

Применяя к треугольнику из векторов L, S и J тригонометрич. ф-лы и используя выражения (1) и (2) для величин векторов, находим значение косинусов в (4) и получаем $\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$, где

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (5)$$

фактор Ланде оболочки атома. При $L=0; J=S$ и $g_J = g_{сп} = 2$; при $S=0; L=J$ и $g_J = g_{орб} = 1$. В магн. поле вектор μ имеет $2J+1$ возможных проекций, равных $m_J g_J \mu_B$. В качестве магн. момента оболочки атома часто приводят не его проекцию μ_J на J , а макс. положит. значение проекции на направление магн. поля, т. е. $(\mu_H)_{\max} = J g_J \mu_B$. Значения $(\mu_H)_{\max}$ для всех хим. элементов приведены на рис. 2. График показывает периодичность зависимости $(\mu_H)_{\max}$ от Z , а также то, что наиб. значения $(\mu_H)_{\max}$ принадлежат переходным элементам.

Магнетизм молекул. Уже в простейшем случае двухатомных молекул векторная схема изменяется по сравнению со схемой атомной оболочки. Результирующий орбитальный момент не является интегралом движения (поскольку электрич. поле ядер молекулы не обладает сферич. симметрией); сохраняется (приближённо при неподвижных ядрах и слабой спин-орбитальной связи) проекция этого момента на ось молекулы, соединяющую центры ядер, т. к. в двухатомных молекулах поле ядер имеет аксиальную симметрию. Для этой проекции вводят новое квантовое число Λ , по значениям которого классифицируют термы молекулы: $\Sigma (\Lambda=0), \Pi (\Lambda=1), \Delta (\Lambda=2), \Phi (\Lambda=3), \dots$. Полный момент с квантовым числом J равен векторной сумме «параллельной» проекции орбитального Λ + спинового S_Σ моментов и момента вращения атомов вокруг перпендикуляра к оси молекулы (квантовое число N). Различают два случая: а) связь орбитального и спинового моментов сильнее, чем SN -связь, поэтому суммарный момент $\sqrt{J(J+1)}\hbar$ равен векторной сумме момента N и результирующей проекции $\Lambda + S_\Sigma$ на ось молекулы (рис. 3, а); б) SA -связь слабее SN -связи, поэтому проекция S_Σ исчезает (рис. 3, б). Векторы Λ и N дают результирующий вектор K , к-рый, складываясь с S , даёт суммарный момент $\sqrt{J(J+1)}\hbar$. В случае диамагн. молекул результирующий спин оболочки равен нулю, а также отсутствует Λ (в случае двухатомных молекул это Σ -состояние) или в многоатомных молекулах вообще отсутствует орбитальный момент.

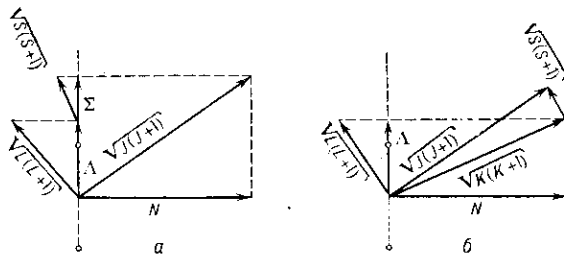


Рис. 3. Векторная модель моментов количества движения молекулы.

В химии молекул различают два осн. типа связей — ионную и ковалентную. Образование двухатомной молекулы с ионной связью, напр. из галогена F и щелочного металла Li, описывается как переход валентного электрона от металла к галогиду, что превращает атомы в катион $Li^+ (1s^2)$ и анион $F^- (1s^2 2s^2 2p^6)$. Между ионами возникает кулоновское притяжение, в основном определяющее связь атомов в такой молекуле. Конфигурации оболочек ионов совпадают с таковыми для инертных газов He и Ne, поэтому молекулы с ионной

