

Усреднение по электронному состоянию производится с помощью волновых функций нулевого¹⁾ приближения. Но в этом приближении величина спина сохраняется; поэтому $S^2 = S(S + 1)$. Волновая же функция есть произведение спиновой функции на координатную; поэтому усреднение моментов L и S производится независимо друг от друга, и мы получаем

$$\overline{LS} = \Lambda n \overline{S} = \Lambda \Sigma.$$

Наконец, среднее значение квадрата орбитального момента L^2 не зависит от спина и представляет собой некоторую характерную для данного (нерасщепленного) электронного термина функцию от r . Все члены, представляющие собой функции от r , не зависящие от J и Σ , могут быть включены в $U(r)$, а член, пропорциональный Σ (или, что то же, Ω), можно включить в выражение $A(r)\Omega$. Таким образом, получаем для эффективной потенциальной энергии формулу

$$U_J(r) = U(r) + A(r)\Omega + B(r)[J(J + 1) - 2\Omega^2]. \quad (83,6)$$

Уровни энергии молекулы могут быть получены отсюда тем же способом, как и в § 82 из формулы (82,5). Разложив $U(r)$ и $A(r)$ в ряд по степеням ξ и сохранив в разложении $U(r)$ члены до второго порядка включительно, а в разложении второго и третьего членов — только члены нулевого порядка, получим уровни энергии в виде

$$E = U_e + A_e \Omega + \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e [J(J + 1) - 2\Omega^2], \quad (83,7)$$

где $A_e = A(r_e)$, B_e — постоянные, характерные для данного (нерасщепленного) электронного термина. Продолжая разложение дальше, мы получили бы еще ряд членов более высоких степеней по квантовым числам; мы не станем выписывать их здесь.

§ 84. Мультиплетные термы. Случай *b*

Перейдем теперь к случаю *b*. Здесь эффект вращения молекулы преобладает над мультиплетным расщеплением. Поэтому в первую очередь мы должны рассмотреть эффект вращения, пренебрегая взаимодействием спин — ось, а уже затем последнее должно быть учтено как возмущение.

У молекулы со «свободным» спином сохраняется не только полный момент J , но и сумма K орбитального момента электронов и момента вращения ядер, связанная с J посредством

$$J = K + S. \quad (84,1)$$

¹⁾ Нулевого как по эффекту вращения молекулы, так и по взаимодействию спин—ось.

Квантовое число K отличает различные состояния вращающейся молекулы со свободным спином, получающиеся из данного электронного терма. Эффективная потенциальная энергия $U_K(r)$ в состоянии с данным значением K определяется, очевидно, той же формулой (82,5), что и для термов с $S = 0$:

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1), \quad (84,2)$$

где K пробегает значения $\Lambda, \Lambda + 1, \dots$

Включение взаимодействия спин — ось приводит к расщеплению каждого терма, вообще говоря, на $2S + 1$ термов (или на $2K + 1$, если $K < S$), отличающихся значениями полного момента J ¹⁾. Согласно общему правилу сложения моментов число J пробегает (при данном K) значения от $K + S$ до $|K - S|$:

$$|K - S| \leq J \leq K + S. \quad (84,3)$$

Для вычисления энергии расщепления (в первом приближении теории возмущений) надо определить среднее значение оператора энергии взаимодействия спин — ось по состоянию нулевого (по этому взаимодействию) приближения. В рассматриваемом случае это означает усреднение как по электронному состоянию, так и по вращению молекулы (при заданном r). В результате первого усреднения получается оператор вида $A(r) \mathbf{n}\hat{S}$, пропорциональный проекции оператора спина на ось молекулы. Далее, усредним этот оператор по вращению молекулы, причем считаем направление вектора спина произвольным; тогда $\overline{\mathbf{n}\hat{S}} = \bar{\mathbf{n}}\hat{S}$. Среднее значение $\bar{\mathbf{n}}$ есть вектор, который в силу соображений симметрии должен иметь то же направление, что и «вектор» \hat{K} — единственный вектор, характеризующий вращение молекулы. Таким образом, можно написать

$$\bar{\mathbf{n}} = \text{const } \hat{K}.$$

Коэффициент пропорциональности легко определить, умножив обе стороны этого равенства на \hat{K} и заметив, что собственные значения $\mathbf{n}\hat{K} = \Lambda$ (см. (82,4)), $\hat{K}^2 = K(K+1)$. Таким образом,

$$\mathbf{n}\hat{S} = \frac{\Lambda}{K(K+1)} \hat{K}\hat{S}.$$

Наконец, собственное значение произведения \mathbf{KS} , согласно общей формуле (31,3), равно

$$\mathbf{KS} = \frac{1}{2} [J(J+1) - K(K+1) - S(S+1)]. \quad (84,4)$$

¹⁾ В случае b проекция \mathbf{nS} спина на ось молекулы не имеет определенного значения, так что квантового числа Σ (и Ω) не существует.

