

СПЕКТРЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.

ВВЕДЕНИЕ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ NN 6 и 7.

1. Спектр энергий атомов щелочных металлов.

Расчет спектра энергий атома щелочного металла, представляющего собой систему многих электронов в кулоновском поле ядра, является сложной задачей. Поэтому прибегают к следующему методу [1]: предполагая, что электроны внутренних оболочек расположены близко к ядру (ядро и электроны внутренних оболочек образуют атомный остаток), а внешний (валентный), слабо связанный с атомом электрон, наоборот, находится на достаточно большом расстоянии от ядра, рассматривают атом щелочного металла как некоторую "водородоподобную" систему (внешний электрон – атомный остаток). Такое рассмотрение, учитывающее взаимодействие внешнего электрона с остальными электронами в атоме как небольшое возмущение, налагающееся на кулоновское притяжение атомного остатка, приводит к выражению для энергии, аналогичному выражению для энергии атома водорода:

$$E_{nl} = -\frac{Ry}{(n-\Delta_l)^2} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n_{эфф}^2}. \quad (B.1)$$

Для изоэлектронного ряда щелочноподобных ионов формула (B.1) принимает вид:

$$E_{nl} = -\frac{RyZ_a^2}{(n-\Delta_l)^2}, \quad (B.2)$$

где $Z_a e$ – заряд остова (иона), в котором движется электрон. (Изоэлектронными называются ионы,

содержащие во внешней оболочке одинаковое число электронов).

Длины волн линий атома щелочного металла определяются по формуле:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{(n_1 - \Delta_i)^2} - \frac{1}{(n_2 - \Delta_k)^2} \right). \quad (\text{В.3})$$

В ф-лах (В.1-3) \hbar - постоянная Планка, m - масса покоя электрона, e - его заряд, n_1, n_2 - главные квантовые числа, $R = me^4 / 4\pi\hbar^3 c$ - постоянная Ридберга, $Ry = me^4 / 2\hbar^2$ - ридберг, $n_{\text{эфф}}$ - эффективное квантовое число.

Отличие от атома водорода состоит в том, что $n_{\text{эфф}} = n - \Delta_l$ уже не целое число, как в случае водорода, а отличается от соответствующего главного квантового числа n на величину Δ ($\Delta > 0$), называемую квантовым дефектом. В формуле (В.3) индексы i, k означают зависимость квантового дефекта от орбитального квантового числа $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$, которое для одноэлектронных атомов принято обозначать строчными латинскими буквами соответственно

квантовое число l	0, 1, 2, 3....,
символ состояния	<i>s, p, d, f....</i> ,

Соответствующие квантовые дефекты обозначаются как Δ_s, Δ_p и т.д.

Величина квантового дефекта Δ , в основном, определяется значением орбитального квантового числа l : при данном n квантовый дефект резко

уменьшается при увеличении квантового числа l (табл.1). Значения квантового дефекта, приведенные в таблице, определены экспериментальным путем.

Значения квантового дефекта для атома натрия

n	l		
	s	p	d
3	1,373	0,883	0,013
4	1,358	0,867	0,011
5	1,353	0,862	-

Из (В.1) видно, что энергетические уровни щелочного атома расположены ниже соответствующих уровней атома водорода, для которых справедливо соотношение

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2}. \quad (\text{В.4})$$

Кроме того, поскольку квантовый дефект Δ_l сильно зависит от орбитального квантового числа l , энергия внешнего (валентного) электрона в атоме щелочного элемента зависит не только от величины главного квантового числа n , но и от орбитального квантового числа l , возрастая с ростом l (см. табл.1 и соотношение (В.1)), т.е. в щелочных металлах снимается вырождение по орбитальному квантовому числу, наблюдаемое в атоме водорода и водородоподобных ионах.

Указанные зависимости имеют простое классическое толкование. В "одноэлектронных" атомах щелочной группы единственный наружный электрон движется в потенциале, отличном от кулоновского, точечное ядро (заряд Ze) окружено

объемным зарядом $(Z-1)$ электронов. Ядро и электроны образуют атомный остаток (ион).

