

Вырождение снимается лишь частично, поскольку E_{lm} зависит от l и m^2 . Состояния, для которых m отличаются только знаком, отвечают одному и тому же уровню. Это остаточное вырождение сохраняется во всех порядках, так как является следствием инвариантности H по отношению к отражениям в плоскостях, проходящих через ось Oz . Мы еще вернемся к этому вопросу в § 13.

Раздел II. ВОЗМУЩЕНИЕ ВЫРОЖДЕННОГО УРОВНЯ

§ 8. Элементарная теория

Предположим, что собственное значение E_a^0 невозмущенного гамильтонiana g_a -кратно вырождено. Мы сохраним обозначения § 2 и обозначим \mathcal{E}_a^0 подпространство, отвечающее E_a^0 , а P_0 — проектор на \mathcal{E}_a^0 .

Теперь к E_a^0 при $\lambda \rightarrow 0$ может стремиться более одного собственного значения H . Обозначим эти собственные значения E_1, E_2, \dots, E_n , кратности их вырождения g_1, g_2, \dots, g_n и отвечающие им подпространства $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_n$. Тогда имеем

$$g_1 + g_2 + \dots + g_n = g_a,$$

и пространство $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \dots + \mathcal{E}_n$ при $\lambda \rightarrow 0$ стремится к \mathcal{E}_a^0 . Если P — проектор на $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \dots + \mathcal{E}_n$, то он является непрерывной функцией λ и

$$P \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} P_0.$$

Определение собственных значений и собственных функций по теории возмущений сложнее, чем в случае невырожденного невозмущенного собственного значения. В разделе III будет дано строгое решение этой задачи во всех порядках. Здесь же, оставляя в стороне строгость изложения и ограничиваясь низшими порядками, рассмотрим, что дает метод § 2 в применении к этой задаче.

Пусть E — одно из собственных значений E_1, E_2, \dots, E_n , а $|\psi\rangle$ — один из собственных векторов, отвечающих E . В пределе, когда $\lambda \rightarrow 0$, $|\psi\rangle$ стремится к некоторому вектору $|0\rangle$, о котором пока можно только сказать, что он принадлежит пространству \mathcal{E}_a^0 . Предположим, что E и $|\psi\rangle$ можно представить в виде разложений (5) и (6) с условием нормировки (4). Их коэффициенты связаны друг с другом уравнениями (7) и (8) и могут быть определены рекуррентно.

Уравнение (7⁰) требует, чтобы вектор $|0\rangle$ принадлежал \mathcal{E}_a^0

$$P_0|0\rangle = |0\rangle. \quad (35)$$

Проекция (7¹) на \mathcal{E}_a^0 дает

$$P_0(V - \varepsilon_1)|0\rangle = 0, \quad (36)$$

а проекция на дополнительное пространство

$$Q_0|1\rangle = \frac{Q_0}{a} V|0\rangle, \quad (37)$$

где мы обозначили

$$Q_0 = 1 - P_0 \quad (38)$$

и определили Q_0/a согласно формуле (10).

Уравнение (36) есть уравнение на собственные значения в подпространстве \mathcal{E}_a^0 : ε_1 — собственное значение оператора $P_0 V P_0$ в \mathcal{E}_a^0 , а $|0\rangle$ — соответствующий собственный вектор. Запишем (36) в представлении $|E_a^0 \alpha\rangle$

$$\sum_{\alpha'} \langle E_a^0 \alpha | V | E_a^0 \alpha' \rangle \langle E_a^0 \alpha' | 0 \rangle = \varepsilon_1 \langle E_a^0 \alpha | 0 \rangle,$$

откуда видно, что поправка первого порядка ε_1 получается диагонализацией $g_a \times g_a$ матрицы с матричными элементами

$$V_{\alpha \alpha'} \equiv \langle E_a^0 \alpha | V | E_a^0 \alpha' \rangle.$$

Возможные значения ε_1 — собственные значения этой матрицы.

Если имеется g_a различных собственных значений, то все они невырождены и возмущение полностью устранило вырождение. Если же различных собственных значений меньше g_a , то некоторые из них будут вырожденными и вырождение устранено лишь частично.

Если поправка первого порядка ε_1 — невырожденное собственное значение, то соответствующий собственный вектор $|0\rangle$ полностью определен в нулевом порядке с точностью до константы уравнениями (7⁰) и (7¹). Проекция $Q_0|1\rangle$ поправки первого порядка к $|\psi\rangle$ на дополнение к \mathcal{E}_a^0 дается равенством (37), а проекция на \mathcal{E}_a^0 остается неопределенной, за исключением условия (4). Если же ε_1 , g_1 -кратно вырождено, то уравнения (7⁰) и (7¹) показывают только, что вектор $|0\rangle$ принадлежит g_1 -мерному подпространству; для более точного определения $|0\rangle$ нужно обратиться к высшим порядкам.

