лочки атома с заполнением данной дырки. В тяжелых атомах основную роль играют при этом переходы дырки из данной оболочки в более высокую (т. е. обратные переходы электронов), сопровождающиеся испусканием рентгеновского кванта. Вероятности этих «радиационных» переходов, а с ними и соответствующая часть ширины уровня, очень быстро — как Z^4 — растут с увеличением атомного номера, но падают (при заданном Z) в последовательности от более к менее глубоким уровням.

Для более легких атомов (и для более высоких уровней) существенную, или даже преобладающую, роль играют безызлучательные переходы, в которых энергия, освобождающаяся при заполнении дырки более высоким электроном, используется для вырывания из атома другого внутреннего электрона (так называемый *эффект Оже*); в результате такого процесса атом остается в состоянии с двумя дырками. Вероятности этих процессов и соответствующий им вклад в ширину уровня, в первом приближении (по $1/Z$), не зависят от атомного номера (см. задачу)[1].

Задача

Найти предельный закон зависимости оже-ширины рентгеновских термов от атомного номера при достаточно больших значениях последнего.

Решение. Вероятность оже-перехода пропорциональна квадрату матричного элемента вида

$$M = \int\int \psi_1'^*\psi_2'^* V\psi_1\psi_2\, dV_1\, dV_2,$$

где ψ_1, ψ_2 и ψ_1', ψ_2' — начальные и конечные волновые функции двух участвующих в переходе электронов, а $V = e^2/r_{12}$ — энергия их взаимодействия. При достаточно больших Z можно считать волновые функции внутренних электронов водородоподобными и пренебречь экранировкой поля ядра другими электронами (водородоподобной является также и волновая функция ионизационного электрона в существенной для интеграла M области в глубине атома). Если производить вычисления, выражая все величины в кулоновых единицах (с постоянной $\alpha = Ze^2$; см. § 36), то единственной зависящей от Z величиной в интеграле M будет $V = 1/Zr_{12}$, так что $M \sim 1/Z$. Вероятность перехода, а с нею и оже-ширина уровня ΔE будет пропорциональна Z^{-2}. Возвращаясь к обычным единицам (кулонова единица энергии есть $Z^2me^4/\hbar^2$), найдем, что ΔE не зависит от Z.

§ 75. Мультипольные моменты

В классической теории электрические свойства системы характеризуются ее мультипольными моментами различных порядков, выражающимися через заряды и координаты частиц. В квантовой теории определения этих величин сохраняют тот же вид, но должны рассматриваться как операторные.

[1]) Для примера укажем, что оже-ширина K-уровня составляет около 1 эВ, а для более высоких уровней достигает значений ~ 10 эВ.

Первым из мультипольных моментов является *дипольный момент*, определяемый как вектор

$$\mathbf{d} = \sum e\mathbf{r}$$

(суммирование производится по всем частицам в системе; индекс, нумерующий частицы, для краткости опускаем). Матрица этого оператора — как и всякого полярного вектора (см. § 30) — имеет отличные от нуля элементы только для переходов между состояниями различной четности. Поэтому, во всяком случае, равны нулю все диагональные элементы. Другими словами, равны нулю средние значения дипольного момента любой системы частиц (например, атома) в стационарных состояниях [1]).

То же самое относится, очевидно, вообще ко всем 2^l-польным моментам с нечетными значениями l. Компоненты такого момента представляют собой полиномы нечетной (l-й) степени по координатам, меняющие — как и компоненты полярного вектора — знак при инверсии координат; поэтому и для них справедливо то же самое правило отбора по четности.

Квадрупольный момент системы определяется как симметричный тензор

$$Q_{ik} = \sum e\,(3x_i x_k - \delta_{ik}\mathbf{r}^2) \tag{75,1}$$

с равной нулю суммой диагональных членов. Определение значений этих величин в том или ином состоянии системы (скажем, атома) требует усреднения оператора (75,1) по соответствующей волновой функции. Это усреднение целесообразно производить в два этапа (ср. § 72).

Обозначим через $\hat{Q}_{ik}$ оператор квадрупольного момента, усредненный по электронным состояниям с заданным значением полного момента J (но не его проекции M_J).

Усредненный таким образом оператор может выражаться лишь через операторы величин, характеризующих состояние атома в целом. Единственным таким вектором является «вектор» $\hat{\mathbf{J}}$. Поэтому оператор $\hat{Q}_{ik}$ должен иметь вид

$$\hat{Q}_{ik} = \frac{3Q}{2J(2J-1)}\left(\hat{J}_i\hat{J}_k + \hat{J}_k\hat{J}_i - \frac{2}{3}\hat{\mathbf{J}}^2\delta_{ik}\right), \tag{75,2}$$

---

[1]) Во избежание недоразумений подчеркнем, что речь идет о замкнутой системе частиц, или о системе частиц в центрально-симметричном внешнем электрическом поле. Так, если рассматривать ядра как «закрепленные», то сделанное общее утверждение справедливо для электронной системы атома, но не молекулы.

