переходы одного, двух и трех электронов в следующий слой. Поэтому реализуются также валентности $r=3$, $r=5$ и $r=7$.

Элементы четвертой, пятой, шестой и седьмой групп, стоящие в начале группы, являются неметаллами. В соединениях ионного типа они приобретают электроны (являются окислителями), имея тенденцию к образованию заполненного состояния.

Особыми химическими свойствами обладают элементы промежуточных групп — железа, палладия и платины, а также лантаниды (редкие земли) и актиниды.

В атомах группы железа, лантанидов и актинидов происходит достройка глубоких d- и f-состояний. d- и f-электроны не участвуют обычно в валентных связях и валентность атомов определяется электронами внешних состояний. Однако это отнюдь не строгий закон, так как в некоторых случаях при образовании химических соединений электроны из глубоких состояний переходят во внешние и начинают участвовать в валентности. Особенно отчетливо это проявляется у некоторых актинидов. Поэтому химические свойства элементов с особыми свойствами групп довольно сложны.

Мы видим, таким образом, что возможно не только теоретическое обоснование расположения атомов в периодической системе элементов, но также и сравнительно детальное предсказание их химических свойств.

§ 74. Эффект Зеемана

Мы видели в § 31 ч. I, что полная теория эффекта Зеемана не могла быть построена на основе классической электродинамики. Анализируя обширный опытный материал, Ланде правильно подобрал величину, количественно определяющую характеристики эффекта Зеемана. Эта величина в настоящее время называется множителем Ланде.

Квантовая теория эффекта Зеемана позволяет без каких-либо новых допущений найти значение множителя Ланде и характер зеемановского расщепления. Рассмотрим, как изменяется положение уровней энергии атома, если его поместить во внешнее магнитное поле, постоянное во времени. Волновую функцию ψ для стационарных состояний атома, как обычно, можно написать в виде

$$\psi(\boldsymbol{r}_i,\ t) = \varphi(\boldsymbol{r}_i)\, e^{-\frac{iEt}{\hbar}}. \tag{74,1}$$

При подстановке (74,1) в уравнение Паули (63,11) последнее преобразуется к виду

$$\left\{\frac{1}{2m}\sum_i \hat{\boldsymbol{p}}_i^2 + \frac{|e|}{2mc}(\hat{\boldsymbol{L}} + 2\hat{\boldsymbol{S}})\mathscr{H} + \frac{e^2}{8mc^2}\sum_i [\mathscr{H}\boldsymbol{r}_i]^2 + U\right\}\psi = E\psi, \tag{74,2}$$

где U учитывает взаимодействие электронов между собой и электронов с ядрами. Предположим, что напряженность внешнего магнитного поля достаточно мала, так что в (74,2) можно опустить слагаемое, содержащее квадрат поля.

Введем величину H', равную

$$\hat{H}' = \frac{|e|}{2mc}(\hat{\boldsymbol{L}} + 2\hat{\boldsymbol{S}})\mathscr{H} = -\frac{e}{2mc}(\hat{\boldsymbol{J}} + \hat{\boldsymbol{S}})\mathscr{H}, \tag{74,3}$$

где $\hat{\boldsymbol{J}}$ — оператор полного момента, $\hat{H}'$ является малым возмущением, действующим на атом.

Гамильтониан $\hat{H}$ тогда можно записать в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'; \qquad \hat{H}_0 = \frac{1}{2m}\sum_i \hat{\boldsymbol{p}}_i^2 + U. \tag{74,4}$$

В невозмущенном состоянии атом характеризуется определенным полным моментом системы J и определенной проекцией полного момента M_z на ось z. Очевидно, следует применить теорию возмущений для вырожденных состояний. Действительно, энергия невозмущенного состояния не зависит от величины проекции полного момента M_z на ось z. Так как оператор возмущения представляет собой проекцию некоторого вектора на ось z и приводится к диагональному виду одновременно с оператором проекции полного момента на эту же ось, то следует вычислить лишь диагональные элементы от оператора возмущений

$$H' = \frac{|e|\mathscr{H}}{2mc}(\hat{J}_z + \hat{S}_z). \tag{74,5}$$

Диагональный матричный элемент берется по квантовым числам полного момента J и проекции момента $M_z \equiv M$ количества движения на ось z.

