

Лекция 11 Магнитные свойства атомов

1 *Опыты Штерна и Герлаха*

2 *Спиновый момент электрона*

3 *Спин-орбитальное взаимодействие и тонкая структура спектральных линий водородоподобных атомов*

4 *Понятие о сверхтонкой структуре*

Теория магнитных явлений (известных еще в древнем мире) была развита в рамках классической электродинамики в XIX веке. Однако глубокое понимание магнетизма было достигнуто только в XX веке в результате прогресса физики микроявлений и развития квантовой теории. Стало понятно, что магнетизм обусловлен наличием магнитных моментов у электронов и у атомного ядра. При этом магнитный момент ядра, как правило, значительно меньше магнитного момента электронов атома.

Рассмотрим магнитные свойства электронов.

Так как электроны обладают не только массой, но и зарядом, их движение в атоме характеризуется не только моментом импульса, но и магнитным моментом. При этом, как можно показать в классической теории, дипольный магнитный момент $\vec{\mu}$, обусловленный движением заряженной частицы, пропорционален ее моменту импульса \vec{L} .

Отношение дипольного магнитного момента элементарной частицы (или системы элементарных частиц) к её механическому моменту называют гиромагнитным отношением (магнитомеханическим отношением)¹.

В рамках классической теории в нерелятивистском приближении для магнитного момента точечного заряда q , движущегося со скоростью \vec{v} , выполняется соотношение:

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2} [\vec{r} \vec{v}] = \frac{q}{2m} [\vec{r} \vec{p}] = \Gamma \vec{L}, \quad (11.1)$$

где m – масса частицы, q – её электрический заряд, \vec{p} – импульс \vec{r} – радиус-вектор, \vec{L} – момент импульса. Величину $\vec{\mu} = \Gamma \vec{L}$ называют орбитальным магнитным моментом.

Для электрона $q = -e$, и

$$\Gamma = -\frac{e}{2m}. \quad (11.2)$$

¹ В международной системе единиц (СИ) единицей измерения гиромагнитного отношения является $\text{с} \cdot \text{А} \cdot \text{кг}^{-1} = \text{с}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$.

Переход к квантовому описанию можно осуществить, вводя оператор магнитного момента $\hat{\mu}$ посредством соотношения, аналогичного равенству (11.1):

$$\hat{\mu} = \Gamma \hat{l}, \quad (11.3)$$

где \hat{l} – оператор орбитального момента импульса электрона, а гиромагнитное отношение определяется в соответствии с выражением (11.2). Так как операторы $\hat{\mu}$ и \hat{l} отличаются только постоянным множителем, магнитный момент и момент импульса квантуются по одинаковым правилам. В стационарном состоянии определенные значения одновременно могут иметь квадрат магнитного момента и одна из его проекций на координатные оси. Из формул (11.2), (11.3) для орбитального движения электрона с учетом правила квантования орбитального момента импульса $|\vec{l}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ и его проекции $l_z = m_l \hbar$ (смотри (6.18) и (6.25)) непосредственно вытекает:

$$|\vec{\mu}_l| = \frac{e}{2m} |\vec{l}| = \mu_B \sqrt{l(l+1)}, \quad (11.4)$$

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} l_z = -\mu_B \cdot m_l. \quad (11.5)$$

Величина

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad (11.6)$$

называется *магнетоном Бора* и имеет смысл *кванта магнитного момента*.

Наличие у атомов магнитных моментов и их квантование было доказано в 1921 году прямыми опытами Штерна и Герлаха, схема которых приведена на рисунке 11.1.

