

имеет  $n_r = n - l - 1$  узлов, если исключить из рассмотрения узел  $r = 0$ . Но число узлов, как известно (см. § 25, пункт 1), определяет номер волновой функции с заданным  $n$ . Поэтому главное квантовое число  $n$  можно также определить соотношением

$$n = n_r + l + 1. \quad (33.15)$$

Квантовое число  $n_r$  было введено еще Зоммерфельдом в старой квантовой теории и получило название *радиального квантового числа*.

Заметим теперь, что в состоянии с определенным  $l$  может иметь различные значения квантовое число  $m$ , определяющее проекцию углового момента на ось  $Z$  (оно называется *магнитным*). Именно:

$$m = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, +1, \dots, +(l-1), +l, \quad (33.16)$$

т. е. всего  $2l+1$  значений. Поэтому полное число квантовых состояний, с помощью которых может реализоваться состояние с заданным  $n$ , равно

$$N = \sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1) = n^2. \quad (33.17)$$

В действительности, как будет показано в § 36, это число следует удвоить из-за наличия спина электрона. Таким образом, кратность вырождения энергетического уровня в водородонодном атоме равна  $2n^2$ .

### § 34. Энергетические уровни и спектральные серии щелочных металлов

**1.** В атомах щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий, цезий) электронная оболочка содержит один наружный (валентный) электрон, сравнительно слабо связанный с ядром атома. То же относится к ионизованным атомам, если только они содержат по одному наружному (валентному) электрону (однократно ионизованный атом гелия, двукратно ионизованный атом лития, трехкратно ионизованный атом бериллия и т. д.). Переходы между энергетическими уровнями валентного электрона сопровождаются излучением или поглощением квантов сравнительно низких частот — из оптической области спектра. Остальные  $Z-1$  электронов ( $Z$  — заряд ядра, выраженный в элементарных зарядах) вместе с ядром образуют сравнительно прочный остов, в электрическом поле которого движется валентный электрон. Изменения энергии квантовых уровней остова сравнительно велики и порождают рентгеновские спектры. Этот вопрос здесь рассматриваться не будет. Мы сосредоточим внимание только на излучении и поглощении света, связанных с поведением валентного электрона.

При такой постановке вопроса атом щелочного металла может рассматриваться как *одноэлектронный атом*, в котором роль ядра играет указанный остов. Последний можно характеризовать каким-то эффективным зарядом  $Z_{ae}$ . Для нейтрального атома  $Z_a = Z - 1$ , для однократно ионизованного  $Z_a = Z - 2$ , для двукратно ионизированного  $Z_a = Z - 3$  и т. д. Если удалить валентный электрон, то распределение электрических зарядов в остове и его электрическое поле делаются сферически симметричными.

2. Стационарные состояния валентного электрона в таком поле определяются теми же тремя квантовыми числами, что и в атоме водорода, а именно *главным квантовым числом*  $n$ , *орбитальным квантовым числом*  $l$  и *магнитным квантовым числом*  $m$ . Квантовое число  $l$  определяет квадрат углового момента электрона

$$l^2 = \hbar^2 l(l+1),$$

магнитное число  $m$  определяет проекцию углового момента на избранное направление, обычно принимаемое за ось  $Z$ :

$$m_z = l_z m \hbar.$$

При заданном  $l$  число  $m$  может принимать  $2l + 1$  значений, а именно

$$m = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, +1, \dots, (l-1), l.$$

Главное квантовое число определяется формулой  $n = n_r + l + 1$ , где  $n_r$  — так называемое *радиальное квантовое число*, равное числу узлов волновой функции  $\psi$  вдоль радиуса (точка  $r = 0$  за узел не считается). При заданном  $n$  число  $l$  может принимать следующие значения:

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1).$$

Таким образом, получается всего  $n^2$  независимых квантовых состояний, с помощью которых может быть реализовано любое состояние с заданным значением главного квантового числа  $n$ . Мы увидим дальше, что три квантовых числа  $n, l, m$  должны быть дополнены четвертым — *спиновым* — квантовым числом  $m_s$ , которое может принимать два значения  $m_s = \pm 1/2$ . От этого общее число независимых квантовых состояний удваивается. Но от спина электрона мы в этом параграфе отвлечемся.

