

В. С. Бурмасов, О. И. Мешков

Изучение структуры спектров щелочных металлов

Оборудование: натриевая и люминесцентная лампы, монохроматор МДР-41, монохроматор ИСП-51, телекамера, ТВ-монитор, фотоумножитель ФЭУ-100, аналого-цифровой преобразователь, персональный компьютер.

Цель работы: исследование оптического спектра *Na*. Изучение серийных закономерностей в спектре и дублетной структуры линий; определение эффективного заряда ядра *Na*.

Введение

Процессы излучения и поглощения света средой атомных и молекулярных частиц обусловлены переходами между их дискретными состояниями. Дискретность уровней частиц приводит к тому, что излучение и поглощение состоит из набора дискретных компонент, называемых *спектральными линиями* для атомов или *полосами* для молекул, а их совокупность - *спектром излучения*. Для каждого элемента имеется вполне определенный излучаемый им линейчатый или полосатый спектр, т. е. по спектру можно определить элемент, которому он принадлежит. Распределение линий в спектрах и их интенсивности подчиняются определенным закономерностям. Систематическое изучение таких закономерностей и объяснение их физической сути стало в свое время определяющим в становлении квантовой теории строения атома.

Квантовая теория атома объяснила накопленные до этого эмпирические закономерности атомных спектров. Так, были объяснены серийные закономерности спектров атома водорода (формула Бальмера, *Balmer J. Ann. d. Phys. und Chemie.* **25**, 80, 1885) и атомов щелочных металлов (формула Ридберга, *Rydberg R. Compt. Rend.* **110**, 394, 1890; *Wied. Ann.* 50, 625, 1893; *Astrophys. J.* 4, 91, 1896). Изучение спектра гелия позволило определить фундаментальный закон - *принцип Паули* (*Pauli W. Zs. f. Phys.* 31, 765, 1925), Впоследствии было показано (П. Дирак, 1926), что принцип запрета Паули является следствием антисимметричности волновой функции системы относительно перестановок электронов. Исследование дублетной структуры спектров щелочных металлов привело Уленбека и Гаудсмита к открытию *спина* электрона (*Goudsmit S, Uhlenbeck G, Naturwiss.* **13**, 953, 1925; *Nature.* **117**, 264, 1924). Отметим также, что тщательное исследование спектра водорода стало ключевым моментом еще для одного раздела физики – квантовой электродинамики.

Уровни энергии простейшего атома, водорода, были определены аналитически из решения нерелятивистского уравнения Шредингера. Однако уже для атома с двумя электронами (гелий) определить подобным образом структуру уровней не удастся, поскольку межэлектронное кулоновское и обменное взаимодействия, не являясь центрально симметричными, существенно усложняют решение уравнения Шредингера. В связи с чем, для многоэлектронных атомов широко используются различные приближенные методы.

Чрезвычайно плодотворным оказался метод *самосогласованного поля* (метод Хартри-Фока, [1]), в котором межэлектронные взаимодействия заменяются эффективным центрально-симметричным

потенциалом. Таким образом, задача сводится к определению энергии каждого из теперь уже «невзаимодействующих» электронов с некоторым эффективным потенциалом, в который включен потенциал ядра. Такое приближение позволяет определить электронное состояние сложного (многоэлектронного) атома, которое, как известно, записывается в виде его электронной конфигурации. В таком приближении остаются неучтенное так называемое *остаточное взаимодействие* [1] (часть кулоновского взаимодействия, зависящая от взаимного расположения электронов при их «движении по орбитам» и не сводящегося к центрально-симметричному самосогласованному полю); а также магнитное взаимодействие (называемое *спин-орбитальным*), приводящее к *дублетному* (тонкому) расщеплению спектральных линий.

Атомы щелочных металлов, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций) и сходные с ними ионы, отличаются тем, что они имеют всего один электрон на внешней незаполненной оболочке. Поскольку орбитальный и спиновый моменты заполненных внутренних оболочек равны нулю, то энергетические состояния и химическая активность таких атомов (вплоть до энергии ионизации) определяется внешним электроном, называемым *оптическим* или *валентным*.

Электроны внутренних оболочек совместно с ядром образуют так называемой *остов* или *атомный остаток*. Внешний электрон располагается на значительном расстоянии от атомного остатка, что позволяет рассматривать его как водородоподобный электрон. Замечательно, что для таких электронов с достаточно хорошим приближением можно найти аналитическое решение уравнения Шредингера [2], не прибегая к сравнительно сложным вычислениям самосогласованного поля.

В настоящей работе требуется по измеренному спектру атома натрия определить эффективный заряд атомного остова и постоянной экранирования атома натрия двумя способами: по серийным закономерностям и по дублетному расщеплению спектральных линий, обусловленному спин-орбитальным взаимодействием.

Эффективное квантовое число, квантовый дефект

Решение уравнения Шредингера для атомов щелочных элементов и сходных с ними ионов

Атомный остов представляет собой систему зарядов, потенциал которой можно представить в виде разложения по степеням $1/r$ [3]. Ограничившись вторым членом разложения, получим зависимость для потенциальной энергии внешнего электрона $U(r)$

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} - C \frac{Ze^2}{r^2}, \quad (1)$$

где e - заряд электрона, r - радиус, Z - целое число, учитывающее заряд остова в единицах заряда электрона, C - константа разложения. Подставив выражение для потенциала (1) в стационарное уравнение Шредингера

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(W - U)\psi = 0 \quad (2)$$

(Δ - оператор Лапласа, ψ - волновая функция, W - полная (кинетич.+ потенц. энергия электрона) и решив его [2, стр. 132], найдем выражение для стационарных значений уровней энергии атомов щелочных металлов

$$W_{nl} = -\frac{RhcZ^2}{(n - \Delta_l)^2}, \quad (3)$$

где h - постоянная Планка ($\hbar = h/2\pi$), c - скорость света, n - главное квантовое число, R - постоянная Ридберга, равная

$$R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c(1 + m/M)}, \quad (4)$$

где m, M - масса электрона и ядра.

Постоянная Δ_l , равная

$$\Delta_l = C \frac{me^2 Z}{\hbar^2 (\ell + \frac{1}{2})}, \quad (5)$$

называется *квантовым дефектом* или *поправкой Ридберга*. Отметим, что закономерное изменение энергии (3) в зависимости от n , при заданном ℓ были найдены эмпирически Ридбергом еще до появления теории Бора.

Величина квантового дефекта для атомов щелочных металлов

С увеличением Z щелочного металла возрастает главное квантовое число n **основного состояния** и его величина дефекта Δ (табл. 1). Кроме того, для данного элемента и данного ℓ квантовый дефект Δ практически не зависит от n . Так, например, квантовый дефект для s -состояний атома натрия равен $3s - 1,37$; $4s - 1,36$; $5s - 1,35$.

Таблица 1

Квантовые дефекты основного состояния атомов щелочных металлов [2]

Элемент	n	Δ
Li	2	0,41
Na	3	1,37
K	4	2,23
Rb	5	3,20
Cs	6	4,13

Напомним, что для водородоподобных (одноэлектронных) атомов стационарные уровни энергии определяются формулой Бора

$$W_n = -\frac{RhcZ^2}{n^2}. \quad (6)$$

Видно, что в отличие от водорода ($Z = 1$) уровни энергии атомов щелочных металлов зависят от орбитального квантового числа ℓ . Следовательно, снимается характерное для водорода кулоновское или случайное вырождение.

Зависимость энергии от ℓ

На рис. 1 дано сравнение уровней энергии валентного электрона атомов щелочных металлов с уровнями атома водорода. Видно, что s - и p -электроны связаны в атомах всех щелочных элементов значительно прочнее, чем в атоме водорода. Для d -электронов этот эффект проявляется лишь для калия, рубидия и цезия, а f -электроны во всех случаях связаны практически так же, как и в атоме водорода, следовательно, их состояния являются *водородоподобными*.

Такая зависимость объясняется различиями электронной плотности для электронов с различными ℓ . Распределение электронной плотности (плотности электронного облака определяется квадратом волновой функции $\rho = e\psi\psi^*$, в частности, распределение по радиусу — радиальной волновой функцией $R_{n\ell}$ соотношением $D_{n\ell}(r) = \rho_{n\ell}(r)r^2 = R_{n\ell}^2 r^2$. Известно [4], что при уменьшении ℓ в $R_{n\ell}$ появляются максимумы, располагающиеся ближе к ядру, соответственно ведет себя и распределение плотности.

Проникающие и непроникающие волновые функции (орбитали)

В случае одноэлектронного атома это не сказывается на значении энергии, так как поле, действующее на электрон, является везде кулоновским, его потенциал убывает обратно пропорционально расстоянию. Однако в сложном атоме такое поведение волновой функции означает, что вероятность стать ближе (проникнуть) к ядру данного электрона (валентного в нашем случае) оказывается большей для меньших ℓ . При таком проникновении экранирующее действие внутренних электронов ослабевает, а энергия связи увеличивается. Вероятность обнаружения электрона вблизи ядра означает, что электронные состояния с различными n перемешиваются. Квантовомеханическое описание таких состояний достаточно сложное. Качественно суть проникновения можно объяснить, пользуясь понятием орбит, используемых в наглядной модели атома Бора.

На рис.2 хорошо видно, что $2s$ - $3s$ - и $3p$ -орбиты приближаются к ядру и пересекают $2s$ -орбиту. По аналогии с орбитами, соответствующие орбитали (волновые функции) называют *проникающими*. Орбиты $3d$ и $2p$, как видно, — *непроникающие*.

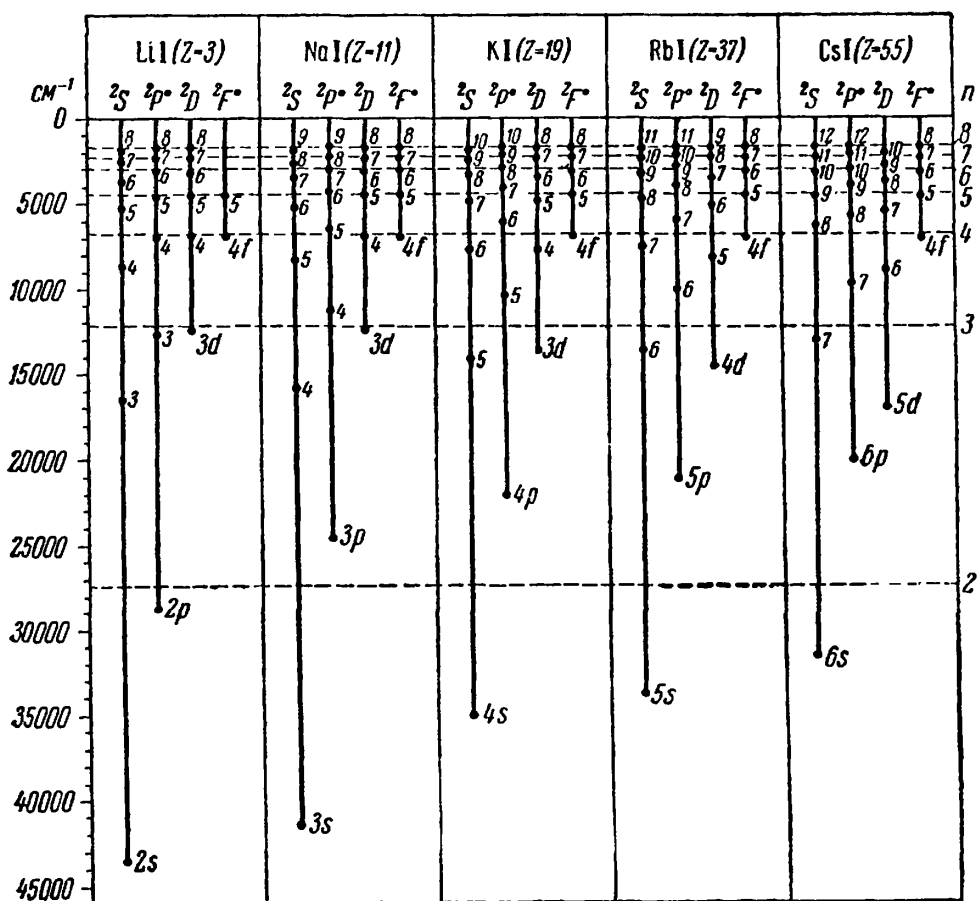


Рис. 1. [4]. Уровни энергии атомов щелочных металлов. Уровни обозначены кружками. Горизонтальные пунктирные линии указывают положение уровней атома водорода. ($1 \text{ cm}^{-1} = 1,23977 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$).

