Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

## В. Г. ШОЛОХ

OPWILLD

## АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Практическое пособие

для студентов специальностей 1-31 04 01-02 «Физика (производственная деятельность)»; 1-31 04 01-03 «Физика (научно-педагогическая деятельность)»; 1-31 04 01-04 «Физика (управленческая деятельность)»; специализации «Лазерная физика и спектроскопия»

EIIO3MU

Гомель УО «ГГУ им. Ф. Скорины» 2015 УДК 535.33 : 539.18 (076) ББК 22.344я73 Ш 786

#### Рецензенты:

## кандидат технических наук А. Н. Попов; кандидат физико-математических наук Е. А. Дей

#### Рекомендованы к изданию научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

#### Шолох, В. Г.

Атомная спектроскопия: практическое пособие / В. Г. Шолох ; М-во образования РБ, Гом. гос. ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2015. – 48 с. ISBN 978-985-439-952-2

Целью практического пособия является оказание помощи студентам в закреплении теоретических знаний основ атомной спектроскопии и в развитии их творческих способностей.

Практическое пособие адресовано студентам специальностей 1-31 04 01-02 «Физика (производственная деятельность)»; 1-31 04 01-03 «Физика (научно-педагогическая деятельность)»; 1-31 04 01-04 «Физика (управленческая деятельность)» специализации«Лазерная физика и спектроскопия»

#### УДК 535.33 : 539.18 (076) ББК 22.344я73

ISBN 978-985-439-952-2

10311104

© Шолох В. Г., 2015 © УО «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины», 2015

Ш786

## Содержание

Предисловие	4
Тема 1. Спектры водородоподобных атомных систем	5
Тема 2. Электронное строение многоэлектронных	
атомов. Спектры атомов щелочных металлов	10
Тема 3. Спектры атомов с двумя внешними	
s-электронами	15
<b>Тема 4.</b> Спектры атомов с $np^k$ – конфигурацией	20
Тема 5. Мультиплетное расщепление термов	5
и спектральных линий	26
Литература	31
Приложение А. Характеристики состояния водородопо-	
добных атомных систем	32
<b>Приложение Б.</b> Атомные системы с <i>ns</i> -конфигурацией.	34
Приложение В. Характеристики атомов	
с <i>ns</i> <sup>2</sup> -конфигурацией	38
Приложение Г. Состояния атомов с заполняющейся	
<i>p</i> - оболочкой	42
Приложение Д. Характеристики мультиплетного	
расщепления	46
HIM CRAIN	

## Предисловие

PEHOSMI

Целью изучения дисциплины специализации «Атомная спектроскопия» является усвоение студентами теоретических и экспериментальных основ спектроскопии атомов, приобретение навыков проведения спектральных экспериментов, формирование умений анализировать спектральные закономерности для различных атомов.

В процессе преподавания этой дисциплины реализуются следующие задачи: изучение общих вопросов спектроскопии, являющихся теоретической базой электронного строения атомов и молекул; изучение закономерностей в спектрах атомов с различной электронной конфигурацией; изучение влияния спин-орбитального и магнитного взаимодействия на структурные особенности атомных спектров.

Закрепление теоретических знаний, выработка навыков использования основных положений атомной спектроскопии осуществляется в процессе решения задач, в ходе выполнения самостоятельных индивидуальных заданий, при проведении лабораторных работ.

Разработанное практическое пособие, в котором использованы задания различного уровня сложности, предназначено для проведения практических занятий и формирования индивидуальных заданий исследовательского характера по дисциплине специализации «Атомная спектроскопия».

Данные методические материалы адресованы студентам специализаций (1-31 04 01 02 05; 1-31 04 01 03 05; 1-31 04 01-04 05) «Лазерная физика и спектроскопия».

## **Тема 1. Спектры водородоподобных атомных** систем

#### Теоретические основы

Электронные состояния атома водорода *H I* и изоэлектронных ему атомных систем *He II*, *Li III*, *Be IY* и т. д. описываются собственными функциями оператора полной энергии единственного электрона  $\Psi_{n, l, m_l, m_s}$ . То есть состояние движения электрона в атоме, называемое *спин-орбиталью*, определяется набором квантовых чисел:

1) главным квантовым числом n = 1, 2, 3, ... Совокупность состояний, соответствующая заданному значению главного квантового числа, называется электронным слоем атома;

2) орбитальным квантовым числом l=0, 1, 2, ..., (n-1). Совокупность состояний электрона, соответствующая заданным значениям квантовых чисел n и l, называется электронной оболочкой атома. Приняты следующие обозначения электронных оболочек:

l	0	1	2	3	4	•••
	S	р	d	f	g	•••

3) магнитным квантовым числом  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm 1;$ 

4) спиновым магнитным квантовым числом  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

В таблице А. 1 (Приложение А) приведены значения квантовых чисел для спин-орбиталей, составляющих *ns*- и *пp*-оболочки.

Закономерности в расположении энергетических уровней и разрешенные переходы в атоме водорода показаны на рисунке А. 1 (Приложение А).

При описании спектральных закономерностей пользуются понятием спектрального терма  $T_n = -\frac{E_n}{hc}$ . Для водородоподобных систем значение терма определяется по формуле

$$T_{n} = -\frac{E_{n}}{hc} = \frac{me^{4}}{4\pi c\hbar^{3}} Z^{2} \cdot \frac{1}{n^{2}} = \frac{RZ^{2}}{n^{2}}, \qquad (1.1)$$

где *R* – постоянная Ридберга.

Волновое число спектральной линии, образующейся при квантовом переходе между *n*-м и *k*-м термами определяется:

$$\widetilde{\nu}_{nk} = T_n - T_k. \tag{1.2}$$

Изотопический сдвиг спектральных линий атомных систем обусловлен зависимостью постоянной Ридберга от массы ядра *M* :

$$R_{M} = \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{m_{e}}{M}},$$
(1.3)  
где  $R_{\infty} = \gamma^{2} \frac{m_{e} e^{4}}{4\pi c \hbar^{3}} = 109\ 737,\ 309\ \mathrm{cm}^{-1}$ .

Значения постоянных Ридберга для некоторых водородоподобных систем приведены в таблице А. 2 (Приложение А).

В спектрах водородоподобной атомной системы четко выделяются спектральные серии. Формула (1.2) с учетом (1.1), называемая *обобщенной формулой Бальмера*, имеет вид:

$$\tilde{v}_{nk} = RZ^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right),$$
 (1.4)

где *n* = 1, 2, 3,...;

 $k = n + 1, n + 2, \dots$ 

Значения длин волн некоторых линий в спектрах водорода и дейтерия в серии Бальмера (n = 2), а также разность соответствующих длин волн приведены в таблице А. 3 (Приложение А).

Для изоэлектронного ряда атомных систем справедлив закон Мозли, в соответствии с которым значение *n*-го терма (формула 1.1) связано с зарядовым числом атомной системы Z по формуле

$$\sqrt{\frac{T_n}{R}} = \frac{Z}{n}.$$
(1.5)

Аналогичным образом связаны волновые числа линий:

$$\sqrt{\frac{\nu_{nk}}{R}} = Z \sqrt{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2}} \,. \tag{1.6}$$

Мультиплетное расщепление спектральных линий атомных систем, обусловленное мультиплетным расщеплением комбинирующих термов, является следствием спин-орбитального взаимодействия. При этом состояние движения электрона в атоме определяется квантовыми числами:  $n, l, j, m_j$ . Энергия стационарного состояния водородоподобной системы с учетом спин-орбитального взаимодействия определяется по формуле

$$E_{n,j} = E_n + \Delta E_{n,j} = -\frac{RchZ^2}{n^2} - \frac{RchZ^4\alpha^2}{n^3} \left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right), \quad (1.7)$$

где  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$  – постоянная тонкой структуры.

Видим, что энергия  $\Delta E_{n,j}$ , обусловленная спин-орбитальным взаимодействием, зависит от квантового числа

$$j = |l \pm s| = |l \pm \frac{1}{2}|,$$
 (1.8)

что обусловливает снятие вырождения по квантовому числу *j*, проявляющееся в расщеплении *n*-го уровня на *n* компонентов в соответствии с  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, ..., n - \frac{1}{2}$  (рисунок А. 2 Приложения А).

Величина мультиплетного расщепления

$$\delta_{j,j+1} = \Delta E_{n,j+1} - \Delta E_{n,j} = \frac{RchZ^4\alpha^2}{n^3} \cdot \frac{1}{\left(j+\frac{1}{2}\right)\left(j+\frac{3}{2}\right)}.$$
 (1.9)

резко падает с ростом главного квантового числа и возрастает при увеличении Z (рисунок А.2 Приложения А).

Мультиплетное расщепление спектральных линий обусловливается переходами, разрешенными правилами отбора  $\Delta j = 0, \pm 1.$  С учетом (1.7) частоты компонентов тонкой структуры определяются

$$\mathbf{v} = (E_{k,j_1} - E_{n,j_2})/h = (E_k - E_n)/h + (\Delta E_{k,j_1} - \Delta E_{n,j_2})/h =$$
$$= \mathbf{v}_0 - RcZ^4 \alpha^2 \left[ \frac{1}{k^3} \cdot \frac{1}{j_1 + \frac{1}{2}} - \frac{1}{n^3} \cdot \frac{1}{j_2 + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4k} + \frac{3}{4n} \right] = \mathbf{v}_0 + \Delta \mathbf{v} \cdot (1.10)$$

Величина  $\Delta v$  принимает 3n-1 значение (n < k). Следовательно, спектральная линия, обусловленная квантовым переходом между *k*-м и *n*-м уровнями при наличии спин-орбитального взаимодействия, расщепится на 3n-1 компонентов.

#### Вопросы для самоконтроля

1. Какими квантовыми числами определяется состояние электрона в изолированной водородоподобной атомной системе?

- 2. Что называется электронным слоем, электронной оболочкой?
- 3. Каков физический смысл величины, называемой термом?
- 4. Как объясняется явление изотопического сдвига?
- 5. Какая закономерность устанавливается законом Мозли?

6. В чем состоит мультиплетное расщепление энергетических уровней и спектральных линий?

7. Как определяется частота компонентов расщепления, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием?

#### Задания

**1.** Воспользуйтесь обобщенной формулой Бальмера и определите спектральный интервал (в нм, в см<sup>-1</sup>), в пределах которого наблюдается серия Пашена в спектре испускания атомарного водорода.

2. Определите, налагаются ли в спектре испускания атомарного водорода спектральные интервалы, соответствующие сериям:

а) Лаймана и Бальмера;

б) Пашена и Брэккета.

3. Можно ли используя спектральный прибор, разрешающая способность  $\frac{\lambda}{\Lambda\lambda}$  которого равна 2 000, зарегистрировать восемь линий

серии Пашена в спектре однократно ионизированного атома гелия?

4. Определите, в результате комбинаций волновых чисел каких спектральных линий можно вычислить значение волнового числа головной линии серии Брэккета.

**5.** Определите величину изотопического сдвига в спектре смеси атомарного водорода  ${}_{1}^{1}H$  и дейтерия  ${}_{1}^{2}H$  для головной линии:

а) серии Лаймана;

б) серии Пашена.

**6.** Длина волны головной линии серии Бальмера в спектре атомарного водорода равна 656,013 нм. Определите с учетом движения атомного ядра значение постоянной Ридберга для:

а) атома водорода  ${}^{1}_{1}H$ ;

б) двукратно ионизированного атома лития  ${}_{3}^{6}Li$ .

