

весьма правдоподобными. Наши рассуждения хотя и не были строгими, их достаточно для качественного понимания проблемы. Существенно здесь то, что ширина линии испускания зависит от ширины *обоих* уровней.

26. Вернемся к соотношению $\Delta\omega = 1/\tau$. Так как частота обратно пропорциональна длине волны, то относительная неопределенность в длине волны равна относительной неопределенности в частоте, и мы имеем

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{1}{\omega\tau}. \quad (26a)$$

Для оптических переходов в атомах величина $\omega\tau$ всегда очень велика. Частота $\nu = \omega/2\pi$ имеет порядок $5 \cdot 10^{14}$ Гц, а порядок величины τ равен 10^{-7} — 10^{-8} с. Таким образом, относительная неопределенность длины волны (или частоты) будет порядка $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-7}$, что представляет собой весьма малую величину. Результирующая ширина спектральной линии называется *естественной шириной линии*; она является внутренним свойством атома (точнее, тех уровней атома, которые участвуют в переходе).

Продолжение обсуждения схем уровней

27. Рассмотрим теперь ряд типичных схем уровней. Они получены из эксперимента, интерпретированного в рамках квантовой механики, и к ним следует отнести с большим вниманием. Каждая диаграмма или таблица длин волн является результатом огромной исследовательской работы.

Мы даем схемы уровней в том виде, в котором читатель встретит их в научной литературе. Их вид и система обозначений различных уровней определяются давно установленными соглашениями. Мы будем их придерживаться, даже если нам не всегда хватит времени для объяснения различных деталей. Читатель может возразить, что нам не следовало бы включать в диаграммы ничего, что не было бы предварительно объяснено теоретически. Такая точка зрения, доведенная до логического конца, вообще не позволила бы нам рассматривать схему термов до того, как мы, исходя из теории, не показали бы существования дискретных уровней энергии. Целью этой главы является, однако, обсуждение некоторых свойств физических систем, основанное на эмпирическом факте существования уровней энергии. Не следует забывать, что схемы уровней, одна из которых показана на рис. 28А, возникли на базе спектроскопических измерений еще *до того*, как было достигнуто полное понимание деталей, т. е. *до* открытия квантовой механики.

28. Каждому уровню энергии квантовомеханической системы соответствует ряд *квантовых чисел*. Они дают значения некоторых важных физических параметров, возникающих при квантовомеханическом описании системы. Мы обсудим физический смысл некоторых квантовых чисел при рассмотрении самих диаграмм. Читатель,

конечно, не будет в состоянии понять и запомнить в подробностях все обозначения, показанные для уровней.

На рис. 28А приведена схема уровней нейтрального атома лития. Слева дана шкала энергии, выраженной либо в электрон-вольтах, либо в волновых числах. Горизонтальные линии соответствуют уровням энергии. Линии, соединяющие различные уровни, отвечают наблюдаемым электромагнитным переходам между ними, а числа на

TABLE V. — Observed spectral lines of Ce

λ_{air} Å	Intensity	σ (cm ⁻¹)	Classification	σ_{calc}	λ_{app} Å
4623.197	20	21624.00	101354, -122978 ^s	- 0.03	4356.835
4619.233	60	21656.62	103612, -125269 ^f	+ 0.01	4346.353
4613.803	60	21668.92	21849 ^r , - 43517 ^s	+ 0.03	4344.025
4612.538	2	21674.01	101354, -123028 ^s	- 0.05	4339.205
4612.384	4	21674.69	101354, -123029 ^s	+ 0.03	4336.143
4610.723	30	21682.50	103612, -125295 ^s	- 0.03	4353.515
4599.803	1	21733.97			4331.168
4582.264	200	21817.16	103351, -125168 ^s	0.00	4327.505
4576.904	300	21842.71	103351, -125193 ^s	+ 0.01	4321.384
4575.494	3	21849.44	0, - 21849 ^r	- 0.03	4314.767
4570.430	2	21873.65			4309.634
4568.802	20	21881.44	103351, -125237 ^s	- 0.02	4304.717
4551.460	60	21964.81	103231, -125196 ^s	+ 0.01	4300.970
4544.250	100	21999.66	103231, -125230 ^s	- 0.01	4296.170
4536.526	1	22037.12	103231, -125268 ^s	- 0.05	4289.794
4536.330	10	22038.07	103231, -125269 ^s	+ 0.01	4287.78
4535.726	1000	22044.01	21476 ^r , - 43517 ^s	+ 0.01	4285.50
4527.861	6	22079.29	103079, -125158 ^s	- 0.01	4284.77
4526.655	4	22085.17	103079, -125164 ^s	- 0.02	4282.30
4525.931	2	22082.71	103079, -125168 ^s	+ 0.01	4280.46
4525.330	100	22091.64	100814, -122905 ^s	+ 0.03	4271.2
4524.689	10	22094.77	100814, -122908 ^s	- 0.04	4264.6
4521.924	1000	22108.28	100814, -122922 ^s	- 0.01	4257.7
4520.709	3	22114.22	103079, -125193 ^s	- 0.02	4239
4519.918	10	22118.09	100814, -122932 ^s	- 0.04	423
4503.372	10	22199.36	100734, -122933 ^s	+ 0.02	
4502.825	100	22202.05	70433, - 92635 ^f	0 ^c	
4494.689	2	22242.21	100734, -122976 ^s		
4491.454	100	22258.26	102897, -		
4490.853	4	22261.23	100734, -122976 ^s		

Рис. 27А. Часть таблицы из работы: Sugar J. Description and Analysis of the Third Spectrum of Cerium (Ce III). — JOSA, 1965, v. 55, p. 33. В первом столбце приведены длины волн в воздухе для наблюдаемых линий дважды ионизованных атомов церия, во втором — относительная интенсивность линий, в третьем — энергия фотонов в волновых числах, в четвертом — соответствующие уровни энергии, выраженные в волновых числах

этих линиях — длина волны в ангстремах. Особенно важным линиям спектра соответствуют более толстые линии.

Уровни энергии на рис. 28А собраны в отдельные колонки. На схеме показаны четыре такие колонки, обозначенные буквами *s*, *p*, *d* и *f*. Атом лития имеет много уровней, которые расположены справа от колонки *f*, но они лежат близко к уровню ионизации и не дают вклада в видимый спектр лития.