Диагональный матричный элемент оператора $\hat{J}_z$ равен

$$(\hat{J}_z)_{JM;\,JM} = \hbar M. \tag{74,6}$$

Следовательно, нам надо определить выражение

$$(\hat{S}_z)_{JM;\,JM} = \overline{S}_z.$$

Обычно значение $\overline{S}_z$ находят из наглядных, но не вполне строгих соображений, связанных с прецессией вектора $\boldsymbol{S}$ относительно вектора $\boldsymbol{J}$ [1]). Мы приведем более строгое, но громоздкое вычисление матричного элемента. Оно может служить хорошим примером практического использования матричного метода.

---

[1]) См. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963, стр. 497.

Заметим вначале, что в соответствии с определением оператор $\hat{J}$ равен $\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{S}}$. Операторы $\hat{\boldsymbol{L}}$ и $\hat{\boldsymbol{S}}$ коммутируют между собой, так как они действуют на разные переменные.

Зная правила коммутации $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$; $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$, $\hat{S}_z$, легко найдем следующие соотношения:

$$\{\hat{J}_x, \hat{S}_x\}=0, \qquad \{\hat{J}_x, \hat{S}_y\}=i\hbar\hat{S}_z, \qquad \{\hat{J}_x, \hat{S}_z\}=-i\hbar\hat{S}_y.$$

Другие правила коммутаций могут быть получены циклической перестановкой. Тогда получаем

$$\left.\begin{array}{lll} \{\hat{J}_y, \hat{S}_y\}=0, & \{\hat{J}_y, \hat{S}_z\}=i\hbar\hat{S}_x, & \{\hat{J}_y, \hat{S}_x\}=-i\hbar\hat{S}_z, \\ \{\hat{J}_z, \hat{S}_z\}=0, & \{\hat{J}_z, \hat{S}_y\}=-i\hbar\hat{S}_x, & \{\hat{J}_z, \hat{S}_x\}=i\hbar\hat{S}_y. \end{array}\right\} \tag{74,7}$$

Из этих правил вытекает соотношение

$$(\hat{J}_x+i\hat{J}_y)(\hat{S}_x+i\hat{S}_y)-(\hat{S}_x+i\hat{S}_y)(\hat{J}_x+i\hat{J}_y)=0. \tag{74,8}$$

Вычислим следующий матричный элемент от правой и левой частей найденного соотношения:

$$[(\hat{J}_x+i\hat{J}_y)(\hat{S}_x+i\hat{S}_y)]_{J, M+1; J, M-1}=[(\hat{S}_x+i\hat{S}_y)(\hat{J}_x+i\hat{J}_y)]_{J, M+1; J, M-1}.$$

В соответствии с формулой (51,14) матричный элемент от оператора $\hat{J}_x+i\hat{J}_y$ отличен от нуля только в случае перехода $J, M \rightarrow J, M-1$. Поэтому

$$(\hat{J}_x+i\hat{J}_y)_{JM; JM-1}=\hbar\sqrt{(J+M)(J-M+1)}. \tag{74,9}$$

Тогда, пользуясь правилом умножения для матриц (45,6), получаем

$$(\hat{J}_x+i\hat{J}_y)_{M+1; M}(\hat{S}_x+i\hat{S}_y)_{M; M-1}- \\ -(\hat{S}_x+i\hat{S}_y)_{M+1; M}(\hat{J}_x+i\hat{J}_y)_{M; M-1}=0. \tag{74,10}$$

В этих формулах мы всюду опустили индекс J. Пользуясь соотношением (74,9), находим

$$\frac{(\hat{S}_x+i\hat{S}_y)_{M+1; M}}{\sqrt{(J+M+1)(J-M)}}=\frac{(\hat{S}_x+i\hat{S}_y)_{M; M-1}}{\sqrt{(J+M)(J-M+1)}}\equiv A.$$