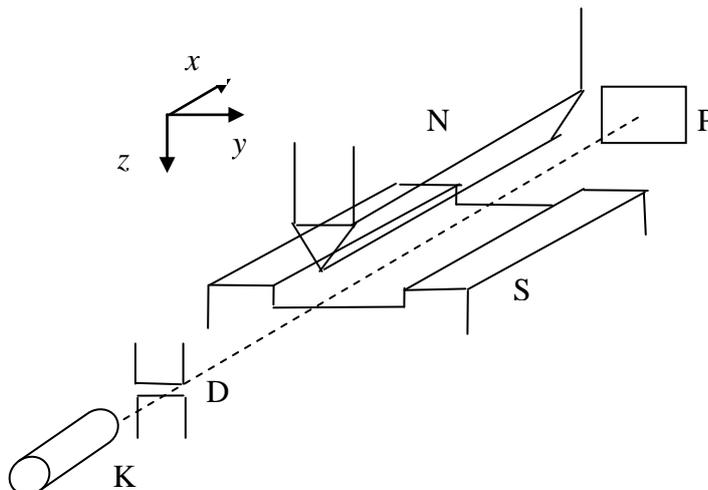


Рисунок 11.1 – Схема экспериментальной установки для опыта Штерна и Герлаха

В сосуде с высоким вакуумом с помощью источника K и диафрагмы D формировался узкий атомный пучок атомов серебра, который затем проходил через сильно неоднородное магнитное поле, создаваемое между полюсами постоянного магнита NS , и попадал на стеклянную пластинку P . Участки поверхности пластинки, на которые попадали атомы пучка, оказывались посеребрёнными, и места попадания атомов выявлялись оптическими методами.

Конфигурация магнитного поля была такова, что усреднённая по времени сила, действующая на атомы со стороны поля, была направлена вдоль оси z и определялась следующим образом:

$$f_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}, \quad (11.7)$$

где $\frac{\partial B_z}{\partial z}$ – градиент индукции внешнего магнитного поля вдоль направления z .

В аналогичных опытах с использованием пучка атомов водорода, результат воздействия магнитного поля на атомный пучок регистрировали с помощью фотопластинки. В отсутствие внешнего магнитного поля на пластинке-мишени наблюдался одиночный след атомного пучка. При включении магнитного поля на пластинке возникали две полосы, что свидетельствовало о расщеплении атомного пучка.

При количественном анализе результатов опыта Штерна и Герлаха было установлено, что *проекция магнитного момента* электрона на направление магнитного поля *численно равна магнетону Бора*.

Дискретность картины расщепления не может быть объяснена на основе классической теории и является следствием квантования величины μ_z (смотри формулу (11.7)).

Рассмотрим, для определённости, результаты эксперимента с пучком атомов водорода. Рассмотрение проведем на основе квантовых представлений о магнитных свойствах атомов.

Так как магнитный момент ядра атома пренебрежимо мал по сравнению с магнитным моментом электрона, магнитный момент атома водорода практически полностью обусловлен магнитным моментом его единственного электрона. Проекция орбитального магнитного момента электрона в заданном квантовом состоянии принимает столько различных значений, сколько и магнитное квантовое число m_l , а именно: $(2l + 1)$ значение, где l – орбитальное квантовое число электрона. Следовательно, число компонентов расщепления атомного пучка должно быть всегда *нечётным*. У атома водорода в основном состоянии $n = 1$, $l = 0$ и $m_l = 0$, поэтому его орбитальный магнитный момент и проекция этого момента равны нулю – следовательно, атомы водорода не должны отклоняться в магнитном поле, и пучок – расщепляться.

Эти утверждения противоречат экспериментальным результатам: в неоднородном магнитном поле пучок атомов водорода расщеплялся на два компонента. Противоречили классическим представлениям и результаты опытов Барнета (1909), а также Эйнштейна и де Гааза (1915), в которых при изучении магнитных свойств железа было получено значение для гиромагнитного отношения

$$g' = -\frac{e}{m}, \quad (11.8)$$

в два раза отличавшегося от ожидаемого значения (11.2).

В 1925 году при исследовании дублетной структуры спектральных линий щелочных металлов Уленбек и Гаудсмит выдвинули гипотезу о том, что у электрона существует не только момент импульса и магнитный момент, связанные с его движением относительно ядра и названные орбитальными; электрон имеет также собственный момент импульса \vec{s} , называемый *спином*, и магнитный момент $\vec{\mu}_S$, называемый *спиновым магнитным моментом*.

В математический аппарат нерелятивистской квантовой механики спин был введен швейцарским физиком В. Паули. При этом описание спина носило феноменологический характер, и подчеркивалась невозможность наглядного истолкования этой величины.

В 1928 году Дирак показал, что существование спина электрона и его спиновые свойства (в том числе и гиромагнитное отношение для спина, равное $-e/m$) без дополнительных гипотез – «автоматически» – содержится в его теории, основанной на релятивистском волновом уравнении². Таким образом, *спин электрона является квантово-релятивистским эффектом*, не требующим классического истолкования.

