

## § 67. Спектр щелочных металлов. Спин электрона

Внешняя картина спектра любого щелочного металла отличается довольно большой сложностью по сравнению с водородным спектром. Сложность картины объясняется тем, что спектральные линии отдельных серий «перепутаны» между собой (рис. 254). Несмотря на это, Ридбергу при анализе спектров щелочных металлов удалось

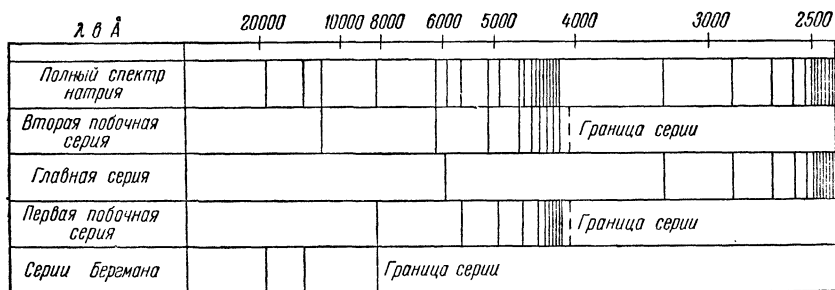


Рис. 254. Спектр натрия.

установить, что частоты всех спектральных линий можно представить как попарные разности четырех систем термов:

$$\begin{aligned} \frac{K}{(n+s)^2}, n=1, 2, 3, \dots; & \quad \frac{K}{(n+p)^2}, n=2, 3, 4, \dots; \\ \frac{K}{(n+d)^2}, n=3, 4, 5, \dots; & \quad \frac{K}{(n+f)^2}, n=4, 5, 6, \dots \end{aligned}$$

Дробные величины  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  как бы характеризуют отклонение этих термов от водородных, обратно пропорциональных просто квадратам целых чисел (§ 58).

Так же как у атома водорода, каждый терм мы рассматриваем как величину, характеризующую соответствующий энергетический уровень атома щелочного металла. Таким образом, система энергетических уровней атомов щелочных металлов оказывается более сложной, чем у атома водорода. Это усложнение системы энергетических уровней, безусловно, связано с более сложной внутренней структурой атомов щелочных металлов. Действительно, в состав электронных оболочек этих атомов входит уже не один, а несколько электронов: у лития 3, натрия 11, калия 19, рубидия 37, цезия 55. Задача о движении нескольких электронов, входящих в оболочку одного атома, представляет собой частный случай так называемой проблемы многих тел, не решаемой точно ни в орбитальной модели, ни в волновой механике.

Трудность заключается в учете взаимодействия электронов между собой. Наиболее точный приближенный метод решения этой

задачи разработан В. А. Фоком. При большом числе электронов возникает возможность рассматривать электронную оболочку как своеобразную газовую атмосферу, окутывающую ядро, так же как обычная атмосфера окутывает землю. Благодаря огромной плотности электронов (порядка  $10^{24}$  частиц на  $1 \text{ см}^3$ ) электронный газ в атоме вырожден, так же как и в твердом теле, и подчиняется статистике Ферми — Дирака. Указанная модель, предложенная Томасом и Ферми, дает возможность получить закон распределения плотности электронов в атоме и рассчитать ряд важных атомных характеристик в неплохом согласии с опытными данными.

Для щелочных металлов дело облегчается тем, что все электронное облако как бы распадается на две части: внешний валентный электрон и плотный атомный остаток, состоящий из остальных электронов и атомного ядра. Например, у атома натрия в состав атомного остатка входят десять электронов, а одиннадцатый электрон, слабо связанный с атомом, — валентный.

Схема энергетических уровней атома щелочного металла может быть объяснена, если предположить, что при оптических переходах изменяется движение только валентного электрона, т. е. что только валентный электрон переходит с одной орбиты на другую. Электроны атомного остатка продолжают двигаться при этом по неизменным орбитам. Но на движении валентного электрона, конечно, сказывается существование электронов атомного остатка. Прежде всего электроны атомного остатка частично экранируют положительный заряд ядра. Поскольку заряд электронов остатка на единицу меньше заряда ядра, то результирующий положительный заряд атомного остатка будет равен единице ( $e$ ), так же как у ядра атома водорода. Этим единичным зарядом и определяется кулонова сила, действующая на валентный электрон.