7. Определите разрешающую способность спектрального прибора, с использованием которого в видимой области спектра можно исследовать изотопный состав смеси атомарных газов водорода  ${}_{1}^{1}H$ , дейтерия  ${}_{1}^{2}H$  и трития  ${}_{1}^{3}H$ .

8. Длина волны резонансной линии в спектре атомарного водорода равна 121,567 нм. В спектре <sup>4</sup>/<sub>2</sub>*HeII* наблюдается линия с длиной волны  $\lambda_{He} = 121,520$  нм. Запишите формулу для вычисления  $\lambda_{He}$ . Определите значение постоянной Ридберга  $R_{He}$  для спектра  $\frac{4}{2}HeII$ .

**9.** Длина волны резонансной линии в спектре атомарного водорода равна 121,567 нм. С учетом движения атомного ядра определите длину волны резонансной линии в спектре  ${}_{3}^{6}Li$  III.

**10.** Определите значения волновых чисел головных линий серии Лаймана и Пашена для изоэлектронного ряда атомных систем *HI*, *He II*, *Li III*, *Be IY*. В одной сетке координат для каждой из этих линий постройте диаграмму Мозли и проанализируйте результат.

**11.** Воспользуйтесь таблицей А. 2 (Приложение А) и определите при n = 2 значения терма  $T_{2\infty}$  (без учета движения ядра) и  $T_{2M}$  (с учетом движения ядра) для изоэлектронного ряда атомных систем *H I*, *He II*, *Li III*, *Be IY*. В одной сетке координат постройте диаграммы Мозли  $\sqrt{\frac{T_{2\infty}}{R}} = f(Z)$  и  $\sqrt{\frac{T_{2M}}{R}} = f(Z)$ . Проанализируйте полученный результат.

**12.** Проанализируйте сведения в таблице А.1 (Приложение А) и заполните аналогичную таблицу для *d*-и *f*-оболочек.

13. Для атомарного водорода определите число компонентов мультиплетного расщепления терма, для которого n = 3. Укажите для каждого из компонентов значения квантовых чисел l, j,  $m_j$ . Определите значения энергии для компонентов расщепления и изобразите схему соответствующих энергетических уровней.

14. Определите для двукратно ионизированного атома лития значения минимального и максимального расщепления между соседними компонентами мультиплета, соответствующего терму с n = 4.

**15.** Определите минимальную разрешающую способность спектрального прибора, с использованием которого можно зарегистрировать мультиплетную структуру головной линии серии Пашена в спектре *He II*.

16. Проанализируйте сведения о мультиплетном расщеплении, приведенные на рисунке А. 2 (Приложение А). Дополните их соответствующими значениями для атомов двукратно ионизированного лития и трёхкратно ионизированного бериллия.

17. Изобразите схему энергетических уровней и квантовых переходов, соответствующих спектральным линиям  $H_{\alpha}$  и  $H_{\beta}$  в спектре атомарного водорода с учетом мультиплетного расщепления. Определите минимальную величину мультиплетного расщепления. Аналитически обобщите результат для различных линий серии Бальмера. **18.** Сравните величину изотопического сдвига произвольной спектральной линии в спектре атомарного водорода и максимальную величину расщепления между компонентами ее мультиплета. При каких условиях эти величины сравнимы?

## Тема 2. Электронное строение многоэлектронных атомов. Спектры атомов щелочных металлов

#### Теоретические основы

При описании электронного строения многоэлектронного (сложного) атома в одноэлектронном приближении состояние каждого электрона можно описать посредством квантовых чисел n, l,  $m_l$ ,  $m_s$ . В основе порядка заполнения электронами одноэлектронных квантовых состояний (*атомных спин-орбиталей*) при увеличении атомного номера Z лежат следующие принципы:

1) заполнение атомных спин-орбиталей электронами осуществляется в порядке возрастания энергии;

2) принцип Паули: В определенном квантовом состоянии (на одной атомной спин-орбитали) не может находиться более одного электрона. Иначе говоря, в сложном атоме не может быть более одного электрона с заданным набором квантовых чисел  $n, l, m_l, m_s$ .

Электронная конфигурация атома – это запись, посредством которой указывается количество электронов в электронных оболочках атома в порядке возрастания их энергии. Например, электронная конфигурацию атома магния Mg (Z = 12) в основном состоянии записывается  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ .

Для определения количества атомных энергетических уровней и значений соответствующих им квантовых чисел следует воспользоваться законом векторного сложения орбитальных  $\vec{l}_i$  и спиновых  $\vec{s}_i$  моментов электронов, в результате чего определяется полный момент импульса атома  $\vec{J}$ , модуль которого квантуется следующим образом:

$$\left|\vec{J}\right| = \hbar \sqrt{J(J+1)},\tag{2.1}$$

где *J* – внутреннее квантовое число атома.

В рамках (*LS*) или *нормальной связи*, при которой электронэлектронное взаимодействие является более существенным по сравнению со спин-орбитальным, последовательность суммирования моментов импульса электронов такова:

$$\vec{L} = \sum_{i} \vec{l}_{i}, \qquad \vec{S} = \sum_{i} \vec{s}_{i}, \qquad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$
 (2.2)

Принято спектроскопическое обозначение состояний сложного атома по образцу

$$^{\kappa}L_{I},$$

где  $\kappa = 2S + 1 - мультиплетность;$ 

S – спиновое квантовое число атома, определяющее модуль спинового момента атома  $(|\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)})$  и принимающее значения

$$S = s_1 + s_2 + ...; s_1 + s_2 + ... - 1; ..., S_{\min};$$

*L* – буквенное обозначение *орбитального квантового числа* атома в соответствии с его значениями:

$$S(L=0), P(L=1), D(L=2), F(L=3), ...$$

Орбитальное квантовое число атома принимает значения

$$L = l_1 + l_2 + ...; l_1 + l_2 + ... - 1; ..., L_{\min},$$

где *J* – внутреннее квантовое число, которым квантуется модуль полного момента импульса атома (2.1), принимающее значения

$$J = L + S, L + S - 1, ..., |L - S|.$$

Совокупность состояний атома с заданными значениями квантовых чисел L и S (т. е. отличающиеся только значением квантового числа Ј) образует терм. В общем случае каждой электронной конфигурации атома соответствует несколько различных термов. Расположение в шкале энергии уровней атома, соответствующих заданной электронной конфигурации, определяется эмпирическими правилами Гунда: Минимальное значение энергии соответствует состоянию атома с максимальным значением спинового квантового числа атома S; при одинаковых значениях S минимальное значение энергии соответствует состоянию с максимальным значением орбитального квантового числа L, возможным при данном значении S; при одинаковых значениях L и S минимальной энергией характеризуется состояние, которому соответствует значение J = |L - S|, если в атоме заполнено не более половины электронной оболочки (нормальные термы), и значением J = L + S, если в атоме заполнено более половины оболочки (обращенные термы).

Основному состоянию атомов щелочных металлов Li(Z = 3), Na(Z = 11), K(Z = 19), Rb(Z = 37), Cs(Z = 55), Fr(Z = 87) соответствует электронная конфигурация  $ns^1$  [Li(n = 2), Na(n = 3), K(n = 4), Rb(n = 5), Cs(n = 6), Fr(n = 7)].

Терм атома щелочного металла определяется по формуле

$$T_{n,l} = \frac{R}{n^{*2}} = \frac{R}{(n - \Delta_{n,l})^2} = \frac{RZ^{*2}}{n^2} = \frac{R(Z - \sigma_{n,l})^2}{n^2}, \qquad (2.3)$$

где  $n^*$  – эффективное квантовое число;

 $\Delta_{n,l}$  – квантовый дефект;

 $\sigma_{n,l}$  – постоянная экранирования.

Посредством квантового дефекта  $\Delta_{n,l}$  и постоянной экранирования  $\sigma_{n,l}$ , зависящих в общем случае от главного и орбитального квантовых чисел, в формуле (2.3) учитываются поправки к энергии соответствующих стационарных состояний водорода, обусловленные экранированием валентного электрона электронами внутренних полностью заполненных оболочек. В таблице Б. 1 (Приложение Б) приведены значения энергетических параметров для основного состояния атомов щелочных металлов. Наблюдаемое увеличение значений эффективного заряда  $Z^*$ , постоянной экранирования  $\sigma_{ns}$  и квантового дефекта  $\Delta_{ns}$  обусловлено снижением экранирующего действия.

В соответствии с правилами отбора для дипольного излучения ( $\Delta n$  – любое целое число,  $\Delta L = \Delta l = \pm 1$ ) в спектрах атомов щелочных металлов и изоэлектронных им ионах наблюдаются серии, основные из которых указаны в таблице Б. 2 (Приложение Б).

Волновое число любой спектральной линии атома щелочного металла определяется по формуле

$$\tilde{\nu} = T_{nl} - T_{kl'} = R \cdot \left[ \frac{1}{(n - \Delta_{nl})^2} - \frac{1}{(k - \Delta_{kl'})^2} \right],$$
(2.4)

где n, l, k, l' – главные и орбитальные квантовые числа состояний атома, между которыми осуществляется излучательный квантовый переход, характеризующийся волновым числом  $\tilde{v}$ ;

Δ<sub>nl</sub>, Δ<sub>kl</sub> – квантовые дефекты соответствующих уровней. Схемы энергетических уровней атомов щелочных металлов и квантовые переходы показаны на рисунках Б.1–Б. 5 (Приложение Б).

Спектральные закономерности, аналогичные рассмотренным, наблюдаются для атомных систем, *изоэлектронных* атомам щелочных металлов. Воспользуемся принятой в спектроскопии символикой: римскими цифрами *I*, *II*, *III*, ... обозначается величина (k + 1), где k – кратность ионизации атомной системы. Например, изоэлектронными атому лития, характеризующемуся в основном состоянии

электронной конфигурацией  $1s^2 2s$ , являются следующие атомные системы: <sup>4</sup>*Be II*, <sup>5</sup>*B III*, <sup>6</sup>*C IV*,....

По мере увеличения кратности ионизации k в изоэлектронных рядах, начинающихся с лития и натрия, наблюдается сближение термов с различными значениями орбитального квантового числа l при одном и том же значении n, при этом положение термов приближается к положению водородных термов. Экранирование валентного электрона для различных термов различно и их величина зависит от значения числа l (в первую очередь).

Для изоэлектронных рядов, начинающихся с элементов K, Rb, Cs и Fr, наблюдается конкуренция ns-электронов с (n-1)d - и затем – с (n-2)f -электронами. Это обстоятельство проявляется в схемах термов следующим образом: по мере увеличения кратности ионизации возрастает тенденция электронов с меньшим n находиться глубже (иметь меньшую энергию) независимо от значения l.

Для анализа прочности связи элементов в зависимости от заряда ядра, как для членов изоэлектронного ряда, так и для атомов или ионов данной кратности ионизации, наглядными являются диаграммы Мозли, на которых графически изображаются зависимости  $\sqrt{T_{nl}} = f(Z)$  в соответствии с законом Мозли

$$\sqrt{\frac{T_{nl}}{R}} = \frac{Z^*}{n} = \frac{Z - \sigma_{ne}}{n}$$
 (2.6)

#### Вопросы для самоконтроля

1. В соответствии с какими принципами осуществляется заполнение электронами атомных спин-орбиталей в порядке возрастания зарядового номера *Z*?

2. В чем состоит правило Клечковского?

3. Сформулируйте принцип Паули.

4. При каком условии реализуется нормальный тип связи электронов в сложном атоме?

5. Каков образец записи состояния сложного атома?

