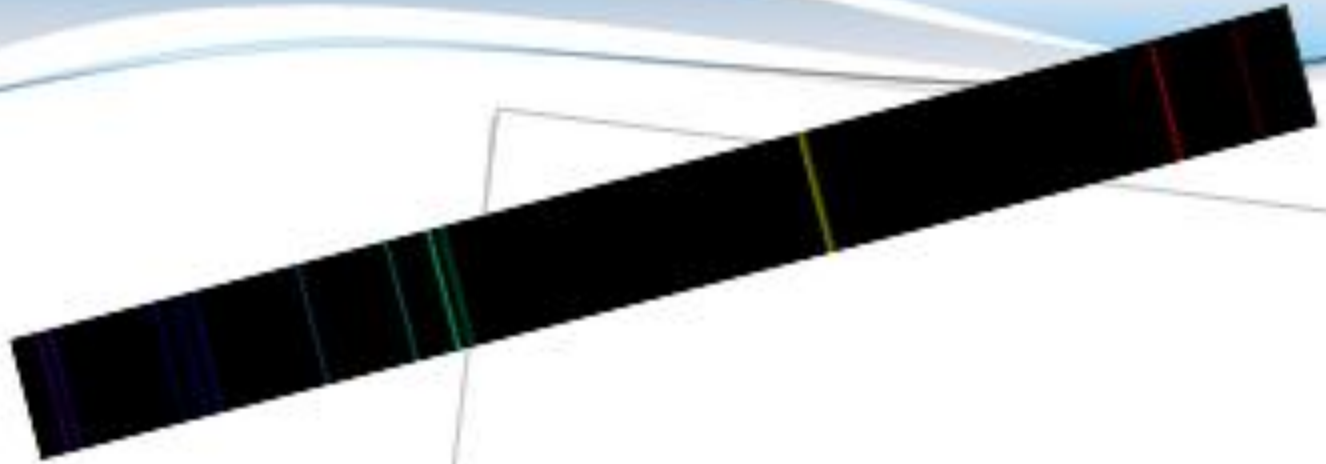
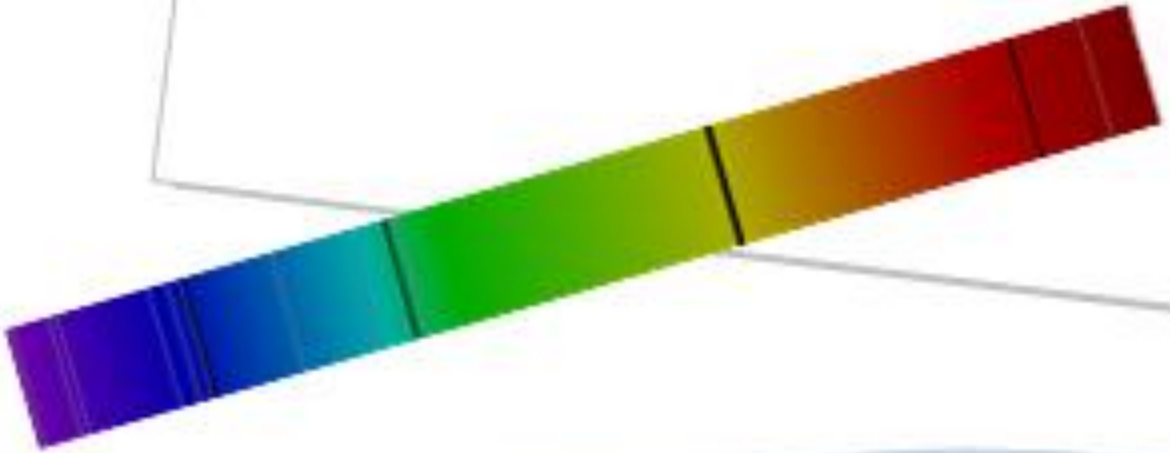


АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ



Раздел 2 Атомная спектроскопия

Лекция 5 Спектры водородоподобных атомных систем

1. Типы спектров различных элементов

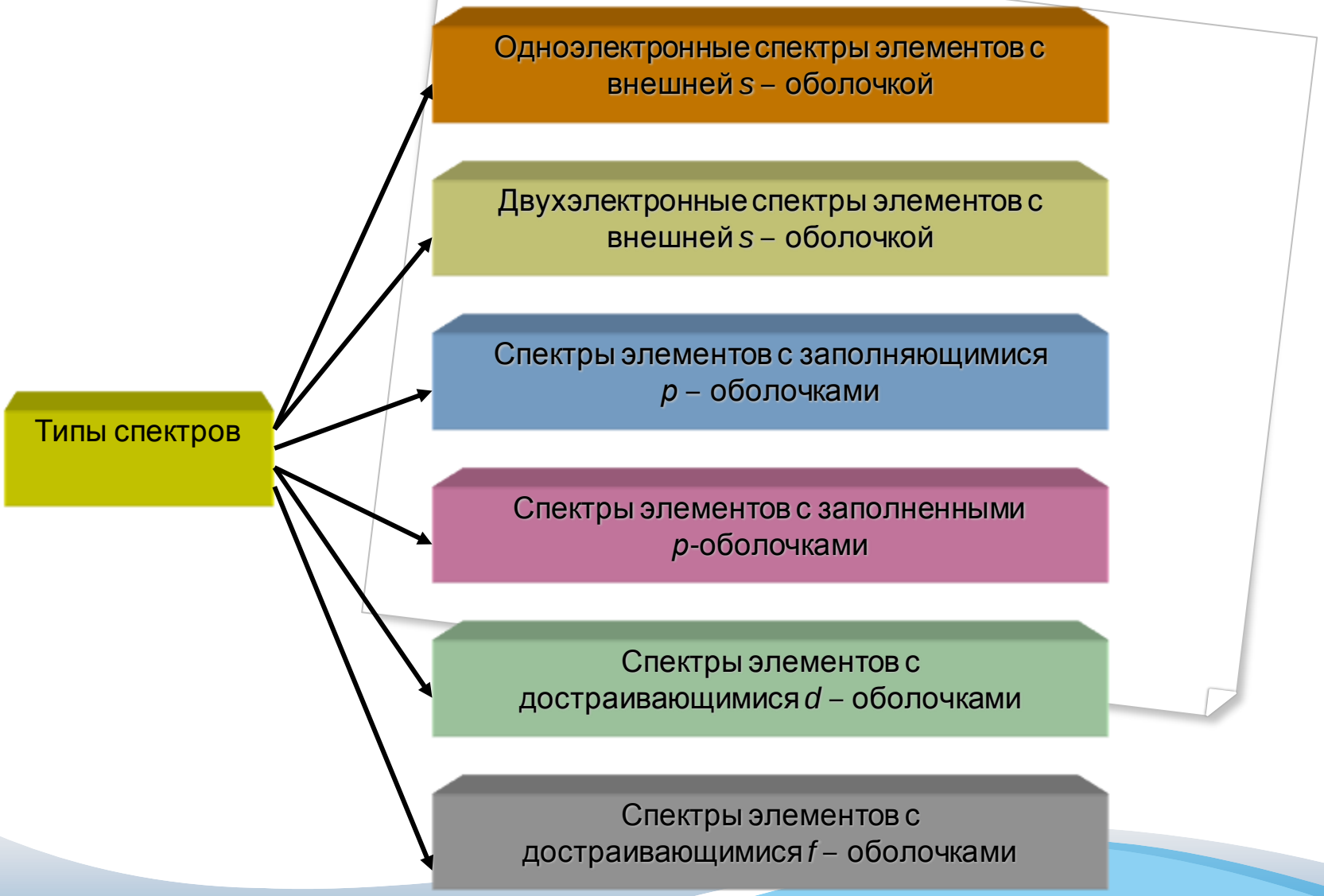
2. Уравнение Шрёдингера для водородоподобных атомных систем

3. Функция состояния электрона и ее физическая интерпретация

4. Уровни энергии и спектры водородоподобных систем

5. Тонкая структура спектральных линий

1 Типы спектров различных элементов



2 Уравнение Шрёдингера для водородоподобных атомных систем

Водородоподобные - атомные системы, состоящие из ядра и одного электрона
H (H I), He^{+} (He II), Li^{2+} (Li III) и т. д.

стационарное уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r)\right]\Psi = E\Psi \qquad (5.1)$$

$U(r) = -\gamma\frac{Ze^2}{r}$ – потенциальная энергия электрона

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi) \qquad (5.2)$$

3 Функция состояния электрона и ее физическая интерпретация

Решая уравнение Шрёдингера, получим :

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+l)!]^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2\rho}{n}\right)^l \cdot e^{-\frac{\rho}{n}} \cdot L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right) \qquad (5.3)$$

$$\Theta_{l,m_l} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l+|m_l|)!}}\sin^{m_l}\theta \cdot P_l^{|m_l|}(\cos\theta) \qquad (5.4)$$

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = e^{im_l\varphi} = e^{im_l(\varphi\pm 2\kappa\pi)} \qquad (5.5)$$

l=0, 1, 2, 3, …, n-1

$m_l = 0,\ \pm 1,\ \pm 2, \ldots, \pm l$

$P_l^{|m_l|}$ – присоединенный полином Лежандра.

