

# ЛЕКЦИЯ 18

## ЭЛЕКТРОН В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Рассмотрим движение дираковской частицы с  $S=1/2$  в электростатическом поле с точностью до членов порядка  $v^2/c^2$ . Исходим из точной системы уравнений для двухкомпонентных спиноров  $\varphi$  и  $\chi$ :

$$\Psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} :$$

$$(E - eA_0)\varphi = C\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})\chi$$

$$(E + 2\mu c^2 - eA_0)\chi = C\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})\varphi$$

и полагаем в нем  $\mathbf{A} = 0$ ,  $eA_0 = V(\mathbf{r})$  - потенциальная энергия частицы в электростатическом поле:

$$(E - V)\varphi = C(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})\chi$$

$$(E + 2\mu c^2 - V)\chi = C(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})\varphi$$

Выражаем из второго  $\chi$  и разлагаем в ряд до первого члена:

$$\chi \frac{C(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})}{2\mu c^2 + (E - V)} \varphi = \frac{C}{2\mu c^2} \frac{(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})}{1 + \frac{E - V}{2\mu c^2}} \varphi \approx \frac{1}{2\mu c} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) \left(1 - \frac{E - V}{2\mu c^2}\right) \varphi$$

Подставляем в первое уравнение:

$$(E - V)\varphi = \frac{(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})}{2\mu} \left(1 - \frac{E - V}{2\mu c^2}\right) (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) \varphi.$$

Для преобразования правой части используем прежде всего коммутационное соотношение

$$[\hat{x}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk} \hat{1} \Rightarrow [f(\hat{\mathbf{r}}), \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar\nabla f(\mathbf{r}),$$

а затем действуем примерно так же, как в предыдущей лекции:

$$(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})f(\mathbf{r})(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) = f(\mathbf{r})(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) - i\hbar(\boldsymbol{\sigma}\nabla f)\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) =$$

$$= f(\mathbf{r})\hat{\mathbf{p}}^2 - i\hbar(\nabla f, \hat{\mathbf{p}}) + \hbar \sum_{ijk} \varepsilon_{ijk} (\nabla_j f) \hat{\mathbf{p}}_i \sigma_k =$$

$$= f(\mathbf{r})\hat{\mathbf{p}}^2 - i\hbar(\nabla f, \mathbf{p}) + \hbar \boldsymbol{\sigma} [\nabla f \times \hat{\mathbf{p}}]$$

С учетом этого, уравнение переписывается как

$$(E - V)\varphi = \left\{ \left(1 - \frac{E - V}{2\mu c^2}\right) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{\hbar}{4\mu^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} [\nabla V \times \hat{\mathbf{p}}] - \frac{i\hbar}{4\mu^2 c^2} (\nabla V, \hat{\mathbf{p}}) \right\} \varphi.$$

Разберемся с условием нормировки. Исходно оно записывается как

$$\int \rho_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = e.$$

Учитывая, что

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\alpha} \psi^+ \boldsymbol{\beta} \psi = \boldsymbol{\alpha} (\varphi^+, \chi^+) \begin{pmatrix} 1 & \dots & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = \boldsymbol{\alpha} (\varphi^+ \varphi - \chi^+ \chi),$$

получим

$$\int (\varphi^+ \varphi - \chi^+ \chi) d\mathbf{r} = 1,$$

или, подставляя сюда совсем приближенное выражение для  $\chi$  через  $\varphi$ :

$$\chi \approx \frac{\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}}{2\mu c} \varphi, \chi^+ \approx \varphi^+ \frac{\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}}{2\mu c}$$

найдем

$$\int d\mathbf{r} \left\{ \varphi^+ \varphi - \varphi^+ \frac{(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})}{4\mu^2 c^2} \varphi \right\} = \int \left( \varphi^+ \varphi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4\mu^2 c^2} \varphi \right) d\mathbf{r} = 1.$$

Видно, что для избавления от неприятного множителя удобно ввести новую функцию  $\phi$ :

$$\varphi = \left[ 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8\mu^2 c^2} \right] \phi \Rightarrow \phi = \left[ 1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8\mu^2 c^2} \right] \varphi,$$

где второе равенство получено в используемом приближении. В том же приближении для новой функции условие нормировки запишется обычно:

$$\int \phi^+(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1.$$

Подставляем  $\varphi$  через  $\phi$  в переписанное уравнение, представим его (с той же точностью) в виде стационарного уравнения Шредингера:

$$\left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) - \frac{(\hat{\mathbf{p}}^2)^2}{8\mu^3 c^2} + \frac{\hbar^2}{8\mu^2 c^2} \nabla^2 V + \frac{\hbar}{4\mu^2 c^2} \bar{\boldsymbol{\sigma}} [\bar{\nabla} V \times \hat{\mathbf{p}}] \right\} \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}).$$

