

Wykład 35

Atom w polu zewnętrznym

g - czynnik Landégo. Model wektorowa atomu

Elektron, wskutek tego, że posiada własny moment pędu - spin, posiada też własny moment magnetyczny, który są powiązany między sobą równaniem

$$\vec{\mu}_s = \gamma_s \cdot \vec{s} , \quad (35.1)$$

gdzie przez \vec{s} oznaczyliśmy spin elektronu ($|\vec{s}| = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \sqrt{3}\hbar/2$). Współczynnik proporcjonalności γ_s we wzorze (35.1) nazywa się *spinowym współczynnikiem magnetogirycznym elektronu*.

Oprócz spinowego momentu magnetycznego elektron w atomie posiada również orbitalny moment magnetyczny, związany z obrotem elektronu dookoła jądra

$$\vec{\mu}_l = \gamma_l \cdot \vec{l} , \quad (35.2)$$

gdzie $|\vec{l}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ a współczynnik proporcjonalności γ_l nazywa się *orbitalnym współczynnikiem magnetogirycznym elektronu*.

Z doświadczeń wynika, że współczynnik magnetogiryczny spinu elektronu jest w dwa razy większy niż współczynnik magnetogiryczny orbitalny elektronu i wynosi

$$\gamma_s = 2\gamma_l = \frac{e}{m} . \quad (35.3)$$

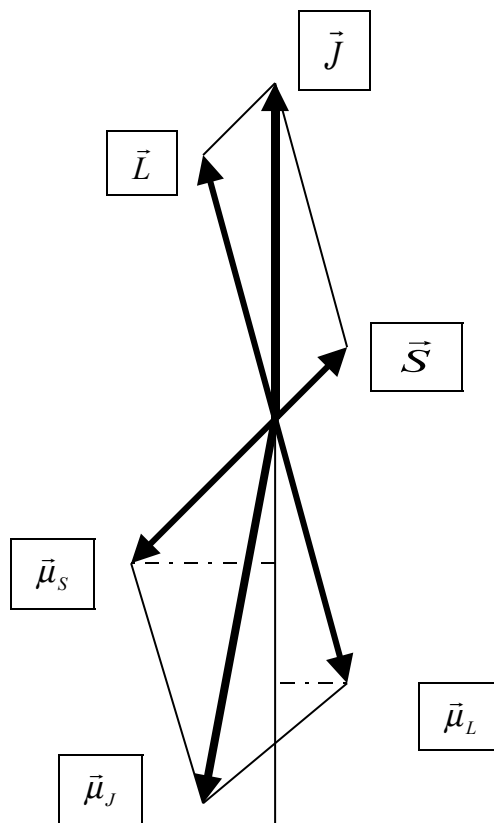
Wypadkowy moment magnetyczny atomu składa się ze spinowych oraz orbitalnych magnetycznych momentów elektronów. W przypadku sprzężenia $L-S$ wypadkowy orbitalny moment magnetyczny atomu jest równy

$$\vec{\mu}_L = \vec{\mu}_{l_1} + \vec{\mu}_{l_2} + \dots + \vec{\mu}_{l_n} = \gamma_l (\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_n) \equiv \frac{e}{2m} \vec{L} . \quad (35.4)$$

W podobny sposób dla wypadkowego spinowego momentu magnetycznego atomu możemy zapisać

$$\vec{\mu}_S = \vec{\mu}_{s_1} + \vec{\mu}_{s_2} + \dots + \vec{\mu}_{s_n} = \gamma_s (\vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \dots + \vec{s}_n) \equiv \frac{e}{m} \vec{S} . \quad (35.5)$$

Suma wektorów \vec{L} i \vec{S} tworzy wypadkowy moment pędu atomu $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Jednak, jak widać ze wzorów (35.4) i (35.5), nierówność współczynników magnetogirycznych (35.3), powoduje, że wypadkowy wektor momentu magnetycznego atomu ($\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$) nie jest równoległy do wektora wypadkowego momentu pędu atomu $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Dla tego, żeby znaleźć wypadkowy moment magnetyczny atomu skorzystamy z uproszczonego *modelu wektorowego atomu*. Ten model jednak daje prawidłowy wynik, zgodny z mechaniką kwantową.