$a_0 = \dfrac{\hbar^2}{m_0 e^2}$; $\rho = \dfrac{Zr}{a_0}$; L_{n+l}^{2l+1} – полином Лягера.

Собственная функция состояния электрона в водородоподобной атомной системе

$$\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)\,\Theta_{l,m_l}(\theta)\,\Phi_{m_l}(\varphi) \qquad (5.6)$$

зависит как от параметров от ***квантовых чисел m, l, m_l.***

1) Главное квантовое число n=1, 2, 3, … характеризует энергию стационарного состояния электрона

$$E_n = -\gamma^2 \frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2 n^2} \qquad (5.7)$$

Совокупность состояний электрона, соответствующая заданному значению главного квантового числа, называется ***электронным слоем*** атома.

2) *Орбитальное квантовое число* $l = 0,\ 1,\ 2,\ldots,\ (n-1)$, характеризует значение квадрата орбитального момента импульса электрона

$$\left|\vec{l}\right|^2 = \hbar^2 l(l+1) \qquad (5.8)$$

Совокупность состояний электрона, соответствующая заданному значению орбитального квантового числа, называется ***электронной оболочкой*** атома.
обозначения электронных оболочек:

l	0	1	2	3	4	…
	s	p	d	f	g	…

3) *Магнитное квантовое число* $m_l = 0,\ \pm1,\ \pm2,\ldots,\pm l$, определяющее значение проекции орбитального момента электрона:

$$l_z = \hbar m_l \qquad (5.9)$$

4) *Спиновое квантовое число* $m_s = \pm 1/2$, определяющее значение проекции спинового момента электрона