Аналогично можно получить

$$\frac{(\hat{S}_x+i\hat{S}_y)_{M+2; M+1}}{\sqrt{(J+M+2)(J-M-1)}}=A.$$

Отсюда мы видим, что величина A не зависит от M, следовательно, имеем

$$(\hat{S}_x+i\hat{S}_y)_{M; M-1}=A\sqrt{(J+M)(J-M+1)}. \tag{74,11}$$

Матричные элементы от нужного нам оператора $\hat{S}_z$, можно найти, используя следующую формулу:

$$(\hat{J}_x - i\hat{J}_y)(\hat{S}_x + i\hat{S}_y) - (\hat{S}_x + i\hat{S}_y)(\hat{J}_x - i\hat{J}_y) = -2\hbar\hat{S}_z. \quad (74,12)$$

Вычисляя диагональный матричный элемент от соотношения (74,12), получим в результате:

$$(\hat{J}_x - i\hat{J}_y)_{M;\,M+1}(\hat{S}_x + i\hat{S}_y)_{M+1;\,M} - (\hat{S}_x + i\hat{S}_y)_{M;\,M-1}(\hat{J}_x - i\hat{J}_y)_{M-1;\,M} = -2\hbar(\hat{S}_z)_{M;\,M}.$$

Используя (74,11), а также зная, что

$$(\hat{J}_x - i\hat{J}_y)_{M;\,M+1} = \hbar\sqrt{(J+M+1)(J-M)},$$

легко определить диагональный элемент $(\hat{S}_z)_{M;\,M}$, который равен

$$\left.\begin{aligned} -2(\hat{S}_z)_{M;\,M} &= (J+M+1)(J-M)A - (J+M)(J-M+1)A = -2AM, \\ (\hat{S}_z)_{M;\,M} &= AM. \end{aligned}\right\} \quad (74,13)$$

Перейдем теперь к нахождению величины A. Из соотношения

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 = (\hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}})^2 = \hat{\boldsymbol{L}}^2 + 2(\hat{\boldsymbol{L}}\hat{\boldsymbol{S}}) + \hat{\boldsymbol{S}}^2 = \hat{\boldsymbol{L}}^2 + 2(\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{S}}) - \hat{\boldsymbol{S}}^2$$

немедленно следует

$$(\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{S}}) = \frac{\hat{\boldsymbol{J}}^2 + \hat{\boldsymbol{S}}^2 - \hat{\boldsymbol{L}}^2}{2}.$$

Для рассел-саундеровского типа связи диагональный матричный элемент от скалярного произведения $(\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{S}})$ равен

$$(\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{S}})_{JM;\,JM} = \hbar^2\,\frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2}. \quad (74,14)$$

С другой стороны, матричный элемент может быть найден, если скалярное выражение $(\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{S}})$ преобразовать к виду

$$(\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{S}})_J = \frac{1}{2}(\hat{S}_x + i\hat{S}_y)(\hat{J}_x - i\hat{J}_y) + \frac{1}{2}(\hat{S}_x - i\hat{S}_y)(\hat{J}_x + i\hat{J}_y) + \hat{J}_z\hat{S}_z. \quad (74,15)$$

Найдем диагональный матричный элемент от правой и левой частей соотношения (74,15), тогда имеем:

$$(\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{S}})_{M;\,M} = \frac{1}{2}(\hat{S}_x + i\hat{S}_y)_{M;\,M-1}(\hat{J}_x - i\hat{J}_y)_{M-1;\,M} + \frac{1}{2}(\hat{S}_x - i\hat{S}_y)_{M;\,M+1}(\hat{J}_x + i\hat{J}_y)_{M+1;\,M} + \hbar M(\hat{S}_z)_{M;\,M}. \quad (74,16)$$

Нам нужно найти теперь матричный элемент $(\hat{S}_x - i\hat{S}_y)_{M;\,M+1}$. Это легко сделать с помощью соотношения (74,11). Заметим предварительно, что константа A действительна. Это видно из формулы (74,13), в которой все величины, определяющие величину A, действительны.