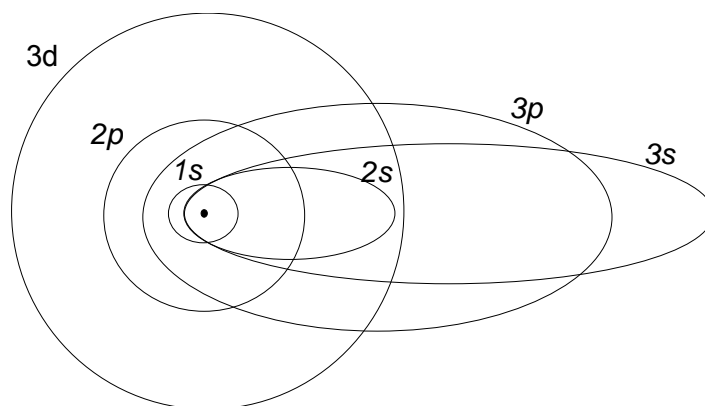


Рис.2. Квазиклассическое представление проникающих и непроникающих орбит.

В квантовомеханической интерпретации проникающие и непроникающие орбитали натрия показаны также на рис. 3.

По аналогии с (6) формулу (3) можно записать в виде

$$W_{nl} = -\frac{RhcZ^2}{(n - \Delta_l)^2} = \frac{RhcZ^2}{(n^*)^2},$$

где введено $n^* = n - \Delta_l$, называемое *эффективным квантовым числом*.

Эффективный заряд ядра

В рамках общепринятой модели независимых электронов взаимодействующих с самосогласованным центрально симметричным полем более логичным будет считать главное квантовое число в (7) целочисленным, а зависимость энергии от орбитального квантового числа ℓ перенести в *эффективный заряд ядра Z^** , определяемый степенью экранирования самосогласованным полем.

Самосогласованное поле атомного остова можно представить в виде кулоновского поля ядра и поля внутренних электронов. Вместо (1) в этом случае потенциальная энергия электрона в поле остова будет равна

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

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 Z , заряд $\rho(r)$ всех электронов, расположенных внутри остова, что приводит к

экранированию ядра электронами. Потенциал $U_{don}(r)$ можно представить в виде

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

Следовательно

$$U(r) = -\frac{Z^*e^2}{r} = -\frac{(Z - \sigma(r))e^2}{r}. \quad (7a)$$

Решение уравнения для такого центрально-симметричного поля даст следующее соотношение для энергии электрона

$$W_{nl} = -\frac{RhcZ^{*2}}{n^2} = -\frac{Rhc(Z - \sigma_{nl})^2}{n^2} \quad (7)$$

где σ_{nl} — *постоянная экранирования* заряда ядра, являющаяся функцией от n (слабо) и от ℓ , а $Z^*(r) = (Z - \sigma(r))$ — эффективный заряд ядра.

На рис. 3 показано распределение электронной плотности как функции расстояния r в атоме Na со сферически симметричным электронным облаком (заштрихованная область), определенном методом самосогласованного поля. Полная площадь кривой равна заряду всех электронов, кроме одного, т. е. для Na $10e$ ($Z = 11$). На расстоянии r , на электрон будет действовать поле ρ_ℓ/r^2 , соответствующее заряду ρ_ℓ и равному площади, заключенной между ординатами $r = 0$ и $r = r_\ell$. Видно, что плотность вероятности для проникающих состояний $3s$ и $3p$ отлична от нуля в области остова. Откуда следует, что для соответствующих электронов экранирование заряда ядра внутренними электронами существенно снижается.

Спектр

Серийные закономерности

Структура спектров атомов щелочных металлов определяется возможными переходами между уровнями с различными значениями орбитального квантового числа ℓ . Согласно правилу отбора $\Delta \ell = \pm 1$, s -уровни комбинируют только с p -уровнями; p -уровни — с s -уровнями и с d -уровнями; d -уровни — с p -уровнями и с f -уровнями.

Главное квантовое число может изменяться, так же как и для одноэлектронного атома (например, водорода), на любую величину. При комбинации нижнего уровня с *заданным* (фиксированным) n_1 , с верхними уровнями с различными n_2 получаются хорошо выраженные серии, как и в *атоме* водорода. Отличие состоит в том, что при заданном n уровни с различными ℓ находятся на значительном расстоянии друг от друга (см. рис.1), и поэтому число *наблюдаемых экспериментально* серий увеличивается.

При рассмотрении спектров щелочных элементов на первый взгляд трудно обнаружить серийные закономерности. Трудность выделения серий в спектрах атомов щелочных металлов связана с тем, что в видимой области спектра ряд серий накладывается друг на друга. Детальный анализ, однако, позволяет выделить *несколько* серий того же типа, что и у водорода.

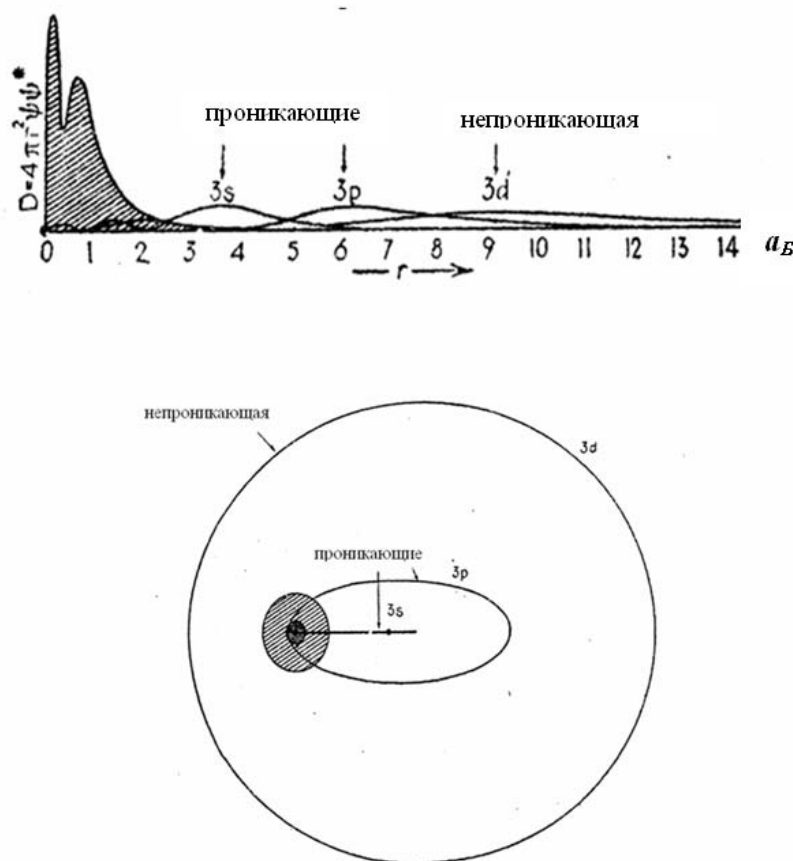


Рис. 3. [5] Вероятность радиального распределения плотности заряда (расстояние в боровских радиусах a_1) для $3s$, $3p$, и $3d$ электронов в атоме натрия. Заштрихованная область соответствует атомному остову. Ниже показана квантовомеханическая интерпретация проникающих и

непроникающих орбит. Она существенно отличается от квазиклассической интерпретации, что проявляется для s -орбит с равным нулю моментом – они становятся прямыми линиями.

Основными являются следующие четыре серии:

главная — переходы между основным S -термом и P -термами;

резкая — переходы между наиболее глубоким P -термом и расположенными выше S – термами;

диффузная — переходы между наиболее глубоким P -термом и D -термами;

фундаментальная — переходы между наиболее глубоким D -термом и F -термами.

Кроме этих, имеется ряд других серий, соответствующих переходам между более высокими термами, лежащими в инфракрасной области.

Для переходов в NaI с учетом обозначения термов имеем.

$3sS$ — npP принципиальная (или главная)

$3pP$ — nsS резкая (или вторая побочная),

$3pP$ — ndD диффузная (или первая побочная),

$3dD$ — nfF фундаментальная (или серия Бергмана).

Заметим, что **исторически** обозначение состояний $\ell = 0, 1, 2, 3$ берет свое начало от наименования серий в спектрах щелочных элементов. Соответствующие буквы s, p, d, f являются начальными буквами названий серий s (sharp — резкая), p (principal — главная), d (diffuse — диффузная) и f (fundamental — фундаментальная).

Определив разность энергий соответствующих переходов из (7) и поделив ее на hc , получим соотношения для частот спектральных линий (в см^{-1})

$$\nu_{nl \rightarrow n'l'} = \frac{\Delta W}{hc} = \frac{W_{nl} - W_{n'l'}}{hc} \quad (8)$$

Первые четыре серии для натрия определяются следующим образом.

Резкая серия

$$\nu_s = R \left[\frac{(Z_{3p}^*)^2}{3^2} \pm \frac{(Z_{ns}^*)^2}{n^2} \right] \quad n = 4, 5, 6, \dots \quad (9)$$

Главная серия

$$\nu_p = R \left[\frac{(Z_{3s}^*)^2}{3^2} \pm \frac{(Z_{np}^*)^2}{n^2} \right] \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (10)$$

Диффузная серия

$$\nu_d = R \left[\frac{(Z_{3p}^*)^2}{3^2} \pm \frac{(Z_{nd}^*)^2}{n^2} \right] \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (11)$$

Фундаментальная серия

$$\nu_d = R \left[\frac{(Z_{3p}^*)^2}{3^2} \pm \frac{(Z_{nd}^*)^2}{n^2} \right] \quad n = 4, 5, 6 \dots$$

Фундаментальная серия (серия Бергмана) располагается в инфракрасной области спектра, и для ее исследования требуется специальная аппаратура, поэтому в настоящей работе она не рассматривается.

Диаграмма Гротриана

Серийные закономерности легко видеть на диаграммах Гротриана. На рис. 4 показана диаграмма энергетических уровней для атома натрия. Слева внизу (переходы на $3s$) четко просматривается принципиальная серия. Также хорошо определяется резкая серия (переходы на $3p$). Диффузная серия представлена всего тремя линиями, фундаментальная – двумя линиями. Рядом представлены линии переходов, противоречащих правилу отбора для дипольных переходов $\Delta\ell = \pm 1$. Это так называемые «запрещенные линии», подчиняющиеся правилу отбора $\Delta\ell = \pm 2$ для квадрупольного излучения. Линии, возникающие при переходах с изменением $\Delta\ell = \pm 2$ $3s^2S - nd^2D$ ($n = 3, 4, 5 \dots$) и $3p^2P - nf^2F$ ($n = 4, 5, 6 \dots$), очень слабые. Дублетное расщепление уровня $3p^2P_{1/2} - 3p^2P_{3/2}$ в масштабе представленной диаграммы мало ($17,2 \text{ см}^{-1}$) и поэтому не показано.

Многие переходы на диаграмме не приведены, чтобы не перегружать рисунок.

