

Глава 13

СПИН

- § 13.1 Спин. Спинови матрици и функции
Опит на Щерн и Герлах и дублетни линии; магнитно и електрично взаимодействие; спин; аналогия между моментите; оператори и матрици; пълен набор; спинови функции; спинори. 323
- § 13.2. Събиране на моменти на импулса в квантовата механика
Събиране на класически моменти; максимална сума на два квантови момента; минимална сума; векторни диаграми; правило за събиране на моментите на импулса. 328
- § 13.3. Пълен момент на електрона
Сума на моментите; пълно квантово число j , пълно магнитно число j_z , квантови числа на електрон; спектрален терм; s - и p -електрони; векторни диаграми; прецесия на векторите. 331
- § 13.4. Понятие за LS - и JJ -връзка
Събиране на моментите им; JJ - и LS -връзка; векторни диаграми; спин-орбитално взаимодействие на p - и d -електрон; LS -връзка; квантови числа и термове; векторни диаграми. 334

ДОПЪЛНИТЕЛНА ЛИТЕРАТУРА

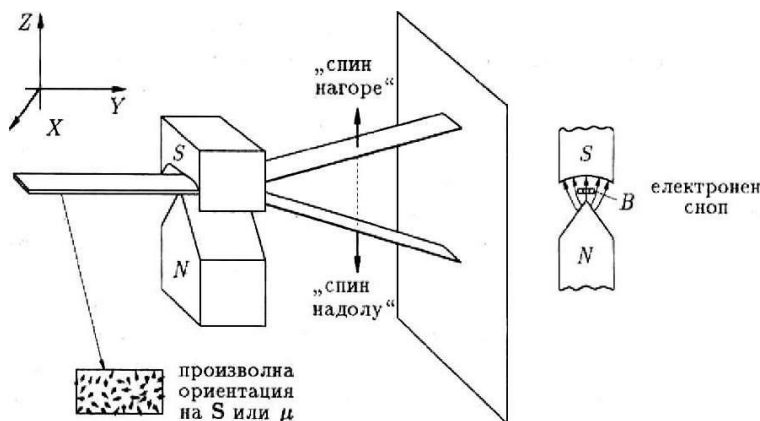
1. Блохинцев, Д., Основы квантовой механики, Москва, Высшая школа, 1963, § 8, 12.
2. Борн, М., Атомная физика. Москва, Мир, 1965, гл. VI, § 4.
3. Greiner, W., Quantum Mechanics, An Introduction, Vol. 1, Springer-Verlag, 1989, ch. 12.

§ 13.1. СПИН. СПИНОВИ МАТРИЦИ И ФУНКЦИИ

Електрон с орбитален момент \mathbf{L} има магнитен диполен момент $\boldsymbol{\mu}$ (вж.

§ 14.1). Благодарение на $\boldsymbol{\mu}$ електронът взаимодейства с магнитно поле.

Електрон с нулев орбитален момент $L = 0$, т.е. $l = 0$, не взаимодейства с магнитно поле. Отнася се както за свободен електрон, така и за електрон в атом в s -състояние. През 1922 г. Щерн (Stern) и Герлах (Gerlach) провеждат експеримент, резултатите от който не съвпадат с очакваните. В опитната постановка (фиг. 13-1) сноп от атоми на Ag се пропуска през нееднородно магнитно поле. Външният електрон на атома е в s -състояние. Неговият орбитален момент е нула (сумарният орбитален момент на другите електрони от запълнени подслоеве е нула (гл. 15)). След преминаването на снопа през нееднородно магнитно поле върху екрана се наблюдават две ярки разделени ивици. Обяснението не може да бъде с познатите ни методи на квантовата механика. Ясно е, че нещо не е отчетено.



Фиг. 13-1. Експеримент на Щерн – Герлах (горе S е южният полюс (South) на магнита, а долу S е спинът).

Още един експериментален факт потвърждава това съмнение. Чувствителната апаратура показва, че много от спектралните линии са дублетни. Вместо линията на Лайман наблюдаваме двойна линия. Преходът от първото възбудено ниво на Na към основното ($3p \Rightarrow 3s$; фиг. 12-9) води не до една линия, а до известния жълт дублет от две близки спектрални линии: 5890 \AA и 5896 \AA . Разстоянието между тях $\Delta\lambda$ е много малко в сравнение с дължината на вълната λ , т.е. $\Delta\lambda / \lambda \approx 10^{-3}$. Отново възниква съмнение, че нещо не сме отчели. При получаване на енергетичните нива на H (гл. 12) отчетохме електростатичното взаимодействие на ядрото с електрона, но не и магнитното. Отношението на енергията на взаимодействие на електричното и магнитното поле с електрона е от порядъка на $v/c \approx 10^{-3}$ (v е скоростта на електрона), т.е. от порядъка на $\Delta\lambda / \lambda$. Логично е да предположим, че разцепването на линиите се дължи на магнитно взаимодействие.

