

# Atomy w zewnętrznym polu magnetycznym i elektrycznym

1. Kwantowanie przestrzenne momentów magnetycznych i rezonans spinowy
2. Efekt Zeemana (normalny i anomalny) oraz zjawisko Paschena-Backa
3. Efekt Starka

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad L_z = m_L \hbar$$

$$\vec{\mu}_{orb} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} = -g_L \frac{e}{2m_e} \vec{L} = -g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}$$

$g_L$  czynnik bezwymiarowy, równy 1. Jest miarą stosunku momentu magnetycznego wyrażonego w magnetonach Bohra do momentu pędu wyrażonego w  $\hbar$  (czynnik Landego).

$$\mu_{orb,z} = -m_L \mu_B = -m_L g_L \mu_B$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad S_z = m_S \hbar$$

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{m_e} \vec{S} = -g_S \frac{e}{2m_e} \vec{S} = -g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

$g_S$  jest tzw. czynnikiem Landego dla elektronu, w doświadczeniu  $g_S = 2.0023$

$$\mu_{S,z} = -2m_S \mu_B = -m_S g_S \mu_B$$

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274078 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \quad \text{magneton Bohra}$$

Momenty magnetyczne związane z całkowitym momentem pędu  $\mathbf{J}$ , wektorową sumą spinowego i orbitalnego momentu pędu mają czynniki Landego zależne od orbitalnego momentu pędu  $\mathbf{L}$  i spinowego momentu pędu  $\mathbf{S}$ .

Wektor momentu magnetycznego związany z ruchem orbitalnym jest antyrównoległy do wektora orbitalnego momentu pędu i podobnie spinowy moment magnetyczny jest antyrównoległy do wektora spinu elektronu.

Wektor momentu magnetycznego związanego z całkowitym momentem pędu  $\mathbf{J}$  nie jest w ogólności antyrównoległy do wektora  $\mathbf{J}$ .

## Kwantowanie przestrzenne momentów magnetycznych w zewnętrznym polu magnetycznym.

Opisując kwantowe wektory momentu pędu  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{S}$  i  $\mathbf{J}$  stwierdziliśmy, że ich rzuty na wyróżnioną oś mogą przybierać jedynie dyskretne wartości, opisywane przez magnetyczną liczbę kwantową (odpowiednio  $m$ ,  $m_s$ ,  $m_J$ ).

Z kwantowymi wektorami momentu pędu związane są kwantowe momenty magnetyczne (m.m). Oddziaływania m.m ze sobą lub z zewnętrznym polem magnetycznym, wyróżniającym kierunek w układzie, powodują zniesienie degeneracji poziomów i ich rozszczepienie.

Kwantyzacja przestrzenna posłużyła nam do opisu sprzężenia spin-orbita: oddziaływania spinowego i orbitalnego momentu magnetycznego w (lekkich) atomach. Teraz zajmiemy się oddziaływaniem m.m z zewnętrznym polem.

Jeżeli dipol magnetyczny umieścimy w jednorodnym polu magnetycznym  $B$ , to doznaje on działania momentu obrotowego  $M = \mu \times B$ , co powoduje precesję wokół kierunku pola magnetycznego.

## Żyroskop atomowy: elektronowy rezonans

### paramagnetyczny (EPR)

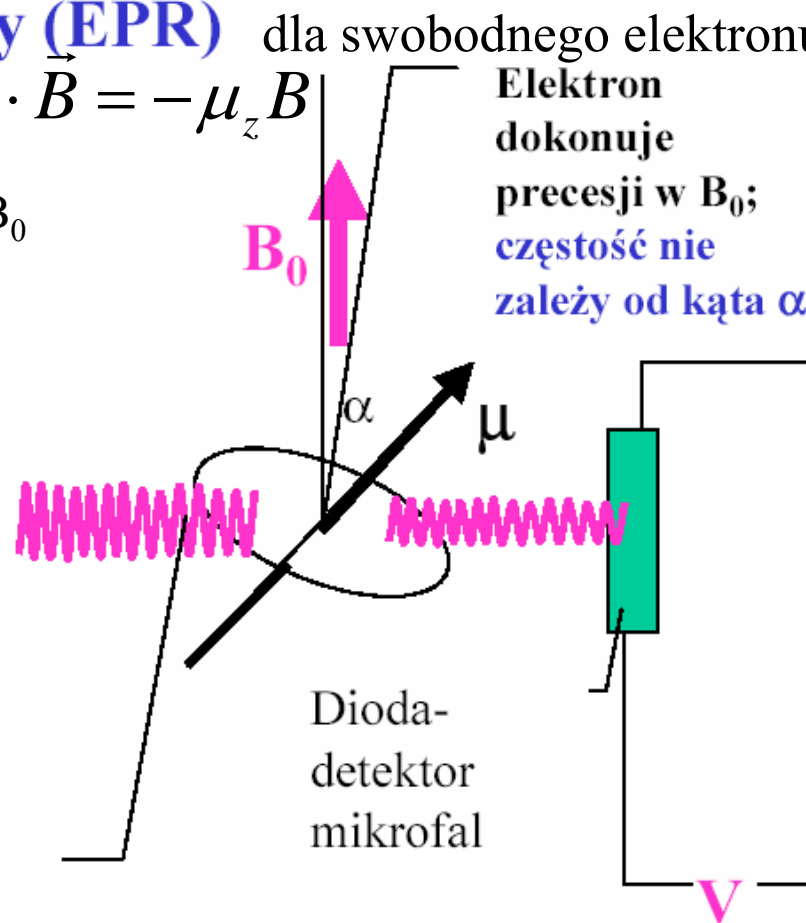
Magnetyczna energia dipola:  $V_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B$  dla swobodnego elektronu

Elektron może mieć dwie energie w polu  $B_0$ : Elektron dokonuje precesji w  $B_0$ ; częstość nie zależy od kąta  $\alpha$

$E_+ = -g_S \mu_B B_0/2$  lub  $E_- = +g_S \mu_B B_0/2$        $\Delta E = g_S \mu_B B_0$

