

Вышеприведенные вычисления показывают, что для «водородоподобных» атомов постоянная Ридберга получается равной

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c} Z^2. \quad (9a)$$

Из приведенных формул вытекает простое соотношение для радиусов стационарных орбит в атоме водорода и водородоподобных ионах. По уравнению (6)

$$r_n = \frac{Ze^2}{mv_n^2}.$$

Подставляя сюда значение скорости из уравнения (7), находим:

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 Ze^2 m} n^2. \quad (10)$$

Мы видим, таким образом, что радиусы орбит относятся друг к другу, как целые числа 1, 4, 9, 16, ... Приведенные выражения для E_n и r_n справедливы и для эллиптических орбит, если в них радиус заменить большой полуосью эллипса.

Из формулы (10) при $Z = 1$ следует, что радиус ближайшей к ядру орбиты в атоме водорода равен

$$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} = 0,52917 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Это значение часто принимают в физике атома в качестве единицы длины.

§ 59. Квантовые числа

Найденные в предыдущем параграфе стационарные состояния атома водорода и водородоподобных ионов с учетом только круговых орбит определяются одним квантовым числом. Теория Бора была в дальнейшем развита Зоммерфельдом, который показал, что при полном вычислении стационарных состояний должны учитываться не только круговые, но и эллиптические орбиты, а также и та пространственная ориентация, которую орбиты могут принимать в магнитном поле. Все это привело к введению в теорию новых квантовых чисел. Те же квантовые числа, что и в теории Бора — Зоммерфельда, но в иной трактовке получаются при наиболее строгом вычислении стационарных состояний по методу, установленному (с 1926 г.) квантовой (волновой) механикой.

Для энергетических уровней водородоподобных ионов вычисления, проведенные с учетом эллиптичности орбит, а также и вычисления, основанные на волновой механике, дают ту же формулу, которая при простейших предположениях была выведена в предыдущем параграфе:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^2} \frac{1}{n^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots$$

Квантовое число n , определяющее дискретный ряд энергетических уровней, называют *главным квантовым числом*. В теории Бора — Зоммерфельда этим числом определяются также возможные значения больших полуосей эллиптических орбит [формула (10)]

$$a_n = \frac{h^2}{4\pi^2 Z e^2 m} n^2.$$

Момент количества движения j (для круговых орбит $j = mvr$) в теории Бора — Зоммерфельда при учете эллиптических орбит определяется не главным квантовым числом, а другим квантовым числом l , которое называют *квантовым числом орбитального момента*, *побочным* или *азимутальным квантовым числом*. Согласно этой теории момент количества движения, который мы обозначим j_l , определяется формулой¹⁾

$$j_l = \frac{h}{2\pi} (l + 1); \quad (11)$$

здесь квантовое число l при данном n может принимать следующие значения: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$.

Возможные значения малых полуосей b эллиптических орбит зависят от главного и побочного квантовых чисел

$$b_{n,l} = \frac{l+1}{n} a_n. \quad (12)$$

Таким образом, для электрона, находящегося в водородоподобном ионе на n -м энергетическом уровне, оказываются возможными: одна круговая орбита (при $l = n-1$) и $n-1$ эллиптических орбит с различным отношением полуосей. Например, при $n = 3$ возможны орбиты, показанные на рис. 230.

Значения побочного квантового числа часто обозначают буквами:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \\ s, p, d, f, g, h$$

Когда движение электрона характеризуется значением квантового числа $l = 0$, то электрон называют *s-электроном* и т. д. (почему установилась такая традиция, пояснено в § 67).

¹⁾ Для числа $l \neq 1$ раньше применяли обозначение n_l .

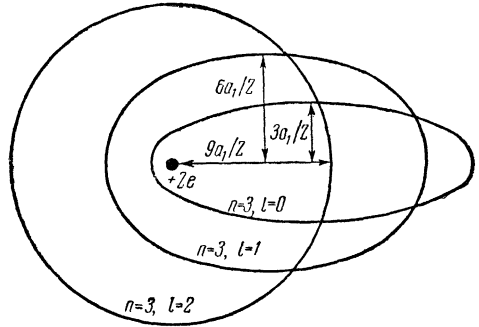


Рис. 230. Орбиты электрона при $n = 3$; a_1 — радиус первой борвской орбиты.