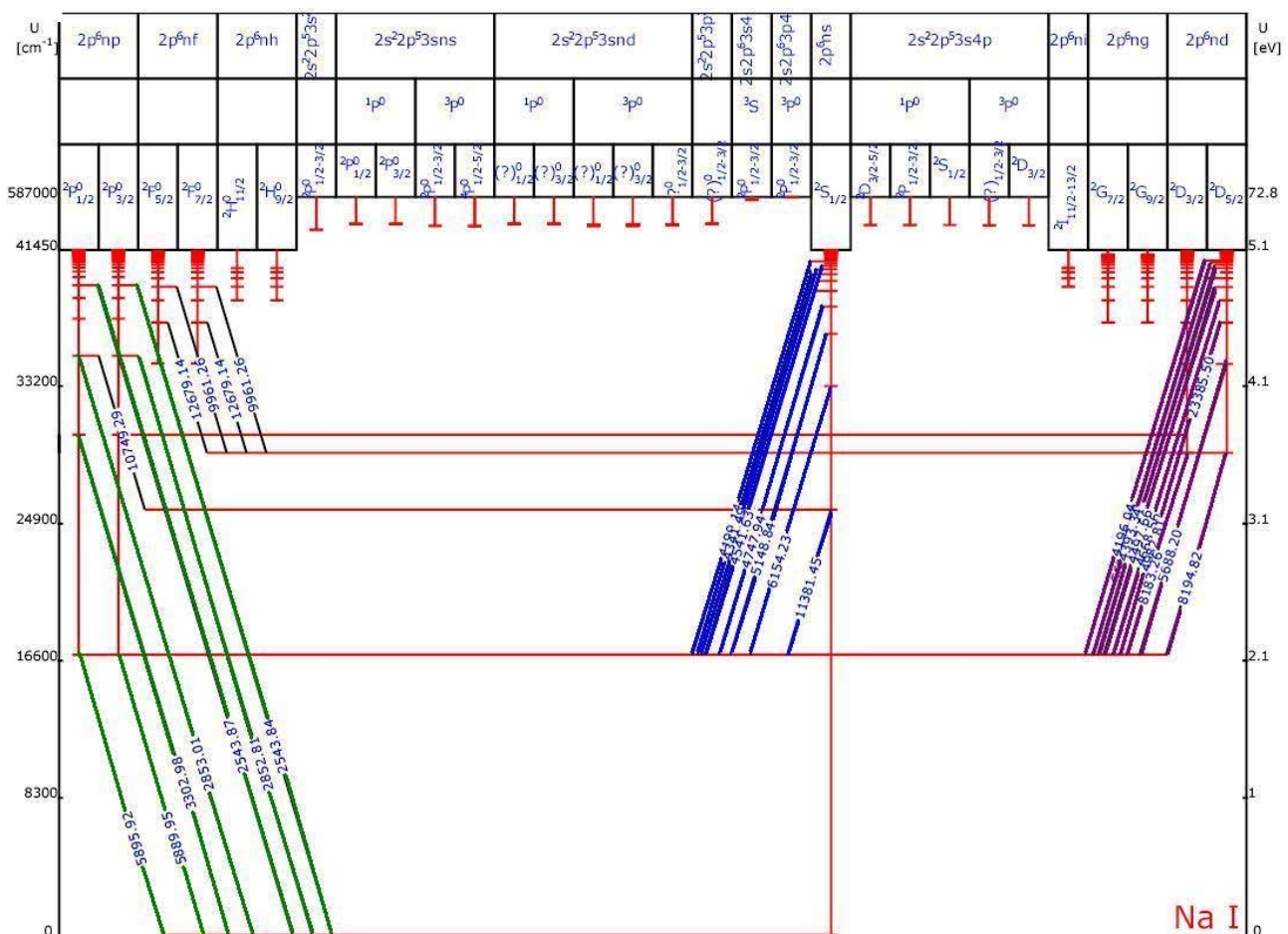


Рис.4. Диаграмма Гротриана для атома натрия. Зеленым обозначены переходы главной серии, синим – резкой, фиолетовым - диффузной.

Дублетная структура уровней атомов щелочных металлов

До этого мы не рассматривали структуру линий. В действительности исследование линий спектрометрами с высоким разрешением, показывает, что линии состоят из двух отдельных близко расположенных компонент, т.е. линии являются *дублетами* (линии с тремя компонентами принято также называть дублетами, поскольку две из них расположены очень близко друг к другу). Величина расщепления линий главной серии меняется от линии к линии (уменьшается с увеличением частоты), а расщепление линий резкой и диффузной линий остается постоянным.

Дублетное расщепление линий объясняется взаимодействием спина электрона с атомным магнитным полем. Энергия такого взаимодействия равна

$$W'' = -\vec{\mu}\vec{B}. \quad (12)$$

В квазиклассическом представлении магнитное поле в атоме возникает в результате орбитального движения электрона. Поэтому соответствующее расщепление уровней называют *спин-орбитальным* или *тонким*. Величина магнитного поля в атоме водорода (основное состояние) равна 14 тесла (140 кГс), а величина магнитного момента электрона равна магнетону Бора $0,58 \cdot 10^{-4}$ эВ/Гс. Следовательно, дополнительная энергия составляет $W'' \sim 10^{-4}$ эВ. Соответствующее смещение для линии H_α (6563 Å) равно 2 Å. Дублетное расщепление в атомах щелочных элементов более значительно, но, тем не менее энергию (11) можно считать малой поправкой и пользоваться теорией возмущения.

Для определения величины дублетного расщепления используют точные соотношения, полученные для одноэлектронных атомов, в которых заряд ядра заменяют на его эффективное значение.

Тонкая структура уровней водорода

Эффекты, приводящие к возникновению тонкой структуры легко понять на примере объяснения тонкой структуры атома водорода и подобных ему одноэлектронных ионов.

Выше отмечалось, что спектр водорода в первом приближении вырожден по ℓ . Это значит, что энергия водорода атома в нерелятивистском приближении зависит только от квантового числа n (см. (6)). Существует два внутренних эффекта, приводящие к расщеплению атомных уровней, в том числе и водородных. Первый из них – это релятивистское изменение массы электрона, вращающегося по орбите. Второй – взаимодействие собственного магнитного момента электрона (спина) с его орбитальным магнитным моментом. Это так называемое *спин-орбитальное взаимодействие*. Величина дополнительной энергии в обоих случаях примерно одного порядка и равна $\sim 10^{-4}$ эВ. Называется такое смещения и расщепление *тонким* или *мультиплетным* в случае спин-орбитального взаимодействия.

Отметим для справки, что кроме тонкого принято рассматривать еще *сверхтонкое спектральное расщепление*, которое обусловлено взаимодействием магнитного момента электронной оболочки (спином оболочки) атома с магнитным моментом ядра (ядерным спином). Это так называемое *спин-спиновое взаимодействие*.

В отличие от водорода тонкое расщепление линий щелочных атомов легко наблюдается экспериментально. Широко известен интенсивный *желтый дублет* натрия (принципиальная серия). Линиям этого дублета присвоено специальное обозначение: *D-линии натрия* (D_1 ($\lambda_1 = 5889,95 \text{ \AA}$); D_2 ($\lambda_2 = 5895,92 \text{ \AA}$)).

При строгом квантово-механическом подходе для определения величины тонкого расщепления термов вместо уравнения Шредингера необходимо применить уравнение Дирака, учитывающего одновременно как релятивистское изменение массы, так и спин-орбитальное взаимодействие, которое, в сущности, также является проявлением релятивизма. Однако, величину расщепления можно легко найти, используя в первом случае (релятивистская поправка массы электрона) теорию возмущения, а в случае спин-орбитального взаимодействия исходя из наглядного модельное представление.

Зависимость массы электрона от скорости

Энергия частицы массой m в потенциальном поле $U(r)$ в релятивистском случае определяется соотношением

$$\mathcal{E} = U + \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}. \quad (13)$$

Разложив в ряд квадратный корень по степеням $\frac{p^2}{m^2 c^2}$, найдем W

$$W = \mathcal{E} - mc^2 = \frac{p^2}{2m} + U - \frac{p^4}{8m^3 c^2}. \quad (14)$$

Первые два члена в этом выражении представляют собой нерелятивистский гамильтониан, соответствующий уравнению Шредингера. Следовательно, третий член, $p^4/8m^3 c^2 \leq (p^2/2m) \cdot (v^2/c^2)$ можно рассматривать как малое возмущение V , при условии, что $v \ll c$.

Найдем V , воспользовавшись тем, что в нулевом приближении $p^2 = 2m(W-U)$,

$$V = -\frac{p^4}{8m^3 c^2} = -\frac{(W-U)^2}{2mc^2} = -\frac{1}{2mc^2} \left\{ W^2 - \frac{2WZe^2}{r} + \frac{Z^2 e^4}{r^2} \right\}. \quad (15)$$

Сдвиг уровня nl , обозначим $\Delta W'_{nl}$, который согласно теории возмущений будет равен матричному элементу от возмущения V или, что то же, его среднему значению, взятому по невозмущенным волновым функциям соответствующих уровней

$$\Delta W'_{nl} = \langle nl | V | n'l' \rangle = \frac{1}{2mc^2} \{ W_n^2 + 2W_n Ze^2 \langle nl | r^{-1} | n'l' \rangle + Z^2 e^4 \langle nl | r^{-2} | n'l' \rangle \}. \quad (16)$$

Подставив сюда собственные значения энергии (формула Бора) и найдя средние значения от r^{-1} и r^{-2} [6], получим

$$\Delta W'_{nl} = -\alpha^2 \left\{ \frac{1}{\ell + \frac{1}{2}} - \frac{3}{n} \right\} \frac{Z^4}{n^3} Rhc, \quad (17)$$

где α - так называемая *постоянная тонкой структуры*, $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137.0036 = 0.0073$.

Поправка, связанная со спином электрона

Со спином электрона, квадрат длины которого $\vec{s}^2 = \hbar(s(s+1)) = \frac{3}{4}\hbar$, связан магнитный момент $\vec{\mu}$, определяемый соотношением

$$\vec{\mu} = \frac{e}{mc} \vec{s}. \quad (18)$$

С другой стороны, перейдя в систему координат, где электрон покоится, видим, что на покоящийся теперь электрон, действует магнитное поле

$$\vec{B} = \frac{1}{c} (\vec{E} \times \vec{v}), \quad (19)$$

обусловленное “вращающимся ядром” со скоростью v . Учитывая, что $\vec{E} = \frac{Ze}{r^3} \vec{r}$, а $m(\vec{r} \times \vec{v}) = \vec{p}_\ell$, окончательно находим магнитную индукцию

$$\vec{B} = \frac{eZ}{mc} \frac{1}{r^3} \vec{p}_\ell. \quad (20)$$

Добавочная энергия, которую электрон приобретет в этом магнитном поле, равна

$$\Delta W'' = \vec{B} \cdot \vec{\mu} = \frac{eZ}{mc} \frac{1}{r^3} (\vec{p}_\ell \cdot \vec{\mu}) = \frac{Ze^2}{m^2 c^2} \cdot \frac{1}{r^3} (\vec{p}_\ell \cdot \vec{s}). \quad (21)$$

При выводе этой формулы не учтена прецессия магнитного момента в магнитном поле, которая уменьшает энергию электрона вдвое. Кроме этого, необходимо найти матричный элемент (усреднить) от $1/r^3$ [6].

$$\langle n\ell | r^{-3} | n'\ell' \rangle = \frac{Z^3 m^3 e^6}{\hbar^6 n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)}. \quad (22)$$

Вместо произведения векторных операторов $(\vec{p}_\ell \cdot \vec{s})$ их необходимо взять собственные значения: $\hbar/2[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$. С учетом этих замечаний получим окончательное выражение

$$\Delta W_{n\ell j}'' = \alpha^2 RchZ^4 \frac{1}{n^3} \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2\ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell+1)}. \quad (23)$$

В результате энергия атома водорода с учетом поправок (17) и (23) станет равной

$$W_{n\ell j} = -\frac{RhcZ^2}{n^2} + \Delta W_{nl}' + \Delta W_{n\ell j}''. \quad (24)$$

Легко проверить, что в обоих возможных случаях для атома водорода при $j = \ell + 1/2$ и при $j = \ell - 1/2$ формула (24) преобразуется к виду

$$W_{n\ell j} = -\frac{RhcZ^2}{n^2} + \alpha^2 \frac{RhcZ^4}{n^4} \left\{ \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right\}, \quad (25)$$

что совпадает с так называемой формулой Дирака, полученной им из решения релятивистского уравнения (уравнения Дирака).

Величина дублетного расщепления уровней щелочных элементов

Для атомов щелочных металлов в формуле (24), описывающей стационарные уровни энергии, необходимо учесть, что первый член должен быть выражен соотношением (7), который в отличие от атома водорода зависит от l . Второй член определяется соотношением (17), зависящий также от l , учитывающей релятивистскую поправку массы. Поскольку он не зависит от спина, то он не дает вклада в расщепление уровня.

Третий член (23) при одном и том же ℓ зависит от спинового квантового числа s и, следовательно, определяет тонкое расщепление термов. Определим величину этого расщепления. Для этого введем вместо Z эффективный заряд $Z^* = (Z - a')e$ и перепишем (23) в виде:

$$\Delta W_{n\ell j}'' = \xi(n, \ell) \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2\ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell+1)}, \quad (26)$$

где

$$\xi(n, \ell) = \frac{\alpha^2 Rch(Z - a')^4}{n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell+1)} \quad (27)$$

и называется *постоянной мультиплетного расщепления*.

Схема мультиплетного расщепления уровней и возможные переходы представлена на рис. 5.