W odosobnionym atomie, wskutek prawa zachowania momentu pędu, wyróżnionym i stałym będzie kierunek i wartość wektora wypadkowego momentu pędu $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Wektor $\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$, jak widać z rysunku obok nie jest równoległy do wektora \vec{J} . (Wektory $\vec{\mu}_L$ i $\vec{\mu}_S$ mają zwroty przeciwne do wektorów \vec{L} i \vec{S} , ponieważ $\gamma_L, \gamma_S < 0$.) Wyróżniony w przestrzeni przez wektor \vec{J} kierunek powoduje, że w atomie bardzo dobrze określonym będzie tylko rzut wektora $\vec{\mu}_J$ na kierunek wektora \vec{J} . Z rysunku wynika, że ten rzut wektora $\vec{\mu}_J$ wynosi

$$\mu_J = \mu_L \cdot \cos(\angle \vec{L} \cdot \vec{J}) + \mu_S \cdot \cos(\angle \vec{S} \cdot \vec{J}) . \quad (35.6)$$

Biorąc pod uwagę, że

$$|\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)} \quad , \quad |\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)} \quad , \quad (35.7)$$

$$|\vec{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)} \quad , \quad J = (L+S), \dots, |L-S| \quad , \quad (35.8)$$

oraz twierdzenie cosinusów

$$|\vec{S}|^2 = |\vec{L}|^2 + |\vec{J}|^2 - 2|\vec{L}||\vec{J}| \cdot \cos(\angle \vec{L}\vec{J}) \quad , \quad (35.9)$$

otrzymujemy

$$\cos(\angle \vec{L}\vec{J}) = \frac{-|\vec{S}|^2 + |\vec{L}|^2 + |\vec{J}|^2}{2|\vec{L}||\vec{J}|} = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)} \cdot L(L+1)} . \quad (35.10)$$

W podobny sposób ze wzoru

$$|\vec{L}|^2 = |\vec{S}|^2 + |\vec{J}|^2 - 2|\vec{S}||\vec{J}| \cdot \cos(\angle \vec{S}\vec{J}) \quad , \quad (35.11)$$

znajdujemy

$$\cos(\angle \vec{S}\vec{J}) = \frac{-|\vec{L}|^2 + |\vec{S}|^2 + |\vec{J}|^2}{2|\vec{L}||\vec{J}|} = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)} \cdot S(S+1)} . \quad (35.12)$$

Biorąc pod uwagę, że

$$\mu_L = \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{L(L+1)} \equiv \mu_0 \sqrt{L(L+1)} \quad , \quad (35.13)$$

$$\mu_S = \frac{e\hbar}{m} \sqrt{S(S+1)} \equiv 2\mu_0 \sqrt{S(S+1)} \quad , \quad (35.14)$$

gdzie $\mu_0 = |e|\hbar/2m$ nazywa się *magnetonem Bohra*, oraz wzory (35.10) i (35.12) ze wzoru (35.6) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \mu_J &= \mu_L \cdot \cos(\angle \vec{L} \cdot \vec{J}) + \mu_S \cdot \cos(\angle \vec{S} \cdot \vec{J}) = \\ &= \mu_0 \left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] \cdot \sqrt{J(J+1)} \equiv \mu_0 g \sqrt{J(J+1)}, \end{aligned} \quad (35.15)$$

gdzie

$$g = \left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right], \quad (35.16)$$

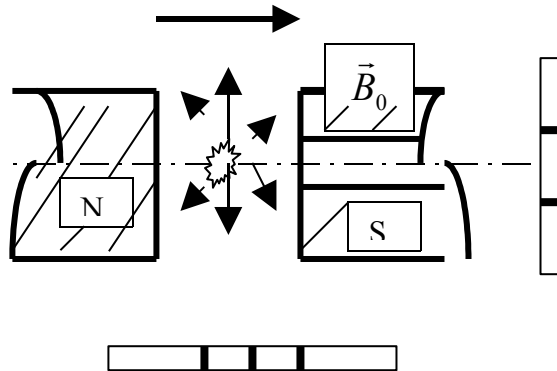
nazywa się g - czynnikiem Landégo.