Выполнив комплексное сопряжение правой и левой частей соотношения

$$(\hat{S}_x + i\hat{S}_y)_{M+1;\,M} = A\sqrt{(J+M+1)(J-M)},$$

получим

$$(\hat{S}_x)^*_{M+1;\,M} - i(\hat{S}_y)^*_{M+1;\,M} = A\sqrt{(J+M+1)(J-M)}.$$

Используя эрмитовость операторов, находим

$$(\hat{S}_x)^*_{M+1;\,M} - i(\hat{S}_y)^*_{M+1;\,M} = (\hat{S}_x)_{M;\,M+1} - i(\hat{S}_y)_{M;\,M+1} =$$
$$= (\hat{S}_x - i\hat{S}_y)_{M;\,M+1} = A\sqrt{(J+M+1)(J-M)}. \quad (74,17)$$

Подставляя в соотношение (74,16) значения $(\hat{J}\hat{S})_{M;\,M}$ и $(\hat{S}_x + i\hat{S}_y)_{M;\,M-1}$ в соответствии с формулами (74,14) и (74,11), а также используя (74,17) и (74,13), находим величину A:

$$A = \hbar\,\frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (74,18)$$

Используя найденное значение для A, а также формулу (74,13), получаем диагональный матричный элемент $(\hat{S}_z)_{JM;\,JM}$, который имеет вид

$$(\hat{S}_z)_{JM;\,JM} = \hbar M\,\frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (74,19)$$

Поправка к уровням энергии атома, обусловленная магнитным полем $\mathscr{H}$, дается выражением

$$\Delta E = \frac{|e|\mathscr{H}\hbar M}{2mc}\left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}\right) \equiv \frac{|e|\mathscr{H}\hbar M}{2mc}\,g. \quad (74,20)$$

Множитель g называется множителем Ланде.

Для синглетных уровней $J = L$, $S = 0$ имеем:

$$\Delta E = \frac{|e|\mathscr{H}\hbar M}{2mc}. \quad (74,21)$$

Прежде чем перейти к обсуждению формул (74,20) и (74,21), установим границы применимости рассмотренного вывода.

Невозмущенное уравнение Паули

$$\hat{H}_0\psi = E\psi;\quad \hat{H}_0 = \frac{1}{2m}\sum_i \hat{p}_i^2 + U$$

определяет уровни энергии атома, включая также его мультиплетную структуру. Таким образом, чтобы изложенная выше теория возмущения была применима, необходимо, чтобы матричный элемент от возмущения (74,3) был меньше, чем расстояние между уровнями соответствующей тонкой структуры атома.

Также следует указать, что при расчетах предполагалось, что в атоме осуществляется рассел-саундеровский тип связи (т. е. что во времени сохраняется как величина J, так и L и S).

Перейдем теперь к обсуждению полученных формул, определяющих эффект Зеемана. Из формулы (74,20) видно, что каждая компонента мультиплета расщепляется на $2J+1$ уровней. Действительно, при заданном J проекция полного момента M может принимать $2J+1$ различных значений. В соответствии со сказанным в § 54 возмущение, имеющее симметрию, отличную от невозмущенного гамильтониана, снимает вырождение. Относительно расположения вновь возникших термов можно сказать следующее.

Если J — целое число, то на месте расщепившегося уровня в магнитном поле возникает уровень, соответствующий значению $M=0$. Оставшиеся $2J$ уровней располагаются по J уровней вверху и J уровней внизу на равных расстояниях от основной линии с $M=0$. Если J — полуцелое, то уровни также располагаются симметрично относительно старого положения подвергшегося расщеплению уровня, причем ближайшие уровни расположены от первоначального положения на расстоянии

$$\frac{|e|\hbar\mathscr{H}}{4mc}g.$$

Заметим еще, что если осуществляется j — j-связь, то характер эффекта Зеемана сильно меняется. Эта связь встречается в чистом виде редко, и мы не будем проводить здесь соответствующие расчеты.

§ 75. Эффект Пашена — Бака и диамагнетизм атомов

В сильных магнитных полях характер эффекта Зеемана изменяется. Именно, при возрастании напряженности магнитного поля расстояние между мультиплетами увеличивается. В очень сильных полях расщепление уровня так велико, что расстояния между компонентами возникшего в поле мультиплета оказываются большими по сравнению с расстояниями между компонентами естественной мультиплетной структуры. Напомним, что последняя возникает вследствие спин-орбитального взаимодействия. В этом случае формула (74,20) уже более неприменима, а характер спектра изменяется. Это изменение спектра в сильном магнитном поле носит название эффекта Пашена — Бака.