

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА

СТРОЕНИЕ АТОМА

Энергетические уровни атома водорода

Один электрон, «вращающийся» в поле ядра. Кажется бы, простая задача. Однако даже для этого простейшего атома решение уравнения Шредингера очень громоздко, и мы не имеем возможности его проделать. Что же касается результатов этого расчета, то мы их обсудим довольно детально.

Между электроном и ядром действует электрическое кулоновское притяжение.

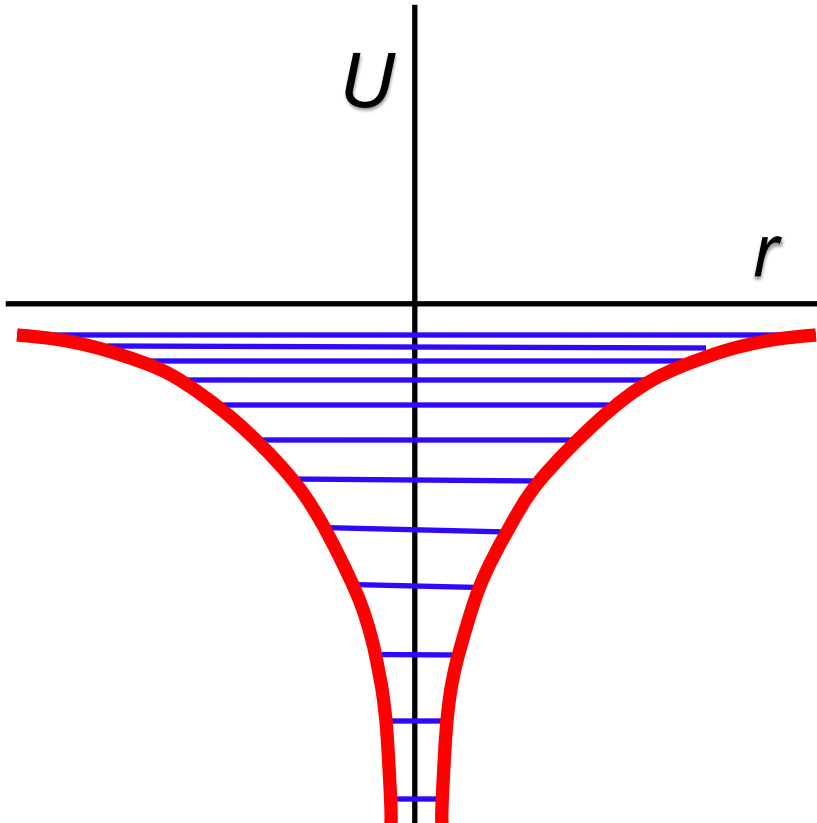
Потенциальная энергия электрона в поле ядра равна $U = -e^2/r$, где e - заряд электрона (такой же, как и заряд протона), а $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ - расстояние от электрона до ядра.

Строение атома

Энергетические уровни атома водорода

Уравнение Шредингера имеет вид

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0.$$



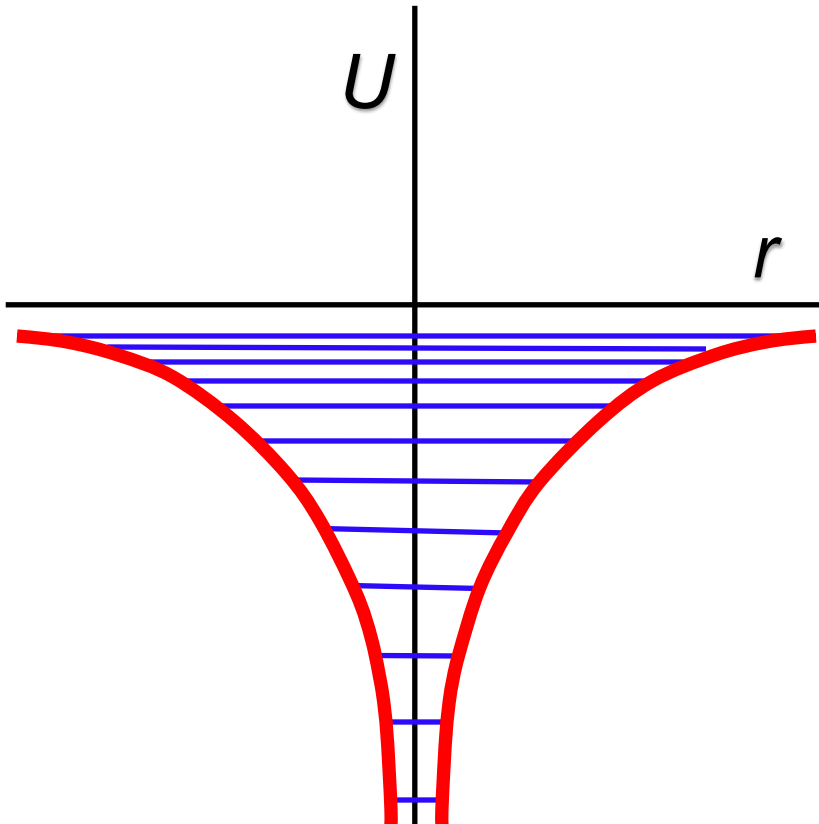
Атом является своеобразной потенциальной ямой. Это яма без дна и с расходящимися бортами. Борты ямы — гиперболы, ось $r = 0$ является одной из асимптот.

Строение атома

Энергетические уровни атома водорода

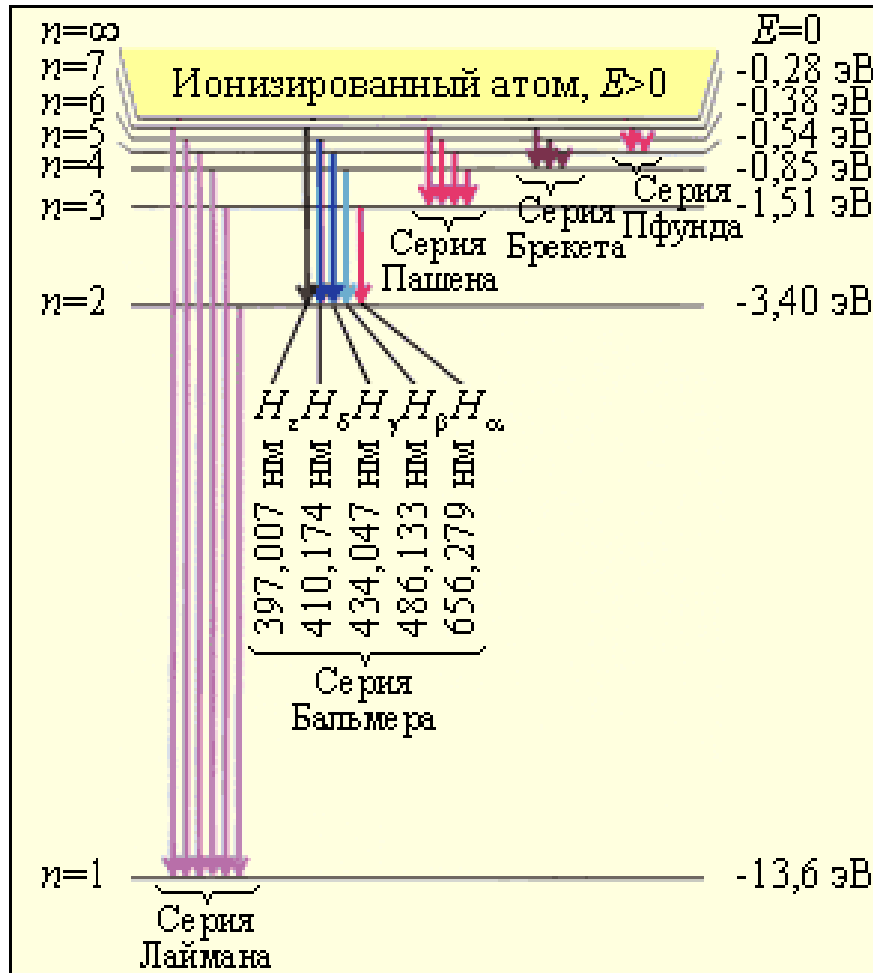
Электрон внутри атома обладает отрицательной потенциальной энергией, поскольку минимальное значение потенциальной энергии стремится к

бесконечности при $r \rightarrow 0$, а максимальное значение равно нулю. Может возникнуть вопрос: зачем начало отсчета потенциальной энергии выбрано так, что энергия электрона отрицательна?



Строение атома

Энергетические уровни атома водорода



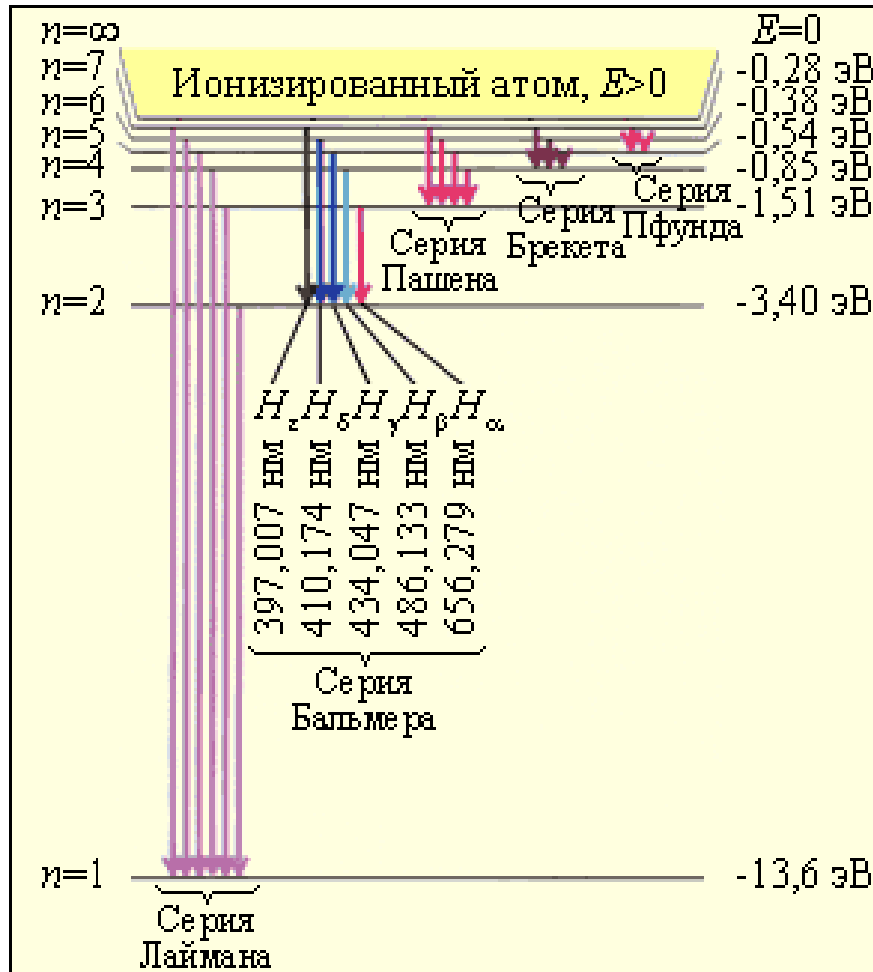
Понятно, в чем достоинство такого выбора. Для разных атомов одинаковое значение потенциальная энергия имеет только при $r \rightarrow \infty$. Естественно это **общее** значение выбрать за нуль.

Формула энергетических уровней может быть представлена в виде

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2}.$$

Строение атома

Энергетические уровни атома водорода



По историческим причинам принято эту формулу записывать в виде

$$E_n = -\frac{cRh}{n^2},$$

где

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} = 109740 \text{ см}^{-1}$$

называют постоянной Ридберга.

Энергетические уровни атома водорода

Таким образом, не только потенциальная, но и полная энергия электрона в атоме оказывается отрицательной. Электрон атома может находиться на уровнях, нумеруемых числом n . Чем больше n , тем выше энергетический уровень, тем большей энергией обладает электрон. Электрон свободного атома водорода, не подвергающегося каким бы то ни было воздействиям, находится на самом низком энергетическом уровне $E_1 = -cRh$.

Если атому любым способом сообщается энергия, большая по величине, чем cRh , то электрон выходит за пределы потенциальной ямы — атом ионизируется. Энергию cRh называют *энергией ионизации*.

Энергетические уровни атома водорода

Принято характеризовать работу отрыва электрона от атома *потенциалом ионизации*. Для атома водорода

$$V_{\text{ион}} = \frac{cRh}{e} = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 10974000 \cdot 6,62 \cdot 10^{-34}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 13,5 \text{ В.}$$

Происхождение названия следующая. Положим, что отрыв электрона от атома водорода происходит под действием пучка электронов. Чтобы ионизовать атом водорода, надо разогнать электроны, играющие роль снарядов, по крайней мере до энергии

$$eV = cRh.$$

Строение атома

Энергетические уровни атома водорода

Следовательно, V есть разность потенциалов, до которой надо разогнать электрон, чтобы при ударе об атом водорода он сумел вызвать ионизацию.

Если атом водорода получит энергию, меньшую cRh , он может перейти на какой-либо n -й уровень.

Про такой атом говорят, что он находится в возбужденном состоянии.