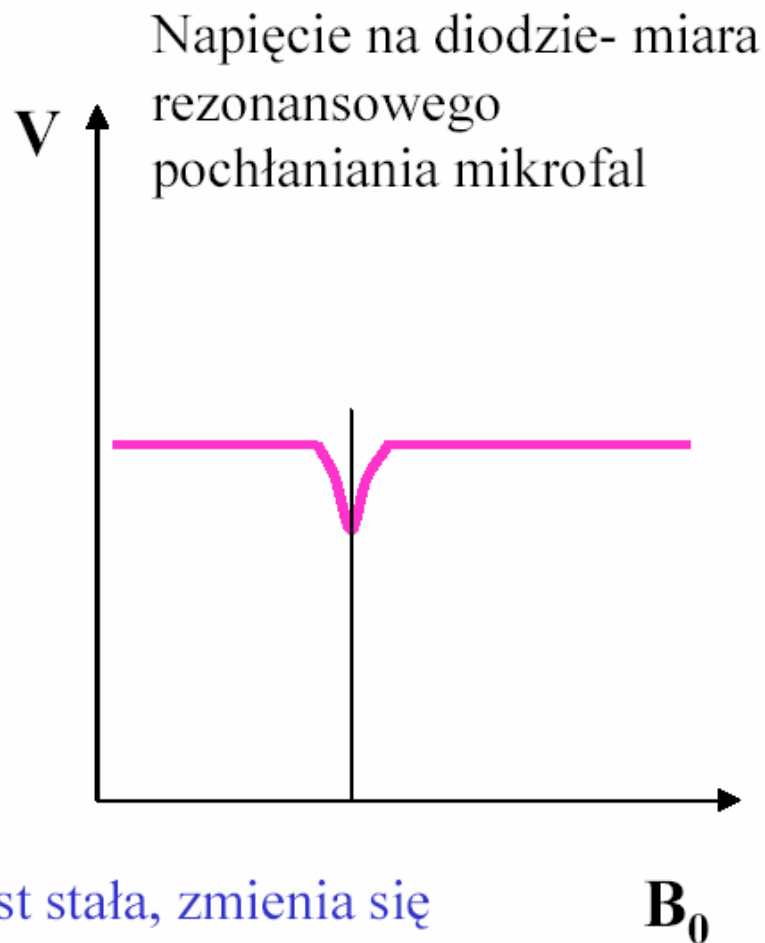
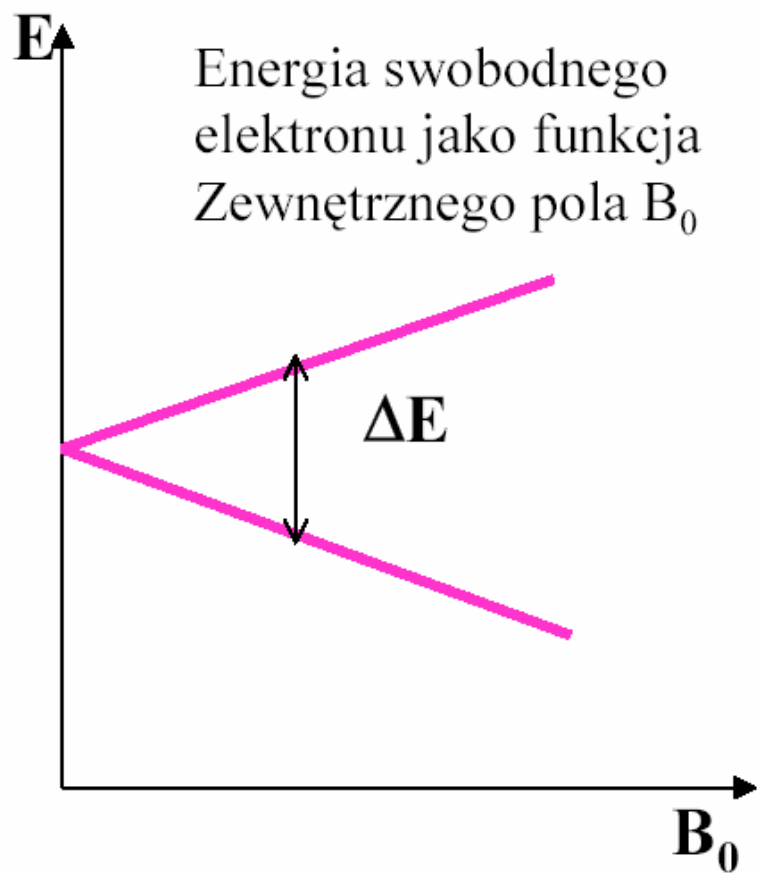
Dostarczając energię  $h\nu = \Delta E$  za pomocą mikrofal o  $B(t) = B \cos(2\pi\nu t)$  powodujemy przejścia między dwoma ustawieniami momentów spinowych.

Mając mikrofałę o stałej częstości  $\nu$  możemy zmieniać pole  $B_0$  tak długo aż zaobserwujemy rezonans.



Mikrofała dostarcza zmiennego pola magn.  $B(t)$  prostopadłego do  $B_0$  i powoduje zmianę kąta  $\alpha$

## Kwantowanie przestrzenne w zewnętrznym polu magnetycznym. Model wektorowy raz jeszcze



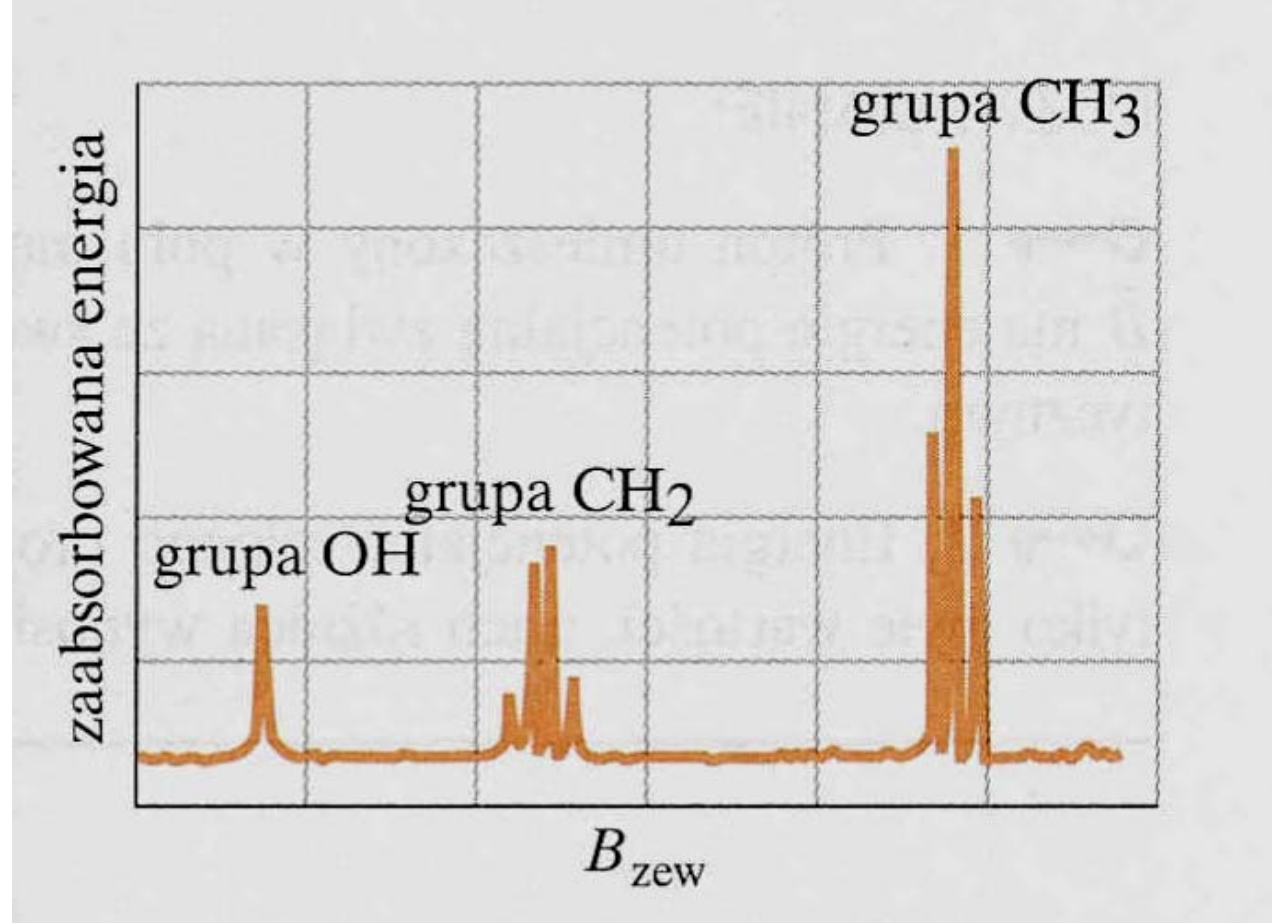
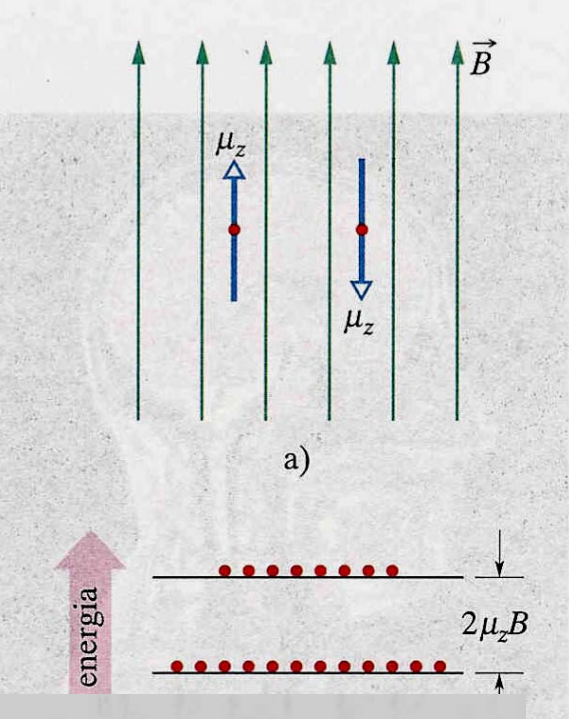
Z przyczyn technicznych częstość mikrofal jest stała, zmienia się natomiast  $B_0$  dopasowując jego wartość tak, żeby nastąpił rezonans.

