Первая побочная (диффузная) серия возникает в результате переходов валентного электрона из различных d-состояний на наиболее глубокий p-уровень, вторая побочная (резкая) — из

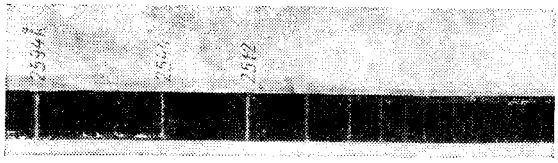

Рис. 62

различных s-состояний на тот же самый глубокий p-уровень. Оправдание названий «диффузная» и «резкая» будет дано в § 40.

ЗАДАЧИ

1. Будут ли в принципе одинаковы спектральные линии атомов, ядра которых имеют одинаковые заряды, но отличаются размерами и формой?

Решение. Спектры будут несколько (хотя и очень мало) отличаться друг от друга, так как по волновой механике поведение электрона определяется волновым уравнением во всем пространстве, где существует силовое поле.

2. Для лития значение терма $2p$, вычисленное из пределов побочных серий, равно $2p = 28\,581{,}4$ см$^{-1}$. Длины волн линий $2p - 3d$ и $3d - 4f$ равны соответственно $\lambda_1 = 6103{,}77$ Å и $\lambda_2 = 18\,697{,}0$ Å. Вычислить длину волны $2p - 4f$.

Решение. Спектроскопические волновые числа линий $2p - 3d$ и $3d - 4f$ равны соответственно

$$1/\lambda_1 = \bar{\nu}_1 = 16\,383{,}3 \text{ см}^{-1}, \quad 1/\lambda_2 = \bar{\nu}_2 = 5\,348{,}4 \text{ см}^{-1}.$$

Отсюда $3d = 2p - \bar{\nu}_1 = 12\,198{,}1$ см$^{-1}$, $4f = 3d - \bar{\nu}_2 = 6849{,}7$ см$^{-1}$; $2p - 4f = 21\,731{,}7$ см$^{-1}$, $\lambda = 4602{,}8$ Å.

§ 35. Магнетизм атомов

1. Со времени Ампера (1775—1836) магнетизм был сведен к *электрическим токам*, которые, по его представлениям, циркулируют внутри мельчайших частиц вещества (атомов и молекул). Природа этих токов была установлена с появлением электронных представлений о строении вещества и теории Бора. Считалось, что *амперовы молекулярные токи* создаются электронами, вращающимися вокруг ядра атома. Однако классическая физика до введения квантовых представлений была не в состоянии объяснить не только движение электронов вокруг ядра, но и сам факт существования атомов. Методами статистической физики было строго показано, что *с классической точки зрения в установившемся состоянии вещество не может быть намагничено, т. е. не может иметь отличный от нуля маг-*

нитный момент (Бор, Лоренц, Ван-Лёвен; см. т. III, § 75). Это не значит, что его нельзя намагнитить вообще. Электрические заряды можно привести во вращение, т. е. возбудить в веществе круговые токи. А в таком случае появится магнитный момент, т. е. намагничивание вещества. Смысл приведенного утверждения состоит в том, что *если намагниченное вещество предоставить самому себе, поддерживая температуру его постоянной, то оно самопроизвольно придет в равновесное состояние, в котором всякая намагниченность исчезнет, даже если вещество помещено в магнитное поле.* Это не согласуется с фактами.

Понимание природы магнетизма пришло только после создания квантовой механики. Магнетизм, как и существование атомов и молекул, оказался *квантовым эффектом.* Классические теории намагничивания (Ланжевен) имели известный успех, и притом немалый, только потому, что они молчаливо вводили допущения *существенно квантового характера*, а именно существование у атомов готовых магнитных моментов, или стационарных орбит, по которым вращаются электроны. А это, в сущности, и должна была бы объяснить теория.

2. Поскольку электроны, образующие оболочку атома, заряжены и обладают массами, с их движением в оболочке (оно называется орбитальным) связан не только момент количества движения, но и *магнитный момент атома.* Связь между этими двумя моментами уже рассматривалась в т. III (§ 75) — в той мере, как это можно было сделать до введения квантовых представлений. Та же связь сохраняется и в квантовой механике. Но ее смысл, а потому и обоснование—несколько иные, чем в классической механике, так как понятие момента количества движения (углового момента) не может быть перенесено автоматически из классической теории в квантовую. Это делается посредством введения соответствующего оператора. Так же надо поступить и с понятием магнитного момента. Отправным пунктом при этом должно служить классическое рассмотрение, с которого мы и начнем.

