

В. С. МИЛИЯНЧУК

О „ЗАПРЕЩЕННЫХ“ КОМПОНЕНТАХ В ЯВЛЕНИИ ЗЕЕМАНА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 25 VI 1949)

Влияние ядерного спина сказывается в явлении Зеемана, между прочим, в появлении компонент, запрещенных правилами отбора для квантового числа M_J . Интенсивность „запрещенных“ компонент, однако, в сильных магнитных полях очень мала. Но в обратном явлении Зеемана при высоком давлении поглощающего пара обнаружены запрещенные компоненты также и в сильном магнитном поле (1^{-4}). В настоящей работе указана возможность объяснить возникновение запрещенных компонент Зеемана в сильном магнитном поле и при высоком давлении как результат взаимодействия атомов, которое проявляется в расширении линий.

1. Обозначим потенциальную энергию валентного электрона в поле сил окружающих атомов через $\Phi(x, y, z)$. $\Phi(x, y, z)$ можно вычислить подобным способом, как вычисляются силы Ван-дер-Ваальса для атомов в целом. Предположим, что поглощающий атом находится в начале системы координат и разложим $\Phi(x, y, z)$ в ряд. Учитывая, что в начале системы координат $\nabla^2\Phi(x, y, z) = 0$, получаем:

$$\begin{aligned}
 \Phi(x, y, z) &= \Phi_1 + \Phi_2 + \dots, \\
 \Phi_1 &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x} \right)_0 - i \left(\frac{\partial\Phi}{\partial y} \right)_0 \right] (x + iy) + \\
 &+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x} \right)_0 + i \left(\frac{\partial\Phi}{\partial y} \right)_0 \right] (x - iy) + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial z} \right)_0 z, \\
 \Phi_2 &= \frac{1}{8} \left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} \right)_0 - 2i \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x \partial z} \right)_0 \right] (x + iy)^2 + \\
 &+ \frac{1}{8} \left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} \right)_0 + 2i \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x \partial y} \right)_0 \right] (x - iy)^2 + \\
 &+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x \partial z} \right)_0 - i \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial y \partial z} \right)_0 \right] z (x + iy) + \\
 &+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x \partial z} \right)_0 + i \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial y \partial z} \right)_0 \right] z (x - iy) + \\
 &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} \right)_0 \left[z^2 - \frac{1}{2} (x^2 + y^2) \right].
 \end{aligned} \tag{1}$$

Пусть поглощающий атом находится в однородном магнитном поле, направленном вдоль оси z . Предположим, что смещение уровней в поле сил окружающих атомов мало в сравнении с расщеплением Зеемана. Тогда $\Phi(x, y, z)$ можно считать возмущением и за невозмущенные волновые функции принять функции для атома в магнитном

поле $\psi(n, L, J, M)$. Если расщепление Зеемана значительно больше, чем расщепление сверхтонкой структуры, то можно не учитывать влияния спина ядра. Возмущенная волновая функция в первом приближении будет выражаться:

$$\psi_{kM} = \psi_{kM}^{(0)} + \sum_{iM' \neq kM} \frac{(\Phi_1)_{iM' \rightarrow kM}}{E(k, M) - E(i, M')} \psi_{iM'}^{(0)} + \sum_{iM' \neq kM} \frac{(\Phi_2)_{iM' \rightarrow kM}}{E(k, M) - E(i, M')} \psi_{iM'}^{(0)}, \quad (2)$$

где $\psi_{kM}^{(0)}$ обозначает невозмущенную волновую функцию.

Учитывая правила отбора для квадрупольных моментов (5), получаем из (1) и (2) возмущенные дипольные моменты q ($q = x \pm iy, z$) для перехода $kM \rightarrow k_1 M_1$. Если переход $kM \rightarrow k_1 M_1$ разрешен для спонтанного дипольного излучения, то:

