

Лекция 14.

Переходы внутренних электронов в атомах. Характеристическое рентгеновское излучение.

До сих пор мы рассматривали электромагнитные переходы, связанные с изменением состояния внешних (валентных) электронов в атомах. Длина волны излучения для таких переходов лежит в оптическом диапазоне частот¹. Остановимся теперь на переходах, связанных с изменением состояния внутренних атомных электронов. В этом случае возникает характеристическое рентгеновское излучение. Как мы увидим в дальнейшем, энергия таких квантов рентгеновского излучения может достигать 10^5 эВ.

В отличие от оптических спектров, которые являются индивидуальными для каждого конкретного элемента, рентгеновские спектры различных элементов похожи друг на друга. Это связано с тем, что изменение количества электронов во внешней атомной оболочке кардинальным образом сказывается на энергетическом спектре системы. В то же время внутренние атомные электроны находятся, прежде всего, в потенциале, создаваемом атомным ядром, который лишь частично экранируется электронной оболочкой. Поэтому их энергия плавно меняется с изменением заряда ядра, однако качественных перестройки спектра не происходит.

Тот факт, что электроны, находящиеся на внутренних атомных оболочках, «чувствуют», прежде всего, кулоновский потенциал атомного ядра $-Ze^2/r$, а учет межэлектронного взаимодействия может быть сделан в рамках теории возмущений, означает возможность описания внутренних атомных электронов в одночастичном приближении, причем их волновые функции и положение энергетических уровней являются водородоподобными. Обычно для описания энергетического спектра внутренних атомных электронов используют приближение эффективного заряда:

$$E_{n\ell} = -\frac{Ry}{n^2} Z_{eff}^2 = -\frac{Ry}{n^2} (Z - \sigma_{n\ell})^2. \quad (14.1)$$

Здесь n и ℓ - главное и орбитальное квантовые числа атомного электрона, находящегося на внутренней оболочке, $\sigma_{n\ell}$ - постоянная экранирования. Например, для электрона, находящегося на K - оболочке, $\sigma_{1s} \sim 1$, что означает частичную экранировку поля ядра другим электроном, находящимся на K - оболочке². При переходе к оболочкам, соответствующим большим значениям главного квантового числа (L, M - оболочки) величина постоянной экранирования возрастает за счет увеличения числа внутренних электронов, причем тем сильнее, чем больше значение орбитального момента рассматриваемого электрона. Однако, для нас важно, чтобы было выполнено условие $\sigma_{n\ell} \ll Z$.

Пусть каким-то образом был удален один из электронов, находящийся на K - оболочке многоэлектронного атома³. Тогда оказываются возможными переходы на K - оболочку с более высоких L, M, \dots атомных оболочек. Так возникает K - серия рентгеновского излучения (см. рис.14.1). При этом номера линий в серии обозначают буквами

¹ Под оптическим диапазоном частот мы понимаем инфракрасную, видимую и ультрафиолетовую часть спектра излучения. Характерная величина кванта излучения в оптическом диапазоне составляет от долей электронВольта до нескольких электронВольт.

² Заметим, что в тяжелых атомах при вычислении поправки $\sigma_{n\ell}$ более существенным является учет спин-орбитального взаимодействия, чем электростатического взаимодействия атомных электронов.

³ Это можно достичь, воздействуя на атомы электронным пучком с энергией в несколько сотен килоэлектронВольт, или облучая их рентгеновским или γ - излучением с длиной волны, достаточной для удаления электрона из K - оболочки.

греческого алфавита, например, переход с L - на K -оболочку формирует K_α линию рентгеновского излучения, с M – на K -оболочку – K_β -линию, и так далее. Аналогично, если была создана электронная вакансия на L -оболочке атома, то переходы из расположенных выше атомных оболочек образуют L серию рентгеновского излучения. Затем идет M -серия характеристического рентгеновского излучения (см. рис.14.1). Номера линий в этих сериях также обозначают буквами греческого алфавита. Используя выражение (14.1) для энергии внутреннего электрона в атоме, мы можем легко найти общее выражение для частот квантов характеристического излучения, свойственных элементу с заданным зарядом ядра Z :

$$\hbar\omega = Ry \left(\frac{(Z - \sigma_1)^2}{n_1^2} - \frac{(Z - \sigma_2)^2}{n_2^2} \right). \quad (14.2)$$

Здесь σ_1 и σ_2 есть постоянные экранирования для нижнего и верхнего состояний, между которыми совершается переход с испусканием рентгеновского кванта. Как мы уже отмечали, эти поправки достаточно малы по сравнению с зарядом ядра, поэтому часто оказывается удобным ввести эффективную постоянную σ сразу для обоих состояний. Тогда выражение (14.2) мы можем переписать в виде

$$\hbar\omega = Ry \cdot (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (14.3)$$

В таком виде выражение для возможных значений частот характеристического рентгеновского излучения фактически совпадает с обобщенной формулой Бальмера, определяющей спектральные закономерности в атоме водорода и водородоподобных ионах.

В выражении (14.3) случай $n_1 = 1$, $n_2 \geq 2$ соответствует K -серии рентгеновского излучения, аналогично $n_1 = 2$, $n_2 \geq 3$ – L -серии, $n_1 = 3$, $n_2 \geq 4$ – M -серии. В частности их (14.3) получаем, что энергия рентгеновского кванта K_α -линии есть

$$\hbar\omega_{K\alpha} = \frac{3}{4} Ry \cdot (Z - \sigma_K)^2$$

и с точностью до постоянной экранирования $\sigma_K \approx 1$ совпадает с выражением для энергии кванта головной линии серии Лаймана в водородоподобном ионе. Аналогично, для L_α -линии рентгеновского излучения имеем

$$\hbar\omega_{L\alpha} = \frac{5}{36} Ry \cdot (Z - \sigma_L)^2.$$

Численное значение постоянной экранирования σ_L может быть определено либо экспериментально, либо из квантовомеханических расчетов электронной структуры многоэлектронного атома. Мы можем лишь ожидать, что $2 < \sigma_L < 9$. Нижняя граница диа-

