

A. Függelék: Atomspektroszkópia

Kürti Jenő

2013. április

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Atomi termék jelölése	2
3. Mágneses momentumok	3
4. Durva szerkezet, Hund-szabályok	4
5. Finomszerkezet, spin-pálya kölcsönhatás	6
6. A Zeeman-effektus	11
7. A hiperfinom kölcsönhatás	13
8. Röntgen-termék	17
9. Ajánlott irodalom	19

1. Bevezetés

Ebben a függelékben az atomi energiaszintek termjelölését, a spektrumvonalak finom- és hiperfinom felhasadását, a Zeeman-effektust valamint a röntgentermeket ismertetjük röviden.

2. Atomi termék jelölése

Maga a *term* fogalma spektroszkópiai eredetű, amit még a diszkrét energiaszintek felfedezése előtt vezettek be (Ritz-féle kombinációs elv). Manapság gyakran értik *term* alatt magát az energianívót, az A. és A. függelékben mégis a spektroszkópiában elterjedt $E = hcT$ összefüggés alapján fogunk különbséget tenni term (T) és energia (E) között. Ezek szerint például a Bohr-féle (Planck-féle) feltétel így írható: $\tilde{\nu} = T' - T'' = (E' - E'')/hc$, ahol $\tilde{\nu}$ a spektroszkópiában használatos hullámszám (dimenziója 1/m vagy 1/cm).

Atomi energianívók jellemzése az alábbi kvantumszámokkal lehetséges:

- n : főkvantumszám (1, 2, 3, 4, ..., betűjelöléssel: K, L, M, N, ...)
- L : az eredő pályaimpulzusmomentum kvantumszáma (0, 1, 2, 3, 4, ..., melyet betűjelöléssel szokás megadni: S, P, D, F, G, ...)
- S : az eredő spinimpulzusmomentum kvantumszáma (ezt a $2S + 1$ multiplicitással szokás megadni)
- J : az elektronok összimpulzusmomentum kvantumszáma (a lehetséges értékek $L + S, \dots, |L - S|$ közé esnek, egyesével változva)
- m_j : mágneses kvantumszám ($j, j - 1, \dots, -j$)

A felsorolt kvantumszámok segítségével a következő módon szokás fölírni az egyes atomi energiaszinteket:

$$n^{2S+1}L_J \quad . \quad (1)$$

Ezzel a jelöléssel pl. a nátriumatom alapállapota (melynek konfigurációja $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, rövidebb jelöléssel [Ne]3s): $3^2S_{1/2}$ (kiejtése: három-dublett-S-egyketted). Itt az első szám a legkülső (ún. világító) elektron állapotának főkvantumszáma ($n=3$), a betű a pályaimpulzusmomentum kvantumszámot jelöli (S, azaz $L=0$), a bal felső szám a lehetséges spinbeállások száma, az ún. multiplicitás ($2S + 1 = 2$, azaz $S = 1/2$), míg a jobb alsó index megadja az összimpulzusmomentumot ($J = 1/2$). (Mivel a nulla pályaimpulzusmomentumú S állapot és az S spin jelölése nagyon hasonló, figyelmet kell fordítani azok megkülönböztetésére!)

Az elterjedt konvenció szerint nagy betűt használunk a többelektronos rendszer (az egész atom) állapotainak (impulzusmomentumainak) jelölésére, míg az egyelektron-állapotok illetve momentumok jelölése kis betűvel történik. Azonos n főkvantumszámú egyelektron-állapotok alkotják az ún. héjakat (K-héj, L-héj, ...). Adott héj alhéjakra bomlik, az l mellékkvantumszám szerint. Az alhéjak energia szerinti sorrendje: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < \dots$. Ennek okára később még visszatérünk.

Noha a *konfiguráció - term - nívó - állapot* elnevezések használatát néha lazán szokták venni, és az utóbbiak jelentése gyakran keveredik, nem árt leszögezni, hogy szigorúan véve ezeknek van jól definiált értelme. Lássuk ezt a He példáján! Egy atom konfigurációját azzal specifikáljuk, hogy megadjuk az elektronok számát az egyes alhéjakon. A He-atom egy lehetséges gerjesztése lehet pl. a következő konfiguráció: $1s^1 2p^1$. Tekintettel az elektronok megkülönböztethetlenségére ez összesen $2 \cdot 6 = 12$ különböző lehetőséget, állapotot jelent. Ez két term-re válik szét: 2^1P illetve 2^3P . Egy term-et tehát az L és S kvantumszámok jellemeznek. Az atomi nívó jellemzésére már a J kvantumszámot is meg kell adni, ami attól függ hogyan áll egymáshoz képest a pálya- és a spin-momentum. Az egyik term egyúttal egyetlen nívót (szintet) jelent: 2^1P_1 , a másik azonban három nívót: 2^3P_0 , 2^3P_1 és 2^3P_2 . Ha az egyes nívók $2J + 1$ -szeres degenerációját összeadjuk, megkapjuk az összesen 12 állapotot. Az azonos konfigurációhoz tartozó különböző termek, finomabb felbontásban pedig az egyes nívók közötti energiakülönbségek okára később még visszatérünk (Hund-szabályok). Végül pedig: egy adott atomi nívóhoz tartozó állapotoknak a mágneses kvantumszám szerinti degenerációja külső mágneses tér hatására megszűnik (Zeeman-felhasadás).

3. Mágneses momentumok

Az atomok többfajta mágneses momentummal rendelkezhetnek, ami egyrészt - a belső kölcsönhatásokon keresztül - az energianívók további felhasadásához vezet (a spin-pálya kölcsönhatás a finomszerkezetet eredményezi, míg a magmágneses momentummal való kölcsönhatás a hiperfinom szerkezetet), másrészt az atomi mágneses momentum(ok) külső mágneses térrel való kölcsönhatása(i) az energianívók további felhasadását eredményezi(k) (Zeeman-effektus).

Az atomok mágneses momentuma három komponensből adódik: az elektronok magkörüli pályamozgásából, valamint az elektronspin továbbá a magspin mágneses momentumaiból. Mindhárom komponens megadható a megfelelő impulzusmomentum-vektorral. (Itt \vec{L} , \vec{S} , \vec{J} és \vec{I} a \hbar egységekben mért, dimenziótlan impulzusmomentumokat jelöli.)

Az elektron pálya-impulzusmomentumával (\vec{L}) kapcsolatos mágneses momentum a következő alakban adható meg:

$$\vec{\mu}_L = -g_L \mu_B \vec{L}. \quad (2)$$

Itt $\mu_B = e\hbar/2m_e \approx 9,2740 \cdot 10^{-24}$ J/T, az ún. Bohr-magneton, m_e az elektron tömege,

$g_L = 1$ az elektron pályamozgáshoz tartozó g-faktora. (A negatív előjel az elektron negatív töltése miatt van.)

Az elektronspinhez (\vec{S}) tartozó mágneses momentum:

$$\vec{\mu}_S = -g_S \mu_B \vec{S}. \quad (3)$$

Itt $g_S \approx 2$ az elektronspin g-faktora. A pontosabb spektroszkópiai érték: $g_S = 2,00232\dots$ (A Dirac-egyenlet szerinti egzaktul 2-től való eltérésnek sugárzáselméleti oka van.)

