Orbitální a spinový magnetický moment a jejich interakce s vnějším polem

Vše na příkladu atomu H:

- Elektron (e^-) a jádro (u atomu H pouze p^+) mají vlastní magnetický moment (= spin). Tyto dva dipóly kolem sebe vytvářejí magnetické pole, které působí na dipól druhé částice. V důsledku vzájemného působení těchto dvou dipólů dochází ke štěpení atomových čar.

- **Hamiltonián popisující atom vodíku ve vnějším magnetickém poli:**

$$H_{v\ poli} = \frac{(\vec{p}-e\vec{A})^2}{2m} - \frac{e}{m}\vec{s}.\vec{B} + e\varphi \qquad (1)$$

za m zde bereme pouze hmotnost elektronu, ale správně by to měla být redukovaná hmotnost $1/m=1/m_e+1/m_j$. Pro problém dvou těles, kdy je hmostnost jednoho tělesa o dost větší než hmostnost druhého však redukovaná hmostnost je téměř shodná s hmostností toho lehčího. Jde však o aproximaci. Výsledky energií hladin s Hamiltoniánem obsahujícím redukovanou hmotnost jsou přesnější.
První a třetí člen H platí pro skalární částici, druhý člen popisuje interakci magnetického momentu částice s vnějším polem. Symbolem $\vec{\mu}$ označíme magnetický dipólový moment jádra. Druhý člen v H: $\frac{e}{m}\vec{s} = \vec{\mu}$.
Schrodingerova rovnice s tímto Hamiltoniánem se nazývá *Pauliho rovnicí.*

- Magnetické pole vyvolané jádrem bude mít vektorový potenciál a magnetickou indukci:

$$\vec{A} = \frac{1}{4\pi}\frac{\vec{\mu}\times\vec{r}}{r^3} \qquad (2)$$

$$B_i = \frac{-\mu_j}{4\pi}\frac{\delta_{ij}-3n_in_j}{r^3} + \frac{2}{3}\mu_i\delta(\vec{r}) \qquad (3)$$

kde $\vec{n} = (sin\theta\cos\varphi, sin\theta sin\varphi, cos\theta)$

- Zavedeme **operátory spinu elektronu a jádra**

$$\overrightarrow{\mu_e} = \frac{e}{m_e}\overrightarrow{s_e} \qquad (4)$$

$$\overrightarrow{\mu_j} = -g_j\frac{e}{m_j}\overrightarrow{s_j} \qquad (5)$$

g_j je *gyromagnetický faktor*

- Po dosazení A, B do Hamiltoniánu a zanedbání členu úměrného $\boldsymbol{A^2}$ (lze ve slabých polích) dostaneme nový H:

$$H_{v\ poli} = \frac{p_e^2}{2m} + \frac{p_j^2}{2m} - \frac{Z\alpha}{r} + \frac{\alpha g_j}{m_e m_j}\frac{\vec{L}.\vec{s_j}}{r^3} + \frac{\alpha g_j}{m_e m_j}\left(\frac{8}{3}\pi\,\delta(\vec{r}) - \frac{\overrightarrow{s_e}\overrightarrow{s_j}-3n\overrightarrow{s_e}n\overrightarrow{s_j}}{r^3}\right) \qquad (6)$$

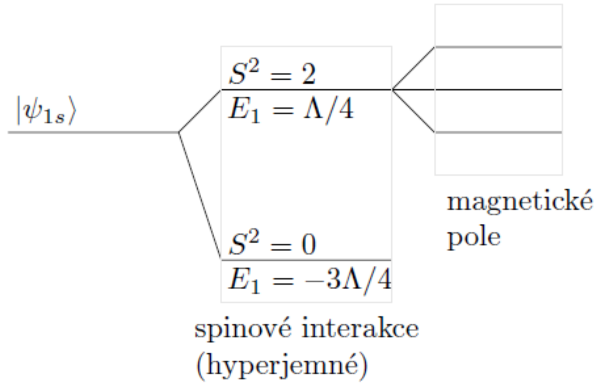
kde: $\alpha=e^2/4\pi$, n je jednotkový vektor – místo n se můžeme setkat také s vyjádřením pomocí jednotkového vektoru $\frac{\vec{r}}{|r|}$, pak se poslední výraz rozpadne na dva zlomky $\frac{\overrightarrow{s_e}\overrightarrow{s_j}}{r^3} - \frac{3\overrightarrow{s_e}.\vec{r}\,\overrightarrow{s_j}.\vec{r}}{r^5}$.
První dva členy popisují kinetickou energii elektronu a jádra. Třetí člen je potenciální energie atomu H.
Předposlední člen je ***interakce spin-orbitální*** – e^- se hýbe kolem jádra, pohybující náboj vytváří magnetické pole. Tento člen obsahuje spinový moment jádra a orbitální moment elektronu.
Poslední člen, celá ta složitá závorka, je ***spin-spinová interakce*** – magnetické pole p^+ interaguje s magnetickým polem e^-.