Выбрав одно из значений ε_1 и проектируя (7²) на подпространство, отвечающее ε_1 , получаем поправку второго порядка ε_2 . Это подпространство, которое мы обозначим $\mathcal{E}_a^{(1)}$, содержитя в \mathcal{E}_a^0 ; обозначим соответствующий проектор $P^{(1)}$, а проектор на ортогональное дополнение в \mathcal{E}_a^0 через P' .

$$P_0 = P^{(1)} + P', \quad P^{(1)} + P' + Q_0 = 1.$$

Тогда имеем

$$P^{(1)}H_0 = P^{(1)}P_0H_0 = E_a^0 P^{(1)},$$

$$P^{(1)}V = P^{(1)}V(P^{(1)} + P' + Q_0) = \varepsilon_1 P^{(1)} + P^{(1)}VQ_0.$$

Проекция уравнения (7²) дает

$$P^{(1)}VQ_0 |1\rangle - \varepsilon_2 P^{(1)}|0\rangle = 0,$$

следовательно, используя (37),

$$P^{(1)}\left[\left(V \frac{Q_0}{a} V\right) - \varepsilon_2\right]|0\rangle = 0. \quad (39)$$

Для поправок второго порядка уравнение (39) является аналогом уравнения (36) для поправок первого порядка. Точно так же, как ε_1 было собственным значением P_0VP_0 в \mathcal{E}_a^0 , ε_2 является собственным значением $P^{(1)}V(Q_0/a)V P^{(1)}$ в $\mathcal{E}_a^{(1)}$, а $|0\rangle$ соответствующий собственный вектор.

Если ε_1 — невырожденное собственное значение ($g_1 = 1$), то $|0\rangle$ определено уравнениями низших порядков, и мы имеем

$$\varepsilon_2 = \langle 0 | V \frac{Q_0}{a} V | 0 \rangle,$$

как и в случае невырожденного уровня. Если же $g_1 > 1$, то вычисление ε_2 требует нахождения собственных значений $g_1 \times g_1$ матрицы. Если все они различны, то вырождение полностью устраняется во втором порядке; в противном случае, если необходимо, переходят к высшим порядкам.

В ряде случаев вырождение сохраняется во всех порядках. Мы встречались уже с такими примерами: кулоновская энергия ядер (§ 5) и эффект Штарка для жесткого ротора (§ 7). Обычно, изучая симметрию H_0 и H , можно предсказать, насколько вероятно устранение вырождения невозмущенного уровня возмущением λV . Систематическое обсуждение этого вопроса приведено в § 13, ниже мы проиллюстрируем метод вычисления поправок первого порядка на ряде примеров, взятых из атомной физики.

§ 9. Атомные уровни без учета спин-орбитального взаимодействия

В главе XIV мы изучали уровни энергии Z-электронных атомов в приближении центрального поля (§ XIV. 12). В этом приближении гамильтониан H заменяется на

$$H_C = \sum_{i=1}^Z \left[\frac{p_i^2}{2m} + V_C(r_i) \right].$$

Тем самым, учитывается только усредненное значение электростатического отталкивания электронов. Обозначим V_1 разность между точным кулоновским взаимодействием и потенциалом H_C

$$V_1 = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \left[V_C(\mathbf{r}_i) + \frac{Ze^2}{r_i} \right]. \quad (40)$$

Пренебрегая в H членами, зависящими от спина электрона, запишем его в виде

$$H \approx H_C + V_1, \quad (41)$$

и спектр H можно получить из спектра H_C , рассматривая V_1 как возмущение. Модификации, которые влечет включение зависящих от спина сил, будут рассмотрены в § 10.

Как правило, все собственные значения H_C сильно вырождены. Возмущение V_1 , по крайней мере частично, снимает вырождение. Уровни H в окрестности данного собственного значения H_C получаются диагонализацией V_1 в подпространстве, соответствующем этому собственному значению. В частности, основное и первое возбужденное состояния H получаются диагонализацией V_1 в подпространстве \mathcal{E}_0 , отвечающем низшему собственному значению E_0 оператора H_C .

Свойства симметрии H значительно упрощают задачу диагонализации. Поскольку оператор H (так же как и H_C) не зависит от спинов, он инвариантен не только по отношению к общим поворотам, но и к вращениям орбитальных переменных и спиновых переменных по отдельности, т. е. H коммутирует не только с полным моментом импульса \mathbf{J} , но и с полным орбитальным моментом \mathbf{L} и полным спином \mathbf{S} ¹⁾. Поскольку свойства симметрии H_C и H одинаковы, оператор $P_0 V_1 P_0$ будет коммутировать с \mathbf{L} и \mathbf{S} . Его собственные значения в подпространстве \mathcal{E}_0 можно параметризовать собственными значениями операторов \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 , L_z и S_z , они будут зависеть только от L и S , а кратность их вырождения будет равна $(2L+1)(2S+1)$.

