

Для дальнейшего преобразования интеграла воспользуемся тождеством $\Delta r^2 = 6$ и перепишем (120,2) в виде

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\frac{1}{6} e\psi^2(0) \int \left(\varphi - \frac{Ze}{r} \right) \Delta r^2 \cdot dV = \\ &= -\frac{1}{6} e\psi^2(0) \int r^2 \Delta \left(\varphi - \frac{Ze}{r} \right) dV \end{aligned}$$

(при преобразовании объемного интеграла учтено, что возникающий при этом интеграл по бесконечно удаленной поверхности равен нулю). Но $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(r)$, а $r^2\delta(r) = 0$ при всех r . Согласно же электростатическому уравнению Пуассона $\Delta\varphi = -4\pi\rho$, где в данном случае ρ — плотность распределения электрического заряда в ядре. В результате получим окончательно

$$\Delta E = \frac{2\pi}{3} \psi^2(0) Ze^2 \bar{r}^2, \quad (120,3)$$

где

$$\bar{r}^2 = \frac{1}{Ze} \int \rho r^2 dV$$

есть протонный средний квадратичный радиус ядра (при однородном распределении протонов в ядре было бы $\bar{r}^2 = 3R^2/5$, где R — геометрический радиус ядра). Изотопическое смещение уровня определяется разностью выражений (120,3) для двух изотопов.

В § 71 была произведена оценка величины $\psi(0)$ и выяснено, что она зависит от (предполагаемого большим) атомного номера как \sqrt{Z} . Поэтому величина расщепления (120,3) оказывается пропорциональной $R^2 Z^2$.

§ 121. Сверхтонкая структура атомных уровней

Другим атомным эффектом, связанным со специфическими свойствами ядра, является расщепление атомных уровней энергии в результате взаимодействия электронов со спином ядра — так называемая *сверхтонкая структура* уровней. Ввиду слабости указанного взаимодействия интервалы этой структуры очень малы, в том числе по сравнению с интервалами тонкой структуры. Поэтому сверхтонкая структура должна рассматриваться для каждой из компонент тонкой структуры в отдельности.

Спин ядра будем обозначать в этом параграфе (в соответствии с тем, как это принято в атомной спектроскопии) посредством i , сохранив обозначение J для полного момента электронной оболочки атома. Полный момент атома (вместе с ядром) обозначим как $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{i}$. Каждая компонента сверхтонкой структуры характеризуется определенным значением величины этого момента.

По общим правилам сложения моментов квантовое число F принимает значения

$$F = J + i, \quad J + i - 1, \dots, \quad |J - i|, \quad (121,1)$$

так что каждый уровень с заданным J расщепляется на $2i + 1$ (если $i \leq J$) или $2J + 1$ (если $i > J$) компонент.

Поскольку средние расстояния r электронов в атоме велики по сравнению с радиусом R ядра, основную роль в сверхтонком расщеплении играет взаимодействие электронов с мультипольными моментами ядра наиболее низких порядков. Таковыми являются магнитный дипольный и электрический квадрупольный моменты (средний дипольный момент равен нулю — см. § 75).

Магнитный момент ядра имеет порядок величины $\mu_{\text{яд}} \sim eRv_{\text{яд}}/c$, где $v_{\text{яд}}$ — скорости нуклонов в ядре. Энергия его взаимодействия с магнитным моментом электрона ($\mu_{\text{эл}} \sim e\hbar/mc$) порядка

$$\frac{\mu_{\text{яд}}\mu_{\text{эл}}}{r^3} \sim \frac{e^2\hbar}{mc^2} \frac{Rv_{\text{яд}}}{r^3}. \quad (121,2)$$

Квадрупольный момент ядра $Q \sim eR^2$; энергия взаимодействия создаваемого им поля с зарядом электрона порядка

$$\frac{eQ}{r^3} \sim \frac{e^2R^2}{r^3}. \quad (121,3)$$

Сравнивая (121,2) и (121,3), мы видим, что магнитное взаимодействие (а потому и вызываемое им расщепление уровней) в $(v_{\text{яд}}/c) (\hbar/mcR) \sim 15$ раз больше квадрупольного взаимодействия; хотя отношение $v_{\text{яд}}/c$ сравнительно мало, зато отношение \hbar/mcR велико.

Оператор магнитного взаимодействия электронов с ядром имеет вид

$$\widehat{V}_{IJ} = a\widehat{I}\widehat{J} \quad (121,4)$$

(аналогично спин-орбитальному взаимодействию электронов (72,4)). Зависимость вызываемого им расщепления уровней от F дается, следовательно, выражением

$$\frac{a}{2} F(F+1) \quad (121,5)$$

(ср. (72,5)).