Заметим, что показанные на рис. 28А спектральные линии обладают замечательным свойством: они возникают в результате перехода

дов между уровнями двух соседних колонок. Показанные на рис. 28А линии не исчерпывают всех возможных переходов. Квантовая механика предсказывает, например, переходы на уровень $3p$ из s -колонок и d -колонок, на уровень $3d$ из p -колонок или f -колонок и т. п. Многие из этих переходов действительно удалось наблюдать, но они не показаны, чтобы не перегружать рисунка. Указанные переходы принадлежат инфракрасной области спектра и подчиняются

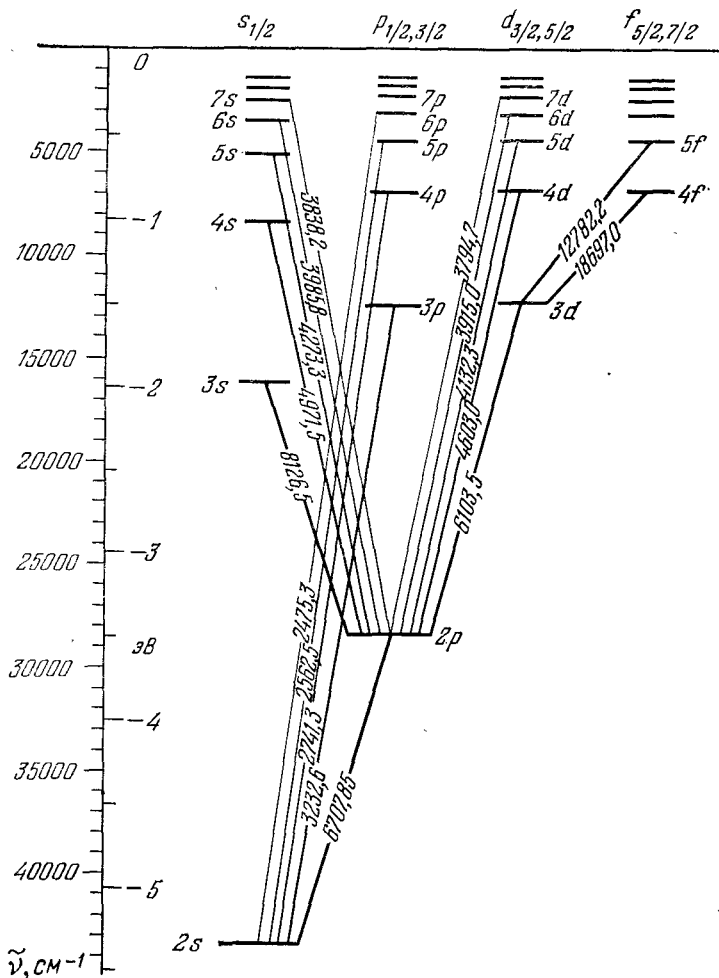


Рис. 28А. Схема уровней нейтрального атома лития. Наклонные линии соответствуют электрическим дипольным переходам. Длины волн даны в ангстремах. Дальнейшие подробности см. в тексте (Grotrian W. Graphische Darstellung der Spektren von Atomen.— Berlin, 1928, Bd 11)

отмеченному правилу, согласно которому переходы происходят лишь между уровнями соседних колонок. Это правило является интересным примером *правил отбора*, из которых следует, что переходами могут быть связаны только определенные пары уровней.

Эмпирические основания этих правил становятся ясными из внимательного рассмотрения линий, показанных на рис. 28А. Мы замечаем, в частности, отсутствие переходов между уровнями 3s и 2s, между уровнями 3p и 2p и т. п. Эти правила отбора определяют характер спектра атомов лития, и поэтому разделение уровней на колонки рис. 28А весьма естественно.

Fe II—Continued

Authors	Coefg.	Desig.	J	Level	Interval
* 3P_1 / 3P_0 / 3P_2	$3d^2(a^3P)4p$	z^3P^o	2	110337.64	-234.63
			1	110338.73	-197.69
			0	120172.85	
y 4F_1 / 4F_3 / 4F_2 / 4F_4 / 4F_5	$3d^2(a^4D)4p$	y^4F^o	1	110397.10	129.07
			2	110398.17	182.61
			3	111008.73	232.89
			4	121241.07	327.15
			5	121468.82	
r 3G_1 / 3G_2 / 3G_3	$3d^2(a^4G)4p$	z^3G^o	2	121919.74	21.55
			4	121921.29	8.33
			5	121943.62	
r 3D_1 / 3D_2 / 3D_3	$3d^2(a^3P)4p$	z^3D^o	3	122316.61	-251.73
			2	122318.34	-214.69
			1	122345.63	
y 4D_1 / 4D_2 / 4D_3 / 4D_4 / 4D_5	$3d^2(a^4D)4p$	y^4D^o	4	122944.16	114.66
			3	122966.65	-60.29
			2	122968.84	-22.53
			1	122991.37	-534.55
			0	123456.52	
y 3P_1 / 3P_2 / 3P_0	$3d^2(a^4D)4p$	z^3P^o	1	123562.95	144.23
			2	123597.18	53.21
			3	123750.99	
y 3D_1 / 3D_2 / 3D_3	$3d^2(a^4D)4p$	y^3D^o	5	124354.04	-49.83
			2	124368.62	-50.96
			1	124464.83	
y 3F_1 / 3F_2 / 3F_3	$3d^2(a^4D)4p$	y^3F^o	4	125442.53	-184.40
			3	125637.89	-34.85
			2	125672.83	
* 3S_1	$3d^2(a^3P)4p$	z^3S^o	1	128392.67	

Рис. 28В. Часть таблицы уровней энергии дважды ионизованного железа. Схема уровней хороша для общей ориентировки, но точные и обширные данные о спектрах удобнее иметь в виде таблиц. Энергии измерены от основного уровня и выражены в волновых числах (пятый столбец). В четвертом столбце приведены значения момента импульса. В первых трех столбцах даны различные обозначения уровней (*Moore, C. E. Atomic Energy Levels.—Wash., 1952, v. II, p. 62*)

29. Рассмотренное правило отбора является удивительным свойством спектра атомов лития. Есть ли для него теоретическое объяснение? Да, теория полностью объясняет это явление. Объяснение основано на двух фактах: на изотропии физического пространства и на малости постоянной тонкой структуры $\alpha = e^2/\hbar c \sim 1/137$. Мы не сможем дать полного объяснения правил отбора, так как математическая подготовка читателя может оказаться недостаточной, но мы попытаемся дать представление об основных идеях, объясняющих правила отбора.

Малость постоянной тонкой структуры приводит к тому, что в электромагнитных переходах атомной физики доминирующую роль играют такие переходы, при которых испущенная электромагнитная волна имеет те же свойства симметрии, что и волна, испущенная электрическим дипольным осциллятором. Мы покажем это позже.

Такую волну (или фотон) мы будем называть *электрической дипольной волной* (или *электрическим дипольным фотоном*). С помощью квантовой механики можно показать, что такая волна несет момент импульса, равный \hbar .

Изотропия физического пространства означает, что в мире нет выделенного направления: свойства изолированной системы не зависят от того, каким образом она *ориентирована* в пространстве. Из этой изотропии, при весьма общих условиях, следует (в квантовой, а также и в классической физике), что вектор момента импульса изолированной системы сохраняется; он не меняется со временем. Поэтому, если атом испускает электрический дипольный фотон, то момент импульса атома до излучения должен быть равен его моменту импульса после испускания *плюс* момент импульса, уносимый дипольным фотоном. Этот закон сохранения создает правило отбора, так как каждое стационарное состояние атома обладает определенным моментом импульса.

30. Согласно квантовой механике, квадрат момента импульса атома (если пренебречь моментом импульса, которым может обладать ядро) равен

$$J^2 = j(j+1)\hbar^2, \quad (30a)$$

где j — *квантовое число момента импульса*. Возможные значения j ограничены правилом, что $2j$ должно быть целым и неотрицательным числом: $2j=0, 1, 2, \dots$; при этом $2j$ четно, если в атоме четное число электронов, и нечетно при нечетном их числе. Обычно принято говорить, что состояние, характеризующееся квантовым числом j , «имеет момент импульса j ».

