

## Глава 4. ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ АТОМОВ

### 4.1. Движение в кулоновском поле.

#### 3.4.1. Уравнение для радиальной части волновой функции.

Для определения радиальной части волновой функции частицы  $R(r)$  в центральном поле мы получали следующее уравнение (см §3.7, (3.7.8)-(3.7.9)):

$$\Delta_r R(r) + \left( k^2 - \frac{\lambda}{r^2} \right) R(r) = 0, \quad (4.1.1)$$

где

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \quad k^2(r) = \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(r)).$$

Здесь параметр  $\lambda = l(l+1)$ , поскольку для угловой части волновой функции в §3.9 получили уравнение в виде:

$$\hat{L} Y_{lm}(\theta, \varphi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (4.1.2)$$

Иногда вводят эффективный потенциал  $U_l$  (см §1.13. в [1]):

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad (4.1.3)$$

где второе слагаемое в (4.1.3) называют *центробежным потенциалом*. Ранее (см §3.7, формула (3.7.10)) делали замену переменных  $R(r) = \chi(r)/r$  и получили следующее уравнение для функции  $\chi(r)$ :

$$\chi''(r) + \left( k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi(r) = 0 \quad (4.1.4)$$

Преимущество этого уравнения по сравнению с (4.1.1) состоит в том, что в нем отсутствует первая производная по  $r$  от искомой функции.

Рассмотрим движение электрона в *кулоновском поле*. Взаимодействие электрона с полем заряда ядра атома  $Ze$  (где  $e$  – заряд электрона, а  $Z$  – заряд ядра в электронных единицах заряда):

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (4.1.5)$$

При  $Z = 1$  имеем атом водорода, а при  $Z > 1$  – положительно заряженный ион с одним электроном. Тогда получаем радиальное уравнение Шредингера в виде:

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left[ \frac{2m_0}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (4.1.6)$$

Или с учетом замены (3.7.10)

$$\chi'' + \left[ \frac{2m_0}{\hbar^2} E + \frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi = 0 \quad (4.1.7)$$

Уравнение (4.1.7) проще записать и решать в *атомной системе единиц*, в которой мировые константы – постоянная Планка, масса и заряд электрона – приняты за единицу:  $\hbar = m_0 = e = 1$ . Тогда основные единицы в атомной системе определяются следующими соотношениями:

$$\text{Единица длины: } a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ см (Боровский радиус).}$$

$$\text{Единица времени: } t_0 = \frac{\hbar^3}{m_0 e^4} = 2.419 \cdot 10^{-17} \text{ с.}$$

$$\text{Единица энергии: } \varepsilon_0 = \frac{m_0 e^4}{\hbar^2} = 4.36 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} = 27.212 \text{ эВ.}$$

Все остальные производные единицы (скорость, импульс, момент импульса и другие) выражаются через основные единицы. Атомная система единиц в основном используется в квантовой физике атомов и молекул.

#### 4.1.2. Радиальное уравнение для атома водорода.

Рассмотрим атом водорода  $Z = 1$ . Уравнение (4.1.7) в атомной системе единиц записывается в виде

$$\chi'' + \left[ 2E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi = 0 \quad (4.1.8)$$

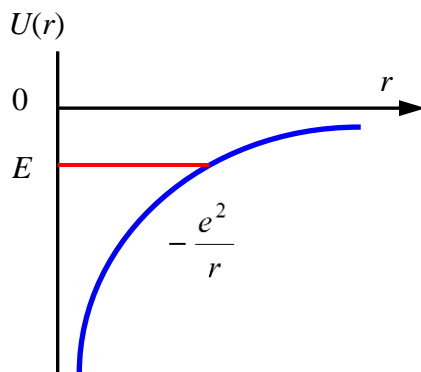


Рис. 1.1.

Будем решать это уравнение, чтобы найти радиальные волновые функции и энергии состояний. Нас интересуют **отрицательные значения энергии**  $E < 0$ , которые определяют связанные состояния (дискретный спектр) электрона в кулоновском поле (рис. 1.1). Введем в уравнение новую переменную  $\rho$  и константу  $n$ :

$$\rho = \frac{2r}{n}, \quad n = \frac{1}{\sqrt{-2E}} \quad (4.1.9)$$

Получим производные от функции  $\chi(r)$  по новой переменной:

$$\chi'_r = \chi'_\rho \rho'_r = \frac{2}{n} \chi'_\rho,$$

$$\chi''_r = \frac{4}{n^2} \chi''_\rho,$$

которые подставим в (4.1.8). Тогда уравнение (4.1.8) преобразуется к виду:

$$\chi'' + \left( -\frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \chi = 0 \quad (4.1.10)$$

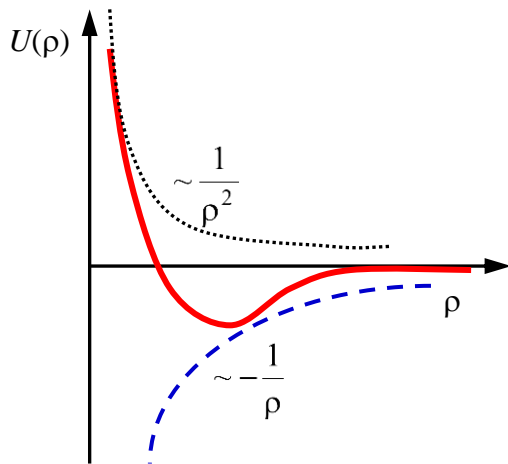


Рис. 1.2.

Итак, эффективная потенциальная энергия равна:

$$U(\rho) = -\frac{n}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}.$$

Потенциальная яма, образованная кулоновским и центробежным потенциалами, изображена на рис. 1.2 красной (сплошной) кривой. Потенциал имеет отталкивательный характер на малых расстояниях за счет центробежной энергии и притягивающий характер на

больших расстояниях за счет кулоновского взаимодействия. Аналогичную потенциальную яму получали в классической механике, когда рассматривали движение классической частицы в центрально-симметричном поле (см [1], Глава 1, §1.13) и рассеяние частиц на кулоновском центре.

#### 4.1.3. Асимптотические решения.

Рассмотрим вначале решения уравнения (4.1.10) в предельных случаях – асимптотические решения при  $\rho \rightarrow 0$  и  $\rho \rightarrow \infty$ .

1) Рассмотрим сначала асимптотическое решение на бесконечности:  $\rho \rightarrow \infty$ . Пренебрегая малыми членами в уравнении (4.1.10), получаем следующее уравнение:

$$\chi'' - \frac{\chi}{4} = 0 \quad (4.1.11)$$

Общее решение уравнения (4.1.11) имеет вид:

$$\chi_\infty = C_1 e^{-\rho/2} + C_2 e^{\rho/2} \quad (4.1.12)$$

Нас интересует решение, убывающее на бесконечности, таким образом, коэффициент при втором слагаемом  $C_2 = 0$ . Тогда имеем асимптотическое решение на бесконечности равно:

$$\chi_\infty = \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \quad (4.1.13)$$

2) Теперь рассмотрим решение на малых расстояниях:  $\rho \rightarrow 0$ . Множим уравнение (4.1.10) на  $\rho^2$  и пренебрегаем малыми членами:

$$\begin{aligned} \rho^2 \chi'' + \left[ -\frac{\rho^2}{4} + n\rho - l(l+1) \right] \chi &= 0 \\ \rho^2 \chi'' - l(l+1)\chi &= 0 \end{aligned} \quad (4.1.14)$$

Ищем решение (4.1.14) в виде:

$$\chi = c\rho^s,$$

где  $c$  – константа, а  $s$  – неизвестная степень. Находим производные:

$$\chi' = cs\rho^{s-1}, \quad \chi'' = cs(s-1)\rho^{s-2},$$

и подставим их в (4.1.14):

$$\begin{aligned} cs(s-1)\rho^s - l(l+1)c\rho^s &= 0 \quad \text{или} \\ s(s-1) &= l(l+1) \end{aligned}$$

Решая это алгебраическое уравнение относительно неизвестной степени  $s$ , получаем 2 решения с  $s = l+1$  и  $s = -l$ .

а). при  $s = -l$  получаем решение при  $\rho \rightarrow 0$  в виде  $\chi_0(\rho) = C\rho^{-l}$  или  $R_0(\rho) = C\rho^{-(l+1)}$ . Однако это решение не годится, поскольку для всех возможных значений орбитального квантового числа ( $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) оно расходится в начале координат (при  $\rho = 0$ ).

б). при  $s = l+1$ , имеем решение  $\chi_0 = c\rho^{l+1}$  или  $R_0 = C\rho^l$ . Это решение удовлетворяет нашей задаче. Следовательно, на малых расстояниях  $\rho \rightarrow 0$  мы получаем следующее асимптотическое решение:

$$\chi_0 = c\rho^{l+1} \quad (4.1.15)$$

#### 4.1.4. Общее решение уравнения.

Ищем общее решение уравнения (4.1.10) в виде:

$$\chi(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho/2} w(\rho), \quad (4.1.16)$$

выделив асимптотические поведения функции в предельных случаях. Какие требования предъявляются к функции  $w(\rho)$ , определяющей поведение функции на промежуточных расстояниях? На больших расстояниях функция  $w(\rho)$  должна возрасти не быстрее, чем  $\rho^t$ , где  $t$  – конечное число, чтобы не «перебить» затухающую экспоненту. Итак, имеем условие на функцию  $w(\rho) \leq \rho^t$  при больших  $\rho$ .

Вычисляем производные, чтобы подставить их в уравнение (4.1.10).

$$\chi' = (l+1)\rho^l e^{-\rho/2} w - \frac{1}{2}\rho^{l+1} e^{-\rho/2} w + \rho^{l+1} e^{-\rho/2} w'$$

$$\chi'' = \rho^{l-1} e^{-\frac{\rho}{2}} \left[ \rho^2 w'' + w'(-\rho^2 + 2(l+1)\rho) + w \left( l(l+1) - (l+1)\rho + \frac{1}{4}\rho^2 \right) \right]$$

Подставляя производные в (4.1.10) и сокращая на  $\rho^{l-1} e^{-\rho/2}$ , получаем уравнение для определения  $w(\rho)$ :

$$\rho w'' + (2l + 2 - \rho)w' + (n - l - 1)w = 0 \quad (4.1.17)$$

Последнее уравнение специально исследовано в математической физике – оно определяет специальные функции – *вырожденные гипергеометрические функции*

$$w = F(-n + l + 1, 2l + 2, \rho) \quad (4.1.18)$$

В теории специальных функций уравнение для вырожденных гипергеометрических функций  $F(b, a, \rho)$  имеет следующий вид:

$$\rho w'' + (a - \rho)w' - bw = 0$$

Его решение есть функция, которая может быть представлена в виде специальных бесконечных рядов:

$$F(b, a, \rho) = 1 + \frac{b \rho}{a 1!} + \frac{b(b+1) \rho^2}{a(a+1) 2!} + \frac{b(b+1)(b+2) \rho^3}{a(a+1)(a+2) 3!} + \dots$$

Эти ряды сходятся при всех конечных  $\rho$ . Однако, при больших значениях  $\rho$  ( $\rho \rightarrow \infty$ ), они расходятся, причем ведут себя как  $\sim e^\rho$ .

Таким образом, при больших значениях  $\rho$ , ряды, представляющие решение  $w(\rho)$ , расходятся и растут быстрее, чем убывает  $e^{-\rho/2}$ . Следовательно, получаем, что такое общее решение  $\chi(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho/2} w(\rho)$  не годится.

Однако можно найти подходящее решение, если этот ряд оборвать и сделать его конечным. Ряд становится конечным, если параметр  $b$  либо равен нулю, либо целому отрицательному числу. Поскольку имеем

$$b = -n + l + 1 = 0, -1, -2, \dots,$$

то с необходимостью получаем, что  $n$  есть *целое число* и, следовательно, можно записать:

$$n \geq l + 1 \quad (4.1.19)$$

Поскольку минимальное значение орбитального квантового числа  $l = 0$ , то минимальное значение  $n = 1$ .

Итак, решение существует, когда ряды конечны и тогда имеем:

$$n \geq l + 1 \quad \begin{cases} n = 1, 2, 3, 4, \dots \\ l = 0, 1, 2, 3, \dots \end{cases} \quad (4.1.20)$$

Здесь имеем  $n$  – *главное квантовое число*,  $l$  – *орбитальное квантовое число*.

Вспомним из (4.1.9), что главное квантовое число определяет энергию частицы. Откуда в атомной системе единиц имеем для энергии:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.1.21)$$

Вспоминая запись единицы энергии в атомной системе единиц, получаем энергию в обычной системе единиц (CGSE):

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (4.1.22)$$

Для  $Z > 1$  имеем:

$$E_n = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad (4.1.23)$$

Итак, получаем дискретный набор разрешенных энергий  $E_n$  – *дискретный спектр энергии электрона* в кулоновском поле. Эти значения соответствуют уровням энергии электрона в атоме водорода или в водородоподобном ионе с зарядом  $Z$ .

При  $n$  целом и большем или равном  $(l+1)$  вырожденные гипергеометрические функции превращаются в конечные полиномы – *полиномы Лагерра* :

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad \text{где } \rho = \frac{2r}{n}.$$

Итак, радиальные волновые функции имеют вид:

$$\chi_{nl} = C \rho^{l+1} e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (4.1.24)$$

$$R_{nl}(\rho) = C \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (4.1.25)$$

Напомним, что *полная волновая функция атома водорода* имеет теперь 3 “значка” – квантовых числа, которые характеризуют состояние электрона, и записывается в виде:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.1.26)$$

Угловые части полной волновой функции нормированы, поэтому коэффициент в (4.1.24) находится из нормировки радиальной части:

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^\infty |\chi_{nl}(r)|^2 dr = 1 \quad (4.1.27)$$

Вычисляя интегралы (4.1.27) с функциями (4.1.24), получаем в атомной системе единиц:

$$R_{nl}(r) = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2r}{n}\right)^l e^{-r/n} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right) \quad (4.1.28)$$

В обычной системе единиц радиальные части волновой функции записываются:

$$R_{nl}(r) = \frac{2Z^{3/2}}{n^2 a_0^{3/2}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l e^{-Zr/na_0} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) \quad (4.1.29)$$

Полиномы Лагерра могут быть получены из производящей формулы:

$$L_k^s(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s} L_k(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s} \left[ e^\rho \frac{d^k}{d\rho^k} (\rho^k e^{-\rho}) \right] \quad (4.1.30)$$

Поведение радиальных волновых функций для ряда состояний атома водорода рассмотрим в следующем параграфе.

