Лекция 18 Атом во внешнем электрическом поле

1. *Сущность эффекта Штарка*
2. *Линейный и квадратичный эффект Штарка*
3. *Структура уровней атома водорода в электрическом поле*

Эффектом Штарка называется явление расщепления спектральных линий атомных систем, помещенных во внешнее электрическое поле. Это явление было открыто Штарком в 1913 году при исследовании спектра атомарного водорода, а первое описание наблюдаемых закономерностей расщепления в спектре водорода дано Эпштейном и Шварцшильдом (1916 г.) в рамках теории Бора. Полученные впоследствии многочисленные экспериментальные проявления эффекта Штарка для различных атомных систем были объяснены в рамках квантовой механики.

Расщепление (и сдвиг) спектральных линий атомных систем, помещенных во внешнее электрическое поле, является следствием расщепления (и смещения) энергетических уровней, обусловленным дополнительной энергией U_ε, приобретаемой атомом в результате воздействия на него этого поля. Гамильтониан атома, помещенного во внешнее электрическое поле, можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}_\varepsilon, \qquad (18.1)$$

где $\hat{H}_0$ – гамильтониан изолированного (не подверженного внешним воздействиям) атома. Зная гамильтониан $\hat{H}$, можно записать уравнение Шрёдингера для атома, находящегося во внешнем электрическом поле напряженностью $\vec{\varepsilon}$, и определить изменение энергии атома.

Если поле $\vec{\varepsilon}$ слабое, то оператор $\hat{U}$ является малой добавкой к $\hat{H}_0$. При этом собственные функции Ψ и собственные значения E оператора $\hat{H}$ мало отличаются от собственных функций Ψ^0 и собственных значений E^0 гамильтониана $\hat{H}_0$ невозмущенного атома. Поэтому их можно найти с применением теории возмущений, решая предварительно уравнение

$$\hat{H}_0\Psi^0 = E^0\Psi^0.$$

Поправка к энергии в первом приближении может быть найдена как значение потенциальной энергии атома, обусловленной воздействием внешнего электрического поля, усреднённое по функциям состояния невозмущённого атома Ψ_k^0:

$$E_k^1 = \int \Psi_k^{0*}\hat{U}\Psi_k^0 dV. \qquad (18.2)$$

Как известно из электродинамики, под действием электрического поля система заряженных частиц приобретает дополнительную энергию. Если в отсутствие внешнего электрического поля электрический дипольный момент системы отличен от нуля (то есть система обладает так называемым «собственным» электрическим дипольным моментом $\vec{P} \neq 0$), то значение дополнительной энергии, приобретаемой системой под действием

электрического поля прямо пропорционально модулю напряженности этого поля ε:

$$U_\varepsilon = -\left(\vec{P}\cdot\vec{\varepsilon}\right). \qquad (18.3)$$

В отличие от магнитного момента, дипольный электрический момент атома не квантуется, и заданное состояние атомной системы характеризуется средним значением дипольного момента. Для атомных систем, имеющих центр симметрии, среднее значение собственного дипольного момента равно нулю. Во внешнем электрическом поле атомная система приобретает *индуцированный* дипольный момент

$$\vec{P}_{инд} = \alpha\vec{\varepsilon}, \qquad (18.4)$$

где α – поляризуемость системы.

Для такой системы, в отличие от систем, обладающих собственным моментом, дополнительная энергия прямо пропорциональна квадрату напряженности электрического поля:

$$U_\varepsilon = -\frac{1}{2}\alpha\varepsilon^2. \qquad (18.5)$$

Так как для свободного атома характерна центральная симметрия, его электрический дипольный момент в отсутствие внешнего поля равен нулю и энергия взаимодействия атома с электрическим полем характеризуется зависимостью (18.5). Вследствие этого типичным для атомов является *квадратичный эффект Штарка*, при котором расщепление и сдвиг уровней энергии и спектральных линий, прямо пропорциональны квадрату напряженности электрического поля.