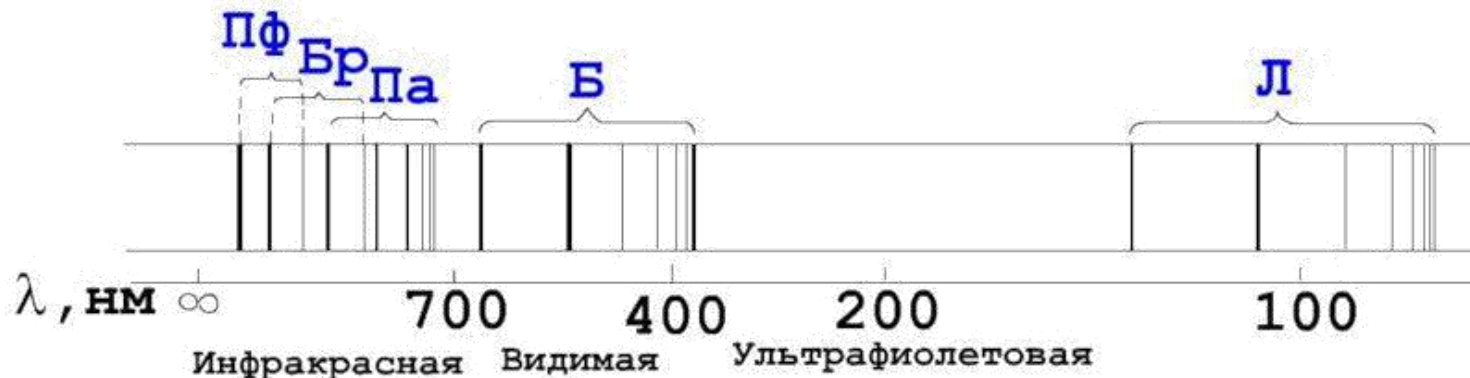
В этом состоянии атом находится ничтожные доли секунды и переходит на более низкий уровень, испуская фотон в соответствии с равенством

$$h\nu_{mn} = E_m - E_n = cRh \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

Строение атома

Энергетические уровни атома водорода

Если атомы водорода возбуждаются различного рода соударениями, то они поднимаются на различные уровни энергии и возвращаются на основной уровень «прыжками» через различное число ступеней. Поэтому большое скопление атомов водорода будет излучать различные фотоны со всевозможными частотами ν_{mn} . Возникает характерный линейчатый спектр испускания.

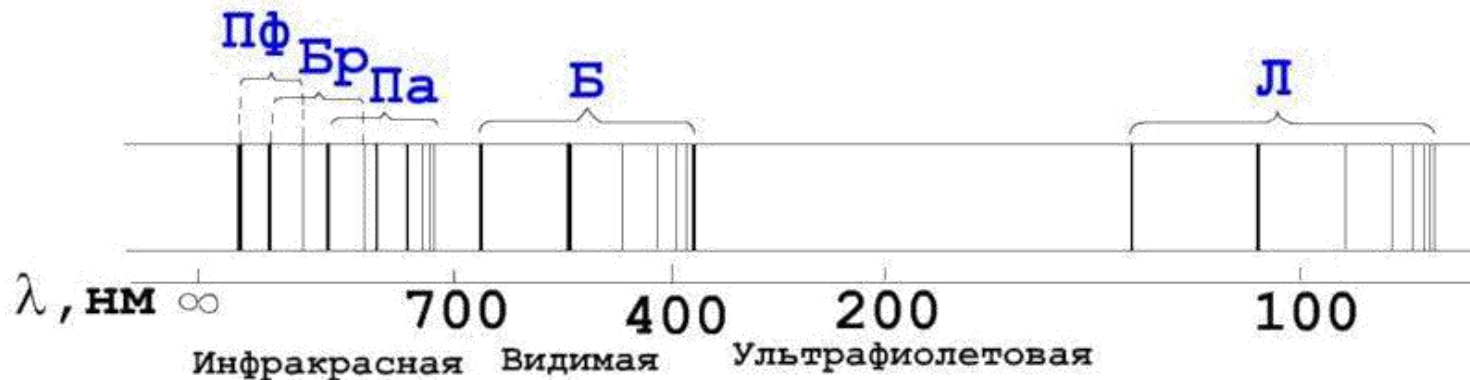


Серии: Пф - Пфунда; Па - Пашена; Л - Лаймана; серия Бр перекрывается сериями Пф и Па.
Бр - Бреккета; Б - Бальмера;

Строение атома

Энергетические уровни атома водорода

Вычисляя при данном n частоты ν_m , соответствующие числам $m = n+1, n+2, \dots$ можно получить различные серии частот линий в спектре водорода. Существование этих серий было известно задолго до создания квантовой механики. Одна из них (серия Бальмера) соответствует $n = 2$. Подставляя $m = 3, 4, 5, 6, 7, 8$, вычислим длины волн шести линий в этой серии:



Серии: Пф – Пфунда; Па – Пашена; Л – Лаймана; серия Бр перекрывается сериями Пф и Па.
Бр – Бреккета; Б – Бальмера;

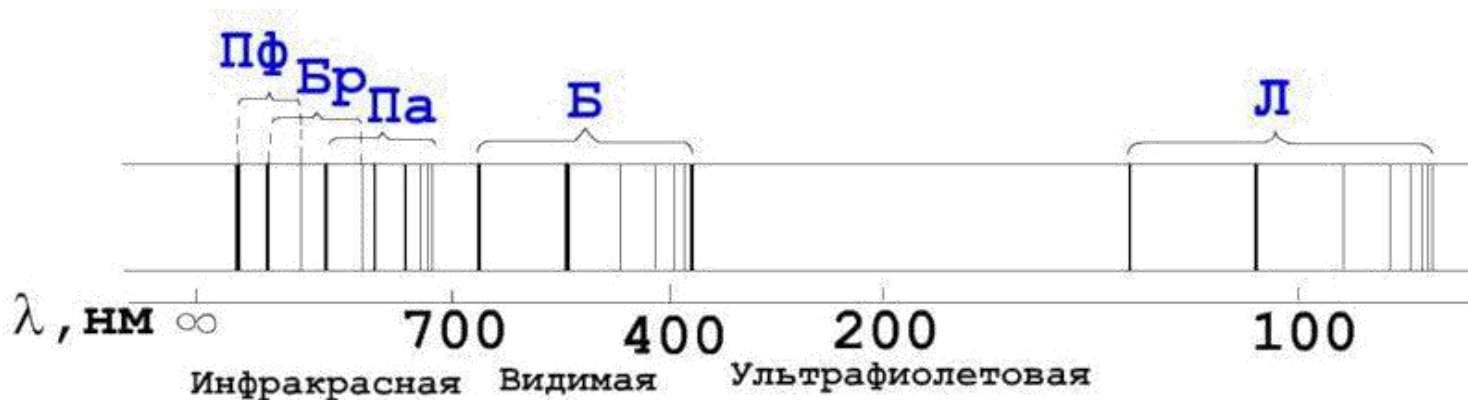
Строение атома

Энергетические уровни атома водорода

$\lambda_3 = 656,280$ нм; $\lambda_4 = 486,138$ нм; $\lambda_5 = 434,051$ нм;
 $\lambda_6 = 410,178$ нм; $\lambda_7 = 397,011$ нм; $\lambda_8 = 388,909$ нм.

Хорошо заметно сближение линий по мере роста m , что и наблюдается на опыте.

Расхождение этих теоретических цифр с опытом не превышает пяти единиц в последней цифре.



Серии: Пф — Пфунда; Па — Пашена; Л — Лаймана; серия Бр перекрывается сериями Пф и Па.
Бр — Бреккета; Б — Бальмера;

Квантовые числа

Решение уравнения Шредингера позволяет найти не только все энергетические уровни атома водорода, но и все его волновые функции. В основном состоянии электрон характеризуется одной функцией ψ_1 . Что же касается возбужденных состояний, то все они — по терминологии квантовой механики — вырождены, при этом n^2 -кратно. Этот термин означает, что энергии E_2 соответствуют четыре ψ -функции, энергии E_3 — девять и т.д. Каждое из этих состояний может реально осуществиться.

Квантовые числа

Чем же отличаются друг от друга n^2 состояний с одним и тем же квантовым числом n ? Состояния с одним и тем же значением энергии E_n могут отличаться величиной вращательного импульса электрона, а также значением проекции вращательного импульса на какое-либо направление (это направление выделяется среди прочих просто тем, что мы его выбрали).

Результат решения уравнения Шредингера для атома водорода таков: вращательный импульс электрона имеет дискретный ряд значений, которые даются, формулой

Квантовые числа

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi},$$

где l может принять любое целое значение от 0 до $n - 1$, если электрон находится на n -м уровне.

Далее, уравнение Шредингера показывает, что по отношению к избранному направлению z вращательный импульс L может быть ориентирован лишь таким способом, чтобы

$$L_z = m \frac{h}{2\pi},$$

где m — целое число, которое может принять значения от $-l$ до $+l$, включая нуль.

Квантовые числа

Напомним, что в соответствии с принципом неопределенности знание L и L_z исчерпывает возможные сведения о вращательном импульсе, иначе говоря, имеет смысл одновременное задание только лишь этих двух величин.

Итак, состояние электрона в атоме характеризуется тремя квантовыми числами: n, l, m . Число n называют *главным*, l — *побочным* и m — *магнитным* квантовыми числами.

Состояния со значениями $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ обозначают соответственно буквами s, p, d, f, \dots

Квантовые числа

Число впереди буквы используется для указания главного квантового числа. Например $3p$ -состояние — это состояние с $n = 3$ и $l = 1$.

Энергетические переходы у атома водорода определяются исключительно значениями главного квантового числа n . Чтобы числа l, m стали играть роль, нужно «снять вырождение», т.е. добиться такого положения, при котором состояниям с разным вращательным импульсом соответствовала бы разная энергия. Для атомов водорода это можно сделать, помещая их в магнитное поле. У других атомов, как мы увидим ниже, вырождение снимается взаимодействием электронов.

Строение атома

Электронное облако для s - и p -состояний

Состояние, характеризуемое тройкой чисел n, l, m описывается волновой функцией $\psi_{n,l,m}$. Этому состоянию соответствует характерная форма электронного облака, определяемая функцией $\psi_{n,l,m}^2$. Остановимся на виде ψ^2 -функций атома водорода, характеризующих различные возбужденные состояния этого атома.

Рассмотрим s -состояния. Так как $l = 0$, то и $m = 0$, значит, для каждого n имеется лишь одна ψ -функция. Равенство $l = 0$ говорит об отсутствии у электрона вращательного импульса.

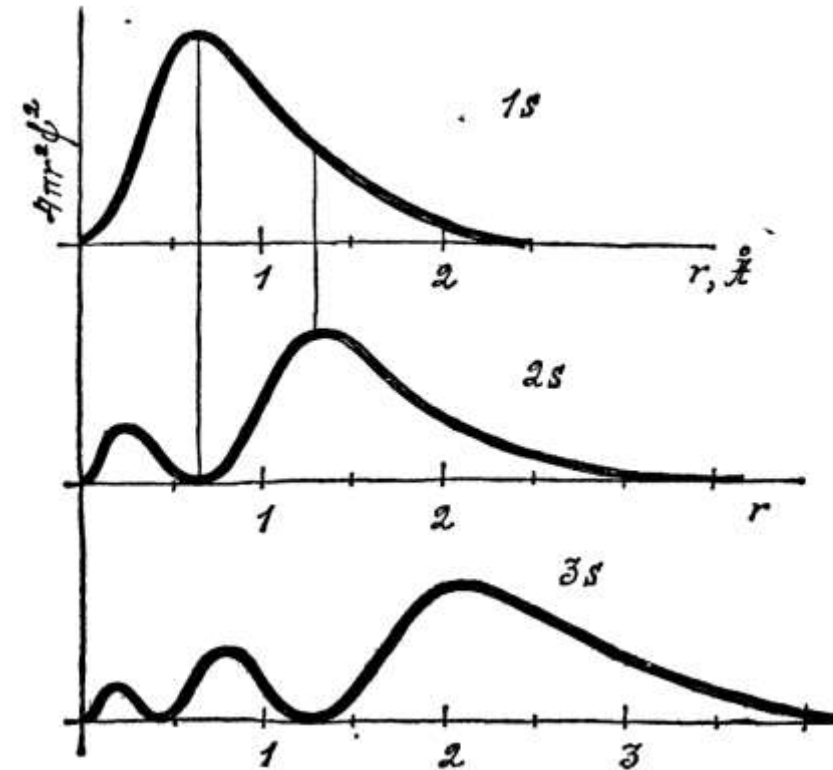
Строение атома

Электронное облако для s - и p -состояний

Естественно, это требует отсутствия предпочтительных направлений движения, т.е. сферической симметрии электронного облака. Уравнение Шредингера и дает такой результат: функции ψ_{1s} , ψ_{2s} ,

ψ_{3s} и т.д. сферически симметричны.

