

Лабораторна робота № 6

Вивчення спектрів лужних металів

Мета: Вивчення властивостей (структури спектру і рівнів енергії) лужних металів на прикладі атома натрію

Прилади і матеріали: Монохроматор УМ-2, неонова лампа, дугова натрієва лампа високого тиску ДнаС-18

Теоретичні відомості

Спектри лужних металів

Електронні оболонки атомів лужних металів *Li, Na, K, Rb, Cs, Fr* мають однакову будову – на зовнішній оболонці знаходиться один електрон в стані *ns*. Основним його термом є $^2s_{1/2}$. Заповнені оболонки дуже стійкі, оскільки їх будова така ж, як і у атомів благородних газів. Зовнішній *s*-електрон, названий оптичним або валентним, визначає як оптичні, так і хімічні властивості цих елементів. Ефективне поле, в якому рухається цей електрон, центральносиметричне, оскільки заповнені оболонки завжди мають нульовий повний орбітальний момент і повний спін. Якщо в атомі водню ядро прямо впливає на єдиний електрон, то в лужних металах на *s*-електрон впливає не тільки ядро, але і електрони, що входять в заповнені оболонки (табл. 1). Їх сукупність називається атомною серцевиною. На великих відстанях ефективне поле серцевини співпадає з кулонівським полем заряду *e*, оскільки електрони замкнених оболонок екранують поле ядра. На малих відстанях (поблизу ядра) екранування відсутнє, і роль заповнених оболонок зводиться до створення деякого постійного потенціалу U_0 . Проте на будь-якій відстані від ядра крива $U(r)$ проходить нижче від кулонівського потенціалу $-e^2/r$, тому рівень з головним квантовим числом *n*, і орбітальним числом *l* знаходиться нижче від відповідного рівня атома водню

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

де *R* – стала Рідберга (див. рис. 1)

Назва елемента	Символ	<i>Z</i>	Електронна конфігурація
Літій	Li	3	1s ² 2s
Натрій	Na	11	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s
Калій	K	19	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s

Таблиця 1. Електронні конфігурації атомів лужних металів

Якщо положення рівнів в атомі водню описується формулою Н.Бора, то для лужних елементів справедлива формула Ридберга-Рітца

$$E_{nl} = -\frac{Rhc}{(n+\sigma)^2}, \quad (2)$$

де $\sigma = \alpha + \frac{\beta}{n^2}$. Величина $\alpha < 0$ і називається поправкою Ридберга і перевищує за абсолютною величиною β , яку називають поправкою Рітца. Ця формула одер-

жана Ридбергом емпіричним шляхом. Величина $\Delta = |\sigma|$ носить назву «квантового дефекту».

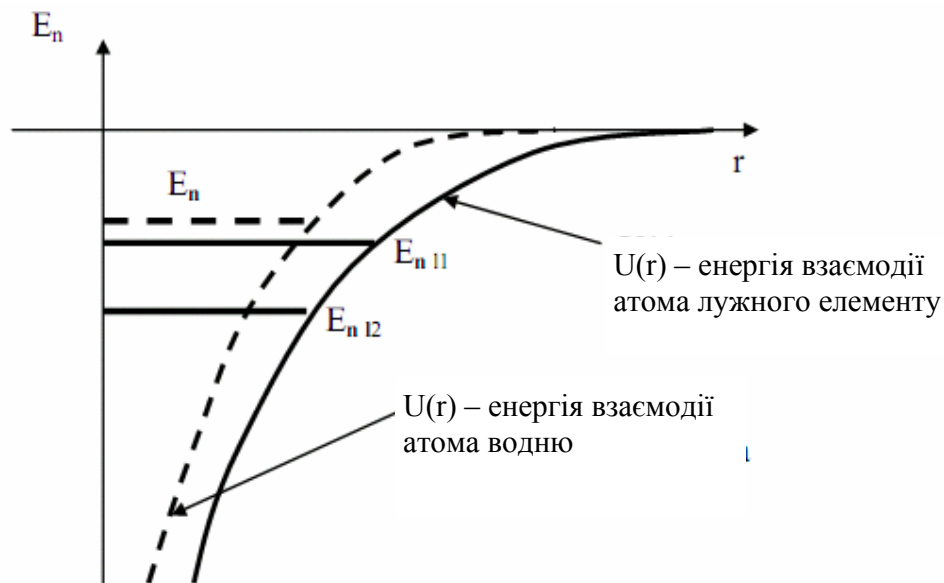


Рис. 1. Енергетичний спектр атома водню і атома лужних металів

Величина Δ залежить від орбітального числа l . При малих l електрон проникає всередину серцевини, що спричиняє сильне зміщення рівнів. Значно слабше квантовий дефект залежить від головного квантового числа n . (див. Додаток)

Загальна структура спектрів визначається переходами $s - p$, $p - d$, $d - f$ і т.д. при умові відбору $\Delta l = \pm 1$. З цих переходів формуються серії, подібні до спектру водню.

