

§ 16. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

16.1. Волновые функции и уровни энергии в первом приближении теории возмущений. Уравнение Шредингера в немногих конкретных задачах решается точно. Что касается системы микрочастиц, то только для двух частиц имеются точные решения (см. атом водорода с учетом приведенной массы). Поэтому для вычисления волновых функций и уровней энергии систем микрочастиц используются разнообразные приближенные методы. Один из таких методов развит в так называемой *теории возмущений*. Она сыграла выдающуюся роль в развитии квантовой механики и является основным способом расчета во многих теоретических и практических вопросах.

Рассмотрим основы теории возмущений для стационарных состояний дискретного спектра при отсутствии вырождения.

Нам нужно решить уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (16.1)$$

для системы с гамильтонианом \hat{H} , причем прямое интегрирование уравнения (16.1) невозможно, и поэтому мы не можем найти ни функции состояния ψ , ни уровни энергии E . Для применения теории возмущений должны быть известны уровни энергии и волновые функции другой системы, близкой к исследуемой. Для нее уравнение Шредингера имеет вид

$$\hat{H}_0\varphi_n = E_n^{(0)}\varphi_n. \quad (16.2)$$

По установившейся терминологии систему с оператором Гамильтона \hat{H}_0 называют невозмущенной. Она представляет собой приближенную модель исследуемой системы, так как операторы \hat{H} и \hat{H}_0 незначительно отличаются друг от друга.

Если различием в операторах \hat{H} и \hat{H}_0 пренебречь, то

$$\psi_n \simeq \varphi_n^{(0)} = \varphi_n, \quad E_n \simeq E_n^{(0)}.$$

Эти равенства соответствуют *нулевому приближению* теории возмущений. Оператор $\hat{w} = \hat{H} - \hat{H}_0$ называется *оператором возмущения*. Учет малого возмущения \hat{w} изменяет уровни энергии и волновые функции моделирующей системы в сторону приближения к уровням энергии и волновым функциям исследуемой системы. Предположим

$$E_n = E_n^{(0)} + \Delta E_n, \quad \psi_n = \varphi_n + f_n. \quad (16.3)$$

Вычисление ΔE_n и f_n называется расчетом возмущения, которое вносится в невозмущенную систему оператором \hat{w} .

Расчет в первом приближении производится так. Подставим значения E_n и ψ_n из соотношений (16.3) в уравнение (16.1):

$$(H_0 + \hat{w})(\varphi_n + f_n) = (E_n^{(0)} + \Delta E_n)(\varphi_n + f_n). \quad (16.4)$$

Поправки ΔE_n и f_n считаем одного порядка малости с возмущением \hat{w} . Раскрывая скобки в формуле (16.4), оставим только линейные по этим величинам члены. Получается уравнение, из которого можно

найти приближенные значения ΔE_n и f_n . Обозначим их через $\Delta E_n^{(1)}$ и $f_n^{(1)}$. Само уравнение имеет вид

$$\widehat{H}_0 \varphi_n + \widehat{H}_0 f_n^{(1)} + \widehat{w} \varphi_n = E_n^{(0)} \varphi_n + E_n^{(0)} f_n^{(1)} + \Delta E_n^{(1)} \varphi_n.$$

Учитывая равенство (16.2), получаем

$$\widehat{H}_0 f_n^{(1)} + \widehat{w} \varphi_n = E_n^{(0)} f_n^{(1)} + \Delta E_n^{(1)} \varphi_n. \quad (16.5)$$

Умножим уравнение (16.5) на φ_n^* и проинтегрируем по всей области определения функции φ_n :

$$\int \varphi_n^* \widehat{H}_0 f_n^{(1)} dV + \int \varphi_n^* \widehat{w} \varphi_n dV = E_n^{(0)} \int \varphi_n^* f_n^{(1)} dV + \Delta E_n^{(1)} \int \varphi_n^* \varphi_n dV. \quad (16.6)$$

