

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ
ПО АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

«АНАЛИЗ СПЕКТРОВ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ»

Казань 2016

Печатается по решению Учебно-методической комиссии Института физики

УДК 535.3

Камалова Д.И., Сибгатуллин М.Э., Салахов М.Х. Методические указания к выполнению лабораторной работы по атомной спектроскопии «Анализ спектров многоэлектронных атомов»: учебно-методическое издание для студентов Института физики. Казань, 2016, 28 с.

Учебное издание содержит описание и методические указания к выполнению лабораторных работ по атомной спектроскопии. Работа включает три задания, связанных с анализом спектров испускания многоэлектронных атомов в видимой области. Задания выполняются на лабораторном комплексе фирмы LEYBOLD DIDACTIC GMBH (Hurth, Германия).

Рецензент: д.ф.-м.н., профессор Института физики КФУ Семашко В.В.

© Институт физики Казанского федерального университета, 2016.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Лабораторное задание №1 «Определение постоянной Планка по спектру излучения натрия»	5
Спектры атомов с одним валентным электроном	5
Порядок выполнения задания	10
Лабораторное задание №2 «Исследование спектров атомов кадмия и ртути в видимой области, построение уровней энергии и переходов, соответствующих наблюдаемым спектральным линиям»	13
Квантовые числа электронов в сложном атоме и принцип Паули	13
Типы связи между моментами электронов в атоме	15
Спектры атомов с двумя валентными электронами	17
Смещенные термы	19
Спектры атомов кадмия и ртути	20
Порядок выполнения задания	24
Лабораторное задание №3 «Визуальное наблюдение спектральных линий излучения атома неона»	25
Спектры атомов с заполненной электронной оболочкой	25
Порядок выполнения задания	26
Контрольные вопросы	28
Фундаментальные физические постоянные	29
Список рекомендуемой литературы	30

Введение

Атомы и ионы, находящиеся в свободном состоянии, характеризуются линейчатыми спектрами, которые состоят из большого числа дискретных спектральных линий. Спектры излучения связаны с внутренним строением атомов и несут информацию о строении электронных оболочек. Особенности оптических спектров связаны с положением различных элементов в периодической системе Д.И. Менделеева. Наиболее простыми спектрами обладают одноэлектронные системы – атом водорода и водородоподобные ионы. Следующими по сложности являются спектры щелочных и щелочноземельных металлов, у этих элементов в образовании энергетических уровней и оптических переходов участвуют один или два электрона, остальные электроны располагаются в заполненных внутренних оболочках. Наиболее сложные спектры имеют элементы с незаполненными внутренними оболочками, в спектрах этих элементов наблюдаются тысячи и десятки тысяч линий. Инертные газы характеризуются замкнутой оболочкой, которой соответствует равенство нулю квантовых чисел L, S, J .

По своему характеру оптические спектры различных элементов, обусловленные внешними электронами, можно разделить на ряд следующих типов:

1. Спектры элементов с одним внешним s -электроном.
2. Спектры элементов с двумя внешними s -электронами.
3. Спектры элементов с заполняющимися p -оболочками.
4. Спектры элементов с заполненными p -оболочками.
5. Спектры элементов с достраивающимися d -оболочками.
6. Спектры элементов с достраивающимися f -оболочками.

В данной лабораторной работе исследуются спектр атома с одним валентным электроном на внешней s -оболочкой на примере щелочного атома натрия, спектры атомов с двумя валентными электронами на внешней s -оболочке (атомы кадмия и ртути) и спектр атома с замкнутой электронной p -оболочкой – на примере инертного газа неона. Работа содержит три лабораторных задания, основанных на исследовании оптических спектров атомов указанных элементов в видимой области. Задания выполняются на лабораторном комплексе фирмы LEYBOLD DIDACTIC GMBH (Hurth, Германия).

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАДАНИЕ №1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОЯННОЙ ПЛАНКА ПО СПЕКТРУ ИЗЛУЧЕНИЯ НАТРИЯ

Спектры атомов с одним валентным электроном

Атомы щелочных металлов – лития, натрия, калия, рубидия, цезия и франция – имеют один внешний электрон, который в нормальном состоянии является *s*-электроном (орбитальное квантовое число $l = 0$). Их спектры являются типичными одноэлектронными спектрами. Внутренние электронные оболочки атомов щелочных металлов полностью заполнены, поэтому состояние атомов определяется набором квантовых чисел валентного или оптического электрона, расположенного на внешней оболочке. Этим объясняется сходство между оптическими спектрами щелочных металлов и водорода. Например, электронная конфигурация атома натрия с $Z = 11$ электронами имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Первая и вторая электронные оболочки атома натрия полностью заполнены, а на внешней, третьей, оболочке находится один валентный электрон.

В отличие от атома водорода и водородоподобных ионов, в которых ядро непосредственно воздействует на единственный электрон, в атомах щелочных металлов на внешний электрон воздействует не только ядро, но и экранирующие его внутренние электронные оболочки. Слабосвязанный валентный электрон находится в поле точечного ядра (заряд $+Ze$) и электронов внутренних оболочек с зарядом $-(Z-1)e$. В таком поле сохраняется энергия и момент импульса валентного электрона, которые характеризуются главным квантовым числом n и орбитальным квантовым числом l .

Решение уравнения Шредингера для электрона, находящегося в таком поле, приводит к следующему выражению для энергий возможных стационарных состояний:

$$E(n, l) = -\frac{me^4}{32\hbar^2 (n - \delta_l)^2 \pi^2 \epsilon_0^2}, \quad (1)$$

где m – масса электрона; e – элементарный заряд (заряд электрона); \hbar – постоянная Планка; $n = 3, 4, 5, \dots$ – для атома натрия. Здесь вводится поправка δ_l , которая зависит от орбитального квантового числа l валентного электрона. Величина δ_l называется квантовым дефектом и уменьшается с ростом l . При $l = 0$ значение δ_l является максимальным.

Если же энергию щелочного атома выразить через главное квантовое число n , то следует ввести термин "эффективное ядро" с эффективным зарядом $Z_{\text{эф}}$, зависящим от l . Тогда

$$E(n, l) = -\frac{me^4 Z_{\text{эф}}^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{me^4 (Z - a_{nl})^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}. \quad (2)$$

Эффективный заряд $Z_{\text{эф}}$ – часть фактического заряда ядра, которую воспринимает внешний (валентный) электрон через слой экранирующих его электронных оболочек остова атома, a_{nl} – постоянная экранирования.

Полный механический момент щелочного атома складывается из орбитального и спинового моментов оптического электрона. Спиновый момент электрона характеризуется спиновым квантовым числом $s = 1/2$. Полный момент импульса определяется квантовым числом j , которое в случае атома щелочного металла может принимать два значения: $j = l + 1/2$ и $j = l - 1/2$. Если $l = 0$, то имеем единственное возможное значение $j = 1/2$.