Следует отметить, что в настоящее время в связи с выводами, к которым приводит квантовая механика, геометрические заключения теории Бора — Зоммерфельда рассматривают только как приближительную иллюстрацию к существенно иной трактовке движения электронов в атоме. По волновой механике орбитальный момент количества движения электрона определяется не соотношением (11), а соотношением

$$j_l = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}; \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1. \quad (13)$$

Это выражение существенно отличается от предыдущего, в особенности тем, что оно свидетельствует о возможности таких движений электрона, при которых (для $l=0$) орбитальный момент количества движения электрона равен нулю. По первоначальным представлениям теории Бора такое движение электрона должно было бы соответствовать, очевидно, невозможному прохождению электрона через ядро (§ 67).

Третье квантовое число m_l (не путать с обозначением массы) определяет пространственное распределение траекторий движения электрона (в теории Бора — пространственную ориентацию орбит). Квантовое число m_l называют *магнитным квантовым числом*, так как от этого числа зависит магнитный момент, создаваемый при движении электрона по орбите (§ 70).

При действии внешнего магнитного поля на атом могут осуществляться только такие ориентации орбит, при которых проекция вектора момента количества движения j_l на направление оси z , совпадающее с направлением магнитного поля, кратна $\frac{h}{2\pi}$ (принцип пространственного квантования):

$$(j_l)_z = \frac{h}{2\pi} m_l, \quad (14)$$

где m_l — положительное или отрицательное целое число, не превышающее по абсолютной величине l :

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Таким образом, при данных n и l электрон в атоме, находящемся в магнитном поле, может двигаться по $2l+1$ орбитам, различающимся своей ориентацией по отношению к направлению магнитного поля.

Выражение (14) для проекции момента количества движения, но при ином представлении о движении электрона в атоме, обобщено волновой механикой для любого произвольно выбираемого направления оси квантования (в случае, когда магнитное поле отсутствует). Рис. 231 иллюстрирует принцип пространственного квантования.

Итак, описание движения электрона может быть осуществлено с помощью трех квантовых чисел: n , l , m_l . Однако такое описание является неполным. Для того чтобы сделать его полным, нужно ввести еще одно квантовое число: m_s . Опытные основания введения этого числа будут подробно рассмотрены ниже. Квантовое число m_s , называемое *спиновым числом*, может принимать только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Согласно наглядной, но грубой трактовке оно определяет направление вращения электрона вокруг собственной оси (т. II, стр. 327). С этим вращением электрона связаны его собственные механический (момент количества движения) и магнитный моменты, причем проекция собственного механического момента, называемого также спином электрона j_s , на ось z может принимать два значения:

$$(j_s)_z = \frac{h}{2\pi} m_s, \quad \text{где } m_s = \pm \frac{1}{2}. \quad (15)$$

Таким образом, электрон в атоме обладает орбитальным и собственным моментами количества движения. Можно произвести сложение этих двух векторов и получить вектор полного момента количества движения. Согласно квантовой механике полный момент количества движения электрона J определяется формулой (13), в которой целочисленные значения l должны быть заменены полуцелыми:

$$J = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\left(l \pm \frac{1}{2}\right) \left(l \pm \frac{1}{2} + 1\right)} \quad (16)$$

(для обоих множителей под радикалом берутся одинаковые знаки, т. е. $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$). Отсюда следует, что при данном l величина J может принимать два значения.

Если ввести квантовое число j , называемое *внутренним квантовым числом*:

$$j = l \pm \frac{1}{2},$$

то полный момент количества движения, равный векторной сумме орбитального и собственного моментов, будет определяться формулой

$$J = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)}. \quad (16')$$

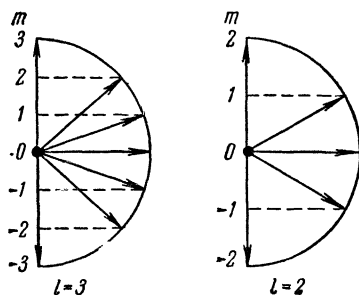


Рис. 231. Возможные значения проекций орбитального момента на направление магнитного поля для случаев $l=3$ и $l=2$.

Во внешнем магнитном поле проекция вектора полного момента количества движения на направление поля может принимать $2j+1$ значений:

$$J_z = \frac{h}{2\pi} m_j, \quad (17)$$

где

$$m_j = -m_l - \frac{1}{2}, \dots, m_l + \frac{1}{2} \quad \left(\text{для } j = l + \frac{1}{2} \right)$$

или

$$m_j = -m_l + \frac{1}{2}, \dots, m_l - \frac{1}{2} \quad \left(\text{для } j = l - \frac{1}{2} \right).$$

Возможные сочетания значений главного, побочного и спинового квантовых чисел указаны в помещенной ниже таблице. В последнем столбце этой таблицы приведены общепринятые обозначения

