

## § 50. Спектры водорода и щелочных металлов. Спин электрона

## 1. Спектры испускания и поглощения атомарного водорода

В соответствии со вторым постулатом Бора положим, что электрон может переходить скачком с одной орбиты на другую. Переход с более удаленной орбиты на более близкую связан с испусканием одного фотона, — такова причина возникновения характерного для одноатомного вещества, в данном случае водорода, линейчатого спектра. Определим энергии и частоты фотонов спектра атомарного водорода.

Пусть электрон переходит с  $n$ -й орбиты на  $k$ -ю, где  $n > k$  (следовательно,  $E_n > E_k$ ). При этом излучается фотон энергии  $\epsilon_{k,n}$  и частоты  $\nu_{k,n}$  (первый индекс показывает номер орбиты, на которую перешел электрон, второй — номер орбиты, с которой он перешел при испускании данного фотона). Имеем:

$$E_n - E_k = h\nu_{k,n}. \quad (50.1)$$

Следовательно,

$$\nu_{k,n} = \frac{E_n - E_k}{h} = \frac{E_n - E_k}{2\pi\hbar}. \quad (50.2)$$

Подставляя в это выражение значения  $E_l$  из (49.13), находим:

$$\nu_{k,n} = \frac{mZ^2e^4}{4\pi\hbar^3} \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (50.3)$$

Введем обозначение

$$R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} = 3,28985 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}, \quad (50.4)$$

где  $R$  — «постоянная Ридберга». Это значение постоянной Ридберга получено в предположении, что ядро неподвижно, т. е. масса его равна бесконечности. Учет конечного значения массы ядра сводится к введению в (50.4) вместо массы электрона приведенной массы

$$m^* = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}},$$

где  $M$  — масса ядра. Точное значение постоянной Ридберга для водорода составляет:

$$R_H = 3,28805 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\nu_{k,n} = R_H \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (50.5)$$

В случае  $Z$ , отличного от единицы,

$$\nu_{k,n} = R_A Z^2 \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (50.6)$$

и  $R_A$  взято в соответствии с массой атомного ядра.

Фиксируя значение  $k$  и меняя  $n$ , получаем набор частот, носящий название «спектральной серии». Так, при  $k=1$  и  $n=2, 3, 4, \dots$  получаем частоты  $\nu_{1,2}$ ;  $\nu_{1,3}$ ;  $\nu_{1,4}$  и т. д., отвечающие переходу электрона со второго, третьего, четвертого и т. д. слоев орбит на орбиту первого слоя. Фотоны первой серии имеют энергию от 10,15 эв и выше — все они лежат в ультрафиолетовой области спектра. С ростом  $n$  соседние частоты все меньше и меньше отличаются друг от друга:

$$\left. \begin{aligned} \nu_{1,2} &= \left(1 - \frac{1}{4}\right)R = \frac{3}{4}R, \\ \nu_{1,3} &= \left(1 - \frac{1}{9}\right)R = \frac{8}{9}R, \\ \nu_{1,4} &= \left(1 - \frac{1}{16}\right)R = \frac{15}{16}R, \\ &\dots \\ &\dots \\ \nu_{1,\infty} &= \left(1 - \frac{1}{\infty}\right)R = R. \end{aligned} \right\} \quad (50.7)$$

Линии в спектре идут все гуще и гуще, накапливаясь у предельной частоты дискретного спектра  $\nu_{1,\infty} = R$  (рис. 2.24). Однако на этом спектр не кончается. Частота  $\nu_{1,\infty}$  получается

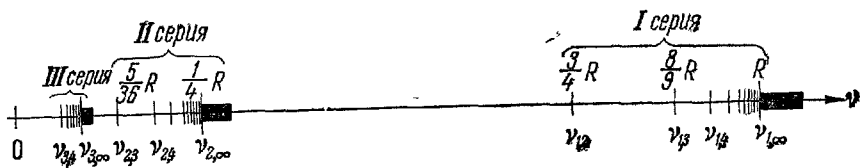


Рис. 2.24.