В опытах Штерна и Герлаха атомы водорода находились в s -состоянии ($l = 0$), то есть не обладали орбитальным магнитным моментом. Следовательно, сила, действующая на атомы со стороны внешнего магнитного поля, также должна быть равной нулю, и пучок не должен был расщепляться. Однако в эксперименте наблюдалось расщепление пучка атомов на два компонента. Поэтому естественно предположить, что расщепление пучка обусловлено наличием у электрона спинового магнитного момента, который в данном случае и является полным магнитным моментом атома. Если максимальное значение проекции

² Уравнение Дирака – релятивистское дифференциальное уравнение для волновой функции свободной (невзаимодействующей) частицы со спином $\frac{1}{2}$. Дифференциальное уравнение взаимодействующих частиц содержит дополнительные слагаемые, учитывающие их взаимодействие. Для свободной частицы уравнение Дирака согласуется с релятивистским соотношением $E = \pm\sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}$ между импульсом, энергией и массой частицы. (Ефремов, А.В. Уравнение Дирака. Физический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1984. – С. 163.)

спинового момента импульса s_z (в единицах \hbar) равно s , то число возможных проекций, а значит и компонентов расщепления пучка атомов равно $(2s + 1)$, то есть можно записать: $2s + 1 = 2$.

Это дает основание считать, что *спиновое квантовое число* s равно $1/2$. Максимальное значение, которое может принимать проекция спина на избранное направление (в единицах \hbar), то есть число s , и принимается за значение *спина частицы*.

Правило квантования спинового момента и его проекции на выделенное направление по форме совпадают с правилами квантования орбитального момента импульса и его проекции (лекция 6):

$$|\vec{s}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad s=1/2, \quad (11.9)$$

$$s_z = \hbar \cdot m_s, \quad m_s = \pm 1/2. \quad (11.10)$$

Оказалось, что гиромагнитное отношение для электрона в анализируемых опытах близко к удвоенному значению величины $\Gamma = -\frac{e}{2m}$, и – как следствие из этого – что проекции магнитного момента μ_{sz} для атомов водорода

$$\mu_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2m} = \pm \mu_B. \quad (11.11)$$

Следовательно, результаты опытов Штерна – Герлаха, Барнета и Эйнштейна – де Гааза, согласуются с теорией Дирака, если принять, что в этих опытах магнитные моменты были обусловлены спином электронов.

В общем случае одноэлектронный атом имеет орбитальный \vec{l} и спиновый \vec{s} механические моменты, которыми определяется полный механический момент $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$, а также орбитальный $\vec{\mu}_l$, спиновый $\vec{\mu}_s$ и полный $\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = -\frac{e}{2m}(\vec{l} + 2\vec{s})$ магнитный моменты (рисунок 11.2).

Так как гиромагнитные отношения для орбитального и спинового движения электрона различны, то вектор $\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$ не лежит на одной прямой с вектором \vec{j} . При описании состояний атома в качестве полного магнитного момента $\vec{\mu}_j$ принимают не вектор $\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$, а его составляющую, направленную противоположно вектору \vec{j} , так как в результате прецессии $\vec{\mu}_j$ вокруг направления \vec{j} именно составляющая $\vec{\mu}_{\parallel}$ равна усредненному по времени суммарному магнитному моменту.

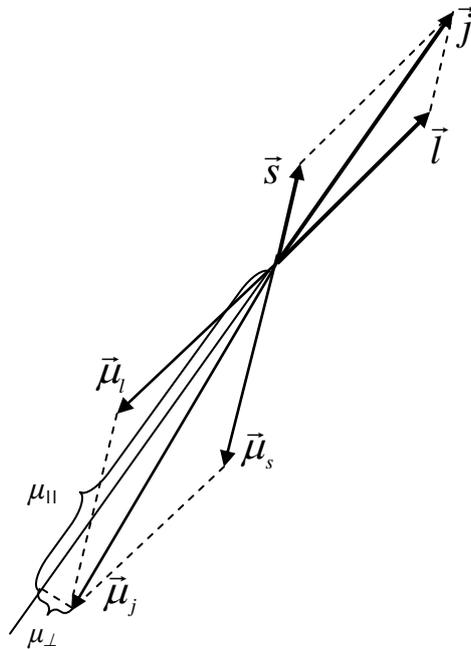


Рисунок 11.2 – Векторная модель одноэлектронного атома

Учитывая спин электрона, можно объяснить экспериментально установленную *тонкую структуру* спектральных линий атомарного водорода, то есть наличие нескольких расположенных близко друг к другу спектральных линий вместо одной линии, соответствующей описанию водородоподобной системы и в рамках теории Бора, и в рамках нерелятивистской квантовой механики. Принято говорить, что спектральная линия «расщеплена» на несколько компонентов.

Так как каждая спектральная линия возникает в результате перехода атома между уровнями энергии, расщепление спектральных линий обусловлено расщеплением *уровней энергии*, причиной которого является какое-то взаимодействие, которое не было учтено ранее.