В квантовой механике доказывается, что при электрическом дипольном переходе из начального состояния с моментом импульса j_i в конечное состояние с моментом импульса j_f разрешенные изменения квантового числа j определяются правилом

$$\Delta j = j_f - j_i = -1, 0 \text{ или } +1. \quad (30b)$$

Это — строгое правило, которое выполняется для всех изолированных квантовомеханических систем, например для атомов, молекул и ядер. Оно следует из законов сохранения, рассмотренных выше. В этой книге мы не занимаемся теорией момента импульса и не даем поэтому вывода формул (30a) и (30b).

31. Приведенной теоремой (30b) не исчерпываются правила отбора, действующие в атоме лития. В атомной физике существует еще одно, на этот раз не столь строгое, но *приближенное* правило отбора, управляющее электрическими дипольными переходами. Оно гласит: при электрическом дипольном переходе *орбитальный момент импульса* электронов может измениться лишь на единицу:

$$\Delta l = l_f - l_i = -1 \text{ или } +1, \quad (31a)$$

где l — *квантовое число орбитального момента импульса* электронов в атоме. Каков смысл этого числа l ? Оно имеет «классическую» интерпретацию: если мы описываем атом в терминах классической

механики, то l характеризует момент импульса, связанный с орбитальным движением электронов. В действительности у каждого электрона есть также *внутренний* момент количества движения, или

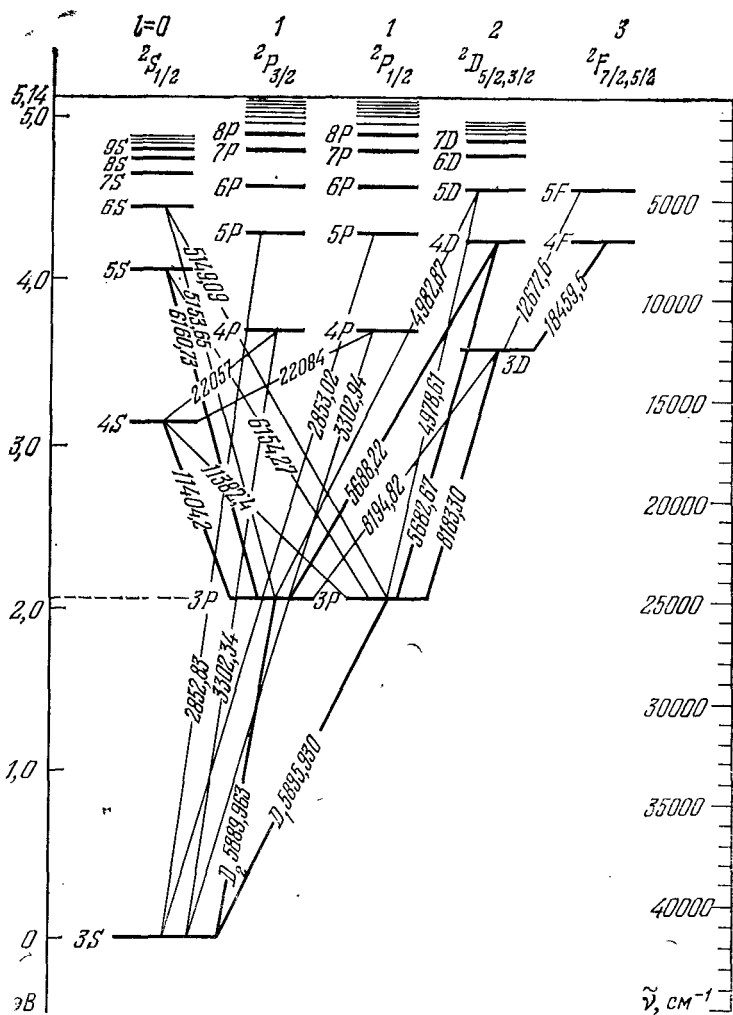


Рис. 32А. Схема уровней нейтрального атома натрия (из книги Гроттриана, см. рис. 28А;

спин. Для электрона квантовое число спинового момента импульса имеет значение $j_{\text{spin}}=1/2$, и мы говорим, что «электрон имеет спин $1/2$ ». Полный момент импульса электрона в атоме состоит из двух частей. Он является векторной суммой орбитального момента импульса и спина.

Теоретически возможными значениями l являются все неотрицательные целые числа: $l=0, 1, 2, 3, \dots$. Буквы s, p, d, f, \dots , кото-

рими обозначены колонки термов на рис. 28А, представляют собой код для значений l : s означает $l=0$, p означает $l=1$, d означает $l=2$, а f означает $l=3$. Правило отбора, о котором мы говорили в п. 28, эквивалентно, таким образом, правилу отбора (31а).

Не всегда возможно с определенностью приписать данному уровню энергии в атоме некоторое квантовое число орбитального момента импульса, хотя для атомов лития и вообще для атомов щелочных металлов это может быть сделано однозначно. Причина возможных затруднений в том, что, хотя полный момент импульса является интегралом движения, ни орбитальный момент импульса, ни спин

Na I—Continued

Config.	Desig.	J	Level	Interval
6f	6f ² F°	$\left. \begin{matrix} 2\frac{1}{2} \\ 3\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	53400. 1	
8A	8A ² H°	$\left\{ \begin{matrix} 4\frac{1}{2} \\ 5\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	55405. 4	
7p	7p ² P°	$\left. \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ 1\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	55540. 40 55541. 14	0. 74
8s	8s ² S	$\frac{1}{2}$	38968. 35	
7d	7d ² D	$\left. \begin{matrix} 2\frac{1}{2} \\ 1\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	39200. 962 39200. 968	-0. 001
7f	7f ² F°	$\left\{ \begin{matrix} 2\frac{1}{2} \\ 3\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	39209. 8	
8p	8p ² P°	$\left. \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ 1\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	39298. 54 39299. 01	0. 47
9s	9s ² S	$\frac{1}{2}$	39574. 51	
8d	8d ² D	$\left\{ \begin{matrix} 2\frac{1}{2} \\ 1\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	39729. 00	
8f	8f ² F°	$\left\{ \begin{matrix} 2\frac{1}{2} \\ 3\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	[39734. 0]	
9p	9p ² P°	$\left. \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ 1\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	39784. 68 39785. 00	0. 47
10s	10s ² S	$\frac{1}{2}$	39983. 0	
9d	9d ² D	$\left\{ \begin{matrix} 2\frac{1}{2} \\ 1\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	40190. 57	
9f	9f ² F°	$\left\{ \begin{matrix} 2\frac{1}{2} \\ 3\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	40098. 2	
10p	10p ² P°	$\left. \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ 1\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	40187. 38	

Рис. 32В. Часть таблицы уровней энергии нейтрального атома натрия. Энергии измерены от основного уровня и выражены в волновых числах (четвертый столбец). В третьем столбце приведен момент импульса данного состояния (из книги Мура, см. рис. 28В)

такими интегралами не являются. Иными словами, уровни энергии в общем случае не имеют определенного значения l . В этом смысле правило (31а) является лишь приближенным правилом. Как мы сказали, оно является хорошим правилом лишь для атомов щелочных металлов (и водорода).

