

Лекция 11. Механический и магнитный моменты атома.

Опыт Штерна и Герлаха. Орбитальный, спиновый и полный моменты импульса. Спин-орбитальное взаимодействие. Атом во внешнем магнитном поле. Эффект Зеемана.

Атомы щелочных металлов следуют в таблице Менделеева сразу за благородными газами: литий за гелием, натрий за неоном, калий за аргоном и т.д. Т.е. они имеют на один электрон больше, чем эти газы. Но атомы благородных (инертных) газов обладают высокой устойчивостью, т.к. для их (первой) ионизации нужна сравнительно большая энергия – у гелия это 24,59 эВ, в то время как у лития – 5,39 эВ (первая ионизация – это удаление внешнего электрона). Зато энергия второй ионизации лития - 75,6 эВ значительно больше энергии первой ионизации. Это свидетельствует о том, что внешний электрон щелочных металлов сравнительно слабо связан с ядром, чем другие, внутренние, электроны. Поэтому для атомов щелочных металлов должно быть справедливо приближенное описание водородоподобного атома.

Но, как известно из теории водородоподобного атома, в уравнение Шрёдингера входит величина момента импульса электрона

$$\hbar^2 r^2 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right) \psi \right) = \hat{L}^2 (\psi),$$

поэтому и решение уравнения и, вообще говоря, энергия водородоподобного атома должны зависеть от момента импульса электрона.

У щелочных металлов, в отличие от атома водорода, уровни энергии для одного и того же главного квантового числа зависят от значений азимутальных квантовых чисел. Т.е. энергия атомов щелочных металлов зависит от двух квантовых чисел – главного и орбитального.

При анализе спектров щелочных металлов с помощью спектроскопических приборов высокой разрешающей способности обнаруживается, что каждая из спектральных линий является дублетом, т.е. состоит из двух линий близких частот, или как говорят, расщепляется на две линии.

Таким образом, соответствующие энергетические уровни щелочных металлов тоже расщепляются. В итоге, энергия щелочного металла должна зависеть от дополнительного - третьего параметра. (Позднее расщепление было обнаружено и у атома водорода).

Попытки объяснить это явление привели к возникновению понятия спина. Первоначально, наличие спина пытались объяснить как механический (и магнитный) момент, возникающий из-за вращения электрона как волчка вокруг своей оси. Но это объяснение оказалось физически неприемлемым.

Спин является одновременно и квантовым и релятивистским свойством частиц. Существование спина вытекает из уравнения Дирака, которое справедливо для релятивистских частиц.

В 1925-26 годах Дж. Уленбек совместно с С. Гаудсмитом предложили рассматривать наличие у электрона собственного механического момента, не связанного с движением в пространстве.

Спин – собственный механический момент импульса частицы (угловой момент), не связанный с движением в пространстве. Величина собственного (спинового) механического момента задаётся выражением

$$L_s = \hbar \sqrt{s(s+1)}$$

где s – спиновое квантовое число, которое может принимать целые и полуцелые значения. Это число часто просто называют тоже спином. Для электрона $s = \frac{1}{2}$.

Проекция собственного механического момента на любое направление равна $L_{sz} = m_s \hbar$,

где для электрона $m_s = \pm s = \pm \frac{1}{2}$.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что спиновое гиромагнитное отношение для электрона равно $\frac{p_{ms}}{L_s} = -\frac{e}{m_e}$, т.е. в два раза отличается от орбитального.

Собственный магнитный момент электрона тогда равен

$$p_{ms} = -\frac{e}{m_e} L_s = -\frac{e}{m_e} \hbar \sqrt{s(s+1)} = -2\mu_B \sqrt{s(s+1)} = -\mu_B \sqrt{3} \approx 0,16 \cdot 10^{-22} \text{ А}\cdot\text{м}^2.$$

Проекция собственного магнитного момента электрона на произвольное направление, соответственно, определяется соотношением $p_{ms_z} = -\frac{e}{m_e} L_{s_z} = \pm \frac{e}{m_e} s \cdot \hbar = \pm \mu_B$.