$$\begin{aligned} (q)_{kM \rightarrow k_1 M_1} &= (q)_{kM \rightarrow k_1 M_1}^{(0)} + \\ &+ A \sum_{l \neq k, k_1} \left[\frac{(x+iy)_{kM \rightarrow l, M-2}^2}{E(k, M) - E(l, M-2)} (q)_{l, M-2 \rightarrow k_1 M_1}^{(0)} + (q)_{kM \rightarrow lM'}^{(0)} \frac{(x+iy)_{lM' \rightarrow k_1, M'-2}^2}{E(k_1, M'-2) - E(l, M')} \right] + \\ &+ A^* \sum_{l \neq k, k_1} \left[\frac{(x-iy)_{kM \rightarrow l, M+2}^2}{E(k, M) - E(l, M+2)} (q)_{l, M+2 \rightarrow k_1 M_1}^{(0)} + (q)_{kM \rightarrow lM'}^{(0)} \frac{(x-iy)_{lM' \rightarrow k_1, M'+2}^2}{E(k_1, M'+2) - E(l, M')} \right] + \\ &+ B \sum_{l \neq k, k_1} \left[\frac{[z(x+iy)]_{kM \rightarrow l, M+1}}{E(k, M) - E(l, M-1)} (q)_{l, M-1 \rightarrow k_1 M_1}^{(0)} + (q)_{kM \rightarrow lM'}^{(0)} \frac{[z(x+iy)]_{lM' \rightarrow k_1, M'-1}}{E(k_1, M'-1) - E(l, M')} \right] + \\ &+ B^* \sum_{l \neq k, k_1} \left[\frac{[z(x-iy)]_{kM \rightarrow l, M+1}}{E(k, M) - E(l, M+1)} (q)_{l, M+1 \rightarrow k_1 M_1}^{(0)} + (q)_{kM \rightarrow lM'}^{(0)} \frac{[z(x-iy)]_{lM' \rightarrow k_1, M'+1}}{E(k_1, M'+1) - E(l, M')} \right] + \\ &+ C \sum_{l \neq k, k_1} \left[\frac{[z^2 - 1/2(x^2 + y^2)]_{kM \rightarrow lM}}{E(k, M) - E(l, M)} (q)_{lM \rightarrow k_1 M_1}^{(0)} + \right. \\ &\quad \left. + (q)_{kM \rightarrow lM'}^{(0)} \frac{[z^2 - 1/2(x^2 + y^2)]_{lM' \rightarrow k_1 M_1}}{E(k_1, M') - E(l, M')} \right], \quad (3) \end{aligned}$$

где

$$A = \frac{1}{8} \left[\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \right)_0 - 2i \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \right)_0 \right];$$

$$B = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial z} \right)_0 - i \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial z} \right)_0 \right]; \quad C = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right)_0.$$

Если учесть правила отбора для невозмущенных дипольных моментов: $(x+iy)_{M \rightarrow M-1}^{(0)}$, $(x-iy)_{M \rightarrow M+1}^{(0)}$ и $(z)_{M \rightarrow M'}$, то из (3) следует, что в общем отличны от нуля моменты:

$$\begin{aligned} (x \pm iy)_{M \rightarrow M \mp 3}, (x \pm iy)_{M \rightarrow M \mp 2}, (x \pm iy)_{M \rightarrow M \mp 1}, (x \pm iy)_{M \rightarrow M \pm 1}, \\ (x \pm iy)_{M \rightarrow M}, (z)_{M \rightarrow M \pm 2}, (z)_{M \rightarrow M \pm 1}, (z)_{M \rightarrow M}. \end{aligned}$$

Следовательно, в поперечном эффекте, кроме разрешенных для спонтанного дипольного излучения σ -компонент $M \rightarrow M \pm 1$ и π -компонент $M \rightarrow M$, в результате влияния межмолекулярного поля могут возникнуть запрещенные σ -компоненты $M \rightarrow M \pm 3$, $M \rightarrow M \pm 2$ и $M \rightarrow M$ и запрещенные π -компоненты $M \rightarrow M \pm 2$ и $M \rightarrow M \pm 1$. В продольном эффекте можно ожидать запрещенных компонент $M \rightarrow M \pm 3$, $M \rightarrow M \pm 2$ и $M \rightarrow M$. В поле с цилиндрической симметрией, т. е. если $A = 0$, отпадают σ -компоненты $M \rightarrow M \pm 3$ и π -компоненты $M \rightarrow M \pm 2$.