Квадратичный эффект Штарка происходит в слабом электрическом поле, то есть в поле, в котором дополнительная энергия U_ε мала по сравнению с расстоянием между соседними энергетическими уровнями. При $\varepsilon \approx 10^5$ В/см величина расщепления составляет десятые доли см$^{-1}$. В сильных и промежуточных полях, когда дополнительная энергия U_ε больше или того же порядка величины, что и разность энергий соседних энергетических уровней, может наблюдаться линейный эффект Штарка. Это явление наблюдается для водородоподобных систем и возбужденных уровней сложных атомов. Расщепление при линейном явлении Штарка приблизительно на два порядка превышает соответствующую величину при квадратичном эффекте.

В однородном электрическом поле, обладающем аксиальной симметрией, полный момент атома $\vec{J}$ уже не сохраняется (не является интегралом движения), а инвариантной величиной остается проекция полного момента J_z на ось Z (направление оси симметрии Z совпадает с направлением вектора $\vec{\varepsilon}$).

При квадратичном эффекте Штарка (в электрическом поле), как и при эффекте Зеемана (в магнитном поле), сохраняется физический смысл магнитного квантового числа m_J. При этом в однородном электрическом

поле дополнительная энергия зависит от $|m_J|$ – абсолютного значения магнитного квантового числа. Вследствие этой зависимости происходит расщепление энергетического уровня:

– при заданном целочисленном значении J на $J+1$ подуровней, которым ставятся в соответствие значения $|m_J| = 0, 1, 2, \ldots J$;

– при заданном полуцелом значении J – на $J + 1/2$ подуровней, которым соответствуют значения $|m_J| = 1/2, 3/2, \ldots J$.

В этих условиях поляризуемость атома определяется в соответствии с формулой

$$\alpha = A_k + B_k m_J^2, \tag{18.6}$$

где $A_k = \gamma_k - \frac{2}{3}\beta_k J(J+1)$, γ_k, β_k, B_k – некоторые константы.

С учетом формул (18.5) и (18.6) получим

$$\Delta E_k = -\frac{1}{2}\left(A_k + B_k m_J^2\right)\varepsilon^2. \tag{18.7}$$

Таким образом, под действием электрического поля уровни энергии атома испытывают сдвиг и расщепление, определяемые в соответствии с формулой (18.7). Расщепление происходит, если квантовое число $J > 1/2$. При $J = 0$ и при $J = 1/2$ модуль m_J принимает только одно значение, и имеет место сдвиг уровня, не сопровождаемый его расщеплением.

Структура спектральных линий атома, находящегося в электрическом поле, определяется разрешенными переходами ($\Delta m_J = 0, \pm 1$) между компонентами расщепления исходного и конечного уровней.

Рассмотрим в качестве примера расщепление спектральных линий дублета калия с длинами волн λ = 404,72 нм и λ = 404,41 нм, которые соответствуют переходам между состояниями $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ и $^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ (рисунок 18.1) в слабом электрическом поле (напряженность $E \sim 10^3$ В/см), когда величина смещения энергетического уровня, обусловленного взаимодействием атома с электрическим полем, мала по сравнению с величиной дублетного расщепления уровня ^2P.

Воспользуемся формулой (18.7) для анализа смещения каждого из указанных уровней при соответствующих значениях квантового числа m_J.

Так как величина смещения энергетического уровня атома при квадратичном эффекте Штарка зависит от модуля квантового числа m_J, то уровни $^2P_{1/2}$ и $^2S_{1/2}$ смещаются в направлении меньших энергий, а уровень $^2P_{3/2}$, для которого возможны два разных по модулю значения m_J : $|m_J| = 1/2; 3/2$, – расщепляется на два подуровня, смещённых в направлении меньших энергий от исходного уровня (рисунок 18.1). Вследствие этого в спектре испускания калия спектральная линия с длиной волны λ_1 смещается в длинноволновую область, а спектральная линия с длиной волны λ_2 расщепляется на два компонента, которые также смещены в длинноволновую

область относительно исходной спектральной линии (рисунок 18.1); величина смещения линий прямо пропорциональна ε^2.