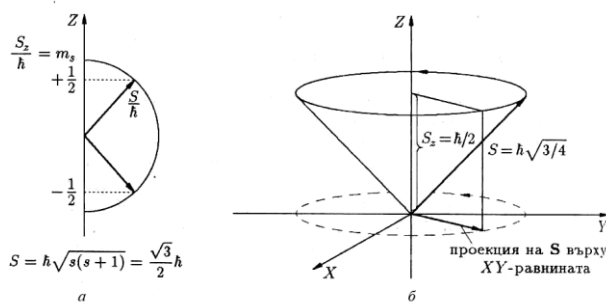
Ефектът на Щерн и Герлах и дублетните линии могат да се обяснят, ако електронът в s -състояние притежава механичен момент на импулса. Гаудсмит (Goudsmit) и Уленбек (Uhlenbeck) през 1925 г. издигат хипотезата, че електронът освен орбиталния момент L има и *собствен*

механичен момент \mathbf{S} . Картината е аналогична на движението на Земята – тя има орбитален момент поради обикалянето около Слънцето и собствен момент поради въртенето ѝ около оста си. Това е само качествена представа за *собствения момент на електрона, който се нарича спин*. Спинът е квантова величина, която няма класически аналог.

Собственият момент на импулса на електрона е вътрешна негова същност. Той не може да му бъде отнет, така както не може и неговият заряд e . Тази вътрешна характеристика има векторен характер – може да заема различни ориентации. Като имаме предвид експеримента на Щерн – Герлах, спинът може да има две проекции върху Z . Спинът е механичен момент на импулса. Затова неговото математическо описание е еквивалентно на формализма на орбиталния момент. Големината му се определя от число, *аналогично на орбиталното l – това квантово число s се нарича спиново*. Броят на проекциите на \mathbf{L} е равен на $2l + 1$. Следователно, като отчетем резултата от експеримента на Щерн – Герлах, за броя на проекциите получаваме $2s + 1 = 2$. Оттук определяме *спиновото число $s = 1/2$* . За разлика от орбиталното число l , което е цяло число, спиновото е полуцяло. (Въобще от равенството $2a + 1 = k$ е очевидно, че при нечетно k (нечетен брой проекции) числото a е цяло, а при четно k (четен брой проекции) a е полуцяло.) Проекциите се определят от магнитното спиново число m_s (аналог на магнитното орбитално число). То приема стойности от $-s$ до $+s$ през единица, т.е. $m_s = \pm 1/2$. За големината на спина и проекциите му върху оста Z можем да запишем

$$S = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{3}, \quad S_z = m_s \hbar = \pm \frac{\hbar}{2}. \quad (13.1)$$

Двете възможни ориентации на спина са показани на фиг. 13-2а. На спина



Фиг. 13-2. Векторна диаграма (а) и векторна интерпретация на спина на електрона (б). Възможни са две ориентации на спина; големината на спина S и проекцията S_z са определени, а S_x и S_y приемат различни стойности.

съпоставяме оператора на $\hat{\mathbf{S}}$, който има три компоненти: \hat{S}_x , \hat{S}_y и \hat{S}_z .

Аналогията между спина и орбиталния момент ни позволява да запишем следното:

Орбитален момент**Спинов момент**

$$\hat{\mathbf{L}} (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$$

$$\hat{\mathbf{S}} (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$$

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

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

l – орбитално квантово число

s – спиново квантово число

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

$$s = 1/2$$

$$L_z = m\hbar$$

$$S_z = m_s\hbar$$

m – магнитно квантово число

m_s – магнитно спиново кв. число

$$m = 0, \pm 1, \pm 2$$

$$m_s = \pm 1/2$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_{x_j}] = 0, \quad x_j = x, y, z$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_{x_j}] = 0, \quad x_j = x, y, z$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$$

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_x$$

Според тази аналогия операторът на спина има една собствена стойност $\hbar\sqrt{3}/2$, а операторът на z -компонентата на спина има две собствени стойности – $\hbar/2$ и $-\hbar/2$. Операторът \hat{S}_z в собствено представяне (вж. § 7.7) има следния вид:

$$\hat{S}_z = \|S_z\| \begin{vmatrix} \hbar/2 & 0 \\ 0 & -\hbar/2 \end{vmatrix}. \quad (13.2)$$

В същото S_z -представяне операторите \hat{S}_x и \hat{S}_y се записват, както следва:

$$\hat{S}_x = \|S_x\| \begin{vmatrix} 0 & \hbar/2 \\ \hbar/2 & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{S}_y = \|S_y\| \begin{vmatrix} 0 & -i\hbar/2 \\ i\hbar/2 & 0 \end{vmatrix}. \quad (13.3)$$

Вместо тези матрици често се използват матриците $\|\sigma_x\|$, $\|\sigma_y\|$ и $\|\sigma_z\|$ свързани със съответните оператори по следния начин:

$$\hat{S}_{x_j} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_{x_j}, \quad x_j = x, y, z. \quad (13.4)$$

От сравняването на (13.4) с (13.2) и (13.3) за тези матрици получаваме

$$\hat{\sigma}_x = \|\sigma_x\| = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \|\sigma_y\| = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \|\sigma_z\| = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}. \quad (13.5)$$

Те се наричат матрици на Паули.