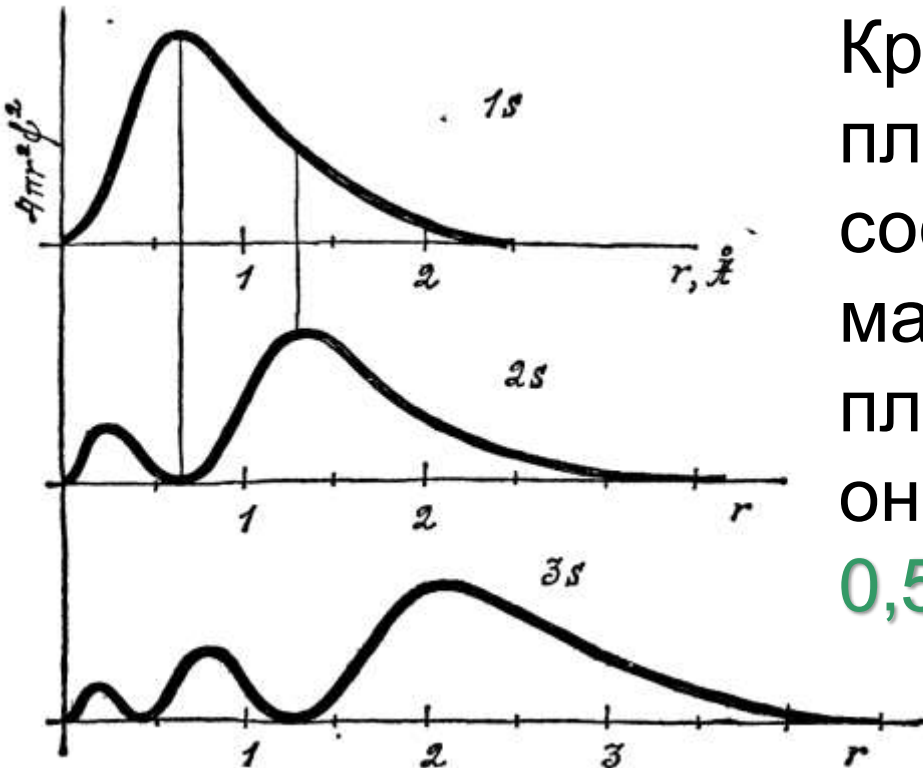
На рисунке слева - кривые радиального распределения плотности электронного облака (или, что то же самое, плотности вероятности пребывания электрона в данном месте).



Строение атома

Электронное облако для s - и p -состояний

По оси ординат отложена величина $4\pi r^2 \psi^2$, называемая радиальной плотностью; очевидно, $4\pi r^2 \psi^2 dr$ есть вероятность пребывания электронов в шаровом слое между радиусами r и $r + dr$.



Кривые радиальной плотности показывают, что в состоянии $1s$ имеется один максимум электронной плотности, у атома водорода он находится на расстоянии $0,53 \text{ \AA}$ от ядра.

Строение атома

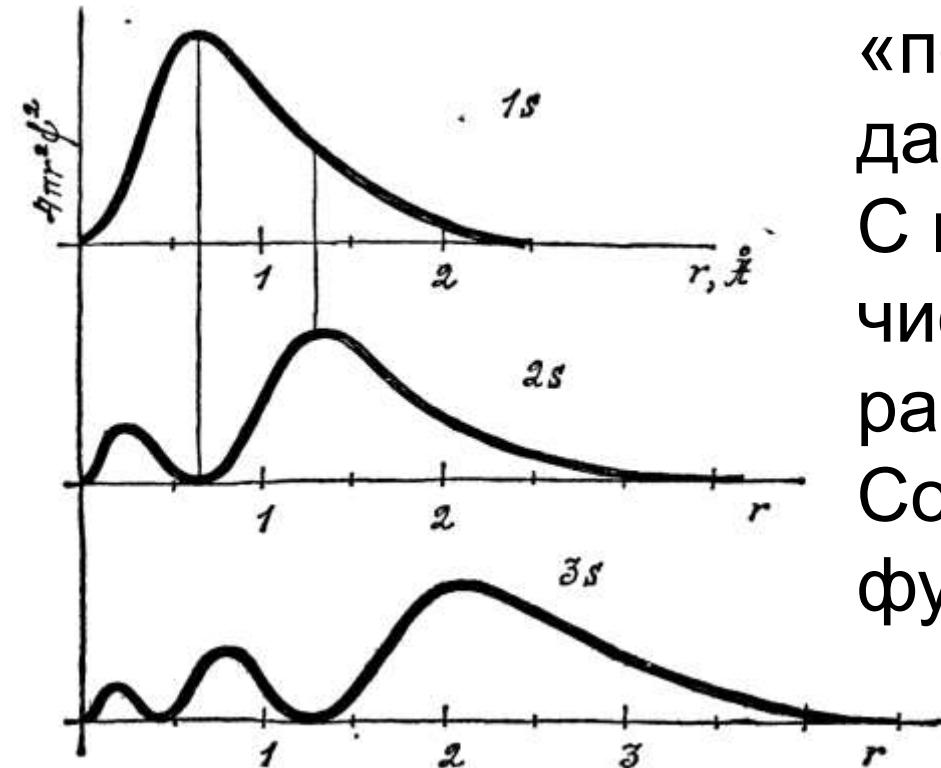
Электронное облако для s - и p -состояний

В состоянии $2s$ имеются два максимума плотности; правда, в основном электрон будет внутри второго максимума. Наконец, в состоянии $3s$ имеются три максимума плотности, из которых наиболее

«посещаемым» является дальний.

С возрастанием главного числа n электронное облако расплывается.

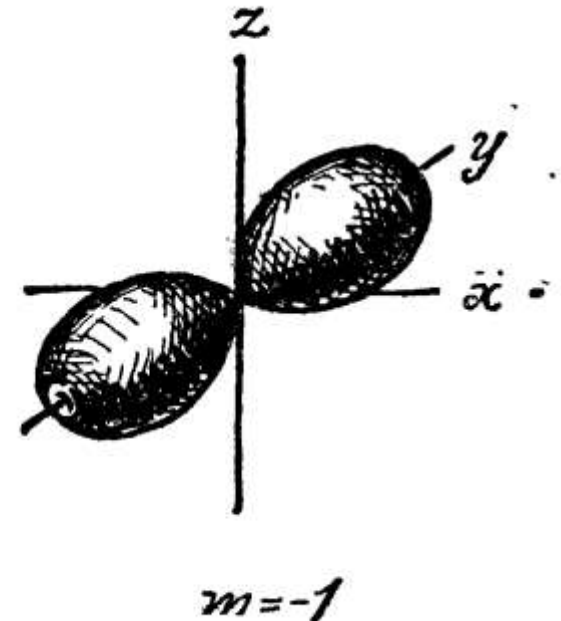
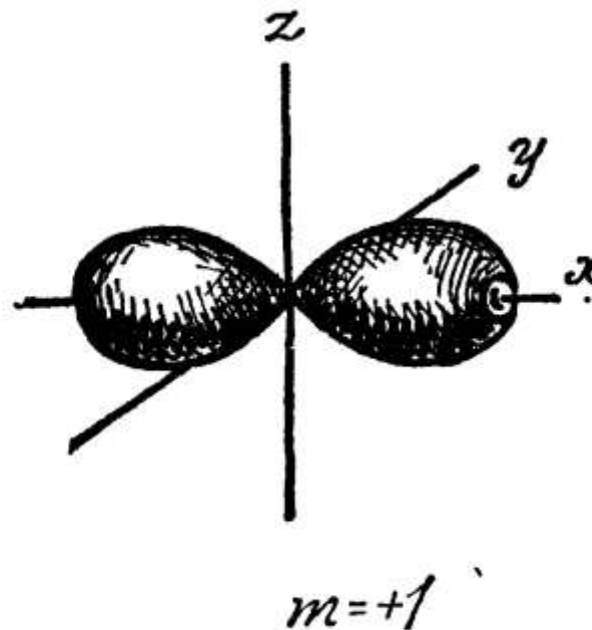
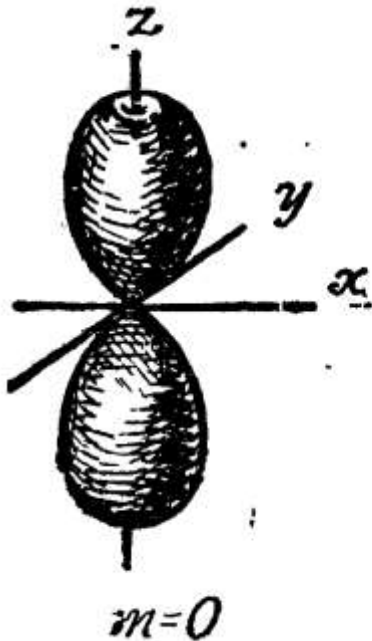
Совершенно иначе выглядят функции p -состояний.



Строение атома

Электронное облако для s - и p -состояний

Значению $l = 1$ могут соответствовать три значения $m = 0, -1, +1$. Представление о конфигурациях электронного облака дает рисунок. При $m = 0$ длинная ось «восьмерки» располагается вдоль выделенного направления, при $m = \pm 1$ - перпендикулярно к нему.



Электронное облако для s - и p -состояний

Очевидно, состояния с $m = \pm 1$ имеет смысл различать лишь тогда, когда они присутствуют оба. Рисунок дает некоторое представление о симметрии электронного облака. Она одинакова для всех p -состояний. Различие в главном квантовом числе сводится лишь к изменению характера радиального спада плотности: чем больше n_y тем больше растянется картина.

Мы не будем обсуждать состояний с большими значениями l , их электронные облака существенно более сложны.

Принцип Паули

Известно, что атомы расположены в таблице Менделеева по возрастанию числу электронов в них. У гелия два электрона, у лития — три, у бериллия — четыре. Какие предсказания о структуре атомов можно сделать с помощью уравнения Шредингера?

На первый взгляд проблема может показаться безнадежной. Строгая процедура уже для гелия должна была бы заключаться в решении уравнения Шредингера для нахождения волновой функции с шестью переменными $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$, квадрат которой должен дал бы вероятность нахождения первого электрона в точке x_1, y_1, z_1 при одновременном пребывании второго электрона в точке x_2, y_2, z_2 .

Принцип Паули

В качестве потенциальной энергии нужно было бы подставить в уравнение

$$U = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{2e^2}{r_{12}},$$

где r_1 и r_2 — расстояния электронов до ядра (заряд ядра гелия $2e$), а r_{12} — расстояние между электронами. Точное решение подобной задачи совершенно невозможно.

Было бы крайне желательным говорить отдельно о каждом электроне атома и описывать каждый атомный электрон своей волновой функцией $\psi(x,y,z)$. Но как это сделать?

Принцип Паули

Очевидно, надо рассматривать движение одного электрона в поле ядра и остальных электронов. Это эффективное поле можно считать обладающим сферической симметрией. Поэтому описание свойств такого электрона не будет отличаться от описания электрона водородного атома.

Разумеется, задача все же будет довольно сложной: для различных электронов эти эффективные поля различны, а главное, их надо определять все одновременно, поскольку каждое из них зависит от состояний всех остальных электронов (подобное эффективное поле называют самосогласованным).

Принцип Паули

Такой подход к задаче о многоэлектронном атоме позволяет в значительной степени сохранить описание свойств электрона атома водорода для описания поведения электрона сложного атома.

Состояние каждого электрона будет характеризоваться теми же квантовыми числами, что и у водорода. Однако в случае атома, содержащего несколько электронов, взаимодействие электронов снимает вырождение, и уровни с разными l и m будут обладать разными энергиями.

Уравнение Шредингера позволяет найти возможные уровни энергии, но ничего не говорит о том, какой энергией будут обладать атомные электроны.

Принцип Паули

Можно было бы думать, что все электроны атома займут самый низкий энергетический уровень. По крайней мере таким было бы поведение «обычных» частиц. Однако опыт категорически отвергает подобное предположение. «Размещением» электронов по энергетическим уровням управляет так называемый *принцип Паули*. Первоначальная догадка о существовании такого принципа была получена из рассмотрения таблицы Менделеева.

Как говорилось выше, уравнение Шредингера приводит к существованию $(2l + 1)$ состояний для данных n и l . Это в свою очередь дает n^2 разных ψ -функций для одного значения n .

Принцип Паули

Первые значения n^2 — это 1, 4 и 9. Обратимся к таблице Менделеева. Гелий, неон и аргон, завершающие три первых периода таблицы, содержат соответственно 2, 8 и 18, т.е. $2n^2$ электронов. Случайность? Нет, напротив,— выражение глубокой закономерности, согласно которой одинаковой ψ -функцией могут обладать только два электрона. Иными словами, энергетические уровни могут быть заняты каждый не более чем двумя электронами. Этот общий закон природы носит название *принципа Паули*.

Принцип Паули

С помощью этого принципа можно «разместить» электроны сложного атома по квантовым числам и, следовательно, по уровням энергии и значениям вращательного импульса. У атома гелия два электрона; они могут занять единственный $1s$ -уровень. Третий электрон лития должен занять уже следующий уровень, $2s$. У атома бериллия четыре электрона займут уровни $1s$ и $2s$. Пятый электрон атома бора займет уровень $2p$. На этом уровне имеется шесть мест для электронов, они и будут заполняться, пока мы не дойдем до неона.

Принцип Паули

Отличаются ли чем-либо те два электрона, которые занимают уровень, характеризующийся одними и теми же тремя квантовыми числами? Оказывается, что эти два электрона отличаются направлениями собственного вращательного импульса (направлением «спина»).

Отклонение атомного пучка в магнитном поле

Мы много говорили о вращательном импульсе электрона, созданном движением электрона вокруг ядра. Можно доказать наличие этого импульса, так как в результате движения электрона атом приобретает магнитный момент.

Прибегнем к классическим представлениям и положим, что электрон вращается по окружности радиуса r . Так как сила тока равна заряду, переносимому в единицу времени, то сила тока, эквивалентного такому вращающемуся электрону, есть $I = ne$, где n — число оборотов в секунду. С другой стороны, $n = v/2\pi r$, где v — скорость.