В результате мы приходим к следующему выражению для искомого среднего значения энергии взаимодействия спин — ось:

$$A(r) \frac{\Lambda}{2K(K+1)} [J(J+1) - S(S+1) - K(K+1)] = \\ = A(r) \frac{\Lambda}{2K(K+1)} (J-S)(J+S+1) - \frac{1}{2} A(r) \Lambda.$$

Это выражение должно быть прибавлено к энергии (84,2). При этом член $\frac{1}{2} A(r) \Lambda$, как не зависящий от K и J , может быть включен в $U(r)$, так что окончательно для эффективной потенциальной энергии получаем выражение

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1) + A(r)\Lambda \frac{(J-S)(J+S+1)}{2K(K+1)}. \quad (84,5)$$

Разложение по степеням $\xi = r - r_e$ приводит обычным образом к выражению для уровней энергии молекулы в случае *b*:

$$E = U_e + \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e K(K+1) + A_e \Lambda \frac{(J-S)(J+S+1)}{2K(K+1)}. \quad (84,6)$$

Как уже указывалось в предыдущем параграфе, у Σ -термов взаимодействие спин — орбита не приводит в первом приближении к мультиплетному расщеплению и для определения тонкой структуры надо учесть взаимодействие спин — спин, оператор которого квадратичен по спинам электронов. Нас интересует сейчас не самый этот оператор, а результат его усреднения по электронному состоянию молекулы, подобно тому как это было сделано для оператора взаимодействия спин — орбита. Из соображений симметрии очевидно, что искомым усредненным оператором должен быть пропорционален квадрату проекции полного спина молекулы на ось, т. е. может быть написан в виде

$$\alpha(r) (\widehat{S}_n)^2, \quad (84,7)$$

где $\alpha(r)$ — опять некоторая характерная для данного электронного терма функция расстояния r (симметрия допускает также член, пропорциональный \widehat{S}^2 ; он не представляет, однако, интереса, так как абсолютная величина спина есть просто постоянная). Мы не станем здесь останавливаться на выводе громоздкой общей формулы для расщепления, обусловливаемого оператором (84,7); в задаче 1 к этому параграфу приведен вывод формулы для триплетных Σ -термов.

Особый случай представляют дублетные Σ -термы. Согласно теореме Крамерса (§ 60) у системы частиц с полным спином $S = 1/2$ двукратное вырождение непременно остается даже при полном учете внутренних релятивистских взаимодействий в си-

стеме. Поэтому ${}^2\Sigma$ -термы остаются нерасщепленными даже при учете (в любом приближении) взаимодействий как спин — орбита, так и спин — спин.

Расщепление получилось бы здесь лишь при учете релятивистского взаимодействия спина с вращением молекулы; этот эффект очень мал. Усредненный оператор этого взаимодействия должен, очевидно, иметь вид $\gamma \widehat{K} \widehat{S}$, и его собственные значения определяются формулой (84,4), в которой надо положить $S = 1/2$, $J = K \pm 1/2$. В результате получим для ${}^2\Sigma$ -термов формулу

$$E = U_e + \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e K(K+1) \pm \frac{\gamma}{2} \left(K + \frac{1}{2} \right) \quad (84,8)$$

(в U_e мы включили постоянную — $\gamma/4$).

Задачи

1. Определить мультиплетное расщепление ${}^3\Sigma$ -терма в случае *b* (*H. Kramers*, 1929).

