

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»

**В. Г. ШОЛОХ**

## **АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

Практическое пособие

для студентов специальностей  
1-31 04 01 «Физика (по направлениям)»  
специализации «Лазерная физика и спектроскопия»

Гомель  
ГГУ им. Ф. Скорины  
2016

УДК 535.33 : 539.18 : 539.19 (075.8)

ББК 22.344.3 + 22.36 я73

Ш786

Рецензенты:

кандидат физико-математических наук П. В. Астахов,

кандидат физико-математических наук Е. А. Дей

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

**Шолох, В. Г.**

Ш786 Атомная спектроскопия : практическое пособие /  
В. Г. Шолох ; М-во образования Республики Беларусь,  
Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель: ГГУ  
им. Ф. Скорины, 2016. – 38 с.  
ISBN 978-985-577-206-5

Целью практического пособия является оказание помощи студен-  
там при выполнении лабораторных работ, в закреплении теоретических  
знаний основ атомной спектроскопии и в развитии их творческих спо-  
собностей.

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 : 539.19 (075.8)

ББК 22.344.3 + 22.36 я73

ISBN 978-985-577-206-5

© Шолох В. Г., 2016

© Учреждение образования «Гомельский  
государственный университет  
имени Франциска Скорины», 2016

## Оглавление

<b>Предисловие</b> .....	4
<b>Тема 1. Электронное строение и спектры атомных систем с <math>ns^1</math>-конфигурацией</b> .....	5
<b>Лабораторная работа 1. Изучение сериальной структуры в спектрах атома лития</b> .....	8
<b>Лабораторная работа 2. Изучение спектральных закономерностей атомных систем, изоэлектронных натрию</b> .....	13
<b>Тема 2. Электронное строение и спектры атомных систем с <math>ns^2</math>-конфигурацией</b> .....	15
<b>Лабораторная работа. Изучение спектральных закономерностей атома гелия</b> .....	18
<b>Тема 3. Изучение мультиплетной структуры в спектрах инертных газов</b> .....	21
<b>Лабораторная работа. Изучение спектральных закономерностей атома неона</b> .....	24
<b>Тема 4. Электронное строение и спектры атомных систем с <math>np^1</math>-конфигурацией</b> .....	26
<b>Лабораторная работа. Изучение сериальных закономерностей в спектре атомов алюминия</b> .....	28
<b>Литература</b> .....	31
<b>Приложение А. Схемы термов атомов</b> .....	32
<b>Приложение Б. Основные константы и переводные множители.</b>	38

## Предисловие

В процессе изучения учебного материала по дисциплине специализации «Атомная спектроскопия» одной из основных задач является приобретение опыта экспериментальных исследований, на основе которых формируются умения интерпретации атомарных спектров, а также навыки установления закономерностей в спектрах атомов с различной электронной конфигурацией.

При выполнении лабораторных работ и анализе полученных экспериментальных результатов студентами осуществляется закрепление теоретических знаний, выработка умений практического использования основных положений атомной спектроскопии. Немаловажным аспектом являются самостоятельные действия студентов по юстировке, градуировке, изучению характеристик и устройства конкретных спектральных приборов, в результате которых у них формируется уверенность в области экспериментальной работы. Использование программных средств в процессе выполнения заданий позволяет студентам осознать полезность рационального использования информационных технологий в обучении.

Разработанное практическое пособие предназначено для проведения лабораторных 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. Электронное строение и спектры атомных систем с $ns^1$ -конфигурацией

## Теоретические основы

Электронной конфигурацией  $ns^1$  в основном состоянии характеризуются атомы щелочных металлов, расположенные в первой группе периодической системы:  $Li(n=2)$ ,  $Na(n=3)$ ,  $K(n=4)$ ,  $Rb(n=5)$ ,  $Cs(n=6)$ ,  $Fr(n=7)$ , а также изоэлектронные им ионы.

Терм атома щелочного металла определяется по формуле

$$T_{n,l} = \frac{R}{n^{*2}} = \frac{R}{(n - \Delta_{n,l})^2} = \frac{RZ^{*2}}{n^2} = \frac{R(Z - \sigma_{n,l})^2}{n^2}, \quad (1.1)$$

где  $R$  – постоянная Ридберга,

$n^*$  – эффективное квантовое число,

$\Delta_{n,l}$  – квантовый дефект,

$Z^*$  – эффективный заряд,

$\sigma_{n,l}$  – 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 (1.1) учитываются поправки к энергии соответствующих стационарных состояний водорода. Эти поправки обусловлены экранированием валентного электрона в атоме щелочного металла электронами внутренних полностью заполненных оболочек. В таблице 1.1 приведены значения некоторых характеристик основного состояния атомов щелочных металлов.

Таблица 1.1 – Энергетические характеристики основного состояния атомов щелочных металлов

Элемент	$Z$	$E_i$ , эВ	$Z^*$	$\sigma_{ns}$	$n$	$n^*$	$\Delta_{ns}$
<i>Li</i>	3	5,39	1,26	1,74	2	1,59	0,41
<i>Na</i>	11	5,14	1,84	9,18	3	1,63	1,37
<i>K</i>	19	4,34	2,25	16,75	4	1,77	2,23
<i>Rb</i>	37	4,18	2,77	34,23	5	1,80	3,20
<i>Cs</i>	55	3,89	3,12	51,88	6	1,87	4,13

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 1.2.

Таблица 1.2 – Спектральные серии атомов щелочных металлов

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

Схемы энергетических уровней и разрешённые квантовые переходы в атомах лития и натрия показаны на рисунках А1 и А2 (Приложение А).

Волновое число любой спектральной линии атома щелочного металла определяется в соответствии с комбинационным принципом

$$\tilde{\nu} = T_{nl} - T_{k'l'}, \quad (1.2)$$

где  $n, l, k, l'$  – главные и орбитальные квантовые числа состояний атома, между которыми осуществляется переход, сопровождающийся испусканием или поглощением излучения с волновым числом  $\tilde{\nu}$ .

Эмпирически установленная мультиплетная (тонкая) структура спектральных линий обусловлена спин-орбитальным взаимодействием. Энергия этого взаимодействия (в  $\text{см}^{-1}$ ) в случае нормальной связи определяется по формуле

$$E_{LSJ} = \zeta(L, S) \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}, \quad (1.3)$$

где  $\zeta(L, S)$  – фактор 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 (1.3) можно вычислить по формуле

$$\Delta E_{J, J+1} = \zeta(L, S)(J+1), \quad (1.4)$$

из которой получается соотношение

$$\frac{\Delta E_{J, J+1}}{\Delta E_{J', J'+1}} = \frac{J+1}{J'+1}, \quad (1.5)$$

называемое *правилом интервалов*.

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

Относительные интенсивности компонентов мультиплета соответствуют эмпирическому *правилу сумм*: сумма интенсивностей атомарных спектральных линий, образующихся при переходах с уровня  $j_1$  на уровни  $j_2 = l_2 \pm \frac{1}{2}$ , пропорциональна  $g_1 = 2j_1 + 1$ , а сумма интенсивностей спектральных линий, возникающих в результате переходов атомов с уровня  $j_2$  на уровни  $j_1 = l_1 \pm \frac{1}{2}$ , пропорциональна  $g_2 = 2j_2 + 1$ .

Спектральные закономерности, аналогичные рассмотренным, наблюдаются для атомных систем, изоэлектронных атомам щелочных металлов. Воспользуемся принятой в спектроскопии символикой: римскими цифрами *I, II, III, ...* обозначается величина  $(q+1)$ , где  $q$  – кратность ионизации атомной системы.

Ряд атомных систем, изоэлектронных атому натрия, электронная конфигурация которого в основном состоянии  $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ , представлен следующим образом:  $^{12}\text{Mg II}$ ,  $^{13}\text{Al III}$ ,  $^{14}\text{Si IV}$ , ...

По мере увеличения кратности ионизации  $q$  в изоэлектронных рядах, начинающихся с лития и натрия, наблюдается сближение термов с различными значениями орбитального квантового числа  $l$  при одном и том же значении главного квантового числа  $n$ , при этом их положение приближается к положению водородных термов.

Экранирование валентного электрона для различных термов, различно, и их величина зависит от значения числа  $l$  (в первую очередь). В таблице 1.3 приведены значения термов основного состояния и соответствующие им значения постоянной экранирования  $\sigma$  для ряда изоэлектронных натрию атомных систем.

Таблица 1.3 – Характеристики основного состояния атомных систем, изоэлектронных  $Na I$

$Z$	Атомная система	Значения терма $3s \ ^2S$ , $\text{см}^{-1}$	$\sigma$
11	<i>Na I</i>	41 449	9,18
12	<i>Mg II</i>	121 267	8,85
13	<i>Al III</i>	229 454	8,66
14	<i>Si IV</i>	364 098	8,54
15	<i>P V</i>	524 491	8,44
16	<i>S VI</i>	710 194	8,37

Для анализа прочности связи валентных электронов 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

$$\sqrt{\frac{T_{nl}}{R}} = \frac{Z^*}{n} = \frac{Z - \sigma_{nl}}{n}. \quad (1.6)$$

## Вопросы для самоконтроля

- 1 Какие химические элементы составляют группу щелочных металлов?
- 2 Как записывается электронная конфигурация основного состояния атома каждого щелочного металла?
- 3 Запишите обозначение основного терма атома лития.
- 4 Какова электронная конфигурация возбуждённого состояния атома калия?
- 5 В соответствии с какой формулой определяются значения термов для атомов щелочных металлов?
- 6 Как определяются волновые числа спектральных линий для атомов щелочных металлов?
- 7 Какими квантовыми переходами обусловлены основные серии в спектрах атомов щелочных металлов?
- 8 Каков физический смысл квантового дефекта  $\Delta_{n,l}$  и постоянной экранирования  $\sigma_{n,l}$ ?
- 9 Перечислите атомные системы, изоэлектронные атому лития.
- 10 Какая зависимость отражена на диаграммах Мозли?

## Лабораторная работа 1. Изучение серийной структуры в спектрах атома лития

**Цель работы:** изучить спектральные закономерности и электронное строение атома лития, определить значения эффективного заряда и постоянной экранирования возбуждённых состояний лития, проанализировать закономерности мультиплетной структуры термов и спектральных линий атома лития.

**Приборы и принадлежности:** персональный компьютер, математический пакет «Wolfram Mathematica 7.0», рабочий документ «ZaidelLab.nb», файл «SampL.txt».