Разберемся, что же мы получили. Уравнение имеет вид

$$\hat{H}\phi = E\phi,$$

где гамильтониан равен

$$\hat{H} = \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V \right) - \frac{(\hat{\mathbf{p}}^2)^2}{8\mu^3 c^2} + \frac{\hbar^2}{8\mu^2 c^2} \nabla^2 V + \frac{\hbar}{4\mu^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} [\nabla V \times \hat{\mathbf{p}}] \equiv \hat{H}_0 + \hat{W}_1 + \hat{W}_2 + \hat{W}_3$$

Член

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V$$

есть обычный нерелятивистский гамильтониан. Рассматриваем член

$$\hat{W}_1 = -\frac{(\hat{\mathbf{p}}^2)^2}{8\mu^3 c^2}.$$

Учтем, что  $E$  - «обычная» энергия, а значит  $E + \mu c^2$  - полная релятивистская энергия, а значит  $(E + \mu c^2) - V$  - релятивистская «кинетическая» энергия (включающая и энергию покоя). Она обычным образом связана с импульсом, и можно записать

$$E \equiv (E + \mu c^2) - V = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + \mu^2 c^4} \equiv \mu c^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{8\mu^3 c^2}.$$

Таким образом,  $\hat{W}_1$  - просто следующая поправка к обычной кинетической энергии. Так как в нулевом приближении

$$E - V = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} \Rightarrow \mathbf{p}^2 = 2\mu(E - V),$$

то можно записать также

$$\hat{W}_1 = -\frac{(E - V)^2}{2\mu c^2}.$$

Член

$$\hat{W}_2 = \frac{\hbar^2}{8\mu^2 c^2} \nabla^2 V$$

называется *дарвиновской поправкой* - это есть релятивистская поправка к потенциальной энергии. Третий член

$$\hat{W}_3 = \frac{\hbar}{4\mu^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} [\nabla V \times \hat{\mathbf{p}}]$$

называется *спин-орбитальным взаимодействием*. Причина этому следующая. Пусть  $V = V(r)$ , т.е. электрическое поле - центральное. Тогда

$$\nabla V(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV}{dr}.$$

Тогда, подставляя это в  $\hat{W}_3$  и учитывая, что

$$\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{L}}, \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} = \hat{\mathbf{S}},$$

получим

$$\hat{W}_3 = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}}),$$

откуда и название.

Рассмотрим теперь водородоподобный атом, когда

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}.$$

Стационарное уравнение Шредингера (с поправками) записывается как

$$\{\hat{H}_0 + \hat{W}(r)\}\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}).$$

Здесь

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r}, \hat{W} = \hat{W}_1 + \hat{W}_2 + \hat{W}_3,$$

причем

$$\hat{W}_1 = -\frac{(\hat{\mathbf{p}}^2)^2}{8\mu^3 c^2} \cong -\frac{(E + \frac{Ze^2}{r})^2}{2\mu c^2},$$

$$\hat{W}_2 = \frac{\hbar^2}{8\mu^2 c^2} \nabla^2 \left(-\frac{Ze^2}{r}\right) = \frac{Ze^2 \hbar^2 \pi}{2\mu^2 c^2} \delta(\mathbf{r}), \left[\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r})\right],$$

$$\hat{W}_3 = \frac{Ze^2}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r^3} (\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}}).$$

Полезно ввести полный момент электрона

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}.$$

Возводя в квадрат, получим

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

так что

$$\hat{W}_3 = \frac{Ze^2}{4\mu^2 c^2} \frac{1}{r^3} (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2).$$

Кроме того, запишем  $\hat{H}_0$  в сферических координатах:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}.$$

Имея полный гамильтониан, легко убедиться, что он коммутирует с  $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z$ . При этом  $\hat{J}_z$  не входит в уравнение, а потому по проекции полного момента будет вырождение. Энергетические уровни будут характеризоваться собственными значениями трех первых операторов, т.е. квантовыми числами  $E, l, j$  ( $S$  можно не писать, ибо оно раз и навсегда фиксировано и равно  $1/2$ ). Волновые функции стационарных состояний будут собственными функциями для  $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2$ , и потому в гамильтониане эти операторы можно заменить их собственными значениями, равными соответственно

$$\hbar^2 l(l+1), \quad 3/4 \hbar^2, \quad \hbar^2 j(j+1).$$

В рассматриваемых состояниях угловая и спиновая зависимости волновых функций нам известны - они были выписаны в теории сложения моментов:

$$\psi_{Ejlm_s}(\mathbf{r}) = \sum_{m_s} C_{lm_1, 1/2m_s}^{jm} f_{Ejl}(r) Y_{lm_1}(\theta, \varphi) \chi_{1/2m_s}(\sigma), \quad j = \begin{cases} l - 1/2 \\ l + 1/2 \end{cases}$$