- **<u>Energetické štěpení v atomu H – hyperjemné štěpení:</u>**
Podle orientace spinů elektronu a protonu je základní stav již před zahrnutím necoulombovských interakcí 4krát degenerovaný:
Základní stav $|\Psi_0\rangle = |\Psi_{1s}\rangle|s\rangle$, kde$|s\rangle$ jsou spinové stavy a $|\Psi_{1s}\rangle$ je vodíková vlnová funkce popisující 1s stav, může být kterýkoliv ze stavů
$|1\rangle = |1s\rangle|p\uparrow\rangle|e\uparrow\rangle$
$|2\rangle = |1s\rangle|p\downarrow\rangle|e\uparrow\rangle$
$|3\rangle = |1s\rangle|p\uparrow\rangle|e\downarrow\rangle$
$|4\rangle = |1s\rangle|p\downarrow\rangle|e\downarrow\rangle$
nebo jejich lineární kombinace.
Řešíme Schrodingerovu rovnici poruchovou metodou, necoulombovské interakce započteme do Hamiltoniánu jako malou poruchu.
Vyšlé vlastní stavy (OG, normalizované na 1):
$|\mathrm{I}\rangle = |1\rangle \qquad |\mathrm{II}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |3\rangle)$
$|\mathrm{III}\rangle = |4\rangle \qquad |\mathrm{IV}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle - |3\rangle)$
k nim příslušná vlastní čísla:
$$\vec{s_e}\,\vec{s_j}\begin{cases}|\mathrm{I}\rangle\\|\mathrm{II}\rangle\\|\mathrm{III}\rangle\end{cases} = \frac{1}{4}\begin{cases}|\mathrm{I}\rangle\\|\mathrm{II}\rangle\\|\mathrm{III}\rangle\end{cases} \qquad \vec{s_e}\,\vec{s_j}|\mathrm{IV}\rangle = -\frac{3}{4}|\mathrm{IV}\rangle$$
Vyjdou 4 vlastní vektory, jež jsou lineárními kombinacemi stavů 1, 2, 3, 4. K nim přísluší 2 vlastní čísla. Při zahrnutí vlivu spinu jádra na spin elektronu se tedy původně 4krát degenerovaná hladina základního stavu rozštěpí na dvě
podhladiny – jednu nedegenrovanou (*singlet*) s nižší energií a jednu 3krát degenerovanou (*triplet*) s vyšší energií.
Energetický rozdíl mezi rozštěpenými hladinami je
ΔE_{teor} = 1418,4096 MHz (tj. rádiové vlny)
ΔE_{exp} = 1420,40575 MHz
tedy asi milionkrát menší než vzdálenost mezi prvním a druhým s-stavem v neporušeném vodíkovém atomu. Mluvíme tedy o *<u>hyperjemném štěpení</u>*<u>. Hyperjemné štěpení je rozštěpení hladin způsobené magnetickým momentem jádra.</u> Dochází tedy k němu již bez aplikace vnějšího pole.

- Trojnásobná degenerace hladiny s energetickou odchylkou 1/4 od základního stavu souvisí s třemi různými hodnotami průmětu celkového momentu hybnosti (viz. Tabulka I, Obr.1)

Tabulka I [Kvantová fyzika elektronových obalů, skripta J. Zamastil, str. 38]– vlnové funkce popisující vlastní stavy atomu H ve vnějším poli, hodnoty kvadrátu celkového momentu hybnosti a jeho průmětu do z-ové osy (tedy osy rovnoběžné se směrem magnetického pole).

