{j}}) &= \frac{1}{2}(\widehat{\mathbf{j}}^2 + \widehat{\mathbf{s}}^2 - \widehat{\mathbf{I}}^2),\end{aligned}\quad (51.29)$$

получаем

$$\langle nljm | \widehat{V}_{\text{магн}} | nljm \rangle = -\mu_0 \mathcal{H} g m, \quad (51.30)$$

где g — следующая комбинация констант:

$$g \equiv g_l + \frac{g_s - g_l}{2} \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{j(j+1)}. \quad (51.31)$$

Аналогичным способом можно вычислить и недиагональные элементы

$$\langle nl, j = l + 1/2, m | \widehat{V}_{\text{магн}} | nl, j = l - 1/2, m \rangle.$$

Случай «слабого поля»: $\mu_0 \mathcal{H} \ll \lambda_{nl}$. В этом случае удобно воспользоваться базисом $|nljm\rangle$, рассматривая взаимодействие с магнитным полем $\widehat{V}_{\text{магн}}$ как малое возмущение гамильтониана $\widehat{H}_0 + \widehat{V}_{sl}$. В низшем порядке теории возмущений расщепление каждого из уровней дублета ($nl, j = l \pm 1/2$) определяется диагональными элементами (51.30) оператора $\widehat{V}_{\text{магн}}$:

$$\Delta \varepsilon_{nljm} = -\mu_0 \mathcal{H} g m, \quad m = j, \dots, -j. \quad (51.32)$$

Вырождение уровня ε_{nl} снимается полностью. Расстояние между уровнями $\varepsilon_{nl, j=l\pm 1/2}$ в отсутствие магнитного поля гораздо больше, чем расстояние между подуровнями каждого из них при наложении поля. Если не учитывать влияние спин-орбитального взаимодействия \widehat{V}_{sl} на радиальные волновые функции электрона $R_{nl}(r)$ (и следовательно, на величину λ_{nl}), то по формуле (51.27) получаем

$$\varepsilon_{nl, j=l+1/2} - \varepsilon_{nl, j=l-1/2} = \lambda_{nl}(2l+1)/2. \quad (51.33)$$

Случай «сильного поля»: $\mu_0 \mathcal{H} \gg \lambda_{nl}$. Здесь удобно воспользоваться базисом $|nlm_l m_s\rangle$. Общую картину расщепления уровня ε_{nl} показывает формула (51.23), согласно которой орбитальный и спиновый магнитные моменты электрона взаимодействуют с внешним полем независимо друг от друга:

$$\Delta \varepsilon_{nlm_l m_s} = -\mu_0 \mathcal{H} (g_l m_l + g_s m_s). \quad (51.34)$$

Небольшие сдвиги уровней $\varepsilon_{nlm_l m_s}$, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием, можно рассчитать по формуле (51.26).

3. Расщепление атомных уровней в постоянном однородном электрическом поле (эффект Штарка)

Взаимодействие атомного электрона с постоянным однородным электрическим полем \mathcal{E} определяется оператором

$$\widehat{V}_{\text{эл}} = -\widehat{\mathbf{d}}\mathcal{E} = -\widehat{d}_z\mathcal{E}, \quad (51.35)$$

где

$$\widehat{\mathbf{d}} = e\mathbf{r} \quad (51.36)$$

оператор электрического дипольного момента атома. Это взаимодействие не зависит от спина электрона, поэтому мы рассмотрим задачу об эффекте Штарка, отвлекаясь от наличия у электрона спина.

Пусть ε_{nl} — некоторый уровень электрона в невозмущенном атоме, не вырожденный по l . Все $(2l + 1)$ состояний $|nlm\rangle$, соответствующих этому уровню, имеют одинаковую четность $(-1)^l$. Поэтому любые матричные элементы оператора $\widehat{\mathbf{d}}$ в обкладках этих состояний строго равны нулю:

$$\langle nlm|\widehat{\mathbf{d}}|nlm'\rangle = 0. \quad (51.37)$$

Таким образом, влияние электрического поля на атом проявляется, только начиная со второго порядка теории возмущений. Согласно (49.26) имеем

$$\Delta\varepsilon_{nl}^{(2)}(m) = \sum_{n'l'm' \neq nlm} \frac{|\langle n'l'm'| -ez\mathcal{E}|nlm\rangle|^2}{\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n'l'}}. \quad (51.38)$$

Матричные элементы $\langle n'l'm'|z|nlm\rangle$ подчиняются правилам отбора:

$$\text{а) } l' = l \pm 1, \quad \text{б) } m' = m; \quad (51.39)$$

они непосредственно следуют из формулы (Д7.19) для интеграла

$$\int Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{10}(\theta) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi,$$