Различные состояния электрона в атоме принято обозначать малыми буквами латинского алфавита в зависимости от значения числа  $l$  и в соответствии со следующей схемой:

Квантовое число $l$	0 1 2 3 4 5 6 7
Обозначение состояния	$s p d f g h i k$

Говорят, например, об  $s$ -состояниях и  $s$ -электронах,  $p$ -состояниях и  $p$ -электронах и т. д. Такая терминология сложилась под влиянием ранних спектроскопических исследований, когда еще не существовало представления не только о квантовых состояниях, но и о строении самого атома.

3. Обращаемся к рассмотрению поведения валентного электрона в электрическом поле ядерно-электронного остова. Внешний электрон, действуя на остов, искажает распределение зарядов и электрическое поле остова. В первом приближении поле остова можно рассматривать как наложение поля точечного заряда  $Z_a e$  и поля точечного диполя, расположенных в центре атома. При этом ось диполя направлена к внешнему электрону. Поэтому движение последнего происходит так, как если бы поле остова, хотя и искажалось электроном, но сохранялось сферически симметричным. Соответствующая потенциальная функция может быть представлена в виде

$$U = -\frac{Z_a e^2}{r} - C \frac{Z_a e^2}{r^2}. \quad (34.1)$$

где  $C$  — постоянная. На это выражение следует смотреть как на разложение функции  $U$  по степеням  $1/r$ , оборванное на втором члене. В соответствии с этим член  $-C Z_a e^2 / r^2$  надо рассматривать как поправку к основному члену  $-Z_a e^2 / r$ . Таким образом, в принятом приближении все отличие от водородоподобного атома состоит в том, что к потенциальной функции добавляется член  $-C(Z_a e^2 / r^2)$ . В уравнении (33.5) этот член можно объединить с центробежной энергией и полученной сумму представить в виде

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - C \frac{Z_a e^2}{r^2} = \frac{\hbar^2 l^*(l^*+1)}{2mr^2}, \quad (34.2)$$

где постоянное число  $l^*$  определяется квадратным уравнением

$$l^*(l^*+1) = l(l+1) - \frac{2m}{\hbar^2} CZ_a e^2. \quad (34.3)$$

В результате мы снова придем к уравнению (33.7), в котором число  $l$  надо заменить числом  $l^*$ , т. е. к уравнению

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \left( \frac{q^*}{r} - \beta^2 - \frac{l^*(l^*+1)}{r^2} \right) \Psi = 0, \quad (34.4)$$

причем теперь

$$q^* = 2mZ_a e^2/\hbar^2. \quad (34.5)$$

В отличие от  $l$ , число  $l^*$ , вообще говоря, не целое. Но это не имеет никакого значения для применения метода, изложенного в предыдущем параграфе. По-прежнему функцию  $\psi(r)$  следует искать в виде ряда (33.10). Для  $l^*$  из (34.3) получается

выражение

$$l^* = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{2m}{\hbar^2} CZ_a e^2}. \quad (34.6)$$

При этом положительную величину  $(2m/\hbar^2) CZ_a e^2$  следует рассматривать как поправку к основному члену  $(l + 1/2)^2$ . Когда эта поправка обращалась в нуль, мы видели, что перед квадратным корнем следует брать знак плюс. Следовательно, то же надо делать и тогда, когда поправка отлична от нуля. При отсутствии поправки  $\gamma = l + 1$ , при наличии таковой  $\gamma = l^* + 1$ . Таким образом, все отличие атома щелочного металла от водородоподобного сводится к замене числа  $l$  на число  $l^*$ . Поэтому энергетические уровни атомов щелочных металлов и сходных с ними ионов должны определяться формулой

$$\mathcal{E} = -\frac{mZ_a^2 e^4}{2\hbar^2 (n_r + l^* + 1)^2}.$$

Вводя главное квантовое число (33.15), этой формуле можно придать вид

$$\mathcal{E} = -\frac{mZ_a^2 e^4}{2\hbar^2 (n + \Delta)^2}, \quad (34.7)$$

где  $\Delta = l^* - l$ .

