

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-

ление определяется разрешенными переходами между различными подуровнями расщепившихся энергетических уровней, т. е. правилами отбора (39.4) и (39.7). Для одноэлектронных атомов в отсутствие внешних полей они сводятся к следующим двум:

$$\Delta l = \pm 1, \quad (40.1)$$

$$\Delta j = \pm 1 \text{ или } 0. \quad (40.2)$$

2. В качестве примера рассмотрим тонкую структуру линии L_α серии Лаймана водорода:

$$\bar{v} = 1s - 2p,$$

где $\bar{v} = 1/\lambda$ обозначает спектроскопическое волновое число (см. § 11). Терм $1s$ синглентный, терм $2p$ — дублет и состоит из двух

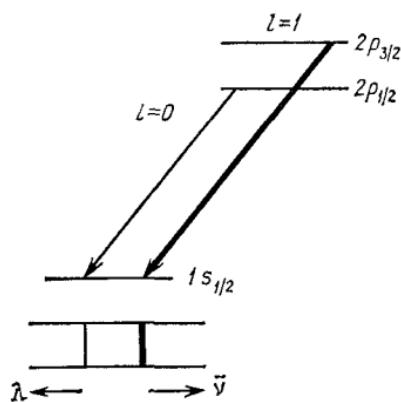


Рис. 69

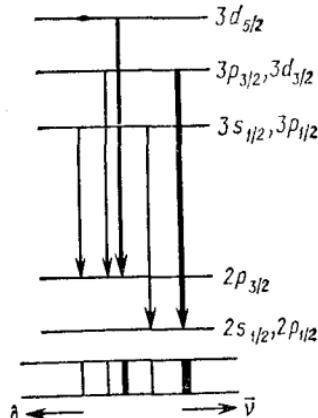


Рис. 70

подтермов $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ (рис. 69). Правила отбора (40.1) и (40.2) допускают переход с обоих уровней $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ на уровень $1s_{1/2}$. Поэтому линия L_α должна быть дублетом, т. е. состоять из двух спектральных линий. Линия $1s_{1/2} - 2p_{3/2}$ более интенсивна, чем линия $1s_{1/2} - 2p_{1/2}$, и изображена на рис. 69 вместе с соответствующим переходом $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ более жирно. Расстояние между обеими линиями, как нетрудно подсчитать с помощью формулы (38.4), составляет $\Delta\bar{v} = 0,365 \text{ см}^{-1}$, или в длинах волн $\Delta\lambda = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ нм}$. Длина волны самой линии L_α составляет $\lambda = 121,6 \text{ нм}$. Для разрешения тонкой структуры линии L_α спектральный прибор должен иметь разрешающую способность не менее

$$\lambda/\Delta\lambda = 121,6 (5,3 \cdot 10^{-4}) \approx 2,23 \cdot 10^5.$$

Аналогичную дублетную структуру имеют и остальные линии серии Лаймана водорода: L_β , L_γ , L_δ .

В качестве второго примера рассмотрим тонкую структуру линии H_α серии Бальмера водорода (рис. 70). Главному квантовому числу $n = 2$ соответствуют состояния $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$. Поскольку энергия не зависит от орбитального числа l , первым двум состояниям соответствует одна и та же энергия, т. е. энергетический уровень, состоящий из двух слившихся уровней. Таким образом, при квантовом числе $n = 2$ получаются два уровня, из которых один слившийся. При $n = 3$ число различных уровней равно трем, причем один уровень, $3d_{5/2}$, простой, а два уровня, ($3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$) и ($3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$), слившиеся. Линия H_α возникает при квантовых переходах с верхних уровней ($n = 3$) на нижние ($n = 2$). Переходы, удовлетворяющие правилам отбора (40.1) и (40.2), а также соответствующие им спектральные линии с указанием их примерной относительной интенсивности изображены на рис. 70. Таким образом, линия H_α , а также все остальные линии серии Бальмера H_β , H_γ , H_δ , ... состоят из пяти компонент.