к которой сводится вычисление этих матричных элементов. Из той же формулы (см. также (Д7.12)) следует, кроме того

$$\langle n'l'm|z|nlm\rangle = \langle n'l', -m|z|nl, -m\rangle. \quad (51.40)$$

Учитывая (51.39) и (51.40), окончательно получаем

$$\Delta\varepsilon_{nl}^{(2)}(|m\rangle) = e^2\mathcal{E}^2 \sum_{n',l'=\pm 1} \frac{|\langle n'l'm|z|nlm\rangle|^2}{\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n'l'}}. \quad (51.41)$$

Таким образом, в отличие от эффекта Зеемана вырождение уровня ε_{nl} снимается не полностью: остается двукратное вырождение подуровней с $m \neq 0$ по знаку проекции орбитального момента. Величина расщепления уровня, как видно из (51.41), пропорциональна квадрату напряженности поля \mathcal{E} . Это явление принято называть *квадратичным эффектом Штарка*.

В атоме водорода расщепление уровней в однородном электрическом поле пропорционально не квадрату, а первой степени \mathcal{E} — *линейный эффект Штарка*. Причиной такого исключительного поведения является «случайное» вырождение по l уровня атома водорода, в результате которого электрон может находиться на определенном уровне в состоянии, четность которого не определена (см. § 35). Это обстоятельство снимает запрет типа (51.37) на матричные элементы оператора \hat{d} между состояниями, принадлежащими одному и тому же уровню. Следовательно, при рассмотрении эффекта Штарка в атоме водорода (и, разумеется, в водородоподобных ионах) надо пользоваться вариантом теории возмущений для вырожденных уровней.

В качестве примера рассмотрим 1-й возбужденный уровень ($n = 2$) атома водорода. Согласно § 35 ему соответствуют следующие четыре линейно независимых состояния:

$$\begin{aligned} |nlm\rangle &= |200\rangle = R_{20}(r)Y_{00}, \\ |210\rangle &= R_{21}(r)Y_{10}(\theta), \\ |211\rangle &= R_{21}(r)Y_{11}(\theta, \varphi), \\ |21, -1\rangle &= R_{21}(r)Y_{1,-1}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (51.42)$$

Легко видеть, что секулярное уравнение (49.40) для оператора возмущения (51.35) принимает вид

$$\begin{vmatrix} \Delta\varepsilon & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{21} & \Delta\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta\varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (51.43)$$

Прямые вычисления недиагональных матричных элементов дают (см. упр. 9.13)

$$V_{12} = V_{21} = -3|e|a\mathcal{E}_0, \quad (51.44)$$

e — заряд электрона, a — атомная единица длины. Корнями секулярного уравнения (51.43) являются

$$\Delta\varepsilon_1 = V_{12}, \quad \Delta\varepsilon_2 = -V_{12}, \quad \Delta\varepsilon_3 = 0, \quad \Delta\varepsilon_4 = 0. \quad (51.45)$$

Следовательно, исходный уровень с энергией ε_0 расщепляется в электрическом поле на три уровня с энергиями:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_0 - 3|e|a\mathcal{E}_0, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_0 - 3|e|a\mathcal{E}_0, \quad \varepsilon_3 = \varepsilon_0. \quad (51.46)$$

Энергии ε_1 соответствует состояние

$$\varphi_1 = 2^{-1/2}(|200\rangle + |210\rangle), \quad (51.47)$$

энергии ε_2 соответствует состояние

$$\varphi_2 = 2^{-1/2}(|200\rangle - |210\rangle), \quad (51.48)$$

а уровень с энергией ε_3 двукратно вырожден — ему отвечают две линейно независимые функции:

$$|21\ 1\rangle \quad \text{и} \quad |21, -1\rangle. \quad (51.49)$$

§ 52. Магнитные и электрические свойства вещества

Главная цель данного параграфа — показать на конкретных примерах, как «проявляется» квантовая механика отдельных атомов в макроскопических свойствах вещества. При этом мы познакомимся с практическим применением теории возмущений для описания смешанных состояний.

1. Магнитная восприимчивость парамагнетиков и диамагнетиков

Как известно из электродинамики, магнитные свойства вещества принято характеризовать магнитной восприимчивостью χ , которая определяется следующим образом:

$$\chi = -\frac{1}{\mathcal{H}} \frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}}, \quad (52.1)$$

где F — свободная энергия единицы объема вещества в магнитном поле \mathcal{H} . В статистической физике показывается, что свободная

энергия просто связана со статистической суммой $Z(\beta)$ смешанного состояния, в котором находятся атомы вещества:

$$F = -\frac{N}{\beta} \ln Z(\beta), \quad (52.2)$$

N — количество атомов в единице объема.

