

Atomy w polu magnetycznym

Rezonans spinowy elektronów

EPR lub ESR (Electron Paramagnetic Resonans, Electron Spin Resonans)

dotyczy przejść między stanami elektronów którym odpowiadają różne liczby kwantowe m. Zewnętrzne pole magnetyczne usuwa degenerację stanów.

Częstości przejść leżą w zakresie mikrofal i zależą od wartości zewnętrznego pola magnetycznego – obserwujemy bezpośrednio przejścia między stanami o różnych magnetycznych liczbach kwantowych (dla tych samych wartości pozostałych liczb kwantowych).

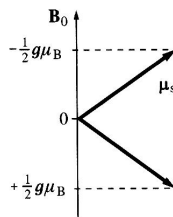
Przejścia z zakresu optycznego (spektroskopia Zeemana) występują między poziomami dla których zmieniają się także inne liczby kwantowe – także zależą od zewnętrznego pola magnetycznego.

Zasada metody ESR:

Rozważamy swobodny elektron w obecności zewnętrznego pola magnetycznego $\mathbf{B}_0$. Moment magnetyczny elektronu jest równy:

$$\mu_s = g_s \mu_B \sqrt{s(s+1)}$$

Pole B_0 wyznacza oś kwantowania (z), a moment magnetyczny ma składowe pokazane na rysunku:



Rys. 13.1. Spin elektronu, a tym samym i jego moment magnetyczny mają dwie możliwe orientacje w zewnętrznym polu magnetycznym. Odpowiadają im dwie wartości energii potencjalnej

(H. Haken, H. C. Wolf, Atomy i kwanty, wprowadzenie do współczesnej spektroskopii atomowej)

$$(\mu_s)_z = \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B$$

Różnica energii potencjalnej dla obu orientacji jest równa:

$$\Delta E = g_s \mu_B B_0$$

Przyłożenie sinusoidalnie zmiennego pola w kierunku prostopadłym do B_0 :

$\mathbf{B}_1 = B_1 \sin \omega t$ o odpowiedniej częstotliwości spowoduje przejście między tymi stanami

Częstość pola zmiennego musi spełniać warunek:

$$\Delta E = g_s \mu_B B_0 = h\gamma ; \gamma = \omega/2\pi$$

Po podstawieniu wartości liczbowych częstość ta jest równa:

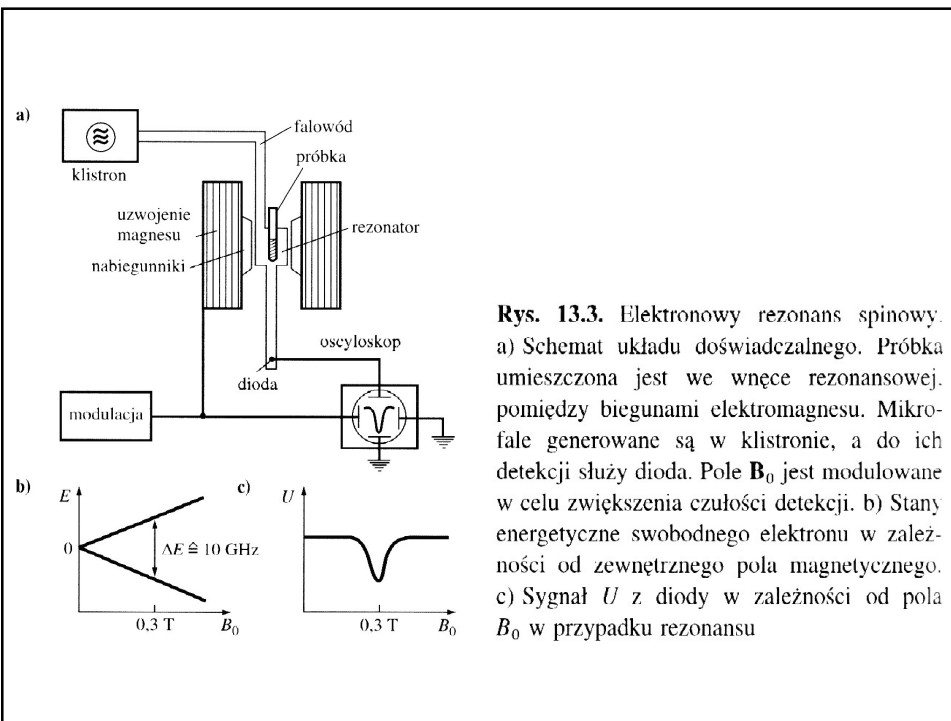
$$\nu = 2.8026 \cdot 10^{10} \text{ Hz/T}$$

Zwykle stosuje się elektromagnesy dające pola z zakresu 0.1 – 1T, co odpowiada częstościom z zakresu 2,8 – 28GHz – fale centymetrowe.

Pod wpływem oscylującego pola B_1 następują przejścia spinowe między dyskretnymi poziomami – w przypadku spinu $\frac{1}{2}$ oznacza to, że spin zmienia orientację z jednego ustawienia w drugie wtedy gdy spełniony jest warunek rezonansu.

Podobnie w polu zewnętrznym będzie się zachowywał swobodny atom paramagnetyczny. Wtedy należy stosować wypadkowy moment magnetyczny atomu utworzony przez spiny i orbitalne momenty pędu.