Но явный вид даже не важен. Важно, что все моменты действуют только на углы и спины, «вышибая» при этом соответствующие собственные значения. Поэтому, подставляя данную волновую функцию в уравнение Шредингера, получим для радиальной волновой функции уравнение

$$\left\{ E + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] + \frac{Ze^2}{r} \right\} f_{Ejl}(r) = [\hat{W}_1 + \hat{W}_2 + \hat{W}_3] f_{Ejl}(r).$$

Здесь  $W_1$  и  $W_2$  приведены выше, а вместо  $W_3$  теперь следует писать

$$\hat{W}_3 = \frac{Ze^2 \hbar^2}{4\mu^2 c^2 r^3} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right].$$

Уравнение можно переписать так:

$$(E - \hat{H}_0) f_{Ejl} \equiv \hat{W} f_{Ejl},$$

и искать его решения по теории возмущений. Однако здесь есть хитрость - нужно применять теорию возмущений на вырожденном уровне, а не хочется. Но все будет хорошо, если мы сразу выберем *правильные* волновые функции нулевого приближения - с теми же квантовыми числами, что в точных состояниях. Ими являются

$$\psi_{njlsm}^{(0)}(\mathbf{r}) = \sum_{m_s} C_{lm_1, 1/2m_s}^{jm} f_{nl}^{(0)} Y_{lm_1}(\theta, \varphi) \chi_{1/2m_s}(\sigma),$$

где радиальная функция подчиняется водородному уравнению

$$\left\{ E_n + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] + \frac{Ze^2}{r} \right\} f_{nl}^{(0)}(r) = 0,$$

из которого

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n=1, 2, \dots$$

Тогда в секулярном уравнении все недиагональные матричные элементы обратятся в нуль, и для поправок к энергии первого порядка получим формально те же формулы, что и в теории возмущений на невырожденном уровне. Они будут задаваться средними значениями возмущения по соответствующим невозмущенным состояниям:

$$\Delta E_{nlj} = \langle f_{nl}^0 | \hat{W} | f_{nl}^0 \rangle.$$

Это можно получить и непосредственно. Записываем точные решения в виде (индексы для краткости опускаем):

$$E = E_0 + \Delta E, \quad f = f_0 + \Delta f,$$

и подставляем в уравнение:

$$\{(E_0 + \Delta E) - \hat{H}_0\}(f_0 + \Delta f) = \hat{W}(f_0 + \Delta f).$$

Раскрываем

$$E_0 f_0 + \Delta E f_0 - \hat{H}_0 f_0 + E_0 \Delta f + \Delta E \Delta f - \hat{H}_0 \Delta f = \hat{W} f_0 + \hat{W} \Delta f,$$

здесь первое и третье слагаемые в сумме равны нулю в силу нулевого уравнения Шредингера

$$E_0 f_0 - \hat{H}_0 f_0 = 0,$$

а слагаемые, включающие  $\Delta E \Delta f$  и  $\hat{W} \Delta f$ , являются членами второго порядка малости, которые мы не учитываем.

Остается

$$\Delta E f_0 = (\hat{H}_0 \Delta f - E_0 \Delta f) + \hat{W} f_0,$$

и, замечая, что

$$(f_0, f_0) = 1; \quad (f_0, \hat{H}_0 \Delta f) = (\hat{H}_0 f_0, \Delta f) = E_0 (f_0, \Delta f), \quad (f_0, E_0 \Delta f) = E_0 (f_0, \Delta f),$$

получим после скалярного умножения на  $f_0$  слева

$$\Delta E = (f_0, \hat{W} f_0),$$

а отсюда и требуемый результат.

Итак, поправка в первом порядке теории возмущений есть

$$\Delta E_{nlj} = \langle f_{nl}^0 | \hat{W} | f_{nl}^0 \rangle = \int_0^\infty W(r) |f_{nl}^{(0)}|^2 r^2 dr.$$

При вычислениях интегралов удобно перейти к атомным единицам

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}, \quad E_a = \frac{e^2}{a} = \frac{\mu e^4}{\hbar^2}, \quad r \rightarrow \rho = \frac{r}{a}, \quad E \rightarrow \varepsilon = \frac{E}{E_a}, \quad (\varepsilon_n^0 = -\frac{Z^2}{2n^2})$$