Однако при своем движении по вытянутой орбите валентный электрон может «нырять» в атомный остаток (рис. 255). Такие орбиты называются *проникающими*. Ясно, что при движении валентного электрона на участке орбиты *внутри* атомного остатка величина кулоновой силы резко возрастает, так как уменьшается экранирующее действие остальных электронов. При движении валентного электрона по орбите, не проникающей в атомный остаток, на него действуют две силы: такая же кулонова сила, как и в атоме водорода, и сила притяжения электрическим диполем, возникающим в атомном остатке. Ведь атомный остаток (рис. 256) не только действует на оптический электрон, но и сам находится в электрическом поле этого электрона. Так как атомный остаток состоит из тяжелого положительного ядра и легкого облака электронов, то под

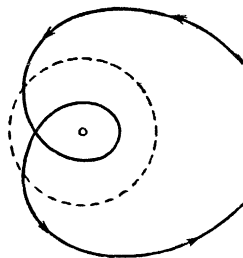


Рис. 255. Проникающая орбита.

действием поля оптического электрона это электронное облако сдвигается в противоположную сторону, центр положительного заряда уже не совпадает с центром отрицательных зарядов и в результате атомный остаток поляризуется и приобретает дипольный момент.

Величина дипольного момента пропорциональна напряженности электрического поля оптического электрона, т. е. обратно пропорциональна квадрату расстояния от этого электрона до атомного остатка. Сила, с которой диполь действует на заряд, пропорциональна моменту диполя и обратно пропорциональна кубу расстояния (т. II, § 4, 1959 г.; в пред. изд. § 3).

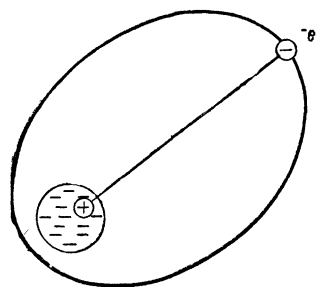


Рис. 256. Поляризация атомного остатка,

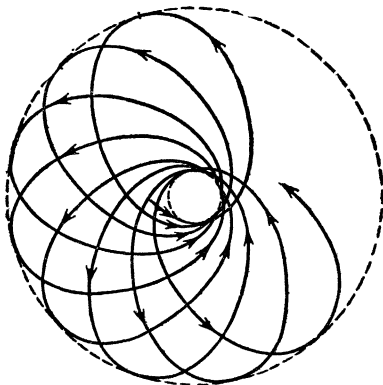


Рис. 257. Прецессия орбиты,

Таким образом, *дополнительная сила притяжения, действующая на электрон в атомах щелочных металлов и вызванная поляризацией атомного остатка, должна быть обратно пропорциональна пятой степени расстояния между электроном и атомным остатком (практически ядром).*

Дополнительная сила вызывает прецессию электронной орбиты, что, конечно, влияет на энергию атома. Орбита вращается в своей плоскости вокруг атомного остатка как центра (рис. 257). Скорость этого вращения гораздо больше, чем в случае водорода, где прецессия орбиты вызывается непостоянством массы, поэтому и изменения энергии, вызванные прецессией, в атомах щелочных металлов больше, чем у водорода.

Расстояние между электроном и ядром изменяется при движении электрона по орбите, но среднее значение этого расстояния зависит от квантовых чисел  $n$  и  $l$ . При постоянном  $n$  с ростом  $l$  орбита становится все более выпуклой, следовательно, среднее расстояние возрастает. Поскольку кулонова сила обратно пропорциональна квадрату расстояния, а дополнительная сила — пятой степени, то с ростом среднего расстояния роль дополнительной силы в движении электрона должна быстро падать. Наоборот, чем меньше

$l$ , т. е. чем более вытянута орбита, тем больше роль этой силы и тем сильнее энергетическое состояние атома отличается от соответствующего состояния атома водорода. Одному и тому же значению главного квантового числа  $n$  будет соответствовать ряд энергетических состояний атома щелочного металла с различными значениями азимутального квантового числа  $l$ .

На основании изложенных соображений ясно, что с ростом  $n$  при постоянном  $l$  энергетические состояния должны приближаться к водородным (растут размеры орбиты, рис. 258).