Отклонение атомного пучка в магнитном поле

Таким образом,

$$I = \frac{ve}{2\pi r} ,$$

а магнитный момент вращающегося электрона равен

$$M = \frac{1}{c} IS = \frac{1}{c} \frac{ve}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \frac{1}{2c} evr .$$

Вращательный импульс электрона $L = mvr$.

Следовательно,

$$M = \frac{e}{2mc} L .$$

Отклонение атомного пучка в магнитном поле

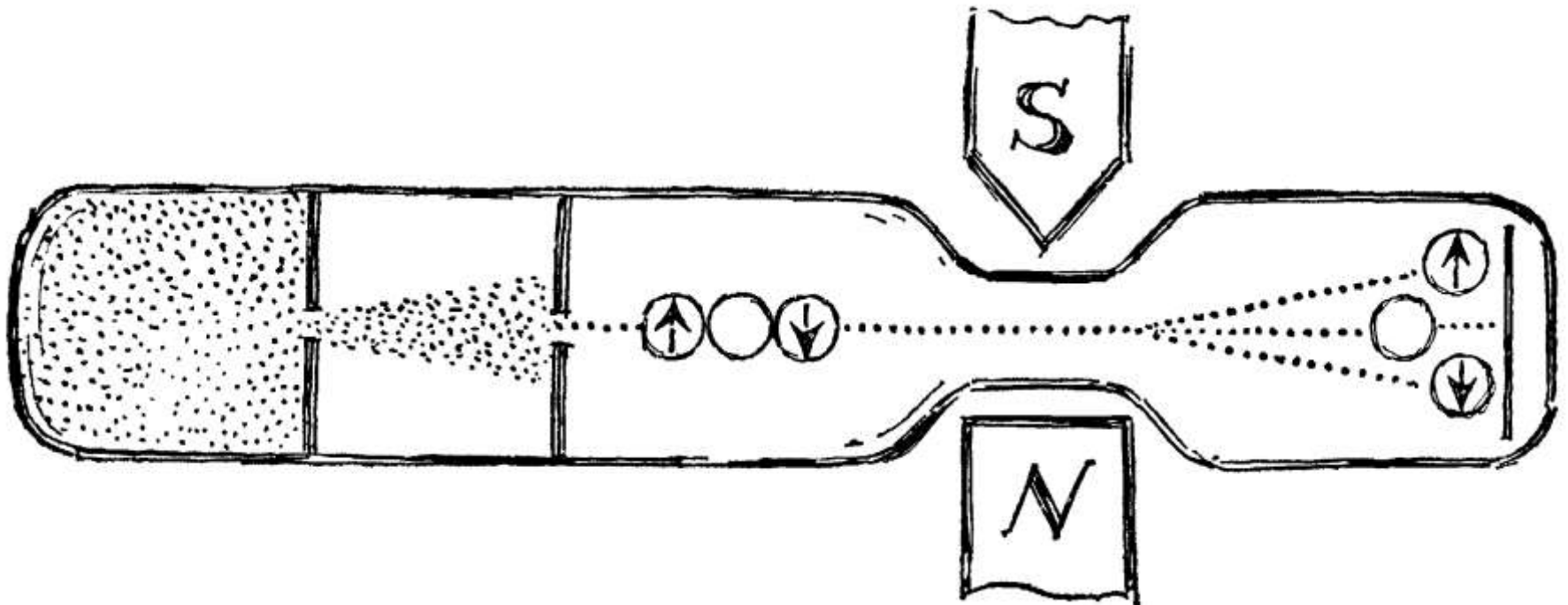
Связь между вращательным импульсом и магнитным моментом электрона, движущегося вокруг ядра, полученная этим элементарным вычислением, подтверждается опытом для всех атомных электронов.

Итак, атомы, у которых $L \neq 0$, обладают магнитными моментами и должны проявлять в эксперименте магнитные свойства. Они и проявляют, например, при пропускании параллельного пучка атомов в неоднородном магнитном поле.

Строение атома

Отклонение атомного пучка в магнитном поле

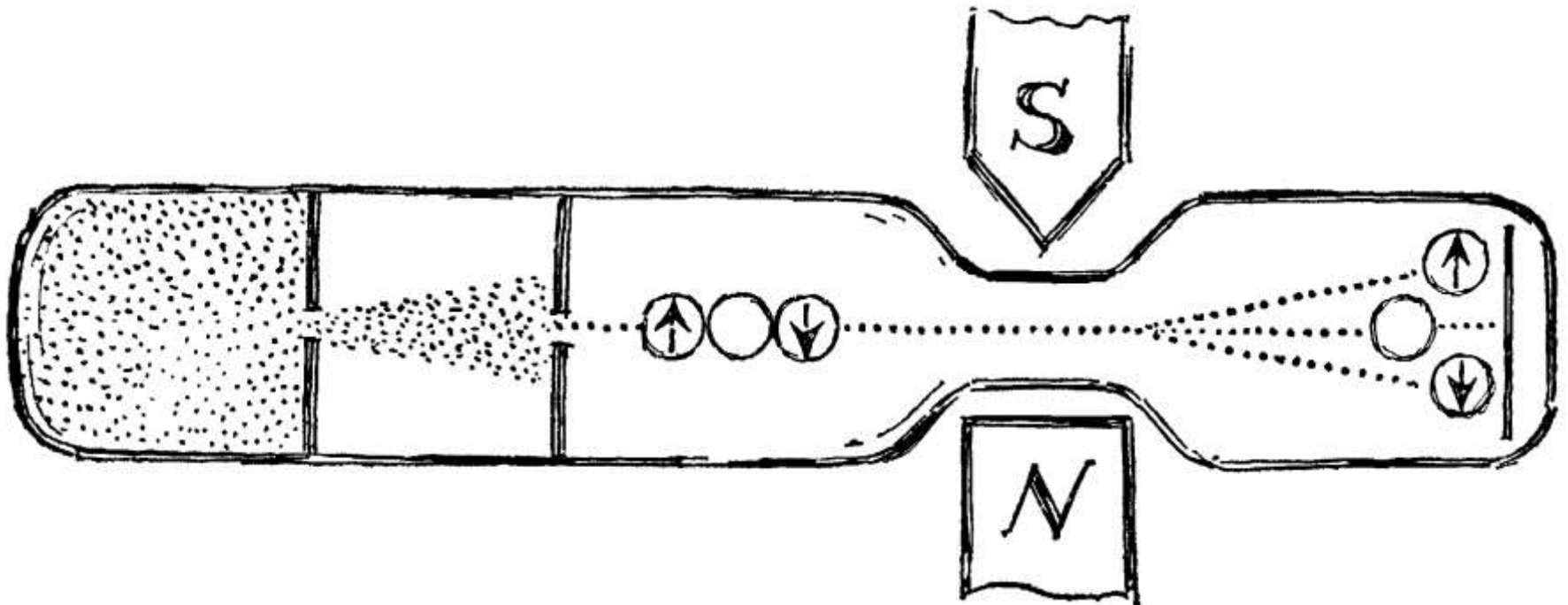
Из длинной трубы тщательно откачивается воздух. В левом конце создается атомарный газ. Через маленькие отверстия в экранах атомы могут выбраться из левого отсека.



Строение атома

Отклонение атомного пучка в магнитном поле

Так как имеются две щели, то окончательно на свободу выйдут лишь атомы, движущиеся вдоль оси прибора. Этот параллельный пучок атомов проходит через неоднородное магнитное поле.

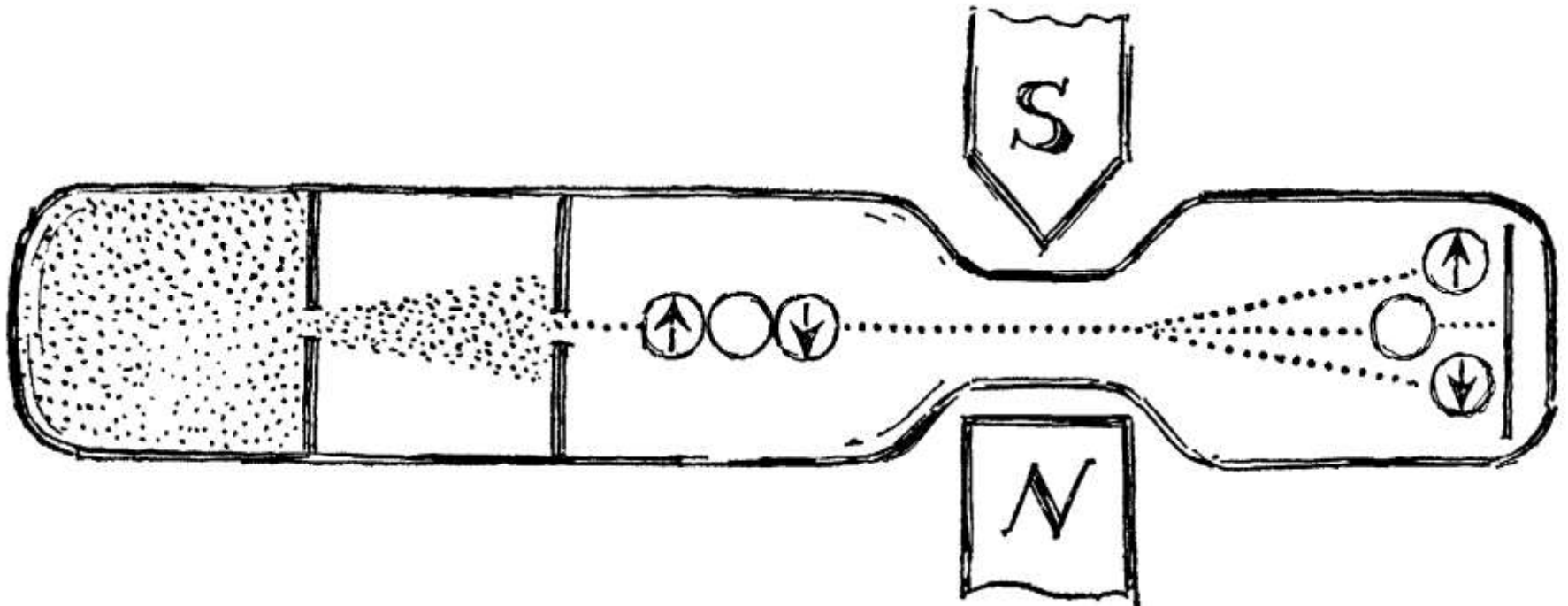


Строение атома

Отклонение атомного пучка в магнитном поле

Как известно, на тело, обладающее магнитным моментом M , в таком поле действует сила