3. Тонкая структура уровней и спектральных линий щелочных металлов и сходных с ними ионов в основном обусловлена спин-орбитальным взаимодействием, а не зависимостью массы

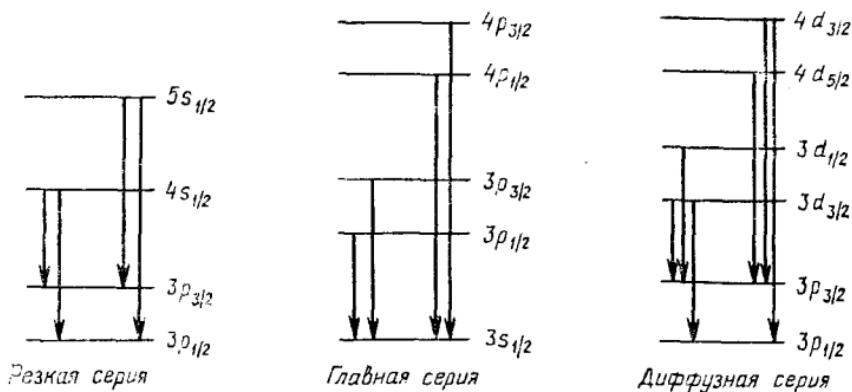


Рис. 71

электрона от скорости. Это связано с тем, что расщепление вследствие спин-орбитального взаимодействия быстро возрастает с увеличением Z . При больших Z расщепление уровней из-за зависимости массы электрона от скорости ничтожно по сравнению с расщеплением из-за спин-орбитального взаимодействия. Картина тонкого расщепления у щелочных металлов выглядит проще, чем у водорода. У водорода эта картина осложнена вырождением по l . У щелочных металлов это вырождение снимается, и закономерности тонкого расщепления предстают в чистом виде.

Происхождение тонкой структуры в спектральных сериях натрия пояснено на схематическом рис. 71. Главная серия воз-

никает в результате переходов на наиболее глубокий уровень $3s_{1/2}$ с вышележащих p -уровней. Уровень $3s_{1/2}$ простой, а все p -уровни двойные, причем расстояние между компонентами этих уровней убывает с возрастанием главного квантового числа n . Поэтому и сами спектральные линии главной серии получаются двойными — *дублетами*. Расстояние между компонентами дублета уменьшается с возрастанием его номера (т. е. с увеличением частоты). Главная серия возникает и в спектре поглощения, так как в нормальном состоянии атомы натрия находятся на наиболее низком уровне, т. е. на $3s_{1/2}$. Наиболее интенсивной является желтая резонансная линия натрия, возникающая при переходах $3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2}$ и $3p_{3/2} \rightarrow 3s_{1/2}$. Этим переходам соответствуют длины волн $\lambda_1 = 589,6$ и $\lambda_2 = 589,0$ нм с разностью между ними $\Delta\lambda = 0,6$ нм.

Заметим, что с возрастанием Z расщепление спектральных линий щелочных металлов сильно увеличивается. Так, резонансная линия рубидия состоит из двух компонент $\lambda_1 = 794,8$ и $\lambda_2 = 780,0$ нм с расстоянием между ними $\Delta\lambda = 14,8$ нм. Для цезия соответствующие значения равны $\lambda_1 = 894,4$ и $\lambda_2 = 852,1$ нм, т. е. $\Delta\lambda = 42,3$ нм. Для таких расщеплений термин «тонкая структура» вряд ли является подходящим.

Линии резкой серии также являются *дублетами*, они возникают в результате переходов с простых s -уровней на лежащий ниже двойной $3p$ -уровень, состоящий из подуровней $3p_{1/2}$ и $3p_{3/2}$. Поэтому расстояния между компонентами дублетов одни и те же для всей серии, причем сами компоненты являются *резкими линиями*. По этой причине и сама серия получила название *резкой*.