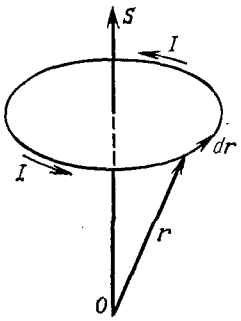

Рис. 63

Согласно электродинамике (см. т. III, § 75) замкнутый виток постоянного тока I (рис. 63) обладает магнитным моментом

$$\mathbf{m} = \frac{I}{c}\mathbf{S}, \tag{35.1}$$

где $\mathbf{S}$ — вектор площади, натянутой на контур тока. Этот вектор выражается формулой

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}\oint [\mathbf{r}\, d\mathbf{r}]$$

и не зависит от выбора начала координат O, поскольку контур тока замкнут. Направление обхода контура предполагается совпадающим с направлением тока. Оно находится в правовинтовом соотношении с вектором $\boldsymbol{S}$. Таким образом, магнитный момент замкнутого постоянного тока можно представить в виде

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{2c} \oint I\,[\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{r}]. \tag{35.2}$$

Но ток I образуется движущимися зарядами. Последние и являются непосредственными создателями магнитного момента $\mathfrak{m}$. Каждый заряд, если он движется, создает магнитный момент. Полный магнитный момент тела образуется векторной суперпозицией магнитных моментов отдельных зарядов, движущихся в нем. Преобразуем поэтому контурный интеграл (35.2) в интеграл по всем движущимся зарядам тела. Пусть dq — заряд, проходящий за время dt через поперечное сечение витка с током (в случае постоянного тока эта величина не зависит от того, в каком месте взято сечение витка). Тогда $I = dq/dt$,

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{2c} \oint \frac{dq}{dt}\,[\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{r}] = \frac{1}{2c} \oint \left[\boldsymbol{r}\,\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}\right] dq.$$

В этой формуле интегрирование производится еще по $d\boldsymbol{r}$, так что интеграл остается контурным. Выберем, однако, элемент контура $d\boldsymbol{r}$ так, чтобы за время dt заряд dq перемещался на $d\boldsymbol{r}$. Тогда $d\boldsymbol{r} = \boldsymbol{v}\,dt$, и мы получим

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{2c} \int [\boldsymbol{r}\boldsymbol{v}]\,dq = \frac{1}{2\mu c} \int [\boldsymbol{r}\boldsymbol{p}]\,dq, \tag{35.3}$$

где $\boldsymbol{v}$ — скорость, $\boldsymbol{p}$ — импульс, а μ — масса, связанная с движущимся зарядом dq. (Для массы используется обозначение μ, так как через m обозначается магнитное квантовое число.)

Но при сделанном выборе dq есть как раз заряд, содержащийся в рассматриваемый момент времени на элементе контура $d\boldsymbol{r}$. При таком истолковании заряда dq время dt выпало из формулы (35.3). Из нее выпало и всякое упоминание о витке с постоянным током (поэтому-то и опущен кружок у знака интеграла). Осталась только система зарядов, каждый из которых, помимо своей величины, характеризуется положением и скоростью движения. Только это и существенно для создания магнитного момента тела. Как создается система зарядов и ее состояние — это не имеет значения.

Формула (35.3) и представляет магнитный момент тела как суперпозицию магнитных моментов движущихся зарядов. Ее можно обобщить и записать в виде

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{2c} \sum_i q_i\,[\boldsymbol{r}_i\boldsymbol{v}_i], \tag{35.4}$$

предполагая, что имеется в виду система точечных зарядов q_i, движущихся в рассматриваемый момент со скоростями $\boldsymbol{v}_i$. Никаких предположений о характере движения при этом не вводится.