A magspinhez (\vec{I}) tartozó mágneses momentum:

$$\vec{\mu}_I = g_I \mu_N \vec{I}. \quad (4)$$

Itt $\mu_N = e\hbar/2m_p \approx 5,0508 \cdot 10^{-27}$ J/T, az ún. mag-magneton, m_p a proton tömege, g_I az atommag g-faktora, ami általában egységnyi nagyságrendű.

4. Durva szerkezet, Hund-szabályok

Az atomi energiaszintek legjelentősebb, ún. durva szerkezetét az elektronok mozgási energiája valamint az atommaggal illetve egymással való (vonzó illetve taszító) Coulomb-kölcsönhatása szabja meg.

Egyetlen elektront tartalmazó (hidrogénszerű) atomokra, ionokra (H, He⁺, Li⁺⁺, Be⁺⁺⁺ ...) csak az atommag vonzó hatása érvényesül. Ilyenkor – nemrelativisztikus közelítésben – az egyes termek csak a főkvantumszámtól függenek. (Az, hogy egy kötött állapotban lévő elektron energia-sajátértékei nem függenek a pálya-impulzusmomentumtól, az $1/r$ -es potenciál sajátossága.) Az egyes termek már a Bohr-modellből helyesen adódnak:

$$T_n^0 = \frac{E_n^0}{hc} = -R_M \frac{Z^2}{n^2}, \quad (5)$$

ahol R_M az M magtömeghez, ill. R_∞ a végtelen nagy magtömeghez tartozó Rydberg-állandó:

$$R_M = R_\infty \cdot \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}} \quad (6a)$$

$$R_\infty = \frac{1}{hc} \cdot \frac{m_e e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2}, \quad (6b)$$

és Z a rendszám, $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c)$ pedig a finomszerkezeti állandó.

Az egyelektronos atomokra vonatkozó 5 képlet relativisztikus korrekcióival lejjebb külön foglalkozunk. Előbb azonban a többelektronos atomokban föllépő sokkal jelentősebb hatásokat vesszük számba.

Először is: az egyelektron-állapotok l szerinti degenerációja megszűnik, ha több elektron van az atomban. Más szóval: adott héjhoz tartozó alhéjak energiája különböző.

Ennek oka elsősorban az atommag elektromos terének a többi elektron általi árnyékolása, ami annál jelentősebb, minél távolabb kerül a kiszemelt elektron a magtól. A mag közelében való megtalálási valószínűsége ugyanis annál kisebb, minél nagyobb a pályamomentuma. (Egyre jobban „kiszorul” a centrifugális hatás miatt.) Adott n főkvantumszám mellett tehát az egyelektron-energia mélyül csökkenő l kvantumszámmal. Nátriumra pl. a legkülső elektronnak $3s$ állapotban mintegy $2,1$ eV-tal mélyebb az energiája, mint a $3p$ állapotban. A kettő közti átmenet ($3^2P \rightarrow 3^2S$) adja a Na színeképében legerősebb, sárga színű, ún. D-vonalat ≈ 589 nm-nél.

Kölcsönhatásmentes elektronokra egy adott konfigurációhoz tartozó minden egyes term energiája azonos lenne, függetlenül a természet jellemző spin- illetve pályamomentum értékétől. Valójában az adott konfigurációhoz tartozó különböző termek nem degeneráltak, és ez megjelenik a spektrumvonalak durva szerkezetében. Sőt, ha egy adott termhez több különböző J eredő impulzusmomentum tartozik, akkor ezek degenerációja is megszűnik. Mivel ez utóbbi felhasadás az előzőhöz képest kisebb mértékű, ez adja a spektrumvonalak ún. finomszerkezetét. Az adott konfigurációhoz tartozó különböző nívók energiájának sorrendjére vonatkozik a három empirikus, ún. Hund-szabály. Hangsúlyozzuk, hogy ezek nem szigorúan megalapozottak, de az alapállapot meghatározására jól használhatók. A gerjesztett állapotok sorrendjére is gyakran jól működnek, de nem mindig, ezért óvatosan kell bánni velük.

A három Hund-szabály, csökkenő erősséggel:

$S=\max.$ szabály) A legmélyebb energiájú szint multiplicitása (eredő spinje) *maximális*. Hangsúlyozandó, hogy ez NEM a spinek közötti valamilyen közvetlen kölcsönhatás eredménye, hanem a Pauli-elv következménye. A szabály mögött az áll, hogy ilyenkor a sokelektron-állapot szimmetrikus a spinváltozókra, tehát antiszimmetrikus kell legyen a térbeli változókra, hogy a teljes hullámfüggvény antiszimmetrikus legyen a részecske-cserére (Pauli-elv). Ez azt jelenti, hogy a térbeli antiszimmetria miatt az elektronok azonos helyen való tartózkodásának nulla a valószínűsége, az elektronok maximálisan elkerülik egymást. Az egyszerű magyarázat szerint emiatt csökken az elektronok közötti Coulomb-taszítás. Valójában ennél még fontosabb, hogy az elektronok egymást elkerülve mindnyájan kicsit közelebb kerülhetnek az őket vonzó atommaghoz úgy, hogy közben a köztük lévő taszítás nem nő meg túlságosan.

$L=\max.$ szabály) Adott multiplicitás mellett a legnagyobb pályamomentumú állapot energiája a legmélyebb, Ez kvalitatívan úgy szemléltethető, hogy az azonos irányban keringő elektronok jobban távol tudják tartani egymástól magukat, mint az ellenkező irányban keringők, amelyek minden körbemenetelnél kétszer is „találkoznak”.

$J=\min./\max.$ szabály) Adott S és L mellett energetikailag az a legkedvezőbb, ha minimális az eredő teljes perdület (J) – amennyiben az adott atomi alhéj nem több mint feléig van betöltve. Felénél jobban betöltött alhéjra pedig J maximális kell legyen, más szóval a zárt alhéjhoz „hiányzó” teljes impulzusmomentum legyen minimális. (Emlékeztetőül: J lehetséges értékei $|L - S|$ és $L + S$ között változnak, egyesével.) Ennek a szabálynak a hátterében a spin-pálya kölcsönhatás áll, amiről a következő pontban lesz

szó.

Nézzük mindezt a szénatom példáján! A szénatom alapállapotú konfigurációja: $1s^2 2s^2 2p^2$. A legkülső, 2p alhéjon a két elektron összesen $(6 \cdot 5)/2 = 15$ -féleképpen helyezhető el. Ennek a 15 atomi állapotnak az energia szerinti felhasadása: $2^3P_0 < 2^3P_1 < 2^3P_2 < 2^1D_2 < 2^1S_0$. Az első Hund-szabály szerint a triplett term mélyebben van a két szinglett termnél (az utóbbiakat nívóknak is hívhatjuk). A második Hund-szabály szerint a szinglett termek közül a D mélyebben van, mint az S. Végül, a harmadik Hund-szabály szerint a triplett term fölhasad három nívóra, melyek közül a $J=0$ a legmélyebb energiájú.

5. Finomszerkezet, spin-pálya kölcsönhatás

A spin-pálya kölcsönhatás egy relativisztikus korrekció, még hozzá talán a legfontosabb. A legkisebb rendszámú elemeknél ugyan még összemérhető vele a másik relativisztikus korrekció, a kinetikus energia $p^2/2m$ -es képletének módosítása – ahogy arra a H-atomnál majd utalunk. Azonban a spin-pálya kölcsönhatás erőssége a rendszám negyedik hatványával nő, tehát – szinte csak a H-atom kivételével – döntő mértékben ez határozza meg az energiaszintek finomszerkezetét.

