

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.

Сходство отдельных серий щелочных металлов с водородной серией Бальмера заставляет предположить, что спектры щелочных металлов испускаются при переходе самого внешнего, так называемого валентного, электрона с орбиты на орбиту. Внешний электрон движется в поле ядра и остальных электронов или, как принято говорить, в поле атомного остова. На больших расстояниях это поле в достаточной мере походит на поле точечного заряда (рис. 1).

Отсюда, как впервые указал Л.С. Рождественский, далекие орбиты в щелочных атомах должны походить на водородные. При переходе с одной из далеких орбит на другую, тоже далекую, испускаются линии, длины волн которых лишь весьма мало отличаются от длин волн соответствующих линий водорода.



Рис. 1. Представление атома щелочного металла

Чем ближе подходит электронная орбита к атомному остову, тем больше она искажена по сравнению с водородной. Но если поле атома обладает шаровой симметрией, то орбиты остаются плоскими и должны по-прежнему удовлетворять двум квантовым условиям:

$$\oint P_\phi d\phi = n_\phi h$$

$$\oint P_r dr = n_r h .$$

Д. С. Рождественский, сравнивая термы щелочных металлов с термами водорода, установил, что число возможных орбит у щелочных металлов с разными азимутальными числами, т.е. имеющих разную геометрическую форму, равно $n - 1$. Эти орбиты в различной степени возмущены и, следовательно, заметно отличаются друг от друга энергией, в то время как у водорода все орбиты с одинаковыми n имеют одинаковую энергию (при пренебрежении зависимостью массы от скорости).

Если энергия водородного атома, соответствующая различным орбитальным движениям электрона, выражается приближенной формулой:

$$W_n = - \frac{Rhc}{n^2} \quad (1)$$

где n – главное квантовое число, то энергия сложного атома выражается формулой Ридберга:

$$W_n = - \frac{Rhc}{(n - \alpha_e)^2} \quad (2)$$

где α_e – поправка, зависящая от азимутального квантового числа. Величина $n^* = (n - \alpha_e)$ называется *эффективным квантовым числом*. α_e тем больше, чем ближе к атомному остову подходит электронная орбита. В простейших случаях влияние остальных электронов на валентный электрон можно учесть.

Рассмотрим следующую модель атома. Все электроны, кроме самого внешнего (валентного), движутся вокруг ядра по симметрично расположенным орбитам, так что в среднем их можно заменить отрицательным зарядом, равномерно распределенном на некоторой проведенной около ядра как центра сферы с радиусом ρ (или на нескольких

орбитах с радиусами ρ_1, ρ_2). В этом случае вне атомного остова поле чисто кулоновское, однако под влиянием внешнего электрона атомный остов поляризуется: внешний электрон отталкивает от себя отрицательно заряженную сферу и притягивает к себе положительно заряженное ядро, которое сместится относительно центра сферы.

Таким образом, поле атомного остова будет подобно полю диполя, а не точечного заряда. Соответствующий расчет показывает, что в этом случае возмущение носит следующий характер: орбита превращается из кеплерова эллипса в эллипс, совершающий плоскую прецессию с угловой скоростью σ (азимутального квантового числа n_ϕ). Это возмущение подобно возмущению, вызванному зависимостью массы от

скорости $m_s = m_0 \sqrt{1 - v^2/c^2}$, но значительно больше. Наличие прецессии, зависящей от квантового числа l , ведет к тому, что и энергия будет зависеть от l . Число возможных орбит в атоме щелочных металлов то же, что и в атоме водорода, но у щелочных металлов орбиты с одинаковым квантовым числом n и различными азимутальными числами l энергетически заметно отличаются друг от друга.

На эмпирически установленной схеме щелочных металлов видно, что существует несколько термов, характеризуемых одним и тем же целым числом, например, термы 4S, 4P, 4D, 4F.