Przykłady: 1) $S = 0$, wtedy $L = J$ i $g = 1$; 2) $L = 0$, wtedy $S = J$ i $g = 2$.

Zjawisko Zeemana

Zjawisko Zeemana polega na rozszczepieniu linii widmowych emitowanych przez atomy, znajdujące się w jednorodnym polu magnetycznym \vec{B}_0 . Rozróżniają *normalny* i *anomalny* zjawiska Zeemana.

W przypadku normalnego zjawiska Zeemana, linia o częstotliwości ω_0 , którą emituje atom przy $\vec{B}_0 = 0$, rozszczepia się na dwie albo trzy linie w zależności od tego w jakim kierunku obserwujemy światło wychodzące z zakresu pola magnetycznego.



Jeżeli światło emitowane przez atomy obserwujemy w kierunku prostopadłym do wektora indukcji pola magnetycznego \vec{B}_0 , to obserwujemy trzy linie o częstotliwościach

$$\omega_0 - \Delta\omega_0, \quad \omega_0, \quad \omega_0 + \Delta\omega_0. \quad (35.17a)$$

W przypadku obserwacji emitowanego światła wzdłuż linii pola magnetycznego obserwujemy dwie linii o częstotliwościach

$$\omega_0 - \Delta\omega_0, \quad \omega_0 + \Delta\omega_0 . \quad (35.17b)$$

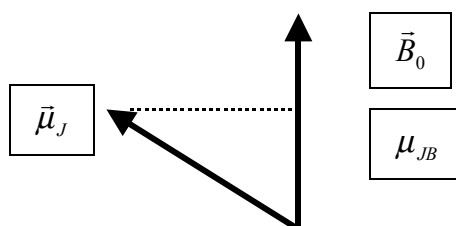
We wzorach (35.17a,b)

$$\Delta\omega_0 = \frac{|e|\hbar}{2m} B_0 . \quad (35.18)$$

Normalny efekt Zeemana obserwuje się wtedy, gdy widmowa linia ω_0 ($\vec{B}_0 = 0$) nie posiada struktury subtelnej, czyli jest linią pojedynczą.

Anomalny efekt Zeemana obserwuje się na liniach widmowych ze strukturą subtelną i w rzeczywistości spotyka się częściej niż efekt normalny.

Zjawisko Zeemana związane jest z tym, że w polu magnetycznym \vec{B}_0 atom posiadający moment magnetyczny $\vec{\mu}_J$ uzyskuje dodatkową energię



$$\Delta E = -(\vec{\mu}_J \cdot \vec{B}_0) = -\mu_{JB} B_0 , \quad (35.19)$$

gdzie μ_{JB} jest rzutem momentu magnetycznego na kierunek pola magnetycznego \vec{B}_0 .

Ponieważ

$$\mu_{JB} = -\mu_0 g \cdot m_J, \quad m_J = -J, \dots, +J , \quad (35.20)$$

ze wzoru (35.19) otrzymujemy

$$\Delta E = -\mu_{JB} B_0 = \mu_0 g B_0 \cdot m_J . \quad (35.21)$$

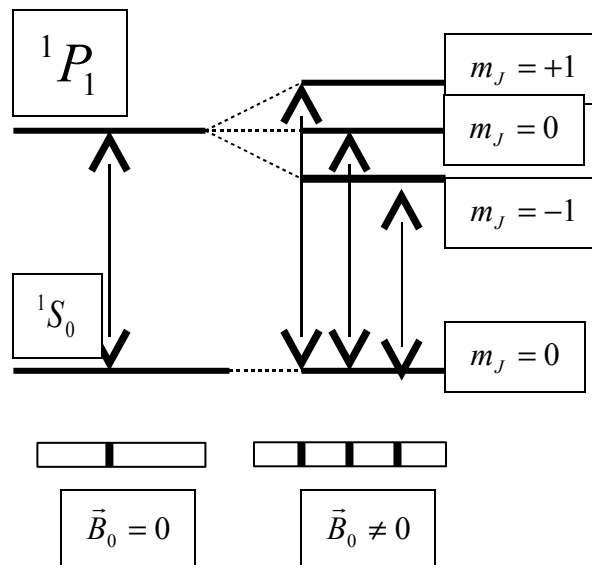
Ze wzoru (35.21) wynika, że poziom energetyczny odpowiadający termowi $^{2S+1}L_J$ rozszczepi się na $(2J + 1)$ równoodległych podpoziomów, które nazywają się *podpoziomami*

Zeemana. Wartość rozszczepienia zależy od g - faktora Lande, czyli zależy od liczb kwantowych L, S i J rozważanego termu.

