

элемент магнитного момента:  $\langle nJ \| \mu \| nJ \rangle$ . Его значение можно написать сразу, если заметить, что полный (неприведенный) матричный элемент  $\langle nJM | \mu_z | nJM \rangle$  как раз определяет расщепление данного уровня в эффекте Зеемана (см. III, § 113) и равен  $-\mu_0 g M$ , где  $g$  — множитель Ланде. Приведенный же матричный элемент (см. III (29,7))

$$\langle nJ \| \mu \| nJ \rangle = \frac{1}{M} \sqrt{J(J+1)(2J+1)} \langle nJM | \mu_z | nJM \rangle = \\ = -\mu_0 g \sqrt{J(J+1)(2J+1)}.$$

В результате находим для искомой вероятности<sup>1)</sup>

$$\omega(nJIF \rightarrow nJI, F-1) = \frac{2F+1}{2F-1} \omega(nJI, F-1 \rightarrow nJIF) = \\ = \frac{\omega^3 \mu_0^2 g^2}{3\hbar c^3 (2F+1)F} (J+I+F+1)(J+I-F+1)(F+J-I)(F-J+I).$$

Это выражение отличается от (50,8) лишь очевидным изменением обозначений и лишним множителем  $g^2$ .

2. Найди вероятность  $M1$ -перехода между зеемановскими компонентами одного и того же атомного уровня.

Решение. Речь идет о переходе  $M \rightarrow M-1$  при неизменных значениях  $nJ$ ; частота перехода (см. ниже, (51,3)):  $\hbar\omega = \mu_0 g H$  ( $g$  — фактор Ланде). Матричный элемент сферической компоненты  $\mu_{-1}$  вектора  $\mu$ :

$$\langle nJ, M-1 | \mu_{-1} | nJM \rangle = \sqrt{\frac{(J-M+1)(J+M)}{2J(J+1)(2J+1)}} |\langle nJ \| \mu \| nJ \rangle| = \\ = -\mu_0 g \sqrt{\frac{1}{2} (J-M+1)(J+M)}$$

(см. III (27,12) и предыдущую задачу). Вероятность перехода

$$\omega = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\langle nJ, M-1 | \mu_{-1} | nJM \rangle|^2 = \frac{2\mu_0^5 H^3}{3\hbar^4 c^3} (J-M+1)(J+M).$$

## § 51. Излучение атомов. Эффекты Зеемана и Штарка

Во внешнем магнитном поле  $H$  (которое предполагаем слабым) каждый атомный уровень с полным моментом  $J$  расщепляется на  $2J+1$  уровней

$$E_M = E^{(0)} + \mu_0 g M H, \quad (51,1)$$

<sup>1)</sup> Интересный пример представляет переход между компонентами сверхтонкой структуры основного уровня атома водорода ( $1s_{1/2}$ ), строго запрещенный не только как  $E1$ , но и как  $E2$  (последнее — по правилу, запрещающему квадрупольный переход с  $J+J'=1$ ). Этому переходу отвечает частота  $\omega = 2\pi \cdot 1,42 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  (длина волны  $\lambda = 21 \text{ см}$ ). Положив  $g=2$ ,  $I=1/2$ ,  $J=1/2$ ,  $F=1$ ,  $F'=0$ , получим

$$\omega = \frac{4\omega^3 \mu_0^2}{3\hbar c^3} = 2,85 \cdot 10^{-15} \text{ с}^{-1}.$$

где  $E^{(0)}$  — невозмущенный уровень,  $\mu_0$  — магнетон Бора,  $g$  — фактор Ланде,  $M$  — проекция момента  $J$  на направление поля (см. III, § 113). Вырождение по направлениям момента, таким образом, полностью снимается.

Соответственно расщепляются и спектральные линии, возникающие от переходов между двумя расщепленными уровнями. Число компонент линии определяется правилом отбора для числа  $M$ , согласно которому при дипольном излучении должно быть

$$m = M - M' = 0, \pm 1. \quad (51,2)$$

Дополнительно к этому правилу запрещены переходы с  $M = M' = 0$ , если при этом  $J' = J$ . Это непосредственно видно из общих выражений III (29,7) матричных элементов произвольно-го вектора.

Компоненты, возникающие от переходов с  $m = 0, \pm 1$ , называют соответственно  $\pi$ - и  $\sigma$ -компонентами. Их частоты:

$$\begin{aligned} \hbar\omega_\pi &= \hbar\omega^{(0)} + \mu_0 H (g - g') M, \\ \hbar\omega_\sigma &= \hbar\omega^{(0)} + \mu_0 H [gM - g'(M \pm 1)]. \end{aligned} \quad (51,3)$$

В частном случае, когда  $g = g'$ , имеем

$$\hbar\omega_\pi = \hbar\omega^{(0)}, \quad \hbar\omega_\sigma = \hbar\omega^{(0)} \mp \mu_0 g H, \quad (51,4)$$

независимо от значения  $M$ ; другими словами, в этом случае линия расщепляется в триплет с несмещенной  $\pi$ -компонентой и симметрично расположенными по обе стороны от нее двумя  $\sigma$ -компонентами (так называемый *нормальный эффект Зеемана*).

