

## Оптические спектры атомов

Частоты спектральных линий атома водорода выражаются обобщенной формулой Бальмера:

$$\omega = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (1)$$

$m$  – значение главного квантового числа после электрона,  $n$  – до него.

Выделяют несколько серий спектральных линий водорода:

Лаймана –  $np \rightarrow 1s$ ,  $n = 2, 3, \dots$

Бальмера –  $np \rightarrow 2s$ ,  $ns \rightarrow 2p$ ,  $nd \rightarrow 2p$   $n = 3, 4, \dots$

Пашена –  $nf \rightarrow 3d$ ,  $n = 4, 5, \dots$

Брэкета –  $ng \rightarrow 4f$ ,  $n = 5, 6, \dots$

Частоты спектральных линий щелочных металлов выражаются похожей формулой:

$$\omega = R\left(\frac{1}{(m + \alpha_{l_2})^2} - \frac{1}{(n + \alpha_{l_1})^2}\right) \quad (2)$$

$\alpha_l$  – соответствующая орбитальному квантовому числу т.н. поправка Ридберга.

Выделяют серии спектральных линий щелочных металлов:

Резкая –  $nS \rightarrow 3P$   $n = 4, 5, \dots$

Главная –  $nP \rightarrow 3S$   $n = 3, 4, \dots$

Диффузная –  $nD \rightarrow 3P$   $n = 3, 4, \dots$

Основная –  $nF \rightarrow 3D$   $n = 4, 5, \dots$

Взаимодействие спинового и орбитального моментов электрона обладает энергией. Поэтому некоторые уровни (термы) расщепляются. Полный момент импульса  $j$  электрона равен:

$$M_j = h\sqrt{j(j+1)}, \quad j = l + s, \quad j = |l - s| \quad (3)$$

Таким образом, в атомах водорода, где электрон один, а также в атомах щелочных металлов, где спектры определяются только переходами валентного электрона, все уровни с  $l \neq s$  расщепляются на два подуровня.

В многоэлектронных атомах механические моменты электронов могут складываться в результирующий момент  $M_J$  двумя способами.

1) LS-связь: моменты одного типа (орбитальные или спиновые) взаимодействуют сильнее с моментами своего типа, складываясь, соответственно в  $M_L$  и  $M_S$ , которые образуют полный момент атома  $M_J$ .

2) jj-связь: пары моментов разных типов взаимодействуют сильнее, чем моменты одного типа, образуя  $M_j$ , которые складываются в  $M_J$ .

При LS-связи возможные значения  $J$  равны:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (4)$$

Полные магнитные моменты атома связаны с  $L$ ,  $S$  и  $J$  соотношениями:

$$\mu_L = -\mu_B \sqrt{L(L+1)} \quad (5)$$

$$\mu_S = -2\mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad (6)$$

$$\mu_J = -\mu_B g \sqrt{J(J+1)} \quad (7)$$

$$\mu_{Jz} = -\mu_B g m_J \quad (m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J) \quad (8)$$

Здесь  $g$  – т.н. фактор Ланде:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (9)$$

При помещении атомов вещества в магнитное поле наблюдается т.н. эффект Зеемана, выражающийся в расщеплении энергетических уровней.

Атом в магнитном поле приобретает дополнительную энергию:

$$\Delta E = -\mu_{J_B} B = \mu_B g B m_J \quad (m_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J) \quad (10)$$

При переходе между зеемановскими подуровнями действует правило отбора:

$$\Delta m_J = 0, 1 \quad (11)$$

Однако, при сильном магнитном поле связь между  $M_L$  и  $M_S$  разрывается, и они проецируются на направление поля независимо друг от друга:

$$\Delta E = \mu_B B m_L + 2\mu_B B m_S = \mu_B B (m_L + 2m_S) \quad (12)$$

В этом случае для переходов имеют место правила отбора:

$$\Delta m_L = 0, \Delta m_S = 0 \quad (13)$$