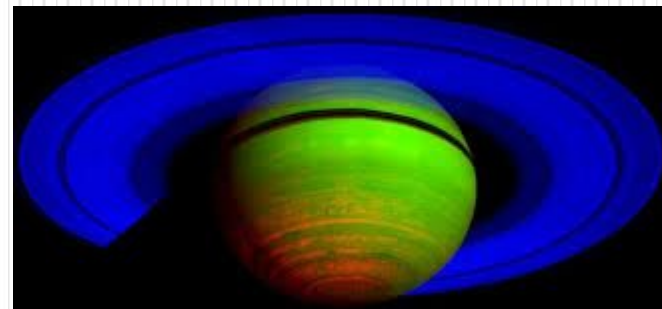


ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ

к.ф.-м.н., доцент кафедры ФиОИ Возианова А.В.



18.02.201

7

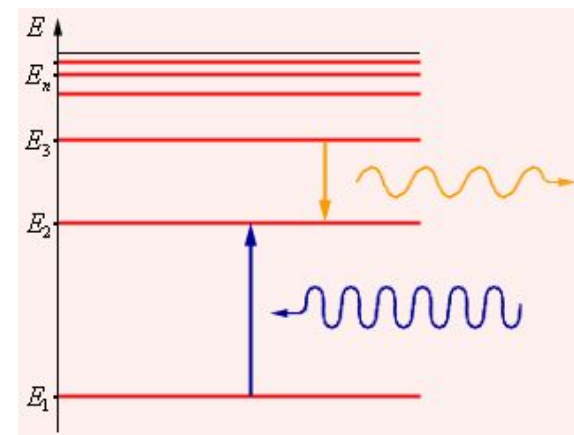
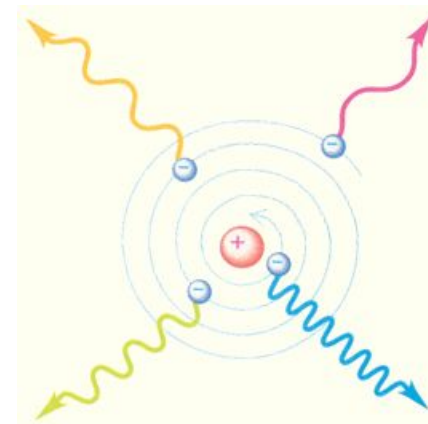
Лекция 2

Основные положения спектроскопии

Постулаты Бора

- **Первый постулат Бора** (постулат стационарных состояний) гласит: атомная система может находиться только в особых *стационарных* или *квантовых* состояниях, каждому из которых соответствует определенная энергия E_n . В стационарных состояниях атом не излучает.
- Этот постулат находится в явном противоречии с классической механикой, согласно которой энергия движущегося электрона может быть любой. Он находится в противоречии и с электродинамикой, так как допускает возможность ускоренного движения электронов без излучения электромагнитных волн.
- **Второй постулат Бора** (*правило частот*) формулируется следующим образом: при переходе атома из одного стационарного состояния с энергией E_n в другое стационарное состояние с энергией E_m излучается или поглощается квант, энергия которого равна разности энергий стационарных состояний:

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m, \quad h - \text{постоянная Планка}$$
- Второй постулат Бора также противоречит электродинамике Максвелла, так как частота излучения определяется только изменением энергии атома и никак не зависит от характера движения электрона.



Энергетические уровни атома и условное изображение процессов поглощения и испускания фотонов

Уровни энергии и переходы между ними



Используется аналогия между энергиями стационарных состояний и потенциальной энергией тела, поднятого на различные высоты (уровни). Начало отсчета энергии является произвольным, за нуль может быть принята как энергия самого нижнего уровня, так и любая другая энергия характеризующая состояние системы (для атома – энергия соответствующая отрыву электрона, для молекулы – энергия, соответствующая разрыву молекулы на части).

Переходы между стационарными состояниями – между уровнями энергии – показаны вертикальными линиями, соединяющими соответствующие горизонтальные линии – комбинирующие уровни.