Обозначим $|\gamma LSM_L M_S\rangle$ векторы стандартного $\{\mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2, S_z\}$ -базиса в \mathcal{E}_0 , квантовое число γ параметризует векторы, которые имеют одинаковый орбитальный момент и спин. В таком представлении матрица оператора $P_0 V_1 P_0$ имеет очень простой вид

$$\langle \gamma LSM_L M_S | V_1 | \gamma' L' S' M'_L M'_S \rangle = \delta_{LL'} \delta_{SS'} \delta_{M_L M'_L} \delta_{M_S M'_S} \gamma^{(LS)} \gamma'^{(LS)}.$$

Для полной диагонализации остается только диагонализовать матрицы $\gamma^{(LS)} \gamma'^{(LS)}$, отвечающие каждой паре квантовых чисел (LS) .

¹⁾ H инвариантен также относительно перестановок орбитальных переменных, но в силу теоремы § Г.18 и принципа Паули это эквивалентно инвариантности относительно вращений спинов.

Рассмотрим, например, атом углерода. Конфигурация основного состояния равна $1s^2 2s^2 2p^2$, т. е. — две замкнутых оболочки $1s$ и $2s$, и незамкнутая оболочка $2p$ с двумя электронами. Эта конфигурация имеет вырождение $C_6^2 = 15$. Для того, чтобы найти возможные значения пар (LS) и их вырождение, т. е. число серий из $(2L + 1)(2S + 1)$ векторов, можно рассматривать только два $2p$ электрона, опуская замкнутые оболочки (задача 3).

Если не учитывать принцип Паули, то из двух $2p$ электронов можно образовать следующие различные спектральные термы:

$$^3S \quad ^3P \quad ^3D \quad ^1S \quad ^1P \quad ^1D.$$

Поскольку триплетное и синглетное спиновые состояния при перестановке спинов симметрично и антисимметрично соответственно, а состояния S и D симметричны, а P антисимметричны при перестановке орбитальных переменных, то из приведенных спектральных термов принципу Паули удовлетворяют

$$^3P \quad ^1S \quad ^1D,$$

всего $9 + 1 + 5 = 15$ линейно независимых антисимметричных состояний, как и утверждалось выше. В $\{LSM_L M_S\}$ -базисе (в данном случае квантовое число γ излишне) возмущение V_1 диагонально и имеет три различных собственных значения $\mathcal{V}(^3P)$, $\mathcal{V}(^1S)$ и $\mathcal{V}(^1D)$, которые 9-, 1- и 5-кратно вырождены, соответственно. Эти значения не сложно вычислить, если известны волновые функции отдельных состояний. Вычисление показывает, что уровень 3P расположен значительно ниже двух других (рис. 8)¹⁾.

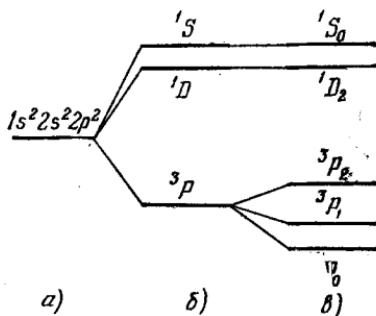


Рис. 8. Энергетические уровни основного состояния атома углерода: а) в приближении центрального поля ($V_1 = V_2 = 0$); б) в пренебрежении спин-орбитальной связью ($V_2 = 0$); в) при учете спин-орбитальной связи.

¹⁾ Как правило, уровни данной конфигурации располагаются в порядке убывания полного спина (правило Хунда). Поскольку второе слагаемое в (40) дает один и тот же вклад во все уровни, порядок следования уровней зависит только от величины энергии отталкивания $\sum e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Это слагаемое убывает с увеличением расстояния между электронами и, следовательно, с «возрастанием антисимметричности» орбитальной части волновой функции. Спиновая часть волновой функции становится «симметричнее» с ростом S (§ Г. 18) и, следовательно, орбитальная часть становится «более антисимметричной» с ростом S .