Решение. Искомое расщепление определяется оператором (84,7), который должен быть усреднен по вращению молекулы. Пишем его в виде $\alpha_e n_i n_k \widehat{S}_i \widehat{S}_k$, где обозначено $\alpha_e = \alpha(r_0)$. Поскольку S — сохраняющийся вектор, то усредняться должно только произведение $n_i n_k$. Согласно аналогичной формуле, полученной в задаче к § 29, имеем

$$\overline{n_i n_k} = -\frac{\widehat{K}_i \widehat{K}_k + \widehat{K}_k \widehat{K}_i}{(2K-1)(2K+3)} + \dots;$$

здесь не выписаны члены (пропорциональные δ_{ik}), которые дали бы в энергии вклад, не зависящий от J и потому не приводящий к интересующему нас расщеплению. Таким образом, расщепление определяется оператором

$$-\frac{\alpha_e}{(2K-1)(2K+3)} \widehat{S}_i \widehat{S}_k (\widehat{K}_i \widehat{K}_k + \widehat{K}_k \widehat{K}_i).$$

Поскольку \widehat{S} коммутативен с \widehat{K} , то

$$\widehat{S}_i \widehat{S}_k \widehat{K}_i \widehat{K}_k = \widehat{S}_i \widehat{K}_i \widehat{S}_k \widehat{K}_k = (SK)^2,$$

где собственное значение SK дается формулой (84,4). Далее, имеем

$$\begin{aligned} \widehat{S}_i \widehat{S}_k \widehat{K}_k \widehat{K}_i &= \widehat{S}_i \widehat{S}_k \widehat{K}_i \widehat{K}_k + i \widehat{S}_i \widehat{S}_k e_{hikl} \widehat{K}_l = \\ &= (SK)^2 - \frac{1}{2} (\widehat{S}_i \widehat{S}_k - \widehat{S}_k \widehat{S}_i) i e_{ihk} \widehat{K}_l = (SK)^2 + \frac{1}{2} e_{ihk} e_{ihkm} \widehat{S}_m \widehat{K}_l = \\ &= (SK)^2 + SK. \end{aligned}$$

Трем компонентам E_K триплета ${}^3\Sigma$ ($S=1$) соответствуют $J=K$, $K \pm 1$. Для интервалов между этими компонентами получим значения

$$E_{K+1} - E_K = -\alpha_e \frac{K+1}{2K+3}, \quad E_{K-1} - E_K = -\alpha_e \frac{K}{2K-1}.$$

2. Определить энергию дублетного термина (с $\Lambda \neq 0$) для случаев, промежуточных между *a* и *b* (*E. Hill, J. van Vleck, 1928*).

Решение. Поскольку вращательная энергия и энергия взаимодействия спин—ось предполагаются одного порядка величины, то их надо рассматривать в теории возмущений одновременно, так что оператор возмущения имеет вид ¹⁾

$$\widehat{V} = B_e \widehat{K}^2 + A_e n \widehat{S}.$$

В качестве волновых функций нулевого приближения удобно пользоваться волновыми функциями состояний, в которых имеют определенное значение моменты K и J (т. е. функции случая *b*). Поскольку для дублетного термина $S = 1/2$, то при данном J квантовое число K может иметь значения $K = J \pm 1/2$. Для составления секулярного уравнения надо вычислить матричные элементы $\langle nSKJ | V | nSK'J \rangle$ (n обозначает совокупность квантовых чисел, определяющих электронный терм), где K, K' принимают указанные значения. Матрица оператора \widehat{K}^2 диагональна (диагональные элементы равны $K(K+1)$). Матричные же элементы от (nS) вычисляются с помощью общей формулы (109,5) (в которой роль j_1, j_2, J играют S, K, J); приведенные матричные элементы от n даются формулами (87,4). В результате вычисления получим секулярное уравнение

$$\begin{vmatrix} B_e(J+1/2)(J+3/2) - A_e \frac{\Lambda}{2J+1} - E^{(1)} & \frac{A_e}{2J+1} \sqrt{(J+1/2)^2 - \Lambda^2} \\ \frac{A_e}{2J+1} \sqrt{(J+1/2)^2 - \Lambda^2} & B_e(J+1/2)(J-1/2) + A_e \frac{\Lambda}{2J+1} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0.$$

Решив это уравнение и сложив $E^{(1)}$ с невозмущенной энергией, получим

$$E = U_e + \hbar\omega_e(v+1/2) + B_e J(J+1) \pm \sqrt{B_e^2(J+1/2)^2 - A_e B_e \Lambda + A_e^2/4}$$

(в U_e включена постоянная $B_e/4$). Случаю *a* соответствует $A_e \gg B_e J$, а случаю *b* — обратное неравенство.