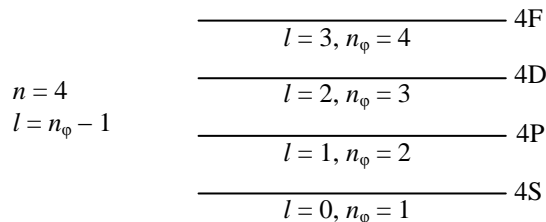


Рис. 2. Схема термов атомов щелочных металлов

На основании сказанного выше ясно, что эти термы могут отвечать электронным орбитам с одним и тем же квантовым числом n , но с различными побочными квантовыми числами l . Будем обозначать электронные орбиты, соответствующие термам **nS**, **nP**, **nD**, **nF**, теми же символами, но малыми буквами **ns**, **np**, **nd**, **nf**. Рождественский показал, что орбита **ns** соответствует $l = 0$, орбита **np** — $l = 1$ и т.д. Отсюда мы получаем схему возможных орбит в щелочном металле (схема 1).

Схема 1. Возможные орбитали в щелочном металле.

	S	P	D	F
l	0	1	2	3
n				
1	1s	-	-	-
2	2s	2p	-	-
3	3s	3p	3d	-
4	4s	4p	4d	4f

Такая же схема, но с большими буквами вместо малых, представит число возможных термов.

В случае плоской прецессии по принципу соответствия возможны только такие переходы между орбитами, при которых n_ϕ (или l) меняется на 1.

Правило отбора объясняет тот факт, что термы **nS** комбинируют лишь с термами **nP**, термы **nP** — лишь с термами **nS** и **nD** и т.д. Этим комбинациям соответствует изменение побочного квантового числа на ± 1 , все прочие комбинации "запрещены".

Предположение, что все точки орбиты валентного электрона лежат достаточно далеко от атомного остова, справедливо только в случае больших n и l , когда орбита имеет не только полуось значительных размеров, но и представляет собой круг или эллипс мало вытянутый.

При малых значениях l , даже если n велико, перигелий может подходить весьма близко к атомному остову, что вызывает сильное возмущение всей орбиты. В ряде орбит с одним и тем же квантовым числом, например, **3s**, **3p**, **3d**, орбита **3d** представляет собой круг, а орбита **3s** – наиболее вытянутый эллипс. В соответствии с этим орбита **3s** наиболее возмущена, а орбита **3d** наименее возмущена электронами, входящими в состав атомного остова. Отсюда следует, что в ряде термов **3S**, **3P**, **3D** щелочного металла эффективное квантовое число n^* наименее отличается от значения $n = 3$ для терма **3D** и наиболее – для терма **3S**.

Сильно вытянутая орбита в части, близкой перигелию, может попасть внутрь атомного остова. Орбиты такого типа называются *проникающими*.

Предположим, что часть электронов, входящих в состав атомного остова, можно в среднем заменить поверхностным отрицательным зарядом, расположенным на сфере радиуса ρ . Предположим также, что остальные электроны атомного остова располагаются настолько тесно к ядру, что их можно рассматривать вместе с ядром, как точечный заряд $+Z_1e$, расположенный в центре сферы радиуса ρ . Тогда, отвлекаясь от поляризации атомного остова внешним электроном, можно заключить: при $r > \rho$

внешний электрон движется под влиянием большей силы $-\frac{e^2 Z_1}{r^2}$. Части орбиты и вне, и внутри сферы представляют собой части эллипсов, однако с различными полуосями, ввиду различия зарядов $+e$ и Z_1e (внутренний эллипс имеет значительно большую кривизну, чем внешний). Вся орбита состоит из двух петель – внешней и внутренней.

Так как при движении по внутренней части петли электроны находятся под влиянием большей кулоновской силы, чем при движении вне атомного остова, то энергетический уровень, соответствующий проникающей орбите, будет глубже, чем уровень, соответствующий орбите, которая всеми своими частями лежит вне атомного остова. Энергию возмущенной орбиты (проникающей) обозначим через W' и положим

ее равной $W' = -\frac{Rhc}{(n^*)^2}$, где n^* – эффективное квантовое число.

По сказанному $W' < W$, откуда следует, что $n^* < n$. Так как W' может быть много меньше W , то и эффективное квантовое число проникающей орбиты может быть значительно меньше главного квантового числа n , истинного.