Расчеты, учитывающие спин-орбитальное взаимодействие, показывают, что каждый уровень энергии $E(n, l)$, определяемый формулой (1), расщепляется на два подуровня, которым отвечают разные значения квантового числа j . Исключение составляют уровни энергии с $l = 0$, которые не расщепляются. Величина расщепления дублетных уровней определяется приближенной формулой:

$$\Delta E = \alpha^2 \frac{2\pi^2 m e^4 Z_{\text{эф}}^4}{h^2 n^3 l(l+1)}, \quad (3)$$

где $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$ – постоянная тонкой структуры. Заряд ядра атома щелочного металла не полностью экранируется электронами внутренних оболочек и поэтому $Z_{\text{эф}} > 1$.

Следует иметь в виду, что в величину $Z_{\text{эф}}$ входит постоянная экранирования σ , а именно, $Z_{\text{эф}} = Z - \sigma$, определяющая величину дублетного расщепления (3). Она не тождественна постоянной

экранирования a_{nl} , определяющей величину энергии связи внешнего электрона (2). Постоянная σ для тяжелых (многоэлектронных) атомов оказывается значительно меньше, чем постоянная a_{nl} , т.е. эффективный заряд $Z_{эф} = Z - \sigma$ оказывается значительно больше эффективного заряда, вычисленного из величины энергии.

С точки зрения наглядных представлений это объясняется тем, что для дублетного расщепления, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием (следовательно, для постоянной σ), существенно экранирование внутренними электронами, а для энергии связи электрона существенно экранирование как внутренними, так и внешними электронами. Число внешних электронов для заданной оболочки возрастает с увеличением Z , в то время как число внутренних электронов остается неизменным. Таким образом, σ можно рассматривать как постоянную внутреннего экранирования, а a_{nl} - как постоянную полного экранирования, их разность - как постоянную внешнего экранирования.

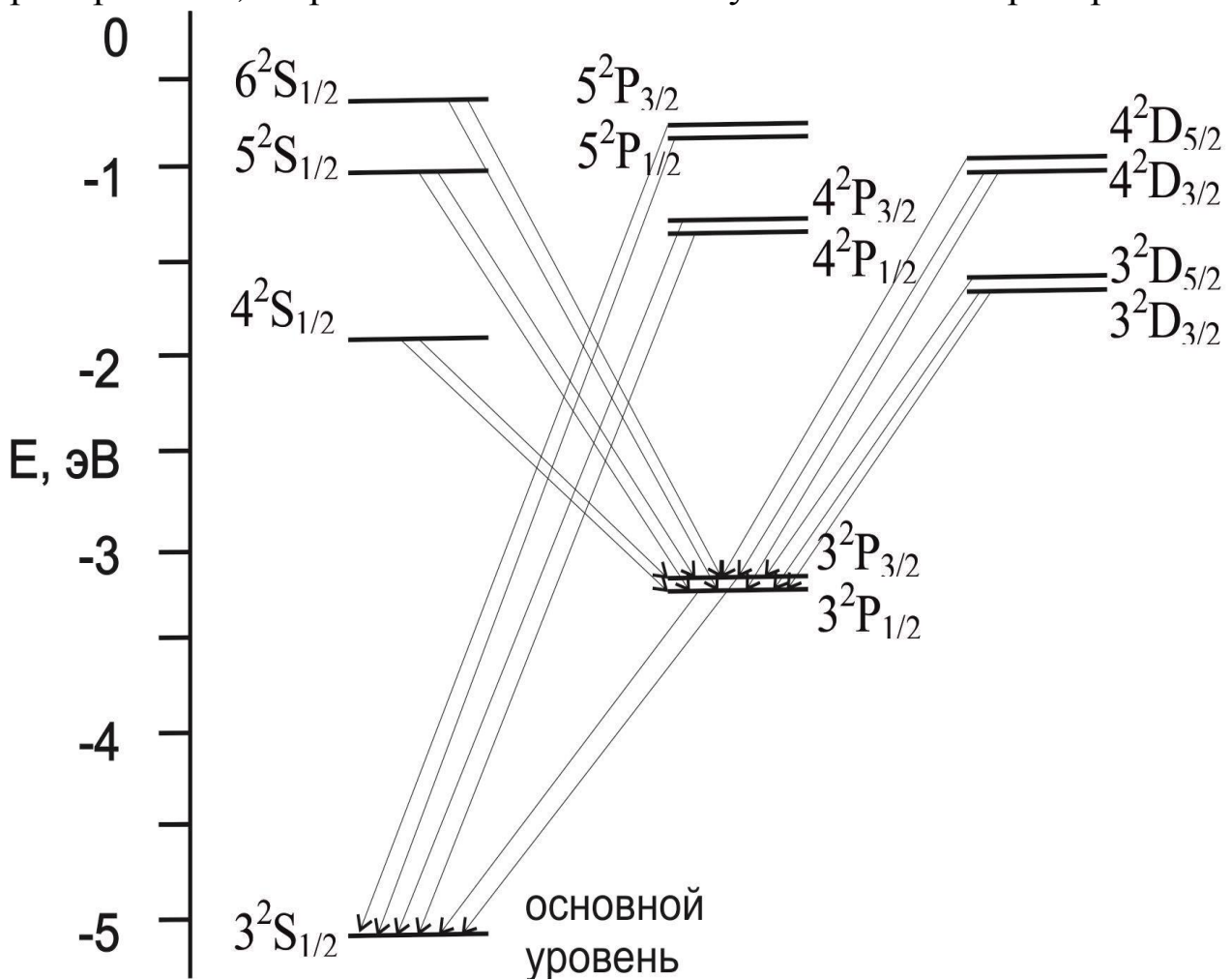


Рис. 1. Схема энергетических уровней атома натрия.

Схема уровней энергии атома натрия с учетом расщепления уровней энергии представлена на рис. 1. В атомной спектроскопии используются обозначения состояний электрона и соответствующих энергетических уровней. В символ входит буква, зависящая от значения орбитального квантового числа l . При $l = 0, 1, 2, 3$ для обозначения энергетических уровней используются заглавные буквы S, P, D, F . Перед буквами S, P, D, F ставится цифра, равная главному квантовому числу n валентного электрона. При буквах S, P, D и т.д. справа нижним индексом указывается значение j , а слева верхним индексом указывается число $2s+1$, которое называется мультиплетностью уровня и показывает, на сколько подуровней расщепляется уровень при наличии спин-орбитального взаимодействия.

Спектр излучения атома натрия возникает при переходах из возбужденных состояний в другие возбужденные состояния атома с меньшей энергией или в основное состояние. Энергия фотона, который может быть испущен при таких переходах, равна

$$h\nu = E_{nl} - E_{n'l'}. \quad (4)$$

Используя соотношения (2) и (4), можно найти связь между длиной волны λ и квантовыми числами соответствующего перехода:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3} \left[\left(\frac{Z - a_{n,l}}{n} \right)^2 - \left(\frac{Z - a_{n',l'}}{n'} \right)^2 \right], \quad (5)$$

где n, l - квантовые числа, определяющие более низкое энергетическое состояние, а n' и l' - более высокое.

