Тому можна дійти до **висновку**, що ***квадрат моменту кількості руху електрона в полі центральних сил визначається квантовим числом*** ℓ

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1), \tag{8.35}$$

де квантове число ℓ набуває значення ℓ = 0, 1, 2, 3, 4,.....
В спектроскопії стаціонарні стани руху з різними квантовими числами ℓ позначаються буквами, а саме:

ℓ	0	1	2	3	4
стан	**s**	**p**	**d**	**f**	**g**

У s-стані з ℓ **= 0** *момент кількості руху дорівнює нулю і* ($L_{\ell=0} = 0$).
Можна також довести вираз для оператора проекції моменту кількості руху на вісь z

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}. \tag{8.36}$$

Дійсно, $\hat{\vec{L}} = \left[\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}\right]\left[\vec{r}\cdot -i\hbar\nabla\right]$, а $\hat{L}_z = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial x}\right)$. Коли перейти від декартових до сферичних координат за допомогою співвідношень x = r·sinθ·cosφ; $y = r\cdot\sin\theta\sin\varphi$; $z = r\cdot\cos\theta$, то отримаємо формулу (8.36).

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} = \frac{\partial \mathrm{x}}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial \mathrm{x}} + \frac{\partial \mathrm{y}}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial \mathrm{y}} + \frac{\partial \mathrm{z}}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial \mathrm{z}} = -\mathrm{r}\sin\theta\cdot\sin\varphi\frac{\partial}{\partial \mathrm{x}} + \mathrm{r}\sin\theta\cdot\cos\varphi\frac{\partial}{\partial \mathrm{y}} = -\mathrm{y}\frac{\partial}{\partial \mathrm{x}} + \mathrm{x}\frac{\partial}{\partial \mathrm{y}},$$

тому $\mathrm{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\left(-\mathrm{y}\frac{\partial}{\partial \mathrm{x}} + \mathrm{x}\frac{\partial}{\partial \mathrm{y}}\right) = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$.

Тепер запишемо основне рівняння квантової механіки для проекції моменту кількості руху

$$\hat{L}_z\psi = L_z\psi \tag{8.37}$$

або з урахуванням (8.36)

$$-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = L_z\psi \tag{8.37*}$$

Рівняння (8.37*) має такий загальний розв'язок:

$$\psi = C\exp\{im\varphi\}, \tag{8.38}$$

який збігається з виглядом хвильової функції електрона від кута φ в атомі водню $\Phi_m(\varphi) = C\exp\{im\varphi\}$. Підставивши її в рівняння (8.37), отримаємо L_z - проекцію кутового моменту на вісь z:

$$\hbar m = L_z . \qquad (8.39)$$

Отже згідно формулі (8.39) фізичний зміст квантового числа ***m*** полягає в тому***, що воно визначає проекцію моменту кількості руху електрона на напрямок осі z.*** Воно змінюється від m=ℓ до m=-ℓ, тобто може мати **2ℓ+1** значень:

m = ℓ, ℓ-1, ℓ-2, ℓ-3, ..., 0, -1, -2, -3, ..., -ℓ.

Число m ***називається <u>магнітним квантовим числом,</u>*** бо коли відоме число m, відоме значення L_z= mħ, що дозволяє за допомогою (4.21*) знайти значення проекції магнітного моменту

$$\left|\mu_z\right| = g\frac{e}{2m_0c}\left|L_z\right| = g\frac{e}{2m_0c}m\hbar , \qquad (8.40)$$

де g - гіромагнітний фактор рівний 1 для орбітального моменту кількості руху (g_L = 1). Із співвідношення (8.40) можна записати

$$\mu_z = gm\mu_0 \qquad (8.41)$$

де $\mu_0 = \frac{e}{2m_0c}$ = 9,2741·10^{-21} *ерг×Гс$^{-1}$* магнетон Бора.