Если функции φ_n нормированы, то

$$\int \varphi_n^* \varphi_n dV = 1.$$

Кроме того, используя самосопряженность оператора \widehat{H}_0 , имеем

$$\int \varphi_n^* \widehat{H}_0 f_n^{(1)} dV = \int f_n^{(1)} (\widehat{H}_0 \varphi_n)^* dV = E_n^{(0)} \int f_n^{(1)} \varphi_n^* dV.$$

Из равенства (16.6) теперь следует соотношение

$$\Delta E_n^{(1)} = \int \varphi_n^* \widehat{w} \varphi_n dV. \quad (16.7)$$

Поправка к энергии в первом приближении теории возмущений оказалась равной среднему значению для оператора возмущения \widehat{w} по невозмущенному состоянию φ_n . Уровень энергии исходной системы в первом приближении

$$E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \Delta E_n^{(1)}. \quad (16.8)$$

Поправку к волновой функции ищем в виде суперпозиции функций состояния невозмущенной системы:

$$f_n^{(1)} = \sum_k C_k \varphi_k(x). \quad (16.9)$$

Подстановка (16.9) в (16.5) дает

$$\widehat{H}_0 \sum_k C_k \varphi_k + \widehat{w} \varphi_n = E_n^{(0)} \sum_k C_k \varphi_k + \Delta E_n^{(1)} \varphi_n. \quad (16.10)$$

Учитывая что

$$\widehat{H}_0 \sum_k C_k \varphi_k = \sum_k C_k E_k^{(0)} \varphi_k,$$

запишем уравнение (16.10) в виде

$$\widehat{w} \varphi_n = \Delta E_n^{(1)} \varphi_n + \sum_k (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) C_k \varphi_k. \quad (16.11)$$

Умножая (16.11) на φ_m^* ($m \neq n$) и интегрируя по всему пространству, получаем

$$\int \varphi_m^* \widehat{w} \varphi_n dV = \Delta E_n^{(1)} \int \varphi_m^* \varphi_n dV + \sum_k (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) C_k \int \varphi_m^* \varphi_k dV. \quad (16.12)$$

Функции φ_k являются собственными функциями эрмитова оператора, поэтому они попарно ортогональны. Интеграл

$$\int \varphi_m^* \varphi_k dV$$

отличен от нуля только при $k = m$. Поэтому из равенства (16.12) следует

$$C_m = \frac{\omega_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (m \neq n), \quad (16.13)$$

где ω_{mn} называется матричным элементом оператора возмущения:

$$\omega_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{w} \varphi_n dV$$

(при $m = n$ $\omega_{mn} = \Delta E_n^{(1)}$ — поправка к энергии в первом приближении теории возмущений).

Коэффициенты в разложении найдены. С помощью (16.3) можно записать функцию состояния в первом приближении:

$$\psi_n^{(1)} = \varphi_n + \sum_{m \neq n} \frac{\omega_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \varphi_m. \quad (16.14)$$

(В формуле (16.14) полагают $C_n = 0$, чтобы с той же точностью выполнялось условие нормировки $\psi_n^{(1)}$.)

Задача нахождения поправок в первом приближении теории возмущений решена. Выражения (16.7) и (16.14) позволяют записать критерий применимости теории возмущений. Формулы (16.7) и (16.14) можно использовать, если

$$|\omega_{nn}| \ll |E_n^{(0)}| \quad (16.15)$$

и

$$|\omega_{nm}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|.$$

При выполнении неравенств (16.15) во многих случаях уже первое приближение обеспечивает достаточную точность. При необходимости процесс уточнения функций состояния и уровней энергии может быть продолжен в следующих приближениях.

Метод теории возмущений важен не только как средство для расчета физических характеристик системы. Он имеет большое значение для качественного осмысления свойств сложных систем. Как покажет дальнейшее изучение курса, на основе теории возмущений часто без непосредственных вычислений удастся понять существо тех изменений в системе, которые возникают за счет возмущения, накладывающегося на основное взаимодействие. В этом плане оператор \hat{H}_0 как бы создает исходное состояние, а возмущение придает ему небольшие по энергии, но часто принципиально важные изменения.