4. Величина поправки  $\Delta$ , как видно из формулы (34.6), зависит от орбитального квантового числа  $l$ . Постоянная  $C$  также зависит от  $l$ . Качественно происхождение последней зависимости особенно ясно с точки зрения модельной теории Бора. Максимальному значению  $l$  в этой теории соответствует круговая орбита, минимальному — наиболее вытянутая эллиптическая орбита. В последнем случае орбита валентного электрона глубоко проникает внутрь атомного остова и поэтому сильно возмущает его поле. В случае круговых орбит такого проникновения нет, и возмущение получается меньше. Квантовая механика, отвергая в принципе наглядные классические траектории, по существу дает такое же объяснение. С ее точки зрения дело сводится к тому, что вероятность обнаружения электрона глубоко в атомном остове больше при малых  $l$ , чем при больших. В самом деле, при больших  $l$  плотность вероятности обнаружения электрона в атоме ближе к сферически симметричной, чем при малых. При максимальных значениях  $l = n - 1$  она становится просто сферически симметричной. При малых  $l$  дело обстоит наоборот.

В предыдущем параграфе было показано, что в водородном или водородоподобном атоме при одном и том же  $n$  различным значениям  $l$ ,  $m$  соответствует один и тот же уровень энергии. Таким образом, энергия зависит только от  $n$ , т. е. имеет место *вырождение по обоим квантовым числам  $l$  и  $m$* . Такое вырождение — случайное и связано с тем, что электрическое поле ядра

атома водорода, т. е. протона, — кулоново, поскольку протон можно рассматривать как точечный заряд. В атоме щелочного металла валентный электрон находится в электрическом поле атомного остова. Заряд последнего — не точечный, хотя и распределен в нем сферически симметрично. Электрическое поле остова уже не обратно пропорционально квадрату расстояния до центра остова. Благодаря этому и получается зависимость энергии электрона не только от главного квантового числа  $n$ , но и от орбитального числа  $l$ . Иными словами, в некулоновом центрально-симметричном поле вырождение по  $l$  снимается. Вырождение по  $m$  остается, так как энергия не может зависеть от  $m$  ввиду изотропии пространства. С этим и связано отличие спектральных термов щелочных металлов от термов атома водорода.

5. Уровням энергии (34.7), согласно формуле (12.3), в атомах щелочных металлов соответствуют спектральные термы

$$T = -\frac{\mathcal{E}}{ch} = -\frac{\mathcal{E}}{2\pi c\hbar} = \frac{Z_a^2 R}{(n + \Delta)^2}, \quad (34.8)$$

где

$$R = \frac{2m\alpha^2 e^4}{ch^3} = \frac{me^4}{4c\pi\hbar^3}. \quad (34.9)$$

Такой вид термов для щелочных металлов (т. е. при  $Z_a = Z - 1$ ) был эмпирически установлен Ридбергом в конце 19 века. Эти термы имеют водородоподобный вид. Они отличаются от водородных термов поправкой  $\Delta$ , которая для водорода равна нулю. Замечательно (и это поразило первых исследователей), что  $R$  есть та же постоянная Ридберга, которая входит в выражения для водородных термов.

Спектральные термы щелочных атомов характеризуются двумя квантовыми числами: главным квантовым числом  $n$  и орбитальным квантовым числом  $l$ . Главное квантовое число ставится впереди и обозначается цифрой, за ним следует значение числа  $l$ , обозначаемое буквой, в соответствии с таблицей пункта 2. Например,  $3s$  обозначает терм с  $n = 3$ ,  $l = 0$ ; символ  $5d$  обозначает терм с  $n = 5$ ,  $l = 2$  и т. д. Таким образом, для щелочных металлов получаются следующие обозначения термов:

$$ns = \frac{R}{(n + s)^2}, \quad np = \frac{R}{(n + p)^2}, \quad nd = \frac{R}{(n + d)^2}, \quad (34.10)$$

и т. д. Численные значения поправки к числу  $n$  в правой части обозначены здесь через  $s, p, d, \dots$  Их не надо смешивать с теми же символами, стоящими слева (здесь они обозначают соответственно  $l = 0, l = 1, l = 2, \dots$ ). Такая терминология исторически сложилась еще при чисто эмпирических исследованиях спектральных закономерностей. Число  $Z_a$  здесь положено равным единице, так как имеются в виду не ионы, а нейтральные атомы.