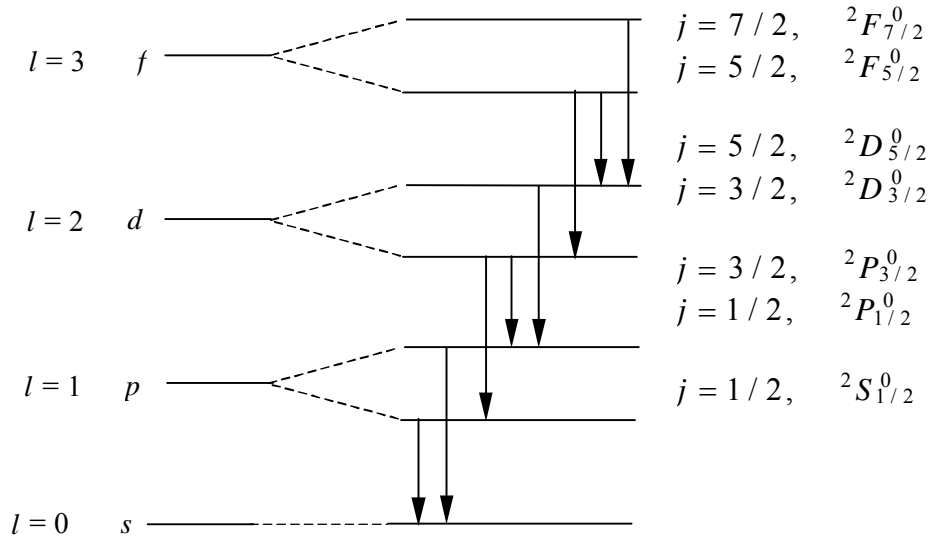


Рис. 5. [4] Дублетная структура уровней и разрешенные переходы, определяемые правилом отбора $\Delta l = \pm 1$ и $\Delta j = 0, \pm 1$.

Найдем величину дублетного расщепления терма в см^{-1} из соотношения (26). Для этого учтем то, что подуровни расщепленного терма при одинаковом ℓ отличаются квантовыми числами j и s . Для одного из них $j = \ell + 1/2$, $s = +1/2$, а для другого $j = \ell - 1/2$, $s = -1/2$. Подставив эти значения в (26), получим сдвиг дублетных подуровней

$$\Delta W_{\ell+1/2} = +\frac{1}{2}\ell\xi(n, \ell), \quad \Delta W_{\ell-1/2} = -\frac{1}{2}(\ell+1)\xi(n, \ell). \quad (28)$$

Разность между ними в см^{-1} равна

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{\xi(n, \ell)}{hc}(\ell + 1/2) = \frac{\alpha^2 R(Z - a')^4}{n^3 \ell(\ell + 1)} = 5.82 \frac{(Z - a')^4}{n^3 \ell(\ell + 1)}. \quad (29)$$

Пользуясь этим соотношением можно экспериментально определить эффективный заряд ядра или, что то же, постоянную экранирования.

Замечание

Следует особо отметить, что вычисленная таким способом постоянная экранирования a' значительно отличается от постоянной σ в (7). Постоянная a' для тяжелых атомов оказывается значительно меньше, чем постоянная σ , т.е. эффективный заряд $Z^* = Z - a'$, вычисленный из дублетного расщепления, оказывается значительно больше эффективного заряда $Z^* = Z - \sigma$, вычисленного из величины энергии. Объясняется это тем, что спин-орбитальное взаимодействие сильно зависит, в силу наличия множителя $\frac{1}{r^3}$ в (21), от распределения электронной плотности вблизи ядра, где эффективный заряд $Z^*(r) = (Z - \sigma(r))$ в соответствии с (7а) велик; следовательно $Z^* = Z - a'$ будет велико.

Численные значения постоянных экранирования

Изоэлектронными называются ионы, содержащие во внешней оболочке одинаковое число электронов. Для водорода это все одноэлектронные ионы (часто называют их одноэлектронными атомами). Изоэлектронные ионы для атомов щелочных элементов образуют ряды, соответствующие каждому элементу

<i>Li, BeI, BII, CIII</i>	($Z = 3, 4, 5, 6, \dots$)
<i>Na, MgI, AlII, SiIII</i>	($Z = 11, 12, 13, 14, \dots$)
<i>K, CaI, ScII, TiIII</i>	($Z = 19, 20, 21, 22, \dots$)
<i>Rb, SrI, YII, ZrIII</i>	($Z = 37, 38, 39, 40, \dots$)
<i>Cs, BaI, LaII, CeIII</i>	($Z = 55, 56, 57, 58, \dots$)
<i>Fr, RaI, AcII, ThIII</i>	($Z = 88, 89, 90, \dots$)

Зависимость постоянных экранирования рассчитанных из экспериментальных данных для пяти изоэлектронных рядов атомов щелочных металлов для дублета $np^2P_{3/2} - np^2P_{1/2}$ приведены в табл.2. [4].

Таблица 2

Дублетное расщепление для членов изоэлектронных рядов

Z	Атом	Дублетное расщепление $n^2P_{3/2}^o - n^2P_{1/2}^o$, см^{-1}	$Z - \sigma$	σ	Величина терма n^2P^o , см^{-1}	$Z - \sigma$	σ
3	Li I	0,338	0,98	2,02	28 582	1,021	1,979
4	Be II	6,61	2,06	1,94	114 948	2,047	1,953
5	B III	34,1	3,12	1,88	257 550	3,064	1,936
6	C IV	107,1	4,14	1,86	455 610	4,076	1,924
7	N V	258,4	5,16	1,84	708 900	5,084	1,916
8	O VI	532,5	6,18	1,82	1 017 280	6,091	1,909
11	Na I	17,20	3,55	7,45	24 482	1,417	9,583
12	Mg II	91,55	5,40	6,60	85 537	2,650	9,350
13	Al III	232,5	6,45	6,55	175 616	3,795	9,205
14	Si IV	460,3	8,09	5,91	292 500	4,898	9,102
15	P V	794,6	9,27	5,73	435 280	5,975	9,025
16	S VI	1 263,0	10,4	5,6	603 480	7,036	8,964
17	Cl VII	1 890,0	11,5	5,5	797 640	8,089	8,921
19	K I	57,7	5,97	13,03	21 985	1,790	17,210
20	Ca II	222,9	8,37	11,63	70 400	3,204	16,796
21	Sc III	473,7	10,1	10,9	137 270	4,474	16,526
22	Ti IV	818,4	11,6	10,4	220 360	5,669	16,331
37	Rb I	237,6	10,1	26,9	20 945	2,184	34,816
38	Sr II	801,5	13,6	24,4	64 715	3,840	34,160
39	Y III	1 553,5	16,1	22,9	122 850	5,289	33,711
40	Zr IV	2 486,0	18,1	21,9	190 400	6,588	33,412
55	Cs I	554,1	14,2	40,8	19 870	2,554	52,446
56	Ba II	1 690,9	18,8	37,2	59 300	4,412	51,588
57	La III	3 095,7	21,9	35,1	110 400	6,019	50,981
58	Ce IV	4 707,0	24,3	33,7	170 700	7,484	50,516

Для сравнения в таблице приведены также значения величины терма np^2P и вычисленные из нее значения эффективного квантового числа $Z - \sigma$ и постоянной экранирования σ .

Видно, что для сильно ионизованных атомов получаются очень большие дублетные расщепления, составляющие многие сотни и тысячи см^{-1} . Постоянные экранирования a' и σ для изоэлектронного ряда, начинающегося с лития, близки друг к другу и мало отличаются от 2. Иначе говоря, экранирование электронами K -слоя (т.е. слоя $n = 1$, заполненного двумя электронами $1s$) соответствует их числу. Наоборот, для изоэлектронных рядов, членами которых являются тяжелые ионизованные атомы, постоянные a' и σ сильно различаются, в соответствии со сказанным выше.

Порядок выполнения работы

Работа состоит из двух частей. В **первой части**, используя призменный спектрометр ИСП-51 с камерой $F = 270$ мм, вам нужно как можно более точно определить длины волн трех наиболее интенсивных дублетных линий в оптическом диапазоне спектра NaI . Во **второй части**, используя спектрометр МДР-41 с дифракционной решеткой, вам нужно идентифицировать максимально возможное количество линий в оптическом спектре натрия в диапазоне $4100 \text{ \AA} - 6200 \text{ \AA}$; распределить эти линии по сериям и определить эффективный заряд ядра натрия по серийным закономерностям. Кроме этого, вы должны измерить отношение интенсивностей линий в зарегистрированных дублетах и рассчитать эффективный заряд ядра Na по дублетному расщеплению.

Часть 1. Выполняется на спектрометре ИСП-51 с камерой $F = 270$ мм (рис. 6, 7).

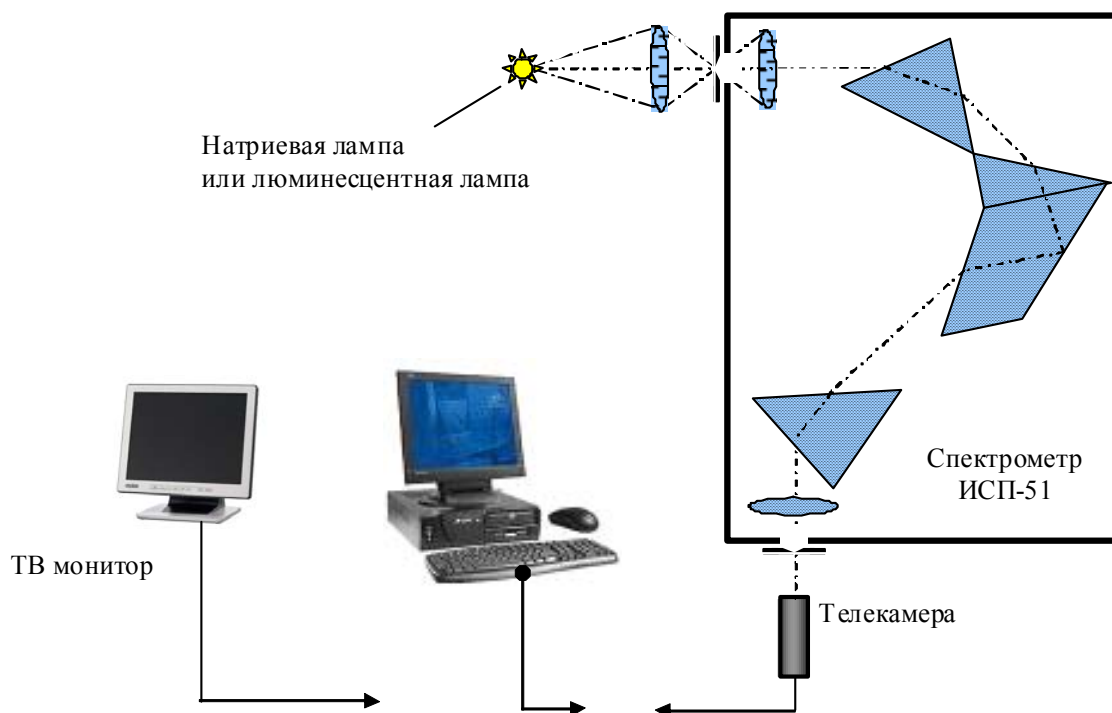


Рис. 6. Часть 1. Схема экспериментальной установки для наблюдения спектра излучения натриевой лампы.



Рис. 7. Часть 1. Фотография экспериментальной установки

Вначале следует выполнить калибровку монохроматора по спектру излучения люминесцентной лампы. Спектр следует зарегистрировать телекамерой и записать в компьютер. Примерный вид получаемого изображения показан на рис. 8.