32. Обратимся снова к рис. 28А. Что можно сказать о квантовом числе j и правиле отбора (30b)? Это правило не проявляет себя на рис. 28А, так как мы воспользовались там упрощенной схемой термов. В действительности термы в колонках p , d и f должны быть двойными. Индексы $1/2$, $3/2$, $5/2$ и $7/2$ у букв, обозначающих колонки,

являются обозначением полного момента импульса j . Для атомов щелочных металлов (и водорода) выполняется следующее правило: если $l=0$, то $j=1/2$ (полный момент импульса образован спином электронов). Для всех других значений l полный момент импульса j может принимать значения $j=l+1/2$ и $j=l-1/2$. Для других атомов

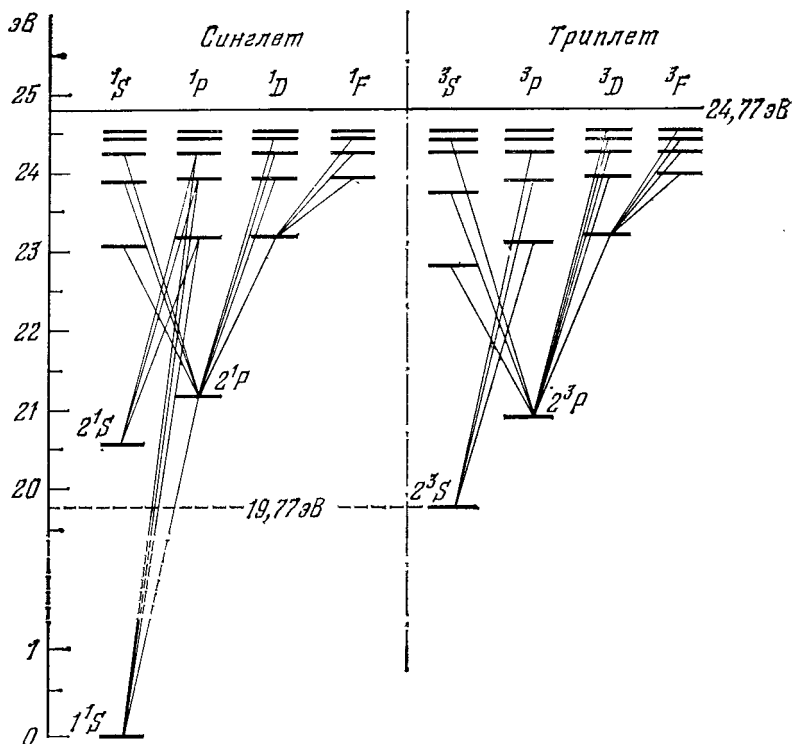


Рис. 33А. Схема уровней нейтрального атома гелия. Замечательной особенностью схемы является разделение уровней на синглетные и триплетные. В триплетных состояниях спины обоих электронов параллельны, в синглетных — антипараллельны. Между синглетными и триплетными уровнями существует очевидное сходство, за тем исключением, что синглетный основной уровень не имеет аналога среди триплетных состояний. Эта особенность является следствием принципа Паули: состояние с самой низкой энергией не может быть занято двумя электронами с параллельными спинами. Если спины антипараллельны, такого ограничения нет

существуют другие правила. Таким образом, уровень $2p$ в действительности является двойным, но различие в энергии между двумя уровнями дублета $l+1/2$ и $l-1/2$ очень мало, и в пределах точности чертежа они совпадают.

На рис. 32А показана схема уровней атомов натрия, который также является щелочным металлом. Его схема термов в главных чертах аналогична схеме термов лития. На этой схеме мы показали p -уровни двойными, но для экономии места (и работы) оставили в d - и f -колонках одиночные уровни. Все переходы, показанные на рис. 32А, являются электрическими дипольными переходами.

Переходами, ответственными за характерный желтый свет натриевой лампы, являются переходы с уровней $3P_{1/2}$ и $3P_{3/2}$ в основное состояние $3S_{1/2}$. В действительности «желтая линия натрия» является дублетом.

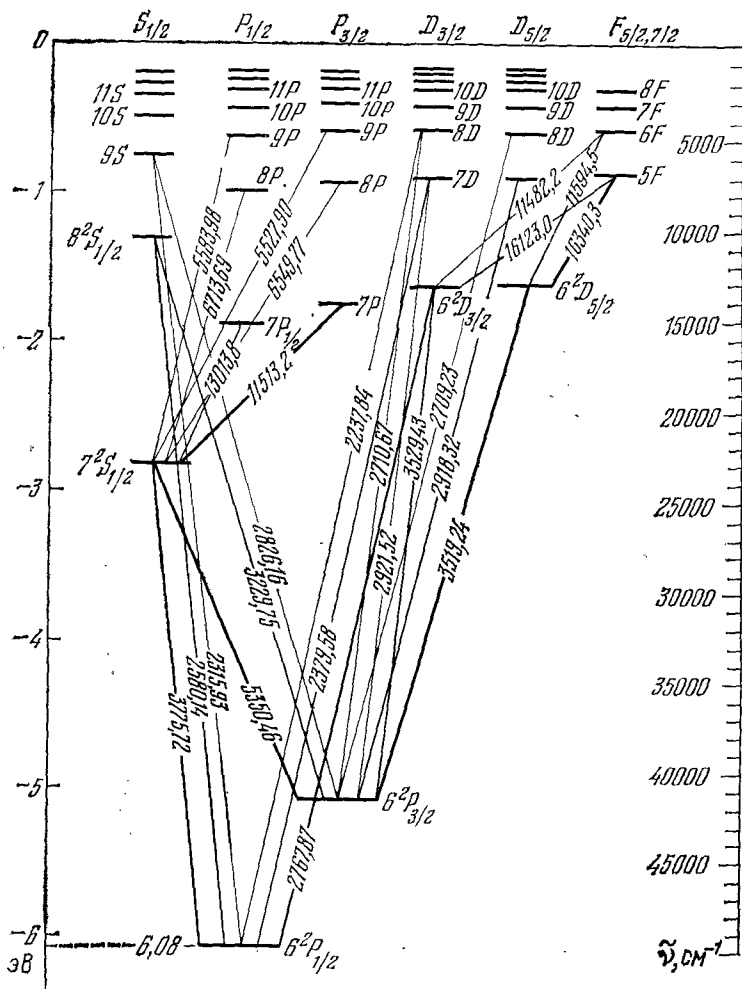


Рис. 34А. Схема уровней нейтрального атома галлия (из книги Гротриана, см. рис. 28А)

Читатель может самостоятельно исследовать схему термов на рис. 32А и убедиться в том, что указанные переходы согласуются с правилами отбора (30b) и (31a) для j и l .

33. Показанные на рис. 33А уровни энергии атома гелия обладают замечательной особенностью: они образуют две почти совершенно независимые системы термов — синглетную и триплетную. Наблюдаемые спектральные линии возникают от переходов внутри

каждой из систем — от синглетных уровней к синглетным и от триплетных к триплетным же.

Атом гелия имеет два электрона. В синглетных уровнях оба электронных спина антипараллельны, а в триплетных уровнях они параллельны.