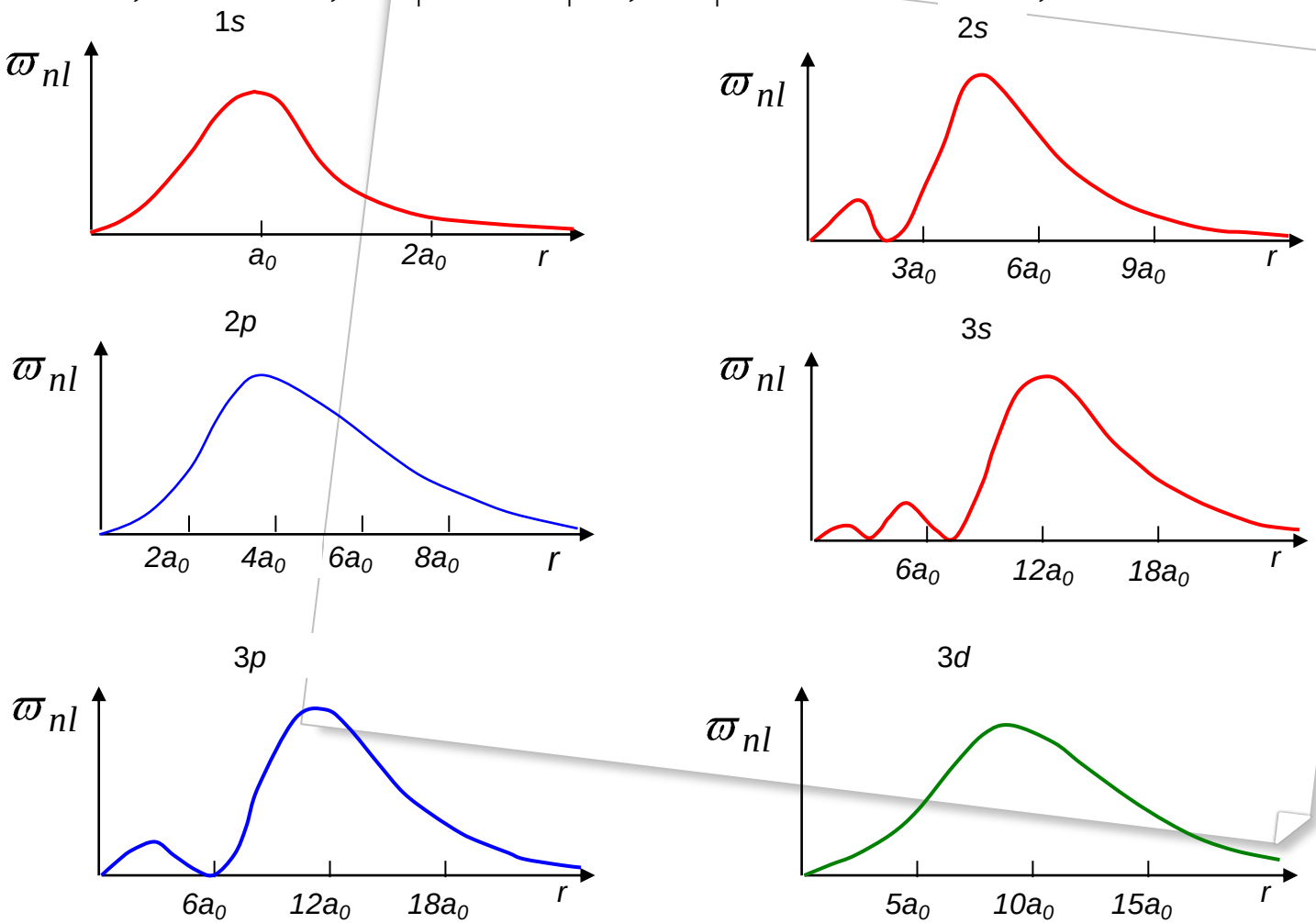
$$s_z = \hbar m_s \qquad (5.10)$$

степень вырождения n – го энергетического уровня

$$g_n = 2\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2n^2$$

Вероятность обнаружения электрона в элементарном шаровом слое объемом dV, заключенном между сферами с радиусами r и $r+dr$.

$$dP_{n,l}(r) = |R_{n,l}(r)|^2 dV = |R_{n,l}(r)|^2 \cdot 4\pi r^2 dr = \varpi_{n,l}(r)\,dr \qquad (5.11)$$

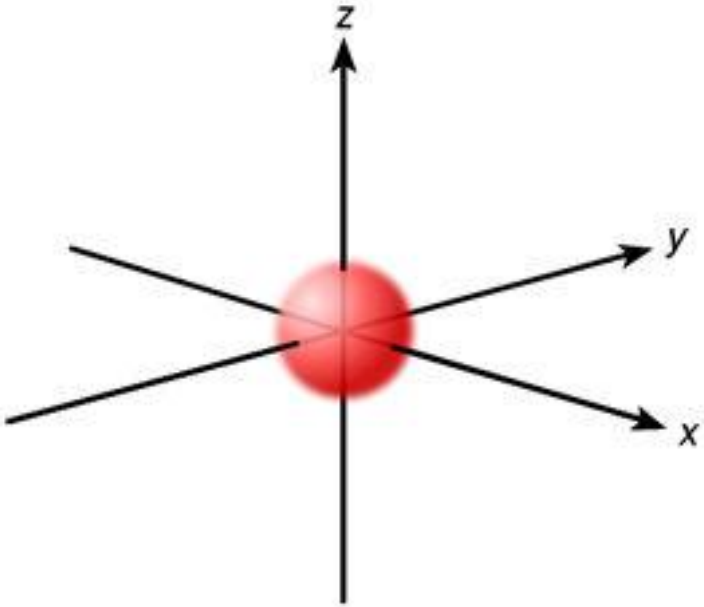


Радиальное распределение электрона

[$(n-l)$ максимумов]