2. Как следует из общих формул для дипольных и квадрупольных моментов, моменты, соответствующие переходам $M \rightarrow M + \Delta$, получаем из моментов для переходов $M \rightarrow M - \Delta$, замещая в них M на $-M$. То же правило действительно для числителей в (3). Поэтому модули

соответствующих числителей в моментах (3) для переходов $M \rightarrow M + \Delta$ и $-M \rightarrow -M - \Delta$ попарно равны. Но соответствующие знаменатели различны. Следовательно, интенсивности компонент, расположенных симметрично относительно нерасщепленной линии, различны. Эта асимметрия интенсивностей, как следует из (3), зависит от напряженности поля и может быть значительной, так как промежуточный возмущающий терм l может принадлежать к тому же самому терму, к которому принадлежит начальный терм k или конечный k_1 .

Вместе с возникновением запрещенных компонент в межмолекулярном поле получим смещение термов. Для „слабого“ магнитного поля в первом приближении получим:

$$E'(k, M) = E(k) + Mg\hbar\omega + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}\right)_0 C(n, L, J) [J(J+1) - 3M^2], \quad (4)$$

где g — множитель Ланде, ω — частота Лармора. Так как $E'(k, M)$ зависит от M^2 , положение уровней Зеемана будет асимметрично относительно нерасщепленного уровня.

3. Запрещенные компоненты Зеемана в сильном магнитном поле в поглощении при высоком давлении впервые обнаружили С. Э. Фриш и Ф. М. Герасимов (1) в резонансных линиях цезия и других щелочных металлов. Чтобы сравнить теоретические результаты с экспериментом, рассмотрим случай поля с цилиндрической симметрией, т. е. положим в (3) $A = 0$ и вычислим дипольные моменты только для запрещенных переходов $M \rightarrow M_1$.

а) Пусть $L, J - 1$ будет начальный терм, L, J — единственный лежащий вблизи начального терма возмущающий терм; другие возмущающие термы, находящиеся далеко от начального и конечного терма, опускаем. Опуская общий множитель и моменты, соответствующие переходам $M \rightarrow M \pm 2$, получаем для переходов $J - 1 \rightarrow J - 1$ в „слабом“ магнитном поле:

$$(z)_{M \rightarrow M \pm 1} = \mp \frac{1}{4} \left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x \partial z}\right)_0 \pm i \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial y \partial z}\right)_0 \right] \frac{(J \mp 2M - 1)(J \pm M + 1) V \sqrt{(J \mp M - 1)(J \pm M)}}{E(L, J - 1) - E(L, J) + [Mg_1 - (M \pm 1)g_2] \omega \hbar}, \quad (5)$$

$$(x \pm iy)_{M \rightarrow M} = \mp \frac{1}{4} \left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x \partial z}\right)_0 \pm i \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial y \partial z}\right)_0 \right] \times \\ \times \frac{(J \mp 2M - 1)(J \pm M)(J \pm M + 1)}{E(L, J - 1) - E(L, J) + [Mg_1 - (M \pm 1)g_2] \omega \hbar},$$

где g_1 — множитель Ланде для терма $L, J - 1$, g_2 — для терма L, J .

б) Если начальный терм L, J , а возмущающий $L, J - 1$, то для переходов $J \rightarrow J - 1$ находим:

$$(z)_{M \rightarrow M \pm 2} = -\frac{1}{4} \left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x \partial z}\right)_0 \pm i \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial y \partial z}\right)_0 \right] \times \\ \times \frac{(J \pm 2M + 1) V \sqrt{(J \mp M)(J \mp M - 1)(J \mp M - 2)(J \pm M + 1)}}{E(L, J) - E(L, J - 1) + [Mg_2 - (M \pm 1)g_1] \omega \hbar}, \\ (z)_{M \rightarrow M \pm 1} = -\frac{1}{4} \left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x \partial z}\right)_0 \pm i \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial y \partial z}\right)_0 \right] \times \\ \times \frac{(M \pm 1)(J \pm 2M + 1) V \sqrt{(J \mp M)(J \pm M - 1)}}{E(L, J) - E(L, J - 1) + [Mg_2 - (M \pm 1)g_1] \omega \hbar}, \quad (6) \\ (x \pm iy)_{M \rightarrow M} = -\frac{1}{4} \left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x \partial z}\right)_0 \pm i \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial y \partial z}\right)_0 \right] \times \\ \times \frac{(J \pm 2M + 1)(J \mp M - 1) V \sqrt{(J + M)(J - M)}}{E(L, J) - E(L, J - 1) + [Mg_2 - (M \pm 1)g_1] \omega \hbar}.$$