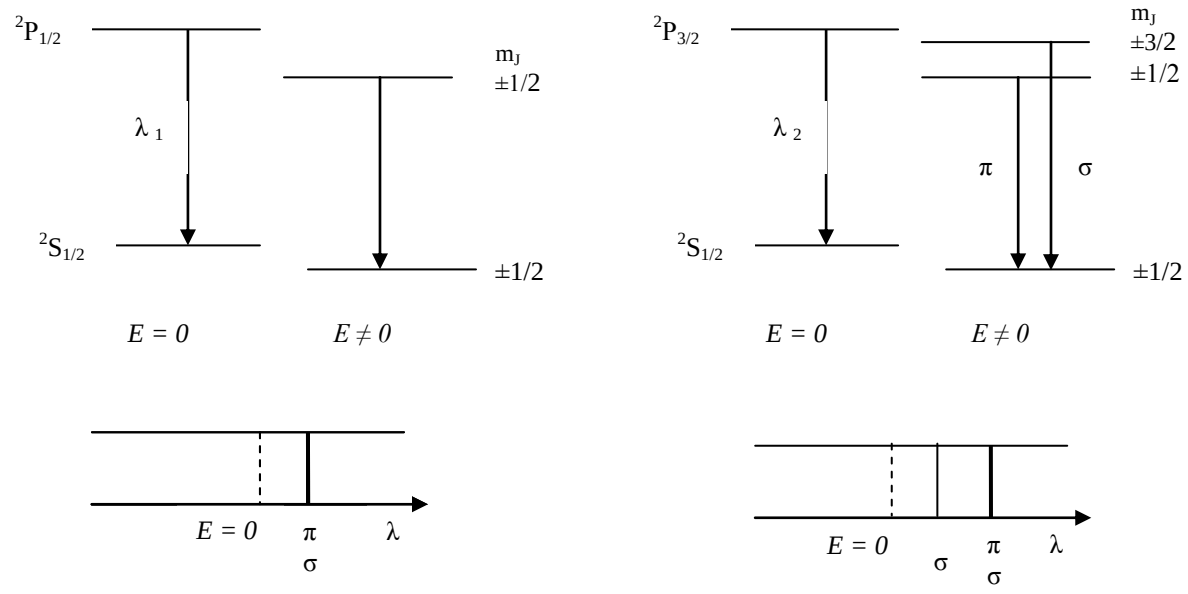

Рисунок 18.1 – Квадратичный эффект Штарка для второго дублета в главной серии атома калия

При переходах между компонентами расщепления уровней выполняются правила отбора: $\Delta m_J = 0, \pm 1$. При этом переходам, при которых $\Delta m_J = 0$, соответствуют π-компоненты с колебаниями электрического вектора вдоль направления вектора напряженности поля. Переходам, при которых $\Delta m_J = \pm 1$, соответствуют σ-компоненты; при наблюдении в направлении, перпендикулярном напряженности электрического поля, они регистрируются как линейно поляризованные перпендикулярно напряженности поля. При наблюдении в направлении, параллельном напряженности поля, σ-компоненты не поляризованы.

На рисунке 18.2 проиллюстрирована зависимость величины смещения спектральных линий от ε^2. Экспериментально наблюдаемые зависимости находятся в хорошем соответствии с результатами теоретических расчетов. Квадратичный эффект Штарка для рассматриваемых здесь линий калия имеет место вплоть до напряженностей электрического поля ε = 100000 В/см. При дальнейшем увеличении напряженности электрического поля величина расщепления энергетических уровней вследствие эффекта Штарка становится одного порядка с величиной дублетного расщепления и эффект Штарка становится линейным. Переход от квадратичного к линейному эффекту Штарка у разных атомов происходит в электрических полях разной напряженности; у гелия линейный эффект Штарка наблюдается при $\varepsilon \geq 28000$ В/см.