Буквами S, P, D, F, \dots обозначены полные орбитальные моменты импульса электронов. Расположенные слева сверху числа 1 или 3 обозначают *мультиплетность* уровня (синглет или триплет). Для синглетных уровней полный момент импульса равен орбитальному. Для триплетных уровней полный момент импульса j может принимать значения $j=l-1, l$ и $l+1$, с тем условием, что всегда $j \geq 0$. В триплетной системе термов S -уровни одиночные, остальные уровни тройные. Синглетная система термов состоит из одиночных уровней.

34. Обратим внимание на интересную особенность схемы термов таллия, показанной на рис. 34А. Атом в состоянии $7^2S_{1/2}$ может перейти *либо* в состояние $6^2P_{3/2}$, *либо* в состояние $6^2P_{1/2}$. Таким образом, атом имеет выбор для своего «скачка». В схеме уровней таллия и в других схемах, показанных в этой главе, можно найти другие примеры такого выбора (читатель может их поискать). Если данный возбужденный уровень распадается различными возможными способами, то каждому из них соответствует своя определенная вероятность. Эти вероятности известны под названием *относительных вероятностей* *). Опыт показывает, что относительные вероятности являются внутренним свойством возбужденного состояния, т. е. не зависят от того, *каким способом* образовано данное возбужденное состояние.

35. Весьма похожие схемы уровней двух щелочных металлов натрия и калия сильно отличаются от схем для гелия и таллия. Исследование большого числа схем обнаружило замечательный факт: химически аналогичные элементы имеют аналогичные схемы уровней. Примером является рис. 35А. Причина в том, что оптические спектры и химические свойства элементов определяются строением электронной оболочки атома, в частности расположением самых внешних электронов.

Понимание периодической системы элементов, приведенной на рис. 35В, основано на идее об оболочечной структуре атомов. В этой таблице элементы расположены в порядке возрастания атомного номера Z , элементы с близкими химическими свойствами объединены в общие колонки. Число электронов в атоме равно Z , и по мере продвижения по таблице в сторону возрастающих Z происходит заполнение «оболочек» электронами, повторяющееся периодически. Химические свойства элемента определяются тем, насколько заполнена последняя оболочка. Например, благородные газы возникают в таблице при полном заполнении соответствующей оболочки. Число электронов, которые может поглотить данная оболочка, определяется принципом Паули, и этот принцип имеет, таким образом,

*) Этим термином мы переводим «the branching ratio». — *Прим. ред.*

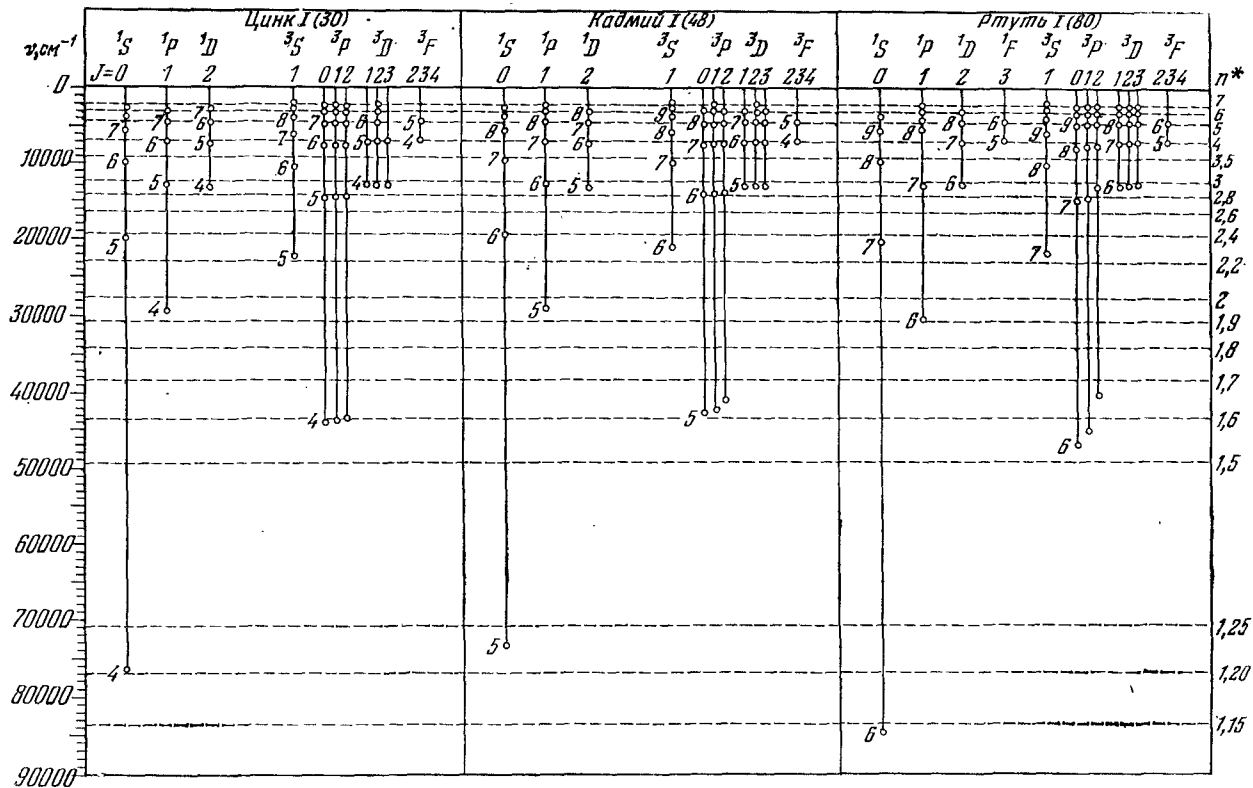


Рис. 35А. Схема уровней цинка, кадмия и ртути. Приведенные вместе, они показывают, что химически сходные элементы имеют аналогичные схемы уровней (из книги Гротриана, см. рис. 28А)

1 H 1,0080																	2 He 4,003
3 Li 6,940	4 Be 9,013											5 B 10,82	6 C 12,011	7 N 14,008	8 O 16,000	9 F 19,00	10 Ne 20,183
11 Na 22,991	12 Mg 22,32											13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,975	16 S 32,066	17 Cl 35,457	18 Ar 39,944
19 K 39,100	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,71	29 Cu 63,54	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,916	36 Kr 83,80
37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc	44 Ru 101,1	45 Rh 102,91	46 Pd 106,4	47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 I 126,91	54 Xe 131,30
55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57-71 La Ряд	72 Hf 178,50	73 Ta 180,95	74 W 183,86	75 Re 186,22	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09	79 Au 197,0	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 208,99	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra 226,03	89-103 Ac Ряд	(104)	(105)	(106)	(107)	(108)										

Ряд лантанидов	57 La 138,92	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm	62 Sm 150,35	63 Eu 152,0	64 Gd 157,26	65 Tb 158,93	66 Dy 162,51	67 Ho 164,94	68 Er 167,27	69 Tm 168,94	70 Yb 173,04	71 Lu 174,99
Ряд актинидов	89 Ac 227,04	90 Th 232,05	91 Pa 231,05	92 U 238,04	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