§ 10. Спин-орбитальное взаимодействие. LS - и jj -связь

Выражение (41) равно H только приближенно. Оператор H содержит члены, зависящие от спина, которые мы обозначим V_2 :

$$H = H_C + V_1 + V_2. \quad (42)$$

В первом приближении каждый электрон движется независимо от других электронов в потенциале $V_C(r)$, и его спин взаимодействует с его орбитальным моментом по закону (XIII. 95). Следовательно, с хорошим приближением имеем

$$V_2 \approx \sum_{i=1}^Z (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i) g(r_i), \quad (43)$$

где

$$g(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr}. \quad (44)$$

Для того чтобы корректно учесть этот эффект, необходимо в рассуждениях предыдущего параграфа заменить V на $V_1 + V_2$. Однако сумма $V_1 + V_2$ обладает меньшей симметрией, чем V_1 : $V_1 + V_2$ коммутирует только с \mathbf{J} и не коммутирует с \mathbf{L} или \mathbf{S} . Задача диагонализации возмущения в подпространстве, отвечающем невозмущенному собственному значению после учета спин-орбитального взаимодействия становится значительно сложнее. Эта задача несколько упрощается только в случае, когда один из членов, V_1 или V_2 , много меньше другого.

Если $V_1 \gg V_2$, то в первом приближении можно пренебречь V_2 . Каждая конфигурация будет давать серию уровней, каждый из которых отвечает определенной паре (LS) и имеет кратность вырождения $(2L+1)(2S+1)$ (ср. § 9). Соответствующие собственные векторы являются линейными комбинациями определителей Слетеера, построенных из одночастичных состояний конфигурации. Это собственные векторы для \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 , L_z , S_z . Оператор V_2 рассматривается тогда как малое возмущение в подпространстве, отвечающем каждому из этих уровней. Каждому возможному значению J ($J = L+S$, $L+S-1$, ..., $|L-S|$) соответствует собственное значение V_2 с кратностью вырождения $(2J+1)$. Соответствующие собственные векторы $|\gamma LSJM\rangle$ являются собственными для \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 , \mathbf{J}^2 и J_z . Такой метод построения собственных векторов полного момента импульса из определителей Слетеера фиксированной конфигурации отвечает связи Рассела — Саундерса или LS -связи.

Если $V_2 \gg V_1$, то в первом приближении можно пренебречь V_1 . Тогда гамильтониан равен $H_C + V_2$, что соответствует независимым частицам, движущимся в потенциале $V_C + (ls)g(r)$. Обозначим $j = l + s$ полный момент импульса каждой частицы. Наличие спин-орбитального взаимодействия $(ls)g(r)$ частично

устраняет вырождение одночастичных состояний с орбитальным моментом, отличным от нуля, давая два уровня $j = l \pm \frac{1}{2}$. Соответствующие собственные векторы можно параметризовать квантовыми числами $(nljm)$. Во всем остальном рассмотрение $H_c + V_2$ подобно рассмотрению H_c (§ XIV. 12); каждая конфигурация H_c приводит к нескольким конфигурациям $H_c + V_2$. Как только последние определены, V_1 можно рассматривать для каждой из них как возмущение. Каждому собственному значению J отвечает одно или несколько собственных значений с кратностью вырождения $(2J+1)$. Соответствующие собственные векторы являются собственными для j_i^2 , \mathbf{J}^2 и J_z . Такой метод построения собственных векторов полного момента из определителей Слетеера конфигурации основного состояния называется *jj-связью*.

Приведем схему этих методов

$$\begin{array}{c|c} \text{LS-связь} & \text{jj-связь} \\ \hline (V_1) \quad \mathbf{L} = \sum_l \mathbf{l}_l, \quad \mathbf{S} = \sum_l \mathbf{s}_l, & (V_2) \quad j_i = l_i + s_i, \\ (V_2) \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, & (V_1) \quad \mathbf{J} = \sum_l \mathbf{j}_l. \end{array}$$

Относительное значение V_2 быстро растет с числом Z ¹⁾. Для легких и промежуточных атомов $V_1 \gg V_2$ и LS-связь дает хорошее приближение; для тяжелых атомов (начиная, скажем, с Pb) V_1 и V_2 становятся величинами одного порядка и структура уровней конфигурации основного состояния является промежуточной между структурами, которые получаются при LS- и jj-связях.

§ 11. АТОМ С LS-СВЯЗЬЮ. РАСПЩЕПЛЕНИЕ ЗА СЧЕТ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рассмотрим влияние спин-орбитального взаимодействия в случае LS-связи ($V_1 \gg V_2$), когда V_2 можно считать возмущением гамильтониана $H_c + V_1$.

