

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

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

3. Определить квадрупольный момент атома (в основном состоянии), в котором все  $\nu$  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

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

взятая по  $\nu$  внешним электронам (здесь использована формула (4)).

Предположим сначала, что  $\nu \leq 2l + 1$ , т. е. заполнена половина или менее мест в оболочке. Тогда по правилу Хунда (§ 67) спины всех  $\nu$  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

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

откуда, после вычисления суммы,

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

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  $\nu$  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).

В связи с этим полный момент импульса атома, строго говоря, перестает сохраняться; сохраняется лишь проекция  $M_z$  полного момента  $\mathbf{J}$  на направление этого поля. Состояния с различными значениями  $M_z$  будут обладать различными энергиями, т. е. электрическое поле снимает вырождение по направлениям момента. Это снятие, однако, неполное: состояния, отличающиеся лишь знаком  $M_z$ , по-прежнему имеют одну и ту же энергию. Действительно, атом в однородном внешнем электрическом поле симметричен по отношению к отражению в любой плоскости, проходящей через ось симметрии (ось, проходящая через ядро в направлении поля; ниже мы выбираем ее в качестве оси  $z$ ). Поэтому состояния, получающиеся друг из друга посредством такого отражения, должны обладать одинаковой энергией. Но при отражении в плоскости, проходящей через некоторую ось, момент импульса относительно этой оси меняет свой знак (направление положительного обхода вокруг оси переходит в отрицательное).

Будем предполагать электрическое поле достаточно слабым — настолько, что обусловленная им дополнительная энергия мала по сравнению с расстояниями между соседними уровнями энергии атома, в том числе по сравнению с интервалами тонкой структуры. Тогда для вычисления смещения уровней в электрическом поле можно воспользоваться теорией возмущений, развитой в § 38, 39. Оператором возмущения является при этом энергия системы электронов в однородном поле  $\mathcal{E}$ , равная

$$V = -\mathbf{d}\mathcal{E} = -\mathcal{E}d_z, \quad (76,1)$$

где  $\mathbf{d}$  — дипольный момент системы. В нулевом приближении уровни энергии вырождены (по направлениям полного момента); однако в данном случае это вырождение несущественно, и при применении теории возмущений можно поступать так, как если бы мы имели дело с невырожденными уровнями. Это следует из того, что в матрице величины  $d_z$  (как и  $z$ -компоненты всякого другого вектора) отличны от нуля только элементы для переходов без изменения  $M_z$  (см. § 29), а потому состояния, отличающиеся значениями  $M_z$ , ведут себя при применении теории возмущений независимо друг от друга.

Смещение уровней энергии в первом приближении определяется соответствующими диагональными матричными элементами возмущения. Однако диагональные матричные элементы дипольного момента равны нулю (§ 75). Поэтому расщепление уровней в электрическом поле является эффектом второго порядка по полю<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Исключение составляет атом водорода, у которого штарк-эффект линеен по полю (см. следующий параграф). Подобно водороду ведут себя в достаточно сильных полях также и атомы других элементов, находящиеся в сильно возбужденных (и потому водородоподобных, см. § 58) состояниях.

Как квадратичная по полю величина, смещение  $\Delta E_n$  уровня  $E_n$  должно выражаться формулой вида

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2} \alpha_{ik}^{(n)} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_k, \quad (76,2)$$

где  $\alpha_{ik}^{(n)}$  — симметричный тензор; выбрав ось  $z$  в направлении поля, получим

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2} \alpha_{zz}^{(n)} \mathcal{E}^2. \quad (76,3)$$

Тензор  $\alpha_{ik}^{(n)}$  представляет собой в то же время *поляризуемость* атома во внешнем электрическом поле. Действительно, понимая в общей формуле (11,16) под параметрами  $\lambda$  компоненты вектора  $\mathcal{E}_i$  и полагая  $\hat{H} = \hat{H}_0 - \mathcal{E}_i d_i$ , найдем, что среднее значение индуцируемого полем дипольного момента атома есть

$$\bar{d}_i^{(n)} = \frac{\partial \Delta E_n}{\partial \mathcal{E}_i}.$$

Подставив сюда (76,2), получим

$$\bar{d}_i^{(n)} = \alpha_{ik}^{(n)} \mathcal{E}_k. \quad (76,4)$$

Вычисление поляризуемости должно производиться по общим правилам теории возмущений. Согласно формуле второго приближения (38,10) имеем

$$\alpha_{ik}^{(n)} = -2 \sum'_m \frac{(d_i)_{nm} (d_k)_{mn}}{E_n - E_m}. \quad (76,5)$$

