Семинар 8. Эффект Зеемана. Правила отбора

Клименок Кирилл Леонидович

13.06.2021

1 Теоретическая часть

На данный момент мы с вами разобрались с устройством уровней энергии в разных сложных атомах, поняли, что такое спин и даже научились (надеюсь) писать термы различных энергетических состояний атома. Пришло время перейти к переходам между различными уровнями и поведению этих уровней энергии во внешнем магнитном поле.

Мне кажется, уже становится понятно, что если мы включим внешнее магнитное поле в выделенном направлении, то из-за проекции полного магнитного момента атома на это направление каждый уровень начнет расщепляться по энергиям, и это приведет к еще большей сложности в строении уровней (эффект Зеемана) и к куче разных переходов между ними. А вот тут оказывается, что всё не совсем однозначно. Некоторые переходы оказываются невозможны в силу правил отбора. Давайте про них и поговорим перед эффектом Зеемана.

1.1 Правила отбора

Четность Начнем с понятия четности и ее оператора. Вы, конечно, знаете про правые и левые тройки векторов в трехмерном пространстве, и что одна из них является зеркальным отражением другой. Можно ли тогда ввести оператор инверсии, который бы зеркально транслировал наше обычное пространство в зеркальное? Да, разумеется, это делается очень легко, такой оператор называется оператором четности: $\hat{\mathfrak{p}}$ (я буду использовать готическое начертание, чтобы не путать с импульсом). Всё, что он делает — это изменение вектора координаты $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$. Давайте найдем собственные значения этого оператора, просто применив его 2 раза подряд:

$$\hat{\mathfrak{p}}\psi(r) = \mathfrak{p}\psi(r) = \psi(-r)$$
$$\hat{\mathfrak{p}^2}\psi(r) = \mathfrak{p}^2\psi(r) = \psi(r)$$
$$\mathfrak{p} = \pm 1$$

То есть, собственные значения это или 1, или -1, а собственные функции это любые четные или не четные волновые функции.

Но в физике мы встречались не только с нормальными (истинными) векторами, которые при изменении четности меняют направление, но и другими векторами, которые называются аксиальными или псевдовекторами (например момент импульса или магнитный момент). Этот вектор не меняется с преобразованием инверсии. Почему это так, можно проследить на рисунке 1.

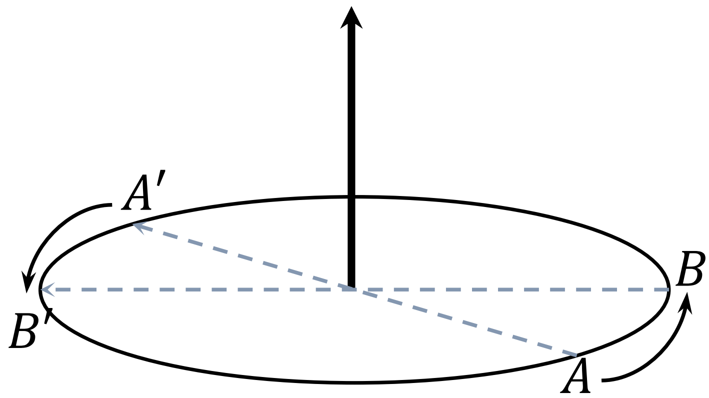

Рис. 1. Постоянство аксиального вектора при инверсии

Теперь скажем про знакомые нам системы, где появляется момент импульса l, например атом. Что тогда будет с четностью? Ответ можно получить строго, подставив известные нам решения уравнения Шредингера для случая сферически симметричного случая. Это я опущу и скажу, что для такой системы $\mathfrak{p} = (-1)^l$. Если же система состоит из нескольких частей, то помимо простого произведения четности каждой из компонент этой системы, нужно учесть еще четность из относительного движения: $\mathfrak{p} = \mathfrak{p}_A \cdot \mathfrak{p}_B \cdot (-1)^{(l_A + l_B)}$. Более того, для всех типов взаимодействия, кроме слабого, работает закон сохранения четности.

