

3. Alkáli atomok spektruma

Rydberg az alkáli és hasonló elemek spektrumait első közelítésben a

$$T = Z_{\text{eff}}^2 \frac{R}{n_{\text{eff}}^2}$$

összefüggéssel határozta meg, amelyben

$Z_{\text{eff}} < 1$ az alkáli fémek esetében, $Z_{\text{eff}} = 2, 3, \dots$ a kétszeresen, háromszorosan, stb. töltött ionoknál, azaz az egyszeresen ionizált földalkáliáknál (pl. Be^+), a kétszeresen ionizált alkáli földfémeknél (pl. B^{++}) stb.;

R a Rydberg-állandó; n a főkvantumszám; δ_1 az l mellékvantumszámtól függő Rydberg-korrektció; $n_{\text{eff}} = n + \delta_1$ az effektív kvantumszám (nem egész szám).

Ritz nyomán az alkáli és hasonló elemek termjeit második közelítésben az alábbi összefüggés határozza meg:

$$T = Z_{\text{eff}}^2 \frac{R}{(n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n_{\text{eff}}})^2}$$

Itt $\frac{\delta_2}{n_{\text{eff}}}$ a fő- és mellékvantumszámtól függő Ritz-korrektció.

A jegyzetben ismertetett feladatok megoldásakor, a termeket csak első közelítésben, tehát csak a Rydberg-korrektció figyelembe vételével határozzuk meg.

Termsorozatok. A hidrogénspektrum törvényszerűségeihez hasonló összefüggéseket találunk az alkáli atomok szinképeinek a vizsgálatokor is. A Rydberg által talált termsorozatok fősorozat (fősorozat), első (diffúz) melléksorozat (melléksorozat) 1 második (éles) melléksorozat (mellék-

sorozat) néven ismeretesek. A fősorozat a legélesebb és a legkönnyebben nyerhető szinképvonalat tartalmazza; a fősorozat első vonala (fővonal) az adott elemre leginkább jellemző.

Rezonanciavonal az első gerjesztett állapotból az alapállapotba történő átmenetnek megfelelő spektrumvonal. Meghatározza az első gerjesztési potenciált.

Az atom által kibocsátott elektromágneses sugárzás hullámszámát itt is két term különbségként állíthatjuk elő. Ekkor a T termet előállító kifejezés nevezőjében szereplő δ_1 korrekció helyett a szokásos jelöléssel a fősorozat esetében p , az első melléksorozatnál d , a második melléksorozat felírásakor pedig az s mennyiséget vezetjük be. Ez az új korrekció különböző alkáli fémek esetén más és más, egy adott elem esetén egy-egy termsorozaton belül állandó és mindig egynél kisebb szám.

Ezek után a sorozatok:

$$\text{fősorozat} \quad \bar{f} = A - \frac{R}{(m+p)^2}; \quad m = 2, 3, 4, \dots$$

$$\text{első melléksorozat} \quad \bar{f} = B - \frac{R}{(m+d)^2}; \quad m = 3, 4, 5, \dots$$

$$\text{második melléksorozat} \quad \bar{f} = B - \frac{R}{(m+s)^2}; \quad m = 2, 3, 4, \dots$$

ahol A a fősorozat határa, B a két melléksorozat közös határa, és mint már említettük, s , p , d egynél kisebb számok. Megjegyzendő, hogy a sorozatokat előállító kifejezések nevezői az effektív kvantumszámok, így m az effektív kvantumszám egész, s , p , d az effektív kvantumszám tört-része.

Ezen új jelölés bevezetését az indokolja, hogy így módon általános, valamennyi alkáli atom szinképsorozatait előállító, alakilag azonos összefüggéseket írhatunk fel.

Rydberg nyomán a fősorozat határa

$$A = \frac{R}{(1+p)^2},$$

a melléksorozat közös határa pedig

$$B = \frac{R}{(2+p)^2}$$

ala'

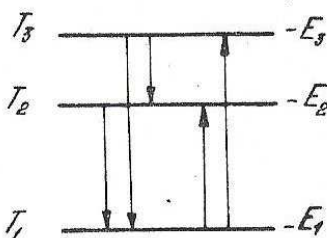
A három említett sorozaton kívül az alkáli atomok szinképében természetesen mások is találhatók.

