

лева, в том числе все полученные искусственно зауроновые элементы. Все они получили название актинидов.

Периодичностью обладают не только химические, но и другие свойства атомов. Ее легко заметить и для атомных объемов (рис. 2.26). Особенно велик объем атомов, содержащих всего один (легко теряемый) электрон на внешнем слое.

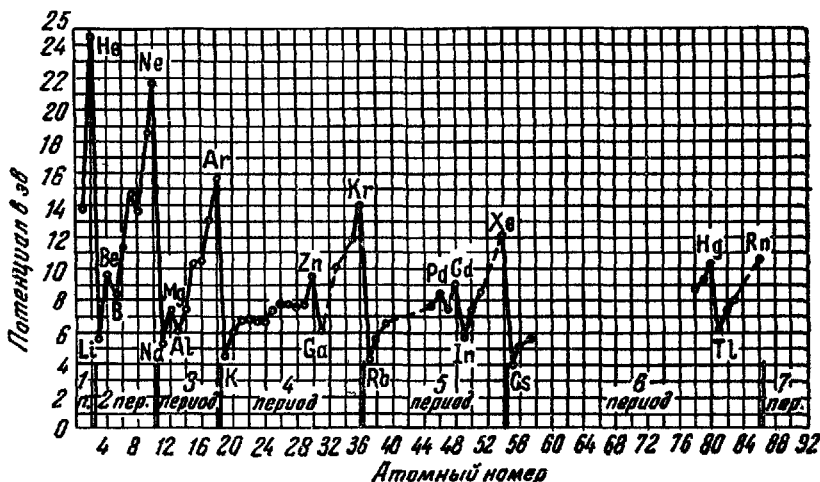


Рис 2 27

Периодически меняются и ионизационные потенциалы. На рис. 2.27 мы приводим значения первого ионизационного потенциала (т. е. энергию, необходимую для отрыва от атома одного электрона у невозбужденного атома) как функцию атомного номера. Бросается в глаза резкое возрастание ионизационного потенциала для инертных газов, обладающих наиболее устойчивой внешней электронной оболочкой.

## § 52. Спектры многоэлектронных атомов

Из сказанного ранее о спектре водорода не следует делать выводы, что любые переходы в атомах могут происходить при поглощении и излучении. В действительности в ряде случаев переход с излучением (поглощением) затруднен, в других — вовсе невозможен.

При испускании (поглощении) должны соблюдаться все законы сохранения. При расчете частот водородного спектра мы исходили лишь из закона сохранения энергии. Закон сохранения импульса

удовлетворяется автоматически: атом получает отдачу при испускании фотона (так как импульс фотона весьма мал, отдача атома ничтожна и может практически не учитываться). Остается третий закон сохранения — закон сохранения момента количества движения (момента импульса).

Как показывает опыт, фотоны, как и электроны, обладают собственным или спиновым моментом количества движения. Спиновый момент импульса фотона по величине вдвое больше спинового момента импульса электрона, т. е. равен  $\hbar$ . Как и спиновый момент электрона, он может давать на выделенное направление лишь две проекции  $\pm \hbar$ . Испуская или поглощая фотон, атом не только отдает или получает энергию, но и меняет свой момент импульса на величину, равную спину фотона, т. е.  $\hbar$ . Этому изменению момента атома отвечает изменение азимутального квантового числа электрона, совершающего переход, на единицу. Обозначая значения азимутального квантового числа после перехода через  $l'$ , имеем:

$$l' = l \pm 1. \quad (52.1)$$

Это условие, указывающее возможные переходы электрона с испусканием (поглощением) фотона, носит название **п р а в и л а о т б о р а**. Переходы с излучением (поглощением), при которых соблюдаются правила отбора, называются **р а з р е ш е н н ы м и**. Если атом возбужден и разрешенный переход возможен, то время жизни атома в возбужденном состоянии порядка  $10^{-8}$  сек.