16.2. Уровни энергии во втором приближении теории возмущений. Для нахождения уровней энергии во втором приближении теории возмущений используем найденную в § 16 п. 1 функцию состояния первого приближения. Подставим в уравнение (16.1) выражения

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{w},$$

$$\psi = \varphi_n + \sum_{m \neq n} C_m \varphi_m,$$

$$E = E_n^{(0)} + \omega_{nn} + \Delta E_n.$$

Получим

$$(\hat{H}_0 + \hat{w})(\varphi_n + \sum_{m \neq n} C_m \varphi_m) = (E_n^{(0)} + \omega_{nn} + \Delta E_n^{(2)})(\varphi_n + \sum_{m \neq n} C_m \varphi_m).$$

Здесь коэффициенты C_m определяются выражением (16.13).

При раскрытии скобок в уравнении сохраняем слагаемые до второго порядка малости включительно. Для этого нужно учесть, что множители \hat{H}_0 , φ_n и $E_n^{(0)}$ следует считать большими, имеющими нулевой порядок малости; множители ω , C_m и ω_{nn} имеют первый порядок малости, а $\Delta E_n^{(2)}$ — второй. Используя (16.2), получим уравнение

$$\begin{aligned} \sum_{m \neq n} C_m E_m^{(0)} \varphi_m + \hat{w} \varphi_n + \sum_{m \neq n} C_m \hat{w} \varphi_m &= E_n^{(0)} \sum_{m \neq n} C_m \varphi_m + \omega_{nn} \varphi_n + \\ &+ \omega_{nn} \sum_{m \neq n} C_m \varphi_m + \Delta E_n^{(2)} \varphi_n. \end{aligned}$$

Умножим его на φ_n^* и проинтегрируем по всей области изменения переменных. Если далее воспользоваться ортонормированностью функций φ_m , то приходим к равенству

$$\Delta E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} C_m \omega_{mn} = \sum_{m \neq n} \frac{\omega_{mn} \omega_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Обратим внимание на следующую деталь. Поправка второго порядка к наименьшему по энергии (основному) состоянию всегда отрицательна.

Действительно,

$$\Delta E_1^{(2)} = \sum_{m > 1} \frac{|\omega_{m1}|^2}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} < 0,$$

так как $E_m^{(0)} > E_1^{(0)}$ при всех $m > 1$.

Итак, во втором приближении теории возмущений уровень энергии определяется формулой

$$E_n^{(2)} = E_n^{(0)} + \omega_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{\omega_{mn} \omega_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (16.16)$$

16.3. Теория возмущений при наличии вырождения. Может оказаться, что уровни энергии невозмущенной задачи вырождены. Это означает, что одной и той же энергии $E_n^{(0)}$ соответствует несколько состояний, описываемых волновыми функциями

$$\varphi_{ns} \text{ при } s = 1, 2, \dots, \gamma.$$

Для уровней энергии в нулевом приближении можно снова принять значения энергии невозмущенной задачи: $E_n^{(0)}$. С волновыми функциями дело обстоит сложнее, так как $\varphi_n^{(0)}$ можно приравнять любой из функций φ_{ns} или даже какой-нибудь их линейной комбинации, т. е. положить

$$\varphi_n^{(0)} = \sum_{s=1}^{\gamma} A_{ns} \varphi_{ns}.$$

В последующих приближениях ищутся поправки к уровням энергии и волновым функциям нулевого приближения. Очевидно, что вырождение осложняет задачу, так как помимо поправок следует найти еще и коэффициенты A_{ns} .

Для нахождения уровней энергии в первом приближении подставим в уравнение (16.1) выражения

$$\begin{aligned} E_{nk} &= E_n^{(0)} + \Delta E_{nk}, \\ \Psi_{nk} &= \sum_{s=1}^{\gamma} A_{ns} \varphi_{ns} + f_{nk}, \\ \widehat{H} &= \widehat{H}_0 + \omega. \end{aligned}$$

