УДК 539.184.262

О ТЕОРИИ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ АТОМНЫХ СПЕКТРОВ

В. П. Макаров

Показано, что формулы, определяющие сверхтонкую структуру атомных спектров, могут быть получены в рамках единых подходов для всех термов.

1. Сверхтонкая структура атомных спектров корректно была рассчитана Э. Ферми в работе 1930 года "О магнитных моментах атомных ядер" [1, 2][1]. Ферми рассматривал атом, содержащий в единственной незаполненной оболочке только один электрон, причем, либо в s-, либо в p-состояниях. При исследовании p-терма Ферми использовал уравнение Паули, а при исследовании s-терма – уравнение Дирака, "так как в этом случае теория Паули не приводит к разумным результатам"[2]. Часть вычислений для s-термов, полагая их простыми, Ферми опускает. Но в 1933 году Г. Бете [5] исследовал, исходя из уравнения Дирака, сверхтонкую структуру атома с одним внешним электроном для всех термов. Приведенные в [5] вычисления оказываются совсем не простыми, а в некоторых местах и не вполне обоснованными (пренебрежение энергией $-e^2/r$ по сравнению с энергией покоя mc^2 при малых r в интеграле по r). Для s- и p-термов результаты Бете полностью совпадают с результатами Ферми.

Формула Ферми для сверхтонкой структуры s-терма в рамках уравнения Паули (без использования уравнения Дирака) была получена впервые, по-видимому, Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем – ее вывод содержится в первом (1948 года) издании "Квантовой механики" [6][3]. В последующих изданиях "Квантовой механики" [7, 8] даются выводы

[1] Сама идея о том, что сверхтонкая структура атомных спектров связана с взаимодействием электронов с ядерным спином, была выдвинута В. Паули еще в 1928 году.

[2] Ферми отмечает, что в случае p-термов при любом спине ядра теория Дирака приводит к тем же результатам, что и теория Паули.

[3] Э. Сегре [4] в замечаниях к статье Э. Ферми в [2] отмечает, что формулу Ферми для s-терма "можно вывести методами, гораздо более простыми, чем те, которыми первоначально пользовался Ферми". Какие это методы и кем предложены – в [4] не говорится.

формул сверхтонкого расщепления для термов с произвольным орбитальным моментом l в рамках теории Паули, но все же разными способами: для $l \neq 0$ вычисляется среднее значение энергии взаимодействия электрона с магнитным полем, создаваемым ядром, (как делал Ферми для p-термов), а для s-термов вычисляется среднее значение энергии взаимодействия ядра с магнитным полем, создаваемым электроном, так как первый способ в этом случае "оказывается неудобным, поскольку он приводит к сумме интегралов, каждый из которых в отдельности расходится" [6, 7]. (В [8] это объяснение уже отсутствует.)

2. Мы покажем, что тот способ, который применялся Ферми при рассмотрении p-термов, на самом деле не приводит к расходящимся интегралам и дает "разумные результаты" для всех (в том числе и для s-) термов. Энергия взаимодействия электрона с магнитным полем, создаваемым ядром, записывается в обычном виде (см. [8]):

$$\hat{V} = \frac{e}{mc}\left[\frac{1}{2}(\hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} + \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}}) + \hbar \hat{\vec{H}} \cdot \hat{\vec{s}}\right], \tag{2.1}$$

где $(-e), m$ – заряд и масса электрона, $\hat{\vec{p}}, \hat{\vec{s}}$ – операторы импульса и спина электрона.

Магнитное поле, создаваемое в точке $\vec{r}$ токами с плотностью $\vec{j}(\vec{r}')$, определяется по формулам (см. [9]):

$$\vec{H}(\vec{r}) = \nabla \times \vec{A}(r), \quad \vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{c}\int \frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV'. \tag{2.2}$$

На расстояниях, заметно больших размеров, в которых сосредоточены токи,

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\vec{\mu} \times \vec{r}}{r^3} = -\vec{\mu} \times \nabla\frac{1}{r}, \qquad \vec{\mu} = \frac{1}{2c}\int \vec{r} \times \vec{j}(\vec{r}) dV; \tag{2.3}$$

$\vec{\mu}$ – магнитный момент системы. В случае, когда в начале координат имеется ядро с магнитным моментом $\vec{\mu}$, поле во всем пространстве определяется по формуле

$$\vec{H}(\vec{r}) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}) = -\nabla \times (\vec{\mu} \times \nabla)\frac{1}{r} = \nabla(\vec{\mu} \cdot \nabla)\frac{1}{r} + 4\pi\vec{\mu}\delta(\vec{r}) \tag{2.4}$$

с $\vec{A}(\vec{r})$ из (2.3). Уравнения поля при этом, как и должно быть, удовлетворяются: из (2.4) следует, что $\nabla \cdot \vec{H} = 0$, $\nabla \times \vec{H} = -4\pi(\vec{\mu} \times \nabla)\delta(\vec{r})$. Последнее уравнение совпадает с уравнением $\nabla \times \vec{H} = 4\pi\vec{j}/c$, если $\vec{j}(\vec{r}) = -c(\vec{\mu} \times \nabla)\delta(\vec{r})$. Прямая подстановка этого выражения в правую часть второго равенства в (2.3) превращает его в тождество.