Vezessünk be egy új jelölést a sorozatok rendszerbe foglalása érdekében, amely szerint az $\frac{R}{(m+x)^2}$ alakú termet mX -szel jelöljük. Ekkor az

alkáli atomok szinképsorozatát a következő általános kifejezéssel írhatjuk fel:

fősorozat $\bar{f} = 1S - mP; m = 2, 3, 4, \dots$
 második melléksorozat $\bar{f} = 2P - mS; m = 2, 3, 4, \dots$
 első melléksorozat $\bar{f} = 2P - mD; m = 3, 4, 5, \dots$

A fentiekben megbeszélt termeket - a hidrogénatomhoz hasonlóan - az alkáli atomok energianívóinak feleltetjük meg. A legmélyebb energiájú állapotot a legalsó nívóval ábrázoljuk, ennek



69. ábra

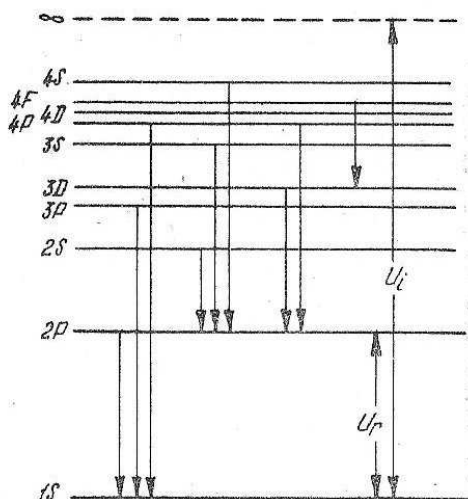
a legnagyobb termérték felel meg. A vonal emisszióját nyíllal jelöljük, a nyíl azt a két nívót kapcsolja egybe, amelyek közötti átmenet következtében figyelhető meg az emissziós szinkép adott hullámhosszu vonala (lásd a 69. ábrát).

Mint ismeretes, ha valamilyen külső energetikai behatásra az atom elektronja egy magasabb energianívóra gerjesztődik, az alapállapotba visszatérve az atom sugároz. A fenti jelölésekkel bármely alkáli fém

legmélyebb állapota az $1S$ állapot (ez Li-nál $2s$, Na-nál $3s$, stb. elektronállapotnak felel meg), a hozzá energetikailag a legközelebbi a $2P$ állapot (Li-nál $2p$, Na-nál $3p$, és így tovább, elektronállapotnak felel meg).

A fordított átmenetkor a fősorozat első vonala (rezonanciavonal) jelenik meg, amely tehát az $1S-2P$ átmenetkor figyelhető meg (lásd a 70. ábrát, ahol az alkáli atomok energianívóit tüntettük fel; ugyanitt bejelöltük az alkáli atomok legfontosabb sorozatait az átmenetek, illetve a sorozatok határának megjelölésével).

Megjegyzés: a termsorozatokat



70. ábra

fogalmának mélyebb megértéséhez és számításának begyakorlásához ajánljuk a 475. feladat tanulmányozását.

Feladatok:

470. Spektroszkópiai mérésekből megállapították az alkáli atomok alapállapotának megfelelő termeket: Li 43310 cm^{-1} ; Na 41379 cm^{-1} ; K 34858 cm^{-1} ; Rb 33570 cm^{-1} ; Cs 31316 cm^{-1} . Ezeknek az adatoknak alapján határozzuk meg az alkáli atomok ionizációs potenciálját.

471. A lítium atom szinképtermeje a következők cm^{-1} :

n	S	P	D	F
2	43486	28582	-	-
3	16280	12560	12203	-
4	8475	7018	6864	6856
5	-	-	4390	4382

a) Határozzuk meg a Rydberg-korrekciókat. Győződjünk meg arról, hogy a Rydberg-korrekciók csak a mellékkvantumszámtól függenek.

b) Az S, P, D, F termék közül melyeket tekinthetjük közel hidrogén-szerűeknek? Indokoljuk meg ezeknek hidrogénszerűségét.