Оператор же квадрупольного взаимодействия электронов с ядром составляется из оператора \widehat{Q}_{ik} тензора квадрупольного момента ядра и компонент вектора \widehat{J} момента электронов. Он пропорционален составленному из этих операторов скаляру $\widehat{Q}_{ik}\widehat{J}_i\widehat{J}_k$,

т. е. имеет вид

$$b \left[\widehat{i}_i \widehat{i}_k + \widehat{i}_k \widehat{i}_i - \frac{2}{3} i(i+1) \delta_{ik} \right] \widehat{J}_i \widehat{J}_k; \quad (121,6)$$

здесь учтено, что Q_{ik} выражается через оператор спина ядра формулой вида (75,2). Вычислив собственные значения оператора (121,6) (это делается в точности аналогично вычислениям в задаче 1 § 84), мы найдем, что зависимость квадрупольного сверхтонкого расщепления уровней от квантового числа F дается выражением

$$\frac{b}{2} F^2 (F+1)^2 + \frac{b}{2} F (F+1) [1 - 2J(J+1) - 2i(i+1)]. \quad (121,7)$$

Эффект магнитного сверхтонкого расщепления в особенности заметен для уровней, связанных с внешним электроном, находящимся в s -состоянии, ввиду сравнительно большой вероятности нахождения такого электрона вблизи ядра.

Вычислим сверхтонкое расщепление для атома, содержащего один внешний s -электрон (*E. Fermi*, 1930). Этот электрон описывается сферически-симметричной волновой функцией $\psi(r)$ его движения в самосогласованном поле остальных электронов и ядра¹⁾.

Будем искать оператор взаимодействия электрона с ядром как оператор энергии — $\widehat{\mu} \widehat{H}$ магнитного момента ядра $\widehat{\mu} = \widehat{\mu}_i / i$ в магнитном поле, создаваемом (в начале координат) электроном. Согласно известной формуле электродинамики это поле

$$\widehat{H} = \frac{1}{c} \int \frac{[\mathbf{n}\mathbf{j}]}{r^2} dV, \quad (121,8)$$

где $\widehat{\mathbf{j}}$ — оператор плотности тока, создаваемого движущимся электронным спином, а $\mathbf{r} = \mathbf{nr}$ — радиус-вектор из центра к элементу dV ²⁾. Согласно (115,4) имеем

$$\widehat{\mathbf{j}} = -2\mu_B c \operatorname{rot}(\psi^2 \widehat{\mathbf{s}}) = -2\mu_B c \frac{d\psi^2(r)}{dr} [\mathbf{ns}]$$

(μ_B — магнетон Бора). Написав $dV = r^2 dr d\omega$ и произведя интегрирование, находим

$$\widehat{H} = -2\mu_B \int_0^\infty \frac{d\psi^2}{dr} dr \int [\mathbf{n} [\mathbf{ns}]] d\omega = -2\mu_B \psi^2(0) \frac{8\pi}{3} \widehat{\mathbf{s}}.$$

¹⁾ Излагаемый ниже расчет предполагает выполнение условия $Ze^2/\hbar c \ll 1$ (см. примечание на стр. 577).

²⁾ См. II, § 43, формула (43,7); заметим, что в последней вектор \mathbf{R} направлен в обратную сторону — от dV к центру (точке наблюдения поля).

Окончательно для оператора взаимодействия имеем

$$\widehat{V}_{is} = -\widehat{\mu}\widehat{H} = \frac{16\pi}{3i} \mu\mu_B \psi^2(0) \widehat{i}\widehat{s}. \quad (121,9)$$

Если полный момент атома $J = S = 1/2$, то сверхтонкое расщепление приводит к возникновению дублета ($F = i \pm 1/2$); согласно (121,5) и (121,9) найдем для расстояния между двумя уровнями дублета

$$E_{i+1/2} - E_{i-1/2} = \frac{8\pi}{3i} \mu\mu_B (2i + 1) \psi^2(0). \quad (121,10)$$

Поскольку значение $\psi(0)$ пропорционально \sqrt{Z} (см. § 71), величина этого расщепления растет пропорционально атомному номеру.

Задачи

1. Вычислить сверхтонкое расщепление (связанное с магнитным взаимодействием) для атома, содержащего сверх замкнутых оболочек один электрон с орбитальным моментом l (*E. Fermi, 1930*).