Иногда излучение фотона происходит с сохранением азимутального квантового числа при

$$l' = l, \quad \text{или при} \quad l' = l \pm 2, \quad (52.2)$$

т. е. с нарушением правил отбора. В этом случае необходимое общее изменение момента импульса атома достигается за счет переориентации спина электрона. Так, при  $l' = l$ , если до перехода

$$L_{\sigma, z} = +\frac{1}{2}\hbar,$$

а после испускания фотона

$$L'_{\sigma, z} = -\frac{1}{2}\hbar,$$

то общее изменение момента при отдаче фотона будет равно  $\hbar$ , что и требуется. При  $l' = l \pm 2$  изменение спина электрона компенсирует излишнее изменение орбитального момента импульса \*).

\*) Отметим, что в строгой теории разделение суммарного момента на орбитальный и спиновый не вводится. Такое деление является лишь приближением, не всегда допустимым

Вероятность такого, называемого *запрещенным*, перехода много меньше, чем разрешенного, и атом задерживается в возбужденном состоянии значительно большее время. Иногда атом возбужден так, что ни  $l$ , ни  $L_{z}$  не могут измениться. Тогда переход в невозбужденное состояние с излучением фотона вообще невозможен. Переход из нормального состояния в такое возбужденное также невозможен за счет поглощения фотона. Все такие переходы, как прямые, так и обратные, могут происходить только при ударах первого и второго рода — неупругих столкновениях, при которых никакие правила отбора не имеют места.

В лабораторных условиях можно наблюдать, как правило, лишь излучение, возникающее при разрешенных переходах. Если переход запрещенный и время жизни в данном состоянии сравнительно велико, излучения не произойдет. Одно из многочисленных столкновений с другими атомами или стенками прибора будет ударом второго рода. Атом потеряет энергию, не успев отдать ее с излучением. Линии спектра, возникающие при запрещенных переходах, удастся наблюдать лишь при ничтожных плотностях газов, например, в спектре северных сияний и в спектрах планетарных туманностей. Плотность их ничтожна (доходит до нескольких атомов на кубический сантиметр) и время между столкновениями столь велико, что запрещенные переходы успевают произойти до того, как атом потеряет свою энергию. Когда эти линии были обнаружены впервые, их приписали каким-то особым элементам — «небулию» и «геокоронию», отсутствующим в таблице Менделеева. Затем выяснилось, что эти линии возникают при запрещенных переходах ионов кислорода и азота. Некоторые запрещенные линии ртути удалось наблюдать и в лабораторных условиях.

Большой интерес представляют спектры (испускания и поглощения), когда орбитальные электроны находятся не только в электрическом поле ядра, но и в магнитном поле. В отсутствие магнитного поля энергия электрона не зависит от его магнитного момента, обусловленного орбитальным движением. При наличии магнитного поля энергия электрона будет зависеть уже от величины и ориентации суммарного (орбитального и спинового) магнитного момента. Вследствие этого энергетические уровни, отвечавшие электронам с одним и тем же  $l$ , но разным  $m$ , совпадавшие при отсутствии магнитного поля, теперь расщепятся на столько уровней, сколько значений может принимать  $m$ . Расщепление уровней, а значит и термов, приведет к расщеплению спектральных линий. В слабых полях картина расщепления оказывается сложной — вместо одной линии появляется много близких — мультиплет. В случае сильных полей картина упрощается и наблюдаются три линии (две — без средней — при наблюдении в направлении магнитного поля). Первый случай называется аномальным эффектом Зеемана, второй — нормальным эффектом. Теория нормального эффекта Зеемана в классическом приближении дал Лоренц. Изучение поляризации отдельных компонент зеемановского триплета позволяет судить не только о величине, но и о направлении вектора

магнитного поля, в котором находятся испускающие (поглощающие) свет атомы. Это дает, например, возможность определять напряженность и направление магнитного поля отдельных участков солнечной поверхности, в частности солнечных пятен.

Поскольку ядра также могут обладать собственным магнитным моментом, расщепление спектральных линий может иметь место и при отсутствии внешнего магнитного поля. Однако магнитное поле ядер весьма мало (спиновый магнитный момент ядра по порядку величины примерно в 1000 раз меньше спинового магнитного момента электрона). Поэтому обусловленное ядерным магнитным моментом расщепление линий весьма мало и может изучаться лишь с помощью приборов с очень большой дисперсией. Наблюдаемая при этом «сверхтонкая» структура спектральных линий служит одним из методов определения магнитных моментов атомных ядер.