Наличие собственного (спинового) магнитного момента у электрона приводит к тому, что между электроном и ядром появляется дополнительное взаимодействие (называемое *спин-орбитальным* взаимодействием). Если перейти в систему отсчёта, в которой электрон покоится, а ядро вращается вокруг него, то в области нахождения электрона появится магнитное поле, усреднённую индукцию которого можно обозначить как \vec{B}_z . Следовательно, собственный магнитный момент электрона будет взаимодействовать с этим магнитным полем, что приведёт к появлению энергии взаимодействия.

$$\Delta E_s = (\vec{p}_{ms}, \vec{B}_z) = p_{ms_z} B_z = \pm \mu_B \cdot B_z,$$

где $p_{ms_z} = \pm \mu_B$ - проекция вектора \vec{p}_{ms} на направление вектора \vec{B}_z . Наличие этого добавка и приводит к расщеплению уровней энергии, т.к. эту энергию надо прибавлять к энергии электрона. Такое явление расщепления энергетических уровней принято называть *тонкой структурой уровней*.

Суммарный момент импульса электрона определяется равенством

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

где квантовое число $j = |l-s|, l+s$. Т.е. для $l=0$ получается одно значение $j = \frac{1}{2}$, а для $l > 0$ - два значения $j = l - \frac{1}{2}$ и $j = l + \frac{1}{2}$.

Дополнительный вклад в тонкую структуру даёт релятивистская поправка к кинетической энергии, возникающая благодаря высокой орбитальной скорости электрона. Этот эффект был впервые обнаружен Н.Бором и А.Зоммерфельдом, которые показали, что релятивистское изменение массы электрона должно вызывать прецессию его орбиты.

Учёт спин-орбитального взаимодействия и релятивистской поправки к массе электрона даёт следующее выражение для энергии тонкого расщепления уровней в водородоподобных атомах:

$$\Delta E = \Delta E_s + \Delta E_{rel} = \frac{\alpha^2 Z^4 R}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right)$$

где α - константа, которая называется *постоянная тонкой структуры*.

Замечание. Постоянная тонкой структуры – одна из фундаментальных констант природы. Её смысл – это отношение энергии кулоновского взаимодействия двух электронов, находящихся друг от друга на расстоянии приведённой комптоновской длины волны (приведённая длина волны $\tilde{\lambda}_c = \frac{\lambda_c}{2\pi}$), к энергии покоя электрона

$$\alpha = \frac{E_{кул}}{m_e c^2} = \frac{1}{m_e c^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\tilde{\lambda}_c} = 2\pi \frac{1}{m_e c^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{h} m_e c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}.$$

Согласно спектроскопическим обозначениям состояние атома водорода с квантовыми числами n, l, s, j обозначается как $n^{2s+1}l_j$. Это значит, что $2p$ состояние водорода с $n = 2, l = 1$ и $j = 3/2$ запишется в виде $2^2 p_{3/2}$. Величина $2s + 1$ называется *мультиплетностью*; она показывает число состояний, связанных с данным значением спинового числа s . При этом энергия расщепления уровня при данном значении n зависит только от j , но не от l или s в отдельности. Таким образом, согласно вышеприведенной формуле $2^2 s_{1/2}$ и $2^2 p_{1/2}$ уровни тонкой структуры вырождены по энергии, т.к. значение энергии этих уровней одинаковое. Подобным образом вырождены и уровни $3^2 p_{3/2}$ и $3^2 d_{3/2}$.

Замечание. В 1947 У. Э. Лэмб и Р. Ризерфорд посредством разработанного ими радиоспектроскопического метода показали, что уровень $2^2 s_{1/2}$ смещён относительно уровня $2^2 p_{1/2}$ на 1000 МГц. (Это явление получило название *Лэмбовский сдвиг уровней*.) За это открытие была присуждена Нобелевская премия в 1955 г. Объяснение этого явления было позднее дано в квантовой электродинамике (КЭД). Физической причиной Лэмбовского сдвига являются квантовые флуктуации вакуума электромагнитного и электронно-позитронного полей, которые меняют потенциальную энергию взаимодействия электрона с ядром.

Разрешенные переходы по квантовому числу j определяются *правилами отбора*: $\Delta j = 0, \pm 1$ (исключая переходы $j = 0 \rightarrow 0$).

Механический момент многоэлектронного атома.

Каждый электрон в атоме обладает орбитальным моментом импульса L_l и собственным (спиновым) моментом импульса L_s . Они образуют результирующие моменты атома. Так как каждый механический момент связан с соответствующим магнитным моментом, то моменты взаимодействуют между собой.