Потенциальная энергия электрона в поле иона близка к кулоновской (с зарядом, равным 1) лишь на расстояниях, много больших радиуса иона r_i :

$$U(r) \approx -\frac{e^2}{r} \quad \text{при} \quad r \gg r_i \quad . \quad (\text{В.5})$$

С приближением к ядру, на расстояниях порядка радиуса иона, из-за экранировки потенциал спадает более круто, нежели кулоновский; "внутри" иона, вблизи ядра, он вновь становится кулоновским, но с большей величиной заряда

$$U(r) \approx -\frac{Ze^2}{r} \quad \text{при} \quad r \ll r_i \quad . \quad (\text{В.6})$$

В целом, потенциал в этих атомах оказывается глубже кулоновского с единичным зарядом и с более крутой зависимостью от радиуса (рис.1). В таких потенциалах уровни энергии электрона расположены ниже водородных при том же значении главного квантового числа n . Соотношение (В.1) можно записать в виде

$$E_{nl} = -\frac{Ry}{(n - \Delta_l)^2} = -\frac{Ry(Z - a)^2}{n^2} = -\frac{RyZ^{*2}}{n^2} \quad , \quad (\text{В.7})$$

внеся поправку не в главное квантовое число n , а в заряд ядра Z . Здесь постоянная экранирования

$$a = Z - \frac{n}{n - \Delta_l} \quad , \quad (\text{В.8})$$

Z^* - эффективный заряд.

Для изоэлектронного ряда, в согласии с формулой (В.2)

$$a = Z - \frac{Z_a n}{n - \Delta_l} \quad (\text{В.9})$$

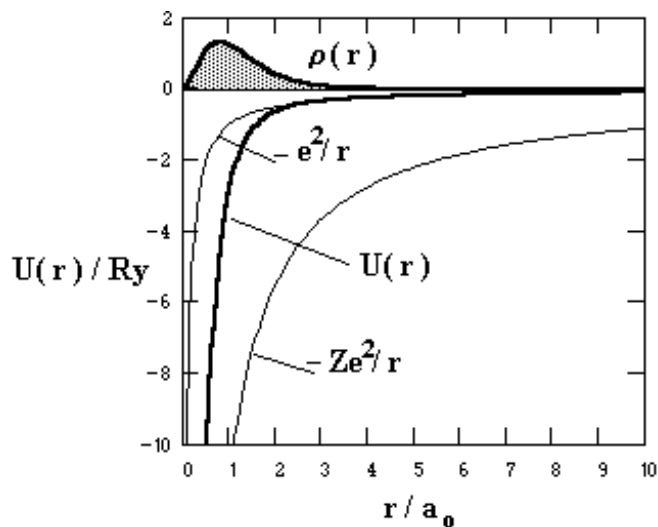


Рис.1. Потенциальная энергия электрона в атоме водорода, валентного электрона в атоме щелочного металла $U(r)$, потенциальная энергия электрона в поле незранированного ядра $-Ze^2/r$ распределение плотности электронов атомного остатка $\rho(r)$.

2. Тонкая структура энергетических уровней.

В формулах (В.1), (В.7) не учитывается влияние спин-орбитального взаимодействия на энергию электрона и, соответственно, на структуру энергетических уровней. Энергия спин-орбитального взаимодействия определяется как

возмущение энергии атома, рассчитанной из уравнения Шредингера [1]. Это возмущение выражается как:

$$V = -(\vec{\mu}_s \vec{H}) , \quad (\text{B.10})$$

где

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{mc} \vec{s} \quad (\text{B.11})$$

$$|\vec{\mu}_s| = 2\mu_0 \sqrt{s(s+1)} = 2\mu_0 s^* \quad (\text{B.12})$$

$$|\vec{s}| = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \hbar s^* \quad (\text{B.13})$$

где $\vec{\mu}_s$, \vec{s} - собственные магнитный и механический моменты электрона, s - спиновое квантовое число.

Для электрона $s = 1/2$. \vec{H} - орбитальное магнитное поле, возникающее в системе координат электрона при его движении со скоростью \vec{v} в электростатическом поле ядра напряженности $\vec{\mathcal{E}}$:

$$\vec{H} = -\frac{1}{c} \left[\vec{\mathcal{E}} \times \vec{v} \right] \quad (\text{B.14})$$

$$\vec{\mathcal{E}} = \frac{1}{e} \frac{\partial U}{\partial r} \vec{r}, \quad (\text{B.15})$$

U – потенциальная энергия электрона в центрально-симметричном поле.

Отсюда

$$\begin{aligned}\vec{H} &= \frac{1}{ec} \frac{\partial U}{\partial r} \frac{1}{r} \left[\vec{r} \times \vec{v} \right] = \frac{1}{emc} \frac{\partial U}{\partial r} \frac{1}{r} \left[\vec{r} \times m\vec{v} \right] = \\ &= \frac{1}{emc} \frac{\partial U}{\partial r} \frac{1}{r} \vec{l}\end{aligned}\quad (\text{B.16})$$

где

$$\vec{l} = \left[\vec{r} \times m\vec{v} \right] \quad (\text{B.17})$$

– орбитальный механический момент импульса электрона.