Tulajdonképpen magának a spinnek a léte a legjelentősebb, és még álló elektronra sem elhanyagolható relativisztikus korrekció! Az elektront relativisztikusan helyesen leíró Dirac-egyenletből következő spint, mint diszkrét változót, semmiképpen nem hagyhatjuk el. A spinnek az energiaszintekre való – a Pauli-elven keresztüli áttételes – hatását a Hund-szabályoknál már tárgyaltuk.

A spin-pálya kölcsönhatás – a Dirac-egyenlet egy finomabb következményeként – azt a tényt írja le, hogy egy elektron spin- és térbeli változói nem teljesen függetlenek. A fizikai lényeg azonban a Dirac-egyenlet nélkül is megérthető. A spin-pálya kölcsönhatás eredete szemléletesen: a \vec{v} sebességgel mozgó elektron az atommag (centrális) elektromos tere ($\vec{E} \propto \vec{r}/r^3$) részben ($\vec{v} \times \vec{E}$ -vel arányosan) mágneses térnek érzi ($\vec{B}_b \propto \vec{v} \times \vec{E} \propto \vec{v} \times \vec{r} \propto \vec{L}$). Az elektron \vec{S} spinjével arányos $\vec{\mu}_S$ mágneses dipólusmomentumnak ebben a belső \vec{B}_b mágneses térben

$$-\vec{\mu}_S \vec{B}_b \propto \vec{S}(\vec{v} \times \vec{E}) \propto \vec{S}(\vec{v} \times \vec{r}) \propto \vec{S}\vec{L} = \xi(r)\vec{S}\vec{L} \quad (7)$$

energiája van.

Példa: számítsuk ki azt az átlagos belső mágneses teret, amely $2 \cdot 10^{-4}$ eV spin-pálya kölcsönhatási energiát eredményez egy elektronra!

A 7 képletben ki nem írt konstansokat tartalmazó $\xi(r)$ -t az elektron térbeli hullámfüggvényével kiátlagolva a következő alakra jutunk:

$$K_{SO} = \lambda \vec{L}\vec{S}. \quad (8)$$

Tekintve, hogy a mag elektromos tere a Z rendszámmal arányos, valamint $\frac{1}{r^3}$ várható értéke Z^3 -nel arányos, összességében a λ spin-pálya csatolási állandó értéke a rendszám

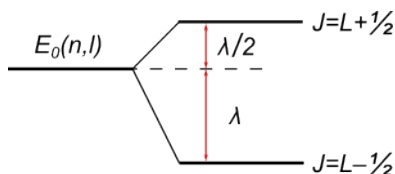
negyedik hatványával nő:

$$\lambda \propto Z^4. \quad (9)$$

A finomszerkezet ezek után könnyen megérthető. A spin-pálya kölcsönhatás következtében nem mindegy, hogy az elektron spinje (\vec{S}) és pályamomentuma (\vec{L}) hogy áll egymáshoz képest, más szóval mekkora az eredő impulzusmomentum ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$):

$$\lambda \vec{L} \vec{S} = \frac{\lambda}{2} \left((\vec{L} + \vec{S})^2 - \vec{L} \vec{L} - \vec{S} \vec{S} \right) = \frac{\lambda}{2} ((J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))). \quad (10)$$

Például $L = 1$ és $S = 1/2$ esetén az eredetileg degenerált term fölhasad két szintre, az 1. ábrán látható módon. Ez eredményezi pl. az alkáliatomok spektrumában megfigyelhető jellegzetes dubletteket. A nátrium D-vonala így módon – elegendő felbontás esetén – két közeli vonalra hasad föl: D_1 (589,593 nm) és D_2 (588,9963 nm).



1. ábra. A spin-pálya kölcsönhatás okozta finom felhasadás

λ rendszámfüggése (lásd 9) alapján érthető, hogy míg a nátrium sárga dublettjében a vonalak között csupán 0,6 nm a hullámhosszkülönbség, addig a nagyobb rendszámú cézium finomszerkezeti felhasadása sokkal nagyobb: 42,2 nm.

Egy atom energiaszintjeinek ábráját, berajzolva a megengedett átmeneteket is, a hozzájuk tartozó hullámhossz-értékekkel együtt Grotrian-diagramnak nevezzük. Ilyenekkel lehet találkozni „A hidrogén és az alkáliatomok optikai színeképek vizsgálata” c. mérésnél.

A megengedett optikai átmenetekre vonatkozó kiválasztási szabályok:

$$\Delta S = 0 \quad (11a)$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (11b)$$

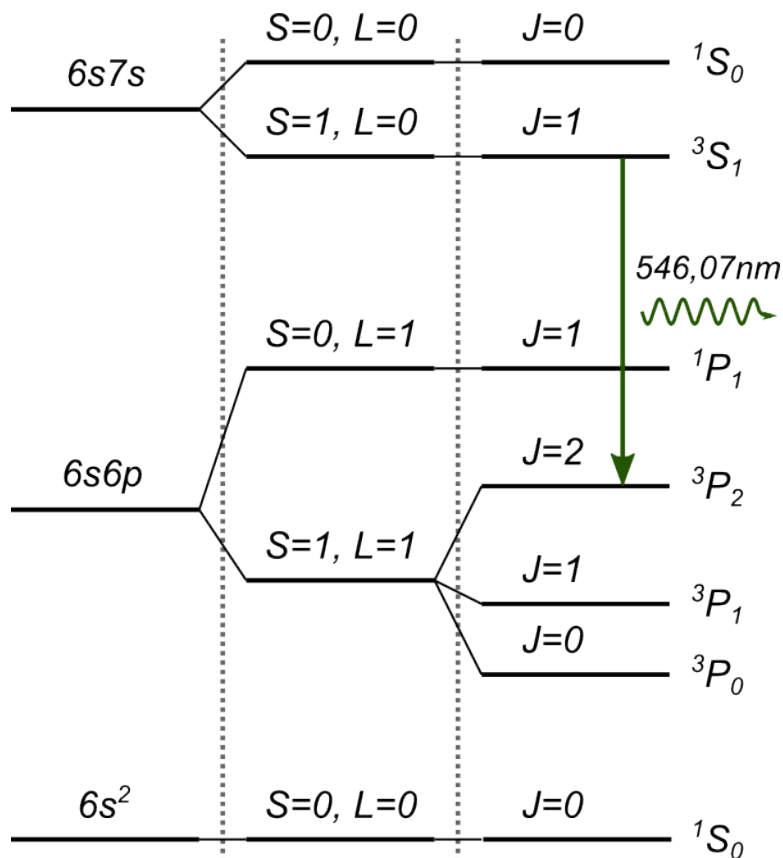
$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (11c)$$

$$(\text{de a } J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ tiltott}) \quad (11d)$$

A termjelölésekkel kapcsolatban eddig leírtak szigorúan véve csak addig alkalmazhatók, amíg az egyes elektronok spin-pálya kölcsönhatása ($\lambda_i \cdot l_i s_i$) sokkal kisebb, mint a durva szerkezetet meghatározó egyéb kölcsönhatások. Ebben az esetben van jól definiált értelme eredő pályamomentumnak ($\vec{L} = \sum \vec{l}_i$) illetve eredő spin-momentumnak ($\vec{S} = \sum \vec{s}_i$) beszélni.