В [1, 2, 8] магнитное поле ядра (2.4) записывается в виде

$$\vec{H}(r) = \frac{3\vec{r}(\vec{\mu}\cdot\vec{r}) - \vec{\mu}r^2}{r^5}. \tag{2.5}$$

Очевидно, что это выражение не справедливо в начале координат, где поле имеет особенность типа $\delta(\vec{r})$-функции. Это обстоятельство оказывается существенным только для s-состояний, так как для всех других состояний волновые функции в начале координат обращаются в нуль. Важно иметь в виду, что в конечный результат входит не само поле $\vec{H}(\vec{r})$, а матричные элементы – интегралы, в которые $\vec{H}(\vec{r})$ входит в качестве подынтегральных функций. Имея это в виду, можно записать следующее равенство:

$$\frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_j}\frac{1}{r} = -\frac{4\pi}{3}\delta_{ij}\delta(\vec{r}) + \left[\frac{3r_i r_j - r^2\delta_{ij}}{r^5}\right]', \tag{2.6}$$

где $[...]'$ означает [10], что "если член типа $[...]'$ встречается в любом интеграле по координатному пространству, его заменяют нулем при $r < \epsilon$, берут интеграл и переходят к пределу $\epsilon \to 0$". Чтобы не прерывать изложение, доказательство равентва (2.6) мы даем в Приложении. Здесь только заметим, что равенство (2.6) использовалось еще в работе В. Б. Берестецкого и Л. Д. Ландау 1949 года [11]; согласно [11], в интегралах от выражения, заключенного в квадратные скобки в (2.6), "можно не обращать внимания на их кажущуюся расходимость и, например, проводить первым инегрирование по углам". Еще раз заметим также, что равенство (2.6) следует понимать только в том смысле, что

$$I_{ij} \equiv \int dV f(\vec{r})\frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_j}\frac{1}{r} = \int \frac{dV}{r}\frac{\partial^2 f(\vec{r})}{\partial r_i \partial r_j} = \int dV f(\vec{r})\left[\frac{3r_i r_j - r^2\delta_{ij}}{r^5}\right]' - \frac{4\pi}{3}\delta_{ij}f(0), \tag{2.7}$$

где $f(\vec{r})$ – произвольная функция (разумеется, такая, что интеграл имеет смысл, т.е. сходится).

Подставим теперь в (2.1) $\vec{A}(\vec{r})$ из (2.3), $\vec{H}(\vec{r})$ из (2.4) и (2.6), заменяя магнитный момент на соответствующий оператор $\hat{\vec{\mu}}$. После этого получим:

$$\hat{V} = 2\mu_B\hat{\vec{\mu}}\cdot\left\{\left[\frac{3(\vec{r}\cdot\hat{\vec{s}})\vec{r} - r^2(\hat{\vec{s}} - \hat{\vec{l}})}{r^5}\right]' + \frac{8\pi}{3}\hat{\vec{s}}\delta(\vec{r})\right\}, \tag{2.8}$$

где $\mu_B = (e\hbar/2mc)$ – магнетон Бора и $\hat{\vec{l}}$ – оператор орбитального момента импульса электрона. Мы усредняем оператор $\hat{V}$ по состояниям с заданным значением $l = 0, 1, 2, \ldots$.

При этом матричные элементы $(r_i r_j)/r^2$ (вообще – матричные элементы любого симметричного тензора второго ранга) с точностью до слагаемого $\sim \delta_{ij}$ пропорциональны соответствующим матричным элементам оператора $(\hat{l}_i\hat{l}_j + \hat{l}_j\hat{l}_i)$ (см. [8]):

$$\overline{(r_i r_j/r^2 - \delta_{ij}/3)} = -\frac{1}{(2l-1)(2l+3)}\left[\hat{l}_i\hat{l}_j + \hat{l}_j\hat{l}_i - \frac{2}{3}l(l+1)\delta_{ij}\right]. \qquad (2.9)$$