Головна серія виникає при комбінаціях термів nS і $n'P$. Лінії головної серії спостерігаються як при поглинанні, так і при випромінюванні. Перші лінії цієї серії є резонансними. Це означає, що при оптичному збудженні атом повертаючись в основний стан, випромінює фотон з тією ж частотою ν , що і поглинутий фотон. Коли ж відбувається оптичне збудження рівня, з якого можливі переходи не тільки на основний рівень, але і на інші збуджені рівні, то поряд з резонансними спостерігається випромінювання з частотами, меншими від частоти резонансної лінії.

Потенціали іонізації і резонансні потенціали атомів лужних металів невеликі, порядку 1,5 – 2 еВ. Тому атоми легко збуджуються навіть в порівняно низькотемпературних джерелах.

Основні спектральні серії розташовані у видимій і інфрачервоній області спектру (рис. 2.).

Оптичний спектр натрію широкий – (9085–246) нм. У ньому виділяються декілька серій, вже згаданих вище.



Рис. 2. Спектральні серії атома Na, межі серій показані штриховкою

Головна серія спектру поглинання і випромінювання натрію розташована у видимій і ближній ультрафіолетовій ділянці (589,6 – 246,4) нм., виникає при переходах між енергетичними рівнями $3s - np$; $(3^2S_{1/2} - n^2P_{1/2,3/2})$ ($n=3, 4, 5\dots$). Тут знаходяться знамениті яскраві дублетні лінії $D_1 = 589,592$ нм і $D_2 = 588,995$ нм, розташовані в жовтій області спектру і є найяскравішим оптичним свідченням існування спіну електрона.

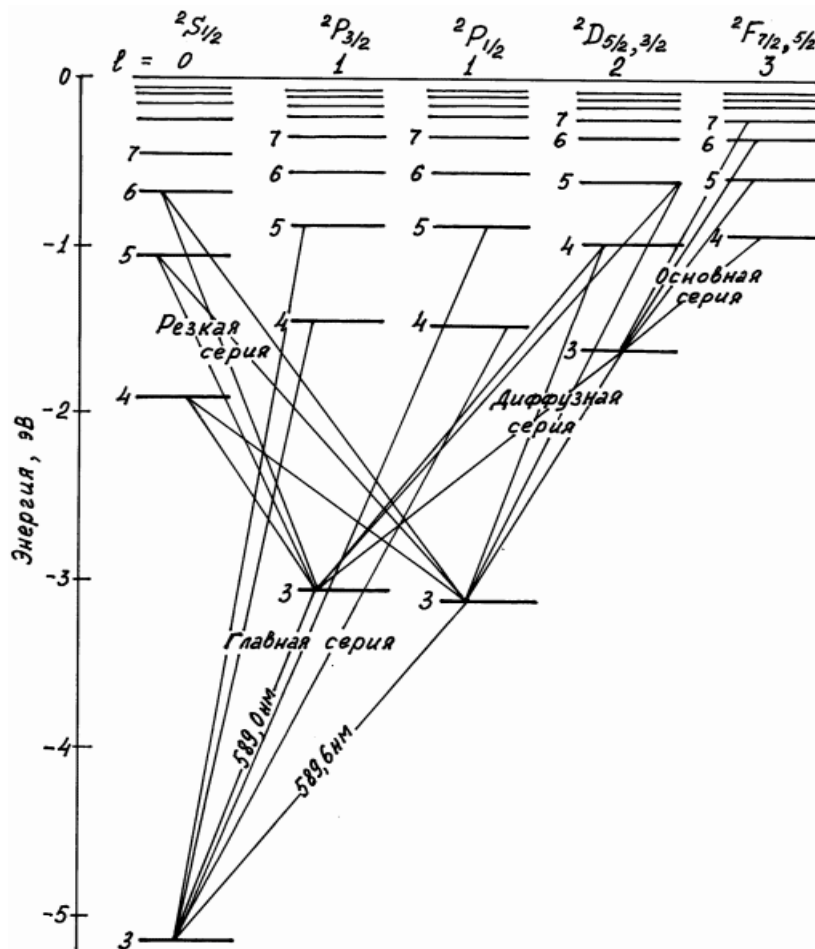


Рис. 3. Схема рівнів атома натрію і переходи між ними, що приводять до утворення серій

Дифузна серія – при переходах $3p - nd$; $(3^2P_{1/2,3/2} - n^2D_{3/2,5/2})$ ($n=4, 5\dots$), які займають ділянку спектру (568,8–423,9) нм.