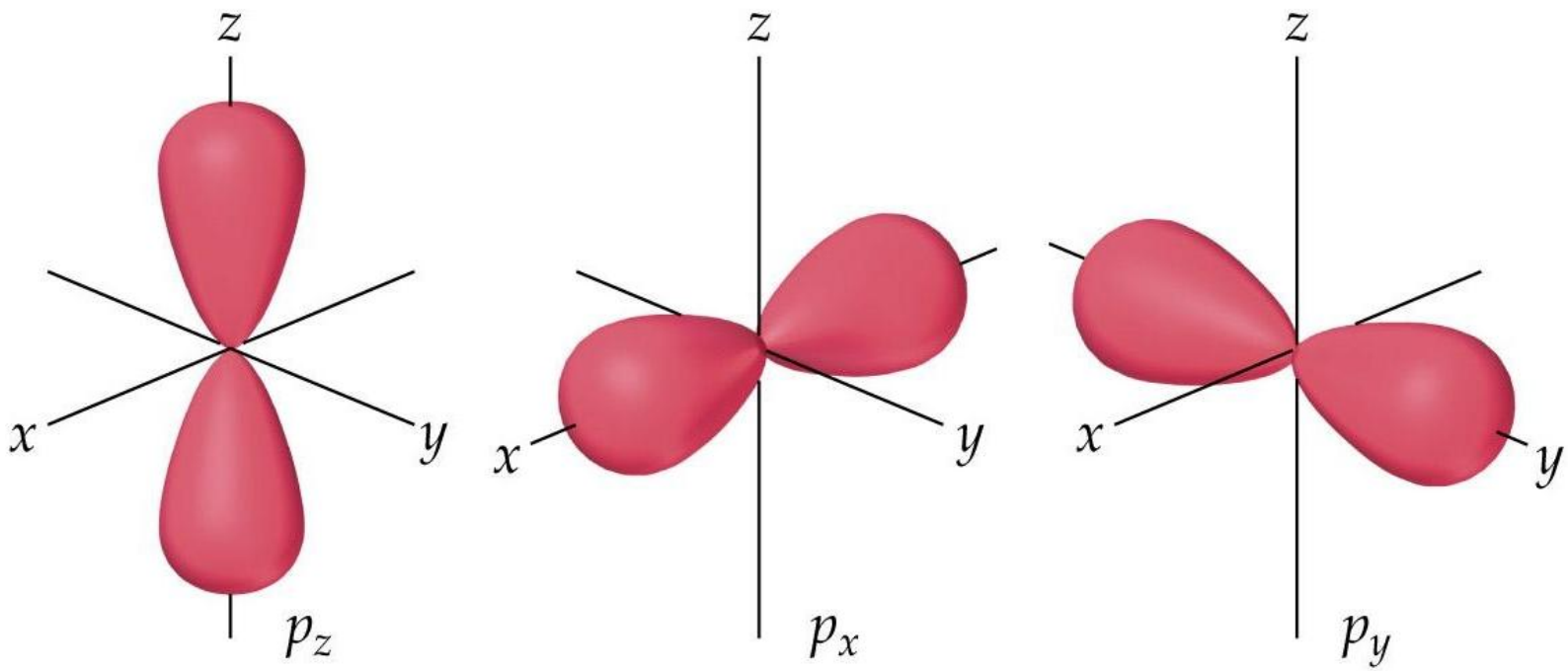
Распределение электронной плотности по угловой координате θ при заданном значении r определяется функцией