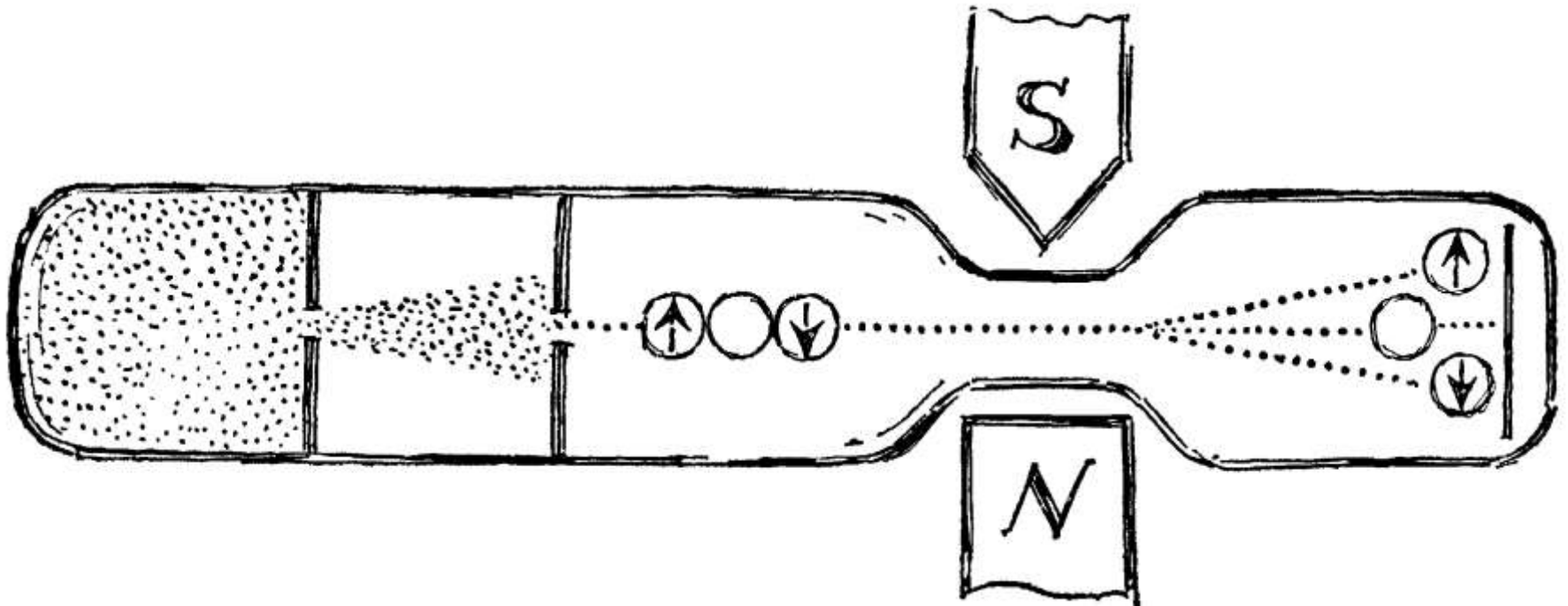
$$f = M_z \frac{dH}{dy},$$



Строение атома

Отклонение атомного пучка в магнитном поле

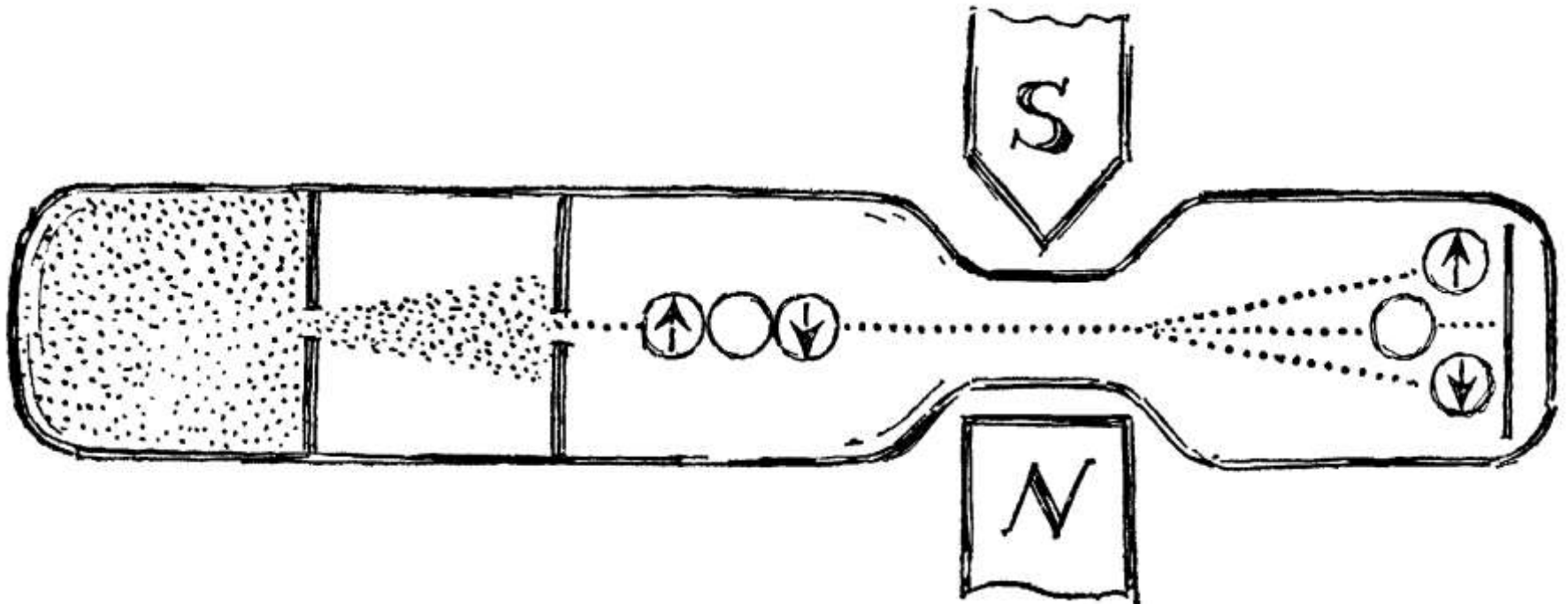
где $\frac{dH}{dy}$ — градиент поля в направлении, перпендикулярном к атомному пучку, а M_z — проекция магнитного момента на направление градиента.



Строение атома

Отклонение атомного пучка в магнитном поле

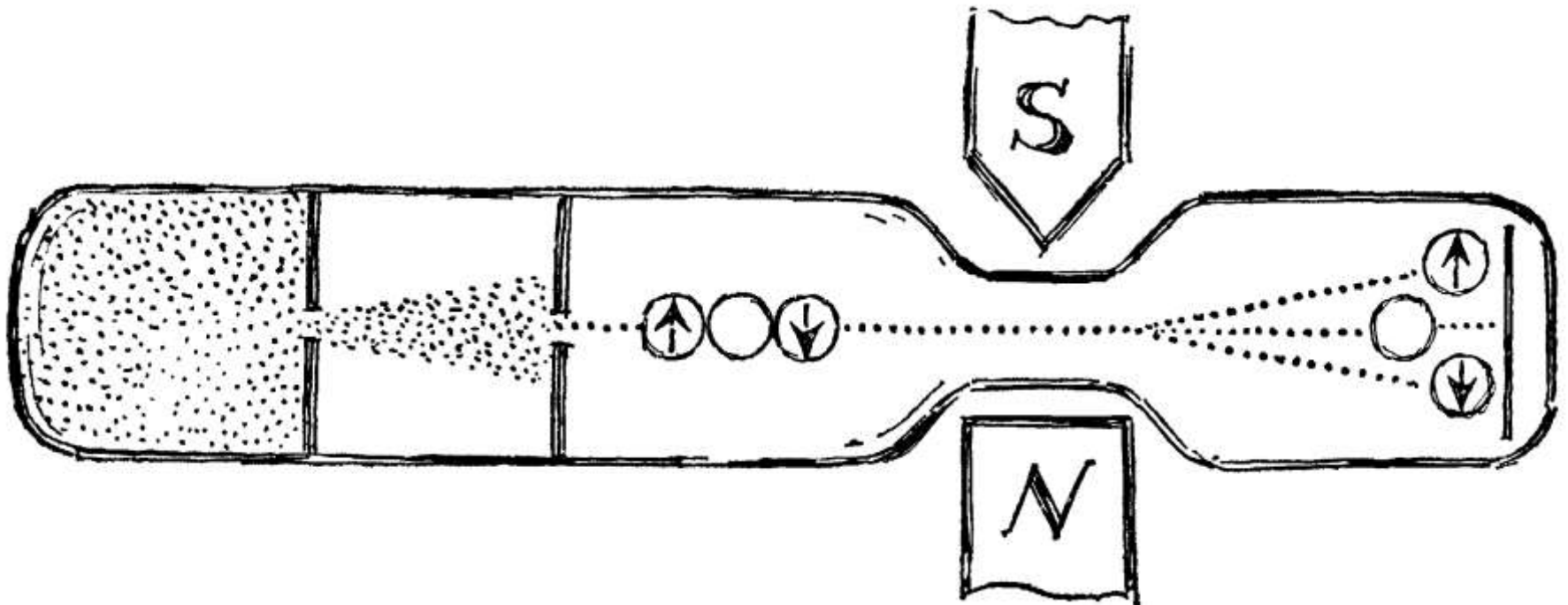
Если магнитный момент перпендикулярен к полю, то сила не действует, если момент направлен вдоль поля, то тело притягивается к одному или другому полюсу в зависимости от того, направлен вектор M в северную или южную сторону.



Строение атома

Отклонение атомного пучка в магнитном поле

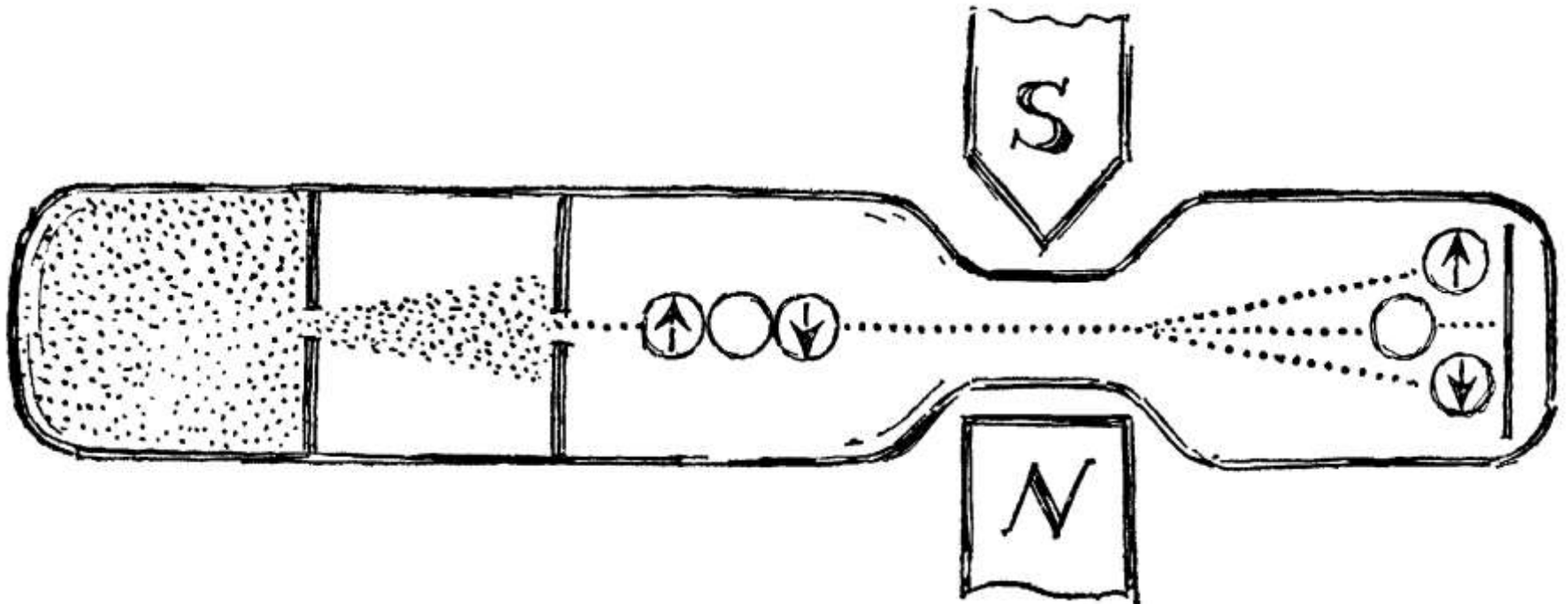
Если в атомном пучке содержатся атомы с разными или разно ориентированными магнитными моментами, то пучок атомов размоется: в разные стороны полетят атомы, на которые действуют разные силы f .



Строение атома

Отклонение атомного пучка в магнитном поле

Пучок атомов падает на фотодетектор; продолжая опыт, мы всегда можем дождаться такого момента, когда число собравшихся на ней атомов будет достаточным для их обнаружения.



Отклонение атомного пучка в магнитном поле

Описанный опыт сыграл значительную роль при разработке основ теории атома. Он имеет значение и теперь как способ определения магнитных моментов атомных ядер.

Спин электрона

Опыты с атомными пучками позволяют измерить M , а значит, и L . Одним из существенных выводов квантовой механики было утверждение о квантовании вращательного импульса L : полный импульс L принимает лишь ряд дискретных значений:

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi},$$

где l — побочное квантовое число. Значит, и магнитные моменты атомов могут иметь лишь дискретный ряд значений:

$$M = \frac{eh}{2\pi mc} \sqrt{l(l+1)} = \mu \sqrt{l(l+1)}$$

Спин электрона

Константа

$$\mu = \frac{eh}{4\pi mc} = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ эрг} / \text{Гс} = 0,927 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} / \text{Тл}$$

называется *магнетоном Бора*.

В опыте с атомными пучками внешним магнитным полем выделено направление, перпендикулярное к атомному пучку. Проекция L на это направление могут также иметь лишь дискретный ряд значений:

$$L_z = m \frac{h}{2\pi},$$

значит, $M_z = m\mu$,

где m — магнитное квантовое число.

Спин электрона

Мы видим, что значения M_z должны равняться целому числу магнетонов Бора.

В описанном выше опыте непосредственно определяется M_z . Какой же результат должен иметь опыт с пучками тех или иных атомов? Следует ожидать следующую картину. Атомы водорода, гелия, лития и бериллия имеют только s -электроны. Поскольку для них $L=0$, пучок в магнитном поле не расщепляется. При наличии p -электронов мы ждем расщепления пучка на три составляющие: центральную неотклоненную для $m = 0$ и две симметрично расположенные справа и слева для $m = \pm 1$.

Спин электрона

d-электроны должны дать пять пучков в соответствии с пятью возможными значениями квантового числа *m*, и т.д.

Сделанные предсказания оправдываются в одном: в некоторых случаях пучок атомов не расщепляется, в других случаях он разбивается на резкие составляющие. Таким образом, ясно, что имеются атомы с магнитным моментом, равным нулю, и также несомненно, что если магнитный момент есть, то он квантуется.

Спин электрона

Что же касается результатов, полученных для конкретных атомов, то они указывают на совершенно новый факт — наличие у электрона собственного магнитного момента.

К такому выводу нас сразу же приводит опыт с пучком водородных атомов: пучок водородных атомов расщепляется на две симметричные компоненты, соответствующие отклонениям атомов с магнитными моментами $\pm\mu$. Центрального, неотклоненного пучка нет!

Спин электрона

Этот факт можно объяснить лишь наличием собственного магнитного момента у электрона, при этом возможны лишь два положения этого момента в пространстве, а именно, с проекциями $\pm\mu$, на направление внешнего поля.

Магнитный момент электрона, обязанный движению электрона около ядра, однозначно связан, как мы только что видели, с вращательным импульсом движения электрона около ядра. Оказывается, что и собственный магнитный момент электрона связан с собственным вращательным импульсом электрона, получившим название *спина*.