Из всех возможных переходов реализуются только некоторые, удовлетворяющие правилам отбора: $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$. В соответствии с этими правилами в видимой области спектра натрия возникают серии линий, получившие названия: главная, резкая и диффузная. Эти серии обусловлены следующими переходами:

- главная серия натрия образуется при переходах между нижним $3^2S_{1/2}$ уровнем, который является основным, невозбужденным, и различными р-уровнями, которые по отношению к основному уровню являются возбужденными:

$$\begin{aligned} 3^2S_{1/2} - n^2P_{1/2} & \quad (n = 3, 4, 5, \dots) \\ 3^2S_{1/2} - n^2P_{3/2} & \quad (n = 3, 4, 5, \dots); \end{aligned}$$

- резкая серия Na возникает при переходах между р-уровнями и всеми выше расположенными ns-уровнями:

$$\begin{aligned} 3^2P_{1/2} - n^2S_{3/2} & \quad (n = 4, 5, 6, \dots) \\ 3^2P_{1/2} - n^2S_{1/2} & \quad (n = 4, 5, 6, \dots); \end{aligned}$$

- к диффузной серии относятся линии, образующиеся при переходах между р-уровнями, теми же, что и для резкой серии, и различными nd-уровнями:

$$\begin{aligned} 3^2P_{3/2} - n^2D_{5/2} & \quad (n = 3, 4, 5, \dots) \\ 3^2P_{3/2} - n^2D_{3/2} & \quad (n = 3, 4, 5, \dots) \\ 3^2P_{1/2} - n^2D_{3/2} & \quad (n = 3, 4, 5, \dots). \end{aligned}$$

Наиболее интенсивным является желтый головной дублет главной серии натрия, возникающий при переходах

$$\begin{aligned} 3^2P_{1/2} & \rightarrow 3^2S_{1/2} \\ 3^2P_{3/2} & \rightarrow 3^2S_{1/2}. \end{aligned}$$

Этим переходам соответствуют близкие длины волн $\lambda_1 = 589,6$ нм и $\lambda_2 = 589,0$ нм. Линии резкой серии также являются дублетами. Большое расстояние между отдельными линиями дублетов этой серии позволяет наблюдать их в виде двух отдельных линий. Поэтому данная серия называется резкой в отличие от диффузной серии, в которой отдельные линии могут сливаться в одну размытую линию. Спектральные линии диффузной серии являются тройными, т.е. триплетами. Следует отметить, что для наблюдения дублетной структуры спектральных линий атома натрия необходима высокая разрешающая сила спектрального прибора и высокая чувствительность приемника.

Целью данной работы является наблюдение спектра атома натрия в видимом диапазоне и определение постоянной Планка по желтой линии спектра излучения атома натрия. Работа выполняется на лабораторном комплексе фирмы LEYBOLD DIDACTIC GMBH (Hurth, Германия). На рис. 2 представлена используемая лабораторная установка, в которую входят следующие элементы: 1 – держатель для ламп, 2 – дифракционная решетка Роуланда, 3 и 4 – линзы для проецирования источника света (лампы) на дифракционную решетку, 5 – щель с регулируемой шириной, 6 – держатель с пружинными зажимами, 7 – просветный экран для наблюдения спектров, 8 – малая оптическая скамья, 9 – короткий штативный стержень, 10 – V-образный штатив-основание, 11 – универсальный зажим Leybold, 12 – блок питания ламп.

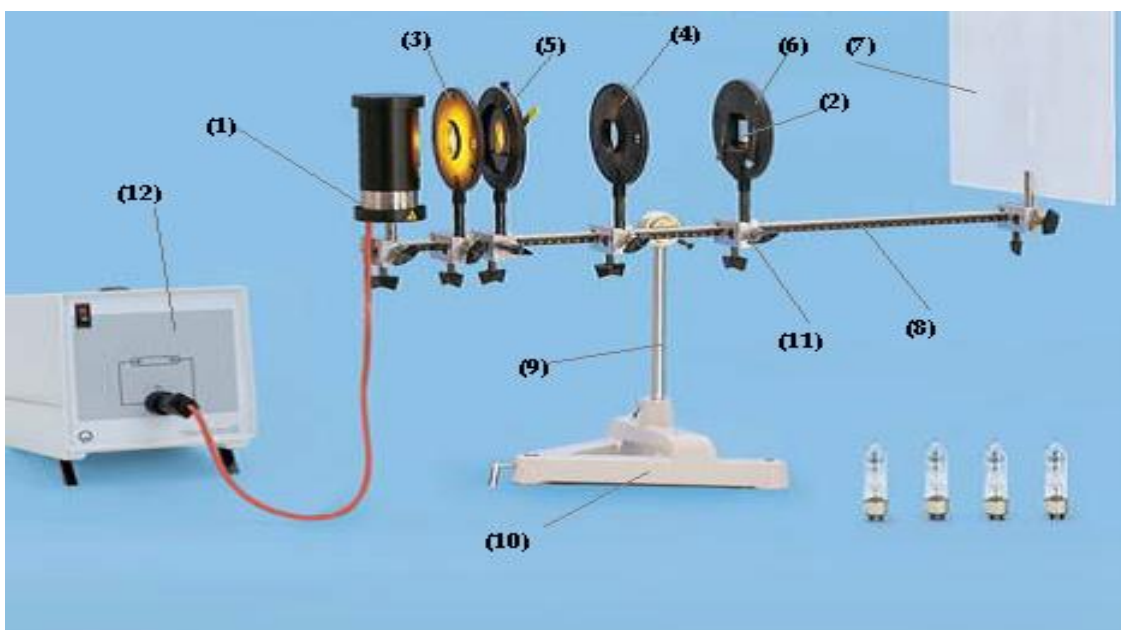


Рис. 2. Общий вид лабораторной установки.

Порядок выполнения задания

1. Визуально убедиться, что все вышеперечисленные элементы установки находятся на скамье.
Примечание. Обычно установка уже готова к работе и не требует юстировки. О необходимости выполнения настройки аппаратуры спросить у преподавателя или лаборанта.
Предупреждение. Строго запрещается касаться рабочей поверхности дифракционной решетки. Все оптические детали установки (объективы, линзы, лампа) требуют бережного и аккуратного обращения.
2. Вставить натриевую лампу в держатель для ламп.
3. Включить блок питания лампы в сеть, после чего тумблером блока питания включить лампу.
4. Прогреть лампу в течение 5-10 минут.
5. Рекомендуется приложить и закрепить на экране лист белой бумаги для удобства измерения расстояний между линиями спектра.
6. Затемнить в помещении окна и выключить электрическое освещение.
7. На бумаге острозаточенным карандашом или ручкой отметить положения спектральных линий натрия в нулевом и первом

(правом по ходу падающих на дифракционную решетку лучей) порядке дифракции.

8. Выключить блок питания лампы.