Согласно правилу квантования моментов

$$\left| \vec{l} \right| = \hbar \sqrt{l(l+1)} = \hbar l^* \quad (\text{B.18})$$

l – орбитальное квантовое число.

С учетом (B.12), (B.16) энергия возмущения

$$\begin{aligned}V &= -(\vec{\mu}_s \vec{H}) = -\frac{1}{emc} \frac{\partial U}{\partial r} \frac{1}{r} (\vec{\mu}_s \vec{l}) = \\ &= \frac{1}{m^2 c^2} \frac{\partial U}{\partial r} \frac{1}{r} (\vec{l} \vec{s}) = \\ &= \frac{1}{m^2 c^2} \frac{\partial U}{\partial r} \frac{1}{r} \left| \vec{l} \right| \cdot \left| \vec{s} \right| \cdot \cos(\angle \vec{l} \vec{s})\end{aligned}\quad (\text{B.19})$$

Подставляя значения $\left| \vec{l} \right|, \left| \vec{s} \right|$ (формулы (В.13), (В.18)) и полученное из теоремы косинусов значение косинуса угла между \vec{l} и \vec{s} [1]

$$\cos(\vec{l} \cdot \vec{s}) = \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2 l^* s^*} \quad (\text{В.20})$$

получим

$$V = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \frac{\partial U}{\partial r} \frac{1}{r} \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2} \quad (\text{В.21})$$

(множитель $1/2$ - "множитель Томаса - Френкеля" появляется вследствие учета ускоренного движения электрона). Здесь $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ - полный момент количества движения электрона.

$$\left| \vec{j} \right| = \hbar \sqrt{j(j+1)} = \hbar j^* \quad (\text{В.22})$$

j - квантовое число полного момента количества движения.

Для одноэлектронного атома

$$j = l \pm 1/2 \quad (\text{В.23})$$

Полученную в (В.21) добавочную энергию спин - орбитального взаимодействия мы можем рассматривать как малое возмущение по сравнению с энергией атома (В.1). Согласно теории возмущений [1], сдвиг уровня энергии, обусловленный возмущением V ,

можно вычислить, усредняя возмущение по волновым функциям Ψ_{nl} невозмущенного состояния. Тогда

$$\Delta E_{ls} = \int_0^{\infty} \Psi_{nl}^* V \Psi_{nl} d\tau \quad \text{или}$$

$$\Delta E_{ls} = \langle V \rangle = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \right\rangle_{nl}. \quad (\text{B.24})$$

В кулоновском поле

$$U = -\frac{Ze^2}{r} \quad (\text{B.25})$$

и

$$\left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \right\rangle_{nl} \sim \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle. \quad (\text{B.26})$$

Потенциал же атома щелочного металла, как было отмечено выше (см.рис.1), на расстояниях порядка радиуса иона, спадает быстрее, нежели кулоновский, и приближается к кулоновскому лишь при больших r . Соответственно

$$\left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \right\rangle_{nl} \sim \left\langle \frac{1}{r^k} \right\rangle_{nl}; \quad k > 3 \quad (\text{B.27})$$

Из (B.24) видно, что, т.к. $j = l \pm 1/2$, энергия спин - орбитального взаимодействия принимает два значения: уровень энергии одноэлектронного атома расщепляется на два подуровня. Расстояние между подуровнями определяется соотношением, аналогичным соотношению для водородоподобного атома [1,2] с

помощью введения поправки внутреннего экранирования a_1 , зависящей от l и n

$$\Delta E_{j_1, j_2} = \frac{\alpha^2 Ry (Z - a_1)^4}{n^3 l (l+1)} \quad (\text{В.28})$$

где $\alpha = e^2/\hbar c$ - постоянная тонкой структуры.

Отличие приведенного соотношения (В.28) от аналогичного для водородоподобного атома состоит во введении поправки внутреннего экранирования a_1 , зависящей от распределения электронной плотности **вблизи ядра** (как $1/r^k$, см. (В.27)).

Постоянная же экранирования a определяет энергию оптического электрона (формула (В.7)) и зависит от распределения **всех** электронов атома в его объеме. Поэтому постоянная a не тождественна постоянной внутреннего экранирования a_1 . Для элементов с $Z > 10$ постоянная внутреннего экранирования a_1 меньше постоянной a (см. табл.2).