Полная (по всем направлениям) вероятность излучения пропорциональна квадрату модуля  $|\langle n' J' M' | d_{-m} | n J M \rangle|^2$ . Поэтому, в силу формулы (46,19) с  $j = 1$ , относительная вероятность излучения каждой из зеемановских компонент спектральной линии равна

$$\left( \begin{array}{ccc} J' & 1 & J \\ M' & m & -M \end{array} \right)^2. \quad (51,5)$$

В частном случае нормального эффекта Зеемана имеется всего три компоненты, каждая из которых возникает от переходов со всех начальных  $M$  при заданном  $m$ . Поскольку

$$\sum_{MM'} \left( \begin{array}{ccc} J' & 1 & J \\ M' & m & -M \end{array} \right)^2 = \frac{1}{3} \quad (51,6)$$

(см. III (106,12)), в этом случае излучение всех трех компонент равновероятно.

Большой интерес представляет, однако, относительная интенсивность зеемановских компонент при наблюдении в определенном направлении (по отношению к направлению приложенного

к источнику магнитного поля). Согласно (45,5) вероятность излучения (а с нею и интенсивность линии) в заданном направлении  $\mathbf{n}$  пропорциональна  $\sum |\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{fi}|^2$ , где суммирование производится по двум независимым поляризациям  $\mathbf{e}$ , возможным при данном  $\mathbf{n}$ .

При наблюдении вдоль поля (ось  $z$ ) эта сумма есть

$$|(d_x)_{fi}|^2 + |(d_y)_{fi}|^2.$$

Переходя к сферическим компонентам, получаем

$$|(d_1)_{fi}|^2 + |(d_{-1})_{fi}|^2.$$

Это значит, что в продольном (по полю) направлении наблюдаются лишь две  $\sigma$ -компоненты ( $m = \pm 1$ ). Их интенсивности пропорциональны

$$\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M \mp 1 & \pm 1 & -M \end{pmatrix}^2. \quad (51,7)$$

Обладая определенными значениями проекции момента  $m$  вдоль направления распространения, эти линии имеют правую ( $m = 1$ ) и левую ( $m = -1$ ) круговые поляризации (см. § 8).

При наблюдении в перпендикулярном полю направлении (пусть это будет ось  $x$ ) интенсивность пропорциональна сумме

$$|(d_z)_{fi}|^2 + |(d_y)_{fi}|^2 = |(d_0)_{fi}|^2 + \frac{1}{2} \{ |(d_1)_{fi}|^2 + |(d_{-1})_{fi}|^2 \}.$$

Таким образом, в поперечном направлении наблюдаются две  $\sigma$ -компоненты и  $\pi$ -компонента с интенсивностями, пропорциональными соответственно

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M \mp 1 & \pm 1 & -M \end{pmatrix}^2 \text{ и } \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M & 0 & -M \end{pmatrix}^2 \quad (51,8)$$

(интенсивности  $\sigma$ -компонент вдвое меньше, чем при продольном наблюдении). При этом  $\pi$ -компонента поляризована линейно вдоль оси  $z$ , а  $\sigma$ -компоненты наблюдаются в этом направлении поляризованными линейно вдоль оси  $y$ .

Отметим, что относительные интенсивности зеемановских компонент целиком определяются начальными и конечными значениями  $J$  и  $M$  вне зависимости от других характеристик уровней.

Правила отбора запрещают электрически-дипольные переходы между зеемановскими компонентами одного и того же уровня, поскольку все они обладают одинаковой четностью. По той же причине, которая была указана в конце предыдущего параграфа для переходов между компонентами сверхтонкой структуры уровня, указанные переходы осуществляются как магнитно-дипольные. В силу правила отбора по числу  $M$  переходы

происходят лишь между соседними компонентами ( $M' - M = = \pm 1$ )<sup>1)</sup>.

Расщепление уровней атома в слабом электрическом поле (*эффект Штарка*), в отличие от расщепления в магнитном поле, не приводит к полному снятию вырождения по направлениям момента. Все уровни, за исключением уровней с  $M = 0$ , остаются двукратно вырожденными: к каждому относятся два состояния с проекциями момента  $M$  и  $-M$ .