Учитывая (2.9), можно привести (2.8) к виду:

$$\hat{V} = 2\mu_B\hat{\vec{\mu}}\cdot\left\{(1-\delta_{l0})\frac{1}{r^3}\left[\hat{\vec{l}} - \frac{6(\hat{\vec{l}}\cdot\hat{\vec{s}})\hat{\vec{l}} - 2l(l+1)\hat{\vec{s}}}{(2l-1)(2l+3)}\right] + \frac{8\pi}{3}\delta(\vec{r})\hat{\vec{s}}\right\}. \qquad (2.10)$$

При заданном $j = l \pm 1/2$ матричные элементы любого вектора пропорциональны соответствующим матричным элементам оператора $\hat{\vec{j}}$ (см. [8]):

$$\hat{\vec{l}} = \frac{j(j+1) + l(l+1) - 3/4}{2j(j+1)}\hat{\vec{j}}, \qquad \hat{\vec{s}} = \frac{j(j+1) + 3/4 - l(l+1)}{2j(j+1)}\hat{\vec{j}}. \qquad (2.11)$$

Учитывая также, что

$$\hat{\vec{l}}\cdot\hat{\vec{s}} = \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2}, \qquad (2.12)$$

после простых вычислений приводим (2.10) к окончательному виду:

$$\hat{V} = 2\mu_B\hat{\vec{\mu}}\cdot\hat{\vec{j}}\left[\frac{l(l+1)}{j(j+1)}\overline{r^{-3}}(1-\delta_{l0}) + \frac{8\pi}{3}|\psi(0)|^2\delta_{l0}\right]; \qquad (2.13)$$

усреднение r^{-3} производится по радиальной волновой функции электрона (для $l = 1, 2, \ldots$ среднее значение $\overline{r^{-3}}$ – конечная величина), а $\psi(0) \neq 0$ только для s-состояний. Оператор магнитного момента ядра $\hat{\vec{\mu}} = \mu\hat{\vec{I}}/I$, где $\mu, I, \hat{\vec{I}}$ – магнитный момент, спин и оператор спина ядра (см. [8]). Оператор полного момента атома $\hat{\vec{F}} = \hat{\vec{j}} + \hat{\vec{I}}$ и

$$\hat{\vec{j}}\cdot\hat{\vec{I}} = \frac{F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)}{2}. \qquad (2.14)$$

Для сверхтонкой структуры терма из (2.13) и (2.14) получаем:

$$E_{jF} = E_j + \frac{\mu_B\mu}{I}[F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)]\left[\frac{l(l+1)}{j(j+1)}\overline{r^{-3}}(1-\delta_{l0}) + \frac{8\pi}{3}|\psi(0)|^2\delta_{l0}\right], \qquad (2.15)$$

E_j – энергия терма при пренебрежении взаимодействием электронов с ядерным спином. Формула (2.15) совпадает с известными результатами (см. [8]).

3. Покажем, что те же результаты для всех термов можно получить способом, который применяется в [6 – 8] только для s-термов, а именно, рассматривая взаимодействие магнитного момента ядра с магнитным полем, создаваемым в начале координат электроном:

$$\hat{V} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \hat{\vec{H}}. \tag{3.1}$$

Напряженность магнитного поля, создаваемого в начале координат электроном, согласно классической электродинамике, равна (см. (2.2)):

$$\vec{H} = \frac{1}{c}\int \frac{\vec{r} \times \vec{j}(\vec{r})}{r^3} dV, \tag{3.2}$$

где $\vec{j}(\vec{r})$ – плотность электрического тока в точке $\vec{r}$, создаваемого электроном. В квантовой теории $\vec{j}(\vec{r})$ заменяется соответствующим оператором $\hat{\vec{j}}(\vec{r})$.

Введем следующие обозначения для состояний атома и ядра при пренебрежении взаимодействием (3.1):

$$\hat{j}_z|m_j\rangle = m_j|m_j\rangle,\ m_j = j, j-1, ..., -j;\ \hat{I}_z|M_I\rangle = M_I|M_I\rangle,\ M_I = I, I-1, ..., -I. \tag{3.3}$$

Матричные элементы электронного тока (см. [8])

$$\langle m_j'|\hat{\vec{j}}(\vec{r})|m_j\rangle = \frac{ie\hbar}{2m}\times$$

$$\times \sum_\sigma |\psi^*_{m_j'}(\xi)\nabla\psi_{m_j}(\xi) - \psi_{m_j}(\xi)\nabla\psi^*_{m_j'}(\xi) + 2i\nabla\psi^*_{m_j'}(\xi)\hat{\vec{s}}\psi_{m_j}(\xi)|, \tag{3.4}$$

где $\xi = (\vec{r}, \sigma)$ и $\sigma = \pm 1/2$ – спиновая переменная электрона. Используя (3.2) и (3.4), интегрируя по частям и снова учитывая (2.6), находим, что матричные элементы оператора (3.1) $\langle m_j' M_I'|\hat{V}|m_j M_I\rangle$ в точности совпадают с матричными элементами оператора (2.8).

