

$$U(R) \approx U(R_0) + \frac{k}{2}(R - R_0)^2,$$

где k — постоянная величина.

Так как приведенная масса μ достаточно велика, то центробежный член в уравнении (19.14) мал. Поэтому допустимо полагать, что

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} \approx \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_0^2},$$

если движение частицы происходит вблизи точки R_0 . С учетом сделанных замечаний уравнение (19.14) упрощается:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{k}{2}(R - R_0)^2 - E^l \right] f(R) = 0, \quad (19.15)$$

где

$$E^l = E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_0^2} - U(R_0).$$

Уравнение (19.15) описывает гармонический осциллятор, энергия которого принимает значения:

$$E^l = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

В итоге для энергии молекулы получаем приближенное выражение

$$E = U(R_0) + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_0^2}.$$

Отдельные слагаемые определяют электронную колебательную и вращательную составляющие полной энергии (рис. 19.7).

§ 20. АТОМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

20.1. Магнитный момент атома. Магнитный момент атома складывается из орбитального и спинового магнитных моментов. Оператор этой величины записывается как векторная сумма операторов:

$$\hat{M} = \hat{M}_L + \hat{M}_S.$$

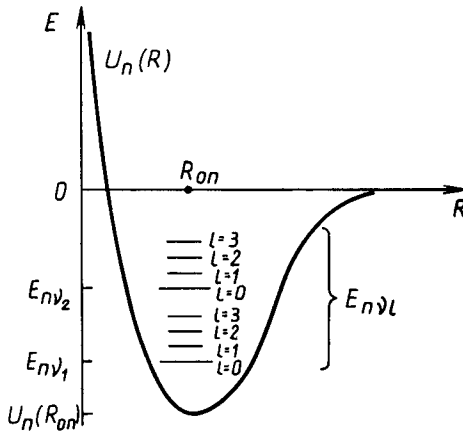


Рис 19 7

Используя формулы (12.6) и (13.7), его можно представить в виде

$$\widehat{M} = -\frac{M_B}{\hbar}(\widehat{L} + 2\widehat{S}) = -\frac{M_B}{\hbar}(\widehat{J} + \widehat{S}), \quad (20.1)$$

где \widehat{J} — полный момент импульса электрона.

Таким образом, задача по вычислению модуля и проекций полного магнитного момента атома сводится к работе с оператором $\widehat{J} + \widehat{S}$, что требует специального анализа этого нового в нашем курсе оператора. Выскажем предварительно некоторые общие качественные положения относительно магнитного момента атома.

В простейших случаях, когда один из моментов \widehat{L} или \widehat{S} равен нулю, магнитный момент определяется другим моментом, неравным нулю. Так, магнитный момент ортогелия в основном состоянии 3S_1 обусловлен только спиновым магнитным моментом в соответствии с формулой (20.1), а также (13.7):

$$M = 2\sqrt{3} M_B.$$

Магнитный момент парагелия в основном состоянии 1S_0 отсутствует, а в других состояниях обусловлен орбитальным моментом. Например, для 1P_1 он определяется выражением

$$M = \sqrt{2} M_B.$$

У многоэлектронных атомов встречаются невозбужденные состояния с нулевыми значениями полного спина и с небольшими значениями магнитного момента, вызванного орбитальным движением электронов. Это парамагнитные вещества. Если и орбитальный момент нулевой, как это имеет место, например, у инертных газов, то вещество диамагнитно. У атомов ферромагнитных веществ имеется отличный от нуля суммарный спин и соответствующий ему магнитный момент (за счет нескомпенсированных спинов на внутренней незаполненной оболочке).

Проведем теперь необходимый краткий анализ оператора магнитного момента (20.1). Это выражение удобно для дальнейшего исследования, так как состояния атома с учетом магнитных взаимодействий описываются волновыми функциями, которые являются

собственными функциями операторов \widehat{J}^2 , \widehat{L}^2 , \widehat{S}^2 и \widehat{J}_z . Перечисленные величины имеют определенные значения наряду с энергией. Их значения определяются квантовыми числами j , l , s , m_j соответственно

Покажем, что в указанных состояниях имеет также определенное значение величина магнитного момента и его проекции на направление вектора \vec{J} . Действительно, операторы \widehat{M}^2 и $\widehat{M}\vec{J}$ могут быть выражены через \widehat{J}^2 , \widehat{L}^2 и \widehat{S}^2 :

$$\widehat{M}^2 = \frac{M_B^2}{\hbar^2}(\widehat{J} + \widehat{S})^2 = \frac{M_B^2}{\hbar^2}(2\widehat{J}^2 + 2\widehat{S}^2 - \widehat{L}^2),$$

$$\widehat{M}\widehat{J} = -\frac{M_B}{\hbar}(\widehat{L} + 2\widehat{S})(\widehat{L} + \widehat{S}) = -\frac{M_B}{2\hbar}(3\widehat{J}^2 - \widehat{L}^2 + \widehat{S}^2). \quad (20.2)$$