Таблица 2

Значения постоянных a и a_1 для атомов щелочных элементов [3]

Z	Элемент	a	a_1
3	Li	1,98	2,02
11	Na	9,58	7,45
19	K	17,24	13,03
37	Rb	34,82	26,95
55	Cs	52,45	40,8

Величина расщепления уровня атома щелочного металла значительно больше, чем у атома водорода

$((Z - a_1) > 1$, у водорода $Z = 1$) и быстро растет с увеличением Z .

Это связано со следующим обстоятельством. Как следует из формулы (В.27), величина расщепления уровня пропорциональна $\langle 1/r^k \rangle$, т.е. определяется областью малых значений r . На малых же расстояниях (внутри атомного остатка) заряд ядра не полностью экранируется электронами внутренних оболочек, поэтому $(Z - a_1) > 1$.

Остановимся более подробно на системе обозначений состояния электрона в атоме. Согласно современной теории атома (что частично видно из изложенного выше) состояние электрона в атоме может быть обозначено набором из четырех квантовых чисел, например:

$$n, l, j, m_j;$$

n - главное квантовое число. Оно определяет в первом, самом грубом, приближении энергию электрона в атоме и принимает целочисленные значения:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

При заданной величине главного квантового числа орбитальное квантовое число l ограничено условием

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1).$$

Состояния одного электрона, отличающиеся величиной орбитального квантового числа, принято, как отмечено выше, обозначать строчными латинскими буквами в соответствии со схемой:

квантовое число l	0, 1, 2, 3....
символ состояния	$s, p, d, f...$

Спиновое квантовое число электрона $s=1/2$ определяет величину собственного момента количества движения электрона, j квантовое число полного момента количества движения электрона. При заданных l и s квантовое число j принимает значения $j=l+s, l+s-1, \dots, |l-s|$, т.е. всего $2s+1$ значение. m_j - магнитное квантовое число. Оно определяет величину проекции полного момента количества движения электрона на выделенное направление (например, направление магнитного поля). При заданном j оно принимает значения $m_j = j, j-1, \dots, -j$, т.е. всего $2j+1$ значений. Если внешних полей нет, то, несмотря на то, что состояние движения электрона в атоме характеризуется **четырьмя** квантовыми числами, энергия валентного электрона в атоме с одним оптическим электроном определяется **тремя** квантовыми числами квантовыми числами n, l, j (внешнего поля нет и нет зависимости от ориентации момента, т.е. от m_j см. (В.24)). Заметим, что энергия водородоподобного атома зависит только от двух квантовых чисел: n и j (см. [1]).

Для обозначения состояния электрона в атоме применяется специальная символика, т.е. определенная форма записи заданного набора квантовых чисел. Записывается заглавная латинская буква, соответствующая орбитальному квантовому числу, внизу справа от этой буквы - значение квантового числа j , слева вверху - значение $2s+1$ (так называемая мультиплетность, s спиновое квантовое число). Перед латинской буквой пишется

значение главного квантового числа n . Основное состояние оптического электрона в атоме щелочного элемента записывается как $n^2S_{1/2}$, что соответствует $L=0, J=1/2, S=1/2, n=2$ для **Li**, $n=3$ для **Na** и т.д.

При оптических переходах из одного состояния в другое должны выполняться правила отбора. Эти правила (в дипольном приближении, см. [2]) гласят:

Δn - произвольно

$\Delta l = \pm 1$

$\Delta m_s = 0$

$\Delta j = 0, \pm 1$.

Т.к. щелочные атомы лишь условно являются одноэлектронными, то квантовые числа валентного электрона, хотя и совпадают с квантовыми числами одного электрона, но обычно изображаются большими буквами.

Для одноэлектронных атомов, уровни энергии которых всегда дублетны, используется также символика, где пишется строчная латинская буква, соответствующая орбитальному квантовому числу, а справа внизу - значение j . Например: $s_{1/2}, p_{1/2}, p_{3/2}$ и т.д.