Elektronowy rezonans spinowy został zaobserwowany w 1945 roku (Zawojski)



Rys. 13.3. Elektronowy rezonans spinowy. a) Schemat układu doświadczalnego. Próbką umieszczona jest we wnęce rezonansowej. Mikro-fale generowane są w klistronie, a do ich detekcji służy dioda. Pole B_0 jest modulowane w celu zwiększenia czułości detekcji. b) Stany energetyczne swobodnego elektronu w zależności od zewnętrznego pola magnetycznego. c) Sygnał U z diody w zależności od pola B_0 w przypadku rezonansu

Zwykle stosuje się stałą częstość (klistron generuje fale o ściśle określonej częstości), zmienia się wartość zewnętrznego pola magnetycznego, dodatkowo modulując je w celu uzyskania większej dokładności. Rozmiary komory rezonansowej i falowodu dostosowane są do częstości np.. Z pasma X – długość fali wynosi 3 cm.

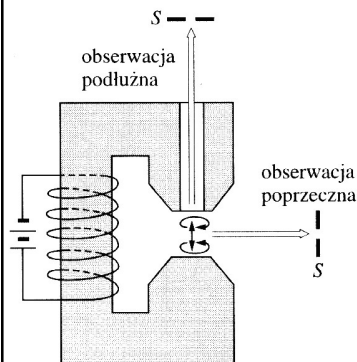
Zwykle obserwuje się przejścia typu absorpcyjnego – osłabienie natężenia mikrofal docierających do diody detekcyjnej

Zjawisko ESR jest wykorzystywane do:

- dokładnego wyznaczania stosunku giromagnetycznego i czynnika g dla elektronu;
- pomiarów czynnika g dla atomów w stanie podstawowym i w stanach wzbudzonych przy analizowaniu diagramu stanów;

Rozszczepienie linii w polu magnetycznym można obserwować przy pomocy siatki dyfrakcyjnej lub interferometru Fabry'ego-Perota.

W zależności od kierunku w jakim obserwujemy światło obserwuje się w przypadku linii kadmu albo linię nie przesuniętą plus dwie symetryczne linie rozszczepione dla których światło spolaryzowane jest liniowo albo tylko dwie linie spolaryzowane kołowo przy obserwacji równoległe do linii pola.

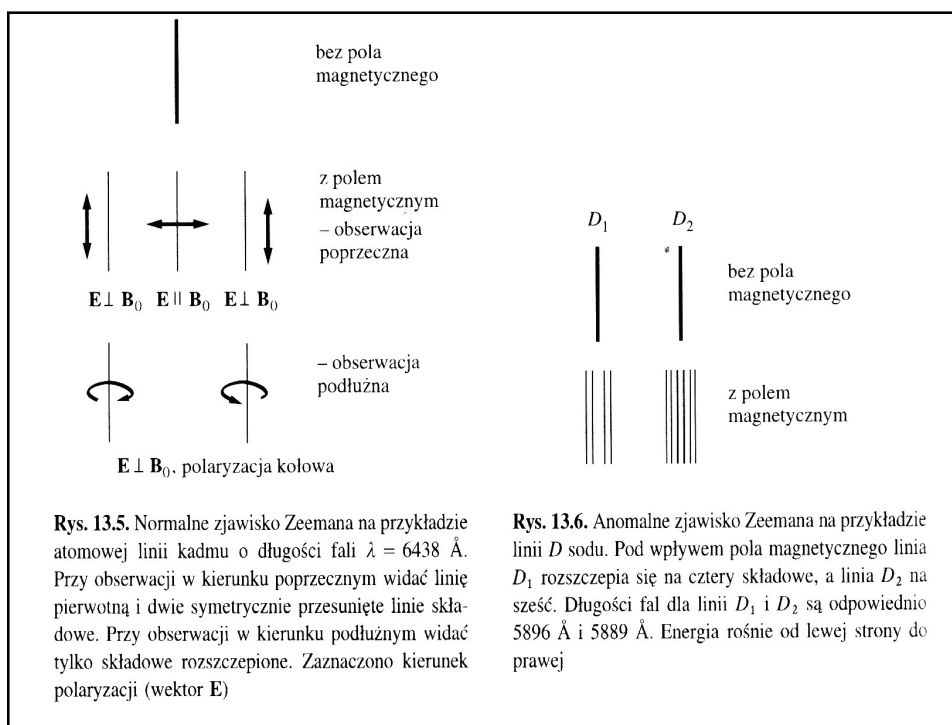


Rys. 13.7. Obserwacje linii widmowych w polu magnetycznym w kierunku poprzecznym i podłużnym. Zaznaczono trzy składowe oscylatory elektronowe, stosowane w klasycznym opisie zjawiska Zeemana (strzałka i orbity ze strzałkami w przerwie między biegunami magnesu). Emisja ze źródła światła umieszczonego w polu magnetycznym jest obserwowana w kierunku albo poprzecznym, albo podłużnym (przez otwór wywiercony w magnesie) w stosunku do kierunku wyznaczonego przez to pole. S oznacza szczelinę wejściową spektrometru

Normalne zjawisko Zeemana – rozszczepienie stanów o czysto orbitalnym momencie pędu. Jest to możliwe gdy np.. Dwa elektrony mają spiny kompensujące się wzajemnie.

W przypadku gdy moment jest wynikiem złożenia składowej orbitalnej i spinowej mówimy o anomalnym zjawisku Zeemana.

Dla silnych pól zewnętrznych oba zjawiska przechodzą w zjawisko Paschena- Becka.