9. Определить расстояние a между дифракционной решеткой и полупрозрачным экраном (рис.2) по формуле

$$a = a_1 + a_2 + \frac{d_1}{2},$$

где расстояние между левыми краями зажимов решетки и экрана $a_1=275$ мм; расстояние от оси держателя решетки до плоскости крепления решетки $a_2= 5$ мм; толщина решетки $d_1=2,5$ мм.

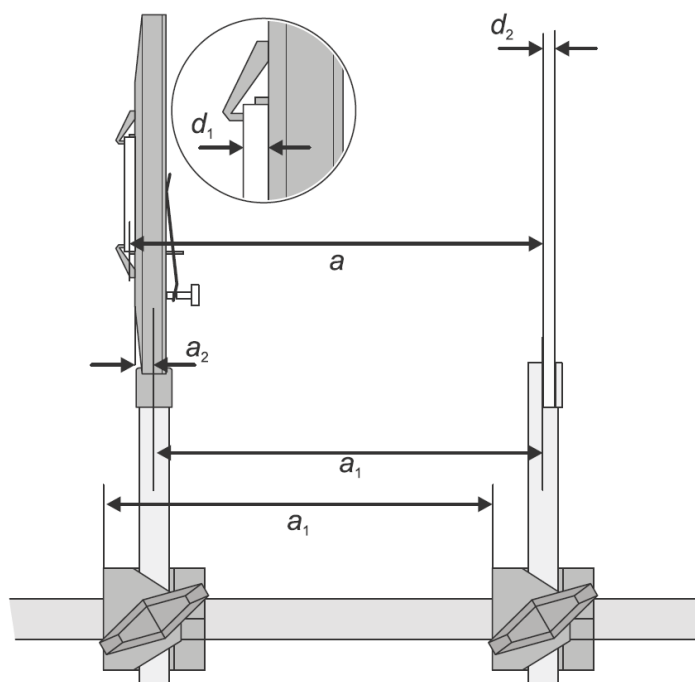


Рис.2. Взаимное расположение дифракционной решетки и полупрозрачного экрана

10. Измерить на бумаге расстояние b между положением нулевого порядка и спектральными линиями в первом порядке и занести их в таблицу.

Таблица. Расстояние b между линиями спектра и нулевым порядком для решетки $g=600$ штр/мм (g - постоянная решетки).

Цвет линии	b , мм (первый правый порядок дифракции)	λ , нм

11. Определить длину волны наблюдаемых спектральных линий и записать в таблицу, имея в виду следующее.

Из уравнения дифракционной решетки

$$d \sin \vartheta = k \lambda$$

для первого порядка дифракции имеем

$$d \sin \vartheta = \lambda$$

Согласно рис. 3

$$\sin \vartheta = \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}}.$$

Тогда получим длину волны

$$\lambda = d \cdot \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}},$$

где $d = \frac{1}{g}$ - период решетки, равный 600 штр/мм.

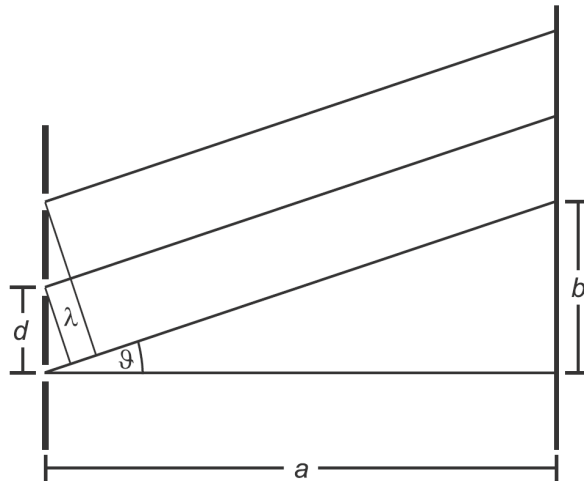


Рис.3. Ход лучей в первом порядке дифракции.

12. Пользуясь формулой (5), вычислить постоянную Планка:

$$h = 3 \sqrt{\frac{m e^4 \lambda}{8 \epsilon_0^2 c} \left[\left(\frac{Z - a_{nl}}{n} \right)^2 - \left(\frac{Z - a_{n'l'}}{n'} \right)^2 \right]}.$$

Для наблюдаемой спектральной линии атома натрия постоянные экранирования принять равными: $a_{nl} = 9,156$ и $a_{n'l'} = 9,583$.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАДАНИЕ №2

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ АТОМОВ КАДМИЯ И РТУТИ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ, ПОСТРОЕНИЕ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ И ПЕРЕХОДОВ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ НАБЛЮДАЕМЫМ СПЕКТРАЛЬНЫМ ЛИНИЯМ

Квантовые числа электронов в сложном атоме и принцип Паули

В сложном атоме, содержащем два и более электронов, электроны взаимодействуют между собой, и поэтому нельзя считать, что каждый из них движется в поле ядра независимо от всех остальных. Однако приближенно действие всех остальных электронов на данный электрон можно заменить некоторым усредненным эффективным полем, обладающим сферической симметрией и убывающим с увеличением расстояния r рассматриваемого электрона от ядра. Дополнительная потенциальная энергия электрона $U_{\text{доп}}$ в этом поле будет, согласно предположению о сферической симметрии, функцией только от r и полная потенциальная энергия электрона в поле ядра и остальных электронов запишется в виде

$$U = U(r) = -\frac{Ze^2}{r} + U_{\text{доп}}(r).$$

С точки зрения наглядных представлений все остальные электроны образуют сферически симметричное электронное облако, и на электрон, находящийся на расстоянии r от ядра, действует наряду с зарядом ядра Ze заряд $\rho(r)$ всех электронов, расположенных внутри сферы радиуса r , что приводит к экранированию ядра электронами. Потенциал $U_{\text{доп}}(r)$ можно представить в виде

$$U_{\text{доп}}(r) = \frac{\sigma(r)e^2}{r},$$

где $\sigma(r)$ – функция расстояния, характеризующая экранирование ядра электронами. Тогда для полной потенциальной энергии электрона имеем

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\sigma(r)e^2}{r} = -\frac{Z(r)e^2}{r},$$

где $Z(r) = Z - \sigma(r)$ можно рассматривать как эффективный заряд ядра (в единицах e), действующий на электрон на расстоянии r .

Каждый электрон в сложном атоме будем характеризовать набором квантовых чисел n, l, m_l, m_s . Подобное рассмотрение является приближенным, так как введение усредненного сферически симметричного поля является лишь приближенным методом учета взаимодействия электронов. Степень приближения зависит от того, какие электроны рассматриваются. Для внешнего сильно возбужденного электрона, слабо связанного с остальными, образующими вместе с ядром атомный остов, это приближение может быть достаточным. Наоборот, для внутренних, сильно взаимодействующих между собой электронов оно не будет достаточным. Однако и в этом случае индивидуальное рассмотрение электронов и характеристика каждого электрона своим набором квантовых чисел является весьма плодотворным методом. В рассматриваемом приближении пренебрегают спин-орбитальным взаимодействием, в силу чего и рассматривают набор квантовых чисел n, l, m_l, m_s , а не набор квантовых чисел n, l, j, m_j .