Різка серія з окресленими краями – при переходах $3p - ns$; $(3^2P_{1/2,3/2} - n^2S_{1/2})$ ($n=4, 5\dots$)

Серія Бергмана (основна) – при переходах $3d - nf$; $(3^2D_{3/2,5/2} - n^2F_{5/2,7/2})$ ($n=4, 5\dots$) займає інфрачервоний діапазон (1846,5–894,3) нм.

Окрім цих серій є ще і інші, лінії яких лежать в далекій інфрачервоній області спектру: $4f - ng$; $(4^2F - n^2G)$ ($n=5,6\dots$), $5g - nh$; $(5^2G - n^2H)$ ($n=6,7\dots$).

Якщо поглянути на діаграму атома Na , то ми побачимо лінії переходів, що суперечать правилу відбору $\Delta l = \pm 1$. Це так звані «заборонені лінії», що підлягають правилу відбору $\Delta l = \pm 2$. Ці лінії $3s - nd$; $(3^2S - n^2D)$ ($n=3,4\dots$) і $3p - nf$; $(3^2P - n^2F)$ ($n=4,5\dots$) дуже слабкі.

Довжини хвиль

Довжини хвиль ліній атома лужного металу визначаються із загальної формули:

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

(Індекси i, k означають залежність квантового дефекту від орбітального квантового числа $l=0, 1, 2, \dots (n-1)$.)

для різкої серії формула приймає вигляд:

$$\frac{1}{\lambda_{n,s}} = R \left(\frac{1}{(3 - \Delta_p)^2} - \frac{1}{(n - \Delta_s)^2} \right), n = 4, 5, \dots, \quad (4)$$

а для дифузної серії -

$$\frac{1}{\lambda_{n,d}} = R \left(\frac{1}{(3 - \Delta_p)^2} - \frac{1}{(n - \Delta_d)^2} \right), n = 3, 4, \dots \quad (5)$$

У формулах R – стала Ридберга, \hbar – стала Планка, m – маса спокою електрона, e – його заряд, n_1, n_2 – головні квантові числа,

Опис установки

1. Призначення

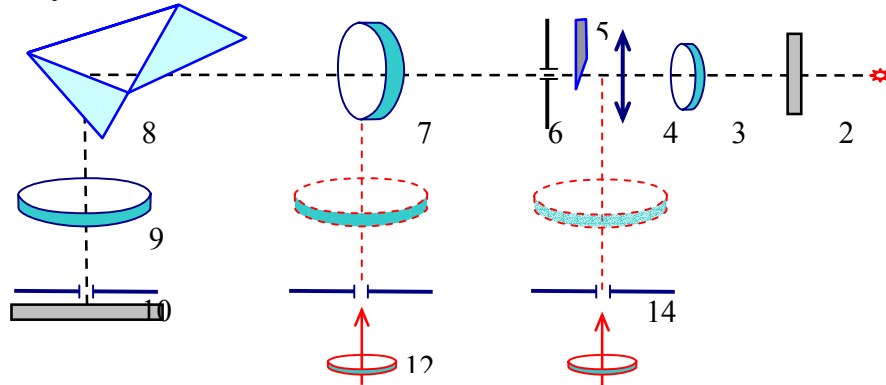
Монохроматор УМ-2 призначений для різних спектральних досліджень і розв'язку ряду аналітичних задач. Із змінними насадками прилад може служити як спектроскоп. Набір кювет з тримачами і конденсорами призначений для абсорбційного аналізу. Фотоелектричний пристрій, який представляє собою фотоелемент з гальванометром, призначений для виміру інтенсивності спектральних ліній.

Монохроматор УМ-2 виділяє монохроматичні ділянки спектру в видимій і близькій інфрачервоній областях в діапазоні хвиль від 3800 до 10000 А.

2. Оптична схема і принцип дії приладу

Світло через вхідну щілину падає на об'єктив коліматора і паралельним пучком проходить диспергуючу призму. Під кутом 90° до падаючого пучка світла розміщується вихідна труба монохроматора.