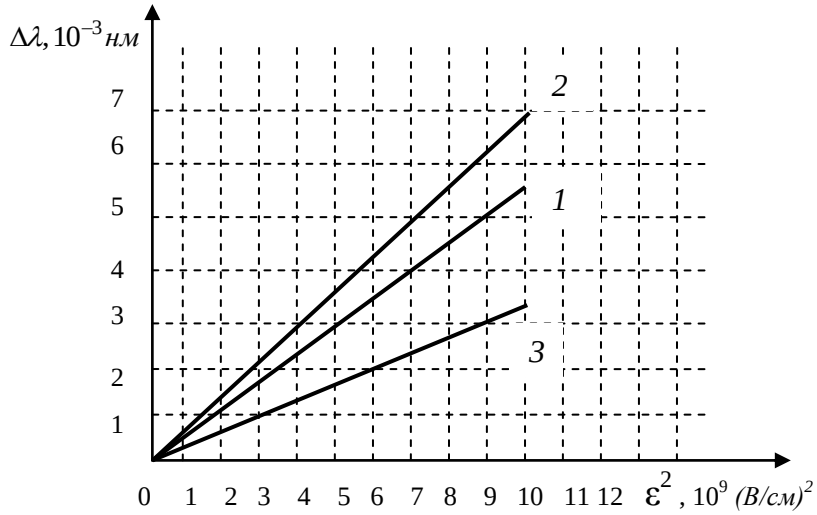

Рисунок 18.2 – Зависимость смещения спектральных линий калия λ_1 = 404,720 нм (1) и λ_2 = 404,414 нм (2, 3) от квадрата напряженности внешнего электрического поля

В отличие от остальных атомов, для которых в слабом поле наблюдается квадратичный эффект Штарка, для атома водорода (и всех водородоподобных ионов) имеет место *линейный эффект Штарка*. Данное отличие объясняется тем, что в отсутствие электрического поля у всех многоэлектронных атомов электрический дипольный момент равен нулю в любом из стационарных состояний, а у водородоподобных атомных систем существуют стационарные состояния, в которых электрический дипольный момент нулю не равен. При этом зависимость энергии, приобретаемой атомом водорода и любой водородоподобной системой под действием электрического поля, линейна по его напряжённости (смотри формулу (18.3)). Функции состояний, в которых атом может иметь собственный электрический дипольный момент, являются суперпозициями функций состояний, характеризуемых одинаковыми значениями квантового числа n при различных значениях орбитального числа l. Понятно, что эти суперпозиции будут соответствовать стационарным состояниям (то есть состояниям с определенной энергией) при условии, что энергия атома зависит только от числа n и не зависит от числа l. Это условие выполняется только при движении электрона в кулоновском поле, то есть в водородоподобных атомах. Вследствие вырождения по l такие состояния нельзя характеризовать набором квантовых чисел, включающим орбитальное число l. Правильным набором квантовых чисел в этом случае является совокупность главного квантового числа $n = 1, 2, 3...$ и так называемых «параболических» квантовых чисел $n_1 = 0, 1, 2, ..., n-1$ и $n_2 = 0, 1, 2, ..., n-1$, которые определяются в результате решения уравнения Шрёдингера в

первом приближении теории возмущений с использованием параболических координат [1]. При этом формула для расчета смещения уровня имеет вид:

$$\Delta E_\varepsilon = A_0 n(n_1 - n_2)\varepsilon, \qquad (18.8)$$

где $A_0 = \frac{3\hbar^2}{2m_e e}$; $n = 1, 2, \ldots$ – главное квантовое число, определяющее значение энергии в отсутствие внешнего электрического поля; n_1 и n_2 – параболические квантовые числа ($n_1 = 0, 1, 2, \ldots, n-1$, $n_2 = 0, 1, 2, \ldots, n-1$), а модуль магнитного квантового числа связан с числами n, n_1 и n_2 посредством соотношения

$$n = n_1 + n_2 + |m| + 1 \qquad (18.9)$$

и принимает значения $|m| = 0, 1, \ldots, n-1$.

Основное состояние атома водорода ($n = 1$, $l = 0$, $m = 0$) не вырождено; при этом в соответствии с формулами (18.8), (18.9) $n_1 = n_2 = m = 0$. Поэтому для атома водорода в основном состоянии $\Delta E_\varepsilon = 0$, то есть линейный эффект Штарка отсутствует.

Вычисляя поправку к энергии атома водорода во втором приближении теории возмущений, можно убедиться, что в основном состоянии для него имеет место квадратичный эффект Штарка.

Иная ситуация возникает при $n \neq 1$.

Как следует из формулы (18.8), при заданном значении главного квантового числа n атом приобретает в электрическом поле дополнительную энергию, определяемую величиной $(n_1 - n_2)$, для которой возможны $(2n-1)$ значений. В частности, для энергетического уровня с $n = 2$ возможны значения квантовых чисел и дополнительной энергии, приведённые в таблице 9.1.