в результате перехода электрона на первую орбиту с бесконечно удаленной орбиты, на которой его кинетическая энергия равна нулю. Как уже отмечалось, электрон, будучи удален от ядра, может иметь любую положительную энергию  $E$ . При переходе из такого состояния на первую орбиту будет испущен фотон энергии

$$\varepsilon = E - E_1 > E_\infty - E_1 \quad (50.8)$$

и частоты

$$\nu = \frac{E - E_1}{h} > \nu_{1, \infty}. \quad (50.9)$$

Эти переходы легко проследить по графику энергий протон—электрон (рис. 2.25). Все линии этой серии (серии Лаймана)

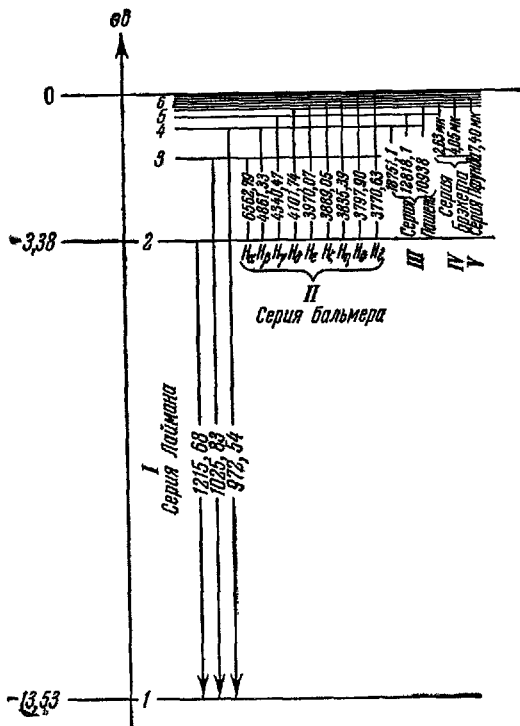


Рис. 2.25.

лежат в ультрафиолетовой области спектра от значений

$$\lambda_{1, 2} = \frac{c}{\nu_{1, 2}} = \frac{4c}{3R} = 1215,68 \text{ \AA}$$

до границы серии

$$\lambda_{1, \infty} = \frac{c}{\nu_{1, \infty}} = \frac{c}{R} = 911,23 \text{ \AA}$$

и далее—переходы на первый уровень свободного электрона, с  $E > 0$ .

Аналогично, полагая  $k=2$  и  $n=3, 4, 5, \dots$ , получаем частоты второй серии, возникающей при переходе электрона на вторую устойчивую орбиту. Эти частоты равны:

$$\left. \begin{aligned} \nu_{2,3} &= \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) R = \frac{5}{36} R, \\ \nu_{2,4} &= \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right) R = \frac{3}{16} R, \\ \nu_{2,5} &= \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{25} \right) R = \frac{21}{100} R, \\ &\dots \\ \nu_{2,\infty} &= \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{\infty} \right) R = \frac{1}{4} R \end{aligned} \right\} \quad (50.10)$$

и затем  $\nu > \nu_{2,\infty}$  (сплошной спектр).

Первые четыре линии этой (балмеровской) серии лежат в видимой области спектра:

$$\begin{aligned} \lambda_{2,3} &= \frac{c}{\nu_{2,3}} = 6562,8 \text{ \AA} \quad (\text{красная линия}), \\ \lambda_{2,4} &= 4861,3 \text{ \AA} \quad (\text{синяя линия}), \\ \lambda_{2,5} &= 4340,5 \text{ \AA} \quad (\text{фиолетовая линия}), \\ \lambda_{2,6} &= 4101,7 \text{ \AA} \quad (\text{фиолетовая линия}). \end{aligned}$$

Остальные линии этой серии, начиная с  $\lambda_{2,7} = 3970,1 \text{ \AA}$ , расположены уже в ультрафиолетовой области. Граница серии —  $\lambda_{2,\infty} = 3646 \text{ \AA}$ , а далее идет сплошной спектр.

Аналогично получаем частоты третьей, четвертой, пятой и других серий:  $\nu_{3,n}$  ( $n=4, 5, 6, \dots$ );  $\nu_{4,n}$  ( $n=5, 6, 7, \dots$ );  $\nu_{5,n}$  ( $n=6, 7, 8, \dots$ );  $\dots$ , лежащих уже в инфракрасной области. На рис. 2.24 показаны первые три серии спектра водорода. Остальные серии в принятом масштабе показать нельзя.