**Zjawisko EPR ( ESR) wykorzystuje się mi. do pomiarów momentów magnetycznych, czynników giromagnetycznych i czynników Landego dla różnych atomów i dla elektronów.**

**W podobny sposób można mierzyć własności magnetyczne jąder atomowych (NMR- Nuclear Magnetic Resonance) ale charakterystyczne częstości przejść są o trzy rzędy wielkości mniejsze od tych z ESR.**

Rezonans spinowy elektronowy – mikrofałe (długości cm)

Rezonans spinowy jądrowy – fale radiowe (długości m)

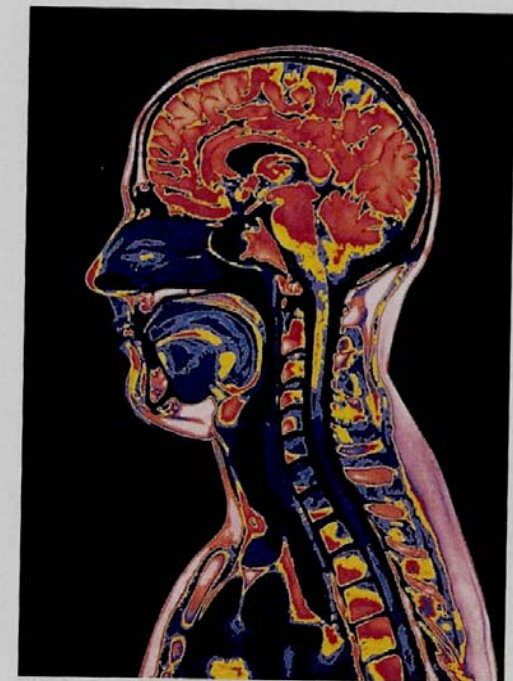


Widmo jądrowego rezonansu magnetycznego dla etanolu

Magnetyczny rezonans jądrowy

$$h\nu = 2\mu_z B$$

$$h\nu = 2\mu_z (B_{zew} + B_{lok})$$





# Efekt Zeemana i zjawisko Paschena-Backa.

Rozszczepienie poziomów atomowych w **niezbyt silnym** zewnętrznym polu magnetycznym to efekt Zeemana.

Rozróżniamy 2 rodzaje efektu Zeemana:

- **Normalny EZ**: zaobserwowany wcześniej, dotyczy przejść pomiędzy stanami o czysto orbitalnych momentach pędu, gdzie obserwujemy dwie lub trzy linie (tryplet zeemanowski),
- **Anomalny EZ**: występuje dla stanów o nieznikającym spinowym momencie magnetycznym; obserwuje się więcej linii niż w przypadku normalnego EZ.

W silnych polach oba efekty Zeemana przechodzą w **zjawisko Paschena-Backa**.

Efekt zaobserwowany przez Zeemana w 1896r. to efekt anomalny, rozszczepienie dubletu sodowego w polu magnetycznym.

## Efekt Zeemana

Określenia „normalny” i „anomalny” są historyczne. W rzeczywistości bardziej typowy i częściej spotykany jest anomalny efekt Zeemana, czyli rozszczepienie w polu magnetycznym poziomów o pewnej dowolnej (ale dozwolonej) kombinacji liczb kwantowych  $L$ ,  $S$  i  $J$  (dla stanów jednoelektronowych  $l$ ,  $s$  i  $j$ ).

# Efekt Zeemana

Całkowity moment pędu  $\mathbf{J}$  i związany z nim całkowity moment magnetyczny  $\boldsymbol{\mu}_J$  dokonują precesji dookoła kierunku pola  $\mathbf{B}$ . Dodatkowa energia sprzężenia magnetycznego:

$$\Delta E_{m_J} = -\vec{\boldsymbol{\mu}}_J \cdot \vec{\mathbf{B}} = -(\boldsymbol{\mu}_J)_Z \mathbf{B} = +m_J g_J \mu_B \mathbf{B} \quad \text{gdzie } m_J = j, j-1, \dots, -j$$

Ponieważ magnetyzmowi orbitalnemu i spinowemu odpowiadają różne stosunki giromagnetyczne, wektor momenty magnetycznego  $\boldsymbol{\mu}_J$  nie jest na ogół antyrównoległy do  $\mathbf{J}$ . Wektory są antyrównoległe wtedy gdy  $S=0$  co ma miejsce w normalnym zjawisku Zeemana.

W przypadku anomального efektu Zeemana wektor  $\boldsymbol{\mu}_J$  nie jest antyrównoległy do wektora  $\mathbf{J}$ . Dokonuje szybkiej precesji dookoła  $\mathbf{J}$ , mierzalna jest średnia wartość rzutu  $\boldsymbol{\mu}_J$  na kierunek  $\mathbf{J}$ :  $(\boldsymbol{\mu}_J)_J$  (patrz następna transparenta). W zewnętrznym polu  $\mathbf{B}$  rzut  $(\boldsymbol{\mu}_J)_J$  wykonuje powolną precesję dookoła  $\mathbf{B}$ .

## Efekt Zeemana-obliczenie czynnika $g_j$

Rzut  $\mu_J$  na kierunek  $\mathbf{J}$  czyli  $(\mu_J)_J$  obliczamy następująco:

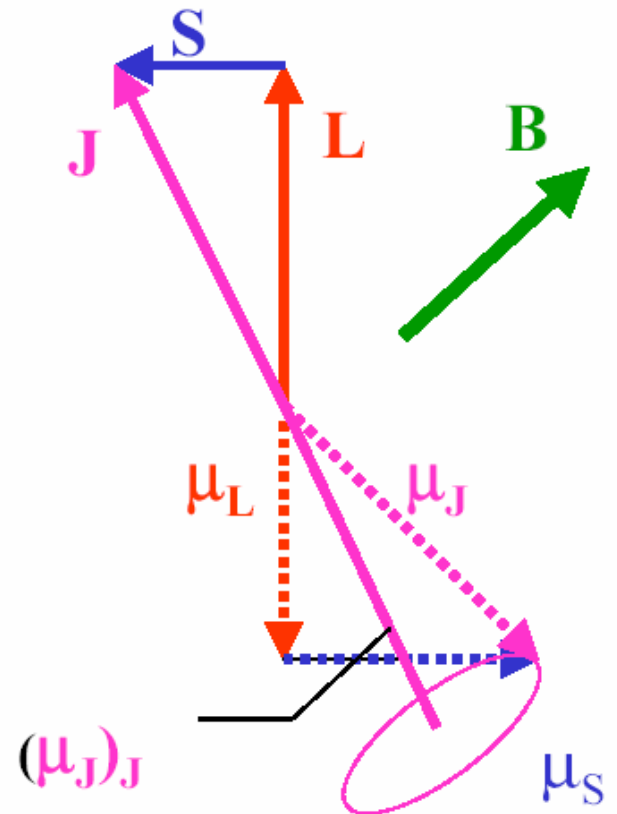
$$\begin{aligned} |(\mu_J)_J| &= |\mu_L| \cos(\angle \vec{L}, \vec{J}) + |\mu_S| \cos(\angle \vec{S}, \vec{J}) = \\ &= \mu_B \left[ \sqrt{L(L+1)} \cos(\angle \vec{L}, \vec{J}) + 2\sqrt{S(S+1)} \cos(\angle \vec{S}, \vec{J}) \right] = \\ &= \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}} \mu_B = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \end{aligned}$$