6. Самый низкий уровень энергии водородоподобного атома занимает электрон с главным квантовым числом  $n = 1$ . Это же главное квантовое число может иметь еще один электрон (подробнее см. § 38). С присоединением его в случае  $Z = 2$  получается нейтральный атом гелия. Больше двух электронов с главным квантовым числом  $n = 1$  быть не может. Такие два электрона образуют замкнутую оболочку гелия — то, что выше было названо атомным остовом. Если присоединить третий электрон, то он начинает занимать следующую оболочку с главным квантовым числом  $n = 2$ . Тогда при  $Z = 3$  получится щелочной элемент литий. Построение этой замкнутой оболочки заканчивается на элементе неоне. Далее идут щелочные элементы, с которых начинается построение следующих замкнутых оболочек: натрий ( $n_{\min} = 3$ ), калий ( $n_{\min} = 4$ ), рубидий ( $n_{\min} = 5$ ), цезий ( $n_{\min} = 6$ ).

7. Путем комбинаций различных термов возникают спектральные линии в соответствии с комбинационным принципом Ритца. Только не все комбинации, сопровождающиеся излучением (или поглощением) спектральных линий, разрешены. Уже эмпирически давно было замечено, что в щелочных металлах при излучении (и поглощении) света термы  $s$  комбинируют только с термами  $p$ ; термы  $p$  комбинируют только с термами  $s$  и  $d$ , термы  $d$  комбинируют только с термами  $p$  и  $f$ , и т. д. На атомном языке это означает, что при соответствующих квантовых переходах, сопровождающихся излучением света, число  $l$  может меняться только на единицу:

$$\Delta l = \pm 1.$$

Этот и аналогичные результаты получили название *правил отбора*. Остальные комбинации *запрещены*. Это не значит, что соответствующие переходы вообще невозможны. Правила отбора относятся только к *дипольному излучению и поглощению света* и не относятся к другим процессам, которые могут происходить в атомах. Например, при ударе возможны переходы с какого-либо уровня  $s$  на уровни  $d$ ,  $f$ ,  $g$  и т. д. Однако при этом не происходит изменения дипольного момента атома, сопровождающееся излучением света. Более того, и «запрещенные переходы» могут сопровождаться испусканием спектральных линий. Но это не будет *дипольное излучение*, при котором меняется дипольный момент атома, а, например, *квадрупольное* или *октупольное излучения*, возникающие из-за изменения квадрупольного и октупольного моментов. К такого рода излучениям правило отбора  $\Delta l = \pm 1$  не относится. Заметим еще, что на изменения главного квантового числа  $n$  никакие ограничения не накладываются.

Квантовая механика сняла покров таинственности, с которой до нее воспринимались правила отбора. Она поставила и

разрешила более общую задачу: найти вероятность перехода атомной системы с излучением света из одного квантового состояния в другое. Оказалось, что при несоблюдении правил отбора соответствующая вероятность обращается в нуль. Это и приводит к правилам отбора или, лучше, *правилам запрета* (для дипольного излучения света). Эти правила можно получить, и не прибегая к конкретному вычислению соответствующих вероятностей, а из общих соображений. Надо воспользоваться тем, что законы природы зеркально симметричны, т. е. *инвариантны относительно операции инверсии* — замене всех трех направлений координатных осей на противоположные. Но на этом вопросе мы остановимся в части 2, посвященной ядерной физике.