## 4.2. Состояния атома водорода.

### 4.2.1. Вырождение уровней энергии.

Стационарные состояния электрона в атоме водорода описываются волновыми функциями (4.1.26):

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.2.1)$$

Соответствующие энергии электрона в атоме равны:

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (4.2.2)$$

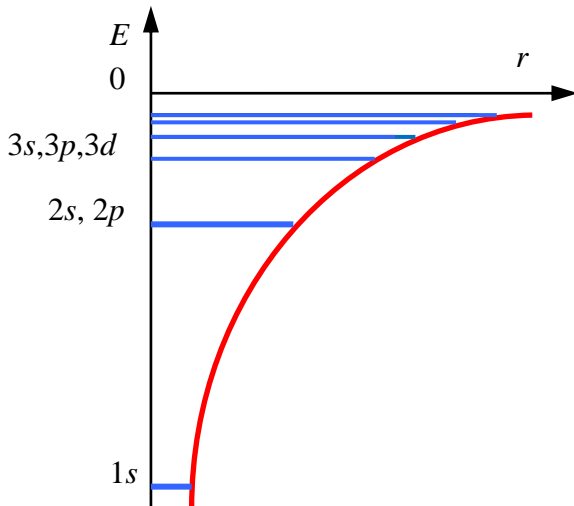


Рис. 2.1.

где главное квантовое число  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ . Важно, что энергия определяется главным квантовым числом  $n$ . Но при данном  $n$  электрон может иметь различные орбитальные квантовые числа:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

Часто в литературе используют их буквенные обозначения  $s, p, d, f, g, \dots$ , соответственно.

Энергия зависит от главного квантового числа  $n$ , а от орбитального квантового числа  $l$  не зависит.

Соответствующие волновые функции, и в частности радиальная функция, зависят от обоих чисел  $n$  и  $l$ . Итак, радиальные волновые функции различны при одном  $n$  и разных числах  $l$ , а энергия при этом одинакова. Таким образом,

имеем дело с *вырождением состояний*. Это специального типа вырождение в кулоновском поле называется “случайным вырождением”.

Какова кратность вырождения? Каждому значению главного квантового числа  $n$  соответствует  $(n - 1)$  значений орбитального квантового числа  $l$ , а каждому  $l - (2l + 1)$  значений магнитного квантового числа  $m$ . Полное вырождение уровня с энергией  $E_n$ , или его кратность, получается равной:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (4.2.3)$$

Заметим, что в (4.2.3) еще не учитываются спиновые состояния электрона.

**Примечание 1.** Вырождение всегда связано с некоторой симметрией в пространстве и времени. В.А. Фок показал, что для атома водорода симметрия связана с определенным преобразованием в 4-х мерном пространстве- времени.

*Владимир Александрович Фок, 1898–1974, советский физик-теоретик, академик*, работал в Ленинградском университете, Физико-техническом институте, государственном оптическом институте

#### 4.2.2. Состояния атома водорода.

Рассмотрим низшие состояния атома водорода.

1). *Главное квантовое число  $n = 1$ . 1s состояние:*  $n = 1, l = 0, m = 0$ . Энергия низшего состояния электрона определяется (4.1.22):

$$E_1 = -\frac{m_0 e^4}{2\hbar^2} = -13.606 \text{ эВ} = -1 \text{ Рид} = -0.5 \text{ а.е.} \quad (4.2.4)$$

Полином Лагерра равен, исходя из соотношения (4.1.30):

$$L_1^1 = \frac{d}{d\rho} \left( e^\rho \frac{d}{d\rho} \rho e^{-\rho} \right) = -1.$$

Тогда радиальная волновая функция записывается:

$$R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (4.2.5)$$

где  $a_0 = \hbar^2 / m_0 e^2$  - Боровский радиус. И поскольку угловая часть волновой функции равна:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

получаем полную волновую функцию 1s состояния в виде:

$$\Psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (4.2.6)$$



На рис. 2.2 изображена волновая функция в зависимости от расстояния от ядра (синяя кривая) и плотность вероятности обнаружить частицу на расстоянии  $r$ :  $dW/dr \sim r^2 |\psi|^2$  (красная кривая). Максимум плотности вероятности приходится на расстояние, равное радиусу Бора  $a_0$ .

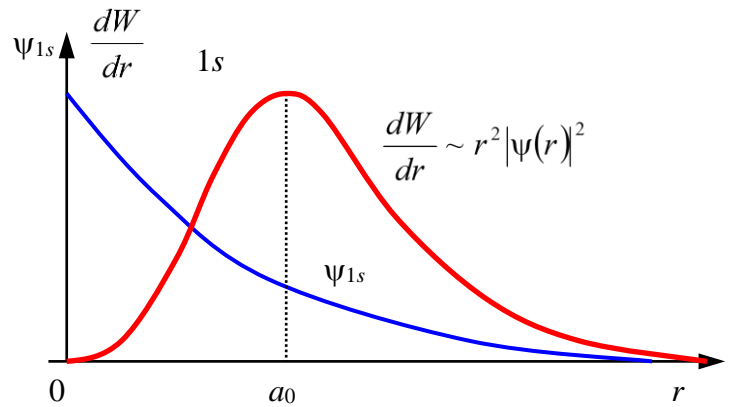


Рис. 2.2.

2). *Главное квантовое число  $n = 2$* . Энергия этого состояния равна:

$$E_2 = -\frac{m_0 e^4}{8\hbar^2} = -3.401 \text{ эВ} = 0.25 \text{ Рид} = 0.125 a.e. \quad (4.2.7)$$

А). *2s состояние*:  $n = 2, l = 0, m = 0$ .

Полная волновая функция 2s состояния определяется:

$$\psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (4.2.8)$$

Отметим, что волновая функция 2s состояния проходит через нуль – появляется “узел” (см рис. 2.3, синяя кривая). Именно изменение знака волновой функции обеспечивает ортогональность этой волновой функции к волновой функции 1s состояния. Максимум в плотности вероятности смещается в сторону больших значений радиуса (красная кривая на рис. 2.3).

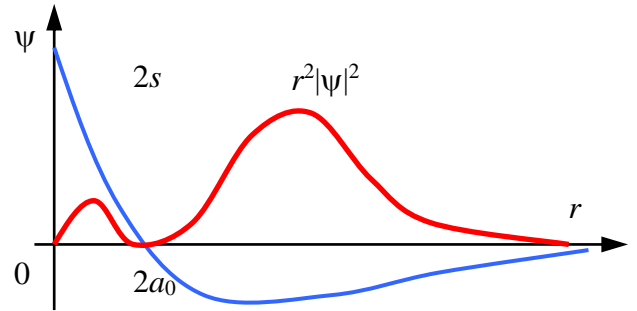


Рис. 2.3.

Б). *2p состояние*:  $n = 2, l = 1, m = 0, \pm 1$ .

Три различные волновые функции описывают состояния с различными проекциями момента импульса:

$$\begin{aligned} \psi_{210} &= \frac{1}{\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ \psi_{21\pm 1} &= \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi} \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

Волновая функция  $2p$  состояния не имеет узлов. Ее ортогональность к волновым функциям  $1s$  и  $2s$  состояний обеспечивается ортогональностью угловых частей функции. Поведение радиальной части волновой функции и плотности вероятности показано на рис. 2.4.

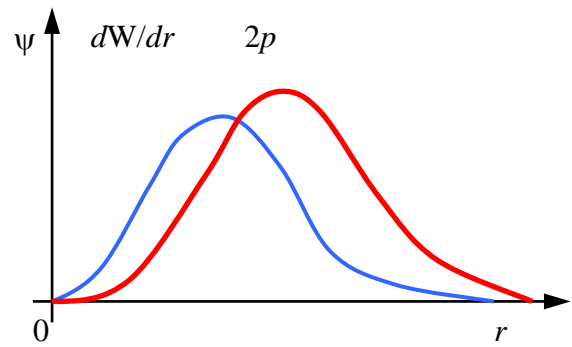


Рис. 2.4.

3). *Главное квантовое число  $n = 3$* . Энергия этого состояния равна:

$$E_3 = -\frac{m_0 e^4}{18 \hbar^2} = -1.51 \text{ эВ} \quad (4.2.10)$$

Для простоты приведем здесь только радиальные волновые функции для трех возможных значений орбитального числа. Радиальные волновые функции состояний с одинаковыми главными квантовыми числами  $n$  и моментами импульса  $l$  одинаковы для всех состояний с разными проекциями момента импульса  $m$ .

А). *3s состояние*:  $n = 3, l = 0, m = 0$ . Радиальная волновая функция имеет вид:

$$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}a_0^3} \left( 1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2} \right) \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \quad (4.2.11)$$

Волновая функция имеет два узла, а ее основной максимум еще дальше отстоит от центра ядра. На рис. 2.5 синяя кривая показывает поведение радиальной функции, а красная кривая дает распределение плотности вероятности нахождения частицы в зависимости от расстояния от ядра. Эта функция ортогональна к волновым функциям  $1s$  и  $2s$  состояний.

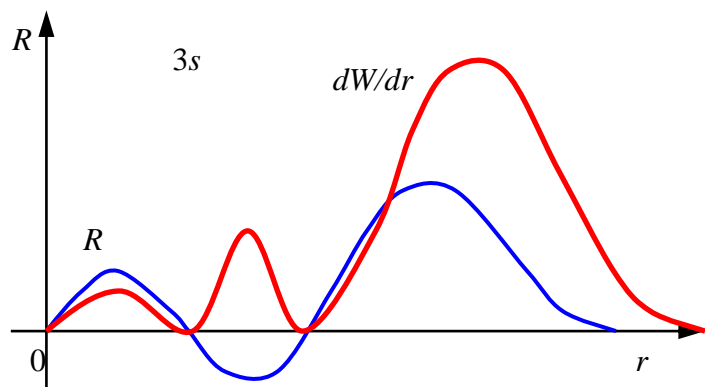


Рис. 2.5.

Б). *3p состояние*:  $n = 3, l = 1, m = 0, \pm 1$ . Радиальная волновая функция  $3p$  состояния один раз меняет знак (одна узловая точка) и имеет вид:

$$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}a_0^3} \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \quad (4.2.12)$$

Полная волновая функция получается умножением  $R_{31}$  на соответствующие угловые части  $p$  состояния  $Y_{1m}(\theta, \varphi)$ .

В) **3d состояние**:  $n = 3, l = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$ . Радиальная волновая функция 3d состояния не имеет нулей:

$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}a_0^3} \frac{r^2}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \quad (4.2.13)$$

Распределение плотности вероятности нахождения частицы в 3d состоянии в радиальном направлении не имеет нулей подобно распределению плотности в 2p состоянии (рис. 2.4), однако максимум 3d распределения сдвигается в область более далеких расстояний от ядра.

Схема уровней атома водорода качественно изображена ниже на рис. 2.6. Уровни энергии вырождены по орбитальному и магнитному квантовым числам в соответствии с формулой (4.2.3). Поскольку это вырождение – особенность чистого кулоновского поля, то для атомов с числом электронов больше одного потенциальное поле, в котором движутся электроны,

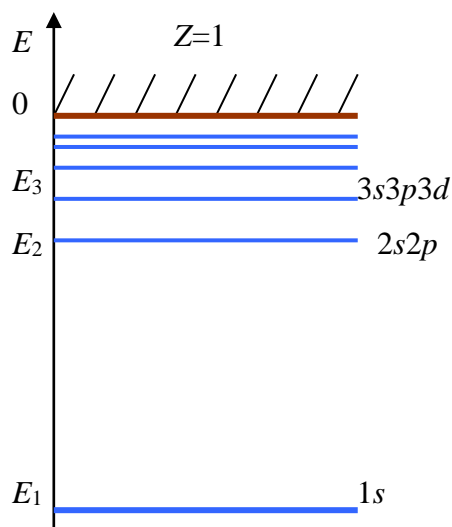


Рис. 2.6.

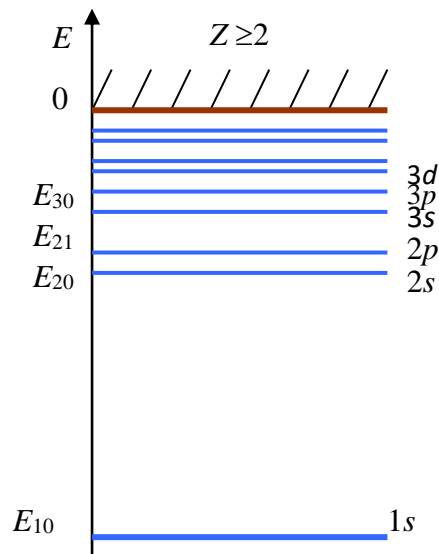


Рис. 2.7.

искажается и отличается от чисто кулоновского поля благодаря межэлектронному взаимодействию. При этом нарушается условие для “случайного вырождения”, и энергия состояния становится зависимой от главного  $n$  и орбитального  $l$  квантовых чисел. Уровни энергии при одинаковом главном квантовым числом  $n$  расщепляются на подуровни, характеризуемые  $n$  и  $l$ :  $E_{nl}$ . Примерная схема уровней для атомов с зарядом ядра  $Z > 1$  и числом электронов больше одного изображена на рис. 2.7.

Следует отметить, что с появлением дополнительных электронов в атоме потенциальное поле, создаваемое всеми электронами и ядром и в котором движется каждый электрон атома, отличается от чисто кулоновского поля и лишь приближенно сохраняет центральную симметрию.