Спектр невозмущенного гамильтониана был описан в § 9. Каждый уровень отвечает определенному значению L и S и

¹⁾ V_1 представляет собой флуктуационный член, влияние которого на энергию каждого электрона растет приблизительно как \sqrt{Z} . Энергия спин-орбитального взаимодействия каждого электрона растет приблизительно как Z^2 . Ее можно оценить, используя модель Томаса — Ферми; взаимодействие пропорционально среднему значению $(1/r)(dV_c/dr)$, что приближенно равно (обозначения § XIV. 13)

$$\frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} \approx \frac{Z^2 e^2}{b^3} \frac{d}{dx} \left(\frac{x}{x} \right).$$

кратность его вырождения равна $(2L + 1)(2S + 1)$; подпространство соответствующих собственных векторов натянуто на множество векторов с определенными значениями орбитального момента и спина; обозначим их $|\alpha LSM_L M_S\rangle$. Квантовое число α указывает конфигурацию H_C , к которой принадлежит данный уровень, и служит для того, чтобы различать уровни одной и той же конфигурации, имеющие одинаковые значения L и S .

Энергия возмущения получится, если диагонализовать V_2 в подпространстве $\mathcal{E}(\alpha LS)$, отвечающем каждому из невозмущенных уровней. Покажем, что в каждом из подпространств $\mathcal{E}(\alpha LS)$ матричные элементы V_2 те же, что и у оператора $A(LS)$, где A — константа, характеризующая невозмущенный уровень (αLS)

$$\langle \alpha LSM_L M_S | V_2 | \alpha LSM'_L M'_S \rangle = A \langle \alpha LSM_L M_S | (LS) | \alpha LSM'_L M'_S \rangle. \quad (45)$$

Доказательство. Поскольку базисные векторы антисимметричны, вклады в матричный элемент Z членов в V_2 (ур. (43)) равны. Следовательно, достаточно рассмотреть только один из них, например, $\langle l_1 s_1 | g(r_1) | l_2 s_2 \rangle$; индекс 1 не существует и далее мы его опускаем. Взяв произвольную компоненту l_m оператора l и произвольную компоненту s_μ оператора s , можно построить оператор $g(r) l_m s_\mu$, который является компонентой векторного оператора, неприводимого по отношению к вращениям орбитальных переменных, и компонентой векторного оператора, неприводимого по отношению к вращениям спиновых переменных. Таким же свойством обладает и оператор $L_m S_\mu$. Используя теорему Вигнера — Эккарта, несложно получить (см. задачу XIII. 19)

$$\langle \alpha LSM_L M_S | g l_m s_\mu | \alpha LSM'_L M'_S \rangle = a \langle \alpha LSM_L M_S | L_m S_\mu | \alpha LSM'_L M'_S \rangle,$$

где a — не зависящая от магнитных квантовых чисел $M_L, M'_L, M_S, M'_S, m, \mu$ константа. Следовательно,

$$\langle \alpha LSM_L M_S | g(r) (ls) | \alpha LSM'_L M'_S \rangle = a \langle \alpha LSM_L M_S | (LS) | \alpha LSM'_L M'_S \rangle$$

и соотношение (45) получается, если каждый член умножить на Z и положить $A = Za$.

Оператор V_2 в подпространстве $\mathcal{E}(\alpha LS)$ не диагонален в представлении $\{\alpha LSM_L M_S\}$, но поскольку он инвариантен относительно вращений, он диагонален в представлении $\{\alpha LSJM\}$, базисные векторы которого являются собственными для операторов J^2 и J_z . Соотношение (45) позволяет определить его собственные значения. Действительно, поскольку

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2LS$$

имеем

$$\begin{aligned} \langle \alpha LSJM | V_2 | \alpha LSJM \rangle &= \frac{1}{2} A \langle \alpha LSJM | (J^2 - L^2 - S^2) | \alpha LSJM \rangle = \\ &= \frac{1}{2} A \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \end{aligned} \quad (46)$$

Таким образом, невозмущенный уровень (αLS) расщепляется на столько уровней, сколько имеется возможных значений $J(J = L + S, \dots, |L - S|)$. Кратность их вырождения равна $(2J + 1)$, а энергия возмущения дается формулой (46).

На рис. 8 приведена схема уровней конфигурации основного состояния атома углерода с LS -связью. Спин-орбитальное взаимодействие влияет лишь на состояние 3P ; оно расщепляется на три: 3P_0 , 3P_1 и 3P_2 . Так как в данном случае $A > 0$, уровни расположены в порядке возрастания J и низшим является уровень 3P_0 .

§ 12. Эффект Зеемана и эффект Пашена — Бака

В последних трех параграфах мы изучали структуру атомных уровней без внешних полей. Рассмотрим теперь атом, помещенный в постоянное магнитное поле \mathcal{H} . В этом случае гамильтониан атома получается из гамильтониана H_0 без внешнего поля прибавлением члена (ср. ур. (XIII. 96))

$$W = -\frac{e}{2mc} [\mathcal{H}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})] \quad (47)$$

(а также «диамагнитного» члена, пропорционального \mathcal{H}^2 , которым мы пренебрегаем).