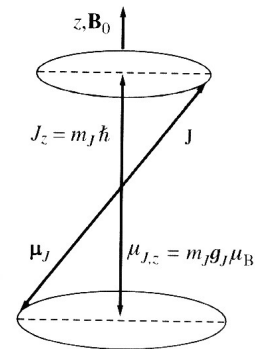
Wektor momentu pędu $\mathbf{j}$ i sprzężony z nim moment magnetyczny $\boldsymbol{\mu}$ wykonują razem precesję wokół osi wyznaczonej przez pole $\mathbf{B}_0$. Związana z tym dodatkowa energia atomu pochodząca od pola magnetycznego jest wówczas równa:

$$V_{m_j} = (\boldsymbol{\mu}_j)_z \cdot \mathbf{B}_0 = +m_j g_j \mu_B B_0, \quad m_j = j, j-1, \dots, -j.$$

Zostaje usunięta $(2j+1)$ krotna degeneracja przestrzenna a stan energetyczny rozszczepiony jest na $2j+1$ składowych równo oddalonych od siebie. Odstęp między składowymi o $\Delta m_j = 1$ wynosi $\Delta E = g_j \mu_B B_0$.

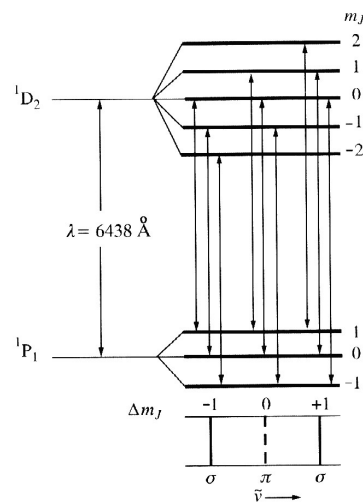
Jeśli pominiemy spin i weźmiemy pod uwagę jedynie magnetyzm orbitalny – czyli normalne zjawisko Zeemana – $g_j=1$ i różnica energii będzie równa $\delta\nu = 1/4\pi (e/m_0) B_0$.

Dla przejść optycznych obowiązuje reguła wyboru $\Delta m_j = 0, \pm 1$ więc podobnie jak w podejściu klasycznym otrzymujemy trzy linie - zwykły tryplet Zeemana



Schemat rozszczepienia dla linii kadmu:

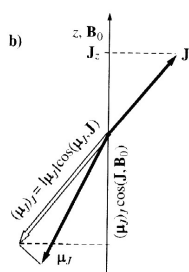
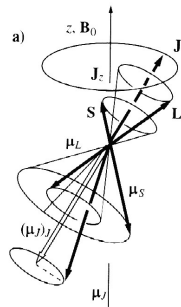
Orbitalny moment pędu dla stanów w atomie składa się z orbitalnego momentu pędu dwóch elektronów oznaczonego jako L . Spiny są antyrównoległe dając $S=0$. Przejścia między składowymi różnych stanów o takiej samej Δm_j mają takie same energie. W każdym przypadku dostajemy takie samo rozszczepienie, ponieważ mamy do czynienia z samym rozszczepieniem orbitalnym. Linia nie przesunięta odpowiada przejściom dla których $\Delta m = 0$, linie przesunięte odpowiadają $\Delta m = \pm 1$. Światło emitowane ma polaryzację kołową. Na podstawie zasady zachowania momentu pędu dla układu elektronów i kwantów światła dzięki polaryzacji obserwowanej w zjawisku Zeemana wiemy, że kwanty światła mają moment pędu równy $\hbar/2\pi$



Anomalne zjawisko Zeemana

Obserwujemy wtedy, gdy moment pędu i moment magnetyczny dwóch stanów, nie mogą być opisane za pomocą tylko jednej z dwóch liczb kwantowych S lub L , ale są wyznaczone przez obie te liczby. Jest to przypadek ogólny, w którym własności magnetyczne atomu wynikają z superpozycji magnetyzmu spinowego i orbitalnego. Nie powinno się nazywać anomalnym ponieważ jest częstym i typowym zachowaniem.

Związek między momentem pędu $\mathbf{J}$ momentem magnetycznym $\boldsymbol{\mu}_J$ oraz ich orientacją względem pola magnetycznego $\mathbf{B}_0$ w przypadku silnego sprzężenia spin-orbita.



Magnetyzmowi spinowemu i orbitalnemu odpowiadają różne stosunki gioromagnetyczne, powodując, że kierunki $\mathbf{J}$ i $\boldsymbol{\mu}_J$ są różne.

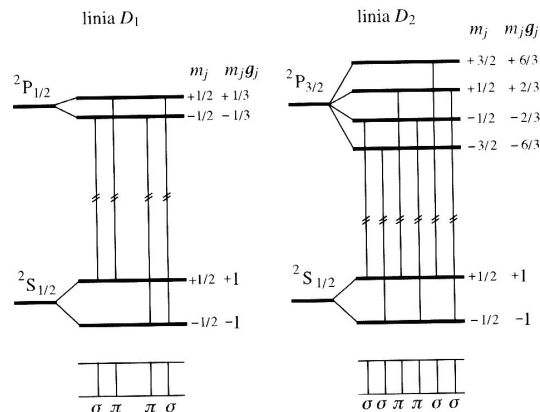
Obserwuje się uśredniony w czasie rzut $\boldsymbol{\mu}_J$ na kierunek $\mathbf{J}$. W układzie jednoelektronowym można używać małych liter s i l . Rzut $\boldsymbol{\mu}_J$ na wektor $\mathbf{J}$ jest równy $(\boldsymbol{\mu}_J)_J$. Rzut $(\boldsymbol{\mu}_J)_J$ na $\mathbf{B}_0$ można obliczyć korzystając z czynnika Landego.