В уравнении Шрёдингера для водородоподобного атома (9.1) учитывалась потенциальная энергия $U(r) = -\gamma \frac{Ze^2}{r}$ электростатического взаимодействия электрона с ядром. При такой потенциальной энергии полная энергия водородоподобного атома в стационарных состояниях зависит только от главного квантового числа n :

$$E_n = -\gamma^2 \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (11.12)$$

Учет других взаимодействий в атоме неизбежно приведет к изменению потенциальной энергии, и, как следствие, в выражении для полной энергии появятся дополнительные слагаемые.

В теории Дирака были вычислены поправки к энергии, обусловленные:

- зависимостью энергии от взаимной ориентации спинового и орбитального моментов импульса (поправка на так называемое *спин-орбитальное взаимодействие*);

- релятивистским характером связи энергии и импульса.

Полученная в этой теории формула *тонкой структуры* (формула Дирака) имеет вид:

$$E_{nj} = E_n + \Delta E_{nj} = -\gamma^2 \frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} - \gamma^2 \frac{mZ^4 \alpha^2 e^4}{2\hbar^2 n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right), \quad (11.13)$$

где E_n – энергия, полученная в рамках нерелятивистской теории (формула (11.12)), ΔE_{nj} – дополнительная энергия, соответствующая указанным

выше поправкам вместе взятым. Величина $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ называется *постоянной тонкой структуры*³.

Систему уровней, образующуюся при расщеплении уровней энергии (термов) атома, которое обусловлено главным образом спин-орбитальным взаимодействием, называют *тонкой структурой* (мультиплетным расщеплением) уровней энергии⁴.

Как уже отмечалось, тонкая структура уровней обуславливает тонкую структуру спектральных линий.

Из формулы (11.14) следует, что теперь, кроме главного квантового числа n , энергию атома определяет еще и квантовое число j , то есть в результате учета спин-орбитального взаимодействия и релятивистских эффектов снимается вырождение уровней по квантовому числу j . Для электрона, в соответствии с формулой (6.34), возможны значения $j = l + s$ и $j = |l - s|$, где $s = 1/2$ – спиновое квантовое число электрона. При этом, как и в нерелятивистском приближении, значения орбитального квантового числа определяются следующим образом: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Снятие вырождения проявляется как расщепление энергетических уровней на подуровни, что приводит к расщеплению спектральных линий на компоненты, обуславливая их тонкую структуру.

Так как энергия водородоподобной системы явно не зависит от орбитального квантового числа l (см. формулу (11.14)), пары уровней, имеющие одинаковые n и j , при $l = j \pm 1/2$ остаются вырожденными. Таким образом, тонкая структура уровня энергии водородоподобной системы представляет совокупность уровней, соответствующих разным значениям ΔE_{nj} при одинаковом значении E_n .

³ Постоянная тонкой структуры - безразмерная величина, характеризующая электромагнитное взаимодействие элементарных частиц. В квантовой электродинамике она является естественным параметром, характеризующим «силу» электромагнитного взаимодействия.

⁴ Тонкая структура уровней энергии характерна также для молекул и кристаллов.

В качестве примера рассмотрим тонкую структуру головной линии серии Бальмера ($n=3 \Rightarrow n=2$). Если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием и релятивистскими эффектами, то этому переходу в спектре соответствует одна спектральная линия с частотой $\nu = (E_3 - E_2)/h$ (смотри рисунок 11.3 а). Для уровня E_2 возможны значения $l=0, 1$, поэтому при учете спин-орбитального взаимодействия он расщепится на подуровни, которым соответствуют значения j , равные $1/2, 3/2$.

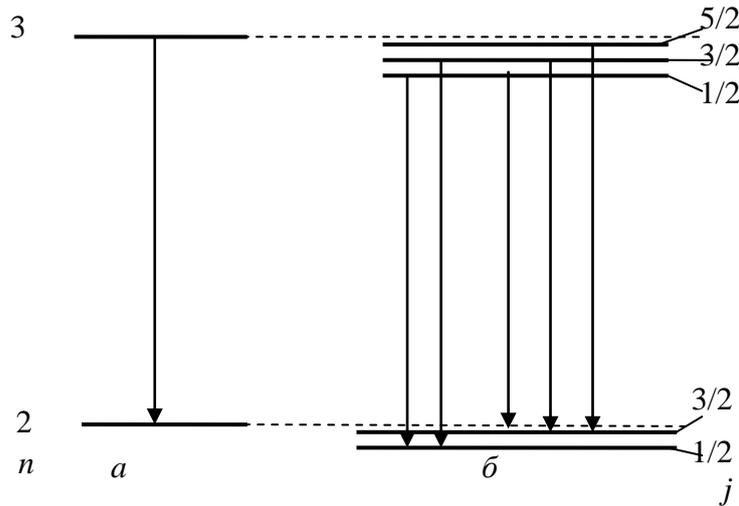


Схема энергетических уровней
 а) в отсутствие спин-орбитального взаимодействия;
 б) при наличии спин-орбитального взаимодействия
Рисунок 11.3 – Образование тонкой структуры для головной линии серии Бальмера