Pojedyncze (bez subtelnej struktury) linii obserwujemy przy przejściach między termami z $S = 0$. W tym przypadku g - faktor Lande jest równy jeden ($g = 1$) i ze wzoru (35.21) otrzymujemy

$$\Delta E_J = \mu_0 B_0 \cdot m_J .$$

Zgodnie z mechaniką kwantową przejścia spektroskopowe zachodzą tylko między tymi poziomami dla których



$$\Delta m_J = m_{J'} - m_J = 0, \pm 1 . \quad (35.22)$$

Reguły (35.22) noszą nazwę *regul odbioru*. Z grubsza te reguły można wytłumaczyć, korzystając z zasady zachowania momentu pędu. Układ (atom + foton) jest układem odosobnionym (izolowanym) i dla takiego układu musi być słuszna zasada zachowania momentu pędu. Foton (fala elektromagnetyczna) ma własny moment pędu - spin $I = 1$ (w jednostkach stałej Plancka \hbar). Spinowi $I = 1$ odpowiadają trzy możliwe rzuty spinu na wyróżniony kierunek: $m_I = +1, 0, -1$. Rzutowi $m_I = +1$ spinu fotonu odpowiada fala elektromagnetyczna spolaryzowana kołowo w prawą stronę. Rzutowi $m_I = -1$ spinu fotonu odpowiada fala spolaryzowana kołowo w lewą stronę. Rzutowi $m_I = 0$ spinu fotonu musi odpowiadać podłużna fala. Ale fale elektromagnetyczne to są fale poprzeczne. Więc fal

elektromagnetycznych odpowiadających $m_l = 0$ nie istnieje. To jest skutkiem tego, że prędkość fali elektromagnetycznej jest największą prędkością w naturze. Jeżeli rozważmy teraz proces emitowania albo absorpcji fotonu, to łatwo otrzymać reguły odbioru (35.22). Istotnie emitowany (albo pochłonięty) foton dodaje (albo odejmuje) od układu (atom + foton) moment pędu $\pm \hbar$. Z zasady zachowania pędu wynika, że to jest możliwe tylko wtedy, gdy atom przechodzi między poziomami dla których zmiana momentu pędu atomu wynosi: $\Delta m_J = \pm 1$. Przejściu między poziomami dla których $\Delta m_J = 0$ odpowiadają fala liniowo polaryzowana, czyli fala która składa się z dwóch polaryzowanych kołowo ale w przeciwnych kierunkach fal.

Korzystając z reguł odbioru (35.22) otrzymujemy

$$\Delta\omega_0 = \frac{\Delta E_{J'} - \Delta E_J}{\hbar} = \mu_0 B_0 \frac{\Delta m_J}{\hbar} = \frac{|e|\hbar B_0}{2mc} . \quad (35.23)$$

Z mechaniki kwantowej wynika, że widmowa linia dla której $\Delta m_J = 0$, tak zwana π - składowa, jest spolaryzowana liniowo tak, że wektor natężenia fali świetlnej \vec{E} jest równoległy do wektora indukcji pola stałego \vec{B}_0 ($\vec{E} \parallel \vec{B}_0$). Ponieważ wektor falowy jest zawsze prostopadły do wektora \vec{E} otrzymujemy, że π - składowa emitowanej fali rozchodzi się tylko w kierunku prostopadłym do kierunku wektora indukcji magnetycznej \vec{B}_0 . Z tego powodu ta składowa nie obserwuje się, jeżeli patrzymy na światło emitowane ze strony linii pola magnetycznego \vec{B}_0 . Linii widmowe dla których $\Delta m_J = \pm 1$, tak zwane σ - składowe, są spolaryzowane kołowo (w lewą i prawą stronę) tak, że wektor natężenia fali świetlnej \vec{E} jest prostopadły do wektora indukcji pola stałego \vec{B}_0 ($\vec{E} \perp \vec{B}_0$). Z tego powodu te składowe obserwują się w dowolnym kierunku.