$\|s\rangle$	značíme	S^2	S_z
$\|e\uparrow\rangle\|p\uparrow\rangle$	$\|1,1\rangle$	2	1
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\|e\uparrow\rangle\|p\downarrow\rangle + \|e\downarrow\rangle\|p\uparrow\rangle)$	$\|1,0\rangle$	2	0
$\|e\downarrow\rangle\|p\downarrow\rangle$	$\|1,-1\rangle$	2	-1
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\|e\uparrow\rangle\|p\downarrow\rangle - \|e\downarrow\rangle\|p\uparrow\rangle)$	$\|0,0\rangle$	0	0



Obr.1: Štěpení hladin v důsledku jemnějších interakcí, převzato z [Kvantová fyzika elektronových obalů, skripta J. Zamastil, str. 38]. K hyperjemnému štěpení, které vzniká díky lokálnímu magnetickému poli vytvářenému spinem jádra působícímu na elektron a naopak, dochází i bez aplikace vnějšího magnetického pole.

- **Zeemanův jev - Atom ve vnějším magnetickém poli**[Davydov – Kvantová mechanika, kap. §69]
  Je-li atom ve vnějším magnetickém poli, dochází ke změně jeho energetických stavů. Posuvy a štěpení energetických hladin atomů způsobené magnetickým polem se nazývá *Zeemanův jev*.

  Hamiltonián pro elektron v MG poli je popsán rovnicí (1). Ve slabých polích můžeme zanedbat člen úměrný $\boldsymbol{A}^2$ a psát
  $$H = H_0 + W \tag{7}$$
  kde
  $$H_0 = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{8}$$
  je hamiltonián pro atom nepodrobený působení vnějšího pole a
  $$W = \frac{ie\hbar}{m}\boldsymbol{A}\nabla - \frac{e\hbar}{2m}(\boldsymbol{\sigma}B) \tag{9}$$
  (připomeňme, že **A** je vektorový potenciál MG pole a B je jeho magnetická indukce)
  Výraz (9) představuje operátor vzájemného působení elektronu s homohenním magnetickým polem. Po dosazení konkrétního tvaru vektorového potenciálu (2) lze výraz (9) přepsat ve tvaru
  $$W = -\boldsymbol{\mu}B \tag{10}$$
  kde
  $$\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{2m}(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S}) \tag{11}$$
  je operátor magnetického momentu elektronu a
  $$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S} \tag{12}$$
  je operátor celkového momentu hybnosti.

- **Anomální Zeemanův jev**
  V nepřítomnosti vnějšího mg. pole jsou energie stacionárních stavů elektronu určeny rovnicí
  $$(H_0 - E_{nj})|njlm\rangle = 0 \tag{13}$$
  Energetické hladiny E_{nj} jsou v důsledku kulové symetrie pole (v prostoru neexistují význačné směry) degenerovány vzhledem ke kvantovému číslu *m*. V nenulovém magnetickém poli *B*

má však pole působící na elektron axiální symetrii, tedy zavedeme význačný směr, a degenerace hladin s různým m se snímá.
Výpočet změny energetických hladin atomu vlivem vnějšího MG pole se provádí poruchovou metodou, kde operátor W z rovnic (9) a (10) je naše porucha.
Pro energii atomu v první aproximaci poruchové teorie dostaneme výsledek

$$E_{njlm} = E_{nj} - mg\frac{e\hbar}{2m}B \tag{14}$$

kde $m = \pm j, \pm(j-1), \ldots$ a g je tzv. Landéův faktor, pro který platí

$$g = 1 + \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)} \tag{15}$$

Pro elektrony je *s = 1/2, j = |l ± 1/2|, l = 0, 1, 2, ...*
V magnetickém poli podle vztahu (14) se tedy původní (*2j+1*)-násobná degenerace hladin atomu snímá. Posuvy hladin jsou symetrické vůči neporušené hladině E_{nj}. Vzdálenosti sousedních rozštěpených hladin jsou:

$$\Delta E = g\frac{e\hbar}{2m}B \tag{16}$$

Tyto vzdálenosti jsou tedy úměrné magnetické indukci B a Landéovu faktoru závislému na kvantových číslech *s, l, j*. Rozštěpení hladin popsané vzorcem (16) se nazývá **anomální Zeemanův jev**.