Магнітний момент визначається за формулою $\mu = \frac{1}{c}\oint \mathrm{j}\,\mathrm{ds} = \frac{1}{c}\oint \frac{\mathrm{ie}\hbar}{2\mathrm{m}_0}\left(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi\right)\mathrm{ds}$. Його проекції мають вигляд:

$$\mu_\mathrm{r} = \frac{1}{c}\oint \mathrm{j}_\mathrm{r}\,\mathrm{ds}; \qquad \mu_\theta = \frac{1}{c}\oint \mathrm{j}_\theta\,\mathrm{ds}; \qquad \mu_\varphi = \frac{1}{c}\oint \mathrm{j}_\varphi\,\mathrm{ds},$$

$$\mathrm{j}_\mathrm{r} = \frac{\mathrm{ie}\hbar}{2\mathrm{m}_0}\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial\mathrm{r}} - \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial\mathrm{r}}\right); \quad \mathrm{j}_\theta = \frac{\mathrm{ie}\hbar}{2\mathrm{m}_0\mathrm{r}}\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial\theta} - \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right);$$

де $\mathrm{j}_\varphi = \frac{\mathrm{ie}\hbar}{2\mathrm{m}_0\mathrm{r}\sin\theta}\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial\varphi} - \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right)$.

Оскільки ψ=$R(r)\theta(\theta)\Phi(\varphi)$ і $R(r)\theta(\theta)$ - дійсна функція, то із всіх проекцій лише $\mu_\varphi \neq 0$. Тоді

$$\mathrm{j}_\varphi = \frac{\mathrm{e}\hbar}{\mathrm{m}_0\mathrm{r}\sin\theta}\left|\psi_{\mathrm{n,l,m}}\right|^2 ;$$

9.5. Спін електрона

В 20-х роках XX століття виникла гіпотеза, що електрон має *власний момент кількості руху* - ***спін***. До цього спонукали такі експериментальні факти, які без уведення спіну не вдавалось пояснити:

- *мультиплетна структура спектральних ліній*;
- *експериментального значення гіромагнітного фактору g = 2*, замість розрахованого для орбітального моменту $g_{розрах} = 1$
$$\left|\frac{\mu_{\ell,z}}{L_{\ell,z}}\right| = \frac{e}{2m_0c} g_\ell \text{, де } g_\ell = 1;$$
- наявність у не збудженого атома H в стані 1S магнітного моменту ($\mu_{1S,H} \neq 0$), тоді як водень не повинен його мати ($\mu_{1S,H} = 0$)*;*
- *розщеплення атомних спектральних ліній в неоднорідному магнітному полі (досліди Штерна і Герлаха розділ 15.5) на парну кількість складових компонентів,* тоді як атоми з орбітальними магнітними моментами можуть розщепитись лише на непарне число компонент.

Всі ці факти примусили припустити, що ***електрон має власний магнітний момент кількості руху L_S, який був названий спіном.*** Цю гіпотезу в 1925 році висунули американські вчені **Юленбек і Гаудсміт,** згідно якої спін електрона за абсолютною величиною дорівнює

$$\left|\mathrm{L_S}\right| = \hbar\sqrt{s(s+1)}, \tag{9.14}$$

де s -спінове квантове число, яке для електрона рівне

$$s = \frac{1}{2}. \tag{9.15}$$

Проекція спіну на вісь z визначається за формулою

$$\mathbf{L}_z = \mathrm{m_S}\hbar, \quad \mathrm{m_S}=\mathrm{s}, \mathrm{s}\text{-}1, \tag{9.16}$$

де m_S - магнітне спінове число, яке може мати 2 значення: 1/2 і -1/2.

Електронному спіну відповідає спіновий магнітний момент, який за абсолютною величиною визначається із співвідношення

$$\left|\frac{\mu_S}{L_S}\right| = g_S \frac{e}{2m_0c}, \tag{9.17}$$

де g_S =2 - гіромагнітний фактор спіну. Аналогічно для проекції спінового магнітного моменту маємо

$$\left|\frac{\mu_{z,S}}{L_{z,S}}\right| = g_S \frac{e}{2m_0 c} \tag{9.18}$$

Нагадаємо, що в рівнянні Шредінґера спін не враховувався, бо воно не релятивістське. ***Спін це квантова величина, яка не має класичного аналога***, хоча іноді його намагаються представити як *власний момент кількості руху електрона*, в якому маса, що рівномірно розподілена по колу радіуса r, рухається навколо осі з лінійною швидкістю v. Однак, за допомогою класичних образів не вдається описати властивості спіну.