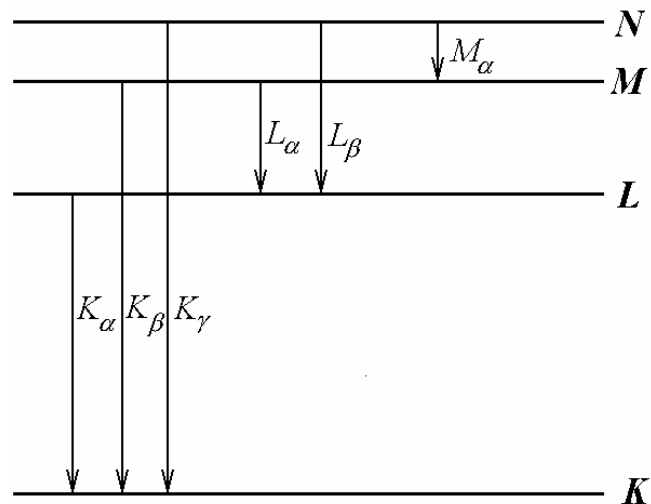


Рис.14.1. Серии характеристического рентгеновского излучения атомов.

пазона определена из предположения, что в экранировку ядра вносят вклад только два электрона, находящихся на K -оболочке, а верхняя граница соответствует предположению, что в экранировку вносят вклад все электроны K - и L -оболочек.

Закон Мозли.

Перепишем выражение (14.3) в следующем виде

$$\sqrt{\omega} \sim (Z - \sigma), \quad (14.4)$$

т.е. корень из частоты излучения является линейной функцией заряда атомного ядра.

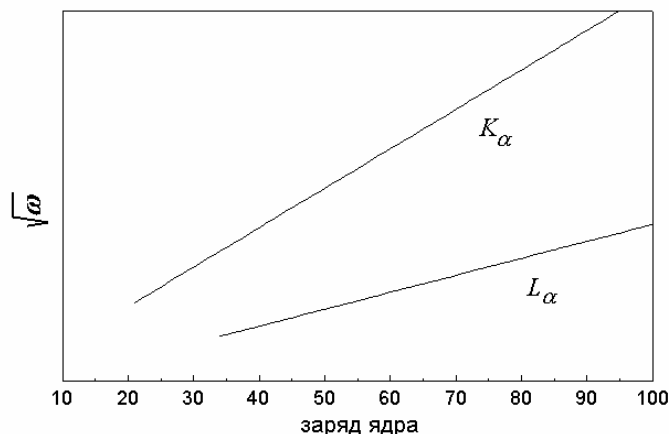


Рис.14.2. Диаграмма Мозли.

Полученная зависимость была впервые получена в 1913 году эмпирическим путем Г.Мозли⁴ при анализе экспериментальных данных по длинам волн характеристического рентгеновского излучения задолго до создания квантовой теории и носит название закона Мозли. На рис.14.2 приведена диаграмма Мозли - зависимость частот головных линий рентгеновских серий от порядкового номера элемента в таблице Менделеева (заряда атомного ядра). Как видно, эти зависимости с высокой

степенью точности описываются законом (14.4).

Эффект Оже.

До сих пор мы обсуждали ситуацию, когда при переходе электрона с одной внутренней атомной оболочки на другую выделявшаяся энергия излучается в виде рентгеновского кванта. Однако, возможна и другая ситуация. Эта энергия может быть передана одному или нескольким электронам, находящимся на выше лежащих атомных оболочках. В результате этот электрон (электроны) покидает атом, унося с собой энергию, которая могла бы быть излучена при электромагнитном переходе. Такой способ дезактивации системы носит название эффекта Оже⁵, по имени ученого его обнаружившего экспериментально. Сами электроны, которые

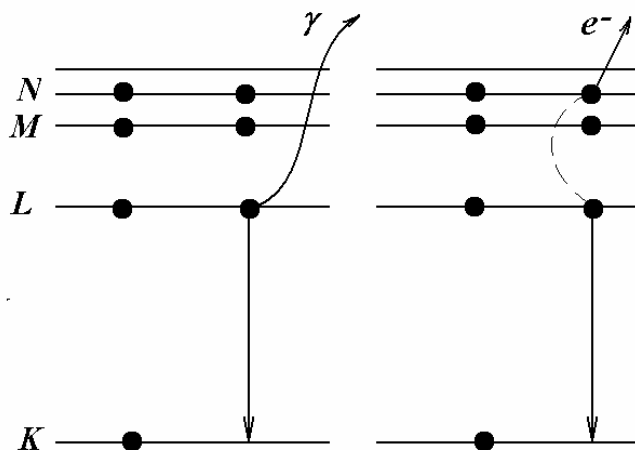


Рис.14.3. Конкурирующие процессы: испускание рентгеновского кванта и Оже - электрона.

испускаются положительно заряженным ионом с вакансией на одной из внутренних атомных оболочек, называются Оже-электронами. При этом однократно заряженный положительный ион становится двукратно заряженным. Схематически испускание кванта рентгеновского излучения и Оже - электрона представлено на рис.14.3. Нетрудно видеть, что эффект Оже представляет собой явление автоионизации иона с элек-

тронной оболочкой, называемой Оже-электронами. При этом однократно заряженный положительный ион становится двукратно заряженным. Схематически испускание кванта рентгеновского излучения и Оже - электрона представлено на рис.14.3. Нетрудно видеть, что эффект Оже представляет собой явление автоионизации иона с элек-

⁴ Н. Moseley (1887-1915) – английский физик.

⁵ Р. Auger (1899 - 1993) – французский физик.

тронной вакансией на внутренней атомной оболочке. На практике испускание рентгеновского кванта и эффект Оже являются конкурирующими процессами дезактивации начального сильно возбужденного состояния квантовой системы. Какой из этих процессов является более вероятным, заранее не очевидно. Количественный расчет вероятности Оже – эффекта и в более широком смысле процесса автоионизации является достаточно сложным и лежит за пределами наших квантовомеханических возможностей.

Атом в магнитном поле.