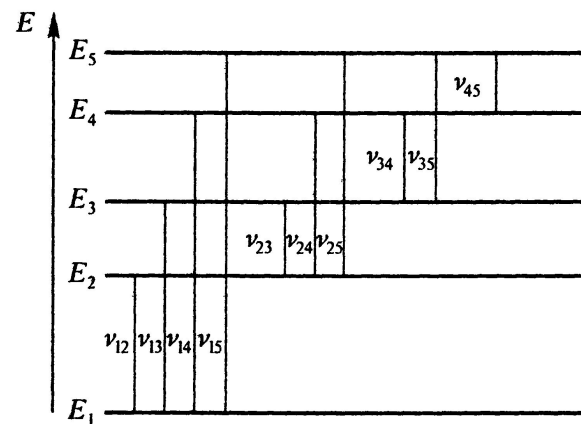


Диаграмма уровней энергии


Шкала энергий E пропорциональна шкале частот и шкале волновых чисел $h\nu = E_n - E_m$

Шкала энергий E пропорциональна шкале абсолютных температур $h\nu = kT = E_n - E_m$, где k - постоянная Больцмана

Каждому возможному переходу между дискретными уровнями энергии соответствует определенная спектральная линия, которая характеризуется в спектре значением частоты (или волнового числа) монохроматического излучения

Комбинационный принцип

Закон сохранения энергии для микроскопических систем

$$h\nu = E_n - E_m$$


$$\nu_{ik} = \nu_{ij} + \nu_{jk},$$

Для интерпретации сложных спектров находят постоянные разности частот, соответствующие разностям энергий пар уровней

При переходах между уровнями i, j и уровнями k, l, m, \dots , согласно комбинационному принципу будет выполняться равенство:

$$\nu_{ik} - \nu_{jk} = \nu_{il} - \nu_{jl} = \nu_{im} - \nu_{jm} = \dots = \nu_{ij}$$

Задача 1

Запишите две разности частот, которые повторяются трижды на данном графике (в соответствии с комбинационным принципом)

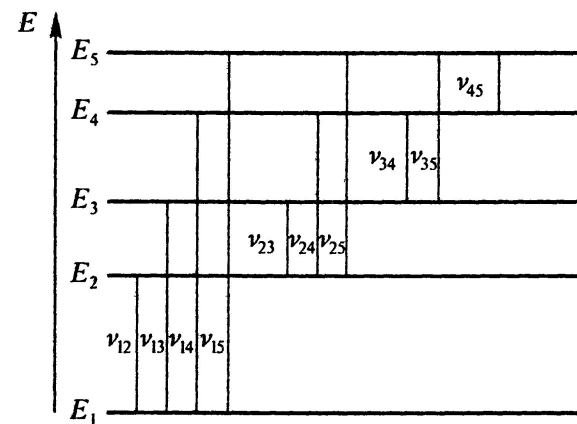
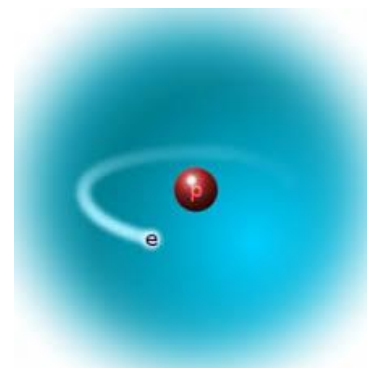


Диаграмма уровней энергии

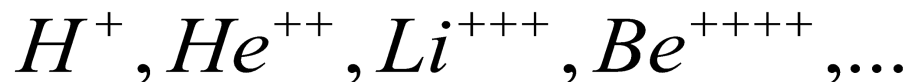
Одноэлектронная система

Спектр атома водорода - простейший атомный спектр, состоящий из протона и электрона (одноэлектронная система)

Уровнями энергии и спектрами, аналогичными уровням энергии и спектру атома водорода обладают все ионы, состоящие из ядра и также из одного электрона. Далее заряд ядра $+Ze$, и под одноэлектронным атомом подразумеваем нейтральный атом водорода и ионизированные атомы с одним электроном



- Изоэлектронный ряд – ряд атомов с одинаковым числом электронов



Квантовые числа одноэлектронного атома



Состояние одноэлектронного атома характеризуется (без учета магнитного взаимодействия орбитального и спинового моментов электрона) **четырьмя квантовыми числами**:

- **Главное квантовое число n** , принимающее целые значения $n = 1, 2, 3, \dots$ и определяющее энергию стационарного состояния по формуле Бора
- **Азимутальное (орбитальное) квантовое число l** , определяющее значение квадрата орбитального механического момента и принимающее, при заданном n , целые значения $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	s	p	d	f	g	h	i	k	l	m	n	o	q	r	t

- **Орбитальное магнитное квантовое число m_l** , определяющее значение проекции орбитального момента и принимающее, при заданном l , целые значения $l, l-1, \dots, -l$
- **Спиновое магнитное квантовое число m_s** , определяющее значение проекции спинового момента и принимающее два полуцелых значения $m_s = 1/2, -1/2$

Вырождение уровней одноэлектронного атома



Заданному значению энергии может соответствовать одно, вполне определенное стационарное состояние или ряд (два и более) стационарных состояний, отличающихся друг от друга какими-то свойствами.

