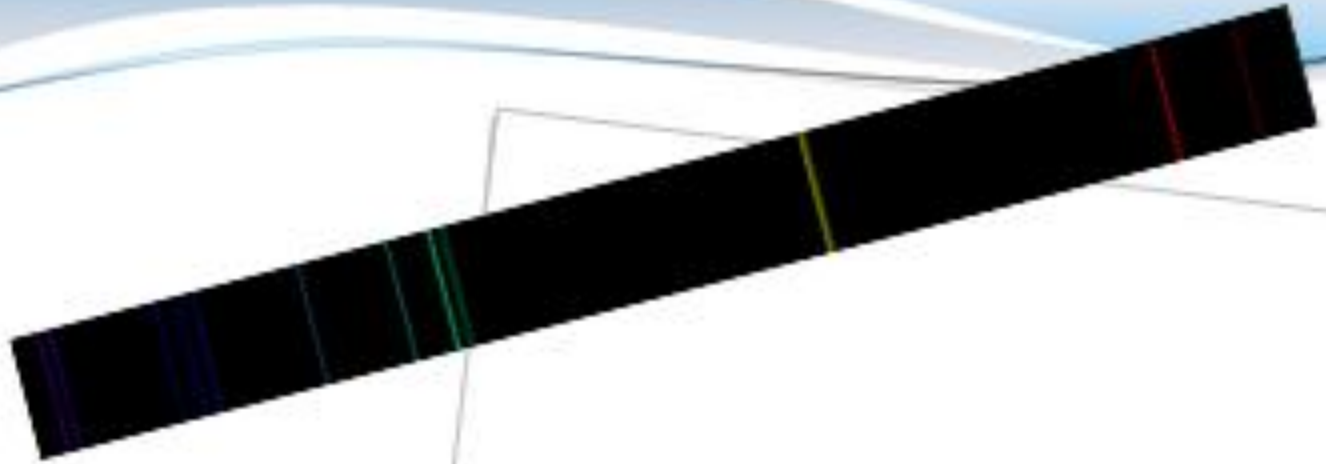
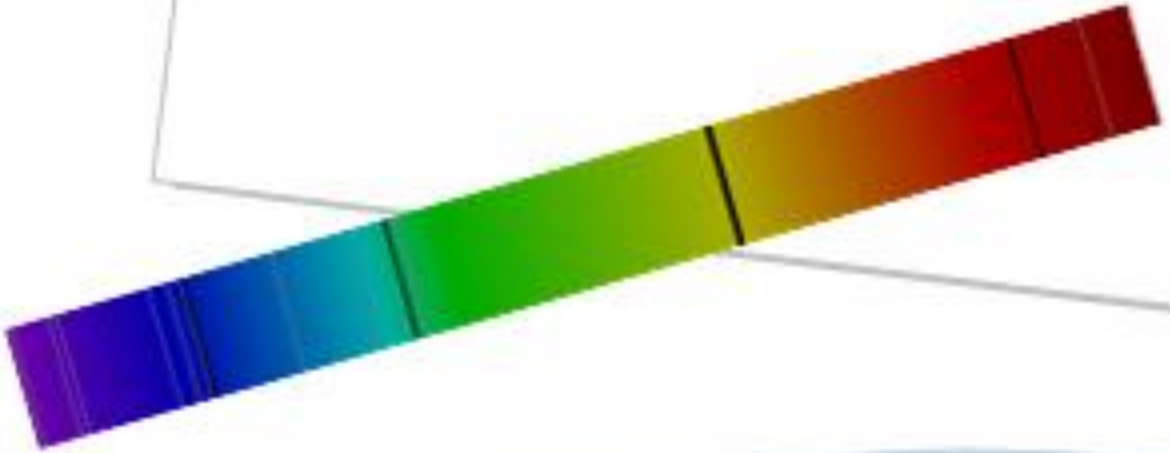


АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ



Лекция 7 Спектры атомов с ns^1 - конфигурацией

1. Энергия стационарных состояний атомов щелочных металлов

2. Сериальные закономерности в спектрах атомов с ns^1 конфигурацией

3. Спектральные свойства атомных систем, изоэлектронных атомам щелочных металлов

4. Мультиплетная структура спектров

1.Энергия стационарных состояний атомов щелочных металлов

К атомам с конфигурацией ns^1 относятся атомы щелочных металлов

$Li\ (n=2)$, $Na\ (n=3)$, $K\ (n=4)$, $Rb\ (n=5)$, $Cs\ (n=6)$, $Fr\ (n=7)$

Из решения уравнения Шрёдингера для энергии стационарного состояния получено:

$$E_{n,l} = -\gamma^2 \frac{me^4}{2\hbar^2 n^{*2}} = -\gamma^2 \frac{me^4}{2\hbar^2 (n-\Delta)^2} = -\gamma^2 \frac{mZ^{*2}e^4}{2\hbar^2 n^2}$$

n^* - эффективное квантовое число

$$\Delta = n - n^* = l - l^* = C_1 \gamma \frac{me^2}{\hbar^2 (l + 1/2)}$$

- *квантовый дефект*

$Z^* = Z - \sigma$ - эффективный заряд ядра

σ – постоянная экранирования

уровень E_n для атома щелочного металла расщепляется на n компонентов $E_{n,l} = E(n,l)$

Энергетические характеристики нормального состояния атомов щелочных металлов

Символ	Z	E_i, эВ	Z^*	σ_{ns}	*n*	n^*	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

