

XVI Efekt Zeemana. Efekt Starka.

Efekt Zeemana

Doświadczenie wykazuje, że jeżeli źródło światła umieścimy w polu magnetycznym, to każda linia spektralna zostaje rozszczepiona na pewną liczbę składowych, przy czym rozszczepienie to jest w pierwszym przybliżeniu proporcjonalne do natężenia pola. Zjawisko to było po raz pierwszy zaobserwowane jeszcze w 1896 przez Zeemana (nagroda Nobla w 1902 r).

Rozszczepienie linii spektralnych na składowe zeemanowskie świadczy o tym, że poziomy energetyczne atomu znajdującego się w polu magnetycznym ulegają rozszczepieniu. Pierwsza teoria wpływu pola magnetycznego na zachowanie się elektronów w atomie była podana przez Lorentza, który korzystał jeszcze z modelu atomu podanego przez Thomsona; w starej teorii kwantów efekt Zeemana objaśniany był na podstawie modelu atomu Bohra i teorii Larmora, dotyczącej kwantowania przestrzennego. Jednak późniejsze, bardziej dokładne pomiary wykazały, że teorie te dają poprawne wyniki tylko w bardzo szczególnym przypadku tzw. **normalnego efektu Zeemana** ($S=0$). Zupełnie ogólna teoria efektu Zeemana wymaga uwzględnienia spinu elektronu i otrzymana została dopiero na podstawie mechaniki kwantowej. W przypadkach ogólnych, zwanych **anomalnymi zjawiskami Zeemana**, bez mechaniki kwantowej i pojęcia spinu obserwowanego rozszczepienia nie można wyjaśnić nawet jakościowo.

Atom we wszystkich stanach (poza stanem 1S_0) będzie miał całkowity moment dipolowy $\vec{\mu}_J$, spowodowany magnetycznymi momentami dipolowymi – orbitalnym $\vec{\mu}_L$ i spinowym $\vec{\mu}_S$ jego optycznie czynnych elektronów. W zewnętrznym polu magnetycznym \vec{B} moment ten będzie miał potencjalną energię orientacji:

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

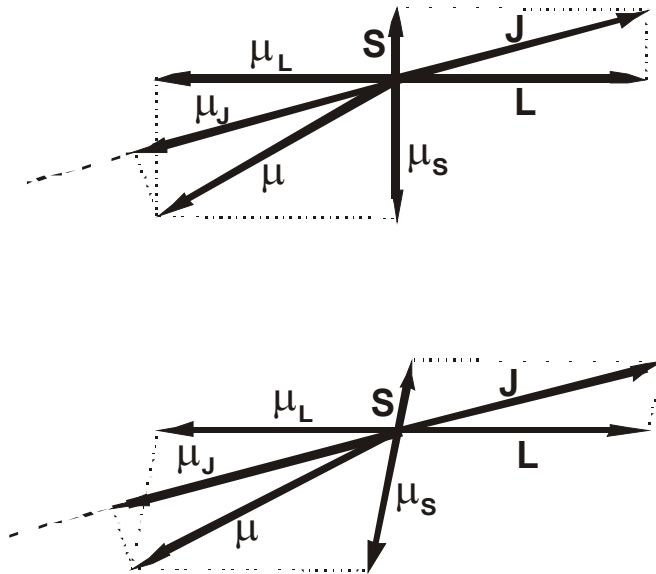
Każdy z poziomów energetycznych atomu rozszczepi się na kilka odrębnych składowych odpowiadających różnym wartościom ΔE , związanym z różnymi skwantowanymi orientacjami $\vec{\mu}$ względem kierunku \vec{B} (ponieważ atom ma magnetyczny moment dipolowy, więc jego energia zależy od tego, którą z możliwych orientacji przyjmie on w zewnętrznym polu magnetycznym). Przyjmując $g_L=1$ i $g_S=2$, otrzymujemy:

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S})$$

Widzimy, że całkowity magnetyczny moment dipolowy nie jest antyrównoległy do jego całkowitego momentu pędu $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Wynika to stąd, że orbitalne i spinowe czynniki g mają różne wartości, na skutek czego $\vec{\mu}$ zachowuje się w dość skomplikowany sposób, gdyż jego orientacja nie jest prosto związana z orientacją \vec{J} . Jeśli jednak w wyniku sprzężenia spinowych momentów pędu $\vec{S} = 0$, to $\vec{\mu}$ jest antyrównoległy do \vec{J} i własności $\vec{\mu}$, a więc również $\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, odpowiedzialnych za rozszczepienie poziomów energetycznych, są prostsze – jest to przypadek **normalnego**

rozszerzenia Zeemana. W przypadku ogólnym różna od zera wartość wypadkowego spinu ($\vec{S} \neq 0$) odpowiada za **anomalne rozszerzenie Zeemana**.