Золотое правило Ферми. Вероятности переходов Рассмотрим вот такую задачу:

$$\begin{cases} \hat{H}_0\psi_i = E_i\psi_i \\ \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{A}\xi\cos\omega t \end{cases}$$

Пусть у нас есть задача на поиск стационарных решений для известного оператора Гамильтона с индексом 0, и все уровни энергии E_i мы знаем. Тогда, теперь, добавим переменное по времени и слабое по сравнению с остальным воздействие на систему. Это будет переменное поле, с которым наша система взаимодействует. Под действием такого вот воздействия система может поменять свое состояние с вероятностью:

$$\rho_{ij} \sim \left| \int \psi_i^* \hat{A}\xi\psi_j dV \right|^2 \delta(E_i - E_j \pm \hbar\omega)$$

Это и есть золотое правило Ферми. Дельта-функция здесь просто говорит нам о законе сохранения энергии и подборе частоты так, чтобы расстояние между известными уровнями точно соблюдалось, а вот с интегралом надо бы разобраться подробнее. Во-первых, что же такое оператор $\hat{A}$ и какой смысл он в себе несет? Это оператор физической величины системы, который обеспечивает связь с переменным воздействием. Если говорить об атоме, то это может быть, например, оператор дипольного момента атома, как электрического, так и магнитного, или просто заряд атома или что-то более сложное. А что это за состояния и что означает этот интеграл? Мы знаем, что i и j состояния это собственные состояния системы, и они являются независимыми. То есть получается, что наш оператор $\hat{A}$ должен «перепутать» наши состояния, иначе перехода не произойдет. Более того, мы можем переставить i и j местами и вероятность от этого никак не изменится. То есть неважно, переход идет снизу вверх или сверху вниз.

Мультипольное разложение. E и M фотоны Теперь давайте посмотрим и запишем более подробно, какие у нас могут быть физические величины у разных систем, которые взаимодействуют с электромагнитным полем. Начнем с электрической составляющей. Первое, что приходит на ум, это просто записать положение каждого конкретного заряда в системе и закончить с этим. Это может быть совершенно нерационально, особенно если мы говорим о сложном атоме, где десятки протонов и электронов, которые как-то живут вокруг ядра. Более того, не факт, что наше поле, которое взаимодействует с атомом, существенно меняется с положением внутри атома. Поэтому мы можем воспользоваться трюком, который носит название «мультипольное разложение». В чем его суть? Давайте объединим все эти зарядики, которые сидят в атоме, и представим их как один — простая сумма зарядов (скаляр $q = \sum q_i$). Это первый член такого разложения. Обычно нам везет, и атом нейтрален, поэтому суммарный заряд равен 0. Но ведь атом с полем взаимодействуют! Тогда можем заменить нашу систему зарядов диполем с известным положением плюса и минуса (вектор $\mathbf{d} = \sum q_i \mathbf{r}_i$). А вот такая штука совершенно не обязательно равна нулю. Если нам этого не хватает, можем пойти дальше и сделать из зарядов квадруполь (тензор второго ранга, или, проще, матрица $Q_{\alpha\beta} = \sum q_i(3r_{i\alpha}r_{i\beta} - r^2\delta_{\alpha\beta})$, см. 2) и так далее. Тогда суммарная энергия взаимодействия с таким вот разложением:

$$\varepsilon = q\phi - (\mathbf{d} \cdot \ \mathbf{E}) - \frac{1}{2}\sum Q_{\alpha\beta}\frac{\partial E_\alpha}{\partial r_\beta} + \ldots$$

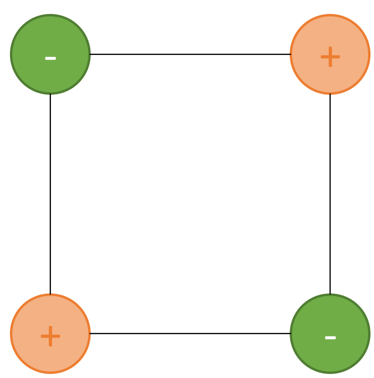

Рис. 2. Квадруполь

Для магнитного поля обычно достаточно рассмотреть магнитный момент и все, но тоже можно извратиться и двинуться в сторону квадруполей.