Спин электрона

То, что электрон обладает спином, было предположено Гаудсмитом и Юленбеком еще в 1925 г., до описанных нами опытов, обнаруживших у электрона собственный магнитный момент. Эти исследователи показали, что предположение о наличии у электрона спина, т. е. собственного вращательного импульса, снимает неразрешимые затруднения в расшифровке спектров.

Первоначально предполагалось, что спин есть следствие вращения электрона около своей оси. Отсюда и термин спин (от англ. «to spin» — вращаться). Однако подобная трактовка неверна.

Спин электрона

Спин электрона является его первичной характеристикой, не сводимой к чему-либо более простому.

Какова же связь собственного вращательного импульса (спина) с собственным магнитным моментом электрона? Опыт с пучком атомов водорода привел нас к тому, что проекция собственного магнитного момента электрона M_z может принимать лишь два значения: $\pm\mu$. Следует полагать, что и проекция спина L_z может принимать лишь два значения.

Спин электрона

Если применить к собственному вращательному импульсу электрона формулу

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi},$$

то обнаружится, что число l имеет одно-единственное значение.

Действительно, как следует из квантовой механики, значению $l = 0, 1, 2, \dots$ соответствует $1, 3, 5, \dots$ и вообще $(2l + 1)$ состояний. Чтобы получить два спиновых состояния, к которым нас привел опыт ($2l + 1 = 2$), приходится положить квантовое число $l = 1/2$.

Спин электрона

Абсолютное значение собственного вращательного импульса электрона (спина) имеет единственное

возможное значение $L = \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{h}{2\pi}$. Что же касается

проекции спина, то, полагая по-прежнему, что различия в возможных значениях L_z должны быть

кратны $h/2\pi$, мы видим, что она может принять лишь два значения: $+h/2\pi$ и $-h/2\pi$.

Таким образом, $(L_z)_{\text{сп}} = s h / 2\pi$, где s — новое квантовое число (**спиновое число**), которое может принимать лишь два значения: $\pm 1/2$.

Спин электрона

Ранее было сказано, что опыт с водородом привел к отклонениям, соответствующим магнитному моменту, равному одному магнетону, и $M_z = \mu$. Так как квантовое число s равно $1/2$, то соотношение $M = \frac{e}{2mc} L$ оказывается неверным для собственного движения электрона. Согласие с опытом получится, если $M = \frac{e}{mc} L$.

Таким образом, отношение M/L магнитного момента к вращательному импульсу для движения электрона около ядра в два раза меньше этого же отношения для собственного движения электрона.

Спин электрона

Наличие спина у электрона позволяет вновь вернуться к принципу Паули и сформулировать его более отчетливо. В состоянии с квантовыми числами n, l, m могут находиться не более чем два электрона. Различие этих электронов лишь в проекции спинов. Могут ли эти два электрона иметь одинаковые проекции спинов? Опыт дает отрицательный ответ на этот вопрос, и принцип Паули получает следующую формулировку: в каждом состоянии, характеризующемся **четырьмя** квантовыми числами n, l, m и s , может находиться лишь один электрон. Другими словами, если в состоянии n, l, m находятся два электрона, то они обладают противоположно направленными спинами.

Магнитные моменты атомов

Понятие спина электрона позволяет расшифровать результаты опытов с атомными пучками для атомов разного сорта. Измерения магнитного момента являются одним из существенных способов определения электронного состояния атомов. Посмотрим, что дают эти опыты для первых элементов таблицы Менделеева.

Атом водорода мы изучили. Что даст пучок **атомов гелия**? Отсутствие расщепления. Так и должно быть; у этого атома имеются два электрона в состоянии **2s**; принцип Паули требует для них противоположно направленных спинов, а значит, и магнитных моментов; суммарный магнитный момент равняется нулю.

Магнитные моменты атомов

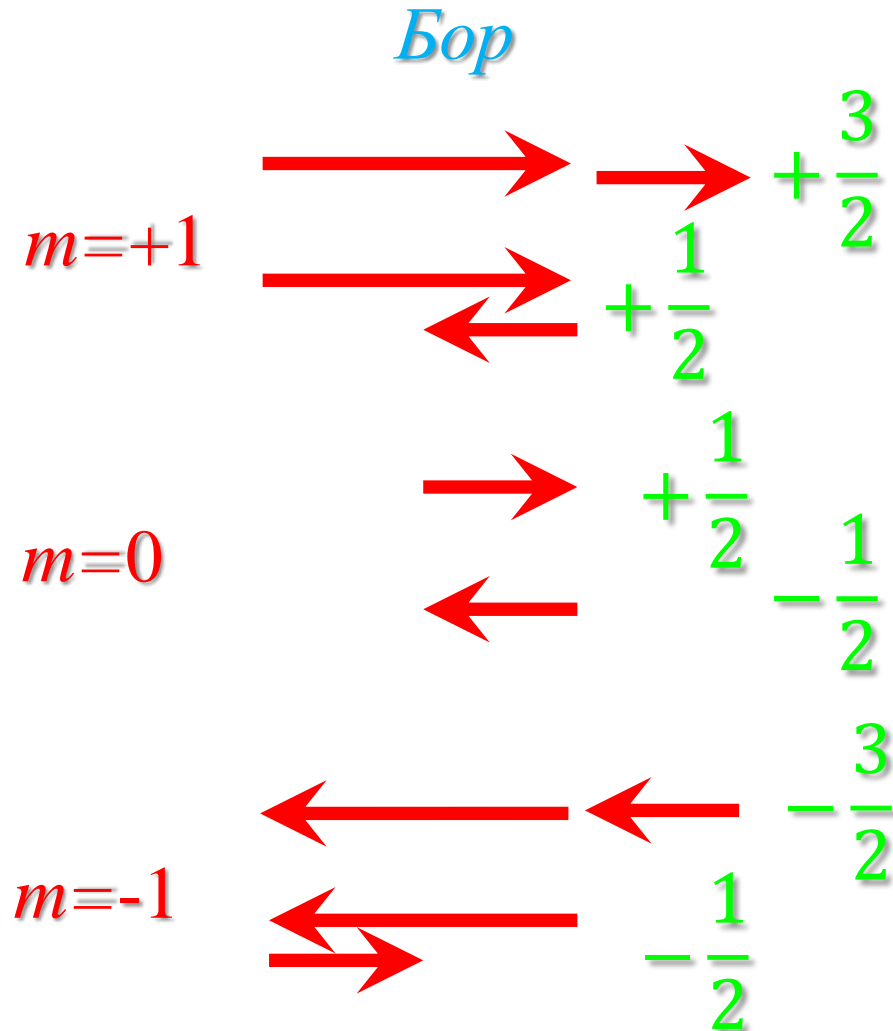
У атома лития магнитный момент должен определяться третьим электроном, поскольку первые два, находящиеся в состоянии $1s$, взаимно компенсируют действие своих спинов. Третий электрон лития находится в состоянии $2s$. Поэтому, так же как и в случае водорода, магнитный момент может определяться лишь спином. Расщепление литиевого пучка на две компоненты подтверждает эти рассуждения. Так же как и у водорода, одна компонента соответствует проекции спина $+1/2$, а другая — проекции спина $-1/2$.

Магнитные моменты атомов

В атоме бериллия четыре электрона, два в состоянии $1s$ и два в состоянии $2s$. Каждая пара электронов имеет противоположные спины, которые, компенсируясь, дают суммарный момент, равный нулю. Поэтому пучок атомов бериллия не расщепляется на компоненты.

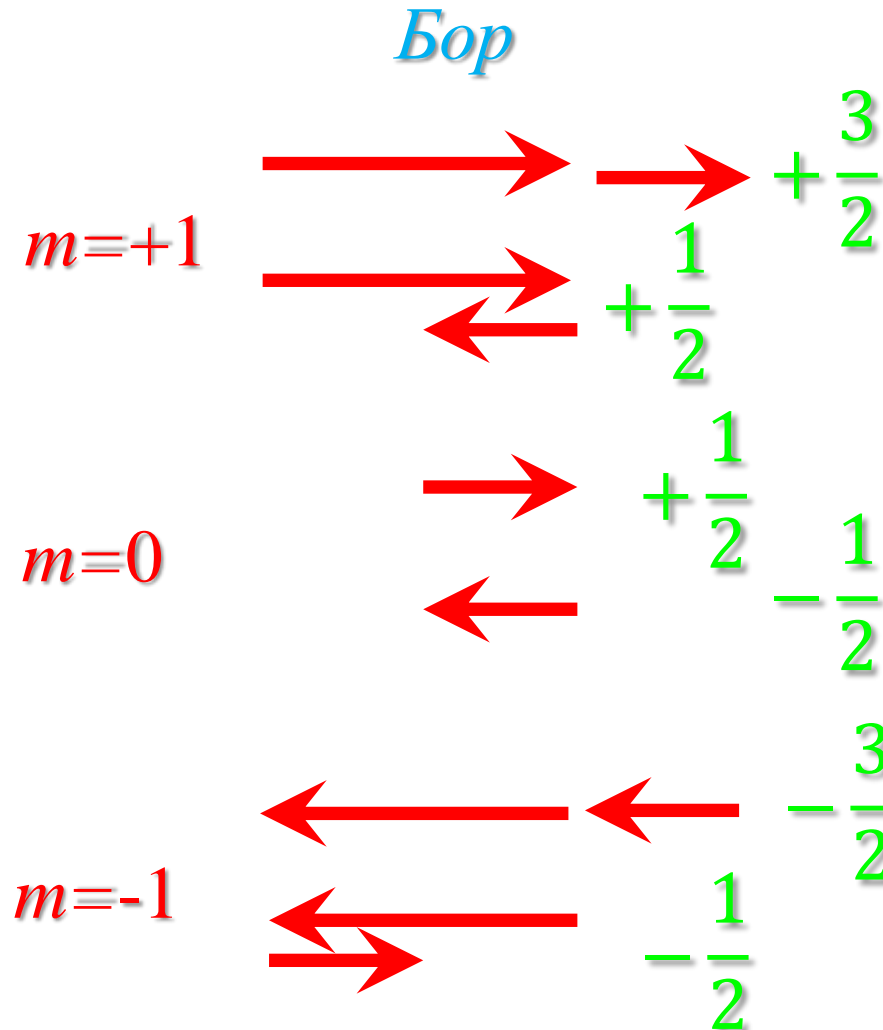
Зато пучок атомов бора расщепляется на четыре компоненты. Откуда же они взялись? Ясно, что магнитный момент создается лишь пятым электроном, который находится в состоянии $2p$; это состояние может быть осуществлено с тремя значениями магнитного квантового числа: $+1, 0, -1$.

Магнитные моменты атомов



Таким образом, орбитальный магнитный момент может иметь три значения, включая нулевое. С этими значениями складывается спиновый магнитный момент. Как они сложатся? На рисунке показаны всевозможные взаимные расположения моментов.

Магнитные моменты атомов



Мы видим, что возможны четыре комбинации с вращательными импульсами $3/2$, $1/2$, $-1/2$ и $-3/2$ (в единицах $\hbar/2\pi$, обычно это указание опускают).

Еще богаче будет расщепление для атомов углерода: семь линий, включая неотклоненную, со значениями вращательного импульса 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3.

Периодический закон Менделеева

В свете данных об электронном строении атомов становятся ясными закономерности периодической системы Менделеева.

Основные правила распределения электронов в атоме по квантовым числам следуют из принципа Паули. Однако, если бы мы руководствовались только этими данными, то приписали бы правильные квантовые числа электронам лишь первых восемнадцати атомов (до аргона). Дело в том, что электроны заполняют атом в порядке следования энергий состояния. В атоме водорода уровни энергии являются вырожденными, энергию определяет лишь одно квантовое число.

Периодический закон Менделеева

В многоэлектронных атомах благодаря взаимодействию вырождение снято и энергия электрона в атоме зависит от всех квантовых чисел. В атоме водорода само собой разумеется, что электроны, находящиеся на уровне, для которого $n = 3$, обладают меньшей энергией, чем те электроны, которые находятся на уровне с $n = 4$. В многоэлектронном атоме при больших значениях побочного квантового числа такое положение дел не обязательно. Поэтому в ряде случаев «естественный» порядок хода квантовых чисел не соответствует порядку заполнения атома электронами.

Периодический закон Менделеева

Электроны внутри атома принято подразделять на слои, т.е. совокупности уровней с разными главными квантовыми числами. Обычно слои обозначают следующими заглавными латинскими буквами (в порядке следования квантовых чисел n):

K, L, M, N, ...

Электронная оболочка атома характеризуется в основном распределением электронов по квантовым числам (по слоям). Это распределение описывают формулами, указывающими (в показателе сверху) количество электронов с тем или иным значением главного (n) и побочного (l) квантовых чисел.

Периодический закон Менделеева

Например:

кремний – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$;

кальций – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

Судить о степени заполнения уровней можно, зная получаемые по формуле $2(2l + 1)$ максимальные числа s, p, d, f, \dots электронов: 2, 6, 10, 14, ...

Вернемся к таблице Менделеева и поинтересуемся тем, в каких ее местах происходят нарушения последовательности распределения электронов по квантовым числам. Первое такое нарушение происходит у калия. Последний электрон поступает не на $3d$ -уровень, а на $4s$.