6. В чем состоят правила Гунда?

7. В соответствии с какой формулой определяются термы и волновые числа спектральных линий для многоэлектронных атомов?

8. Каков физический смысл квантового дефекта  $\Delta_{n,l}$  и постоянной экранирования  $\sigma_{n,l}$  ?

9. Какая закономерность устанавливается законом Мозли?

#### Задания

**1.** Постройте принципиальную схему термов для атома лития. Определите значение квантового дефекта  $\Delta_{2s}$  для лития, если известно, что его энергия ионизации составляет 5,39 эВ.

**2.** Граница резкой серии в спектре атомов лития равна 349,7 нм. Определите значение квантового дефекта  $\Delta_{2p}$  для лития.

**3.** Постройте принципиальную схему термов для атома натрия. Учитывая, что прочность связи валентного электрона в состоянии  $4^2S_{1/2}$  атома натрия составляет 15 710 см<sup>-1</sup>, определите значение квантового дефекта  $\Delta_{4_5}$  для натрия.

**4.** Значение терма  $4^2 P$  для атома натрия составляет 11 179 см<sup>-1</sup>. Определите значение квантового дефекта  $\Delta_{4p}$  для натрия.

5. Энергия ионизации натрия составляет 5,14 эВ, а длина волны резонансной линии равна 588,99 нм. Определите значение квантового дефекта  $\Delta_p$  для натрия.

**6.** Квантовый дефект нормального состояния атома рубидия равен 3,20. Определите значения термов  $n^2 P$  (n = 5, 6, 7) этого атома, используя схему энергетических уровней (рисунок Б. 4 Приложения Б).

7. Определите длину волны головной линии резкой серии в спектре атомов натрия, если известно, что квантовый дефект терма  $4^2S$  атома натрия составляет 5,14 эВ, а прочность связи валентного электрона в состоянии  $3^2P$  атома натрия равна 24 483 см<sup>-1</sup>.

**8.** Используя сведения, приведенные в таблицах Б. 2 и Б. 3 (Приложения Б), определите длин волн (в нм) первых трех спектральных линий главной серии в спектре атомов натрия.

**9.** Воспользуйтесь сведениями, приведенными в таблице Б. 2 (Приложения Б), и схемой энергетических уровней атома лития (рисунок Б. 1 Приложения Б) и определите значения постоянной экранирования валентного электрона  $\sigma_{nv}$  для термов  $n^2 P$  (n = 2, 3, 4) атома лития.

**10.** Рассчитайте значения постоянной экранирования валентного электрона  $\sigma_{np}$  для термов  $n^2 P$  (n = 4, 5, 6) атома калия, используя сведения, приведенные в таблице Б. 1 и на рисунке Б. 3 (Приложения Б).

11. Для однократно ионизированного атома бериллия (*Be II*), являющегося изоэлектронной атому лития системой, значение терма  $2^{2}P$  равно 114 948 см<sup>-1</sup>. В соответствии с законом Мозли определите значение постоянной экранирования для этого терма.

12. Значения постоянной экранирования  $\sigma_{6p}$  для изоэлектронных атомных систем равны 52,446 (Cs I), 51,588 (Ba II), 50,981 (La III), 50,516 (Ce IY). Определите значения терма 6<sup>2</sup>P для указанных атомных систем и постройте для них график Мозли.

13. Воспользуйтесь схемой энергетических уровней атома лития (рисунок Б.1 Приложения Б) и определите для этого атома значения квантового дефекта  $\Delta_{ns}$  для термов  $n^2S$  при n = 2, 3, 4, 5. Проанализируйте зависимость  $\Delta_{ns} = f(n)$ .

14. Воспользуйтесь схемой (рисунок Б. 1 Приложения Б) и определите для атома лития значения квантовых дефектов  $\Delta_{np}$  (для термов  $n^2P$  при n = 2, 3, 4, 5) и  $\Delta_{nd}$  (для термов  $n^2D$  при n = 3, 4, 5). Воспользуйтесь результатами, полученными при решении задачи 13, в одной сетке координат постройте графики зависимости  $\Delta_{ns} = f(n)$ ,  $\Delta_{np} = f(n)$ ,  $\Delta_{nd} = f(n)$  и проанализируйте полученные зависимости.

**15.** Воспользуйтесь схемой энергетических уровней атома натрия (рисунок Б. 2 Приложения Б) и определите для этого атома значения постоянной экранирования  $\sigma_{ns}$  для термов  $n^2S$  при n = 3, 4, 5, 6. Про-анализируйте зависимость  $\sigma_{ns} = f(n)$ .

16. Воспользуйтесь схемой энергетических уровней атома натрия (рисунок Б. 2 Приложения Б) и определите для этого атома значения постоянной экранирования  $\sigma_{np}$  (для термов  $n^2P$  при n = 3, 4, 5, 6) и  $\sigma_{nd}$  (для термов  $n^2D$  при n = 3, 4, 5). Воспользуйтесь результатами, полученными при решении задачи 15, и в одной сетке координат постройте графики зависимости  $\sigma_{ns} = f(n), \sigma_{np} = f(n), \sigma_{nd} = f(n)$ . Проанализируйте полученные зависимости.

## Тема 3. Спектры атомов с двумя внешними s-электронами

#### Теоретические основы

В таблице В. 1 (Приложение В) приведены характеристики основного состояния атомов с  $ns^{-2}$ -конфигурацией. Этой электронной конфигурации соответствует один невырожденный синглетный терм <sup>1</sup>S. При одноэлектронном механизме возбуждения образуются возбужденные конфигурации *nsn's*, *nsn'p*, *nsn'd*, *nsn'f*. Соответствующие этим конфигурациям термы атомов приведены в таблице В. 2 Приложения В. Значения термов атома гелия (как и других сложных атомных систем) определяются по формуле

$$T_n = \frac{RZ^{*2}}{n^2} = \frac{R}{n^{*2}} , \qquad (3.1)$$

где  $Z^* = Z - \sigma$  – эффективный заряд ядра;

σ – постоянная экранирования;

 $n^* = n - \Delta -$ эффективное квантовое число;

n – главное квантовое число,  $\Delta$  – квантовый дефект.

Каждой конфигурации возбужденного состояния типа *nln'l'*, возникающих при одноэлектронном возбуждении, соответствует по два терма: синглетный и триплетный. В результате получается две системы термов (энергетических уровней).

Правилами отбора  $\Delta L = \pm 1$  и  $\Delta S = 0$ , справедливыми при отсутствии спин-орбитального взаимодействия, разрешены переходы в каждой системе уровней (синглетной и триплетной) отдельно. При увеличении Z возрастает величина спин-орбитального взаимодействия, что приводит к частичному снятию запрета переходов между состояниями с различной мультиплетностью, т. е. возникают *интеркомбинационные* переходы  $\kappa = 1 \leftrightarrow \kappa = 3$ . При этом увеличивается интенсивность интеркомбинационных переходов, возрастает величина триплетного расщепления  ${}^{3}P$ ,  ${}^{3}D$ ,  ${}^{3}F$ -термов и уменьшается разность энергий синглетного и триплетного термов, соответствующих данной электронной конфигурации.

Рассмотрим подробнее электронное строение и спектры атомов, характеризующихся  $ns^2$ -конфигурацией в основном состоянии.

Основному состоянию атома гелия *He I* с внешней оболочкой  $1s^2$  соответствует синглетный терм  $1^IS_0$ . Остальные термы, образующиеся из возможных возбужденных конфигураций при одноэлектронном возбуждении, составляют пары: синглетный и триплетный терм для каждой конфигурации (рисунок В. 1 Приложения В). Триплетный терм характеризуется в соответствии с правилом Гунда меньшей энергией, чем соответствующий синглетный. Разность энергий сингленного и соответствующего триплетного термов уменьшается по мере увеличения энергии возбуждения (таблица В. 3 Приложения В).

Спектральные линии атома гелия обусловлены квантовыми переходами, соответствующими правилам отбора  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L = \pm 1$ . Для атома гелия, в силу малости спин-орбитального взаимодействия, особенно отчетливо проявляется разделение переходов на синглетные и триплетные. Разрешенные квантовые переходы между синглетными термами гелия проявляются в спектре в виде спектральных серий, аналогичных сериям в спектрах щелочных металлов и состоящих из узких одиночных линий. Переходами между триплетными термами обусловливаются аналогичные серии, спектральные линии в которых являются триплетами. Величина триплетного расщепления для термов гелия очень мала: наибольшее расщепление наблюдается для терма 2p <sup>3</sup>*P* (1,07 см<sup>-1</sup>). Интеркомбинационные переходы в силу малости спин-орбитального взаимодействия в гелии очень слабы и практически не наблюдаются. Поэтому спектр гелия представляет совокупность двух практически независимых систем спектральных линий – спектра парагелия, обусловленного переходами между синглетными термами (мультиплетность  $\kappa = 1$ ) и спектра ортогелия, обусловленного переходами между триплетными термами ( $\kappa = 3$ ).

Спектрами, аналогичными спектрам гелия, но еще более трудно возбудимыми, характеризуются гелиеподобные ионы: *Li II, Be III, B IV* и т. д. (таблица В. 4 Приложения В).

Атомы щелочноземельных металлов *Be*, *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* и *Ra* в отличие от трудно возбудимого атома гелия характеризуются сравнительно небольшими энергиями возбуждения и ионизации, хотя и превосходящими энергии возбуждения и ионизации атомов щелочных металлов. Этот факт обусловлен тем, что в атомах щелочноземельных элементов валентная оболочка  $ns^2$  следует за трудно возбудимыми оболочками  $1s^2$  (для *Be*) и  $(n-1)p^6$  – для остальных атомов.

Всем указанным атомам присущи аналогичные схемы термов. На рисунке В. 2 Приложения В приведена схема термов кальция и указаны некоторые разрешенные переходы. При увеличении атомного номера Z энергия возбуждения всех энергетических уровней уменьшаются, одновременно уменьшается энергетическая разность термов соответствующих определенной электронной конфигурации синглетного и триплетного термов. При этом возрастает величина триплетного расщепления, и одновременно резко возрастает интенсивность интеркомбинационных линий. В таблице В. 5 Приложения В приведены значения длин волн резонансных линий, характеризующих расположение первых возбужденных термов  ${}^1P_1$  и  ${}^3P_1$  относительно основного терма, и относительная интенсивность этих линий.

Отличительной чертой электронного строения цинка Zn, кадмия Cd и ртути Hg является наличие заполненных 3d-, 4d- и 5d-оболочек, соответственно. В схеме энергетических уровней это проявляется в увеличении энергий ионизации и возбуждения соответствующих состояний

по сравнению со щелочноземельными элементами, что отражено в таблицах В. 1, В. 5 и В. 6 (Приложение В). В спектрах атомов Zn, Cd, *Hg* при увеличении Z наблюдается увеличение триплетного расщепления линий и интенсивности интеркомбинационных переходов.

#### Вопросы для самоконтроля

1. Какова мультиплетность термов атомов, электронная конфигурация которых в основном состоянии *ns*<sup>2</sup>?

2. Какие квантовые переходы называют интеркомбинационными?

3. Чем обусловлено уменьшение энергии ионизации атомов щелочноземельных элементов при увеличении атомного номера *Z*?

4. В результате каких квантовых переходов образуются основные спектральные серии атомов гелия?

5. Какими факторами объясняется уменьшение длины волны резонансной линии при увеличении атомного номера Z в ряду атомных систем, изоэлектронных атому *He I*?

6. Каким образом изменяются закономерности в спектрах атомов щелочноземельных атомов при увеличении атомного номера *Z*?