Эффект Зеемана. Для достаточного малых \mathcal{H} можно рассматривать W как возмущение. Поскольку гамильтониан H_0 инвариантен по отношению к вращениям, каждый уровень H_0 отвечает определенному значению J полного момента импульса. Будем предполагать, что $J \neq 0^1$), тогда кратность вырождения уровня равна $(2J + 1)$. Возмущение W снимает это вырождение.

Пусть E_0 — один из невозмущенных уровней, J — его момент импульса, а $|E_0JM\rangle$ — собственные векторы \mathbf{J}^2 и J_z , на которые натянуто подпространство, отвечающее уровню E_0 . Сдвиги данного уровня, вызванные магнитным полем, равны собственным значениям матрицы

$$\langle E_0JM | W | E_0JM' \rangle.$$

Если выбрать ось z параллельно \mathcal{H} , то эта матрица будет диагональна, поскольку W будет коммутировать с J_z .

Кроме того, в силу теоремы Вигнера — Эккарта матричные элементы векторных операторов $\mathbf{L} + 2\mathbf{S}$ и \mathbf{J} в подпространстве уровня E_0 пропорциональны друг другу:

$$\langle E_0JM | (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) | E_0JM' \rangle = g \langle E_0JM | \mathbf{J} | E_0JM' \rangle. \quad (48)$$

¹⁾ Если $J = 0$ (диамагнитный атом), то сдвиг уровня исчезает в первом порядке по \mathcal{H} . Вычисляя сдвиг во втором порядке по \mathcal{H} , следует учесть вклад «диамагнитного» члена.

Коэффициент пропорциональности g (множитель Ланде) равен отношению приведенных матричных элементов этих операторов, он характеризует рассматриваемый уровень E_0 . В частности,

$$\langle E_0 JM | (L_z + 2S_z) | E_0 JM' \rangle = g M \hbar \delta_{MM'}.$$

Для выбранной ориентации осей

$$W = -\frac{e\mathcal{H}}{2mc} (L_z + 2S_z),$$

и, обозначая μ_B магнетон Бора (ур. (XIII. 74)), получаем

$$\langle E_0 JM | W | E_0 JM' \rangle = -M g \mu_B \mathcal{H} \delta_{MM'}.$$

Таким образом, возмущение полностью устраниет вырождение и $(2J + 1)$ уровней определяются по формуле Зеемана

$$E = E_0 - M g \mu_B \mathcal{H} \quad (M = -J, -J+1, \dots, +J). \quad (49)$$

Вычисление множителя Ланде в случае LS -связи. Множитель Ланде g (фактор Ланде) определен уравнением (48). Предположим, что для рассматриваемого атома верна схема LS -связи. Тогда, следуя обозначениям § 11, уровни атома при нулевом внешнем поле будут характеризоваться квантовыми числами αLSJ .

Для определения g вычислим двумя различными способами среднее значение

$$\langle J(L + 2S) \rangle \equiv \langle \alpha LSJM | (J(L + 2S)) | \alpha LSJM \rangle.$$

(а) Используя тождество

$$J(L + 2S) = J^2 + S^2 + \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2),$$

имеем

$$\langle J(L + 2S) \rangle = \frac{1}{2} [3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] \hbar^2.$$

(б) Непосредственно перемножая матрицы в $\{\alpha LSJM\}$ -представлении и используя соотношение (48), получаем (ср. задачу XIII. 19)

$$\begin{aligned} \langle J(L + 2S) \rangle &= \sum_{i=xyz} \sum_{M'} \langle \alpha LSJM | J_i | \alpha LSJM' \rangle \times \\ &\quad \times \langle \alpha LSJM' | (L_i + 2S_i) | \alpha LSJM \rangle = \\ &= g \langle \alpha LSJM | J^2 | \alpha LSJM \rangle = g J(J+1) \hbar^2. \end{aligned}$$

Сравнивая эти два результата, находим

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (50)$$

Эффект Пашена — Бака. Приведенная теория эффекта Зеемана оправдана, только если расщепление уровней возмущением W мало по сравнению с расстоянием между невозмущенными уровнями. В случае LS -связи это предполагает, что W мало по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием V_2 или, более точно (см. ур. (46) и (49)), что

$$|g|\mu_B\mathcal{H} \ll A\hbar^2.$$

Предположим, что имеет место обратная ситуация и магнитное поле так велико, что

$$A\hbar^2 \ll \mu_B\mathcal{H}.$$

В этом случае спин-орбитальное взаимодействие пренебрежимо мало по сравнению с магнитным и последнее можно рассматривать как возмущение уровней гамильтонiana