zaś czynnik Landego

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

W przypadku  $S=0, L=J$  i  $g_J=1$

W przypadku  $L=0, J=S$  i  $g_J=2$



Efekt Zeemana – poprawka od oddziaływania  $(\mu_J)_J$  z **B**

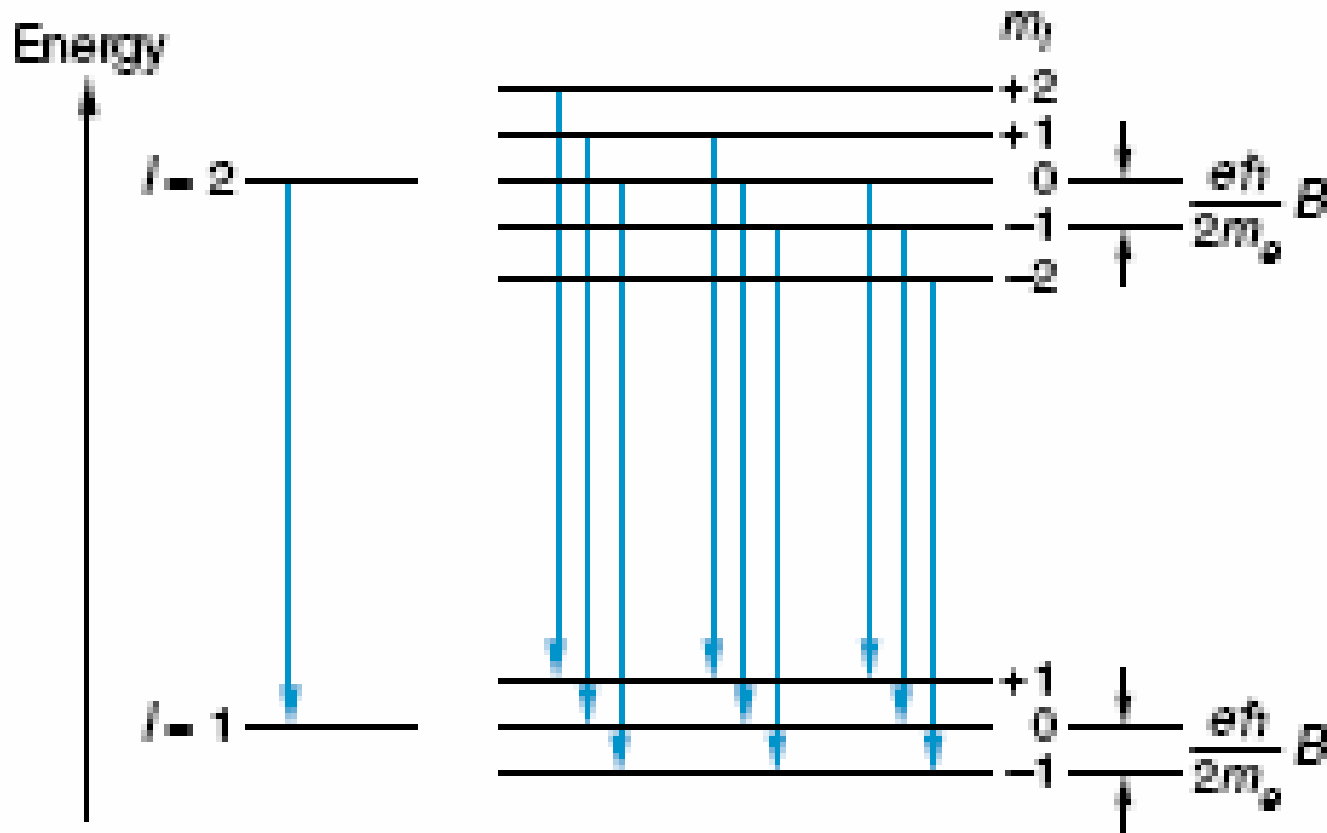
$$\mathbf{E}_{m_J} = m_J g_J \mu_B \mathbf{B}$$

# Normalny efekt Zeemana

Normalne zjawisko (efekt) Zeemana jest obserwowane w ciężkich atomach umieszczonych w zewnętrznym polu magnetycznym. Zachodzi dla stanów wieloelektronowych o znikającym całkowitym spinie  $S=0$ .

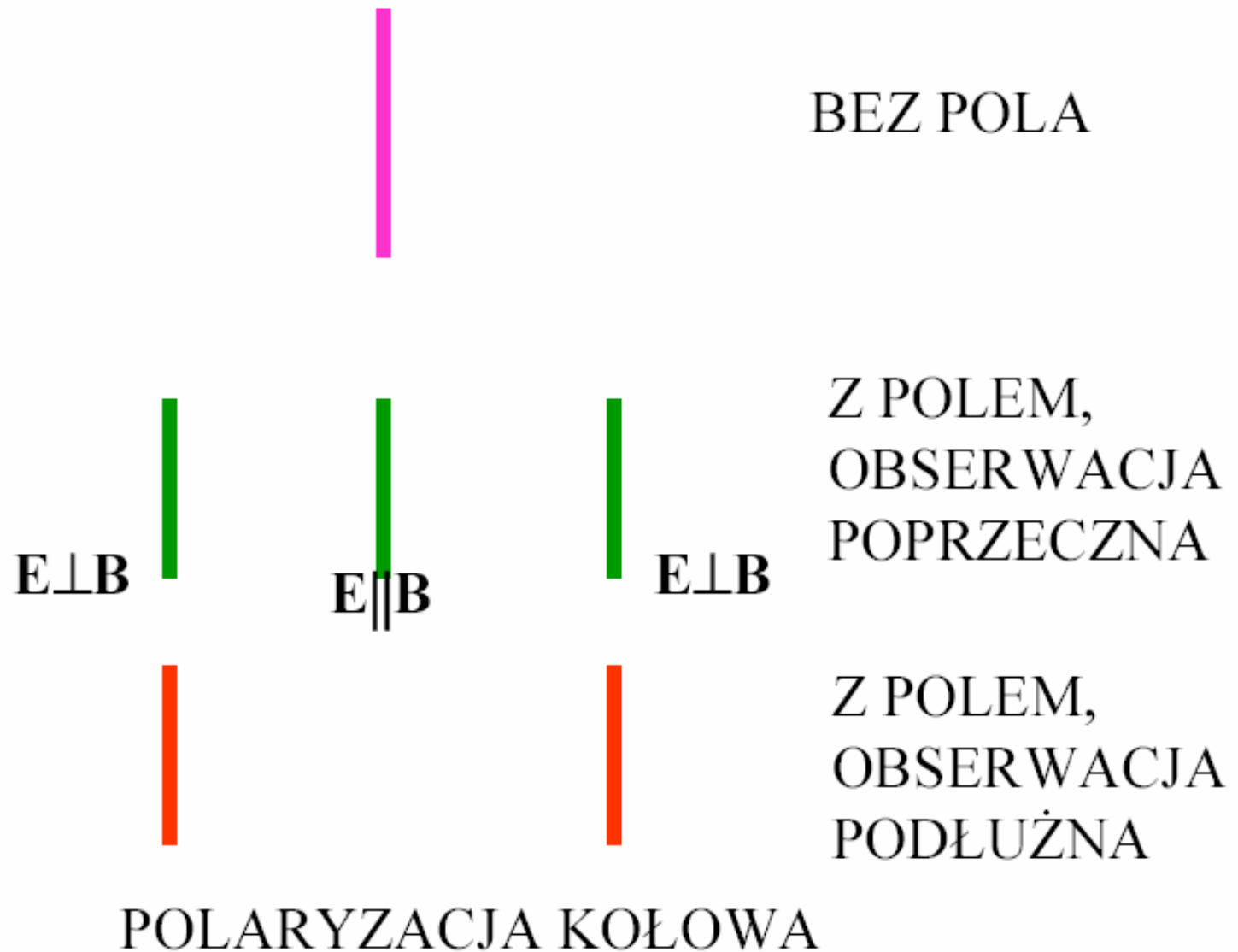
Liczba obserwowanych linii zależy od kierunku obserwacji:

- Obserwując w kierunku poprzecznym do zewnętrznego pola widzimy 3 linie (tryplet zeemanowski): jedną w położeniu pierwotnym i dwie symetrycznie przesunięte linie składowe. Światło spolaryzowane jest liniowo.
- Obserwując w kierunku równoległym do pola zewnętrznego widzimy dwie linie symetrycznie rozszczepione. Światło spolaryzowane jest kołowo.



Rozszczepienie energetyczne dla normalnego efektu Zeemana w przypadku poziomów  $l=2$  i  $l=1$ , będących singletami spinowymi. Każdy poziom rozszczepia się na  $2l+1$  poziomów. Reguły wyboru:  $\Delta m_j = 0, \pm 1$  powodują, że w efekcie obserwujemy trzy linie.