Досега описвахме състоянието на електрона с вълновата функция $\psi_{nlm}(x, y, z)$, т.е. с трите величини E , L и L_z . Откритието на S показва, че електронът има четвърта степен на свобода. Състоянието му се характеризира с четири величини E , L , L_z и S_z , съответно с квантови числа n , l , m и m_s . Те образуват пълен набор от физичните величини. Спинът S се изразява еднозначно чрез z -проекцията S_z (това не е така за орбиталния момент) и задаването на S_z определя S (спиновото състояние). Вълновата функция зависи от още един аргумент, а именно от ориентацията на спина ($S_z = -\hbar/2$):

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \psi(x, y, z, \hbar/2) = \psi_{nlm}(x, y, z) X_+(S_z), \\ \psi_2 &= \psi(x, y, z, -\hbar/2) = \psi_{nlm}(x, y, z) X_-(S_z).\end{aligned}\quad (13.9)$$

Функциите $X_{\pm}(S_z)$ са собствени функции на оператора \hat{S}_z :

$$\begin{aligned}\hat{S}_z X(S_z) &= m_s \hbar X(S_z), \\ m_s = 1/2, \quad S_z = \hbar/2, \quad X(S_z) &= X_+(S_z), \\ m_s = -1/2, \quad S_z = -\hbar/2, \quad X(S_z) &= X_-(S_z).\end{aligned}\quad (13.10)$$

Ако електронът е в състояние, което се описва с ψ_1 , вероятността да измерим спин $S_z = \hbar/2$ е единица, а спин $S_z = -\hbar/2$ – нула. Като тъй като функцията $\psi_{nlm}(x, y, z)$ е нормирана, лесно получаваме

$$\begin{aligned}W\left(S_z = +\frac{\hbar}{2}\right) &= \left|X_+\left(\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dV = \left|X_+\left(\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2 \cdot 1 = 1, \\ W\left(S_z = -\frac{\hbar}{2}\right) &= \left|X_+\left(-\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dV = \left|X_+\left(-\frac{\hbar}{2}\right)\right|^2 \cdot 1 = 0.\end{aligned}\quad (13.11)$$

Това (с аналогични разсъждения за X_-) дава възможност да запишем

$$\begin{aligned}X_+\left(+\frac{\hbar}{2}\right) &= 1, \quad X_+\left(-\frac{\hbar}{2}\right) = 0, \\ X_-\left(+\frac{\hbar}{2}\right) &= 0, \quad X_-\left(-\frac{\hbar}{2}\right) = 1.\end{aligned}\quad (13.12)$$

Собствените функции $X_+(S_z)$ и $X_-(S_z)$ на оператора \hat{S}_z могат да се използват като базис, включително и за представяне на самите спинови функции. При такъв базис за $X_+(S_z)$ и $X_-(S_z)$ имаме (вж. § 7.1):

$$\begin{aligned} X_+(S_z) &= \sum_k C_k X_k(S_z) = 1 \cdot X_+(S_z) + 0 \cdot X_-(S_z), \\ X_-(S_z) &= \sum_k C_k X_k(S_z) = 0 \cdot X_+(S_z) + 1 \cdot X_-(S_z). \end{aligned} \quad (13.13)$$

Функциите $X_+(S_z)$ и $X_-(S_z)$ в S_z -представяне се записват във вида:

$$\begin{aligned} X_+(S_z) &= \sum_k C_k X_k(S_z) = 1 \cdot X_+(S_z) + 0 \cdot X_-(S_z), \\ X_-(S_z) &= \sum_k C_k X_k(S_z) = 0 \cdot X_+(S_z) + 1 \cdot X_-(S_z). \end{aligned} \quad (13.14)$$

Често те се записват във формата на матриците на Паули (13.5)

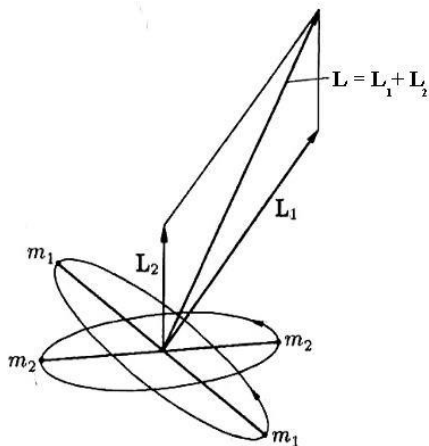
$$\|X_+(S_z)\| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \|X_-(S_z)\| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (13.15)$$

и в такъв вид се наричат *спинори*.

§ 13.2. СЪБИРАНЕ НА МОМЕНТИ НА ИМПУЛСА В КВАНТОВАТА МЕХАНИКА

Електронът има два механични момента – \mathbf{L} и \mathbf{S} . Естествен е въпросът за неговия пълен момент като сума от двата. При сумирането на два момента поради техния квантов характер (тяхното пространствено квантуване) не можем да използваме правилото за събиране на два вектора от класическата механика. Затова най-напред ще установим правилата за събиране на два орбитални момента \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 в квантовата механика.

В класическата механика сумарният момент \mathbf{L} е векторна сума на \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 (фиг. 13-3). В квантовата механика векторите \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 могат да приемат само дискретни направления. В зависимост от ориентирането в пространството са различни по ориентация и големина и сумарните вектори \mathbf{L} . Всеки един от сумарните вектори \mathbf{L} не може да бъде произволно ориентиран, а ще има такива направления, при които



Фиг. 13-3. Класическо събиране на моменти на импулса. Събрани, двата вектора на моментите \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 дават резултантния вектор \mathbf{L} .