## Задание 1. Определение эффективного заряда и постоянной экранирования возбуждённых состояний лития

### Порядок выполнения работы

1 Откройте рабочий документ «ZaidelLab.nb». Запустите работу программы нажатием кнопки «Запустить» в верхней части документа. Данные о спектральных линиях всех элементов находятся в файле «Base.bd» в текстовом формате.

Для отображения эмиссионного спектра атомов лития нажмите кнопку «Открыть» и выберите файл «SampL.txt» (считывание данных о линиях занимает время порядка  $0,5 \div 1,0$  минут). По окончании этого процесса на экране монитора появится окно отображения спектрограмм железа (рисунок 1.1) и лития (рисунок 1.2), а также интерфейс программы (рисунок 1.3).

Изучите интерфейс программы.

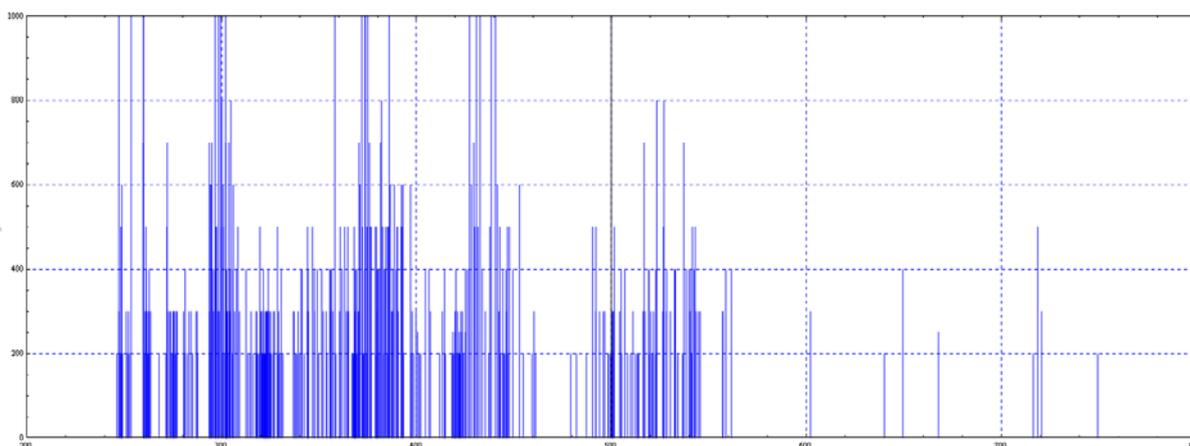


Рисунок 1.1 – Спектрограмма железа

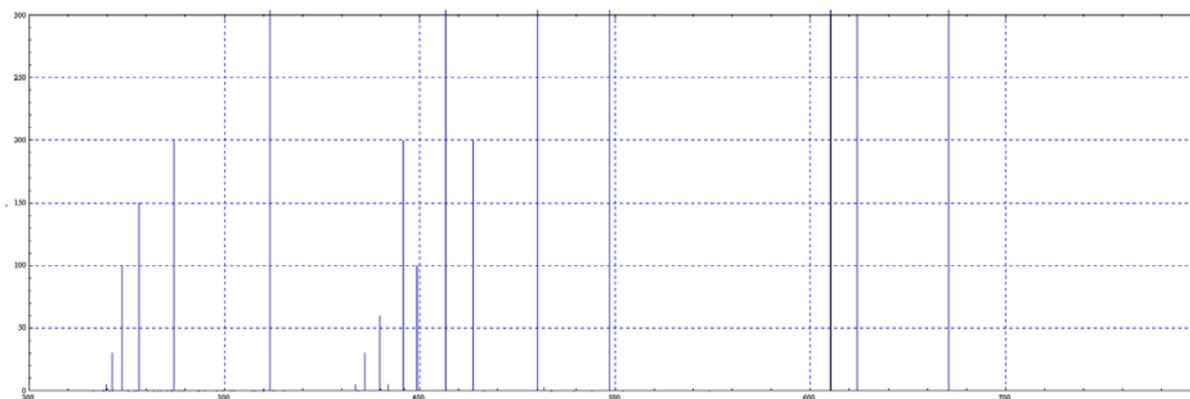


Рисунок 1.2 – Спектрограмма лития

2 Воспользуйтесь изображением эмиссионного спектра железа, показанного в верхней части окна отображения, и таблицей спектральных линий этого элемента, произведите градуировку виртуального спектрометра, на котором «зарегистрированы» спектры железа и лития, то есть установите соответствие между длинами волн спектральных линий и делениями шкалы виртуального спектрометра. Для этого выберите на спектрограмме железа 10÷12 спектральных линий, приблизительно равномерно распределённых по всей исследуемой области спектра. Результаты внесите в таблицу 1.4.

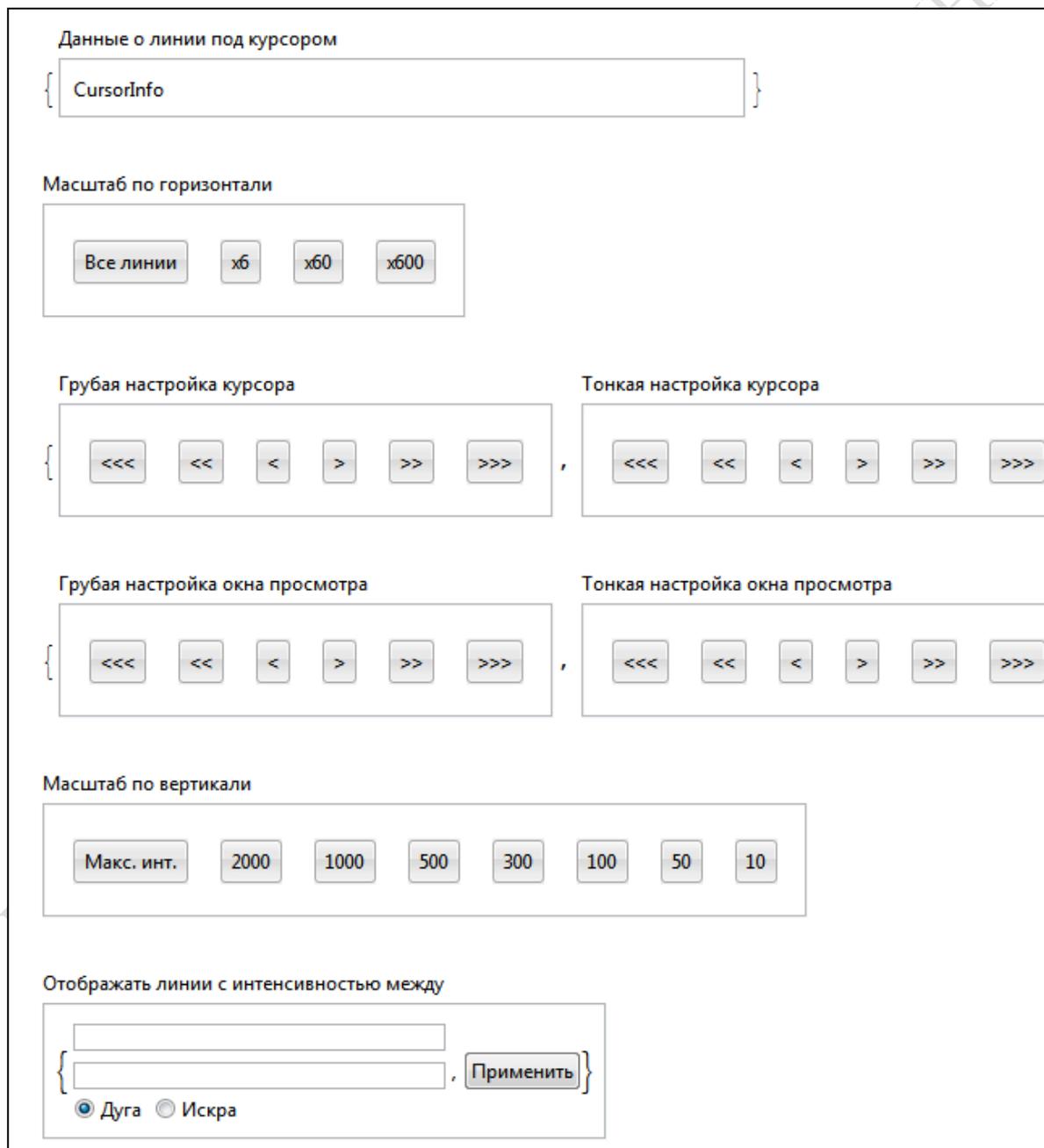


Рисунок 1.3 – Интерфейс программы

**3** Используя математическое приложение (Mathcad, Excel), постройте градуировочный график виртуального спектрометра.

**4** Зафиксируйте 15–20 наиболее интенсивных спектральных линий атома лития  $Li I$  и определите соответствующие им значения шкалы виртуального прибора. Используя градуировочный график, определите соответствующие им длины волн.

**5** Изучите электронное строение атома лития и, пользуясь схемой его термов (рисунок А1 Приложения А), произведите отнесение наблюдаемых спектральных линий и сгруппируйте их в спектральные серии. Зарисуйте фрагмент схемы термов лития и укажите в ней наблюдаемые в спектре электронные переходы.

**6** Используя значение основного терма для атома лития (таблица 1.1) и переводные множители (таблица Б2 Приложения Б), а также экспериментально найденное значение длины волны резонансной линии, определите в соответствии с комбинационным принципом (1.2) значение терма  $2^2P$  и соответствующие ему значения эффективного заряда  $Z^*$  и постоянной экранирования  $\sigma$  (формула (1.1)). Внесите полученные значения в таблицу 1.4.

Таблица 1.4 – Результаты расчётов

Термы	$2^2P$	$4^2S$	$5^2S$	$6^2S$	$4^2D$	$5^2D$	$6^2D$
$\lambda$ (нм) перехода							
Значение терма, $\text{см}^{-1}$							
$Z^*$							
$\sigma$							

**7** Используя полученное значение терма  $2^2P$  для атома лития и значения длин волн спектральных линий резкой серии, определите в соответствии с формулой (1.2) значения термов  $4^2S$ ,  $5^2S$ ,  $6^2S$  и соответствующие им значения эффективного заряда  $Z^*$  и постоянной экранирования  $\sigma$ . Внесите полученные значения в таблицу 2.

**8** Повторите пункт 7 для термов  $4^2D$ ,  $5^2D$ ,  $6^2D$ .

**9** Проанализируйте полученные результаты и сформулируйте выводы о закономерностях экранирующего действия остова.

*Примечание.* – При расчёте термов воспользуйтесь программным приложением «Квант», разработанным в среде Mathcad.

