

Poglavje 5

Atom z enim elektronom

Najpreprostejši atom je vodik, ki ima en sam elektron. Sitem pozitivno nabitega točkastega jedra in enega vezanega elektrona je tudi edini atomski sistem, ki ga je mogoče analitično rešiti. Te rešitve nam bodo pomagale razumeti tudi lastnosti mnogoelektronskih atomov.

Zanimajo nas lastne energije in lastna stanja elektrona v polju pozitivno nabitega protona. Potencialna energija je

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

kjer je r razdalja med elektronom in protonom. Proton je toliko težji od elektrona, da lahko privzamemo, da miruje v skupnem težišču. (Točneje je r razdalja do skupnega težišča, namesto prave mase elektrona pa moramo vzeti reducirano maso elektrona in protona.)

Gibalno količino razdelimo na radialno komponento p_r in na komponento \mathbf{p}_\perp , pravokotno na \mathbf{r} . Operator kinetične energije zapišemo v obliki

$$\widehat{W}_{kin} = \frac{1}{2m} (\widehat{p}_r^2 + \widehat{p}_\perp^2) = \frac{1}{2m} \left(\widehat{p}_r^2 + \frac{\widehat{l}^2}{r^2} \right)$$

kjer smo uporabili zvezo med gibalno in vrtilno količino $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. Lastne funkcije energije bomo iskali v sferičnih koordinatah r , θ in ϕ . Stacionarna Schroedingerjeva enačba je tako

$$\frac{1}{2m} \left(\widehat{p}_r^2 + \frac{\widehat{l}^2}{r^2} \right) \psi(r, \theta, \phi) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r, \theta, \phi) = W \psi(r, \theta, \phi) \quad (5.1)$$

Operator vrtilne količine deluje le na funkcije θ in ϕ , \widehat{p}_r^2 in $V(r)$ pa le na funkcije r , zato zapišimo valovno funkcijo kot produkt:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$

Postavimo to v enačbo 5.1 in delimo z Y :

$$\frac{1}{2m} \widehat{p}_r^2 R - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} R + R \frac{1}{2mr^2 Y} \widehat{l}^2 Y = WR$$

$Y(\theta, \phi)$ nastopa le v zadnjem členu na levi, ostali členi pa so odvisni samo od r , zato mora biti $1/Y \widehat{l}^2 Y$ konstanta in je Y ena od lastnih funkcij \widehat{l}^2 , to je krogelnih funkcij Y_{lm} , ki smo jih spoznali v prejšnjem poglavju. Tako mora biti $1/Y \widehat{l}^2 Y = \hbar^2 l(l+1)$, kjer je $l = 0, 1, 2, \dots$

Potrebujemo še, kako se izraža operator \widehat{p}_r^2 . Dobimo ga tako, da pogledamo, kako deluje operator $\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ na funkcijo samo radija $f(r)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x} &= \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} \frac{\partial f}{\partial r} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} \frac{x^2}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial r} - \frac{x^2}{r^3} \frac{\partial f}{\partial r} \end{aligned}$$

Uporabili smo zvezo $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$. Eanko dobimo še

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} &= \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} \frac{y^2}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial r} - \frac{y^2}{r^3} \frac{\partial f}{\partial r} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} &= \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} \frac{z^2}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial r} - \frac{z^2}{r^3} \frac{\partial f}{\partial r} \end{aligned}$$

Seštejemo, pa imamo

$$\nabla^2 f(r) = \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial f}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial f}{\partial r}$$

Zadnjo obliko si je morda najlažje zapomniti. Tako imamo za radialni del kinetične energije

$$\frac{1}{2m} \widehat{p}_r^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

Za radialni del lastnih funkcij imamo torej enačbo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} R + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R = W R \quad (5.2)$$

Zadnji člen na levi ima obliko nekašne centrifugalne potencialne energije, je pa del kinetične energije, povezane z gibanjem pravokotno na \mathbf{r} .

Radialni del valovne funkcije mora pri velikih r iti proti 0. Po naših dosedanjih izkušnjah pričakujemo, lastne vrednosti energije diskretne in jih bomo lahko numerirali z nekim radialnim ali glavnim kvantnim številom n . Poleg tega pa so rešitve očitno odvisne tudi od velikosti vrtilne količine, ki jo določa l . Radialne funkcije torej lahko označimo z R_{nl} .

Radialno enačbo 5.2 rešujemo podobno kot smo postopali pri reševanju stacionarne Schroedingerjeve enačbe za harmonski oscilator. Najprej ugotovimo, da v enačbi za velike r ostaneta le dva člena, ki ne padata kot $1/r$ ali $1/r^2$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 R}{dr^2} = W R$$

Za pozitivne W ima ta enačba samo nihajoče rešitve, ki na gredo proti nič, ko r narašča proti ∞ . Zato mora biti $W < 0$, kar ustreza tudi naši zahtevi, da iščemo vezana stanja. Ker smo postavili ničlo potencialne energije v neskončnost, mora biti vsota kinetične in potencialne energije negativna, če naj je delec vezan. Za $W < 0$ so asimptotične rešitve $R \sim e^{\pm\sqrt{2mWr}/\hbar}$. Očitno smemo izbrati le negativni eksponent, sicer R narašča proti neskončnosti. Rešitev celotne enačbe 5.2 tako iščemo v obliki

$$R = e^{-\sqrt{2mWr}/\hbar} f(r)$$

Za funkcijo f dobimo novo diferencialno enačbo, ki jo rešujemo tako, da f razvijemo v potenčno vrsto. Kot pri harmonskem oscilatorju dobimo, da rešitev ne narašča proti neskončnosti hitreje kot $e^{\sqrt{2mWr}/\hbar}$ le, če se vrsta konča, če je torej f polinom. Vrsta se lahko konča, če ima W vrednosti

$$W_n = -\frac{e^4 m}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{W_0}{n^2} \quad (5.3)$$

Naravna enota za merjenje razdalje v vodikovem atomu, ki jo dobimo iz enačbe 5.2, je Bohrov radij

$$r_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m} = 0,0528 \text{ nm}$$

Ustrezne radialne lastne funkcije imajo obliko

$$R_{nl}(r) = A_{nl}r^l L_{nl}\left(\frac{r}{nr_B}\right) e^{-r/nr_B} \quad (5.4)$$