Ponieważ momenty pędu $\mathbf{S}$ i $\mathbf{L}$ są silnie sprzężone, wektor $\boldsymbol{\mu}_J$ wykonuje szybką precesję wokół przedłużenia wektora $\mathbf{J}$. Wielkość ta wykonuje wolną precesję wokół osi $\mathbf{B}_0$.

Energia magnetyczna jest iloczynem natężenia pola $\mathbf{B}_0$ i składowej $(\boldsymbol{\mu}_J)_J$ w kierunku $\mathbf{B}_0$.

W przypadku anomального zjawiska Zeemana dwa stany, pomiędzy którymi zachodzi przejście optyczne, mają różne czynniki g , ponieważ względne wkłady magnetyzmu spinowego i orbitalnego do tych stanów są różne. Czynniki g są wyznaczone przez całkowity moment pędu j , a więc są nazywane czynnikami g_j . Rozszczepienie poziomów w stanach podstawowym i wzbudzonym jest zatem różne, inaczej niż to było w przypadku normalnego zjawiska Zeemana. Wiąże się z tym powstawanie większej liczby linii widmowych. Obliczanie czynników g_j przedstawiamy w p. 13.3.5.

Anomalne zjawisko Zeemana omówimy na przykładzie linii D sodu (rys. 13.12).



Rys. 13.12. Anomalne zjawisko Zeemana. Rozszczepienie w polu magnetycznym linii D_1 i D_2 atomu sodu (Na), czyli przejść $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ oraz $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$, odpowiednio na cztery i sześć składowych. W tym przykładzie $S = 0$ i mamy do czynienia z przypadkiem magnetyzmu czysto orbitalnego. Energia stanu $^2P_{3/2}$ jest wyższa niż energia stanu $^2P_{1/2}$, czego nie uwzględniono na rysunku. Porównaj również rys. 12.18

Linia D sodu powstaje w przejściach związanych z trzema stanami: $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$ i $^2P_{3/2}$. Składowe momentów magnetycznych tych trzech stanów, wyznaczone dla kierunku określonego przez pole zewnętrzne, są równe

$$(\mu_j)_{j,z} = -m_j g_j \mu_B, \quad (13.14)$$

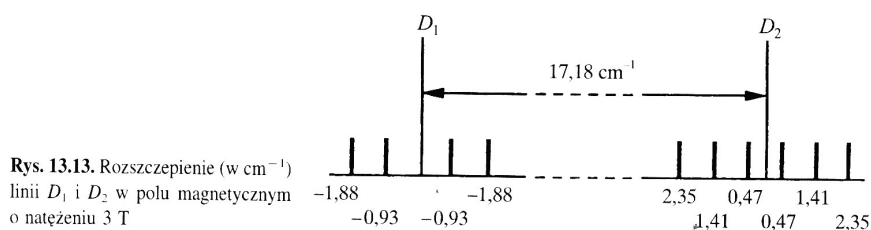
a magnetyczny wkład do energii wynosi

$$V_{m_j} = -(\mu_j)_{j,z} B_0. \quad (13.15)$$

Liczba składowych powstających w wyniku rozszczepienia stanów w obecności pola jest określona liczbą m_j i wynosi $2j+1$. Odstęp między składowymi o różnych wartościach liczby m_j — tzw. składowymi Zeemana — nie jest już jednakowy dla wszystkich stanów, ale zależy od liczb kwantowych l , s oraz j :

$$\Delta E_{m_j, m_{j-1}} = g_j \mu_B B_0. \quad (13.16)$$

Doświadczalnie stwierdzono, że $g_j = 2$ dla stanu $^2S_{1/2}$, $g_j = 2/3$ dla stanu $^2P_{1/2}$ i $4/3$ dla stanu $^2P_{3/2}$. Wartości tych czynników g_j omówimy w następnym paragrafie. Dla przejść optycznych regułą wyboru jest ponownie $\Delta m_j = 0, \pm 1$, co prowadzi do 10 linii pokazanych na rys. 13.12. Obserwowane w rzeczywistości widmo pokazane jest schematycznie na rys. 13.13.



Znaczenie zjawiska Zeemana polega przede wszystkim na jego roli w empirycznej analizie stanów. Rozszczepienie stanów zależy jednoznacznie od liczb kwantowych l , s oraz j lub — w atomach wieloelektronowych — L , S , J (rozd. 17). Zatem pomiary efektu Zeemana umożliwiają doświadczalne wyznaczanie tych liczb kwantowych.

13.3.5. Momenty magnetyczne przy uwzględnieniu sprzężenia spin-orbita

W przypadku anormalnego zjawiska Zeemana czynniki g_j przybierają wartości inne niż 1 (magnetyzm orbitalny) lub 2 (magnetyzm spinowy). Ilościowe wyjaśnienie takich wyników otrzymamy na podstawie modelu wektorowego.