Рис. 35В. Периодическая система элементов. Над химическим символом элемента показан его атомный номер Z , а ниже — атомная масса (для стабильных элементов). Заметим, что ряд лантанидов (редкоземельные элементы) содержит 15 химически очень близких элементов. Внешняя электронная оболочка всех этих атомов построена одинаково. Ряд образуется потому, что по мере увеличения числа электронов при переходе от одного члена ряда к последующему заполняется внутренняя оболочка, а наружная не меняется. На основе таких представлений Бор предсказал, что элемент с атомным номером 72 (гафний), в то время неизвестный, по своим химическим свойствам должен быть аналогичен цирконию, а не лантанидам. Действительно, впоследствии гафний был обнаружен в минералах циркония, что было триумфом теории. Так называемые актиниды образуют аналогичный ряд

Таблица 35А. Оболочечная структура легких атомов

Элемент	Атомный номер	Оболочка								
		K	L		M			N		
		Подоболочка								
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d
H	1	1								
He	2	2								
Li	3	2	1							
Be	4	2	2							
B	5	2	2	1						
C	6	2	2	2						
N	7	2	2	3						
O	8	2	2	4						
F	9	2	2	5						
Ne	10	2	2	6						
Na	11	2	2	6	1					
Mg	12	2	2	6	2					
Al	13	2	2	6	2	1				
Si	14	2	2	6	2	2				
P	15	2	2	6	2	3				
S	16	2	2	6	2	4				
Cl	17	2	2	6	2	5				
Ar	18	2	2	6	2	6				
K	19	2	2	6	2	6		1		
Ca	20	2	2	6	2	6		2		
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2		
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2		

Основные оболочки, обозначенные буквами *K, L, M, N, ...* делятся на подоболочки. Границы различных периодов отмечены тонкими горизонтальными линиями. Конфигурации электронов, соответствующие благородным газам, выделены пунктиром. В первых трех периодах происходит правильное последовательное заполнение оболочек, но, начиная с калия, электроны размещаются во внешней оболочке, хотя внутренняя еще не заполнена. Дальше в периодической таблице это явление повторяется. Оно хорошо объясняется теорией. В *s*-оболочке можно поместить 2 электрона, в *p*-оболочке — 6, а в *d*-оболочке — 10

решающее значение для химии. До великого открытия Паули все эти обстоятельства были совершенно неизвестны.

Объяснение деталей строения периодической таблицы на основе изложенных здесь идей дает большое удовлетворение. Однако в этой книге мы не будем заниматься этим. Лучше всего связать объяснение свойств периодической таблицы с систематическим изучением

атомных спектров и уровней энергии, а это слишком сложная задача для вводного курса.

Чтобы возбудить интерес читателя, мы приводим в табл. 35А часть таблицы, показывающей слоистое строение электронной оболочки атомов.

36. В 1869 г., когда Менделеев впервые сообщил о периодической таблице элементов, не были известны ни электроны, ни ядра. Поэтому Менделеев не мог расположить элементы в порядке возрастания заряда Z , а располагал их по возрастающим значениям атомной массы. Это также дало правильный порядок расположения, за некоторым, однако, исключением: атомная масса аргона больше атомной массы калия, хотя химические свойства этих элементов однозначно указывают на то, что аргон должен стоять в периодической таблице перед калием (аргон — благородный газ, а калий — щелочной металл). С точки зрения химии порядок элементов в таблице почти очевиден, и поэтому каждому элементу можно приписать свой атомный номер Z .

Заметим, что Менделеев проявил замечательную научную проницательность, оставив в таблице пустые места, в которые должны были, по его мнению, попасть еще не открытые в его время элементы *).

37. Понимание того, что атомный номер элемента измеряет заряд ядра (или равное ему число электронов), было большим шагом вперед в теории атома. В решении этой проблемы особенно большую роль сыграли работы Г. Мозли, выполненные в 1913 г. Он занимался систематическим измерением длин волн рентгеновского излучения многих элементов и сумел показать, что длины волн аналогичных линий (у различных элементов) весьма простым способом зависят от атомного номера **).

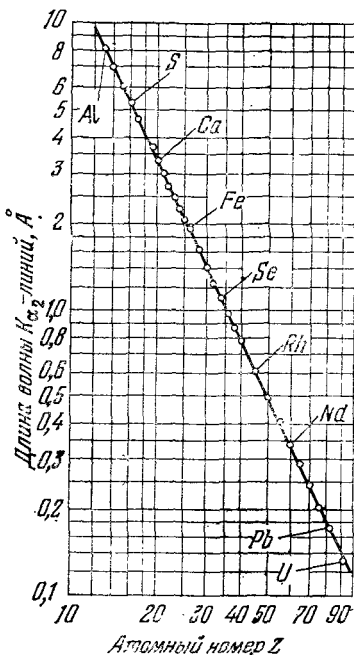


Рис. 37А. График зависимости $\ln \lambda$ от $\ln Z$. Здесь λ — длина волны так называемой $K\alpha_2$ -линии рентгеновского спектра элемента с атомным номером Z . В пределах точности чертежа все экспериментальные точки ложатся на прямую. На графике приведены длины волн лишь для некоторых элементов, но в действительности соответствующие измерения выполнены почти для всех элементов. Простая теория, объясняющая показанную зависимость, изложена в тексте

*) Менделеев Д. И. Периодический закон.— М.: ГИЗ, 1926. В этой книге собраны работы Д. И. Менделеева, посвященные открытию периодической системы элементов.— Прим. ред.

**) Moseley H. G. J. The High-Frequency Spectra of the Elements.— Phil. Mag. 1913, v. 26, p. 1024; 1914, v. 27, p. 703.

Рассмотрим эту проблему вкратце. При бомбардировке атомов электронами большой энергии (десятки и сотни килоэлектрон-вольт) возникает коротковолновое электромагнитное излучение. Оно получило название излучения Рентгена. Спектр рентгеновского излучения состоит из непрерывного спектра, на фоне которого видны резкие спектральные линии, характерные для данного элемента (см. экспериментальный спектр на рис. 23А гл. 4). Из рассуждений, приведенных в п. 27 гл. 2, следует, что за испускание характеристических линий рентгеновского спектра ответственны внутренние электроны атома. Электрон большой энергии выбивает электрон из внутренней электронной оболочки атома (так называемой *K*-оболочки), и один из электронов из более далеких от ядра оболочек падает в образовавшуюся «дырку». Разность энергий связи уносится в виде кванта рентгеновского излучения.

В п. 27 гл. 2 мы показали, что энергия связи внутреннего электрона может быть приближенно записана в виде

$$B_K = Z^2 R_\infty \quad (37a)$$

где $R_\infty = \alpha^2 mc^2 / 2$ — постоянная Ридберга. Мы не занимались вопросом о том, чему равна энергия связи электрона в более далеких оболочках, но читатель может поверить, что она пропорциональна B_K , но имеет меньшее значение. Таким образом, если электрон «падает» во внутреннюю оболочку из одной из более далеких оболочек, то длина волны характеристического рентгеновского излучения равна

$$\lambda = C / Z^2 \tilde{R}_\infty \quad (37b)$$

где C — постоянная, очень слабо зависящая от Z . Таким образом, график зависимости $\ln \lambda$ от $\ln Z$ должен быть, если все это верно, прямой линией. Из рис. 37А видно, что экспериментальные значения длин волн с хорошей точностью лежат на прямой. В согласии с предсказанием теории Бора, C оказывается близкой к $4/3$.