## Задание 2. Изучение мультиплетной структуры термов, проверка правила интервалов и правила сумм

### Порядок выполнения работы

**1** Воспользуйтесь изображением эмиссионного спектра лития, представленным в файле «SampL.txt», градуировочным графиком и схемой термов (рисунок А1 Приложения А) выберите спектральные линии, соответствующие мультиплетным переходам  $2^2P \leftarrow 4^2D$ ,  $2^2P \leftarrow 5^2D$ ,  $2^2P \leftarrow 6^2D$  в атомах лития. Определите длины волн и относительные интенсивности компонентов каждого из указанных мультиплетов.

**2** Произведите отнесение наблюдаемых спектральных линий мультиплета  $2^2P \leftarrow 4^2D$  соответствующим переходам и запишите результаты в таблицу 1.5.

Таблица 1.5 – Характеристики спектральных линий мультиплета

Компонент мультиплета	$2^2P_{1/2} \leftarrow 4^2D_{3/2}$	$2^2P_{3/2} \leftarrow 4^2D_{3/2}$	$2^2P_{3/2} \leftarrow 4^2D_{5/2}$
$\lambda$ (нм)			
$\tilde{\nu}$ , $\text{см}^{-1}$			
$I_{\text{отн}}$			

**3** Определите интервалы (в  $\text{см}^{-1}$ ) между компонентами мультиплетов  $2^2P$  и  $4^2D$ , воспользуйтесь формулой (1.5) и произведите проверку правила интервалов для терма  $4^2D$ .

**4** Используя полученную информацию об интенсивности компонентов мультиплета  $2^2P \leftarrow 4^2D$ , произведите проверку правила сумм.

**5** Повторите пункты задания 2–4 для мультиплетов, обусловленных переходами  $2^2P \leftarrow 5^2D$  и  $2^2P \leftarrow 6^2D$ .

**6** Сформулируйте выводы относительно реализации нормально-го типа связи в атоме лития.

*Примечание.* – При выполнении расчётов воспользуйтесь программным приложением Excel и переводными множителями (таблица Б2 Приложения Б).

## Лабораторная работа 2. Изучение спектральных закономерностей атомных систем, изоэлектронных натрию

**Цель работы:** изучить спектральные закономерности и электронное строение атомных систем  $Na I$ ,  $Mg II$ ,  $Al III$ ,  $Si IV$ ,  $P V$ ,  $S VI$ , изоэлектронных атому натрия.

**Приборы и принадлежности:** персональный компьютер, математический пакет «Wolfram Mathematica 7.0», рабочий документ «ZaidelLab.nb», файл «SampN.txt».

### Порядок выполнения работы

**1** Откройте рабочий документ «ZaidelLab.nb». Запустите работу программы нажатием кнопки «Запустить» в верхней части документа. Для отображения эмиссионного спектра атомов натрия нажмите кнопку «Открыть» и выберите файл «SampN.txt». По окончании считывания данных о линиях на экране монитора появится окно отображения спектрограмм железа и натрия, аналогичное окну, показанному на рисунках 1.1, 1.2, а также интерфейс программы (рисунок 1.3).

**2** Зафиксируйте 15–20 наиболее интенсивных спектральных линий атома натрия  $Na I$  и определите соответствующие им значения шкалы виртуального прибора. Используя градуировочный график, построенный при выполнении лабораторной работы 1, определите длины волн выбранных линий.

**3** Изучите электронное строение атома натрия и, пользуясь схемой его термов (рисунок А2 Приложения А), произведите отнесение наблюдаемых спектральных линий, сгруппируйте их в спектральные серии, изобразите фрагмент схемы термов натрия, соответствующий наблюдаемым линиям.

**4** Воспользуйтесь изображённым фрагментом схемы термов для натрия, значением его основного терма (таблица 1.1) и значением длины волны резонансной линии (рисунок А2 Приложения А), определите в соответствии с комбинационным принципом (1.2) значение терма  $3^2P$  и соответствующее ему значение постоянной экранирования  $\sigma$ . Результаты внесите в таблицу 1.6.

**5** Зная величину терма  $3^2P$  и найденные значения длин волн резкой серии в спектре натрия, в соответствии с комбинационным принципом определите значения термов  $5^2S$ ,  $6^2S$  и  $7^2S$ . Вычислите

соответствующие им значения эффективного заряда  $Z^*$  и постоянной экранирования  $\sigma$ . Результаты внесите в таблицу 1.6.

Таблица 1.6 – Результаты расчётов

Термы	$3^2P$	$5^2S$	$6^2S$	$7^2S$	$5^2D$	$6^2D$	$7^2D$
$\lambda$ (нм) перехода							
Значение терма, $\text{см}^{-1}$							
$Z^*$							
$\sigma$							

**6** Повторите вычисления, указанные в пункте 5 для линий диффузной серии, и внесите результаты в таблицу 1.6.

**7** Используя содержащиеся в таблице 1.3 сведения для основного состояния изоэлектронных натрия атомных систем и полагая, что значения постоянной экранирования  $\sigma$  определённого терма для всех изоэлектронных систем приближённо равны, определите по формуле (1.1) значения термов  $3^2P$ ,  $5^2S$ ,  $6^2S$ ,  $7^2S$ , для однократно ионизированного атома магния  $Mg II$ . Результаты расчётов внесите в таблицу 1.7.

Таблица 1.7 – Характеристики термов  $ns^2S$

$Z$	Атомная система	Терм $3p^2P$		Терм $5s^2S$		Терм $6s^2S$		Терм $7s^2S$	
		$\sigma$	$T, \text{см}^{-1}$						
11	$Na I$								
12	$Mg II$								
13	$Al III$								
14	$Si IV$								

**8** Используя комбинационный принцип (1.2) и полученные значения термов, определите значения волновых чисел  $\tilde{\nu}$  ( $\text{см}^{-1}$ ) и длин волн  $\lambda$  (нм) резкой серии  $Mg II$ . Представьте полученные результаты в виде таблицы и сравните их с характеристиками соответствующих переходов в атоме натрия.

**9** Повторите пункты 7 и 8 для систем  $Al III$ ,  $Si IV$ .

**10** Используя сведения, содержащиеся в таблице 2, в соответствии с формулой (1.6) для рассматриваемого ряда изоэлектронных систем постройте в одной сетке координат диаграммы Мозли ( $\sqrt{T_{nl}} = f(Z)$ ) для термов  $5^2S$ ,  $6^2S$ ,  $7^2S$ .

11 Повторите пункты 7–9 для термов  $5^2D$ ,  $6^2D$ ,  $7^2D$ . Результаты внесите в таблицу 1.8.

Таблица 1.8 – Характеристики термов  $nd^2D$

Z	Атомная система	Терм $3p^2P$		Терм $5d^2D$		Терм $6d^2D$		Терм $7d^2D$	
		б	T, см <sup>-1</sup>						
11	Na I								
12	Mg II								
13	Al III								
14	Si IV								

12 Используя сведения, содержащиеся в таблице 1.8, в соответствии с формулой (1.6) для рассматриваемого ряда изоэлектронных систем постройте (в одной сетке координат) диаграммы Мозли для термов  $5^2D$ ,  $6^2D$ ,  $7^2D$ .

13 Произведите анализ полученных результатов и сформулируйте выводы.

## Тема 2. Электронное строение и спектры атомных систем с $ns^2$ -конфигурацией

### Теоретические основы

Одним из типов сложных спектров являются спектры атомов, характеризующихся в основном состоянии электронной конфигурацией  $ns^2$ . Так как два внешних  $s$ -электрона образуют полностью заполненную оболочку, суммарный момент импульса атома равен нулю и ему соответствует единственный невырожденный терм  $^1S_0$  ( $S = 0$ ,  $L = 0$ ,  $J = 0$ ).

При возбуждении одного из  $s$ -электронов образуются различные двухэлектронные конфигурации  $nsn'l$ :

$$nsn's, nsn'p, nsn'd, nsn'f, \dots,$$

где главное квантовое число  $n'$  принимает ряд целочисленных значений.

Каждой возбужденной конфигурации  $nsn'l$  соответствуют два термина атома – синглетный и триплетный. Конфигурации  $nsn's$  соответствуют термы  $n' \ ^1S$  и  $n' \ ^3S$ , конфигурации  $nsn'p$  – термы  $n' \ ^1P$  и  $n' \ ^3P$ , конфигураций  $nsn'd$  – термы  $n' \ ^1D$  и  $n' \ ^3D$  и так далее. В результате формируются две системы термов атома: совокупность синглетных термов и совокупность триплетных термов. К системе синглетных термов относится и основной терм  $ns^2 \ n \ ^1S_0$ .

В результате излучательных переходов между терминами в соответствии с правилами отбора  $\Delta L = \pm 1$ ,  $\Delta S = 0$  в спектрах проявляются серии, аналогичные сериям атомов щелочных металлов, соответствующие синглетно-синглетным переходам, и серии, соответствующие триплетно-триплетным переходам. Наряду с этими спектральными сериями возможны интеркомбинационные синглетно-триплетные переходы, связанные с нарушением правила отбора для спинового квантового числа  $\Delta S = 0$  и обусловленные спин-орбитальным взаимодействием. При увеличении зарядового числа атома  $Z$  спин-орбитальное взаимодействие увеличивается и, как следствие, возрастает интенсивность интеркомбинационных синглетно-триплетных переходов, а также величина триплетного расщепления термов  $^3P$ ,  $^3D$ ,  $^3F$ . Для тяжелых атомов расщепление термов достигает  $10^3 \text{ см}^{-1}$ , а интенсивность интеркомбинационных переходов становится сравнимой с интенсивностью переходов, при которых спиновое квантовое число (следовательно, мультиплетность) не изменяется.

Атом гелия, электронная конфигурация которого в основном состоянии  $1s^2$  отличается от всех остальных атомов с двумя внешними  $s$ -электронами отсутствием внутренних электронов. В спектрах атомов гелия (по причине малости спин-орбитального взаимодействия) отчетливо проявляется разделение переходов на синглетные и триплетные (рисунок А3 Приложения А). Энергия ионизации атома с основного синглетного термина  $1s^2 \ ^1S_0$  равна 24,59 эВ, энергия возбуждения самого глубокого триплетного термина  $1s2s \ ^3S_1$  равна 19,82 эВ, а энергия возбуждения соответствующего синглетного термина  $1s2s \ ^1S_0$  равна 20,61 эВ. Триплетные термы в соответствии с правилом Гунда расположены глубже соответствующих синглетных. Разность синглетных и триплетных термов уменьшается при увеличении главного квантового числа  $n$ . При этом по мере увеличения орбитального квантового числа  $L$  эта разность резко уменьшается.