Pri tem je L_{nl} polinom stopnje $n - l - 1$. Zato mora biti $l < n$, to je, l lahko zavzame vrednosti med 0 in $n - 1$. Nekaj radialnih funkcij najnižjega reda je

$$\begin{aligned} R_{10} &= \frac{2}{r_B^{2/3}} e^{-r/r_B} \\ R_{20} &= \frac{2}{(2r_B)^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2r_B}\right) e^{-r/2r_B} \\ R_{21} &= \frac{1}{3^{1/2}(2r_B)^{3/2}} \frac{r}{r_B} e^{-r/2r_B} \\ R_{30} &= \frac{2}{(3r_B)^{3/2}} \left(1 - \frac{2r}{3r_B} + \frac{2r^2}{27r_B^2}\right) e^{-r/3r_B} \\ R_{31} &= \frac{2^{5/2}}{9(3r_B)^{3/2}} \frac{r}{r_B} \left(1 - \frac{r}{6r_B}\right) e^{-r/3r_B} \\ R_{32} &= \frac{2^{3/2}}{27 \cdot 5^{1/2}(3r_B)^{3/2}} \left(\frac{r}{r_B}\right)^2 e^{-r/3r_B} \end{aligned}$$

Opazimo lahko nekaj značilnosti. Za $l = 0$ je vrednost $R_{n0}(0)$ vedno različna od nič, medtem ko ima R_{nl} za $l \neq 0$ l -kratno ničlo. Zato je le za $l = 0$ gostota verjetnosti, da najdemo elektron v izhodišču, različna od nič.

Celotna valovna funkcija je tako določena s tremi kvantnimi števili n, l in m . Glavno kvantno število n določa lastno vrednost energije, l meri velikost vrtilne količine, m pa njeno projekcijo na os z . Zanimivo je, da je energija odvisna le od n , nič pa od l , čeprav tudi to kvantno število nastopa v radialni valovni enačbi. To je posebnost potencialne

energije, ki je sorazmerna z $1/r$. Vsaka druga odvisnost od r da lastne vrednosti energije, ki so odvisne tudi od l . To bo pomembno kasneje, ko bomo obravnavali večelektronske atome.

Valovne funkcije imajo torej obliko

$$\psi_{n.l.m}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Absolutni kvadrat valovne funkcije seveda predstavlja gostoto verjetnosti, da najdemo delec v okolici izbrane točke. Valovna funkcija mora biti normalizirana tako, da je verjetnost, da najdemo delec kerkoli v prostoru, enaka 1:

$$\int |\psi(r, \theta, \phi)|^2 dV = 1$$

Element volumna v krogelnih koordinatah je $dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$. Tako je

$$\int R_{nl}^2 r^2 dr \int |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1$$

Kroglne funkcije so že normalizirane tako, da je $\int |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1$. S tem so radialne funkcije normalizirane na

$$\int R_{nl}^2 r^2 dr = 1$$

Valovne funkcije so med seboj tudi ortnogonalne:

$$\int \psi_{n'.l'.m'}^* \psi_{n.l.m} dV = \delta_{n'n} \delta_{l'l} \delta_{m'm}$$

zato velja tudi

$$\int R_{n'l} R_{nl} r^2 dr = \delta_{n'n}$$

Za ortogonalnost za različne l poskrbi krogelni del valovne funkcije.

Posebej velja opozoriti na stanja z $l = 0$. V takih stanjih je vrtilna količina nič, obenem pa njihove valovne funkcije niso odvisne od θ in ϕ . Stanja brez vrtilne količine so torej krogelno simetrična.

Grafično predstavitev stanj $\psi_{n.l.m}(r, \theta, \phi)$ si bralec lahko ogleda na <http://www.fiz.uni-lj.si/~tine/fizikaII.html>.

5.0.1 Degeneriranost

Energija lastnega stanja $\psi_{n,l,m}$ je odvisna le od n . Pri dani vrednosti n lahko l zavzame n vrednosti od $l=0$ do $l=n-1$. Pri izbrani velikosti vrtilne količine lahko kvantno število m , ki določa projekcijo vrtilne količine na os z , zavzame $2l+1$ vrednosti od $m=-l$ do $m=l$. Vsaki vrednosti energije torej ustreza več stanj, ki so degenerirana. Stopnja degeneracije je

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \frac{n}{2} 2n = n^2$$

To pomeni, da je pri danem n tudi vsaka linearna kombinacija stanj z različnimi l in m dobra lastna funkcija energije. Ta ugotovitev nam bo kasneje še koristila.

5.0.2 Ionizacijska energija

Energija, ki jo moramo dovesti atomu v osnovnem stanju, da elektron ni več vezan na atom, da je torej njegova polna energija ravno 0, je ionizacijska energija. Za vodikov atom je ionizacijska energija ravno W_0 , to je 13,6 eV.

Podobno kot vodikov atom lahko obravnavamo tudi težja jedra z nabojem Ze in z enim elektronom, to je, $Z-1$ krat ionizirane atome z vrstnim številom Z . Potencialna energija elektrona okoli takega jedra je

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Lastne vrednosti energije dobimo tako, da povsod, kjer v dosedanjih izrazih nastopa faktor e^2 , dodamo faktor Z . Energija lastnih stanj je tako

$$W_{Zn} = -\frac{Z^2 W_0}{n^2}$$

karakteristični radij pa se zmanjša na r_B/Z .

Tabela kaže izračunane in izmerjene ionizacijske energije vodika in ionov naslednjih elementov, ki smo jim že odstranili vse elektrone razen enega:

	Z	Z^2W_0	W_i
H	1	13,606 eV	13,59 eV
He ⁺	2	54,4	54,1
Li ⁺⁺	3	122,4	121,8
Be ⁺⁺⁺	4	217,7	216,6

5.0.3 Sevalni spekter vodika

Še natančnejšo potrditev pravilnosti izračunanih lastnih energij vodikovega atoma dobimo, če izmerimo valovne dolžine svetlobe, ki jo sevajo vodikovi atomi pri prehodu iz višjih energijskih stanj v nižja. Podrobneje bomo o prehodih med stanji govorili nekoliko kasneje, sedaj povejmo le, da je za izoliran atom edini način, kako preide iz višjega stanja v nižje, da izseva foton z ustrežno energijo in s tem valovno dolžino. Obratno lahko atomi preidejo v višje stanje z absorpcijo fotona ali zaradi trkov z drugimi atomi ali elektroni. V spektru izsevane svetlobe opazimo značilne ozke črte pri takih valovnih dolžinah, da energija fotona ustreza razliki energij med višjim in nižjim lastnim stanjem:

$$\frac{hc}{\lambda} = W_{n_2} - W_{n_1} = W_0 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

ali

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{W_0}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_y \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Konstanta $R_y = 10977576 \text{ m}^{-1}$ se imenuje Rydbergova konstanta in je ena najboljše izmerjenih naravnih konstant.