Предполагается также, что нет никакого дополнительного («случайного») вырождения уровня энергии, помимо вырождения по направлениям полного момента. В противном случае можно составить такие волновые функции стационарных состояний, которые не обладали бы определенной четностью, и соответствующие им диагональные элементы дипольного момента не должны обращаться в нуль.

где выражение в скобках составлено так, чтобы быть симметричным по индексам i, k и давать нуль при упрощении по этой паре индексов (о смысле коэффициента Q см. ниже). Операторы $\hat{J}_i$ надо понимать здесь как известные нам (§ 27, 54) матрицы по отношению к состояниям с различными значениями M_J; оператор $\hat{\mathbf{J}}^2$ можно, конечно, заменить просто его собственным значением $J(J+1)$.

Поскольку три компоненты момента $\mathbf{J}$ не могут одновременно иметь определенные значения, то то же самое относится и к компонентам тензора Q_{ik}. Для компоненты Q_{zz} имеем

$$\hat{Q}_{zz} = \frac{3Q}{J(2J-1)}\left(\hat{J}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{\mathbf{J}}^2\right).$$

В состоянии с заданными значениями $\mathbf{J}^2 = J(J+1)$ и $J_z = M_J$ имеет определенное значение также и Q_{zz}:

$$Q_{zz} = \frac{3Q}{J(2J-1)}\left[M_J^2 - \frac{1}{3}J(J+1)\right]. \tag{75,3}$$

При $M_J = J$ (момент направлен «целиком» по оси z) имеем $Q_{zz} = Q$; эту величину и называют обычно просто квадрупольным моментом.

При $J = 0$ все элементы матриц момента равны нулю, так что исчезают и операторы (75,2). Они тождественно обращаются в нуль также и при $J = 1/2$. В этом легко убедиться, непосредственно перемножая матрицы Паули (55,7), представляющие собой матрицы компонент всякого момента, равного 1/2.

Это обстоятельство не случайно, а является частным случаем общего правила: тензор 2^l-польного момента (с четным l) отличен от нуля только для состояний системы с полным моментом импульса

$$J \geqslant l/2. \tag{75,4}$$

Тензор 2^l-польного момента есть неприводимый тензор ранга l (см. II, § 41), и условие (75,4) является следствием общих правил отбора по моменту для матричных элементов таких тензоров — условие, при котором могут быть отличны от нуля диагональные матричные элементы (§ 107). Как уже было отмечено выше, правило отбора по четности требует при этом, чтобы l было четным числом.

Следует также учесть, что электрические мультипольные моменты являются чисто «орбитальными» величинами (их операторы не содержат операторов спина). Поэтому, если спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь, так что L и S сохраняются по отдельности, матричные элементы мультипольных моментов подчиняются правилам отбора не только по квантовому числу J, но и по L.

Задачи

1. Найти связь между операторами квадрупольного момента атома в состояниях, отвечающих различным компонентам тонкой структуры уровня (т. е. состояниям с различными значениями J при заданных значениях L и S).

Решение. В состояниях с заданными значениями L и S оператор квадрупольного момента, как чисто орбитальной величины, зависит лишь от оператора $\hat{\mathbf{L}}$ и потому выражается такой же формулой (75,2) с заменой $\hat{\mathbf{J}}$ на $\hat{\mathbf{L}}$ (и с другой постоянной Q). Оператор (75,2) получится из него путем дополнительного усреднения по состоянию с данным значением J:

$$\hat{Q}_{ik} = \frac{3Q_J}{2J(2J-1)}\left[\hat{J}_i\hat{J}_k + \hat{J}_k\hat{J}_i - \frac{2}{3}J(J+1)\delta_{ik}\right] =$$

$$= \frac{3Q_L}{2L(2L-1)}\left[\overline{\hat{L}_i\hat{L}_k} + \overline{\hat{L}_k\hat{L}_i} - \frac{2}{3}L(L+1)\delta_{ik}\right]. \quad (1)$$

Требуется найти связь между коэффициентами Q_J и Q_L. Для этого умножим равенство (1) слева на $\hat{J}_i$ и справа на $\hat{J}_k$ (с суммированием по i и k) и перейдем к собственным значениям диагональных операторов. При этом

$$\hat{J}_i\hat{L}_i\hat{L}_k\hat{J}_k = (\mathbf{JL})^2,$$

где, согласно формуле (31,4),

$$2\mathbf{JL} = J(J+1) + L(L+1) - S(S+1).$$

Произведение же $\hat{J}_i\hat{L}_k\hat{L}_i\hat{J}_k$ преобразуется с помощью формул

$$\{\hat{L}_i, \hat{L}_k\} = ie_{ikl}\hat{L}_l, \qquad \{\hat{J}_i, \hat{L}_l\} = ie_{ilm}\hat{L}_m,$$