### 4.3. Спин электрона.

#### 4.3.1. Экспериментальные факты существования спина.

Такая относительно простая теория атома водорода, которая представлена в предыдущем параграфе, при описании атомов с большим количеством электронов, натолкнулась на некоторые трудности, обнаруженные на эксперименте. Было понятно, что взаимодействие между электронами должно изменить состояния, волновые функции и энергии, отдельных электронов. Однако если наружный электрон находится достаточно далеко от остальных электронов в атоме, т. е. он находится практически в кулоновском поле ядра, экранированном внутренними электронами, то его поведение должно быть аналогично поведению электрона в атоме водорода. Это можно проверить измерениями спектров излучения, которые определяются переходами электронов между уровнями.

Например, атомы щелочных металлов должны быть похожи на атом водорода, т.к. их наружный валентный электрон расположен на значительном удалении от остальных и, по идее, должен двигаться в поле достаточно близко приближенному к чисто кулоновскому полю. Однако оказалось, что спектр атомов щелочных металлов имеет более сложную структуру, чем это следует из задачи о состояниях в кулоновском поле. **Линии спектра имеют вид дублетов**, т.е. линии аналогичные линиям в атоме водорода расщеплены и имеют тонкую структуру. Это означает, что возбужденные уровни наружного электрона расщеплены по энергии (см рис. 3.1).

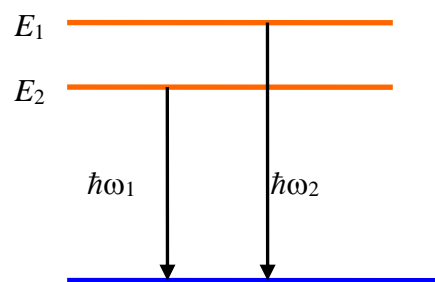


Рис. 3.1.

Спектры других атомов, оказывается, часто также имеют мультиплетную структуру, то есть вместо синглетов (одна линия в спектре излучения), наблюдаются дублеты (2 линии), триплеты (3 линии), квартеты и так далее. Очевидно, что эта структура линий испускания обусловлена расщеплением энергетических уровней, которое называется *тонкой структурой* уровней.

Рассмотрим для примера спектры атомов щелочных металлов. Так для атома лития Li ( $Z=3$ ), в основном состоянии которого находится один наружный электрон на уровне  $2s$ , имеется излучательный переход из

возбужденного состояния  $2p$  в состояние  $2s$ . Энергия излученного кванта равна  $\hbar\omega=1.848$  эВ, что соответствует длине волны света  $\lambda = 6707.85$  Å. Оказалось, что уровень  $2p$  двойной и эта линия перехода в спектре расщеплена, причем расщепление очень мало и составляет  $2 \cdot 10^{-5}$  эВ (на рис. 3.2 это малое расщепление не показано).

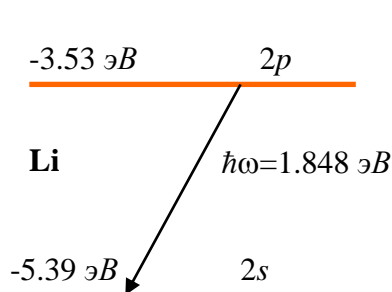


Рис. 3.2.

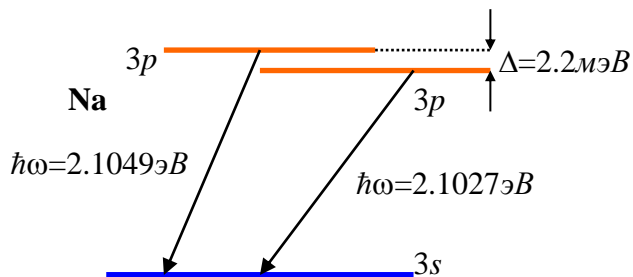


Рис. 3.3.

Существенно большее расщепление получается для аналогичных линий в спектре натрия с  $Z=11$  (см рис. 3.3). Возбужденный  $3p$  уровень расщепляется, и поэтому могут излучаться два фотона с энергиями  $\hbar\omega=2.1049$  эВ и  $\hbar\omega=2.1027$  эВ (или длинами волн  $\lambda = 5889.9$  Å и  $\lambda = 5895.9$  Å, соответственно). Разность длин волн  $\Delta\lambda = 6$  Å.

Для атома цезия ( $Z=55$ ) расщепление уже составляет величину  $\Delta\lambda = 422.34$  Å.

Откуда возникает эта двойственность линий в спектре излучения? Расщепление энергетических уровней может быть связано только с тем фактом, что имеется какое-то дополнительное взаимодействие, не учтенное в простой теории атомов. К вопросу об этом взаимодействии мы еще вернемся в дальнейшем в §4.5.

Другой экспериментальный факт, который не укладывается в простую теорию атома: *аномальный эффект Зеемана*. При помещении атома в магнитное поле наблюдается расщепление уровней энергии с ненулевым орбитальным моментом импульса. Это не удивительно, поскольку орбитальное движение сопровождается магнитным моментом, который и взаимодействует с внешним магнитным полем. Энергия взаимодействия определяется  $W = -\vec{M}\vec{B}$  (см [3], §3.8), где  $\vec{M}$  - магнитный момент,  $\vec{B}$  - индукция магнитного поля.

Ранее в курсе Электромагнетизма [3] (§3.11) рассматривался эксперимент Штерна – Герлаха (1921 г.), в котором пучок атомов проходил через неоднородное магнитное поле. Напомним, что классическая физика утверждает, что угол между векторами момента импульса и магнитного поля может быть любым. Однако в опыте Штерна - Герлаха было обнаружено явление пространственного квантования магнитного момента атома при

помещении атома в неоднородное магнитное поле. В квантовой теории угол между магнитным моментом и направлением магнитного поля не произвольный, т.е. *угол и проекция магнитного момента на направление поля квантуется*.

Однако для атома серебра, у которого снаружи находится один неспаренный электрон, а орбитальный момент импульса атома равен нулю ( $l = 0$ ), магнитный момент также должен быть равным нулю. Тем не менее, эксперимент для атомов серебра показал, что все равно наблюдается расщепление на 2 подуровня. Это означает, что атомы обладают *дополнительным магнитным моментом*, не связанным с орбитальным движением.

Кроме того, спектр излучения атомов, помещенных в магнитное поле, показывает, что расщепление уровней происходило таким образом, что уровни энергии имеют нецелые значения квантовых чисел момента импульса.

Все эти факты говорили о том, что существуют еще дополнительные свойства электронных состояний, которые характеризуют момент импульса электрона.

---

**Примечание 1.** Питер Зееман, 1865–1943, нидерландский физик, Нобелевская премия 1902г.  
 Отто Штерн, 1888–1969, немецкий физик, Нобелевская премия 1943г.  
 Вальтер Герлах, 1889–1979, немецкий физик.

---

#### 4.3.2. Описание спина электрона.

С. Гаудсмит и Дж. Уленбек в 1925 г. выдвинули гипотезу, что электрон обладает *собственным механическим моментом импульса*  $L_s$ , не связанным с движением электрона в пространстве.

Собственный механический момент импульса электрона  $L_s$  – *спин*. Как всякий заряженный объект, обладающий моментом импульса, электрон обладает магнитным моментом. Напомним также, что вопрос о соотношении собственного механического и собственного магнитного моментов электрона мы уже обсуждали в курсе Электромагнетизма [3] (Глава 3, §3.11), когда рассматривали гиромагнитные эффекты.

Первоначально предполагалось, что спин – это момент импульса, связанный просто с вращением электрона вокруг собственной оси. Тогда электрон должен был бы обладать магнитным моментом, равным:

$$\mathbf{M} = -\frac{e}{2m_0c} L_s$$

Такое же соотношение получаем между магнитным моментом и механическим **орбитальным моментом** импульса при движении электрона по орбите ([3], Глава 3, §3.11)

$$\vec{M}_L = -\frac{e}{2m_0c} \vec{L} \quad (4.3.1)$$

Знак “минус” появляется из-за отрицательного заряда электрона, поэтому механический и магнитный моменты электрона направлены в разные стороны.

Однако из **эксперимента следует, что собственный магнитный момент электрона в два раза больше** собственного механического момента  $L_S$  и равен:

$$\mathbf{M} = -\frac{e}{m_0c} L_S \quad (4.3.2)$$

Это означает лишь то, что спин электрона **не связан с вращением** заряженного шара, а есть его **внутреннее свойство**, присущее ему также как его заряд и масса.

Вообще спином обладает большинство элементарных частиц: протон, нейтрон, фотон, нейтрино и другие. Напомним, что частицы с целочисленным спином – бозоны, они подчиняются статистике Бозе -Эйнштейна. Частицы с полуцелым спином – фермионы, и они подчиняются статистике Ферми-Дирака.

По законам квантовой механики вводится оператор спина, находятся соответствующие собственные волновые функции и собственные значения, а также квантовые числа, определяющие спиновое состояние частиц. Для электрона спиновое квантовое число  $s = 1/2$  (максимальное значение проекции). По аналогии с обычным моментом импульса **собственное значение собственного момента импульса – спина** – равно:

$$L_S = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar\sqrt{1/2 \cdot 3/2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (4.3.3)$$

Проекция на заданное направление определяется аналогично:

$$L_{S_z} = m_S \hbar \quad (4.3.4)$$

где  $m_S = \pm s = \pm 1/2$ .

**Собственный магнитный момент электрона**

$$\mathbf{M} = -\frac{e}{m_0c} L_S = -\frac{e\hbar}{m_0c} \sqrt{s(s+1)} = -2\mu_B \sqrt{s(s+1)} = -\mu_B \sqrt{3}. \quad (4.3.5)$$

Здесь введен **магнетон Бора**, который равен:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0c} = 0.927 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{Т}} \quad (4.3.6)$$



Проекция магнитного момента на ось  $z$  по модулю равна магнетону Бора:

$$M_z = -\frac{e}{m_0 c} L_{S_z} = -\frac{e}{m_0 c} m_s \hbar = -\frac{e\hbar}{m_0 c} \cdot \left(\pm \frac{1}{2}\right) = \mp \mu_B \quad (4.3.7)$$

Именно наличием спина и соответствующего ему магнитного момента объясняются и дублетная структура спектральных линий в атомах щелочных металлов, и аномальный эффект Зеемана, а также многие другие явления в атомной физике.

Спин – это новая характеристика элементарных частиц, которая не связана с обычными пространственными координатами. В квантовой теории поэтому вводят так называемое **спиновое пространство – новую “координату” или переменную – спин**. Для электрона это пространство состоит из двух возможных значений переменной:  $\pm 1/2$ . Оператор спина действует в этом пространстве на эту дополнительную переменную, а собственная функция оператора спина для электрона представляет собой двухкомпонентную функцию – спинор, – компоненты которой отличаются разными “спиновыми координатами”.

Оператор спина  $\hat{s}$ , как и остальные операторы момента, имеет компоненты  $\hat{s}_x$ ,  $\hat{s}_y$  и  $\hat{s}_z$ , причем выполняются следующие коммутационные соотношения:  $[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z$  с соответствующей циклической перестановкой.

---

*Примечание 2. Сэмюэл Абрахам Гаудсмит, 1902–1979, американский физик-теоретик; Джордж Юджин Уленбек, 1900, американский физик-теоретик*

---

## 4.4. Принцип Паули. Распределение электронов в атоме

### 4.4.1. Многоэлектронный атом

Для многоэлектронных атомов систематика уровней усложняется, случайное вырождение снимается, поскольку каждый электрон движется в поле, отличающемся от чисто кулоновского. Наличие других электронов искажает кулоновское поле ядра, и в общем случае нарушает сферическую симметрию потенциала поля.

Однако взаимодействие между электронами для большинства электронов атома меньше взаимодействия с ядром, поэтому в *первом приближении* можно считать, что каждый отдельный электрон движется независимо от других в среднем центрально-симметричном поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами атома. Таким образом, в первом приближении рассматриваем одноэлектронные состояния, причем состояние каждого





#### 4.4.2. Распределение электронов в атомах

Если бы среднее поле, в котором находятся электроны, сохраняло бы кулоновский характер, то заполнение оболочек происходило бы идеальным образом как показано в Таблице 4.1. Сначала заполняется  $1s$  - уровень, затем следующий по энергии  $2s$  - уровень, затем –  $2p$  -уровень и так далее (см Таблица 4.1).

Итак, сначала заполняются уровни с минимальным главным квантовым числом  $n$  и при этом с минимальным значением орбитального квантового числа  $l$ :

$$\begin{aligned} n &\Rightarrow \min \\ l &\Rightarrow \min \end{aligned} \quad (4.4.1)$$

Таблица 4.1.

Оболочка	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$	уровень	число электронов на уровне	число электронов в оболочке
К	1	0	0	$\pm 1/2$	$1s^2$	2	2
L	2	0	0	$\pm 1/2$	$2s^2$	2	8
		1	0 -1	$\pm 1/2$ $\pm 1/2$	$2p^6$	6	
M	3	0	0	$\pm 1/2$	$3s^2$	2	18
		1	0 -1	$\pm 1/2$ $\pm 1/2$	$3p^6$	6	
		2	2 1 0 -1 -2	$\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$	$3d^{10}$	10	

По отношению к проекциям момента импульса  $m$  и спиновым проекциям  $\mu$  уровни вырождены, и порядок их заполнения определяется тем, как взаимодействуют электроны с разными проекциями между собой, и зависит от полного момента импульса всей системы в целом, о котором речь пойдет в следующем параграфе.

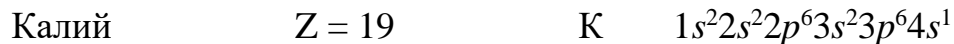
Распределением электронов по уровням определяются *электронные конфигурации* всех атомов, находящихся в основном состоянии. Таким

образом, составляется *Периодическая система элементов*. Первые элементы таблицы имеют следующие электронные конфигурации:

Водород	$Z = 1$	H	$1s$
Гелий	$Z = 2$	He	$1s^2$
Литий	$Z = 3$	Li	$1s^2 2s$
Бериллий	$Z = 4$	Be	$1s^2 2s^2$
Бор	$Z = 5$	B	$1s^2 2s^2 2p^1$
Углерод	$Z = 6$	C	$1s^2 2s^2 2p^2$
Азот	$Z = 7$	N	$1s^2 2s^2 2p^3$
Кислород	$Z = 8$	O	$1s^2 2s^2 2p^4$

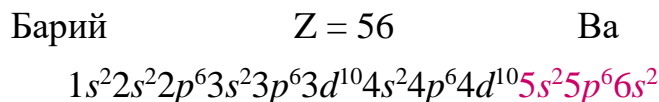
.....