*Rydbergova konstanta je izmerjena toliko natančno, da je treba upoštevati, da proton v vodikovem atomu ne miruje. Zato je v izrazu za W_0 treba uporabiti reducirano maso elektrona in protona $m_r = (1/m_e + 1/m_p)^{-1}$. Gornja vrednost R_y velja za m_r . Za maso elektrona, kar ustreza primeru, ko gre masa jedra proti ∞ , je njena vrednost $R_{y\infty} = 10973731,513$. *

Prehodi, ko je $n_1 = 1$ dajo najmanjšo energijo fotona $3/4 W_0 = 10,2 \text{ eV}$, kar ustreza ultravijolični svetlobi. Seriji spektralnih črt, ki jih dobimo pri prehodih na stanje z $n_1 = 1$, pravimo Lymanova serija. Z naraščajočim n_2 se energija fotona približuje $13,6 \text{ eV}$, kjer se črte

stekajo in končajo. Serija prehodov na $n_1 = 2$ je v vidnem in bližnjem UV spektru in ji pravimo Balmerjeva serija.

Izmerjene valovne dolžine se z upoštevanjem še nekaterih popravkov, nekaj jih bomo še omenili, z veliko natančnostjo ujemaajo z računom, kar je eden velikih zgodnjih uspehov kvantne mehanike.

Zanimivo je pogledati še nekatere pričakovane vrednosti v lastnih stanjih energije. Povprečni radij izračunamo po znanem pravilu

$$\begin{aligned}\langle r \rangle &= \int \psi_{nlm}^* r \psi_{nlm} r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = \\ &= \int R_{nl}^2 r^3 dr = r_B n^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}\end{aligned}$$

Povprečni radij je torej sorazmeren z n^2 . Povprečje

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \int R_{nl}^2 r dr = \frac{1}{r_B n^2}$$

sledi iz izraza za lastne vrednosti energije in tega, da je potencialna energija, ki je po absolutni vrednosti dvakrat večja od kinetične energije, sorazmerna z $1/r$. Navedimo še dve povprečji

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle &= \frac{2}{r_B^2 n^3 (2l+1)} \\ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle &= \frac{2}{r_B^3 n^3 l(l+1)(2l+1)}\end{aligned}$$

5.1 Atom v magnetnem polju

O notranji zgradbi atomov in drugih sestavljenih delcev je mogoče sklepati tudi na osnovi njihovih magnetnih lastnosti. Začnimo s klasično sliko, po kateri elektron kroži okoli jedra. Krožeč elektron si lahko predstavljamo kot krožno tokovno zanko. Taka zanka ima magnetni (dipolni) moment z velikostjo

$$\mu = I S$$

kjer je I tok po zanki, S pa površina zanke. Magnetni moment je vektor, ki kaže pravokotno na ravnino zanke. Efektivni tok pri kroženju elektrona dobimo tako, da si elektron predstavljamo razmazan po obodu

kroga, tako da je linearna gostota naboja $-e/2\pi r$ in je $I = -ev/2\pi r$, kjer je v obodna hitrost. Velikost magnetnega momenta je torej

$$\mu = -\frac{ev}{2\pi r}\pi r^2 = -\frac{emvr}{2m} = -\frac{e\Gamma}{2m}$$

Magnetni moment je sorazmeren z vrtilno količino. Ta je vektor, ki tudi kaže pravokotno na ravnino kroženja, tako da velja tudi vektorska zveza

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2m}\boldsymbol{\Gamma}$$

Na magnetni moment v magnetnem polju deluje navor

$$\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} = -\frac{e}{2m}\boldsymbol{\Gamma} \times \mathbf{B}$$

Energija magnetnega momenta v magnetnem polju v smeri osi z je

$$W_m = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B$$

Če je magnetno polje homogeno, je ta energija neodvisna od kraja in na magnetni moment ne deluje nobena sila. Če pa se magnetno polje spreminja po prostoru, je tudi energija odvisna od kraja in na dipol deluje sila. Naj se polje spreminja le v smeri osi z . Tedaj lahko silo zapišemo

$$F_z = -\frac{\partial W_m}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \quad (5.5)$$

Preidimo na kvantno sliko. V njej klasične količine postanejo ustrezni operatorji. Operator magnetnega momenta je sorazmeren z operatorjem vrtilne količine

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\frac{e\hbar}{2m\hbar}\hat{\mathbf{1}} = -\frac{1}{\hbar}\mu_B\hat{\mathbf{1}}$$

Vpeljali smo konstanto $\mu_B = e\hbar/2m = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{Am}^2$, ki ima enoto magnetnega momenta in jo imenujemo *Bohrov magneton*.

Operator magnetnega momenta ima podobne lastnosti kot operator vrtilne količine. Hkrati ima v nekem stanju lahko ostro določeno vrednost ene komponente, običajno spet izberemo projekcijo na os z ,

in kvadrat velikosti. Ustrezne lastne vrednosti so lastne vrednosti vrtilne količine, pomnožene s faktorjem μ_B/\hbar . Tako so lastne vrednosti kvadrata velikosti

$$\mu^2 = l(l+1)\mu_B \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

projekcije pa

$$\mu_z = m\mu_B \quad -l \leq m \leq l$$

V zunanjem magnetnem polju, ki naj ima smer osi z , dobimo dodaten člen v Hamiltonovem operatorju

$$\hat{H}_Z = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B} = -\hat{\mu}_z B = \frac{\mu_B B}{\hbar} \hat{l}_z$$

tako da je celoten Hamiltonov operator

$$\hat{H} = \hat{W}_{kin} + V(r) + \hat{H}_Z$$

Lastna stanja Hamiltonovega operatorja pri $B = 0$ so ψ_{nlm} in so že tudi lastna stanja \hat{l}_z . V magnetnem polju so zato lastne vrednosti operatorja \hat{H}_Z

$$W_Z = m\mu_B B$$

Brez magnetnega polja so lastne vrednosti energije atoma odvisne le od glavnega kvantnega števila n in so lastna stanja energije degenerirana po l in m . Magnetno polje degeneracijo delno odpravi in lastne vrednosti postanejo odvisne tudi od m :

$$W_{nm} = -\frac{W_0}{n^2} + m\mu_B B$$

V zunanjem magnetnem polju se prej degenerirana stanja razcepijo. To je *Zeemanov pojav*. Ker je za rcep odločilno kvantno število m , mu pravimo tudi magnetno število.