Rozważmy anomalne zjawisko Zeemana na przykładzie przejścia spektroskopowego ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$. Term ${}^2P_{1/2}$ dla którego $L = 1$, $S = 1/2$, $J = 1/2$ ma zgodnie z (35.16) g-czynnik Landégo równy

$$g = 1 + \frac{1/2 \cdot 3/2 + 1/2 \cdot 3/2 - 1 \cdot 2}{2 \cdot 1/2 \cdot 3/2} = 1 - 1/3 = \frac{2}{3} . \quad (35.24)$$

W polu magnetycznym ten term uzyskuje dodatkową energię

$$\Delta E' = -\mu_{JB} B_0 = \mu_0 g B_0 \cdot m_J' = \frac{2}{3} \hbar (\Delta \omega_0) \cdot m_J' , \quad (35.25)$$

gdzie $m_J' = \pm 1/2$ i $\Delta \omega_0 = \mu_0 B_0 / \hbar$.

Term ${}^2S_{1/2}$ dla którego $L = 0$, $S = 1/2$, $J = 1/2$ ma g -czynnik Landégo równy

$$g = 1 + \frac{1/2 \cdot 3/2 + 1/2 \cdot 3/2 - 0 \cdot 1}{2 \cdot 1/2 \cdot 3/2} = 2 .$$

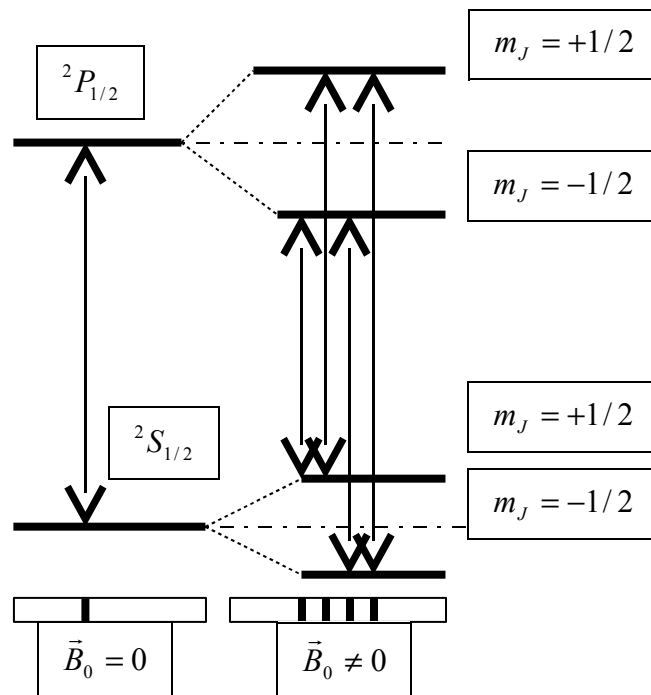
W polu magnetycznym ten term uzyskuje dodatkową energię

$$\Delta E'' = 2\hbar(\Delta \omega_0) \cdot m_J'' , \quad (35.26)$$

gdzie $m_J'' = \pm 1/2$.

Zgodnie z regułami odbioru $\Delta m_J = 0, \pm 1$, znajdujemy, że w polu magnetycznym linia widmowa o częstotliwości ω_0 rozszczepi się na linii:

$$\Delta \omega = \frac{\Delta E' - \Delta E''}{\hbar} = \Delta \omega_0 \cdot \left(\frac{2}{3} m_J' - 2m_J'' \right) . \quad (35.27)$$



Podstawiając do (35.27) możliwe wartości liczb kwantowych m'_J i m''_J otrzymujemy

$$m'_J = 1/2, \quad m''_J = -1/2 \quad \Delta\omega_1 = \Delta\omega_0\left(\frac{1}{3} + 1\right) = \frac{4}{3}\Delta\omega_0,$$

$$m'_J = -1/2, \quad m''_J = -1/2 \quad \Delta\omega_2 = \Delta\omega_0\left(-\frac{1}{3} + 1\right) = \frac{2}{3}\Delta\omega_0,$$

$$m'_J = 1/2, \quad m''_J = 1/2 \quad \Delta\omega_3 = \Delta\omega_0\left(\frac{1}{3} - 1\right) = -\frac{2}{3}\Delta\omega_0,$$

$$m'_J = -1/2, \quad m''_J = 1/2 \quad \Delta\omega_4 = \Delta\omega_0\left(-\frac{1}{3} - 1\right) = -\frac{4}{3}\Delta\omega_0.$$