Изменения энергии, вызванные поляризацией атомного остатка, приводят к тому, что энергия атома щелочного металла уже не может быть обратно пропорциональна квадратам целых чисел, как у атома водорода.

Тем самым находят свое объяснение поправки  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  в выражениях для термов. Поправка  $s$  соответствует значению  $l=0$ , поправка  $p$  — значению  $l=1$ ,  $d$  — значению  $l=2$  и  $f$  — значению  $l=3$ . Чем больше  $l$ , тем меньше, согласно сказанному выше, величина поправки.

Однако наряду с фактами, хорошо укладывающимися в описанную выше картину, мы встречаемся с фактами, которые как будто резко противоречат ей.

Щелочные металлы принадлежат, как известно, к числу легко ионизируемых веществ. Потенциал ионизации любого щелочного металла в несколько раз ниже потенциала ионизации водорода (см. таблицу). Иными словами, у атомов щелочных металлов гораздо легче оторвать валентный электрон, чем единственный электрон у атома водорода. Но ведь в атоме щелочного металла на валентный электрон действует дополнительная сила

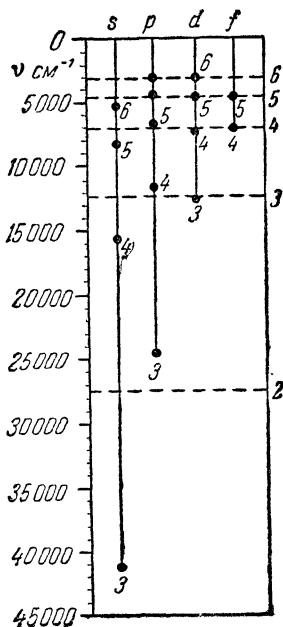


Рис. 258. Сопоставление энергетических уровней натрия и водорода (уровням атома водорода соответствуют горизонтальные пунктирные линии).

притяжения (связанная с поляризацией атомного остатка), т. е. он должен быть связан с атомным остатком сильнее, чем в атоме водорода. Это противоречие разрешается очень просто, если мы вспомним о принципе Паули, согласно которому происходит распределение электронов по орбитам (§ 60). Валентный электрон атома щелочного металла никогда не может оказаться на орбите с главным квантовым числом, равным единице, ибо эта орбита уже занята электронами атомного остатка. У атома водорода энергия ионизации определялась

для электрона, находящегося на первой орбите, что соответствует нормальному энергетическому состоянию. У лития наименьшее главное квантовое число валентного электрона 2, у натрия 3, калия 4, рубидия 5 и цезия 6. Энергии, необходимые для отрыва электрона, вращающегося в атоме водорода на орбитах с соответствующими главными числами, будут меньше энергий ионизации щелочных металлов. Чтобы убедиться в этом, достаточно разделить значение энергии ионизации атома водорода (13,54 эв) на квадраты главных квантовых чисел и сравнить результаты с цифрами таблицы.

Потенциалы ионизации атомов щелочных металлов

Элемент	Z	Потенциал ионизации, эв
Li	3	5,39
Na	11	5,14
K	19	4,32
Rb	37	4,18
Cs	55	3,88

Для записи термов щелочных металлов вначале пользовались чисто эмпирическими формулами, приведенными на стр. 308, но в настоящее время применяют формулы, содержащие истинное значение главного квантового числа. Нормальное состояние атома щелочного металла обладает энергией, которую можно записать в виде

$$E = -\frac{R}{(n+s)^2},$$

где  $R$  — постоянная Ридберга,  $n$  имеет указанные выше значения для различных атомов щелочных металлов, поправка  $s$  отрицательна, что соответствует понижению энергетического уровня по отношению к водороду, т. е. упрочению связи электрона. При этом  $s$  уже представляет по абсолютной величине неправильную дробь. Соответственно изменяется нумерация остальных состояний.

На рис. 259 изображена схема энергетических уровней натрия. В ней в каждом вертикальном столбце собраны энергетические состояния с одним и тем же азимутальным квантовым числом  $l$ , т. е. орбиты с одинаковым вращательным моментом. В каждом столбце главное квантовое число изменяется от наименьшего значения до бесконечности. Для сравнения рядом изображены соответствующие уровни атома водорода (обратите внимание на сильный сдвиг вниз соответствующих уровней натрия).