2. Сериальные закономерности в спектрах атомов с конфигурацией ns^1

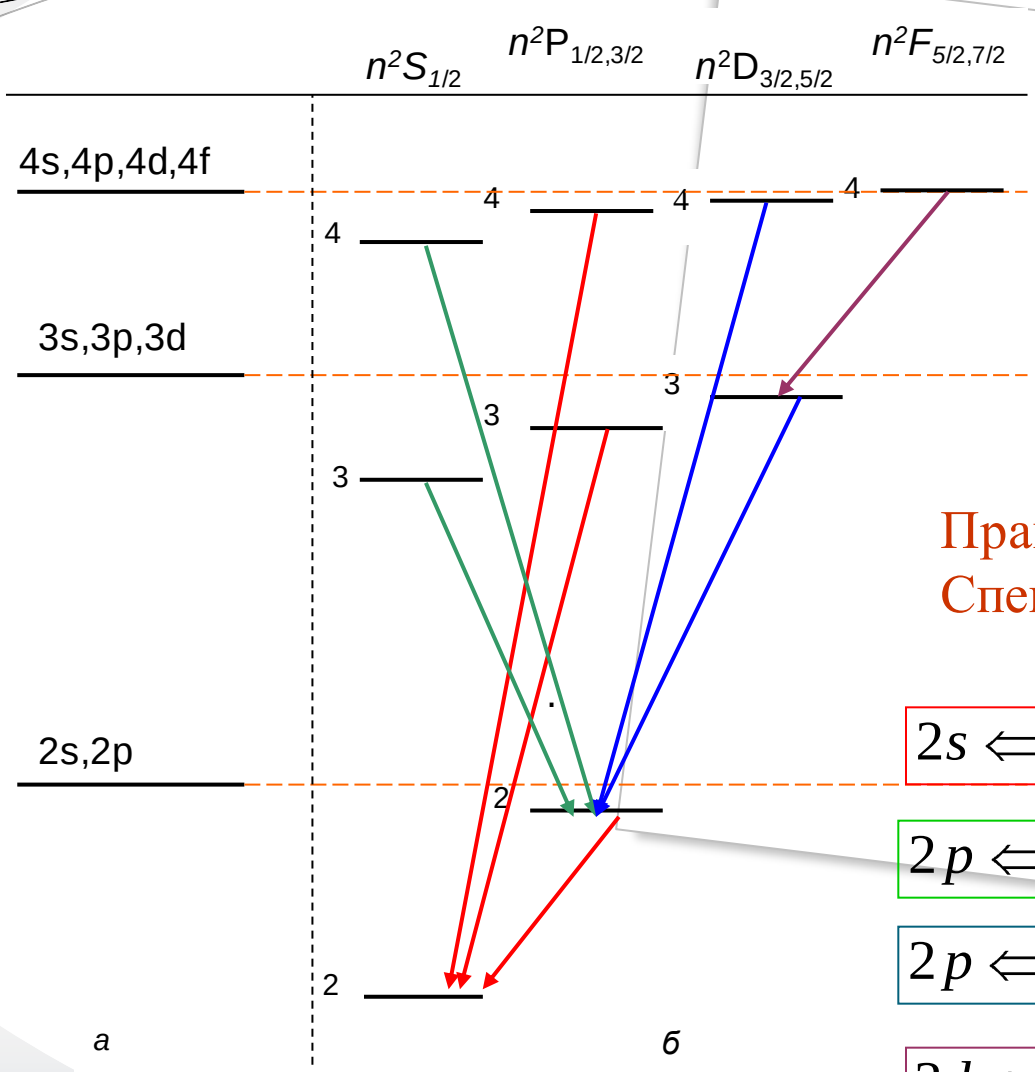


Схема термов водорода (*а*) и лития (*б*)

Правила отбора: $\Delta L = \Delta l = \pm 1$

Спектральные серии:

$2s \Leftarrow np$ (n= 2, 3, …) – главная ;

$2p \Leftarrow ns$ (n= 3, 4, …) – резкая;

$2p \Leftarrow nd$ (n= 3, 4, …) – диффузная;

$3d \Leftarrow nf$ (n= 4, 5, …) – фундаментальная.

Частота спектральной линии атома щелочного металла:

$$\nu = \frac{E_{nl'} - E_{kl}}{h} = \gamma^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3}\left[\frac{1}{(k-\Delta_l)^2} - \frac{1}{(n-\Delta_{l'})^2}\right]$$

n, l', k, l - главные и орбитальные квантовые числа исходного и конечного состояний атома

Δ_l , $\Delta_{l'}$, - квантовые дефекты l и l' - уровней.

Наиболее длинноволновая линия серии - головная;

При $n \to \infty$ - предел (граница) серии

3. Спектральные свойства атомных систем, изоэлектронных атомам щелочных металлов

Изоэлектронные ряды:

^{3}Li I, ^{4}Be II, ^{5}B III, ^{6}C IV… $\rightarrow 1s^2 2s$

^{11}Na I, ^{12}Mg II, ^{13}Al III, ^{14}Si IV …$\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s$ и т. д.