Уровень энергии называется **невыврожденным**, если имеется только одно стационарное состояние с заданным значением энергии, в противном случае уровень энергии **вырожден**.

Число различных независимых состояний атомной системы с одним и тем же значением энергии называют **степенью вырождения**. Для невырожденной системы степень вырождения равна единице.

Система с невырожденными уровнями энергии - линейный гармонический осциллятор (двухатомная молекула, в которой ядра колеблются друг относительно друга по оси молекулы вокруг некоторого равновесного положения)

Система с вырожденными уровнями энергии – электрон, движущийся под действием электрических сил при отсутствии магнитных взаимодействий(электрон в атоме водорода)

Зависимость спектров одноэлектронных атомов от заряда и массы ядра



Уровни энергии и спектральные линии одноэлектронного атома

Постоянная Ридберга

- *приведенная* масса электрона и ядра, M -масса ядра,

масса электрона

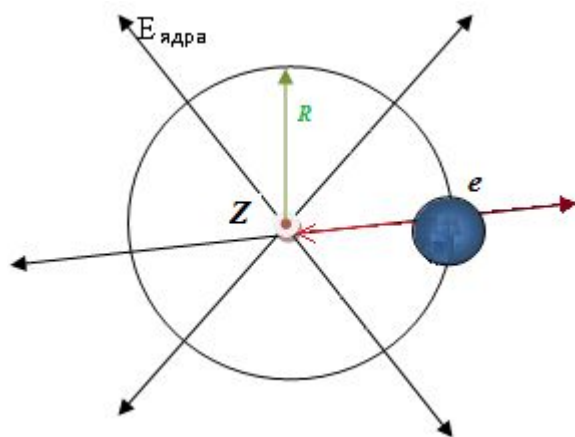
Характеристика стационарных состояний одноэлектронного атома

- Кинетическая энергия

$$T = \frac{mv^2}{2}$$

- Центробежная сила

$$F_{цс} = -\frac{mv^2}{r} = -\frac{2T}{r}$$

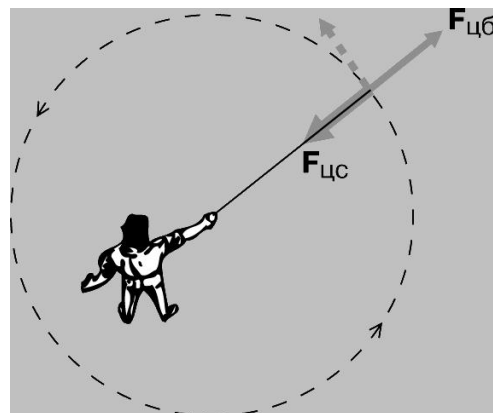


- Потенциальная энергия

$$U = -\frac{Ze^2}{r}$$

- Сила притяжения

$$F_{np} = -\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{U}{r}$$



Характеристика стационарных состояний одноэлектронного атома



- Центробежная сила равна силе притяжения

$$F_{\text{цс}} = F_{\text{пр}} \rightarrow \begin{cases} -\frac{2T}{r} = \frac{U}{r} \\ \frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} T = -\frac{U}{2} \\ mv^2 = \frac{Ze^2}{r} \end{cases}$$

- Кинетическая энергия электрона

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{M_p^2}{2mr^2}$$



$$M_p^2 = m^2 v^2 r^2 = rmZe^2$$

- Механический момент электрона при движении по круговой орбите со скоростью v

Характеристика стационарных состояний одноэлектронного атома



- Полная энергия атома

$$E = T + U = \frac{U}{2} = -\frac{M_p^2}{2mr^2} = -\frac{Ze^2}{2r} \quad \longrightarrow \quad r = \frac{M_p^2}{mZe^2}$$

- Условие квантования механического момента

$$M_p = \frac{h}{2\pi} n$$

- Радиус круговой орбиты

$$r_{nZ} = \frac{M_p^2}{mZe^2} = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 mZe^2} = \frac{n^2 e^2}{2RZ} \quad R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \text{ эрг}$$

Задача 2

- Вычислить радиус первой боровской орбиты

Характеристика стационарных состояний одноэлектронного атома



- Радиус первой боровской орбиты $n=1$

$$r_{11} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = (0,529172 \pm 0,000002)10^{-8} \text{ см}$$

Движение электрона по эллиптическим орбитам



Полная характеристика системы с N степенями свободы дается заданием значений N физических величин.