Рассматривая взаимодействие атомов с магнитным полем в качестве возмущения, мы можем воспользоваться результатами § 50 для вычисления свободной энергии. Согласно (50.39) имеем

$$Z(\beta) = Z_0(\beta) \left(1 - \beta \sum_n \rho_n^{(0)} V_{nn} - \frac{\beta}{2} \sum_{nm} |V_{nm}|^2 \frac{\rho_n^{(0)} - \rho_m^{(0)}}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)}} \right). \quad (52.3)$$

Это есть статистическая сумма атома с точностью до членов $\beta^2 V^2$. Подставляя ее в (52.2) и разлагая логарифм в ряд с точностью до квадратичных членов, получаем

$$F = F_0 + N \sum_n \rho_n^{(0)} V_{nn} - \frac{\beta}{2} \sum_{nm} |V_{nm}|^2 \frac{\rho_m^{(0)} - \rho_n^{(0)}}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)}} + \frac{\beta N}{2} \left(\sum_n \rho_n^{(0)} V_{nn} \right)^2, \quad (52.4)$$

где

$$F_0 = -\frac{N}{\beta} \ln Z_0(\beta) \quad (52.5)$$

— свободная энергия единицы объема вещества при $\mathcal{H} = 0$.

Найдем магнитную восприимчивость вещества в слабом магнитном поле. Согласно (51.6) стационарные состояния изолированного атома в отсутствие магнитного поля можно характеризовать квантовыми числами n, l, s, j, m_j , а энергия состояния определяется квантовыми числами n, j по формуле (51.16).

Согласно (31.14) статистический вес чистого состояния в смешанном состоянии определяется его энергией, причем с увеличением энергии он экспоненциально уменьшается. Поэтому при небольших температурах основной вклад дают состояния с минимальной энергией. Если ограничиться учетом вклада только этих состояний, то для того, чтобы отличить одно состояние от другого, достаточно указать значение квантового числа m_j проекции полного момента на ось квантования. Таким образом, низшему энергетическому уровню изолированного атома соответствуют $2j + 1$

состояний $|m_j\rangle$, каждое из которых имеет статистический вес

$$\rho_{m_j}^{(0)} = 1/(2j + 1), \quad (52.6)$$

Согласно § 51 матрица оператора взаимодействия атома с магнитным полем \mathcal{H} в линейном приближении по \mathcal{H} имеет вид

$$\langle m_j | \widehat{V} | m'_j \rangle = -\mu_0 g \mathcal{H} m_j \delta_{m_j, m'_j}. \quad (52.7)$$

Следовательно, в этом случае

$$\sum_{m_j=-j}^j \rho_{m_j}^{(0)} \langle m_j | \widehat{V} | m_j \rangle = 0, \quad (52.8)$$

а свободная энергия (52.4) с учетом формулы (50.39) принимает вид

$$F = F_0 - \frac{\beta N}{2} \frac{(\mu_0 g \mathcal{H})^2}{2j + 1} \sum_{m_j=-j}^j m_j^2,$$

т. е.

$$F = F_0 - \frac{\beta N}{6} (\mu_0 g \mathcal{H})^2 j(j + 1). \quad (52.9)$$

Подставляя это значение F в (52.1), находим

$$\chi = \frac{\beta N}{3} (\mu_0 g)^2 j(j + 1). \quad (52.10)$$

Следовательно, в линейном приближении по \mathcal{H} магнитная восприимчивость оказывается положительной, что свойственно парамагнетикам. Заметим, что в этом случае χ обратно пропорционально температуре T .

Если $j = 0$, то магнитные свойства вещества связаны с членом в гамильтониане, пропорциональном \mathcal{H}^2 . Рассмотрим вклад этого члена в (52.4). Согласно (42.3) для него имеем

$$N \frac{1}{2j + 1} \sum_{m_j} \langle m_j | \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i [\mathcal{H} \times \mathbf{r}_i]^2 | m_j \rangle = \frac{e^2 \mathcal{H}^2 N}{12mc^2} \sum_i \langle r_i^2 \rangle, \quad (52.11)$$

где $\langle r_i^2 \rangle$ — дисперсия координатного распределения i -го электрона на низшем энергетическом уровне атома (здесь мы воспользовались результатом упр. 11.18). Отсюда находим с точностью до членов \mathcal{H}^2 :

$$F = F_0 + \frac{e^2 \mathcal{H}^2 N}{12mc^2} \sum_i \langle r_i^2 \rangle. \quad (52.12)$$

Подставляя в (52.1), получаем

$$\chi = -\frac{e^2 N}{6\pi c^2} \sum_i \langle r_i^2 \rangle. \quad (52.13)$$

Отрицательный знак χ говорит о том, что квадратичный по \mathcal{H} член в гамильтониане ответствен за диамагнитные свойства вещества. При этом \mathcal{H} не зависит от температуры.