Поляризуемость атома зависит от его (невозмущенного) состояния, в том числе от квантового числа  $M_J$ . Эта последняя зависимость может быть установлена в общем виде. Значения  $\alpha_{ik}^{(n)}$  для различных значений  $M_J$  можно рассматривать как собственные значения оператора

$$\hat{\alpha}_{ik}^{(n)} = \alpha_n \delta_{ik} + \beta_n \left( \hat{J}_i \hat{J}_k + \hat{J}_k \hat{J}_i - \frac{2}{3} \delta_{ik} \hat{J}^2 \right); \quad (76,6)$$

это есть общий вид симметричного тензора второго ранга, зависящего от вектора  $\hat{J}$  (ср. § 75). Из (76,3) и (76,6) имеем

$$\Delta E_n = -\frac{\mathcal{E}^2}{2} \left\{ \alpha_n + 2\beta_n \left[ M_J^2 - \frac{1}{3} J(J+1) \right] \right\}. \quad (76,7)$$

При суммировании по всем значениям  $M_J$  второй член в фигурных скобках обращается в нуль, так что первый член представляет собой общее смещение «центра тяжести» расщепленного уровня. Отметим также, что, согласно (76,7), уровень с  $J = 1/2$  остается нерасщепленным в согласии с теоремой Крамерса (§ 60).

Если атом находится в неоднородном внешнем поле (мало меняющемся на протяжении размеров атома), то может существо-

вать также и линейный по полю эффект расщепления, связанный с квадрупольным моментом атома. Оператор квадрупольного взаимодействия системы с полем имеет вид, соответствующий классическому выражению квадрупольной энергии (см. II, § 42):

$$\widehat{V} = \frac{1}{6} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_k} \widehat{Q}_{ik}, \quad (76,8)$$

где  $\Phi$  — потенциал электрического поля (подразумеваются значения производных в месте нахождения атома).

### Задачи

1. Определить зависимость штарковского расщепления различных компонент мультиплетного уровня от  $J$ .

Решение. Задачу удобно решать, переставляя порядок наложения возмущений; сначала рассматриваем штарковское расщепление уровня без тонкой структуры, а затем вводим взаимодействие спин—орбита. Поскольку спин атома не взаимодействует с внешним электрическим полем, штарковское расщепление уровня с данным орбитальным моментом  $L$  определяется формулой того же вида (76,2) с тензором  $\widehat{\alpha}_{ik}$ , выражающимся через оператор  $\widehat{L}$  так же, как в (76,6) он выражается через  $\widehat{J}$ :

$$\widehat{\alpha}_{ik} = a\delta_{ik} + b \left( \widehat{L}_i \widehat{L}_k + \widehat{L}_k \widehat{L}_i - \frac{2}{3} \delta_{ik} \widehat{L}^2 \right)$$

(индексы  $n$  везде опускаем). После введения взаимодействия спин—орбита состояния атома должны характеризоваться полным моментом  $J$ . Усреднение оператора  $\widehat{\alpha}_{ik}$  по состояниям с заданным значением момента  $J$  (но не его проекции  $M_J$ ) формально совпадает с усреднением, произведенным в задаче 1 § 75. В результате мы вернемся к формулам (76,6), (76,7) с постоянными  $\alpha$ ,  $\beta$ , выражающимися через постоянные  $a$ ,  $b$  согласно соотношениям

$$\alpha = a, \quad \beta = b \frac{3(JL)[2(JL) - 1] - 2J(J+1)L(L+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}.$$

Тем самым определяется зависимость расщепления от  $J$  (но, разумеется, не от  $L$  и  $S$ , от которых — как от характеристик нерасщепленного терма — зависят также и постоянные  $a$ ,  $b$ ).

2. Определить расщепление дублетного уровня (спин  $S = 1/2$ ) в производном (не слабом) электрическом поле.

Решение. Если величина расщепления не мала по сравнению с интервалом между компонентами дублета, возмущение от электрического поля и взаимодействие спин—орбита должны учитываться одновременно, т. е. оператором возмущения является сумма:

$$\widehat{V} = \widehat{A}\widehat{S}\widehat{L} - \frac{1}{2} \mathcal{E}^2 \left\{ a + 2b \left[ \widehat{L}_z^2 - \frac{1}{3} L(L+1) \right] \right\}$$

(ср. (72,4) и предыдущую задачу). Опустив несущественные для расщепления постоянные члены, перепишем этот оператор в виде (см. (29,11))

$$\widehat{V} = \frac{A}{2} \left[ \widehat{S}_+ \widehat{L}_- + \widehat{S}_- \widehat{L}_+ + 2\widehat{S}_z \widehat{L}_z \right] - b\mathcal{E}^2 \widehat{L}_z^2.$$

При каждом заданном значении  $M \equiv M_J$  собственные значения этого оператора определяются корнями секулярного уравнения, составленного из матрич-