# Normalny efekt Zeemana cd.





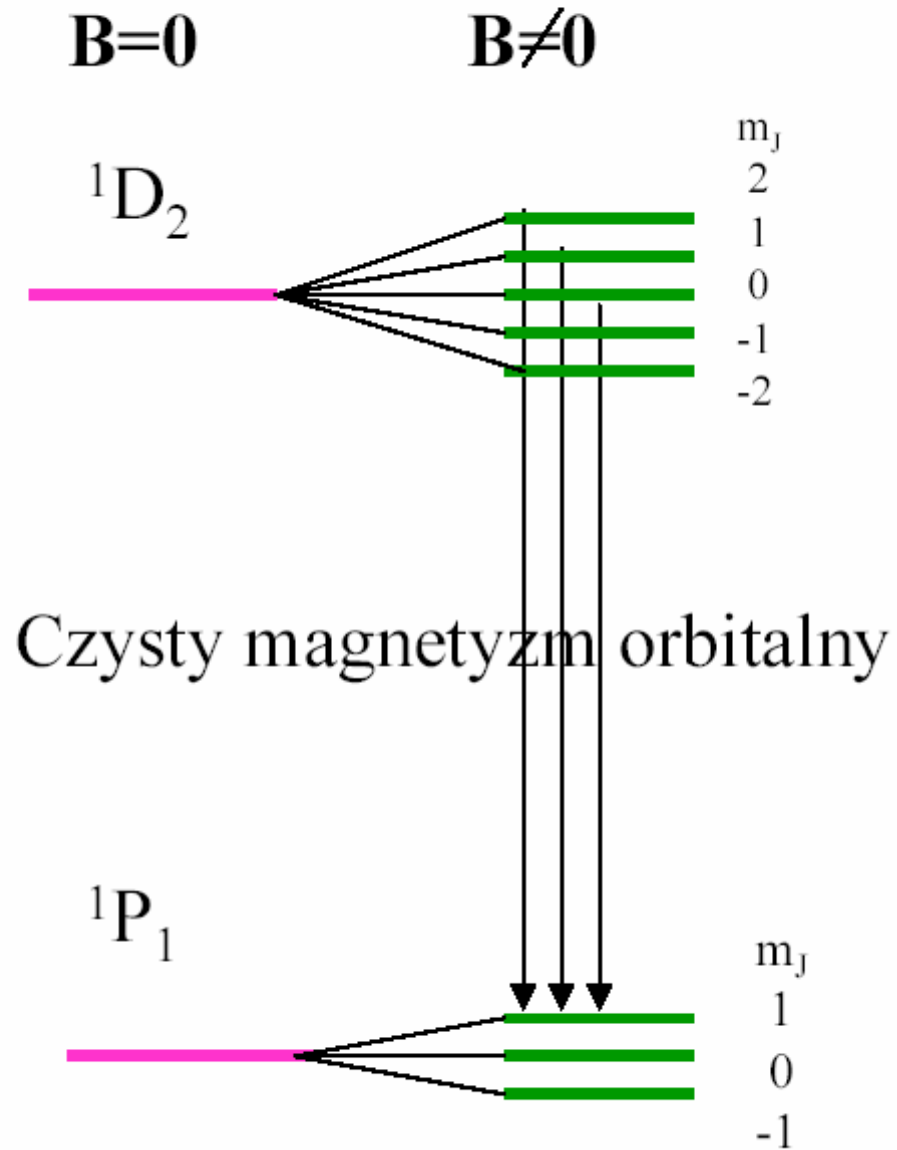
# Normalny efekt Zeemana cd.

Schemat normalnego rozszczepienia Zeemana linii kadmu 643,8 nm.

Reguły wyboru:

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

oraz jednakowe rozszczepienia związane z  $g_J=1$  powodują powstawanie 3 linii.



# Anomalny efekt Zeemana

Obliczymy czynniki Landego i rozszczepienia dla stanów dubletu sodu:

Widmo sodu jest zdominowane przez żółty dublet:  $\lambda_1=588.95\text{nm}$ ,  $\lambda_2=589.59\text{nm}$ ,  
związany z przejściem 3P do 3S.

$${}^2S_{1/2}: s=1/2, l=0, j=1/2, g_{1/2} = 2, \quad \mathbf{g_{1/2} m_{1/2} = -1, +1}$$

$${}^2P_{1/2}: s=1/2, l=1, j=1/2; g_{1/2} = 2/3, \quad \mathbf{g_{1/2} m_{1/2} = -1/3, +1/3}$$

$${}^2P_{3/2}: s=1/2, l=1, j=3/2; g_{3/2} = 4/3, \quad \mathbf{g_{1/2} m_{3/2} = -6/3, -2/3, +2/3, 6/3}$$

# Anomalne zjawisko Zeemana

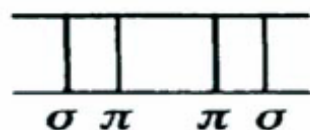
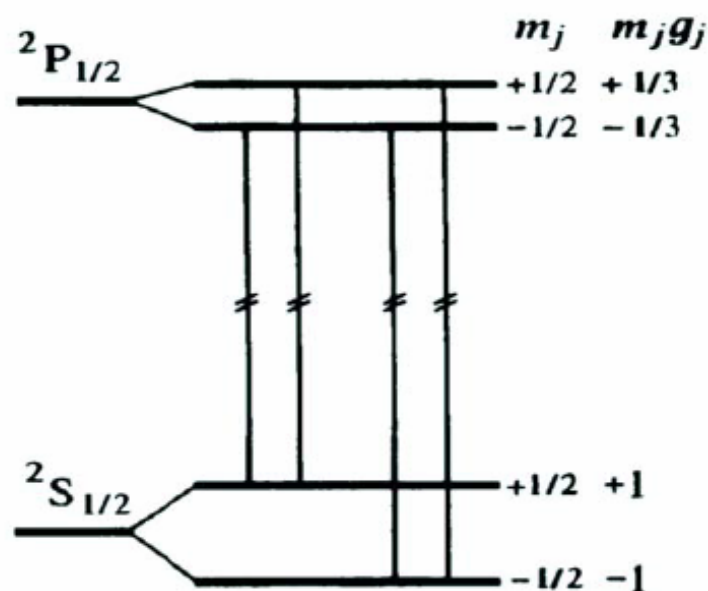
linie  $D_1$  i  $D_2$  atomu sodu (Na) w polu magnetycznym