Сравнение длин волн, вычисленных из приведенных формул и полученных на опыте, показывает, что излагаемая теория с хорошей точностью отражает объективные закономерности. Современная квантовая теория, учитывающая требования теории относительности, достигла еще большей точности. Далее из этих формул следует, что любую частоту в спектре одноэлектронного атома можно представить в виде

$$\nu_{k,n} = \frac{RZ^2}{k^2} - \frac{RZ^2}{n^2}. \quad (50.11)$$

Поэтому можно каждой орбите с номером  $n$  сопоставить величину,

равную

$$T_n = \frac{RZ^2}{n^2}. \quad (50.12)$$

Эта величина получила название спектрального термина. Разность термов двух орбит  $k$  и  $n$  дает частоту спектральной линии, возникающей при переходе электрона с одной орбиты на другую, в соответствии с (50.11).

Перейдем теперь к спектрам поглощения.

Переход электрона с более близких к ядру орбит на более удаленные связан с увеличением энергии атома и может происходить только при поглощении атомом соответствующей энергии. Так, например, для перехода с первой орбиты на третью атом должен поглотить количество энергии, равное

$$E_3 - E_1 = h\nu_{1,3}. \quad (50.13)$$

Именно эту энергию атом отдает с испускаемым фотоном при переходе с третьей орбиты на первую. Следовательно, переход с первой на третью орбиту возможен при поглощении атомом фотона частоты  $\nu_{1,3}$ . То же относится и к любым другим переходам с поглощением: атом способен поглощать лишь те частоты, которые испускает сам (ср. с законом теплового излучения Кирхгофа, § 31).

Спектр поглощения возникает при прохождении излучения с непрерывным спектром через толщу газа. Например, спектр поглощения звезд или Солнца возникает при прохождении потока излучения, испускаемого плотной фотосферой (непрерывный спектр), через разреженную атмосферу звезды.

Из этого потока излучения атомы будут поглощать излучения характерных частот. Следовательно, относительная интенсивность этих частот в спектре будет убывать — на соответствующих местах непрерывного спектра возникнут «черные» линии.

Характер образующегося таким образом спектра поглощения зависит от многих обстоятельств. При поглощении фотонов атомы переходят в возбужденное состояние, в котором они пребывают в течение времени порядка  $10^{-8}$  сек \*). Поэтому двукратные последовательные поглощения фотона одним атомом практически исключаются. Это означает, что поглощение происходит из того состояния, которое определяется температурой, давлением и пр. Так, если, например, речь идет о водороде, то при относительно малых температурах ( $\sim 1000^\circ \text{K}$ ) атомы не будут возбуждены и поглощение будет происходить только с первого энергетического уровня. Следовательно, спектр поглощения водорода будет содержать линии

\*) Возможны возбуждения, которые сохраняются значительно большее время («метастабильные состояния»), но они возникают, как правило, лишь при ударах первого рода (см. § 52)

только первой серии \*). При температурах  $\sim 10\,000^\circ\text{K}$  значительная часть водорода возбуждена соударениями атомов, так что становится возможным поглощение фотонов со второго и более высоких уровней (см. примечание на стр. 321 и §§ 52 и 53). В спектре поглощения возникают интенсивные линии второй серии, лежащей в видимой области спектра. При температурах  $\sim 10^5\text{K}$  водород будет практически целиком ионизован и спектр поглощения возникнуть вообще не сможет.

Указанные здесь трудности идентификации водорода и, очевидно, также других элементов по их спектрам (испускания или поглощения) являются отнюдь не единственными. Мы хотим лишь подчеркнуть, что весьма удобный и чувствительный спектральный анализ не является столь простым, как это часто представляется, и требует тщательного физического анализа каждой практической задачи.

## 2. Спектры щелочных металлов

Спектры щелочных металлов в общих чертах сходны со спектром водорода. Причина этого состоит в следующем. В таблице Менделеева щелочные металлы следуют за инертными газами, атомы которых обладают большой устойчивостью. Переход от атома инертного газа к атому щелочного металла обусловлен увеличением заряда ядра на  $e$  и возрастанием числа электронов атома на один электрон. В отличие от остальных электронов этот добавочный электрон слабо связан. В этом легко убедиться, сопоставляя энергию ионизации атомов инертных газов и следующих за ними атомов щелочных металлов.