Все состояния с  $l=0$  обозначаются буквой  $S$ , с  $l=1$  — буквой  $P$ , с  $l=2$  — буквой  $D$ , с  $l=3$  — буквой  $F$  и т. д. Если мы хотим обо-

значить состояние с определенным главным квантовым числом  $n$ , мы пишем, например,  $5P$  или  $7D$ .

Косыми линиями изображены переходы, соответствующие наблюдаемым на опыте спектральным линиям.

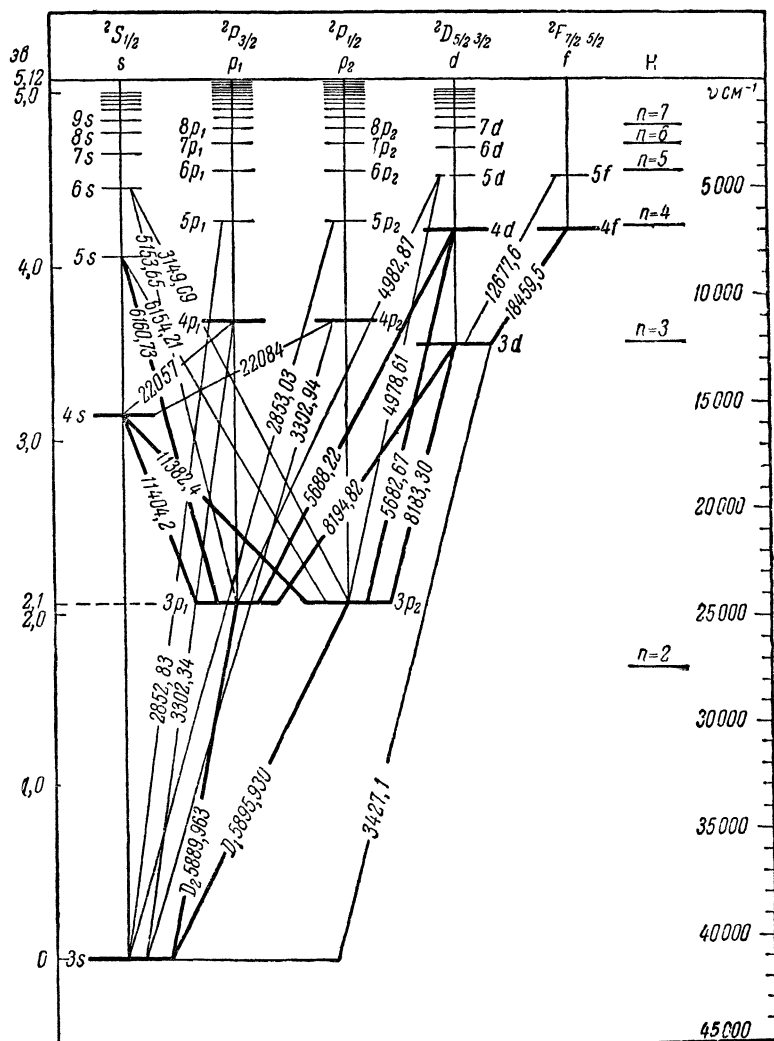


Рис. 259. Полная схема уровней натрия.

Нетрудно видеть, что эти переходы удовлетворяют *правилу отбора*, согласно которому при оптических переходах  $l$  может изменяться только на  $\pm 1$ , т. е. переходы могут происходить только

между соседними столбцами. Так же как и у водорода, спектр щелочных металлов распадается на несколько серий линий, называемых: *главная серия*, *первая побочная* (диффузная), *вторая побочная* (резкая) и *серия Бергмана*.

На рис. 254 сверху изображен полный спектр натрия, а под ним — отдельные спектральные серии, на которые его можно разбить. Каждая серия, как и в случае водорода, излучается в результате переходов с различных верхних уровней на один и тот же нижний уровень.

*Главная серия* представляет собой переходы с  $P$ -уровней на уровень  $3S$  (обозначение термов происходит от латинского слова *principale* — г л а в н ы й).

*Первая побочная серия* представляет собой переходы с  $D$ -уровней на уровень  $3P$  (обозначение  $D$  термов также происходит от названия серии *diffuse* — д и ф ф у з н а я).