При рассмотрении опытов Штерна и Герлаха (см. Л_8) мы уже останавливались на изучении свойств атома, помещенного во внешнее магнитное поле. Однако, мы не принимали во внимание наличие у атомного электрона спинового механического и связанного с ним магнитного моментов. Поэтому в данном разделе мы рассмотрим более общий подход к определению спектра атома во внешнем магнитном поле.

Будем считать, что электростатическое взаимодействие атомных электронов существенно превышает энергию спин-орбитального взаимодействия в атоме. В таком случае можно использовать приближение LS - связи, то есть ввести понятие атомного терма – совокупности состояний с точно определенными значениями суммарного орбитального и спинового моментов электронной оболочки атома. Спин - орбитальное взаимодействие

$$\hat{V}_{LS} = A(\hat{L}\hat{S})$$

приводит к появлению тонкой структуры терма - расщепляет его на группу состояний, количество которых определяется числом возможных значений квантового числа J суммарного механического момента. Энергия тонкого расщепления определяется константой связи A и может быть оценена как величина $\sim \alpha^2 Ry$. С другой стороны, при помещении атома во внешнее магнитное поле с напряженностью H атом приобретает дополнительную энергию $\sim \mu_B H$. В зависимости от величины магнитного поля эта дополнительная энергия может быть как больше, так и меньше энергии тонкого расщепления. В зависимости от того, какая из двух этих энергий больше, картина расщепления атомных уровней в магнитном поле будет различной. Введем понятие критической напряженности магнитного поля, определяемой из соотношения

$$\mu_B H^* = V_{LS} \sim \alpha^2 Ry. \quad (14.5)$$

Поля, для которых напряженность магнитного поля превышает критическое значение, будем называть сильными, в противоположном случае будем говорить, что электрическое поле является слабым. Оценим численное значение критической напряженности магнитного поля. Из (14.5) имеем

$$H^* = \frac{\alpha^2 Ry}{\mu_B}.$$

Это же выражение можно переписать и иначе: $H^* = \mu_B / a_0^3$. Учитывая, что $\mu_B \sim \alpha e a_0$, получим еще одну удобную оценку для критической напряженности:

$$H^* \cong \alpha E_{at} \quad (14.6)$$

($E_{at} = e/a_0^2$ - атомная напряженность электрического поля), то есть критическая напряженность магнитного поля примерно в сто раз меньше атомного значения. Поскольку атомной напряженности электрического поля есть $\approx 5 \cdot 10^9$ В/см, то есть $\approx 1.7 \cdot 10^7$ абс. ед. CGSE, то из (14.6) находим $H^* \cong 10^5$ Э. Полученная оценка для критической напряженности достаточно условна, поскольку реальное значение величины тонкого расщеп-

ления может значительно (вплоть до нескольких порядков) отличаться использованного в (14.5). Действительно, в соответствии с теорией Дирака для атома водорода

$$V_{LS} \sim \frac{1}{n^3 \ell(\ell+1)}, \quad (14.7)$$

то есть энергия тонкого расщепления быстро убывает с возрастанием значения главного и орбитального квантового чисел. На качественном уровне такая зависимость справедлива и для других атомов. Поэтому может оказаться, что для конкретной ситуации (атом находится в сильно возбужденном состоянии) значение критической напряженности может быть на несколько порядков меньше приведенного выше значения. Наоборот, в случае положительно заряженных ионов (особенно многозарядных) величина критической напряженности существенно возрастает.

Остановимся теперь на расчете энергетического спектра атома в случае, если он находится во внешнем сильном или слабом магнитном поле. Полный гамильтониан системы мы можем записать в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{LS} + \hat{V}_M, \quad (14.8)$$

где атомный гамильтониан \hat{H}_0 учитывает, в том числе, энергию электростатического взаимодействия электронов, \hat{V}_{LS} - энергия спин – орбитального взаимодействия, а \hat{V}_M - энергия взаимодействия с внешним магнитным полем.

Рассмотрим сначала случай сильного магнитного поля. Поскольку $\hat{V}_M > \hat{V}_{LS}$, в гамильтониане (14.8) мы не будем учитывать спин – орбитальное взаимодействие в атоме. Тогда в отсутствие внешнего магнитного поля стационарные состояния атомного гамильтониана \hat{H}_0 мы будем рассматривать в базисе функций $|LM_L SM_S\rangle$. Учет внешнего магнитного поля мы проведем по теории возмущений⁶. Запишем энергию взаимодействия атома с внешним магнитным полем V_M в виде

$$V_M = -(\vec{\mu} \vec{H}) = -(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S, \vec{H}). \quad (14.9)$$

Здесь

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L}, \quad \vec{\mu}_S = -2\mu_B \vec{S}$$

- магнитные моменты, связанные с орбитальным и спиновым движением механическими моментами⁷. Выбирая направление оси z вдоль направления магнитного поля H , и переходя от физических величин к операторам, получим выражение для оператора взаимодействия атома с магнитным полем

$$\hat{V}_M = \mu_B H (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z). \quad (14.10)$$

Тогда для поправки к энергии терма, получаем

$$\Delta E = \langle LM_L SM_S | \hat{V}_M | LM_L SM_S \rangle = \mu_B H (M_L + 2M_S). \quad (14.11)$$

Таким образом, атомный терм ^{2S+1}L в присутствии сильного магнитного поля расщепляется по энергии, причем число компонент определяется числом возможных значений суммы $M_L + 2M_S$. В общем случае, казалось бы, это число определяется количеством

⁶ Это означает, что наше «сильное» магнитное поле является слабым в том смысле, что характерная энергия взаимодействия атома с этим полем $V_M \cong \mu_B H$ мала по сравнению с энергией кулоновского межэлектронного взаимодействия в атоме, т.е. мала по сравнению с разностью энергий различных термов, принадлежащих одной и той же электронной конфигурации.

⁷ Здесь и далее величины орбитального и спинового моментов электронной оболочки атома измеряются в единицах постоянной Планка.

возможных комбинаций квантовых чисел M_L и M_S , и может быть определено как $(2L+1)(2S+1)$. Однако, следует учитывать, что среди всех возможных таких комбинаций могут быть такие, которые приводят к повторяющимся значениям суммы $M_L + 2M_S$.