- **Normální Zeemanův jev**
  Pro částice s nulovým spinem je Landéův faktor *g = 1*. V tomto případě je vzdálenost mezi sousedními rozštěpenými hladinami stejná pro všechny stavy a rovná se

$$\Delta E = \frac{e\hbar}{2m}B \tag{17}$$

  Takové štěpení v magnetickém poli dokázala vysvětlit už klasická elektronová teorie. Je známé pod názvem **normální Zeemanův jev**.
  Normální Zeemanův jev je tedy možné pozorovat u stavů s úhrnným spinem *S = 0*, tj. u singletních termů atomů se sudým počtem elektronů. Takové stavy jsou například singletní termy atomu Zn a Cd.

- **Starkův jev – Atom ve vnějším elektrickém poli**[Davydov – Kvantová mechanika, kap. §70]
  Změny energie stacionárních stavů atomu způsobené vnějším elektrickým polem zahrnuje pojem **Starkův jev**. V nepřítomnosti pole odpovídají stacionární stavy |*njm*> jediné energii E_{nj} (degenerace vzhledem k *m*). Při zapnutí vnějšího homogenního elektrického pole s intenzitou € se v hamiltoniánu objeví doplňkový člen

$$W = -€\mathbf{d} \tag{18}$$

  kde $\boldsymbol{d} = e\boldsymbol{r}$ je operátor elektrického dipólového momentu elektronu.
  Přítomnost doplňkového členu W v hamiltoniánu ovlivní symetrii systému a asymptotické chování jeho potenciální energie pro $r \to \pm\infty$. Symetrie systému se při zapnutí pole změní z kulové na axiální. Potenciální energie pro $r \to -\infty$ klesá a to znamená, že existuje nenulová pravděpodobnost průchodu elektronu potenciálovým valem neboli pravděpodobnost spontánní ionizace atomu vyvolané vnějším elektrickým polem. Tento jev vzrůstá s *n*. Pro dostatečně velké *n* je pravděpodobnost ionizace blízká 1.
  V elektrickém poli jsou dvakrát degenerované hladiny odpovídající *±m*, neboť při zrcadlení v rovinách procházejících osou symetrie (tedy osou ve směru el. pole) se změní znaménko

průmětu momentu hybnosti, tj. $m \rightarrow -m$, ale celkový H je vůči tomuto zrcadlení invariantní, tedy energetické hladiny pro obě tyto možnosti budou stejné (2x degen. hladina pro *m* a –*m*). Oproti tomu u H popisujícího působení magnetického pole na atom se s touto invariancí vůči zrcadlení v těchto rovinách nesetkáváme, tedy tam žádná degenerace pro *m* a –*m* není.

Př.atom H

Základní stav 1s má kladnou paritu a $\langle 1s|W|1s\rangle = 0$, takže se jeho energie při zapnutí vnějšího el. pole nezmění.

První excitovaný stav (*n=2*) je 4krát degenerovaný vzhledem ke kvantovému číslu *m*. Tato 4násobně degenerovaná hladina se v elektrickém poli ropzštěpí na 3 hladiny o energiích

$\varepsilon_1 = 3ea_0€; \varepsilon_2 = -3ea_0€; \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = 0$

Jedna z těchto hladin zůstane 2násobně degenerovaná (odpovídá $m = \pm 1$). Velikost rozštěpení je úměrná intenzitě elektrického pole. Tomuto štěpení se říká **lineární Starkův jev**.

Tento jev je možný pouze u systémů scoulombovskou potenciální energií (atom H), kde docházíé k degeneraci hladin s různým *l*. U ostatních atomů se pole působící na elektron liší od coulombovského pole, a proto mají stavy patřící k různým *l* různou energii. Vliv elektrického pole se u těchto atomů projeví až v 2. řádu poruchové teorie. Korekce k energetickým hladinám je pak úměrná 2. mocnině intenzity el. pole – **Kvadratický Starkův jev**.