Czynnik g_j wiąże moment magnetyczny atomu z jego całkowitym momentem pędu. Moment magnetyczny jest sumą wektorową momentów magnetycznych spinowego i orbitalnego

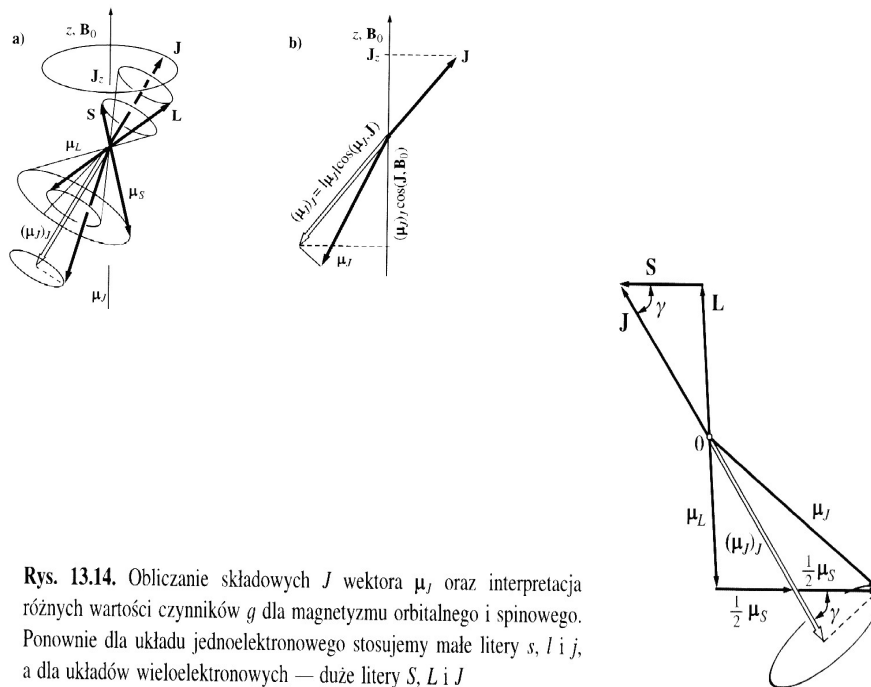
$$\mu_j = \mu_s + \mu_l.$$

Wektory μ_l i $\mathbf{l}$ są antyrównoległe, podobnie jak wektory μ_s i $\mathbf{s}$. Z kolei kierunki wektorów $\mathbf{j}$ i $-\mu_j$ są na ogół różne. Wynika to z różnicy czynników g w przypadku magnetyzmu spinowego i orbitalnego. Zilustrowano to na rys. 13.14 i 13.11.

Moment magnetyczny μ_j , powstający jako suma wektorów μ_l i μ_s , wykonuje precesję wokół wektora całkowitego momentu pędu $\mathbf{j}$, którego kierunek w przestrzeni jest stały. Precesja ta jest szybka ze względu na silne sprzężenie momentów pędu. A zatem możemy

obserwować jedynie uśredniony w czasie rzut wektora μ_j , ponieważ w miarę upływu czasu inne składowe znoszą się nawzajem. Rzut ten, $(\mu_j)_j$, wykonuje z kolei precesję wokół kierunku zewnętrznego pola magnetycznego $\mathbf{B}_0$. Zatem wyznaczając magnetyczny wkład do energii V_{m_j} , musimy do równania (13.15) wstawić rzut μ_j na oś $\mathbf{j}$, czyli $(\mu_j)_j$. Wartość tej wielkości można obliczyć na podstawie modelu wektorowego: z rys. 13.11 i 13.14 wynika, że składowa j wektora μ_j jest równa

$$|(\mu_j)_j| = |\mu_l| \cos(\mathbf{l}, \mathbf{j}) + |\mu_s| \cos(\mathbf{s}, \mathbf{j}) = \mu_B [\sqrt{l(l+1)} \cos(\mathbf{l}, \mathbf{j}) + 2\sqrt{s(s+1)} \cos(\mathbf{s}, \mathbf{j})].$$



Rys. 13.14. Obliczanie składowych J wektora μ_j oraz interpretacja różnych wartości czynników g dla magnetyzmu orbitalnego i spinowego. Ponownie dla układu jednoelektronowego stosujemy małe litery s , l i j , a dla układów wieloelektronowych — duże litery S , L i J

Wyrażenia na $\cos(\mathbf{l}, \mathbf{j})$ i $\cos(\mathbf{s}, \mathbf{j})$ wyznaczamy na podstawie rys. 13.14 i 13.11, stosując prawo cosinusów. Długości wektorów są równe odpowiednio $\sqrt{l(l+1)} \hbar$ lub $\sqrt{s(s+1)} \hbar$. W paragrafie 14.3 podamy głębsze uzasadnienie tych wyników na gruncie teorii kwantowej.

Wartość $(\mu_j)_j$ wynosi zatem

$$|(\mu_j)_j| = \frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2[j(j+1)]^{1/2}} \mu_B = g_j \sqrt{j(j+1)} \mu_B, \quad (13.17)$$

sam moment zaś

$$(\mu_j)_j = -g_j \mu_B j / \hbar,$$

gdzie

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}, \quad (13.18)$$

natomiast składowa w kierunku z jest równa

$$(\mu_j)_{j,z} = -m_j g_j \mu_B. \quad (13.19)$$

Zdefiniowany w ten sposób czynnik Landégo g_j w przypadku czysto orbitalnym ($s = 0$) ma wartość 1, natomiast w przypadku czysto spinowym ($l = 0$) — wartość 2 (dokładnie 2,0023). W przypadku mieszanym obserwujemy jeszcze inne wartości. Dokonując odpowiednich podstawień, można łatwo pokazać, że podane poprzednio czynniki g dla stanów atomu sodu otrzymano z równania (13.18). Jak już wspominaliśmy, w atomach wieloelektronowych liczby kwantowe s, l, j zastępujemy liczbami S, L, J (por. jednak p. 17.3.3). Zrobiono tak na rysunkach 13.11 i 13.14.