В качестве примера рассмотрим расщепление уровня $2p$ атома водорода в сильном магнитном поле. В рассматриваемом случае имеем $m_l = 0, \pm 1$, $m_s = \pm 1/2$. Поэтому для числа компонент расщепления получим (см. рис.14.4)

$$m_l + 2m_s = 0, \pm 1, \pm 2,$$

то есть уровень $2p$ расщепляется на пять компонент. Отметим еще раз, напряженность

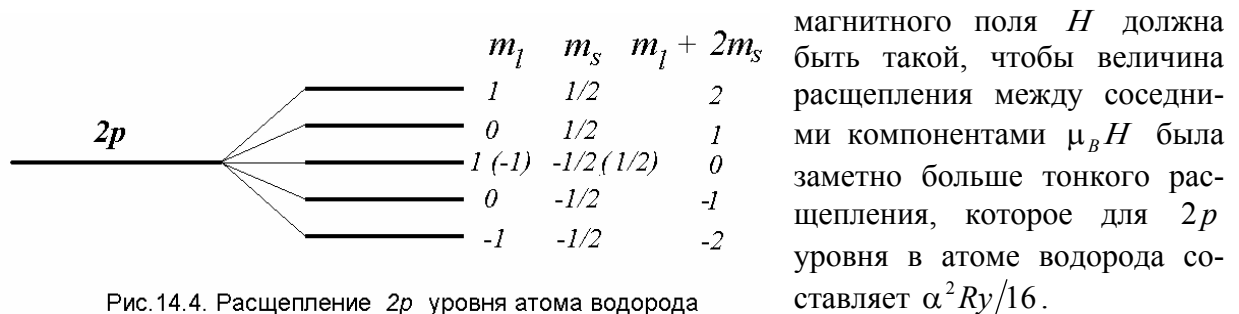


Рис.14.4. Расщепление $2p$ уровня атома водорода в сильном магнитном поле.

Перейдем теперь к анализу расщепления атомного уровня в слабом магнитном поле. В этом случае энергия взаимодействия с внешним магнитным полем существенно меньше энергии спин-орбитального взаимодействия. Поэтому в гамильтониане (14.8) мы обязаны учесть все слагаемые, причем, как и раньше, величину \hat{V}_M мы будем рассматривать как малое возмущение, а в качестве волновых функций невозмущенного гамильтониана следует использовать собственные состояния оператора $\hat{H}_0 + \hat{V}_{LS}$. Ранее (см. Л_9,11) мы видели, что такими функциями являются $|LSJM_J\rangle$. Напомним, что в этих состояниях значения проекций орбитального и спинового моментов не имеют точно определенного значения.

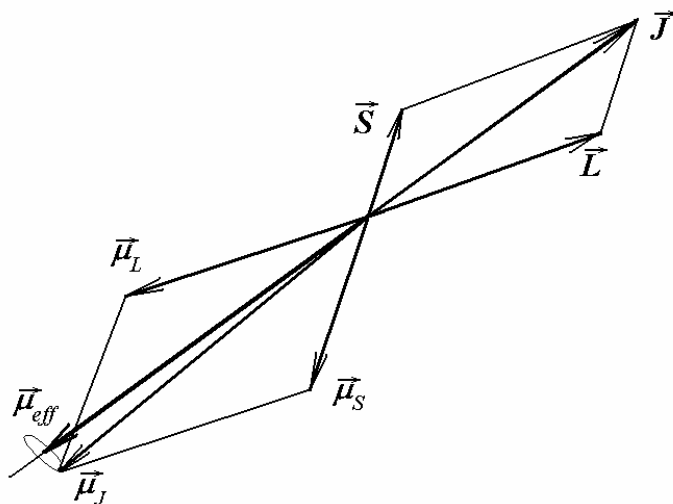


Рис.14.5. Ориентация векторов механического и магнитного моментов электронной оболочки атома.

Существенной особенностью рассматриваемого случая (см. рис.14.5) является то, что вследствие различных значений гироманнитных отношений для орбитального и спинового движения вектор суммарного магнитного момента атома

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$$

не коллинеарен вектору полного механического момента

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

В такой ситуации для определения вида оператора взаимодействия атома с внешним магнитным полем воспользуемся следующими соображениями. Спин – орбитальное взаимодействие связывает два вектора \vec{L} и \vec{S} в вектор полного момента \vec{J} , причем вектора \vec{L} и \vec{S} прецессируют вокруг направления,

ми соображениями. Спин – орбитальное взаимодействие связывает два вектора \vec{L} и \vec{S} в вектор полного момента \vec{J} , причем вектора \vec{L} и \vec{S} прецессируют вокруг направления,

задаваемого вектором \vec{J} , подобно тому как два связанных гироскопа прецессируют вокруг направления вектора их суммарного момента количества движения. В результате вектора орбитального и спинного магнитного моментов $\vec{\mu}_L$ и $\vec{\mu}_S$ также прецессируют вокруг направления вектора \vec{J} . Это приводит к прецессии вектора $\vec{\mu}_J$ относительно вектора \vec{J} . Частота этой прецессии может быть оценена как

$$\Omega = V_{LS}/\hbar \sim \alpha^2 Ry/\hbar \sim \alpha^2 \omega_{at}.$$

Характерное значение этой частоты лежит в радиочастотном диапазоне и составляет величину порядка 10^{13} с^{-1} . Это означает, что при воздействии на атом статического (или плавно изменяющегося во времени) магнитного поля с ним будет взаимодействовать усредненный по времени атомный магнитный момент. Нетрудно видеть (см. рис.14.5), что этим моментом⁸ является проекция вектора $\vec{\mu}_J$ на направление вектора \vec{J} . Для величины этой проекции запишем следующее выражение

$$\vec{\mu}_{eff} = -g\mu_B \vec{J}, \quad (14.12)$$

где множитель g определяет так называемый атомный g -фактор. Выражение (14.12) фактически можно рассматривать, как определение атомного g -фактора. Наша задача теперь – найти явное выражение для g -фактора. Исходя из определения эффективного магнитного момента атома, запишем

$$g = -\frac{1}{\mu_B} \frac{(\vec{\mu}_{eff} \vec{J})}{\vec{J}^2} = -\frac{1}{\mu_B} \frac{(\vec{\mu}_J \vec{J})}{\vec{J}^2}. \quad (14.13)$$