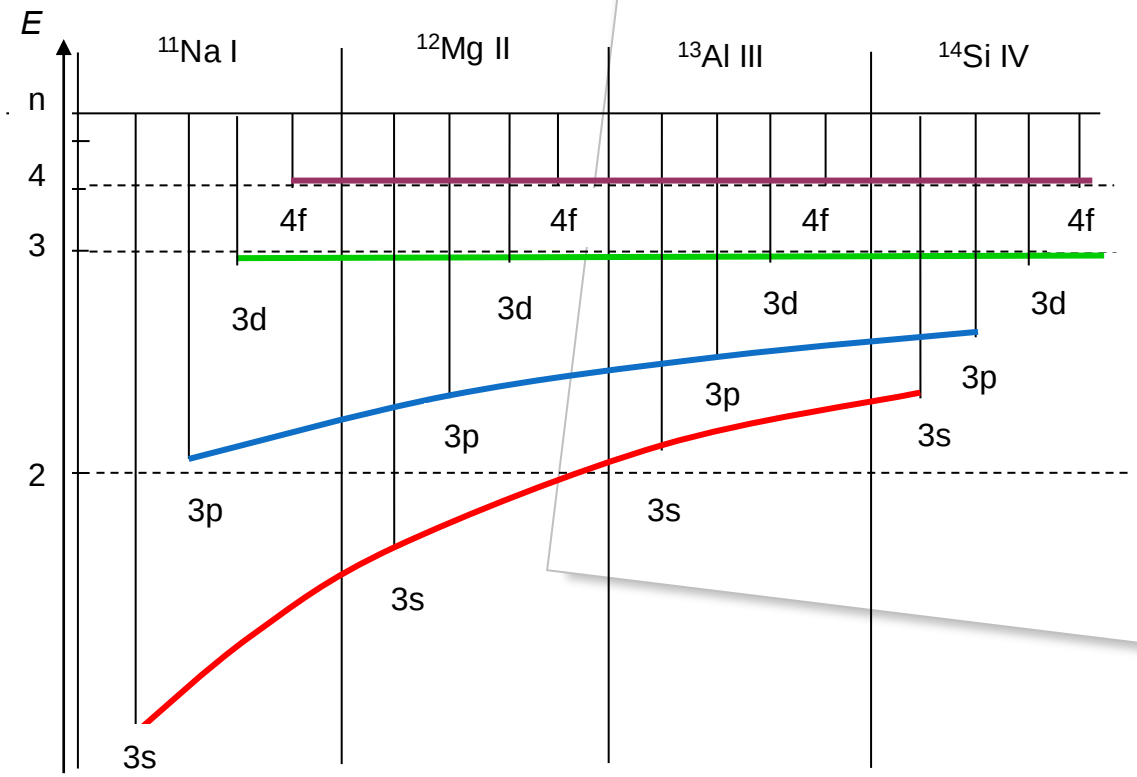
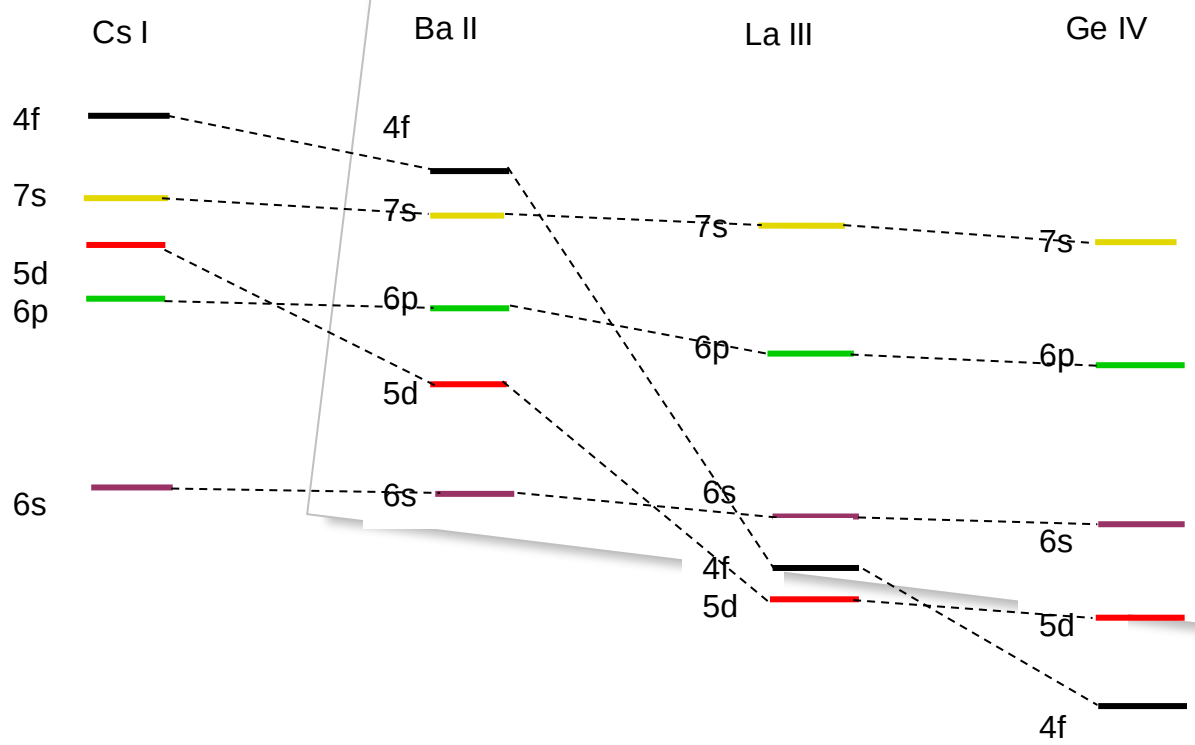