A więc w polu magnetycznym linia o częstotliwości ω_0 rozszczepi się na cztery linie. Dwie z tych linii o przesunięciu $\Delta\omega_{2,3} = \pm 2\Delta\omega_0/3$ będą π - składowymi ($\Delta m_J = 0$) i nie będą obserwowane, jeżeli będziemy patrzyły na światło emitowane ze strony linii pola magnetycznego \vec{B}_0 . Natomiast linie o przesunięciu $\Delta\omega_{1,4} = \pm 4\Delta\omega_0/3$ są σ - składowymi $\Delta m_J = \pm 1$, i z tego powodu te składowe będą obserwowane w dowolnym kierunku.

Efekt Paschena - Backa

Zwiększenie indukcji pola magnetycznego powoduje, że anomalny efekt Zeemana przechodzi w normalny efekt Zeemana. To zjawisko - przejście od anomalnego efektu Zeemana do normalnego- nazywa się *efektem Paschena-Backa*. Efekt Paschena-Backa jest związany z tym, że w silnym polu magnetycznym, oddziaływania orbitalnego i spinowego momentów magnetycznych atomu z zewnętrznym polem magnetycznym zaczynają być większe od oddziaływania spin-orbitalnego (sprzężenie $L-S$). A zatem, w silnym polu magnetycznym momenty magnetyczne $\vec{\mu}_L$ i $\vec{\mu}_S$ zaczynają wykonywać nie zależnie od siebie precesje dookoła wektora zewnętrznego pola magnetycznego tak, że w polu magnetycznym \vec{B}_0 atom posiadający orbitalny moment magnetyczny $\vec{\mu}_L$ i spinowy moment magnetyczny $\vec{\mu}_S$ uzyskuje dodatkową energię

$$\Delta E = \mu_0 B_0 m_L + 2\mu_0 B_0 m_S = \hbar\Delta\omega_0(m_L + 2m_S). \quad (35.28)$$

Skorzystamy ze wzoru (35.28) i znów rozważmy przejście spektroskopowe ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$. Term ${}^2P_{1/2}$ dla którego $L=1$, $S=1/2$, $J=1/2$, zgodnie z (35.28), w silnym polu magnetycznym uzyskuje dodatkową energię

$$\Delta E' = \hbar \Delta \omega_0 (m_L' + 2m_S'), \quad (35.29)$$

gdzie $m_L' = 1, 0, -1$ i $m_S' = \pm 1/2$.

Term ${}^2S_{1/2}$ dla którego $L=0$, $S=1/2$, $J=1/2$, w silnym polu magnetycznym ten term uzyskuje dodatkową energię

$$\Delta E'' = \hbar \Delta \omega_0 (m_L'' + 2m_S''), \quad (35.30)$$

gdzie $m_L'' = 0$ i $m_S'' = \pm 1/2$.

Zgodnie z regułami odbioru $\Delta m_L = 0, \pm 1$, i $\Delta m_S = 0$ znajdujemy, że w polu magnetycznym linia widmowa o częstości ω_0 rozszczepi się na linii:

$$\Delta \omega = \frac{\Delta E' - \Delta E''}{\hbar} = \Delta \omega_0 \cdot \Delta m_L. \quad (35.31)$$

A zatem w silnym polu magnetycznym linia widmowa o częstości ω_0 rozszczepi się, tak samo jak w normalnym efekcie Zeemana, na trzy linii: $\omega_0 - \Delta \omega_0 \leftrightarrow \Delta m_L = -1$, $\omega_0 \leftrightarrow \Delta m_L = 0$, $\omega_0 + \Delta \omega_0 \leftrightarrow \Delta m_L = +1$.