Индексы n и k нумеруют определенное состояние вырожденной системы, к которому вносятся поправки ΔE_{nk} и f_{nk} . После подстановки имеем с точностью до членов первого порядка малости:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_0 \sum_{s=1}^{\gamma} A_{ns} \varphi_{ns} + \widehat{H}_0 f_{nk}^{(1)} + \omega \sum_{s=1}^{\gamma} A_{ns} \varphi_{ns} &= E_n^{(0)} \sum_{s=1}^{\gamma} A_{ns} \varphi_{ns} + \\ &+ E_n^{(0)} f_{nk}^{(1)} + \Delta E_{nk}^{(1)} \sum_{s=1}^{\gamma} A_{ns} \varphi_{ns}. \end{aligned} \quad (16.17)$$

Замечая, что

$$\widehat{H}_0 \sum_{s=1}^{\gamma} A_{ns} \varphi_{ns} = E_n^{(0)} \sum_{s=1}^{\gamma} A_{ns} \varphi_{ns},$$

упростим равенство (16.17). Оно примет вид

$$\widehat{H}_0 f_{nk}^{(1)} + \omega \sum_{s=1}^{\gamma} A_{ns} \varphi_{ns} = E_n^{(0)} f_{nk}^{(1)} + \Delta E_{nk}^{(1)} \sum_{s=1}^{\gamma} A_{ns} \varphi_{ns}. \quad (16.18)$$

В дальнейших выкладках предполагается, что функции φ_{ns} ортонормированны, так что

$$\int \varphi_{mk}^* \varphi_{ns} dV = \delta_{mn} \delta_{ks}.$$

Умножим уравнение (16.18) на φ_{nk}^* и проинтегрируем по координатам. Получим

$$\int \varphi_{nk}^* \widehat{H}_0 f_{nk}^{(1)} dV + \sum_{s=1}^{\gamma} A_{ns} \omega_{nk,ns} = E_n^{(0)} \int \varphi_{nk}^* f_{nk}^{(1)} dV + \Delta E_{nk}^{(1)} A_{nk}. \quad (16.19)$$

Вследствие самосопряженности оператора \widehat{H}_0 первое слагаемое в левой части равенства (16.19) равно первому слагаемому в правой части. После сокращения одинаковых членов приходим к выражению

$$\sum_{s=1}^{\gamma} A_{ns} \omega_{nk,ns} = \Delta E_{nk}^{(1)} A_{nk},$$

или

$$A_{nk} (\omega_{nk,ns} - \Delta E_{nk}^{(1)}) + \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq k}}^{\gamma} A_{ns} \omega_{nk,ns} = 0.$$

Перебирая все возможные значения k в пределах от 1 до γ , получаем систему линейных однородных уравнений относительно неизвестных коэффициентов A_{ns} :

$$\left\{ \begin{aligned} A_{n1} (\omega_{n1,n1} - \Delta E_{n1}^{(1)}) + A_{n2} \omega_{n1,n2} + \dots + A_{n\gamma} \omega_{n1,n\gamma} &= 0, \\ A_{n1} \omega_{n2,n1} + A_{n2} (\omega_{n2,n2} - \Delta E_{n2}^{(1)}) + \dots + A_{n\gamma} \omega_{n2,n\gamma} &= 0, \\ \dots & \dots \\ A_{n1} \omega_{n\gamma,n1} + A_{n2} \omega_{n\gamma,n2} + \dots + A_{n\gamma} (\omega_{n\gamma,n\gamma} - \Delta E_{n\gamma}^{(1)}) &= 0. \end{aligned} \right.$$

Такая система имеет решение, если нулю равен определитель, составленный из коэффициентов при неизвестных:

$$\begin{vmatrix} \omega_{n1,n1} - \Delta E_{n1}^{(1)} & \omega_{n1,n2} & \dots & \omega_{n1,n\gamma} \\ \omega_{n2,n1} & \omega_{n2,n2} - \Delta E_{n2}^{(1)} & \dots & \omega_{n2,n\gamma} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \omega_{n\gamma,n1} & \omega_{n\gamma,n2} & \dots & \omega_{n\gamma,n\gamma} - \Delta E_{n\gamma}^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (16.20)$$

При заданных матричных элементах $\omega_{nk,nk}$ можно добиться равенства нулю определителя (16.20), подбирая значения поправок $\Delta E_{ns}^{(1)}$. Тем самым найдутся уровни энергии первого приближения.