#### Задания

1. Определите спектроскопические обозначения термов, соответствующих основной и последующим (по мере возрастания энергии) восьми возбужденным электронным конфигурациям атома гелия. Изобразите схему термов (без учета масштаба) и проанализируйте ее совместно со схемой, приведенной на рисунке В.1 Приложения В.

**2.** Воспользуйтесь сведениями, приведенными в таблице В.1 Приложения В, и определите для атома гелия значение основного терма, а также соответствующие ему значения эффективного заряда  $Z^*$  и постоянной экранирования  $\sigma$ .

**3.** Энергия возбуждения терма 1s2s <sup>3</sup>*S* атомарного гелия равна 19,82 эВ, а длина волны спектральной линии, обусловленной квантовыми переходами 1s2s <sup>3</sup>*S*  $\rightarrow 1s2p$  <sup>3</sup>*P*, составляет 1 083 нм. Воспользуйтесь схемой термов атома гелия (рисунок В.1 Приложения В) и определите значение постоянной экранирования  $\sigma$  для терма <sup>3</sup>*P*.

**4.** Пользуясь сведениями, приведенными в таблице В.1 (Приложение В), и результатами, полученными при решении предыдущей задачи, определите значение терма гелия 1s2p<sup>-1</sup>P и значение

соответствующей ему постоянной экранирования σ. Проанализируйте совместно результаты, полученные в задачах 3 и 4.

**5.** Воспользуйтесь сведениями в таблице В. 4 (Приложение В), и определите для *Be III* значения постоянной экранирования  $\sigma$  и квантового дефекта  $\Delta$ , соответствующие терму 1s2p<sup>-1</sup>*P*.

**6.** Постройте диаграммы Мозли для основного терма  $1s^2$  <sup>1</sup>*S* ряда атомных систем, изоэлектронных атому гелия, используя сведения, приведенные в таблице В. 4 (Приложение В). Графически определите значение постоянной экранирования  $\sigma$  этого терма и эффективный заряд  $Z^*$  для каждого члена изоэлектронного ряда.

7. Эффективный заряд  $Z^*$  основного терма  $1s^2 \ ^1S$  для *Li II* равен 2,36, а длина волны резонансной линии  $1s^2 \ ^1S \rightarrow 1s2p \ ^1P$  в его спектре составляет 19,93 нм. Определите значение терма  $1s2p \ ^1P$ .

8. Используя значения длин волн спектральных линий (рисунок В2 Приложения В), обусловленных переходами  $4^{1}S \leftarrow n^{1}P$  (n = 4, 5, 6) в атомах кальция, определите значения термов  $n^{1}P$  (n = 4, 5, 6) и соответствующих им квантовых дефектов  $\Delta$ . Проанализируйте зависимость  $\Delta = \Delta(n)$ .

9. Энергия ионизации магния равна 7,64 эВ, а длины волн резонансных линий в его спектре составляют 285,213 нм  $(3^1S \leftarrow 3^1P)$  и 457,115 нм  $(3^1S \leftarrow 3^3P)$ . Определите разность термов  $3^1P$  и  $3^3P$  и значения постоянных экранирования  $\sigma$  для этих термов.

**10.** Воспользуйтесь сведениями, приведенными в таблицах В. 1, В. 5 (Приложение В), и определите разности термов  $\delta$  первых возбужденных состояний  ${}^{1}P_{1}$  и  ${}^{3}P_{1}$  для каждого из атомов щелочноземельных элементов. Проанализируйте зависимость  $\delta = \delta(Z)$  в ряду этих элементов.

11. Воспользуйтесь сведениями, приведенными в таблицах В. 1, В. 5 (Приложение В), и определите значения эффективного квантового числа  $n^*$  и квантового дефекта  $\Delta$  для первых возбужденных синглетных термов <sup>1</sup>*P* атомов щелочноземельных элементов. Постройте график зависимости  $\Delta = \Delta(Z)$  и проанализируйте его.

12. Решите задачу, аналогичную задаче 11 для возбужденных состояний  $n^3P_1$  атомов щелочноземельных элементов. Сравните и проанализируйте результаты, полученные при решении задач 11 и 12.

13. Используя сведения, приведенные в таблице В. 1 и на рисунке В. 3 (Приложение В), проанализируйте синглетные переходы в атомах

магния. Определите значения квантового дефекта  $\Delta_s$  для термов  $n^1S_0$ (n = 3, 4, 5) и  $\Delta_D$  для термов  $n^1D_2$  (n = 3, 4, 5). Проанализируйте полученные результаты. Можно ли, располагая полученными сведениями, определить значения термов  $n^1S_0$  и  $n^1D_2$  (n = 6, 7, 8)?

14. Используя сведения в таблице В. 6 (Приложение В), определите разность энергии первых возбужденных состояний  ${}^{1}P$  и  ${}^{3}P_{1}$  для атомов цинка, кадмия и ртути. Проанализируйте полученные значения.

**15.** Используя сведения, приведенные в таблицах В. 1 и В. 4 (Приложение В), определите для атомов цинка, кадмия и ртути значения первых возбужденных термов <sup>1</sup>*P* и соответствующие им значения постоянных экранирования  $\sigma$ . Проанализируйте зависимость  $\sigma = \sigma(Z)$ .

## Тема 4. Спектры атомов с *пр<sup>k</sup>*-конфигурацией

#### Теоретические основы

Общий вид нормальной конфигурации *p*-элементов можно представить следующим образом:  $ns^2np^k$ , где главное квантовое число *n* принимает значения от 2 до 6, а количество электронов во внешней оболочке k – от 1 до 6. В таблице Г. 1 (Приложение Г) приведены электронные конфигурации основного состояния атомов всех *p*-элементов, а также значения их энергии ионизации.

Эквивалентным *p*-электронам соответствует характерная совокупность термов. В атомах, характеризующихся взаимно дополняющими электронными конфигурациями, образуются одинаковые термы (наборы термов). Показано, что для атомов с конфигурацией  $np^2$  и  $np^4$  самым глубоким термом является  ${}^{3}P$ , а для атомов с конфигурацией  $np^{3}-{}^{4}S$ . При заполнении электронами не более половины оболочки энергия компонентов мультиплета увеличивается при увеличении квантового числа *J* (*нормальный терм*), а при заполнении электронами реализуется обратный порядок расположения компонентов мультиплета (*обращенный терм*).

При одноэлектронном возбуждении рассматриваемых атомов образуются электронные конфигурации  $np^{k-1}n'l'$ , которым соответствует совокупность возбужденных термов (таблица Г. 2 Приложения Г). Например, для атома углерода электронной конфигурации основного состояния  $2p^2$  соответствуют термы  ${}^{1}S$ ,  ${}^{1}D$ ,  ${}^{3}P$ , расположенные по мере возрастания энергии в следующем порядке:  ${}^{3}P$ ,  ${}^{1}D$ ,  ${}^{1}S$ . При возбуждении одного электрона в оболочку n's, образуется конфигурация 2pn's, которой соответствуют термы  ${}^{1}P$ ,  ${}^{3}P$ . При возбуждении электрона в оболочку n'p образуется конфигурация 2pn'p и соответствующие ей термы  ${}^{1}SPD$ ,  ${}^{3}SPD$  и т. д.

В первом столбце таблицы Г. 1 (Приложение Г) расположены химические элементы B, Al, Ga, In, Tl, особенностью электронного строения атомов этих элементов в основном состоянии является наличие одного валентного *р*-электрона, движущегося в поле остова. Наиболее вероятным для этих атомов является одноэлектронный механизм возбуждения, при котором формируются конфигурации  $ns^2n'l'$ соответствующие возбужденные И ИМ термы  $n'^{2}S$ ,  $n'^{2}P$ ,  $n'^{2}D$  и т. д. В результате квантовых переходов между этими термами образуется одноэлектронный спектр с характерной мультиплетной структурой, подобной сериальной структуре спектров атомов щелочных металлов. Основным термом атомов пр-элементов является <sup>2</sup>*P*-терм. На рисунке Г. 1 (Приложение Г) показана схема термов атома алюминия, электронная конфигурация которого в основном состоянии имеет вид  $3s^2 3p$ . В экспериментальном спектре алюминия в соответствии с правилами отбора  $\Delta L = \pm 1$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$  четко выделяется сериальная структура:

-  $3^2 P_{1/2,3/2} \leftrightarrow n^2 S_{1/2}$ , (n = 4, 5,...) – резкая серия; -  $3^2 P_{1/2,3/2} \leftrightarrow n^2 D_{3/2,5/2}$ , (n = 3, 4,...) – диффузная серия; -  $4^2 S_{1/2} \leftrightarrow n^2 P_{1/2,3/2}$ , (n = 4, 5,...) – главная серия; -  $3^2 D_{3/2,5/2} \leftrightarrow n^2 F_{5/2,7/2}$ , (n = 4, 5,...) – фундаментальная серия

и другие.

Схемы энергетических уровней и спектры атомов всех *пр*-элементов очень схожи как по общей структуре, так и по масштабу шкалы энергии.

При возбуждении атомов np-элементов наряду с рассмотренными  $ns^2n'l'$ -конфигурациями образуются (со значительно меньшей вероятностью) возбужденные конфигурации nsnpn'l', обусловленные возбуждением одного из электронов, находящихся в ns-оболочке атома, и формируются как дублетные, так и квартетные термы. Для рассматриваемых атомов наблюдаются термы  ${}^4P$ , соответствующие конфигурации  $nsnp^2$ . Вероятность образования таких электронных конфигураций существенно повышается у ионов, являющихся изоэлектронными системами для рассматриваемых атомов, например в ряду атомных систем *B I, C II, N III, O IY* и т. д.

Атомы галоидов в основном состоянии характеризуются электронной конфигурацией  $np^5$  (таблица Г. 1 Приложения Г), где n = 2, 3, 4, 5, 6 для *F*, *Cl*, *Br*, *J* и искусственного элемента *At*. Конфигурации  $np^5$  соответствует *обращенный* дублетный терм <sup>2</sup>*P* (таблица Г. 2 Приложения Г). При возбуждении одного из *p*-электронов образуются конфигурации  $np^4n'l'$  и соответствующие им термы, которыми и определяются спектральные закономерности галоидов.

Атомам с нормальной электронной конфигурацией  $np^2$  соответствуют термы <sup>1</sup>S, <sup>1</sup>D, <sup>3</sup>P (таблица Г. 2 Приложения Г). При увеличении энергии эти термы располагаются в следующем порядке: <sup>3</sup>P, <sup>1</sup>D, <sup>1</sup>S. В таблице Г. 3 (Приложение Г) приведена информация о расположении этих термов и компонентов триплета <sup>3</sup>P в шкале энергии.

В результате одноэлектронного возбуждения рассматриваемых атомов образуются электронные конфигурации *npn'l*, которым соответствуют совокупности синглетных и триплетных термов (таблица Г. 2 Приложения Г). Для атома углерода схема энергетических уровней показана на рисунке Г. 2 (Приложение Г). Схема уровней сходится к границе ионизации  $2p \ ^2P_{1/2,3/2}$ . При переходах, соответствующих правилам отбора  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta s = 0$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$  наблюдаются спектральные линии, расположенные в далекой УФ, видимой и ИК областях.

Для более тяжелых атомов с нормальной конфигурацией  $np^2$  спектры аналогичны спектрам углерода *С I*, но смещены в сторону бо́льших длин волн. Одновременно при увеличении *n* существенно возрастает мультиплетное расщепление и интенсивность интеркомбинационных переходов.