Теперь мы можем уточнить схему уровней щелочного металла. Стационарные состояния щелочных металлов определяются движением лишь одного самого внешнего электрона. Орбиты этого внешнего электрона мы условились обозначать символами **ns**, **np**, **nd**, **nf**; где n – главное квантовое число, а буквам **s**, **p**, **d**, **f** соответствует орбитальные квантовые числа $l = 0, 1, 2, \dots$

Орбитам соответствуют термы, которые мы обозначим **nS**, **nP**, **nD**, **nF**. Каждому главному квантовому числу n соответствует n различных уровней со значениями орбитального квантового числа $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$. Так главному квантовому числу $n = 2$ соответствуют два терма **2S**, **2P**; главному квантовому числу $n = 1$ соответствует лишь один терм **1S**; главному квантовому числу $n = 3$ соответствуют три терма **3S**, **3P**, **3D** и т.д. Переходы возможны между теми уровнями, для которых $\Delta l = \pm 1$.

СХЕМА УРОВНЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.

Выше мы отмечали, что оптические спектры щелочных металлов определяются поведением валентного, или оптического, электрона. В атоме Li такой электрон находится в невозбужденном состоянии на орбите **2S**, в атоме Na – на орбите **3S**, в атоме K – на орбите **4S**, в атоме Rb – на орбите **5S**, в атоме Fr – на орбите **7S**. Поэтому схема энергетических уровней для каждого из них начинается с соответствующего энергетического уровня

Li – **2S**

Na – **3S**

K – **4S** и т.д.

Все более низкоэнергетические уровни будут полностью заполнены электронами.

$$\text{Значение энергии } n\text{l-го уровня } W_{nl} = W_{nl} = - \frac{Rhc}{(n - \alpha_l)^2} .$$

$$\text{Терм для щелочного металла принято обозначать } T_{nl} = \frac{R}{(n - \alpha_l)^2} \sim n\text{l} .$$

$$\text{Если } l = 0 , \text{ терм будет } T_{ns} = \frac{R}{(n - \alpha_s)^2} \sim n\text{S} .$$

$$\text{Если } l = 1 , \text{ терм будет } T_{np} = \frac{R}{(n - \alpha_p)^2} \sim n\text{P} , \text{ и т.д.}$$

Схема термов для атома Li, например, может быть представлена следующим образом: рис. 3.

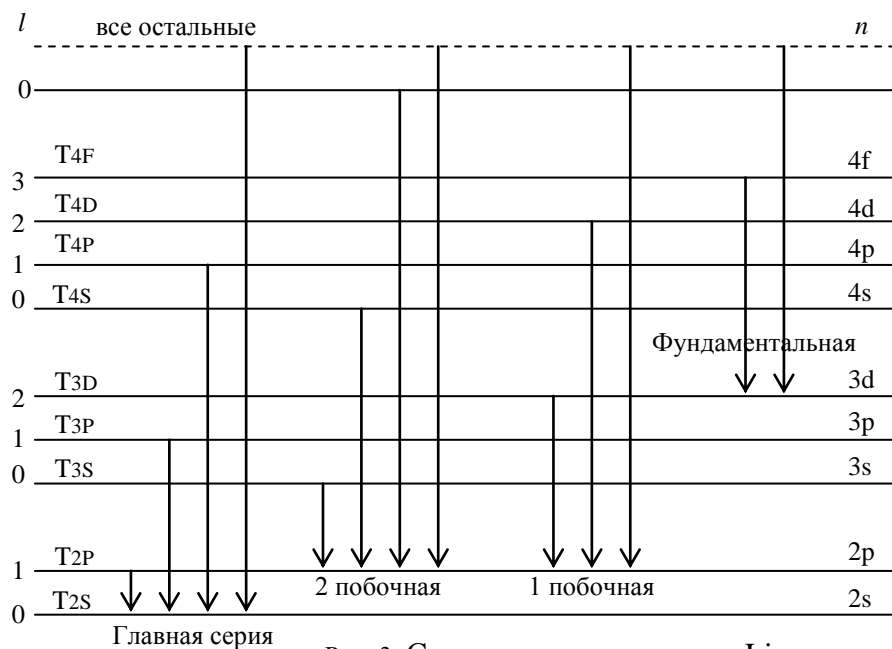


Рис. 3. Схема термов для атома Li.