Периодический закон Менделеева

Следующий по порядку элемент, кальций, также получает электрон на уровень $4s$, а с 21-го элемента, скандия, застраиваются $3d$ -уровни. Уже у хрома (24-й элемент в таблице) возникает новая аномалия. Число электронов теперь иное и порядок распределения квантовых уровней по энергиям изменился. Размещение двух электронов на уровне $4s$ становится энергетически невыгодным и хром получает структуру $3s^2 3p^6 3d^5 4s$.

Таким образом, распределения электронов по квантовым числам, выясненные чисто физическими методами исследования (спектральный анализ, измерение магнитных моментов), помогают понять химические особенности того или иного атома.

Ионизационные потенциалы

Одним из способов изучения электронной структуры атома является измерение энергии ионизации, т.е. энергии, которую нужно затратить для того, чтобы удалить электрон из атома. Так как энергия электрона в атоме отрицательна и отсчитывается от нуля, соответствующего удалению электрона из атома, то энергия ионизации является одновременно не чем иным как энергией уровня, занимаемого электроном в атоме. Принято эту энергию относить к заряду электрона и выражать в вольтах.

Ионизационные потенциалы

Например, говорят: ионизационный потенциал атома водорода равен 13,53 В; это значит, что для освобождения электрона нужна работа, равная работе перемещения электрона между точками с разностью потенциалов 13,53 В.

Если речь идет о многоэлектронном атоме, то можно найти серию ионизационных потенциалов, характеризующих уровни первого, второго, третьего и т.д. электронов, считая от положения наименее связанного электрона. В этом смысле говорят о первом, втором и т.д. ионизационных потенциалах атома данного сорта.

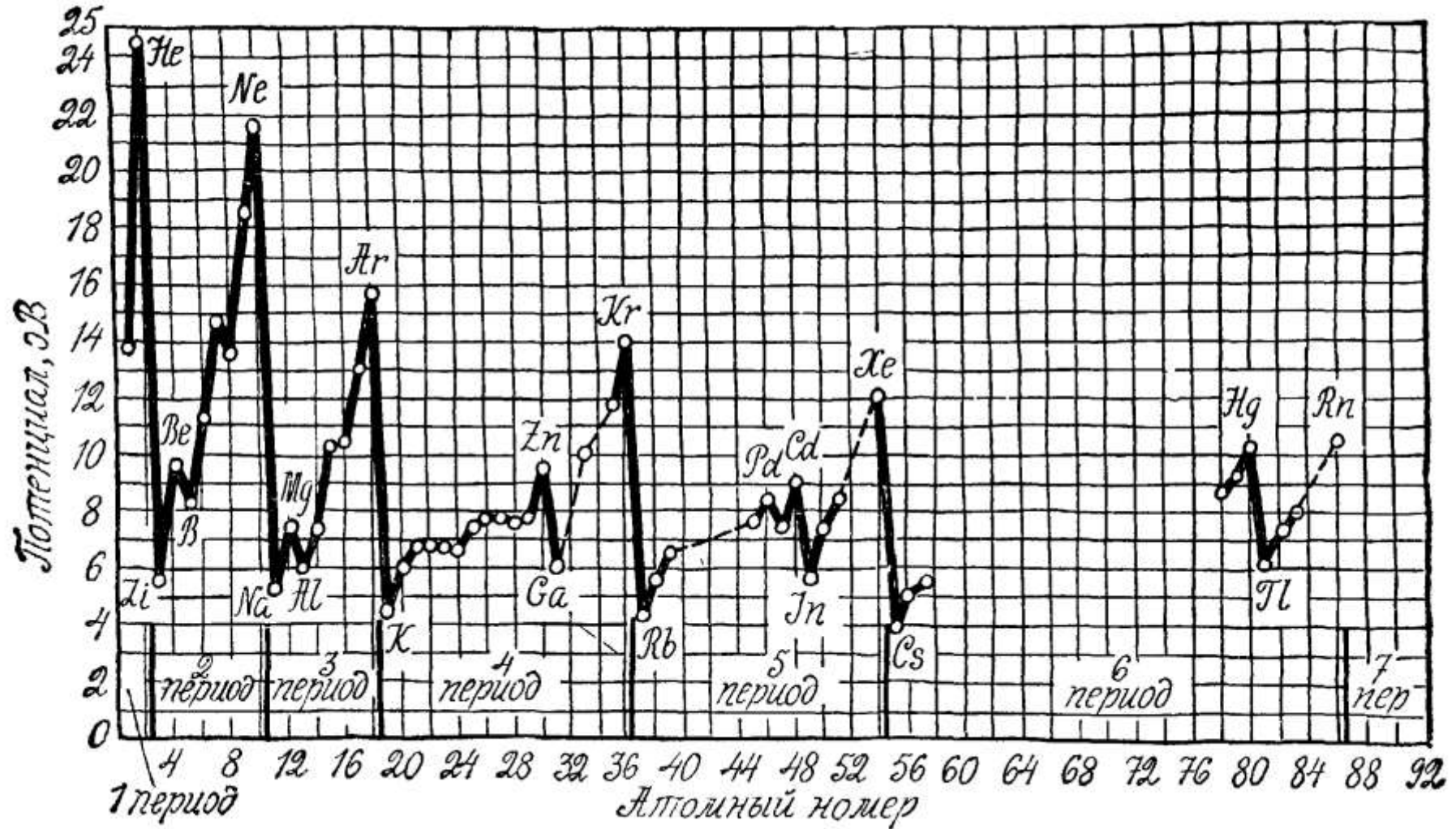
Ионизационные потенциалы

Существует множество методов измерения ионизационных потенциалов. Для измерений помещают газы и пары в электрическое поле. Поток электронов, испускаемых накаливаемой нитью, ионизует газ. Пока энергия первичного электрона недостаточна для вырывания атомного электрона, электрический ток, идущий через газ, не меняется. Как только энергия первичных электронов станет достаточной для вырывания электронов из атомов газа, в пространстве окажется значительное число положительно заряженных ионов и произойдет резкое возрастание электрического тока.

Ионизационные потенциалы

Постепенно повышая напряжение, приложенное к прибору, можно весьма точно отметить момент, при котором начинается это возрастание электрического тока. Критическое значение напряжения и дает непосредственно величину ионизационного потенциала. Значения первых ионизационных потенциалов различных элементов представлены наглядным графиком (на следующем слайде) для большинства химических элементов. Бросается в глаза периодичность этого свойства, вполне совпадающая с химическим периодом.

Ионизационные потенциалы



Ионизационные потенциалы

Труднее всего оторвать электрон у атома гелия, а также у атомов всех других благородных газов.

Именно это обстоятельство и объясняет их химическую инертность. Одновалентные щелочные металлы имеют наименьшие значения потенциала. И это полностью соответствует представлениям химика, знакомого с исключительной реакционной способностью этих веществ.

Значения первого и последующих ионизационных потенциалов связаны с валентностью атомов.

Почему атомы щелочных элементов одновалентны?

Ионизационные потенциалы

Дело в том, что один (внешний) электрон атомов этих веществ связан гораздо слабее, чем остальные электроны. Первые потенциалы атома цезия имеют, например, такие значения: 3, 9; 27; 46 и 62 В. Мы видим, сколь велико различие в энергиях, которые надо затратить на отрыв первого и последующих электронов.

Спектры атомов в оптической области

Возможно наблюдение атомных спектров поглощения и спектров испускания. Однако основное значение имеют лишь последние. Атомные спектры испускания в оптической области можно получить, исследуя при помощи спектрографов излучение, которое создается парами тел, твердых при обычной температуре, или газами.

Чтобы атомы излучали, их надо возбудить, т. е. заставить перейти с более низкого на более высокий энергетический уровень. При возвращении атома на более низкие уровни энергии и возникает спектр испускания. Каждому переходу будет соответствовать одна линия в спектре.

Спектры атомов в оптической области

Возбуждение атомов осуществляется различными путями. Один из способов заключается в использовании газового разряда. Напряжение, приложенное к газоразрядной трубке, ускоряет заряженные частицы, находящиеся в газе. Эти частицы сталкиваются с нейтральными атомами и ударом передают им энергию. Другой способ, применяющийся в спектральном анализе металлов, состоит в создании дуги или искры между двумя электродами, сделанными из изучаемого материала. В искре и дуге развиваются весьма высокие температуры, вещество испаряется в пространстве разряда.

Спектры атомов в оптической области

Возбуждение атомов достигается благодаря соударениям.

Атомный спектр испускания состоит из огромного числа резких линий. Частота излучения, соответствующая каждой линии, подчиняется уравнению

$h\nu_{mn} = E_m - E_n$. Таким образом, измеряя частоты излученного света, мы можем судить о разности энергетических уровней данного атома. Можно довольно уверенно расшифровать спектры атомов, т.е. находить по значениям частот излучения картину энергетических уровней. Данные о спектральных линиях элементов и их энергетических уровнях приводятся в справочниках.

Спектры атомов в оптической области

Не следует думать, что в спектре содержатся линии, соответствующие переходу с любого уровня на любой. Опыт показал (и теория дала этому обоснование), что существуют некоторые правила отбора, или правила запрета. Определенные переходы запрещены и не осуществляются.

Разумеется, нельзя сказать, в какое более низкое по энергии состояние перейдет возбужденный атом и спектральная линия какой именно частоты будет излучена. Но не все переходы равновероятны.

Теория может в принципе подсчитать вероятность перехода с одного уровня на другой.

Спектры атомов в оптической области

Величина этой вероятности определяет в основном интенсивность соответствующей спектральной линии.

На спектры атомов влияют внешние поля. Если излучающее вещество находится в электрическом или магнитном поле, то ряд спектральных линий расщепляется на несколько компонент. Энергия системы, обладающей магнитным моментом M и находящейся во внешнем магнитном поле H , дается выражением $U = -MH$. Состояния с одними и теми же квантовыми числами n и l могут отличаться друг от друга проекцией магнитного момента на направление магнитного поля.

Спектры атомов в оптической области

Поэтому наложение магнитного поля снимает вырождение энергетических уровней, атомные электроны с разными магнитными квантовыми числами будут обладать уже различной энергией. Исследования атомных спектров испускания в оптической области имеют большое практическое значение: на них основан метод спектрального анализа веществ (преимущественно сплавов) — очень чувствительный способ (вплоть до 10^{-10} г) определения химического состава, вытесняющий в ряде случаев химический анализ.

Спектры атомов в оптической области

Оптические частоты возникают обычно при относительно небольшом возбуждении атома, переводящем на более высокий уровень внешние, валентные электроны. Однако даже самый «верхний» электрон может создать спектр большего диапазона. Казалось бы, излучение не имеет границы со стороны малых частот. Действительно, из картины энергетических уровней мы видим, что при больших n уровни сближаются и, следовательно, существуют переходы, приводящие к сколь угодно малым частотам, а значит, к длинным волнам.

Спектры атомов в оптической области

Однако опыт показывает, что спектры, создаваемые внешними электронами, хотя и существенно заходят в область инфракрасного спектра, но все же не дают линий с очень большой длиной волны. Это значит, что вероятность перехода атома на какой-нибудь, скажем 21-й, уровень энергии невелика, а вероятность перехода с 21-го на 20-й (в этом случае был бы излучен фотон с малой частотой) совсем ничтожна.

Что же касается наибольших частот (наиболее коротких волн), то они ограничены ионизационным потенциалом.

Спектры атомов в оптической области

Если речь идет о «верхнем» электроде, то наибольшим является потенциал гелия, а наименьшим — цезия, а именно, 24 В и 4В. Это соответствует частотам излучения $6 \cdot 10^{15}$ Гц ($\lambda = 500 \text{ \AA}$) и 10^{15} Гц ($\lambda = 3000 \text{ \AA}$). Таким образом, только один верхний электрон может нас продвинуть в область очень коротких ультрафиолетовых волн.

Вполне понятно, что при больших возбуждениях подниматься на верхние уровни уже будут способны электроны, лежащие в глубине атома.

В состав характеристического спектра начнут входить рентгеновские лучи.

Атомные рентгеновские спектры

В многоэлектронных атомах ионизационные потенциалы нижних уровней достигают больших величин. Возбуждение таких атомов может поэтому привести к излучению рентгеновских лучей (длины волн порядка $0,1—10 \text{ \AA}$). Чтобы вызвать рентгеновское излучение, надо сообщить атому энергию порядка 10^4 эВ . Такого эффекта можно достичь в газоразрядных трубках, на которые наложено напряжение в десятки и сотни тысяч вольт.

Можно оценить значение температуры, при которой атом начнет излучать рентгеновские частоты благодаря тепловым соударениям с другими атомами.

Атомные рентгеновские спектры

Чтобы средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы, имела порядок 10^4 эВ, нужны температуры порядка 10^8 К. Столь высокие температуры осуществляются при атомных взрывах, на Солнце и в звездах.

Практическим способом получения рентгеновских лучей является бомбардировка твердых тел (антикатада рентгеновской трубки) потоком электронов. Электрон, попадающий на антикатод, резко тормозится, и это дает сплошной спектр рентгеновских лучей.

Атомные рентгеновские спектры

Энергия электронов, выросшая за счет ускорения в электрическом поле до величины E_1 , в результате торможения уменьшается до значения E_2 . Разность энергий $E_1 - E_2 = h\nu$ и выделяется в виде излучения. Величина E_2 может принимать любые значения, от E_1 до нуля, так что частоты возникающих лучей лежат в границах от $\nu = E_1/h$ до нуля. Не перешедшая в излучение энергия электронов переходит в тепло (в энергию рентгеновских лучей переходит всего лишь примерно сотая доля энергии электронного пучка).