Az eredő teljes impulzusmomentum ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) pedig ezekből tevődik össze, a jól ismert vektormodell keretein belül. Ez az ún. LS-csatolás (Russel–Saunders-csatolás). A másik végtet az, amikor az egyes elektronok spin-pálya csatolása nagyon nagy. Ilyenkor előbb az egyedi pálya- és spin-momentumok csatolódnak össze ($\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$), a teljes impulzusmomentum pedig ezek eredője ($\vec{J} = \sum \vec{j}_i$). Ez az ún. jj -csatolás.

Valójában még az olyan nagy rendszámú atomokban, mint a Hg vagy az Pb sem teljesülnek maradéktalanul a jj -csatolás feltételei, hanem még ezek is a két végtet közé esnek. A gyakorlatban ilyenkor is az LS-csatolásnak megfelelő termjelöléseket használjuk. Egyetlen fontos következménye van annak, hogy a pálya- és spin-momentumok erősen összecsatolódnak: a 11a kiválasztási szabályok nem teljesülnek szigorúan. A Hg-ra pl. az LS-csatolásban szigorúan tiltott szinglett-triplett átmenetek ($\Delta S \neq 0$) is megjelennek, sőt kifejezetten erősek. A higanygőzlámpa színekében a legerősebb vonal az UV-tartományba esik (253,7 nm), és formálisan (az LS-jelölésben) egy $6s6p \ ^3P_1 \rightarrow 6s^2 \ ^1S_0$ multiplicitás-váltó átmenetként írható le.



2. ábra. A Hg két külső elektronjának alsó energianívói

A Hg-atom alapállapotú konfigurációja: $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10} 6s^2$. Az alsó energiaszinteket a 6s alhéjon lévő két legkülső elektron gerjesztései szabják meg, ezt szemlélteti a 2. ábra. (Vegyük észre, hogy az egyes konfigurációkhoz tartozó nívók energia-sorrendje megfelel a Hund-szabályoknak!)

Néhány atom jellegzetes spektrumvonalait és a hozzá tartozó nívókat az 1. táblázat tartalmazza.

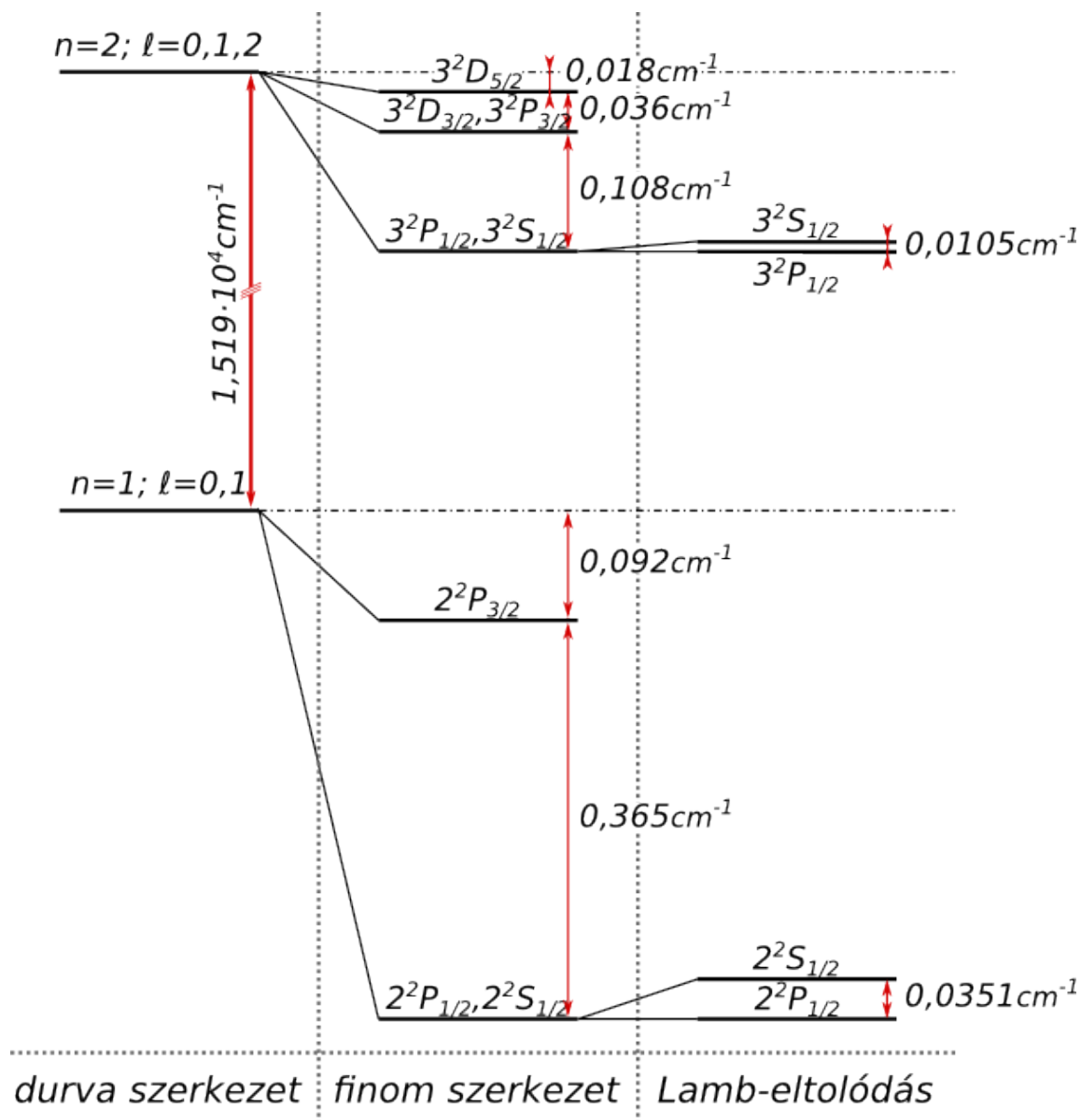
Elem	Vonal (nm)	Átmenetek				
Na	589,59 (D ₁)	3s	² S _{1/2}	-	3p	² P _{1/2}
	588,99 (D ₂)		² S _{1/2}	-		² P _{3/2}
Rb	794,7 (D ₁)	5s	² S _{1/2}	-	5p	² P _{1/2}
	780,8 (D ₂)		² S _{1/2}	-		² P _{3/2}
Cd	643,85	5s5p	¹ P ₁	-	5s5d	¹ D ₂
	508,58		³ P ₂	-	5s6s	³ S ₁
	479,99		³ P ₁	-		³ S ₁
	467,82		³ P ₀	-		³ S ₁
Hg	578,97	6s6p	¹ P ₁	-	6s6d	³ D ₁
	576,96		¹ P ₁	-		³ D ₂
	546,07		³ P ₂	-	6s7s	³ S ₁
	491,60		¹ P ₁	-	6s8s	¹ S ₀
	435,84		³ P ₁	-	6s7s	³ S ₁
	434,36		¹ P ₁	-	6s7d	³ D ₁
	433,92		¹ P ₁	-		³ D ₂
	410,81		¹ P ₁	-	6s9s	¹ S ₀
	407,78		³ P ₁	-	6s7s	¹ S ₀
	404,66		³ P ₀	-		³ S ₁

1. táblázat. Néhány atom jellegzetes spektrumvonalai.