2. Теория диэлектрической восприимчивости

Теперь обратимся к электрическим свойствам диэлектриков. Согласно электродинамике диэлектрическая восприимчивость (коэффициент поляризации) вещества определяется соотношением

$$\varkappa = -\frac{1}{\mathcal{E}} \frac{\partial F}{\partial \mathcal{E}}, \quad (52.14)$$

где F — свободная энергия единицы объема вещества в электрическом поле \mathcal{E} . Следовательно, мы опять можем воспользоваться формулой (52.4) для нахождения свободной энергии, если известна матрица оператора возмущения. Будем считать, что все энергетические уровни атома имеют определенную четность. Как было показано в § 51, в этом случае все диагональные элементы матрицы оператора возмущения равны нулю, а поэтому диэлектрические свойства определяются недиагональными элементами. В этом случае (52.4) принимает вид

$$F = F_0 - \frac{N}{2} \sum_{\substack{nm \\ n \neq m}} |V_{nm}|^2 \frac{\rho_m^{(0)} - \rho_n^{(0)}}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)}}, \quad (52.15)$$

где

$$V_{nm} = -e\mathcal{E} \langle n | \hat{z} | m \rangle. \quad (52.16)$$

Если температура такова, что заселено только основное ($n = 0$) состояние, то

$$\rho_n^{(0)} = \delta_{n0} \quad (52.17)$$

и (52.15) сводится к

$$F = F_0 + N e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle 0 | \hat{z} | m \rangle|^2}{\varepsilon_0^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)}}. \quad (52.18)$$

Подставляя это значение свободной энергии в (52.14), получаем

$$\varkappa = 2e^2 N \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle 0 | \hat{z} | m \rangle|^2}{\varepsilon_m^{(0)} - \varepsilon_0^{(0)}}. \quad (52.19)$$

Поскольку $\varepsilon_m^{(0)} > \varepsilon_0^{(0)}$, диэлектрическая восприимчивость всегда положительна. Как и диамагнитная восприимчивость, \varkappa не зависит от температуры.

Диэлектрическая восприимчивость вещества, отнесенная к одному атому ($\varkappa \rightarrow \varkappa/N$) называется *поляризуемостью* атома данного вещества.

Упражнения к лекции 15

15.1. Показать, что суммарный полный момент количества движения двух электронов в атоме гелия есть интеграл движения, а суммарный орбитальный момент и суммарный спин, вообще говоря, не сохраняются. Взаимодействие каждого электрона с ядром взять в виде

$$\hat{V}(r) = -\frac{2e^2}{r} + \frac{e^2 \hbar^2}{\mu^2 c^2 r^3} (\hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{1}}),$$

а взаимодействие электронов друг с другом — в виде

$$\hat{V}_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

Движением ядра пренебречь.

15.2. Бесспиновая частица движется в кулоновском поле. Найти расщепление энергетического уровня с $n = 2$ при наложении слабых однородных взаимно перпендикулярных электрического и магнитного полей.

15.3. Найти расщепление энергетического уровня атома водорода с $n = 3$ при помещении его в однородное электрическое поле. Тонкой структурой спектра пренебречь.

15.4. Атом, находящийся внутри кристалла, испытывает действие аксиально-симметричного электрического поля вида $\Delta V = f(r)P_4(\cos \theta)$. Как расщепится уровень атома с полным моментом J за счет этого взаимодействия? Показать, что центр тяжести новых уровней совпадает с положением невозмущенного уровня (центр тяжести системы уровней определяется как их

средняя энергия, причем статистический вес каждого уровня равен кратности его вырождения).

15.5. Рассчитать расщепление уровней сверхтонкой структуры низшего состояния атома водорода (см. упр. 14.6) при помещении его в постоянное однородное магнитное поле \mathcal{H} . При каком значении напряженности \mathcal{H} это поле можно считать слабым (сильным)?

15.6. Вычислить напряженность магнитного поля, создаваемого в центре атома водорода при движении электрона в состояниях $2p$.

15.7. Найти электрический квадрупольный момент основного состояния ядра ^{17}F , считая, что (согласно одночастичной модели оболочек) оно представляет собой «инертный» неподвижный остов с нулевым спином, образованный ядром ^{16}O , в поле которого движется протон в состоянии $1d_{5/2}$. Потенциал взаимодействия протона с остовом считать осцилляторным с параметром $\hbar\omega = 16$ МэВ. Найти также квадрупольный момент возбужденного состояния $1d_{3/2}$.

15.8. Вычислить диамагнитную восприимчивость атома гелия, используя волновую функцию основного состояния, найденную в § 46.

15.9. Оценить поляризуемость атома водорода, учитывая только члены, отвечающие первому возбужденному уровню. Показать, что найденное значение является нижней оценкой поляризуемости. Как получить верхнюю оценку?