Главная синглетная серия  $1^1S_0 \leftrightarrow n^1P_1$  ( $n = 2, 3, 4 \dots$ ) наблюдается в далекой ультрафиолетовой области спектра (от 50 нм до 60 нм), а остальные синглетные серии – в инфракрасной, видимой и близкой ультрафиолетовой области. Все синглетные серии состоят из одиночных линий.

Триплетные серии атома гелия расположены в инфракрасной, видимой и близкой ультрафиолетовой области спектра. Серии состоят из триплетных линий, волновые числа которых по сравнению со спектрами других атомов с  $ns^2$ -конфигурацией имеют очень близкие значения: наибольшее расщепление (расщепление  $^3P_0 - ^3P_2$  триплетного термина  $1s2p\ ^3P$ ) равно  $1,07\text{ см}^{-1}$ . Термы  $2p\ ^3P$ ,  $3p\ ^3P$  являются обращенными, то есть уровень  $^3P_2$  характеризуется минимальной энергией в терме.

Интеркомбинационные переходы между синглетными и триплетными термами для атома гелия в соответствии с малостью спин-орбитального взаимодействия очень слабы, но все же удается наблюдать интеркомбинационную линию с длиной волны 59,144 нм, соответствующую переходам  $1s2p\ ^3P_1 \leftarrow 1s^2\ ^1S_0$ .

Значения термов атома гелия (как и других сложных атомных систем) можно определить по формуле (1.1).

Спектрами, аналогичными спектрам гелия, но еще более трудно возбудимыми, характеризуются гелиеподобные ионы:  $Li\ II$  ( $Z = 3$ ),  $Be\ III$  ( $Z = 4$ ),  $B\ IV$  ( $Z = 5$ ), и т. д. (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Характеристики энергетических состояний атомных систем, изоэлектронных атому гелия

Характеристика	<i>He I</i>	<i>Li II</i>	<i>Be III</i>	<i>B IV</i>	<i>C V</i>	<i>N VI</i>	<i>O VII</i>
$1^1S_0 \leftarrow 2^1P_1$ ( $\lambda$ , нм)	58,43	19,93	10,03	6,03	4,03	2,88	2,16
$E_i$ (эВ)	24,58	75,62	153,85	259,30	391,99	551,93	739,11
Терм $1^1S_0$ , ( $\text{см}^{-1}$ )	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
$Z^*$	1,35	2,36	3,36	4,37	5,37	6,37	7,38
$\sigma$	0,65	0,64	0,64	0,63	0,63	0,63	0,62

## Вопросы для самоконтроля

- 1 Как следует записать электронные конфигурации основного состояний атомов гелия и щелочноземельных элементов?
- 2 Запишите спектроскопическое обозначение основного терма атома гелия.
- 3 Какова мультиплетность возбуждённых термов атома гелия?
- 4 Определите спектроскопические обозначения термов атома гелия, соответствующие возбужденным конфигурациям  $1sn's$ ,  $1sn'p$ ,  $1sn'd$ ,  $1sn'f$ .
- 5 Постройте схему энергетических уровней атома гелия.
- 6 Какими правилами отбора обусловлены излучательные переходы в атомах, основное состояние которых определяется электронной конфигурацией  $ns^2$ ?
- 7 Какие спектральные серии наблюдаются в спектрах испускания атомов гелия?
- 8 Как изменяется значение постоянной экранирования терма  $\sigma$  (уменьшается или увеличивается) при увеличении орбитального квантового числа  $l$ ?
- 9 Укажите атомные системы, изоэлектронные атому  $HeI$ .
- 10 В чём состоит основное отличие спектров различных атомных систем, изоэлектронных атому гелия?

## Лабораторная работа. Изучение спектральных закономерностей атома гелия

**Цель работы:** изучить спектральные закономерности и электронное строение атомных систем, характеризующихся  $ns^2$ -конфигурацией в основном состоянии.

**Приборы и принадлежности:** монохроматор УМ-2, ртутная лампа ДРШ-250, гелиевая газоразрядная трубка, атлас спектральных линий атома ртути, программное приложение *The Elements Spectra*.

### Задание 1. Экспериментальное изучение спектра и электронного строения атома гелия

## Порядок выполнения работы

1 Включите ртутную лампу и произведите юстировку осветительной системы.

2 Изменяя ширину входной щели и фокусировку окуляра, получите качественное изображение спектра ртути.

3 Используя атлас спектра ртути, произведите градуировку монохроматора, то есть установите соответствие между шкалой длин волн и шкалой монохроматора. Постройте градуировочный график.

4 Установите перед входной щелью монохроматора гелиевую разрядную трубку и определите положение спектральных линий гелия относительно шкалы прибора. Пользуясь градуировочным графиком, определите длины волн наблюдаемых спектральных линий.

5 Изучите электронное строение атома гелия. Пользуясь схемой его термов (рисунок А3 Приложения А), произведите отнесение наблюдаемых спектральных линий и сгруппируйте их в серии.

6 Зарисуйте фрагмент схемы термов гелия и укажите в ней наблюдаемые в спектре электронные переходы.

7 Используя сведения, приведенные в таблице 2.1, рассчитайте по экспериментально найденным значениям длин волн в соответствии с комбинационным принципом (1.2) значения термов возбужденных состояний, отображенных на фрагменте схемы. Определите значения соответствующих им постоянных экранирования  $\sigma$ .

8 Сформулируйте выводы относительно экранирующего действия в различных возбужденных состояниях атома гелия.

## Задание 2. Изучение спектров атомных систем, изоэлектронных гелию

### Порядок выполнения работы

1 Воспользуйтесь компьютерной моделью эмиссионных спектров атомных систем «The Elements Spectra», рабочее окно которой изображено на рисунке 2.1.

2 Выберите в периодической системе элементов, отображенной в рабочем окне, символ *He*, а в окне «Stage of Ionization» – позицию «I (Neutral)». При этом в рабочем окне программы будут отображены спектры поглощения (Absorption) и испускания (Emission) атомарного гелия в видимой области. Визуально изучите спектральные

закономерности в компьютерной имитации спектра испускания атомарного гелия, изображённого в окне «Emission Spectra».

3 Перемещая курсор в окне «Emission Spectra», зафиксируйте длины волн линий эмиссионного спектра гелия и сравните их с экспериментально полученными значениями. При необходимости дополните экспериментально полученный список длин волн гелия.

4 Выберите в периодической системе элементов, отображённой в рабочем окне, символ  $Li$ , а в окне «Stage of Ionization» – позицию «II (Single)». Визуально изучите спектральные закономерности в компьютерной имитации спектра испускания однократно ионизированного атома лития  $Li II$ , изображённого в окне «Emission Spectra».

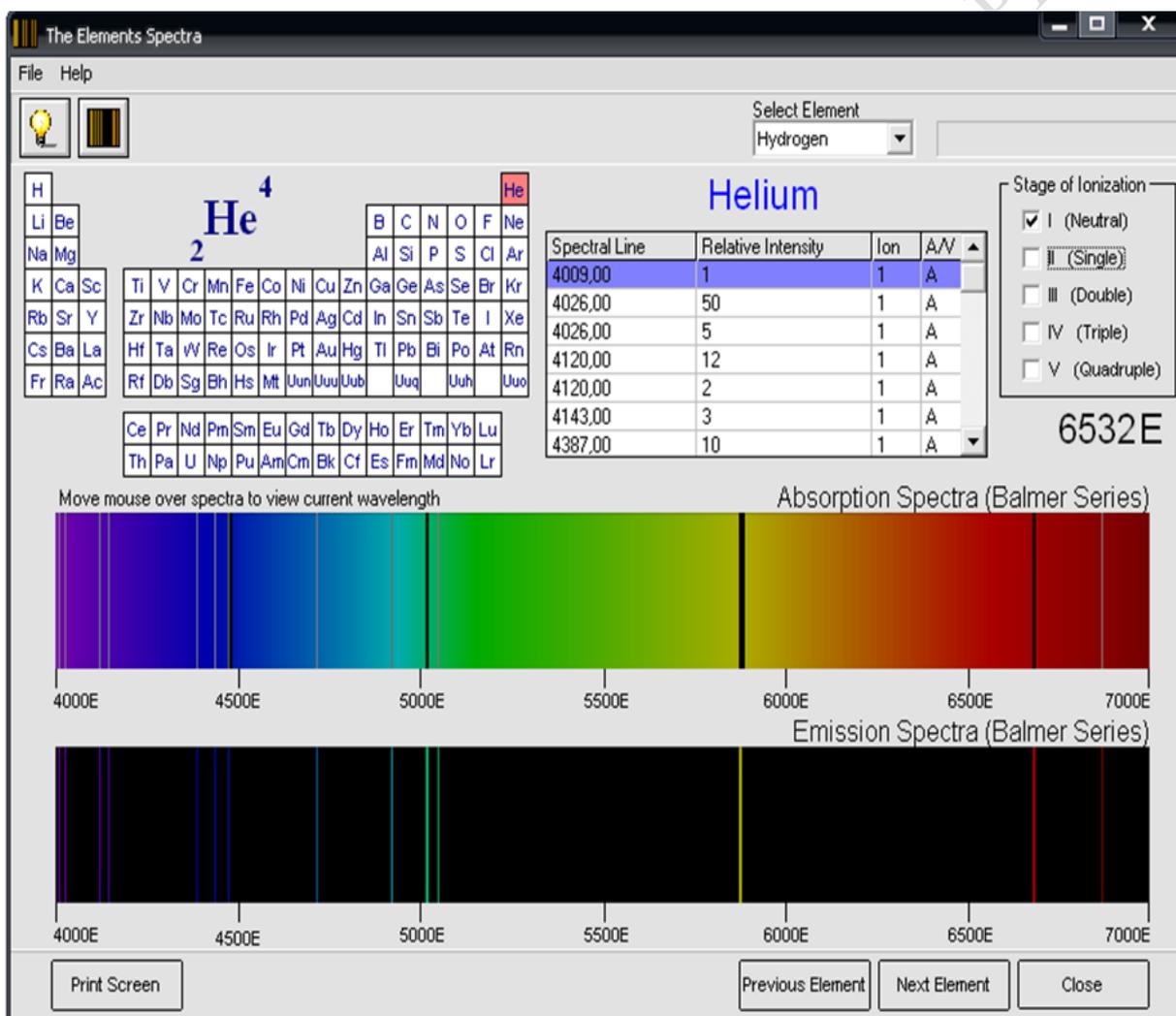


Рисунок 2.1 – Рабочее окно компьютерной программы «The Elements Spectra»

5 Перемещая курсор в окне «Emission Spectra», зафиксируйте длины волн линий эмиссионного спектра  $Li II$ . Учитывая масштаб переходов  $1\ ^1S_0 \leftarrow 2\ ^1P_1$  (таблица 2.1) в шкале волновых чисел и поль-

зуюсь схемой энергетических уровней атома гелия (рисунок А3 Приложения А), определите, каким из переходов соответствуют представленные в компьютерной имитации спектральные линии *Li II*.