Történeti okokból még röviden kitérünk a hidrogénatom finomszerkezetének néhány jellegzetességére. A spektroszkópiában talán a Balmer-sorozat vörös, H_α ($n = 3 \rightarrow n = 2$ átmenet, 656,3 nm) vonalát tanulmányozták a legrészletesebben. A Dirac-egyenlet segítségével minden relativisztikus korrekciót (spin-pálya kölcsönhatás, mozgási energia ill. impulzus relativisztikus kezelése) egzaktul figyelembe lehet venni. Eredményül a következő adódik hidrogénre, illetve egyelektronos, hidrogénszerű ionokra:

$$T_{n,j} = \frac{E_{n,j}}{hc} = \frac{E_n^0}{hc} \left(1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right), \quad (12)$$

ahol E_n^0 a nemrelativisztikus eredmény (lásd 5). A korrekció tehát az $\alpha \approx 1/137$ finomszerkezeti állandó négyzetével arányos. Az $n=2$ ill. $n=3$ főkvantumszámú nívók nemrelativisztikus durva szerkezetét, illetve azok relativisztikus finom felhasadását mutatja a 3. ábra. (Mivel csak egyetlen elektronnal van szó, használhatnánk a kisbetűket is, mégis maradtunk az atomi állapotokra szokásos nagybetűs jelöléseknél.)



3. ábra. A hidrogén $n = 2$ és $n = 3$ nívóinak durva (a) illetve finom (b) szerkezete, valamint a Lamb-eltolódás az alsó nívóra (c).

A 12 képlet szerint az azonos j -hez, de különböző l -hez tartozó nívók elfajultak (ld. 3b). Lamb és Retherford (1947) azonban kísérletileg kimutatták, hogy a $2^2S_{1/2}$ és a $2^2P_{1/2}$ nívók hidrogénnél 1058 MHz frekvenciával elkülönülnek (ld. 3c). Ez a Lamb-eltolódás (Lamb-shift), amely a kvantumelektrodinamika kidolgozásához vezetett. A Lamb-eltolódás az elektromágneses mező zérusponti energiájának fluktuációjával kapcsolatos. Az l szerinti elfajulás más nívóknál is megszűnik, de a felhasadás sokkal kisebb.

6. A Zeeman-effektus

Zeeman a XIX. század végén felfedezte, hogy mágneses térben egyes spektrumvonalak több vonalra hasadnak fel. A felhasadt vonalak az eredetihez képest szimmetrikusan helyezkednek el. A felfedezéséskor normális Zeeman-effektusnak nevezték el, amikor a felhasadt vonalak száma három. Ezt az esetet ugyanis Zeeman és Lorentz a klasszikus fizikán belül értelmezni tudta, beleértve a vonalak polarizációs tulajdonságait is. A felfedezésre és magyarázatára közösen kapták a második fizikai Nobel-díjat 1902-ben. Normális Zeeman-effektus pl. a Cd 643,85 nm-es vörös vonalának felhasadása. Ezzel szemben anomális Zeeman-effektusnak hívjuk, ha a felhasadt vonalak száma több mint három. Ilyen pl. a Na D-vonalainak felhasadása. Utóbb kiderült, hogy a normális effektus a ritkább, az anomális effektus a gyakoribb. Az anomálisnak elnevezett esetben a komplikációt az okozza, hogy az atomnak kétfajta impulzusmomentuma lehet, és a kettőhöz nem egyforma súllyal társul mágneses momentum (v.ö. 2-t és 3-t).

A Zeeman-felhasadás oka az atomi mágneses momentumok és a külső mágneses tér kölcsönhatása, mely az alábbi járulékot adja a Hamilton-operátorhoz:

$$K_Z = -(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S)\vec{B} = \mu_B(g_L\vec{L} + g_S\vec{S})\vec{B} = \mu_B(\vec{L} + 2\vec{S})\vec{B}. \quad (13)$$

(Itt felhasználtuk, hogy $g_L = 1$ és $g_S = 2$.)

A helyzet egyszerű abban az extrém esetben, ha a mágneses tér olyan nagy, hogy a Zeeman-kölcsönhatás jóval erősebb, mint a spin-pálya kölcsönhatás. Ekkor a pályamomentum és a spin szétcsatolódnak, az állapotok külön-külön jellemezhetők az m_L és m_S kvantumszámokkal, az energianívók Zeeman-kölcsönhatás miatti felhasadása pedig:

$$E(B) = E_0 + \mu_B B(m_L + 2m_S). \quad (14)$$

(E_0 jelöli a zérus külső mágneses térben érvényes energiát, továbbá a z -tengelyt a külső mágneses tér irányába vesszük.) Ezt az esetet úgy tekinthetjük, mint az \vec{L} és \vec{S} külön-külön precesszióját a \vec{B} külső mágneses tér körül. Ez az ún. Paschen-Bach-effektus, eléréséhez azonban rendkívül nagy (10–100 T) mágneses tér szükséges.

Nem extrém nagy (legfeljebb néhány tesla) tereknél a spin-pálya csatolás erősebb a Zeeman-kölcsönhatásnál. Az \vec{L} és \vec{S} a \vec{J} körül precesszál, míg a külső mágneses térrel

való kölcsönhatás a \vec{J} precessiójához vezet \vec{B} körül. A 13 kölcsönhatásban egy, a \vec{B} irányába vett átlagos mágneses momentumot kell meghatározni:

$$\langle \mu_J \rangle = \mu_L \cos \Theta_{LJ} + \mu_S \cos \Theta_{SJ}, \quad (15)$$

ahol pl. Θ_{LJ} az \vec{L} és \vec{J} közötti szöveget jelöli. A Zeeman-energia:

$$E_Z = - \langle \mu_J \rangle B \cos \Theta_{JB}. \quad (16)$$

A fenti egyenletben szereplő cos-függvények az alábbi kifejezésekkel számolhatók:

$$\cos \Theta_{JB} = \frac{J_z}{J}, \quad \cos \Theta_{LJ} = \frac{\vec{L} \cdot \vec{J}}{LJ}, \quad \cos \Theta_{SJ} = \frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{SJ}. \quad (17)$$

A skalárszorzatok meghatározásához néhány kvantummechanikai összefüggést kell alkalmazni. Így $\vec{L} \cdot \vec{J} = \vec{L}(\vec{L} + \vec{S}) = \hat{L}^2 + \vec{L} \cdot \vec{S}$ és $\hat{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}$, továbbá $\hat{J}^2 = J(J+1)$.

Példa: Számítsuk ki a fentiek szerint a (17) képletben szereplő mennyiségeket, majd igazoljuk az alábbi (18) és (19) összefüggéseket!