8. С учетом правила отбора  $\Delta l = \pm 1$  легко понять, что в спектрах щелочных элементов должны получаться (и действительно получались на опыте еще до всякой теории) следующие *спектральные серии*:

*главная серия*

$$\bar{v} = ns - mp; \quad (34.11)$$

*первая побочная, или диффузная, серия*

$$\bar{v} = np - md; \quad (34.12)$$

*вторая побочная, или резкая, серия*

$$\bar{v} = np - ms; \quad (34.13)$$

*серия Бергмана, или фундаментальная, серия*

$$\bar{v} = nd - mf. \quad (34.14)$$

Здесь  $\bar{v} = 1/\lambda$  — спектроскопическое волновое число. Число  $n$  в каждой серии сохраняется постоянным, число  $m$  в главной серии должно пробегать значения  $m = n, n + 1, n + 2, \dots$ , а в остальных сериях — значения  $m = n + 1, n + 2, \dots$ , чтобы получились все линии серий. Поправки  $\Delta$  в переменных членах в пределах каждой серии остаются практически постоянными, но меняются от серии к серии.

Схема квантовых переходов и соответствующие им спектральные линии представлены на рис. 60 для лития и на рис. 61 для натрия. Длины волн спектральных линий даны в ангстремах ( $1\text{\AA} = 0,1 \text{ нм}$ ). В первом столбце ( $s$ ) на рис. 60 изображены энергетические уровни лития в  $s$ -состоянии при различных значениях главного квантового числа, во втором — то же при различных  $n$ , но при одних и тех же значениях  $p$ , в третьем — при одних и тех же значениях  $d$  и т. д. В случае кулонова поля получились бы энергетические уровни, зависящие только от  $n$ , но не зависящие от  $l$ . Для щелочных металлов такое вырождение энергетических уровней снимается из-за отличия электрического поля от кулонова. Детали спектральной

диаграммы натрия, а также вопросы, касающиеся спектральной символики, выясняются в § 40.