Согласно правилу отбора $\Delta l = \pm 1$, показаны возможные переходы.

Спектральные серии щелочных металлов разделяются на 4 группы.

1. Главная серия, соответствующая переходу электрона на основной уровень **nS** со всех вышележащих **p**-уровней, длины волн которой определяются по формуле

$$1/\lambda = T_{ks} - T_{np}$$

(для атома Li, например, будет $1/\lambda = T_{2s} - T_{np}$, где $n = 2, 3, 4, \dots$)

2. Резкая серия, (или 2 побочная), соответствующая переходу электрона на более глубокий уровень **p** с расположенных выше **s**-уровней. Для атома Li серийная формула будет иметь вид:

$$1/\lambda = T_{2p} - T_{ns}, n = 3, 4, 5 \dots$$

3. Диффузная серия (или 1 побочная) будет соответствовать возможным переходам на тот же уровень **p**, но со всех вышележащих уровней **d**, и длины волн соответственно определяются так:

$$1/\lambda = T_{2p} - T_{nd}, \text{ где } n = 3, 4, 5 \dots \text{ для Li}$$

или

$$1/\lambda = T_{3p} - T_{nd}, \text{ где } n = 3, 4, 5, \dots \text{ для Na}$$

4. Наконец, фундаментальная серия (или серия Бергмана) соответствует переходам электронов на **d**-уровни со всех уровней **f**

$$1/\lambda = T_{3d} - T_{nf}, \text{ где } n = 4, 5, 6 \dots \text{ для Na.}$$

При построении схемы термов (энергетических уровней) следует помнить, что возможно и не идеальное расположение термов, как это изображено на рис. 2. Для проникающих орбит значение терма **nS** оказывается меньше, чем для вытянутых эллипсов или круговых $(n - 1)$ **d** и **f** орбит. Например, энергетический уровень **4S** натрия более глубокий, чем уровень, соответствующий **3D**-состоянию.

ДУБЛЕТНАЯ СТРУКТУРА В СПЕКТРАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.

Чрезвычайная плодотворность идей Бора несомненна. Понятие о стационарных уровнях и правило частот принадлежит основным представлениям современной физики. Тем не менее, дальнейшее развитие теории Бора встречает существенные трудности, которые носят принципиальный характер.

Серьезные затруднения теория Бора испытывает при попытках объяснить дублетную структуру спектров щелочных металлов и более сложный, так называемый мультиплетный характер спектров остальных элементов.

Если принять, что поле атомного остова щелочных металлов обладает шаровой симметрией, то число стационарных орбит валентного электрона будет то же, что и у водорода, чего недостаточно, чтобы объяснить дублетный характер линий. Делались попытки объяснить это сложное строение гипотезой, что атомные остовы не обладают шаровой симметрией. Однако симметричный характер атомных остовов в щелочных металлах подтверждается рядом разных соображений. Щелочной металл, лишенный одного электрона, подобен инертному газу – это следует из полного сходства спектров ионов щелочных металлов со спектрами соответствующих инертных газов. Физико-химические свойства инертных газов с несомненностью указывают на исключительную симметрию их электронной оболочки, не имеющей электрического и магнитного момента, отличных от нуля.

Д. С. Рождественский высказал гипотезу, что спектральные дублеты и триплеты возникают в результате расщеплений уровней валентного электрона под влиянием магнитного поля, образованного остальными электронами. Природа спектральных дублетов и триплетов носит действительно магнитный характер, но предположение Рождественского, что магнитное воздействие на валентный электрон вызвано лишь внутренними электронами, не согласуется с симметрией атомного остова щелочных металлов.

Не меньшее затруднение возникает при попытках объяснить экспериментальные данные о магнитных моментах атомов. Для многих атомов они не являются целыми кратными от магнетона Бора. Однако простое обобщение теории Бора на атомы с

несколькими электронами требует, чтобы их магнитные моменты были также целыми кратными от магнетона Бора.