А теперь, наконец, давайте попытаемся сформулировать правила отбора по четности. Для этого еще раз смотрим на вероятность перехода между состояниями из золотого правила Ферми на примере электрического дипольного момента:

$$\rho_{ij} \sim \left| \int \psi_i^* \hat{d} \psi_j dV \right|^2$$

Электрический дипольный момент это истинный вектор, и при преобразовании инверсии его знак меняется на противоположенный. Но ведь инверсия — это просто выбор правой или левой системы координат, а природа не знает различий между ними, и переход, если он возможен, будет в любой из систем. Тогда смотрим на этот интеграл и видим, что если состояния обладают одинаковой четностью к инверсии, то под интегралом стоит нечетная функция, и такой интеграл равен нулю. То есть для дипольного электрического перехода необходимо изменение четности состояния. Мы уже показали, что четность определяется как $(-1)^l$, что означает, что такие переходы разрешены между S и P состояниями, но запрещены между, например, S и S состояниями. Аналогично это работает и с другими электрическими компонентами мультипольного разложения. Все такие фотоны называются электрическими, или, как обычно пишут, Ej фотоны, где $j = 1$ — диполь, $j = 2$ — квадруполь и т.д. Для них пространственная четность — $(-1)^j$.

Теперь рассмотрим в качестве «запутывающего» оператора оператор магнитного момента. Опять смотрим на золотое правило Ферми и видим: магнитный момент — аксиальный вектор, не меняется при инверсии, значит, чтобы этот интеграл не занулился, нам нужна одинаковая пространственная четность наших состояний. Это означает, что магнитные фотоны появляются при переходах между S и S или S и D состояниями. И по аналогии такие фотоны обозначаются Mj, где j также показывает «-польность» фотона. Для них пространственная четность — $(-1)^{j+1}$.

Теперь пару слов о вероятности излучения тех или иных фотонов. Вопрос вполне ожидаемый: а каких больше? Давайте ограничимся только случаем диполей. Вспомним из электричества, что интенсивности, излучаемые диполем, пропорциональны квадрату второй производной от дипольного момента:

$$I_e \sim \ddot{p_e}^2 \sim \left(\ddot{\sum e_i r_i} \right)^2$$

$$I_\mu \sim \ddot{p_\mu}^2 \sim \left(\frac{1}{2c} \ddot{\sum e_i [r_i v_i]} \right)^2$$

Тут сразу же становится видно, что $I_\mu \sim I_e \left(\frac{v}{c}\right)^2 \approx I_e \cdot 10^{-7}$, то есть электрических фотонов много больше. Аналогично можно посмотреть на более страшные формулы для квадрупольного излучения и получить похожие результаты.

Спин фотона. Правила отбора для E1-фотонов. Кажется, куда уж дальше?! Но на самом деле, самая забавная штука ждет нас именно здесь. Оказывается, у фотонов есть спин. Вот тут точно у последних из вас окончательно вскипел мозг. Спин это же собственный магнитный момент (и связанный с ним момент импульса) для частицы (так по крайней мере было у электрона), но говорить об этом мы можем только, если мы сядем в систему отсчета частицы, где она покоится, а фотон движется со скоростью света в любой системе. Совсем грустно стало? Это нормально. Но вот тут нам на помощь придет оптика прошлого семестра. Помните, мы говорили о разных поляризациях электромагнитных волн? В том числе среди прочих была и круговая. Вот к спину фотона надо относится именно как к круговой поляризации, только не волны в целом, а конкретного фотона. Так а какие значения он может принимать? Во-первых, для фотонов работает принцип суперпозиции, и нет принципа Паули, значит спин целый или 0. Во-вторых, есть эффект Садовского, когда мы светим поляризованным по кругу светом на мишень, и она начинает крутиться, то есть момент импульса фотоны все-таки переносят. Окончательно, спин фотона целый и не нулевой. При этом спин однозначно связан с «-польностью» фотона, т.е. у дипольных фотонов он равен 1, у квадрупольных 2 и т.д.