Pri danem n je lahko l največ $n - 1$. Ker ima m možnih $2l + 1$ vrednosti, bi pričakovali, da so stanja v zunanjem magnetnem polju pri danem n razcepljena na $2n - 1$, to je na liho število stanj.

Vzemimo za primer $n = 2$. Stanje z $l = 1$ se razcepi na tri stanja. V magnetnem polju 1 T je razcep

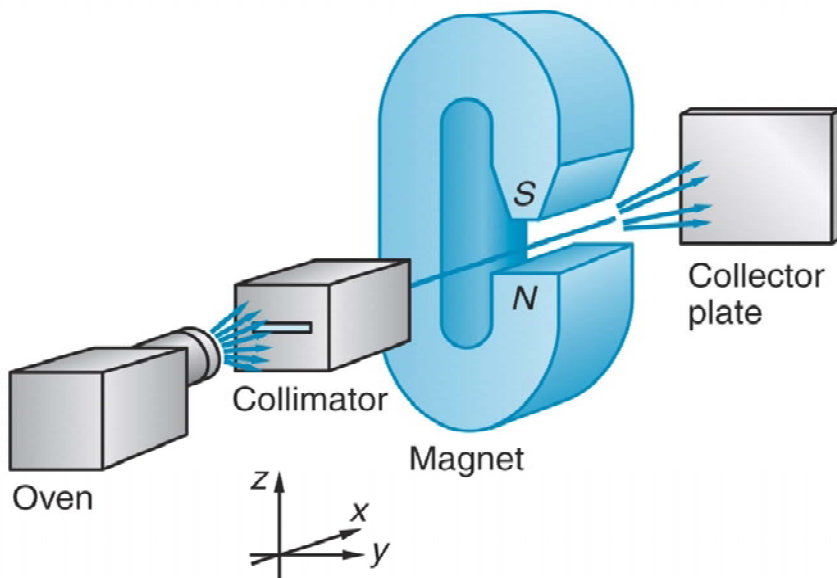
$$\Delta W_Z = \mu_B B = 9,27 \text{ J} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$$

V osnovnem stanju je $l = 0$ in osnovno stanje naj se ne bi razcepilo.

Zeemanov pojav opazimo v spektrih atomov v magnetnem polju. Po gornji razpravi bi pričakovali, da se stanja vselej razcepijo na liho število magnetnih podstanj. Opazovanja pa kažejo, da se mnoga stanja različnih atomov razcepijo na *sodo* število stanj. Posebej značilen je primer osnovnega stanja vodikovega atoma, ki ne bi smelo biti razcepljeno, vendar se v magnetnem polju razcepi na dve stanji. Uganko pojasni *spin* elektrona.

5.2 Spin elektrona

Poskus, ki kaže, da je tudi osnovno stanje elektrona razcepljeno, sta prva izvedla Stern in Gerlach leta 1922. Uporabila sta srebrove atome, ki je podoben vodikovemu atomu, ker se en zunanji elektron giblje v polju jedra z $Z = 47$ in 46 notranjih elektronov. V osnovnem stanju je $l = 0$, kot pri vodikovem atomu.



Atomi srebra so izhlapevali iz pečice s temperaturo okoli 1000°C . Po prehodu skozi dve drobni reži je kolimiran curek vstopil v nehomogeno

magnetno polje v smeri osi z . S primernim oblikovanjem polov magneta sta Stern in Gerlach dosegla, da se je polje v območju curka spreminjalo približno linearno v smeri z . Po prehodu skozi magnet so se atomi nabirali na zaslonu v dveh pegah, vzporednih z osjo y . Rezultat poskusa z vodikovimi atomi, ki je bil prvič narejen nekaj let kasneje, je bil enak.

Poskus kaže, da na atome v magnetnem polju deluje sila v smeri osi z . Ker so atomi nevtralni, je ta sila lahko le sila na magnetni dipol v nehomogenem polju (en. 5.5). Razcep na dve pegi kaže, da imajo atomi dve možni vrednosti komponente z magnetnega momenta. Magnetni moment je sorazmeren z vrtilno količino, tako da ima tudi komponenta z vrtilne količine dve lastni vrednosti. Tirna vrtilna količina elektrona je nič, zato mora biti opažena vrtilna količina lastna vrtilna količina elektrona, ki ni odvisna od gibanja elektrona. To je podobno, kot je v klasični mehaniki lastna vrtilna količina razsežnega telesa, ki se vrti okoli težiščne osi. Lastni vrtilni količini pravimo v kvantni mehaniki *spin*. Odslej imenujmo vrtilno količino, ki je posledica gibanja elektrona (ali drugih delcev) okoli izbranega izhodišča, *tirna ali obhodna vrtilna količina*.

Označimo operator spinske vrtilne količine z $\hat{\mathbf{s}}$, njegovo komponento z pa z \hat{s}_z . Videli smo, da ima \hat{s}_z le dve, to je sodo število, lastnih vrednosti, in ne liho, kot smo bili doslej navajeni za tirno vrtilno količino. Ti lastni vrednosti zapišemo $\hbar m_s$. Lastna vrednost velikosti spinske vrtilne količine mora biti $\hbar s(s+1)$. Število m_s zavzame $2s+1=2$ vrednosti, od koder sledi, da je

$$s = \frac{1}{2}$$

Ker je $-s \leq m_s \leq s$, sta možni vrednosti za $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Velikost spinske vrtilne količine elektrona je *vedno* $1/2$ in je ena od osnovnih lastnosti elektrona, poleg naboja in mase. Polovične vrednosti spinske vrtilne količine nimajo klasične analogije, zato je spin povsem kvantna količina.