6 Повторите п. 5 для других изоэлектронных гелию атомных систем, перечисленных в таблице 2.1.

7 Сформулируйте выводы.

## Тема 3. Изучение мультиплетной структуры в спектрах инертных газов

### Теоретические основы

В группу инертных газов включены следующие атомы, характеризующиеся в основном состоянии электронной конфигурацией  $np^6$ : неон *Ne*, аргон *Ar*, криптон *Kr*, ксенон *Xe*, радон *Rn* (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Характеристики электронных состояний атомов инертных газов

Элемент	Z	Конфигурация основного состояния $np^6$	Энергия ионизации, эВ	Энергия связи электрона $E_{св}$			
				конфигурация $(n+1)s$	$E_{св}$ , эВ	конфигурация $np^5$	$E_{св}$ , эВ
<i>Ne</i>	10	$2p^6$	21,56	$3s$	4,95	$2p^5$	41,07
<i>Ar</i>	18	$3p^6$	15,76	$4s$	4,21	$3p^5$	27,62
<i>Kr</i>	36	$4p^6$	14,00	$5s$	4,09	$4p^5$	24,56
<i>Xe</i>	54	$5p^6$	12,13	$6s$	3,79	$5p^5$	21,21
<i>Rn</i>	86	$6p^6$	10,75				

Как и для любых других атомов с заполненными оболочками, основным состоянием атомов инертных газов является состояние  $^1S_0$ . В отличие от атомов с заполненной внешней оболочкой  $ns^2$ , электроны которой сравнительно легко возбуждаются, для возбуждения одного из  $p$ -электронов заполненной оболочки  $np^6$  требуется значительная затрата энергии (таблица 3.1), то есть эта атомная оболочка

характеризуется особой устойчивостью, что и обуславливает химическую инертность рассматриваемых элементов и их газообразное состояние при обычных температурах.

При возбуждении одного из  $p$ -электронов возникают конфигурации типа  $np^5n'l'$ . Электрон, находящийся в  $n'l'$ -оболочке, связан с остовом атома значительно слабее, чем  $p$ -электроны остова  $p^5$ , что отражено в таблице 3.1. Все возбуждённые термы атома инертного газа являются двухэлектронными. Однако расположение их энергетических уровней резко отличается от расположения уровней для двухэлектронной системы при наличии нормальной связи, что, в частности, отражено на рисунке А4 Приложения А.

В соответствии с наличием у остова атомов инертных газов (т. е. у однократно заряженных ионов) дублетного терма  $np^{52}P$ , состоящего из двух энергетических уровней  $^2P_{3/2}$  и  $^2P_{1/2}$ , граница ионизации для этих атомов является двойной. Одна часть возбуждённых энергетических уровней сходится к границе  $np^{52}P_{3/2}$ , другая – к границе  $np^{52}P_{1/2}$ , расположенной выше в шкале энергии на величину дублетного расщепления.

Так как оболочка  $np^5$  характеризуется орбитальным квантовым числом  $L=l=1$  и спиновым квантовым числом  $S=s=1/2$ , то совместно с электроном в  $n'l'$ -оболочке образуются состояния атома, которым соответствуют синглетные и триплетные термы. Например, электронной конфигурации возбуждённого атома неона  $2p^53s$  соответствуют синглетный терм  $^1P_1$  и обращенный триплетный терм  $^3P_{0,1,2}$ , а электронной конфигурации  $2p^53p$  соответствуют синглетные термы  $^1S_0$ ,  $^1P_1$ ,  $^1D_2$  и триплетные термы  $^3S_1$ ,  $^3P_{0,1,2}$ ,  $^3D_{1,2,3}$  (рисунок А4 Приложения А).

Поскольку энергия возбуждения атомов инертных газов очень высока, их спектр испускания, обусловленный переходами с высоких возбуждённых уровней на основной уровень  $np^6\ ^1S_0$ , расположен в далекой ультрафиолетовой области. Спектр, обусловленный переходами между возбуждёнными уровнями, проявляется в инфракрасной, видимой и близкой ультрафиолетовой области. Схемы энергетических уровней и квантовых переходов для различных инертных газов очень схожи между собой и отличаются, в основном, лишь

уменьшением масштаба энергетической шкалы при увеличении зарядового числа  $Z$ .

Величина мультиплетного расщепления термов лёгких атомов составляет несколько  $\text{см}^{-1}$ , а для тяжелых атомов достигает сотни и тысячи  $\text{см}^{-1}$ . Энергия спин-орбитального взаимодействия (в  $\text{см}^{-1}$ ) в случае нормальной связи определяется по формуле (1.3).

Разность энергий соседних  $J$ -го и  $(J + 1)$ -го компонентов мультиплетта определяется по формуле (1.4), из которой получается соотношение (1.5), называемое *правилом интервалов*.

Общая ширина мультиплетного терма

$$\Delta E_{L+S, |L-S|} = \zeta(L, S)(2L + S)S \quad \text{при } L \geq S;$$

$$\Delta E_{L+S, |L-S|} = \zeta(L, S)(2S + L)L \quad \text{при } L \leq S.$$

В результате разрешенных переходов между энергетическими уровнями двух мультиплетных термов в спектре наблюдается совокупность линий, образующих *спектральный 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 Каковы значения мультиплетности термов атомов инертных газов?
- 2 Каким явлением обусловлено мультиплетное расщепление энергетических уровней и спектральных линий атомных систем?
- 3 Снятием вырождения по какому из квантовых чисел описывается явление мультиплетного расщепления?
- 4 В соответствии с какой формулой определяется величина энергии, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием?
- 5 Какая величина названа фактором мультиплетного расщепления?
- 6 В чём состоит правило интервалов?
- 7 По какой формуле определяется общая ширина мультиплетного расщепления терма?
- 8 Какие мультиплетные термы называются обращенными?

## Лабораторная работа. Изучение спектральных закономерностей атома неона

**Цель работы:** изучить спектральные закономерности и электронное строение атома неона, проанализировать мультиплетное расщепление его термов  $(2p^5 3s)^3P$  и  $(2p^5 3p)^3D$ .

**Приборы и принадлежности:** монохроматор УМ-2, ртутная лампа ДРШ-250, неоновая газоразрядная трубка, атлас спектральных линий атома ртути.

### Задание 1. Экспериментальное изучение спектра и электронного строения атома неона

#### Порядок выполнения работы

1 Соберите и отъюстируйте оптическую систему, состоящую из ртутной лампы, конденсора и монохроматора УМ-2.

2 Изменяя ширину входной щели и фокусировку окуляра, получите качественное изображение спектра ртути.

3 Используя атлас спектра ртути, произведите градуировку монохроматора. Постройте градуировочный график.

4 Замените ртутную лампу разрядной трубкой, заполненной парами неона, определите положение спектральных линий этого газа относительно шкалы прибора и найдите с использованием градуировочного графика их длины волн.

5 Используя схему энергетических уровней неона (рисунок А4 Приложения А), произведите отнесение наблюдаемых спектральных линий к сериям.

6 Изобразите фрагмент схемы энергетических уровней и наблюдаемые в эксперименте квантовые переходы неона.

7 Используя значение энергии ионизации атома неона (таблица 3.1) и длину волны резонансных линий, обусловленных переходами  $2p^6 \ ^1S \leftarrow 2p^5 3s \ ^1P$  и  $2p^6 \ ^1S \leftarrow 2p^5 3s \ ^3P$  (рисунок А4 Приложения А), определите значения термов  $2p^5 3s \ ^1P$  и  $2p^5 3s \ ^3P$ .

8 Воспользуйтесь формулой (1.1) и рассчитайте значения эффективного заряда  $Z^*$  и постоянной экранирования  $\sigma$  для термов  $2p^5 3s \ ^1P$  и  $2p^5 3s \ ^3P$  атома неона.

9 Используя результаты, полученные при выполнении пунктов 5 и 6, в соответствии с комбинационным принципом определите значения термов атома неона  $(2p^5 3p)^3D$ , соответствующие им значения эффективного заряда  $Z^*$  и постоянной экранирования  $\sigma$ .

10 Сформулируйте выводы.

## Задание 2. Анализ мультиплетного расщепления спектральных линий и термов атома неона

### Порядок выполнения работы

1 Используя фрагмент схемы энергетических уровней (рисунок А5 Приложения А), произведите отнесение и группировку наблюдаемых линий к компонентам мультиплетов  $(2p^5 3s)^3P$  и  $(2p^5 3p)^3D$ .

2 Изобразите фрагмент схемы энергетических уровней и переходы, соответствующие спектральным линиям триплета, обусловленного расщеплением терма  $(2p^5 3s)^3P$ . Используя значения длин волн этих линий в соответствии с формулой (1.4), определите (в  $\text{см}^{-1}$ ) значение фактора мультиплетного расщепления  $\zeta(L, S)$  по разности энергий уровней  $^3P_0$  и  $^3P_1$ .

3 Повторите действия пункта 2, используя величину расщепления уровней  $^3P_1$  и  $^3P_2$ .

4 Сравните значения фактора мультиплетного расщепления терма  $(2p^5 3s)^3P$ , полученные в результате выполнения пунктов 2 и 3, проверьте правило интервалов (1.5) и сформулируйте вывод относительно применимости нормального типа связи для анализа электронного строения атома неона.

5 Повторите действия пунктов 2–4 для анализа мультиплетного расщепления терма  $(2p^5 3p)^3D$ .

6 Сформулируйте общие выводы.