9.6. Сума моментів кількості руху

Коли атом має орбітальний момент $\vec{L}_\ell$ і спін $\vec{L}_s$, то вони векторно складаються і утворюють сумарний момент кількості руху (сумарний кутовий момент) (рис.9.5).

$$\vec{L}_j = \vec{L}_\ell + \vec{L}_s \ . \tag{9.19}$$

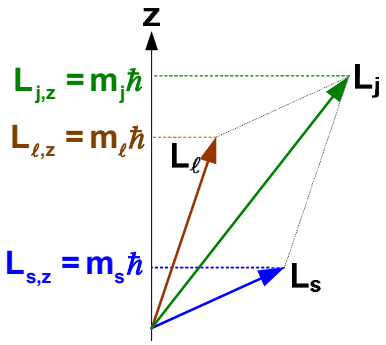


Рис.9.5. Схема складання орбітального і спінового моментів.

Кожний із векторів цієї суми квантований, тобто повинен визначатись за абсолютною величиною квантовими числами ℓ, *s, j*

$$\left|L_l\right| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}\ , \tag{9.20}$$

$$\left|L_S\right| = \hbar\sqrt{s(s+1)}\ , \tag{9.21}$$

$$\left|L_J\right| = \hbar\sqrt{j(j+1)} \ , \qquad (9.22)$$

де введено ***нове квантове число j, яке визначає сумарний момент кількості руху за абсолютною величиною***. ***Проекції моментів кількості руху***, *як і раніше*, ***визначаються магнітними квантовими числами*** m_ℓ, m_s, m_j за формулами

$$\left.\begin{aligned} L_{\ell z} &= m_\ell \hbar, & \mathrm{m}_\ell &= 0, \pm 1, \div 2, \cdots, \pm \ell \\ L_{sz} &= m_s \hbar, & \mathrm{m}_\mathrm{s} &= \pm\frac{1}{2} \\ L_{jz} &= m_j \hbar, & \mathrm{m}_\mathrm{j} &= j, j-1, j-2, \cdots, (j-1), \cdots, -j \end{aligned}\right\} \qquad (9.23)$$

Кожний із векторів $\vec{L}_\ell, \vec{L}_s, \vec{L}_j$ *здійснює прецесію*[1] *навколо осі z, тому визначеними будуть лише їх абсолютні величини і проекції на вісь z.*

Знайдемо тепер максимальне і мінімальне значення квантових чисел j_{max} та j_{min}. Максимальне значення квантового числа j_{max} отримаємо, коли вектори $j_{\max}$ і $j_{\min}$ паралельні. В цьому випадку

$$j_{\max} = m_{\ell\max} + m_{s\max} = \ell + s \ .$$

Коли ці вектори антипаралельні, то маємо j_{min}

$$j_{\min} = \left|m_{\ell\max} - m_{s\max}\right| = \left|\ell - s\right|$$

Отже ***квантове число j повинно знаходитись у межах***

$$\left|\ell - s\right| \le j \le \ell + s \qquad (9.25)$$

Нерівність (9.25) дозволяє визначити всі можливі значення квантового числа ***j,*** бо вони відрізняються одне від іншого на ціле число. Для перевірки цього твердження запишемо можливу кількість станів вектора $\vec{L}_\ell$. Вона визначається кількістю можливих станів числа m_ℓ тобто числом $(2\ell+1)$. Кількість станів вектора $\vec{L}_s$ визначається спів-

[1] Прецесія (від лат. preccesio - передування, виступ попереду) -рух твердого тіла, що має нерухому точку, який складається із обертання навколо осі, жорстко зв'язаної з тілом, і обертання навколо деякої іншої осі, яка проходить крізь цю нерухому точку. Прецесією гіроскопа називається обертання осі гіроскопа навколо нерухомої осі. Вісь гіроскопа описує при цьому круговий конус.