472. A lítiumatom külső elektronját $3P$ állapotba gerjesztettük. Milyen hullámhosszusú szinképvonalak jelennek meg, miközben az atom alapállapotba kerül? (A számításokhoz használjuk fel az előző feladat termértékeit.)

473. Lítium rezonanciavonalának hullámhossza 6708 Å . A P-term Rydberg-korrekciója $-0,034$. Határozzuk meg

a) a rezonanciapotenciál és az ionizációs potenciál értékét;

b) a rezonanciavonallal kezdődő sorozat határának megfelelő hullámhosszt.

474. Nátrium kísérletileg meghatározott szinképtermejei cm^{-1}

n	S	P	D	F
3	41449	24493	12277	-
4	15710	11182	6900	6860
5	8249	6409	4412	4390

Határozzuk meg az egyes mellékkvantumszámokhoz tartozó Rydberg-korrekciókat.

475. Nátriumatomokat $3,731 \text{ eV}$ energiájú elektronokkal gerjesztünk. Határozzuk meg

a) mekkora hullámhosszu vonalak jelennek meg a szinképben és azok milyen sorozatokhoz tartoznak;

b) mekkora a nátrium rezonanciapotenciálja. (A Rydberg-korrekciók értékei az előző feladat megoldásai.)

476. A nátrium rezonanciavonala 5896 \AA , fősorozatának határa 2413 \AA . Ezeknek az adatoknak a birtokában állapítsuk meg, hogy az alábbi szinképvonalak közül melyek tartoznak a Na fősorozatához: $\lambda_1 = 3302 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 3200 \text{ \AA}$ és $\lambda_3 = 2680 \text{ \AA}$. Milyen átmeneteknek felelnek meg?

477. Nátriumatom első melléksorozatának fővonala 8195 \AA . A sorozat határa 24476 cm^{-1} . A $\lambda_1 = 5688 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 4983 \text{ \AA}$ és $\lambda_3 = 2853 \text{ \AA}$ hullámhosszu vonalak közül melyik tartozik az első melléksorozathoz? Milyen átmenetek révén figyeltük meg ezeket a vonalakat?

478. Nátrium Rydberg-korrekciói: $\delta_s = -1,37$, $\delta_p = -0,9$, $\delta_D = -0,01$. Írjuk fel a termeket $R(Z-Z_n)^2 / n^2$ alakban, ahol Z az atom rendszáma, n a főkvantumszám. Határozzuk meg a Z_n leárnnyékolási tényezőt a $3S$, $3P$ és $3D$ termék esetében. Mutassunk rá fizikai jelentésükre.

470. Li 5,38 V; Na 5,14 V; K 4,33 V; Cs 3,89 V.

471. a) $\delta_s = -0,41$; $\delta_p = -0,034$; δ_D és δ_F alig különböznek zérustól.

b) D és F termék, ezekre vonatkozóan az erőter majdnem Coulomb-szerű.

472. Csak azok az átmenetek megengedettek, amelyekre $\Delta l = +1$:
 $3P \rightarrow 2S$: 3234 Å; $3P \rightarrow 3S$: 26882 Å; $3S \rightarrow 2P$: 8129 Å; $2P \rightarrow 2S$: 6710 Å.

473. a) A rezonanciapotenciál a $2P \rightarrow 2S$ átmenetkor megjelenő rezonanciavonalból 1,85 V.

Az ionizációs potenciál kiszámításához meghatározzuk az alaptermet

$$\frac{1}{\lambda_r} = T_{2S} - T_{2P} = T_{2S} - \frac{R}{(n + \delta_p)^2}.$$

Innen $T_{2S} = 43284 \text{ cm}^{-1}$. Az atom kötelékéből való kiváláshoz az elektronnal az alaptermnek megfelelő energiát kell közölni:

$$W = hc T_{2S} = 8,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg.}$$

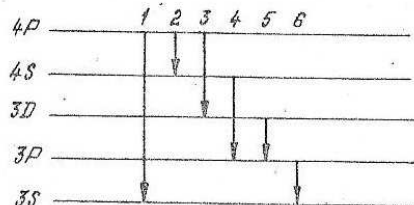
Ezen energiának megfelelő ionizációs potenciál 5,38 V.