Operator spinske vrtilne količine ima, prav tako kot operator tirne vrtilne količine, tri komponente \hat{s}_x , \hat{s}_y in \hat{s}_z , ki med seboj ne komutirajo, zato jih ni mogoče hkrati ostro določiti. Operator spinske vrtilne količine ne deluje na prostorske koordinate, kot tirna vrtilna količina. Projekcija spinske vrtilne količine ima dve vrednosti in dve lastni stanji,

kjer kaže spin v pozitivni ali negativni smeri osi z . Poljubno stanje spina predstavimo kot linearno kombinacijo teh dveh stanj. Doslej smo lastne funkcije energije elektrona v atomu opisovali s tremi kvantnimi števili n, l in m_l , z upoštevanjem spina pa moramo povedati še vrednost projekcije s_z , to je m_s . Ta ima lahko vrednosti $+1/2$ ali $-1/2$, tako da se število lastnih stanj z danim n podvoji in jih je $2n^2$. Lastna stanja tako označimo

$$\psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r})$$

kjer sta prostorski odvisnosti funkcij $\psi_{nlm_l+1/2}$ in $\psi_{nlm_l-1/2}$ enaki, razlikujeta se le po projekciji spina.

Iz Stern-Gerlachovega poskusa lahko dobimo tudi velikost magnetnega momenta. V nehomogenem magnetnem polju deluje na atom sila v smeri pravokotno na začetno hitrost

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} .$$

Ker je odvod magnetnega polja v smeri z približno konstanten, je gibanje v smeri z enakoosredno pospešeno. Naj ima magnet dolžino L . Hitrost v smeri curka se ne spreminja, zato je hitrost v smeri z po izhodu curka iz magnetnega polja

$$v_z = \frac{F_z L}{m v} = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \frac{L}{mv}$$

Razklon curkov na zaslonu je sorazmeren s tangensom naklonskega kota curka po izstopu iz magneta, ki je

$$\tan \theta = \frac{v_z}{v} = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \frac{L}{mv^2}$$

Hitrost v , s katero srebrovi atomi izhajajo iz pečice, je določena s temperaturo, $mv^2 \simeq 3k_B T$. Izmerjeni kot odklona curka je bil $\theta = 0.002$ in $\partial B/\partial z = 2 \cdot 10^3 \text{T/m}$. Za velikost μ_z dobimo vrednost $9 \cdot 10^{-24} \text{Am}^2 \simeq \mu_B$. Velja torej

$$\mu_z = \pm \mu_B = 2m_s \mu_B$$

Zvez med lastno vrtilno količino in lastnim magnetnim momentom elektrona je torej

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\frac{e}{m} \hat{\mathbf{s}} = -g \frac{e}{2m} \hat{\mathbf{s}}$$

Sorazmernostna konstanta med vrtilno količino in magnetnim momentom je za spin za faktor $g = 2$ različna od tirne vrtilne količine. To je spet povsem kvantni pojav, kakršnakoli klasična porazdelitev nabojev, ki krožijo okoli skupnega središča da $g = 1$. Faktorju g pravimo *giromagnetno razmerje*. Za elektron je za dobro tisočinko večji od 2. Za natančen račun g je treba uporabiti kvantno elektrodinamiko, to je relativistično kvantno teorijo nabitih delcev in elektromagnetnega polja. Zahtevni račun se na devet mest ujema z meritvijo in predstavlja eno najnatančnejših potrditev pravilnosti kvantne teorije.

5.3 Seštevanje vrtilnih količin

Vrtilna količina elektrona v atomu ima dva prispevka, obhodni in spinski del. Vrtilna količina je vektor. Pri klasičnem gibanju razsežnega telesa okoli izbranega središča je skupna vrtilna količina vektorska vsota lastne vrtilne količine zaradi vrtenja okoli težišča in dela zaradi gibanja težišča. V kvantni mehaniki so fizikalne količine operatorji, med katerimi veljajo analogne zveze kot medustreznimi klasičnimi količinami, kadar je to mogoče. Če je klasično skupna vrtilna količina vsota dveh prispevkov, je tudi ustrezni operator skupne vrtilne količine vsota dveh operatorjev.

Vzemimo dva delca, ki se gibljeta okoli skupnega središča z vrtilnima količinama $\hat{\mathbf{l}}_1$ in $\hat{\mathbf{l}}_2$. Oparator skupne vrtilne količine je vektorska vsota

$$\hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{l}}_1 + \hat{\mathbf{l}}_2 = (\hat{l}_{1x} + \hat{l}_{2x}, \hat{l}_{1y} + \hat{l}_{2y}, \hat{l}_{1z} + \hat{l}_{2z}) = (\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z)$$

Za komponente skupne vrtilne količine seveda veljajo enaka komutacijska pravila kot za vrtilno količino posameznega delca. Zato lahko hkrati določimo projekcijo skupne vrtilne količine v smeri z in kvadrat velikosti skupne vrtilne količine.

Denimo, da poznamo projekciji in velikosti vrtilne količine posameznih delcev, ki so podane s paroma m_1, m_2 in l_1, l_2 . Skupna projekcija je po pravilih seštevanja vektorjev kar vsota projekcij in so lastne vrednosti $l_z = \hbar(m_1 + m_2) = \hbar M$. S skupno velikostjo vrtilne količine pa ni tako enostavno, ker je

$$\hat{\mathbf{l}}^2 = (\hat{\mathbf{l}}_1 + \hat{\mathbf{l}}_2)^2 = \hat{\mathbf{l}}_1^2 + \hat{\mathbf{l}}_2^2 + 2\hat{\mathbf{l}}_2 \cdot \hat{\mathbf{l}}_1 =$$

$$= \widehat{\mathbf{I}}_1^2 + \widehat{\mathbf{I}}_2^2 + 2 \left(\widehat{l}_{1x}\widehat{l}_{2x} + \widehat{l}_{1y}\widehat{l}_{2y} + \widehat{l}_{1z}\widehat{l}_{2z} \right)$$

Operator za kvadrat skupne vrtilne količine ne vsebuje le kvadratov vrtilne količine posameznih delcev, temveč tudi produkte komponent v smeri x in y , ki so nedoločeni, zato velikost skupne vrtilne količine ne more biti ostro določena, če sta ostro določeni vrednosti za $\widehat{\mathbf{I}}_1^2$ in $\widehat{\mathbf{I}}_2^2$. Lastne vrednosti operatorja $\widehat{\mathbf{I}}^2$ so po splošnih pravilih za vrtilno količino dane s celim številom L in so $\hbar^2 L(L+1)$, unstrezna lastna stanja pa ne morejo biti tudi lastna stanja $\widehat{\mathbf{I}}_1^2$ in $\widehat{\mathbf{I}}_2^2$. Zato dobimo lahko pri določenih vrednostih l_1 in l_2 , ki določata lastne vrednosti $\widehat{\mathbf{I}}_1^2$ in $\widehat{\mathbf{I}}_2^2$, več vrednosti l . Največjo vrednost l dobimo, če se obe vrtilni količini seštejeta tako, da sta kolikor mogoče usmerjeni v isto smer. Tedaj je največja projekcija skupne vrtilne količine $M = L_{\max} = m_{1\max} + m_{2\max} = l_1 + l_2$. Najmanjšo vrednost l pa dobimo, če se posamezni vrtilni količini seštejeta antiparalelno. Tedaj je največja pozitivna projekcija skupne vrtilne količine $M = L_{\min} = |m_{1\max} - m_{2\max}| = |l_1 - l_2|$. Absolutna vrednost je potrebna, ker je lahko $l_2 > l_1$, iščemo pa pozitivno projekcijo. L lahko zavzame tudi vse vrednosti celih števil med $l_1 + l_2$ in $|l_1 - l_2|$. Velja torej