$$H_C + V_1.$$

В обозначениях § 11 каждый из этих невозмущенных уровней параметризуется квантовыми числами (αLS) и имеет кратность вырождения $(2S+1)(2L+1)$. Возмущение устраняет вырождение лишь частично. Этот эффект называется эффектом Пашена — Бака. Смещение относительно невозмущенного уровня $E_{\alpha LS}$ получают, диагонализуя W в соответствующем подпространстве. Поскольку W коммутирует с L_z и S_z , матрица возмущения диагональна в $\{\alpha LSM_L M_S\}$ -представлении

$$\langle \alpha LSM_L M_S | W | \alpha LSM'_L M'_S \rangle = -\mu_B\mathcal{H}(M_L + 2M_S)\delta_{M_L M'_L}\delta_{M_S M'_S}.$$

Следовательно, сдвиги уровней определяются формулой

$$E = E_{\alpha LS} - \mu_B\mathcal{H}(M_L + 2M_S) \\ (M_L = -L, \dots, +L; M_S = -S, \dots, +S)$$

Если $L \neq 0$ и $S \neq 0$, то некоторые из полученных уровней остаются еще вырожденными. Введение малого спин-орбитального взаимодействия по крайней мере частично устраниет эти остаточные вырождения.

§ 13. Симметрия *H* и устранение вырождения¹⁾

Предыдущие примеры (§§ 5, 7, 9, 10, 11, 12) показывают, насколько важно учитывать симметрию при вычислении сдвигов вырожденных уровней по теории возмущений. Существование вырожденных собственных значений можно почти всегда свя-

¹⁾ Этот параграф, единственный в данной главе, в котором используются результаты главы XV и ряд понятий из теории групп, может быть опущен при первом чтении.

зать с симметрией гамильтониана. Если известны группы инвариантности H_0 и H , то можно предсказать изменение вырождения уровня E_a^0 под действием возмущения и значительно упростить вычисление возмущенных уровней.

Во всех приведенных примерах невозмущенный гамильтониан H_0 был инвариантен по отношению к некоторой группе G_0 , а возмущение λV было инвариантно по отношению к некоторой подгруппе G группы G_0 . Так, в случае эффекта Штарка для жесткого ротора (§ 7) G_0 была группой вращений и отражений, а G — группой отражений по отношению к плоскостям, проходящим через ось z (см. § XV. 14).

Воспользуемся обозначениями § XV. 11. Используя операторы G , можно построить наблюдаемые J и M с собственными значениями j и μ соответственно. Каждому значению j отвечает определенное неприводимое представление группы. Обозначим d_j размерность этого представления. Для данного j существует d_j возможных значений μ , параметризующих d_j базисных векторов данного представления. Каждой паре $(j\mu)$ отвечает некоторое подпространство $\mathcal{E}(j\mu)$ пространства векторов состояния \mathcal{E} . Так как H и H_0 инвариантны по отношению к преобразованиям из G и, следовательно, коммутируют с J и M , то задачу на собственные значения можно решать отдельно в каждом из подпространств $\mathcal{E}(j\mu)$. Мы получим одинаковые спектры и вырождение в d_j подпространствах, отвечающих данному значению j .

Допустим, что E_a^0 есть собственное значение H_0 в $\mathcal{E}(j\mu)$ с кратностью вырождения p_j . Тогда имеем

$$g_a = \sum_j p_j d_j. \quad (51)$$

В подпространстве $\mathcal{E}(j\mu)$ введение возмущения может с большей или меньшей полнотой устраниТЬ вырождение невозмущенной энергии (считаем $p_j > 1$). Если H инвариантен только относительно преобразований из группы G , то рассматриваемое вырождение, вообще говоря, устраняется полностью и мы получаем p_j различных уровней. Следовательно, во всем пространстве \mathcal{E} введение возмущения расщепляет невозмущенный уровень самое большое на $\sum_j p_j$ различных уровней, каждый из которых отвечает определенному значению j и имеет кратность вырождения d_j , если в $\mathcal{E}(j\mu)$ вырождение устраниено полностью, в противном случае вырождение уровня кратно d_j .

Доказательство этих результатов использует только тот факт, что группой симметрии гамильтониана H является G , и H есть непрерывная функция λ , стремящаяся к H_0 при $\lambda \rightarrow 0$. Эти результаты точны во всех порядках теории возмущений.

Если подпространство \mathcal{E}_a^0 неприводимо по отношению к группе G , то сумма (51) будет состоять только из одного слагаемого¹⁾ и вырождение уровня не может быть устранено ни в каком порядке. Так происходит, когда H_0 инвариантен относительно тех же преобразований, что и $H(G_0 = G)$. Мы встречались с такой ситуацией, когда вычисляли кулоновскую энергию ядер (§ 5).