3. Классическое выражение (35.4) для магнитного момента системы движущихся зарядов зависит от выбора начала координат. Действительно, если $\boldsymbol{a}$ — радиус-вектор нового (штрихованного) начала относительно старого (нештрихованного), то для всех зарядов $\boldsymbol{r}_i = \boldsymbol{r}'_i + \boldsymbol{a}$, так что

$$\mathfrak{m} = \mathfrak{m}' + \frac{1}{2c} \sum_i q_i [\boldsymbol{a}\boldsymbol{v}_i].$$

Отсюда видно, что старый $\mathfrak{m}$ и новый $\mathfrak{m}'$ магнитные моменты только тогда будут всегда одинаковы, когда для любого вектора $\boldsymbol{a}$ векторное произведение $[\boldsymbol{a} \sum q_i \boldsymbol{v}_i]$ обращается в нуль. В частности, это имеет место для всякого замкнутого неподвижного витка постоянного тока, так как тогда $\sum q_i \boldsymbol{v}_i = 0$.

4. Для одиночного точечного заряда, движущегося со скоростью $\boldsymbol{v}$,

$$\mathfrak{m} = \frac{q}{2c} [\boldsymbol{r}\boldsymbol{v}] = \frac{q}{2\mu c} [\boldsymbol{r}\boldsymbol{p}], \tag{35.5}$$

где μ — масса, а $\boldsymbol{p}$ — импульс частицы, несущей этот заряд. Таким образом, классическая физика приводит к соотношению

$$\mathfrak{m} = \Gamma \boldsymbol{L}, \tag{35.6}$$

где

$$\Gamma = q/2\mu c. \tag{35.7}$$

Эти формулы более примитивным путем уже были получены в т. III (см. § 75). Для электрона $q = -e$,

$$\Gamma = -e/2\mu_e c. \tag{35.8}$$

В этом случае отношение Γ магнитного момента электрона к механическому называется *гиромагнитным отношением* для орбитального движения электрона.

Заметим еще, что при выводе всех полученных соотношений применялась *нерелятивистская механика* (зависимость массы от скорости не учитывалась), а частицы считались точечными. Впрочем, частицы могут быть и протяженными, так как их можно мысленно разбить на малые части и рассматривать последние как точки. Однако чтобы отношение $\mathfrak{m}/L$ не изменилось, необходимо предположить, что заряды и массы распределены в пространстве по одному и тому же закону. Для заряженного шарика, например, вращающегося вокруг диаметра с нерелятивистской скоростью, классическая физика приводит к формулам (35.7) и (35.8) независимо от того, как распределены в нем заряды и массы; важно только, чтобы обе величины были рас-

пределены *одинаково*. Но, конечно, результат получится иной, если, например, заряд будет находиться в центре, а масса равномерно распределена по объему шарика.

5. Теперь следует классические представления заменить квантовыми. В квантовой механике формула (35.5) не может служить определением магнитного момента, поскольку не существует никакого состояния частицы, которое характеризовалось бы и ее точным положением $\boldsymbol{r}$, и ее точным импульсом $\boldsymbol{p}$. Как и в случае углового момента, от классической формулы (35.5) квантовая механика переходит к *операторному соотношению*

$$\hat{\mathfrak{m}} = \frac{q}{2c}\left[\hat{\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{v}}\right] = \frac{q}{2\mu c}\left[\hat{\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{p}}\right], \tag{35.9}$$

или

$$\hat{\mathfrak{m}} = \Gamma\hat{\boldsymbol{L}}. \tag{35.10}$$

Изучение магнитного момента частицы тем самым сводится к изучению свойств оператора $\hat{\mathfrak{m}}$. Поскольку операторы $\hat{\mathfrak{m}}$ и $\hat{\boldsymbol{L}}$ отличаются только постоянным множителем, их свойства совершенно аналогичны. В частности, оператор $\hat{\mathfrak{m}}$, как и $\hat{\boldsymbol{L}}$, совершенно *не зависит от выбора начала координат*. Магнитный и угловой моменты квантуются по одинаковым правилам. Составляющие магнитного момента на любые два различных направления *не могут одновременно иметь определенные значения*. В стационарном состоянии определенные значения могут иметь квадрат магнитного момента и одна из его проекций на координатные оси. За таковую обычно принято принимать ось Z. Из формул (35.8) и (35.10) для орбитального движения электрона непосредственно вытекает

$$\mathfrak{m}_z = -\frac{e}{2\mu_e c}L_z = -\mathfrak{m}_Б m, \tag{35.11}$$

где

$$\mathfrak{m}_Б = \frac{e\hbar}{2\mu_e c} = 9{,}274\cdot 10^{-21}\ \text{эрг}\cdot\text{Гс}^{-1}. \tag{35.12}$$

Постоянная $\mathfrak{m}_Б$ носит название *магнетона Бора*. Магнетон Бора можно рассматривать как *квант магнитного момента* (точнее, его проекции на избранное направление).