связью оказываются, как правило, магнетонейтральными. В случае ковалентной связи соединяющиеся атомы не превращаются в ионы, их валентные электроны принадлежат молекуле и образуют валентные пары с нулевыми спиновым и орбитальными моментами. Фактически в разл. молекулах преобладает либо ионная, либо ковалентная связь. Наглядно это можно проиллюстрировать переходом от ярко выраженной ковалентной связи молекул IV группы периодич. системы элементов (Ge или Si) через соединения типа $A_{III}B_V$ (GaAs) и $A_{IV}B_{VI}$ (ZnSe) к чисто ионным соединениям $A_I B_{VII}$ (напр., KBr) (см. Полупроводники). К двухатомным молекулам с преобладанием ковалентной связи и с магнетонейтральным осн. состоянием относятся H_2, N_2, CO , галоиды (F_2, Cl_2, \dots), галогеноводороды (HF, HCl, \dots), трёх-, четырёх- и пятиатомные молекулы ($H_2S, H_2O_2, NH_3, CH_4, \dots$), а также огромное число органич. молекул с насыщенной валентностью. Имеются также молекулы с водородной связью, напр. H_2O , они также магнетонейтральны. Среди диамагн. молекул особенно интересны молекулы ароматич. соединений, содержащие циклич. группировки (кольца), напр. молекула бензола C_6H_6 . Входящие в её состав атомы C расположены в вершинах правильного плоского шестиугольника. Каждый из атомов C образует в плоскости кольца по три σ -связи под углами 120° друг к другу (две C—C и одну C—H). У шести атомов C имеется 24 $2s$ - и $2p$ -электронов. В σ -связях участвуют $3 \times 6 = 18$ гибрированных p - и s -электронов. Оставшиеся 6 p -электронов делокализуются в поле 6 ионных остовов C и образуют коллективизиров. электронную оболочку молекулы (π -связь). Под влиянием магн. поля, перпендикулярного к плоскости молекулы, эти электроны, подобно электронам проводимости металла, образуют ток проводимости. Поэтому для ароматич. соединений (бензола, нафталина, антрацена и др.) характерны большие абс. значения диамагн. восприимчивости и асимметрия восприимчивости. Гораздо меньше существует магнетоактивных молекул. Типичными представителями молекул этого немногочисл. класса являются O_2 и NO. Осн. состоянию этих молекул соответствуют термы ${}^3\Sigma (\Lambda=0, S=1)$ и ${}^2\Pi$, т. е. дублет с уровнями ${}^2\Pi_{3/2}$ и ${}^2\Pi_{1/2} (\Lambda=1 \text{ и } S=\pm 1/2)$. В первом случае, несмотря на чётное число электронов, два из них остаются неспаренными.

Взаимодействие магн. момента электронной оболочки с моментами атомных ядер проявляется в двух эффектах: *сверхтонкой структуре* уровней энергии молекулы и магн. экранировании ядер. Последнее возникает при наложении внеш. магн. поля, когда из-за диамагнетизма оболочки в месте расположения ядер возникает внутр. магн. поле, ослабляющее внешнее.

Реакция атомных и молекулярных систем на воздействие внеш. постоянного и переменного во времени магн. поля H_z может быть определена расчётом. При этом исходят из общего выражения для квантовомехан. среднего значения оператора суммарного спинового и орбитального магн. момента \hat{M}_z (вдоль H_z):

$$\hat{M}_z = \frac{1}{2mc} \sum_k (\hat{l}_{kz} + 2\hat{s}_{kz}),$$

где суммирование ведётся по всем k электронам атомной или молекулярной оболочки, \hat{l}_{kz} и \hat{s}_{kz} — операторы z -компонент спинового и орбитального механич. моментов k -го электрона. Т. о., для ср. значения \bar{M}_z имеем:

$$\bar{M}_z = (n | \hat{M}_z | n) = (n | \hat{M}_z^0 | n) + 2H_z \sum_{n' (\neq n)} \frac{[(n | \hat{M}_z^0 | n')]^2}{\epsilon_{n'}^{(0)} - \epsilon_n^{(0)}} - H_z \frac{e^2}{4mc^2} (n | x_k^2 + y_k^2 | n), \quad (6)$$

где $(n | \hat{M}_z^0 | n)$ и $(n | \hat{M}_z^0 | n')$ (при $n \neq n'$) — диагональные и