При этом возможны два случая

- 1) Орбитальный и спиновый моменты каждого электрона складываются в суммарный момент. Затем эти моменты объединяются в результирующий момент атома. Такой вид связи называется JJ – связью. Обычно такая связь наблюдается у тяжёлых атомов.
- 2) LS – связь (связь Рассел - Саундерса). Наиболее часто встречается у лёгких и средних атомов. В этом случае орбитальные моменты сильнее взаимодействуют друг с другом, чем со спиновыми, и, наоборот, спиновые сильнее взаимодействуют между собой сильнее, чем с орбитальными. Орбитальные моменты суммируются в суммарный орбитальный момент $L_L = \hbar\sqrt{L(L+1)}$, а спиновые - в суммарный спиновый момент $L_S = \hbar\sqrt{S(S+1)}$. Здесь L – суммарное орбитальное число (с учётом возможных направлений), S – суммарное спиновое число.

Суммарный момент атома определяется как сумма суммарного спинового и суммарного орбитального моментов $L_J = \hbar\sqrt{J(J+1)}$, где квантовое число задаётся значением

$$J = |L - S|, \dots, L + S - 1, L + S.$$

Проекция результирующего механического момента на какое-то направление задаётся выражением $L_{J_z} = m_j \hbar$, где $m_j = -J, -J + 1, \dots, +J$.

Для обозначения квантовых чисел в многоэлектронном атоме используется условное обозначения (терм) $^{2s+1}L_J$.

Значение L	0	1	2	3	4
Обозначение	S	P	D	F	G

Число $2S + 1$ называется мультиплетностью термина.

Магнитный момент атома определяется соотношением $P_m = -g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$.

Здесь множитель $g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ называется *фактором Ланде*.

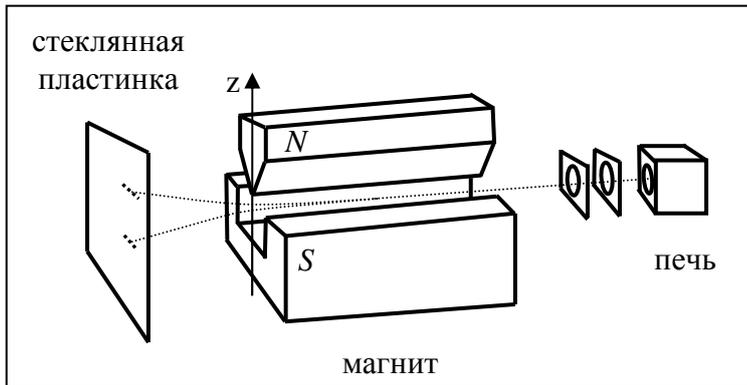
Проекция магнитного момента на какое-то направление даётся выражением $P_{m_z} = -g\mu_B m_J$.
 $m_J = -J, -J+1, \dots, +J$.

Правила отбора для квантовых чисел L, S, J имеют следующий вид: разрешёнными являются переходы, для которых числа L и J меняются не более, чем на единицу $\Delta L = 0, \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$, а число S остаётся постоянным $\Delta S = 0$.

Опыт Штерна - Герлаха

Опыт немецких физиков Отто Штерна и Вальтера Герлаха, осуществлённый в 1922 году, подтвердил наличие у атомов спина (изначально в эксперименте участвовали атомы серебра, а потом и других металлов) и факт пространственного квантования направления их магнитных моментов.

Опыт состоял в следующем: пучок атомов серебра пропускали через сильно неоднородное магнитное поле, создаваемое мощным постоянным магнитом специальной формы. При прохождении атомов через это поле, из-за наличия у них магнитных моментов, на них действовала зависящая от проекции спина на направление магнитного поля сила $F_z = P_{m_z} \cdot \frac{\partial B}{\partial z}$, отклонявшая летящие между магнитами атомы от их первоначального направления движения. Причём, если предположить, что магнитные моменты атомов ориентированы хаотично (непрерывно), то тогда на расположенной далее по направлению движения атомов стеклянной пластинке должна была проявиться сплошная размытая полоса. Однако вместо этого на пластинке образовались



две отдельные достаточно чёткие узкие полосы, что свидетельствовало в пользу того, что магнитные моменты атомов вдоль выделенного направления принимали лишь два определённых значения, и что подтверждало предположение квантово-механической теории о квантовании магнитного момента атомов.