b) 2310 Å.

$$474. \delta_s = -1,37; \delta_p = -0,88; \delta_D = -0,01; \delta_F \rightarrow 0.$$

475. a) A feladatban megadott W energia elnyelésekor a nátriumatom valenciaelektronja az alapállapotból ($3S, T_{3S}$) mint az elektron számára legmélyebb kvantumállapotból valamilyen magasabb kvantumállapotban, magasabb energiájú állapotba kerül. Ebbe az állapotba kétféle módon juthat: közvetlenül, vagy más, a $3S$ -nél magasabb, de a keresetnél mélyebb energiájú állapoton keresztül. A $3S$ állapotból az elektron a kiválasztási szabály ($\Delta l = +1$) értelmében közvetlen átmenettel csak p állapotba juthat. Közvetett elektronátmenetkor az egyes átmenetekhez tartozó energiák összege természetesen megegyezik a közvetlen gerjesztéskor elnyelt energiával.

Vizsgáljuk meg, vajon elegendő-e a W energia a $3S \rightarrow 4P$ közvetlen átmenetnek.



$$T_{3S} - T_{4P} = R \left(\frac{1}{n_{1\text{eff}}^2} - \frac{1}{n_{2\text{eff}}^2} \right) = 30030 \text{ cm}^{-1}, \quad (1)$$

ahol R a Rydberg-állandó, $n_{1\text{eff}} = 3 - \delta_s$, $n_{2\text{eff}} = 4 - \delta_p$. Viszont $\frac{W}{hc}$

$= 30035 \text{ cm}^{-1}$, tehát a nátriumatom valenciaelektronja éppen a $4p$ energiaállapotba gerjesztődik.

Ez az állapot instabil, az elektron elektromágneses sugárzás kibocsátása révén alapállapotba megy át. A kiválasztási szabály alapján megjelölhetjük a lehetséges átmeneteket. Tételezzük fel, hogy a nivók sorrendje természetes, ekkor a lehetséges átmeneteket a 116. ábra szerint szemléltethetjük (az ábra nem veszi figyelembe a nivók közötti energiakülönbség nagyságát, ezt még nem ismerjük). A továbbiakban tehát a $4P - 3S$; $4P - 4S$; $4P - 3D$; $4S - 3P$; $3D - 3P$ és $3P - 3S$ átmenetek során kisugárzott elektromágneses sugárzás hullámhosszát határozzuk meg. Az átmeneteket az ábra szerint sorrendben 1, 2, ... számokkal jelöljük, a hullámhosszak ennek megfelelően $\lambda_1, \lambda_2, \dots$

Térjünk vissza az (1) kifejezéshez:

$$T_{3S} - T_{4P} = R \left(\frac{1}{1,63^2} - \frac{1}{3,12^2} \right) = 30030 \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{\lambda_1}, \quad (2)$$

innen $\lambda_1 = 3330 \text{ Å}$. A (2) kifejezést hozzuk kapcsolatba a vonatkozó rész 3.§-ban ismertetett sorozatokkal és írjuk át az alábbi alakba:

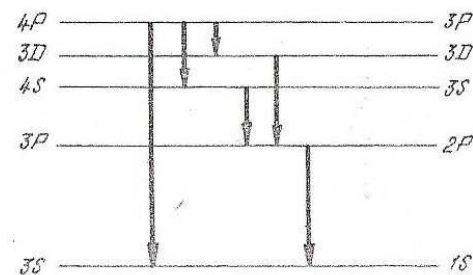
$$T_{3S} - T_{4P} = \frac{R}{(1+0,63)^2} - \frac{R}{(3+0,12)^2} = \frac{R}{(1+s')^2} - \frac{R}{(3+p')^2}$$

Könnyen leolvashatjuk, hogy ez az átmenet az $1S - 3P$ átmenet, és része az $1S - mP$, $m = 2, 3, \dots$ sorozatnak, azaz az alkáli atomok spektrumában megfigyelhető fősorozatnak.