Вспоминая, что

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\mu_B(\vec{L} + 2\vec{S}) = -\mu_B(\vec{J} + \vec{S}),$$

перепишем (14.13) в виде

$$g = \frac{(\vec{J} + \vec{S}, \vec{J})}{\vec{J}^2} = 1 + \frac{(\vec{S} \vec{J})}{\vec{J}^2}. \quad (14.14)$$

Поскольку

$$(\vec{S} \vec{J}) = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2),$$

из (14.14) получим

$$g = 1 + \frac{\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2}{2\vec{J}^2} \quad (14.15)$$

Теперь, выбирая ось z вдоль направления поля \vec{H} , мы можем записать оператор взаимодействия атома с внешним магнитным полем:

$$\hat{V}_M = -(\vec{\mu}_{eff} \vec{H}) = \hat{g}\mu_B H \hat{J}_z.$$

Вычисление матричного элемента оператора \hat{V}_M в базисе волновых функций $|LSJM_J\rangle$ дает поправку к энергии состояния $^{2S+1}L_J$:

$$\Delta E = \langle LSJM_J | \hat{V}_M | LSJM_J \rangle = g\mu_B H M_J, \quad (14.16)$$

где

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (14.17)$$

⁸ Этот момент мы будем называть эффективным магнитным моментом атома.

- атомный g -фактор (фактор Ланде). Как видно, в слабом магнитном поле состояние $^{2S+1}L_J$ расщепляется по энергии на $2J+1$ компоненту по числу возможных значений квантового числа M_J , определяющего значение z - проекции полного механического момента электронной оболочки атома.

Заметим, что если мы рассматриваем синглетное состояние ($S=0$), то $J=L$, и из (14.17) находим $g=1$, что соответствует гиромагнитному отношению для орбитального движения электрона в атоме. Аналогично, для S -термов ($L=0$) из (14.17) получаем $g=2$, что соответствует спиновому гиромагнитному отношению. В общем случае g -фактор есть некоторое число, которое определяет связь между эффективным магнитным и механическим моментами электронной оболочки атома и фактически определяется углом между векторами магнитного и механического моментов совокупности атомных электронов (см. рис.14.5). Важно отметить, что g -фактор может принимать различные значения; может оказаться, в частности, что $g < 1$ и $g > 2$. Наиболее удивительными выглядят ситуации, для которых $g < 0$ или $g = 0$. Последний случай⁹ представляет особый интерес в связи с тем, что атом в таком состоянии обладает нулевым эффективным магнитным моментом, несмотря на то, что имеет ненулевой механический момент.

Рассмотрим теперь несколько физических эффектов, обусловленных свойствами атомов в магнитном поле.

Эффект Зеемана.

Мы уже говорили (см. Л_1), что эффект Зеемана заключается в расщеплении линии излучения атома при помещении его во внешнее магнитное поле. В соответствии с классической электронной теорией Лоренца в магнитном поле происходит расщепление линии на три компоненты (см. рис.14.6), одна из которых характеризуется несмещенной

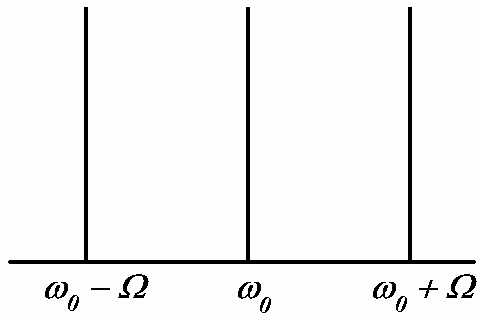


Рис.14.6. Нормальный триплет Лоренца.

частотой ω_0 , а две другие смещены на величину $\Omega = eH/(2mc)$: $\omega = \omega_0 \pm \Omega$. Такая картина расщепления представляет собой нормальный (простой) эффект Зеемана и называется нормальным триплетом Лоренца. Значительно чаще, однако, наблюдается аномальный (сложный) эффект Зеемана, когда число компонент расщепления отлично от трех, либо равно трем, но величина расщепления не совпадает с предсказаниями классической теории.

Рассмотрим теперь квантовомеханическую теорию эффекта. Будем считать магнитное поле слабым и рассмотрим электромагнитный переход¹⁰ между какой-нибудь парой состояний, характеризующихся квантовыми числами L_1, S_1, J_1 и L_2, S_2, J_2 соответственно. Пусть энергии атомных состояний соответственно равны E_{01} и E_{02} ($E_{02} > E_{01}$). Тогда частота атомного перехода в отсутствие магнитного поля есть $\omega_0 = (E_{02} - E_{01})/\hbar$. При наличии магнитного поля каждое из

⁹ В качестве примера укажем одно из атомных состояний с нулевым значением g -фактора: $^4D_{1/2}$. Нулевое значение g -фактора получается в результате того, что вектора магнитного и механического моментов атома оказываются перпендикулярны друг другу.

¹⁰ Мы полагаем, что этот переход разрешен в электрическом дипольном приближении.

состояний расщепляется на $2J_1 + 1$ и $2J_2 + 1$ компонент, причем энергии соответствующих подуровней определяются как

$$E_1 = E_{01} + g_1 M_{J_1} \mu_B H, \quad E_2 = E_{02} + g_2 M_{J_2} \mu_B H.$$

Тогда для частоты перехода при наличии магнитного поля получаем

$$\omega = \omega_0 + \frac{\mu_B H}{\hbar} (g_2 M_{J_2} - g_1 M_{J_1}). \quad (14.18)$$

