- Вони *одновалентні* по відношенню до H й утворюють сполуки: LiF, NaCl, CsCl, RbBr тощо.

Всі ці факти свідчать, що ***атоми лужних металів можна розглядати як воднеподібні атоми із одним валентним електроном***, що знаходиться в кулонівському полі атомного ядра, екранованого сильно зв'язаними електронами (***$Z_{еф} \neq Z$).***

9.2. Зняття виродження за квантовим числом ℓ

Стаціонарні стани валентного електрона в атомах лужних металів залежать від 3-х квантових чисел, як і в атомі водню: ***n, ℓ, m_ℓ***, але вони мають інші властивості з двох причин. По-перше, екранування атомного ядра сильно зв'язаними електронами змінює електричне поле в атомі, яке діє на зовнішній валентний електрон, що враховується ефективним зарядом ядра ***$Z_{еф} \neq Z$.*** По-друге, валентний електрон поляризує атомний остов, який складається з ядра і сильно зв'язаних електронів, створюючи з нього диполь, квадруполь тощо (рис.9.1), що також змінює внутрішньоатомне електричне поле в об-

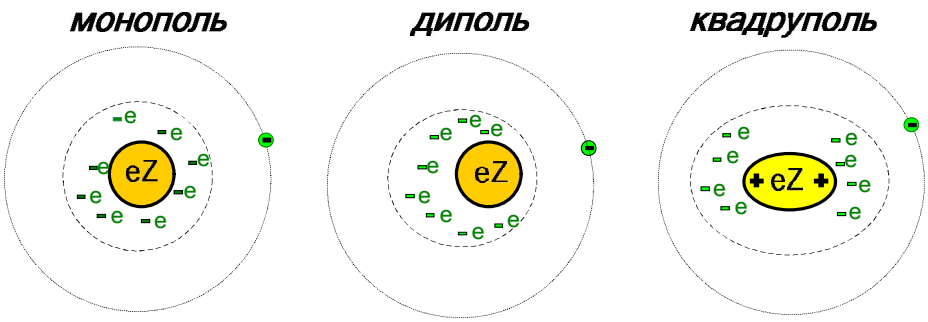


Рис.9.1. Схема збурення атомного остову валентним електроном.

ласті руху валентного електрона. Потенціал внутрішньоатомного електричного поля такої збуреної системи атомного остову зручно навести у вигляді ряду

$$U(r) = -\frac{e^2 Z_a}{r} - C_1 \frac{e^2 Z_a}{r^2} - C_2 \frac{e^2 Z_a}{r^3} - \quad , \tag{9.2}$$

де C_1 та C_2 - розмірні коефіцієнти (C_1 [*см*] і C_2 [*см*^{2}]). Перший член - дипольний, другий- квадрупольний і т.д.

$$\left|\frac{C_2}{r^2}\right| < \left|\frac{C_1}{r}\right| < 1 \quad \text{для } r \sim a_0.$$

Обмежившись дипольним членом, підставимо (9.2) у радіальну частину рівняння Шредінґера для стаціонарних станів, а кутова частина рівняння Шредінґера (8.14) залишається незмінною, бо до неї не входить U(r)

$$\Delta_r R + \frac{2m_0}{\hbar^2}\left\{E + \frac{e^2 Z_a}{r} + C_1\frac{e^2 Z_a}{r^2} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_0 r^3}\right\} R = 0\,. \qquad (9.3)$$

Введемо нове квантове число ℓ^* за допомогою співвідношення

$$C_1\frac{e^2 Z_a}{r^2} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_0 r^2} = -\frac{\hbar^2 \ell^*(\ell^*+1)}{2m_0 r^2}\,. \qquad (9.4)$$

Із (9.4) знайдемо ℓ^*

$$\ell^{*2} + \ell^* - \left(\ell^2 + \ell - C_1\frac{2Z_a}{a_0}\right) = 0 \qquad (9.5)$$

$$\ell^* = -\frac{1}{2}[1 - (1+2\ell)\sqrt{1 - \frac{8C_1 Z_a}{a_0(1+2\ell)^2}} \cong -\frac{1}{2}\left[-2\ell + \frac{4C_1 Z_a}{a_0(1+2\ell)}\right]. \qquad (9.5^*)$$

У (9.5*) використаний перед коренем квадратним знак плюс, бо $\ell^* > 0$, тому знак мінус не має фізичного змісту.

$$\ell^* = \ell - \frac{C_1 Z_a}{a_0\left(\ell + \frac{1}{2}\right)} = \ell - \sigma^*\,, \qquad (9.6)$$

де квантовий дефект σ* дорівнює

$$\sigma^* = \frac{C_1 Z_a}{a_0\left(\ell + 1/2\right)}\,. \qquad (9.7)$$

Енергія стаціонарного стану для воднеподібних атомів визначається за формулою

$$E_{n,\ell} = -Z_a^2\frac{1}{\left(1 + m_0/M\right)}\frac{e^2}{2a_0(n_r + 1 + \ell^*)^2}\,. \qquad (9.8)$$

Підставивши значення ℓ^* із (9.6) в (9.8) і використавши вираз (8.63) для головного квантового числа атома водню ($n=n_r+1+\ell$), отримаємо:

$$n_r+1+\ell^* = n_r+1+\ell-\sigma^* = n - \sigma^*\,. \qquad (9.9)$$

Підставимо (9.9) у (9.8)

$$E_{n,\ell} = -Z_a^2 \frac{1}{\left(1+m_0/M\right)} \frac{e^2}{2a_0 n^2 \left(\ell - \frac{\sigma^*}{n}\right)^2} \qquad (9.10)$$

або $$E_{n,\ell} = -\frac{Z_{\text{еф}}^2}{\left(1+m_0/M\right)} \frac{e^2}{2a_0 n^2} \quad , \qquad (9.11)$$

де $$Z_{\text{еф}} = \frac{Z_a}{\left(1 - \frac{\sigma^*}{n}\right)} \approx Z_a + \frac{\sigma^*}{n} Z_a = Z_a + \frac{C_1 Z_a^2}{a_0\left(\ell + \frac{1}{2}\right)} \qquad (9.12)$$

Таким чином, виявляється, що *енергія стаціонарних станів в атомах лужних металів залежить не тільки від головного квантового числа n але й від* ***орбітального квантового числа ℓ,*** *бо наявність екрануючих електронів та поляризації атомного остову створює* ***внутрішнє поле в атомі, яке знімає виродження в атомах лужних металів****.*

9.3. Спектральні серії атомних спектрів лужних металів

Система термів - *енергій стаціонарних станів* валентного електрона атомів лужних металів, що залежать ***від двох квантових чисел*** *n* ***і*** *ℓ,* наведена в таблиці 9.2 та на енергетичних діаграмах

Таблиця 9.2. Система термів лужних металів.

	S	**p**	**D**	**f**	**G**	**H**
n\ℓ	0	1	2	3	4	5
1	1S	-	-	-	-	-
2	2S	2P	-	-	-	-
3	3S	3P	3D	-	-	-
4	4S	4P	4D	4F	-	-
5	5S	5P	5D	5F	5G	-
6	6S	6P	6D	6F	6G	6H

(рис.9.1-9.3). Між термами можуть відбуватись дипольні переходи, коли виконуються правила відбору орбітального квантового числа $\Delta\ell = \pm 1$. Дипольні переходи мають місце, коли розміри атомів менші за довжину хвилі фотона, що випромінюється ($a_0 < \lambda$). У цьому разі ймовірність переходу пропорційна матричному елементу дипольного переходу