Efekt Starka

Efekt Starka polega na rozszczepieniu linii widmowych emitowanych przez atomy, znajdujące się w jednorodnym polu elektrycznym \vec{E} . Rozróżniają liniowy i kwadratowy efekt Starka. W przypadku liniowego efektu Starka rozszczepienie linii widmowych w polu elektrycznym jest wprost proporcjonalne do natężenia pola elektrycznego: $\Delta \omega \sim E$. Liniowy efekt Starka obserwuje się tylko dla atomu wodoru. Kwadratowy efekt Starka obserwuje się dla wszystkich atomów. W przypadku kwadratowego efektu Starka rozszczepienie linii widmowych w polu elektrycznym jest proporcjonalne do kwadratu natężenia pola elektrycznego: $\Delta \omega \sim E^2$.

Kwadratowy efekt Starka związany jest z tym, że w polu elektrycznym zachodzi deformacja powłok elektronowych. Wskutek takiej polaryzacji każda z podpowłok atomu (nl) uzyskuje elektryczny moment dipolowy

$$\vec{p}_{nl} = \epsilon_0 \alpha_{nl} \cdot \vec{E} , \quad (35.32)$$

gdzie współczynnik α_{nl} nazywa się *polaryzowalnością podpowłoki (nl) atomu*.

Indukowany elektryczny moment dipolowy oddziałuje z polem elektrycznym, wskutek czego stan o energii E_{nl} uzyskuje dodatkową energię

$$\Delta E_{nl} = -\vec{p}_{nl} \cdot \vec{E} = -\epsilon_0 \alpha_{nl} \cdot E^2 . \quad (35.33)$$

Zgodnie ze wzorem (35.33) rozszczepienie linii w polu elektrycznym będzie określał wzór

$$\Delta \omega_0 = \frac{\Delta E_{n'l'} - \Delta E_{nl}}{\hbar} = \epsilon_0 \frac{\alpha_{nl} - \alpha_{n'l'}}{\hbar} E^2 \sim E^2 . \quad (35.34)$$

A zatem kwadratowy efekt Starka jest skutkiem: 1) polaryzacji powłok atomowych i 2) oddziaływania indukowanego momentu dipolowego z zewnętrznym polem elektrycznym.

W przypadku atomu wodoru poziomy energetyczny atomu zależą tylko od głównej liczby kwantowej n i nie zależą od liczby orbitalnej l . Skutkiem tego jest fakt, że nawet w zerowym zewnętrznym polu elektrycznym atom wodoru posiada niezerowy moment dipolowy ($\vec{p}_n \neq 0$). A zatem niezerowy elektryczny moment dipolowy atomu wodoru oddziałując z polem elektrycznym, zmienia energię E_n stanu o wartość

$$\Delta E_n = -\vec{p}_n \cdot \vec{E} . \quad (35.35)$$

Zgodnie ze wzorem (35.35) rozszczepienie linii w polu elektrycznym będzie określał wzór

$$\Delta \omega_0 = \frac{\Delta E_{n'} - \Delta E_n}{\hbar} = \frac{\vec{p}_n - \vec{p}_{n'}}{\hbar} \cdot \vec{E} \sim E , \quad (25.36)$$

czyli w przypadku atomu wodoru występuje liniowy efekt Starka.

Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR)

Ze wzoru (35.21) wynika, że w polu magnetycznym o indukcji B_0 poziom energetyczny E_J rozszczepia się na $(2J+1)$ podpoziomy. Odległość między najbliższymi podpoziomami Zeemana wynosi

$$\Delta E = \mu_0 g B_0 . \quad (35.37)$$

Załóżmy teraz że na atom, który znajduje się w polu magnetycznym pada fala elektromagnetyczna o częstotliwości

$$\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{\mu_0}{\hbar} g B_0 . \quad (35.38)$$

Można oczekiwać, że pod wpływem pola magnetycznego padającej fali będą zachodzić przejścia atomu między podpoziomami Zeemana. Takie zjawisko było po raz pierwszy zaobserwowane w 1944 roku w Kazaniu przez E.K.Zawojskiego i nosi nazwę *elektronowego rezonansu paramagnetycznego*. Obecnie spektroskopia EPR jest potężnym narzędziem badań atomów, molekuł i kryształów.