

Определяя диагональные матричные элементы от n_z согласно выведенным в тексте формулам, находим, что в случае a расщепление уровней определяется формулой¹⁾

$$\Delta E = -\mathcal{E} dM_J \frac{\Omega}{J(J+1)}.$$

2. То же, но для термина, относящегося к случаю b (причем $\Lambda \neq 0$).
Решение. Тем же способом находим

$$\Delta E = -\mathcal{E} dM_J \Lambda \frac{J(J+1) - S(S+1) + K(K+1)}{2K(K+1)J(J+1)}.$$

3. То же для термина ${}^1\Sigma$.

Решение. При $\Lambda = 0$ линейный эффект отсутствует, и надо обратиться ко второму приближению теории возмущений. При суммировании в общей формуле (38,10) достаточно оставить лишь члены, соответствующие переходам между вращательными компонентами данного электронного термина (в других членах стоящие в знаменателях разности энергии велики). Таким образом, находим

$$\Delta E = d^2 \mathcal{E}^2 \left\{ \frac{|\langle KM_K | n_z | K-1, M_K \rangle|^2}{E_K - E_{K-1}} + \frac{|\langle KM_K | n_z | K+1, M_K \rangle|^2}{E_K - E_{K+1}} \right\},$$

где $E_K = BK(K+1)$. Простое вычисление приводит к результату

$$\Delta E = \frac{d^2 \mathcal{E}^2}{B} \frac{[K(K+1) - 3M_K^2]}{2K(K+1)(2K-1)(2K+3)}.$$

§ 88. Λ -удвоение

Двукратное вырождение термов с $\Lambda \neq 0$ (§ 78) является в действительности приближенным. Оно имеет место лишь постольку, поскольку мы пренебрегаем влиянием вращения молекулы на электронное состояние (а также высшими приближениями по взаимодействию спин — орбита), как это делалось во всей предыдущей теории. Учет взаимодействия между электронным состоянием и вращением приводит к расщеплению термина с $\Lambda \neq 0$ на два близких уровня. Это явление называют Λ -удвоением (E. Hill, J. van Vleck, R. Kronig, 1928).

Количественное рассмотрение этого эффекта начнем снова с синглетных термов ($S = 0$). Вычисление энергии вращательных уровней мы провели (в § 82) в первом приближении теории возмущений, определяя диагональные матричные элементы (среднее значение) оператора

$$B(r)(\hat{K} - \hat{L})^2.$$

¹⁾ Может показаться, что здесь имеется противоречие с общим утверждением (§ 76) об отсутствии линейного эффекта Штарка. В действительности, такого противоречия нет, так как наличие линейного эффекта связано в данном случае с двукратным вырождением уровней с $\Omega \neq 0$; полученная формула применима поэтому при условии, что энергия штарковского расщепления велика по сравнению с энергией так называемого Λ -удвоения (§ 88).

Для вычисления следующих приближений надо рассмотреть недиагональные по Λ элементы этого оператора. Операторы \widehat{K}^2 и \widehat{L}^2 диагональны по Λ , так что надо рассматривать только оператор $2B\widehat{K}\widehat{L}$.

Вычисление матричных элементов от $\widehat{K}\widehat{L}$ удобно производить с помощью формулы (29,12), в которой надо положить $A = K$, $B = L$; роль L , M играют K , M_K , а вместо n надо писать n, Λ , где n обозначает совокупность квантовых чисел (исключая Λ), определяющих электронный терм. Поскольку матрица сохраняющегося вектора K диагональна по n, Λ , а матрица вектора L содержит недиагональные элементы только для переходов с изменением Λ на единицу (ср. сказанное в § 87 о произвольном векторе A), то находим, используя формулы (87,3)

$$\begin{aligned} \langle n' \Lambda K M_K | KL | n, \Lambda - 1, K M_K \rangle = \\ = \frac{1}{2} \langle n' \Lambda | L_x + iL_y | n, \Lambda - 1 \rangle \sqrt{(K + \Lambda)(K + 1 - \Lambda)}. \quad (88,1) \end{aligned}$$

Матричных элементов, отвечающих большему изменению Λ , нет.

Возмущающее действие матричных элементов с $\Lambda \rightarrow \Lambda - 1$ может сказаться на появлении разности энергий между состояниями с $\pm \Lambda$ только в 2Λ -м приближении теории возмущений. Соответственно этому, эффект будет пропорционален $B^{2\Lambda}$, т. е. $(m/M)^{2\Lambda}$ (M — масса ядер; m — масса электрона). При $\Lambda \gg 1$ эта величина настолько мала, что не представляет никакого интереса. Таким образом, эффект Λ -удвоения существует только для Π -термов ($\Lambda = 1$), которые и рассматриваются ниже.

При $\Lambda = 1$ надо обратиться ко второму приближению. Поправки к собственным значениям энергии могут быть определены согласно общей формуле (38,10). В знаменателях слагаемых суммы в этой формуле стоят разности энергий вида $E_{n, \Lambda, K} - E_{n', \Lambda - 1, K}$. В этих разностях члены, содержащие K , взаимно сокращаются, так как при заданном расстоянии r между ядрами вращательная энергия есть одна и та же величина $B(r)K(K + 1)$ для всех термов. Поэтому зависимость искомого расщепления ΔE от K целиком определяется стоящими в числителях квадратами матричных элементов. Среди них будут квадраты элементов для переходов с изменением Λ от 1 к 0 и от 0 к -1 ; те и другие дают, согласно (88,1), одинаковую зависимость от K , и мы найдем, что расщепление ${}^1\Pi$ -терма имеет вид

$$\Delta E = \text{const} \cdot K(K + 1), \quad (88,2)$$

причем (по порядку величины) $\text{const} \sim B^2/\varepsilon$, где ε есть порядок величины разностей между соседними электронными термами.

