

ЛЕКЦИЯ №22

СОВРЕМЕННАЯ ФИЗИКА АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Атом водорода в квантовой механике

Решение задачи об энергетических уровнях электрона для атома водорода (а также водородоподобных систем: иона гелия He^+ , двукратно ионизованного лития Li^{++} и др.) сводится к задаче о движении электрона в кулоновском поле ядра.

Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром, обладающим зарядом Ze (для атома водорода $Z = 1$),

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (22.1)$$

где r — расстояние между электроном и ядром. Графически функция $U(r)$ изображена жирной кривой на рис. 22.1. $U(r)$ с уменьшением r (при приближении электрона к ядру) неограниченно убывает.

Состояние электрона в атоме водорода описывается волновой функцией ψ , удовлетворяющей стационарному уравнению Шредингера, учитывающему значение (22.1):

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \cdot \psi = 0, \quad (22.2)$$

где m — масса электрона, E — полная энергия электрона в атоме. Так как поле, в котором движется электрон, является центрально-симметричным, то для решения уравнения (22.2) обычно используют сферическую систему координат: r, θ, φ . Не вдаваясь в математическое решение этой задачи, ограничимся рассмотрением важнейших результатов, которые из него следуют, пояснив их физический смысл.

1. Энергия. В теории дифференциальных уравнений доказывается, что уравнения типа (22.2) имеют решения, удовлетворяющие требованиям однозначности, конечности и непрерывности волновой функции ψ только при собственных значениях энергии

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z^2 m e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (22.3)$$

т.е. для дискретного набора отрицательных значений энергии.

Таким образом, как и в случае «потенциальной ямы» с бесконечно высокими «стенками» и гармонического осциллятора, решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к появлению дискретных энергетических уровней. Возможные

значения E_1, E_2, E_3, \dots показаны на рис. 22.1 в виде горизонтальных прямых. Самый нижний уровень E_1 , отвечающий минимальной возможной энергии, - **основной**, все остальные ($E_n > E_1, n = 2, 3, \dots$) - **возбужденные**. При $E < 0$ движение электрона является **связанным** — он находится внутри гиперболической «потенциальной ямы». Из рисунка следует, что по мере роста главного квантового числа n энергетические уровни располагаются теснее и при $n = \infty E_\infty = 0$. При $E > 0$ движение электрона является **свободным**; область непрерывного спектра $E > 0$ (заштрихована на рис. 22.1) соответствует **ионизированному атому**. Энергия ионизации атома водорода равна

$$E_i = -E_1 = \frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} = 13,55 \text{ эВ.}$$

Выражение (22.3) совпадает с формулой, полученной Бором для энергии атома водорода. Однако если Бору пришлось вводить дополнительные гипотезы (постулаты), то в квантовой механике дискретные значения энергии, являясь следствием самой теории, вытекают непосредственно из решения уравнения Шредингера.

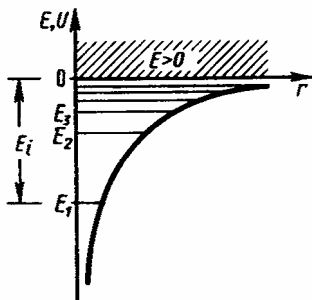


Рис.22.1. Энергетические уровни атома водорода.

2. Квантовые числа. В квантовой механике доказывается, что уравнению Шредингера (22.2) удовлетворяют собственные функции $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ определяемые тремя квантовыми числами: главным n , орбитальным l и

магнитным m_l .

Главное квантовое число n , согласно (22.3), определяет энергетические уровни электрона в атоме и может принимать любые целочисленные значения начиная с единицы:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Из решения уравнения Шредингера вытекает, что **момент импульса** (механический орбитальный момент) **электрона квантуется**, т. е. не может быть произвольным, а принимает дискретные значения, определяемые формулой

$$L_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad (22.4)$$

где l — орбитальное квантовое число, которое при заданном n принимает значения

$$l = 0, 1, \dots, (n-1), \quad (22.5)$$

т. е. всего n значений, и определяет **момент импульса электрона** в атоме.