Решение. Векторный потенциал и напряженность магнитного поля, создаваемого магнитным моментом ядра μ , равны

$$\mathbf{A} = \frac{[\mu\mathbf{n}]}{r^2}, \quad \mathbf{H} = \frac{3\mathbf{n}[\mu\mathbf{n}] - \mu}{r^3}$$

($\text{div } \mathbf{A} = 0$). С помощью этих выражений пишем оператор взаимодействия в виде

$$\frac{|e|\hbar}{mc} \widehat{\mathbf{A}}\widehat{\mathbf{p}} + \frac{|e|\hbar}{mc} \widehat{\mathbf{H}}\widehat{\mathbf{s}} = \frac{2\mu_B}{r^3} \widehat{\mu} [\widehat{\mathbf{I}} + 3(\widehat{\mathbf{s}}\mathbf{n})\mathbf{n} - \widehat{\mathbf{s}}].$$

После усреднения по состоянию с заданным значением j выражение в квадратных скобках будет направлено вдоль \mathbf{j} . Поэтому можно написать

$$\widehat{V}_{ij} = 2\mu_B (\widehat{\mu}\widehat{\mathbf{j}}) [\widehat{\mathbf{I}}\widehat{\mathbf{j}} + 3(\widehat{\mathbf{s}}\mathbf{n})(\mathbf{n}\widehat{\mathbf{j}}) - \widehat{\mathbf{s}}\widehat{\mathbf{j}}] \frac{\overline{r^{-3}}}{j(j+1)}.$$

Среднее значение $\overline{n_i n_k}$ было вычислено в задаче к § 29. Воспользовавшись им и переходя к собственным значениям, получим

$$\frac{2\mu_B \mu}{i} (ij) \left[ij + \frac{2l(l+1)sj - 6(sl)(jl)}{(2l-1)(2l+3)} \right] \frac{\overline{r^{-3}}}{j(j+1)},$$

откуда после простого вычисления окончательно находим

$$\frac{\mu_B \mu}{i} \frac{l(l+1)}{j(j+1)} F(F+1) \overline{r^{-3}},$$

где $F = j + i$, а $j = l \pm 1/2$. Усреднение $\overline{r^{-3}}$ производится по радиальной части волновой функции электрона.

2. Определить зеемановское расщепление компонент сверхтонкой структуры атомного уровня (*S. A. Goudsmit, R. F. Bacher, 1930*).

Решение. В формуле (113,4) (мы предполагаем поле настолько слабым, что вызываемое им расщепление мало по сравнению с интервалами сверхтонкой структуры) усреднение должно теперь производиться не только по электронному состоянию, но и по направлениям ядерного спина. В результате первого

усреднения получается $\Delta E = \mu_B g_J J_z H$ с прежним g_J (113,7). Второе усреднение дает, аналогично (113,5),

$$\bar{J}_z = \frac{(JF)}{F^2} M_F.$$

Таким образом, окончательно получаем

$$\Delta E = \mu_B g_F H M_F, \quad g_F = g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}.$$

§ 122. Сверхтонкая структура молекулярных уровней

Сверхтонкая структура уровней энергии молекулы имеет природу, аналогичную природе сверхтонкой структуры атомных уровней.

У огромного большинства молекул полный электронный спин равен нулю. Основным источником сверхтонкого расщепления уровней является для них квадрупольное взаимодействие ядер с электронами; при этом, конечно, во взаимодействии участвуют лишь те из ядер, спин i которых отличен от 0 или $1/2$ — в противном случае квадрупольный момент равен нулю.

Ввиду сравнительной медленности движения ядер в молекуле усреднение оператора квадрупольного взаимодействия по состоянию молекулы производится в два этапа: сначала должно быть произведено усреднение по электронному состоянию при закрепленных ядрах, а затем — усреднение по вращению молекулы.

Рассмотрим сначала двухатомную молекулу. В результате первого этапа усреднения взаимодействие каждого из ядер с электронами выразится оператором, пропорциональным скаляру $\widehat{Q}_{ik} n_i n_k$, составленному из оператора тензора квадрупольного момента ядра и единичного вектора n в направлении оси молекулы — единственной величины, определяющей ориентацию молекулы относительно направления спина ядра. Учитывая, что $\widehat{Q}_{ii} = 0$, этот оператор можно представить в виде

$$b \widehat{i}_i \widehat{i}_k \left(n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right); \quad (122,1)$$

при заданной величине проекции i_z спина ядра на ось молекулы эта величина равна $b \left[i_z^2 - \frac{1}{3} i(i+1) \right]$.

В результате же усреднения оператора (122,1) по вращению молекулы он оказывается выраженным через оператор \widehat{K} сохраняющегося вращательного момента. Усреднение произведения $n_i n_k$ производится по формуле, полученной в задаче к § 29 (с вектором K вместо I), и дает в результате

$$-\frac{b}{(2K-1)(2K+3)} \widehat{i}_i \widehat{i}_k \left[\widehat{K}_i \widehat{K}_k + \widehat{K}_k \widehat{K}_i - \frac{2}{3} \delta_{ik} K(K+1) \right]. \quad (122,2)$$