Повертаючи призмий стовик на різні кути відносно падаючого пучка світла, отримують в вихідній щілині світло різної довжини хвилі, яке проходить через призму в мінімумі відхилення.



- | | |
|-----------------------------|--|
| 1 — джерело світла; | 2 — захисне скло кожуха лампи; |
| 3 — конденсор; | 4 — лінза; |
| 5 — призма порівняння; | 6 — вхідна щілина; |
| 7 — об'єктив коліматора; | 8 — диспергуюча призма; |
| 9 — об'єктив зорової труби; | 10 — вихідна щілина; |
| 11 — захисне скло; | 12 — окуляр 5^x ; |
| 13 — окуляр 10^x ; | 14 — покажчик в фокальній площині зорової труби. |

Натрієва лампа.

Джерелом досліджуваного спектру служить натрієва лампа ДНас-18, що є скляною трубкою, в якій розряд відбувається в парах натрію. Електрони, прискорені електричним полем розряду, при непружних зіткненнях з атомами натрію передають їм свою енергію. При цьому внутрішня енергія атома зростає - його оптичний електрон переходить з основного стану в збуджений (тобто на будь-який вищерозташований енергетичний рівень). У збудженому стані атом знаходиться певний час. Потім оптичний електрон з верхнього рівня переходить або безпосередньо в основний стан (якщо це не заборонено правилами відбору), або на який-небудь розташований нижче рівень, а вже з нього в основний стан. При цих переходах електрона різниця його енергій на різних рівнях випромінюватиметься у вигляді фотонів тієї або іншої довжини хвилі. Так виникає емісійний лінійчатий спектр натрію.

Натрієва лампа поміщена в захисний металевий кожух і за допомогою тримача встановлюється на оптичній лаві перед вхідною щілиною УМ-2. Лампу вмикають в коло змінного струму за стандартною схемою послідовно із дроселем.

Запобіжні заходи

Натрієва лампа знаходиться в металевому корпусі з невеликим віконцем. Віконце корпусу лампи закрито склом, що затримує ультрафіолетове випромінювання. Знімати корпус лампи і скло забороняється! Під час роботи необхідно стежити, щоб пряме проміння від джерела випромінювання не потрапляло в очі. Після вимкнення лампи повторне запалення електричного розряду в ній стає можливим тільки після її охолодження не менше ніж через 10 - 15 хвилин.

Хід роботи

1. Установити на оптичну лаву неонову лампу, підключити її і одержати спектр *Ne*. Визначити кутове положення жовтої спектральних лінії *Ne* і звірити її положення з кривою градування. (при потребі відкоригувати положення барабана)

2. Поставити на оптичну лаву натрієву лампу, підключити її і одержати спектр *Na*. Визначити кутове положення спектральних ліній *Na*.

4. Визначити довжини хвиль ліній за допомогою кривої градування. Схематично зобразити спектр і проставити поряд довжини хвиль.

5. За формулою (1) додатку, використовуючи дані таблиці 1 розрахувати в електрон-вольтах енергії рівнів з $n = 3, 4, 5, 6$ і $l = 0, 1, 2, 3$. В масштабі зобразити схему рівнів.

5. Зобразити на схемі рівнів переходи, що відповідають спостережуваним лініям спектру атома *Na*.

6. За формулами (3), (4), (5) розрахувати довжини хвиль, що виникають при переходах

$$\begin{array}{ll} \text{різкої серії} & 3p - 5s \\ & 3p - 6s \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{дифузної серії} & 3p - 4d \\ & 3p - 5d \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{головної серії} & 3s - 3p \end{array}$$

5. Обчислити для спостережуваних ліній *Na* енергії фотонів ε в еВ $\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$,

для цього зручно використати формулу $\varepsilon(\text{eV}) \cdot \lambda(\text{нм}) = 1241$ і занести в табл.

№	колір	кут φ відн.од.	λ , нм	ε , еВ	серія	перехід
1	червоно-оранжева					
2	жовта (яскрава)					
3	жовто-зелена					
4	зелена					
5	зелено-голуба					
6	синьо-голуба					

6. Порівняти експериментальні і обчислені значення.

Зробити висновок.