*Вторая побочная серия* представляет собой переходы с  $S$ -уровней на тот же уровень  $3P$  (обозначение термина происходит от названия *scharf* — р е з к а я).

Наконец, *серия Бергмана* (*фундаментальная*) представляет собой переходы с  $F$ -уровней на уровень  $3D$  (обозначение происходит от названия серии *fundamental* — ф у н д а м е н т а л ь н а я).

С возрастанием  $n$  спектральные линии каждой серии располагаются все ближе и ближе друг к другу, так же как в спектре водорода, причем очевидно, что диффузная и резкая серии имеют общий предел (при  $n = \infty$ ), так как обе эти серии соответствуют переходам на один и тот же нижний уровень  $3P$ .

Предельная частота главной серии определяет энергию ионизации атома щелочного металла в нормальном состоянии.

При возбуждении свечения паров щелочных металлов в первую очередь возбуждается *головная линия* главной серии. Эта линия характерна для свечения данного металла и носит название *резонансной*. К числу таких линий принадлежит желтая линия натрия с длиной волны 589 мкм, красная линия лития 670 мкм, красная линия калия 768 мкм и т. д.

При более детальном исследовании спектра щелочных металлов обнаруживается замечательная особенность их строения. Каждая линия спектра при достаточной дисперсии разделяется на две или на три, причем у более тяжелых металлов компоненты раздвинуты дальше друг от друга. Например, у линий калия расстояние между компонентами линий больше, чем у натрия. Спектральные линии, состоящие из двух компонент, носят название *дублетов*. Указанная выше желтая линия натрия также является дублетом и состоит из двух линий:  $D_1 = 5896 \text{ \AA}$  и  $D_2 = 5890 \text{ \AA}$ , красная линия калия: 7699  $\text{ \AA}$  и 7665  $\text{ \AA}$ . Мы видим, что действительно у натрия разность длин волн равна 6  $\text{ \AA}$ , тогда как у калия 34  $\text{ \AA}$ , т. е. почти в 6 раз больше. Возникает вопрос, как связать это расщепление линий с энергетическими

характеристиками атома? Следует иметь в виду, что всякое усложнение спектра связано с усложнением и уточнением этих характеристик. Очевидно, две компоненты одного дублета соответствуют переходу между двумя различными парами уровней, причем это различие между уровнями весьма невелико. Можно сказать, что вместо прежних простых уровней здесь имеются комбинации раздвоенных энергетических уровней атома, дающих соответственно раздвоенные спектральные линии. *Для правильного выражения спектра щелочного металла все термы, кроме S-термов, надо считать двойными* (рис. 259).

Очевидно, что мы еще не учли всех факторов, определяющих энергию атома. Д. С. Рождественским в 1919 г. было высказано оправдавшееся впоследствии предположение о том, что здесь сказываются изменения магнитной энергии атома. Для правильного учета этого фактора необходимо допустить существование *магнитного момента электрона*. Как было указано в § 59, электрон, кроме электрического заряда, обладает магнитным моментом, который, грубо говоря, возникает вследствие его вращения вокруг собственной оси.

При движении электрона по орбите энергия атома зависит от того, совпадает ли направление магнитного момента электрона с направлением магнитного момента орбиты или они направлены в противоположные стороны. В первом случае магнитные моменты орбиты и электрона складываются, во втором — вычитаются, чем и обуславливается разность энергий обоих состояний, соответствующих одной и той же орбите. Вследствие малости магнитного момента, которым обладает электрон, разность энергий двух таких уровней будет невелика, причем ниже будет расположен уровень с противоположно направленными моментами. Дублетная линия соответствует двум переходам — или с двух уровней на один общий, или с одного уровня на два.

Из анализа спектров щелочных металлов выяснилось, что все их энергетические уровни двойные, кроме *s*-уровней. Следовательно, если электрон находится на *s*-орбите, то ориентировка его спина не играет роли. Это может быть только в том случае, если момент количества движения *s*-орбиты равен нулю, ибо только в этом случае отсутствует магнитное поле, создаваемое орбитальным движением, и нет никакого смысла говорить об ориентировке момента электрона по отношению к моменту орбиты. Таким образом, мы приходим к необходимости считать момент количества движения *s*-орбиты равным нулю, что противоречит модели атома Бора и согласуется с выводами волновой механики (§ 64).

