3.16. Оптические спектры. Правила отбора оптических переходов.

3.16.1. Правила отбора для полного момента импульса.

Переходы в атомах с возбужденного уровня на более низкие уровни по энергии сопровождается излучением кванта электромагнитного поля. Это так называемые оптические переходы. Однако не все переходы осуществляются. Те переходы, которые совершаются с испусканием фотона, называются *разрешенными переходами*. Для их определения имеются *правила отбора*. Исторически впервые правила отбора были введены эмпирически, однако затем в квантовой механике они были получены в результате строгого вывода. Каждое правило отбора выражает какой-то закон сохранения (точный или приближенный).

Рассмотрим однофотонный процесс излучения и ограничения, связанные с ним. Наиболее важным для введения ограничений на переходы является закон сохранения момента импульса. Пусть начальное состояние атома характеризуется полным моментом импульса J_1, а конечное – J_2. Тогда по закону сохранения МИ имеем:

$$\vec{J}_2 = \vec{J}_1 + \vec{l}_{фот} \tag{3.16.1}$$

где $\vec{l}_{фот}$ – вектор спина излученного фотона, который по модулю равен единице: $l_{фот} = 1$. Итак, спин фотона равен 1, но при этом необходимо также помнить, что одна из его проекций (вдоль распространения фотона) не осуществляется из-за поперечности электромагнитных волн. Поэтому у фотона только 2 значения поляризации ± 1.

Напомним, что выражение (3.16.1) записано в символической форме, поскольку 3 компоненты момента импульса не имеют одновременно точного значения. Поэтому речь идет о квантовых числах, для которых и выполняется (3.16.1) правило векторного сложения.

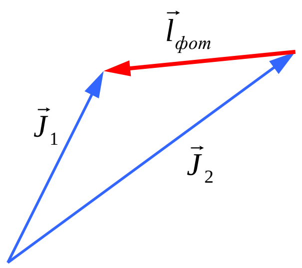

Рис. 16.1.

Рассуждение, которое сейчас приведем, не дает строгий теоретический вывод правил отбора, однако позволяет качественно понять их возникновение и приводит к правильным результатам. Рассмотрим классическое сложение векторов, длины которых выражаются квантовым образом. Тогда из треугольника, выражающего закон сохранения МИ, получаем:

$$\sqrt{J_2(J_2+1)} \le \sqrt{J_1(J_1+1)} + \sqrt{l_{фот}(l_{фот}+1)} \tag{3.16.2}$$

Из соотношения треугольника (рис.16.1 и (3.16.1)-(3.16.2)) получаем следующие следствия.

1). Не могут осуществляться переходы между состояниями с $J_1 = 0$ и $J_2 = 0$, поскольку не выполняется соотношение треугольника, иначе говоря, так называемые $0 - 0$ переходы строго запрещены.

2). Если только один из моментов не равен нулю, например $J_1 \ne 0$, то треугольник вырождается в 2 отрезка направленных одинаково или противоположно. Таким образом, возможны переходы только с $\Delta J = \pm 1$.

3). Если же моменты импульсов $J_1 \ne J_2 \ne 0$, то возможны следующие переходы между состояниями:

$$\Delta J = \pm 1, 0 \tag{3.16.3}$$

В самом деле, для фотона $l_{фот} = 1$ и $\sqrt{l_{фот}(l_{фот}+1)} = \sqrt{2}$. Далее, квантовые числа J_1 и J_1 являются целыми числами, когда число электронов четное, и полуцелыми, когда число электронов нечетное. Поэтому в любом случае разность J_2 - J_1 $=\Delta J$ является целым числом. Заменяя $J_2 = J_1 + \Delta J$ и возводя в квадрат (3.16.2), получаем:

$$\Delta J^2 + (2J_1+1)\Delta J - 2 \le 2\sqrt{2J_1(J_1+1)} \tag{3.16.4}$$

Это неравенство выполняется только для следующих изменений полного момента $\Delta J = \pm 1, 0$.

Если сформулировать правила отбора для проекций полного момента импульса, то можно записать сразу:

$$\Delta M_J = M_{J2} - M_{J1} = \pm 1, \quad 0 \tag{3.16.5}$$

Правила (3.16.5) должны, конечно, выполняться при одновременном выполнении (3.16.3).