Нетрудно видеть, что полное число компонент и величина расщепления определяются возможными значениями разности $(g_2 M_{J_2} - g_1 M_{J_1})$. Вычисление значений этой величины следует проводить с учетом правила отбора¹¹

$$\Delta M_J = M_{J_2} - M_{J_1} = 0, \pm 1. \quad (14.19)$$

Очевидно, что при $g_1 = g_2 = 1$ общее выражение (14.18) дает нормальный эффект Зеемана. Действительно, в этом случае в соответствии с правилами (14.19) возникает всего три линии, причем, учитывая, что $\mu_B H / \hbar = \Omega$, получаем нормальный Лоренцев триплет. Такой случай реализуется всякий раз при переходе между синглетными термами. И, наоборот, если мультиплетность термов не равна единице (то есть магнитный момент атома хотя бы частично связан со спиновым движением электрона) эффект Зеемана оказывается аномальным. Отметим, что именно несовпадение гиромагнитного отношения для орбитального и спинового движения электрона делает возможным существование аномального эффекта Зеемана. Если бы гиромагнитное отношение для спинового движения также было бы равно единице, на любой атомной линии всегда возникало бы нормальное расщепление (триплет Лоренца), и для понимания эффекта Зеемана достаточно было бы классических представлений (см. Л_1). На это обстоятельство указывает также тот факт, что выражение (14.18) фактически не содержит постоянной Планка¹².

В качестве примера расчета аномального эффекта Зеемана рассмотрим картину расщепления головной линии серии Лаймана в спектре атомарного водорода. В отсутствие внешнего магнитного поля указанная линия имеет дублетную структуру

$$2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}, \quad 2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}.$$

Наша задача теперь рассчитать структуру расщепления каждой из компонент дублета. В соответствии с полученными выше результатами основное состояние $1s_{1/2}$ расщепляется в магнитном поле на две компоненты, состояния $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ расщепляются соответ-

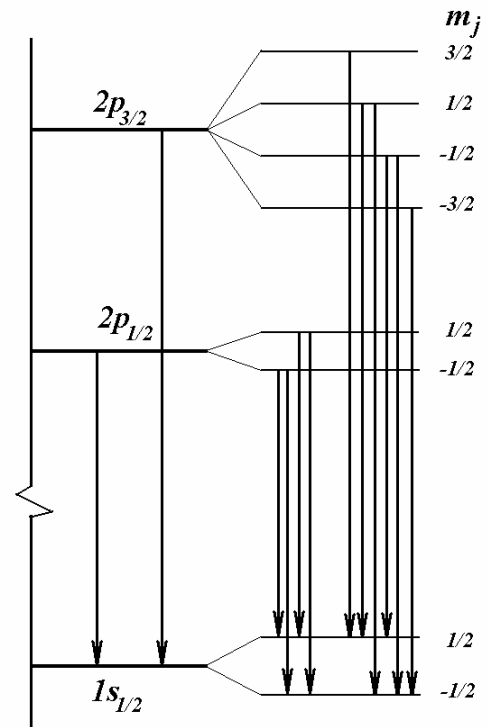


Рис. 14.7. Эффект Зеемана на L_α линии атома водорода.

¹¹ При этом следует помнить, что переход с $\Delta M_J = 0$ является запрещенным, если одновременно $\Delta J = 0$, т.е. $J_1 = J_2$.

¹² Это замечание будет не менее актуальным и при рассмотрении других магнитных свойств атомов, в частности явления электронного парамагнитного резонанса и опытов Штерна и Герлаха.

венно на две и четыре компоненты¹³. Картина расщепления и разрешенные переходы между зеемановскими подуровнями приведены на рис.14.7. Как видно, линия $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ расщепляется на четыре компоненты, а линия $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ - на шесть компонент. Общее число компонент оказывается равно десяти (см. рис.14.8).

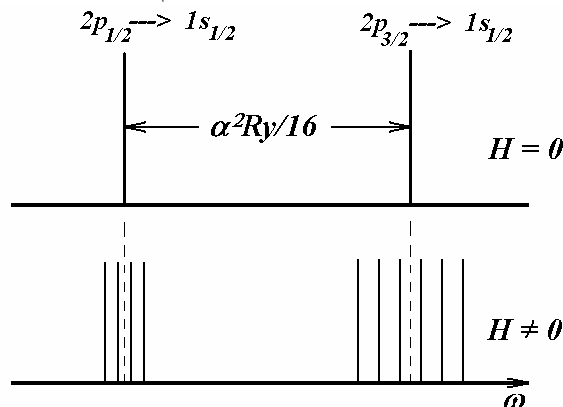


Рис. 14.8. Спектральный состав головной линии серии Лаймана в слабом магнитном поле.

виде (14.11). Тогда, очевидно для частоты перехода в сильном магнитном поле мы можем записать:

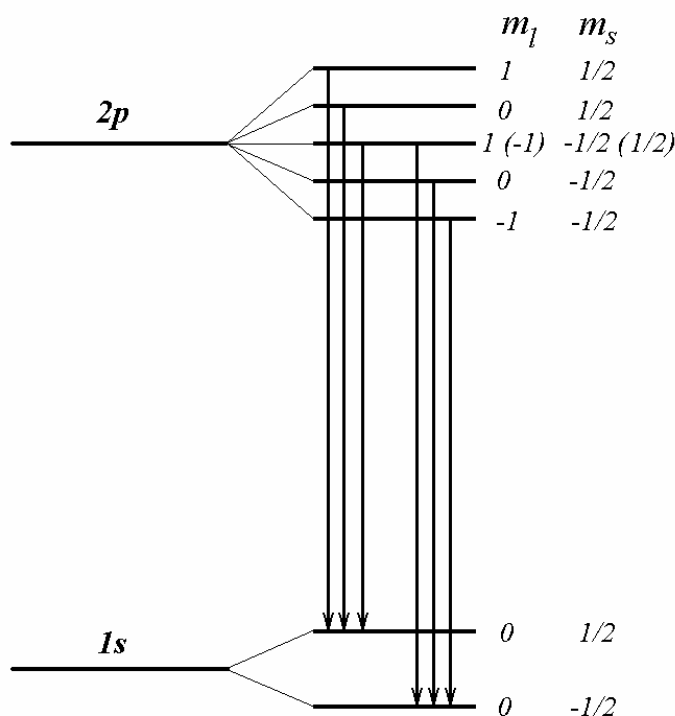


Рис. 14.9. Эффект Пашена и Бака на головной линии серии Лаймана в водороде.