Рассмотрим сложный атом с определенным числом электронов N . Для нейтрального атома $N = Z$. В одноэлектронном приближении его состояние будет характеризоваться совокупностью квантовых чисел $n_1, l_1, m_{l1}, m_{s1}, n_2, l_2, m_{l2}, m_{s2} \dots n_i, l_i, m_{li}, m_{si} \dots n_N, l_N, m_{lN}, m_{sN}$

Если атом содержит один электрон, этот электрон может находиться в любом состоянии, для которого

$$n = 1, 2, 3, \dots; \quad l = 0, 1, 2, \dots, (n-1); \quad m_l = -l, \dots, l; \quad m_s = -1/2, 1/2.$$

Для атома, содержащего два и более электрона, возможные состояния отдельных электронов определяются принципом Паули. Согласно принципу Паули, в атоме не может быть двух электронов в одинаковых состояниях, т.е. не может быть двух электронов, характеризуемых одинаковыми наборами четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s , т.е. все N наборов должны быть разными. Любые два электрона должны отличаться значением хотя бы одного из четырех квантовых чисел.

Принцип Паули позволяет определить возможное число электронов в атоме, обладающих заданными значениями определенных квантовых чисел. Если задано значение главного квантового числа n и орбитального квантового числа l , то возможны $2(2l+1)$ состояний, отличающихся значениями m_l и m_s . Следовательно, в атоме не может быть более $2(2l+1)$ электронов с заданными n и l . Электроны в состояниях с $l = 0, 1, 2, 3, \dots$,

т.е. в s -, p -, d -, f -состояниях, называют соответственно s -, p -, d -, f -электронами. Таким образом, при заданном n в атоме может быть 2 s -электрона ($l = 0$), 6 p -электронов ($l = 1$), 10 d -электронов ($l = 2$), 14 f -электронов ($l = 3$) и т.д.

Если задано значение главного квантового числа n , то возможны $2n^2$ состояний, отличающихся значениями l, m_l, m_s . Следовательно, в атоме может быть не более $2n^2$ электронов с заданным n , т.е. может быть 2, 8, 18, 32 электронов с $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Электроны с одинаковыми значениями n и l принято называть эквивалентными электронами. Их обозначают символами ns, np, nd, nf, \dots для $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ и указывают число таких электронов в виде показателя у символа, например, $2p^3, 3d^4, 5f^2$ и т.д. Если имеется один электрон данного рода, то показатель 1 не указывается.

Типы связи между моментами электронов в атоме

Случай нормальной связи или связи Рассела – Саундерса - чаще всего встречающийся и характерный для сложных спектров случай сочетания моментов количества движения в атоме. При нормальной связи орбитальные моменты электронов складываются в полный орбитальный момент атома и спиновые моменты электронов складываются в полный спиновый момент атома, а затем \mathbf{L} и \mathbf{S} образуют полный момент атома в целом \mathbf{J} . Мы имеем

$$\sum_{i=1}^k \mathbf{l}_i = \mathbf{L}, \quad \sum_{i=1}^k \mathbf{s}_i = \mathbf{S}, \quad \mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}.$$

Соответственно наряду с квантовым числом J вводятся квантовое число L , определяющее значение полного орбитального момента, и квантовое число S , определяющее значение полного спинового момента согласно обычным формулам

$$\mathbf{L}^2 = \hbar^2 L(L + 1) \quad \mathbf{S}^2 = \hbar^2 S(S + 1).$$

Проекции

$$L_Z = \sum_i l_{iZ} \quad \text{и} \quad S_Z = \sum_i s_{iZ}$$

моментов \mathbf{L} и \mathbf{S} соответственно квантуются по формулам

$$L_Z = m_L \hbar, \quad m_L = -L, \dots, L, \\ S_Z = m_S \hbar, \quad m_S = -S, \dots, S.$$

Нормальная связь имеет место, когда электростатическое взаимодействие электронов между собой, т.е. их отталкивание по закону

Кулона, велико по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием, т.е. магнитным взаимодействием спиновых и орбитальных моментов. Электростатическое взаимодействие определяет зависимость энергии от квантовых чисел S и L , а малое по сравнению с ним магнитное взаимодействие определяет зависимость энергии от квантового числа J при заданных L и S (мультиплетное расщепление). Нормальную связь принято обозначать как связь (L, S) в соответствии со сложением моментов L и S .

В случае связи (J, J) сначала для каждого электрона складываются его орбитальный и спиновый моменты в полный момент данного электрона, а затем полные моменты отдельных электронов складываются в полный момент атома J . Мы имеем

$$l_i + s_i = j_i, \quad \sum_{i=1}^k j_i = J.$$

Соответственно вводятся квантовые числа j_i , определяющие значения моментов по формулам

$$j_i^2 = \hbar^2 j_i(j_i + 1).$$

Проекции моментов квантуются

$$j_{iz} = \hbar m_{ji} \quad m_{ji} = -j, \dots, j.$$

Итак, какой именно тип связи осуществляется, зависит от относительных величин различных взаимодействий. В большинстве случаев связь в большей или меньшей степени близка к нормальной. В некоторых случаях нормальная связь осуществляется с высокой степенью приближения, и тогда получается особенно характерная структура спектров. Случаи связи (J, J) встречаются значительно реже.

Рассмотрим подробнее нормальную связь для случая двух электронов. Сложение моментов l_1 и s_1 первого электрона с моментами второго электрона l_2 и s_2 при нормальной связи происходит по схеме

$$s_1 + s_2 = S, \quad l_1 + l_2 = L, \quad L + S = J.$$

Согласно общему закону векторного сложения имеем

$$s_1 = s_2 = 1/2, \quad S = 0, 1.$$

$S = 1$ соответствует параллельной ориентации спинов, их величины складываются. $S = 0$ соответствует антипараллельной ориентации спинов, их величины вычитаются, компенсируя друг друга.

Число возможных ориентаций вектора S по отношению к другому вектору или внешнему полю равно $2S+1$; это число $\chi = 2S+1$ называют мультиплетностью. В случае $S = 0$ имеем $\chi = 1$ и соответствующие

уровни называют синглетными или одиночными; при $S = 1$ $\chi = 3$ и соответствующие уровни называют триплетными.

При сложении орбитальных моментов получаются следующие значения орбитального квантового числа:

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|,$$

т.е. имеем $2l_2 + 1$ значений при $l_1 \geq l_2$ и $2l_1 + 1$ значений при $l_1 \leq l_2$.

Важен вопрос о расположении мультиплетных термов в зависимости от значений S и L . Это расположение, как показывают теоретические расчеты и экспериментальный материал, определяется следующими общими правилами.

1. Положение термов определяется, прежде всего, значением спина S , т.е. мультиплетностью $\chi = 2S + 1$, причем термы, как правило, лежат для данной конфигурации тем глубже, чем больше S , т.е. чем больше мультиплетность.

2. При заданном значении S положение термов зависит от L , причем термы с большими значениями L имеют тенденцию лежать глубже термов с меньшими значениями L . Это особенно выражено для термов с наибольшей возможной для данной конфигурации мультиплетностью.