В примере § 7 G представляет собой подгруппу G_0 . Размерность подпространства \mathcal{E}_l^0 , отвечающего собственному значению E_l^0 , равна $(2l + 1)$. Оно неприводимо по отношению к G_0 и приводимо (если $l \neq 0$) по отношению к G . В данном случае (см. § XV.14) оператором J является I_z^2 с собственными значениями m^2 , которые можно характеризовать квантовым числом $|m|$ ($|m| = 0, 1, \dots$); размерность соответствующего неприводимого подпространства равна

$$d_{|m|} = \begin{cases} 2, & \text{если } |m| \neq 0 \\ 1, & \text{если } |m| = 0. \end{cases}$$

В этом случае соотношение (51) принимает вид

$$g_l \equiv 2l + 1 = \sum_{|m|=0}^l d_{|m|}.$$

Таким образом, возмущение расщепляет уровень E_l^0 на $l + 1$ различных уровней, один из которых не вырожден при $|m| = 0$, а остальные двукратно вырождены. Именно это было установлено в § 7. Следует подчеркнуть, что такое использование симметрии позволяет только оценить сверху возможность снятия вырождения. Происходит ли это в действительности, можно сказать только после вычисления по теории возмущений до достаточно больших порядков. Так, в примере из § 7 пришлось вычислять до второго порядка включительно.

§ 14. Квазивырождение

Если два уровня E_a^0 и E_b^0 расположены настолько близко друг к другу, что поправки к ним за счет возмущения V больше чем $|E_a^0 - E_b^0|$, то пользоваться развитыми ранее методами нельзя. Однако и в этом «квазивырожденном» случае можно

¹⁾ Подпространство \mathcal{E}_a^0 инвариантно по отношению к преобразованиям из G и определяет некоторое представление размерности g_a этой группы, которое мы обозначим G_a . Его разложение на неприводимые части согласно (51) имеет вид $G_a \approx \sum_I p_I G^{(I)}$.

использовать теорию возмущений, если подходящим образом изменить определение невозмущенного гамильтониана и возмущения.

Обозначим P_i^0 проектор на подпространство, отвечающее собственному значению E_i^0 оператора H_0 . Тогда имеем

$$H_0 = \sum_i E_i^0 P_i^0.$$

Модификация гамильтониана состоит в замене слагаемых $E_a^0 P_a^0$ и $E_b^0 P_b^0$ в этой сумме на $E_a^0 (P_a^0 + P_b^0)$, где E_a^0 — величина, промежуточная между E_a^0 и E_b^0 . Так, получаем новый невозмущенный гамильтониан, у которого собственное значение E_a^0 имеет кратность выражения $g_a + g_b$. Далее следует вычислить поправки к E_a^0 за счет возмущения

$$V + (E_a^0 - E_a^0) P_a^0 + (E_b^0 - E_a^0) P_b^0.$$

Такой метод был использован при рассмотрении эффекта Пашена — Бака (§ 12). Поле \mathcal{J} было достаточно сильным, так что сдвиги уровня данного LS -терма не были малыми по сравнению с расстоянием между уровнями. Тогда мы взяли в качестве невозмущенного гамильтониана $H_C + V_1$ вместо $H_C + V_1 + V_2$, что привело к замене группы уровней $E_{aLS}(J = |L - S|, \dots, L + S)$ на один уровень E_{aLS} . Далее, следовало бы вычислить поправки к E_{aLS} , вызванные возмущением $V_2 + W$. Для чистого эффекта Пашена — Бака поле \mathcal{J} настолько сильное, что в первом приближении влиянием V_2 можно пренебречь ($V_2 \ll W$), это и было сделано в § 12. Если V_2 и W — величины одного порядка, то такое приближение не применимо и вычисления становятся значительно сложнее (задачи 7 и 8).

Раздел III. ЯВНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЙ ПО ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ВО ВСЕХ ПОРЯДКАХ¹⁾

§ 15. Гамильтониан H и его резольвента²⁾ $G(z)$

В этом разделе мы изложим кратко подход, дающий явный вид членов любого порядка разложения по теории возмущений. В подходе, предложенном Като³⁾, используется разложение

¹⁾ Этот раздел при первом чтении можно опустить.

²⁾ Ряд авторов использует термин «функция Грина» вместо «резольвента».

³⁾ T. Kato. Prog. Theor. Phys. 4, 154 (1949). Като интересовался в основном условиями сходимости теории возмущений, и его подход особенно удобен при обсуждении этого вопроса. В большинстве встречающихся случаев разложение по теории возмущений является асимптотическим. Мы не будем в данном разделе касаться математических аспектов работы Като.