Диффузная серия возникает при переходах на двойной уровень ($3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$) с вышележащих также двойных уровней ($3d_{3/2}$, $3d_{1/2}$), ($4d_{5/2}$, $4d_{3/2}$) и т. д. Ее спектральные линии являются *триплетами*, так как переходы типа $3d_{5/2} \rightarrow 3p_{1/2}$, в которых число j меняется на 2, запрещены правилами отбора (40.2). Расстояния между подуровнями различных d -уровней значительно меньше соответствующих расстояний для p -уровней. По этой причине при недостаточной разрешающей силе спектрального аппарата компоненты триплета не разрешаются, а сами линии получаются размытыми. Понятно поэтому, почему рассматриваемая серия получила название *диффузной*.

ЗАДАЧА

Рассчитать тонкую структуру спектральной линии H_α серии Бальмера водорода.

Решение. Энергетические уровни атома водорода определяются формулой (38.4), в которой следует положить $Z = 1$, т. е.

$$\mathcal{E}_{n, j} = -\frac{\mu e^2}{2\hbar^2 n^2} \left[1 + \frac{a^2}{n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right]. \quad (40.3)$$

Заменяя здесь массу электрона μ на приведенную массу, перепишем эту формулу так:

$$\mathcal{E}_{n,l} = -\frac{R_H}{n^2} \left[1 + \frac{\sigma^2}{n} \left(\frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right], \quad (40.4)$$

где R_H — постоянная Ридберга для водорода, определяемая выражениями (13.10) и (13.9):

$$R_H = 109\,677,576 \text{ см}^{-1}$$

Энергетические уровни здесь измеряются в обратных сантиметрах. Квадрат постоянной тонкой структуры равен $\sigma^2 = 5,3251 \cdot 10^{-5}$. Происхождение линии H_α представлено на рис. 70. В соответствии с этим получаем

$$\mathcal{E}_{2,1/2} = -27\,419,395 \cdot 1,00001664 = -27\,419,850 \text{ см}^{-1},$$

$$\mathcal{E}_{2,3/2} = -27\,419,395 \cdot 1,00000333 = -27\,419,485 \text{ см}^{-1},$$

$$\mathcal{E}_{3,1/2} = -12\,186,397 \cdot 1,0000197 = -12\,186,639 \text{ см}^{-1},$$

$$\mathcal{E}_{3,3/2} = -12\,186,397 \cdot 1,0000067 = -12\,186,478 \text{ см}^{-1},$$

$$\mathcal{E}_{3,5/2} = -12\,186,397 \cdot 1,0000022 = -12\,186,423 \text{ см}^{-1}.$$

Взяв разности этих чисел в соответствии с рис. 70, находим спектроскопические волновые числа (в см^{-1}) и длины волн (в нм) для пяти компонент, на которые расщепляется линия H_α водорода:

$\tilde{v}, \text{ см}^{-1}$	$\lambda, \text{ нм}$
15 233,372	656,4534
15 233,211	656,4604
15 233,067	656,4660
15 233,007	656,4692
15 232,846	656,4761

Заметим, что длины волн и спектроскопические волновые числа здесь отнесены к вакууму (а не к воздуху, как это обычно делается в спектроскопии).

§ 41. Простой и сложный эффект Зеемана

1. В кулоновском поле (в нерелятивистском приближении) все энергетические уровни электрона *вырождены* — энергия зависит только от главного квантового числа n , но не зависит от орбитального числа l . По этой причине все спектральные линии атома водорода *одиночные* (синглеты). Атомы щелочных металлов можно рассматривать как одноэлектронные атомы, в которых электрон движется в центрально-симметричном, но уже *не кулоновом* поле. Вырождение по l снимается — энергия уровня зависит не только от n , но и от l . С этим связано происхождение спектральных серий щелочных металлов. Наличие спин-орбитального взаимодействия приводит к *тонкой структуре* спек-