## Тема 4. Электронное строение и спектры атомных систем с $np^1$ -конфигурацией

### Теоретические основы

Электронной конфигурацией  $np^1$  характеризуются атомы следующих химических элементов:  $B$  ( $Z = 5, n = 2$ ),  $Al$  ( $Z = 13, n = 3$ ),  $Ga$  ( $Z = 31, n = 3$ ),  $In$  ( $Z = 49, n = 5$ ),  $Tl$  ( $Z = 81, n = 6$ ). Электроны  $ns$ -оболочки вместе с электронами внутренних оболочек и ядром атома образуют атомный остов. Так же, как и у щелочных металлов, атомный остов  $np^1$ -элементов составлен из ядра и заполненных электронных оболочек, вследствие чего его суммарный орбитальный и спиновый моменты равны нулю. Атомным остовом, как и в случае атомов щелочных металлов, создаётся сферически симметричное поле, в котором движется валентный  $np$ -электрон. Энергия валентного электрона в центральном поле определяется его главным квантовым числом  $n$  и орбитальным квантовым числом  $l$ .

Поскольку энергия связи валентного  $np$ -электрона значительно меньше энергии связи электронов, находящихся в полностью заполненных оболочках атома, наиболее вероятным для атомов рассматриваемых элементов является одноэлектронный механизм возбуждения, при котором формируются конфигурации возбужденного атома  $ns^2n'l'$  и соответствующие им возбужденные термы  $n' \ ^2S, n' \ ^2P, n' \ ^2D$  и т. д. Значение терма можно определить по формуле (1.1)

$$T_{nl} = -\frac{R}{(n + \Delta_l)^2}. \quad (4.1)$$

Величина

$$n^* = n + \Delta_l \quad (4.2)$$

названа эффективным квантовым числом.

На рисунке А6 Приложения А показана схема термов атома алюминия, электронная конфигурация которого в основном состоянии  $3s^23p$ . В результате квантовых переходов между этими термами образуется одноэлектронный спектр с характерной мультиплетной структурой, подобной серийной структуре спектров атомов щелочных металлов. В отличие от атомов щелочных металлов,

для которых основным термом является терм  ${}^2S$ , основным термом атомов *np*-элементов является  ${}^2P$ -терм.

В экспериментальном спектре алюминия, обусловленном разрешенными в соответствии с правилами отбора  $\Delta L = \pm 1$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$  переходами, четко выделяется сериальная структура:

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

Граница спектральной серии, общим термом в которой является терм  $T_k$ , определяется по формуле

$$v_{\infty} = T_k = \frac{R}{(k + \Delta_l)^2}. \quad (4.3)$$

Мультиплетная структура линий обеих побочных серий (резкой и диффузной) обусловлена дублетным расщеплением основного терма  $3^2P$ . Поэтому линии имеют вид дублетов, расстояние между компонентами которых, выраженное в частотах, остается постоянным для всех членов серии.

В таблице 4.1 приведены значения для величины расщепления термов  $n^2P$  и  $n^2D$  для атомов *Al*, *Ga*, *In*, *Tl*.

Таблица 4.1 – Величина расщепления  ${}^2P$ - и  ${}^2D$ -термов

Элемент	$Z$	$n$	$n^2P_{3/2} - n^2P_{1/2}, \text{ см}^{-1}$	$n^2D_{5/2} - n^2D_{3/2}, \text{ см}^{-1}$
<i>Al</i>	13	3	112,04	1,34
<i>Ga</i>	31	4	826,24	6,25
<i>In</i>	49	5	2212,56	23,20
<i>Tl</i>	81	6	7792,70	82,00

Поскольку дублетное расщепление  ${}^2D$ -термов мало по сравнению с расщеплением  ${}^2P$ -термов, линии диффузной серии при регистрации спектров прибором с недостаточно высокой разрешающей способностью также имеют дублетную структуру с постоянной величиной расщепления для всех линий данного элемента.

## Вопросы для самоконтроля

- 1 Атомы каких химических элементов в основном состоянии характеризуются электронной конфигурацией  $p^1$ ?
- 2 Запишите спектроскопическое обозначение основного терма атома алюминия.
- 3 Какие типы термов образуются при одноэлектронном возбуждении атомов с электронной конфигурацией  $p^1$ ?
- 4 Какие серии наблюдаются в спектрах атомов с конфигурацией основного состояния  $p^1$ ?
- 5 По какой формуле можно определить значение терма атома алюминия?
- 6 Снятием вырождения по какому квантовому числу описывается явление мультиплетного расщепления?
- 7 Какая величина называется фактором мультиплетного расщепления терма? От каких квантовых чисел она зависит?
- 8 В чём состоит правило сумм интенсивностей?
- 9 О чём свидетельствует выполнение правила интервалов?

## Лабораторная работа. Изучение серийных закономерностей в спектре атомов алюминия

**Цель работы:** изучить серийные закономерности в спектре испускания атомов алюминия, определить значения квантового дефекта его термов, проанализировать мультиплетную структуру термов  $^2P$  и  $^2D$ .

**Приборы и принадлежности:** персональный компьютер, математический пакет «Wolfram Mathematica 7.0», рабочий документ «ZaidelLab.nb», файл «SampA.txt».

### Задание 1. Изучение виртуального спектра и электронного строения атома алюминия

#### Порядок выполнения работы

1 Откройте рабочий документ «ZaidelLab.nb». Запустите работу программы нажатием кнопки «Запустить» в верхней части документа. Для отображения эмиссионного спектра атомов алюминия нажмите

кнопку «Открыть» и выберите файл «SampA.txt». На экране монитора появится окно отображения спектрограмм железа и алюминия (аналогичное окну отображения на рисунке 1.2), а также интерфейс программы (рисунок 1.3).

**2** Изучите интерфейс программы.

**3** Определите деления шкалы виртуального прибора, соответствующие спектральным линиям алюминия. Воспользуйтесь градуировочным графиком виртуального спектрометра, построенным при выполнении лабораторной работы 1, и определите их длины волн.

**4** Воспользуйтесь схемой термов алюминия (рисунок А6 Приложения А), произведите отнесение наблюдаемых спектральных линий к квантовым переходам и выделите в них спектральные серии. Зарисуйте фрагмент термов алюминия и переходы между ними, соответствующие наблюдаемым линиям.

**5** Выберите две спектральные линии резкой серии, обусловленные переходами с  $n$ -го и  $(n+1)$ -го энергетических уровней на  $k$ -й уровень, соответствующий терму  $3^2P$ . Определите разность термов  $T_{n+1} - T_n$ , учитывая, что

$$T_{n+1} - T_n = (T_{n+1} - T_k) - (T_n - T_k) = \tilde{\nu}_{n+1,k} - \tilde{\nu}_{n,k}, \quad (4.4)$$

где  $\tilde{\nu}_{n+1,k}$  и  $\tilde{\nu}_{n,k}$  – волновые числа выбранных спектральных линий.

**6** Учитывая в выражении (4.4) формулу для терма (4.1) и получив связь измеренных значений  $\tilde{\nu}_{n+1,k}$  и  $\tilde{\nu}_{n,k}$  с эффективным квантовым числом

$$\tilde{\nu}_{n+1} - \tilde{\nu}_n = \frac{R}{n^{*2}} - \frac{R}{(n^* + 1)^2}, \quad (4.5)$$

определите значение эффективного квантового числа  $n^*$ . Для этого воспользуйтесь графическим методом. Используя математическое приложение (Mathcad, Excel), постройте график зависимости  $F(n^*)$ ,

где  $F = \frac{R}{n^{*2}} - \frac{R}{(n^* + 1)^2}$ , при произвольно, но аргументированно вы-

бранных значениях  $n^*$ . По графику зависимости  $F(n^*)$  и численному значению  $\tilde{\nu}_{n+1} - \tilde{\nu}_n$  определите значение  $n^*$ .

**7** Используя формулу (4.2) и найденное значение  $n^*$ , определите квантовый дефект  $\Delta_s$  для  $n$ -го терма  $2S$ .

8 В соответствии с формулой  $\tilde{\nu}_\infty = \tilde{\nu}_n + \frac{R}{(n + \Delta_l)^2}$  определите границу резкой серии.

9 Используя формулу (4.3), определите эффективное квантовое число термина  $3^2P$ .

10 Повторите действия пунктов 5–9 для диффузной серии.

11 Сравните значения квантовых дефектов  $\Delta_S$  и  $\Delta_D$ , объясните полученные результаты.

## **Задание 2. Изучение мультиплетной структуры спектральных линий атома алюминия**

### **Порядок выполнения работы**

1 Воспользуйтесь результатами, полученными при выполнении пунктов 1–4 в задании 1.

2 Выберите в изображении спектра алюминия фрагмент, соответствующий головной линии в диффузной серии, обусловленной квантовыми переходами  $3^2P \leftarrow 3^2D$ . Изучите мультиплетную структуру указанной линии, произведите отнесение её компонентов мультиплета к соответствующим переходам, определите их длины волн и относительные интенсивности. Результаты оформите в виде таблицы.

3 Используя формулу (4.4) для компонентов анализируемого мультиплета, определите величину мультиплетного расщепления термина  $3^2P$  (в  $\text{см}^{-1}$ ).

4 Воспользуйтесь формулой (1.4) и определите значение фактора мультиплетного расщепления  $\zeta(L, S)$  термина  $3^2P$ .

5 Повторите действия пунктов 3, 4 для термина  $3^2D$ .

6 Произведите проверку правила сумм интенсивностей для компонентов мультиплета  $3^2P \leftarrow 3^2D$ .

7 Сформулируйте общие выводы.

