

Лекция 10 Спектры атомов с электронной конфигурацией p^2 , p^3 , p^4 .

- 1. Закономерности в спектрах атомов с двумя электронами во внешней p оболочке
 - 2. Электронное строение и спектры атомов с электронной конфигурацией p^3
 - 3. Электронное строение и спектры атомов с электронной конфигурацией p^4

1. Общая характеристика электронного строения атомов с np^k – конфигурацией

Общий вид нормальной конфигурации р - элементов

$$ns^2np^k$$

$$n = 2, 3, 4, 5, 6;$$

 $k = 1, 2, 3, 4, 4, 6$

при увеличении числа *p*-электронов масштаб энергетических уровней и спектров возрастают

		k=1	k =2	k =3	k =4	k =5	k =6
	Z	5	6	7	8	9	10
	элемент	В	С	N	О	F	Ne
n=2	Норм. конф	2s ² 2p	$2s^22p^2$	$2s^22p^3$	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵	$2s^22p^6$
	E_i , э B	8,30	11,26	14,53	13,61	17,42	21,56

При увеличении п масштаб спектров уменьшается

характерные совокупности термов

Конфигурация	Термы
$np^2 u np^4$	^{1}S , ^{1}D , ^{3}P
np^3	² P, ² D, ⁴ S

для атомов, характеризующихся взаимно дополняющими электронными конфигурациями, образуются одинаковые термы (наборы термов)

$np^2 u np^4$	np^3
$E(^{1}S)=12F$	$E(^2P)=6F$
$E(^{1}D)=3F$	$E(^2D)=0$
$E(^{3}P)=-3F$	$E(^4S) = -9F$

эмпирическое правилом Хунда

при увеличении *п*:

увеличение мультиплетного расщепления и интенсивности интеркомбинационных линий при данном числе *р*-электронов

1. Закономерности в спектрах атомов с двумя электронами во внешней *p* – оболочке

	n =2	n =3	n =4	n =5	n =6
Z	6	14	32	50	82
Элемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
Нормальная конфигурация	$2s^22p^2$	3s ² 3p ²	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	6s ² 6p ²
E_i , э B	11,26	8,15	7,88	7,34	7,42

$$ns^2np^2 \longrightarrow {}^3P, {}^1D, {}^1S$$

Энергия (в см-1) состояний и термов для атомов с нормальной конфигурацией np^2

Элег	мент	C	Si	Ge	Sn	Pb
Обол	г очка	$2p^2$	$3p^2$	$4p^2$	$5p^2$	$6p^2$
	$^{3}P_{0}$	0	0	0	0	0
^{3}P	$\int_{0}^{3} P_{1}$	16	77	557	1692	7819
	$^{3}P_{2}$	44	223	1410	3428	10650
^{1}D	$1D_2$	10194	6299	7125	8613	21458
^{1}S	$^{-1}S_0$	21648	15394	16367	17163	29467
$\frac{E(S)}{E(D)}$	E[D]	1,13	1,48	1,50	1,39	0,62

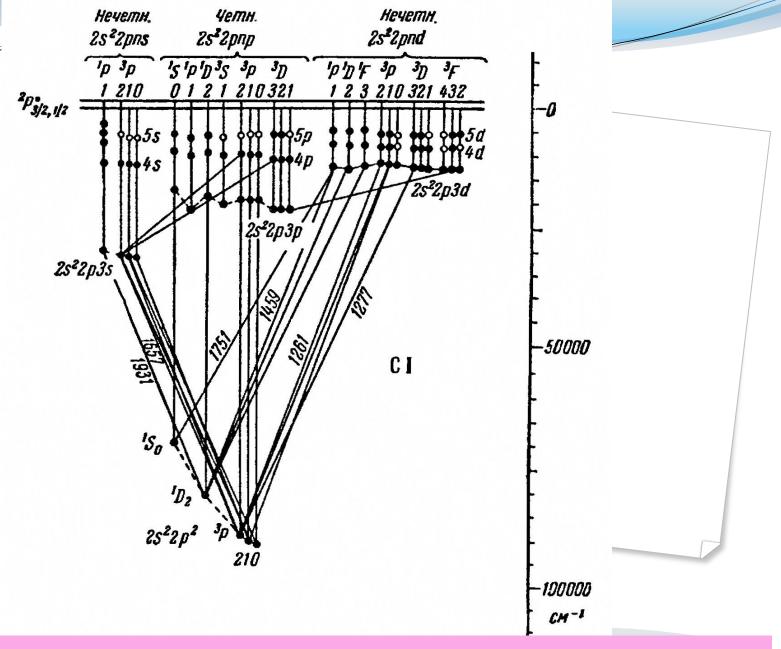
величина мультиплетного расщепления основного состояния возрастает при увеличении квантового числа *п*

В результате одноэлектронного возбуждения атомов с нормальной конфигурацией np^2 образуются электронные конфигурации, npn'l которым соответствуют совокупности синглетных и триплетных термов