проекциите му върху оста Z са цели числа. И така събираме момента \mathbf{L}_1 с квантови числа l_1 и m_1 и момента \mathbf{L}_2 с квантови числа

l_2 и m_2 и очакваме да получим момента \mathbf{L} с квантови числа l и m :

$$\begin{aligned} l_1 : L_1 &= \sqrt{l_1(l_1+1)}, & L_{1z} &= m_1\hbar, & m_1 &= -l_1, -l_1+1, \dots, 0, \dots, l_1, \\ l_2 : L_2 &= \sqrt{l_2(l_2+1)}, & L_{2z} &= m_2\hbar, & m_2 &= -l_2, -l_2+1, \dots, 0, \dots, l_2, \\ l : L &= \sqrt{l(l+1)}, & L_z &= m\hbar, & m &= -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l. \end{aligned} \quad (13.16)$$

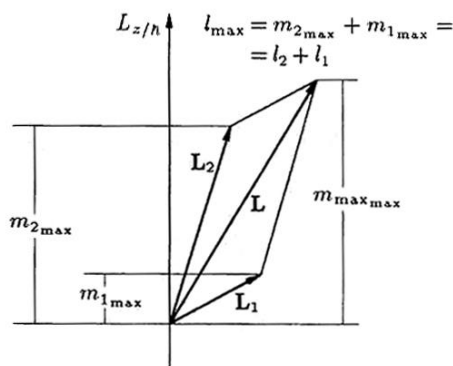
Да се опитаме да свържем неизвестните числа l и m с дадените l_1 , l_2 и m_1 , m_2 . Ще отбележим, че максимално възможната проекция на един орбитален момент с квантово число l е

$$L_{z_{\max}} = m_{\max}\hbar = l\hbar. \quad (13.17)$$

В зависимост от ориентацията на \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 се получават различни сумарни вектори. Да определим тези с максимална и с минимална големина \mathbf{L}_{\max} и \mathbf{L}_{\min} . Нека векторите \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 са ориентирани така, че имат максимални проекции върху Z . Ако тези проекции са с еднакви посоки, сумата $\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ определя максималния вектор \mathbf{L}_{\max} . Ако проекциите са с противоположни посоки, сумата $\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ определя минималния вектор \mathbf{L}_{\min} . Всяка комбинация от възможните ориентации на моментите \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 ще има сумарен вектор с големина между \mathbf{L}_{\max} и \mathbf{L}_{\min} .

Да намерим максимално възможната проекция на вектора \mathbf{L}_{\max} , т.е. $L_{\max z_{\max}}$, която е сума от максималните проекции $L_{1z_{\max}}$ и $L_{2z_{\max}}$ на векторите \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 (фиг. 13-4):

$$L_{\max z_{\max}} = L_{1z_{\max}} + L_{2z_{\max}}. \quad (13.18)$$



Фиг. 13-4. При сумиране на \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 , ориентирани така, че проекциите им върху Z да са максимални и с еднакви посоки, получаваме максималния сумарен момент \mathbf{L}_{\max} . Този момент с орбитално число $l_{\max} = l_1 + l_2$ може да има $2l_{\max} + 1$ ориентации спрямо Z .

Съгласно (13.18) тези проекции могат да се определят чрез орбиталните квантови числа:

$$L_{\max z_{\max}} = m_{\max} \hbar = l_{\max} \hbar, \quad L_{1z_{\max}} = m_{1\max} \hbar = l_1 \hbar, \quad L_{2z_{\max}} = m_{2\max} \hbar = l_2 \hbar. \quad (13.19)$$

След заместване на тези стойности в (13.19) получаваме

$$L_{\max z_{\max}} = l_{\max} \hbar = (l_1 + l_2) \hbar \Rightarrow l_{\max} = l_1 + l_2. \quad (13.20)$$

Резултантният вектор \mathbf{L}_{\max} е орбитален момент на импулса. Например той може да бъде ориентиран по $2l_{\max} + 1$ различни начина спрямо оста Z , а неговата големина е

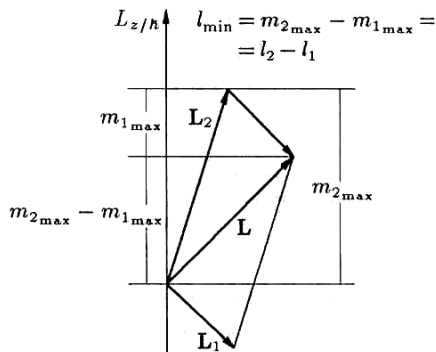
$$L_{\max} = \hbar \sqrt{l_{\max}(l_{\max} + 1)}, \quad l_{\max} = l_1 + l_2. \quad (13.21)$$

А сега да определим минималния сумарен вектор \mathbf{L}_{\min} , който се получава, когато \mathbf{L}_{\max} и \mathbf{L}_{\min} имат максимални, но противоположни проекции. Неговата максимална проекция $L_{\min z_{\max}}$ върху Z (фиг. 13-5) е

$$\begin{aligned} L_{\min z_{\max}} &= L_{1z_{\max}} + L_{2z_{\max}}, \\ l_{\min} \hbar &= m_{2\max} \hbar - m_{1\max} \hbar. \end{aligned} \quad (13.22)$$

Замествайки (13.19) в дясната част, определяме орбиталното квантово число l_{\min} на минималния сумарен орбитален момент

$$l_{\min} = l_2 - l_1. \quad (13.23)$$



Фиг. 13-5. При сумиране на \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 , ориентирани така, че проекциите им върху оста Z да са максимални и с различни посоки, получаваме минимално възможния сумарен момент \mathbf{L}_{\min} . \mathbf{L}_{\min} с орбитално число $l_{\min} = l_2 - l_1$ има $2l_{\min} + 1$ ориентации спрямо оста Z .