Эффект Пашена и Бака.

В 1912 году Пашен и Бак¹⁴ при наблюдении эффекта Зеемана в сильном магнитном поле обнаружили, что любая спектральная линия расщепляется на нормальный триплет Лоренца, т.е. всегда наблюдается нормальный эффект Зеемана. Это явление называется эффектом Пашена и Бака. Рассмотрим теперь причину этого явления. Мы видели, что в сильном магнитном поле, когда можно пренебречь спин – орбитальным взаимодействием в атоме, поправка к энергии атомного терма, записывается в

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \mu_B H (\Delta M_L + 2\Delta M_S). \quad (14.20)$$

Поскольку согласно правилам отбора $\Delta M_L = 0, \pm 1$, а $\Delta M_S = 0$, то из (14.20) получаем

$$\omega = \omega_0, \omega_0 \pm \Omega,$$

то есть нормальный триплет Лоренца.

Чуть более подробно рассмотрим эффект Пашена и Бака на L_α - линии атома водорода. Поскольку величина тонкого расщепления дублета $2p_{1/2,3/2}$ составляет $\alpha^2 Ry/16$, то эффект Пашена и Бака будет наблюдаться в полях

$$H \gg H^* \cong \frac{\alpha^2 Ry}{16\mu_B} \cong 10^4 \text{ Э.}$$

Схема атомных уровней¹⁵ с учетом расщепления в сильном магнитном поле и возможные переходы пред-

¹³ Факторы Ланде всех указанных состояний отличны от нуля.

¹⁴ Е.Бак (1881-1959) – немецкий физик-экспериментатор.

¹⁵ Отметим еще раз, что при наблюдении эффекта Зеемана в сильном магнитном поле величина тонкого расщепления пренебрежимо мала, поэтому в данном случае мы игнорируем дублетный характер L_α линии.

ставлена на рис.14.9. Казалось бы, число компонент, на которые произойдет расщепление линии $2p \rightarrow 1s$, равно шести. Однако, среди частот этих переходов есть попарно совпадающие между собой, так что общее число наблюдаемых линий оказывается равно трем.

Электронный парамагнитный резонанс.

Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) заключается в резонансном поглощении мощности сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения определенной частоты (обычно $10^9 - 10^{12} \text{ с}^{-1}$) при его прохождении через парамагнитную среду¹⁶, помещенную во внешнее однородное магнитное поле. Электронный парамагнитный резонанс был обнаружен Е.К.Завойским¹⁷ в 1944 году. Схема опыта по наблюдению ЭПР приведена на рис.14.10. Образец (О), обычно это твердое тело, помещается внутрь объемного резонатора (Р), к которому через волновод (В) подводится СВЧ излучение, создаваемое клистронным генератором (К). Прошедшая через образец мощность измеряется детектором (Д), сигнал с которого через усилитель (У) подается на осциллограф (Осц). Внешнее однородное магнитное поле создается с помощью электромагнита (ЭМ), причем напряженность этого поля может изменяться в определенных пределах, так чтобы были выполнены условия резонанса (см. ниже).

Физическая причина возникновения ЭПР заключается в следующем. В слабом магнитном поле уровень с данным значением J расщепляется на $2J+1$ компонент по числу возможных значений магнитного квантового числа M_J . Расстояние между соседними компонентами (см. выражение (14.16)) есть

$$\Delta E = g\mu_B H. \quad (14.21)$$

Резонансное поглощение падающего на систему излучения возможно при совпадении частоты перехода, соответствующей (14.21), с частотой воздействующего электромагнитного излучения¹⁸. Поэтому находим

$$\omega = g \frac{\mu_B H}{\hbar} = g \frac{eH}{2mc}. \quad (14.22)$$

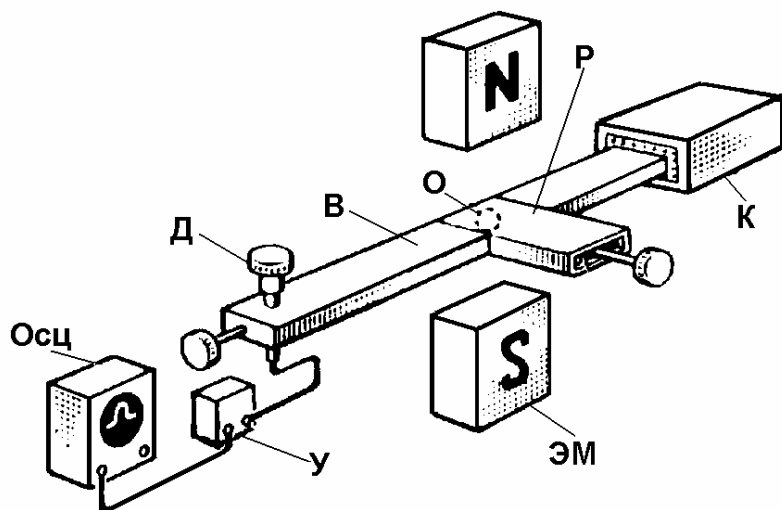


Рис.14.10. Схема эксперимента по наблюдению ЭПР.

Как видно, в выражение для частоты излучения, при которой наблюдается поглощение СВЧ мощности, не входит постоянная Планка. Это означает, что рассматриваемый эффект фактически является классическим, а квантовая специфика заключается лишь в наличии g -фактора, значение которого в общем случае отлично от единицы. Действительно, с точки

¹⁶ Парамагнитными называют среды, атомы которых имеют ненулевые значения магнитных моментов. В данном случае мы полагаем, что парамагнетизм среды обусловлен электронами.

¹⁷ Е.К.Завойский (1907 -1976) – советский физик – экспериментатор.

¹⁸ Заметим, что переход между соседними зеемановскими компонентами запрещен в электрическом дипольном приближении. В рассматриваемом случае речь идет о магнитно-дипольном излучении.