Для уровня E_3 ($l=0, 1, 2$) появятся подуровни с $j=1/2, 3/2, 5/2$ (смотри рисунок 11.3, б), а для уровня E_n появится n компонентов тонкой структуры. Разрешенными будут *дипольные переходы* между теми подуровнями, для которых выполнены правила отбора по j : $\Delta j = 0, \pm 1$. На рисунке 11.3, б переходы, удовлетворяющие этим правилам, показаны стрелками.

Таким образом, в результате спин-орбитального взаимодействия головная линия серии Бальмера расщепляется на пять компонентов, то есть в спектре атома проявляется тонкая структура.

Из формулы (11.14) следует, что при данном n «полная ширина тонкой структуры уровней», то есть разность энергий между уровнями $j_1 = n - 1/2$ и $j_2 = 1/2$, равна

$$D = \Delta E_{nj_1} - \Delta E_{nj_2} = \gamma^2 \frac{mZ^4 \alpha^2 e^4 (n-1)}{2\hbar^2 n^4}.$$

Величина расщепления между отдельными компонентами тонкой структуры пропорциональна квадрату постоянной тонкой структуры α , то есть относительное расщепление $\Delta E_{n,j}/E_{n,j}$ составляет величину порядка $5 \cdot 10^{-4}$. Для уровня атома водорода при $n=2$ энергетическая разность между состояниями $2p_{3/2}$ и $2s_{1/2}$ равна $\alpha^2/32$ ($\approx 0,365 \text{ см}^{-1}$). Абсолютная величина тонкой структуры с ростом главного квантового числа быстро уменьшается. Поэтому расщепление спектральных линий, соответствующих переходам между состояниями с разными значениями n , обусловлено в основном расщеплением нижних уровней.

В многочисленных экспериментальных исследованиях, произведённых с применением оптических методов, подтверждены выводы теории Дирака о тонкой структуре энергетических уровней атома водорода. В некоторых экспериментах наблюдалось небольшое расщепление уровней $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$, но это расщепление было сравнимым по величине с погрешностью измерений ($\sim 10^{-6}$ по отношению к энергии перехода). Применение радиочастотной техники к исследованию малых разностей между энергетическими уровнями повысило точность измерения на 3 – 4 порядка. В связи с этим в 1947 году Лэмбу и Ризерфорду удалось с достоверностью установить, что уровень $2s_{1/2}$ расположен выше уровня $2p_{1/2}$ на $\approx 10\%$ от величины тонкой структуры. Объяснение относительного смещения уровней $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$, названного *лэмбовским смещением* (или *лэмбовским сдвигом*), было дано в квантовой электродинамике. Оказалось, что это расщепление в основном обусловлено взаимодействием магнитного момента атома с магнитным полем электромагнитного излучения, испускаемого атомом. Небольшие дополнительные поправки обусловлены конечными размерами и внутренней структурой ядра. При учете всех этих эффектов достигается более точное теоретическое описание экспериментальных результатов.

Ядро атома также обладает магнитным моментом. Взаимодействие магнитных моментов электрона и ядра приводит к расщеплению энергетических уровней атома, вырожденных по проекции полного момента атома. Так как ядерный магнитный момент приблизительно в тысячу раз меньше орбитального магнитного момента электрона, то расщепление уровней, обусловленное магнитным моментом ядра, приблизительно в 10^3 раз меньше расщепления, вызываемого спин-орбитальным взаимодействием (тонкая структура). В связи с этим расщепление уровней энергии, обусловленное магнитным моментом ядра, называют *сверхтонким расщеплением*. На экспериментальных исследованиях *сверхтонкой структуры спектров* основаны методы измерения спиновых и магнитных ядерных моментов.

Заметим в заключение, что квантово-механическое описание водородоподобных атомов в дальнейшем послужило базой для изучения атомных систем, в состав которых входит более одного электрона.

[Задачи по теме лекции 11](#)

[Компьютерное моделирование опыта Штерна и Герлаха](#)