ных элементов по отношению к состояниям  $|M_L M_S\rangle = |M \mp 1/2, \pm 1/2\rangle$ . С помощью формул (27, 12) находим

$$\begin{aligned} \langle M - 1/2, 1/2 | V | M - 1/2, 1/2 \rangle &= \frac{A}{2} \left( M - \frac{1}{2} \right) - b\mathcal{E}^2 \left( M - \frac{1}{2} \right)^2, \\ \langle M + 1/2, -1/2 | V | M + 1/2, -1/2 \rangle &= -\frac{A}{2} \left( M + \frac{1}{2} \right) - b\mathcal{E}^2 \left( M + \frac{1}{2} \right)^2, \\ \langle M - 1/2, 1/2 | V | M + 1/2, -1/2 \rangle &= \frac{A}{2} \left[ \left( L + M + \frac{1}{2} \right) \left( L - M + \frac{1}{2} \right) \right]^{1/2}. \end{aligned}$$

В результате (см. задачу 1 § 39) для смещения уровней получим

$$\Delta E = -b\mathcal{E}^2 M^2 \pm \sqrt{\frac{A^2}{4} \left( L + \frac{1}{2} \right)^2 + b\mathcal{E}^2 (b\mathcal{E}^2 + A) M^2}; \quad (1)$$

здесь опущены все члены, одинаковые для всех компонент расщепляющегося дублета. Эта формула (с обоими знаками перед корнем) относится ко всем уровням с  $|M| \leq L - 1/2$ . Значению  $|M| = L - 1/2$  отвечает лишь одно состояние  $|M_L M_S\rangle$ , и смещение уровня дается просто соответствующим диагональным матричным элементом. С тем же выбором аддитивной постоянной, что и (1), находим

$$\Delta E = \left( \frac{A}{2} + b\mathcal{E}^2 \right) \left( L + \frac{1}{2} \right) - b\mathcal{E}^2 \left( L + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2)$$

(что совпадает с результатом, получаемым по формуле (1) с одним знаком перед корнем).

3. Определить квадрупольное расщепление уровней в аксиально-симметричном электрическом поле<sup>1)</sup>.

Решение. В поле, симметричном относительно оси  $z$ , имеем

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \equiv a, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -2a,$$

остальные вторые производные равны нулю. Оператор (76,8) квадрупольной энергии имеет вид

$$\frac{a}{6} (\hat{Q}_{xx} + \hat{Q}_{yy} - 2\hat{Q}_{zz}) = \frac{Qa}{2J(2J-1)} (\hat{J}^2 - 3\hat{J}_z^2).$$

Заменяя операторы их собственными значениями, получим для смещения уровней

$$\Delta E = a \frac{Q}{2J(2J-1)} [J(J+1) - 3M^2].$$

4. Вычислить поляризуемость атома водорода в основном состоянии.

Решение. Ввиду сферической симметрии  $s$ -состояния тензор поляризуемости сводится к скаляру ( $\alpha_{ik} = \alpha \delta_{ik}$ ), для которого имеем, согласно (76,5),

$$\alpha = -2e^2 \sum_k' \frac{|z_{0k}|^2}{E_0 - E_k}$$

(дипольный момент электрона  $d_z = ez$ ;  $E_0$  — энергия основного уровня). Введем вспомогательный оператор  $b$  согласно определению

$$z = \frac{m}{\hbar} \frac{db}{dt}$$

<sup>1)</sup> Аналогичная задача для произвольного поля — см. задачу 6, § 103.

( $m$  — масса электрона). Тогда  $z_{0k} = (im/\hbar^2) (E_0 - E_k) b_{0k}$  и затем

$$\alpha = \frac{2ime^2}{\hbar^2} \sum_k z_{0k} b_{k0} = \frac{2ime^2}{\hbar^2} (zb)_{00}. \quad (1)$$

Для вычисления этой величины достаточно знать результат действия  $\widehat{b}$  на волновую функцию  $\psi_0(r)$ .

Согласно (9,2) имеем

$$z\psi_0 = \frac{m}{\hbar} \frac{d\widehat{b}}{dt} \psi_0 = \frac{im}{\hbar} (\widehat{H}\widehat{b} - \widehat{b}\widehat{H}) \psi_0.$$

Обозначив функцию  $\widehat{b}\psi_0$  как  $b(r)\psi_0$  и учтя, что  $\psi_0$  удовлетворяет уравнению  $\widehat{H}\psi_0 = E_0\psi_0$ , где  $\widehat{H} = -\hbar^2\Delta/2m + U(r)$ , получим для  $b(r)$  дифференциальное уравнение

$$\frac{1}{2} \psi_0 \Delta b + \nabla b \nabla \psi_0 = iz\psi_0.$$

Подстановкой  $b = \cos \theta f(r)$  (где  $\theta$  — полярный угол в сферических координатах,  $z = r \cos \theta$ ) оно приводится к виду

$$\frac{f''}{2} + \frac{f'}{r} - \frac{f}{r^2} + \frac{\psi_0'}{\psi_0} f' = ir. \quad (2)$$

Его решение должно удовлетворять условию конечности  $f\psi_0$  при  $r \rightarrow 0$  и  $r \rightarrow \infty$ .