за числом ℓ знімається, а величина розщеплення збільшується в Z^2 разів. Тому *тонка структура спектрів,* причиною виникнення якої є спін-орбітальна взаємодія, *значно легше спостерігається в атомних спектрах лужних металів,* ніж у атомному спектрі водню. Для спостереження за тонкою структурою спектрів атомів водню необхідно мати спектрограф з дуже великою роздільною здатністю такою, щоб $\Delta\lambda/\lambda < \alpha^2 \sim 10^{-5}$. Така тонка структура дійсно була знайдена і ΔE збільшувалось із збільшенням Z.

9.9. Надтонка структура спектральних термів атомів лужних металів

Використання спектрографів з надзвичайно великою роздільною здатністю ($\Delta\lambda/\lambda \leq \alpha^2 \sim 10^{-5}$) виявило не тільки тонку, але й *надтонку структуру* спектральних ліній атомних спектрів лужних металів, а згодом і атомів водню. Наприклад, з'ясувалось, що дублет головної лінії головної серії атомного спектра натрію (D_1 і D_2) є сукупністю 10 близько розташованих ліній. ***Природа цієї надтонкої структури пояснюється взаємодією сумарного моменту кількості руху електрона L_j з ядерним спіном L_I.***

Спіну протона відповідає магнітний момент протона, що дорівнює

$$\mu_p = g_p \frac{e\hbar}{2m_p c}, \tag{9.34}$$

де $m_р = 1836{,}15 \cdot m_0$ - маса протона. Маса протона в 1836,1525 разів більша за масу електрона, тому магнітний момент протона буде в 1836,1525 разів менший за магнетон Бора ($\mu_р/\mu_0 = m_р/m_0 = 1/1836{,}1525$).

Спін протона може мати дві проекції на вісь z,:

$$\mu_{pz} = \pm 1/2 \mid \mu_p \mid \tag{9.35}$$
$$L_{pz} = \pm 1/2\ \hbar.$$

Ядерний спін повинен векторно складатися з сумарним моментом кількості руху електрона в атомі, і сумарний момент визначає терм. Застосуємо цю ідею до розгляду надтонкої структури термів атома натрію, у якого ядерний спін дорівнює 3/2 ($I = 3/2$). Абсолютна величина ядерного спіну визначається за формулою

$$|L_I| = \hbar\sqrt{I(I+1)} = \hbar\sqrt{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right)} = \hbar\sqrt{\frac{15}{4}}$$

Ядерний спін L_I повинен взаємодіяти з сумарним спін-орбітальним моментом електрона L_j, утворюючи при цьому повний момент L_F

$$\vec{L}_F = \vec{L}_j + \vec{L}_I \qquad (9.36)$$

$$L_{zF} = \hbar\, m_F \qquad (9.37)$$

Нове квантове число F , що характеризує модуль повного моменту кількості руху $|L_F|$, визначається нерівністю

$$|\, j\text{-I}\,| \le F \le j + \text{I}. \qquad (9.38)$$

Користуючись цією нерівністю розглянемо терми $3^2S_{1/2}$; $3^2P_{1/2;}$; $3^2P_{3/2}$, переходи між якими утворюють дублет D_1 і D_2.

Таким чином, терм $3^2S_{1/2}$ розщеплюється на два підтерми з квантовими числами F = 2 і 1; терм $3^2P_{1/2}$ - на два підтерми з F = 2 і 1; терм $3^2З_{3/2}$ - на 4 підтерми з квантовими числами F = 3; 2; 1; 0.