Конфи-	Исх.		Добавляемый электрон				
гурация	терм	n's	n′p	n′d	n'f		
np и np ⁵	² P	¹ P ³ P	¹SPD ³SPD	¹ PDF ³ PDF	¹ DFG ³ DFG		
	¹ S	^{2}S	² P	^{2}D			
np ² и	$^{1}\mathrm{D}$	^{2}D	² PDF	² SPDFG	² PDFGH		
np ⁴	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 ⁴ SPD	¹ PDF ³ PDF	¹ DFG ³ DFG		
np ³	^{2}D	¹ D ³ D	¹ PDF ³ PDF	¹ SPDFG ³ SPDFG	¹ PDFGH ³ PDFGH		
	^{4}S	^{3}S ^{5}S	³ P ⁵ P	^{3}D ^{5}D			

Термы нормальной конфигурации

Термы возбуждённых конфигураций



при увеличении *п* сильно возрастает мультиплетное расщепление и интенсивность линий, соответствующих интеркомбинационным переходам

2. Электронное строение и спектры атомов с электронной конфигурацией р³

электронной конфигурации основного состояния np^3 соответствует совокупность термов 4S , 2D , 2P

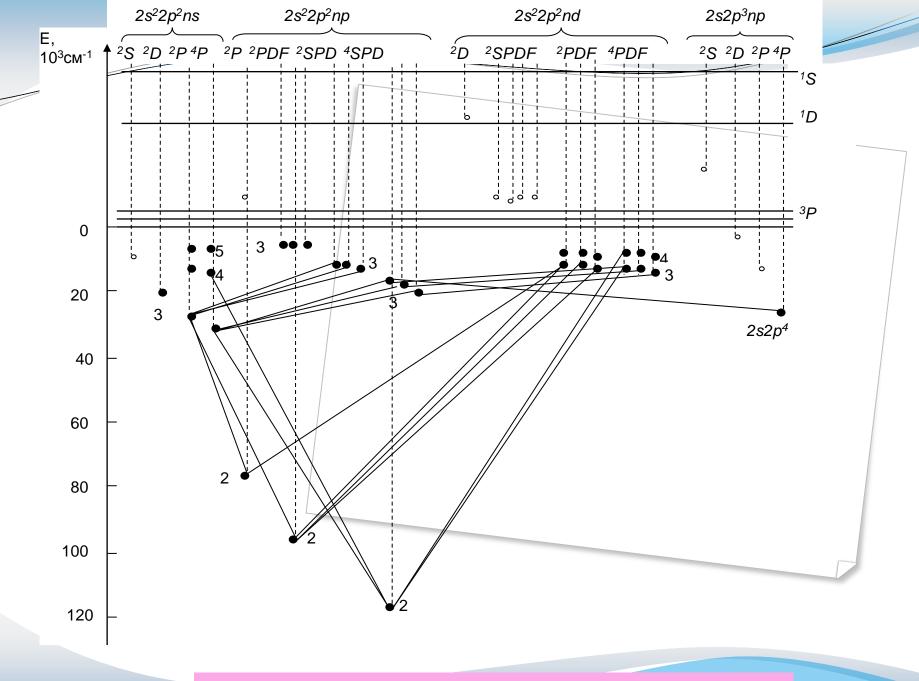
	Элемент	N	P	As	Sb	Bi
(Оболочка			$4p^3$	$5p^3$	$6p^3$
⁴ S	⁴ S _{3/2}	0	0	0	0	0
2.5	$^{2}D_{3/2}$	19223	11362	10592	8512	11419
2D	$^{2}D_{5/2}$	19231	11376	10915	9854	15438
	Среднее	19228	11370	10784	9317	13830
2 5	$^{2}P_{1/2}$		18722	18186	16396	21661
^{2}P	$^{2}P_{3/2}$	28840	18784	18648	18464	33165
	Среднее	28840	18739	18494	17768	29330
$\frac{E \cdot \mathbf{t}}{E \cdot \mathbf{t}}$	0,50	0,65	0,71	0,91	1,12	

При одноэлектронном возбуждении рассматриваемых атомов образуются электронные конфигурации $2s^22p^2n'l'$ и $2s2p^3n'l'$

Конфи-	Исх.	Добавляемый электрон				
гурация	терм	n's	n'p	n'd	n'f	
пр и пр ⁵	² P	¹ P ³ P	¹ SPD ³ SPD	¹ PDF ³ PDF	¹ DFG ³ DFG	
	¹ S	^{2}S	^{2}P	^{2}D		
np ² и	^{1}D	^{2}D	² PDF	² SPDFG	² PDFGH	
np ⁴	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 ⁴ SPD	¹ PDF ³ PDF	¹ DFG ³ DFG	
np^3	^{2}D	^{1}D ^{3}D	¹ PDF ³ PDF	¹ SPDFG	¹ PDFGH	
	^{4}S	^{3}S ^{5}S	3 P 5 P	³ SPDFG	³ PDFGH	
				^{3}D ^{5}D		