Вернемся теперь к вопросу о том, почему наличие спина электрона приводит к возникновению спектральных дублетов. В § 50 уже указывалось, что наличие спектральных дублетов было одним из фактов, натолкнувших Гаудсмита и Уленбека на идею о существовании спина электрона.

Механический и магнитный моменты, возникающие в результате орбитального движения электрона в атоме, равны нулю лишь для  $s$ -состояний. Для других, в частности для  $p$ -состояний, эти моменты отличны от нуля. Взаимодействие магнитного момента, обусловленного орбитальным движением, и спинового момента дает свой вклад в общее выражение энергии электрона. В силу того, что спин дает две возможные проекции на направление орбитального момента, энергия электрона будет зависеть от направления спина. Рассмотрим для примера атом натрия. Десять электронов  $K$ - и  $L$ -оболочек в оптических переходах не участвуют (в рассматриваемом примере), их суммарный механический и магнитный момент (орбитальный и спиновый) равен нулю. Одиннадцатый электрон в невозбужденном атоме находится в состоянии  $3s$ , следовательно, его орбитальный момент равен нулю, спиновый — произволен. Если атом оптически возбужден (например, поглощением фотона), то валентный электрон переведен в состояние  $np$  ( $n=3, 4, 5, \dots$ ). Пусть для определенности  $n=3$ , т. е. состояние электрона  $3p$ . Проекция спина электрона на направление магнитного момента орбитального движения может быть  $\frac{\hbar}{2}$  или  $-\frac{\hbar}{2}$ . В соответствии с этим энергия взаимодействия моментов орбитального и спинового (как принято говорить: спин-орбитального взаимодействия) будет иметь два возможных значения. Следовательно, уровень  $3p$  (а также  $4p$  и последующие) окажется расщепленным на два. У части возбужденных атомов электрон будет находиться на одном из расщепленных подуровней, у другой части — на другом. Переходы с этих двух подуровней на нижний (не зависящий от направления спина электрона) связаны с излучением фотонов с различной (хотя и близкой) энергией  $h\nu$  или частотой  $\nu$ . Соответствующие длины волн суть:  $\lambda_1=5889,963 \text{ \AA}$  и  $\lambda_2=5895,930 \text{ \AA}$  — желтый дублет с расстоянием между линиями  $\lambda_2 - \lambda_1 = 5,967 \text{ \AA}$ . Аналогичная картина имеет место и для других переходов с дублетных уровней  $np$ .

Более сложных вопросов, связанных со спектрами многоэлектронных атомов, мы здесь касаться не будем. Отметим лишь, что спектр однократно ионизованного атома с порядковым номером  $Z$  должен быть схожим со спектром нейтрального атома с порядковым

номером  $Z - 1$ . Это следует из подобия структур их электронных оболочек и подтверждается опытом.

Оптические спектры весьма сложны, и, как указывалось, идентификация элементов по их спектрам требует соблюдения ряда иногда трудно предусмотримых условий. Кроме того, оптический спектр совершенно меняется, когда атомы вступают в соединение с другими атомами. Оба эти недостатка не присущи спектрам, возникающим при переходах внутренних, ближайших к ядру электронов. Эти электроны, движущиеся в многоэлектронных атомах непосредственно в поле ядра, сильно связаны и порождаемое ими излучение обладает очень большой частотой. Для всех атомов, за исключением самых легких, излучение, возникающее при переходах ближайших к ядру электронов, лежит в рентгеновской области спектра.