$$l_1 + l_2 \geq L \geq |l_1 - l_2|$$

Lastnih stanj projekcij vrtilne količine posameznih delcev je $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$, ker ima pri dani vrednosti m_1 projekcija drugega delca še vse vrednosti med $-l_2$ in l_2 . Preštejmo, koliko je vseh lastnih stanj velikosti in projekcije skupne vrtilne količine. Pri vsakem L lahko M zavzame $2L + 1$ vrednosti. Vzemimo, da je $l_1 > l_2$. Tedaj je število vseh stanj

$$\begin{aligned} \sum_{L=l_1-l_2}^{l_1+l_2} (2L+1) &= (2l_2+1) \frac{2(l_1+l_2) + 2(l_1-l_2) + 2}{2} = \\ &= (2l_1+1)(2l_2+1) \end{aligned}$$

Upoštevali smo, da je vseh členov v vsoti $(2l_2 + 1)$, drugi faktor pa je povprečna vrednost členov. Lastnih stanj skupne vrtilne količine je torej prav toliko kot stanj posameznih delcev, kar podpira naše ugotovitve v prejšnjem odstavku.

Seštevanje vrtilnih količin lahko obravnavamo še nekoliko podrobneje na primeru. Denimo, da je $l_1 = 2$ in $l_2 = 1$. Naredimo tabelo

vseh možnih lastnih vrednosti projekcije skupne vrtilne količine $M = m_1 + m_2$, ki jih lahko sestavimo iz vrednosti m_1 in m_2 . V izbranem stolpcu imamo določeno vrednost m_1 , v vrstici pa m_2 :

$m_2 \backslash m_1$	-2	-1	0	1	2
-1	-3	-2	-1	0	1
0	-2	-1	0	1	2
1	-1	0	1	2	3

Vidimo, da v tabeli nastopa vrednost $M = 3$ enkrat. Ta vrednost mora biti največji možni $L = 3$. Pripada ji še po ena vrednost $M = 2, 1, 0, -1, -2, -3$. V preostalih vrednostih M je največja 2, ki nastopa še enkrat, torej morajo lastna stanja vsebovati tudi $L = 2$. Spet ji pripadajo še vrednosti $M = 1, 0, -1, -2$. Sedaj nam za M ostanejo še vrednosti $1, 0, -1$, ki očitno pripadajo $L = 1$. V tabeli so torej vsebovana vsa stanja za L med 1 in 3, to je, velja $l_1 + l_2 \geq L \geq |l_1 - l_2|$.

Stanja, določena s posamezno celico v tabeli, so lastna stanja z določenima l_1 in l_2 , zato ne morejo biti lastna stanja z določenim L . Stanje z danim L in M je linearna kombinacija vseh stanj, za katere je $m_1 + m_2 = M$:

$$|L, M\rangle = \sum_{m_1+m_2=M} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{LM} |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle$$

Tako je na primer

$$\begin{aligned} |L = 1, M = 0\rangle &= C_{1-121}^{10} |1, -1, 2, 1\rangle + C_{1020}^{10} |1, 0, 2, 0\rangle + C_{112-1}^{10} |1, 1, 2, -1\rangle = \\ &= \sqrt{\frac{3}{10}} |1, -1, 2, 1\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}} |1, 0, 2, 0\rangle + \sqrt{\frac{3}{10}} |1, 1, 2, -1\rangle \end{aligned}$$

Koeficiente $C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{LM}$, imenujejo se Clebsch-Gordanovi koeficienti, najdemo v tabelah.

Vrnimo se k vodikovemu atomu. Vrtilna količina atoma, ki jo označimo z $\hat{\mathbf{j}}$, je vsota tirnega in spinskega dela:

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}$$

Lastne vrednosti velikosti skupne vrtilne količine so $\hbar^2 j(j+1)$, kjer je $l - s \leq j \leq l + s$, to je $j = l \pm 1/2$, razen za $l = 0$, ko je $j = s = 1/2$.

Doslej smo lastna stanja energije vodikovega atoma označevali s kvantnimi števili n, l, m_l , in m_s . Energija je določena le z glavnim kvantnim številom n . Ostala tri določajo po vrsti velikost in projekcijo tirne ter projekcijo spinske vrtilne količine. Namesto teh kvantnih števil lahko poleg glavnega navedemo velikost tirne vrtilne količine l ter velikost j in projekcijo m_j skupne vrtilne količine. Teh stanj $\psi_{n,l,m_j} \equiv |n, l, j, m_j\rangle$ je enako mnogo (n^2) kot stanj $\psi_{n,l,m_l,m_s} \equiv |n, l, m_l, m_s\rangle$ in so njihova linearna kombinacija:

$$|n, l, j, m_j\rangle = c_1 |n, l, m_l = m_j - 1/2, m_s = 1/2\rangle + c_2 |n, l, m_l = m_j + 1/2, m_s = -1/2\rangle$$

Za $l = 1, j = 3/2$ in $m_j = 1/2$ je na primer $c_1 = \sqrt{2/3}$ in $c_2 = 1/\sqrt{3}$.

Lastna stanja energije so stacionarna. To pomeni, da se vrednosti vseh fizikalnih količin, ki so v lastnem stanju energije ostro določene, tudi ne spreminjajo. Za izoliran atom, na katerega ne deluje noben zunanji navor, vemo, da se mora ohraniti skupna vrtilna količina, to pomeni, da mora biti ostro določena njena velikost in izbrana komponenta. Obstoj stanj, določenih z j in m_j je torej posledica ohranitve skupne vrtilne količine.