Végül, mágneses térben az energianívókat az alábbi kifejezéssel adhatjuk meg:

$$E(B) = E_0 + \mu_B B \cdot g_J m_J, \quad (18)$$

ahol g_J a Landé-faktor:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (19)$$

A felhasadáson kívül szükség van még a kiválasztási szabályokra is. A 11a szabályokon kívül még egy további szabályt kell figyelembe venni:

$$\Delta m_J = 0, \pm 1 \quad (20a)$$

$$(\text{de } m_J = 0 \rightarrow m_J = 0 \text{ tiltott, ha } \Delta J = 0). \quad (20b)$$

A $\Delta m_J = 0$ komponensek a mágneses térrel párhuzamosan polarizáltak és π -komponensnek nevezik, míg a $\Delta m_J = \pm 1$ komponensek a mágneses térre merőlegesen polarizáltak és σ -komponensnek nevezik. A mágneses térre merőleges megfigyelési irány esetén valamennyi komponens megfigyelhető, és a vonalak mind lineárisan polarizáltak. A mágneses térrel párhuzamos megfigyelési irány esetén csak a σ -komponensek figyelhetők meg, polarizációjuk cirkuláris.

A Zeeman-vonalak relatív intenzitásai a térre merőleges megfigyelésnél [1]:

a $J \rightarrow J - 1$ átmenetekre:

$$m_J \rightarrow m_J \pm 1 \quad I = a(J \mp m_J - 1)(J \mp m_J) \quad (21a)$$

$$m_J \rightarrow m_J \quad I = 4a(J + m_J)(J - m_J) \quad (21b)$$

a $J \rightarrow J$ átmenetekre:

$$m_J \rightarrow m_J \pm 1 \quad I = b(J \pm m_J + 1)(J \mp m_J) \quad (22a)$$

$$m_J \rightarrow m_J \quad I = 4bm_J^2 \quad (22b)$$

ahol a és b határozatlan állandók. A 21a egyenlet a $J \rightarrow J + 1$ átmenetekre is alkalmazható annak figyelembevételével, hogy az a $J \rightarrow J - 1$ átmenetek fordítottja és a mikrofolyamatok reverzibilisek.

Ezek után a nátrium D-vonalainak Zeeman-felhasadását a 4. ábra szemlélteti a mágneses térre merőleges megfigyelési irány esetén.

Példa: Számolással kövessük a nátrium D-vonalainak Zeeman-felhasadását!

Példa: Határozzuk meg a Hg-atom 546,07 nm-es zöld vonalának (lásd 2. ábra) Zeeman-felhasadását, a polarizáció és az intenzitás-viszonyok figyelembevételével! (Ez a példa kötelező a Zeeman-effektust mérő hallgatók részére.)

Példa: Határozzuk meg a Cd-atom 643,85 nm-es vörös vonalának (lásd 1. táblázat) Zeeman-felhasadását!

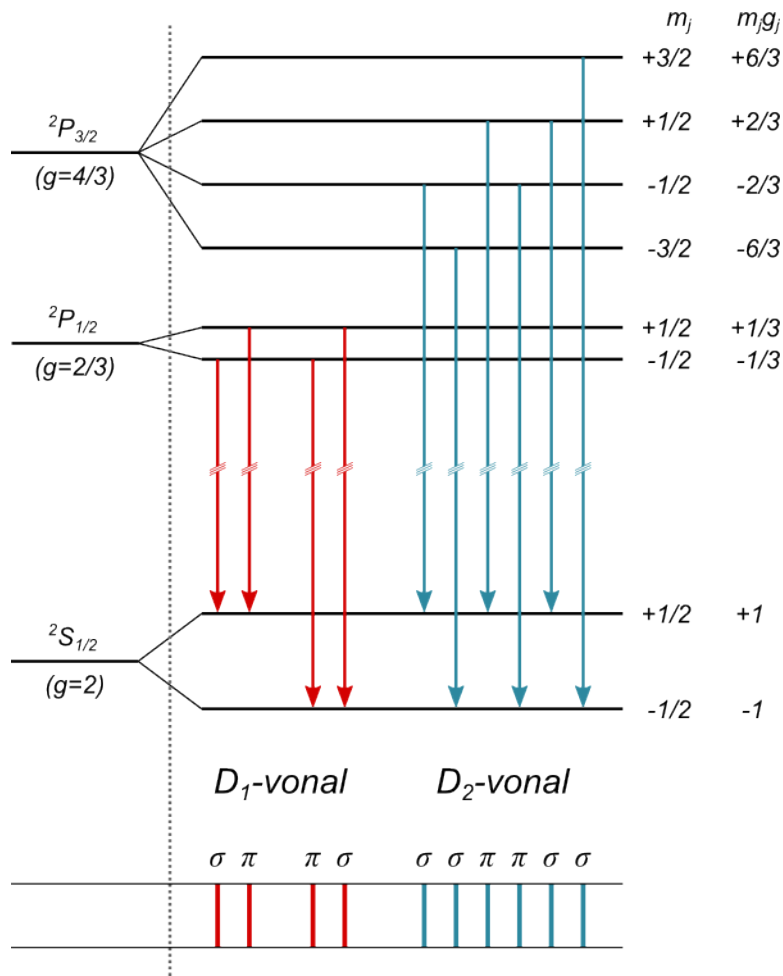
7. A hiperfinom kölcsönhatás

Egyes spektrumvonalak nagy felbontásban ($10^{-3} - 1 \text{ cm}^{-1}$) igen finom (ún. hiperfinom) szerkezettel rendelkeznek. Pauli ezt a hiperfinom szerkezetet a magspinhez járuló mágneses momentummal hozta kapcsolatba. A mágneses momentum kölcsönhat az elektronok által a mag helyén keltett mágneses térrel és ez vezet a hiperfinom felhasadáshoz. Itt röviden kitérünk a hiperfinom kölcsönhatással kapcsolatos néhány kérdésre (pl. Zeeman-effektus hiperfinom felhasadásnál), de a problémakör mélyebb megismeréséhez feltétlenül az irodalomra kell hagyatkoznunk.

Hasonlóan a spin-pálya kölcsönhatáshoz (ld. (8) egyenletet), a hiperfinom kölcsönhatás a következő alakban írható:

$$K_{hf} = A_J \vec{J} \cdot \vec{I}, \quad (23)$$

ahol A_J a hiperfinom kölcsönhatási állandó, \vec{J} és \vec{I} pedig az elektronfelhő eredő impulzusmomentuma, illetve a mag spinje. A hiperfinom kölcsönhatásban a legnagyobb járulékot az s-elektronok adják, mert egyedül nekik nem nulla a mag helyén való megtalálási valószínűségük. Ezt az izotrop részt Fermi-féle kontakt-kölcsönhatásnak hívjuk.



4. ábra. A nátrium D-vonalainak Zeeman-felhasadása.

A nem nulla pálya-impulzusmomentumú elektronok dipól-dipól jellegű járuléka anizotróppá teszi a hiperfinom kölcsönhatást. Mivel azonban ez a járulék sokkal kisebb a kontakt-kölcsönhatásnál, ezért a továbbiakban nem foglalkozunk A_J anizotropiájával.