Эти результаты получают наглядное толкование в рамках векторной модели (рис. 20.1). Считается, что вектор \vec{M} быстро процессирует вокруг вектора \vec{J} , причем угол между векторами не изменяется. Заметим, что магнитный момент \vec{M} не направлен по механическому моменту \vec{J} ; поэтому нельзя написать векторные формулы типа (12.6), (13.7) для всего атома в целом. Однако благодаря постоянству угла между векторами \vec{M} и \vec{J} проекции их на некоторую ось Oz пропорциональны друг другу; следовательно, M_z определяется тем же квантовым числом m_j , что и J_z .

Выведем некоторые соотношения, полезные для дальнейших расчетов. Представим оператор \widehat{M} в виде

$$\widehat{M} = \widehat{G}\widehat{J}. \quad (20.3)$$

Чтобы найти оператор \widehat{G} , умножим равенство (20.3) на \widehat{J} . Учитывая соотношение (20.2), получаем

$$\widehat{G}\widehat{J}^2 = -\frac{M_B}{2\hbar}(3\widehat{J}^2 - \widehat{L}^2 + \widehat{S}^2). \quad (20.4)$$

Введем теперь оператор \widehat{J}^{-2} , обратный к \widehat{J}^2 . Он определяется соотношением

$$\widehat{J}^{-2}\widehat{J}^2 = 1.$$

Заметим, что обратный оператор, если он существует, всегда коммутирует с исходным. Оба оператора имеют общую систему собственных функций, а собственные значения обратного оператора равны единице, деленной на собственные значения прямого оператора.

Умножая равенство (20.4) на \widehat{J}^{-2} , находим, что

$$\widehat{G} = -\frac{M_B}{\hbar} \left[1 + \frac{1}{2}\widehat{J}^{-2}(\widehat{J}^2 + \widehat{S}^2 - \widehat{L}^2) \right]. \quad (20.5)$$

Из формулы (20.5), в частности, вытекает, что проекция магнитного момента атома на ось Oz пропорциональна проекции полного момента импульса и определяется магнитным квантовым числом m_j ; это видно из соотношения (20.3), если подставить туда оператор (20.5).

20.2. Уровни энергии атома, находящегося в магнитном поле.

Если атом помещен во внешнее магнитное поле, то магнитный момент атома взаимодействует с полем. Влияние этого взаимодействия на стационарное состояние атома, на соответствующие уровни энергии и предстоит выяснить.

Пусть индукция внешнего поля \vec{B} много меньше по модулю индукции внутриатомного магнитного поля, созданного орбитальными и спиновыми магнитными моментами электронов. В таком случае структура атома при помещении его в поле в основных чертах сохранится, но взаимодействие с внешним полем дает дополнительный вклад в уровни энергии.

Для расчета новых уровней энергии можно применить теорию возмущений. Проведем с ее помощью качественный анализ явления

расщепления уровней энергии — соответственно линий в спектре излучения атома при помещении его в магнитное поле. Это явление носит название эффекта Зеемана.

В нулевом приближении без учета внешнего поля уровни энергии атома определяются, как это показано ранее в § 18, п. 4, набором квантовых чисел l, s, j . Каждому значению квантового числа j соответствует своя линия в тонкой структуре, а от проекции момента — магнитного числа m_j — уровни не зависят, т. е. они вырождены по m_j с кратностью $2j + 1$.

Если теперь учесть взаимодействие магнитного момента атома с внешним полем, то в первом приближении теории возмущений поправка к энергии невозмущенного состояния $\Delta E^{(1)}$ определяется взаимным положением векторов \vec{M} и \vec{B} , зависит от проекции \vec{M} на \vec{B} . В свою очередь проекция M_z определяется значением магнитного числа m_j , откуда и следует, что уровень энергии $E_{l, s, j}^{(0)}$, вырожденный по числу m_j , распадается в результате воздействия внешнего поля на $2j + 1$ -подуровень. Эти простые соображения с качественной стороны полностью исчерпывают эффект Зеемана.

Произведем количественный расчет поправки к атомному уровню энергии водорода в первом приближении теории возмущений. Оператор Гамильтона рассматриваемой системы состоит из двух слагаемых:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{M} \hat{B},$$

где \hat{H}_0 — гамильтониан атома водорода в отсутствие поля. Второе слагаемое есть потенциальная энергия магнитного диполя \vec{M} во внешнем магнитном поле.