Hasonló eljárással számíthatjuk a többi átmenetnek tartozó hullámhosszt, illetve megállapíthatjuk az átmenet hovatartozását:

$T_{4S} - T_{4P} :$	$\lambda_2 = 21777 \text{ Å},$	$2S - 3P;$
$T_{3D} - T_{4P} :$	$\lambda_3 = 99800 \text{ Å},$	$3D - 3P;$
$T_{3P} - T_{4S} :$	$\lambda_4 = 11695 \text{ Å},$	$2P - 2S;$
$T_{3P} - T_{3D} :$	$\lambda_5 = 8235 \text{ Å},$	$2P - 3D;$
$T_{3S} - T_{3P} :$	$\lambda_6 = 5922 \text{ Å},$	$1S - 2P.$

Az eredmények kiértékelésekor kitűnik, hogy a $4s$ elektronállapot a $3d$ -nél mélyebb energiájú állapot (lásd a 117. ábrát, ahol a nivóktól jobbra az effektív kvantumszámok egész értékét tüntettük fel; ennek alapján az adott átmenet könnyen besorolható az alkáli atomok általános szinképsorozatainak valamelyikébe).



Csoportosítsuk az átmeneteket az általános szinképsorozat elfogadott jelölései szerint:

$$1S - 2P \quad 2P - 3D \quad 2P - 2S \quad 2S - 3P \quad 3D - 3P \quad 1S - 3P$$

Ezek az alábbi sorozatokhoz tartoznak:

1S - mP,	m = 2, 3, ... fősorozat
2P - mD,	m = 3, 4, ... első melléksorozat
2P - mS,	m = 2, 3, ... második melléksorozat
2S - mP,	m = 3, 4, ...
3D - mP,	m = 4, 5, ...

b) A rezonanciapotenciál a fősorozat első vonalának (fővonalának) megfelelő gerjesztési potenciál

$$\bar{r} = 1S - 2P = \frac{1}{\lambda_6}$$

alapján

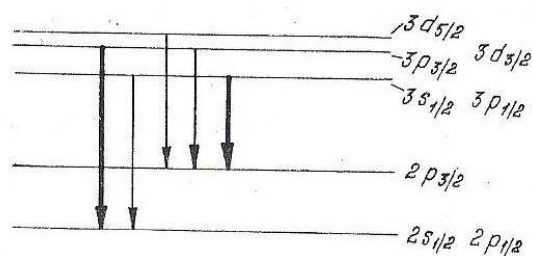
$$W_r = \frac{hc}{\lambda_6} = 2,098 \text{ eV.}$$

A rezonanciapotenciál $U_r = 2,098 \text{ V}$.

Érdekes a kísérleti adatokkal való összehasonlítás: $\lambda_1^0 = 3303 \text{ Å}$, a hiba 0,8 %; $\lambda_5^0 = 8196 \text{ Å}$, a hiba 0,5 %; $\lambda_6^0 = 5896 \text{ Å}$, a hiba 0,4 %.

A rezonanciapotenciál kísérleti értéke $U_r^0 = 2,1 \text{ V}$, az eltérés 0,095 %.

Szembevetünk az elméleti eredmények és a kísérleti értékek igen jó egyezése (a többi hullámhossz kísérleti értéke nem állt rendelkezésünkre).



118. ábra

476. $\lambda_1 = 3302 \text{ Å}$ a

3S - 4P, a $\lambda_3 = 2853 \text{ Å}$ a

3S - 5P átmenetnek felel meg, ezen átmenetek az alkáli atomok termsorozatainak általános jelöléseivel 1S - 2P és 1S - 3P alakúak, tehát az 1S - mP, $m = 2, 3, \dots$ sorozatnak, azaz a fősorozatnak a vonalai.

477. λ_1 és λ_2 ; 2P - mD, $m = 3, 4, \dots$ típusu átmenet, ez nátrium esetén a 3P - 4D, illetve 3P - 5D átmenetnek felel meg.

478. $Z_{nS} = 9,16$; $Z_{nP} = 9,57$; $Z_{nD} = 9,997$.