Движение электрона относительно ядра определяется тремя независимыми координатами, которым соответствуют три степени свободы (три квантовых числа):

n – главное квантовое число, которое определяет энергию

$$M_p^{(orb)} = \frac{kh}{2\pi}$$

орбитальный механический момент

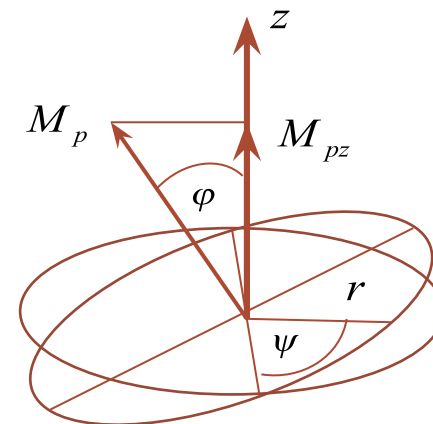
$$M_{pz}^{(orb)} = \hbar m_k$$

проекция механического момента на ось z

$$m_k = k, k-1, \dots, -k$$

Заданным значениям n и k соответствует движение по эллипсу со следующими полуосями:

$$a_{nZ} = R_{nZ} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad b_{nZ} = a_{nZ} \frac{k}{n}$$



Движение электрона по эллиптическим орбитам

$$a_{nZ} = R_{nZ} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad b_{nZ} = a_{nZ} \frac{k}{n}$$

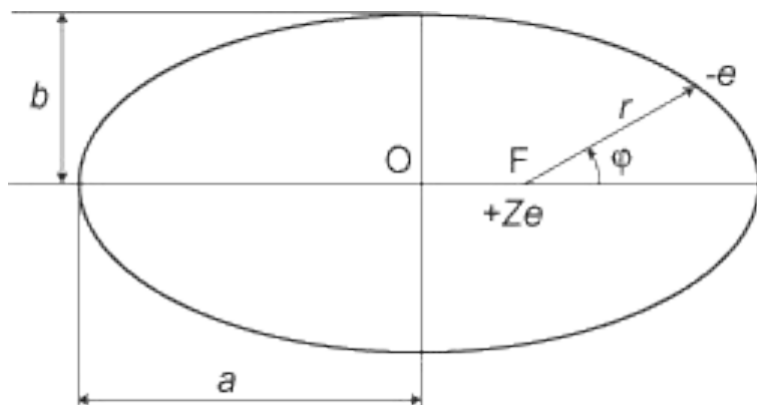


Рис.15.1.1. Движение электрона по эллипсу.

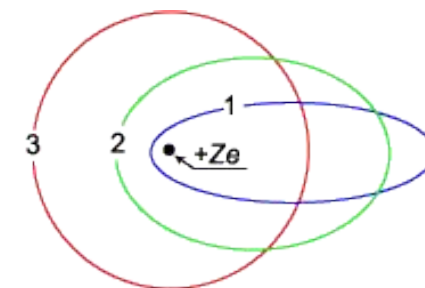


Рис.15.1.2. Орбиты электрона при $n=3$.

Ядро атома находится в фокусе, а угол наклона орбиты определяется формулой пространственного квантования

$$\cos \varphi = \frac{M_{pz}^{(орб)}}{M_p^{(орб)}} = \frac{m_k}{k}$$

k=1	b=a/3
k=2	b=2a/3
k=3	b=a

Задача 3

Используя свойства эллипса найти наименьшее расстояние от электрона до ядра для эллиптических орбит

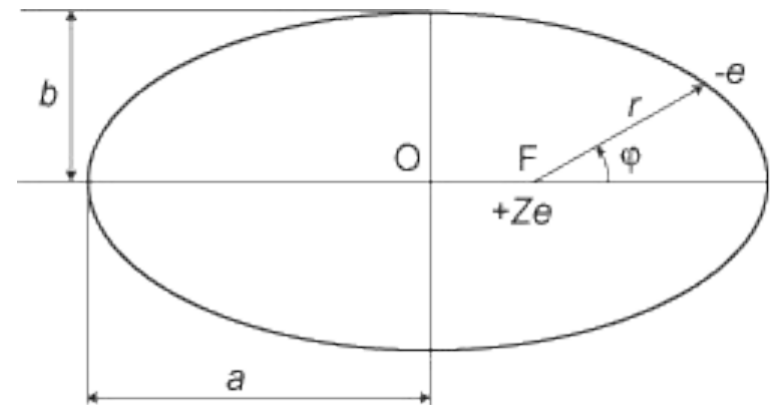


Рис.15.1.1. Движение электрона по эллипсу.