Ну и теперь, поскольку самым распространенным в природе являются $E1$- фотоны (дипольные электрические), то для них мы и запишем правила отбора, которые по своей сути являются законами сохранения момента импульса и четности:

- $\Delta S = 0$. Действительно, ведь фотоны электрические, а изменение спина связано с магнитным моментом.
- $\Delta J = \pm 1, 0$. Ноль возможен, если проекция на выделенное направление сохраняется, а фотон уносит полный момент в другой проекции.
- $\Delta L = \pm 1, 0$. По сути, закон сохранения четности.

1.2 Эффект Зеемана

А вот теперь можно поговорить и об атоме в магнитном поле, и об эффекте Зеемана, который описывает расщепление уровней энергии атома в этом внешнем магнитном поле.

Что мы уже знаем/помним из прошлой недели? Есть тонкое расщепление уровней, связанное со спин-орбитальным взаимодействием, которое легко объясняется, если мы «пересаживаемся» на электрон, ядро начинает вращаться вокруг него, и спин электрона начинает с магнитным полем этого ядра взаимодействовать. Теперь же у нас есть еще и внешнее магнитное поле, и мы должны рассмотреть случай, когда это внешнее поле много меньше поля от этого «движущегося» ядра, то есть спин-орбитальное взаимодействие превалирует (слабое поле, $\mu B_{ext} \ll E_{LS}$), и альтернативный случай, когда на спин-орбитальное взаимодействие мы можем забить (сильное поле, $\mu B_{ext} \gg E_{LS}$).

Слабое поле Тут у нас определяющим является спин-орбитальное взаимодействие, а магнитный момент атома будет определяться через полный механический момент атома и его g-фактор: $\mu_J = -g\mu_{\text{Б}} J$, и тогда энергия во внешнем поле будет определяться проекцией полного момента на внешнее поле: $U_B = -(\mu_J B) = g\mu_{\text{Б}} m_J B$, а проекции могут быть: $m_J = \pm J, \pm(J-1), \ldots$. Пример для стандартного дуплета натрия представлен на рис. 3.

Сильное поле Тут у нас спин-орбитальное взаимодействие вообще не играет роли, и никакого тонкого расщепления нет, а магнитный момент атома будет определяться независимо через механический и спиновый моменты L и S. Я напомню, что вклад спиного момента в магнитный момент в 2 раза больше, чем у механического, и это надо будет учесть. Опять рассматриваем переход между ^2P и ^2S. Расщепление уровней состояний представлены в таблице 1.

1.3 ЭПР и ЯМР

Тут особенно много я рассказывать не буду, а просто расскажу классическую интерпретацию этих резонансных явлений. У нас есть спин (в случае электронного парамагнитного резонанса у электрона, в случае ядерного — у ядра), у нас есть внешнее постоянное магнитное поле. Спин может