Widać, że $\vec{\mu}$ nie jest równoległy do \vec{J} , zatem nastąpi jego precesja wokół kierunku \vec{J} . Rzut wektora całkowitego momentu pędu wynosi:

$$\hat{\mu}_J = \frac{\mu_B}{\hbar} g \hat{J}$$

gdzie g jest tzw. **czynnikiem Landego**.

Wyprowadźmy wzór na czynnik Landego:

$$\vec{\mu}_S = \frac{-\mu_B}{\hbar} 2\vec{S} \quad \vec{\mu} = \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_L$$

$$\vec{\mu}_L = \frac{-\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Interesuje nas rzut $\vec{\mu}$ na kierunek \vec{J} :

$$\mu_J = \vec{\mu} \cdot \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} = \frac{(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S) \cdot (\vec{L} + \vec{S})}{|\vec{J}|} = \frac{-\mu_B}{\hbar} \frac{(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S})}{|\vec{J}|} = \frac{-\mu_B}{\hbar} \frac{\vec{L}^2 + 3\vec{L} \cdot \vec{S} + 2\vec{S}^2}{|\vec{J}|}$$

$$\vec{L}^2 = L(L+1)\hbar^2$$

$$\vec{S}^2 = S(S+1)\hbar^2$$

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

$$\mu_J = -\frac{\mu_B \hbar^2}{\hbar |\vec{J}|} \left\{ L(L+1) + \frac{3}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] + 2S(S+1) \right\} =$$

$$-\frac{\mu_B \hbar}{|\vec{J}|^2} [3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] |\vec{J}| = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} |\vec{J}|$$

Ostatecznie:

$$g = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Odległości energetyczne poziomów rozszczepionych są zależne od:

- 1) typu sprzężenia elektronów w atomie, to znaczy od tego jaką wartość przyjmuje czynnik Landego (sprzężenie L-S, j-j, pośrednie); dla każdego typu sprzężenia występują inne terminy podstawowe,
- 2) sposobu, w jaki zachodzi sprzężenie z polem, a więc od tego, czy pole jest na tyle słabe, że sprzężenie zachodzi pomiędzy wypadkowym momentem magnetycznym powłoki elektronowej atomu (efekt Zeemana), czy też pole jest silne i wiąże poszczególne momenty magnetyczne (efekt Paschena - Backa).

Struktura zeemanowskich linii widmowych jest zależna od układu poziomów oraz od reguł wyboru dla liczb kwantowych M .

Reguły wyboru dla przejść dipolowych :

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ wzbronione } 0 \rightarrow 0$$

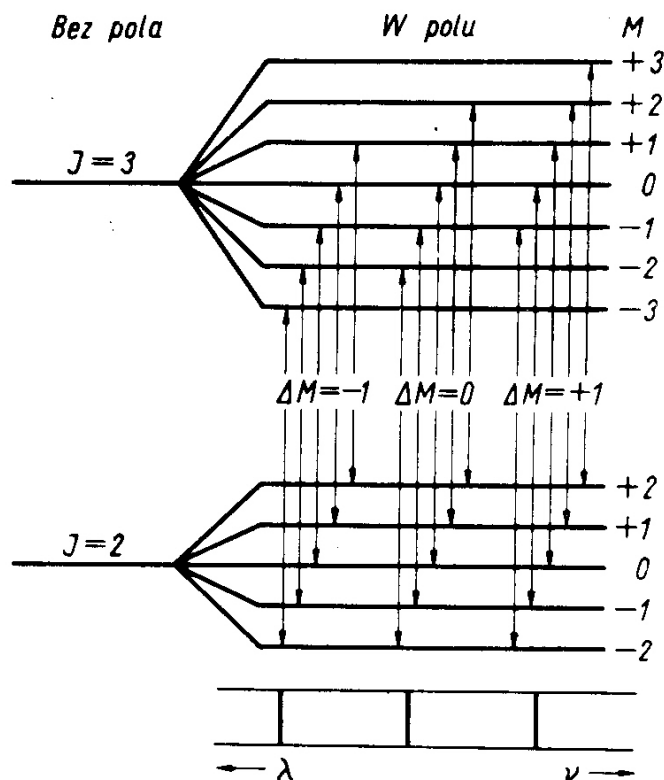
$$\Delta m_S = 0$$

$$\Delta m_J = 0, \pm 1$$

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

Normalny efekt Zeemana ($S = 0 \Rightarrow J = L, g = 1$)