Правилом заполнения уровней (4.4.1) и его иллюстрацией в Таблице 4.1 представлен тот порядок заполнения, который диктуется кулоновским характером поля атома. Однако опыт показывает, что такой порядок (4.4.1) заполнения электронных оболочек нарушается с ростом заряда ядра атома  $Z$ . Так, например, электронная конфигурация атома калия имеет следующий вид:



То есть вместо уровня  $3d$  вначале заполняется уровень  $4s$ , который имеет большее значение главного квантового числа. Отклонения от правила (4.4.1) далее с ростом  $Z$  наблюдаются чаще.

Другой пример – атом бария:



Видно, что первые три оболочки (**K**, **L**, **M**) заполнены полностью, а в следующей оболочке – **N** ( $n = 4$ ) – не заполнено состояние с орбитальным моментом  $l = 4$  ( $f$ -состояние). Только частично оказалась заполненной и следующая **O** – оболочка ( $n = 5$ ), в то время как начала заполняться следующая оболочка с  $n = 6$ .

Эти изменения в заполнении уровней связаны с отклонением потенциального поля атома от чисто кулоновского поля, что связано с влиянием взаимодействия между электронами. Теоретические исследования потенциала, в котором движутся атомные электроны, позволили получить другое приближенное правило заполнения уровней атомов:

$$\begin{aligned} n + l &\Rightarrow \min \\ n &\Rightarrow \min \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

Следуя этому правилу, мы можем получить правильные электронные конфигурации основных состояний практически всех атомов периодической системы. В самом деле, в атоме бария для  $4f$  уровня имеем  $n + l = 4 + 4 = 8$ , что больше чем для остальных уровней:

$$5s - n + l = 5 + 0 = 5,$$

$$5p - n + l = 5 + 1 = 6,$$

$$6s - n + l = 6 + 0 = 6.$$

Уровень  $5p$  заполняется раньше, чем  $6s$ , поскольку  $n$  меньше в первом случае.

Однако и правило (4.4.2) также является приближенным, поэтому существуют несколько отклонений от этого правила в порядке заполнения электронных уровней у тяжелых атомов. Например, появление  $5d$  электронов в лантане La,  $4f$  электронов в церии Ce и празеодиме Pr происходит в обход правилу (4.4.2) вследствие дополнительного отклонения внутриатомного потенциала для этих элементов.

## 4.5. Сложение моментов в квантовой механике.

### 4.5.1. Сложение двух моментов импульса.

Как складываются моменты импульса в квантовой механике? В классической физике моменты складываются как вектора, и суммарный вектор момента импульса может принимать любое значение. В квантовой физике они складываются тоже как вектора, но при этом их сумма не может принимать непрерывные, произвольные значения.

В этом параграфе будем рассматривать квантовые числа  $l$  и  $m$ , т.е. удобнее рассматривать моменты импульса в единицах  $\hbar$  и подразумевать, что эти числа связаны с моментами импульса соотношениями

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1)$$

$$L_z = m\hbar.$$

Пусть имеется две частицы с орбитальными квантовыми числами  $l_1$  и  $l_2$  – орбитальными моментами. Операторы углового момента суммы (полного момента) и проекции запишутся:

$$\begin{aligned} \hat{l} &= \hat{l}_1 + \hat{l}_2 \\ \hat{l}_z &= \hat{l}_{1z} + \hat{l}_{2z} \end{aligned} \quad (4.5.1)$$

Сосчитаем число возможных после сложения моментов состояний: для каждой отдельной частицы имеем число состояний с различными проекциями соответственно

$$(2l_1+1) \text{ и } (2l_2+1).$$

Если имеем невзаимодействующие частицы, для которых рассмотрение проще, то эти частицы рассматриваются независимо. Тогда полное число возможных состояний обеих частиц в системе равно произведению чисел состояний каждой из частиц:

$$(2l_1+1)(2l_2+1). \quad (4.5.2)$$

Аналогично тому, как мы делали и ранее, введем оператор квадрата суммы моментов:

$$\hat{l}^2 = \left( \hat{l}_1 + \hat{l}_2 \right)^2 \quad (4.5.3)$$

Можно показать, что он также коммутирует с любой проекцией, в частности с суммарной проекцией на выделенную ось  $z$ :  $\hat{l}_z = \hat{l}_{1z} + \hat{l}_{2z}$ :

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0 \quad (4.5.4)$$

Если для каждой частицы в отдельности проекции имеют определенные значения  $m_1$  и  $m_2$ , то и проекция полного момента системы из двух частиц (т.е. собственное число  $\hat{l}_z$ ) равна сумме:

$$m = m_1 + m_2.$$

Проекция полного момента меняются также на единицу от максимального значения до минимального (т.е. со знаком “минус” максимальное значение). Следовательно, мы можем построить все возможные значения полного момента через проекции момента отдельных частиц, складывая их всеми возможными способами.

Рассмотрим пример, когда складываются **2 момента импульса**  $l_1 = 2$  и  $l_2 = 1$ . Запишем все возможные проекции суммарного момента импульса:

$$\begin{array}{cccccc} 2 + 1 = 3 & 1 + 1 = 2 & 0 + 1 = 1 & -1 + 1 = 0 & -2 + 1 = -1 & \\ 2 + 0 = 2 & 1 + 0 = 1 & 0 + 0 = 0 & -1 + 0 = -1 & -2 + 0 = -2 & \\ 2 - 1 = 1 & 1 - 1 = 0 & 0 - 1 = -1 & -1 - 1 = -2 & -2 - 1 = -3 & \end{array} \quad (4.5.5)$$

Выпишем все 15 проекций суммарного момента, скомбинировав их в 3 группы:

- 1). (3, 2, 1, 0, -1, -2, -3),
- 2). (2, 1, 0, -1, -2),
- 3). (1, 0, -1).

Видно, что первая (**синяя**) группа представляет собой 7 проекций суммарного момента импульса  $l_1 = 3$ , вторая (**красная**) группа – 5 проекций момента импульса  $l_2 = 2$ , третья (черная) группа – 3 проекции  $l_3 = 1$ . Итак, в разобранный примере получаем 3 возможных значения полного момента импульса при

сложении двух моментов импульса  $l_1 = 2$  и  $l_2 = 1$ . На этом примере можно заметить правило получения полного момента импульса при сложении двух моментов: меняем квантовые числа через единицу от их суммы  $l_1 = l_1 + l_2$  до их разности  $l_3 = l_1 - l_2$ .

Рисунок 5.1 иллюстрирует различные полные моменты импульса системы двух частиц и в то же время одинаковые значения проекции момента импульса для различных полных моментов  $l$ . Цвета векторов на рис. 5.1 соответствуют цвету выделенных групп в (4.5.5). Напомним, что вектор полного момента импульса не имеет определенного направления в пространстве (поэтому на рис. 5.1. их направления условны), а сохраняется только его величина и проекция на выделенную ось  $z$ .

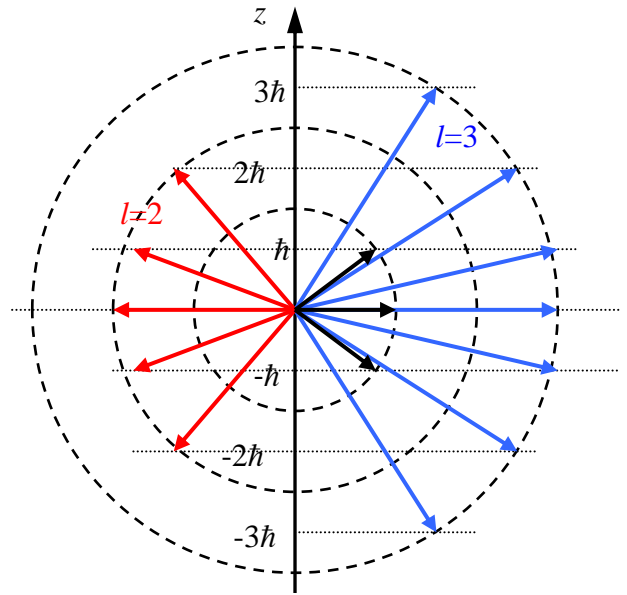


Рис. 5.1.

Построив таблицу аналогичную (4.5.5) и выбирая соответствующим образом группы проекций МИ, можно убедиться, что момент импульса  $l$ , являющийся суммой двух произвольных моментов импульса  $l_1$  и  $l_2$ , может принимать следующие значения:

$$l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2| \quad (4.5.6)$$

При этом для каждого значения  $l$  имеем  $(2l + 1)$  проекций момента на ось  $z$ :

$$m_l = l, l - 1, \dots, -l + 1, -l. \quad (4.5.7)$$

В самом деле, построим таблицу (Таблица 5.1) всех возможных значений проекции полного момента импульса. Пусть для определенности  $l_1 > l_2$ , тогда число столбцов  $2l_2 + 1$  дает общее число возможных значений суммарного момента импульса  $l$ . Строим таблицу таким образом, что проекция момента импульса в верхней строке левого столбца соответствует максимальному значению проекции  $m_{max} = (l_1 + l_2)$ , в то время в нижней строке правого столбца – минимальному значению  $m_{min} = -(l_1 + l_2)$ .

Все остальные проекции последовательно уменьшаются на единицу. Все проекции суммарного момента импульса выбираются, например, по правилу: для максимального момента импульса – берутся все значения в левом столбце и нижней строке (эти значения отмечены синим цветом). Для значения полного момента импульса на единицу меньше – значения во втором столбце и второй снизу строки (красный цвет), и так далее – для последующих

значений МИ – столбец и строка меньших размеров. Таким образом, получаем все возможные значения момента импульса, определяемые выражением (4.5.6).

Таблица 5.1.

	число столбцов $2l_2+1$				
число строк $2l_1+1$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2 - 1$	$l_1 + l_2 - 2$	.....	$l_1 - l_2$
	$l_1 - 1 + l_2$	$l_1 - 1 + l_2 - 1$	$l_1 - 1 + l_2 - 2$	.....	$l_1 - 1 - l_2$
	$l_1 - 2 + l_2$	$l_1 - 2 + l_2 - 1$	$l_1 - 2 + l_2 - 2$	.....	$l_1 - 2 - l_2$
	.....	.....	.....	.....	.....
	$-l_1 + 2 + l_2$	$-l_1 + 2 + l_2 - 1$	$-l_1 + 2 + l_2 - 2$	.....	$-l_1 + 2 - l_2$
	$-l_1 + 1 + l_2$	$-l_1 + 1 + l_2 - 1$	$-l_1 + 1 + l_2 - 2$	.....	$-l_1 + 1 - l_2$
	$-l_1 + l_2$	$-l_1 + l_2 - 1$	$-l_1 + l_2 - 2$	.....	$-l_1 - l_2$

Из таблицы 5.1 также легко видеть, что число состояний не изменилось – оно равно произведению числа строк на число столбцов:  $(2l_1+1)(2l_2+1)$ :

$$\begin{aligned} & [2(l_1 + l_2) + 1] + [2(l_1 + l_2 - 1) + 1] + \dots + [2(l_1 - l_2) + 1] = \\ & \frac{2(l_1 + l_2) + 1 + 2(l_1 - l_2) + 1}{2} (2l_2 + 1) = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \end{aligned} \quad (4.5.8)$$

Следуя этим правилам, можно получить полный момент импульса атома с незаполненными оболочками.

Группы электронов в заполненной оболочке, а, следовательно, атомы с замкнутыми оболочками, имеют суммарный момент импульса равный нулю.

-----  
**Примечание 1.** При сложении моментов импульса 3-х и более частиц правила становятся более сложными из-за того, какие пары частиц складывать в первую очередь. Для взаимодействующих электронов атомы с различными полными моментами импульса имеют различные энергии, что приводит к усложнению его энергетической структуры.  
 -----

#### 4.5.2. Полный момент импульса одного электрона.

Рассмотрим теперь один электрон, обладающего орбитальным  $l$  и спиновым  $s = 1/2$  моментами импульса. Моменты складываются по общему правилу сложения моментов (4.5.6). Поэтому полный момент импульса одного электрона принимает 2 значения:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \quad (4.5.9)$$

$$j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2} \quad (4.5.10)$$

Здесь  $j$  – квантовое число, определяющее полный момент импульса электрона. Проекции полного момента импульса также могут принимать значения через единицу:

$$m_j = j, \quad j-1, \quad j-2, \dots, \quad -j+1, \quad -j \quad (4.5.11)$$

Примеры построения полных моментов электронов для небольших орбитальных моментов:

орбитальный момент	полный момент
1) $l = 0,$	$j = 1/2;$
2) $l = 1,$	$j = 1/2, 3/2;$
3) $l = 2,$	$j = 3/2, 5/2$
и т.д.	

Таким образом, обычные состояния электрона в центрально симметричном поле определяются с помощью следующей четверки квантовых чисел:  $n, l, j, m_j$ .

Итак, получаем следующие одноэлектронные состояния с учетом спина и полного момента:

$n = 1, l = 0, j = 1/2,$	–	$1s_{1/2}$
$n = 2, l = 0, j = 1/2,$	–	$2s_{1/2}$
$n = 2, l = 1, j = 1/2,$	–	$2p_{1/2}$
$j = 3/2,$	–	$2p_{3/2}$
$n = 3, l = 0, j = 1/2,$	–	$3s_{1/2}$
$l = 1, j = 1/2,$	–	$3p_{1/2}$
$j = 3/2,$	–	$3p_{3/2}$
$l = 2, j = 3/2,$	–	$3d_{3/2}$
$j = 5/2,$	–	$3d_{5/2}$

.....

Энергия состояния электрона в атомах зависит от полного момента импульса. Это обстоятельство и объясняет в спектрах атомов щелочных металлов дублетную структуру уровней, о которой говорилось в §4.3. Наружный электрон в этих атомах в первом приближении находится в центрально симметричном поле (поле, созданном ядром и электронами



заполненных внутренних оболочек). Однако это поле отличается от чисто кулоновского поля, поэтому уровни энергии с разными  $l$  и  $j$  расщепляются. Поэтому при оптическом переходе из  $np$  состояния в  $ns$  получаем дублетную структуру линий в спектре, так как  $np$  расщепляется на 2 подуровня  $np_{1/2}$  и  $np_{3/2}$ .