В группу атомов с электронной конфигурацией  $np^3$  в основном состоянии входят азот N (n = 2), фосфор P (n = 3), мышьяк As (n = 4), сурьма Sb (n = 5), висмут Bi (n = 6). Как видно из таблицы Г. 2 (Приложение Г), электронной конфигурации основного состояния  $np^3$  соответствует совокупность термов  ${}^4S$ ,  ${}^2D$ ,  ${}^2P$ . Информация о расположении этих термов и компонентов их расщепления приведена в таблице Г. 4 (Приложение Г). При одноэлектронном возбуждении этих атомов образуются электронные конфигурации  $2s^22p^2n'l'$ , а также  $2s2p^3n'l'$ . Соответствующие им термы приведены в таблице Г. 2 (Приложение Г). Атомам с электронной конфигурацией  $np^4$  в основном состоянии (таблица Г. 1 Приложения Г) соответствует совокупность термов <sup>1</sup>S, <sup>1</sup>D, <sup>3</sup>P (таблица Г. 2 Приложения Г). При увеличении энергии эти термы располагаются в следующем порядке: <sup>3</sup>P, <sup>1</sup>D, <sup>1</sup>S. В таблице Г. 5 (Приложение Г) приведена информация о расположении указанных термов и компонентов триплета <sup>3</sup>P в шкале энергии. В результате одноэлектронного возбуждения рассматриваемых атомов образуются электронные конфигурации  $ns^2np^3n'l'$ , которым соответствуют термы, приведенные в таблице Г. 2 (Приложение Г). Мультиплетные термы рассматриваемых атомов, как правило, обращены. На рисунке Г. 3 (Приложение Г) показана схема энергетических уровней кислорода.

#### Вопросы для самоконтроля

1. Как изменяется (увеличивается или уменьшается) масштаб энергетических уровней и спектров атомов при данном значении главного квантового числа *n* и при увеличении числа *p*-электронов *k*?

2. Чем отличаются термы (наборы термов) для атомов *пр*-элементов, характеризующихся взаимно дополняющими элек-тронными конфигурациями?

3. Какими квантовыми переходами обусловлены спектральные серии атомов с *пр*-конфигурацией основного состояния?

4. Какие термы соответствуют электронной конфигурации  $np^2$  и каков порядок их расположения в шкале энергии?

5. Какие термы называются нормальными и обращенными?

6. В какую область длин волн (коротковолновую или длинноволновую) смещаются спектры атомов с  $ns^2np^k$ -конфигурацией основного состояния при увеличении главного квантового числа n внешнего электронного слоя?

#### Задания

**1.** Используя сведения, приведенные для атома алюминия на рисунке Г. 1 и в таблице Г. 1 (Приложение Г), определите значения энергии (в см<sup>-1</sup>) состояний 4s  ${}^{2}S_{\frac{1}{2}}u$  4d  ${}^{2}D_{\frac{5}{2}}u$  постоянной экранирования

о для рассматриваемых состояний. Объясните полученный результат с точки зрения электронного строения атома.

**2.** Длины волн спектральных линий атома таллия, обусловленные переходами  $6s^26p \ {}^2P_{\frac{1}{2}} \xrightarrow{0} + 6s^27s \ {}^2S_{\frac{1}{2}} \xrightarrow{1} 6s^27s \ {}^2S_{\frac{1}{2}} \xrightarrow{0} + 6s^27p \ {}^2P_{\frac{3}{2}} \xrightarrow{0}$ , составляют

5 350,46 нм и 11 513,2 нм соответственно. Используя аналогию электронного строения атомов алюминия и таллия (таблица Г. 1, рисунок Г. 1 Приложения Г), изобразите схему энергетических уровней для рассматриваемых состояний таллия и рассчитайте значения энергии (в см<sup>-1</sup> и Дж) состояний 6s<sup>2</sup>7s  ${}^{2}S_{\frac{1}{2}}$  и 6s<sup>2</sup>7p  ${}^{2}P_{\frac{3}{2}}^{0}$  атома таллия.

**3.** Используя комбинационный принцип и сведения, приведенные на рисунке Г. 1 (Приложение Г), определите значения постоянной экранирования  $\sigma$  для состояний  $ns^2S_{\frac{1}{2}}$  (n = 4, 5, 6, 7) атома алюминия.

Постройте и проанализируйте график зависимости  $\sigma = \sigma(n)$ .

**4.** Воспользуйтесь сведениями, приведенными на рисунке Г. 1 (Приложение Г), и определите значения квантового дефекта  $\Delta$  для состояний  $4s \, {}^{2}S_{\frac{1}{2}}, 4p \, {}^{2}P_{\frac{1}{2}}$  и  $4p \, {}^{2}D_{\frac{3}{2}}$ атома алюминия. Постройте график зависимости  $\Delta = \Delta(l)$  и проанализируйте эту зависимость.

**5.** Длина волны спектральной линии атома таллия, соответствующая переходу  $6s^26p\ ^2P \rightarrow 6s^26d\ ^2D$ , равна 2 767,9 нм. Воспользуйтесь значением энергии ионизации данного атома (таблица Г. 1 Приложения Г) и определите квантовый дефект  $\Delta$  для терма  $6d\ ^2D$ .

6. Длины волн спектральных линий диффузной серии атомарного таллия, обусловленные переходами  $6^2 P_{\frac{3}{2}} \leftarrow n^2 D_{\frac{5}{2}}$ , равны 351,95 нм (n = 6), 291,83 нм (n = 7), 270,92 (n = 8), 260,90 (n = 9). Воспользуйтесь сведениями, приведенными в таблице Г. 1 (Приложение Г) и определите значения постоянной экранирования  $\sigma$  для каждого из рассматриваемых состояний  $n^2 D_5$ . Проанализируйте зависимость  $\sigma = \sigma(n)$ .

**7.** Изучите закономерности построения изображенной на рисунке Г. 2 (Приложение Г) схемы энергетических уровней атома углерода. Определите разность термов  ${}^{1}S_{0}$  и  ${}^{1}D_{2}$ , соответствующих невозбужденной электронной конфигурации атома углерода, если известно, что длина волны перехода  $2s^{2}2p^{2} {}^{1}S_{0} \leftrightarrow 2s^{2}2p3d {}^{1}P$  составляет 175,1 нм, а длина волны перехода  $2s^{2}2p^{2} {}^{1}D_{2} \leftrightarrow 2s^{2}2p3d {}^{1}P$  равна 145,9 нм.

8. Воспользуйтесь схемой энергетических уровней атома углерода (рисунок Г. 2 Приложения Г) и эмпирическими сведениями, приведенными в таблице Г. 3 (Приложение Г), определите значения величины  $\frac{E({}^{1}S) - E({}^{1}D)}{E({}^{1}D) - E({}^{3}P)}$  для атомов углерода, кремния и германия. **9.** Воспользуйтесь изображенной на рисунке Г. 2 (Приложение Г) схемой энергетических уровней атома углерода и сведениями, приведенными в таблице Г. 1(Приложение Г), определите значения квантового дефекта для термов  $2p^2 \ ^3P$  и  $2p \ ^3d \ ^3D$ . Проанализируйте полученные результаты с точки зрения электронного строения атома углерода.

**10.** Используя сведения, приведенные в таблице Г. 2 (Приложение Г), определите термы атома азота для конфигураций основного  $2p^3$  и возбужденных  $2p^2ns$ ,  $2p^2nd$  (n = 3, 4) состояний этого атома. Зная, что длина волны излучения, обусловленного переходами  $2p^3 \ ^4S \leftrightarrow 2p^2 3d \ ^4P$  в атомах азота, равна 95,2 нм, а их энергия ионизации из основного состояния равна 14,53 эВ, определите значения квантового дефекта, соответствующие термам  $2p^3 \ ^4S, 2p^2 3d \ ^4P$ .

11. Воспользуйтесь результатами, полученными при решении задачи 10. Зная, что длина волны излучения, обусловленного переходами  $2p^3 {}^4S \leftrightarrow 2p^2 3s {}^4P$  в атомах азота, равна 120 нм, определите значение квантового дефекта, соответствующее терму  $2p^2 3s {}^4P$ . Проанализируйте результаты, полученные при решении задач 10 и 11.

12. Используя сведения, приведенные в таблице Г. 4 (Приложение Г), определите (в см<sup>-1</sup>) разность энергий термов <sup>2</sup>D и <sup>4</sup>S для всех атомов с нормальной конфигурацией  $np^3$ . Проанализируйте зависимость величины  $E(^2D) - E(^4S)$  от главного квантового числа n.

**13.** Вычислите значения величины  $\frac{E^{\binom{2}{D}} - E^{\binom{4}{S}}}{E^{\binom{2}{D}} - E^{\binom{2}{P}}}$  для

 $np^3$ -элементов, используя сведения, приведенные в таблице Г. 4 (Приложение Г). Проанализируйте зависимость указанного соотношения от главного квантового числа n и сравните полученный результат с результатами задачи 8.

**14.** На примере схемы энергетических уровней кислорода (рисунок Г. 3 Приложения Г) изучите закономерность расположения термов атомов с  $np^4$ -конфигурацией основного состояния. Определите значение постоянной экранирования  $\sigma$  для возбужденного терма  $2p^3 3s^{-1}P$  атома кислорода.

15. Воспользуйтесь сведениями, приведенными на рисунке Г. 3 и в таблице Г. 5 (Приложение Г), и определите значения постоянной экранирования, соответствующие терму  $np^{4} D$  для атомов кислорода

(n = 2), серы (n = 3), селена (n = 4), теллура (n = 5) и полония (n = 6). Проанализируйте зависимость  $\sigma = \sigma(n)$ .

16. Вычислите значения величины

 $\frac{E(^{1}D) - E(^{3}P)}{E(^{1}S) - E(^{1}D)}$ для

 $np^4$ -элементов, используя сведения, приведенные в таблице Г. 5 (Приложение Г). Проанализируйте зависимость указанного соотношения от главного квантового числа n. Сравните полученный результат с результатами задач 8 и 13 и проанализируйте влияние числа электронов во внешней p-оболочке на взаимное расположение термов, соответствующих нормальной конфигурации атомов.

## Тема 5. Мультиплетное расщепление термов и спектральных линий

Расщепление термов по квантовому числу *J*, обусловленное спинорбитальным взаимодействием, называется *мультиплетным расщеплением*. Величина мультиплетного ращепления термов для легких атомов составляет несколько см<sup>-1</sup>, а для тяжелых атомов достигает сотни и тысячи см<sup>-1</sup>. Энергия спин-орбитального взаимодействия (в см<sup>-1</sup>) в случае нормальной связи определяется по формуле

$$E_{LSJ} = \zeta(L,S) \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}, \qquad (5.1)$$

где  $\zeta(L,S) - \phi$ актор мультиплетного расщепления, величина которого определяется значениями квантовых чисел *L* и *S*.

Разность энергий соседних *J*-го и (*J*+1)-го компонентов мультиплета в соответствии с (5.1) определяется по формуле

$$\Delta E_{J,J+1} = \zeta(L,S)(J+1), \qquad (5.2)$$

из которой получается соотношение

$$\frac{\Delta E_{J,J+1}}{\Delta E_{J',J'+1}} = \frac{J+1}{J'+1},$$
(5.3)

называемое правилом интервалов.

Выполнение правила интервалов является одним из критериев близости типа связи электронов в атоме к нормальной.