С точки зрения дальнейшего использования для нас особенно важен случай, когда все недиагональные матричные элементы оператора возмущения равны нулю. Если

$$\omega_{nk,ns} = 0 \quad (k \neq s),$$

то для нахождения поправок к энергии получаем уравнение

$$\begin{vmatrix} \omega_{n1,n1} - \Delta E_{n1}^{(1)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \omega_{n2,n2} - \Delta E_{n2}^{(1)} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \omega_{n\gamma,n\gamma} - \Delta E_{n\gamma}^{(1)} \end{vmatrix} = 0,$$

которое имеет γ корней:

$$\Delta E_{ns}^{(1)} = \omega_{ns,ns} \quad (s = 1, 2, \dots, \gamma).$$

Тогда уровни энергии системы в первом порядке теории возмущений определяются выражениями

$$E_{nk}^{(1)} = E_n^{(0)} + \omega_{nk,nk}. \quad (16.21)$$

Если все числа $\omega_{nk,nk}$ различны, то учет возмущения полностью снимает вырождение. Уровень энергии $E_n^{(0)}$ расщепляется на γ подуровней.

Формула (16.21) совпадает с (16.8), если допустим, что в (16.8) индекс n нумерует состояния, а не уровни энергии невозмущенной системы. Это фактически означает, что при расчете уровней энергии можно не отличать случай, когда вырождения нет, от случая, когда оно есть, но волновые функции невозмущенной системы подобраны так, что матрица оператора возмущения $\omega_{ns,nk}$ является диагональной. Если последнее условие выполняется, то функции φ_{ns} как раз и будут правильными волновыми функциями нулевого приближения.

16.4. Тонкая структура спектра атома водорода. Значения уровней энергии атома водорода, найденные в § 11, п. 3, следует рассматривать как приближенные, так как они получены без учета магнитных взаимодействий в атоме.

Магнитное спин-орбитальное взаимодействие представляет собой релятивистский эффект. Поэтому установить вид оператора спин-орбитального взаимодействия можно только в последовательно релятивистской теории. Здесь же мы введем его постулативно:

$$\hat{\omega}_{LS} = f \frac{\hat{M}_L \hat{M}_S}{r^3}. \quad (16.22)$$

Выражение (16.22) совпадает по форме с классическим выражением для потенциальной энергии взаимодействия двух магнитных диполей, расположенных на расстоянии r друг от друга, если $f = \frac{\mu_0}{4\pi}$ (см. ч. III, § 8).

Поправка к энергии атома за счет спин-орбитального взаимодействия равна среднему от оператора $\hat{\omega}_{LS}$. Усреднение производится по невозмущенному состоянию, в котором магнитные взаимодействия отсутствуют. Проведем качественный анализ поправки.

С помощью (12.6) и (13.7) оператор (16.22) может быть представлен в следующем виде:

$$\hat{\omega}_{LS} = C \frac{\widehat{L} \widehat{S}}{r^3}, \quad (16.23)$$

где C — постоянный коэффициент.

Операторы \widehat{L} и \widehat{S} действуют только на угловую и спиновую части полной волновой функции электрона. Поэтому вычисление средних значений сомножителей $\frac{1}{r^3}$ и $\widehat{L} \widehat{S}$, входящих в соотношение (16.23), можно производить отдельно.

Значение $\frac{1}{r^3}$ зависит от квантовых чисел n и l , определяющих радиальную часть функции состояния атома водорода.

Среднее значение оператора $\widehat{L} \widehat{S}$, найденное с помощью функций состояния невозмущенной задачи, зависит от взаимной ориентации векторов \widehat{L} и \widehat{S} . Поскольку спин по отношению к любому выделенному в пространстве направлению ориентируется двояко, поправка к энергии (за счет числителя) принимает два разных значения.