Для основного состояния атома водорода  $\psi_0 = \exp(-r/a_B)/\sqrt{\pi}$  ( $a_B = \hbar^2/me^2$  — боровский радиус). Решение уравнения (2), удовлетворяющее поставленному условию, есть  $f = -ira_B(a_B + r/2)$ . По формуле (1) находим теперь <sup>1)</sup>

$$\alpha = \frac{2i}{a_B} (rf \cos^2 \theta)_{00} = \frac{2i}{3a_B} (rf)_{00} = \frac{9}{2} \alpha_B^3.$$

5. Вычислить поляризуемость электрона, находящегося в связанном  $s$ -состоянии в потенциальной яме с радиусом действия сил  $a$  таким, что  $ka \ll 1$ , где  $k = \sqrt{2m|E_0|/\hbar}$ ,  $|E_0|$  — энергия связи электрона.

Решение. Ввиду условия  $ka \ll 1$  при вычислении матричного элемента  $(zb)_{00}$  область внутри ямы можно пренебречь и пользоваться во всем пространстве волновой функцией

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi}} \frac{e^{-\kappa r}}{r},$$

относящейся к области вне ямы (нормировка этой функции тоже учитывает условие  $ka \ll 1$ ; см. об этом подробнее в § 133). Уравнение (2) предыдущей задачи принимает вид

$$\frac{f''}{2} - \kappa f' - \frac{f}{r^2} = ir$$

<sup>1)</sup> В следующем параграфе этот результат будет найден другим путем.

и его решение, удовлетворяющее граничным условиям:  $f = -ir^2/2\kappa$ . Вычисление по формуле (1) приводит к результату:

$$\alpha = \frac{me^2}{4\hbar^2\kappa^4}.$$

## § 77. Атом водорода в электрическом поле

Уровни атома водорода, в отличие от уровней других атомов, в однородном электрическом поле испытывают расщепление, пропорциональное первой степени поля (*линейный эффект Штарка*). Это связано с наличием у водородных термов случайного вырождения, в силу которого состояния с различными значениями  $l$  (при заданном главном квантовом числе  $n$ ) обладают одинаковыми энергиями. Матричные элементы дипольного момента для переходов между этими состояниями отнюдь не равны нулю, а потому секулярное уравнение дает уже в первом приближении отличное от нуля смещение уровней<sup>1)</sup>.

Для вычисления удобно выбрать невозмущенные волновые функции таким образом, чтобы матрица возмущения была диагональна по отношению к каждой группе взаимно вырожденных состояний. Оказывается, что это осуществляется путем квантования атома водорода в параболических координатах. Волновые функции  $\psi_{n,n_z,m}$  стационарных состояний атома водорода в параболических координатах определяются формулами (37,15), (37,16).

Оператор возмущения (энергия электрона в поле  $\mathcal{E}$ ) есть  $\mathcal{E}z = \mathcal{E}(\xi - \eta)/2$  (поле направлено в положительном, а действующая на электрон сила — в отрицательном направлении оси  $z$ )<sup>2)</sup>. Нас интересуют матричные элементы для переходов  $n_1 n_2 m \rightarrow n'_1 n'_2 m'$ , при которых энергия (т. е. главное квантовое число  $n$ ) не меняется. Легко видеть, что из них оказываются отличными от нуля только диагональные матричные элементы

$$\begin{aligned} \int |\psi_{n_1 n_2 m}|^2 \mathcal{E}z dV &= \frac{\mathcal{E}}{8} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (\xi^2 - \eta^2) |\psi_{n_1 n_2 m}|^2 d\varphi d\xi d\eta = \\ &= \frac{\mathcal{E}}{4} \int_0^\infty \int_0^\infty f_{n_1 m}^2(\rho_1) f_{n_2 m}^2(\rho_2) (\rho_1^2 - \rho_2^2) d\rho_1 d\rho_2 \quad (77,1) \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> В нижеследующих вычислениях мы не учитываем тонкой структуры водородных уровней. Поэтому поле должно быть хотя и не сильным (условие применимости теории возмущений), но в то же время таким, чтобы штарковское расщепление было велико по сравнению с тонкой структурой. Обратный случай — см. задачу 1 в IV, § 52.

<sup>2)</sup> В этом параграфе мы пользуемся атомными единицами.