Приложение. Здесь мы дадим вывод равенства (2.6). В [10] (см. также [12]) это равенство обосновывается следующим образом. При $r \neq 0$ равенство очевидно. Вводится произвольная (только конечная и непрерывная вблизи начала координат) функция $f(\vec{r})$ и рассматривается интеграл по сфере бесконечно малого радиуса ϵ:

$$\int\limits_{V_\epsilon} dV f(\vec{r}) \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_j}\frac{1}{r} = f(0)\int\limits_{V_\epsilon} dV \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_j}\frac{1}{r} = \frac{1}{3}\delta_{ij} f(0)\int\limits_{V_\epsilon} dV \nabla^2 \frac{1}{r} = -\frac{4\pi}{3} f(0)\delta_{ij}, \tag{П.1}$$

в согласии с (2.6).

Наше доказательство состоит в следующем. Рассмотрим интеграл в (2.7). В интересующих нас вычислениях $f(\vec{r})$ представляет собой произведение различных волновых функций электрона. Как и волновые функции электрона, функция $f(\vec{r})$ может быть представлена в виде разложения по полной системе функций – решений некоторой сферически-симметричной задачи:

$$f(\vec{r}) = \sum_{nlm} A_{nlm} R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = f^{(s)}(r) + f^{(ns)}(\vec{r}), \tag{П.2}$$

где мы выделили сферически-симметричную часть

$$f^{(s)}(r) = \sum_{n} A_{n00} R_{n0}(r) Y_{00}. \tag{П.3}$$

Из (2.7) и (П.2) следует:

$$I_{ij} = I_{ij}^{(s)} + I_{ij}^{(ns)}. \tag{П.4}$$

Далее имеем:

$$I_{ij}^{(s)} = \int \frac{dV}{r} \frac{\partial^2 f^{(s)}(r)}{\partial r_i \partial r_j} = \frac{4\pi}{3}\delta_{ij} \int_0^\infty dr \frac{d}{dr}\left[f^{(s)}(r) + r\frac{df^{(s)}(r)}{dr}\right] = -\frac{4\pi}{3}\delta_{ij} f^{(s)}(0) = -\frac{4\pi}{3}\delta_{ij} f(0), \tag{П.5}$$

так как $f^{(ns)}(0) = 0$ ($R_{nl}(r) \sim r^l$). По этой же причине ($R_{nl}(r) \sim r^l$, $r \to 0$) интеграл $I_{ij}^{(ns)}$ сходится при $r \to 0$. Поэтому

$$I_{ij}^{(ns)} = \int dV f^{(ns)}(\vec{r}) \left[\frac{3r_i r_j - r^2\delta_{ij}}{r^5}\right]' = \int dV f(\vec{r}) \left[\frac{3r_i r_j - r^2\delta_{ij}}{r^5}\right]', \tag{П.6}$$

так как $\int dV f^{(s)}(r) \left[\frac{3r_i r_j - r^2\delta_{ij}}{r^5}\right]' = 0$. Из (П.4), (П.5) и (П.6) следует равенство (2.7) (и (2.6)).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Fermi E. Zs. F. Phys., **60**, 320 (1930).

[2] Ферми Э. Научные труды, **1**, статья 42, с. 322, М., Наука, 1971.

[3] Hargreaves J. Proc. Roy. Soc., **124**, 568 (1929).

[4] Сегре Э. Замечания к статье 42, с. 322 в [2].

[5] Bethe H. Quantenmechanik der Ein- und Zwei-Elektronenprobleme, Handbuch der Physik, Zweite Auflage, XXIV, Erster Teil, 1933; Бете Г. Квантовая механика простейших систем, Л.-М., ОНТИ, 1935, §25.

[6] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика, М.-Л., ГИТТЛ, 1948, §128.

[7] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика, издание 2-е, М., ГИФМЛ, 1963, §120.

[8] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика, издание 4-е, М., Наука, 1989, §121.

[9] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля, М., Наука, 1973, §§43, 44.

[10] Bethe H. A. and Salpeter E. E. Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms, Springer-Verlag, Berlin-Gottingen-Heidelberg, 1957; Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, М., ГИФМЛ, 1960, §§22, 39.

[11] Берестецкий В. Б., Ландау Л. Д. ЖЭТФ, **19**, 673 (1949); Ландау Л. Д. Собрание трудов, **2**, статья 69, с. 110, М., Наука, 1969.

[12] Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Квантовая электродинамика, М., Наука, 1980, §83.

Институт общей физики
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 15 декабря 2004 г.