linia  $D_1$

$g=2/3$

$g=2$

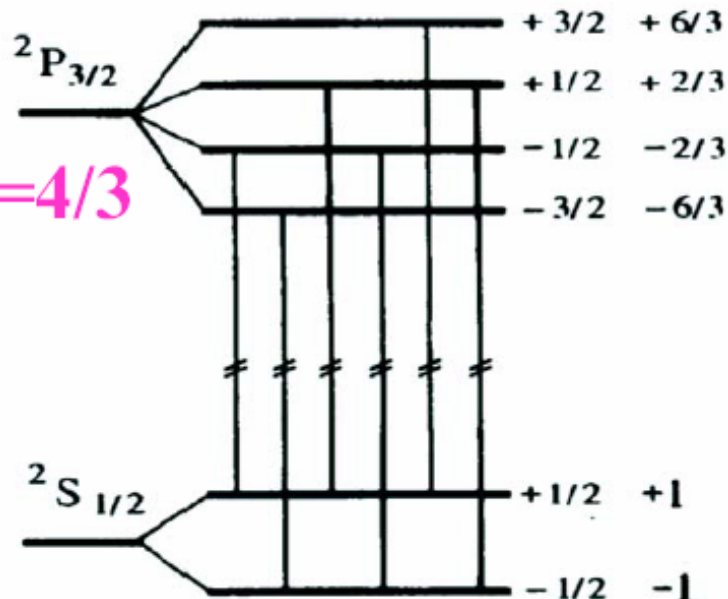
4 linie



linia  $D_2$

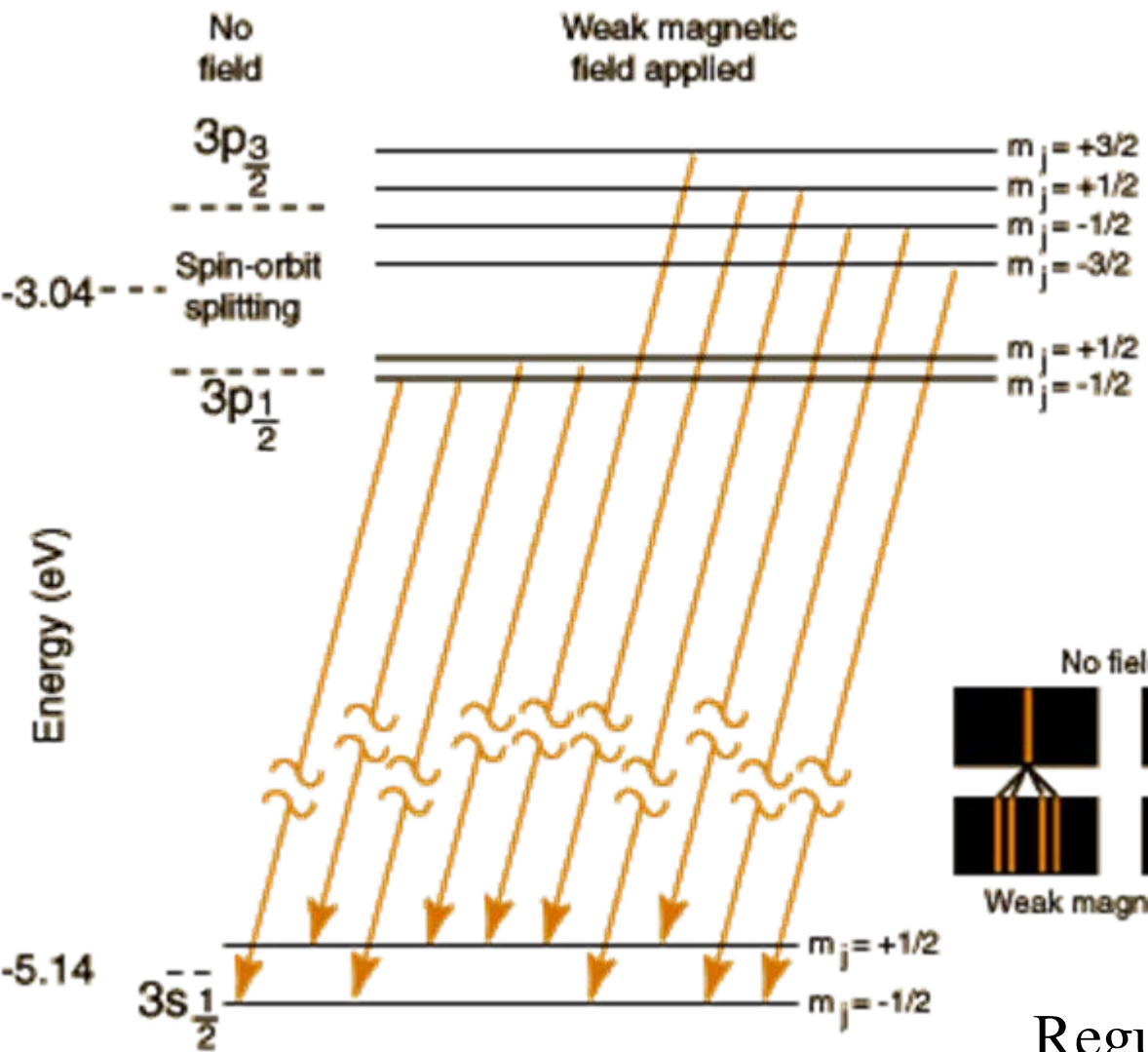
$g=4/3$

$m_j \quad m_j g_j$

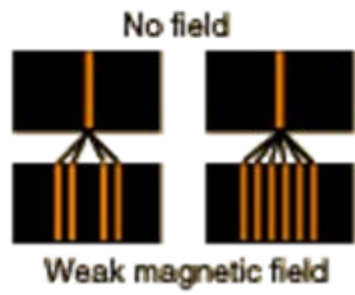


6 linie

REGUŁY WYBORU:  $\pi : \Delta m = 0$   
 $\sigma : \Delta m = \pm 1$



Term	J	L	S	$g_L$
3p <sub>3/2</sub>	3/2	1	1/2	4/3
3p <sub>1/2</sub>	1/2	1	1/2	2/3
3s <sub>1/2</sub>	1/2	0	1/2	2



Reguły wyboru:  
 $\Delta m_j = 0, \pm 1$

# Znaczenie efektu Zeemana

Efekt Zeemana znosi degenerację stanów ze względu na  $m_J$ . Czynniki Landego są jednoznaczными funkcjami liczb kwantowych  $L, S, J$ .

EZ jest więc niezastąpionym narzędziem w empirycznej analizie liczb kwantowych związanych ze stanami atomowymi.

**Dygresja:** w wielu zagadnieniach fizycznych wyznaczenie liczb kwantowych stanów wymaga zniesienia degeneracji i zaobserwowania przesunięć linii widmowych. Pole magnetyczne, pole elektryczne, ciśnienie osiowe w kryształach to typowe czynniki znoszące degenerację poziomów.

# Zjawisko Paschena-Backa

**Efekt Zeemana - rozszczepienie linii w słabych polach magnetycznych. „Słaby”** znaczy tu taki, że nie zaburza struktury subtelnej i nie rozsprzęga spinowych i orbitalnych momentów magnetycznych związanych ze sobą sprzężeniem spin-orbita.

**Np. dla dubletu sodu rozszczepienie linii wynosi ok.  $17.2 \text{ cm}^{-1}$ , zaś rozszczepienie Zeemana w polu  $B=3\text{T}$  wynosi ok.  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Pole  $3\text{T}$  jest więc „słabym” polem dla sodu. Dla litu, który ma mniejsze  $Z$  i słabsze sprzężenie spin-orbita, analogiczny dublet rozszczepiony jest zaledwie o  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ . Pole  $3\text{T}$  jest więc „silne” dla litu.**

## Zjawisko Paschena- Backa

W „silnych” polach magnetycznych struktura linii widmowych ulega uproszczeniu. Wektory  $\mathbf{L}$  i  $\mathbf{S}$  i związane z nimi momenty magnetyczne nie są już sprzężone i niezależnie wykonują precesję dookoła  $\mathbf{B}$ . Nie można wprowadzić całkowitego momentu pędu  $\mathbf{J}$ . Liczba kwantowa  $J$  związana z całkowitym momentem pędu nie ma wtedy sensu.

Moment magnetyczny orbitalny i spinowy kwantowane są niezależnie. Poprawka do energii stanu zależy wtedy od  $m_L$  i  $m_S$ :