Из решения уравнений Шредингера следует также, что вектор L_l момента импульса электрона может иметь лишь такие ориентации в пространстве, при которых его проекция L_{lz} на направление z внешнего магнитного поля принимает квантованные значения, кратные \hbar :

$$L_{lz} = \hbar m_l, \quad (22.6)$$

где m_l - **магнитное квантовое число**, которое при заданном l может принимать значения

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \quad (22.7)$$

т. е. всего $2l + 1$ значений. Таким образом, **магнитное квантовое число m_l** определяет **проекцию момента импульса электрона на заданное направление**, причем вектор момента импульса электрона в атоме может иметь в пространстве $2l + 1$ ориентаций.

Наличие квантового числа m_l должно привести в магнитном поле к расщеплению уровня с главным квантовым числом n на $2l + 1$ подуровней. Соответственно в спектре атома должно наблюдаться расщепление спектральных линий. Действительно, расщепление энергетических уровней и магнитном поле было обнаружено в 1896 г. голландским физиком П. Зееманом (1865—1945) и получило название **эффекта Зеемана**. Расщепление уровней энергии во внешнем электрическом поле, тоже доказанное экспериментально, называется **эффектом Штарка**.

Хотя энергия электрона (22.3) и зависит только от главного квантового числа n , но каждому собственному значению E_n (кроме E_1) соответствует несколько собственных функций ψ_{nlm} отличающихся значениями l и m_l . Следовательно, атом водорода может иметь одно и то же значение энергии, находясь в нескольких различных состояниях. Так как при данном n орбитальное квантовое число l может изменяться от 0 до $n - 1$ (см. (22.5)), а каждому значению l соответствует $2l + 1$ различных значений m (22.7), то число различных состояний, соответствующих данному n , равно

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (22.8)$$

Квантовые числа и их значения являются следствием решений уравнений Шредингера и условий однозначности, непрерывности и конечности, налагаемых на волновую функцию ψ . Кроме того, так как при движении электрона в атоме существенны волновые свойства электрона, то квантовая механика вообще отказывается от классического представления об электронных орбитах. Согласно квантовой механике, каждому энергетическому состоянию соответствует волновая

функция, квадрат модуля которой определяет вероятность обнаружения электрона в единице объема.

Вероятность обнаружения электрона в различных частях атома различна. Электрон при своем движении как бы «размазан» по всему объему, образуя электронное облако, плотность (густота) которого характеризует вероятность нахождения электрона в различных точках объема атома. *Квантовые числа n и l характеризуют размер и форму электронного облака, а квантовое число m_l характеризует ориентацию электронного облака в пространстве.*

В атомной физике, по аналогии со спектроскопией, состояние электрона, характеризующееся квантовыми числами $l = 0$, называют s-состоянием (электрон в этом состоянии называют s-электроном), $l = 1$ - p-состоянием, $l = 2$ - d-состоянием, $l = 3$ - f-состоянием и т. д. Значение главного квантового числа указывается перед условным обозначением орбитального квантового числа. Например, электроны в состояниях с $n=2$ и $l = 0$ и 1 обозначаются соответственно символами $2s$ и $2p$.

3. Спектр. Квантовые числа n , l и m_l позволяют более полно описать спектр испускания (поглощения) атома водорода, полученный в теории Бора (см. рис. 40.2).

В квантовой механике вводятся **правила отбора**, ограничивающие число возможных переходов электронов в атоме, связанных с испусканием и поглощением света. Теоретически доказано и экспериментально подтверждено, что для дипольного излучения электрона, движущегося в центрально-симметричном поле ядра, могут осуществляться только такие переходы, для которых: 1) изменение орбитального квантового числа Δl удовлетворяет условию

$$\Delta l = \pm 1; \quad (22.9)$$

2) изменение магнитного квантового числа m_l удовлетворяет условию

$$\Delta m_l = 0, \pm 1.$$

В оптических спектрах указанные правила отбора в основном выполняются. Однако в принципе могут наблюдаться и слабые «запрещенные» линии, например возникающие при переходах с $\Delta l = 2$. Появление этих линий объясняется тем, что строгая теория, запрещая дипольные переходы, разрешает переходы, соответствующие излучению более сложных систем зарядов, например квадрупольей. Вероятность же квадрупольных переходов (переходы с $\Delta l = 2$) во много раз меньше вероятности дипольных переходов, поэтому «запрещенные» линии и являются слабыми.