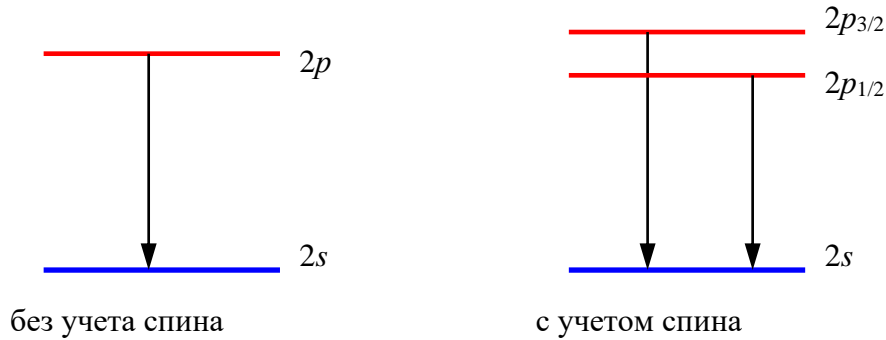


Рис. 5.2.

На рис. 5.2 схематически показано расщепление для энергетического состояния наружного электрона атома лития, приводящее к дублетной структуре в спектре испускания.

Взаимодействие электронов, зависящее от величины и взаимной ориентации их орбитального и спиновых моментов импульса и приводящее к так называемой тонкой структуре уровней энергии системы, носит название *спин-орбитального взаимодействия*.

#### 4.6. Сложение моментов в многоэлектронном атоме. Понятие терма.

##### 4.6.1. Нормальная $L-S$ связь

Вопрос теперь состоит в том, как складываются моменты импульсов электронов в многоэлектронном атоме? Очевидно, что система из многих электронов – атом – характеризуется полным моментом импульса  $J$ . Для изолированного атома именно *полный момент импульса* является интегралом движения – сохраняющейся величиной.

Полный момент импульса атома определяется сложением орбитальных и спиновых моментов или сложением полных моментов отдельных электронов. При этом порядок сложения моментов не имел бы никакого значения, если бы состояние атома, его волновая функция и энергия, зависело только от окончательного полного момента атома. Однако в действительности в описании состояний электронной системы атома имеют значение не только полный момент, но и другие, промежуточные квантовые числа тоже, которые возникают в процессе сложения моментов. Поэтому порядок сложения

отдельных моментов электронов в полный момент атома, оказывается, имеет значение.

Наиболее распространенный и важный предельный случай – *L-S* связь, которая исторически иногда называется *нормальной* или *Рассел-Саундерсовской* связью. Такая связь осуществляется для легких и промежуточных атомов в Периодической системе. Для этих атомов электростатическое отталкивание между электронами велико по сравнению с взаимодействием между орбитальным и спиновым моментами – *спин-орбитального взаимодействия*. При этом орбитальные и спиновые моменты электронов складываются отдельно в *полные орбитальный и спиновый моменты* всего атома:

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots \quad (4.6.1)$$

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3 + \dots \quad (4.6.2)$$

Состояние системы электронов, в частности электронной оболочки, характеризуется суммарными моментами  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$ , а также полным моментом импульса  $\vec{J}$ :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (4.6.3)$$

Переходя от квантовых чисел к обычной записи моментов импульса, имеем соответственно для полного, орбитального и спинового моментов атома следующие выражения:

$$\vec{L}_J^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad \vec{L}_L^2 = \hbar^2 L(L+1), \quad \vec{L}_S^2 = \hbar^2 S(S+1) \quad (4.6.4)$$

а также соответствующие проекции моментов импульса:  $M_J$ ,  $M_L$  и  $M_S$ . Количество проекций определяется максимальной проекцией момента импульса и равно соответственно:  $(2J+1)$ ,  $(2L+1)$ ,  $(2S+1)$ .

Рассмотрим атомы с заполненными оболочками. В силу того, что в такой оболочке состояния со всеми возможными проекциями момента импульса заполнены, то суммарная проекция момента импульса всей оболочки в целом равна 0. И других проекций для заполненных оболочек не существует. Следовательно, *полный момент импульса заполненной оболочки атома равен также нулю*. Итак, атомы с заполненными оболочками, т.е. с заполненными  $nl$  уровнями, имеют полный момент импульса равный нулю. Такой атом обладает сферической симметрией. К таким атомам относятся атом гелия, атомы щелочноземельных металлов и атомы благородных газов, атом палладия.

Атомы с одним электроном сверх заполненных оболочек характеризуются полным моментом этого одного электрона, т.е.

$$J = j = l \pm \frac{1}{2} \quad (4.6.5)$$

Таким образом, полный момент всего атома определяется орбитальным и спиновым моментами одного наружного электрона.

Переходя к атомам с незамкнутыми оболочками с числом электронов более одного, путем сложения их моментов может получиться различное число его состояний, характеризующихся разными полными моментами импульса  $J$ , орбитальными  $L$  и спиновыми  $S$  моментами.

Исходя из общих законов сохранения, сохраняется в изолированном атоме полный момент импульса  $J$ . Моменты  $L$  и  $S$  по отдельности не сохраняются, точнее в первом приближении они сохраняются по модулю, но не имеют определенного направления в пространстве.

Состояния таких атомов в целом характеризуются *термом* и записываются в следующем виде:

$${}^{2S+1}L_J = \text{мультиплетность}(\text{полный орбит. МИ})_{\text{полный МИ}} \quad (4.6.6)$$

Здесь полный орбитальный момент импульса  $L$  определяется (4.6.1), при этом каждое его значение в спектроскопии характеризуется заглавными латинскими символами:

$$\begin{array}{ll} L = & 0, 1, 2, 3, \dots \\ \text{состояние} & S, P, D, F, \dots \end{array} \quad (4.6.7)$$

Полный спиновый момент  $S$  определяется соотношением (4.6.2), при этом величина  $2S+1$  называется *мультиплетностью уровня*, которая определяет число компонент в расщепляющемся уровне. Полный момент импульса  $J$  определяется по формуле (4.6.3).

При определении количества термов в атоме необходимо отличать *эквивалентные* или *неэквивалентные* электроны. Эквивалентными называются электроны с одним значением главного и орбитального квантовых чисел, но разными проекциями МИ, т.е. электроны одной  $(n, l)$  - оболочки. Для эквивалентных электронов принцип Паули вносит свои ограничения в число возможных термов.

Рассмотрим конкретный пример – электронная конфигурация  $p^2$ . В этом случае имеем дело с двумя эквивалентными электронами. Вопрос, какие термы возможны при этой конфигурации? Для этого будем "рассаживать" эти 2 электрона по возможным 6-ти состояниям в этой оболочке, которые различаются проекциями орбитального  $m$  и спинового  $m_s$  моментов импульса. Число возможных расположений 2-х электронов по этим состояниям равно числу сочетаний из 6 по 2:

$$C_6^2 = \frac{6!}{2!4!} = 15$$

В Таблице 6.1 показано заполнение вакантных мест в оболочке  $p$  двумя электронами с различными проекциями спинов. Электроны с проекцией спина  $+1/2$  показаны стрелкой «вверх» (красные), а с проекцией спина  $-1/2$  – стрелкой «вниз» (синие). Там же приведены всевозможные проекции орбитального, спинового и полного моментов системы 2-х электронов в  $p$  оболочке.

Таблица 6.1.

$m$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	↑↓	↑	↑			↑	↑		↓	↓		↓	↓		
0		↓		↑		↑		↑	↑		↓	↓		↓	↑
-1			↓	↓	↑↓		↑	↑		↑	↑		↓	↓	↓
$M_L$	2	1	0	-1	-2	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	0
$M_S$	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	-1	-1	-1	0
$M_J$	2	1	0	-1	-2	2	1	0	1	0	-1	0	-1	-2	0
Терм	${}^1D_2$					${}^3P_{0,1,2}$									${}^1S_0$

Из анализа проекций полного, спинового и орбитального моментов получаем 5 термов. Квантовые числа с 1-го по 5-й столбец представляют собой состояние с  $J = L = 2$ , и  $S = 0$ , т.е. получаем терм  ${}^1D_2$ . Совокупность проекций с 6-го по 14-й столбец дает двухэлектронное состояние с  $L = 1$ ,  $S = 1$ , но с несколькими значениями полного момента  $J = 0, 1, 2$ , что соответствует термам:  ${}^3P_0$ ,  ${}^3P_1$ ,  ${}^3P_2$  (эти состояния в Таблице 6.1 помечены разными цветами). Последний 15-й столбец дает состояние с  $J = L = S = 0$ , которое соответствует терму  ${}^1S_0$ .

Вопрос теперь состоит в том, какой терм соответствует наиболее низкому по энергии состоянию, т.е. является основным. Эмпирическое правило было выдвинуто Ф. Хундом. Позднее это эмпирическое правило Хунда получило теоретическое обоснование. Состоит оно в следующем:

*Наименьшей энергией при данной электронной конфигурации обладает терм с наибольшим возможным значением суммарного спинового момента  $S$  и наибольшим (при этом значении  $S$ ) значением орбитального момента  $L$ .*

Таким образом, в рассмотренном выше примере наименьшей энергией обладает терм  ${}^3P_0$ . Например для атома углерода  $C$  ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) имеем следующее значение для энергии основного состояния:

$$E(1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_0) = 90820.4 \text{ см}^{-1} = 11.260 \text{ эВ}.$$

Остальные термы той же конфигурации отстоят от основного состояния на следующие значения:

$$\Delta E(1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_1) = 16.4 \text{ см}^{-1} = 0.002 \text{ эВ}.$$

$$\Delta E(1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_2) = 43.4 \text{ см}^{-1} = 0.005 \text{ эВ}.$$

$$\Delta E(1s^2 2s^2 2p^2 \ ^1D_2) = 10192.6 \text{ см}^{-1} = 1.264 \text{ эВ}.$$

$$\Delta E(1s^2 2s^2 2p^2 \ ^1S_0) = 21648.0 \text{ см}^{-1} = 2.684 \text{ эВ}.$$

Состояния с изменением конфигурации электронов (как правило) лежат выше по энергии:

$$\Delta E(1s^2 2s 2p^3 \ ^5S_2) = 33735.2 \text{ см}^{-1} = 4.183 \text{ эВ}.$$

$$\Delta E(1s^2 2s 2p^2 3s \ ^3P_0) = 60333.4 \text{ см}^{-1} = 7.480 \text{ эВ}.$$

В дальнейшем – при больших возбуждениях – термы различных конфигураций могут перепутываться и создавать сложную картину уровней в спектре.

Приведем еще несколько примеров.

1). Если в атоме имеется полузаполненная оболочка:  $np^3$ ,  $nd^5$ ,  $nf^7$ . Тогда наименьшую энергию имеет состояние, определяемое S – термом, в котором все спиновые проекции выстроены:  $^4S_{3/2}$ ,  $^6S_{5/2}$ ,  $^8S_{7/2}$ , соответственно.

2). Если в атоме в наружной оболочке находится один  $d$ -электрон, тогда получаем 2 возможных состояния с термами:  $^2D_{3/2}$  и  $^2D_{5/2}$ , причем первый из них имеет меньшую энергию.

3). Если в атоме находятся 2 неэквивалентных электрона, например, конфигурация  $3d^1 4s^1$ , тогда получаем 4 терма:  $^3D_{1,2,3}$  и  $^1D_2$ , при этом состояние с термом  $^3D_1$  является основным.

#### 4.6.2. $j$ - $j$ СВЯЗЬ

Связывание моментов импульса в полный момент импульса атомной системы может осуществляться различными способами. Крайний случай по отношению к  $L$ - $S$  связи сложения моментов осуществляется, когда **релятивистское взаимодействие велико** и когда сила взаимодействия между орбитальным движением  $l$  и спином  $s$ , больше, чем сила взаимодействия различных электронов между собой. При этом говорят, что магнитное спин-орбитальное взаимодействие велико по сравнению с электростатическим взаимодействием различных электронов между собой. Таким образом, на первом этапе осуществляется сложение орбитального и спинового момента каждого электрона:

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad (4.6.8)$$

Такая связь носит название  $j$ - $j$  связи. Полный момент всего атома тогда равен:

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i \quad (4.6.9)$$

Такая схема сложения моментов представляет собой приближение, которое полностью не реализуется в атомах. Наиболее близки к этой связи сложения моментов электроны тяжелых атомов и главным образом внутренние электроны. Или электроны в тяжелых многозарядных ионах.

Итак, все схемы сложения моментов импульсов являются приближенными в реальных атомах. Однако, для легких атомов в основном реализуется  $L$ - $S$  связь, и с ее помощью достаточно хорошо описываются энергетические спектры атомов. С ростом заряда ядра в атомах появляются нарушения в  $L$ - $S$  связи, при этом чаще всего реализуются схемы промежуточной связи.

---

*Примечание 1. Фридрих Хунд, 1896–1986, немецкий физик-теоретик*

---

## 4.7. Оптические спектры. Правила отбора оптических переходов.

### 4.7.1. Правила отбора для полного момента импульса.

Переходы в атомах с возбужденного уровня на более низкие уровни по энергии сопровождается излучением кванта электромагнитного поля. Это так называемые оптические переходы. Однако не все переходы осуществляются. Те переходы, которые совершаются с испусканием фотона, называются *разрешенными переходами*. Для их определения имеются *правила отбора*. Исторически впервые правила отбора были введены эмпирически, однако затем в квантовой механике они были получены в результате строгого вывода. Каждое правило отбора выражает какой-то закон сохранения (точный или приближенный).

