

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:

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

α_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:

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