

в гамильтониане. Подчеркнем, что этот член присутствует независимо от наличия или отсутствия внешнего поля; он носит название спин-орбитального взаимодействия. Радиальная функция  $\xi(r)$  связана с центральным полем, в котором движется частица.

### § 5 АТОМ ВОДОРОДА

В оставшейся части данной главы мы рассмотрим структуру атомов в качестве иллюстрации следствий инвариантности по отношению к группе  $\mathcal{R}_3$  и введения понятия спина. Начнем с атома водорода в нерелятивистском подходе, когда можно рассматривать движение электрона в поле фиксированного сферически-симметричного кулоновского потенциала  $V(r) = -e^2/r$ , создаваемого протоном (ядром атома водорода). Без учета спина волновые функции будут иметь вид (гл. 7, § 5)

$$\psi_{nlm_l} = u_{nl}(r) Y_m^{(l)}(\theta, \varphi).$$

Решение дифференциального уравнения задачи на собственные значения [уравнения (7.60)] приводит (см. любой учебник по квантовой механике) к следующему выражению для уровней энергии электрона:

$$E_{nl} = -m_e e^4 / 2\hbar^2 n^2,$$

где  $n=1, 2, \dots$ , а  $l=0, 1, \dots, (n-1)$ . Нам не понадобится точная форма радиальной волновой функции  $u_{nl}(r)$ . Несколько низших уровней энергии показаны на рис. 8.1, a, где использованы общепринятые спектроскопические обозначения, в которых символы  $s, p, d, f, g$  и т. д. соответствуют состояниям с  $l=0, 1, 2, 3, 4$  в том же порядке. (Вырождение состояний с одинаковыми  $n$ , но разными  $l$  обусловлено не вращательной симметрией, а наличием весьма абстрактной группы симметрии относительно вращений в четырехмерном пространстве. Кратко об этом будет сказано в т. 2, гл. 19.) Для каждой разрешенной комбинации  $nl$  имеется  $(2l+1)$ -кратное вырождение, описываемое индексом  $m_l$ . Если приписать электрону спин  $1/2$ , но не учитывать спин-орбитальное взаимодействие, то кратность вырождения возрастет еще вдвое соответственно значениям проекции спина  $m_s = \pm 1/2$ . Так, например, уровень  $2p$  шестикратно вырожден; ему соот-

ветствуют значения  $m_l = \pm 1, 0$  и  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ , и волновые функции вида (8.21).

Включим теперь в гамильтониан спин-орбитальное слагаемое (8.26), но не будем учитывать внешнее поле. Учи-

$3s\ 3p\ 3d$

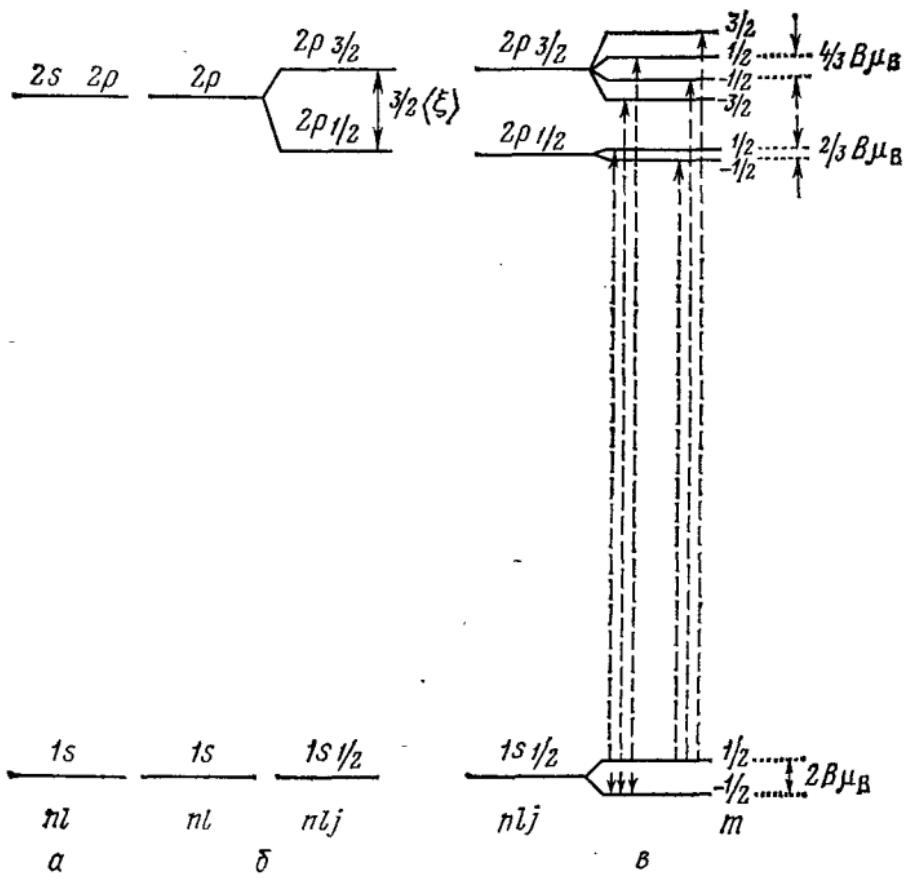


Рис. 8.1.