Общая ширина мультиплетного терма равна

$$\Delta E_{L+S,|L-S|} = \zeta(L, S)(2L+S)S \qquad \text{при } L \ge S;$$
  
$$\Delta E_{L+S,|L-S|} = \zeta(L, S)(2S+L)L \qquad \text{при } L \le S.$$

Факторы мультиплетного расщепления  $\zeta(L,S)$  терма, образующегося из электронной конфигурации атома  $n_1l_1, n_2l_2, \dots n_il_i, \dots n_rl_r$ , могут быть выражены через факторы дублетного расщепления  $\zeta_{n_il_i}$ , относящиеся к отдельным электронам

$$\zeta_{n,l_i} = \frac{R\alpha^2 Z^{*4}}{n_i^{3} l_i \left( l_i + \frac{1}{2} \right) (l_i + 1)}.$$
(5.4)

Таким образом, определив из экспериментальных значений величину фактора мультиплетного расщепления терма  $\zeta(L,S)$ , можно рассчитать значения  $\zeta_{n,l_i}$ . Особенно простое соотношение между  $\zeta(L,S)$  и  $\zeta_{n,l_i}$  имеется для всех термов *максимальной* мультиплетности для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов  $nl^k$ , где k < 2l + 1, то есть, заполнено менее половины оболочки:

$$\zeta(L, S_{\max}) = \frac{1}{2S_{\max}} \zeta_{nl}.$$
(5.5)

В этом случае энергетические уровни, соответствующие компонентам мультиплета, расположены по мере возрастания квантового числа *J*. Такие мультиплетные термы называют *нормальными*.

Для атомов щелочных металлов, термы которых полностью определяются квантовыми числами *n* и *l* валентного электрона, то есть L = l,  $S = s = \frac{1}{2}$ ,  $J = j = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|$ , каждый терм с заданными значениями *n* и *l* ( кроме *S*-термов, для которых  $j = \frac{1}{2}$  ) по причине спинорбитального взаимодействия расщепляется на два компонента, которым соответствуют  $j_1 = l + \frac{1}{2}$  и  $j_2 = l - \frac{1}{2}$ . Энергия атома в этом случае определяется формулой

$$E_{nlj} = E_{nl} + \Delta E_{nlj} = -\frac{RZ^{*2}}{n^2} - \frac{R\alpha^2 Z^{*4}}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right).$$
 (5.6)

Величина дублетного расщепления терма с заданными значениями *n* и *l* определяется

$$\delta E_{nl} = \frac{1}{h} \left( E_{nlj_1} - E_{nlj_2} \right) = \frac{R\alpha^2 Z^{*4}}{n^3} \cdot \frac{1}{l(l+1)} = \zeta_{nl} \left( l + \frac{1}{2} \right).$$
(5.7)

Из формулы (5.5) следует, что для атомов щелочных металлов  $\zeta(L, S) = \zeta_{nl}$ .

Для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов  $nl^{k'}$ , где k' > 2l + 1, то есть при заполнении электронной оболочки более чем наполовину, получается:

$$\zeta(L, S_{\max}) = -\frac{1}{2S_{\max}} \zeta_{nl}.$$
(5.8)

Из формул (5.5) и (5.8) видим, что для *дополнительных* друг к другу электронных конфигураций, то есть для конфигураций  $nl^k$  и  $nl^{k'}$ , для которых выполняется соотношение k + k' = 2(2l + 1), соотношения, связывающие факторы мультиплетного расщепления  $\zeta(L, S)$  и  $\zeta_{n,l_i}$ , отличаются только знаком.

Для оболочки  $nl^k$ , где k = 2l + 1, то есть, заполнено половина оболочки выполняется равенство

$$\zeta(L, S) = -\zeta(L, S) = 0,$$

откуда следует, что термы не должны расщепляться.

В результате разрешенных переходов между энергетическими уровнями двух мультиплетных термов в спектре наблюдается совокупность линий, образующих *мультиплет*. Характеристики мультиплетов определяются прежде всего значениями квантовых чисел L и S комбинирующих термов и правилами отбора  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L = 0$ ,  $\pm 1$  $\Delta J = 0$ ,  $\pm 1$  (в дипольном приближении).

#### Вопросы для самоконтроля

1. Каким явлением обусловлено мультиплетное расщепление энергетических уровней и спектральных линий атомных систем?

2. Снятием вырождения по какому квантовому числу описывается явление мультиплетного расщепления?

3. В соответствии с какой формулой определяется величина энергии, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием?

4. Что называется фактором мультиплетного расщепления?

5. В чем состоит правило интервалов?

6. В соответствии с какой формулой определяется общая ширина мультиплетного расщепления терма?

7. Какое соотношение установлено между факторами мультиплетного расщепления  $\zeta(L, S)$  и  $\zeta_{n_i l_i}$  для термов с максимальной мультиплетностью? 8. Какие мультиплетные термы называются обращенными?

#### Задания

**1.** Величина дублетного расщепления  $\delta E$  терма 2 <sup>2</sup>*P* для атома лития равна 0,34 см<sup>-1</sup>. Определите значение фактора мультиплетного расщепления  $\zeta(L,S)$  для этого терма и соответствующее ему значение эффективного заряда  $Z^*$ .

**2.** Постоянная экранирования  $\sigma$  для терма 3 <sup>2</sup>*P* атома натрия равна 7,45. Вычислите дублетное расщепление этого терма

**3.** Длина волны одного из компонентов дублетного расщепления резонансной линии в спектре калия равна 769,898 нм, а эффективный заряд  $Z^*$ , соответствующий терму  $4^2P$  этого атома, равен 5,98. Определите длину волны второго компонента этого дублета.

**4.** Воспользуйтесь схемой энергетических уровней атома натрия, изображенной на рисунке Б. 2 (Приложение Б), и вычислите дублетное расщепление, а также значения эффективного заряда  $Z^*$  и постоянной экранирования  $\sigma$ , соответствующие термам  $n^2P$  (n = 3, 4, 5, 6, 7). Постройте график зависимости  $\sigma = \sigma(n)$  и проанализируйте его.

**5.** Воспользуйтесь сведениями, приведенными в таблице Д. 2 Приложение Д, и определите значения длин волн (в нм) компонентов резонансного триплета в спектре атомов магния. Изобразите фрагмент схемы энергетических уровней (в см<sup>-1</sup>) и соответствующие переходы.

**6.** Проверьте выполнимость правила интервалов для триплетного терма  $4^{3}P$  атома кальция, используя сведения, приведенные на рисунке В. 2 (Приложение В).

**7.** Воспользуйтесь схемой энергетических уровней магния (рисунок В. 3 Приложения В), определите общую ширину мультиплетного расщепления терма  $4^{3}P$  и значения факторов мультиплетности  $\zeta(L, S)$  и  $\zeta_{n,l_{i}}$ .

**8.** Воспользуйтесь сведениями, приведенными в таблице Д. 2 (Приложение Д), и определите для терма  $6^{3}P$  атома бария значения факторов мультиплетности  $\zeta(L, S)$  и  $\zeta_{n,l_i}$  и эффективного заряда  $Z^*$ .

**9.** Воспользуйтесь сведениями, приведенными в таблице Д. 2 (Приложение Д), и определите для терма  $5^{3}P$  атома стронция значения эффективного заряда  $Z^{*}$  и постоянной экранирования  $\sigma$ .

10. Воспользуйтесь схемой энергетических уровней бария

(рисунок Д. 1 Приложения Д) и определите значения эффективного заряда  $Z^*$  и постоянной экранирования  $\sigma$  для термов  $5^3D$  и  $6^3D$ . Сравните и проанализируйте результаты, полученные в задачах 9 и 10.

**11.** Для атома индия (электронная конфигурация  $5s^25p$ ), величина расщепления основного терма  $5^2P$  равна 2 212,56 см<sup>-1</sup>. Определите значение постоянной экранирования  $\sigma$  для этого терма.

12. Воспользуйтесь сведениями, приведенными в таблице Д. 3 (Приложение Д) и определите значения постоянной экранирования  $\sigma$  для термов  $n^2P$  каждого из *пр*-атомов. Изобразите соответствующий сведениям таблицы фрагмент схемы энергетических уровней. Постройте график зависимости  $\sigma = \sigma(n)$  и проанализируйте ее.

13. Воспользуйтесь таблицей Д. 3 (Приложение Д) и определите значения постоянной экранирования  $\sigma$  для термов  $n^2D$  каждого из *пр*-атомов. Изобразите соответствующий сведениям таблицы фрагмент схемы энергетических уровней. Постройте графики  $\sigma = \sigma(n)$  и проанализируйте полученные результаты совместно с результатами задачи 12.

14. Известно, что величина расщепления  $\Delta v(3p^2/{}^3P_1-{}^3P_0/)$  для атома кремния равна 77 см<sup>-1</sup>. Определите величину  $\Delta v(3p^2/{}^3P_2-{}^3P_1/)$ , Изобразить схему мультиплетного расщепления уровней.

**15.** В соответствии с правилом интервалов для терма  $s^2 p^4 P_J$  атомов кислорода *O I*, серы *S I* и селена *Se I* определите теоретические значения  $(\Delta v_{21} / \Delta v_{10})_T$ . Сравните полученные результаты со сведениями, приведенными в таблице Д. 4 (Приложение Д), и сформулируйте выводы относительно изменения характера связи электронов в рассматриваемых атомах при увеличении зарядового числа Z.

16. Прокомментируйте закономерности мультиплетного расщепления в ряду изоэлектронных атомных систем, используя информацию, приведенную в таблице Д. 5 (Приложение Д). Проверьте выполнимость правила интервалов и проанализируйте тип связи электронов в изоэлектронном ряду при увеличении зарядового числа Z.

17. Изобразите с учетом мультиплетного расщепления схему триплетных термов иона фтора *FII*  $2s^22p^{4} {}^{3}P$  и  $2s2p^{5} {}^{3}P$  и разрешенные правилами отбора переходы. Учитывая, что длина волны спектральной линии, соответствующей переходу  $2s2p^{5} {}^{3}P_{2} \leftrightarrow 2s^{2}2p^{4} {}^{3}P_{2}$ , составляет 16 479,6 нм, а длина волны спектральной линии, соответствующей переходу  $2s2p^{5} {}^{3}P_{1} \leftrightarrow 2s^{2}2p^{4} {}^{3}P_{2}$ , равна 16 510,6 нм, определите с использованием правила интервалов величину (в см<sup>-1</sup>) расщепления  $\Delta v (2s2p^{5}/{}^{3}P_{1}-{}^{3}P_{0}/)$ .

#### Литература

1. Ельяшевич, М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 896 с.

2. Фриш, С. Э. Оптические спектры атомов / С. Э. Фриш – М.: Физматгиз, 1963. – 640 с.

3. Кондиленко, И. И. Введение в атомную спектроскопию /
И. И. Кондиленко, П. А. Коротков – Киев: Вища школа, 1976. – 304 с.
4. Шпольский, Э. В. Атомная физика : в 2 т. Т. 1 /

4. Шпольский, Э. В. Атомная физика : в 2 т. т. т. Э. В. Шпольский. – М.: Наука, 1974. – 576 с.

5. Шпольский, Э. В. Атомная физика : в 2 т. Т. 2 / Э. В. Шпольский. – М.: Наука, 1974. – 447 с.

6. Соколов, А. А. Квантовая механика и атомная физика: учеб. пособие для физ.-мат. фак-тов пединститутов / А. А. Соколов, И. М. Тернов – М. : Просвещение, 1970. – 423 с.

7. Нерсесов, Э. А. Основные законы атомной и ядерной физики: учеб. пособие для вузов / Э. А. Нерсесов. – М.: Высшая школа, 1988. – 288 с.