Normalny efekt Zeemana występuje wtedy, gdy odstęp energetyczny podpoziomów zeemanowskich są jednakowe dla obu poziomów, pomiędzy którymi zachodzi przejście. Odległości te są zależne od indukcji pola magnetycznego oraz od czynnika Landego. Warunkiem na to, by odległości kolejnych podpoziomów zeemanowskich obu poziomów były jednakowe jest to, by czynniki Landego tych poziomów miały tę samą wartość. Jak już wiadomo, czynnik Landego zależy od typu sprzężenia elektronów i dla sprzężenia L-S ma wartość, która jest najczęściej zawarta w granicach od 1 do 2 i jest równa 1 dla wszystkich poziomów singletowych. Wynika stąd, że emitowane w polu magnetycznym promieniowanie związane z przejściami pomiędzy poziomami singletowymi wykazuje normalne zjawisko Zeemana. Pojedynczej linii widmowej emitowanej w warunkach niewystępowania pola magnetycznego odpowiada trójka linii emitowanych w polu magnetycznym.



Rys. Rozszczepienie termów w normalnym efekcie Zeemana ($S=0$).

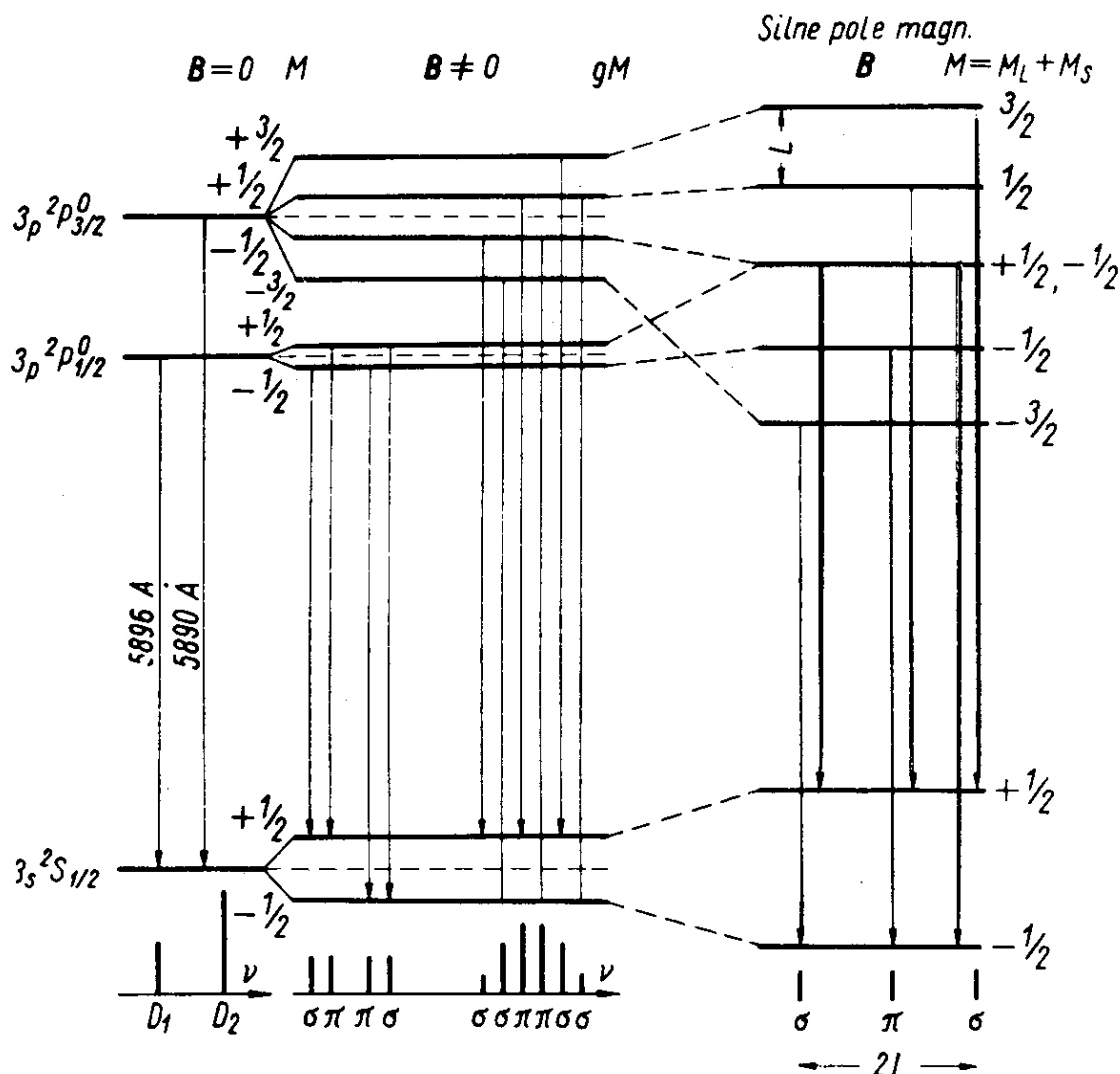
Wskutek jednakowego oddalenia podtermów dolnego i górnego stanu, wszystkie przejścia o tym samym ΔU pokrywają się. Powstają jedynie trzy linie tzw. **normalny tryplet Zeemana**.