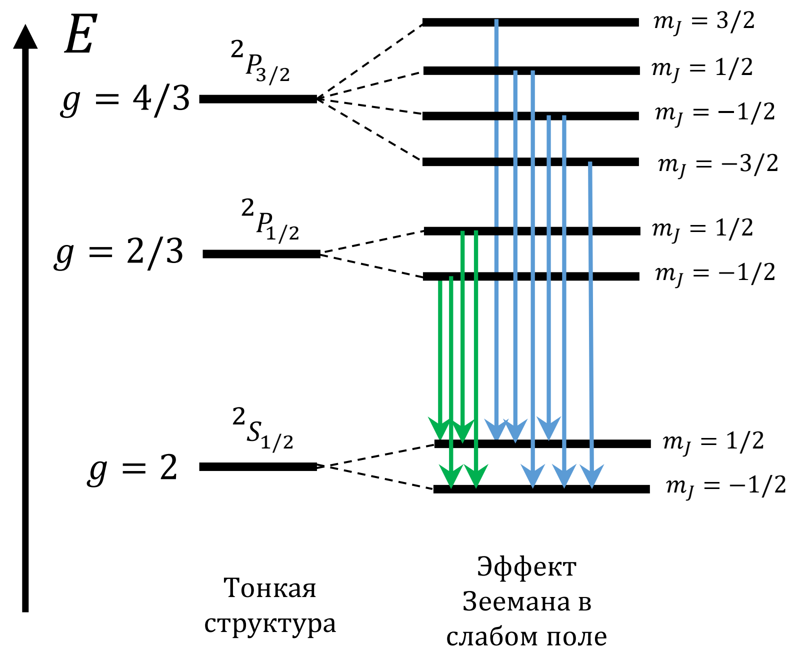

Рис. 3. Эффект Зеемана в слабом магнитном поле

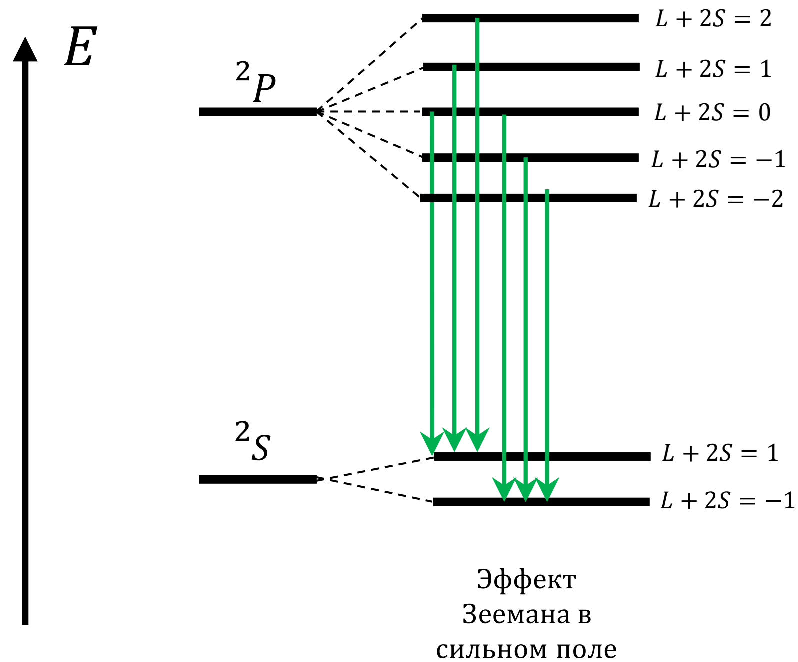

Рис. 4. Эффект Зеемана в сильном магнитном поле

быть направлен по или против этого поля, в зависимости от этого энергия у такого спина будет разной. Но под действием внешнего переменного поля мы можем заставить спин поворачиваться. Это соответствует обычному переходу в двухуровневой системе. В качестве альтернативы можно сказать, что этот переход соответствует $M1$ фотонам.

^2P		
L_z	S_z	$L_z + 2S_z$
1	1/2	2
1	-1/2	0
0	1/2	1
0	-1/2	-1
-1	1/2	0
-1	-1/2	-2
^2S		
0	1/2	1
0	-1/2	-1

Таблица 1. Расщепление уровней для эффекта Зеемана в сильном поле

Основная формула этого эффекта:

$$\hbar\omega_0 = g\mu B$$

2 Практическая часть

2.1 Задача 6.21

Условие При переходе $P \to S$ из возбужденного состояния атома в основное испускается дублет $\lambda_1 = 455.1$ нм и $\lambda_2 = 458.9$ нм. Какие линии, соответствующие переходу $^2S_{1/2} \to {}^2P_{3/2}$, будут наблюдаться в спектре поглощения газа, состоящего из таких атомов, при наложении магнитного поля 50 кГс при температуре $T = 0.5$ К?