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

Правила отбора при поглощении фотона получаются таким же образом, как и при излучении.

3.16.2. Правила отбора для моментов L и S.

Поскольку энергия состояния в атоме зависит не только от полного момента, но и от орбитального и спинового моментов, то необходимо рассматривать правила отбора и для этих векторов.

Излучение электромагнитных волн обусловлено электромагнитными свойствами электрона, находящегося в атоме, т.е. его зарядом и магнитным моментом. Поэтому излучение возникает

а) либо при изменении движения заряда (для электрона в атоме – изменение орбитального квантового числа),

б) либо при изменении спинового магнитного момента (поворот спина в пространстве),

в) либо в результате обоих процессов сразу.

В теории показывается, что взаимодействие фотона (электромагнитного поля) с собственным магнитным моментом электрона на несколько порядков слабее взаимодействия фотона с зарядом электрона. Это говорит о том, что релятивистские эффекты в наиболее распространенном оптическом диапазоне малы. Отсюда следует приближенное правило отбора:

$$\Delta \vec{S} = 0 \qquad (3.16.6)$$

Тогда для не слишком коротких волн можно о спине ”забыть” и правила отбора для орбитального момента будут идентичны правилам отбора для полного момента (3.16.3):

$$\Delta L = \pm 1, 0 \qquad (3.16.7)$$

Аналогично, если в одном из состояний $L = 0$, то оптический переход с $\Delta L = 0$ исключается.

3.16.3. Правила отбора для отдельного электрона.

Рассмотрим атомы с одним электроном сверх заполненных оболочек или, что проще, атом водорода. Тогда мы имеем один электрон, и для переходов его с уровня на уровень также можно записать правила отбора. Правила отбора для отдельного электрона имеют вид:

$$\Delta l = \pm 1 \qquad \Delta m_l = \pm 1$$
$$\Delta j = \pm 1, 0 \qquad \Delta m_j = \pm 1, 0 \qquad (3.16.8)$$

В атоме водорода энергия электрона зависит только от главного квантового числа n и слегка от полного момента j (из-за наличия спин-орбитального взаимодействия), но не зависит от орбитального квантового числа l. Это приводит к тонкой структуре спектральных линий.

Рассмотрим одну линию из серии Бальмера – переходы с уровня $n = 3$ на уровень с главным квантовым числом $n = 2$. Если бы не было спин-орбитального взаимодействия, то мы получили бы одну линию в соответствие с формулой Бальмера (см §2.1, формула (2.1.16)). Из-за спин-орбитального взаимодействия уровни с разными полными моментами импульса имеют различную энергию, т.е. испытывают «тонкое» расщепление. Это относится как к уровню с $n = 3$, так и к уровню с $n = 2$. Воспользовавшись правилами отбора можно построить диаграмму всех возможных переходов, которая изображена на рис.16.2.

Таким образом, можно убедиться, что главная линия серии Бальмера расщеплена на 5 компонент.

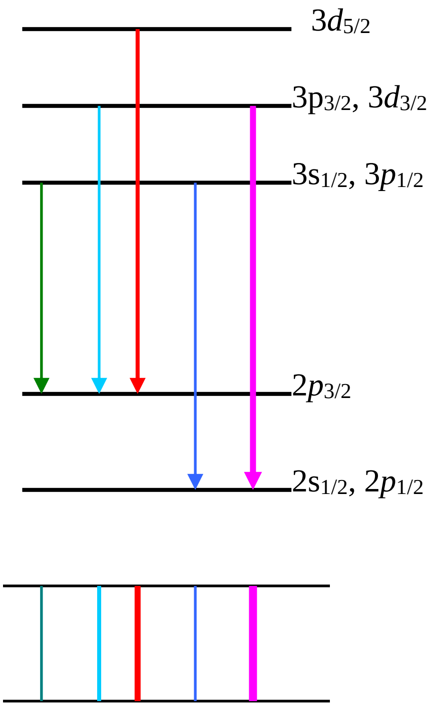

Рис. 16.2.

См Сивухин §§39-40