Выберем в качестве невозмущенной системы изолированный атом. Его состояние описывается функцией $\psi_{njl m_j}$, которая является собственной функцией операторов $\hat{H}_0, \hat{J}^2, J_z^2, \hat{S}^2$ и \hat{L}^2 . (Заметим, что ψ — двухрядная матрица-столбец, однако в выполняемом далее расчете эта деталь может быть опущена.) Уровни энергии атома зависят от квантовых чисел n, l и j . Они вырождены по квантовому числу m_j , определяющему проекцию полного момента импульса J_z (см. § 16, п. 4).

Возмущение, связанное с действием магнитного поля, задано оператором $\hat{V} = -\hat{M} \hat{B}$. Направим ось Oz по вектору \vec{B} . Такой выбор направления оси естествен: при наличии поля пространство уже не изотропно, в нем существует выделенное направление. Теперь согласно выражениям (20.3) и (20.5)

$$\hat{V} = -B \hat{M}_z = \frac{BM_B}{\hbar} \left[1 + \frac{1}{2} \hat{J}^{-2} (\hat{J}^2 + \hat{S}^2 - \hat{L}^2) \right] \hat{J}_z.$$

Действие оператора \hat{V} на функцию $\psi_{njl m_j}$ выражается равенством

$$\hat{V} \psi_{njl m_j} = m_j B M_B \left[1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right] \psi_{njl m_j}.$$

Поэтому поправки первого порядка к уровням энергии легко находятся:

$$\Delta E^{(1)} = m_j B M_B g \int \psi_{njl m_j}^* \psi_{njl m_j} dV = m_j B M_B g,$$

где

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

так называемый *множитель Ланде*.

Существенно, что поправка зависит от квантового числа m_j . Вследствие этого ранее вырожденный уровень энергии с заданными значениями n, l и j расщепля-

ется на $2j+1$ -подуровней, отстоящих друг от друга на одинаковые расстояния $VM_{B.g}$. Расщепление обнаруживается на опыте: при включении поля линии спектра излучения атома распадаются на несколько компонент.

Полученные результаты применимы к водороду. Кроме того, они могут быть использованы почти целиком для любого атома, у которого имеются состояния, характеризующие суммарным орбитальным моментом, суммарным спином и полным механическим моментом.

Качественный анализ и расчет уровней энергии, произведенный выше, справедливы только для достаточно слабых полей. Применение теории возмущений законно, если расстояния между уровнями тонкой структуры много больше интервала между подуровнями, вызванными внешним полем. Оценки показывают, что для нижних энергетических состояний атома водорода слабыми должны считаться поля с индукцией до 0,1 Тл. В сильных полях расчет видоизменяется (см. упражнение 7 к главе VI).

20.3. Парамагнитные и диамагнитные свойства атомов. Как известно, вещество при помещении его в магнитное поле само приобретает магнитные свойства, но намагничиваются разные вещества по-разному. Намагничивание вещества обусловлено влиянием внешнего поля на электроны, входящие в состав вещества, и действием его на магнитные моменты атомов, складывающиеся из магнитных моментов электронов. Рассмотрим в самых общих чертах это действие.

Однородное магнитное поле с индукцией \vec{B} можно описать с помощью вектора-потенциала:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} [\vec{B} \vec{r}]. \quad (20.6)$$

Действительно, вычисление показывает, что

$$\text{rot } \vec{A} = \vec{B}.$$

Классическая функция Гамильтона для электрона, находящегося в электромагнитном поле, имеет вид (ч. I, пример 22.3)

$$H = \frac{1}{2\mu} (\vec{p} + e\vec{A})^2 - e\varphi, \quad (20.7)$$

где μ — масса (или приведенная масса) частицы; \vec{p} — ее обобщенный импульс; \vec{A} — векторный, а φ — скалярный потенциалы поля; e — модуль заряда электрона. Подставляя выражение (20.6) в формулу (20.7) и раскрывая скобки, получаем

$$H = \frac{p^2}{2\mu} - \vec{M} \vec{B} + \frac{e^2}{8\mu} [\vec{B} \vec{r}]^2 - e\varphi,$$

где

$$\vec{M} = -\frac{e}{2\mu} [\vec{r} \vec{p}] -$$

дипольный магнитный момент орбитального движения электрона.

При переходе к квантовой механике соответствующие величины заменяются операторами. Оператор Гамильтона для электрона, нахо-

дыщегося в электромагнитном поле, записывается в следующем виде:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \hat{M} \vec{B} - e\varphi + \frac{e^2}{8\mu} [\vec{B} \vec{r}]^2. \quad (20.8)$$

(При выводе этой формулы под \vec{M} понимался только магнитный орбитальный момент отдельного электрона. В общем случае оператор \hat{M} включает в себя орбитальные и спиновые магнитные моменты многоэлектронного атома; см. формулу (20.1).)