Рассмотрим однофотонный процесс излучения и ограничения, связанные с ним. Наиболее важным для введения ограничений на переходы является закон сохранения момента импульса. Пусть начальное состояние атома характеризуется полным моментом импульса  $J_1$ , а конечное –  $J_2$ . Тогда по закону сохранения момента импульса имеем:

$$\vec{J}_2 = \vec{J}_1 + \vec{l}_{\text{фот}} \quad (4.7.1)$$

где  $\vec{l}_{\text{фот}}$  – вектор спина излученного фотона, который по модулю равен единице:  $l_{\text{фот}} = 1$ . Итак, спин фотона равен 1, но при этом необходимо также помнить, что одна из его проекций (вдоль распространения фотона) не осуществляется из-за поперечности электромагнитных волн. Поэтому у фотона только 2 значения поляризации  $\pm 1$ .

Напомним, что выражение (4.7.1) записано в символической форме, поскольку 3 компоненты момента импульса не имеют одновременно точного значения. Поэтому речь идет о квантовых числах, для которых и выполняется (4.7.1) правило векторного сложения.

Рассуждение, которое сейчас приведем, не дает строгий теоретический вывод правил отбора, однако позволяет качественно понять их возникновение и приводит к правильным результатам. Рассмотрим классическое сложение

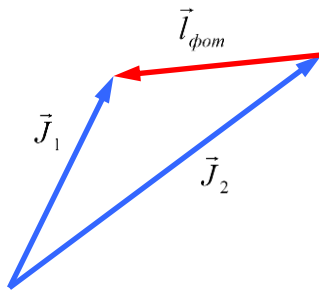


Рис. 7.1.

векторов, длины которых выражаются квантовым образом. Тогда из треугольника, выражающего закон сохранения момента импульса, получаем:

$$\sqrt{J_2(J_2+1)} \leq \sqrt{J_1(J_1+1)} + \sqrt{l_{\text{фот}}(l_{\text{фот}}+1)} \quad (4.7.2)$$

Из соотношения треугольника (рис.7.1 и (4.7.1)-(4.7.2)) получаем следующие следствия.

1). Не могут осуществляться переходы между состояниями с  $J_1 = 0$  и  $J_2 = 0$ , поскольку не выполняется соотношение треугольника, иначе говоря, так называемые  $0 - 0$  переходы строго запрещены.

2). Если только один из моментов не равен нулю, например  $J_1 \neq 0$ , то треугольник вырождается в 2 отрезка направленных одинаково или противоположно. Таким образом, возможны переходы только с  $\Delta J = \pm 1$ .

3). Если же моменты импульсов  $J_1 \neq J_2 \neq 0$ , то возможны следующие переходы между состояниями:

$$\Delta J = \pm 1, 0 \quad (4.7.3)$$

В самом деле, для фотона имеем:

$$l_{\text{фот}} = 1 \text{ и } \sqrt{l_{\text{фот}}(l_{\text{фот}}+1)} = \sqrt{2}.$$

Далее, квантовые числа  $J_1$  и  $J_2$  являются целыми числами, когда число электронов четное, и полуцелыми, когда число электронов нечетное. Поэтому в любом случае разность  $J_2 - J_1 = \Delta J$  является целым числом. Заменяя  $J_2 = J_1 + \Delta J$  и возводя в квадрат (4.7.2), получаем:

$$\Delta J^2 + (2J_1 + 1)\Delta J - 2 \leq 2\sqrt{2J_1(J_1 + 1)} \quad (4.7.4)$$

Это неравенство выполняется только для следующих изменений полного момента  $\Delta J = \pm 1, 0$ .

Если сформулировать правила отбора для проекций полного момента импульса, то можно записать сразу:

$$\Delta M_J = M_{J2} - M_{J1} = \pm 1, 0 \quad (4.7.5)$$

Правила (4.7.5) должны, конечно, выполняться при одновременном выполнении ((4.7.3).

Когда  $\Delta J = \pm 1$ , то излучается фотон с круговой поляризацией. Когда  $\Delta J = 0$ , то поляризация излучения получается линейной.

Правила отбора при поглощении фотона получаются таким же образом, как и при излучении.

#### 4.7.2. Правила отбора для моментов $L$ и $S$ .

Поскольку энергия состояния в атоме зависит не только от полного момента, но и от орбитального и спинового моментов, то необходимо рассматривать правила отбора и для этих векторов.

Излучение электромагнитных волн обусловлено электромагнитными свойствами электрона, находящегося в атоме, т.е. его зарядом и магнитным моментом. Поэтому излучение возникает

- а) либо при изменении движения заряда (для электрона в атоме – изменение орбитального квантового числа),
- б) либо при изменении спинового магнитного момента (поворот спина в пространстве),
- в) либо в результате обоих процессов сразу.

В теории показывается, что взаимодействие фотона (электромагнитного поля) с собственным магнитным моментом электрона на несколько порядков слабее взаимодействия фотона с зарядом электрона. Это говорит о том, что релятивистские эффекты в наиболее распространенном оптическом диапазоне малы. Отсюда следует приближенное правило отбора:

$$\Delta \vec{S} = 0 \quad (4.7.6)$$

Тогда для не слишком коротких волн можно о спине ”забыть”, и правила отбора для орбитального момента будут идентичны правилам отбора для полного момента (4.7.3):

$$\Delta L = \pm 1, 0 \quad (4.7.7)$$

Аналогично переходам с изменением полного момента, если в одном из состояний  $L = 0$ , то оптический переход с  $\Delta L = 0$  исключается.



### 4.7.3. Правила отбора для отдельного электрона.

Рассмотрим атомы с одним электроном сверх заполненных оболочек или, что проще, атом водорода. Тогда мы имеем один электрон, и для переходов его с уровня на уровень также можно записать правила отбора. Правила отбора для отдельного электрона имеют вид:

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 & \Delta m_l &= \pm 1 \\ \Delta j &= \pm 1, 0 & \Delta m_j &= \pm 1, 0 \end{aligned} \quad (4.7.8)$$

В атоме водорода энергия электрона зависит только от главного квантового числа  $n$  и слегка от полного момента  $j$  (из-за наличия спин-орбитального взаимодействия), но не зависит от орбитального квантового числа  $l$ . Это приводит к тонкой структуре спектральных линий.

Рассмотрим одну линию из серии Бальмера – переходы с уровня  $n = 3$  на уровень с главным квантовым числом  $n = 2$ . Если бы не было спин-орбитального взаимодействия, то мы получили бы одну линию в соответствие с формулой Бальмера (см §2.1, формула (2.1.16)). Из-за спин-орбитального взаимодействия уровни с разными полными моментами импульса имеют различную энергию, т.е. испытывают «тонкое» расщепление. Это относится как к уровню с  $n = 3$ , так и к уровню с  $n = 2$ . Воспользовавшись правилами отбора можно построить диаграмму всех возможных переходов между этими уровнями, которая изображена на рис.7.2.

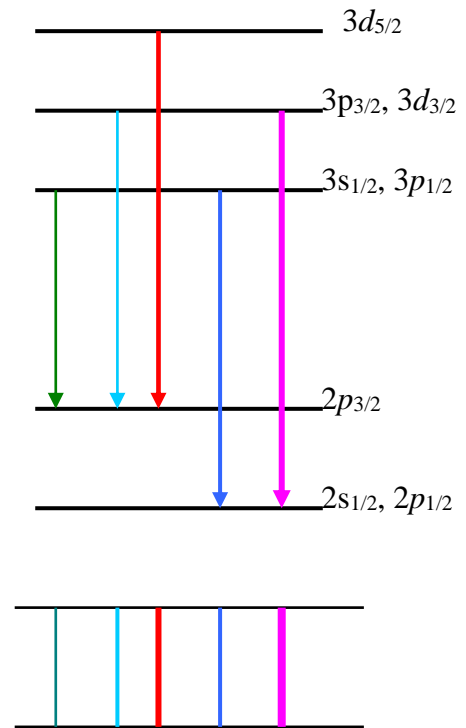


Рис. 7.2.

Таким образом, можно убедиться, что главная линия серии Бальмера расщеплена на 5 компонент.

## 4.8. Электрон во внешнем магнитном поле. Эффект Зеемана.

### 4.8.1. Электрон в магнитном поле

В классической электродинамике при рассмотрении движения частицы с зарядом  $e$  во внешнем электромагнитном поле, характеризуемом векторным потенциалом  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ , импульс частицы  $\vec{p}$  заменяется выражением  $(\vec{p} - e/c \cdot \vec{A})$ .

Здесь величина  $e\vec{A}/c$  играет роль импульса электромагнитного поля. *Классическая функция Гамильтона* тогда имеет вид:

$$H = \frac{1}{2m_0} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + U \quad (4.8.1)$$

Здесь  $c$  – скорость света,  $m_0$  – масса электрона (индекс 0 приведен, чтобы в дальнейшем не путать массу с проекцией орбитального квантового числа  $m$ ),  $U$  – потенциальная энергия электрона во внешнем поле. Вспомним, что магнитное поле получаем из уравнения

$$\vec{B} = \text{rot} \vec{A} \quad (4.8.2)$$

В квантовой механике вместо векторов классических полей записываются соответствующие операторы:

$$\left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \Rightarrow \left( -i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \hat{A} \right) \quad (4.8.3)$$

Оператор полной энергии – *оператор Гамильтона* – можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m_0} \left( -i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + U = \\ &= \frac{1}{2m_0} \left[ \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x \right)^2 + \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} A_y \right)^2 + \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} - \frac{e}{c} A_z \right)^2 \right] + U \end{aligned} \quad (4.8.4)$$

Преобразуем гамильтониан. Запишем действие оператора кинетической энергии на волновую функцию

$$\left( -i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \hat{A} \right)^2 \psi = -\hbar^2 \nabla^2 \psi + i\hbar \frac{e}{c} (\text{div} \vec{A}) \psi + 2i\hbar \frac{e}{c} \vec{A} \cdot \nabla \psi + \frac{e^2}{c^2} A^2 \psi \quad (4.8.5)$$

Будем использовать *калибровку Лоренца* (в случае стационарных полей)

$$\text{div} \vec{A} = 0. \quad (4.8.6)$$

а также тот факт, что последнее слагаемое в (4.8.5)  $e^2 A^2 / c^2 \cdot \psi$  вносит малый вклад в энергию. В самом деле, это слагаемое дает небольшой вклад по малому параметру  $\alpha = e^2 / \hbar c = 1/137$ .

**Примечание 1.** Если не выполняется условие (4.8.6), то можно сделать преобразование

$$\vec{A}' = \vec{A} + \text{grad } a$$

где  $a$  – произвольный скаляр, который можно выбрать условием  $\text{div}(\text{grad } a) = -\text{div} \vec{A}$ .

Тогда  $\text{div} \vec{A}' = \text{div} \vec{A} + \text{div}(\text{grad } a) = 0$ . При таком преобразовании и переходе к  $\vec{A}'$  магнитное поле не меняется, поскольку  $\text{rot grad } a \equiv 0$ .

В результате получаем следующее уравнение Шредингера:

$$\nabla^2 \psi - i \frac{2e}{\hbar c} \vec{A} \nabla \psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0 \quad (4.8.7)$$

Итак, при движении частицы в магнитном поле в уравнении Шредингера появляется дополнительное слагаемое, связанное с векторным потенциалом этого поля.

#### 4.8.2. Простой эффект Зеемана.

Рассмотрим поведение атомарного электрона в постоянном однородном магнитном поле. Напомним следующие моменты, рассмотренные в курсе ранее. В кулоновском поле в нерелятивистском приближении энергетические уровни вырождены, т.е. энергия зависит только от главного квантового числа  $n$ . В центрально-симметричном поле, но отличном от кулоновского (как электрон приближенно рассматривается в многоэлектронном атоме), снимается вырождение по орбитальному квантовому числу, и энергия электрона зависит от  $n$  и  $l$ . Наличие спин-орбитального взаимодействия приводит к тонкой структуре спектральных линий, так что энергия зависит от полного момента импульса  $J$  (или  $j$ ). В отсутствие внешних полей все направления в пространстве эквивалентны, поэтому энергия уровней не зависит от магнитного квантового числа  $m$ . При этом кратность вырождения составляет  $2J+1$  значений.

Однако при включении магнитного поля получаем, что это вырождение снимается, поскольку **состояния с различными проекциями магнитного момента имеют различные энергии во внешнем магнитном поле**. Это расщепление приводит к усложнению структуры спектральных линий, что и составляет суть *эффекта Зеемана*.

На первом этапе рассмотрения забудем о спине электрона. На практике это означает, что рассматриваем состояние атома со спином равным нулю:  $S = 0$ . Выберем направление однородного магнитного поля по оси  $z$ :

$$B = B_z, \quad B_x = B_y = 0 \quad (4.8.8)$$

Тогда векторный потенциал, описывающий такое постоянное магнитное поле в калибровке Лоренца, имеет следующие векторные компоненты (см [3], §3.7 в Главе 3)

$$A_x = -\frac{1}{2} B y, \quad A_y = \frac{1}{2} B x, \quad A_z = 0 \quad (4.8.9)$$

И магнитное поле записывается как

$$B_z = (\text{rot} \vec{A})_z = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = B \quad (4.8.10)$$

Вычислим следующее слагаемое, входящее в уравнение (4.8.7):

$$\vec{A}\nabla\psi = A_x \frac{\partial}{\partial x} \psi + A_y \frac{\partial}{\partial y} \psi + A_z \frac{\partial}{\partial z} \psi = \frac{1}{2} B \left( x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} B \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \quad (4.8.11)$$

где  $\varphi$  – азимутальный угол в сферической системе координат, определяющий поворот вокруг оси  $z$ . Магнитное поле направлено вдоль оси  $z$ , при этом, очевидно, что в задаче выполняется *аксиальная* (осевая) *симметрия*. Тогда полная волновая функция может быть представлена в виде произведения трех функций:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_l(\theta) \Phi_m(\varphi) = R_{nl}(r) \Theta_l(\theta) e^{im\varphi} \quad (4.8.12)$$

Здесь, как и ранее, ввели магнитное квантовое число  $m$ , характеризующее проекцию момента импульса на ось  $z$ . При этом имеем

$$\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = im R_{nl}(r) \Theta_l(\theta) e^{im\varphi} = im \psi \quad (4.8.13)$$

Тогда подставим функцию (4.8.11) в уравнение Шредингера (4.8.7) и, учитывая (4.8.13), получаем

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left( E_0 + m \frac{eB\hbar}{2m_0c} - U \right) \psi = 0 \quad (4.8.14)$$

Вводя полную энергию электрона

$$E = E_0 + m \frac{e\hbar}{2m_0c} B \quad (4.8.15)$$

где  $E_0$  – энергия в отсутствие магнитного поля, получаем такое же уравнение Шредингера, как без магнитного поля. Изменилось лишь собственное значение энергии, которое теперь зависит от величины магнитного поля и квантового числа  $m$ :

$$E_n = E_{0n} + m \frac{e\hbar}{2m_0c} B = E_{0n} + \hbar m \Omega_{\text{ларм}} = E_{0n} + m M_B B \quad (4.8.16)$$

где  $M_B = \frac{e\hbar}{2m_0c}$  – магнетон Бора,  $\Omega_{\text{ларм}} = \frac{eB}{2m_0c}$  – Ларморовская частота прецессии.