Атом	He	Li	Ne	Na	Ar	K	Kr	Rb	Xe	Cs
$Z$	2	3	10	11	18	19	36	37	54	55
Энергия ионизация в эв	24,48	5,37	21,47	5,09	15,68	4,32	13,94	4,19	12,08	3,86

\*) В лабораторных условиях эту область спектра можно изучать только с помощью специальной оптики (кварцевая оптика либо вогнутые отражательные решетки и т. д.). В спектрах звезд или Солнца эту область спектра наблюдать нельзя, так как для излучения с длиной волны меньше  $2950\text{Å}$  верхние слои атмосферы совершенно непрозрачны. Это крайне затрудняет изучение водорода во вселенной. Лишь с помощью спутников эта задача может быть успешно решена.

Следовательно, можно считать, что у щелочного металла с порядковым номером  $Z$  устойчивую структуру образуют  $Z - 1$  электронов. Эти электроны образуют оболочку, подобную электронной оболочке предшествующего по таблице атома инертного газа. В поле этого иона движется один электрон, подобно одному электрону атома водорода.

То обстоятельство, что этот электрон движется не в поле ядра, но в сложном поле иона, приводит к некоторому отличию термов атомов щелочных металлов от (50.12). Ридберг нашел для них следующую эмпирическую формулу:

$$T_n = \frac{R}{(n + \sigma)^2}, \quad (50.14)$$

где  $R$  имеет то же значение, что и в (50.12),  $n$  — целое число,  $\sigma$  — поправка, имеющая постоянное значение при вычислении каждой серии спектра, но разная для разных серий.

Однако если в общих чертах закономерности спектров щелочных металлов понятны, то одна особенность не может быть объяснена в рамках указанных представлений. Особенность эта состоит в том, что ряд линий спектра расщепляется и представляет собой не одиночные линии, а дублеты. Хорошо известен яркий дублет желтой линии натрия.  $\lambda$  линий дублета отличается на  $\Delta\lambda = 5,977 \text{ \AA}$  ( $\lambda_1 = 5889,953 \text{ \AA}$  и  $\lambda_2 = 5895,930 \text{ \AA}$ ). Соответствующие линии расщеплены и в спектрах остальных щелочных металлов, причем с ростом атомного номера расстояние  $\Delta\lambda$  между компонентами дублета увеличивается.

Анализ решений уравнения Шредингера не дает никаких оснований для объяснения спектральных дублетов.

### 3. С п и н э л е к т р о н а

В 1925 г. Гаудсмит и Уленбек показали, что описанная особенность спектров (а также некоторые другие факты, на которых мы не останавливались) может быть объяснена, если принять, что электроны обладают с о б с т в е н н ы м и (т. е. не связанными с орбитальным или другим видом движения) м е х а н и ч е с к и м и м а г н и т н ы м м о м е н т а м и. Наличие этих свойств внутренне присуще и столь же неотъемлемо для электрона, как и наличие собственной массы покоя  $m_{0e}$  и собственного заряда —  $e$ .

Если бы электрон можно было представить в виде шарика, несущего заряд, то это означало бы, что шарик вращается. Он обладал бы механическим моментом импульса (количества движения). Вращение зарядов — круговые токи — обусловили бы вместе с тем появление и магнитного момента. Отсюда название нового свойства электрона — с п и н (от английского spin — веретено). Конечно, такое упрощенное представление об электроне — вращающемся

шарике — неправильно. Поэтому, говоря о спине электрона, о спиновом механическом и магнитном моментах, мы будем иметь в виду не эту примитивную модель, а просто наличие у электрона внутренних присущих ему собственных механического и магнитного моментов.