Решение Первое, с чем определимся, это то, какой это эффект Зеемана — в сильном или слабом поле? Считаем характерные энергии спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия с магнитным полем:

$$U_{LS} = \frac{hc}{\lambda^2}\Delta\lambda = 2 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$$
$$U_B = \mu B = 3 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$$
$$kT = 4 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}$$

То есть это слабое поле, при этом все атомы сидят в нижнем положении по энергии, а сама задача стоит о поглощении, а не испускании. А дальше смотрим на известную нам из теории структуру линий для этого эффекта и просто записываем разницы энергий:

$$E_B = \mu B(g_1 m_{j1} - g_2 1 m_{j2})$$

$$E_B = \mu B \begin{cases} 4/3 \cdot 1/2 - 2 \cdot (-1/2) = 5/3 \\ 4/3 \cdot (-1/2) - 2 \cdot (-1/2) = 1/3 \\ 4/3 \cdot (-3/2) - 2 \cdot (-1/2) = -1 \end{cases}$$

Аналогично можно посчитать энергии переходов из состояния с полным моментом 1/2, но в силу маленькой температуры заселенностью этого состояния можно пренебречь.

2.2 Задача Т4

Условие Ион меди Cu^{2+}, входящий в состав многих магнитных солей, имеет электронную конфигурацию внешней незаполненной оболочки $3d^9$.
1) Определить квантовые числа свободного иона меди Cu^{2+}; записать его спектроскопический символ и вычислить g-фактор.
2) В ионных кристаллах магнитный ион взаимодействует с электрическим полем своих соседей, поэтому его более нельзя считать свободным, и формула Ланде становится неприменимой. В соли $CuGeO_3$ (магнитным моментом в этом соединении обладает только ион Cu^{2+}) в одной из ориентаций магнитного поля относительно кристалла резонансное поглощение наблюдается на частоте $\nu = 36.5$ ГГц в поле $H = 11.48$ кЭ. Определить по этим данным эффективный g-фактор иона меди в этом кристалле.

Решение На самом деле, задачка очень простая, нужно лишь потренироваться переписывать электронные конфигурации в термы и определять основные параметры атома. Начнем как раз с этого. У нас есть d-орбиталь, на ней момент $L = 2$, но из 10 возможных электронов заполнено 9, значит все, кроме одного, спарены, и спиновый момент $S = 1/2$. Тогда полный момент $J = L+S = 5/2$. Для нахождения g-фактора надо просто воспользоваться формулой из прошлого семинара и получить $g = 6/5$.

Для второй части надо воспользоваться основной формулой для эффекта ЯМР/ЭПР:

$$h\nu = g\mu B \quad \Rightarrow \quad g = \frac{h\nu}{\mu B} = 2.27$$

2.3 Комментарии к задачам из задания

Задача 6.21 Решена.

Задача 6.34 Повторяет 6.21. Так же использовать схему из теоретической части.

Задача 6.58 Тут нужно найти разность населенности 2 уровней энергии, как для обычной двухуровневой системы с распределением Больцмана.

Задача Т3 Определить изменение четности и изменение момента 2 состояний, по этим изменениям определить фотон. Время жизни обратно пропорционально вероятности излучения, поэтому из данных задачи надо собрать что-то похожее на безразмерный $(v/c)^2$.

Задача Т4 Решена.

Задача 1.57 Опять двухуровневая система, для которой надо найти среднюю разность заселенностей, которая и будет пропорциональна вероятности поглощения.

Задача 1.59 Тут нужно записать баланс того, сколько излучилось с верхнего уровня, к тому, сколько поглотилось и ушло из резонатора.