A 23 kölcsönhatás az \vec{I} és \vec{J} precessziójához vezet az eredő $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ teljes impulzusmomentum körül és az adott E_J energiájú (de m_J szerint elfajult) energianívó hiperfinom felhasadását (E_F) eredményezi:

$$E_F = E_J + \frac{1}{2} A_J [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]. \quad (24)$$

Itt F és I a megfelelő impulzusmomentum kvantumszámok, hasonlóan J -hez. Így az adott nívó $2J+1$ (ha $I \geq J$), illetve $2I+1$ (ha $J \geq I$) hiperfinom nívóra hasad fel. Analógia vonható a finom és a hiperfinom felhasadás között, ha az (L, S, J) kvantumszá-

mokat a (J, I, F) kvantumszámoknak feleltetjük meg. Pl. a Rb-atom alapállapota két hiperfinom szintre hasad, melyek között az energiakülönbség a (24) egyenlet alapján:

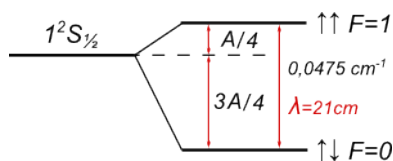
$$\Delta E = A_J \left(I + \frac{1}{2} \right) = h\nu_0. \quad (25)$$

A gerjesztett állapotok hiperfinom felhasadása sokkal kisebb. A Rb-izotópokra néhány adatot a 2. táblázat tartalmaz.

Atom	Gyakoriság (%)	I	g_I	$\nu_0 = \Delta E/h$ (MHz)
^{85}Rb	72,2	5/2	0,541	3036
^{87}Rb	27,8	3/2	1,834	6835

2. táblázat. Hiperfinom felhasadási adatok a Rb alapállapotára.

A hiperfinom felhasadásra a legismertebb, „klasszikus” példa a hidrogén alapállapotának felhasadása, amint azt az 5. ábra mutatja.



5. ábra. A hidrogén (^1H izotóp) alapállapotának hiperfinom szerkezete. A proton és az elektron spinje parallel (triplett) és antiparallel (szinglett) állhat.

Kölcsönhatás nélkül ez az állapot négyszeresen degenerált lenne, hiszen mind az elektron, mind a proton (^1H izotóp atommagja) spinje kétféleképpen állhat. A hiperfinom kölcsönhatás miatt a tripllett parallel és a szinglett antiparallel beállítás energiája nem egyforma. A szinglett állapot van mélyebben, közöttük a különbség éppen A , ami hidrogénre 21 cm^{-1} -nek felel meg.

Külső mágneses tér alkalmazása esetén a hiperfinom vonalak Zeeman-felhasadása figyelhető meg. (Ehhez azonban nagyfelbontású, pl. mágneses rezonancia módszer szükséges. Lásd „Az optikai pumpálás” c. mérést.) Kis mágneses tereknél ($\approx 10^{-4} \text{ T} = 1 \text{ G}$) megmarad az \vec{I} és a \vec{J} erős csatolása. Hasonlóan a (18) egyenlethez, egy E_F energiájú hiperfinom vonal $2F + 1$ (közelítőleg egyenlő távolságban lévő) Zeeman-almívóra hasad fel:

$$E(m_F) = E_F + \mu_B B \cdot g_F m_F. \quad (26)$$

Itt m_F az F mágneses kvantumszáma ($m_F = F, F - 1, \dots, -F$) és

$$g_F \simeq g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}. \quad (27)$$

A g_F kísérleti meghatározásával a magspinre (I) nyerhetünk információt. Vegyük figyelembe, hogy $J = 1/2$ esetén ($F = I \pm 1/2$) a g_F csak előjelben különbözik a két hiperfinom vonalra:

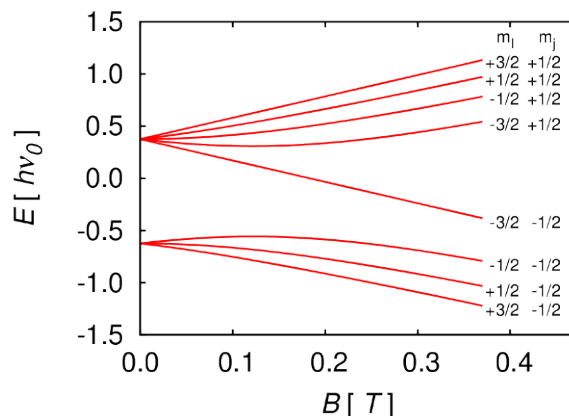
$$g_F(F = I \pm \frac{1}{2}) = \frac{g_J}{(2I+1)}, \quad (28)$$

azaz a Zeeman-felhasadás nagysága azonos egy adott izotóp mindkét hiperfinom vonalára.

Míg a finomszerkezetnél az \vec{L} és \vec{S} szétcsatolódása csak igen erős mágneses tereknél következik be (Paschen–Bach-effektus), addig a hiperfinom szerkezet (melyre $A_J/h \approx 1000$ MHz) Zeeman-felhasadásánál $\approx 0,1$ T mágneses tér már erősnek számít. A $\mu_B B g_J \gg A_J$ nagy mágneses tereknél (hiperfinom Paschen–Bach-effektus) a Zeeman-almívok energiáit az alábbi kifejezés adja meg:

$$E(m_J, m_I) = \mu_B B g_J m_J - \mu_N B g_I m_I + A_J m_J m_I. \quad (29)$$

A (29) egyenlet jobb oldalán az első tag adja a domináló, m_J szerinti felhasadást (a Rb alapállapotában $m_J = \pm 1/2$), míg a harmadik tag az adott almív további $(2I+1)$ -szeres hiperfinom Zeeman-felhasadását (ld. a 6. ábra határesetét nagy B-re).



6. ábra. A Breit–Rabi-egyenlet által adott Zeeman-felhasadás $I = 3/2$ esetén a mágneses tér függvényében (az adott skálán x nulla és 1,5 között változik)

Közbenső mágneses tereknél a probléma lényegesen bonyolultabb. A $J = 1/2$ és tetszőleges I esetén (a hidrogén és az alkálifémek alapállapotai) egzaktul megoldható, és

a megoldást a Breit-Rabi-egyenlet adja meg [2]:

$$E(m_J, m_I) = -\frac{h\nu_0}{2(2I+1)} - \mu_N B g_I m_F \pm \frac{h\nu_0}{2} \left[1 + \frac{4m_F}{2I+1} x + x^2 \right]^{1/2}, \quad (30)$$

ahol $h\nu_0$ a (25) egyenlettel adott hiperfinom felhasadás, $m_F = m_I \pm 1/2$ és a \pm jel az $F = I \pm 1/2$ hiperfinom vonalakra vonatkozik, míg az x paraméter:

$$x = \frac{(g_J \mu_B + g_I \mu_N) B}{h\nu_0}. \quad (31)$$

A (30) egyenlet mágneses tér (ill. x) függését a 6. ábra mutatja a ^{87}Rb izotóp ($I=3/2$) alapállapotának (hiperfinom) Zeeman-felhasadására.