$$\varpi_{l,m_l}(\theta) = \left|\Theta_{l,m_l}(\theta)\right|^2$$



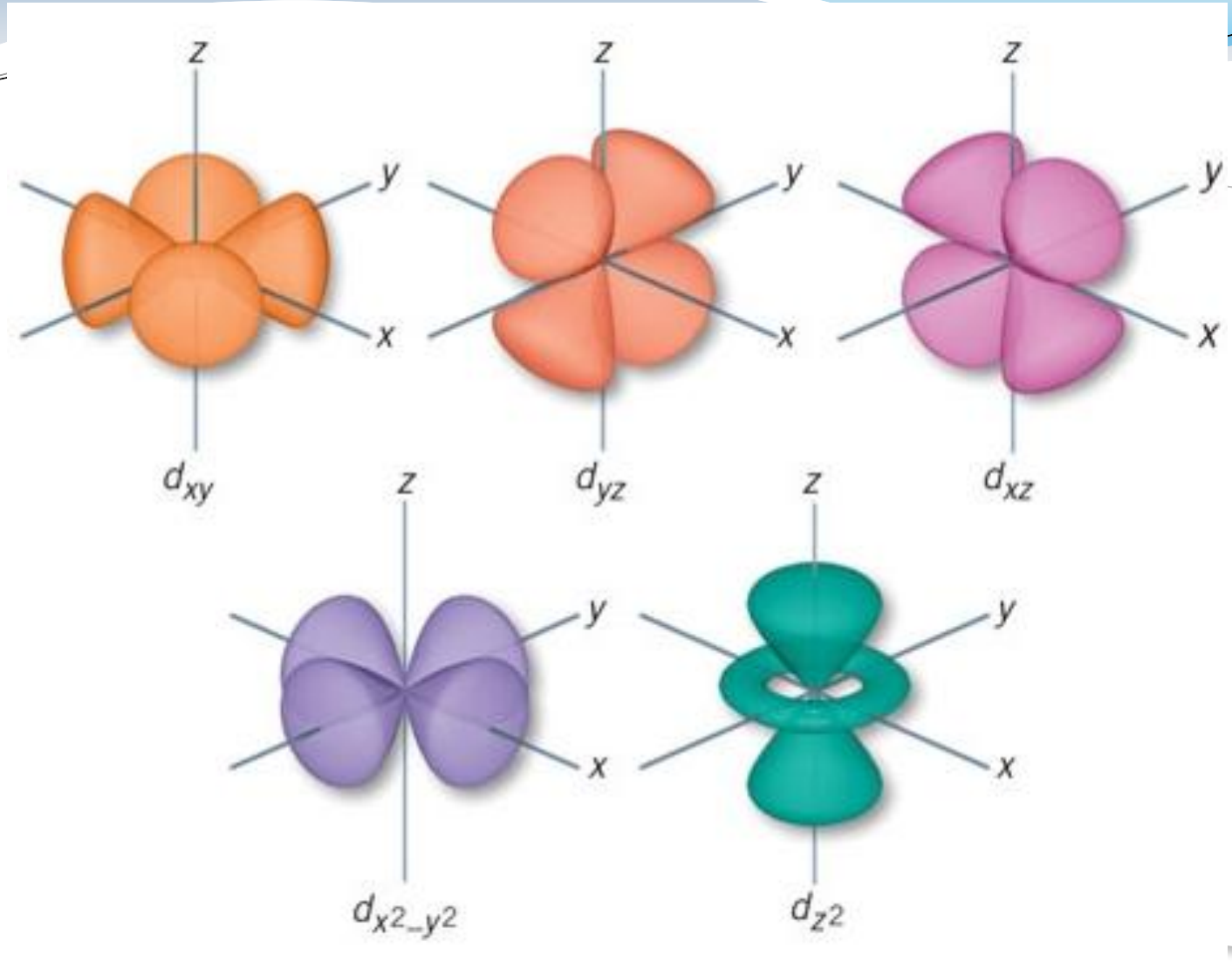
Угловое распределение электронов

s - оболочка



Угловое распределение электронов

p - оболочка



Угловое распределение электронов

d - оболочка

elclouds.exe

4 Уровни энергии и спектры водородоподобных систем

Спектральный терм – энергетическая характеристика стационарного состояния атомной системы

$$T_n = -\frac{E_n}{hc}$$

Для водородоподобных атомных систем

$$T_n = -\frac{E_n}{hc} = \frac{me^4}{4\pi c\hbar^3} Z^2 \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{RZ^2}{n^2} \qquad (5.12)$$

В соответствии с комбинационным принципом Ритца

$$\tilde{\nu}_{nk} = T_n - T_k \qquad (5.13)$$

Обобщенная формула Бальмера:

$$\tilde{\nu}_{nk} = RZ^2\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2}\right) \qquad (5.14)$$

Спектральные серии для водородоподобных систем

Серия Лаймана: $$\tilde{\nu}_{nk} = RZ^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{k^2}\right) \qquad k = 2,\ 3,\ 4,\ldots$$

Серия Бальмера: $$\tilde{\nu}_{nk} = RZ^2\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2}\right) \qquad k = 3,\ 4,\ 5,\ldots$$

Серия Пашена: $$\tilde{\nu}_{nk} = RZ^2\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{k^2}\right) \qquad k = 4,\ 5,\ 6,\ldots$$

Серия Бреккета: $$\tilde{\nu}_{nk} = RZ^2\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{k^2}\right) \qquad k = 5,\ 6,\ 7,\ldots$$

Серия Пфунда: $$\tilde{\nu}_{nk} = RZ^2\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{k^2}\right) \qquad k = 6,\ 7,\ 8,\ldots$$