Трудности, связанные с магнитными аномалиями атомов, удалось в некоторой степени устранить на основании гипотезы, впервые высказанной Уленбеком и Гаутсмитом, о наличии у электронов собственных механического и магнитного моментов. По указанной гипотезе каждый электрон наряду с зарядом e и массой m_0 обладает постоянным механическим моментом количества движения P_s , проекция которого на направление орбитального магнитного момента численно равна $\frac{1}{2}\hbar$, и постоянным магнитным моментом μ_0 , равным одному магнетону Бора.

Наличие у электрона механического момента количества движения и связанного с ним магнитного момента можно объяснить модальным представлением о постоянном вращении электрона вокруг собственной оси ("вращающийся электрон"). Поэтому собственный момент электрона и назван "спином" (от английского слова spin – вертено).

Итак, дублетный характер линий щелочных металлов может быть объяснен, если предположить, что все термы этих элементов двойные за исключением **S**. Такое расщепление термов вытекает из гипотезы о наличии у электрона спинового момента. В атомах щелочных металлов из-за того, что орбита валентного электрона возмущена в поле атомного остова, каждой паре квантовых чисел n и l соответствует определенный энергетический уровень. Принимая гипотезу о собственном моменте электрона, необходимо учесть возможные ориентации механического момента электрона P_s относительно орбитального момента P_l . Так как электрон наряду с механическим моментом P_s обладает связанным с ним магнитным моментом μ_0 , то при его движении в электрическом поле атомного остова возникает добавочная энергия $\Delta W'$, зависящая от ориентации момента P_s . По гипотезе Уленбека и Гаутсмита собственный момент может ориентироваться относительно орбитального момента P_l

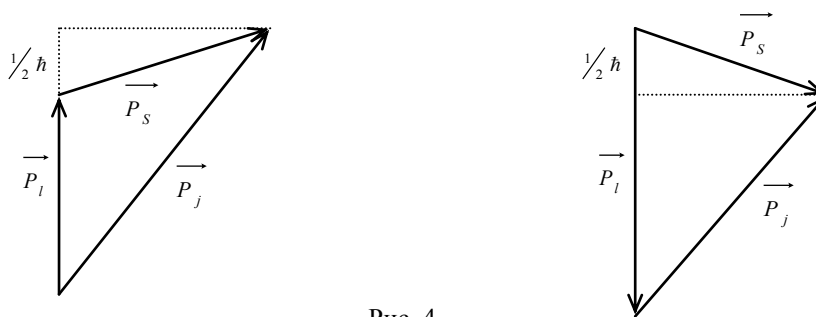


Рис. 4.

только двумя способами. Этим двум способам соответствует два значения добавочной энергии и, следовательно, расщепление каждого терма на два. Для соответствия с опытными данными необходимо допустить, что двойными являются лишь термы **P**, **D**, **F**, в то время как термы **S** остаются постоянно простыми.

Результирующий механический момент P_j можно найти как геометрическую сумму орбитального и спинового моментов P_l и P_s (рис. 3).

Квантовое число j есть сумма побочного l и спинового s ,

$$j = l + s \text{ или } j = l \pm \frac{1}{2}.$$

Т.о. состояние движения электрона в атоме может быть охарактеризовано следующими четырьмя квантовыми числами:

- 1) главное квантовое число n , принимающее значения 1, 2, ...
- 2) побочное квантовое число l , принимающее при данном n значения 0, 1, 2, ..., $(n - 1)$.

3) магнитное квантовое число m_l , определяющее число возможных ориентаций момента P_l относительно преимущественного направления.

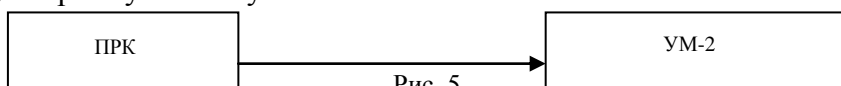
4) внутреннее квантовое число j , принимающее значения $l + s$ или $l \pm \frac{1}{2}$.

В атоме щелочного металла, благодаря симметрии его остова по отношению к валентному электрону нет преимущественного направления, поэтому при рассмотрении соответствия движения валентного электрона щелочного металла достаточно пользоваться тремя квантовыми числами n, l, j .