Спектры атомов с двумя внешними электронами

Два внешних s -электрона образуют оболочку ns^2 , которая является заполненной и результирующий момент равен нулю. Этой оболочке соответствует единственный невырожденный уровень 1S_0 ($S = 0$, $L = 0$, $J = 0$). Однако внешние s -электроны могут возбуждаться. При этом возможны два случая:

1. Может возбуждаться один электрон, что происходит особенно легко и приводит к возникновению характерных спектров рассматриваемой группы атомов.

2. Могут возбуждаться одновременно два электрона, что требует значительно большей затраты энергии. Одновременное возбуждение двух электронов приводит к возникновению так называемых смещенных термов и уровней, что сильно усложняет спектр.

При возбуждении одного из s -электронов получаются различные двухэлектронные конфигурации. Возбужденный электрон может переходить в s -состояния, соответствующие большему значению

главного квантового числа n , а также в p -, d -, f - состояниях. Получаются возбужденные конфигурации типа

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

где n' принимает последовательные целые значения.

Для конфигураций типа $nsn'l$, содержащих s -электрон, получаются два термина – синглетный и триплетный. Для конфигураций $nsn's$ это будут термины 1S и 3S , для конфигураций $nsn'p$ – термины 1P и 3P , для конфигураций $nsn'd$ – термины 1D и 3D и т.д. Отличие от спектров атомов щелочных металлов с одним электроном $n'l$ в возбужденных состояниях состоит в том, что вследствие наличия электрона ns вместо одного дублетного термина $n'l \ ^2L$ получаются два термина 1L и 3L – синглетный и триплетный. В результате вместо одной системы термов (дублетных термов) получаются две: система синглетных термов и система триплетных термов. К системе синглетных термов относится и основной терм $ns^2 \ ^1S_0$.

Для каждой системы термов – синглетной и триплетной – при переходах, допускаемых правилами отбора $\Delta l = \pm 1$, возникают серии $nsn'l' - nsn''l''$ ($l'' = l' \pm 1$), аналогичные сериям атомов щелочных металлов. В результате получаются серии, соответствующие синглетно-синглетным переходам, и серии, соответствующие триплетно-триплетным переходам. Первые состоят из синглетов, вторые состоят из триплетов: имеем синглетную и триплетную системы переходов.

Наряду с этим возможны интеркомбинационные синглетно-триплетные переходы, связанные с нарушением правила отбора для спинового квантового числа S и обусловленные спин-орбитальным взаимодействием. С увеличением порядкового номера атома спин-орбитальное взаимодействие увеличивается и соответственно растет интенсивность интеркомбинационных синглетно-триплетных переходов, как и величина триплетного расщепления термов 3P , 3D , 3F . Синглетные термины и триплетные 3S – термины не расщепляются. Для тяжелых атомов расщепление термов достигает тысяч см^{-1} , а интенсивность интеркомбинационных переходов становится сравнимой с интенсивностью переходов с сохранением мультиплетности и для отдельных линий может быть даже больше.

Смещенные термы

Как было сказано ранее, наряду со случаем возбуждения одного из s -электронов нормальной конфигурации ns^2 возможен случай одновременного возбуждения обоих электронов. При этом для обоих электронов квантовое число l будет отличаться от нуля и совокупности термов для соответствующей возбужденной конфигурации будут более сложными, чем в случае конфигураций типа $nsn'l$, дающих два терма 1L и 3L . С одновременным возбуждением двух электронов связана смещенная система термов.

Если один из электронов оставлять в неизменном состоянии возбуждения, отличном от нормального состояния, а второй электрон возбуждать всё сильнее и сильнее, то получается система термов, сходящаяся к новой границе ионизации, которая лежит выше границы ионизации для одноэлектронного возбуждения. Например, исходя из конфигурации $3d4p$ и сохраняя один электрон в состоянии $3d$, можно получить путем возбуждения второго электрона следующие конфигурации:

$$\begin{array}{llll}
 3d5p & 3d6p & 3d7p & \dots\dots\dots\text{типа } 3dnp \\
 3d^2 & 3d4d & 3d5d & \dots\dots\dots\text{типа } 3dnd \\
 3d5s & 3d6s & 3d7s & \dots\dots\dots\text{типа } 3dns.
 \end{array}$$

Вероятности переходов, в результате которых меняется состояние двух электронов, ничтожно малы по сравнению с одноэлектронными переходами.

Термы, сходящиеся к границам, лежащим выше первой границы ионизации, называют смещенными. Эти границы соответствуют последовательным уровням ионизованного атома, а в случае уже ионизованного атома соответствуют уровням атома, кратность ионизации которого на единицу выше. Каждая последовательность смещённых термов сходится, таким образом, к определенной границе, положение которой определяется суммой энергии ионизации данного атома и энергии возбуждения иона, получающегося при ионизации.

Смещенные термы могут комбинировать как с несмещенными термами, так и между собой. При этом наиболее интенсивными будут линии, соответствующие одноэлектронным переходам, при которых

$$\Delta l_1 = \pm 1; \quad \Delta l_2 = 0.$$

Спектры атомов кадмия и ртути

У атомов кадмия ($Z = 48$) и ртути ($Z = 80$) на внешней оболочке два s -электрона и электронные конфигурации имеют следующий вид:
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$ для кадмия и
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$ для ртути. Спектры атомов кадмия и ртути очень схожи между собой.

Спектр атома ртути представляет интерес как в связи с изучением физических процессов при оптическом возбуждении паров ртути, так и в связи с широким применением ультрафиолетовых (УФ) источников света, в которых используется свечение паров ртути. Ртутные лампы применяются для получения мощного УФ излучения. В люминесцентных лампах пары ртути, при возбуждении атомов ртути в электрическом разряде, дают УФ резонансное излучение, возбуждающее, в свою очередь, флуоресценцию (в видимой области спектра) люминофора, покрывающего стенки лампы.

Если атом возвращается в основное состояние, испуская фотон $h\nu$ той же частоты ν , что и поглощенный фотон, то имеем резонансное испускание, а соответствующее излучение называют резонансным излучением. Для ртути эта линия в УФ области спектра широко известна и является самой интенсивной в спектре. Это линия 253,7 нм, соответствующая интеркомбинационному переходу $6s^2\ ^1S_0 - 6s6p\ ^3P_1$.

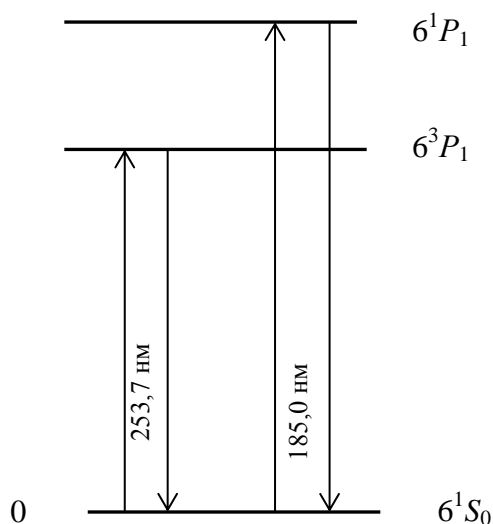


Рис. 4. Резонансное излучение атома ртути в УФ области спектра.