В многоэлектронном атоме электроны  $K$ -слоя движутся в поле ядра. Внешние электроны взаимодействуют с ними слабо. Поэтому для вычисления их энергии можно приближенно применить формулу (49.13). Электроны  $L$ -слоя движутся в поле ядра, экранированного двумя электронами  $K$ -слоя, и т. д. Для частот, испускаемых при переходе электрона между этими слоями, можем приближенно использовать формулу (50.6), поставив вместо  $Z$  «эффективный заряд» ( $Z - \sigma$ ), в поле которого движется электрон. Величина  $\sigma$  учитывает экранировку ядра другими электронами. Таким образом, для переходов  $L \rightarrow K$  получаем следующую частоту испускаемого при переходе фотона:

$$\nu_K = R (Z - \sigma_K)^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right). \quad (52.3)$$

$\sigma_K$  близка к единице, а не к двум, так как переход  $L \rightarrow K$  возможен, если в  $K$ -слое имеется одна вакансия, т. е. он содержит только один электрон. В действительности при переходе электронов из  $L$ -слоя на  $K$  наблюдается несколько частот, отвечающих различным энергиям электронов  $L$ -слоя. Однако эти линии « $K$ -серии» весьма близки, и мы в первом приближении можем ограничиться общей формулой (52.3).

Аналогично для переходов  $M \rightarrow L$ , дающих  $L$ -серию, можем написать:

$$\nu_L = R (Z - \sigma_L)^2 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right). \quad (52.4)$$

Таким образом, частоты наиболее коротковолновых серий, испускаемых атомом, растут примерно как  $Z^2$ . Если  $K$ -серия водорода лежит в ультрафиолетовой области, то для более тяжелых атомов, например натрия ( $Z = 11$ ),  $K$ -серия лежит уже в области длин волн рентгеновских лучей.

Большая энергия связи внутренних электронов, являющаяся причиной большой частоты, «жесткости» соответствующих фотонов, определяет специфические условия возникновения рентгеновских серий. Рентгеновское излучение возникает в результате обстрела вещества быстрыми электронами. Если энергия электронов  $eU$  ( $U$  — ускоряющий потенциал) меньше, чем энергия связи внутренних электронов, рентгеновское излучение будет испускаться самими этими электронами при их торможении в веществе. Это — непрерывный, или, по аналогии с непрерывным видимым, «белый» рентгеновский спектр.

При достаточно большой энергии электронов на этот спектр наложится линейчатый рентгеновский спектр, происхождение которого легко понять из следующих соображений. Будем постепенно увеличивать энергию электронов, т. е. ускоряющий их потенциал  $U$ . Когда  $eU$  достигнет энергии связи электронов  $M$ -слоя, начнется вырывание электронов  $M$ -слоя ударами быстрых электронов. Образовавшиеся «вакансии» в  $M$ -слое будут заполняться в результате  $N \rightarrow M$  переходов с испусканием фотонов. Возникнет рентгеновская  $M$ -серия. При дальнейшем увеличении энергии падающих электронов интенсивность уже имеющейся  $M$ -серии будет возрастать. Когда  $eU$  достигнет энергии связи  $L$ -электронов, начнется вырывание электронов из  $L$ -слоя, возникнет  $L$ -серия. Еще большее увеличение энергии приведет к возникновению  $K$ -серии. Таков механизм возникновения линейчатых рентгеновских спектров.

Рентгеновские спектры имеют ряд существенных преимуществ перед оптическими. Первые определяют простую зависимость частоты серии от атомного номера: из (52.3), (52.4) следует, что для всех серий  $\sqrt{\nu}$  является примерно линейной функцией атомного номера. Этот результат соответствует опыту и носит название закона Мозли. На рис. 2.28 приведен общий ход зависимости  $\sqrt{\nu/\lambda}$  для  $K$ -,  $L$ - и  $M$ -серий от атомного номера  $Z$ . Рис. 2.29 воспроизводит фотографию  $K$ -серии для элементов от  $Z = 33$  до  $Z = 38$ . Такая правильность в изменении  $\nu$  с ростом  $Z$  позволяет с уверенностью определять атомные номера элементов, — задача, достаточно трудная при использовании других методов. Так, например, с помощью этого закона можно убедиться в правильности распределения по клеткам таблицы Менделеева редкоземельных элементов, чего нельзя сделать на основании их химических свойств. Ориентировка по атомному весу в этом случае не может служить совершенно достоверным критерием в силу того, что не всегда увеличение  $Z$  связано с увеличением атомного веса (например, аргон:  $Z = 18$ , атомный вес = 39,944; калий:  $Z = 19$ , атомный вес = 39,100; кобальт:  $Z = 27$ , атомный вес = 58,94; никель:  $Z = 28$ , атомный вес = 58,69. См. теллур — иод, торий — протактиний).