Оператор (20.8) мы можем применить к электрону, связанному в атоме, если последний находится во внешнем магнитном поле B в таком случае $e\varphi$ есть оператор потенциальной энергии электрона в эффективном электрическом поле атома, а $-\hat{M}\vec{B} + \frac{e^2}{8\mu} [\vec{B}\vec{r}]^2$ — оператор взаимодействия электрона с внешним магнитным полем, относимый к возмущению.

Если учесть только оператор $-\hat{M}\vec{B}$, то, как это было показано в § 20, п. 2, становится понятным расщепление уровней энергии атома во внешнем магнитном поле. Кроме того, из соотношения (20.8) следует, что потенциальная энергия атома, находящегося во внешнем магнитном поле, определяется двумя членами:

$$\hat{U} = -\hat{M}\vec{B} + \frac{e^2}{8\mu} [\vec{B}\vec{r}]^2$$

Рассмотрим сначала первое слагаемое. Ему соответствует отрицательное значение энергии взаимодействия, если вектор \vec{M} направлен по полю \vec{B} . В состоянии термодинамического равновесия все атомы стремятся занять наименьшее по энергии состояние. Это означает, что магнитные моменты атомов ориентируются по полю, вещество намагничивается, суммарное поле в веществе усиливается. Как известно, такое явление называется парамагнетизмом.

В общих чертах так же происходит намагничивание ферромагнитных веществ, но магнитные моменты их атомов обусловлены спиновыми магнитными моментами электронов.

Обратимся ко второму слагаемому в выражении для \hat{U} . Заметив, что рассматриваемый оператор существенно положителен, представим его как энергию некоторого дополнительного магнитного дипольного момента атома \vec{M}_g в магнитном поле \vec{B} :

$$\frac{e^2}{8\mu} [\vec{B}\vec{r}]^2 = -\vec{M}_g \vec{B}.$$

(Оператор \vec{M}_g является некоторой функцией \vec{r} и, конечно, свойств оператора момента импульса не имеет.)

Направляя ось Oz по вектору \vec{B} , раскроем векторное и скалярное произведения в левой части равенства:

$$\left[\frac{e^2 B}{8\mu} (x^2 + y^2) \right] B = -\vec{M}_g \vec{B}.$$

Отсюда и находим модуль дополнительного магнитного момента атома:

$$M_g = \frac{e^2 B}{8\mu} (x^2 + y^2).$$

Направлен же он всегда навстречу вектору \vec{B} . Это означает, что дополнительный момент всегда устанавливается против поля. Таким образом, оператор \vec{M}_g обуславливает диамагнитные свойства атомов вещества.

Добавка к энергии в первом приближении теории возмущений равна среднему от оператора возмущения по невозмущенному состоянию. Диамагнитный член увеличивает энергию атома на величину, равную

$$\frac{e^2 B^2}{8\mu} (x^2 + y^2),$$

где интегрирование при усреднении проведено по объему атома. Понятно, что для многоэлектронного атома диамагнитные моменты отдельных электронов складываются; складываются и соответствующие им энергии.

В слабых магнитных полях увеличение энергии за счет диамагнитного взаимодействия много меньше энергии парамагнитного взаимодействия, не говоря уже о ферромагнитном. Поэтому диамагнитными эффектами в водороде можно пренебречь. Диамагнетизм вещества проявляется в том случае, если полный магнитный момент атома равняется нулю. Это осуществляется, например, у атомов инертных газов, в частности у гелия.

Методические указания и рекомендации

I. Глава посвящена важнейшим приложениям квантовой механики системы частиц в атомной физике. Центральные вопросы главы — атом гелия, теория периодической системы элементов и молекула водорода. В соответствующих параграфах курса на элементарном уровне достаточно полно и подробно изложен нужный материал. По ним необходимы лекционные занятия, сопровождающиеся подробными выкладками и иллюстрацией отдельных положений на практических занятиях.

Кроме этих основных вопросов, рассмотрены и другие приложения квантовой механики к атомной физике. Их можно считать конкретными примерами на применение теории.

Существен для углубленного понимания роли различных взаимодействий в атоме параграф об уровнях энергии многоэлектронного атома (см. § 18, п 4). Полезно привлечь внимание студентов к наглядной интерпретации сил химической связи между атомами (см. § 19, п. 3), организовав выступления на семинаре. Наконец, имеется возможность сравнительно простого объяснения парамагнитных и диамагнитных свойств атомов (см. § 20, п. 3). Соответствующие доклады можно поставить на семинарском занятии.