Ние избрахме $l_2 > l_1$ (вж. фиг. 13-5). Ако $l_1 > l_2$, вместо (13.23) ще получим $l_{\min} = l_1 - l_2$. Очевидно в общия случай ще запишем

$$l_{\min} = |l_2 - l_1|. \quad (13.24)$$

Комбинациите на другите възможни ориентации на \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 ни дават останалите сумарни моменти \mathbf{L} с орбитални числа l , чиито стойности са цели числа в интервала $l_{\min} \div l_{\max}$, т.е.

$$\begin{aligned} l &= l_1 - l_2, l_1 - l_2 + 1, l_1 - l_2 + 2, \dots, l_1 + l_2, \\ l &= l_2 - l_1, l_2 - l_1 + 1, l_2 - l_1 + 2, \dots, l_1 + l_2 \end{aligned} \quad (13.25)$$

При събиране на два квантовомеханични момента с орбитални числа l_1 и l_2 се получават $2l_{\min} + 1$ различни сумарни моменти. Броят им се определя от по-малкото орбитално число на събираемите. *При събиране на два квантови момента на импулса с числа l_1 и l_2 се получават различни моменти с орбитални квантови числа l , които приемат стойности*

$$|l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, |l_1 - l_2| + 2, \dots, l_1 + l_2. \quad (13.26)$$

Интегралите на движението са L^2, L_z, L_1^2 и L_2^2 . Стойностите L_x и L_y и на проекциите на \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 са неопределени. Векторът \mathbf{L} прецесира около оста Z (L и L_z са определени), \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 прецесират около \mathbf{L} (L_1 и L_2 са определени, но проекции им не са).

§ 13.3. ПЪЛЕН МОМЕНТ НА ЕЛЕКТРОНА

Електронът има орбитален момент \mathbf{L} и спинов \mathbf{S} . От събирането им се получава пълният момент на импулса, който се означава с \mathbf{J} :

$$\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}. \quad (13.27)$$

Съгласно правилото за събиране на моменти пълният момент е

$$J = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (13.28)$$

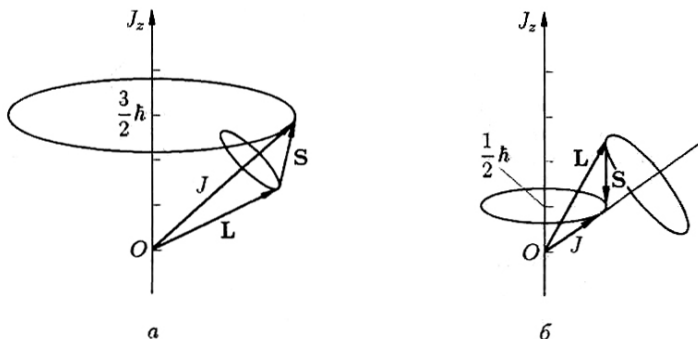
и числото j , което се нарича пълно квантово число, приема стойности от $|l - s|$ до $l + s$ през единица, т.е.

$$\begin{aligned} j &= 1/2, \quad l = 0, \\ j_1 &= l - 1/2, \quad j_2 = l + 1/2, \quad l \neq 0. \end{aligned} \quad (13.29)$$

Случаят $l = 0$ е тривиален – просто няма сумиране (единият от векторите е нула). В общия случай получаваме два различни пълни момента със съответните квантови числа

$$\begin{aligned} J_2 &= \hbar \sqrt{j_2(j_2+1)}, \quad j_2 = l + 1/2, \\ J_1 &= \hbar \sqrt{j_1(j_1+1)}, \quad j_1 = l - 1/2. \end{aligned} \quad (13.30)$$

При получаване на J_1 компонентите L_z и S_z на векторите \mathbf{L} и \mathbf{S} са с противоположни посоки, а при J_2 – с еднакви посоки (фиг. 13-6). В този смисъл се казва, че векторите \mathbf{L} и \mathbf{S} са паралелни (фиг. 13-6a) и антипаралелни (фиг. 13-6б).



Фиг. 13-6. Пълният момент на електрона има две стойности: а) J_2 (при $j_2 = l + 1/2$), когато \mathbf{L} и \mathbf{S} са паралелни; б) J_1 (при $j_1 = l - 1/2$), когато \mathbf{L} и \mathbf{S} са антипаралелни.

Строго се показва, че J , J_z , L и S_z са интегрални на движението. От векторната диаграма на фиг. 13-7 се вижда, че те са постоянни.

Проекциите на пълния момент подобно на тези на орбиталния и на спиновия момент се определят от едно число, което се нарича пълно магнитно квантово число и се означава с m_j :

$$J_z = m_j \hbar. \quad (13.31)$$

Стойности на m_j са от $-j$ до $+j$ през единица. За m_{j_1} и m_{j_2} те са (13.29):

$$\begin{aligned} m_{j_1} &= -\left(l - \frac{1}{2}\right), -\left(l - \frac{1}{2}\right) + 1, \dots, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \left(l - \frac{1}{2}\right), \\ m_{j_2} &= -\left(l + \frac{1}{2}\right), -\left(l + \frac{1}{2}\right) + 1, \dots, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \left(l + \frac{1}{2}\right). \end{aligned} \quad (13.32)$$

Ще отбележим, че пълният момент на един електрон е полуцял и затова той няма нулева проекция подобно на неговия спинов момент.

Кратко обобщение на квантовите числа, характеризиращи електрона във Н, като са използвани последните две глави, е представено в табл. 13-1.