В соответствии с (49.23) спиновый механический момент электрона  $L_s$  должен выражаться формулой

$$L_s = \hbar \sqrt{\sigma(\sigma + 1)}, \quad (50.15)$$

где  $\sigma$  — спиновое квантовое число, отвечающее азимутальному квантовому числу  $l$  теории Шредингера. Число различных проекций механического момента на ось  $z$ , т. е.  $L_{sz}$ , в соответствии с (49.25) равно

$$2\sigma + 1. \quad (50.16)$$

Если мы хотим с помощью спина объяснить расщепление спектральных линий, а значит и термов, на два подуровня, остается предположить, что

$$2\sigma + 1 = 2. \quad (50.16a)$$

Следовательно, спиновое квантовое число  $\sigma$  не целое, как  $l$ , а равно  $1/2$ :

$$\sigma = \frac{1}{2}. \quad (50.17)$$

Отсюда следует, что собственный механический момент электрона  $L_s$  может иметь лишь одно-единственное значение:

$$L_s = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} = \hbar \sqrt{\frac{3}{4}}. \quad (50.18)$$

Проекция момента на ось  $z$  в соответствии с (49.24) должна иметь вид

$$L_{sz} \equiv L_s = s\hbar, \quad (50.19)$$

где  $s$ , в соответствии с (49.25), не должен по модулю превышать  $\sigma$  (проекция вектора не может превышать величину вектора!); но  $s$  может иметь разные знаки. В соответствии с этим находим, что  $s$  может иметь лишь два значения:

$$s = \pm \sigma = \pm \frac{1}{2} *). \quad (50.20)$$

\*) Все сказанное выше отнюдь не претендует на строгость. Это лишь рассуждения по аналогии для того, чтобы нащупать правильный путь. Поэтому мы не можем здесь вдаваться в рассуждения о том, почему невозможно значение  $s=0$ . Точная теория спина электрона следует из уравнения Дирака, которое отличается от уравнения Шредингера тем, что удовлетворяет требованиям теории относительности.



Таким образом, проекция собственного механического (а значит и магнитного) момента на ось  $z$  может принимать лишь два отличающихся знаком значения:

$$L_s = \pm \frac{1}{2} \hbar = s \hbar. \quad (50.21)$$

Прямое подтверждение наличия спина электрона следует из опыта Штерна и Герлаха. Идея опыта состоит в следующем. Если магнитный диполь находится в однородном магнитном поле, то на него действует момент сил, но результирующая сила равна нулю.

При движении в таком поле диполь будет ориентироваться по полю, но траектория его не изменится. Если же диполь находится в неоднородном поле, то на его полюсы действуют различные силы и результирующая отлична от нуля. В таком поле траектория диполя будет зависеть от направления его дипольного момента. Сказанным можно воспользоваться для определения магнитных моментов атомов. Экспериментальная трудность решения задачи состояла в том, что необходимо было реализовать магнитное поле с неоднородностью, ощутимой на расстояниях порядка размеров атомов, т. е.  $\sim 1 \text{ \AA}$ . Этого удалось добиться с помощью магнитов со специально подобранными полюсными наконечниками.

Источником атомного пучка служила маленькая электропечь, в которую помещалось вещество, подлежащее изучению. Тонкий пучок атомов выделялся с помощью ряда диафрагм, пропускался сквозь сильно неоднородное магнитное поле и попадал на пластинку, на которой и осаждался. Тонкий штрих (след атомарного пучка в отсутствие магнитного поля) при наличии мощного неоднородного поля расщеплялся.

На рис. VI (в конце книги) показаны результаты опытов Штерна и Герлаха с литием. Литий, серебро, атомарный водород давали всегда двойной след. Согласно теории Шредингера, магнитный момент, обусловленный орбитальным движением электрона атома водорода, а также каждого из трёх электронов лития равен нулю. Так же равен нулю суммарный магнитный момент орбитального движения всех электронов атома серебра. Значит, расщепление в магнитном поле пучка атомов этих элементов объясняется двумя возможными ориентациями спинового магнитного момента валентного электрона, что хорошо согласуется с заключением о спине из данных спектроскопии (50.21).

