

§ 39. Правила отбора при излучении и поглощении света

1. Если атом находится в возбужденном стационарном состоянии, то он может перейти в энергетически более низкое состояние с излучением фотона. Наоборот, атом может поглотить фотон и в результате этого перейти на более высокий энергетический уровень. Однако не все переходы такого рода могут осуществляться в действительности. *Разрешенные переходы*, сопровождающиеся излучением или поглощением фотона, подчиняются так называемым *правилам отбора, неразрешенные* или *запрещенные — правилам запрета*. Такие правила были установлены в спектроскопии чисто эмпирически и производили впечатление какой-то таинственности. Правда, некоторые из них нашли истолкование уже в боровской теории атома на основе принципа соответствия. С развитием квантовой механики покров таинственности с правил отбора был снят. Выяснилось, что каждое из правил отбора выражает какой-то *закон сохранения* — точный или приближенный.

2. Наиболее важные правила отбора при излучении или поглощении света являются следствиями *закона сохранения момента количества движения*. Будем рассматривать только *однофотонные процессы* и исключим из рассмотрения крайне маловероятные случаи, когда при излучении испускаются два фотона или больше. Закон сохранения момента количества движения при излучении атомом одного фотона можно записать в виде

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}' + \mathbf{s}_\phi, \quad (39.1)$$

где \mathbf{J} — момент количества движения атома до излучения фотона (в единицах \hbar), \mathbf{J}' — после излучения, а \mathbf{s}_ϕ — вектор спина фотона. В дальнейшем индекс « ϕ » для краткости будет опускаться. Закон (39.1) записан в символической форме, поскольку в одном и том же состоянии все три компоненты квантовомеханического вектора \mathbf{J} не могут иметь определенные значения. Однако это не вносит никаких неопределенностей в дальнейшие рассуждения, поскольку в них речь идет не о самих векторах $\mathbf{J}, \mathbf{J}', \mathbf{s}$, а о соответствующих им квантовых числах J, J', s . Разумеется, квантовые числа в обеих частях равенства (39.1) должны быть одинаковы. Это и используется в дальнейшем, причем квантовые числа правой части (39.1) получаются по правилу векторного сложения (см. § 32).

Впрочем, есть частный случай, когда и в квантовой механике вектор \mathbf{J} определен однозначно. Это — случай, когда квантовое число полного момента $J = 0$. Тогда $\mathbf{J}^2 = J(J+1) = 0$, т. е. сам вектор \mathbf{J} , а с ним и все его проекции имеют определенные значения. В этом отношении вектор \mathbf{J} ведет себя так же, как и в классическом случае. Поэтому переходы из квантового состояния с $J = 0$ в другое состояние также с $J = 0$ (так назы-

ваемые 0 — 0-переходы) *абсолютно запрещены*. В противном случае из-за наличия спина у фотона момент количества движения атома, по крайней мере в одном из этих состояний, был бы отличен от нуля, а этого по предположению не должно быть.

3. Строгий квантовомеханический вывод правил отбора потребовал бы введения понятий и математических методов, выходящих за пределы нашего курса. Поэтому мы поступим не вполне последовательно и применим модельный *метод векторных диаграмм*, условный смысл которых уже отмечался ранее в § 32 (пункт 5). Такой прием не является настоящим выводом — его скорее следует рассматривать как способ запоминания и осмысливания правил отбора. Оправданием метода может служить только то, что он приводит к правильным результатам. В рассматриваемом методе символы J и s рассматриваются как обычные *классические векторы*. Только длины этих векторов считаются равными не J и s , а $\sqrt{J(J+1)}$ и $\sqrt{s(s+1)}$. (Впрочем, если принять $|J|=J$ и $|s|=s$, то получится те же правила отбора.) Рис. 68, *a* выражает закон сохранения момента импульса при излучении фотона в рассматриваемой векторной модели: $J = J' + s$.