Учитывая число возможных состояний, соответствующих данному n , и правило отбора (22.9), рассмотрим спектральные линии атома водорода (рис. 22.2): серии Лаймана соответствуют переходы

$$np \rightarrow 1s \quad (n=2,3,\dots);$$

серии Бальмера —

$$np \rightarrow 2s, \quad ns \rightarrow 2p, \quad nd \rightarrow 2p \quad (n=3,4,\dots)$$

и т. д.

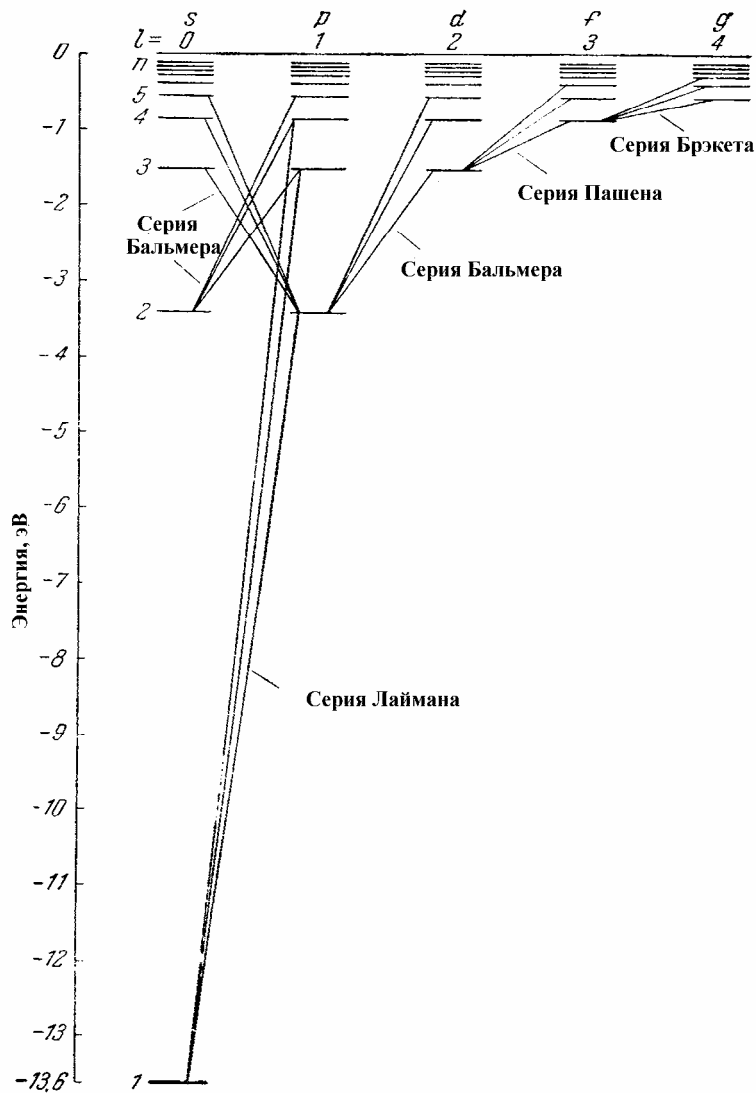


Рис. 22.2. Спектр атома водорода.

Переход, электрона из основного состояния в возбужденное обусловлен увеличением энергии атома и может происходить только при сообщении атому энергии извне, например, за счет поглощения атомом фотона. Так как поглощающий атом находится обычно в основном состоянии, то спектр атома водорода должен состоять из

линий, соответствующих переходам $1s \rightarrow np$ ($n = 2, 3, \dots$), что находится в полном согласии с опытом.

1s-Состояние электрона в атоме водорода

1s-Состояние электрона в атоме водорода является сферически-симметричным, т.е. не зависит от углов θ и φ . Волновая функция ψ электрона в этом состоянии определяется только расстоянием r электрона от ядра, т. е. $\psi = \psi_{100}(r)$, где цифры в индексе соответственно указывают, что $n = 1$, $l = 0$ и $m_l = 0$. Уравнению Шредингера для 1s-состояния электрона в атоме водорода удовлетворяет функция вида

$$\psi = C \cdot e^{-\frac{r}{a}}, \quad (22.10)$$

где, как можно показать, $a = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{me^2}$ — величина, совпадающая с первым боровским радиусом a для атома водорода, C — некоторая постоянная, определяемая из условия нормировки вероятностей.