тывая, что  $\mathbf{j}^2 = (\mathbf{l} + \mathbf{s})^2 = \mathbf{l}^2 + \mathbf{s}^2 + 2(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})$ , можно переписать спин-орбитальное взаимодействие в виде

$$\xi(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2} \xi(r) (\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2). \quad (8.27)$$

Поскольку интенсивность этого взаимодействия мала по сравнению с разностью энергий  $E_{nl}$ , достаточно учесть его влияние лишь в первом порядке теории возмущений для каждого вырожденного уровня  $E_{nl}$  (гл. 5, § 8). Если

вместо базиса  $m_l m_s$  в пространстве вырожденных состояний (при данных  $nl$ ) мы выберем связанный базис  $jm$ , определенный в формуле (8.24), то получим

$$\xi(r)(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) \Psi(lsjm) = \frac{1}{2} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \xi(r) \Psi(lsjm).$$

Поскольку функция  $\xi(r)$  инвариантна при вращениях, она не приведет к перемешиванию состояний с разными  $l$ , так что сдвиг энергии, обусловленный спин-орбитальным взаимодействием, дается выражением

$$\Delta_{nlj} = \frac{1}{2} \langle \xi \rangle_{nl} \left\{ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right\}; \quad (8.28)$$

здесь

$$\langle \xi \rangle_{nl} = \int_0^{\infty} u_{nl}^2(r) \xi^2(r) r^2 dr$$

есть радиальный интеграл. Например, шестикратно вырожденный  $2p$ -уровень расщепляется на два: на четырехкратно вырожденный уровень с  $j=3/2$ , сдвинутый на величину  $\Delta=1/2 \langle \xi \rangle_{2p}$ , и на двукратно вырожденный уровень с  $j=1/2$ , сдвинутый на  $\Delta=-\langle \xi \rangle_{2p}$ .

Расщепление  $2p$ -уровня показано на рис. 8.1, б. Точно так же любой уровень с  $l \neq 0$  расщепится на два уровня с  $j=l \pm 1/2$ ; следовательно, наблюдаемые в спектре линии излучения и поглощения будут выглядеть как дублетные линии. Например, переход  $1s \rightarrow 2p$  (первая линия серии Лаймана) с теоретическим значением энергии  $(1-1/4)m_le^4/2\hbar \approx 82\,000 \text{ см}^{-1}$  в действительности наблюдается в виде дублета с расщеплением  $\sim 0,4 \text{ см}^{-1}$ , которое, как можно показать, согласуется с теоретическим значением  $3/2 \langle \xi \rangle_{2p}$ . В более тяжелых атомах этот эффект выражен гораздо сильнее.

Рассмотрим теперь влияние однородного внешнего магнитного поля и выберем ось  $z$  вдоль направления поля. В этом случае в силу формул (8.12) и (8.25) к гамильтониану добавляется член

$$(\mathbf{l}_z + 2\mathbf{s}_z) B \mu_B. \quad (8.29)$$

Волновые функции в виде произведений (8.21) с определенными  $m_l$  и  $m_s$  будут собственными функциями оператора (8.29); как мы видели, спин-орбитальное взаимодей-

ствие (8.27) перемешивает эти функции. Таким образом, слагаемые (8.27) и (8.29) играют противоположные роли: первое из них стремится связать  $l$  и  $s$  в определенное результирующее  $j$ , а второе — напротив, стремится разделить их и оставить волновые функции в виде простых произведений с определенными  $m_l$  и  $m_s$ . Мы остановимся далее лишь на случае слабого поля, когда поле  $B$  настолько мало, что расщепление, вызванное членом (8.29), намного меньше расщепления, вызванного членом (8.27). В этом пределе действие магнитного поля сводится к снятию  $(2j+1)$ -кратного вырождения уровней  $nlj$ , обусловленных спин-орбитальным взаимодействием. Оператор (8.29) инвариантен относительно группы  $\mathcal{R}_2$  вращений вокруг оси  $z$ , и потому вырождение снимается до расщепления на синглетные уровни, соответствующие одномерным неприводимым представлениям группы  $\mathcal{R}_2$  и отмеченные индексом  $m=j, j-1, \dots, -j$ . Здесь мы находим пример возмущения, нарушающего симметрию, о котором в общих чертах говорилось в гл. 5, § 8. Чтобы найти сдвиг уровня энергии при каждом  $m$ , следует вычислить среднее значение

$$\langle jm | l_z + 2s_z | jm \rangle.$$

Мы пользуемся здесь обозначениями, введенными в гл. 5 после формулы (5.8), с тем дополнительным упрощением, что опущен символ  $\Psi$  и оставляются лишь существенные индексы  $jm$ .