Состояния атома, соответствующие этим подуровням, отличаются величиной полного момента импульса электрона. Итак,

$$(\omega_{LS})_{nlj} = \Delta E^{(1)}(n, l, j).$$

При учете спин-орбитального взаимодействия в атоме водорода проекции спинового и орбитального моментов уже не являются сохраняющимися величинами. В числе интегралов движения наряду с энергией входят орбитальный момент, полный механический момент и его проекция J_z . Постоянство этих величин прямо следует из того факта, что операторы \widehat{L}^2 , \widehat{J}^2 и \widehat{J}_z коммутируют с гамильтонианом:

$$\widehat{H} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{\kappa e^2}{r} + \hat{\omega}_{LS}.$$

Сохранение полного момента импульса \widehat{J} для изолированного атома связано с изотропией пространства, т. е. оно является следствием одного из самых общих законов природы. Уровни энергии остаются вырожденными по квантовому числу m_j ; если на атом не действуют внешние поля, то его энергия не должна зависеть от ориентации полного момента импульса системы в пространстве.

Спин-орбитальное взаимодействие невелико и не изменяет величины орбитального момента. Поэтому квантовое число l остается среди характеристик квантовых состояний атома.

Подтвердим качественные соображения расчетом. Введем оператор полного момента импульса электрона: $\widehat{J} = \widehat{L} + \widehat{S}$. Из формулы

$$\widehat{J}^2 = \widehat{L}^2 + \widehat{S}^2 + 2(\widehat{L} \widehat{S})$$

$$\text{находим } \widehat{L} \widehat{S} = \frac{1}{2}(\widehat{J}^2 - \widehat{L}^2 - \widehat{S}^2). \quad (16.24)$$

Тогда для $\hat{\omega}_{LS}$ получим выражение

$$\hat{\omega}_{LS} = \frac{1}{2} C \frac{\widehat{J}^2 - \widehat{L}^2 - \widehat{S}^2}{r^3}.$$

Ранее найденные уровни энергии атома водорода (11.7) вырождены. Каждому значению энергии E_n соответствует $2n^2$ состояний, различающихся величиной орбитального момента, его проекции и проекции спина. Этим состояниям соответствуют волновые функции (13.9). Запишем их в виде

$$\Psi_{nlm, m_s}(r, \theta, \varphi), \quad (16.25)$$

где m_l и m_s — квантовые числа проекций орбитального и спинового моментов.

Существует и другая система состояний электрона в атоме водорода. О ней говорилось в § 15, п. 3. В этих состояниях имеют определенные значения энергии, орбитальный момент, полный момент импульса и его проекции J_z (и, конечно, спин).

Они задаются квантовыми числами n, l, j и m_j . Соответствующие волновые функции могут быть получены как некоторые линейные комбинации функций (16.25).

Заметим, что уровни энергии по-прежнему определяются формулой (11.17) и также $2n^2$ кратно вырождены, но теперь по квантовым числам l, j и m_j .

Обозначим новые функции состояния через Ψ_{nljm} . Они являются общими собственными функциями операторов: $\widehat{H}_0 = \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{\kappa e^2}{r}$, \widehat{L}^2 , \widehat{J}^2 и \widehat{J}_z (а также \widehat{S}^2). Радиальная часть волновых функций Ψ_{nljm} , такая же, как и функций Ψ_{nlm} .

Выберем функции Ψ_{nljm} в качестве волновых функций невозмущенной системы. При этом значение (r^{-3}) не изменится. В то же время новые функции состояния являются собственными функциями оператора $\widehat{L}\widehat{S}$. Согласно (16.24)

$$(\widehat{L}\widehat{S})\Psi_{nljm} = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]\Psi_{nljm}.$$

Поэтому матрица оператора возмущения (16.22) оказывается диагональной по квантовым числам j, l, m_j . Отличные от нуля матричные элементы таковы:

$$\frac{1}{2} C \hbar^2 [(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))],$$

причем

$$j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) = \begin{cases} l, & j = l + \frac{1}{2}, \\ -(l+1), & j = l - \frac{1}{2}, \\ 0, & l=0, j=s, \end{cases}$$

$$(\widehat{r}^{-3})_{nl} = A_{nl}.$$

Уровни энергии атома в первом приближении теории возмущений примут значения:

$$E_{nl}^{(1)} = E_n^{(0)} + \Delta E_{nl}^{(1)} = -\frac{Ry}{n^2} + \frac{1}{2} C \hbar^2 A_{nl} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]. \quad (16.26)$$