и ввести *постоянную тонкой структуры*

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c} \approx 1/137.$$

Тогда можно записать

$$\Delta_{nlj} = I_1 + I_2 + I_3,$$

где  $I_k$  - соответствующие интегралы от  $W_k$ , и вычислить:

$$I_1 \equiv \langle f_{nl}^{(0)} | \hat{W}_1 | f_{nl}^{(0)} \rangle = -\frac{\alpha^2}{2} \int f_{nl}^{(0)2} (\varepsilon_n + \frac{Z}{\rho})^2 \rho^2 d\rho = \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right);$$

$$I_2 \equiv \langle f_{nl}^{(0)} | \hat{W}_2 | f_{nl}^{(0)} \rangle = \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} \delta_{l0} \equiv \begin{cases} 0, l \neq 0 \\ \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3}, l = 0 \end{cases};$$

$$I_3 \equiv \langle f_{nl}^{(0)} | \hat{W}_3 | f_{nl}^{(0)} \rangle = \frac{Z\alpha^2}{4} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \int f_{nl}^{(0)2} \frac{1}{r^3} r^2 dr =$$

$$= \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3(2l+1)} \begin{cases} \frac{1}{l+1}, j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{l}, j = l - \frac{1}{2} \end{cases}.$$

Во втором члене получился 0 при  $l \neq 0$  потому, что  $f^{\theta} \approx r^l$  при  $r \rightarrow 0$ , а интегрируется дельта-функция.

Собирая все поправки вместе, а также переходя к обычным единицам энергии, получим в первом порядке теории возмущений

$$E_{nj} \cong E_n^{(0)} + \Delta E_{nj} = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} + \frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2 \alpha^2}{n^3} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right).$$

Видим, что теперь энергетические уровни помимо главного квантового числа  $n$  зависят также от полного момента  $j$ . В нулевом приближении уровни были  $2n^2$  - кратно вырождены (без учета спина  $n^2$  - кратно), а теперь вырождение в значительной степени снято. Но все-таки немножко осталось, так как в энергию не входит  $l$ . И пары уровней, имеющие одинаковые  $n$  и  $j$  при  $l = j \pm \frac{1}{2}$ , остаются вырожденными. К тому же есть вырождение и по  $m_j$  - по проекции полного момента (это в силу изотропии пространства) - оно, как и всегда,  $(2j+1)$  - кратное. Последнее вырождение снимается при учете спина ядра, который взаимодействует со спином электрона - это есть *сверхтонкое расщепление*, а то, что мы получили, именуется *тонким расщеплением* (почему  $\alpha$  и называется постоянной тонкой структуры). Интересно, что при точном решении уравнения Дирака двукратное вырождение

при  $l = j \pm \frac{1}{2}$  все равно остается. И только при учете взаимодействия электрона с вакуумом оно снимается - возникает так называемый *лэмбовский сдвиг*, открытый Лэмбом и Ризерфордом (именно «и»!) в 1947 г. Его объяснила квантовая электродинамика, с чего и начинается ее современная история. Именно на этом эффекте (и на аномальном магнитном моменте электрона - см. чуть выше) была отработана процедурой перенормировок, о которой говорилось в связи с силой радиационного трения и проблемой полевой массы электрона.

## АТОМ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Рассмотрим водородоподобный атом во внешнем поле. На самом деле результаты, получаемые ниже, справедливы для произвольного атома, если сделать замены  $l \rightarrow L$ ,  $s \rightarrow S$ ,  $j \rightarrow J$ , где большими буквами обозначены соответствующие моменты атома в целом, которые складываются из моментов отдельных электронов.

Как мы видели, гамильтониан электрона во внешнем электромагнитном поле с потенциалами  $A_0$  и  $\mathbf{A}$  задается в нерелятивистском приближении выражением

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \right)^2 + e \hat{A}_0 - \frac{e\hbar}{2\mu c} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{H}.$$

Повозимся немножко с первым членом:

$$\left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \right)^2 = \hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{e}{c} (\hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{p}}) + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 = (?) \hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{2e}{c} \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{A}}.$$

Чтобы снять знак вопроса, вычисляем коммутатор

$$(\hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{A}} - \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{p}}) = [\hat{p}_x, \hat{A}_x] + [\hat{p}_y, \hat{A}_y] + [\hat{p}_z, \hat{A}_z] = -i\hbar \frac{\partial A_x}{\partial x} - i\hbar \frac{\partial A_y}{\partial y} - i\hbar \frac{\partial A_z}{\partial z},$$

т.е.

$$\hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{A}} - \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \operatorname{div} \hat{\mathbf{A}}.$$

Таким образом, для коммутативности  $\hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{A}}$  необходимо и достаточно  $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ .

Но в стационарном случае именно так и записывается дополнительное условие Лоренца, накладываемое на потенциалы, которое считаем выполненным (в противном случае можно совершить подходящее калибровочное преобразование). Это - электродинамика! Итак, можно записать

$$\hat{H} = \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + e \hat{A}_0 \right) - \left\{ \frac{e}{\mu c} (\hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{A}}) + \frac{e\hbar}{2\mu c} (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{H}) \right\},$$

где мы пренебрегли квадратичным по  $\mathbf{A}^2$  членом, считая магнитное поле  $\mathbf{H}$  достаточно слабым (при реальных полях это пренебрежение всегда оправдано).

Пусть теперь поле  $\mathbf{H}$  - однородное, что также всегда оправдано, ибо нас интересует его изменение на атомных размерах, а здесь, конечно, никакого изменения нет. Для однородного поля можно положить

$$\hat{\mathbf{A}} = 1/2 [\mathbf{H} \times \mathbf{r}],$$

в чем можно убедиться тривиально, вычисляя  $\operatorname{rot} \hat{\mathbf{A}}$ , который будет как раз  $\mathbf{H}$ . Элементарно проверяется и равенство  $\operatorname{div} \hat{\mathbf{A}} = 0$  для этого  $\hat{\mathbf{A}}$ . Поэтому в данном случае

$$\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{A}} = \frac{1}{2}([\hat{\mathbf{H}} \times \hat{\mathbf{r}}], \hat{\mathbf{p}}).$$

Учитываем тождество, несомненно справедливое при  $\mathbf{H} = \text{const}$ :

$$([\hat{\mathbf{H}} \times \hat{\mathbf{r}}], \hat{\mathbf{p}}) = (\hat{\mathbf{H}}, [\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}]) = (\hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{L}}) = (\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{H}}).$$

После подстановки в гамильтониан найдем

$$\hat{\mathbf{H}} = \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + e\hat{\mathbf{A}}_0 \right) - \{(\hat{\boldsymbol{\mu}}_1\mathbf{H}) + (\hat{\boldsymbol{\mu}}_s\hat{\mathbf{H}})\},$$

где введены *магнитные моменты* - спиновый  $\boldsymbol{\mu}_s$  и орбитальный  $\boldsymbol{\mu}_l$

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_s \equiv \frac{e\hbar}{2\mu c} \boldsymbol{\sigma} = \frac{e}{\mu c} \hat{\mathbf{S}}, \hat{\boldsymbol{\mu}}_l \equiv \frac{e}{2\mu c} \hat{\mathbf{L}}.$$

И все-таки для дальнейшего их удобно вновь выразить через механические моменты. Окончательно для гамильтониана водородоподобного атома в достаточно слабом и однородном магнитном поле получаем:

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_0 + \hat{\mathbf{W}}, \quad \hat{\mathbf{H}}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + e\hat{\mathbf{A}}_0, \quad \hat{\mathbf{W}} = -(\hat{\boldsymbol{\mu}}\hat{\mathbf{H}}) = -\frac{e\mathbf{H}}{2\mu c}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}).$$

Рассматриваем  $\hat{\mathbf{H}}_0$  как невозмущенный гамильтониан, а  $\hat{\mathbf{W}}$  как малое возмущение. Считаем поле направленным вдоль оси  $z$  и достаточно слабым:

1. можно пренебречь квадратичным членом (что уже сделали);
2. зеемановское расщепление много меньше тонкого расщепления.

Даже в отсутствие  $\mathbf{H}$  векторы  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  не сохраняются, а потому стационарным состояниям нельзя сопоставить квантовые числа  $l, m_l, s, m_s$ . Но без поля есть центральная симметрия, и  $\mathbf{J}$  сохраняется. Поэтому стационарные состояния характеризуем четверкой чисел

$$l, s, j, m_j \equiv m.$$

Все направления равноправны, а потому в нулевом приближении каждый уровень с заданными  $l, s, j$  вырожден по  $m$ , причем с кратностью  $2j+1$ . При включении магнитного поля выделяется направление  $z$  ( $\mathbf{H}$ ), и каждый уровень расщепляется на  $2j+1$  подуровней.

Чтобы упростить теорию возмущений, т.е. формально как бы не учитывать вырождение, будем характеризовать и невозмущенные состояния теми же квантовыми числами - это отвечает правильному выбору нулевых волновых функций. Тогда в первом порядке величины расщепления есть

$$\Delta E_{ljsm} = \langle W \rangle_{ljsm} \equiv \langle ljsm | \hat{\mathbf{W}} | ljsm \rangle, \quad \hat{\mathbf{W}} = -\frac{e\hbar}{2\mu c} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) = -\frac{e\hbar}{2\mu c} (\hat{J}_z + \hat{S}_z),$$

где усреднение проводится по невозмущенным состояниям с определенными значениями  $l, j, s$ , но главное -  $m$ , от которых и зависит величина расщепления.