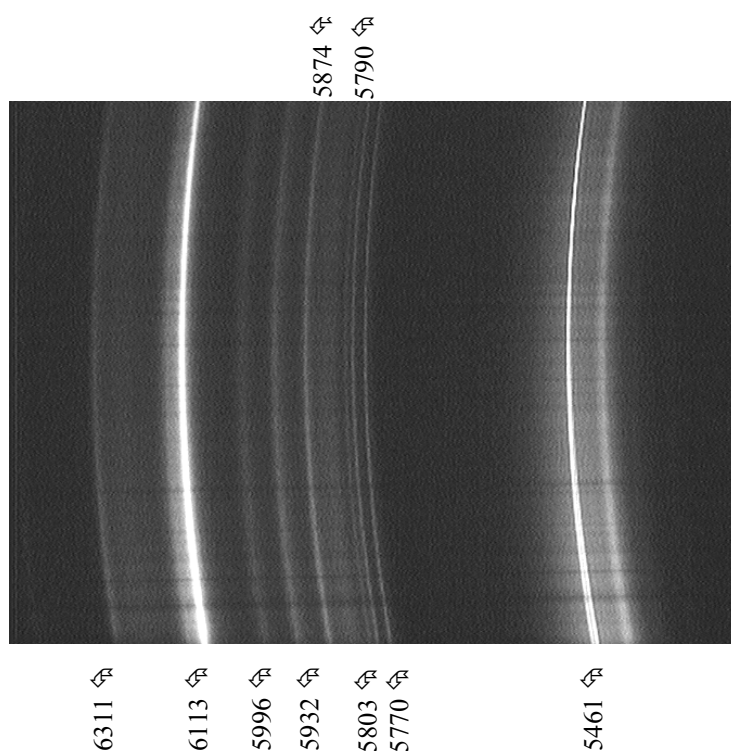


Рис. 8. Спектр излучения люминесцентной лампы. Указаны длины волн линий, которые следует использовать при калибровке монохроматора. Четыре правых линии принадлежат ртути, остальные – свечение люминофора

Таблица 3. Некоторые спектральные линии Na I

Нижний уровень	Верхний уровень	Длина волны [Å]	Интенсивность, у. е.
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 13d: ^2D_{3/2}$	4193,012	
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 13d: ^2D_{5/2}$	4196,039	
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 13d: ^2D_{3/2}$	4196,039	
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 14s: ^2S_{1/2}$	4199,138	
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 14s: ^2S_{1/2}$	4202,174	
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 12d: ^2D_{3/2}$	4213,001	
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 12d: ^2D_{5/2}$	4216,057	
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 12d: ^2D_{3/2}$	4216,057	
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 13s: ^2S_{1/2}$	4220,899	
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 13s: ^2S_{1/2}$	4223,966	
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 11d: ^2D_{3/2}$	4238,988	6
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 11d: ^2D_{3/2}$	4242,08	10
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 11d: ^2D_{5/2}$	4242,081	10
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 12s: ^2S_{1/2}$	4249,411	1
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 12s: ^2S_{1/2}$	4252,52	2
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 10d: ^2D_{3/2}$	4273,643	15
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 10d: ^2D_{5/2}$	4276,787	20
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 10d: ^2D_{3/2}$	4276,79	20
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 11s: ^2S_{1/2}$	4287,84	2
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 11s: ^2S_{1/2}$	4291,004	3
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 9d: ^2D_{3/2}$	4321,401	30
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 9d: ^2D_{5/2}$	4324,616	40
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 9d: ^2D_{3/2}$	4324,62	40
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 10s: ^2S_{1/2}$	4341,49	3
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 10s: ^2S_{1/2}$	4344,734	5
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 8d: ^2D_{3/2}$	4390,023	40
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 8d: ^2D_{3/2}$	4393,34	60
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 8d: ^2D_{5/2}$	4393,34	60
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 9s: ^2S_{1/2}$	4419,88	5
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 9s: ^2S_{1/2}$	4423,247	8
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 7d: ^2D_{3/2}$	4494,18	60
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 7d: ^2D_{5/2}$	4497,657	100
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 7d: ^2D_{3/2}$	4497,66	100
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 8s: ^2S_{1/2}$	4541,63	10
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 8s: ^2S_{1/2}$	4545,184	15
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 6d: ^2D_{3/2}$	4664,811	120
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 6d: ^2D_{3/2}$	4668,56	200
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 6d: ^2D_{5/2}$	4668,56	200
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 7s: ^2S_{1/2}$	4747,94	20
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 7s: ^2S_{1/2}$	4751,82	30
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 5d: ^2D_{3/2}$	4978,541	200
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 5d: ^2D_{3/2}$	4982,81	
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 5d: ^2D_{5/2}$	4982,81	400
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 6s: ^2S_{1/2}$	5148,84	40
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 6s: ^2S_{1/2}$	5153,4	80
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 4d: ^2D_{3/2}$	5682,63	280
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 4d: ^2D_{3/2}$	5688,19	70
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 4d: ^2D_{5/2}$	5688,205	560
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	5889,95	80000
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	5895,92	40000
$2p^6 3p: ^2P^0_{1/2}$	$2p^6 5s: ^2S_{1/2}$	6154,23	120
$2p^6 3p: ^2P^0_{3/2}$	$2p^6 5s: ^2S_{1/2}$	6160,75	240

Далее, установив на место люминесцентной лампы натриевую лампу и не трогая при этом ТВ-камеру, следует записать в компьютер изображение спектра излучения натрия (рис.9):

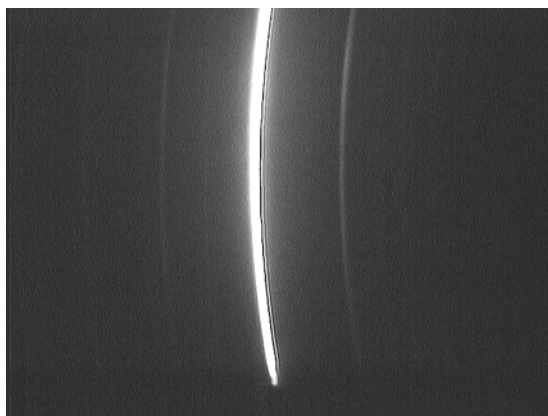


Рис. 9. Три наиболее интенсивные линии в видимом спектре излучения натриевой лампы. Слева: красный дублет, в центре – желтый, справа – зеленый. Найдите их в табл. 2.

Возможно, что для его регистрации понадобится увеличить ширину входной щели и подобрать оптимальное положение лампы.

Часть 2. Выполняется на спектрометре МДР-41 (рис. 10, 11, Приложение 1).

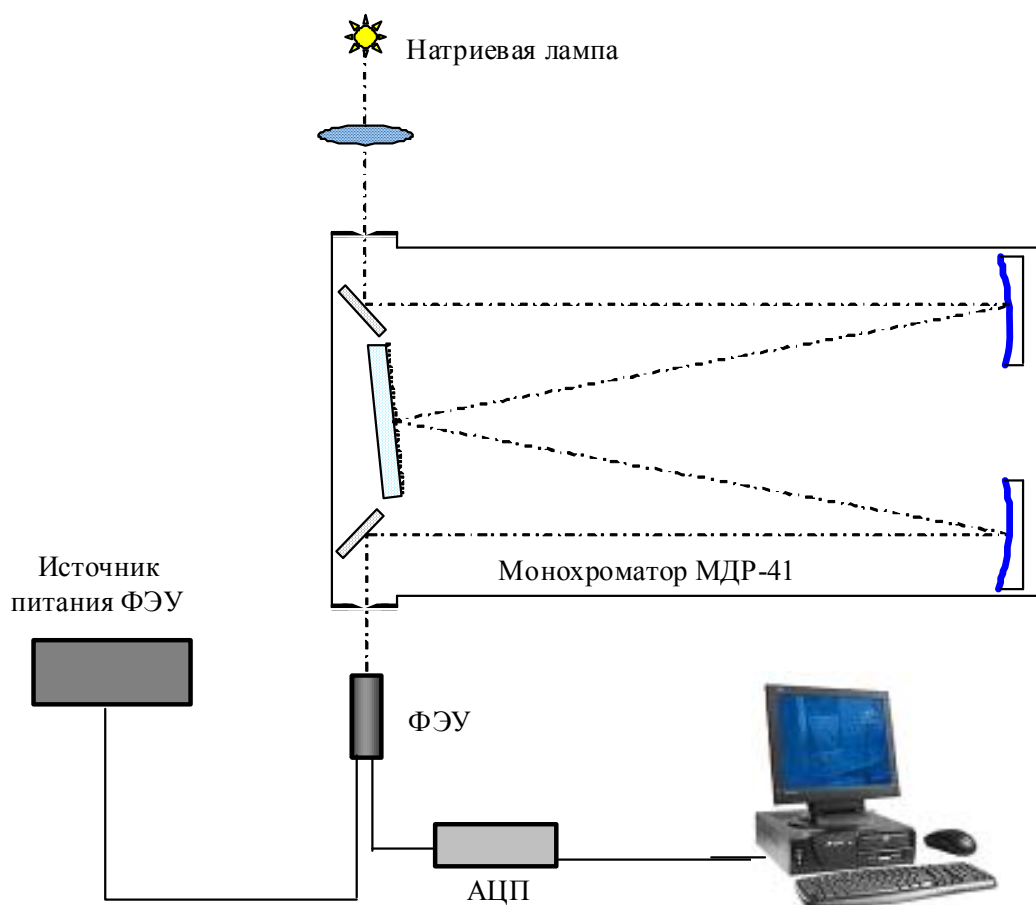


Рис. 10. Часть 2. Схема экспериментальной установки для изучения дублетных линий в спектре излучения натриевой лампы.

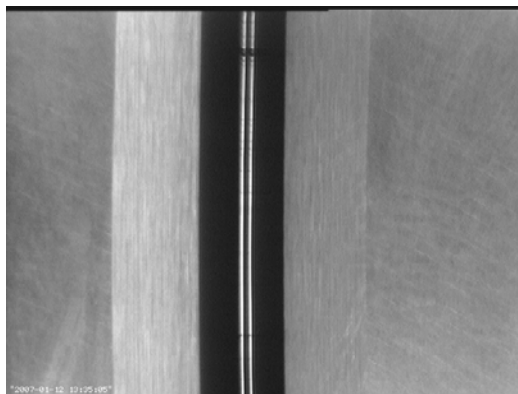


Рис. 11. Вид желтого дублета Na.

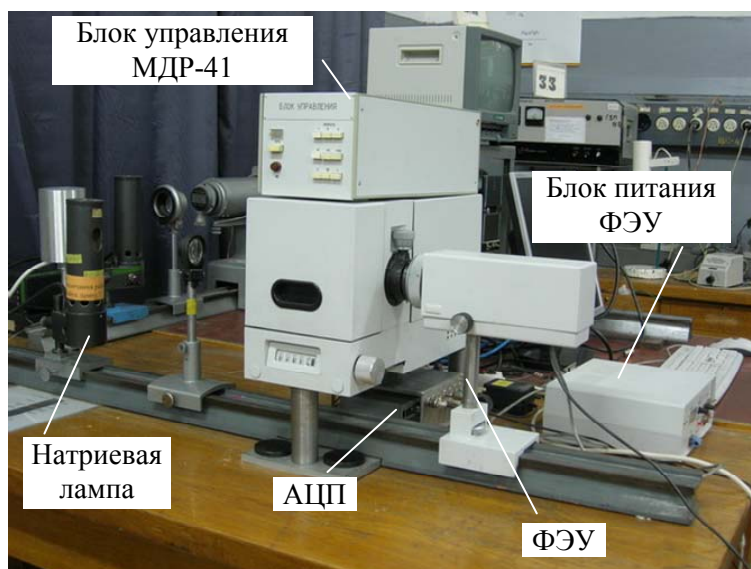


Рис. 12. Часть 2. Фотография экспериментальной установки.

Запись спектра натриевой лампы в ПК

Регистрация сигналов с ФЭУ осуществляется при помощи аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Линии излучения в спектре натриевой лампы очень сильно (на 2-3 порядка) отличаются по интенсивности. Наибольшей яркостью отличается желтый дублет натрия, что нетрудно заметить по характерному оттенку свечения лампы. Перед началом записи спектра необходимо определить значение делений на счетчике монохроматора N_y , при котором желтый дублет попадает на середину выходной щели прибора, раскрытой на 2-3 мм (рис. 11). Для того чтобы не допустить перегрузки ФЭУ и АЦП, следует в процессе записи спектра перекрыть изображение на входной щели монохроматора полоской белой бумаги при показаниях счетчика, равных $(N_y - 40)$, и убрать полоску после того, как значения показаний счетчика станут равными $(N_y + 40)$.

Расшифровка записанного спектра

Спектр излучения натриевой лампы (рис. 13) содержит, помимо линий $Na I$, многочисленные спектральные линии буферного газа (аргона).