Контрольні запитання

1. Будова електронних оболонок атомів лужних металів. Виписати заповнення оболонок *Na*
2. Особливості спектру атомів лужних металів.
4. Виписати спектроскопічні позначення основних станів атомів *K, Rb, Cs*
5. Кожен рядок таблиці Менделєєва починається з лужного елемента і закінчується інертним газом. При цьому потенціал іонізації на межі переходу різко змінюється (*Ne* – 21,5 еВ, *Na* – 5,1 еВ). Дати пояснення.
6. Які стани атомів лужних елементів мають водневоподібну структуру рівнів?
7. Використовуючи схему рівнів енергії *Na* і правила відбору вказати всі можливі переходи із *5s* стану в основний стан.
8. Які з перерахованих нижче переходів заборонені правилами відбору?
 ${}^2D_{3/2} - {}^2P_{1/2}$, ${}^2D_{3/2} - {}^2S_{1/2}$, ${}^2F_{5/2} - {}^2P_{3/2}$, ${}^2F_{7/2} - {}^2D_{5/2}$
9. Чим відрізняється головна серія від дифузної і серії Бергмана з погляду структури ліній? (див. правила відбору)

Література

1. Шпольский Э.В. Атомная физика. -М.: Наука, 1983, т. II.
2. Гольдин Л.Л., Новикова Г.И. Введение в квантовую физику. -М.: Наука, 1988, гл. VI.
3. Матвеев А.Н. Атомная физика. -М.: Высшая школа, 1989.
4. Стриганов А. Р., Свентицкий Н. С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Атомиздат, 1966.
5. Одинцова Г. А., Стриганов А. Р. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Энергоатомиздат, 1982.
6. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия: 3-е изд., М.: КомКнига, 2006.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика, М.: Наука, 1989.

Додаток до лабораторної роботи № 7

Енергії станів nl виражаються формулою

$$E_{nl} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{(n - \Delta_l)^2} = -\frac{Rhc}{(n - \Delta_l)^2} = -\frac{R_y}{(n - \Delta_l)^2}, \quad n = 3, 4, \dots, \quad (1)$$

де $R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c}$, а $R_y = \frac{me^4}{2\hbar^2}$ – ридберг (13,6 еВ) ($Rhc = A = R_y$ (Ридберг)) $1R_y = 13,6$ еВ – енергія іонізації атома водню (із основного стану)

Відмінність від атома водню полягає у тому, що $n - \Delta_l$ вже не ціле число, як у випадку водню, а відрізняється від відповідного головного квантового числа n на величину Δ , ($\Delta > 0$), яку називають квантовим дефектом.

n	l			
	0	1	2	3
	s	p	d	f
3	1,373	0,883	0,013	–
4	1,358	0,867	0,011	0
5	1,353	0,862	0,011	0
6	1,341	0,862	0,011	0

Таблиця 1. Значення квантового дефекту для атома натрію

Z	елемент	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

Таблиця 2. Значення сталих a і a_1 для лужних елементів

$$R = \frac{me^4}{8h^3 \epsilon_0^2 c} \text{ стала Ридберга } R = 10\,967\,758 \text{ м}^{-1}$$

Якісне порівняння атома Na з воднем в моделі Бора-Зоммерфельда. Через зміну потенціальної енергії електрона змінюються його траєкторії.

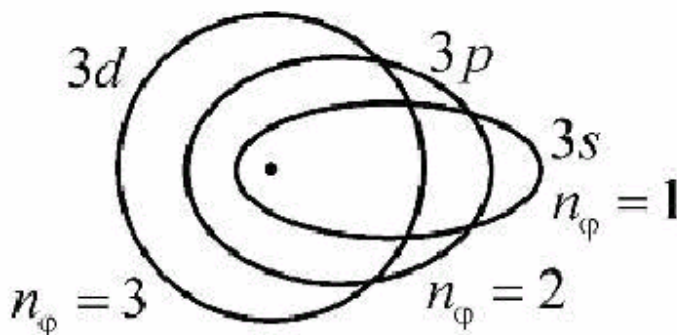


Рис. 1.2 Три орбіти електрона атома водню для $n=3$

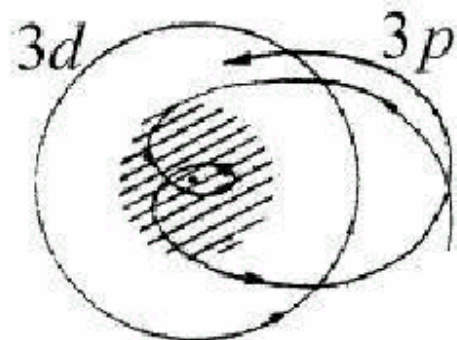


Рис. 2.2 Якісне зображення двох борівських траєкторій оптичного електрона в полі атомної серцевини Na