3. Определить интервалы между компонентами триплетного уровня $^3\Sigma$ в случае, промежуточном между *a* и *b*.

Решение. Как и в задаче 2, вращательная энергия и энергия взаимодействия спин—спин рассматриваются в теории возмущений одновременно. Оператор возмущения имеет вид

$$\widehat{V} = B_e \widehat{K}^2 + \alpha_e (n\widehat{S})^2.$$

В качестве волновых функций нулевого приближения пользуемся функциями случая *b*. Матричные элементы $\langle K | nS | K' \rangle$ (все индексы, по которым матрица диагональна, опускаем) вычисляем снова по формулам (109,5) и (87,4), на этот раз с $\Lambda = 0, S = 1$. Отличными от нуля будут элементы вида

$$\langle J | nS | J-1 \rangle = \sqrt{\frac{J+1}{2J+1}}, \quad \langle J | nS | J+1 \rangle = \sqrt{\frac{J}{2J+1}}.$$

¹⁾ Усреднение по колебаниям должно быть произведено до усреднения по вращению. Поэтому мы заменили (ограничиваясь первыми членами разложения по ξ) функции $B(r)$ и $A(r)$ значениями B_e, A_e . Невозмущенные уровни энергии: $E^{(0)} = U_e + \hbar\omega_e(v+1/2)$.

При данном J число K может иметь значения $K = J, J \pm 1$. Для матричных элементов $\langle K | V | K' \rangle$ находим

$$\langle J | V | J \rangle = B_e J (J + 1) + \alpha_e, \quad \langle J - 1 | V | J - 1 \rangle = B_e (J - 1) J + \alpha_e \frac{J + 1}{2J + 1},$$

$$\langle J + 1 | V | J + 1 \rangle = B_e (J + 1) (J + 2) + \alpha_e \frac{J}{2J + 1},$$

$$\langle J - 1 | V | J + 1 \rangle = \langle J + 1 | V | J - 1 \rangle = \alpha_e \sqrt{\frac{J (J + 1)}{2J + 1}}.$$

Мы видим, что между состояниями с $K = J$ и состояниями с $K = J \pm 1$ нет переходов. Поэтому один из уровней есть просто $E_1 = \langle J | V | J \rangle$. Два других (E_2, E_3) получаются в результате решения квадратного секулярного уравнения, составленного из матричных элементов для переходов между состояниями $J \pm 1$. Интересуясь лишь относительным расположением компонент триплета, вычтем из всех трех энергий $E_{1,2,3}$ постоянную α_e . В результате получим

$$E_1 = B_e J (J + 1),$$

$$E_{2,3} = B_e (J^2 + J + 1) - \frac{\alpha_e}{2} \pm \sqrt{B_e^2 (2J + 1)^2 - \alpha_e B_e + \frac{\alpha_e^2}{4}}.$$

В случае b (α мало), рассматривая три уровня с одинаковыми K и различными J ($J = K, K \pm 1$), получим снова формулы, найденные в задаче 1.

§ 85. Мультиплетные термы. Случаи c и d

Кроме случаев связи a и b и промежуточных между ними существуют также и другие типы связи. Происхождение этих типов заключается в следующем. Возникновение квантового числа Λ связано, в конечном итоге, с электрическим взаимодействием обоих атомов в молекуле, приводящим к аксиальной симметрии задачи об определении электронных термов (об этом взаимодействии в молекуле говорят, как о связи орбитального момента с осью). Мерой величины этого взаимодействия являются расстояния между термами с различными значениями Λ . Во всем предыдущем это взаимодействие молчаливо предполагалось настолько сильным, что эти расстояния велики как по сравнению с интервалами в мультиплетном расщеплении, так и по сравнению с интервалами вращательной структуры термов. Существуют, однако, и обратные случаи, когда взаимодействие орбитального момента с осью сравнимо или даже мало по сравнению с другими эффектами; в таких случаях, разумеется, нельзя говорить, ни в каком приближении, о сохранении проекции орбитального момента на ось, так что число Λ теряет смысл.

Если связь орбитального момента с осью мала по сравнению со связью спин — орбита, то говорят о *случае с*. Он осуществляется в молекулах, содержащих атом редкоземельного элемента. Эти