Таблица. 13-1

Означение	Название на квант. число	Стойности	Характеризира величината	Зависимост на величината
n	главно	1, 2, 3, ...	E	$E_n = -R/n^2$
l	орбитално	0, 1, 2, ..., $n-1$	L	$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$
m	магнитно	$-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l$	L_z	$L_z = m\hbar$
s	спиново	$\frac{1}{2}$	S	$S = \hbar\sqrt{s(s+1)}$
m_s	магнитно спиново	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	S_z	$S_z = m_s\hbar$
j	пълно	$l - \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}$	J	$J = \hbar\sqrt{j(j+1)}$
j_s	пълно магнитно	$-j, -j+1, \dots, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, j$	J_z	$J_z = m_j\hbar$

В спектроскопията състоянието на електрона се означава с т. нар. термове, които имат следния вид:

$${}^{2s+1}L_j. \quad (13.33)$$

Тук L е буквеното означение на орбиталното число: S, P, D, F и т.н. Произходът на буквите е спектроскопичен. При анализа на водородния спектър видяхме, че преходите към фиксирано ниво дават серия от линии. Подобни серии са наблюдавани и за други елементи преди създаване на квантовата механика. Сериите получили названия: главна p (principal), дифузна d (diffuse), рязка s (sharp), фундаментална f (fundamental) и т.н. С развитието на квантовата механика се оказва, че сериите съответстват на преходи към състояния с орбитално число: $s - 0, p - 1, d - 2, f - 3$ и т.н. Числото $2s+1$ в терма показва мултиплетността на енергетичното ниво.

А сега ще намерим пълния момент за електрон в състояние с $l = 0$ и $l = 1$. За състоянието с $l = 0$ квантовите числа и моментите са:

$$l=0, \quad s=\frac{1}{2}, \quad j=\frac{1}{2}, \quad m_j = \pm\frac{1}{2}, \quad (13.34)$$

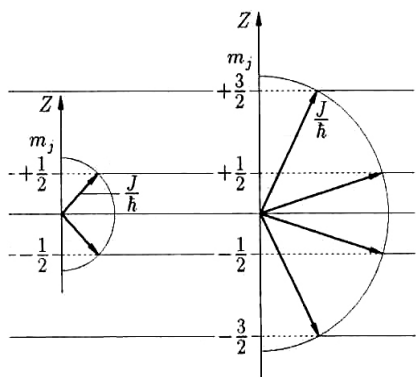
$$L=0, \quad S=\frac{\hbar}{2}\sqrt{3}, \quad J=\frac{\hbar}{2}\sqrt{3}, \quad J_z = \pm\frac{\hbar}{2}.$$

При $L=0$ векторната диаграма не се различава от тази на фиг. 13-2, тъй като пълният момент съвпада със спиновия. За $L=0$ имаме

$$l=1, \quad s=\frac{1}{2}, \quad j_1=\frac{1}{2}, \quad j_2=\frac{3}{2}, \quad m_{j_1} = \pm\frac{1}{2}, \quad m_{j_2} = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \quad (13.35)$$

$$L=\hbar\sqrt{3}, \quad S=\frac{\hbar\sqrt{3}}{2}, \quad J_1=\frac{\hbar\sqrt{3}}{2}, \quad J_2=\frac{\hbar\sqrt{5}}{2}, \quad J_{1z} = \pm\frac{\hbar}{2}, \quad J_{2z} = \pm\frac{\hbar}{2}, \pm\frac{3\hbar}{2}.$$

Термовете за състоянията с квантови числа j_1 и j_2 са ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$. Векторните диаграми на двата терма са показани на фиг. 13-7. И двата



Фиг. 13-7. Векторните диаграми на пълния момент на термовете ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$.

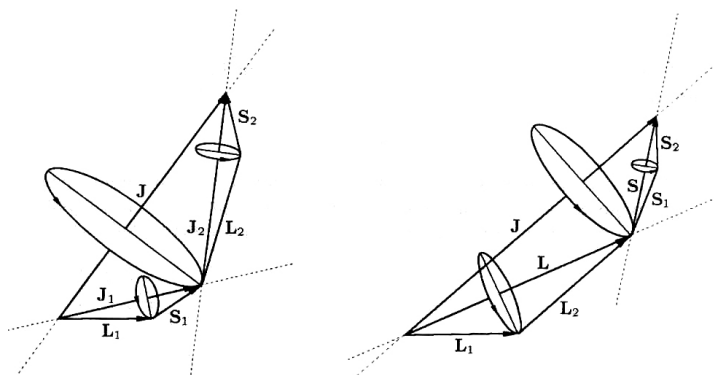
пълни момента \mathbf{J}_1 и \mathbf{J}_2 са полуцели и нямат нулева проекция.