Рассмотрим сначала случай излучения фотона, когда ни один из векторов J и J' не обращается в нуль, причем $|J'| \geq |J|$. Всякая сторона треугольника короче суммы длин остальных двух сторон. Возьмем из двух сторон J и J' более длинную, т. е. воспользуемся неравенством $|J'| \leq |J| + |s|$ или

$$\sqrt{J'(J'+1)} \leq \sqrt{J(J+1)} + \sqrt{s(s+1)}. \quad (39.2)$$

Так как для фотона $s = 1$, то последнее слагаемое равно $\sqrt{2}$. Квантовые числа J и J' целые, когда число электронов в атоме четное, и полуцелые, когда оно нечетное. Приращение $\Delta J = J' - J$ может поэтому равняться только положительному целому числу или нулю, так как при излучении фотона число электронов в атоме не меняется. Заменяя в неравенстве (39.2) J' на $J + \Delta J$ и возводя его в квадрат, получим

$$\Delta J^2 + (2J+1)\Delta J - 2 \leq 2\sqrt{2J(J+1)}. \quad (39.3)$$

При фиксированном J и при $\Delta J \geq 0$ левая часть этого неравенства возрастает с возрастанием ΔJ , так как ее производная по ΔJ существенно положительна. При $\Delta J = 0$ неравенство (39.3) выполняется. Неравенство (39.3) выполняется и при

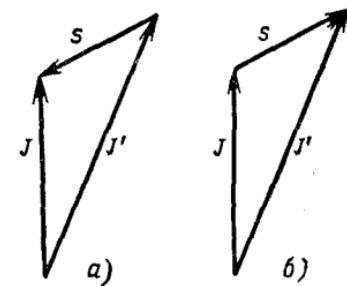


Рис. 68

$\Delta J = 1$, так как в этом случае оно переходит в очевидное неравенство $J \leq \sqrt{2J(J+1)}$. Но уже при $\Delta J = 2$ неравенство (39.3) не выполняется. В этом случае оно переходит в $2(J+1) \leq \sqrt{2J(J+1)}$, а такое неравенство неверно, в чем легко убедиться, возводя его в квадрат. Неравенство (39.3) тем более не выполняется при больших значениях ΔJ .

Случай $J' \leq J$ сводится к предыдущему заменой J на J' и наоборот.

Таким образом, когда ни одно из квантовых чисел J и J' не равно нулю, получается правило отбора при излучении фотона

$$\Delta J = J' - J = \pm 1 \text{ или } 0. \quad (39.4)$$

Когда одно из квантовых чисел J или J' обращается в нуль, треугольник на рис. 68 вырождается в два равных отрезка прямых, направленных одинаково или противоположно. Тогда в (39.4) случай $\Delta J = 0$ исключается. Возможны только переходы с $\Delta J = \pm 1$.

Случай, когда оба числа J и J' равны нулю, невозможен, на что было указано уже выше.

Правила отбора при *поглощении* фотона получаются так же, как и при излучении. В этом случае $J + s = J'$, а вместо рис. 68, а надо пользоваться рис. 68, б.

Сформулируем теперь правила отбора, которым должны удовлетворять квантовые числа m , и m' , проекций полного момента импульса атома до и после излучения или поглощения фотона. При этом нет необходимости переходить к векторной модели, а можно написать сразу

$$\Delta m, \equiv m' - m, = \pm 1 \text{ или } 0. \quad (39.5)$$

Эти правила, конечно, должны выполняться при одновременном выполнении предыдущих правил отбора. В частном случае, когда проекции m , и m' максимальны, они совпадают с J и J' , а правила (39.5) переходят в (39.4). Однако возможны и такие случаи, когда по крайней мере одна из этих проекций меньше соответствующего квантового числа J .

4. В связи с изложенным отметим следующее. В § 37 указывалось, что спин фотона может ориентироваться вдоль направления его распространения только двумя способами. Это означает, что любое состояние поляризации фотона может быть осуществлено путем линейной комбинации двух состояний, в одном из которых поляризация правая, а в другом левая. Между тем при спине s число состояний с различными проекциями вектора s на избранное направление должно было бы равняться $2s + 1$. Поэтому казалось бы, что спин фотона должен быть $1/2$. Но в таком случае при излучении и поглощении фотона квантовое число J полного момента количества движения атомной обо-

лочки должно было бы меняться на $\pm 1/2$, т. е. из целого переходит в полуцелое и наоборот. Это находится в противоречии с уже отмеченным фактом, что при излучении и поглощении фотона число электронов в атоме не меняется, а *квантовое число J всегда целое при четном числе электронов и полуцелое — при нечетном*. В пункте 8 § 37 уже указывалось, что из трех возможных проекций спина при $s = 1$ в случае фотона одна не осуществляется из-за поперечности электромагнитных волн.