$$3\,^2S_{\frac{1}{2}};\ j = \frac{1}{2};\ I = \frac{3}{2};\ F = \frac{1}{2}+\frac{3}{2};\ \frac{1}{2}+\frac{3}{2}-1 = 2;\ 1$$

$$3\,^2P_{\frac{1}{2}};\ j = \frac{1}{2};\ I = \frac{3}{2};\ F = 2;\ 1$$

$$3\,^2P_{\frac{3}{2}};\ j = \frac{3}{2};\ I = \frac{3}{2};\ F = 3;\ 2;\ 1;\ 0$$

Ця система термів зображена на схематичній діаграмі на рис. 9.8. Правило відбору для квантового числа F подібне до правил відбору магнітного квантового числа

$$\Delta F = 0\ ;\ \pm 1. \qquad (9.39)$$

Застосування цього правила відбору до переходів між термами атома натрію, як це показано на рис. 9.8, дає 10 окремих ліній. Перша лінія дублета D_1 розпадається на 4 окремих лінії, а друга лінія дублета

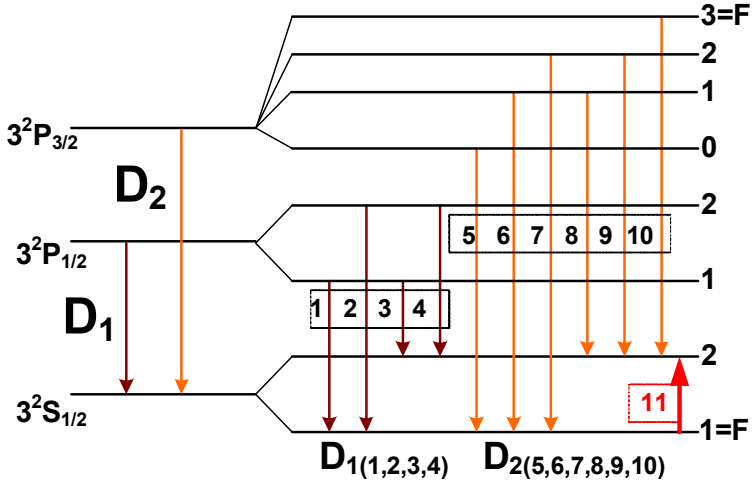


Рис.9.8. Схема рівнів атома Na з урахуванням впливу ядерного спіну.

де $2\pi r\sin\theta d\theta = dv$ - об'єм трубки зі струмом. З умови нормування:

$$\int 2\pi r\sin\theta d\sigma\left|\psi_{n\ell m}\right|^2 = \int\left|\psi_{n\ell m}\right|^2 dv = 1 \qquad (16.9)$$

Тоді

$$\mu_{\ell z} = \frac{e\hbar}{2m_0 c} m_\ell . \qquad (16.10)$$

У попередніх главах було показано, що без урахування релятивістських поправок взаємний зв'язок між магнітним і власним кутовим моментами мікрочастинок описується за допомогою гіромагнітних факторів - відношень магнітного моменту частинки до її механічного моменту. ***Атомні гіромагнітні фактори або g-фактори називаються множниками Ланде.*** Вони характеризують розщеплення енергетичних рівнів атома в магнітному полі в одиницях $\mu_B B$ тому називаються ще й факторами спектроскопічного розщеплення. Розрізняють три фактори Ланде для електронів: g_L для орбітального (кутового) моменту, g_S для спіна й g_J для повного (сумарного) моменту кількості руху електрона у атомі. Для орбітального моменту $g_L = 1$, для спінового - $g_s = 2$. Множник Ланде для сумарного моменту електрона g_J треба знаходити за формулою, що буде доведена нижче.

16.2. Сумарний магнітний момент кількості руху. Множник Ланде

Розглянемо випадок нормального (рассел-саудерівського) зв'язку. Сумарний кутовий момент $\vec{L}_j$ є векторною сумою спінового $\vec{L}_S$ і орбітального $\vec{L}_\ell$ моментів

$$\vec{L}_j = \vec{L}_\ell + \vec{L}_s \ . \qquad (16.11)$$

Його абсолютна величина визначається формулою

$$\left|L_j\right| = \hbar\sqrt{j(j+1)} \ , \qquad (16.12)$$

а проекція на будь-яку вісь z

$$L_{jz} = m_j\hbar, \qquad (16.13)$$

де

$$m_j = \pm j;\ \pm(j-1);\ \pm(j-2);....;(j-N) > 0 \qquad (16.14)$$