§ 13.4. ПОНЯТИЕ ЗА LS - И JJ -ВРЪЗКА

Атомите като правило имат повече от един електрон. Естествен е въпросът за пълния момент на многоелектронен атом. Да започнем с атома на He с два електрона. Механичните моменти са четири: $\mathbf{L}_1, \mathbf{S}_1$ на единия електрон и $\mathbf{L}_2, \mathbf{S}_2$ на другия. Сумата им определя пълния момент на двата електрона. В класическата механика сумирането на моментите не зависи от реда на събирането. В квантовата механика поради тяхното пространствено квантуване резултатът зависи от реда. Редът се определя от взаимодействието между електроните. Ако енергията на взаимодействие е малка, орбиталното движение на всеки един от електроните практически е несмутено от другия и се разглежда като самостоятелно. Тогава се събират орбиталният и спиновият момент на всеки от електроните и общият момент е сума от пълните им моменти:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{L}_1 + \mathbf{S}_1 &= \mathbf{J}_1 \\ \mathbf{L}_2 + \mathbf{S}_2 &= \mathbf{J}_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = \mathbf{J}_a. \quad (13.36)$$

Такъв вид взаимодействие се нарича JJ -връзка – фиг. 13-8a. Електроните запазват своята самостоятелност и векторите \mathbf{L}_i и \mathbf{S}_i за всеки



а

б

Фиг. 13-8. Схема на: а) JJ -връзка; б) LS -връзка.

един от тях прецесират около съответния пълен момент \mathbf{J}_i . От своя страна пълните им моменти прецесират около оста Z (не е показано на фигурата). Сумарният пълен момент \mathbf{J} и неговата z -компонента J_z , както и $\mathbf{L}_i, \mathbf{S}_i$ и \mathbf{J}_i са интегрални на движението.

Когато взаимодействието между два електрона е много силно, орбиталните и спиновите им моменти се обединяват поотделно в съответно сумарни вектори на орбиталния момент \mathbf{L} и на спиновия момент \mathbf{S} и тогава последните се сумират и образуват пълния момент на системата:

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 = \mathbf{L}_a \\ \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_a \end{array} \right\} \Rightarrow \mathbf{L}_a + \mathbf{S}_a = \mathbf{J}_a. \quad (13.37)$$

Това взаимодействие се нарича LS -връзка и е показано на фиг. 13-9б. Векторите \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 прецесират около \mathbf{L} , а спиновите моменти – около \mathbf{S} . От своя страна \mathbf{L} и \mathbf{S} прецесират около \mathbf{J} , който пък прецесира около оста Z . Както при JJ -връзката, тук \mathbf{L} и L_z са интегрални на движението. Тази връзка носи имената на нейните откриватели Ръсел – Саундърс (Russel – Saunders) Началото и средата на периодичната система се описват добре от LS -взаимодействието, а краят – от JJ -връзката. При преминаване от средата към по-тежките елементи енергетичните нива заемат положение, междинно от предсказаното от LS - и JJ -връзките. При по-тежките елементи разположението на нивата, предсказано от LS -връзката, започва да не съответства на експериментално измерени резултати и LS -връзката за тях става неадекватна.

Ще разгледаме LS -връзката между два електрона – единия в p -състояние, а другия в n -състояние. От сумирането на двата момента \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 с квантови числа

$$l_1 = 1 \text{ и } l_2 = 2, \quad (13.38)$$

съгласно правилото за събиране на моменти (13.27) се получава орбитален момент със следните орбитални числа l :

$$\begin{aligned} l &= l_2 - l_1, l_2 - l_1 + 1, \dots, l_1 + l_2, \\ L &= 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (13.39)$$

Аналогично от сумирането на спиновите моменти със спинови $s_1 = s_2 = 1/2$ се получава спин S със спиново число s :

$$s = 0, 1. \quad (13.40)$$

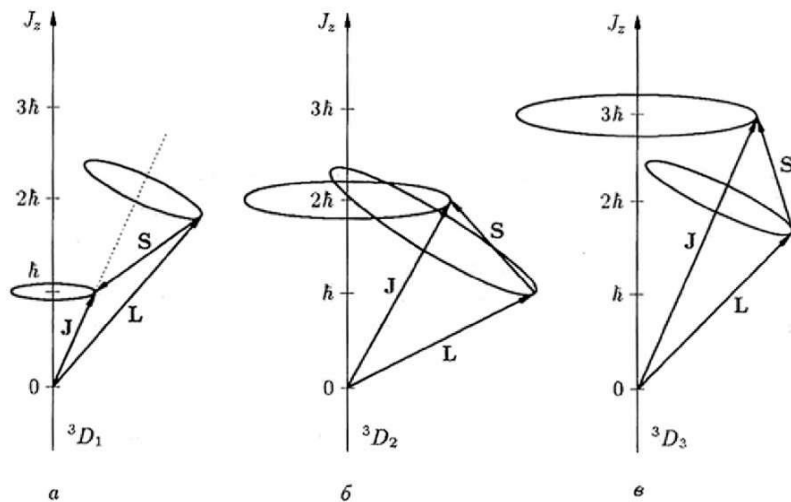
Пълното квантово число j на пълния момент J съгласно прави-лото за събиране на механични моменти, а именно орбитален с квантово число l и спинов с квантово число s , приема следните стойности:

$$s=0 \begin{cases} l=1, j=1, \\ l=2, j=2, \\ l=3, j=3, \end{cases} \quad s=1 \begin{cases} l=1, j=0, 1, 2, \\ l=2, j=1, 2, 3, \\ l=3, j=2, 3, 4. \end{cases} \quad (13.41)$$

Получават се общо 12 терма:

$$s=0 \rightarrow {}^1P_1, {}^1D_2, {}^1F_1, \quad s=1 \rightarrow \begin{cases} {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, \\ {}^3D_1, {}^3D_2, {}^3D_3, \\ {}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4. \end{cases} \quad (13.42)$$

На фиг. 13-9 е показана векторна интерпретация на LS -връзката между два електрона, чиито термове са ${}^3D_1, {}^3D_2, {}^3D_3$.