Среднее значение  $\hat{J}_z$  в родном состоянии есть

$$\langle J_z \rangle = m, \quad (\hbar \text{ выделено в } \hat{\mathbf{W}})$$

и задача свелась к вычислению среднего от  $\hat{S}_z$ . Для этого заметим, что в отсутствие поля сохраняется только вектор  $\mathbf{J}$  и ничего более, а потому только он задает выделенное направление, а потому только вдоль него и может быть направлен вектор ( $\mathbf{S}$ ):

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \gamma \mathbf{J}.$$

Для отыскания  $\gamma$  умножаем на постоянный вектор  $\mathbf{J}$ :

$$\mathbf{J} \langle \mathbf{S} \rangle = \langle \mathbf{J} \mathbf{S} \rangle = \gamma \mathbf{J}^2 = \gamma \langle \mathbf{J}^2 \rangle = \gamma j(j+1),$$

откуда

$$\gamma = \frac{\langle \mathbf{J} \mathbf{S} \rangle}{j(j+1)},$$

и

$$\langle S_z \rangle = \gamma \langle J_z \rangle = \gamma m = \frac{m}{j(j+1)} \langle \mathbf{J} \mathbf{S} \rangle.$$

Чтобы найти  $\langle \mathbf{J} \mathbf{S} \rangle$ , возьмем равенство  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ , возведем его в квадрат и получим

$$\langle \hat{\mathbf{J}} \hat{\mathbf{S}} \rangle = \frac{1}{2} \{ \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 \}.$$

Средние от операторов в их родных состояниях равны просто собственным значениям, и потому получаем

$$\langle \mathbf{J} \mathbf{S} \rangle = 1/2 \{ j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \},$$

откуда

$$\langle S_z \rangle = \frac{m}{2j(j+1)} \{ j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \}.$$

Подставляя найденные значения  $\langle S_z \rangle$  и  $\langle J_z \rangle$  в  $\Delta E$ , найдем

$$\Delta E_{lsjm} = -\frac{e\hbar H}{2\mu c} \left\{ m + \frac{m}{2j(j+1)} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \right\},$$

или, окончательно

$$\Delta E_{nlsj;m} = -\frac{e\hbar H}{2\mu c} g m,$$

где величина

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

называется *фактором Ланде*. В частности, при  $s=0$  (для электрона и водорода это не бывает, но для других атомов сколько угодно)  $g=1$ , и

$$\Delta E_m = \frac{e\hbar}{2\mu c} H m \equiv \mu_B H m.$$

Как это все сказывается на спектральных линиях? Обозначим частоту перехода между какими-то нерасщепленными в отсутствие поля уровнями  $E_1^{(0)}$  и  $E_2^{(0)}$  через  $\omega_0$ . При наличии поля получим

$$\hbar(\omega_0 + \Delta\omega) = (E_1^{(0)} + \Delta E_1) - (E_2^{(0)} + \Delta E_2).$$

Принимая во внимание, что

$$E_1^{(0)} - E_2^{(0)} = \hbar \omega_0,$$

найдем

$$\Delta\omega = \frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{\hbar} = \frac{eH}{2\mu c} (g_1 m_1 - g_2 m_2).$$

Таким образом, вместо одной линии получится несколько - в зависимости от значений факторов Ланде (при перечислении всех частот нужно использовать *правила отбора*  $\Delta m = 0, \pm 1$ , которые будут доказаны потом). В частности, если спина нет, то, учитывая правила отбора по  $m$ , сразу получим

$$\Delta\omega = \frac{eH}{2\mu c} \Delta m = \frac{eH}{2\mu c} (0, \pm 1),$$

т.е. исходная линия с частотой  $\omega_0$  расщепится на три с частотами

$$\omega_1 = \omega_0 - \frac{eH}{2\mu c}, \quad \omega_2 = \omega_0, \quad \omega_3 = \omega_0 + \frac{eH}{2\mu c}$$

Это есть *нормальный эффект Зеемана*, объясненный Лоренцом еще в рамках классической физики.

Но на самом-то деле нормальным является общий эффект Зеемана, который по историческим причинам называется *аномальным* - расщепление на большее число линий и с другими интервалами. Он поставил в тупик всех физиков в 20-е г.г., когда начала создаваться квантовая механика. У Паули тогда кто-то спросил, почему он такой грустный и растерянный. «Но каким может быть человек, думающий об аномальном эффекте Зеемана?» Все прояснилось после гипотезы Паули об «удвоении» числа состояний электрона, а окончательно - после введения спина.