13.4. Zjawisko Paschena–Backa

Przytoczone poprzednio rozważania na temat rozszczepienia linii widmowych w polu magnetycznym odnoszą się do „słabych” pól magnetycznych. Określenie „słabe” oznacza, że rozszczepienie poziomów energetycznych w polu magnetycznym jest małe w porównaniu z rozszczepieniem struktury subtelnej. Inaczej mówiąc, sprzężenie momentów spinowego i orbitalnego, tzn. sprzężenie spin–orbita, jest silniejsze od sprzężenia każdego z tych momentów z osobna z polem magnetycznym. Ze względu na to, że sprzężenie spin–orbita szybko rośnie ze wzrostem ładunku elektrycznego jądra Ze (por. p. 12.8), warunki określające

„silne” pole są spełniane w odniesieniu do lekkich atomów przy polach znacznie słabszych niż w odniesieniu do atomów ciężkich. Na przykład rozszczepienie spin–orbita linii D atomu sodu wynosi $17,2 \text{ cm}^{-1}$, podczas gdy rozszczepienie odpowiednich linii atomu litu wynosi $0,3 \text{ cm}^{-1}$. Rozszczepienie Zeemana w polu zewnętrznym o natężeniu B_0 równym 30 kGs (3 T) w obu przypadkach wynosi około 1 cm^{-1} (por. rys. 3.13). A więc pole takie jest „silnym” polem magnetycznym dla litu, ale „słabym” dla sodu.

Jeżeli pole magnetyczne $\mathbf{B}_0$ jest na tyle silne, że podany wyżej warunek nie jest już spełniany, to obraz rozszczepienia poziomów ulega uproszczeniu. Pole magnetyczne niszczy strukturę subtelną, wektory $\mathbf{l}$ i $\mathbf{s}$ w pierwszym przybliżeniu nie są sprzężone i niezależnie wykonują precesję wokół $\mathbf{B}_0$. Liczba kwantowa całkowitego momentu pędu traci więc sens. Ten graniczny przypadek nazywamy zjawiskiem Paschena–Backa.

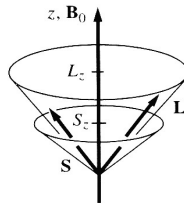
Składowe momentu magnetycznego spinowego $(\mu_s)_z$ i orbitalnego $(\mu_l)_z$ w kierunku osi z są teraz kwantowane niezależnie. Odpowiednia energia magnetyczna wynosi

$$V_{m_s, m_l} = (m_l + 2m_s)\mu_B B_0, \quad (13.20)$$

a rozszczenie linii widmowych

$$\Delta E = (\Delta m_l + 2\Delta m_s)\mu_B B_0. \quad (13.21)$$

Dla przejść optycznych ponownie mamy pewne reguły wyboru i jak poprzednio $\Delta m_l = 0$ lub ± 1 dla przejść π lub σ . Ponieważ promieniowanie dipolowe elektryczne w pierwszym

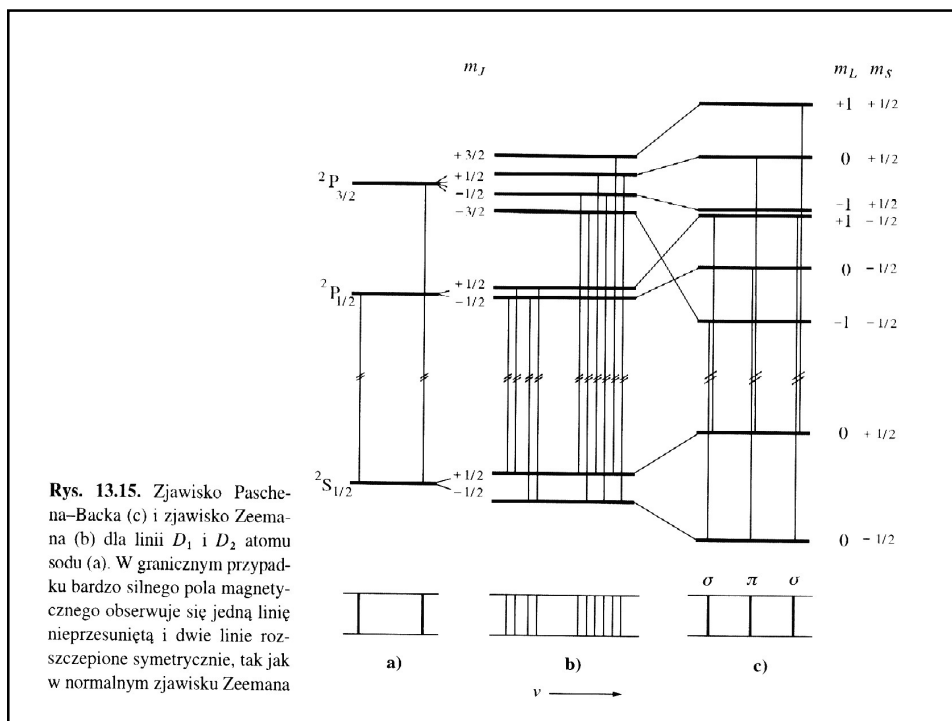


Rys. 13.16. Zjawisko Paschena–Backa. W granicznym przypadku silnego pola magnetycznego B_0 momenty pędu spinowy S i orbitalny L ustawiają się niezależnie od siebie względem pola B_0 . Całkowity moment pędu J nie jest zdefiniowany

przybliżeniu nie może spowodować odwrócenia spinu, więc dostajemy też warunek $\Delta m_s = 0$. Reguły te stosujemy w równaniu (13.21), otrzymując tryplet linii widmowych, jak w normalnym zjawisku Zeemana.