Своеобразие спина электрона состоит не только в том, что квантовое число, характеризующее величину механического момента  $\sigma$ , полуцелое, в отличие от  $l$ , принимающего только целочисленные значения. Проекция орбитального механического момента  $L_z$  и магнитного момента  $p_{mz}$  связаны, как показывает расчет,

соотношением

$$p_{mz} = \frac{e}{2mc} L_z \quad (50.22)$$

(здесь  $m$  — масса электрона). При значении магнитного квантового числа  $m = 1$ ,  $L_z = \hbar$  величина  $p_{mz}$  равна «магнетону Бора»  $p_{m1}$ :

$$p_{m1} = \frac{e}{2mc} \hbar = 0,9273 \cdot 10^{-20} \text{ эс} \cdot \text{см}^3. \quad (50.23)$$

Учитывая, что значения проекций момента импульса электрона равны  $\pm \frac{\hbar}{2}$ , можно было и для проекций собственного магнитного момента ожидать величины  $\pm \frac{p_{m1}}{2}$ . В действительности получается иначе. Для проекций спиновых моментов  $p_{ms}$  и  $L_s$  вместо (50.22) имеет место

$$p_{ms} = 2 \frac{e}{2mc} L_s, \quad (50.24)$$

так что проекции магнитного момента могут принимать два значения:

$$p_{mz} = \pm p_{m1}. \quad (50.25)$$

Как указывалось в т. II (§ 48), удвоенное по сравнению с ожидаемым отношение магнитного и механического моментов «элементарных магнитов» в железе было обнаружено в опытах Эйнштейна и де Гааза и в течение 10 лет не находило объяснения. Таким образом, вся совокупность опытных фактов свидетельствовала о наличии спина.

Объяснение спектральных дублетов с помощью представлений о спине электрона будет дано в § 52. Здесь же отметим, что полный набор квантовых чисел, характеризующих состояние электрона в атоме, равен не трем, а четырем. К трем квантовым числам  $n$ ,  $l$  и  $m$ , характеризующим «форму» орбиты и ее ориентацию в пространстве, добавляется спиновое квантовое число  $s$ , характеризующее ориентацию собственных моментов электрона (введение  $\sigma = |s| = \frac{1}{2}$  излишне, так как оно имеет одно-единственное значение).  $s$  принимает одно из двух значений  $\pm \frac{1}{2}$ , независимо от значений первой тройки квантовых чисел.

Таким образом, число  $N_n$  различных состояний, отвечающих данному значению  $n$ , дается не формулой (49.27), а вдвое больше:

$$N_n = 2n^2. \quad (50.26)$$

Это обстоятельство важно для понимания закономерностей таблицы элементов Менделеева.

### § 51. Многоэлектронные атомы и периодический закон Менделеева

Четверка квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m$  и  $s$  полностью характеризует состояние одного электрона в поле атомного ядра. В многоэлектронном атоме нужно учитывать еще и взаимодействие электронов друг с другом, что необычайно усложняет задачу и делает необходимым использование различных специальных приближенных методов, которые здесь рассматриваться не будут.

Для того чтобы качественно разобраться в строении и свойствах сложных атомов, можно воспользоваться приведенным в § 49 решением одноэлектронной задачи. Кроме того, необходимо учесть весьма важный здесь принцип Паули, которым мы уже пользовались в т. II, § 21 при рассмотрении системы свободных электронов в металле.

Частицы, подчиняющиеся принципу Паули, не могут быть одновременно в одном и том же состоянии. В любой момент времени любое возможное состояние либо вакантно, либо занято одной частицей.

В применении к электронам в атоме принцип Паули утверждает: никакие два электрона в атоме не могут обладать одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел ( $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $s$ ).

Рассмотрим многоэлектронный атом, заряд ядра которого равен  $Ze$ ; вокруг ядра движется  $Z$  электронов. Электроны будут занимать, в соответствии с запретом Паули, различные «орбиты». (Еще раз подчеркнем, что слово «орбиты» не следует понимать слишком буквально. Этим словом можно пользоваться для краткости речи, заменяя им слова «состояние, характеризующее квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $m$  и  $s$ ») Разобьем их по слоям, в соответствии со значением главного квантового числа  $n$ . Эти слои орбит, или, лучше, электронные оболочки, имеют следующие наименования:

$n = 1$	$K$ -оболочка,	$n = 5$	$O$ -оболочка,
$n = 2$	$L$ - »,	$n = 6$	$P$ - » ,
$n = 3$	$M$ - »,	$n = 7$	$Q$ - » .
$n = 4$	$N$ - »,		