Итак, получаем, что уровни с  $l \neq 0$  расщепляются на  $(2l + 1)$  компоненту, которые соответствуют различным значениям проекции момента импульса  $m$ . На рис. 8.1 показано расщепление  $np$  ( $l = 1$ ) и  $nd$  ( $l = 2$ ) уровней на 3 и 5 компонент, соответственно.

Рассмотрим оптические переходы, разрешенные правилами отбора для орбитального квантового числа  $\Delta l = \pm 1$ . В отсутствие магнитного поля имеем переходы с уровня  $np$  на уровень  $ns$  (левая часть рис. 8.1) и с уровня  $nd$  на

уровень  $np$  (правая часть рис. 8.1). Обозначим частоту излученного кванта при  $B = 0$  через  $\omega_0$ .

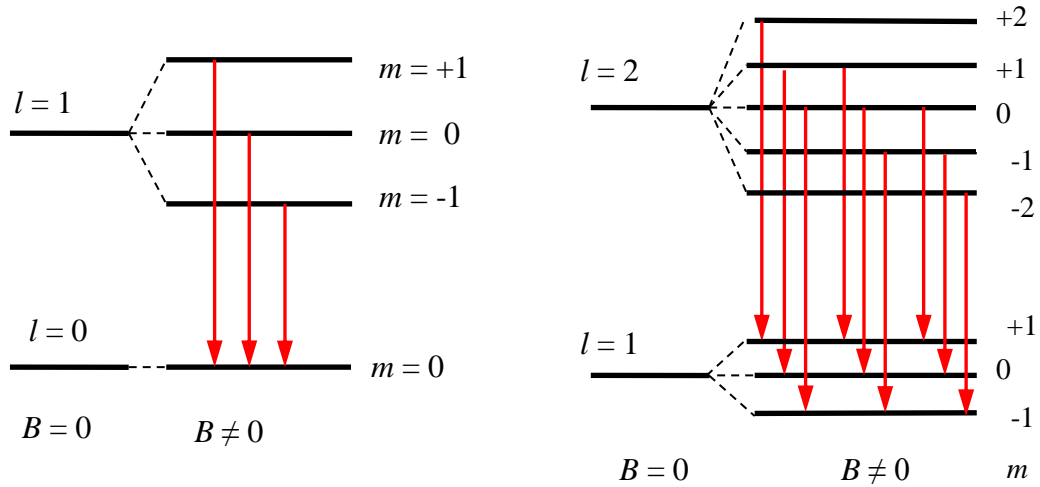


Рис. 8.1.

Вспоминая правила отбора оптических переходов для магнитного квантового числа  $\Delta m = 0, \pm 1$ , получаем, что при включении внешнего магнитного поля каждая спектральная линия с частотой  $\omega_0$  расщепляется на три линии излучения с энергиями:

$$\hbar\omega = \hbar\left(\omega_0 - \frac{eB}{2m_0c}\right), \quad \hbar\omega_0, \quad \hbar\left(\omega_0 + \frac{eB}{2m_0c}\right) \quad (4.8.17)$$

Хотя число возможных переходов с уровня  $nd$  велико (т.е. больше 3-х), тем не менее, получаем только 3 различные значения энергии излученного кванта.

Таким образом, при включении магнитного поля вместо одной спектральной линии получаем *простой триплет – Лоренцевский триплет*:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0, \quad \hbar\omega_0 \pm \hbar\Delta m\Omega_{\text{ларм}}. \quad (4.8.18)$$

Напомним, что и в классической электродинамике мы также получали частоту Ларморовской прецессии электронных орбит в магнитном поле, что также приводит к трем частотам возможных переходов ([3], §3.12 в Главе 3):

$$\omega = \omega_0, \quad \omega_0 \pm \Omega_{\text{ларм}}$$

Это так называемый *простой* или *нормальный эффект Зеемана*. В соответствии с классикой переходам  $\Delta m = 0$  соответствуют колебания вдоль ( $\pi$ -компоненты), а переходам  $\Delta m = \pm 1$  – поперек магнитного поля ( $\sigma$ -компоненты).

На эксперименте простой эффект Зеемана реализуется, когда спин распадающегося состояния равен нулю  $S = 0$ .

### 4.8.3. Сложный эффект Зеемана.

Однако на эксперименте вместо триплета чаще всего появляется четное число расщепленных линий излучения атома в магнитном поле. Причиной появления подобной структуры является спин и спин-орбитальное взаимодействие в атоме, что приводит к необходимости учитывать полный момент импульса.

Рассмотрим атом в рамках нормальной связи, когда состояние характеризуется орбитальным  $\vec{L}$ , спиновым  $\vec{S}$  и полным  $\vec{J}$  моментами импульса:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Механическим моментам импульса электрона  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  соответствуют орбитальный и спиновый магнитные моменты. Орбитальный магнитный момент и его проекция определяются следующими соотношениями (см [3], Глава 3, §3.11):

$$\begin{aligned}\bar{M}_L &= -\frac{e}{2m_0c} \vec{L} = -g_L \vec{L}, \\ M_L &= -\frac{e}{2m_0c} L_L = -\frac{e\hbar}{2m_0c} \sqrt{L(L+1)}, \\ M_{Lz} &= -\frac{e}{2m_0c} L_z = -\frac{e}{2m_0c} m\hbar.\end{aligned}\tag{4.8.19}$$

Спиновый магнитный момент и его проекция определяются соответствующим образом (см соотношение (4.3.2) в §4.3):

$$\begin{aligned}\bar{M}_S &= -\frac{e}{m_0c} \vec{S} = -g_S \vec{S} \\ M_S &= -\frac{e}{m_0c} L_S = -\frac{e\hbar}{m_0c} \sqrt{S(S+1)}, \\ M_{Sz} &= -\frac{e}{m_0c} L_{Sz} = -\frac{e}{m_0c} m_S \hbar = -\frac{e\hbar}{m_0c} \cdot \left(\pm \frac{1}{2}\right) = \mp M_B\end{aligned}\tag{4.8.20}$$

Здесь мы ввели *гироманнитные отношения* для орбитального и спинового моментов  $g_L$  и  $g_S$  ([3] Глава 3, §3.11).

Если измерять механический момент электрона в единицах  $\hbar$ , а магнитный момент в единицах магнетона Бора  $M_B = -\frac{e\hbar}{2m_0c}$ , то в этих единицах:

$$g_L = 1, \quad g_S = 2$$

То, что  $g_L$  и  $g_S$  разные по величине, обеспечивает сложную связь полного механического момента импульса  $\vec{J}$  и полного магнитного момента  $\vec{M}_J$ , т.е. определяют сложный характер эффекта Зеемана.

Вследствие этой сложной связи получаем, что вектор полного магнитного момента  $\vec{M}_J$  становится не параллельным полному механическому моменту  $\vec{J}$  (Рис. 8.2) и определяется суммой орбитального и спинового механическими

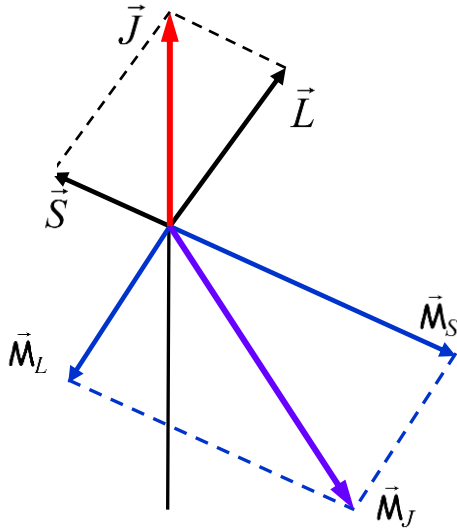


Рис. 8.2.

моментами с соответствующими гиромагнитными отношениями:

$$\vec{M}_J = -g_L \vec{L} - g_S \vec{S} \quad (4.8.21)$$

Можно найти проекцию магнитного момента на направление полного механического момента  $\vec{J}$ , сосчитав скалярное произведение:

$$\begin{aligned} (\vec{M}_J, \vec{J}) &= M_{J||} J \\ (\vec{M}_J, \vec{J}) &= (-g_L \vec{L} - g_S \vec{S})(\vec{L} + \vec{S}) = \\ &= -g_L \vec{L}^2 - g_S \vec{S}^2 - (g_L + g_S) \vec{L} \vec{S} \end{aligned}$$

В последнее выражение можно подставить скалярное произведение  $\vec{L} \vec{S}$  из квадрата полного механического момента

$$\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \vec{S}$$

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

Тогда получаем:

$$(\vec{M}_J, \vec{J}) = M_{J||} J = -\frac{g_L + g_S}{2} \vec{J}^2 - \frac{g_L - g_S}{2} (\vec{L}^2 - \vec{S}^2) = -g \vec{J}^2$$

Здесь мы ввели *множитель Ланде*  $g$ :

$$g = \frac{g_L + g_S}{2} + \frac{g_S - g_L}{2} \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4.8.23)$$

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$(\vec{M}_J, \vec{J}) = M_{J||} J = -g \vec{J}^2$$

Из последнего равенства имеем связь между параллельной составляющей магнитного момента и полного механического момента:

$$M_{J||} = -gJ \quad (4.8.24)$$

Поскольку перпендикулярная составляющая полного магнитного момента не определена, она совершает прецессию вокруг направления  $\vec{J}$ . При достаточно медленных процессах от нее можно отвлечься и считать, что полный магнитный момент сводится только к его продольной проекции  $M_J \approx M_{J\parallel}$

Тогда энергия уровня в магнитном поле расщепляется согласно следующему соотношению (в обычных единицах):

$$E = E_0 - (\vec{M}_J, \vec{B}) = E_0 + gm_J \Omega \hbar = E_0 + gm_J M_B B$$

Это расщепление уровней приводит к *сложному эффекту Зеемана*.

В качестве примера рассмотрим переходы в щелочных металлах с дублетного уровня  $n^2p_{1/2}$ ,  $n^2p_{3/2}$  на синглетный уровень  $n^2s_{1/2}$ . Для определения спектральных линий рассчитаем множитель Ланде для этих уровней, пользуясь формулами (4.8.23).

Для  $n^2p_{3/2}$ : имеем  $L=l=1$ ,  $S=s=1/2$ ,  $J=j=3/2$  и получаем  $g = 4/3$ .

Для  $n^2p_{1/2}$ :  $L=1$ ,  $S=1/2$ ,  $J=1/2$  получаем  $g = 2/3$ ,

Для  $n^2s_{1/2}$ :  $L=0$ ,  $S=1/2$ ,  $J=1/2$  получаем  $g = 2$

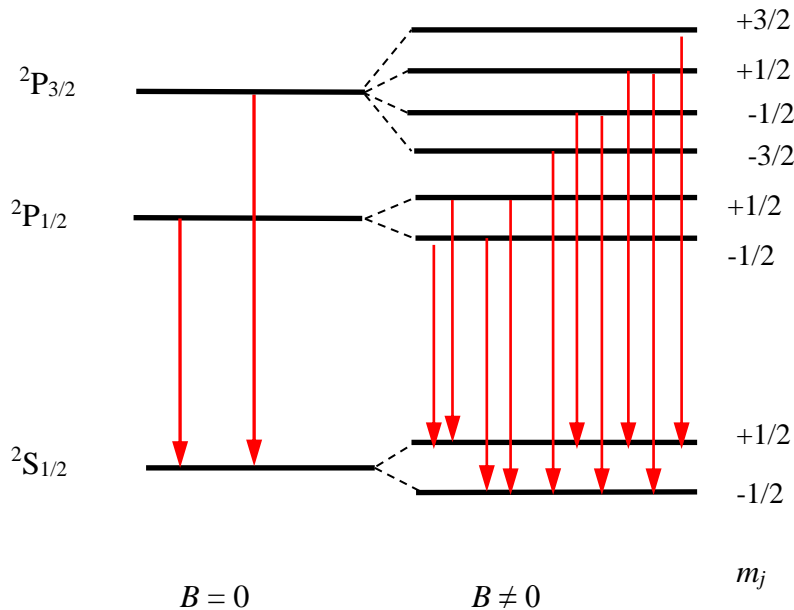


Рис. 8.3.

Примерная структура зеемановского расщепления этих уровней в магнитном поле и схема оптических переходов показана на рис. 8.3. Заметим, что при включении магнитного поля первоначальные линии (левая часть рис. 8.3) отсутствуют. Вместо линии  ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$  появляются 4 зеемановские компоненты с соответствующими смещениями, а вместо линии  ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$  появляются 6 компонент.



Сложный эффект Зеемана наблюдается в слабом магнитном поле, когда зеемановское расщепление уровней мало по сравнению с энергетическим расщеплением между компонентами тонкой структуры (т.е. разностью энергий  ${}^2P_{3/2}$  и  ${}^2P_{1/2}$  уровней). В сильном магнитном поле связь между моментами  $\vec{M}_L$  и  $\vec{M}_S$  разрывается и они ведут себя по отношению к магнитному полю независимо друг от друга. В результате в сильном магнитном поле, когда магнитное расщепление оказывается больше тонкого расщепления, проявляется нормальный зеемановский триплет (эффект Пашена –Бака).

Таким образом, при увеличении индукции магнитного поля сначала наблюдается тонкое расщепление линий, затем сложный эффект Зеемана (множество компонент), и при сильном поле проявляется простой эффект в виде компонент триплета.