Атомные рентгеновские спектры

Из сказанного ясно, что сплошной спектр рентгеновских лучей имеет коротковолновую границу

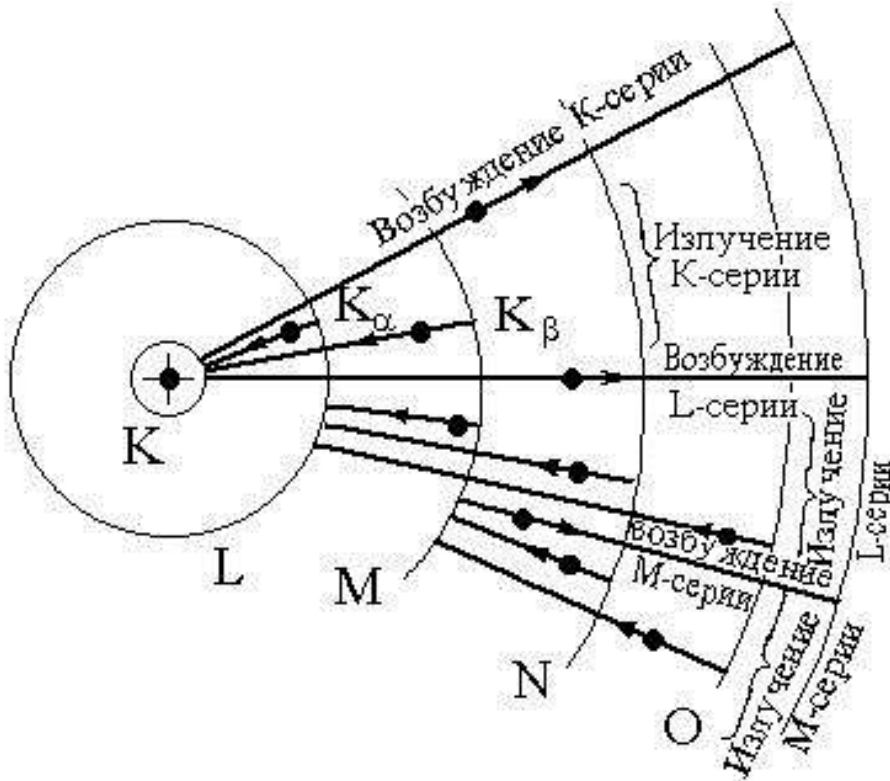
$$\lambda_{min} = \frac{c}{\nu_{max}} = \frac{hc}{eV} .$$

Подставляя значения констант, получим

$$\lambda_{min} = \frac{12,3}{V} ,$$

здесь λ выражено в ангстремах, а V — в киловольтах. Начинаясь при строго определенной длине волны, сплошной спектр рентгеновских лучей возрастает по интенсивности с увеличением длины волны, достигает максимума через несколько десятых ангстрема от коротковолновой границы, а затем медленно спадает.

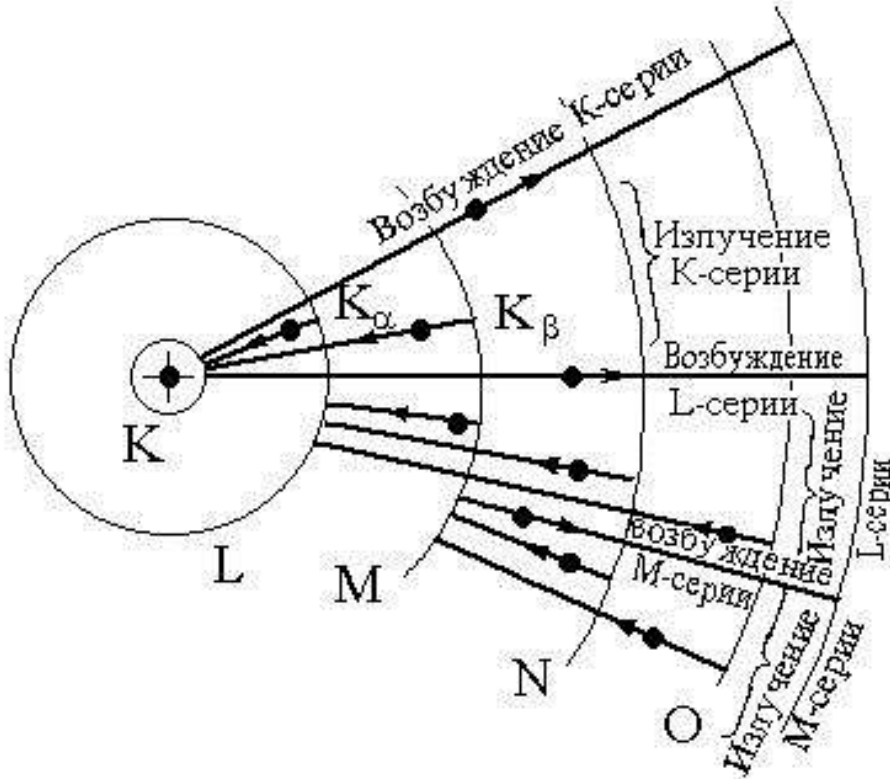
Атомные рентгеновские спектры



На сплошной спектр накладываются резкие линии, характерные для каждого сорта атомов. Рентгеновский характеристический спектр возникает благодаря тому, что часть электронов, падающих на

антикатод, проникает внутрь атомов и выбивает из них внутренние электроны, т.е. электроны, находящиеся в **K-**, **L-** и т.д. слоях.

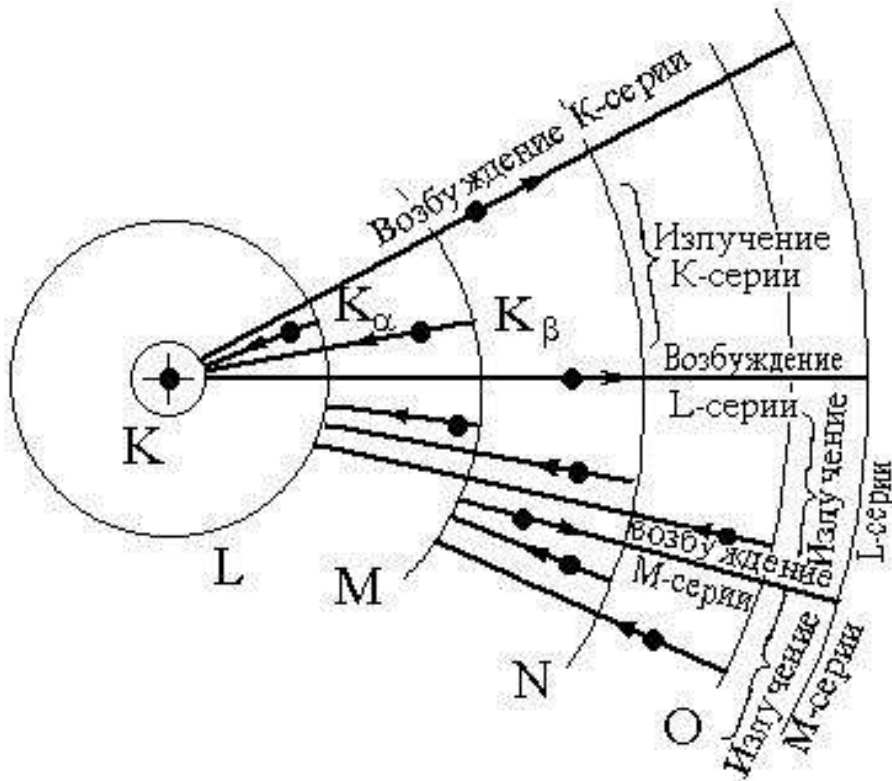
Атомные рентгеновские спектры



Рентгеновский квант возникает при переходе одного из верхних электронов на освобожденное нижнее место. Совокупность спектральных линий, возникших благодаря переходам электронов на K -уровни,

называют K -серией, на L -уровни — L -серией, и т.д.

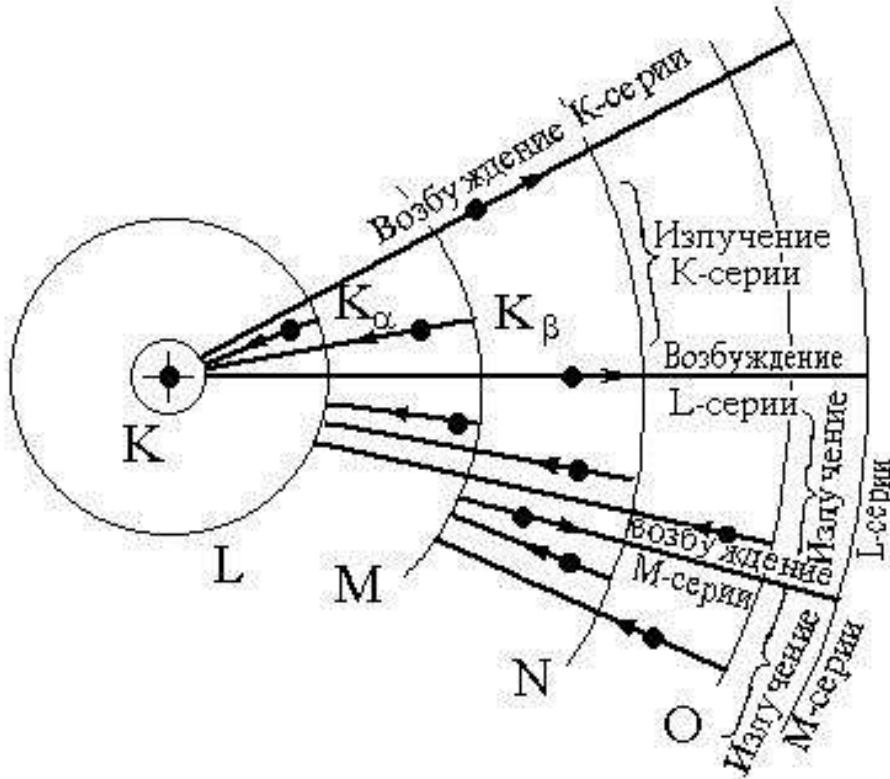
Атомные рентгеновские спектры



Если повышать напряжение на рентгеновской трубке, то серии будут возникать последовательно, поскольку по мере роста энергии электронов, падающих на антикатод, будут последовательно

освобождаться для переходов все более и более низкие энергетические уровни. Последней возникнет *K*-серия.

Атомные рентгеновские спектры



Общая схема рентгеновских электронных переходов показана на рисунке. Жирными точками отмечены исходные уровни. На схеме помечены наиболее интенсивные линии. Однако некоторые переходы

отсутствуют ввиду правил запрета. Например, переходы с одинаковым значением побочного квантового числа.

Атомные рентгеновские спектры

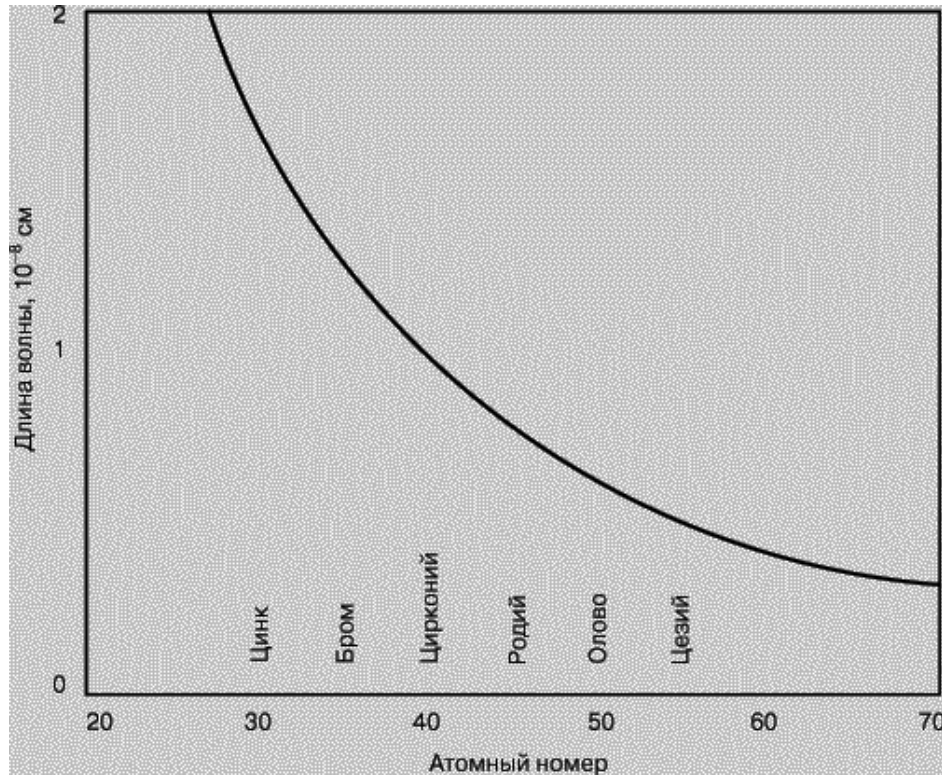


Рисунок показывает систематический сдвиг характеристического спектра в коротковолновую область с увеличением атомного номера элемента, дающего этот спектр. Это — закон, открытый *Мозли*.

Физическое основание закона — последовательное увеличение силы взаимодействия электрона с ядром при возрастании заряда ядра.