Возможные переходы должны удовлетворять правилу отбора: $\Delta l = \pm 1$,
 $\Delta j = 0, \pm 1$.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.

1) Собрать установку по схеме:



На рисунке ПРК – ртутная лампа, УМ-2 – монохроматор.

2) Произвести градуировку монохроматора.

Включить ртутную лампу и добиться четкой видимости спектральных линий (длины волн спектральных линий ртути указаны в таблице 1). Установить барабан в крайнее положение. Затем, медленно вращая его, следить за перемещением в поле зрения спектра и, когда первая красная линия совпадет с вершиной призмы сравнения, записать длину волны этой линии и соответствующий отсчет по барабану. Вращать барабан до совмещения вершины призмы сравнения со следующей линией и произвести аналогичную запись и т.д., пока не будет пройден весь спектр. Построить градуировочный график монохроматора. Результаты можно оформить в виде таблицы 1.

Таблица 1.

<i>Окраска линии спектра ртути</i>	<i>Длина волны, нм</i>	<i>Отсчет по барабану монохроматора, °</i>
красная 1	690,6	
красная 2	623,4	
красно-оранжевая 1	612,4	
красно-оранжевая 2	607,3	
желтая 1	579,0	
желтая 2	576,9	
светло-зеленая	546,1	
сине-зеленая	491,6	
синяя 1	435,8	
синяя 2	434,7	
синяя 3	433,9	
фиолетовая 1	407,8	
фиолетовая 2	404,7	

3) Сменить в установке ртутную лампу на натриевую.

4) Произвести отсчет по шкале барабана монохроматора 15-20 линий спектра натрия.

5) По ранее построенному графику определить длины волн натрия ("экспериментальное значение").

6) Используя таблицы линий натрия, определить, каким переходам и какой серии принадлежат линии. Результат занести в таблицу 2.

Таблица 2.

<i>Номер линии</i>	<i>Отсчет по барабану монохроматора</i>	<i>Экспериментальное значение длины волны</i>	<i>Табличное значение длины волны</i>	<i>Какому переходу соответствует</i>	<i>Серия</i>
1					
2					
...					
20					
...					

7) Построить схему термов натрия, указать на ней переходы, определенные экспериментально.

ЛИНИИ НАТРИЯ

(В основном приведены линии видимой области 300-800 нм).

ГЛАВНАЯ СЕРИЯ.

n	$3s^2 S_{1/2} - np^2 P_{3/2}$	$3s^2 S_{1/2} - np^2 P_{1/2}$
	$\lambda, \text{Å}$	$\lambda, \text{Å}$
3	5889,963	5895,93
4	3302,94	3302,94

2 ПОБОЧНАЯ СЕРИЯ.

n	$3p^2 P_{3/2} - ns^2 S_{1/2}$	$3p^2 P_{1/2} - ns^2 S_{1/2}$
	$\lambda, \text{Å}$	$\lambda, \text{Å}$
5	6161,15	6154,62
6	5153,72	5149,72
7	4752,19	4748,36
8	4546,03	4542,75
9	4423,7	4420,2
10	4343,7	

1 ПОБОЧНАЯ СЕРИЯ.

n	$3p^2 P_{3/2} - nd^2 D_{3/2, 5/2}^*$	$3p^2 P_{1/2} - nd^2 D_{3/2}$
	$\lambda, \text{Å}$	$\lambda, \text{Å}$
3	8196,1	8184,5
4	5688,26	5692,90
5	4983,53	4979,3
6	4669,4	4665,2
7	4500,0	4494
8	4393,7	4390,7

* Термы $nd^2 D_{3/2, 5/2}$ остаются неразрешёнными.

КОМБИНАЦИОННАЯ СЕРИЯ

$3s^2 S - 3d^2 D$
3427,1 Å

СЕРИЯ БЕРГМАНА

(фундаментальная)

n	$3d^2 D_{3/2, 5/2} - nf^2 F_{5/2, 7/2}$
	$\lambda, \text{Å}$
4	18459,50
5	12677,60