подобно тому как это было сделано в задаче к § 29, и дает

$$\hat{J}_i\hat{L}_k\hat{L}_i\hat{J}_k = (\mathbf{JL})^2 - (\mathbf{JL}).$$

Аналогичным образом

$$\hat{J}_i\hat{J}_i\hat{J}_k\hat{J}_k = (\mathbf{J}^2)^2, \qquad \hat{J}_i\hat{J}_k\hat{J}_i\hat{J}_k = \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 1).$$

В результате получим из (1) следующее соотношение:

$$Q_J = Q_L\frac{3(\mathbf{JL})(2\mathbf{JL}-1) - 2J(J+1)L(L+1)}{(J+1)(2J+3)L(2L-1)}. \quad (2)$$

В частности, для $S = 1/2$ эта формула дает

$$Q_J = Q_L \qquad \text{при} \quad J = L + \frac{1}{2},$$

$$Q_J = Q_L\frac{(L-1)(2L+3)}{L(2L+1)} \qquad \text{при} \quad J = L - \frac{1}{2}. \quad (3)$$

2. Выразить квадрупольный момент электрона (заряд $-|e|$) с орбитальным моментом l через средний квадрат его расстояния до центра.

Решение. Мы должны усреднить выражение

$$Q_{zz} = -|e|r^2\left(3\cos^2\theta - 1\right) = -|e|r^2\left(3n_z^2 - 1\right)$$

по состоянию с данным моментом l и проекцией момента $m = l$. Среднее значение углового множителя непосредственно определяется по полученной в задаче к § 29 формуле (в которой надо заменить l_z на l), и в результате найдем

$$Q_l = |e|\overline{r^2}\frac{2l}{2l+3}. \quad (4)$$

Знак этой величины противоположен знаку заряда электрона, как и должно было быть: частица, движущаяся с моментом, направленным вдоль оси z, находится в основном вблизи плоскости $z = 0$ и потому $\overline{\cos^2\theta} < 1/3$.

Для электрона с заданным значением $j = l \pm 1/2$ переход с помощью формул (3) дает

$$Q_j = |e|\overline{r^2}\frac{2j-1}{2j+2}. \qquad (5)$$

3. Определить квадрупольный момент атома (в основном состоянии), в котором все ν электронов сверх заполненных оболочек находятся в эквивалентных состояниях с орбитальным моментом l.

Решение. Поскольку суммарный квадрупольный момент заполненных оболочек равен нулю, оператор квадрупольного момента атома есть сумма

$$\hat{Q}_{ik} = \frac{3|e|\overline{r^2}}{(2l-1)(2l+3)}\sum\left[\hat{l}_i\hat{l}_k + \hat{l}_k\hat{l}_i - \frac{2}{3}\,l(l+1)\,\delta_{ik}\right],$$

взятая по ν внешним электронам (здесь использована формула (4)).

Предположим сначала, что $\nu \leqslant 2l+1$, т. е. заполнена половина или менее мест в оболочке. Тогда по правилу Хунда (§ 67) спины всех ν электронов параллельны (так что $S = \nu/2$). Это значит, что спиновая волновая функция атома симметрична, а потому координатная волновая функция антисимметрична по этим электронам. Следовательно, все электроны должны иметь различные значения m, так что наибольшее возможное значение M_L (и совпадающее с ним L) равно

$$L = (M_L)_{\max} = \sum_{m=l-\nu+1}^{l} m = \frac{1}{2}\nu(2l-\nu+1).$$

Искомое Q_L есть собственное значение Q_{zz} при $M_L = L$. Имеем поэтому

$$Q_L = \frac{6|e|\overline{r^2}}{(2l-1)(2l+3)}\sum_{m=l-\nu+1}^{l}\left[m^2 - \frac{l(l+1)}{3}\right],$$

откуда, после вычисления суммы,

$$Q_L = \frac{2l(2l-2\nu+1)}{(2l-1)(2l+3)}|e|\overline{r^2}. \qquad (6)$$

Окончательный переход от Q_L к Q_J производится по формуле (2).

Случай атома с более чем наполовину заполненной внешней оболочкой сводится к предыдущему путем перехода к рассмотрению дырок вместо электронов; поэтому ответ дается той же формулой (6) с измененным общим знаком (заряд дырки равен $+|e|$), причем под ν надо понимать теперь не число электронов, а число свободных вакансий в оболочке.

§ 76. Атом в электрическом поле

Если поместить атом во внешнее электрическое поле, то его уровни энергии изменяются; это явление называют *эффектом Штарка*.

В атоме, помещенном в однородное внешнее электрическое поле, мы имеем дело с системой электронов, находящихся в аксиально-симметричном поле (поле ядра вместе с внешним полем).