Схема термов для членов изоэлектронного ряда, начинающегося с натрия

экранирование для различных термов различно и величина энергии зависит от значения орбитального квантового числа l (в первую очередь).

Для изоэлектронных рядов, начинающихся с более тяжелых элементов (*K*, *Rb*, *Cs* и *Fr)* проявляется конкуренция *ns* - электронов с (*n-1*)*d*, а затем – с (*n-2*)*f* –электронами, поэтому по мере увеличения кратности ионизации возрастает тенденция электронов с меньшим *n* находиться глубже (иметь меньшую энергию) независимо от значения *l*.



Расположение термов для членов изоэлектронного ряда, начинающего с цезия

Для анализа прочности связи элементов в зависимости от заряда ядра наглядными являются диаграммы Мозли

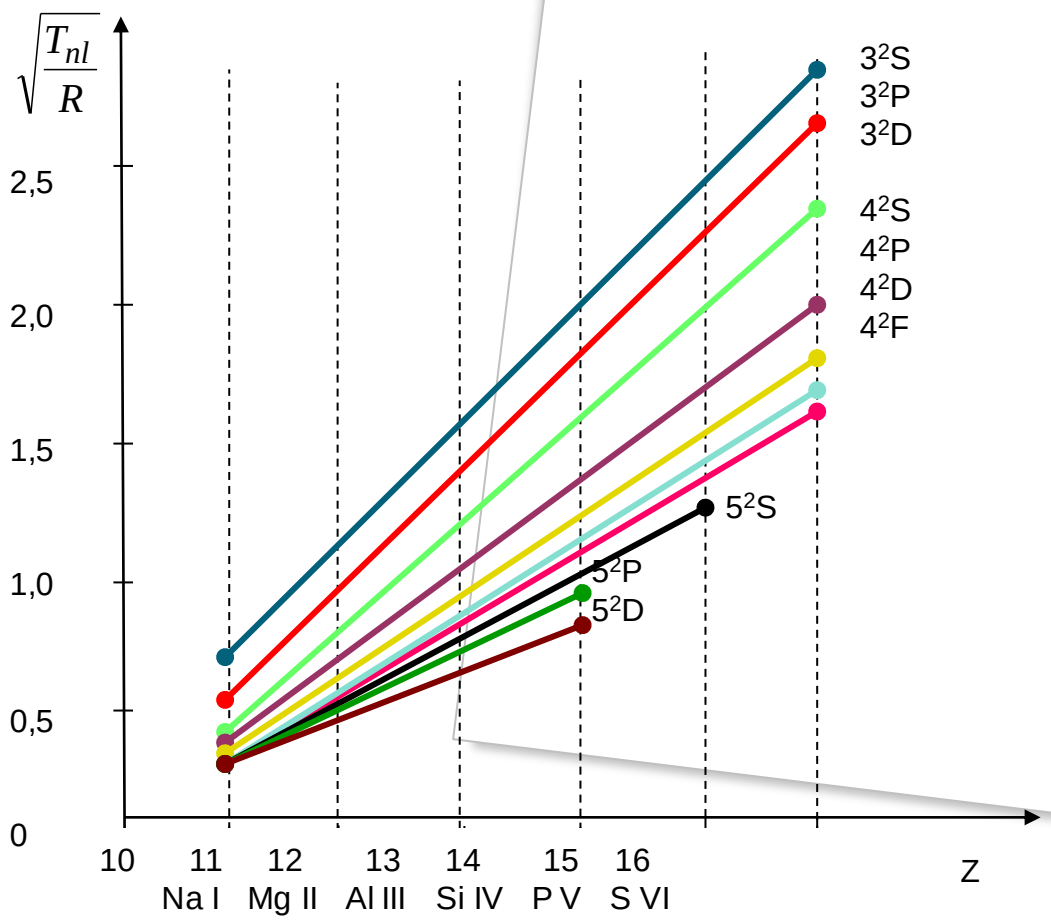


График Мозли для изоэлектронного ряда, начинающегося с натрия

терм

$$T_{n,e} = -\frac{R(Z-\sigma_{ne})^2}{n^2} = \nu$$