5. Выведенные правила отбора для однофотонных процессов основаны на строгом законе сохранения момента количества движения. Посмотрим теперь, какие правила отбора связаны с поведением векторов L и S . Излучение электромагнитных волн обусловлено *электромагнитными свойствами электрона*, т. е. его зарядом и магнитным моментом. Излучение фотона возникает либо в результате изменения движения заряда (изменение вектора L), либо в результате поворота спинового магнитного момента, либо в результате обоих этих процессов сразу. Излучение, вызванное поворотом спина, конечно, — существенно релятивистский эффект. Теория показывает, что при излучении света в оптическом диапазоне взаимодействие фотона с зарядом электрона на несколько порядков сильнее взаимодействия его с магнитным моментом. Это позволяет считать, что излучение фотона в рассматриваемом диапазоне не связано с изменением S , т. е.

$$\Delta S = 0. \quad (39.6)$$

Иными словами, излучение и поглощение света не слишком коротких волн происходит так, как если бы спина вообще не было, а весь магнитный момент атома был только орбитальным. Поэтому можно воспользоваться полученными выше результатами, заменив полный момент J на орбитальный момент L . Таким образом, при однофотонных процессах излучения и поглощения не слишком коротких волн должны приближенно выполняться следующие правила отбора:

$$\Delta L \equiv L' - L = \pm 1 \text{ или } 0, \quad (39.7)$$

причем когда одно из чисел L и L' обращается в нуль, значение $\Delta L = 0$ исключается. Значение $\Delta L = 0$ невозможно также для атомов с *одним валентным электроном*, например для атомов водорода и щелочных металлов. Однако этот запрет связан не с законом сохранения момента количества движения, а с *законом сохранения четности волновой функции*. На этом вопросе мы остановимся в части 2. Здесь же отметим только, что правило отбора $\Delta L = \pm 1$ уже было использовано нами в § 34 для объяснения спектральных серий щелочных металлов.

6. Когда $\Delta J = \pm 1$, то излучается фотон с *круговой поляризацией*. Когда же $\Delta J = 0$, то поляризация получается *линейной*.

Казалось бы, что это не согласуется с тем фактом, что спин фотона равен 1. Квантовая механика находит оригинальный выход из этого затруднения. Она утверждает, что в рассматриваемом случае излучается фотон в состоянии с *неопределенным спином*. Однако это состояние является суперпозицией двух состояний с круговой поляризацией — правой и левой, представленных с равной вероятностью. При измерении момента импульса, который передает фотон телу при поглощении, с одинаковой вероятностью может получиться только либо +1, либо -1.

Наконец, особо подчеркнем, что все полученные здесь правила отбора связаны со свойствами фотона и относятся к квантовым переходам с излучением или поглощением только одного фотона. На многофотонные процессы излучения и поглощения они не распространяются. Они не распространяются и на такие квантовые переходы, которые осуществляются не с помощью электромагнитного излучения, а, например, вызываются электронными ударами в газовых разрядах, возникают при тепловом возбуждении атомов и пр.

Возможны и излучательные переходы с нарушением правил отбора, приведенных выше. Они называются *запрещенными переходами*. Их вероятность много меньше вероятности разрешенных переходов. Интенсивность *запрещенных спектральных линий*, как правило, много меньше интенсивности разрешенных.

§ 40. Тонкая структура спектральных линий водорода и щелочных металлов

1. В § 38 было показано, что из-за спин-орбитального взаимодействия и зависимости массы электрона от скорости спектральные термы расщепляются. Это расщепление называется *тонкой структурой* спектральных термов или энергетических уровней. В настоящем параграфе рассматриваются только атомы с *одним* валентным электроном. В соответствии с этим термы обозначаются строчными (малыми) буквами латинского алфавита. Энергия уровня зависит от квантовых чисел n , l , j , но в отсутствие магнитного и электрического полей не может зависеть от магнитного квантового числа m_j , так как в этом случае все направления в пространстве совершенно эквивалентны. Только в случае водорода и водородоподобных атомов имеет место *случайное вырождение* по l из-за того, что электрическое поле ядра, в котором движется единственный электрон атома, — *кулоновское*. В этом случае энергия уровня зависит только от квантовых чисел n и j , но не зависит от l . Она определяется формулой (38.4).

От *тонкой структуры термов* следует отличать *тонкую структуру спектральных линий*, т. е. расщепление спектральной линии на несколько близко расположенных компонент. Это расщеп-