$$\mathbf{E}_{m_L, m_S} = (m_L + 2m_S) \mu_B \mathbf{B}$$

## Zjawisko Paschena- Backa

**Rozszczepienie linii dane jest wzorem:**

$$\Delta E = (\Delta m_L + 2\Delta m_S) \mu_B B$$

**Obowiązują reguły wyboru dla zmiany orbitalnego momentu pędu:**

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

**uzupełnione o zakaz odwracania spinu elektronu:**

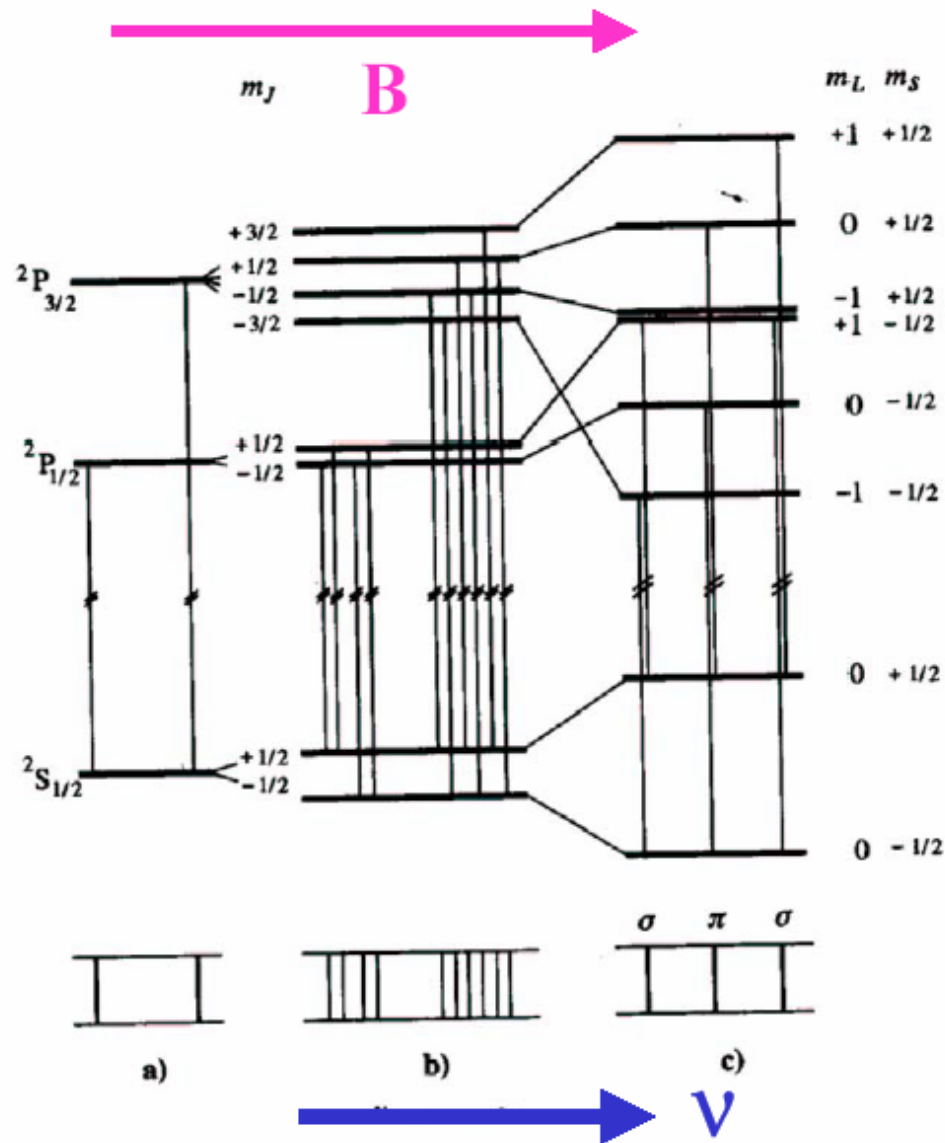
$$\Delta m_S = 0$$



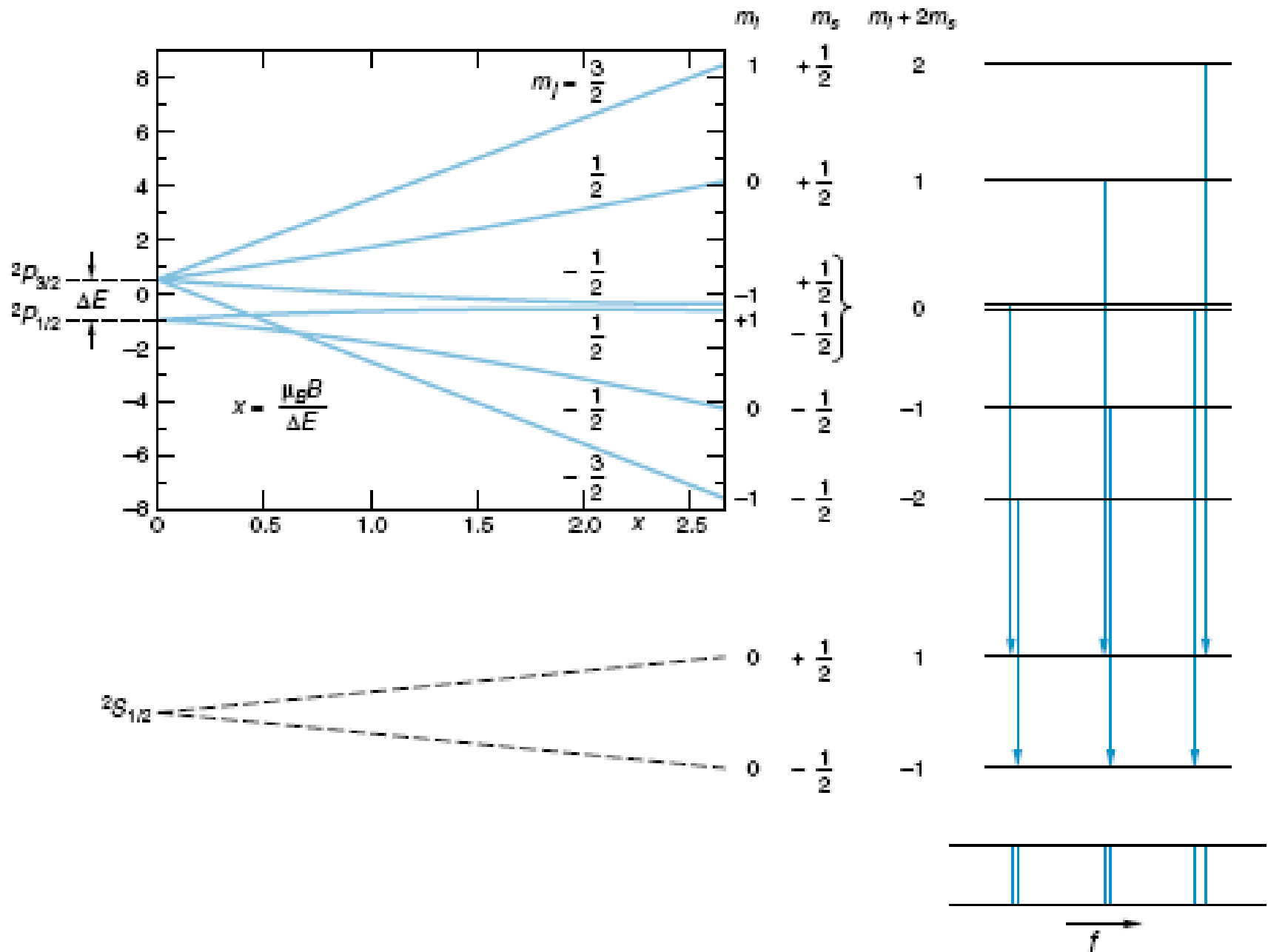
# Zjawisko Paschena- Backa

Rozszczepienie dubletu sodu w coraz to silniejszym polu magnetycznym.

Kolejno widzimy: a) rozszczepienie subtelne  $B=0$ , b) anomalny efekt Zeemana (4 i 6 linii), c) zjawisko Paschena-Backa (3 linie, podobne do normalnego EZ).



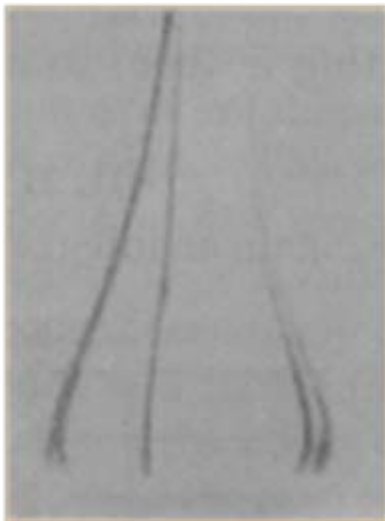
# Zjawisko Paschena-Backa



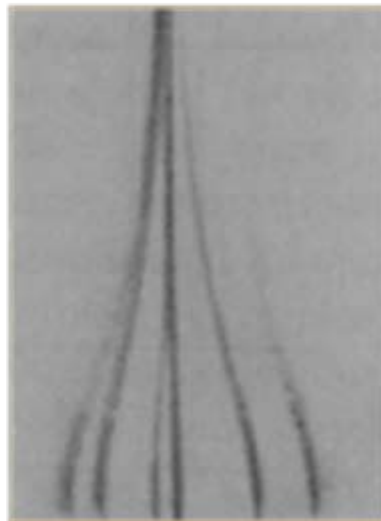
# Efekt Starka

Stark effect splitting of the helium transition at 438.8 nm.

Increasing  
electric field



Light polarized  
parallel to field



Light polarized  
perpendicular  
to electric field

W 1913r. Stark zaobserwował rozszczepienie linii serii Balmera atomu wodoru w obecności pola elektrycznego.

Trudności obserwacji zjawiska Starka polegają na konieczności wytworzenia silnych pól elektrycznych, rzędu  $10^5$ - $10^6$  V/cm

Foster, J. S., J. Frank. Inst. 209, 585, (1930)

# Efekt Starka

Obserwujemy:

- w atomach wodoru i podobnych – rozszczepienie stanów o liczbach kwantowych  $l$  różnych od zera oraz linii widmowych związanych z tymi stanami. Rozszczepienie to jest proporcjonalne do natężenia pola  $E$ . To tzw. **liniowe zjawisko Starka** występuje wtedy, gdy degeneracja ze względu na liczbę kwantową  $l$  jest zdejmowana przez zewnętrzne pole elektryczne, a nie została wcześniej usunięta przez wewnętrzne pola atomowe
- we wszystkich innych atomach, proporcjonalne do kwadratu natężenia pola elektrycznego  $E^2$ . Jest to tzw. **kwadratowe zjawisko Starka**.