8. Сивухин, Д. В. Атомная и ядерная физика / Д. В. Сивухин, – М.: Физматлит, 2006. – 784 с.

9. Красовицкая, Т. И. Электронные структуры атомов и химическая связь: пособие для учителей / Т. И. Красовицкая. – 2-е изд., перераб. – М. : Просвещение, 1980. – 224 с.

10. Зайдель, А. Н. Техника и практика спектроскопии: учеб. пособие для вузов / А. Н. Зайдель, Г. В. Островская, Ю. И. Островский. – М.: Наука, 1976. – 284 с.

11. Практикум по спектроскопии : учеб. пособие для студ. физ. фак. вузов / А. И. Акимов [и др.]. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 354 с.

12. Малышев, В. И. Введение в экспериментальную спектроскопию / В. И. Малышев – М. : Наука, 1979. – 480 с.

13. Орешенкова, Е. Г. Спектральный анализ: учебник для техникумов / Е. Г. Орешенкова – М. : Высшая школа, 1982. – 357 с.

14. Лебедева, В. В. Техника оптической спектроскопии / В. В. Лебедева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Изд-во МГУ, 1986. – 352 с.

15. Нагибина, И. М. Фотографические и фотоэлектрические спектральные приборы и техника эмиссионной спектроскопии / И. М. Нагибина, Ю. К. Михайловский – Л. : Машиностроение, 1981. – 247 с.

## Приложение А

#### (обязательное)

## Характеристики состояния водородоподобных атомных систем

Таблица А. 1 – Спин-орбитали, образующие s- и p-оболочки атома





$R_{\infty}$	109 737,309 см <sup>-1</sup>
$R_H$	109 677,576 см <sup>-1</sup>
$R_D$	109 707,419 см <sup>-1</sup>
R <sub>He II</sub>	109 722,267 см <sup>-1</sup>
$R_{Li III}$	109 728,600 см <sup>-1</sup>
$R_{Be IY}$	109 730,500 см <sup>-1</sup>

Таблица А. 2 – Значения постоянных Ридберга

Таблица А. 3 – Длины волн  $\lambda$  спектральных линий серии Бальмера в спектрах водорода  ${}^{l}_{l}H$  и дейтерия  ${}^{2}_{1}H$  и значения их сдвигов  $\Delta\lambda$ 

Обозначение	λ, нм		Δλ, нм		
линий	$^{l}_{l}H$	${}^2_1H$	теория	эксперимент	
α	656,284 6	656,106 3	0,178 3	0,178 3	
β	486,132 2	485,999 2	0,133 0	0,132 6	
γ	434,045 8	433,927 7	0,118 1	0,118 5	
δ	410,173 1	410,062 1	0,111 0	0,111 9	

	п	l	j	уровень	(δ <sub>j</sub>	<sub>,j+1</sub> ), см <sup>-1</sup>
					Н	$He^+$
		3 {	7/2 5/2	]	0,007 5	0,120 0
	4	2 {	5/2 3/2	{	0,015 0	0,240 0
		1 {	3/2 1/2	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	0,046 0	0,730 0
		0	1/2	}		
·	2	2 {	5/2 3/2	}	0,036 0	0,570 0
	5	1 {	3/2 1/2	}	0,108 0	1,720 0
Q		0	1/2	}		
	2	$\begin{array}{c}1\\0\end{array}$	3/2 1/2 1/2	}	0,366 0	5,860 0
	1	0	1/2			



## Приложение Б

### (обязательное)

### Атомные системы с ns-конфигурацией

Таблица Б. 1 – Энергетические характеристики нормального состояния атомов щелочных металлов

Символ	Ζ	$E_{i,}$ эВ	$Z^*$	$\sigma_{ns}$	п	n <sup>*</sup>	Δ
Li	3	5,39	1,26	1,74	2	1,59	0,41
Na	11	5,14	1,84	9,18	3	163	1,37
K	19	4,34	2,25	16,75	4	1,77	2,23
Rb	37	4,18	2,77	34,23	5	1,80	3,20
Cs	55	3,89	3,12	51,88	6	1,87	4,13



Рисунок Б. 1 – Схема энергетических уровней и длины волн (λ, Å) спектральных линий для атома лития

Главная серия	$ks \leftarrow np, \ n = k, k+1, \dots$
Резкая серия	$kp \leftarrow ns,  n = k+1, \ k+2, \ldots$
Диффузная	$kp \leftarrow nd$ , $n = k$ (кроме $Li$ ), $k + 1, k + 2$ , ;
серия	здесь k = 2 для Li, 3 – для Na, 4 – для K и т.д.
Фундаментальная	$kd \Leftarrow nf$ , $k=3$ для $Li$ , $Na$ , $K$ , $k=4$ – для
серия	Rb, 5 – для $Cs$ , 6 – для $Fr$ ; $n = 4, 5,$ для $Li$ ,
	Na, K, Rb, n=5,6,для Fr

Таблица Б. 2 – Спектральные серии атомов щелочных металлов



Рисунок Б. 2 – Схема энергетических уровней и длины волн (λ, Å) спектральных линий для атома натрия

Таблица Б. 3 – Значения прочности связи внешнего электрона в атоме натрия (см<sup>-1</sup>)

Квантовые числа	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 6	<i>n</i> = 7	<i>n</i> = 8	<i>n</i> = 9
l = 0	41 450	15 710	8 249	5 077	3 4 3 7	2 481	1 875
l = 1	24 483	11 179	6 408	4 1 5 2	2 909	2 151	1 655
l = 2	12 277	6 901	4 413	3 062	2 2 4 9	1 721	1 359
l = 3		6 861	4 392	3 0 5 0	2 240	1 716	1 358
Атом водорода	12 186	6 855	4 387	3 0 4 7	2 2 3 8	1 714	1 354



Рисунок Б. 3 – Схема энергетических уровней и длины волн (λ, Å) спектральных линий для атома калия

Таблица Б. 4 — Значения эффективных квантовых чисел  $n^*$ и квантовых дефектов  $\Delta_{ns}$  для лития и натрия

Эломонт	Пара-	Главное квантовое число <i>n</i>					
Элемент	метры	2	3	4	5	6	7
Питий	<i>n</i> *	1,589	2,596	3,598	4,599	5,599	6,599
ЛИТИИ	$\Delta_{ns}$	0,411	0,404	0,402	0,401	0,401	0,401
Потрий	$n^*$	_	1,627	2,643	3,648	4,651	5,652
патрии	$\Delta_{ns}$	_	1,373	1,357	1,352	1,349	1,348



Рисунок Б. 4 – Схема энергетических уровней и длины волн (λ, Å) спектральных линий для атома рубидия

## Приложение В

## (обязательное) Характеристики атомов с ns<sup>2</sup>-конфигурацией

Таблица В. 1 – Электронная конфигурация и энергия ионизации основного состояния *ns*<sup>2</sup> атомов

Ζ	Элемент	Электронная конфигурация	п	Энергия ионизации, эВ
2	He	$1s^2$	1	24,58
4	Be	$(1s^2)2s^2$	2	9,32
12	Mg	$(2p^6)3s^2$	3	7,64
20	Ca	$(3p^{6})4s^{2}$	4	6,11
38	Sr	$(4p^6)5s^2$	5	5,69
56	Ba	$(5p^{6})6s^{2}$	6	5,21
88	Ra	$(6p^6)7s^2$	7	5,28
30	Zn	$(3d^{10})4s^2$	4	9,39
48	Cd	$(4d^{10})5s^2$	5	8,99
80	Hg	$(5d^{10})6s^2$	6	10,43

Таблица В. 2 – Термы двухэлектронных конфигураций *nsn'l'* при (*LS*) – связи

l	l'	Конфигурация	Термы	Число термов	Число уровней
0	0	SS	$^{1}S$ $^{3}S$	2	2
0	1	sp	$^{I}P$ $^{3}P$	2	4
0	2	sd	$^{1}D$ $^{3}D$	2	4
0	3	sf	$^{I}F$ $^{3}F$	2	4

Таблица В. 3 – Разности энергий синглетного и триплетного термов гелия (см<sup>-1</sup>)

п	${}^{1}S - {}^{3}S$	$^{1}P - ^{3}P$	$^{1}D - ^{3}D$	${}^{1}F - {}^{3}F$
2	6 421,38	2 047,89	_	_
3	1 627,98	644,60	3,32	_
4	642,04	275,53	1,88	0,63
5	316,45	141,68	1,06	1,48
6	178,71	81,96	0,65	0,12
7	110,56	51,69	0,31	0,11
8	73,24	34,48	0,31	0,12
9	50,76	24,27	0,14	0,06



Рисунок В. 1 – Схема энергетических уровней и длины волн (λ, Å) спектральных линий для атома гелия

Таблица В. 4 – Характеристики энергетических состояний атомных систем, изоэлектронных атому гелия

Характеристики	He I	Li II	Be III	B IV	C V	N VI	O VII
<i>Is<sup>2 1</sup>S</i> <sub>0</sub> - <i>Is</i> 2 <i>p</i> <sup>1</sup> <i>P</i> <sub>1</sub> (λ, нм)	58,43	19,93	10,03	6,03	4,03	2,88	2,16
Энергия ионизации (эВ)	24,58	75,62	153,85	259,30	391,99	551,93	739,11
Терм $Is^{2} {}^{1}S_{0}$ ,(см <sup>-1</sup> )	198 305	610 079	1 241 225	2 091 960	3 162 450	4 452 800	5 963 000
Z	2	3	4	5	6	7	8
	1,35	2,36	3,36	4,37	5,37	6,37	7,38
σ	0,65	0,64	0,64	0,63	0,63	0,63	0,62

Таблица В. 5 – Характеристики резонансных линий в спектрах атомов щелочноземельных элементов

λ, нм, (I, отн ед)										
Переходы	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra				
${}^{1}S_{0} - {}^{1}P_{1}$	234,861	285,213	422,673	460,433	553,548	482,591				
	(2000)	(300)	(500)	(1 000)	(1 000)	(800)				
$^{1}S_{0} - ^{3}P_{1}$	_	457,115	657,278	689,259	791,134	714,121				
		(20)	(50)	(100)	(200)	(2 000)				



Рисунок В. 2 – Схема энергетических уровней и длины волн (λ, Å) спектральных линий для атома кальция

Таблица В. 6 – Характеристики резонансных линий в спектрах атомов цинка, кадмия и ртути

λ, нм, (I, отн ед)								
Переходы	Zn	Cd	Hg					
${}^{1}S_{0} - {}^{1}P_{1}$	213,856	228,802	184,950					
	(800)	(1500)	(100)					
$^{1}S_{0} - ^{3}P_{1}$	307,590	326,105	253,652					
	(150)	(300)	(2 000)					



Рисунок В. 3 – Схема энергетических уровней длины волн (λ, Å) спектральных линий для атома магния