5.4 Sklopitev tirne in spinske vrtilne količine

Doslej smo v energiji upoštevali le kinetični in elektrostatični del. Zaradi spina elektrona dobimo dodaten prispevek. Da ga bomo lahko zapisali, se najprej spet vrnimo v klasično sliko. Zaradi spina ima elektron tudi lastni magnetni moment $\boldsymbol{\mu}_s = -(e/m) \mathbf{s}$. Predpostavimo, da se giblje okoli jedra po krožnem tiru v ravnini xy . Elektron vidi poleg radialnega električnega polja tudi magnetno polje

$$\mathbf{B} = -\frac{\mathbf{v}}{c^2} \times \mathbf{E} = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2 r^3} \mathbf{v} \times \mathbf{r} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 m c^2 r^3} \boldsymbol{\Gamma}$$

ki je pravokotno na ravnino kroženja. Upoštevali smo, da je $\mathbf{r} \times m\mathbf{v} = \boldsymbol{\Gamma}$. V atomu je za $n = 2, l = 1$ vrtilna količina $\sqrt{2}\hbar$ in $1/r^3 = 1/(24r_B)^3$. Zato je ocena z velikost notranjega magnetnega polja

$$B = \frac{\sqrt{2}e\hbar}{4\pi\epsilon_0 m c^2 \cdot 24r_B^3} = 0,7 \text{ T}$$

Energija lastnega magnetnega momenta v tem polju je

$$W_{LS} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m^2 c^2 r^3} \boldsymbol{\Gamma} \cdot \mathbf{s}$$

Tu moramo priznati, da smo računali nekoliko površno. Z upoštevanjem posebne teorije relativnosti dobimo ravno polovico manjši prispevek.

V kvantni sliki moramo klasične količine nadomestiti z operatorji. Prispevek k Hamiltonovemu operatorju zaradi sklopitve med tirno in spinsko vrtilno količino je tako

$$\hat{H}_{LS} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2 r^3} \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$$

Notranje magnetno polje izvaja na spin elektrona navor, zato se po klasični predstvi smer spinske vrtilne količine ne ohranja. V kvantni sliki to pomeni, da se ne ohranja projekcija spina na os z , zato stanje, ki ima v nekem trenutku dobro določeno vrednost $s_z = \hbar m_s$ ne more biti stacionarno stanje in s tem lastno stanje energije. Po drugi strani pa na atom ne deluje noben zunanji navor in se mora ohraniti skupna vrtilna količina in njena projekcija, dana z m_j . Ker je projekcija skupne vrtilne količine vsota projekcij tirne in spinske vrtilne količine, tudi m_l ne more več biti dobro kvantno število lastnih stanj energije. Ta premislek nam pove, da stanja $\psi_{nlm_l m_s}$ niso več lastna stanja energije, če upoštevamo tudi H_{LS} , medtem ko stanja $\psi_{nlj m_j}$ to še vedno so.

Popravek k energiji bomo torej dobili tako, da izračunamo vrednost H_{LS} v stanjih $\psi_{nlj m_j}$:

$$\begin{aligned} W_{LS} &= \langle nlj m_j | \hat{H}_{LS} | nlj m_j \rangle = \\ &= \langle nlj m_j | \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2 r^3} \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} | nlj m_j \rangle \end{aligned}$$

Vrednost $\langle 1/r^3 \rangle$ je odvisna le od radialnega dela valovne funkcije, to je le od n in l . Izračunati moramo še $\langle \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \rangle$. Skalarni produkt $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ lahko izrazimo iz

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{j}}^2 &= (\hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}})^2 = \hat{\mathbf{l}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 + 2\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \\ \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} &= \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{j}}^2 - \hat{\mathbf{l}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2) \end{aligned}$$

V oklepaju v drugi vrstici na levi so samo operatorji, za katere so stanja $|nljm_j\rangle$ lastna stanja z znanimi lastnimi vrednostmi, tako da je

$$\begin{aligned}\langle \widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}} \rangle &= \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] = \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]\end{aligned}$$

Tako je

$$W_{LS} = \frac{e^2 \hbar^2}{16\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \int r^{-3} R_{nl}^2 r^2 dr$$

Vidimo, da stanja z enakim n in različnima l in j , ki so bila pred upoštevanjem H_{LS} degenerirana, nimajo več enake energije, temveč se razcepijo po l in j . Tako je na primer za $n = 2$ in $l = 1$ povprečna vrednost $\langle 1/r^3 \rangle = 1/(24r_B)$. Stanje je razcepljeno po j , ki lahko zavzame vrednosti $1/2$ in $3/2$

$$W_{LS} = \begin{cases} \frac{1}{2} \frac{e^2 \hbar^2}{16\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{1}{24r_B} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ eV} & j = \frac{3}{2} \\ -\frac{e^2 \hbar^2}{16\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \frac{1}{24r_B} = -3 \cdot 10^{-5} \text{ eV} & j = \frac{1}{2} \end{cases}$$

Razcep v vodikovem atomu ni velik, je pa zlahka merljiv. V težjih atomih je ta prispevek lahko precej večji.

5.5 Zeemanov pojav

Poglejmo še, kako se vodikov atom vede v zunanem magnetnem polju. Razcepu lastnih stanj energije v zunanem magnetnem polju imenujemo Zeemanov pojav.

Magnetni moment atoma je vsota tirnega in spinskega dela:

$$\widehat{\boldsymbol{\mu}} = -\frac{e}{2m} (\widehat{\mathbf{l}} + 2\widehat{\mathbf{s}})$$

V zunanem polju je prispevek k operatorju energije

$$\begin{aligned}\widehat{H}_Z &= \frac{e}{2m} (\widehat{\mathbf{l}} + 2\widehat{\mathbf{s}}) \cdot \mathbf{B} = \\ &= \frac{e}{2m} (\widehat{l}_z + 2\widehat{s}_z) B\end{aligned}$$

Zaradi faktorja 2 pred \hat{s}_z izraz v oklepaju ni komponenta z skupne vrtilne količine, kar nam povzroči nekaj težav. V prejšnjem razdelku smo ugotovili, da so zaradi sklopitve spin-tir lastna stanja energije le stanja ψ_{nljm_j} , vrednost operatorja $(\hat{l}_z + 2\hat{s}_z)$ pa znamo zlahko izračunati le v stanjih $\psi_{nlm_l m_s}$. Notranje magnetno polje v atomu je reda velikosti 1 T. Zato lahko ločimo dva primera.