Рассуждения, подобные проведенным в гл. 7, § 4, п. Е, показывают, что  $l$  и  $s$  — векторные операторы и, значит, сумма  $l_z + 2s_z$  тоже есть компонента векторного оператора. По теореме Вигнера — Эккарта [формула (7.53)] матричные элементы этого оператора пропорциональны матричным элементам любого другого векторного оператора (гл. 7, § 4, п. Ж). Поэтому, в частности,

$$\langle jm | l_z + 2s_z | jm \rangle = A, \quad \langle jm | l_z | jm \rangle = m A_j, \quad (8.30)$$

где  $A_j$  — константа, не зависящая от  $m$ . Простейший способ вычислить эту константу состоит в том, чтобы прежде всего выбрать максимальное значение  $m=l+\frac{1}{2}$ , что возможно лишь при  $j=l+\frac{1}{2}$ , причем в этом случае волновая функция представляется в виде простого произведения с  $m_l=l$ ,  $m_s=\frac{1}{2}$ . Тогда из равенства (8.30)

следует, что

$$A_{l+1/2} = (l+1)/(l+1/2). \quad (8.31)$$

Чтобы найти  $A_{l-1/2}$ , рассмотрим два возможных состояния с  $m=l-1/2$ . В связанном базисе этим состояниям соответствуют значения индекса  $j=l+1/2$  и  $j=l-1/2$ , тогда как в мультиплекативном базисе — значения индексов  $m_l=l$ ,  $m_s=-1/2$  и  $m_l=l-1$ ,  $m_s=+1/2$ . Не рассматривая общего преобразования между этими двумя базисами, мы можем найти искомую константу, приравняв друг другу следы оператора  $\mathbf{l}_z + 2\mathbf{s}_z$ , вычисленные в обоих базисах, и применив равенство (8.30):

$$l+2\left(-\frac{1}{2}\right) + (l-1) + 2\left(\frac{1}{2}\right) = (A_{l+1/2} + A_{l-1/2})\left(l - \frac{1}{2}\right),$$

так что  $A_{l+1/2} + A_{l-1/2} = 2$ . Отсюда, учитывая равенство (8.31), получаем  $A_{l-1/2} = l/(l+1/2)$ . Более общий метод — написать выражение для среднего значения

$$\langle jm | (\mathbf{l} + 2\mathbf{s}) \cdot \mathbf{j} | jm \rangle = A_j \langle jm | \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} | jm \rangle = j(j+1) A_j \quad (8.32)$$

и затем вычислить в левой части скалярное произведение

$$(\mathbf{l} + 2\mathbf{s}) \cdot \mathbf{j} = \mathbf{l}^2 + 2\mathbf{s}^2 + 3\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \frac{3}{2} \mathbf{j}^2 - \frac{1}{2} \mathbf{l}^2 + \frac{1}{2} \mathbf{s}^2.$$

Таким образом, если использовать обозначение  $nlj$ , уровень  $1s_1$ , расщепится на два уровня с  $m=\pm 1/2$ , сдвинутых по энергии на  $\pm 1$  в единицах  $B\mu_B$ . Уровень  $2p_1$ , расщепится тоже на два, но со сдвигом на  $\pm 1/3$ , а уровень  $2p_{3/2}$  — на четыре уровня: два с  $m=\pm 3/2$  и сдвигами  $\pm 2$ , и два — с  $m=\pm 1/2$  и сдвигами  $\pm 2/3$ . Такое расщепление, называемое зеемановским, показано на рис. 8.1, в.

В гл. 5, § 6 были высказаны общие соображения относительно правил отбора дипольного излучения, соответствующих группе  $\mathcal{R}_2$ . Рассмотренный пример показывает, что для излучения, поляризованного в плоскости  $xy$  ( $\Delta m = \pm 1$ ), линия поглощения, соответствующая переходу  $1s \rightarrow 2p$ , расщепляется на шесть линий (рис. 8.1, в). Относительные интенсивности переходов также можно вычислить на основании соображений симметрии (т. 2, приложение 5, § 3).