Вычисление относительных интенсивностей штарковских компонент спектральной линии аналогично изложенному выше для эффекта Зеемана<sup>2)</sup>. При этом надо иметь в виду, что в интенсивности  $\pi$ -компонент дают вклад (при  $M \neq 0$ ) переходы  $M \rightarrow M$  и  $-M \rightarrow -M$ , а в интенсивности  $\sigma$ -компонент — переходы  $M \rightarrow M \pm 1$  и  $-M \rightarrow -(M \pm 1)$ . Поэтому, например, при поперечном наблюдении эффекта интенсивности  $\pi$ -компонент пропорциональны

$$2 \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M & 0 & -M \end{pmatrix}^2,$$

а интенсивности  $\sigma$ -компонент пропорциональны суммам

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M \pm 1 & \mp 1 & -M \end{pmatrix}^2 + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M \mp 1 & \pm 1 & M \end{pmatrix}^2 = \\ = \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M \pm 1 & \mp 1 & -M \end{pmatrix}^2 \end{aligned}$$

(напомним, что при изменении знака всех чисел второй строки  $3j$ -символы могут лишь изменить знак, так что их квадраты не меняются).

Во внешнем, даже слабом поле полный момент  $J$ , строго говоря, перестает сохраняться; в однородном поле соблюдается точно лишь сохранение проекции момента  $M$ . Поэтому и при радиационных переходах в слабом поле сохранение момента становится не строго обязательным, и в спектре атомов могут появиться линии, запрещенные обычными правилами отбора.

Вычисление интенсивностей этих линий сводится к вычислению поправок в матрице дипольного момента, что в свою очередь требует определения поправок к волновым функциям ста-

<sup>1)</sup> Эти переходы обычно имеют частоты в сантиметровом диапазоне и наблюдаются в поглощении и вынужденном испускании (электронный парамагнитный резонанс): поглощающие атомы находятся в сильном постоянном магнитном поле (производящем зеемановское расщепление) и слабом радиочастотном поле резонансной частоты.

<sup>2)</sup> Мы имеем здесь в виду квадратичный эффект Штарка, свойственный всем атомам, за исключением водорода (см. III, § 76). Поле предполагается настолько слабым, что вызываемое им расщепление уровней мало по сравнению даже с интервалами тонкой структуры.

ционарных состояний. В первом приближении теории возмущений (по слабому внешнему полю) в волновой функции появляются «примеси» состояний, соединенных с исходным отличными от нуля матричными элементами возмущения ( $-\mathbf{E}d$  в электрическом поле): добавка некоторого состояния  $\psi_2$  к состоянию  $\psi_1$  есть

$$\frac{-\mathbf{E}d_{21}}{E_1 - E_2} \psi_2.$$

В результате в матричном элементе «запрещенного» перехода появится член

$$\frac{-(\mathbf{E}d_{21}) d_{32}}{E_1 - E_2},$$

отличный от нуля, если разрешены переходы из «промежуточного» состояния 2 в начальное и конечное состояния 1 и 3.

## § 52. Излучение атомов. Атом водорода

Атом водорода представляет единственный случай, в котором вычисление матричных элементов перехода может быть произведено до конца в аналитическом виде (*W. Gordon, 1929*).

Четность состояния атома водорода равна  $(-1)^l$ , т. е. однозначно определяется орбитальным моментом электрона (напомним, что число  $l$  как определяющее четность состояния сохраняет свой смысл и для точных релятивистских волновых функций, т. е. при учете спин-орбитального взаимодействия). Поэтому правило отбора по четности строго запрещает электрически-дипольные переходы без изменения  $l$ ; возможны лишь переходы с  $l \rightarrow l \pm 1$ . Изменения же главного квантового числа  $n$  не ограничены.

Дипольный момент атома водорода сводится к радиус-вектору электрона:  $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ . Поскольку волновая функция электрона в атоме водорода представляет собой произведение угловой части и радиальной функции  $R_{nl}$ , приведенные матричные элементы радиус-вектора тоже представляются в виде произведения

$$\langle n', l-1 \| r \| nl \rangle = \langle l-1 \| \mathbf{v} \| l \rangle \int_0^\infty R_{n', l-1} R_{nl} r^2 dr,$$

где  $\langle l-1 \| \mathbf{v} \| l \rangle$  — приведенные матричные элементы единичного вектора  $\mathbf{v}$  в направлении  $\mathbf{r}$ . Последние равны

$$\langle l-1 \| \mathbf{v} \| l \rangle = \langle l \| \mathbf{v} \| l-1 \rangle^* = i\sqrt{l}$$

(см. III (29,14)). Таким образом,

$$\langle n', l-1 \| r \| nl \rangle = -\langle nl \| r \| n', l-1 \rangle = i\sqrt{l} \int_0^\infty R_{n', l-1} R_{nl} r^3 dr. \quad (52,1)$$