Kwadratowe zjawisko Starka można wyjaśnić modelem intuicyjnym – pole elektryczne indukuje w atomie moment dipolowy  $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$ , gdzie  $\alpha$  jest polaryzowalnością atomu.  $\alpha$  jest oczywiście funkcją liczb kwantowych stanu atomu i zależy od konfiguracji elektronowych. Pole elektryczne działa na ten indukowany moment dipolowy, a energia oddziaływania dana jest jako:

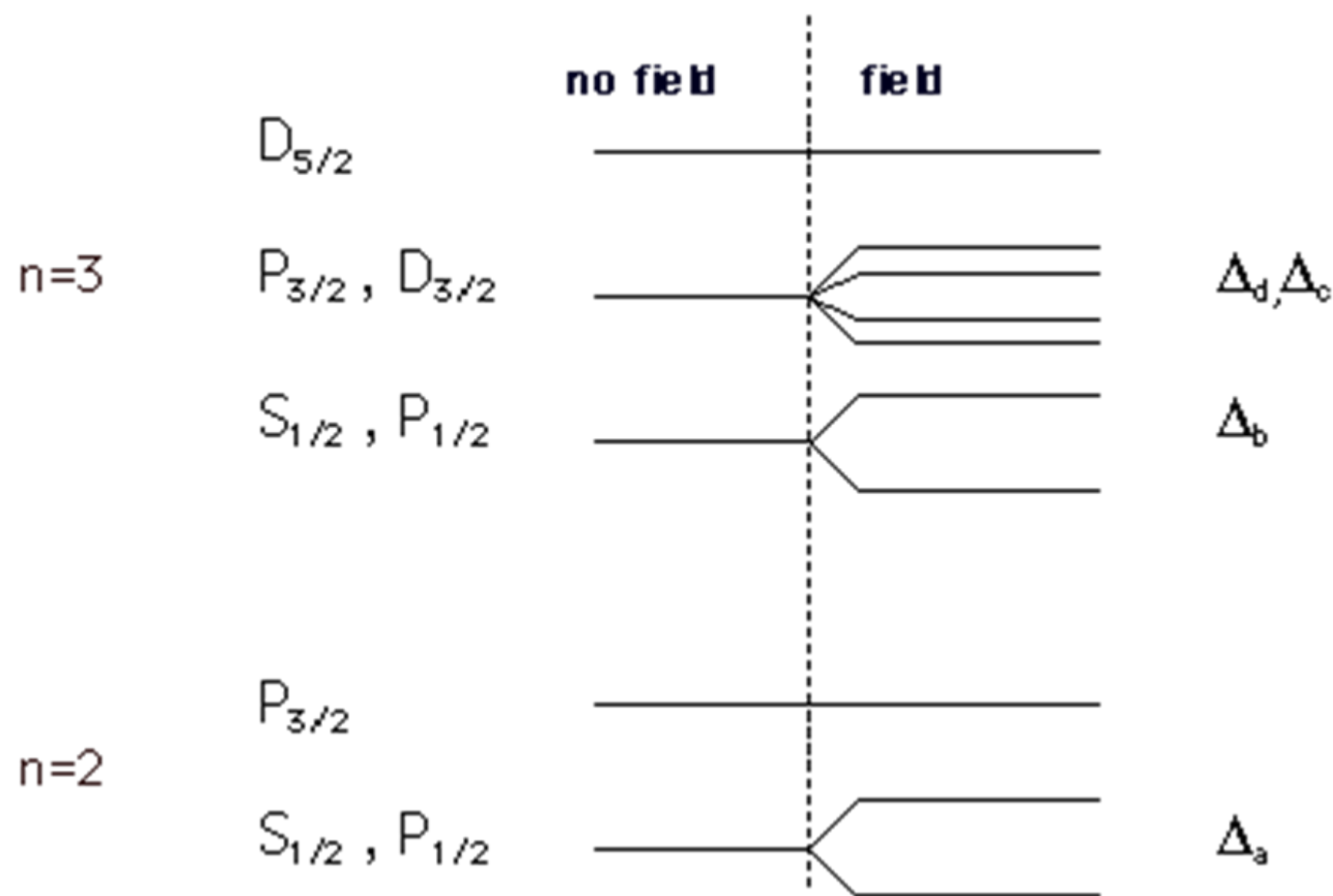
$$V_{el} = \frac{1}{2} \vec{p} \cdot \vec{E} = \frac{1}{2} \alpha E^2$$

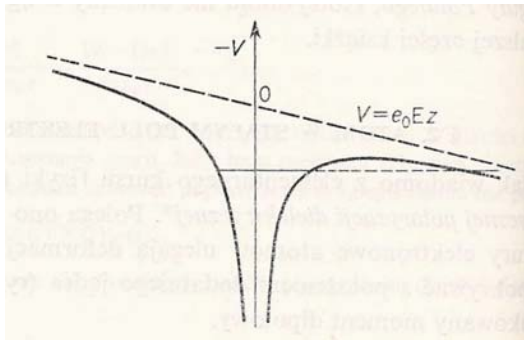
Liniowe zjawisko Starka można wytłumaczyć wyłącznie w ramach mechaniki kwantowej. Istniejąca degeneracja stanów  $l$  jest zdejmowana przez pole elektryczne.

Okazuje się, że w zjawisku Starka stany o takich samych bezwzględnych wartościach magnetycznej liczby kwantowej  $m_j$  zachowują się tak samo.

# Fine structure and

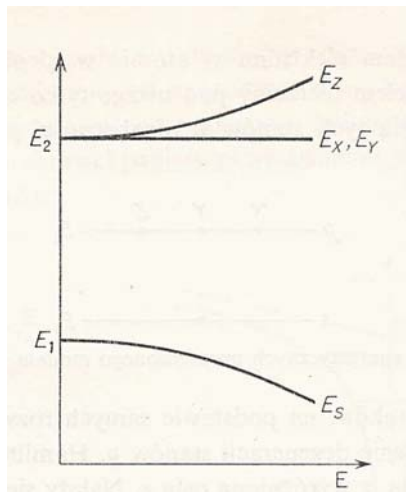
## Weak field Stark effect for Hydrogen $H\alpha$



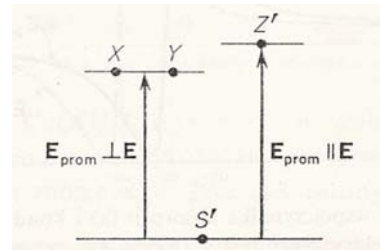


Wpływ pola elektrycznego na energię potencjalną w atomie

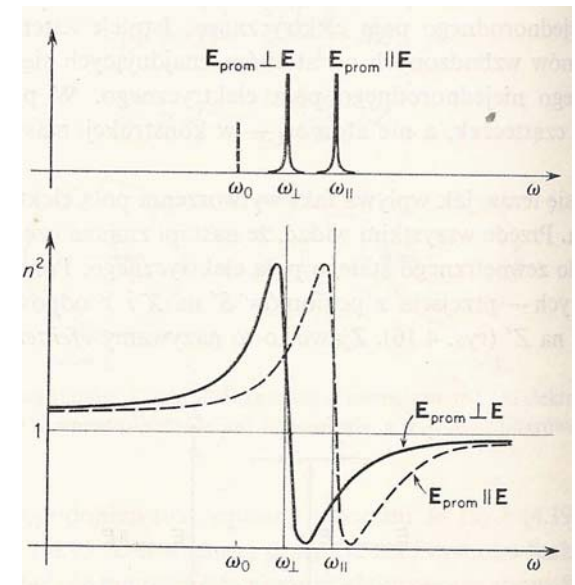
W efekcie Starka obserwujemy zjawisko wymuszonego polem elektrycznym dichroizmu, polegające na tym, że absorpcja światła zależy od jego polaryzacji. Zmiana współczynnika załamania jest też różna dla różnych kierunków polaryzacji światła. A zatem pole elektryczne wywołuje wymuszoną dwójłomność gazu atomowego. Zjawisko to nazywamy efektem Kerra.



Przesunięcie poziomów stanów 2s (dolny) i 2p (górny) w jednorodnym polu elektrycznym.



Reguły wyboru dla przejść optycznych dopilowanych w jednorodnym polu elektrycznym



Zależność współczynnika absorpcji i kwadratu współczynnika załamania dla pewnego pola  $E$ .