Поскольку электрон, заполняющий дырку, может попасть в нее из различных оболочек и сама дырка может возникнуть в различных оболочках, то следует ожидать существования большого числа характеристических линий. Опыт показывает, что так оно и есть. На рис. 37А мы показали только одну из этих линий, соответствующую переходу между одними и теми же оболочками различных атомов. Легко понять, что из таких измерений длины волны характеристических линий можно получить заряд ядра. Работы Мозли привели поэтому к новому пониманию смысла периодической таблицы.

38. Рассмотрим теперь некоторые свойства ядер. На рис. 38А показана схема уровней ядер изотопа бора ${}^{11}_5\text{B}$, определенная экспериментально.

На этой схеме основному уровню приписана нулевая энергия. Полный момент импульса этого состояния равен $J=3/2$. Особенно широкие уровни пересечены наклонными линиями, и длина этих линий приблизительно пропорциональна ширине уровня.

Для диссоциации ядра $^{11}_5\text{B}$ достаточна энергия 8,667 МэВ; при больших энергиях возбуждения ядро распадается на α -частицу и изотоп лития ^7_3Li . Этот способ диссоциации показан справа от главной системы термов. При энергии возбуждения, большей 11 МэВ, ядро бора имеет две возможности для диссоциации: оно может распасться на нейтрон и изотоп $^{10}_5\text{B}$ либо на протон и изотоп $^{10}_4\text{Be}$. Эти моды диссоциации также показаны на правой части схемы.

Заметим, что изотоп $^{11}_5\text{B}$ имеет систему уровней энергии, расположенных над энергией диссоциации, равной 8,667 МэВ. При меньших энергиях возбуждения ядро испускает только γ -излучение, а при большей — также и материальные частицы (наблюдаемые в $^{11}_5\text{B}$ γ -переходы показаны вертикальными стрелками).

Этот пример показывает, что мы должны соблюдать осторожность в интерпретации «непрерывного» спектра. Даже выше энергии диссоциации возможны уровни энергии. Если энергия возбуждения превышает энергию диссоциации, система может распасться на две материальные частицы. Ниже энергии диссоциации система может «распасться» лишь на одну материальную частицу и γ -квант. Будем считать γ -квант материальной частицей; тогда можно считать, что уровни, лежащие выше энергии диссоциации (их часто называют «виртуальными уровнями»), в принципе не отличаются от расположенных ниже уровней — все возбужденные уровни нестабильны. Заметим, что нестабильным может быть и основное состояние; вспомним основные состояния радиоактивных ядер. В нашем примере основное состояние ядра $^{11}_5\text{B}$ стабильно — изотоп $^{11}_5\text{B}$ найден в природном боре.

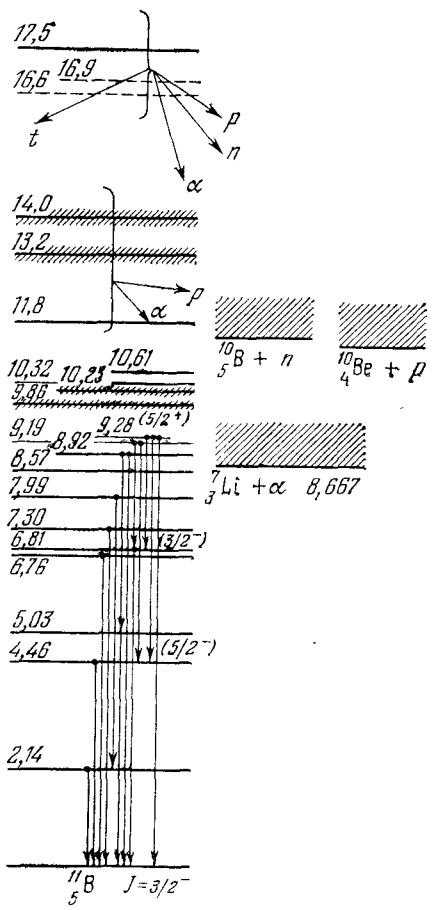


Рис. 38А. Схема уровней энергии для ядра бора $^{11}_5\text{B}$. Упрощенная схема взята из обзора: *Ajzenberg F., Lauritsen T. Energy Levels of Light Nuclei. — Rev. Mod. Phys., 1955, v. 27, p. 77.* Советуем читателю обратиться к оригиналу

39. Мы отмечали, что два ядра образуют пару зеркальных ядер, если одно может быть получено из другого заменой всех нейтронов

на протоны и протонов на нейтроны. Как было сказано в п. 37 гл. 2, *сильные взаимодействия* (а именно они играют основную роль в строении ядра) инвариантны относительно такой замены. Если это верно и нет других взаимодействий, кроме сильных, то у двух зеркальных ядер должны быть идентичны системы уровней. На рис. 39А и 39В показаны экспериментально найденные системы уровней двух пар

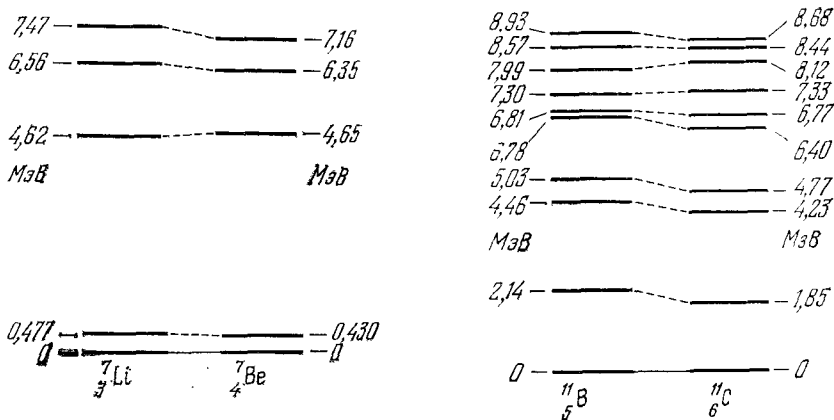


Рис. 39А. Изотопы лития и бериллия с массовым числом 7 образуют пару зеркальных ядер. Если в ядре лития все нейтроны превратить в протоны, а протоны — в нейтроны, то мы получим ядро бериллия. У зеркальных ядер очень близкие, но не идентичные схемы уровней. Различие уровней является следствием электромагнитных взаимодействий

Рис. 39В. Другой пример зеркальных ядер: ядра изотопов бора и углерода с массовым числом 11

зеркальных ядер. Мы видим, что, действительно, между уровнями пар имеются соответствия, хотя из тех же рисунков следует, что энергии соответствующих уровней не идентичны. Причина небольшого различия в энергии уровней заключается в существовании электростатических сил, которые не инвариантны относительно замены нейтрона протоном.

40. Схема уровней на рис. 40А объясняет, почему α -частицы, испущенные радиоактивными ядрами, не всегда имеют одну и ту же энергию. На рисунке показано превращение радиоактивного изотопа висмута ${}^{212}_{83}\text{Bi}$ в изотоп таллия ${}^{208}_{81}\text{Tl}$. Распад происходит из *основного состояния материнского ядра* ${}^{212}_{83}\text{Bi}$ в одно из нескольких возбужденных или в основное состояние *дочернего ядра* ${}^{208}_{81}\text{Tl}$. На схеме основное состояние материнского ядра расположено на 6,2 МэВ выше основного состояния дочернего; таким образом, 6,2 МэВ — это максимальная энергия, которая может быть унесена α -частицей. Очевидно, что если распад происходит на одно из возбужденных состояний ${}^{208}_{81}\text{Tl}$, то α -частица будет иметь меньшую энергию. При показанной на рис. 40А системе уровней α -частицы будут испущены с любым из пяти возможных значений энергии. Соответствующие распады показаны наклонными линиями. Цифры в скобках обозначают вероятность различных мод распада.