W rzeczywistości obserwowane zjawisko jest bardziej skomplikowane. Promieniowanie emitowane przez atomy znajdujące się w polu magnetycznym charakteryzuje określona polaryzacja różna dla poszczególnych składowych zeemanowskich, a ponadto zależna od orientacji kierunku obserwacji względem kierunku natężenia pola magnetycznego.

Anomalny efekt Zeemana

Anomalny efekt Zeemana jest przypadkiem ogólnym, który występuje wtedy, gdy przejścia promienne zachodzą pomiędzy poziomami charakteryzującymi się różnymi wartościami czynnika Landego. Rozszczepienia poziomów energetycznych w polu magnetycznym komplikuje się. W tym przypadku nie pokrywają się częstości promieniowania emitowanego w wyniku różnych przejść, co zachodzi przy normalnym efekcie Zeemana. Dzięki temu liczba składowych struktury zeemanowskiej linii widmowych przy anomalnym efekcie jest większa od trzech.

Jako przykład przeanalizujemy rozszczepienie termów dla obu linii D sodu (589,0 nm i 589,6 nm). Czynniki Landego wynoszą odpowiednio: dla termu $^2P_{3/2}$, $g=4/3$; dla termu $^2P_{1/2}$, $g=2/3$; dla termu $^2S_{1/2}$, $g=2$. Prowadzi to do różnego rozszczepienia termów (patrz rysunek) i pojawienia się wielu linii widmowych.



Rys. Rozszczepienie termów w anomalnym efekcie Zeemana i w efekcie Paschena-Backa.

Efekt Paschena – Backa.

Zewnętrzne pole magnetyczne \vec{B} , słabe w porównaniu z wewnętrznymi atomowymi polami magnetycznymi, powodującymi sprzężenie \vec{S} i \vec{L} , które w wyniku daje \vec{J} , nie może zaburzyć tego sprzężenia i wywołuje tylko wolną precesję \vec{J} wokół kierunku \vec{B} . Pole zewnętrzne niszczy jednak to sprzężenie, jeśli jest silniejsze niż pole atomowe. W tym przypadku wektory \vec{S} i \vec{L} wykonują niezależne precesje wokół kierunku \vec{B} . Jest to przypadek **zjawiska Paschena – Backa**, które obserwuje się dla pól nieco większych od 1 T. Wówczas całkowity magnetyczny moment dipolowy atomu ze sprzężeniem L-S ciągle jeszcze dany jest wzorem:

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_b}{\hbar} [\vec{L} + 2\vec{S}]$$

ponieważ takie pole zewnętrzne nie niszczy ani sprzężenia indywidualnych orbitalnych momentów pędu, dającego w wyniku wektor \vec{L} , ani sprzężenia indywidualnych spinowych momentów pędu, dającego w wyniku wektor \vec{S} . Ale w tym przypadku $\vec{\mu}_B$ jest równe:

$$\vec{\mu}_B = -\frac{\mu_b}{\hbar} (L_z + 2S_z)$$

gdzie osi z nadaliśmy kierunek \vec{B} . Wówczas mamy

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_B B = \frac{\mu_b B}{\hbar} (L_z + 2S_z)$$

a zatem

$$\Delta E = \mu_b B (m_l + 2m_s)$$

Stwierdzono, że reguły wyboru dla tych dwóch liczb kwantowych są następujące:

$$\Delta m_s = 0$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

Pierwsza reguła wyboru mówi, że całkowity spinowy moment pędu i związany z nim spinowy magnetyczny moment dipolowy nie zmieniają orientacji w przejściu atomowym. Ponieważ takie przejścia związane są z emisją elektrycznego promieniowania dipolowego, podczas gdy magnetyczny moment dipolowy o zmiennej orientacji prowadziłby do magnetycznego promieniowania dipolowego, więc pochodzenie tej reguły wyboru jest oczywiste. Wszystkie linie widmowe w zjawisku Paschena – Backa rozszczepiają się na trzy składowe, tak jak w normalnym zjawisku Zeemana.

Efekt Starka.

Obok rozszczepienia energetycznych poziomów atomowych wywołanego polem magnetycznym, istnieje także możliwość rozszczepienia tych poziomów za pomocą pola elektrycznego. **Zjawisko rozszczepienia linii spektralnych wywołane działaniem pola elektrycznego na atomy wysyłające lub absorbujące kwanty świetlne nazywane jest ogólnie efektem Starka** (odkrycie 1913 r., Nagroda Nobla 1919 r).

Jeżeli chodzi o atomy swobodne, to okazuje się, że wielkość rozszczepienia poziomów energetycznych pod wpływem pola elektrycznego zależy w dość skomplikowany sposób od liczb kwantowych odpowiednich stanów, a także od odległości tych poziomów od poziomów sąsiednich. W związku z tym, nie można podać tak prostych i jednoznacznych związków między liczbami kwantowymi poszczególnych stanów a obrazem starkowskim odpowiedniej linii spektralnej, jak to zachodzi w przypadku efektu Zeemana i dlatego efekt Starka nie ma praktycznego znaczenia przy analizowaniu widm atomów i konstruowaniu schematów ich poziomów energetycznych. Natomiast badanie efektu Starka dostarcza dodatkowych informacji o prawdopodobieństwach przejść.

W polu elektrycznym – podobnie jak w magnetycznym – ma miejsce kwantyzacja przestrzenna wypadkowego wektora krętu i w związku z tym następuje rozszczepienie energetycznych poziomów atomu. Jednak w przeciwieństwie do pola magnetycznego, pole elektryczne nie znosi całkowicie degeneracji kwantowych stanów atomu, gdyż do każdej wartości własnej energii atomu w polu elektrycznym należą dwie funkcje własne o tej samej

bezwzględnej wartości M i różnych wartościach względnych tej liczby ($+M$ i $-M$); wyjątek stanowi oczywiście stan $M=0$, który nie jest zdegenerowany.

Reguły polaryzacyjne w efekcie Starka.

Podobnie jak w przypadku pola magnetycznego, stan polaryzacji składowych linii spektralnych w efekcie Starka zależy od wartości ΔM danego przejścia i kierunku obserwacji. Dla oznaczenia poszczególnych składowych przyjęły się takie same symbole jak w efekcie Zeemana, a więc: składowe spolaryzowane równoległe do pola oznacza się jako składowe π , a składowe spolaryzowane prostopadłe – jako składowe σ . W przeciwieństwie do obrazów zeemanowskich, w przypadku efektu Starka średnio większemu przesunięciu ulegają składowe π a nie σ .

W przeciwieństwie do wszystkich typów rozszczepień, które dotąd spotykaliśmy (wynikających zarówno z oddziaływań wewnątrzatomowych takich jak np. oddziaływanie spin-orbita, jak i wywołanych zewnętrznym polem magnetycznym), starkowskie rozszczepienie poziomów energetycznych o danej wartości L rośnie ze wzrostem głównej liczby kwantowej n . Wynika to z następujących powodów: ze wzrostem n rośnie średnia odległość elektronu walencyjnego od jądra, zatem oddziaływania kulombowskie tego elektronu z jądrem maleją, a tym samym działanie zewnętrznego pola elektrycznego na elektron walencyjny staje się bardziej efektywne.