Стационарные состояния водородоподобного иона

n	Возможные значения		Обозначения стационарных состояний
	l	$j = l \pm \frac{1}{2}$	
1	0	$\frac{1}{2}$	$1S_{\frac{1}{2}}$
2	0	$\frac{1}{2}$	$2S_{\frac{1}{2}}$
	1	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	$2P_{\frac{1}{2}}, 2P_{\frac{3}{2}}$
3	0	$\frac{1}{2}$	$3S_{\frac{1}{2}}$
	1	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	$3P_{\frac{1}{2}}, 3P_{\frac{3}{2}}$
	2	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$	$3D_{\frac{3}{2}}, 3D_{\frac{5}{2}}$
4	0	$\frac{1}{2}$	$4S_{\frac{1}{2}}$
	1	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	$4P_{\frac{1}{2}}, 4P_{\frac{3}{2}}$
	2	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$	$4D_{\frac{3}{2}}, 4D_{\frac{5}{2}}$
	3	$\frac{5}{2}, \frac{7}{2}$	$4F_{\frac{5}{2}}, 4F_{\frac{7}{2}}$

стационарных состояний водородоподобного иона, причем использованы те же символы для побочного квантового числа, которые, как было указано выше, применяются для обозначений состояний электрона, только взяты (поскольку записываются состояния атома, а не электрона) заглавные буквы. Полуцелые числа, фигурирующие в этих обозначениях в качестве индексов, указывают значения

числа $l \pm \frac{1}{2}$, определяющего по формуле (16) полный момент количества движения.

В формулу для уровней энергии атома водорода и водородоподобных ионов входит только главное квантовое число, т. е. энергия уровня не зависит от значений других квантовых чисел. Более строгое рассмотрение с учетом спина электрона и релятивистской зависимости его массы от скорости ¹⁾ приводит к появлению в выражении для энергии уровня дополнительного члена, который зависит не только от l , но и от квантового числа полного момента \vec{j} .

Так как спин электрона может быть ориентирован только параллельно или антипараллельно вектору орбитального момента, то для всех состояний электрона с $l \neq 0$ (p, d, f, \dots) полный момент принимает два значения: $j_l = l \pm \frac{1}{2}$, в результате чего каждый уровень, соответствующий этим состояниям, расщепляется на два. Уровни с $l = 0$ (s -состояния) оказываются нерасщепленными, так как для них орбитальный момент равен нулю. Описанное расщепление уровней приводит к тому, что спектральные линии атома водорода оказываются двойными, т. е. состоят из двух близко расположенных линий. Это явление, которое наблюдается при достаточной разрешающей силе приборов, получило название *тонкой структуры спектра*.

В сложных атомах возможны только определенные сочетания состояний движения отдельных электронов. В этом случае орбитальные моменты отдельных электронов складываются в полный орбитальный момент атома, который будет характеризоваться побочным квантовым числом L , принимающим ряд целочисленных значений, определяемых значениями побочных квантовых чисел отдельных электронов. Спины отдельных электронов, которые могут быть ориентированы параллельно или антипараллельно друг другу, также складываются в полный спиновый момент атома.

Энергетические состояния сложного атома (спектральные термы) зависят от полного орбитального и полного спинового моментов, причем в зависимости от взаимной ориентации орбитального и спинового моментов каждое энергетическое состояние расщепляется на ряд близко расположенных уровней, что приводит к появлению в спектрах сложных атомов тонкой структуры. Тонкая структура сложных атомов значительно сложнее, чем у атома водорода. Здесь некоторые спектральные линии состоят уже не из двух, а из нескольких компонент.

Детальное изучение спектров привело к обнаружению *сверхтонкой структуры* спектральных линий, связанной с влиянием атомного ядра на энергетические уровни атомов (§ 69), а также показало, что не все переходы электрона между энергетическими уровнями равновозможны. Правила, определяющие переходы, которые осуществяются в действительности (правила отбора), пояснены в § 67 и 68.

§ 60. Принцип Паули. Строение электронных оболочек атомов

Строение электронных оболочек атомов (объясняющее, в частности, периодичность химических свойств элементов) было раскрыто на основе фундаментального принципа квантовой физики, высказанного в 1924 г. швейцарским физиком Паули.

¹⁾ По представлениям Бора—Зоммерфельда электрон, вращаясь по эллипсу, в различных точках этого эллипса имеет неодинаковые скорости. В результате движение становится центральным движением более сложного вида, чем кеплеровский эллипс. Изменение массы электронов мало, поэтому приближенно орбиту можно считать эллипсом, но большая ось этого эллипса будет вращаться в плоскости орбиты со скоростью, зависящей от формы орбиты. Электрон успевает описать эллипс десятки тысяч раз, прежде чем большая ось повернется один раз.