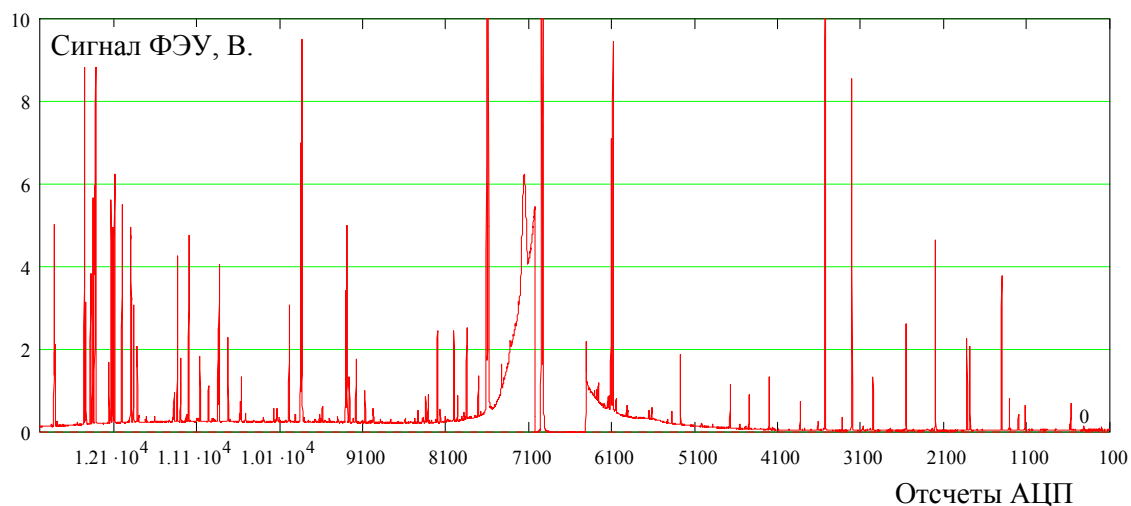


Рис. 13. Спектр натриевой лампы, записанный при помощи монохроматора МДР-41.

Линии натрия можно идентифицировать по их характерной дублетной структуре. Предварительно нужно перевести отсчеты АЦП в Ангстремы. При этом мы предполагаем, что между этими двумя единицами измерений существует линейная зависимость, что вполне оправданно, т.к. дисперсия дифракционного монохроматора является линейной с высокой точностью в исследуемом диапазоне длин волн и скорость вращения решетки МДР постоянна.

Для калибровки будем использовать три самых интенсивных натриевых дублета, изучавшихся в части 1. (табл. 3).

На рис. 14 показан участок записанного спектра с учетом калибровки. На нем видны два дублета – зеленый и желтый, причем соотношение интенсивностей линий в дублетах неверное, т.к. верхний предел измерений АЦП равен 10 В. Тем не менее, центр всех четырех линий для целей калибровки можно определить с хорошей точностью.

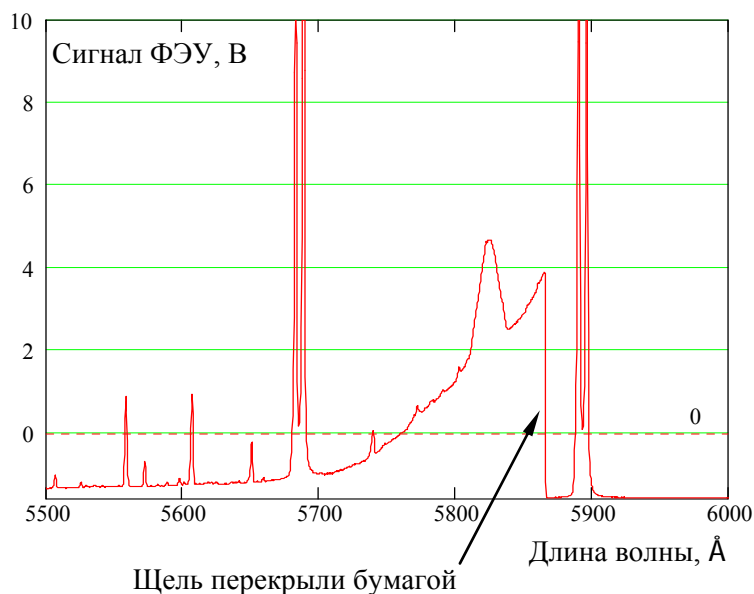


Рис. 14. Участок спектра натриевой лампы с зеленым и желтым дублетами NaI , построенный с учетом калибровки по длинам волн. Для калибровки использовались табличные значения длин волн трех ярких дублетов, изучавшихся в первой части лабораторной работы.

Для идентификации линий натрия следует просматривать откалиброванный спектр участками по 300-500 Å (рис. 15) и сверять «подозрительные» дублеты с табл. 3.

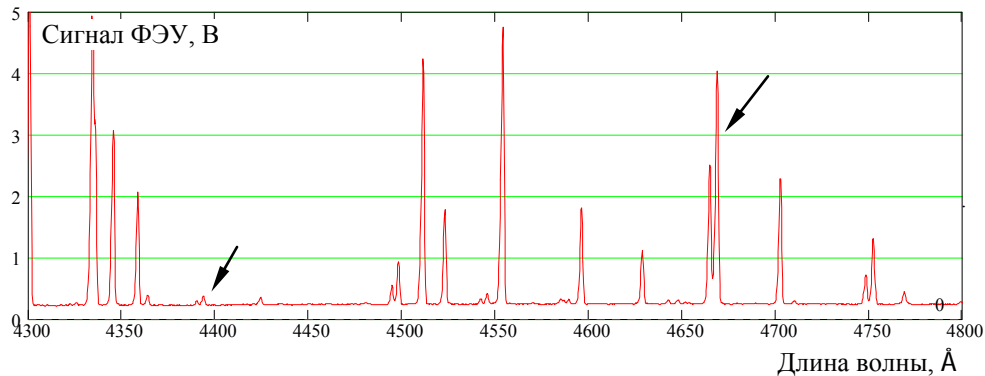


Рис. 15. На этом графике есть 5 дублетов из спектра натрия. Два из них отмечены стрелками.

Определение Z_{eff} ядра натрия по сериальным закономерностям

Для определения эффективного заряда ядра натрия воспользуемся уравнениями (9-11)

- вначале из (11) определим постоянную Ридберга R и энергию терма $T_{3p} = R(Z_{3p}^*)^2 / 3^2$. Для нахождения этих величин будем использовать длины волн линий диффузной серии;
- затем из (9) вычислим эффективный заряд ядра $(Z_{ns}^*)^2 = (T_{3p} - \nu_s)n^2 / R$; Для этого нам потребуются длины волн резкой (*sharp*) серии.
- далее определим эффективный заряд Z_{np}^* , используя единственную линию главной (*principal*) серии – желтый дублет. Остальные линии лежат в ультрафиолетовой области спектра и не могут быть зарегистрированы имеющейся аппаратурой.

Величина Z_{eff} зависит от момента импульса электрона и, следовательно, различна для различных серий. Разумно предположить, что $Z_{ns}^* > Z_{np}^* > Z_{nd}^*$ (рис. 2 - 4). В пределах каждой серии Z_{eff} зависит от главного квантового числа n .

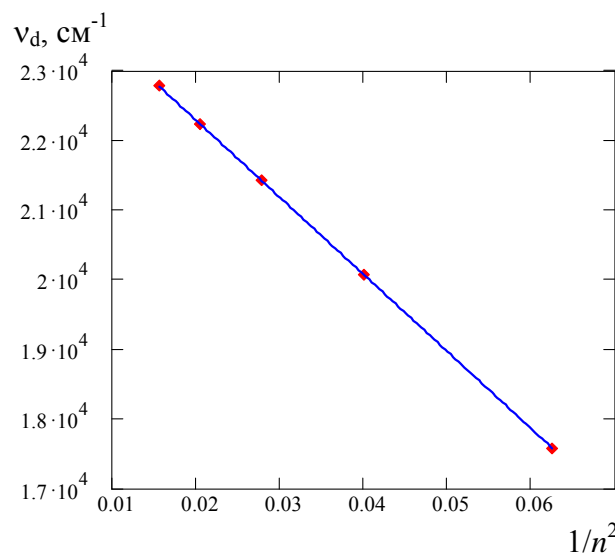


Рис. 16. Зависимость длины волны линий диффузной серии от главного квантового числа n .

Для вычисления постоянной Ридберга R и энергии терма $T_{3p} = R(Z_{3p}^*)^2 / 3^2$ при помощи линий диффузной (*diffuse*) серии положим эффективный заряд ядра для d -электрона $Z_{nd}^* = 1$. Это предположение обосновано, т.к. электроны с таким моментом импульса не проникают в атомный остаток (рис. 2, 3). Если переписать (11) в виде $\nu_d = A - BX$, где $X = 1/n^2$, $B = R$, то, построив график $\nu_d(X)$ (рис. 16), можно найти R и $A = T_{3p}$. Соответствие линий и главного квантового числа определяется при помощи табл.2. При построении графика следует перевести длины волн зарегистрированных линий из Ангстрем в обратные сантиметры.

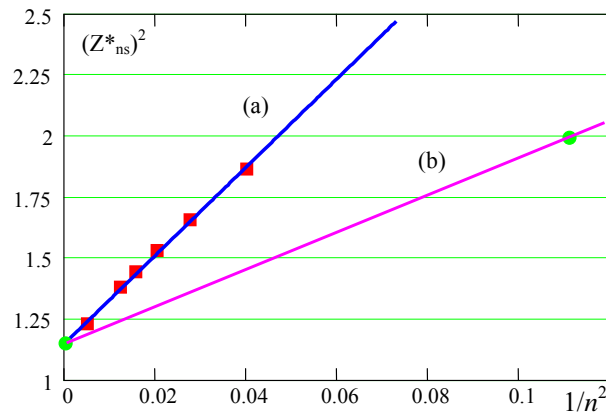


Рис. 17. Зависимость квадрата эффективного заряда $(Z_{ns}^*)^2$ от главного квантового числа n для резкой серии (a) и главной серии (b)

Для вычисления Z_{ns}^* необходимо выделить линии резкой серии среди зарегистрированных дублетов. Из (9) следует, что:

$$(Z_{ns}^*)^2 = (T_{3p} - \nu_s) n^2 / R$$

Из этого выражения можно определить зависимость Z_{ns} от главного квантового числа n и величину $Z_{\infty s}$ при $n \rightarrow \infty$ (рис. 17, a).

Для определения эффективного заряда ядра Z_{np}^* для главной серии мы располагаем единственной спектральной линией – желтым дублетом. Энергию терма T_{3s} можно определить, зная длину волны желтого дублета и уже найденную величину T_{3p} (рис. 4): $T_{3s} - T_{3p} = \nu_y$, где ν_y – длина волны желтого дублета. Сделаем еще одно предположение, справедливость которого проверим позднее: допустим, что при $n \rightarrow \infty$ эффективный заряд ядра для термов резкой и главной серий одинаков и равен $Z_{\infty s}$. Поэтому мы располагаем двумя точками для построения линейной зависимости $Z_{np}^*(1/n^2)$, из которой можно определить эту величину для $n \geq 4$ (рис. 17, b).

Для проверки правильности сделанного допущения нужно вычислить, используя (10), длины волн переходов главной серии с $n \geq 4$ и сравнить их с табличными значениями (табл. 4).

Таблица 4. Некоторые линии главной серии в спектре NaI , принадлежащие к ультрафиолетовой области спектра.

Нижний уровень	Верхний уровень	Длина волны [Å]	Интенсивность, у. е.
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 10p: ^2P_{3/2}^0$	2490,713	
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 10p: ^2P_{1/2}^0$	2490,727	
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 9p: ^2P_{3/2}^0$	2512,134	
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 9p: ^2P_{1/2}^0$	2512,155	

$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 8p: ^2P^0_{3/2}$	2543,841	20
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 8p: ^2P^0_{1/2}$	2543,872	10
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 7p: ^2P^0_{3/2}$	2593,869	70
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 7p: ^2P^0_{1/2}$	2593,92	35
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 6p: ^2P^0_{3/2}$	2680,341	200
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 6p: ^2P^0_{1/2}$	2680,43	100
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 5p: ^2P^0_{3/2}$	2852,81	400
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 5p: ^2P^0_{1/2}$	2853,01	200
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 4p: ^2P^0_{3/2}$	3302,37	1200
$2p^6 3s: ^2S_{1/2}$	$2p^6 4p: ^2P^0_{1/2}$	3302,98	600

Часть 3

Определение Z_{eff}^d ядра натрия по дублетному расщеплению и определение соотношения интенсивностей линий в дублетах.

Величина дублетного расщепления линий может быть определена по записанному спектру натрия со сравнительно низкой точностью. Тем не менее, это следует проделать для всех идентифицированных линий NaI и, используя (29), найти величину эффективного заряда ядра для переходов трех зарегистрированных серий. Измерьте также соотношение интенсивностей линий в зарегистрированных дублетах и сравните с табличным значением.

Задание

Часть 1

1. Используя результаты обработки спектрограммы, полученной на ИСП-51, постройте дисперсионную кривую спектрометра ИСП-51 с камерой $F = 270$ мм. Для построения дисперсионной кривой измерьте в пикселах расстояния между линией 6311 \AA и всеми остальными. Определите длины волн красного, желтого и зеленого дублетов. Идентифицируйте соответствующие им переходы, используя рис. 4. Запишите обозначения переходов для всех трех дублетов

Часть 2

2. Определите в спектре натриевой лампы, записанной при помощи монохроматора МДР-41, линии, принадлежащие натрию. Прокалибровав записанный спектр при помощи трех дублетов, изучавшихся в части 1, найдите длины волн всех идентифицированных линий натрия. При сдаче работы предъявите преподавателю графики записанного спектра с идентифицированными линиями натрия. Дублетная структура линий на графиках должна быть хорошо заметна.