Na rysunku 13.15 pokazano schemat rozszczenia linii D sodu, a na rysunku 13.16 przedstawiono odpowiedni model wektorowy; wyraźnie widać, że w tym przypadku nie można nawet określić wektora całkowitego momentu pędu J . Podobnie jak normalne zjawisko Zeemana, zjawisko Paschena–Backa jest wykorzystywane przede wszystkim do empirycznego analizowania stanów. Metoda ta jest szczególnie ważna dla atomów wieloelektronowych, gdzie liczby kwantowe pojedynczego elektronu, j , l , s , są zastępowane liczbami kwantowymi J , L , S (rozd. 17).

Analiza w obszarze pośrednim, między przypadkami granicznymi pól słabych (zjawisko Zeemana) i pól silnych (zjawisko Paschena–Backa), jest trudna, zarówno pod względem teoretycznym, jak i doświadczalnym.



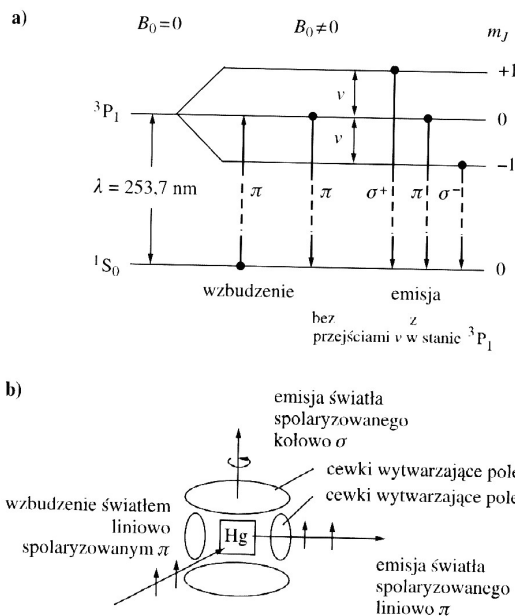
13.5. Podwójny rezonans i pompowanie optyczne

Różnice w polaryzacji różnych składowych Zeemana mogą być wykorzystane do selektywnego obsadzania poszczególnych poziomów zeemanowskich nawet w takich przypadkach, gdy niewystarczająca rozdzielczość widma lub duża szerokość linii uniemożliwiają otrzymanie stanu wzbudzonego w inny sposób. Jest to najprostszy przykład pompowania optycznego.

Pierwsze doświadczenie tego typu pokazano na rys. 13.17 (Brossel, Bitter i Kastler, 1949–1952). Atomy rtęci w zewnętrznym polu magnetycznym $\mathbf{B}_0$ są wzbudzane światłem liniowo spolaryzowanym w przejściu π do poziomu o $m_J = 0$ stanu wzbudzonego 3P_1 . Następnie, wykorzystując cewkę wysokiej częstotliwości, ustawioną prostopadle do $\mathbf{B}_0$, można wywołać przejścia $\Delta m = \pm 1$, tak jak to pokazano na rys. 13.17. W ten sposób obsadzane są stany Zeemana, dla których $m = 1$ oraz $m = -1$. Jednak światło emitowane z tych poziomów jest światłem spolaryzowanym kołowo, σ . Emisja światła spolaryzowanego kołowo w kierunku prostopadłym do kierunku emisji światła π może więc być wykorzystana do detekcji i pomiaru przejść $\Delta m = \pm 1$ między podpoziomami Zeemana.

Obserwujemy w ten sposób te same przejścia co w przypadku elektronowego rezonansu spinowego, ale przy wykorzystaniu detekcji optycznej. Dzięki wykorzystaniu metody podwój-

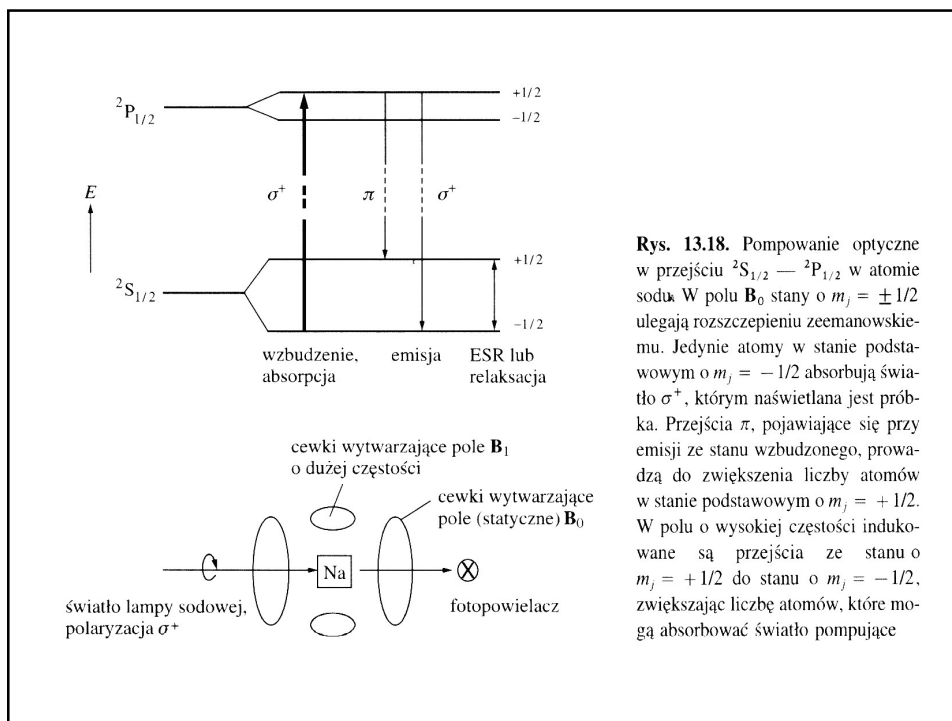
nego rezonansu (podwójne wzbudzenie za pomocą światła oraz promieniowania wysokiej częstotliwości) można uzyskać wyjątkowo dużą czułość detekcji, ponieważ kwanty o dużej częstotliwości i małych energiach są wykrywane za pośrednictwem kwantów światła o znacznie większej energii. W ten sposób można wykryć istnienie rezonansu spinowego w stanie wzbudzonym o bardzo krótkim czasie życia. Takie metody podwójnego rezonansu stały się bardzo ważne w spektroskopii w ciągu ostatnich 30 lat.