Закон Мозли

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

4. Мультиплетная структура спектров

эмпирические закономерности:

а) расщепление линий главной серии не является постоянным;

б) расщепление всех линий резкой серии одинаково;

в) расщепление всех линий диффузной серии также одинаково

причина дублетного расщепления спектральных линий - спин-орбитальное взаимодействие

↓

снятие вырождения по квантовому числу $j = |l \pm 1/2|$

↓

$$E_{nlj} = E_{nl} + \Delta E_j = -\frac{RchZ_{эф}^2}{n^2} - \frac{Rch\alpha^2 Z_{эф}^4}{n^3}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right)$$

Величина дублетного расщепления энергетического уровня с заданными значениями n и l

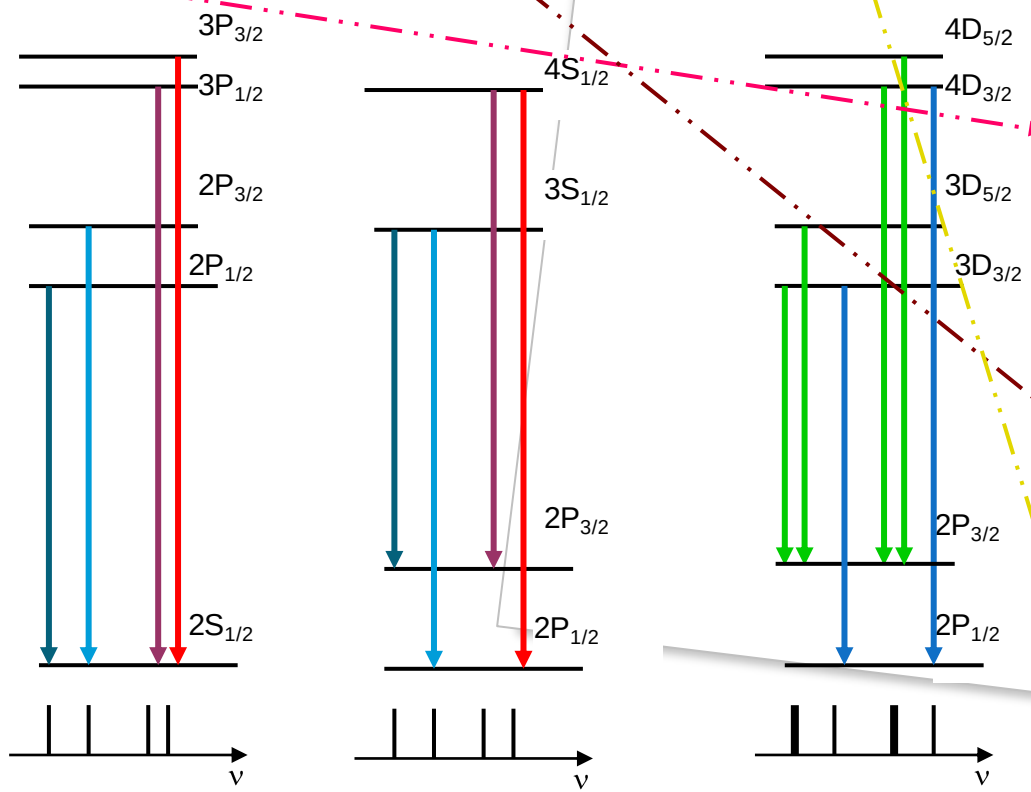
$$\delta = \frac{1}{h}\left(E_{nlj_1} - E_{nlj_2}\right) = \frac{Rch\alpha^2 Z^{*4}}{n^3} \cdot \frac{1}{l(l+1)}$$