Переходим к термам с отличным от нуля спином (${}^2\Pi$ - и ${}^3\Pi$ -термы; более высокие значения S практически не встречаются). Если терм относится к случаю b , то мультиплетное расщепление вообще не сказывается на Λ -удвоении вращательных уровней, которое по-прежнему определяется формулой (88,2).

В случае же a влияние спина, напротив, существенно. Каждый электронный терм характеризуется здесь, кроме числа Λ , еще и числом Ω . Если просто заменить Λ на $-\Lambda$, то изменится $\Omega = \Lambda + \Sigma$, так что мы получим совсем другой терм. Взаимно вырожденными являются состояния с Λ , Ω и $-\Lambda$, $-\Omega$. Снятие этого вырождения может произойти здесь не только под влиянием рассмотренного выше эффекта взаимодействия орбитального момента с вращением молекулы, но и под влиянием взаимодействия спин — орбита. Дело в том, что сохранение проекции Ω полного момента на ось молекулы есть (при неподвижных ядрах) точный закон сохранения и потому не может быть нарушено взаимодействием спин — орбита; последнее может, однако, изменить (т. е. имеет матричные элементы для соответствующих переходов) одновременно Λ и Σ так, чтобы Ω оставалось неизменным. Этот эффект может сам или в комбинации со взаимодействием орбита — вращение (изменяющим Λ без изменения Σ) привести к Λ -удвоению.

Рассмотрим сначала термы ${}^2\Pi$. Для терма ${}^2\Pi_{1/2}$ ($\Lambda = 1$, $\Sigma = -1/2$, $\Omega = 1/2$) расщепление получается при учете одновременно взаимодействий спин — орбита и орбита — вращение (каждое — в первом приближении). Действительно, первое дает переход $\Lambda = 1$, $\Sigma = -1/2 \rightarrow \Lambda = 0$, $\Sigma = 1/2$, после чего второе переводит состояние $\Lambda = 0$, $\Sigma = 1/2$ в состояние с $\Lambda = -1$, $\Sigma = 1/2$, отличающееся от исходного изменением знака у Λ и Ω . Матричные элементы взаимодействия спин — орбита не зависят от вращательного квантового числа J , а для взаимодействия орбита — вращение их зависимость определяется формулой (88,1), в которой надо заменить (под корнем) K и Λ на J и Ω . Таким образом, получим для Λ -удвоения терма ${}^2\Pi_{1/2}$ выражение

$$\Delta E_{1/2} = \text{const} \cdot (J + 1/2), \quad (88,3)$$

где $\text{const} \sim AB/e$. Для терма же ${}^2\Pi_{3/2}$ расщепление может получиться только в высших приближениях, так что практически $\Delta E_{3/2} = 0$.

Наконец, рассмотрим ${}^3\Pi$ -термы. У терма ${}^3\Pi_0$ ($\Lambda = 1$, $\Sigma = -1$) расщепление получается при учете во втором приближении взаимодействия спин — орбита (за счет переходов $\Lambda = 1$, $\Sigma = -1 \rightarrow \Lambda = 0$, $\Sigma = 0 \rightarrow \Lambda = -1$, $\Sigma = 1$). Соответственно Λ -удвоение в этом случае совершенно не зависит от J :

$$\Delta E_0 = \text{const}, \quad (88,4)$$

где $\text{const} \sim A^2/e$. Для 3P_1 -терма $\Sigma = 0$, и потому спин вообще не влияет на расщепление, соответственно чему получается снова формула вида (88,2) с K , замененным на J :

$$\Delta E_1 = \text{const} \cdot J (J + 1). \quad (88,5)$$

Для терма же 3P_2 требуются более высокие приближения, так что можно считать $\Delta E_2 = 0$.

Один из уровней дублета, возникшего в результате Λ -удвоения, всегда является положительным, а другой отрицательным; об этом говорилось уже в § 86. Исследование волновых функций молекулы позволяет установить закономерности чередования положительных и отрицательных уровней. Мы укажем здесь лишь результаты такого исследования¹⁾. Оказывается, что если при некотором значении J положительный уровень ниже отрицательного, но в дублете с $J + 1$ порядок будет обратным — положительный уровень выше отрицательного и т. д.; порядок расположения поочередно меняется с последовательными значениями полного момента (речь идет о термах случая a ; в случае b то же самое имеет место для последовательных значений момента K).

Задача

Определить Λ -расщепление для терма ${}^1\Delta$.

Решение. Здесь эффект появляется в четвертом приближении теории возмущений. Его зависимость от K определяется произведениями по четыре матричных элемента (88,1) для переходов с изменением Λ : $2 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow -1$, $-1 \rightarrow -2$. Это дает

$$\Delta E = \text{const} (K - 1) K (K + 1) (K + 2),$$

где $\text{const} \sim B^4/e^3$.

§ 89. Взаимодействие атомов на далеких расстояниях

Рассмотрим два атома, находящихся на большом (по сравнению с их размерами) расстоянии друг от друга, и определим энергию их взаимодействия. Другими словами, речь идет об определении вида электронных термов при больших расстояниях между ядрами.

Для решения этой задачи применим теорию возмущений, рассматривая два изолированных атома как невозмущенную систему, а потенциальную энергию их электрического взаимодействия как оператор возмущения. Как известно (см. II, § 41, 42), электрическое взаимодействие двух систем зарядов, находящихся на большом расстоянии r друг от друга, можно разложить по

¹⁾ См. указанную на стр. 364 статью Вигнера и Витмера.