Рассмотрение проводилось в предположении *слабости* поля. Что это такое? Мы говорили, что величина зеемановского расщепления должна быть много меньше расстояния между соседними уровнями тонкой структуры, а это значит

$$\left| \frac{e\hbar}{2\mu c} H \right| \equiv |\mu_B H| \ll |E_{n_j} - E_{n_j'}|.$$

Для водорода минимальное расстояние между уровнями тонкой структуры составляет величину порядка  $10^{-17}$  эрг. Учитывая, что магнетон Бора по порядку величины есть  $10^{-20}$  эрг, получим, что все будет хорошо при полях  $H < 1000$  Эрстед.

А что дальше? Если  $\Delta E$  велико по сравнению с тонким расщеплением, то говорят о *сильном* магнитном поле. В нем разрывается связь спина и орбитального моментов, и они взаимодействуют с магнитным полем независимо, причем сохраняются. Тогда правильными волновыми функциями нулевого приближения будут функции с квантовыми числами  $l, m_l, s, m_s$ . Величина расщепления в этих состояниях

$$\Delta E_{l, m_l, m_s} = \langle \hat{W} \rangle_{l, m_l, m_s} = -\frac{eH}{2\mu c} \langle \hat{L}_z + 2\hat{S}_z \rangle_{l, m_l, m_s}$$

вычисляется сразу, так как состояния - родные для  $\hat{L}_z$  и  $\hat{S}_z$ :

$$\Delta E_{l_s, m_l, m_s} = -\frac{e\hbar}{2\mu c} H(m_l + 2m_s).$$

Так как действует еще правило отбора  $\Delta m_s = 0$ , то в спектре мы увидим вновь три линии, т.е. в сильных полях аномальный эффект Зеемана всегда превращается в нормальный. Это называется *эффект Паули-Бака*. Из формулы для  $\Delta E$  видно, что каждый уровень  $E_{nl}^{(0)}$  расщепляется на  $2l+3$  равноотстоящих компонентов, отвечающих  $2l+3$  возможным значениям суммы  $m_l + 2m_s$ . Поскольку  $m_s = \pm 1/2$ , то при данном  $l$  значениями  $m_l + 2m_s$  будут  $l+1, l, l-1, \dots, -(l+1)$ . Из этих компонентов два высших и два низших не вырождены, а остальные двукратно вырождены в соответствии с двумя возможными способами получения одного  $m_l + 2m_s$ :

$$m_l + 2m_s = \begin{cases} m_l + 1, m_s = 1/2 \\ m_l + 2 - 1, m_s = -1/2 \end{cases}.$$

## ЭЛЕКТРОН ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Изменение энергии стационарных состояний атома при включении внешнего электрического поля есть *эффект Штарка*. При  $\vec{\epsilon} = 0$

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r}.$$

При включенном поле

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}, \quad \hat{W} = -(\mathbf{d}\boldsymbol{\epsilon}) = -e(\mathbf{r}\boldsymbol{\epsilon}).$$

Считаем поле направленным вдоль оси  $z$ :  $\boldsymbol{\epsilon} = (0, 0, \epsilon)$ , тогда

$$W = -ez\epsilon.$$

Этот оператор инвариантен относительно вращения на произвольный угол вокруг направления поля, но главное - относительно отражения в любой плоскости, проходящей через ось  $z$ . При таком отражении, например при операции

$$x \rightarrow -x, \quad y \rightarrow y, \quad z \rightarrow z$$

оператор

$$\hat{L}_3 = -i\hbar(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x})$$

переходит в оператор  $-\hat{L}_3$ , а потому  $m \rightarrow -m$ . Поэтому при наличии даже поля энергетические уровни с  $m$  и  $-m$  совпадают, т.е. имеется *двукратное вырождение*. Заметим, что в магнитном поле нет инверсной инвариантности, а потому и нет этого вырождения.

Характеризуем состояния квантовыми числами  $n, l, m_l$ , и тогда в первом порядке теории возмущений

$$\Delta E = \langle W \rangle_{nlm} = -e\epsilon \langle nlm | \hat{Z} | nlm \rangle.$$

Если состояние обладает определенной четностью, то эта поправка *равна нулю*. Действительно, в явном виде

$$\Delta E = -e\epsilon \int z|\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}.$$

Функция  $\psi$  или четная, или нечетная ( $\psi(-\mathbf{r}) = \pm \psi(\mathbf{r})$ ), а потому квадрат ее модуля - всегда функция четная. Но из-за  $z$  тогда вся подынтегральная функция будет нечетной, и интеграл от нее в симметричных пределах даст нуль. Но *невырожденное* состояние всегда обладает определенной четностью, так как имеет определенное значение орбитального момента, а четность равна  $(-1)^l$ . Поэтому штарк-эффект в невырожденных состояниях отсутствует. Такова, в частности, ситуация для *основного состояния* рассматриваемого атома водорода ( $l=0$ ):

$$\Delta E_1 = 0.$$

Казалось бы, и в общей ситуации эффект Штарка будет отсутствовать в первом порядке теории возмущений, так как стационарные состояния имеют определенные  $l$ , а значит, и определенные четности. И это действительно так для всех атомов, кроме атома водорода. Он представляет исключение, ибо здесь имеется дополнительное кулоновское вырождение по  $l$ , и из волновых функций с данной энергией можно образовать суперпозиции с той же энергией, но с разными  $l$ , а значит с разными четностями, а значит без определенного значения четности.