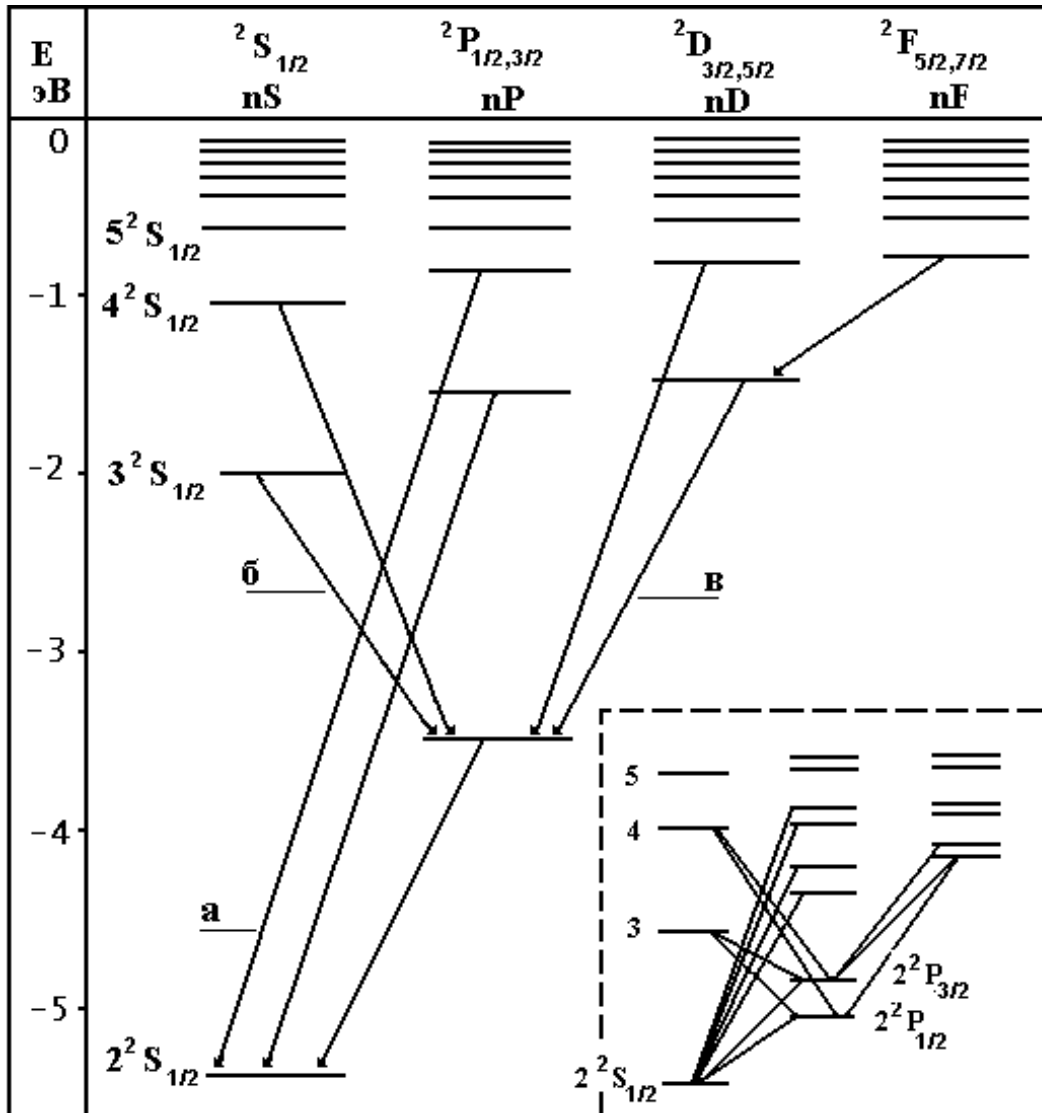


Рис.2 Спектр атома лития: а-главная серия; б-резкая серия; в-диффузная серия.

На основании (В.1), в согласии с последними замечаниями, можно графически представить энергетический спектр щелочного элемента, как это показано на рис.2.

Если атом (например, лития) находится в основном состоянии ($2s$), то при возбуждении, согласно правилам отбора, возможны переходы только в p - состояния и, тем самым, появление главной

серии ($2s \rightarrow np$, $n=2, 3, 4, \dots$). Но p - уровни - дублеты, поэтому главная серия будет дублетной (рис.2).

Если атом **Li** находится в $2p$ состоянии, то возможны переходы в s и d состояния. При этом в согласии с правилами отбора возникнут дублетные линии резкой серии ($2p \rightarrow ns$, $n=3, 4, \dots$), а также линии диффузной серии ($2p \rightarrow nd$, $n=3, 4, \dots$), состоящие из трех компонент (сложный дублет). Резкая и диффузная серии наблюдаются, как правило, в спектрах испускания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпольский Э.В. Атомная физика. -М.: Наука, 1984, т. II.
2. Гольдин Л.Л., Новикова Г.И. Введение в квантовую физику. -М.: Наука, 1988, гл. VI.
3. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.; Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1962.
4. Матвеев А.Н. Атомная физика. -М.: Высшая школа, 1989.