Результирующий механический момент атома, равный векторной сумме орбитального и собственного моментов, будет характеризоваться квантовыми числами  $j$ , равными  $l + \frac{1}{2}$  или  $l - \frac{1}{2}$ , в



зависимости от ориентации спина (§ 59)<sup>1)</sup>. Соответственно усложняется символика, применяемая для обозначения энергетических состояний атома щелочного металла, например  $n^2P_j$ : двойка слева наверху указывает, что уровень дублетный, индекс  $j$  справа внизу обозначает полный момент; очевидно, могут существовать состояния  $n^2P_{1/2}$ ,  $n^2P_{3/2}$  и  $n^2D_{3/2}$  и  $n^2D_{5/2}$  и т. д.

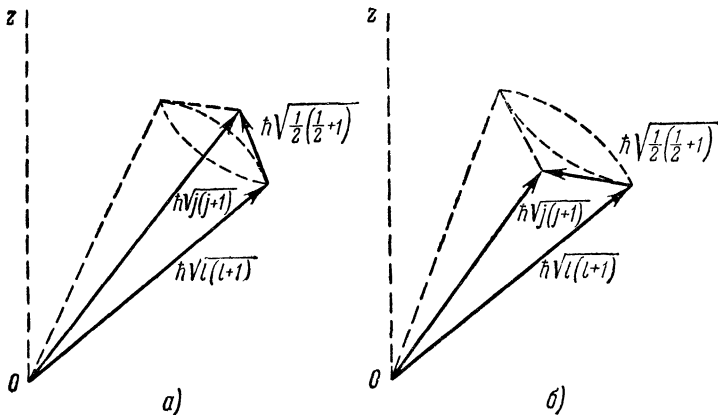
В нормальном состоянии атомы щелочных металлов находятся на  $S$ -уровне: их орбитальный момент равен нулю и, следовательно, результирующий момент атомов в целом равен просто спину электрона.

Представление о спине электрона впервые было выдвинуто Юленбеком и Гаудсмитом в 1925 г. как раз для объяснения структуры спектра щелочных металлов. Теория Юленбека и Гаудсмита дает правильный закон для расстояния между компонентами дублета в зависимости от эффективного заряда ядра.

Таким образом, анализ спектров щелочных металлов привел к открытию чрезвычайно важного свойства электрона. В дальнейшем выяснилась огромная роль электронного спина в явлении химической связи атомов, в электрических и магнитных свойствах твердых тел и т. п. Спин не менее важная характеристика электрона, чем его заряд.

<sup>1)</sup> Согласно волновой механике спин электрона (в единицах  $\frac{h}{2\pi}$ ) равен

$\sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)}$ , орбитальный момент  $\sqrt{l(l+1)}$ , результирующий момент —  $\sqrt{j(j+1)}$ . В отличие от старой боровской модели в волновой механике термины спин параллельный или антипараллельный орбитальному моменту носят не-



сколько условный характер. На рис. а изображен случай спина параллельного орбитальному моменту; на рис. б — антипараллельного. Точнее было бы говорить об остром и тупом углах между направлениями спина и орбитального момента.

Несмотря на то, что из структуры спектров совершенно непременно вытекает необходимость существования электронного магнитного момента, все же представляют весьма значительный интерес непосредственное экспериментальное обнаружение этого момента и определение его величины. К сожалению, из волновых свойств электрона вытекает невозможность определения этой величины у свободных электронов, и поэтому речь может идти только об определении спина связанных электронов, входящих в состав атома.

Мы уже указывали, что магнитный момент атома щелочного металла в нормальном состоянии равен магнитному моменту электрона.