зрения классической теории эффект заключается в развороте вектора магнитного момента, связанного с орбитальным движением электрона при совпадении частоты внешнего поля с частотой ларморовской прецессии орбиты во внешнем магнитном поле. Условие резонанса, очевидно, имеет вид $\omega = eH/(2mc)$, что совпадает с (14.22) при значении $g = 1$. Заметим, что квантовая теория дает качественно такую же картину эффекта. При достаточно низких температурах атомы вещества находятся в состоянии с минимальной энергией, то есть занимают зеemanовский подуровень с $M_J = -J$. Под действием внешнего электромагнитного поля они переходят в состояния с более высоким значениями M_J , вплоть до $M_J = J$, что соответствует переориентации вектора механического момента электронной оболочки атома.

В заключение отметим, что электронный парамагнитный резонанс является в настоящее время одним из широко используемых методов исследования не только электронной структуры твердых тел, но и динамических релаксационных процессов в них. Действительно, поглощение СВЧ мощности приводит к заселению подуровней со все большими значениями M_J . С другой стороны процессы релаксации в твердом теле стремятся вернуть систему в состояние термодинамического равновесия. Поэтому величина поглощаемого сигнала и отклик этого сигнала на изменение мощности СВЧ генератора зависят, в том числе, и от характера и скорости процесса релаксации в образце.

Опыты Штерна и Герлаха.

Мы уже говорили о возможности измерения атомных магнитных моментов по величине расщепления пучка атомов при пролете через область неоднородного магнитного поля (опыты Штерна и Герлаха). Однако ранее (см. Л_8) мы предполагали только существование орбитального механического и связанного с ним магнитного момента электрона. В данном разделе мы учтем также наличие спинowego механического и магнитного моментов электронной оболочки атома и рассмотрим особенности расщепления атомного пучка в зависимости от величины напряженности магнитного поля.

Как мы уже отмечали, в слабых полях вектора \vec{L} и \vec{S} связаны спин - орбитальным взаимодействием в полный момент \vec{J} . Поэтому с внешним магнитным полем взаимодействует эффективный магнитный момент $\vec{\mu}_{eff}$. В такой ситуации сила, действующая на пучок атомов в неоднородном магнитном поле (ось z направлена вдоль градиента магнитного поля) может быть записана в виде

$$F_z = gM_J\mu_B \frac{\partial H}{\partial z}. \quad (14.23)$$

Как результат, в случае, если g -фактор отличен от нуля, пучок атомов расщепится на $2J + 1$ компоненту по числу различных значений квантового числа M_J .

Другая ситуация возникает при пролете атомного пучка через область сильного неоднородного магнитного поля. В этом случае спин-орбитальная связь оказывается не существенной, и с внешним полем независимо друг от друга взаимодействуют магнитные моменты, обусловленные орбитальным и спиновым движением атомных электронов. В этом случае для силы, действующей на атомный пучок, имеем

$$F_z = (M_L + 2M_S)\mu_B \frac{\partial H}{\partial z}, \quad (14.24)$$

то есть пучок расщепится на число компонент, определяемых набором различных значений суммы $M_L + 2M_S$.

Задачи.

- 14.1. Оценить величину тонкого расщепления K_α линии характеристического рентгеновского излучения атома ртути ($Z = 80$).
- 14.2. Определить число компонент тонкой структуры головной линии L - серии рентгеновского излучения.
- 14.3. Определить энергии и волновые функции стационарных состояний заряженной бесспиновой частицы в кулоновском потенциале $V(r) = -e^2/r$ при наложении внешнего слабого однородного магнитного поля.
- 14.4. Какие из приведенных значений фактора Ланде ($g=2, g=1, g=0, g=-1$) возможны? Какой физической ситуации они соответствуют?
- 14.5. Рассмотреть эффекты Зеемана и Пашена – Бака на головной линии основной серии серии атома натрия. Оценить величину напряженности магнитного поля, при котором эффект Зеемана сменяется эффектом Пашена и Бака, если известно, что длины волн компонент дублета указанного переходе равны $\lambda_1 = 5890$ А и $\lambda_2 = 5896$ А.
- 14.6. Нарисовать картину зеемановского расщепления на переходах $^5P_1 \rightarrow ^5D_0$ и $nd^3n'p \rightarrow nd^4$ 5D_4 в слабом магнитном поле. Сколько линий будет наблюдаться на указанном переходе? Определить величину расщепления.
- 14.7. Напишите электронные конфигурации элементов таблицы Менделеева ($Z=11-20$). У каких из этих элементов при переходе из возбужденного состояния в основное можно наблюдать нормальный эффект Зеемана?
- 14.8. Длина волны излучения, соответствующая переходам между компонентами сверхтонкой структуры основного состояния атома водорода, равна $\lambda_H = 21$ см. Определить длину волны перехода между компонентами сверхтонкой структуры атома дейтерия λ_D , если известно спин протона $I_p = 1/2$, спин дейтрона $I_D = 1$, а гиромагнитные отношения для протона и нейтрона равны $g_p = 5.6$, $g_n = -3.8$ соответственно.
- 14.9. Определить частоту СВЧ излучения, при которой будет наблюдаться резонансное поглощение СВЧ мощности веществом, содержащим ионы хрома Cr^+ (электронная конфигурация $3d^5$) и помещенным во внешнее магнитное поле напряженностью H .
- 14.10. На сколько компонент расщепится пучок атомов фосфора ($Z=15$), находящихся в основном состоянии, в эксперименте Штерна и Герлаха в случае слабого и сильного магнитных полей. В сильном поле LS взаимодействием пренебречь. Оценить величину критического магнитного поля.
- 14.11. На сколько компонент расщепится пучок атомов гелия ($Z=2$) в низшем возбужденном состоянии в эксперименте Штерна и Герлаха в случае слабого и сильного магнитных полей. В сильном поле LS взаимодействием пренебречь. Оценить величину критического магнитного поля.
- 14.12. Пучок невозбужденных атомов Na , движущихся в направлении оси x , пролетает через последовательность трех приборов Штерна – Герлаха, градиент магнитного поля в которых направлен
 - а) вдоль z , вдоль y , вдоль z ;
 - б) вдоль z , вдоль y , вдоль y ,
 - в) вдоль z , вдоль y , под углом $\pi/4$ к оси z в плоскости zy .
 Определить число компонент, на которые будет расщеплен пучок в этих случаях.