# Приложение Г (обязательное)

## Состояния атомов с заполняющейся *р*-оболочкой

п	Характеристики	<i>k</i> = 1	<i>k</i> = 2	<i>k</i> = 3	k = 4	<i>k</i> = 5	<i>k</i> = 6
	Ζ	5	6	7	8	9	10
2	Элемент	В	С	N	0	F	Ne
Ζ	Норм. конф.	$2s^22p$	$2s^22p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^22p^5$	$2s^22p^6$
	Е <sub>і</sub> , эВ	8,30	11,26	14,53	13,61	17,42	21,56
							,7
	Z	13	14	15	16	17	18
3	Элемент	Al	Si	Р	S	Cl	Ar
	Норм. конф.	$3s^23p$	$3s^23p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^23p^4$	$3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^6$
	<i>Е</i> <sub>i</sub> , эВ	5,98	8,15	10,48	10,36	13,01	15,76
					$\mathbf{N}$		
	Z	31	32	33	34	35	36
4	Элемент	Ga	Ge	As	Sc	Br	Kr
	Норм. конф.	$4s^24p$	$4s^24p^2$	$4s^24p^3$	$4s^24p^4$	$4s^24p^5$	$4s^24p^6$
	<i>Е</i> <sub>i</sub> , эВ	6,00	7,88	9,81	9,75	11,84	14,00
	<u> </u>						
	Z	49	50	51	52	53	54
5	Элемент	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
	Норм. конф.	$5s^25p$	$5s^25p^2$	$5s^25p^3$	$5s^25p^4$	$5s^25p^5$	$5s^25p^6$
	<i>Е</i> <sub>i</sub> , э <i>В</i>	5,78	7,34	8,64	9,01	10,45	12,13
	1	24					
	Z	81	82	83	84	85	86
6	Элемент	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	Норм. конф.	$6s^26p$	$6s^26p^2$	$6s^26p^3$	$6s^26p^4$	$6s^26p^5$	$6s^26p^6$
	Е <sub>і</sub> , эВ	6,11	7,42	7,29	8,44	_	10,75
		2	2	1	2	2	1
Oci	новное состояние	$^{2}P_{1/2}$	$^{3}P_{0}$	$S_{3/2}$	$^{3}P_{2}$	$^{2}P_{3/2}$	$^{1}S_{0}$

Таблица Г. 1 – Нормальные конфигурации	р-элементов
--	-------------

	▲ 1/Z	10	<b>D</b> 3/2	12	- 3/2	
Таблица Г. 2 –	Термы, со	оответств	ующие ко	нфигурац	ции пр <sup>k-1</sup> и	n'l'

Конфи-	Исходный	Термы возбужденного атома						
гурация пр <sup>к</sup>	терм пр <sup>к</sup>	$np^{k-1}n's$	$np^{k-1}n'p$	$np^{k-1}n'd$	$np^{k-1}n'f$			
$np$ и $np^5$	$^{2}P$	${}^{1}P {}^{3}P$	$^{1}SPD$ $^{3}SPD$	$^{1}PDF$ $^{3}PDF$	$^{1}DFG$ $^{3}DFG$			
	$^{1}S$	$^{2}S$	$^{2}S$ $^{2}P$		$^{2}F$			
$np^2$ и $np^4$	$^{1}D$	$^{2}D$	$^{2}PDF$	<sup>2</sup> SPDFG	<sup>2</sup> PDFGH			
	$^{3}P$	${}^{2}P {}^{4}P$	$^{2}SPD$ $^{4}SPD$	$^{2}PDF$ $^{4}PDF$	$^{2}DFG$ $^{4}DFG$			
	$^{2}P$	${}^{1}P {}^{3}P$	$^{1}SPD$ $^{3}SPD$	$^{1}PDF$ $^{3}PDF$	$^{1}DFG$ $^{3}DFG$			
$np^3$	$^{2}D$	${}^{1}D {}^{3}D$	$^{1}PDF$ $^{3}PDF$	<sup>1</sup> SPDFG <sup>3</sup> SPDI	<sup>1</sup> PDFGH <sup>3</sup> PDF			
	$^{4}S$	${}^{3}S$ ${}^{5}S$	${}^{3}P$ ${}^{5}P$	${}^{3}D {}^{5}D$	${}^{3}F$ ${}^{5}F$			



Рисунок Г. 1 – Схема энергетических уровней и длины волн (λ, Å) спектральных линий для атома алюминия

Таблица Г. 3 – Энергия (в см<sup>-1</sup>) уровней и термов для атомов с нормальной конфигурацией  $np^2$ 

Э	лемент	С	Si	Ge	Sn	Pb
Оболочка		$2p^2$	$3p^2$	$4p^2$	$5p^2$	$6p^2$
,	Уровень ${}^{3}P_{0}$	0	0	0	0	0
Терм <sup>3</sup> Р	Уровень <sup>3</sup> <i>P</i> <sub>1</sub>	16	77	557	1 692	7 819
	Уровень ${}^{3}P_{2}$	44	223	1 410	3 428	10 650
Терм <sup>1</sup> D	Уровень $^{1}D_{2}$	10 194	6 299	7 125	8 613	21 458
Терм <sup>1</sup> S	Уровень ${}^{1}S_{0}$	21 648	15 394	16 367	17 163	29 467



Рисунок Г. 2 – Схема энергетических уровней и длины волн (λ, Å) спектральных линий для атома углерода

Таблица Г. 4 – Энергия (в см<sup>-1</sup>) уровней и термов для атомов с нормальной конфигурацией *пр*<sup>3</sup>

	Элемент	N	Р	As	Sb	Bi
Оболочка		$2p^3$	$3p^3$	$4p^{3}$	$5p^3$	$6p^3$
Терм <sup>4</sup> S	Уровень <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	0	0	0	0	0
2	Уровень <sup>2</sup> <i>D</i> <sub>3/2</sub>	19 223	11 362	10 592	8 512	11 419
Терм 2D	Уровень <sup>2</sup> <i>D</i> <sub>5/2</sub>	19 231	11 376	10 915	9 854	15 438
2	Уровень <sup>2</sup> <i>P</i> <sub>1/2</sub>	28.840	18 722	18 186	16 396	21 661
Терм <sup>2</sup> Р	Уровень <sup>2</sup> <i>P</i> <sub>3/2</sub>	20 040	18 784	18 648	18 464	33 165



Рисунок Г. 3 – Схема энергетических уровней и длины волн (λ, Å) спектральных линий для атома кислорода

Таблица Г. 5 – Энергия (в см<sup>-1</sup>) уровней и термов для атомов с нормальной конфигурацией  $np^4$ 

	Элемент		S	Se	Te	Po
Оболочка		$2p^4$	$3p^4$	$4p^4$	$5p^4$	$6p^4$
	Уровень ${}^{3}P_{2}$	0	0	0	0	0
Терм <sup>3</sup> <i>P</i>	Уровень <sup>3</sup> <i>P</i> <sub>1</sub>	158	397	1 989	4 751	16 831
	Уровень ${}^{3}P_{0}$	226	574	2 534	4 707	7 514
Терм <sup>1</sup> <i>D</i>	Уровень <sup>1</sup> D <sub>2</sub>	15 868	9 239	9 576	10 559	21 679
Терм <sup>1</sup> S	Уровень <sup>1</sup> S <sub>0</sub>	33 792	22 181	22 446	23 199	42 718

## Приложение Д

#### (обязательное)

## Характеристики мультиплетного расщепления

Таблица Д. 1 – Величина дублетного расщепления	$\Delta v$ для резонансных
линий атомов щелочных металлов	

IT			Составляющи	ие дублета, см <sup>-1</sup>	Расщепле-		Постоянная
мен	Ζ	п	$ns^{2}S_{1/2}$ -	$ns^{2}S_{1/2}$ –	ние, см <sup>-1</sup>	$Z^*$	экранирова-
леп			$np^{2}P_{1/2}^{0}$	$np^{2}P_{3/2}^{0}$	$n^{2}P_{3/2}^{0}$ -		ния, σ
E					$n^2 P_{1/2}^{0}$		
Li	3	2	14 903,66	14 904,00	0,34	0,98	2,02
Na	11	3	16 956,18	16 973,38	17,20	3.55	7,45
K	19	4	12 985,17	13 042,89	57,72	5,97	13,03
Rb	37	5	12 578,96	12 816,56	237,60	10,05	26,95
Cs	55	6	11 178,2	1 1732,3	554,1	14,2	40,80

Таблица Д. 2 – Значения энергии (см<sup>-1</sup>) основного и первых возбужденных уровней для атомов щелочноземельных элементов

Элемент	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Z	4	12	20	38	56	88
n	2	3	4	5	6	7
$E(n^{-1}S_{0}), cM^{-1}$	75 175,12	61 624,24	49 283,26	45 968,13	42 023,86	42 588,48
$E(n^{1}P_{1}), cM^{-1}$	32 609,82	26 572,88	25 630,94	24 289,65	23 963,60	21 872,77
$E(n^{3}P_{0}), cM^{-1}$	53 195,69	39 773,87	34 125,35	31 650,61	29 757,84	29 510,04
$E(n^{3}P_{1}), c M^{-1}$	53 195,01	39 753,81	34 073,19	31 463,78	29 387,24	28 689,10
$E(n^{3}P_{2}), cM^{-1}$	53 192,66	39 723,10	33 967,31	31 069,57	28 509,12	25 899,94

Таблица Д. 3 – Частоты (см<sup>-1</sup>) компонентов мультиплетного расщепления резонансных линий в спектрах атомов с *пр*-конфигурацией

Элемент	Z	n	${}^{2}P_{\frac{1}{2}}-{}^{2}S_{\frac{1}{2}}$	${}^{2}P_{\frac{3}{2}}-{}^{2}S_{\frac{1}{2}}$	${}^{2}P_{\frac{1}{2}}-{}^{2}D_{\frac{3}{2}}$	${}^{2}P_{\frac{3}{2}}-{}^{2}D_{\frac{3}{2}}$	${}^{2}P_{\frac{3}{2}}-{}^{2}D_{\frac{5}{2}}$
Al	13	3	25 347,69	25 235,65	32 435,45	32 324,75	32 323,41
Ga	31	4	24 788,58	23 962,34	34 781,67	33 961,68	33 955,43
In	49	5	24 372,87	22 160,31	32 892,12	30 702,86	30 679,56
Tl	81	6	26 477,50	18 684,80	36 117,90	28 407,20	28 325,20

Таблица Д. 4 – Мультиплетное расщепление терма  $s^2 p^{4-3} P_J$  (см<sup>-1</sup>)

Элемент	$\Delta v_{21}$	$\Delta v_{10}$	$\Delta v_{21} / \Delta v_{10}$
0 I	157,5	68,9	2,29/1
S I	396,8	176,8	2,25/1
Se I	1998,5	544,0	3,60/1

Таблица Д. 5 — Мультиплетное расщепление терма  $2s \ 2p \ 3p^{-4}D_J$  (см<sup>-1</sup>) для ионов, изоэлектронных атому бора

Элемент	$\Delta v_1$	$\Delta v_2$	$\Delta v_3$
C II	14,7	25,0	36,3
N III	37,3	62,2	96,2
O IY	78,8	135,5	209,7
F Y	146,0	256,0	401,0



Рисунок Д. 1 – Схема энергетических уровней и длины волн (λ, Å) спектральных линий для атома бария

Производственно-практическое издание

Шолох Валентина Григорьевна

## АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Практическое пособие

для студентов специальностей 1-31 04 01-02 «Физика (производственная деятельность)»; 1-31 04 01-03 «Физика (научно-педагогическая деятельность)»; 1-31 04 01-04 «Физика (управленческая деятельность)»; специализации «Лазерная физика и спектроскопия»

> Редактор В. И. Шкредова Корректор В. В. Калугина

Подписано в печать 20.01.2015. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Ризография. Усл. печ. л. 3,1. Уч.-изд. л. 2,8. Тираж 25 экз. Заказ 40.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины». Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/87 от 18.11.2013. Специальное разрешение (лицензия) № 02330 / 450 от 18.12.2013. Ул. Советская, 104, 246019, Гомель.