Очень большой вероятностью перехода, близкой к 10^9 с^{-1} , обладает резонансная линия с длиной волны 185 нм. Её интенсивность весьма велика, однако практически в кварцевых ртутных лампах она сильно ослаблена за счет сильного поглощения соответствующей области спектра в кварце. Эта линия сильно поглощается и в воздухе.

Весьма интенсивные линии получаются в видимой области спектра при переходах между возбужденными уровнями. При переходе с уровня $6s7s \ ^3S_1$ на три уровня терма $6s6p \ ^3P$ возникают линии

$$\begin{array}{ll} 6^3P_2 - 7^3S_1 & 546,1 \text{ нм} \\ 6^3P_1 - 7^3S_1 & 435,8 \text{ нм} \\ 6^3P_0 - 7^3S_1 & 404,7 \text{ нм.} \end{array}$$

Это три наиболее ярких линии ртутного спектра в видимой области: зеленая, синяя и фиолетовая.

Спектр атома кадмия сходен со спектром ртути. Линии соответствующего триплета для кадмия: 508,6; 480,0 и 467,8 нм. Спектральная линия резонансного излучения, соответствующая интеркомбинационному переходу $5s^2 \ ^1S_0 - 5s5p \ ^3P_1$, имеет длину волны 326,1 нм.

Порядок выполнения задания

1. Вставить кадмиевую лампу в держатель для ламп.
2. Тумблером блока питания включить лампу.
3. Выполнить действия по п.п. 4-12 предыдущего задания.
4. Пользуясь диаграммой энергетических уровней Гротриана (взять у преподавателя или лаборанта) для кадмия, определить, переходам между какими уровнями соответствуют визуально наблюдаемые на экране спектральные линии кадмия. Результаты представить в виде таблицы:

Длина волны наблюдаемой спектральной линии, нм	Длина волны по диаграмме Гротриана, нм	Комбинирующие состояния	
		Верхний уровень	Нижний уровень
467	467,8	$5s6s \ ^3S_1$	$5s5p \ ^3P_0$
...			

5. Аналогичную таблицу составить для ртути.
6. Определить по формуле $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ расстояние между энергетическими уровнями, ответственными за наблюдаемые спектральные линии. Результат выразить в эВ.
7. Используя длины волн резонансного перехода $6s^2\ ^1S_0 - 6s6p\ ^3P_1$ для ртути и $5s^2\ ^1S_0 - 5s5p\ ^3P_1$ для кадмия и длины волн наблюдаемых спектральных линий триплета $\ ^3S_1 - \ ^3P_{0,1,2}$, определить значения энергии комбинирующих состояний.
8. Построить для атомов ртути и кадмия фрагменты энергетической схемы, отображающие расположение уровней энергии $\ ^3P_2; \ ^3P_1; \ ^3P_0$ и $\ ^3S_1$ и отметить стрелками переходы между ними, соответствующие наблюдаемым спектральным линиям. Использовать масштаб рисунка: 1 эВ – 2 см.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАДАНИЕ №3

ВИЗУАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ИЗЛУЧЕНИЯ АТОМА НЕОНА

Спектры атомов с заполненной электронной p -оболочкой

Заполненной (замкнутой) оболочкой из двух s - и шести p -электронов характеризуются инертные газы Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Замкнутой оболочке соответствует равенство нулю всех трех квантовых чисел L , S , J . Основным состоянием так же, как и для любых атомов с заполненными оболочками, 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 значительно большая энергия – от 21.56 эВ для Ne до 10.74 эВ для Rn. Т.е. оболочка np^6 обладает особой устойчивостью, что и обуславливает химическую неактивность рассматриваемых элементов и их газообразное состояние при обычных температурах. Инертный газ при этом состоит не из двухатомных молекул (как, например, водород и кислород), а из атомов.

При возбуждении одного из p -электронов возникают конфигурации типа $np^5n'l'$. Для неона с заполненной оболочкой $2p^6$ это будут конфигурации $2p^53s$, $2p^54s$, ...; $2p^53p$, $2p^54p$, ...; $2p^53d$, $2p^54d$, ... Внешний электрон $n'l'$ связан гораздо слабее, чем p -электроны «остова» np^5 . С наглядной точки зрения имеем расположенные во внутренней оболочке эквивалентные p -электроны остова и находящийся на периферии атома возбужденный электрон.

Спектр по своему характеру напоминает двухэлектронный спектр, т.к. оболочка np^5 , в которой не хватает одного p -электрона до полного заполнения, дает дублетный терм 2P , как один p -электрон. Однако расположение уровней резко отличается от расположения уровней для двухэлектронной системы при наличии нормальной связи. Спин-орбитальное взаимодействие спинового момента S' и орбитального момента L' остова настолько значительно, что их сложение в полный момент остова J' не нарушается взаимодействием с внешним

электроном. Поэтому не имеет смысла складывать момент L' с моментом l внешнего электрона в полный орбитальный момент согласно схеме нормальной связи.

Для простейшего случая внешнего s -электрона его полный момент j совпадает со спиновым моментом s , и имеем связь (j, j) , согласно схеме $J' + j = J' + s = J$. Каждый из уровней ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$ дает два подуровня:

$$J = J' + 1/2, \quad J = J' - 1/2.$$

Состояния $np^5 {}^2P_{1/2}$ и $np^5 {}^2P_{3/2}$ соответствуют однократно заряженному иону. Они обращенные, т.е. уровень с меньшим J лежит выше.

При добавлении к однократно заряженному иону неона одного s -электрона получим следующие схемы возникновения термов:

Ион NeII	$2p^5$	${}^2P_{1/2}$	${}^2P_{3/2}$
Атом NeI	$2p^5 3s$	$(1/2, 1/2)_0$	$(1/2, 1/2)_1$
		$(3/2, 1/2)_2$	$(3/2, 1/2)_1$

При добавлении к однократно заряженному иону неона в состоянии $2s^2 2p^5$ одного p -электрона термы определяются с помощью следующей схемы:

Ион NeII	$2p^5$	${}^2P_{1/2}$	${}^2P_{3/2}$
Атом NeI	$2p^5 3p$	$(1/2, 1/2)_{0,1}$	$(1/2, 3/2)_{1,2}$
		$(3/2, 1/2)_{1,2}$	$(3/2, 3/2)_{0,1,2,3}$

На рис. 5 приведена схема переходов между энергетическими уровнями комбинирующих конфигураций $2p^5 3p$ и $2p^5 3s$ согласно правилу отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$ (кроме случая $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0$). При переходах между этими термами испускается характерная для неона группа красных линий. Наличие интенсивных линий в красной области спектра используется в неоновых газоразрядных трубках, применяемых в осветительной технике, преимущественно для светящихся красных рекламных надписей.