Второе преимущество рентгеновских спектров определяется тем, что эти спектры возникают за счет переходов во внутренних оболочках, не меняющихся, в какие бы соединения ни входили рассматриваемые атомы. Таким образом, рентгеновский спектр сложного вещества представляет собой сумму спектров входящих в его состав компонент. Что же касается оптических спектров атомов,

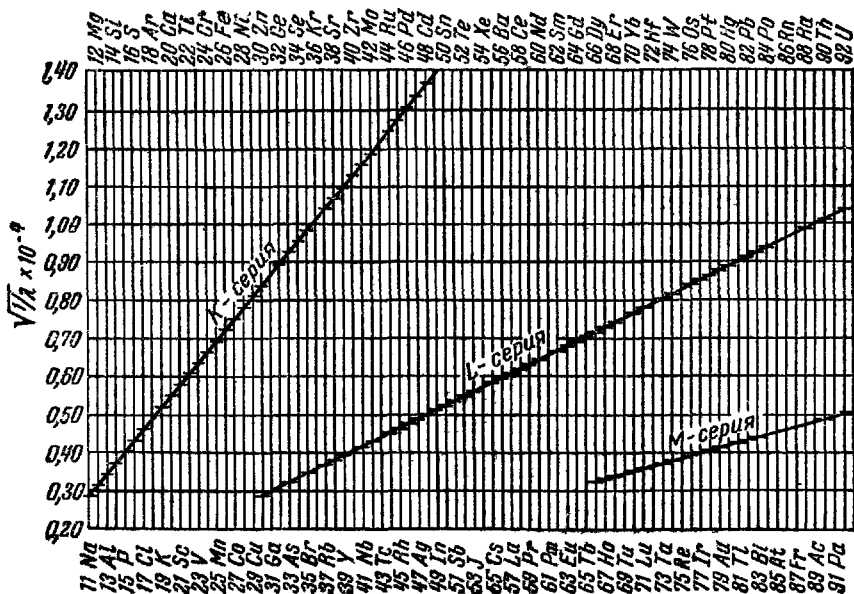


Рис. 2. 28.

то их можно наблюдать только, когда атомы свободны. Оптические спектры сложных веществ ни в какой связи со спектрами его составляющих не находятся.

Очень своеобразен характер поглощения рентгеновских лучей в веществе. Ослабление проходящего через вещество рентгеновского луча происходит в силу двух причин:

1) рассеяния рентгеновских фотонов на слабо связанных электронах;

2) поглощения фотонов электронами внутренних оболочек атомов, приводящего к вырыванию этих электронов из атомов (фотоэлектрический эффект), с последующим возникновением характеристических линейчатых спектров.

По мере увеличения частоты (энергии) рентгеновских фотонов, поглощение, обусловленное обеими причинами, падает, вещество

становится все более прозрачным для рентгеновских лучей. Однако кривая коэффициента поглощения с изменением  $\nu$  (или  $\lambda$ ) меняется не плавно, но имеет ряд резких скачков (рис. 2.30). Рассмотрим, например, скачок этой кривой для серебра (Ag), возникающий при  $\lambda = 0,485 \text{ \AA}$ . При больших  $\lambda$  энергия фотонов недостаточна для того, чтобы вырвать электроны с  $K$ -слоя атома серебра. Таким образом, в поглощении и рассеянии фотонов принимают участие

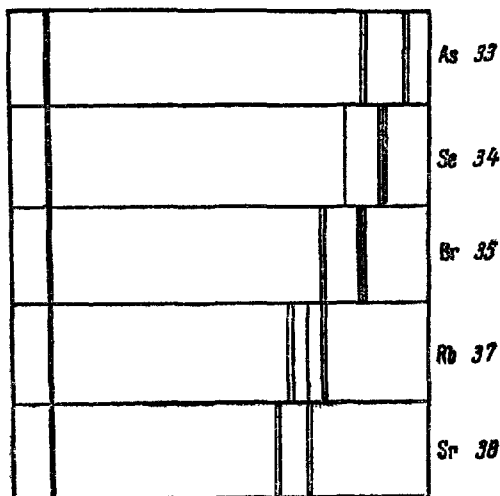


Рис. 2.29.