A továbbiakban (a kísérletileg fontos) Zeeman-alnívók közötti energiakülönbség viselkedésével foglalkozunk a mágneses tér és a felbontás függvényében. Kis mágneses tereknél (≈ 1 G) és kisebb felbontásban a Zeeman-alnívók közötti energiakülönbség a (26) és (28) egyenletek alapján:

$$\Delta E = \mu_B B \frac{g_J}{(2I+1)}, \quad (32)$$

mely ugyanaz egy adott izotóp mindkét hiperfinom vonalára. Mint fentebb megjegyeztük, a ΔE mérésével a magspin (I) határozható meg. Kis mágneses tereknél (≤ 5 G) és nagyobb felbontásban a Zeeman-alnívók közötti energiakülönbség már nem egyenlő, megjelenik az F -től való függés. Ezt a (30) egyenlet x -szerinti sorfejtésével (első rendig) láthatjuk:

$$\Delta E(F = I + 1/2) = \frac{B}{2I+1} (\mu_B g_J - \mu_N g_I 2I) \quad (33a)$$

$$\Delta E(F = I - 1/2) = \frac{B}{2I+1} (\mu_B g_J + \mu_N g_I 2I). \quad (33b)$$

Tehát nagyobb felbontásban a hiperfinom alnívókra a Zeeman-felhasadás már különböző. A (33) egyenlet alapján a magmágneses momentum (μ_N) is meghatározható. Példaként a ^{87}Rb izotópra $B = 1$ G térenél a rezonanciafrekvencia ($\Delta E/h$) a (32) egyenletből 700 kHz, míg ez nagyobb felbontásnál a (33) egyenlet alapján két vonalra hasad, melyek 698,8 kHz és 701,65 kHz körül jelennek meg. Nagy felbontásnál (és nagyobb mágneses tereknél) a (30) egyenletet kell figyelembe venni, mely megadja a hiperfinom alnívók $(2F+1)$ -szeres felhasadását.

8. Röntgen-termek

A röntgensugarak felfedezése után két fontos irányban folytatódott a kutatások: kristályszerkezet-vizsgálat és a röntgensugarak spektroszkópiája terén (egyéb fontos alkalmazásokat nem

említve). Hamarosan megállapították, hogy a röntgen-spektrumok egyszerűek és elemről elemre szabályosan változnak („karakterisztikus” röntgensugárzás).

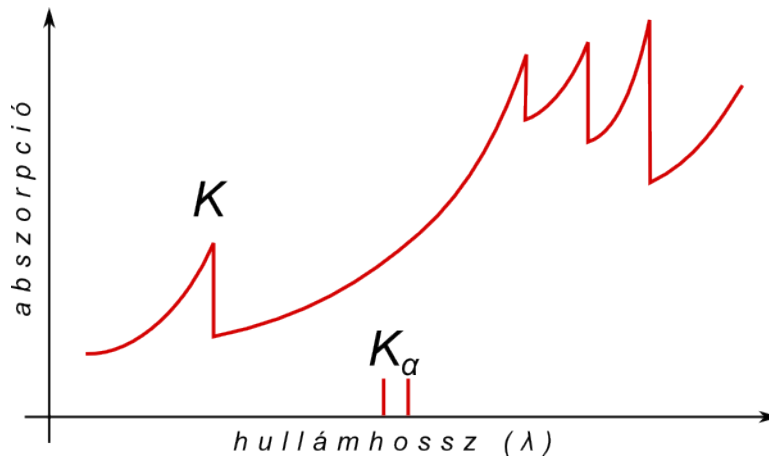
A karakterisztikus röntgensugárzást a belső energianívókról történő gerjesztés utáni sugárzásos átmenet (fluoreszcencia) adja. A röntgen-termséma alapján az egyes röntgen-vonalakat az alapján nevezik el, amely héjra (K, L, ...) történik az átmenet az emisszió során. A legerősebb vonalak rendszerint a K és az L vonalak. (Ezek a legalkalmasabbak elemazonosításra röntgenfluoreszcenciás analízisnél.) Az átmenetek kiválasztási szabályai miatt az erős röntgenvonalak (K_α , K_β , ...) éles kettős vonalak.

Moseley az elemek egész sorát tanulmányozva megállapította, hogy egy adott röntgen-vonal (pl. $K_{\alpha 1}$) frekvenciájának gyöke és az elemek rendszáma (Z) között lineáris összefüggés van. (Ez a Moseley-törvény.) A Moseley-törvény alapján egy fontos következtetés volt, hogy az akkor (1922) ismert elemek közül a $Z=43$, 61, 72, 75, 85, 87 rendszámú elemek „hiányoznak”.

A Moseley-törvény egyszerű magyarázatát már a Bohr-elmélet alapján meg lehetett adni. A hidrogénszerű atomok energianívóihoz (5 egyenlet) hasonlóan, közelítőleg ugyanezen összefüggés érvényes a röntgen-termekre is, azzal a megszorítással, hogy Z helyett $(Z - a)$ -t kell helyettesíteni, ahol „ a ” egy árnyékolási együttható, mely a többi (maghoz közeli) elektron árnyékolási hatását fejezi ki. Az „ a ” együttható a K vonalakra közelítőleg 1, míg a többi vonalakra növekszik. Így pl. a K_α vonalakra kapjuk:

$$\nu_{K_\alpha} = Rc(Z - a)^2(1/1^2 - 1/2^2) = 3/4Rc(Z - a)^2, \quad (34)$$

amely a Moseley-törvény.



7. ábra. Röntgen abszorpció élek

Az abszorpciós röntgen-spektrumok lényeges különbséget mutatnak az (éles) emissziós spektrumokkal szemben. Az abszorpciós spektrum egy sorozat abszorpciós élből áll

(7. ábra). Az abszorpciós él megjelenésének magyarázata a következő: A K él helyénél hosszabb hullámhosszú foton energiája nem elegendő a K héjról gerjeszteni (vagy ionizálni) az ott kötött elektront, így az ilyen energiájú fotonok csak az L, M, . . . héjakat gerjeszthetik. A gerjesztő foton elnyelési valószínűsége az él alatti hullámhosszknál λ^3 -el arányos, ez adja az abszorpciós görbe (7. ábra) alakját az él alatt. (A 7. ábrán a megfelelő karakterisztikus sugárzás relatív helyét is feltüntettük a K_α vonalakra.)

Az abszorpcióban az adott abszorpciós él két oldalán fellépő nagy különbség lehetővé teszi a jó kontrasztú röntgenfelvételek készítését orvosi vagy metallurgiai átvilágításoknál. Az abszorpciós él (hasonlóan a karakterisztikus sugárzáshoz) elemről elemre szabályszerűen változnak, így egy elem egy adott hullámhosszú röntgensugárzást nagyon eltérően abszorbeál. Így pl. orvosi felvételeknél a szöveteket alkotó elemek átlagos rendszáma közel azonos a levegőével, míg a csontok abszorpcióját a nagyobb rendszámú kalcium határozza meg.

9. Ajánlott irodalom

Hivatkozások

- [1] C. Candler: Atomic Spectra, 2nd ed. Van Nostrand, Princeton, 1964
- [2] A. Corney: Atomic and Laser Spectroscopy, Clarendon Press, Oxford, 1977
- [3] L.D. Landau, E.M. Lifsic: Elméleti fizika, Tankönyvkiadó, 1978
- [4] P.W. Atkins: Molecular Quantum Mechanics, 2nd ed. Oxford University Press, Oxford New York, 1983
- [5] Elméleti fizikai példatár 4. kötet, Tankönyvkiadó, 1984
- [6] D.W. Preston, E.R. Dietz: The Art of Experimental Physics, John Wiley and Sons, N.Y., 1991
- [7] H. Haken, H.C. Wolf: The Physics of Atoms and Quanta, 7th ed., Springer Berlin Heidelberg New York, 2005
- [8] Erostyák J. - Kürti J. - Raics P. - Sükösd Cs., Fizika III, Szerk.: Erostyák János és Litz József, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2006