Возможен другой способ вывода формулы (35.11). Из временного уравнения Шредингера получают уравнение непрерывности $\partial\rho/\partial t + \operatorname{div}\boldsymbol{j} = 0$, где ρ и $\boldsymbol{j}$ — плотность вероятности и плотность тока вероятности. По значению последней и по волновой функции находят плотность вероятности электрического тока в стационарном состоянии атома, а затем непосредственным интегрированием находят и средний магнитный момент, создаваемый этим током. Этот прямой способ рассуждения обладает тем принципиальным недостатком, что плотность тока вероятности $\boldsymbol{j}$ определяется нерелятивистским уравнением Шредингера *не однозначно*: к полученному выражению можно добавить любое слагаемое вида $\operatorname{rot}\boldsymbol{a}$ (поскольку $\operatorname{div}\operatorname{rot}\boldsymbol{a} \equiv 0$), не меняя значения полного потока вероятности через любую замкнутую поверхность, который только

и доступен наблюдению. Плотность самого электрического тока в атоме, в отличие от потока вероятности, конечно, — *величина наблюдаемая*, но для ее однозначного определения *одного нерелятивистского уравнения Шредингера недостаточно*. Неоднозначность можно устранить, но для этого надо перейти к *релятивистской теории*. В самом деле, величина ρ по своему смыслу есть величина *однозначная*. А в релятивистской теории скаляр ρ и три компоненты вектора $\boldsymbol{j}$ объединяются в один *релятивистски инвариантный четырехмерный вектор*, временной компонентой которого является ρ.

§ 36. Опыты Штерна и Герлаха. Спин электрона

1. Наличие у атомов магнитных моментов и их квантование было доказано прямыми опытами Штерна и Герлаха (1889—1979) в 1921 г. В сосуде с высоким вакуумом создавался с помощью диафрагм B и B' (рис. 64) резко ограниченный атомный пучок исследуемого элемента, испаряющегося в печи K. Пучок проходил через сильное магнитное поле $\boldsymbol{H}$ между полюсными наконечниками N и S электромагнита. Один из наконечников (N) имел вид призмы с острым ребром, а вдоль другого (S) была выточена канавка. Благодаря такой конструкции полюсных наконечников магнитное поле получалось *сильно неоднородным*. После прохождения через магнитное поле пучок попадал на фотопластинку P и оставлял на ней след.

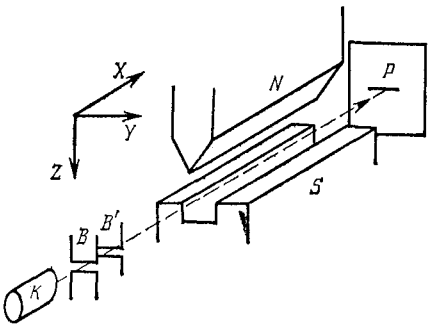

Рис. 64

Рассчитаем поведение атомного пучка сначала с классической точки зрения, предполагая, что никакого квантования магнитных моментов нет. Если $\mathfrak{m}$ — магнитный момент атома, то на атом в неоднородном магнитном поле действует сила

$$\boldsymbol{f} = (\mathfrak{m}\nabla)\boldsymbol{H}.$$

Направим ось Z вдоль магнитного поля (т. е. от N к S перпендикулярно к полюсным наконечникам). Тогда проекция силы в этом направлении будет

$$f_z = \mathfrak{m}_x \frac{\partial H_z}{\partial x} + \mathfrak{m}_y \frac{\partial H_z}{\partial y} + \mathfrak{m}_z \frac{\partial H_z}{\partial z}.$$

Первые два слагаемых в этом выражении не играют роли. В самом деле, по классическим представлениям атом в магнитном поле совершает прецессию вокруг оси Z, вращаясь с ларморовской частотой

$$\Omega = -eH/2\mu c$$