электроны  $L$ ,  $M$ ,  $N$  и других слоев, но не  $K$ -электроны. При достижении указанной выше длины волны энергия фотонов уже достаточна для вырывания из атома  $K$ -электронов; следовательно, при достижении этого значения  $\lambda$  в поглощении фотонов примут участие и  $K$ -электроны, поглощение фотонов скачком возрастет.

Такие скачки имеют место каждый раз, когда энергия рентгеновских фотонов проходит значения, равные энергии связи  $M$ -,  $L$ -,  $K$ -электронов. По наличию таких скачков в графике поглощения рентгеновских лучей можно определить химическую природу просвечиваемого образца или, если оно сложное, его химический состав.

С ростом  $Z$  коэффициент поглощения рентгеновских лучей растет весьма быстро, примерно как  $Z^4$ . В силу этого при просвечивании организма кости, существенной составляющей которых является фосфорнокислый кальций ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), поглощают рентгеновские лучи примерно в 100 раз сильнее, чем мягкие ткани, содержащие много воды.



Заметим в заключение, что все сказанное верно для обычных рентгеновских лучей с энергией фотонов, меньшей миллиона электронвольт. При больших энергиях коэффициент

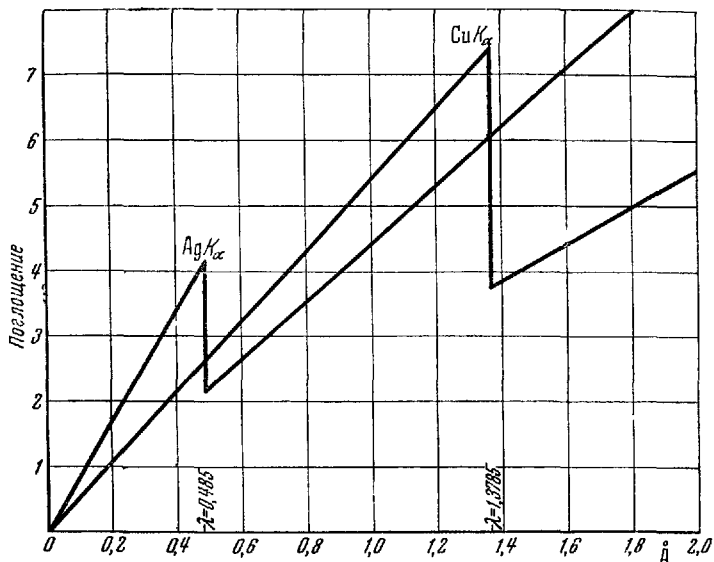


Рис. 2 30

поглощения начинает возрастать с ростом энергии (т. е. с уменьшением  $\lambda$ ). Это происходит за счет возникновения нового эффекта, который будет описан в § 60, стр. 393—395.

### § 53. Лазеры

Рассматривавшиеся нами до сих пор механизмы взаимодействия излучения, проходящего сквозь вещество, с веществом — поглощение и рассеяние — приводили к ослаблению потока излучения. Однако возможны процессы, при которых поток излучения, проходя через вещество, будет не ослабляться, но усиливаться, на что впервые указал В. А. Фабрикант в 1939 г.

Подобные процессы реализуются в приборах, получивших название квантовых усилителей и квантовых генераторов, принцип действия которых мы кратко опишем. За создание этих приборов Н. Г. Басов, А. М. Прохоров и американский физик Ч. Таунс были удостоены Нобелевской премии 1964 г.

Квантовые генераторы, излучающие в диапазоне видимого и инфракрасного излучения, получили название л а з е р о в (сокращение, образованное первыми буквами выражения: light