Фиг. 13-9. Векторен модел на LS -връзката за термовете ${}^3D_1, {}^3D_2, {}^3D_3$ на два електрона.

Ще отбележим, че на фигурата термовете 3D_1 и 3D_3 са получени при една и съща ориентация на \mathbf{L} ($m = 2$), а 3D_2 – при друга ориентация на \mathbf{L} (с $m = 1$). Термът 3D_2 може да се получи и при $m = 2$ - тогава векторът на спина има нулева проекция, т.е. $m_s = 0$.

РЕЗЮМЕ

За да обяснят опита на Щерн и Герлах и наличието на дублетни линии в спектъра на атомите, Уленбек и Гаудсмит издигат хипотезата за

собствен механичен момент на електрона, наречен спин. Спинът е квантова характеристика, която няма класически аналог.

Всички квантовомеханични моменти на импулса се подчиняват на едни и същи закони и се описват с еднакъв математически формализъм. Тяхната големина и тази на проекциите им се определят от квантови числа. За спина те са спиновото квантово число $s=1/2$ и магнитното спиново число $m_s = \pm 1/2$. По подобие на познатия ни орбитален момент за големината на спиновия момент и за проекцията му имаме

$$S = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} = \frac{\hbar}{2}\sqrt{3}, \quad S_z = m_s\hbar = \pm\frac{\hbar}{2}.$$

Спинът се описва с операторите на квадрата на спина S^2 и на проекциите му \hat{S}_x , \hat{S}_y и \hat{S}_z . Прието е \hat{S}_x , \hat{S}_y и \hat{S}_z да се дават в S_z -представяне (двуколонни матрици). Тези матрици, разделени на $\hbar/2$, определят матриците на Паули $\|\hat{\sigma}_{x_j}\|$:

$$\hat{S}_{x_j} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_{x_j}, \quad x_j = x, y, z.$$

Спиновото състояние напълно се определя от собствените функции $X_+(S_z)$ и $X_-(S_z)$ на оператора \hat{S}_z . В S_z -представяне тези функции, които се задават с едноколонни матрици, се записват във формата на матриците на Паули и в такъв вид се наричат спинори.

При сумирането на два момента с квантови числа l_1 и l_2 се получават сумарни моменти на импулса с квантови числа l , които приемат стойности

$$|l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, |l_1 - l_2| + 2, \dots, l_1 + l_2.$$

Това е правилото за събиране на механични моменти в квантовата механика. От събирането на орбиталния момент \mathbf{L} и на спиновия момент \mathbf{S} на електрона се получава неговият пълнен момент \mathbf{J} , чиито големина и проекция J_z се определят от пълното квантово число j и от пълното магнитно число m_j :

$$J = \hbar\sqrt{j(j+1)}, \quad J_z = m_j\hbar.$$

В спектроскопията състоянието на електрона се означава с т. нар. термове, които имат вида ${}^{2s+1}L_j$, където L е буквеното означение на орбиталното квантово число: S, P, D, F и т.н., а $2s+1$ определя мултиплетността на енергетичните нива.

Пълният момент на електроните зависи от взаимодействието им. При малка енергия на взаимодействие електроните се разглеждат като самостоятелни и се събират орбиталният и спиновият момент на всеки електрон, а общият момент е сума от пълните моменти. Взаимодействието се нарича JJ -връзка. Тя е характерна в края на Периодичната система.

Когато взаимодействието между електроните е силно, орбиталните и спиновите им моменти се обединяват поотделно в сумарни вектори, наречени орбитален момент \mathbf{L} и спинов момент \mathbf{S} на атома. Това взаимодействие се нарича LS -връзка. Тя преобладава в началото и в средата на Менделеевата таблица.

ВЪПРОСИ

1. Какво е спин?
2. Защо от опита на Щерн и Герлах правим заключението, че спинът на електрона е полуцял?
3. Какви стойности приемат спиновото и магнитното спиново число?
4. Колко са ориентации на вектора на спина и каква е големината му?
5. Какъв е операторът S_z в собствено представяне?
6. Защо \mathbf{L} и \mathbf{S} имат аналогично поведение?
7. Как се събират моментите на импулса в квантовата механика?
8. Какво е пълнен момент и какви са стойностите на пълното число?
9. По какво се различават ориентациите на векторите на пълния момент и на орбиталния момент?
10. Какъв е векторният модел на пълния момент?
11. Кои квантови числа използваме за състоянието на електрона в атома и кои физични величини определят те?
12. Какво е спектрален терм и какъв е смисълът на означенията в него?
13. По какво се различават JJ -връзката и LS -връзката?

ЗАДАЧИ

1. Определете ъглите, които сключва векторът на спина \mathbf{S} с оста Z .
2. За d -електрона в едноелектронен атом определете:
 - а) квантовите числа l , s и j ;
 - б) \mathbf{L} , \mathbf{S} и \mathbf{J} и постройте векторните им диаграми на моментите;
 - в) ъглите между векторите \mathbf{L} и \mathbf{S} .
3. За терма $D_{5/2}$ намерете възможните стойности на m_j и J_z . Може ли спиновото число на този терм да е $s = 1/2$, $s = 0$?
4. За s -електрон и p -електрон определете спектралните термове при LS -връзка и постройте векторните диаграми на \mathbf{S} , \mathbf{L} и \mathbf{J} .
5. Какви стойности може да приема l за три p -електрона?
6. Докажете, че $\mathbf{LS} = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$.