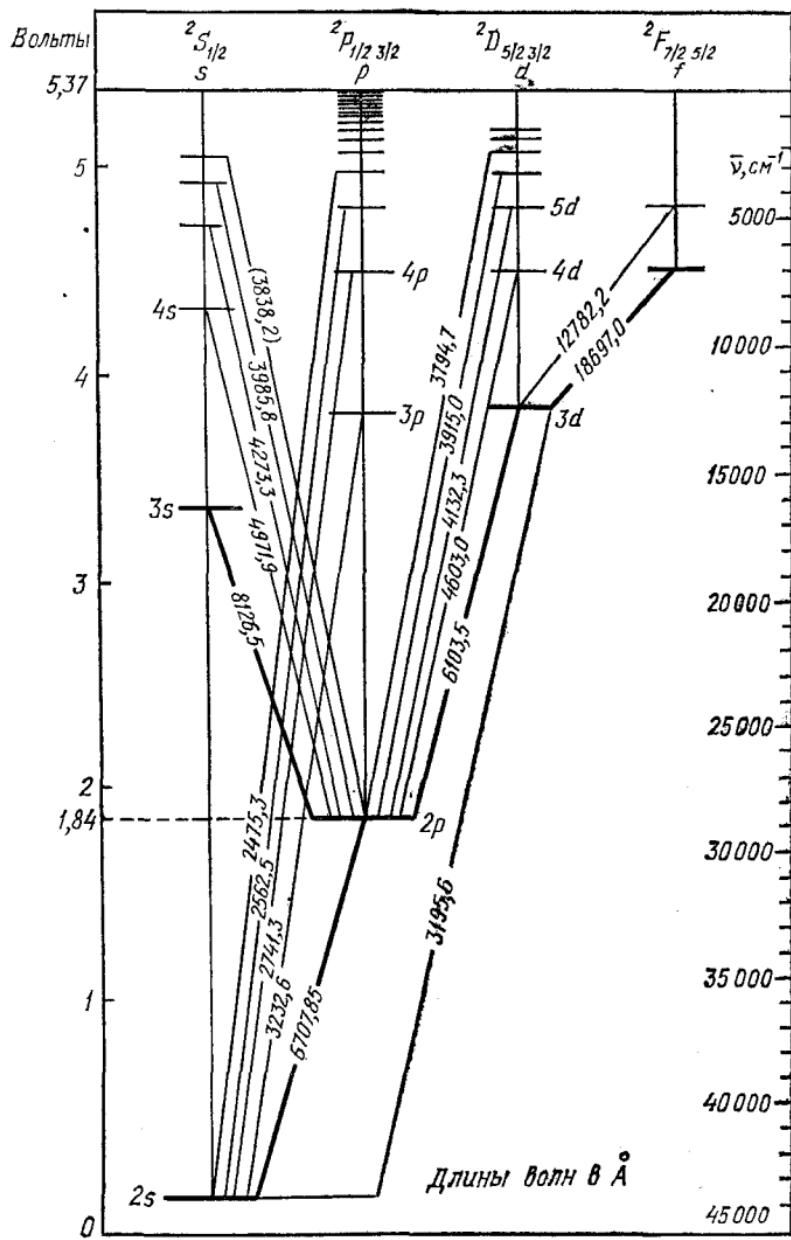


Рис. 60

Главная серия возникает в результате квантовых переходов валентного электрона из различных  $p$ -состояний на наиболее глубокий  $s$ -уровень. На этом уровне атом находится в невозбужденном состоянии и может переходить в энергетически более

высокие состояния. Поэтому главная серия наблюдается не только в испускании, но и в поглощении. На рис. 62 показана в спектре поглощения главная серия паров натрия. Приведена