Рассмотрим с этой точки зрения первое возбужденное состояние атома водорода с  $n=2$ . Электрическое поле в первом приближении не действует на спин, а тонкой структурой можно пренебречь, и спин поэтому учитываться не будет. Состояния  $|nlm_l\rangle$  являются «неправильными» с точки зрения теории возмущений на вырожденном уровне. В соответствии с общей теорией мы будем искать их в виде линейной комбинации невозмущенных волновых функций, каковых имеется четыре - одна с  $l=0$  и три с  $l=1$  (при  $n=2$  возможны значения  $l=0, 1$ ):

$$\psi = \sum_{i=1}^4 a_i \psi_i; \quad \psi_1 = |2, 0, 0\rangle, \quad \psi_2 = |2, 1, 0\rangle, \quad \psi_3 = |2, 1, +1\rangle, \quad \psi_4 = |2, 1, -1\rangle.$$

Как показывалось в свое время, энергетические сдвиги  $\Delta E$  находятся из секулярного уравнения

$$\det (W_{ij} - \Delta E \delta_{ij}) = 0,$$

где  $W_{ij}$  – матричные элементы оператора возмущения по невозмущенным волновым функциям. Они вычисляются достаточно просто с учетом явного вида водородных функций и того, что  $z = r \cos\theta$ :

$$W_{12} = W_{21} = -e\epsilon \langle 2,0,0|z|2,1,0\rangle = -3e\epsilon a, \quad W_{13} = W_{23} = W_{14} = W_{24} = 0,$$

где  $a$  - радиус Бора. После этого детерминант расписывается элементарно и дает алгебраическое уравнение четвертой степени

$$((\Delta E)^2 - 9e^2 \epsilon^2 a^2)(\Delta E)^2 = 0,$$

которое имеет три различных решения:

$$\Delta E_1 = 3e\epsilon a, \quad \Delta E_2 = -3e\epsilon a, \quad \Delta E_3 = \Delta E_4 = 0.$$

В итоге ранее 4-кратно вырожденный уровень расщепился на три с энергиями

$$E_2^{(0)} - 3ae\epsilon, \quad E_2^{(0)}, \quad E_2^{(0)} + 3ae\epsilon.$$

Средний подуровень остался 2-кратно вырожденным, о чем уже говорилось: энергии состояний с проекциями момента  $m$  и  $-m$  совпадают. Величина расщепления пропорциональна  $\epsilon$  и говорят о *линейном* эффекте Штарка.

Он может наблюдаться только в кулоновских системах, где есть вырождение по  $l$ . В произвольном центральном поле и в других атомах, кроме водорода, уровни с разными  $l$  имеют *разные* энергии, а потому стационарные состояния имеют определенную четность, и для них диагональные матричные элементы от  $W$  равны нулю. Эффект Штарка в первом порядке теории возмущений отсутствует и возникает только во втором порядке, где в соответствии с теорией

$$E_{nlm} = E_n^{(0)} + e^2 \epsilon^2 \sum_{n'l'} \frac{\langle nlm | z | n'l'm \rangle \langle n'l'm | z | nlm \rangle}{E_{nl}^{(0)} - E_{n'l'}^{(0)}}.$$

При вычислении матричных элементов нужно учесть, что  $z = r \cos \theta$ , и

$$\cos \theta \cdot Y_{lm} = AY_{l+1, m} + BY_{l-1, m}.$$

Поэтому ненулевые матричные элементы отвечают состояниям, в которых  $l$  отличается на 1. Из приведенной формулы видно, что  $\Delta E \sim \epsilon^2$ , и это есть *квадратичный* эффект Штарка. Коэффициент пропорциональности при  $\epsilon^2$  должен быть квадратным трехчленом по  $m$ . Но в силу вырождения уровней с  $m$  и  $-m$  линейный по  $m$  член в нем будет отсутствовать, и получим

$$E_{nlm} = E_n^{(0)} + (\alpha + \beta m^2) \epsilon^2,$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  определяются видом поля (конкретным атомом).