Позднее с аналогичными результатами были проделаны опыты для пучков атомов других металлов, а также

пучков протонов и электронов. Эти опыты доказали существование магнитного момента у рассмотренных частиц и показали их квантовую природу, явив собой доказательство постулатов квантовой теории.

Атом во внешнем магнитном поле

Если атом поместить во внешнее магнитное поле с индукцией \vec{B}_z , то из-за взаимодействия магнитного момента атома с полем у него появится дополнительная энергия

$$\Delta E = (\vec{P}_m \vec{B}_z) = P_{m_z} B_z, \text{ где } P_{m_z} - \text{проекция магнитного момента на направление } \vec{B}_z.$$

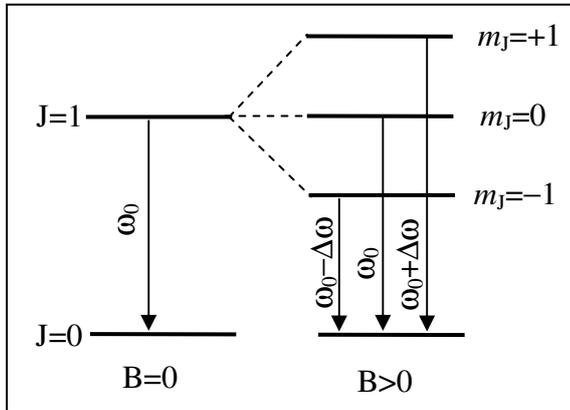
Т.к. $P_{m_z} = -g\mu_B m_J$, то величина дополнительной энергии определяется $\Delta E = g\mu_B m_J B_z$.

Поэтому у изолированного атома дополнительная энергия определяется одним из значений числа $m_J = -J, -J+1, \dots, +J$. В системе содержащей множество атомов будут присутствовать атомы со всевозможными значениями дополнительной энергии, что приведёт к расщеплению уровня энергии на количество, равное $2J+1$. Расщеплённые уровни энергии будут отдалены

друг от друга на одинаковое значение $\Delta E = g\mu_B B_z = g\Delta E_0$, где величину $\Delta E_0 = \mu_B B_z$ принято называть *нормальным расщеплением* энергетического уровня.

До наложения магнитного поля энергетический уровень был вырожденным с кратностью вырождения $2J + 1$. После наложения внешнего магнитного поля произошло расщепление вырожденного уровня энергии на невырожденные уровни. Т.е. магнитное поле снимает вырождение уровня энергии.

Впервые в 1896 г. Питер Зееман наблюдал расщепление спектра линий поглощения атомов натрия в магнитном поле. Впоследствии этот экспериментальный факт получил название *эффект Зеемана*.



Для простого случая расщепления одиночной линии, когда $S=0$, $g=1$ ($J=L$, $m_J=m_L$), получаем, что $\Delta E = \Delta E_0$ при расщеплении каждого уровня. При внесении таких атомов в магнитное поле каждая исходная спектральная линия с частотой ω_0 расщепляется на три линии с частотами $\omega_1 = \omega_0 - \Delta\omega$,

$\omega_2 = \omega_0$, $\omega_3 = \omega_0 + \Delta\omega$. В этом случае смещение частоты $\Delta\omega = \frac{\Delta E_0}{\hbar} = \frac{\mu_B B_z}{\hbar}$ называется *нормальным смещением*. Данное расщепление уровней соответствует *простому или нормальному эффекту Зеемана*.

Сложный или аномальный эффект Зеемана состоит в расщеплении линий, причём величина расщепления определяется как рациональная дробь от нормального смещения

$\Delta\omega = \frac{r}{q} \frac{\mu_B B_z}{\hbar}$, где r и q – целые числа.

В слабом магнитном поле энергия взаимодействия между орбитальными и спиновыми магнитными моментами больше, чем энергия их взаимодействия с магнитным полем, поэтому спин-орбитальная связь не разрывается и атом взаимодействует с магнитным полем как единое целое.

В сильном магнитном поле связь между орбитальными и спиновыми магнитными моментами разрывается и в результате для любых переходов наблюдается нормальный зеемановский триплет. Это явление называется *эффектом Пашена-Бака*.

Замечание. Расщепление энергетических уровней происходит также при действии на атомы электрического поля. Это явление называется *эффектом Штарка*.