Если после α -распада дочернее ядро остается в одном из возбужденных состояний, оно испускает γ -кванты и, таким образом, достигает основного состояния.

У многих других α -активных ядер распад всегда происходит в основное состояние дочернего ядра ввиду отсутствия доступных возбужденных состояний. В этом случае все α -частицы имеют одно-единственное значение энергии, и γ -лучи, связанные с α -распадом, отсутствуют.

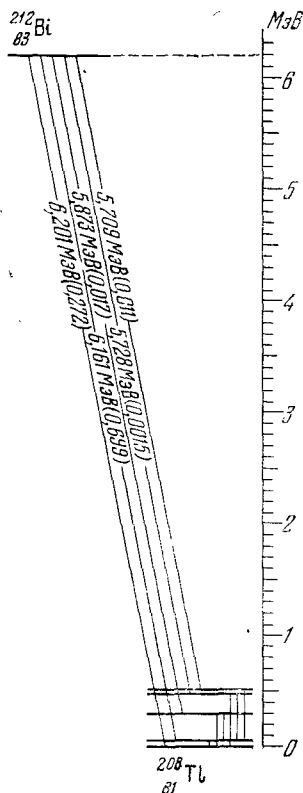


Рис. 40А. При α -распаде изотопа висмута $^{212}_{83}\text{Bi}$ дочернее ядро может оказаться либо в основном, либо в одном из четырех возбужденных состояний. Соответственно α -частицы имеют пять различных значений энергии. Дочерние ядра переходят в основное состояние, испуская γ -кванты

41. Под β -распадом понимают процесс, в котором ядро испускает электрон или позитрон. Простейшим процессом такого рода является β -распад нейтрона, который хорошо изучен экспериментально. Среднее время жизни свободного нейтрона равно 16 мин. Разность масс протона и нейтрона $M_n - M_p = 1,3$ МэВ, и схема уровней будет иметь вид, показанный на рис. 41А. Наклонной линией показан переход. Если бы при таком распаде испускался только электрон, он всегда имел бы одну и ту же энергию (равную 1,3 МэВ), подобно

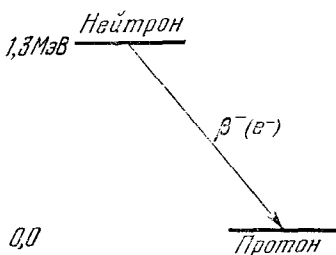
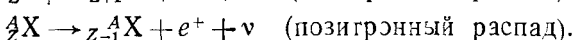
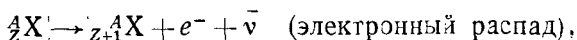


Рис. 41А. Схема уровней, изображающая β -распад нейтрона. Масса нейтрона равна 939,55 МэВ, а масса протона — 938,25 МэВ. Разность масс нейтрона и протона равна 1,3 МэВ. Часть этой разности, а именно 0,5 МэВ, связана с массой электрона, а остаток переходит в кинетическую энергию электрона, антинейтрино и протона, возникающих при распаде нейтрона. Кинетическая энергия протона очень мала, и почти вся освобожденная при распаде энергия делится между электроном и антинейтрино

тому как это происходит в α -распаде. Опыт показывает, однако, что электрон может быть испущен с любой энергией в пределах от 0,5 МэВ до полной энергии 1,3 МэВ, доступной при распаде.

Дело в том, что при распаде одновременно с электроном появляется другая частица, в данном случае антинейтрино. Эта частица не имеет массы покоя. Энергия распада, равная 1,3 МэВ, распределяется между этими двумя частицами — электроном и антинейтрино.

Реакции β -распада записываются следующим образом:



Здесь X — химический символ радиоактивного изотопа; e^- — электрон или позитрон; ν — нейтрино, появляющееся всегда в паре с позитроном; $\bar{\nu}$ — антинейтрино, парное электрону.

42. Схема уровней на рис. 42А изображает β — γ -каскад, источником которого является изотоп кобальта ${}^{60}_{27}\text{Co}$. Этот изотоп вначале испытывает β -распад на возбужденный уровень изотопа никеля ${}^{60}_{28}\text{Ni}$, который на 2,4 МэВ выше основного состояния. Максимальная кинетическая энергия электронов равна 0,3 МэВ, но электрон может быть испущен с любой кинетической энергией, лежащей между нулем и этим пределом. Реакция для этой части процесса имеет вид



Звездочка означает, что изотоп никеля возникает в возбужденном состоянии. Из этого состояния происходят (практически немедленно) два последовательных перехода — в другое возбужденное состояние, отстоящее на 1,3 МэВ от основного, и из последнего в основное состояние. Таким образом, β -распад ${}^{60}_{27}\text{Co}$ всегда сопровождается появлением двух γ -квантов с энергиями 1,1 и 1,3 МэВ.

Период полураспада ядра кобальта равен 5,3 года. Следующий за β -распадом каскадный процесс делает ${}^{60}\text{Co}$ удобным долгоживущим источником γ -квантов.

β -активные ядра, подобно α -активным, часто имеют очень большие периоды полураспада. В случае β -распада причиной является чрезвычайная слабость взаимодействия, ответственного за распад. Соответствующее взаимодействие так и называется *слабым взаимодействием*. По грубой оценке, оно в 10^{14} раз слабее сильных взаимодействий и значительно слабее электромагнитного. Слабое взаимодействие служит причиной (относительно медленного) распада многих элементарных частиц. В качестве примеров таких распадов назовем распад заряженных пионов, нейтрона, мюона, K -мезонов и лямбда-гиперона.

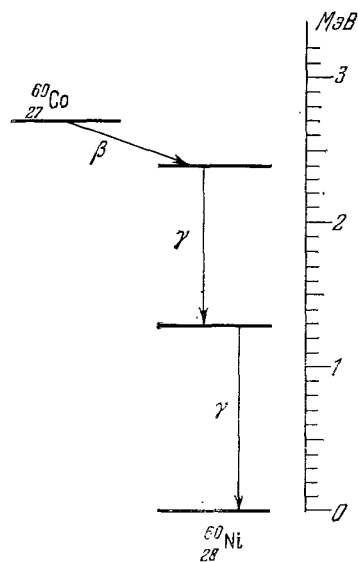


Рис. 42А. Схема уровней, изображающая β — γ -каскад, испускаемый изотопом кобальта ${}^{60}_{27}\text{Co}$. Этот изотоп сперва в результате β -распада переходит в возбужденное состояние изотопа никеля ${}^{60}_{28}\text{Ni}$, которое выше основного на 2,4 МэВ. Максимальная кинетическая энергия электрона равна 0,3 МэВ. Возбужденное состояние изотопа никеля «высвечивается» последовательным испусканием двух γ -квантов