3. Распределите линии по сериям, используя таблицу 2.

4. Постройте графики распределения линий по спектру для резкой и диффузной серий. Размерность длины волны по оси абсцисс – см^{-1} .

5. Найдите эффективный заряд ядра Z_{ns}^* и Z_{np}^* . Постройте графики $Z_{ns}^*(1/n^2)$ и $Z_{np}^*(1/n^2)$.

6. Используя найденный Z_{np}^* рассчитайте длины волн четырех наиболее интенсивных линий из табл. 4 и сравните расчеты с табличным значением.

7. Вычислите величины эффективного заряда Z_{eff}^d по величине дублетного расщепления линий во всех трех зарегистрированных сериях.

8. Определите соотношение интенсивностей линий в зарегистрированных дублетах и сравните с табличным значением.

Контрольные вопросы

1. Строение электронных оболочек атомов щелочных металлов. Выписать заполнение оболочек *Na*.
2. Особенности спектра атомов щелочных металлов. При ответе можно пользоваться диаграммой Гроттриана для атома *Na*.
3. Тонкая структура спектра атома *Na*. Вклад в расщепление спина и релятивистских поправок.
4. Выписать спектроскопические обозначения основных состояний атомов *K*, *Rb*, *Cs*.
5. Каждая строка таблицы Менделеева начинается с щелочного элемента и заканчивается инертным газом. При этом потенциал ионизации на границе перехода резко меняется (*Ne* – 21.5 эВ, *Na* – 5.1 эВ). Дать объяснение.
6. Какие состояния атомов щелочных элементов имеют водородоподобную структуру уровней?
7. Обоснуйте предположение, что $Z_{ns}^* > Z_{np}^* > Z_{nd}^*$
8. Используя схему уровней энергии *Na* и правила отбора указать все возможные переходы из *5s* состояния в основное.
9. Какие из перечисленных ниже переходов запрещены правилами отбора?

$$^2D_{3/2} - ^2P_{1/2}, \quad ^2D_{3/2} - ^2S_{1/2}, \quad ^2F_{5/2} - ^2P_{3/2}, \quad ^2F_{7/2} - ^2D_{5/2}$$

10. Чем отличается главная серия от диффузной и серии Бергмана с точки зрения структуры линий? (см. правила отбора)
11. Почему аппаратура, используемая во второй части работы, не позволяет зарегистрировать ультрафиолетовые и инфракрасные линии в спектре натрия?

Библиографический список

1. Стриганов А. Р., Свентицкий Н. С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Атомиздат, 1966.
2. Одинцова Г. А., Стриганов А. Р. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Энергоатомиздат, 1982.
3. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия: 3-е изд., М.: КомКнига, 2006.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика, М.: Наука, 1989.
5. Давыдов А.С. Квантовая механика. -М.: Наука, 1973.
6. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. -М., Физ.-мат. лит., 1963.
7. White, H. E. Introduction to Atomic Spectra. New York: McGraw-Hill, 1934.
8. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Физ.-мат. лит., 1963.

Приложение 1. Паспортные данные монохроматора МДР-41

Спектральный диапазон, нм	200-25000
Относительное отверстие	1/6
Фокусное расстояние зеркальных объективов, мм	300
Обратная линейная дисперсия*, нм/мм	2,0
Предельно разрешимый спектральный интервал*, нм, (при $\lambda = 546,07$ нм, ширине щели 5 мкм, высоте щели 2 мм),	лучше чем 0,02
Уровень рассеянного излучения (на расстоянии 8 спектральных ширин щели от линии He-Ne лазера 632,8 нм)	10^{-5}
Воспроизводимость по шкале длин волн*, нм	0,025
Точность по шкале длин волн (для решетки 1500 штрихов на 1 мм), не хуже	0,2
Габаритные размеры монохроматора, мм	250x440x280
Масса монохроматора, кг	12

Приложение 2.**Желтый дублет натрия в астрономии: искусственная звезда**

Идущие от космических источников лучи света, проходя сквозь неоднородную атмосферу Земли, испытывают сильные искажения. Например, волновой фронт света, приходящего от далекой звезды (которую можно считать бесконечно удаленной точкой), на внешней границе атмосферы имеет идеально плоскую форму. Но пройдя сквозь турбулентную воздушную оболочку и достигнув поверхности Земли, плоский волновой фронт теряет свою форму и становится похож на волнующуюся морскую поверхность. Это приводит к тому, что изображение звезды превращается из «точки» в непрерывно дрожащую и бурлящую кляксу. При наблюдении невооруженным глазом мы воспринимаем это как быстрое мигание и дрожание звезд. При наблюдении в телескоп вместо «точечной» звезды мы видим дрожащее и переливающееся пятно; изображения близких друг к другу звезд сливаются и становятся неразличимы по отдельности; протяженные объекты – Луна и Солнце, планеты, туманности и галактики – теряют резкость, у них пропадают мелкие детали. Пассивный метод борьбы с атмосферными искажениями заключается в том, что обсерватории строят на вершинах гор, обычно на высоте 2–3 км, выбирая при этом места с наиболее прозрачной и спокойной атмосферой. Но строить обсерватории и работать на высоте более 4,5 км практически невозможно. Поэтому даже на самых лучших высокогорных обсерваториях большая часть атмосферы располагается все же выше телескопа и существенно портит изображения.

Обычно на фотографиях, полученных телескопами, угловой размер мельчайших деталей составляет $2'' - 3''$; на лучших обсерваториях он изредка составляет $0,5''$. При отсутствии атмосферных искажений телескоп с объективом диаметром в 1 м дает угловое разрешение около $0,1''$, а с объективом в 5 м - $0,02''$. Фактически такое высокое качество изображения у обычных наземных телескопов никогда не реализуется из-за влияния атмосферы.

Запуск на орбиту в 1990 оптического телескопа «Хаббл» диаметром 2,4 м и его чрезвычайно эффективная работа в последующие годы доказали большие возможности телескопов, не обремененных атмосферными искажениями. Однако к 2000 году затраты на эксплуатацию космического телескопа перевалили за 6 млрд. долларов, что превышает совокупную стоимость всех телескопов оптического диапазона, когда-либо построенных на поверхности Земли. И потому, несмотря на всю значимость полученных с помощью "Хаббла" результатов, слишком часто позволять себе такое удовольствие астрономы не могут. Появление быстродействующих компьютеров и, не в последнюю очередь, желание военных создать систему космического оружия с лазерами наземного базирования сделали актуальной работу по компенсации атмосферных искажений изображения в реальном времени. Система адаптивной оптики позволяет выравнивать и стабилизировать волновой фронт прошедшего сквозь атмосферу излучения, дает возможность не только получать в фокусе телескопа четкое изображение космического объекта, но и выводить с Земли в космос остро сфокусированный луч лазера. К счастью, военные устройства такого типа так и не были созданы, но проделанная в этом направлении работа чрезвычайно помогла астрономам почти полностью достичь теоретического предела разрешения крупных телескопов. К тому же, разработка активной оптики сделала возможным строительство наземных оптических интерферометров на базе телескопов большого диаметра: поскольку после прохождения через атмосферу длина когерентности света составляет всего около 10 см, наземный интерферометр без системы адаптивной оптики работать не может.

Задача адаптивной оптики состоит в нейтрализации в реальном времени искажений, вносимых атмосферой в изображение космического объекта. Обычно адаптивная система работает совместно с системой активной оптики, поддерживающей конструкцию и оптические элементы телескопа в «идеальном» состоянии. Действуя совместно, системы активной и адаптивной оптики приближают качество изображения к предельно высокому (рис. 18), определяемому принципиальными физическими эффектами (в основном – дифракцией света на объективе телескопа).

В принципе системы активной и адаптивной оптики подобны друг другу. Обе они содержат три основных элемента: 1) анализатор изображения, 2) компьютер с программой, вырабатывающей сигналы коррекции и 3) исполняющие механизмы, изменяющие оптическую систему телескопа так, чтобы изображение стало «идеальным». Количественное различие между этими системами состоит в том, что коррекцию недостатков самого телескопа (активная оптика) можно проводить сравнительно редко – с интервалом от нескольких секунд до 1 минуты; но исправлять помехи, вносимые атмосферой (адаптивная оптика), необходимо значительно чаще – от нескольких десятков до тысячи раз в секунду. Поэтому система адаптивной оптики не может изменять форму массивного главного

зеркала телескопа и вынуждена управлять формой специального дополнительного «легкого и мягкого» зеркала, установленного у выходного зрачка телескопа.

Плоский фронт световой волны, пройдя сквозь атмосферу, искажается и вблизи телескопа имеет довольно сложную структуру. Для характеристики искажения обычно используют параметр η – радиус когерентности волнового фронта, определяемый как расстояние, на котором среднеквадратическая разность фаз достигает 0,4 длины волны. Угловое разрешение крупного наземного телескопа, работающего через турбулентную атмосферу с длинной экспозицией, равно разрешению идеального телескопа диаметром η , работающего вне атмосферы. В видимом диапазоне, на волне длиной 500 нм, в подавляющем большинстве случаев $\eta \approx 10$ см. Поскольку значение η возрастает приблизительно пропорционально длине волны излучения, атмосферные искажения в инфракрасном диапазоне существенно меньше, чем в видимом.

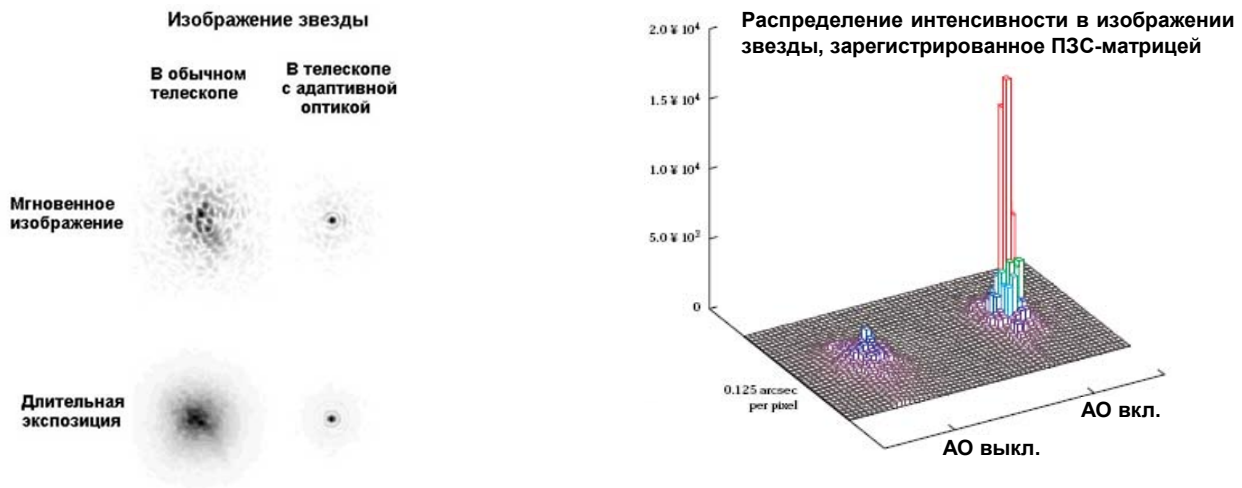


Рис. 18. Примеры улучшения изображений звезд, достигнутых благодаря применению адаптивной оптики (АО).

У телескопов большого диаметра D на площади объектива укладывается порядка $(D/\eta)^2$ квазиплоских элементов волнового фронта. Этим числом и определяется сложность конструкции компенсирующего зеркала, т.е. количество пьезоэлементов, которые, сжимаясь и расширяясь под действием управляющих сигналов с высокой частотой (до сотен герц), изменяют форму «мягкого» зеркала. Нетрудно оценить, что на крупном телескопе ($D = 8\text{--}10$ м) полное исправление формы волнового фронта в оптическом диапазоне потребует корректирующего зеркала с $(10 \text{ м} / 10 \text{ см})^2 = 10\,000$ управляемыми элементами. При нынешнем развитии систем адаптивной оптики это практически невыполнимо. Однако в близком инфракрасном диапазоне, где значение $\eta \approx 1$ м, корректирующее зеркало должно содержать около 100 элементов, что вполне достижимо. Например, система адаптивной оптики интерферометра Очень Большого Телескопа (VLT) Европейской южной обсерватории в Чили имеет корректирующее зеркало из 60-ти управляемых элементов.