Energia oddziaływania pola elektrycznego \vec{E}_{el} z momentem dipolowym atomu (\vec{p}_e) wynosi:

$$\Delta E = -\vec{p}_e \cdot \vec{E}_{el}$$

Zarówno z teorii, jak i z doświadczenia wynika, że mamy do czynienia głównie z dwoma typami efektu Starka.

1. **Efekt liniowy**, czyli efekt pierwszego rzędu, w którym rozszczepienie poziomów na podpoziomy jest symetryczne, a wielkość przesunięcia poszczególnych podpoziomów względem poziomu nierozszczepialnego jest proporcjonalna do natężenia pola E_{el} .

W liniowym efekcie Starka atom ma własny niezerowy elektryczny moment dipolowy, który oddziałuje z zewnętrznym polem elektrycznym.

2. **Efekt kwadratowy**, czyli efekt drugiego rzędu, w którym środek ciężkości podpoziomów jest przesunięty ku dołowi (w stronę mniejszych energii) w stosunku do poziomu nierozszczepionego, a przesunięcie poszczególnych podpoziomów jest proporcjonalne do kwadratu natężenia pola E . W efekcie tym obserwuje się przesunięcie środka ciężkości składowych danej linii w stronę dłuższych fal (ku czerwieni) w stosunku do linii nierozszczepionej, obserwowanej pod nieobecność pola.

Jeżeli własny elektryczny moment dipolowy atomu jest równy zeru, to zewnętrzne pole polaryzuje atom (indukuje moment dipolowy $\vec{p}_e \propto \vec{E}_{el}$), a następnie oddziałuje z nim:

$$\Delta E \propto \vec{E}_{el}^2$$

Reasumując można powiedzieć, że jeżeli mamy do czynienia ze stanami zdegenerowanymi (ze względu na l), to w polu elektrycznym będą one wykazywać przede wszystkim liniowy efekt Starka. Natomiast w przypadku stanów

niezdegenerowanych poprawka pierwszego rzędu równa jest zeru i wobec tego obserwować będziemy kwadratowy efekt Starka.

Okazuje się jednak, że ze wzrostem natężenia pola, sytuacja w obu przypadkach może ulec zmianie:

1. Ponieważ efekt Starka drugiego rzędu jest proporcjonalny do kwadratu natężenia pola, a pierwszego rzędu tylko do pierwszej potęgi tej wielkości, dlatego dla dostatecznie dużych pól może się zdarzyć, że nawet dla stanów zdegenerowanych poprawka kwadratowa będzie większa od poprawki liniowej. Oznacza to, że **w miarę wzrostu natężenia pola będziemy obserwować stopniowe przejście od liniowego efektu Starka do kwadratowego.**
2. Dla stanów niezdegenerowanych poprawka pierwszego rzędu równa jest zeru, a za przesunięcie poszczególnych podpoziomów odpowiedzialna jest przede wszystkim poprawka rzędu drugiego. Jednak z chwilą, gdy przesunięcie starkowskie będzie tak duże, że podpoziomy charakteryzujące się różnymi wartościami l zleją się, wówczas będą spełnione warunki niezerowania się poprawki pierwszego rzędu, jeżeli ponadto warunek ten zostanie spełniony przy polu niezbyt jeszcze silnym (zależy to od stosunków energetycznych panujących w danym atomie), to wartość poprawki pierwszego rzędu może być znacznie większa od poprawki rzędu drugiego. Wynika stąd, że **nawet w tych przypadkach, gdy stany niezaburzone polem elektrycznym są niezdegenerowane, dla dostatecznie silnego pola możemy obserwować liniowy efekt Starka.** Dla jeszcze silniejszych pól efekt liniowy będzie stopniowo przechodzić ponownie w efekt kwadratowy, zupełnie tak samo jak to występuje w przypadku stanów, które były zdegenerowane (ze względu na l) pod nieobecność pola.

Z powyższych rozważań wynika, że obraz spektralny zależy od dwu czynników:

- 1) od rodzaju stanów nie zaburzonych polem elektrycznym, które biorą udział w danych przejściach;**
- 2) od względnego natężenia przyłożonego pola.**

Przy natężeniach pola najczęściej stosowanych do badania efektu Starka w atomie wodoru przeważa efekt liniowy, a w pozostałych atomach – efekt kwadratowy.