Порядок выполнения задания

1. Вставить неоновую лампу в держатель для ламп.
2. Тумблером блока питания включить лампу.
3. Выполнить действия по п.п. 4-12 задания 1.
4. Пользуясь диаграммой энергетических уровней на рис. 5 для неона, определить, переходам между какими уровнями соответствуют визуально наблюдаемые на экране спектральные линии. Результаты представить в виде таблицы:

Длина волны наблюдаемой линии, нм	Комбинирующие состояния	
	Верхний уровень	Нижний уровень

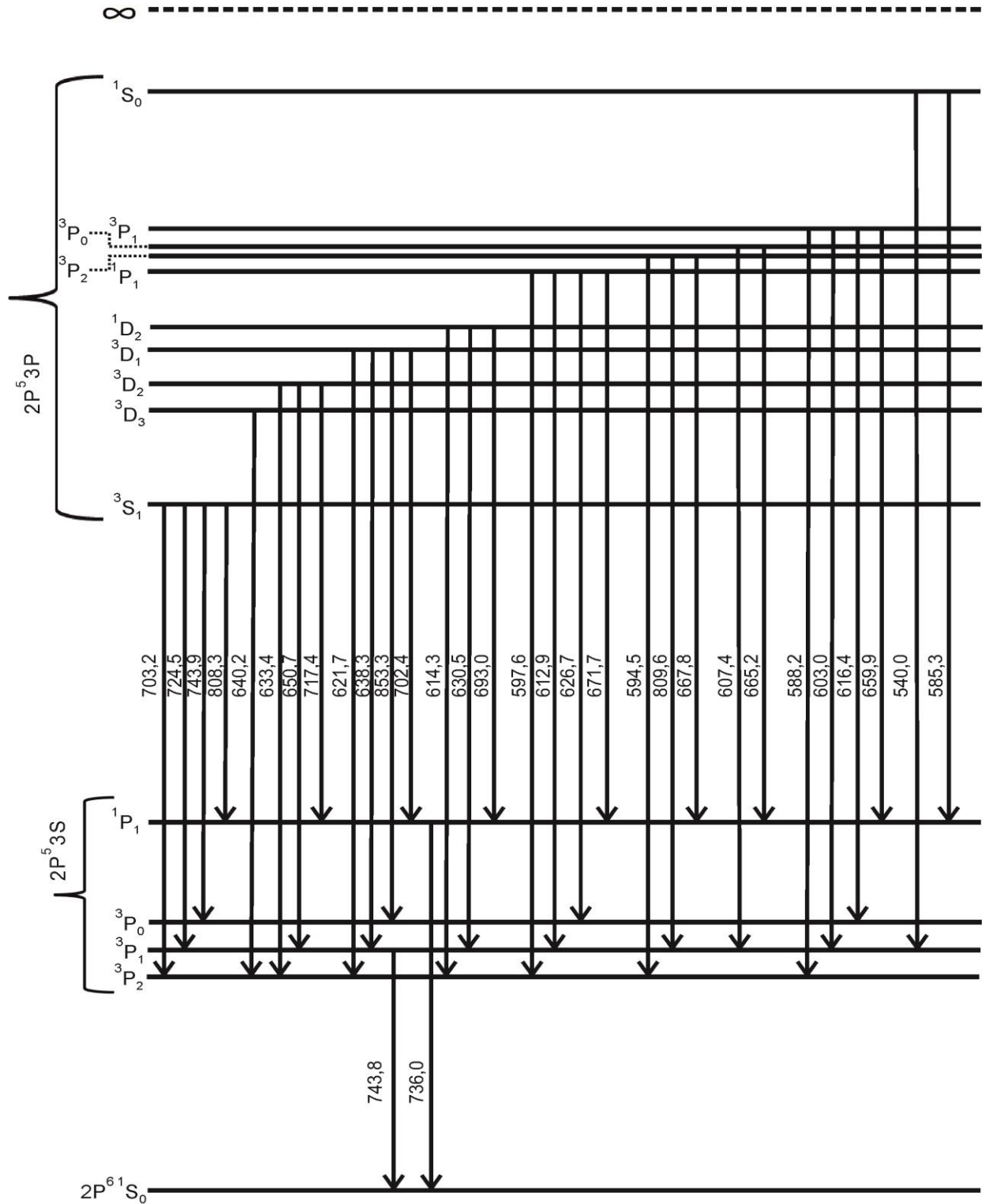


Рис. 5. Переходы между $2p^5 3p$ - и $2p^5 3s$ -состояниями неона.

Контрольные вопросы

1. Какие квантовые числа задают состояние электронов в атоме?
2. Сформулируйте принцип Паули.
3. Запишите электронную конфигурацию атома натрия в основном состоянии и терм основного состояния атома.
4. Объясните диаграмму уровней энергии атома натрия и ее отличие от диаграммы для атома водорода.
5. Объясните причину дублетного расщепления уровней натрия.
6. Почему основному состоянию атома Na соответствует главное квантовое число $n = 3$?
7. Объясните причину мультиплетности уровней атома ртути.
8. Как определить для многоэлектронных атомов полный орбитальный и полный спиновый моменты атома? Какую связь называют LS -связью?
9. Объясните схему энергетических уровней атома ртути.
10. Дайте анализ фрагментов полной схемы энергетических уровней и переходов между ними атомов ртути и кадмия в видимой области спектра.
11. Что такое спектральная серия?
12. Почему P - и D -уровни энергии атома натрия имеют дублетное расщепление, а S -уровни не расщепляются?
13. Какие серии спектральных линий наблюдаются у атома натрия?
14. Почему спектральные линии диффузной серии атома натрия состоят из трех компонент, а не из четырех?
15. Каков смысл эффективного главного квантового числа и эффективного заряда?
16. В чем особенность замкнутых электронных оболочек атомов инертных газов?
17. Запишите электронную конфигурацию атома неона.
18. Каким переходам оптического электрона соответствуют спектральные линии атома натрия в видимой области?
19. Запишите расчетную формулу для определения постоянной Планка по спектру испускания щелочных металлов.
20. Как изменяется схема энергетических уровней при увеличении атомного номера щелочных металлов?

Фундаментальные физические постоянные (в системе СИ)

Постоянная Планка	$h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
	$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Магнетон Бора	$\mu_B = 9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Скорость света в вакууме	$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
Масса покоя электрона	$m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Заряд электрона	$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Постоянная Ридберга	$R_\infty = 10973731 \text{ м}^{-1}$
Электрическая постоянная	$\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$

Список рекомендуемой литературы

1. М.А. Ельяшевич Атомная и молекулярная спектроскопия: Атомная спектроскопия. - Москва: URSS, 2012.
2. С.Э. Фриш Оптические спектры атомов: Учебное пособие. - СПб.: Издательство «Лань», 2010.
3. Шпольский Э.В. Атомная физика, т.1. Введение в атомную физику. - СПб.: Издательство «Лань», 2010.
4. LEYBOLD DIDACTIC GMBH (www.ld-didactic.com).