Результаты вычислений относительных интенсивностей запрещенных компонент для линий ${}^2S_{1/2} {}^2P_{1/2}$ и ${}^2S_{1/2} {}^2P_{3/2}$ в поперечном эффекте представлены в табл. 1, где

$$\delta = \frac{\omega \hbar}{E({}^2P_{1/2}) - E({}^2P_{3/2})} < 0.$$

Из табл. 1 следует, что коротковолновые запрещенные компоненты линий ${}^2S_{1/2} {}^2P_{1/2}$ более интенсивны, чем длинноволновые, если $|\delta| < 4,6^{-1}$.

Таблица 1

Поляризация	Линия Переход $M \rightarrow M'$	${}^2S_{1/2} {}^2P_{1/2}$		${}^2S_{1/2} {}^2P_{3/2}$			
		$\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	$\mp 1/2 \rightarrow \mp 1/2$	$\pm 3/2 \rightarrow \mp 1/2$	$\mp 1/2 \rightarrow \mp 1/2$	$\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$	$\mp 1/2 \rightarrow \mp 1/2$
	Смещение в един. Лоренца	$\pm 4/3$	$\pm 2/3$	$\pm 9/3$	$\pm 5/3$	$\pm 3/3$	$\pm 1/3$
σ			$\frac{3}{(1 \mp \delta)^2} + \frac{3}{(1 \pm 5/3 \delta)^2}$	$\frac{1}{(1 \mp 5/3 \delta)^2}$			$\frac{3}{(1 \pm \delta)^2}$
π		$\frac{64}{(1 \pm \delta)^2}$			$\frac{3}{(1 \mp \delta)^2}$	$\frac{1}{(1 \mp 5/3 \delta)^2}$	

Для линий ${}^2S_{1/2} {}^2P_{3/2}$ получаем следующие соотношения: запрещенные σ -компоненты $+9/3$ менее интенсивны, чем σ -компоненты $-9/3$. Из внутренних запрещенных σ -компонент $+1/3$ более интенсивны, чем $-1/3$. Коротковолновые запрещенные π -компоненты имеют меньшую интенсивность, чем длинноволновые.

Из прямых указаний в работе Ангенеттера⁽³⁾ и из микрофотограмм следует, что существует согласие между полученными здесь результатами и экспериментальными данными. Это согласие и условия, в которых наблюдались запрещенные компоненты (давление 0,1—20 мм рт. ст., поле 29 000 эрстед), указывают на существование значительного влияния межмолекулярного поля на возникновение запрещенных компонент подобно возникновению линии λ 2270 Å ($6^1S_0 - 6^3P_2$) HgI при высоком давлении⁽⁶⁾. Это предположение подтверждает значительное изменение отношений интенсивности разрешенных компонент $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ и $\pm 1/2 \rightarrow \mp 1/2$, которого нельзя объяснить только самообращением. Предположение, что запрещенные компоненты в данных условиях возникают исключительно вследствие влияния ядерного спина^(7,3), не объясняет асимметрии интенсивности.

В табл. 1 не учтены смещения компонент. Но резонансное расширение компонент Зеемана будет затруднять сравнение теории с экспериментом.

Львовский государственный университет
им. Ивана Франко

Поступило
3 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Э. Фриш и Ф. М. Герасимов, ЖЭТФ, 8, 267 (1939); Journ. of Phys., 7, 202 (1943). ² F. Gabler, Zs. f. Phys., 116, 495 (1940). ³ H. Angenetter, Naturwiss., 28, 459 (1940). ⁴ F. Gabler u. J. Tomiser, ibid., 30, 281 (1942). ⁵ A. Rubinowicz, Zs. f. Phys., 61, 338 (1930). ⁶ W. M. Preston, Phys. Rev., 49, 140 (1936). ⁷ С. Э. Фриш, Спектроскопическое определение ядерных моментов, Л.—М., 1948.