Če je zunanje polje veliko v primeri z notranjim, lahko sklopitev spin-tir zanemarimo in popravek zaradi \hat{H}_Z izračunamo v stanjih $\psi_{nlm_l m_s}$. Tedaj je popravek energije

$$\begin{aligned} W_Z &= \langle nlm_l m_s | \hat{H}_Z | nlm_l m_s \rangle = \\ &= \frac{e\hbar}{2m} (m_l + 2m_s) B = \mu_B B (m_l + 2m_s) \end{aligned}$$

V primeru, da je $l = 1$, se stanje razcepi na 5 stanj z vrednostmi $m_l + 2m_s = -2, -1, 0, 1, 2$, pri čemer pa je stanje z $m_l + 2m_s = 0$ dvakrat degenerirano, ker ga lahko tvorimo z dvema kombinacijama m_l in m_s . Vseh stanj je torej 6.

Zeemanovemu pojavu v močnem polju pravijo tudi Paschen-Beckov pojav.

V polju, ki je majhno v primerjavi z notranjim poljem, je račun težavnejši. Tedaj ne smemo zanemariti sklopitve spin-tir, tako dastanja $\psi_{nlm_l m_s}$ niso dobra, stanja ψ_{nljm_j} pa tudi niso lastna stanja \hat{H}_Z . Pomagamo si s približkom. Zaradi notranjega polja niti l_z niti s_z nista konstanti gibanja. Tirna in spinska vrtilna količina precedirata okoli skupne vrtilne količine. Ker je notranje polje veliko, je hitrost te precesije velika v primerjavi s hitrostjo precesije skupne vrtilne količine okoli zunanjega polja. Zato lahko vzamemo, da k magnetnemu momentu prispeva le projekcija \mathbf{l} in \mathbf{s} na \mathbf{j} . Tako najprej zapišemo približni operator magnetnega momenta kot

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_{ef} = -\frac{e}{2m} (\hat{\mathbf{l}}_{||} + 2\hat{\mathbf{s}}_{||})$$

Obe projekciji na $\hat{\mathbf{j}}$ izračunamo kot pri običajnih vektorjih:

$$\hat{\mathbf{l}}_{||} = \frac{\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{j}}}{\hat{\mathbf{j}}^2} \hat{\mathbf{j}}$$

$$\hat{\mathbf{s}}_{||} = \frac{\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{j}}}{\hat{\mathbf{j}}^2}$$

Kvadrat skupne vrtilne količine v imenovalcu nadomestimo kar z njegovo lastno vrednostjo $\hbar^2 j(j+1)$. Skalarna produkta $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{j}}$ in $\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{j}}$ izrazimo:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{s}}^2 &= (\hat{\mathbf{j}} - \hat{\mathbf{l}})^2 = \hat{\mathbf{j}}^2 + \hat{\mathbf{l}}^2 - 2\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{j}} \\ \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{j}} &= \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{j}}^2 + \hat{\mathbf{l}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2) \\ \hat{\mathbf{l}}^2 &= (\hat{\mathbf{j}} - \hat{\mathbf{s}})^2 = \hat{\mathbf{j}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 - 2\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{j}} \\ \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{j}} &= \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{j}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 - \hat{\mathbf{l}}^2)\end{aligned}$$

Tako je operator komponente magnetnega momenta

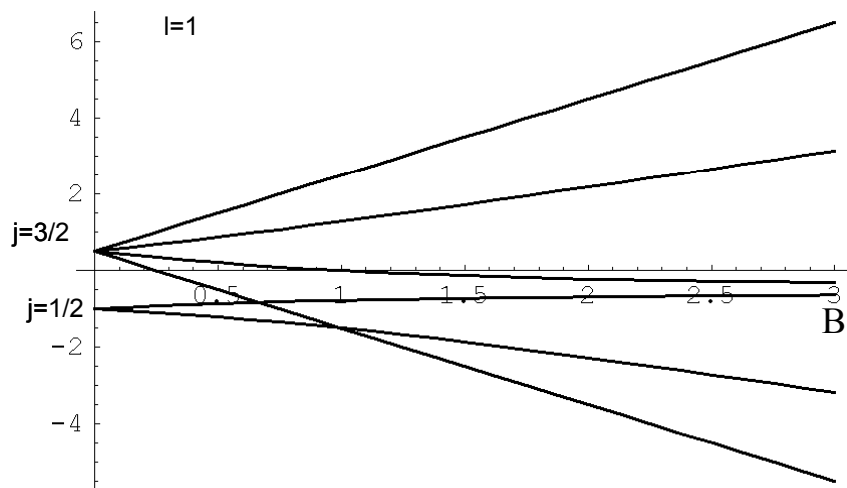
$$\hat{\mu}_{ef,z} = -\frac{e}{2m} \frac{1}{\hbar^2 j(j+1)} \left[\frac{1}{2} (\hat{\mathbf{j}}^2 + \hat{\mathbf{l}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2) + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{j}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 - \hat{\mathbf{l}}^2) \right] \hat{j}_z$$

Stanja ψ_{nljm_j} so lastna stanja vseh operatorjev v tem izrazu, tako da je Zeemanov popravek energije

$$\begin{aligned}W_Z &= \langle nljm_j | \hat{\mu}_{ef,z} B | nljm_j \rangle = \\ &= -\frac{e\hbar}{2m} m_j B \frac{j(j+1) + \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)]}{j(j+1)} = \\ &= -m_j \mu_B B g_l\end{aligned}$$

Faktor g_l pove, kakšen je efektivni magnetni moment atoma v stanju z danim l in j in se imenuje Landejevo giromagnetno razmerje. Zeemanov razcep stanja z danim j je sorazmeren z m_j , zato temu kvantnemu številu pravimo tudi magnetno število. Ker je v vodikovem atomu j vedno polcelo število, se stanje razcepi na sodo število magnetnih podstanj.

Vzemimo kot primer spet stanje z $l = 1$. Tedaj dobimo za $j = 1/2$ razcep na dve stanji, za $j = 3/2$ pa na 4 stanja, skupaj torej toliko, kot je stanj v močnem zunanem polju, če upoštevamo, da je tedaj eno stanje dvakrat degenerirano.



Slika kaže točen račun razcepa za $l = 1$. V šibkem zunanem polju prevladuje učinek sklopitve spin-tir, v močnem zunanem polju pa so nivoji skoraj enakomerno razmaknjeni, razen srednjih dveh, za katere je $m_l + 2m_s = 0$, ki sta v močnem polju skoraj degenerirana.