Термы нормальной конфигурации

Термы возбуждённых конфигураций



3. Электронное строение и спектры этомов с электронной конфигурацией np^4

Электронной конфигурации основного состояния np^4 1S, 1D, 3P

		_				
Элемент		0	S	Se	Те	Po
(Оболочка		$3p^4$	$4p^4$	$5p^4$	$6p^4$
	$^{3}P_{2}$	0	0	0	0	0
^{3}P	$^{3}P_{1}$	158	397	1989	4751	16831
	$^{3}P_{0}$	226	574	2534	4707	7514
^{1}D	$^{1}D_{2}$	15868	9239	9576	10559	21679
^{1}S	$^{1}S_{0}$	33792	22181	22446	23199	42718
	$\frac{E(S - E(D))}{E(D - E(P))}$	1,13	1,44	1,50	1,50	1,38

мультиплетные термы, как правило, обращены

В результате одноэлектронного возбуждения рассматриваемых атомов образуются электронные конфигурации $ns^2np^3n'l'$

Конфи-	Исх.	Добавляемый электрон			
гурация	терм	n's	n'p	n'd	n'f
пр и пр ⁵	² P	¹ P ³ P	¹ SPD ³ SPD	¹ PDF ³ PDF	¹ DFG ³ DFG
	¹ S	^{2}S	² P	$^{2}\mathrm{D}$	
np ² и	^{1}D	^{2}D	² PDF	² SPDFG	² PDFGH
np ⁴	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 ⁴ SPD	¹ PDF ³ PDF	¹ DFG ³ DFG
np^3	^{2}D	^{1}D ^{3}D	¹ PDF ³ PDF	¹ SPDFG	¹ PDFGH
	4 S	^{3}S ^{5}S	3 P 5 P	³ SPDFG	³ PDFGH
				³ D ⁵ D	

Термы нормальной конфигурации

Термы возбуждённых конфигураций

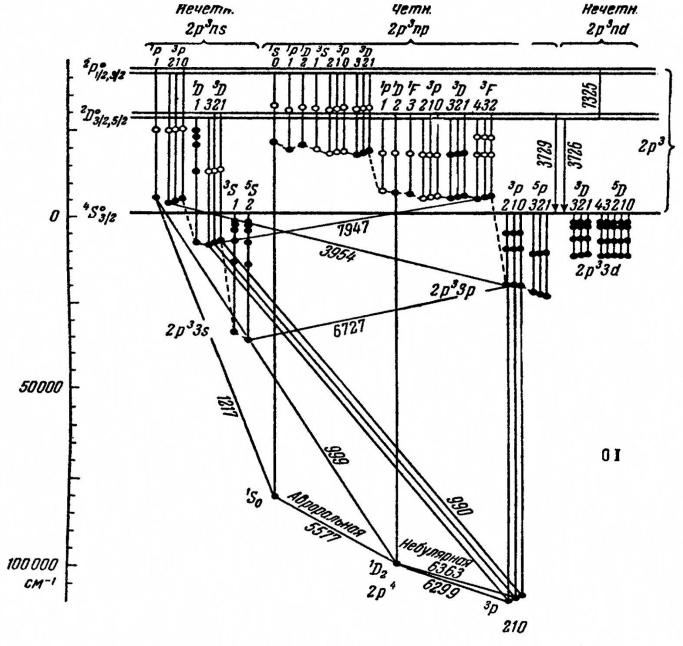


Схема энергетических уровней и длины волн (λ, Å) спектральных линий для атома кислорода

Влияние спин-орбитального взаимодействия на спектральные закономерности.

Переход от связи (L, S) к связи (j, j). Показан для термов нормальной конфигурации np^2 .

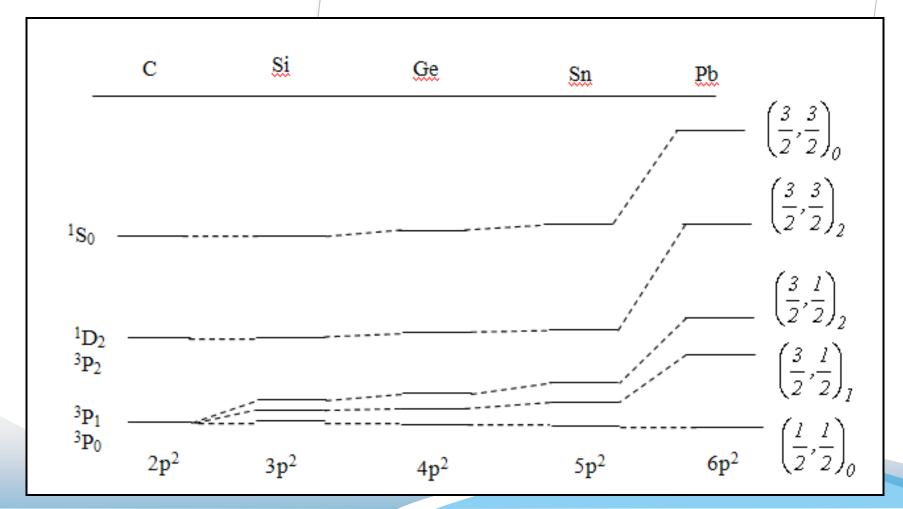


Схема уровней неона Ne I