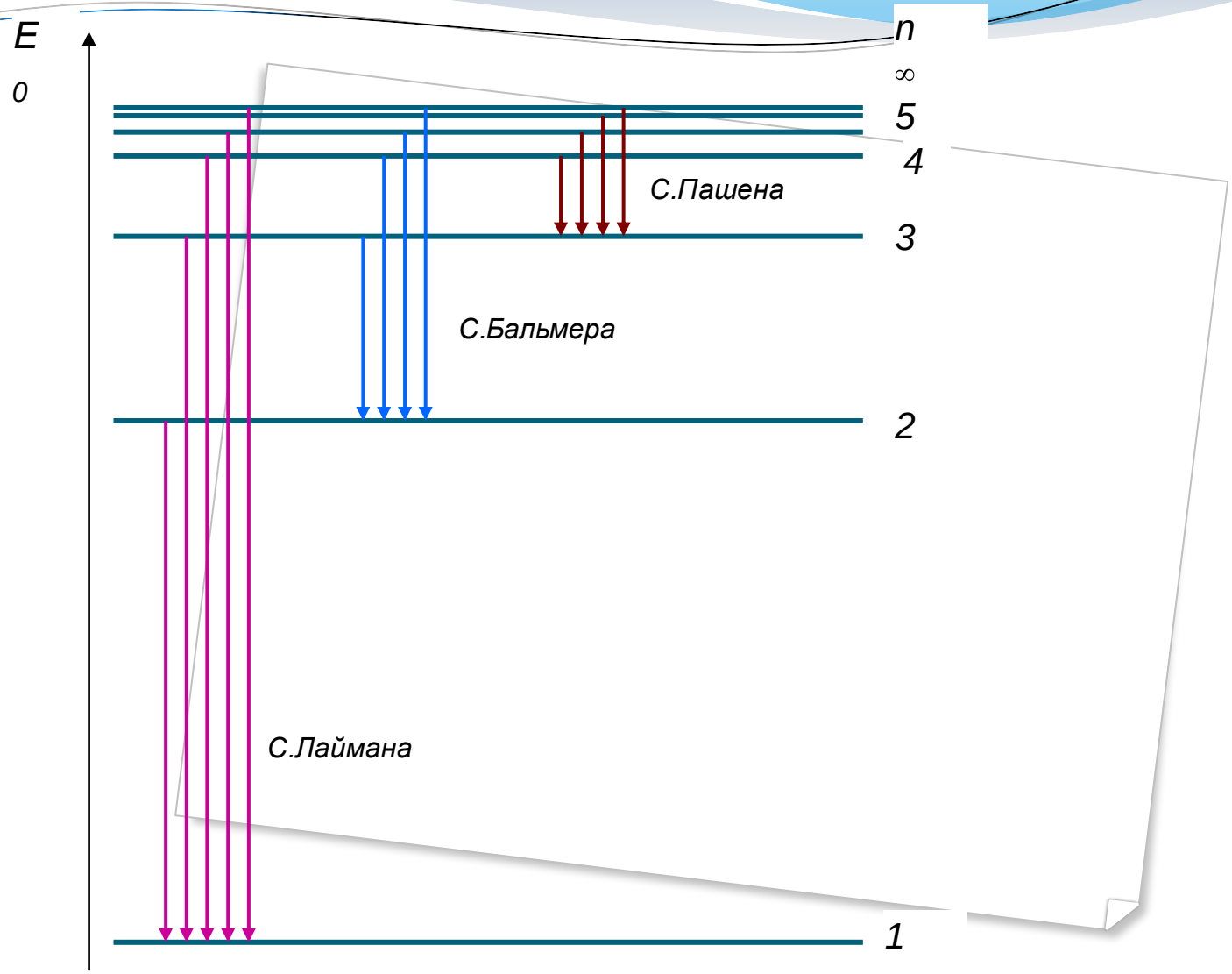


Схема энергетических уровней водородоподобной системы (без соблюдения масштаба)

5 Тонкая структура спектральных линий

Причиной тонкой структуры (мультиплетного расщепления) спектральных линий является *спин-орбитальное взаимодействие* и релятивистский эффект

Энергия стационарного состояния водородоподобной системы с учётом спин-орбитального взаимодействия:

$$E_{n,j} = E_n + \Delta E_{n,j} = -\frac{RchZ^2}{n^2} - \frac{RchZ^4\alpha^2}{n^3}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right) \qquad (5.15)$$

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

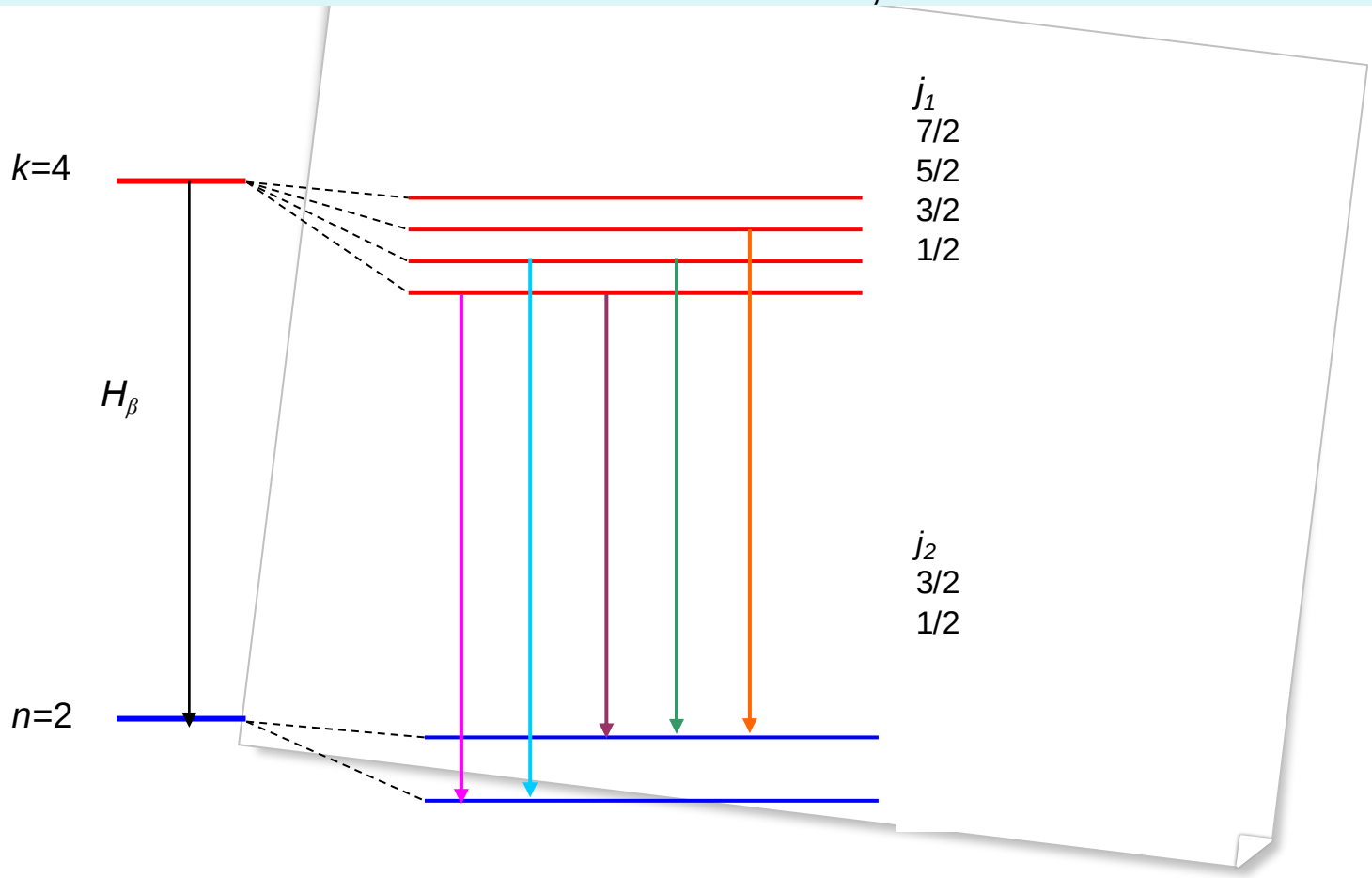
Энергия $\Delta E_{n,j}$, обусловленная спин-орбитальным взаимодействием, зависит от внутреннего квантового числа