## 4.9. Атом в электрическом поле. Эффект Штарка.

### 4.9.1. Расщепление уровней энергии в электрическом поле

При помещении атома во внешнее электрическое поле его уровни энергии сдвигаются и расщепляются. Этот эффект был установлен в 1913 г. немецким ученым Йоганессом Штарком. По сути эффект Штарка аналогичен эффекту Зеемана. Под действием электрического поля облако электронов, окружающих ядро излучающего атома, изменяет свое положение относительно ядра. В результате изменяются энергетические уровни электронов в атоме. Поскольку свет испускается при переходе электрона с одного энергетического уровня на другой, изменение энергетических уровней приводит к изменению спектра испускаемого света. Соответственно спектр излучения атомов зависит от напряжённости электрического поля. Эта зависимость энергий переходов может быть линейной и квадратичной. Для атомов, имеющих ненулевой дипольный момент сдвиг линий спектра пропорционален напряженности электрического поля в первой степени, а для других атомов – во второй.

Эффект был открыт при изучении спектра водорода. Кроме водорода сдвиги и расщепление уровней в электрическом поле подробно изучен в спектрах гелия, щелочных металлов (Li, Na, K и т.д.) и ряда других элементов. Этот эффект имеет полностью квантовомеханическую природу и не может быть объяснён в рамках классической физики. Электронные термы расщепляются не только во внешнем поле, но и в поле, созданном соседними атомами и молекулами. Поэтому штарковское расщепление лежит в основе теории кристаллического поля, которая имеет большое значение в химии.

Итак, если атомы или молекулы вещества обладают ненулевым дипольным моментом  $\vec{p}$  ( $\vec{p} = q\vec{l}$ ), то при включении внешнего электрического поля  $\vec{E}$  они приобретают дополнительную энергию  $\Delta\varepsilon = \Delta W$ :

$$\Delta W = -(\vec{p}, \vec{E})$$

Это взаимодействие приводит к расщеплению уровня и сдвигу энергии с дипольным моментом  $\vec{p}$ , причем сдвиг энергии прямо пропорционален напряженности внешнего электрического поля.

Если в обычном состоянии (в отсутствии внешнего поля) дипольный момент у молекул отсутствует, то под действием электрического поля он появляется. Появление дипольного момента, пропорционального напряженности внешнего поля, приводит к квадратичной зависимости спектра расщепления от напряженности электрического поля  $(\vec{E})^2$ . Следует отметить, что поле может быть либо внешним по отношению к источнику, либо внутренним, создаваемым соседними атомами или ионами.

---

**Примечание 1.** *Иоганнес Штарк, немецкий физик, 1874–1957*, лауреат Нобелевской премии по физике за 1919 год.

---

#### 4.9.2. Линейный эффект Штарка

*Линейным эффектом Штарка* называется расщепление спектральных термов, величина которого пропорциональна первой степени напряжённости электрического поля. Это явление наблюдается только у **водородоподобных атомов**. Последний факт объясняется тем обстоятельством, что только у таких атомов наблюдается вырождение термов с разными значениями орбитального квантового числа.

Оператор Гамильтона водородоподобного атома во внешнем электрическом поле с напряженностью  $\vec{E}$  в гауссовой системе единиц имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \hat{\Delta} - \frac{Ze^2}{r} - e(\vec{r}, \vec{E}) \quad (4.9.1)$$

где  $m_0$  – масса электрона,  $e$  – элементарный заряд,  $Z$  – зарядовое число ядра, – приведённая постоянная Планка.

Задачу об отыскании собственных значений гамильтониана (4.9.1) невозможно решить аналитически. Задача некорректна в том смысле, что стационарных состояний не существует из-за отсутствия у гамильтониана (для случая однородного электрического поля) дискретного спектра. Квантовый туннельный эффект рано или поздно приведёт атом к ионизации. Линейные

относительно электрического поля смещения электронных термов находятся с помощью теории возмущений. Теория возмущений справедлива, если напряжённость поля не превышает  $10^4$  В/см. Единственный точный результат, который вытекает из осевой симметрии задачи – это сохранение магнитного квантового числа  $m$ .

Другие результаты сводятся к следующим утверждениям:

- Энергия основного состояния не меняется.
- Первое возбуждённое состояние с главным квантовым числом  $n = 2$  в случае, когда поля нет, четырёхкратно вырождено. В электрическом поле вырождение снимается частично. Два состояния остаются на месте с энергией  $E_{n=2} = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2 e^2}{8a_0}$  (см (4.1.23)), два других имеют энергию

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{8a_0} \pm \frac{3e|\vec{E}|a_0}{Z}$$

где  $a_0 = \hbar^2/m_0 e^2$  – Боровский радиус.

- Высшие термы атома водорода расщепляются на  $2n - 1$  компоненту, где  $n$  — главное квантовое число. Частичное снятие вырождения связано с тем фактом, что во внешнем электрическом поле сохраняется осевая симметрия.

Расщепление электронных термов проявляется в оптических спектрах. При этом излучение с  $m$ , где  $m$  — магнитное квантовое число, при наблюдении в направлении, перпендикулярном к полю, поляризовано продольно полю (так называемые,  $\pi$ -компоненты), а линии с  $m = 0$  — поперечно ему ( $\sigma$ -компоненты).

Этот факт объясняется тем обстоятельством, что для атома водорода существует вырождение электронных термов с разными значениями орбитального квантового числа, какое не присуще никакому другому элементу.

#### 4.9.3. Еще об эффекте Штарка в атомах

Эффект Штарка объясняется в рамках квантовой механики. Квантовая многоэлектронная система (атом, молекула) в состоянии с определенной энергией  $\epsilon$  приобретает во внешнем электрическом поле  $\vec{E}$  дополнительную энергию  $\Delta\epsilon$ , поскольку электрическое поле изменяет состояние входящих в систему заряженных частиц (электронов в атоме). В результате уровень энергии, которому соответствует одно возможное состояние атома (невырожденный уровень), в электрическом поле будет иметь смещенную энергию  $\epsilon + \Delta\epsilon$ .

Для вырожденного уровня энергии, которому соответствует несколько возможных состояний системы с одинаковой энергией  $\varepsilon$ , различные состояния могут приобрести разные дополнительные энергии

$$\Delta\varepsilon_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \dots, g,$$

где  $g$  – степень вырождения уровня. В результате вырожденный уровень расщепляется на подуровни с энергией  $\varepsilon + \Delta\varepsilon_\alpha$ , число которых равно числу различных значений  $\alpha$ . Так, уровень энергии атома с заданным значением момента импульса  $J$  ( $J=0, 1, 2, \dots$  – квантовое число)

$$L = \hbar\sqrt{J(J+1)}$$

расщепляется в электрическом поле на подуровни, характеризуемые различными значениями другого квантового числа  $m_J$ , то есть различной величиной проекции момента  $L$  на направление электрического поля. Однако значениям  $-m_J$  и  $+m_J$  соответствует одинаковая дополнительная энергия  $\Delta\varepsilon$ , так что все штарковские подуровни (с  $m_J \neq 0$ ) оказываются дважды вырожденными (в отличие от расщепления в магнитном поле, где все подуровни не вырождены).

Поясним отличия линейного эффекта Штарка, когда  $\Delta\varepsilon$  пропорционально  $|\vec{E}|$  (рис. 9.1), от квадратичного эффекта Штарка, когда  $\Delta\varepsilon$  пропорционально  $(\vec{E})^2$  (рис. 9.2). В первом случае картина расщепления уровней энергии и получающихся при переходах между ними спектральных линий симметрична, во втором – несимметрична.

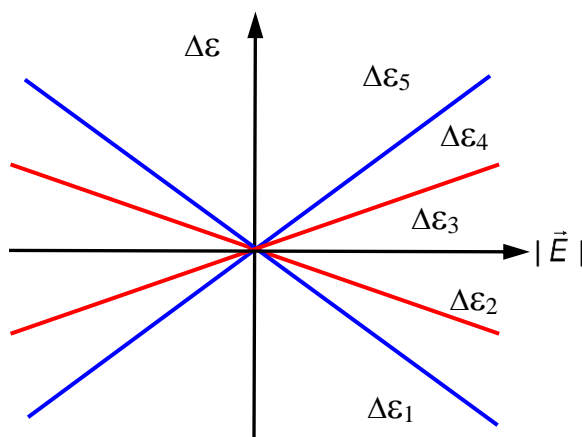


Рис. 9.1.

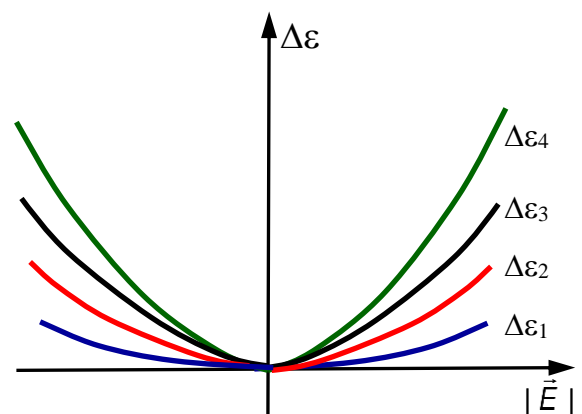


Рис. 9.2.

Линейный эффект Штарка, рассмотренный в предыдущем пункте 4.9.2, характерен для водорода, находящегося в не слишком сильных полях (в полях  $\sim 10^4$  В/см он составляет тысячные доли эВ). В качестве примера на рис. 9.1. показана зависимость величины расщепления  $\Delta\varepsilon$  от напряженности электрического поля  $E$  при линейном эффекте Штарка для уровня атома

водорода с главным квантовым числом  $n=3$  (расщепление происходит на  $2n-1=5$  подуровней).

Во втором случае у атома нет собственного электрического момента. В электрическом поле возбуждается лишь индуцированный дипольный момент

$$p = \alpha E,$$

где  $\alpha$  – поляризуемость атома, которая может быть вычислена методами квантовой механики. При увеличении электрического поля от 0 до  $E$  дипольный момент атома также увеличивается от 0 до  $p$ . При этом над атомом совершается работа  $(\vec{p}\vec{E})/2 = \alpha E^2/2$ , которая идет на приращение потенциальной энергии атома  $\Delta\varepsilon$  в электрическом поле. Смещение и расщепление спектральных линий окажутся пропорциональными  $(\vec{E})^2$ . Эффект Штарка в этом случае называется *квадратичным*.

На рис. 9.2 показана примерная зависимость величины расщепления  $\Delta\varepsilon$  от напряженности электрического поля  $E$  при *квадратичном эффекте* Штарка, при котором подуровни оказываются отстоящими на разные расстояния по энергии.

У компонентов спектральные линии, обусловленных переходами между расщепленными в электрическом поле уровнями, наблюдается эффект поляризации. Если электрическое поле ориентировано перпендикулярно к

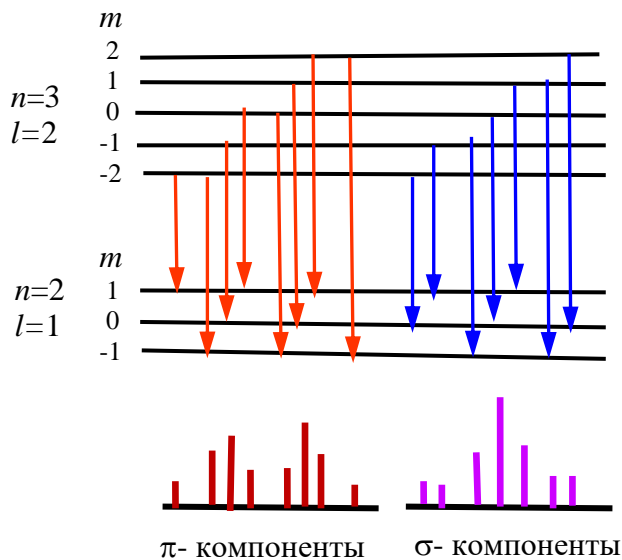


Рис. 18.3

наблюдателю, то часть компонентов поляризована продольно ( $\pi$ -компоненты), остальные – поперечно ( $\sigma$ -компоненты). При продольном направлении поля  $\pi$ -компоненты не появляются, а на месте  $\sigma$ -компонентов возникают неполяризованные компоненты. Интенсивности разных компонентов различны.

На рис. 18.3 показано расщепление линии водорода  $H_\alpha$  в электрическом поле. Различно поляризованные компоненты линии возникают при определенных комбинациях подуровней.

Кроме водорода линейный эффект Штарка наблюдается в водородоподобных атомах ( $He^+$ ,  $Li^{2+}$ ,  $V^{3+}$  и т.д.) и для сильно возбужденных уровней других атомов (в ряде случаев эффект Штарка приводит к появлению запрещенных спектральных линий).

В сильных полях, а также в слабых полях для ряда элементов имеет место главным образом квадратичный эффект Штарка с асимметричной картиной расщепления. Величина квадратичного эффекта невелика (в полях  $\sim 10^5$  В/см расщепление достигает десятитысячных долей эВ).

Эффект Штарка наблюдается не только в постоянных, но и в переменных электрических полях. Влияние высокочастотного электрического поля на уровни энергии атомов (ионов) определяет, в частности, уширение спектральных линий космической плазмы. Движение частиц плазмы и связанное с этим изменение расстояний между ними приводят к быстрым изменениям электрического поля около каждой излучающей частицы. В результате энергетические уровни атомов (ионов), расщепляясь, смещаются на неодинаковую величину. Для излучения совокупности таких частиц характерно увеличение ширины спектральных линий (т.н. штарковское уширение линий).

Теория квантово - размерного эффекта Штарка используется при исследовании полупроводниковых нанокристаллов, находящихся в условиях, когда поляризационное взаимодействие электрона и дырки с поверхностью нанокристалла играет доминирующую роль. Установлено, что сдвиги уровней размерного квантования электрона и дырки в нанокристалле во внешнем однородном электрическом поле в области межзонного поглощения определяются квадратичным эффектом Штарка. Предложен новый электрооптический метод, дающий возможность определить величины критических радиусов нанокристаллов, в которых могут возникнуть объемные экситоны.