Для выработки сигналов, управляющих формой корректирующего зеркала, обычно анализируется мгновенное изображение яркой одиночной звезды. В качестве приемника

используется анализатор волнового фронта, размещенный у выходного зрачка телескопа. Через матрицу из множества небольших линз свет звезды попадает на ПЗС-матрицу, сигналы которой оцифровываются и анализируются компьютером. Управляющая программа, изменяя форму корректирующего зеркала, добивается того, чтобы изображение звезды имело идеально «точечный» вид.

Для быстрого анализа изображения в системе адаптивной оптики используется опорная звезда, которая должна быть весьма яркой, поскольку ее свет делится анализатором волнового фронта на сотни каналов и в каждом из них регистрируется с частотой около 1 кГц. К тому же яркая опорная звезда должна располагаться на небе вблизи изучаемого объекта. Однако в поле зрения телескопа далеко не всегда встречаются подходящие звезды: ярких звезд на небе не так много, поэтому до недавних пор системам адаптивной оптики были доступны наблюдения лишь 1% небосвода. Чтобы снять это ограничение, было предложено использовать «искусственный маячок», который располагался бы в направлении изучаемого объекта и помогал зондировать атмосферу.

Эксперименты показали, что для работы активной оптики очень удобно при помощи специального лазера создавать в верхних слоях атмосферы «искусственную звезду» (LGS = Laser Guide Star) – маленькое яркое пятно, постоянно присутствующее в поле зрения телескопа. Как правило, для этого используется лазер непрерывного действия с выходной мощностью в несколько ватт, настроенный на частоту резонансной линии D_2 натрия (рис. 19).

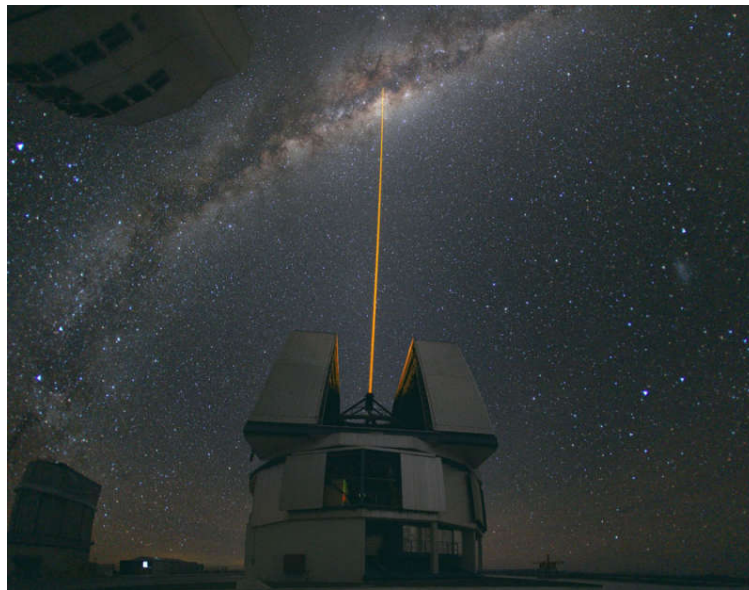


Рис. 19. Телескоп VLT исследует нашу Галактику, используя систему адаптивной оптики и LGS.

Его луч фокусируется в атмосфере на высоте около 90 км, там, где присутствует естественный слой воздуха, обогащенный натрием, свечение которого как раз и возбуждается лазерным лучом. Согласно современным представлениям, натриевый слой с плотностью $10^3 - 10^4$ атомов/см³ образуется при разрушении микрометеоритов. Наибольшие искажения изображения связаны с ее турбулентными слоями, расположенными на высоте 10-12 км.

Атомы натрия, возбужденные лазерным лучом, настроенным на линию D_2 , излучают на той же длине волны. Физический размер светящейся области составляет около 1 м, что с расстояния в 100 км воспринимается как объект с угловым диаметром около $1''$.

Часть лазерного пучка подвергается рэлеевскому рассеянию: изображение состоит из натриевой LGS на вершине "рэлеевского конуса" (рис. 20).



Рис.20. Изображение искусственной звезды и рэлеевского конуса рассеяния

Верхняя часть рэлеевского конуса пространственно отделена от LGS, поэтому их изображения можно разделить.

Поскольку луч мощного лазера способен ночью ослепить пилота самолета, астрономы предпринимают меры безопасности. Специальная видеокамера следит через тот же телескоп за областью неба вокруг искусственной звезды и при появлении любого объекта выдает команду на заслонку, перекрывающую лазерный луч.

Создание в конце 20 в. систем адаптивной оптики открыло новые перспективы перед наземной астрономией: угловое разрешение крупных наземных телескопов в видимом диапазоне вплотную приблизилось к возможностям космического телескопа «Хаббл», а в близком инфракрасном диапазоне даже заметно превысило их. В конце ноября 2001 система адаптивной оптики начала работать на 8,2-метровом телескопе Йепун (Yepun), входящем в состав телескопа VLT Европейской южной обсерватории в Чили. Это существенно улучшило качество наблюдаемой картины: теперь угловой диаметр изображений звезд составляет $0,07''$ на длине волны 2,2 мкм и $0,04''$ на длине волны 1,2 мкм. См. также <http://www.eso.org/projects/aot/>.

Желтый дублет натрия и уличное освещение.

В светотехнике, как и в любой отрасли науки и техники, существует ряд понятий, характеризующих свойства ламп и светильников в стандартизированных единицах измерения. В частности, источник света характеризуется световым потоком, измеряемом в люменах [лм]. Это вся

мощность излучения источника света, оцениваемая по световому ощущению глаза человека. Люмен – внесистемная единица

Кроме того, существует понятие световой отдачи, измеряемой в люменах на Ватт [лм/Вт], и показывающей, с какой экономичностью потребляемая электрическая мощность преобразуется в свет. Например, световая отдача у ламп накаливания 8-10 лм/Вт, у люминесцентных ламп 50-70 лм/Вт, у светодиодов 120 – 140 лм/Вт.

Натриевые лампы являются одной из самых эффективных групп источников видимого излучения: они обладают высокой световой отдачей и незначительным снижением светового потока при длительном сроке службы. Поэтому натриевые лампы, применяются для экономичного освещения, особенно наружного. Принцип действия натриевых ламп основан на использовании резонансного излучения D -линий натрия. По рабочему давлению натрия выделяют два типа натриевых ламп - низкого и высокого давления (НЛНД и НЛВД). Кривая зависимости световой отдачи излучения натриевого разряда от давления паров натрия имеет два максимума. Область первого максимума соответствует давлению около 0,2 Па и достигается при температуре жидкой фазы 270-300°C. Именно при этих давлениях и плотностях тока 0,1-0,5 А/см² работают созданные еще в 30-х годах НЛНД. Второй максимум световой отдачи достигается в НЛВД при давлении около 10 кПа. Это давление имеют насыщенные пары натрия при температуре 650-750 °С. Создание НЛВД стало возможным только после освоения технологии производства светопропускающего высокотемпературного материала для разрядной трубки, устойчивого к длительному воздействию агрессивных паров натрия при 1300-1400°C. Материал был создан только в 60-х годах и представляет собой керамику на основе поликристаллической окиси алюминия.

Натриевая лампа низкого давления (рис. 21) характеризуется максимальной эффективностью среди всех источников света - около 200 лм/Вт.

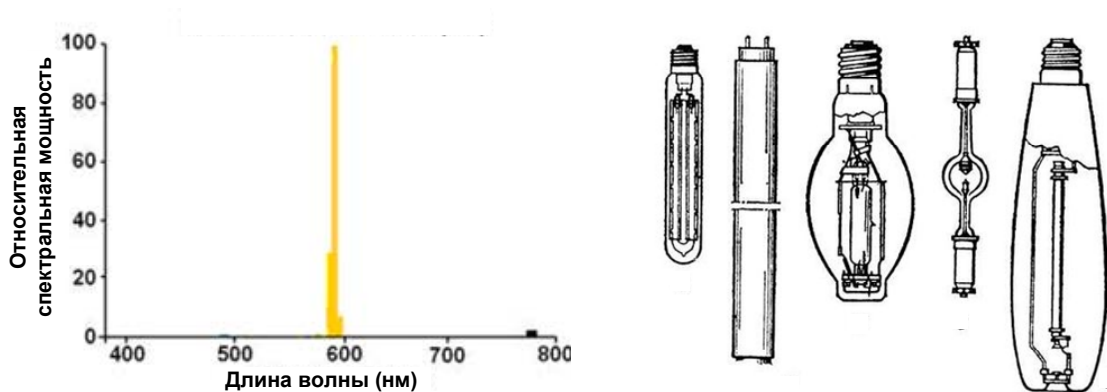


Рис. 21. Спектр НЛНД и примеры конструкций натриевых ламп низкого давления.

Благодаря желтому монохроматическому свету, обеспечивающему превосходную видимость и разрешающую способность глаза при низких уровнях освещенности и хорошее прохождение излучения в тумане, НЛНД находят применение в светосигнальных установках. Однако качество освещения, даваемого монохроматическим излучением, достаточно плохое. Например, в закрытом

помещении искажается цветовосприятие предметов, зелёный цвет полностью превращается в чёрный или тёмно-синий. Такие лампы применяются в основном для освещения улиц.

В натриевых лампах высокого давления (рис. 22) основным рабочим веществом является натрий, имеющий наиболее низкие потенциалы возбуждения и ионизации, кроме того, в них вводится ртуть в качестве буферного газа для повышения температуры разряда, градиента потенциала в столбе разряда и для снижения тепловых потерь; вклад в излучение ртуть практически не дает. Буферным газом является ксенон, повышающий световую отдачу за счет снижения теплопроводности плазмы. Напряжение зажигания ламп с ксеноном 2-4 кВ.

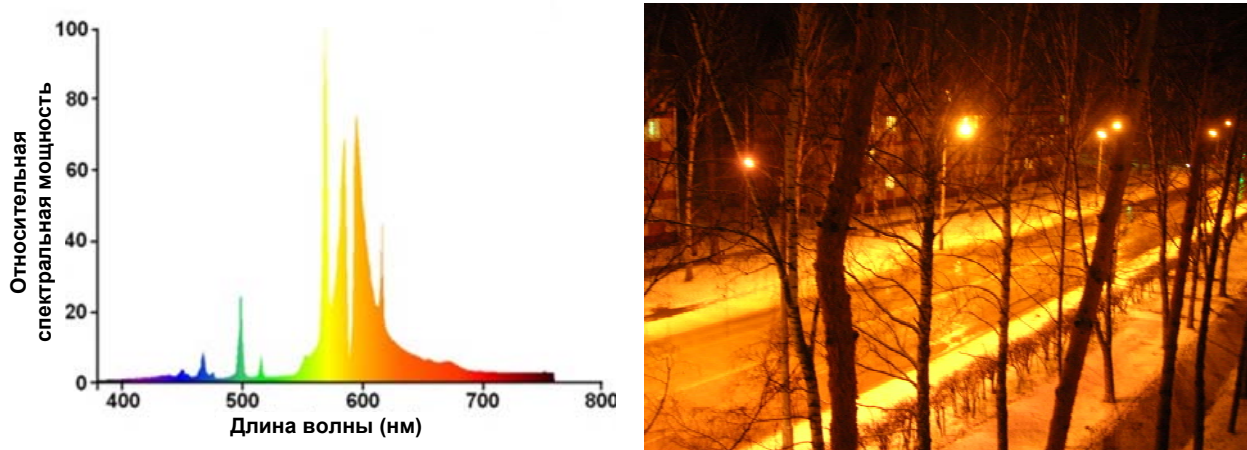


Рис. 22. Слева: спектр излучения НЛВД. Справа: Ночное освещение Морского проспекта в новосибирском Академгородке натриевыми лампами.

Натриевая лампа высокого давления отличается тем, что в ней линии резонансного дублета натрия сильно уширены за счёт высокого давления паров натрия. Уширенные линии дают квазинепрерывный спектр в ограниченном диапазоне в желтой части спектра, поэтому цвет излучения НЛВД имеет приятный золотисто-белый оттенок. За счет этого улучшается (хотя и не слишком сильно) качество излучения - становится возможным различать цвета. Однако одновременно с этим падает энергетическая эффективность лампы - примерно до 150 лм/Вт, что всё еще на порядок больше, чем у лампы накаливания.