Мультиплетная структура энергетических уровней и спектральных линий атома лития

главная серия

резкая серия

диффузная серия



$$\Delta\nu = \frac{1}{h}\left(E_{nP_{3/2}} - E_{nP_{1/2}}\right) = \frac{1}{2}\frac{Rc\alpha^2 Z_{эф}^4}{n^3}$$

$$\Delta\nu = \frac{1}{h}\left(E_{2P_{3/2}} - E_{2P_{1/2}}\right) = \frac{Rc\alpha^2 Z_{эф}^4}{16}$$

$$\Delta\nu = \frac{1}{h}\left(E_{2P_{3/2}} - E_{2P_{1/2}}\right) = \frac{Rc\alpha^2 Z^{*4}}{16}$$

Величина дублетного расщепления для резонансных линий атомов щелочных металлов

	Z	n	Составляющие дублета, см$^{-1}$		Расщепление, см$^{-1}$ $n\,^2P_{3/2}^0$-$n\,^2P_{1/2}^0$	Z^*	Постоянная экранирования, σ
			$ns\,^2S_{1/2}$ - $np\,^2P_{1/2}^0$	$ns\,^2S_{1/2}$ – $np\,^2P_{3/2}^0$			
Li	3	2	14903,66	14904,00	0,34	0,98	2,02
Na	11	3	16956,18	16973,38	17,20	3.55	7,45
K	19	4	12985,17	13042,89	57,72	5,97	13,03
Rb	37	5	12578,96	12816,56	237,60	10,05	26,95
Cs	55	6	11178,20	11732,30	554,10	14,20	40,80

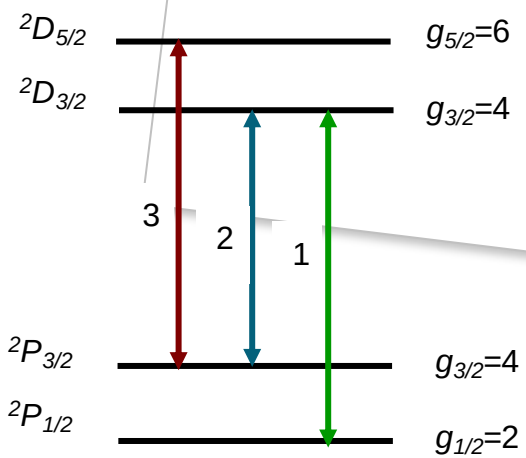
Относительные интенсивности компонентов тонкой структуры определяются:

1) отношением вероятностей соответствующих переходов;

2) значениями статистических весов как начальных, так и конечных уровней, т.к. статистическим весам ($g=2j+1$) пропорциональны их заселенности.

Относительные интенсивности компонентов подчиняются эмпирическому *правилу сумм интенсивностей*

Сумма интенсивностей линий, возникающих 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 линий, возникающих при переходах с уровня j_2 на уровни $j_1 = l_1 \pm \frac{1}{2}$, пропорциональна $g_2=2j_2+1$.



$$\frac{I_1}{I_2 + I_3} = \frac{2}{4} = \frac{1}{2},$$

$$\frac{I_1 + I_2}{I_3} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}.$$

$I_1:I_2:I_3=5:1:9$

К определению относительной интенсивности компонентов мультиплета