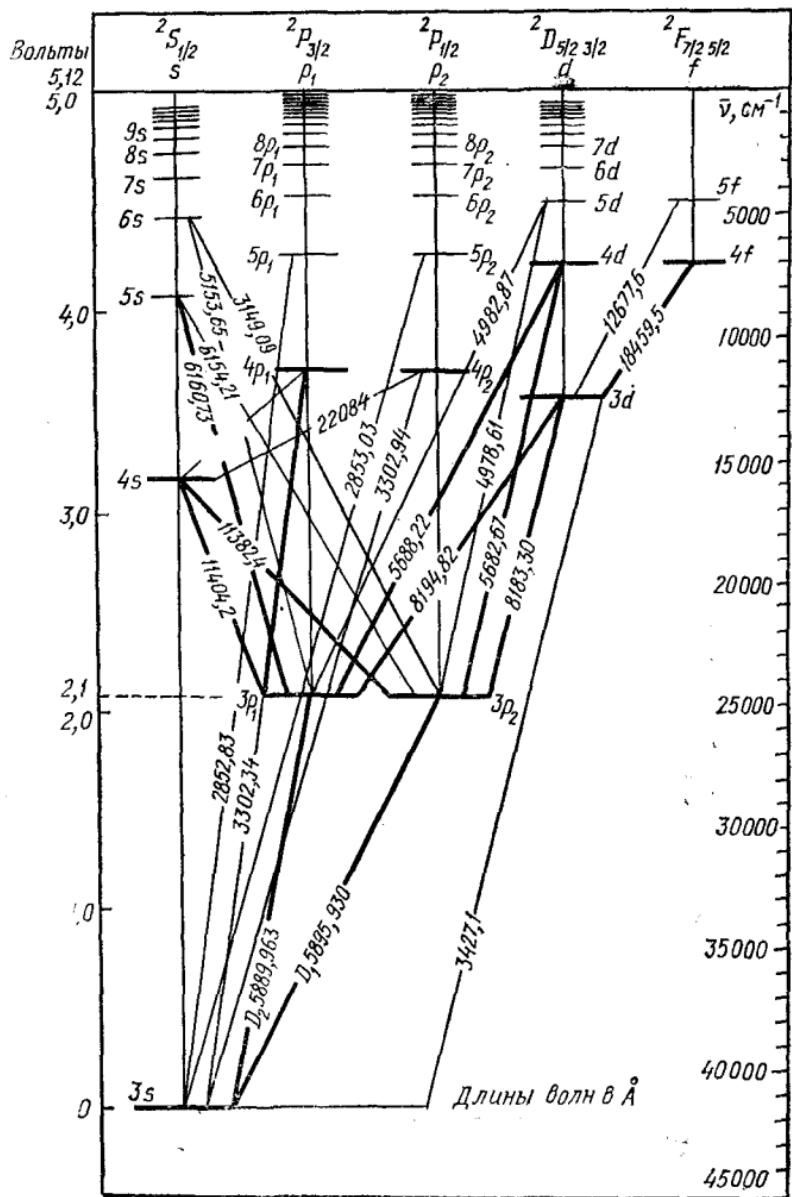


Рис. 61

только коротковолновая часть серии, начиная с пятого члена ( $\lambda = 2594 \text{ \AA}$ ). Главная серия содержит наиболее характерную для рассматриваемого элемента резонансную линию

$$\bar{\nu}_{\text{рез}} = ns - np. \quad (34.15)$$

Таковы, например, красная линия лития и желтая линия натрия.

Первая побочная (диффузная) серия возникает в результате переходов валентного электрона из различных  $d$ -состояний на наиболее глубокий  $p$ -уровень, вторая побочная (резкая)—из

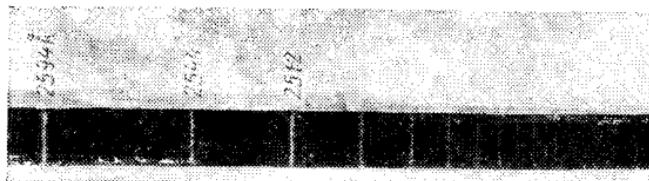


Рис. 62

различных  $s$ -состояний на тот же самый глубокий  $p$ -уровень. Оправдание названий «диффузная» и «резкая» будет дано в § 40.

### ЗАДАЧИ

1. Будут ли в принципе одинаковы спектральные линии атомов, ядра которых имеют одинаковые заряды, но отличаются размерами и формой?

**Решение.** Спектры будут несколько (хотя и очень мало) отличаться друг от друга, так как по волновой механике поведение электрона определяется волновым уравнением во всем пространстве, где существует силовое поле.

2. Для лития значение терма  $2p$ , вычисленное из пределов побочных серий, равно  $2p = 28\ 581,4 \text{ см}^{-1}$ . Длины волн линий  $2p - 3d$  и  $3d - 4f$  равны соответственно  $\lambda_1 = 6103,77 \text{ \AA}$  и  $\lambda_2 = 18\ 697,0 \text{ \AA}$ . Вычислить длину волны  $2p - 4f$ .

**Решение.** Спектроскопические волновые числа линий  $2p - 3d$  и  $3d - 4f$  равны соответственно

$$1/\lambda_1 = \bar{v}_1 = 16\ 383,3 \text{ см}^{-1}, \quad 1/\lambda_2 = \bar{v}_2 = 5\ 348,4 \text{ см}^{-1}.$$

Отсюда  $3d = 2p - \bar{v}_1 = 12\ 198,1 \text{ см}^{-1}$ ,  $4f = 3d - \bar{v}_2 = 6849,7 \text{ см}^{-1}$ ;  $2p - 4f = 21\ 731,7 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda = 4602,8 \text{ \AA}$ .

## § 35. Магнетизм атомов

1. Со времени Ампера (1775—1836) магнетизм был сведен к *электрическим токам*, которые, по его представлениям, циркулируют внутри мельчайших частиц вещества (атомов и молекул). Природа этих токов была установлена с появлением электронных представлений о строении вещества и теории Бора. Считалось, что *амперовы молекулярные токи* создаются электронами, врачающимися вокруг ядра атома. Однако классическая физика до введения квантовых представлений была не в состоянии объяснить не только движение электронов вокруг ядра, но и сам факт существования атомов. Методами статистической физики было строго показано, что с *классической точки зрения в установленном состоянии вещество не может быть намагничено*, т. е. не может иметь отличный от нуля маг-