Поправка ΔE_{nl} зависит от квантового числа l . Поэтому вырождение по орбитальному квантовому числу снимается. Все уровни энергии в p -, d -, ...-термах расщепляются на два подуровня, различающиеся квантовым числом j . На рисунке 16.1 изображена схема возникновения дублета L_α . Уровень энергии $2p$ распадается на два подуровня с $j = \frac{3}{2}$ и $j = \frac{1}{2}$. Для s -состояний расщепления нет. Поэтому переход с

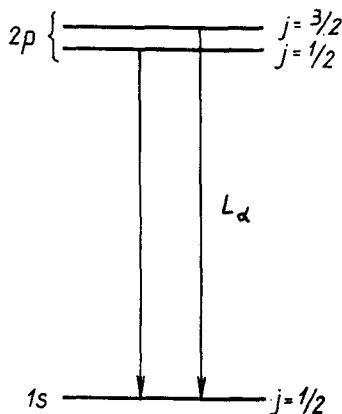


Рис. 16.1.

обоих подуровней $2p$ в состоянии $1s$ дает спектральный дублет L_{α} . Удвоение линий можно обнаружить только с помощью спектральных приборов с достаточно высокой разрешающей способностью, так как расстояние между компонентами дублетов в тонкой структуре уровней очень мало. Оно составляет $10^{-5} \dots 10^{-6}$ эВ, тогда как разность энергий невозмущенных уровней $E_{2p} - E_{1s} \approx 10$ эВ.

Но и уточненные уровни энергии (16.26) не совпадают еще с лучшими экспериментальными значениями энергии атома водорода. Выясним причины несовпадения.

Во-первых, наряду со спин-орбитальным взаимодействием необходимо учитывать еще несколько поправок на релятивистские эффекты в движении электрона. Если выполнить этот расчет, то получится известная формула тонкой структуры уровней энергии:

$$E_{n_j} = -\frac{Ry}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right], \quad (16.27)$$

где

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c \hbar}$$

— безразмерная постоянная, близка к $\frac{1}{137}$. Она называется *постоянной тонкой структуры*.

Во-вторых, спин-орбитальное взаимодействие не единственное магнитное взаимодействие в атоме. Нужно учитывать существование магнитного момента протона. Обозначим через \vec{F} полный механический момент атома, включающий в себя и спин протона:

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{S}_p.$$

Значения F определяются условием квантования:

$$F = \hbar \sqrt{i(i+1)}.$$

Квантовое число i в соответствии с правилами сложения моментов принимает два значения:

$$i = j \pm \frac{1}{2}.$$

Учет магнитного взаимодействия электрона с ядром атома приводит к расщеплению уровней энергии (16.27) на два подуровня, различающиеся квантовым числом i . Например, в состоянии $1s$ $j = \frac{1}{2}$. Поэтому имеем два подуровня с $i=1$ и $i=0$. Они соответствуют одинаковой ($i=1$) и противоположной ($i=0$) ориентациям спинов частиц. Уровень с $i=1$ расположен выше по шкале энергий. Расстояние между подуровнями порядка $6 \cdot 10^{-6}$ эВ. Соответствующий квантовый переход наблюдается в виде *радиоизлучения на волне 21 см* облаков межзвездного газа.

Теперь, казалось бы, все взаимодействия в атоме учтены, и особенности его устройства выяснены во всех деталях. Однако в 1948 г. Лэмб и Ризерфорд обнаружили сдвиг уровня $2s$, не предсказанный теорией. Этот эффект был объяснен квантовой электродинамикой.

Дело в том, что согласно современным физическим представлениям вакуум не является абсолютной пустотой, полным отсутствием какой-либо материи. Вакуум есть особое, наименее по энергии состояние квантовых полей, в том числе электромагнитного. Сдвиг уровня происходит вследствие взаимодействия электрона с «физическим вакуумом».

Трудно сказать, все ли учтено в вышесказанном об атоме водорода: неизвестно, какие еще сюрпризы заготовила нам природа.