Rys. 13.17. Podwójny rezonans w metodzie Brossela, Bittera i Kastlera. a) Trzy podpoziomy Zeemana stanu wzbudzonego 3P_1 . b) Schemat układu doświadczalnego. Atomy znajdują się w kucie między dwiema parami cewek wytwarzających stałe pole B_0 i zmienne pole B_1 o wysokiej częstotliwości. Przejście zachodzi między stanem podstawowym atomu rtęci $6s^2(^1S_0)$ i stanem wzbudzonym $6s6p(^3P_1)$

Zasadę *pompowania optycznego* można wygodnie objaśnić na przykładzie linii D sodu, tzn. na przykładzie przejścia ze stanu podstawowego $^2S_{1/2}$ do stanu wzbudzonego $^2P_{1/2}$. W zewnętrznym polu magnetycznym oba stany ulegają rozszczepieniu na podpoziomy zeemanowskie, dla których $m_J = \pm 1/2$ (rys. 13.12 i 13.18). Jeżeli teraz światło „pompujące” jest spolaryzowane kołowo, np. jako składowa σ^+ , to mogą wystąpić wyłącznie przejścia z poziomu o $m_J = -1/2$ w stanie podstawowym do stanu wzbudzonego o $m_J = +1/2$ i obsadzany będzie wyłącznie ten stan wzbudzony. Przejście z tego stanu może prowadzić do stanu początkowego $^2S_{1/2}$ o $m_J = -1/2$ z emisją składowej σ^+ , albo do stanu podstawowego o $m_J = 1/2$ z emisją π . W ogólnym przypadku taki cykl *pompowania optycznego* zwiększa liczbę obsadzeń poziomów o $m_J = 1/2$ w stanie podstawowym kosztem poziomów o $m_J = -1/2$. Zrównanie tych liczb obsadzeń może nastąpić na drodze procesów *relaksacji*, np. podczas zderzeń atomów sodu między sobą lub ze ściankami pojemnika. Jeżeli procesy te nie są wystarczająco szybkie, to za pomocą naświetlania promieniowaniem mikrofalowym można wywołać przejścia w stanie podstawowym. Takie przejścia, związane z elektronowym rezonansem spinowym, zmieniają obsadzenia poziomów Zeemana. *Detekcja* takich przejść ESR może nastąpić na *drodze optycznej*, poprzez obserwację zmiany natężenia absorpcji ze stanu $^2S_{1/2}$ o $m_J = -1/2$ do $^2P_{1/2}$ o $m_J = 1/2$, jeżeli obsadzenie poziomów stanu podstawowego zostało zmienione w wyniku pompowania optycznego. Układ doświadczalny pokazano na rys. 13.18. Jest to również metoda podwójnego rezonansu.

Metody podwójnego rezonansu, w których magnetyczne przejścia rezonansowe są wykrywane za pomocą absorpcji lub emisji światła w zakresie widma widzialnego lub nadfioletowego, stały się również dość ważne w fizyce molekularnej i fizyce ciała stałego. Nazywamy je metodami ODMR, co jest skrótem określenia angielskiego *Optically Detected Magnetic Resonance* (optycznie wykrywany rezonans magnetyczny). Zagadnienie to opisano bardziej szczegółowo w książce II, rozdz. 19.7.



Zadania i problemy

13.1. Jaką częstość musimy zastosować do wzbudzenia elektronowych przejść spinowych z konfiguracji równoległej do antyrównoległej lub odwrotnie, jeśli natężenie pola magnetycznego jest równe 10^{-1} T?

13.2. Dlaczego stan $^4D_{1/2}$ nie ulega rozszczepieniu w polu magnetycznym? Wyjaśnij to na podstawie modelu wektorowego.

13.3. Oblicz kąt między całkowitym i orbitalnym momentem pędu w stanie $^4D_{3/2}$.

13.4. Linie widmowe odpowiadające przejściom $3p \leftrightarrow 3s$ w atomie sodu mają długości fal $\lambda_2 = 5895,9 \text{ \AA}$ i $\lambda_1 = 5889,6 \text{ \AA}$.

a) Oblicz natężenie pola magnetycznego, przy którym najniższy podpoziom zeemanowski stanu $^2P_{3/2}$ pokryje się z najwyższym podpoziomem stanu $^2P_{1/2}$, a warunki dotyczące anomalnego zjawiska Zeemana będą nadal spełnione.

b) Jakie są różnice częstości między dwiema zewnętrznymi składowymi linii D_1 i linii D_2 w polu magnetycznym o natężeniu 1 T?

13.5. Omów rozszczepienie linii w przejściu $3d \leftrightarrow 2p$ w obecności pola magnetycznego, dla którego rozszczepienie Zeemana jest małe w porównaniu z oddziaływaniem spin-orbita.