## 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 / 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)

## Схемы термов атомов

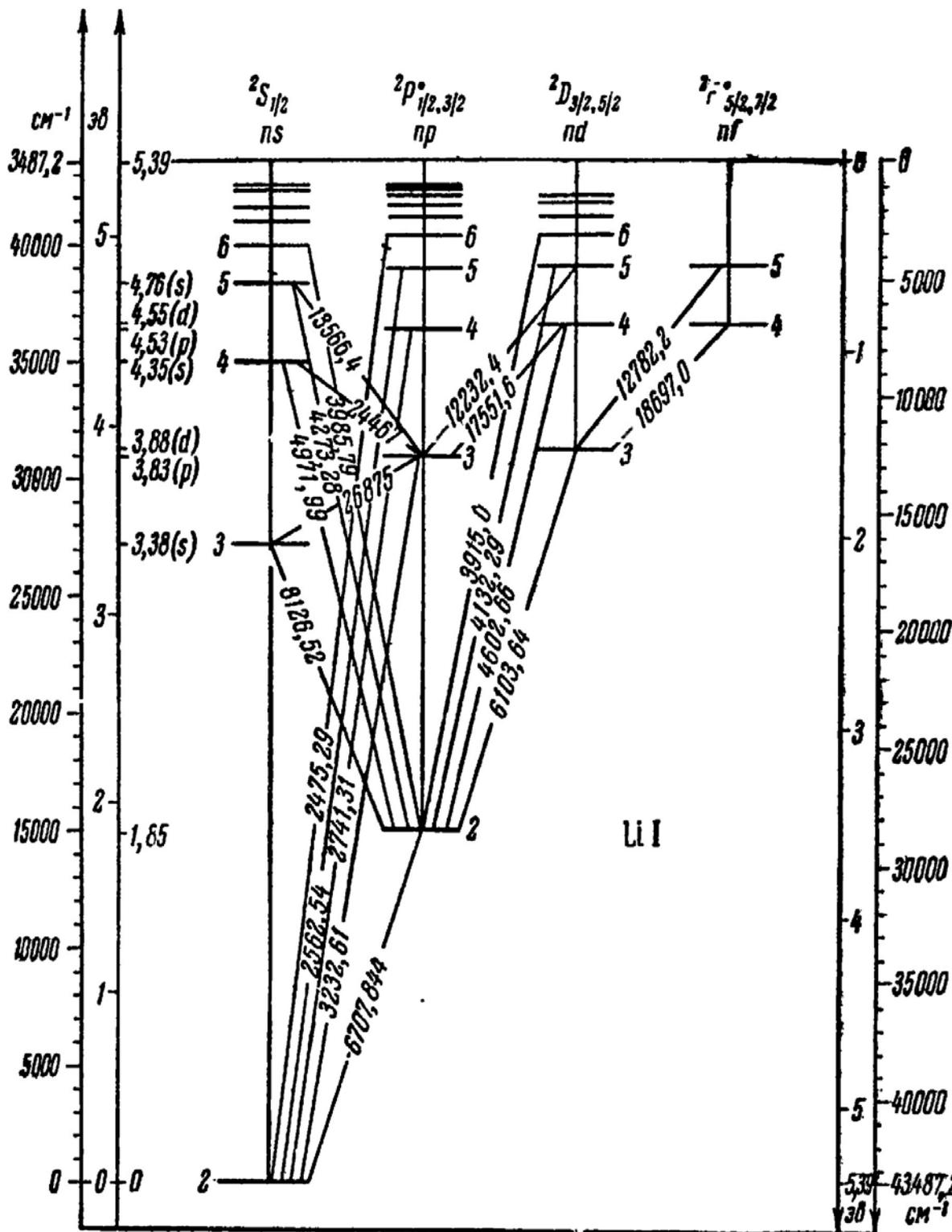


Рисунок А1 – Схема термов и длины волн ( $\lambda$ ,  $10^{-10}$  м) спектральных линий для атома лития



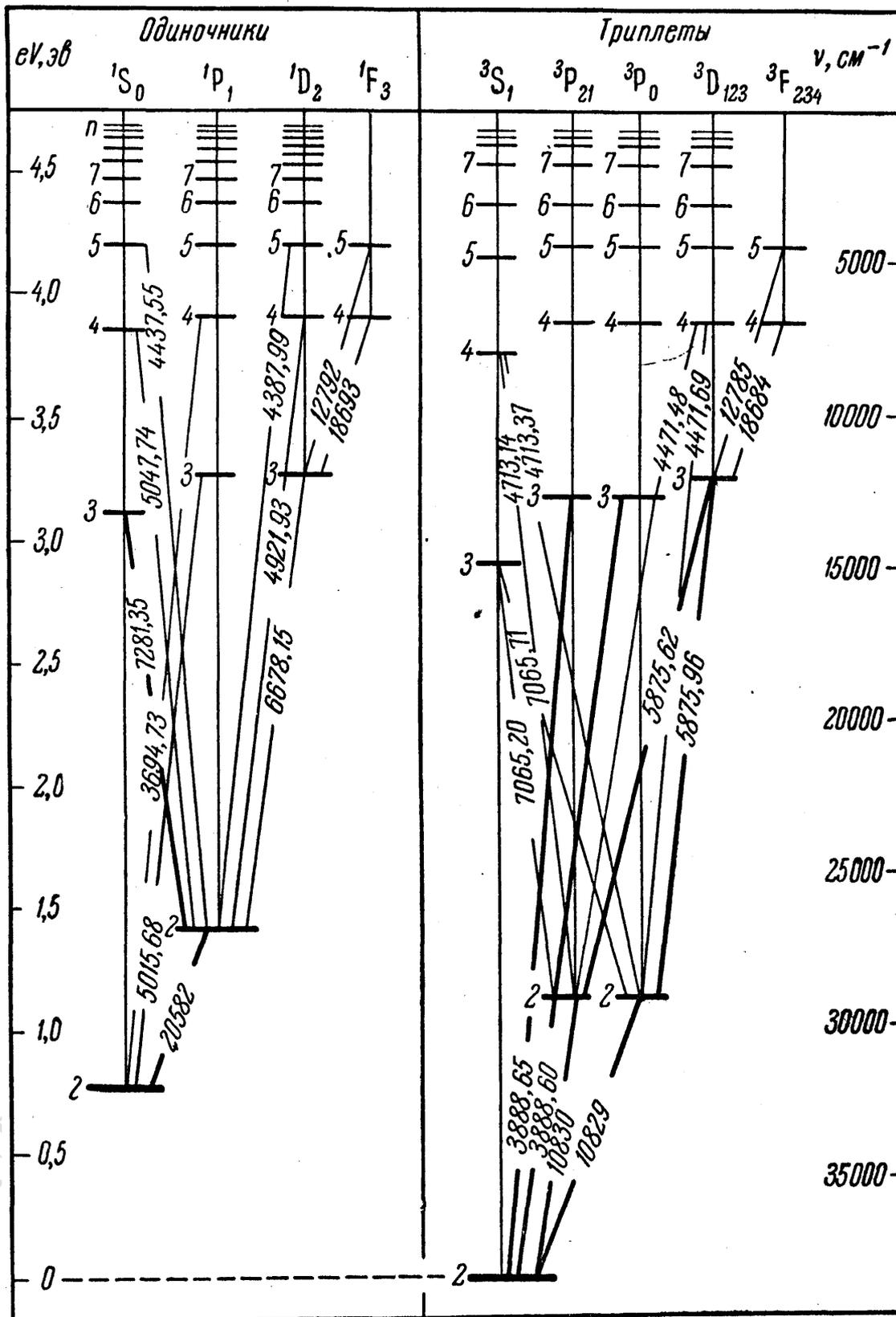


Рисунок А3 – Схема термов и длины волн ( $\lambda$ ,  $10^{-10}$  м) спектральных линий для атома гелия

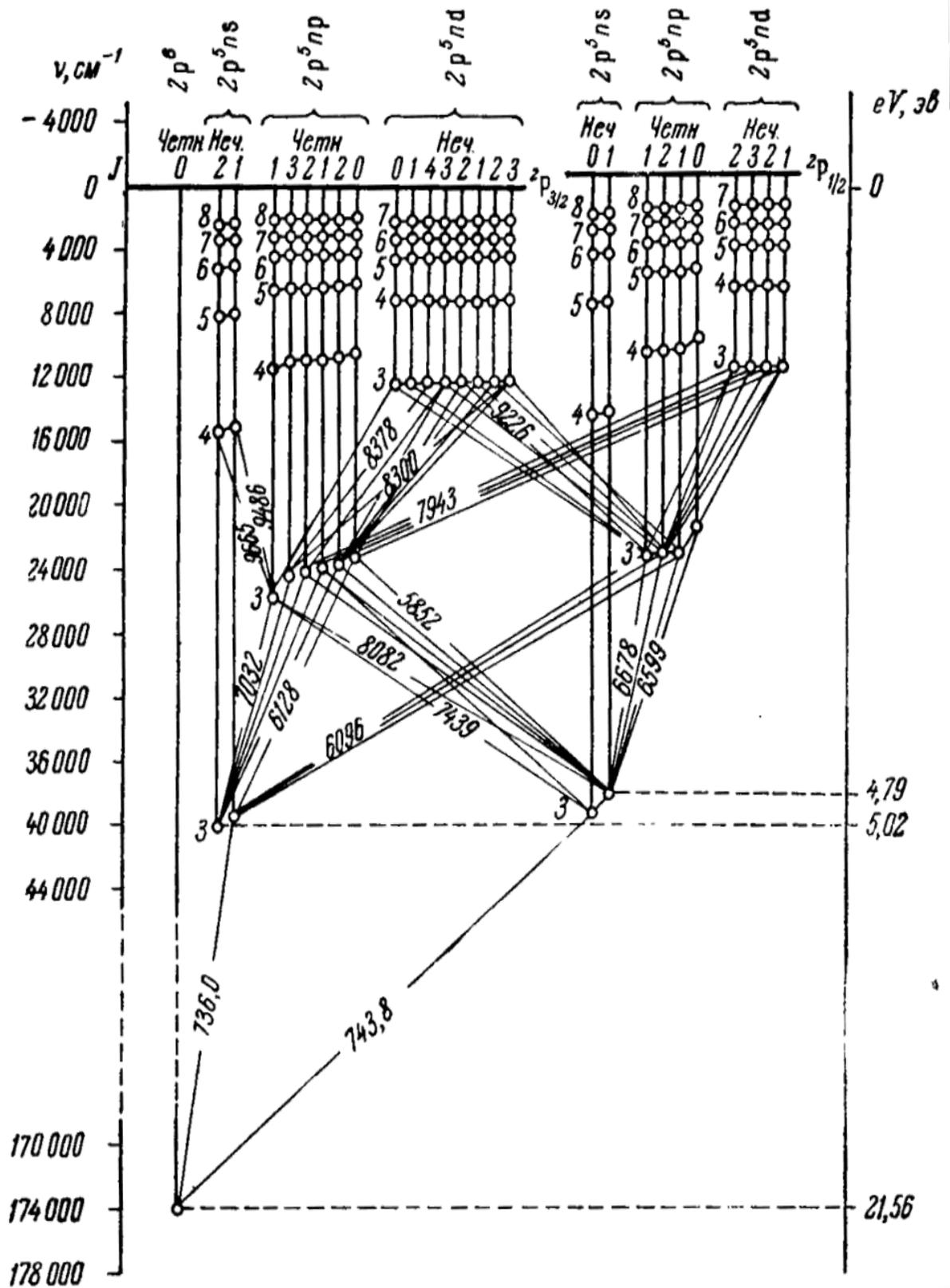


Рисунок А4 – Схема термов и длины волн ( $\lambda$ ,  $10^{-10}$  м) спектральных линий для атома неона