Таблица 9.1 – Квантовые числа и выраженная в единицах $A_0\varepsilon$ дополнительная энергия ΔE атома водорода во внешнем электрическом поле

n	n_1	n_2	$\lvert m\rvert$	$n_1 - n_2$	$\Delta E, A_0\varepsilon$
2	0	1	1	-1	-2
2	1	0	1	1	2
2	1	1	0	0	0

Видим, что энергетический уровень с $n = 2$ расщепляется на три подуровня, которым соответствуют энергии E_2, $E_2 + 2A_0\varepsilon$ и $E_2 - 2A_0\varepsilon$, где

[1] Ландау, Л.Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория (Серия «Теоретическая физика»). / Л.Д. Ландау, Е.М Лифшиц. / Под ред Д.А. Миртовой. – Т. 3. – М.: Наука, 1974. – С. 335 – 345.

Фриш С.Э. Оптические спектры атомов / С.Э Фриш. – М. – Л.: гос. изд-во физ.-матем. литературы, 1963. – С. 375 – 383.

$E_2 = -\gamma^2 \frac{me^4}{8\hbar^2}$ – энергия рассматриваемого уровня в отсутствие внешнего электрического поля (рисунок 18.3).

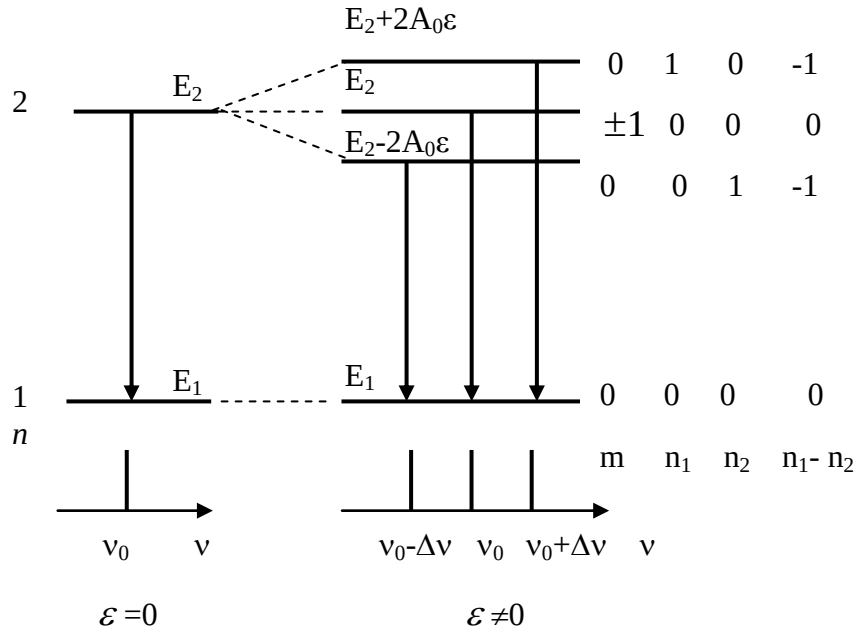

Рисунок 18.3 – Расщепление энергетических уровней атома водорода во внешнем электрическом поле

Используя правила отбора $\Delta m = 0, \pm 1$, легко выяснить, что головная линия серии Лаймана в спектре атомарного водорода во внешнем однородном электрическом поле расщепляется на три компонента с частотами $\nu = \nu_0, \nu_0 + \Delta\nu, \nu_0 - \Delta\nu$ (рисунок 18.3). Здесь ν_0 – частота рассматриваемой спектральной линии в отсутствие внешнего поля, $\Delta\nu = \frac{3\hbar\varepsilon}{2\pi m_e e}$.

Рассматривая поочерёдно другие линии серии Лаймана, можно убедиться, что с увеличением порядкового номера линии в серии её штарковская структура становится всё сложнее и величина расщепления увеличивается [2].

Наблюдаемое число компонентов расщепления и их положение в спектре хорошо согласуется с результатами теоретических расчетов, чем подтверждается адекватность используемой теоретической модели.

[2] Фриш С.Э. Оптические спектры атомов / С.Э Фриш. – М. – Л.: гос. изд-во физ.-матем. литературы, 1963. – С. 375 – 383.