$$j = |l \pm s| = \left|l \pm 1/2\right| \qquad (5.16)$$

что обусловливает снятие вырождения по внутреннему квантовому числу, проявляющееся в расщеплении n – го уровня на компонент в соответствии с

$$j = 1/2,\ 3/2,\ \ldots,\ n - 1/2$$

Мультиплетная структура спектральной линии, обусловленная переходом с уровня $k=4$ на уровень $n=2$ (линия H_β серии Бальмера).



Переходы тонкой структуры спектральной линии H_β серии Бальмера

Относительное расщепление энергетического уровня

$$\frac{\Delta E_{n,j}}{E_{n,j}} \approx \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \approx 10^{-5}$$

что обусловило термин «тонкая» структура

Величина мультиплетного расщепления:

$$\delta_{j,j+1} = \Delta E_{n,j+1} - \Delta E_{n,j} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3} \cdot \frac{1}{\left(j+\frac{1}{2}\right)\left(j+\frac{3}{2}\right)} \qquad (5.17)$$

n	l	j	уровень	$(\delta_{j,j+1})$, см$^{-1}$ H	He^+
4	3	7/2		0,0075	0,1200
		5/2			
	2	5/2		0,0150	0,2400
		3/2			
	1	3/2		0,0460	0,7300
		1/2			
	0	1/2			
3	2	5/2		0,0360	0,5700
		3/2			
	1	3/2		0,1080	1,7200
		1/2			
	0	1/2			
2	1	3/2		0,3660	5,8600
		1/2			
	0	1/2			
1	0	1/2			

Тонкая структура энергетических уровней водородоподобных систем

Частота компонентов тонкой структуры

$$\nu = E_{k,j_1} - E_{n,j_2} = (E_k - E_n)/h + (\Delta E_{k,j_1} - \Delta E_{n,j_2})/h =$$

$$\nu_0 - RcZ^4\alpha^2\left[\frac{1}{k^3}\cdot\frac{1}{j_1+1/2} - \frac{1}{n^3}\cdot\frac{1}{j_2+1/2} - \frac{3}{4k^4} + \frac{3}{4n^4}\right] = \nu_0 + \Delta\nu \qquad (5.18)$$

лэмбовский сдвиг

Разность энергий состояний с $l = 0,\ \ j = 1/2$ и с $l = 1,\ \ j = 1/2$ определяется

$$\Delta = \frac{8RchZ^4\alpha^3}{n^3}C(n,Z)$$

$$\frac{\Delta}{\delta_{1/2,3/2}} \approx 0{,}09$$

где $C(n, Z)$ – константа, зависящая от n и Z.