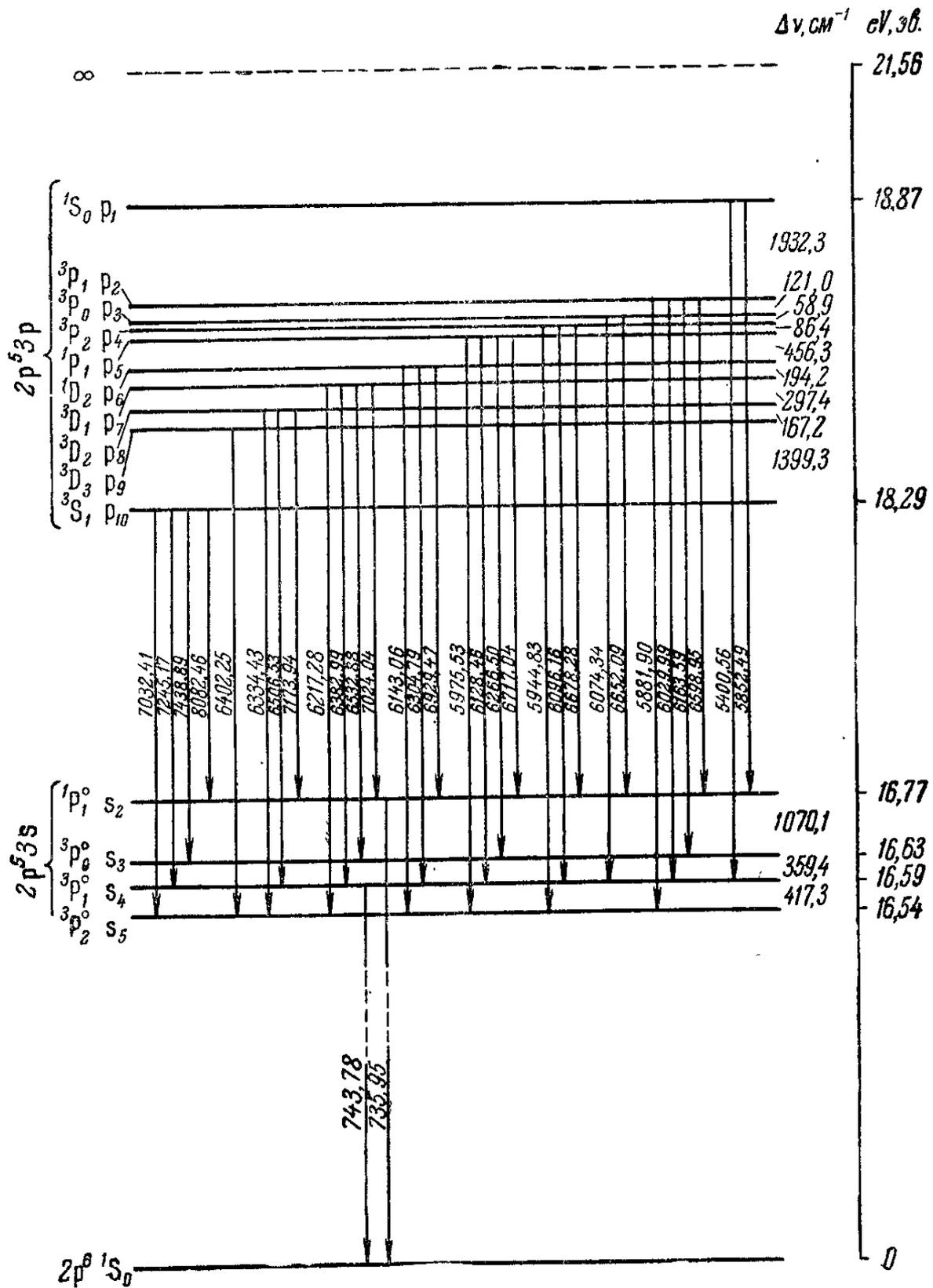


Рисунок А5 – Мультиплетная структура термов атома неона ( $\lambda, 10^{-10} \text{ м}$ )

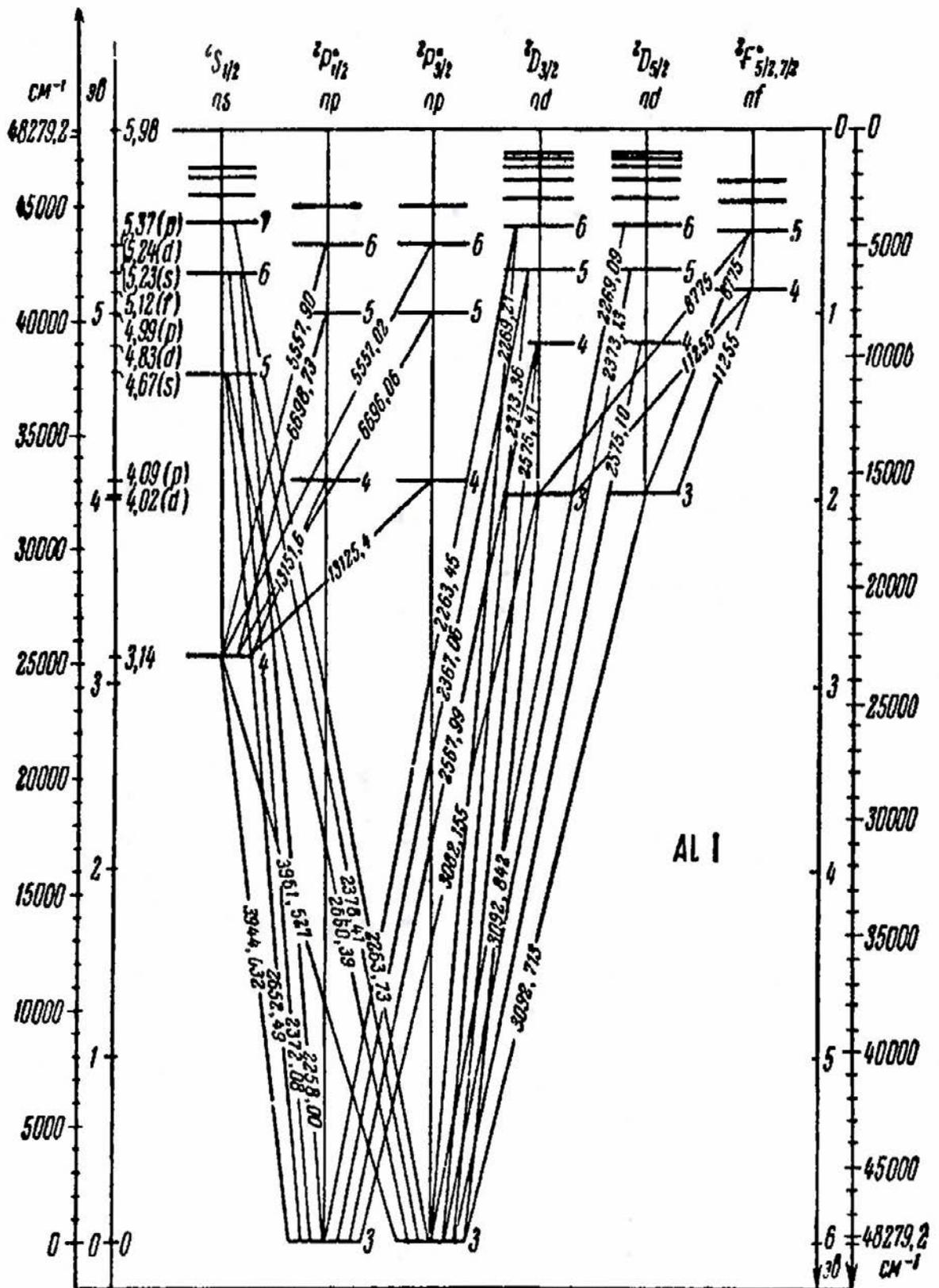


Рисунок А6 – Схема термов и длины волн ( $\lambda$ ,  $10^{-10}$  м) спектральных линий для атома алюминия

## Приложение Б (справочное)

### Основные константы и переводные множители

Таблица Б1 – Основные константы атомной спектроскопии

Скорость света в вакууме $c$	$299792458 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
Постоянная тонкой структуры $\alpha$	0,0072973506
Элементарный заряд $e$	$1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ К}$
Постоянная Планка $h$	$6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Постоянная Планка $\hbar$	$1,0545887 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Число Авогадро $N_A$	$6,0220943 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Масса покоя электрона	$0,9109534 \cdot 10^{-30} \text{ кг}$
Масса покоя протона	$1,6726485 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя нейтрона	$1,6749543 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Ридберга $R_\infty$	$1,097373143 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$
Магнетон Бора $\mu_B$	$9,274978 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{тл}^{-1}$
Постоянная Больцмана $k$	$1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot (\text{°К})^{-1}$
Классический радиус электрона	$2,8179380 \cdot 10^{-15} \text{ м}$
1 а.е.м.	$1,6605656 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$

Таблица Б2 – Переводные множители

Единицы	$\text{см}^{-1}$	$\text{с}^{-1}$	Дж	эВ	кал/моль
1 $\text{см}^{-1}$	1	$2,99793 \cdot 10^{10}$	$1,98618 \cdot 10^{-23}$	$1,23977 \cdot 10^{-4}$	2,8584
1 $\text{с}^{-1}$	$3,33563 \cdot 10^{-11}$	1	$6,62520 \cdot 10^{-34}$	$4,13541 \cdot 10^{-15}$	$0,96447 \cdot 10^{-10}$
1 Дж	$5,0348 \cdot 10^{22}$	$1,50940 \cdot 10^{33}$	1	$6,2414 \cdot 10^{18}$	$1,4407 \cdot 10^{23}$
1 эВ	8066, 0	$2,41814 \cdot 10^{14}$	$1,60221 \cdot 10^{-19}$	1	23082
1 кал/моль	0,34947	$1,0477 \cdot 10^{10}$	$6,9412 \cdot 10^{-24}$	$4,3323 \cdot 10^{-5}$	1

Производственно-практическое издание

**Шолох** Валентина Григорьевна

## **АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

Практическое пособие

для студентов специальностей  
1-31 04 01 «Физика (по направлениям)»  
специализации «Лазерная физика и спектроскопия»

Редактор *В. И. Шкредова*  
Корректор *В. В. Калугина*

Подписано в печать 06.10.2016. Формат 60x84 1/16.  
Бумага офсетная. Ризография. Усл. печ. л. 2,3.  
Уч.-изд. л. 2,5. Тираж 25 экз. Заказ 576.

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.



**В. Г. ШОЛОХ**

**АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Гомель  
2016