Штерн и Герлах в 1921 г. осуществили чрезвычайно изящный опыт, в котором удалось определить магнитный момент отдельных атомов. Метод Штерна и Герлаха основан на том, что поток частиц,

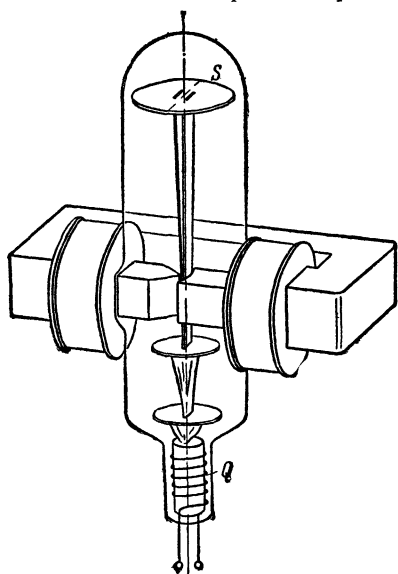


Рис. 261. Опыт Штерна — Герлаха.

обладающих магнитными моментами, должен отклоняться в неоднородном магнитном поле. Если мы представим себе отдельную частицу в виде элементарного магнетика, то в однородном магнитном поле такие магнетики будут только поворачиваться, так как на оба полюса  $N$  и  $S$  (рис. 260) будут действовать равные, но противоположно направленные силы. Иначе дело будет происходить в неоднородном магнитном поле, напряженность которого имеет разные значения в точках  $N$  и  $S$ . Тогда силы  $F_N$  и  $F_S$ , действующие на магнит, уже не равны друг другу, и он будет двигаться в направлении большей силы.

В опытах Штерна и Герлаха пучок атомов серебра в нормальном состоянии, испаряющихся из печи  $Q$ , пролетал между полюсами электромагнита, образующими благодаря своей форме сильно неоднородное магнитное поле, и попадал на пластинку  $S$ . Атомы осаждались на пластинке  $S$ , давая на ней пятно (рис. 261).

При наложении магнитного поля пятно раздваивалось, что соответствовало раздвоению атомного пучка. Это раздвоение объясняется

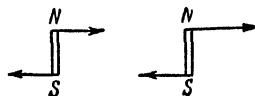


Рис. 260. Силы, действующие на элементарный магнетик в неоднородном и однородном магнитных полях.

тем, что магнитный момент атома может быть в данном случае ориентирован только либо параллельно, либо антипараллельно полю (так же как момент электрона по отношению к полю орбиты атома). Различным ориентациям соответствуют различные отклонения атомов в магнитном поле, что и приводит к раздвоению пучка. Таким образом, опыт Штерна и Герлаха *непосредственно доказывает существование пространственного квантования.*

Из расстояния между пятнами можно определить магнитный момент атома, равный электронному моменту у щелочных металлов. Таким способом удалось прямо доказать, что магнитный момент электрона действительно равен магнетону Бора, т. е.  $\frac{he}{4\pi mc}$ .

### § 68. Спектр гелия. Символика спектральных термов

Следующим по сложности является спектр гелия. Гелий — ближайший сосед водорода по менделеевской системе, и его атом отличается от атома водорода одним лишним периферическим электроном; поэтому сложность спектра на первый взгляд может показаться неожиданной.

Характерным для спектра гелия является то, что он распадается на две как бы совершенно самостоятельные системы серий. Различие между ними настолько велико, что было время, когда их приписывали двум различным элементам: *ортогелию* и *парагелию* (эти термины при другом их понимании, которое пояснено ниже, сохранены); парагелию соответствуют одинарные линии (*сингулеты*), а ортогелию — тройные (*триплеты*). Причина усложнения спектра гелия лежит опять-таки в магнитных свойствах атомов.

У атомов щелочных металлов атомный остаток не обладает магнитным моментом, так как в него входит четное число электронов с попарно компенсированными магнитными моментами. Спины электронов попарно антипараллельны друг другу. У гелия, кроме электрона, совершающего переходы, сопровождаемые испусканием оптического спектра, имеется еще один электрон, магнитный момент которого и играет существенную роль.

Если в атомах щелочных металлов важна была только ориентация спина оптического электрона по отношению к магнитному моменту орбиты, то здесь уже важна ориентация спина оптического электрона по отношению к спину электрона, входящего в атомный остаток. Атомный остаток, кроме заряда и дипольного момента, еще обладает в данном случае и магнитным моментом.

Если спины электронов антипараллельны друг другу, то результирующий спиновый момент электронов равен нулю, если параллельны, — единице (рис. 262).

В первом случае результирующий момент атома в целом будет просто равен сумме орбитальных моментов, что соответствует одинарным (сингулетным) состояниям.