Благодаря сферической симметрии ψ -функции вероятность обнаружения электрона на расстоянии r одинакова по всем направлениям. Поэтому элемент объема dV , отвечающий одинаковой плотности вероятности, обычно представляют в виде объема сферического слоя радиусом r и толщиной dr : $dV = 4\pi r^2 dr$. Тогда, согласно условию нормировки вероятностей с учетом (22.10),

$$1 = \int_0^{\infty} |\psi|^2 dV = \int_0^{\infty} C^2 e^{-\frac{2r}{a}} 4\pi r^2 dr.$$

После интегрирования получим

$$C = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}. \quad (22.11)$$

Подставив выражение (22.11) в формулу (22.10), определим нормированную волновую функцию, отвечающую 1s-состоянию электрона в атоме водорода:

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \cdot e^{-\frac{r}{a}}. \quad (22.12)$$

Вероятность обнаружить электрон в элементе объема равна

$$Dw = |\psi|^2 dV = \psi^2 4\pi r^2 dr.$$

Подставив в эту формулу волновую функцию (22.12), получим

$$dw = \frac{1}{\pi a^3} e^{-\frac{2r}{a}} 4\pi r^2 dr.$$

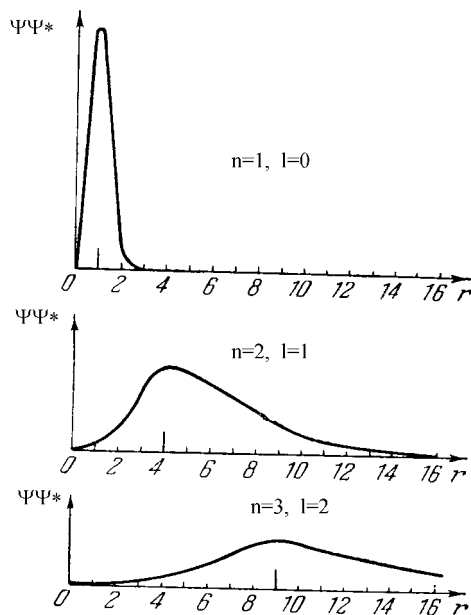


Рис. 22.3. Графические решения уравнения Шредингера о наиболее вероятных расстояниях электрона до ядра атома водорода.

Вычислим те расстояния r_{\max} от ядра, на которых электрон может быть обнаружен с наибольшей вероятностью. Исследуя выражение dw/dr на максимум, получим, что $r_{\max} = a$. Следовательно, электрон может быть обнаружен с наибольшей вероятностью на расстояниях, равных боровскому радиусу, т. е. имеется равная

и наибольшая вероятность обнаружения электрона во всех точках, расположенных на сферах радиуса a с центром в ядре атома. Казалось бы, квантово-механический расчет дает полное согласие с теорией Бора. Однако, согласно квантовой механике, плотность вероятности лишь при $r=a$ достигает максимума, оставаясь отличной от нуля во всем пространстве.

На рис. 22.3 приведены плотности вероятности для случаев: 1) $n = 1, l = 0$; 2) $n = 2, l = 1$ и 3) $n = 3, l = 2$. За единицу масштаба для оси r принят радиус первой боровской орбиты a . На графиках отмечены радиусы соответствующих боровских орбит. Как видно из рисунка, эти радиусы совпадают с наиболее вероятными расстояниями электрона от ядра. Отметим, что ненулевой является и вероятность обнаружения электрона в точках пространства, отличающихся радиусом от боровских орбит. Но квантовая механика свидетельствует: в основном состоянии атома водорода наиболее вероятным расстоянием от электрона до ядра является расстояние, равное боровскому радиусу. В этом заключается квантово-механический смысл боровского радиуса.

Спин электрона. Спиновое квантовое число

О. Штерн и В. Герлах, проводя прямые измерения магнитных моментов, обнаружили в 1922 г., что узкий пучок атомов водорода, заведомо находящихся в s -состоянии, в неоднородном магнитном поле расщепляется на два пучка. В этом состоянии момент импульса электрона равен нулю. Магнитный момент атома,

связанный с орбитальным движением электрона, пропорционален механическому моменту, поэтому он равен нулю и магнитное поле не должно оказывать влияния на движение атомов водорода в основном состоянии, т. е. расщепления быть не должно. Однако в дальнейшем при применении спектральных приборов с большой разрешающей способностью было доказано, что спектральные линии атома водорода обнаруживают тонкую структуру (являются дублетами) *даже* в отсутствие магнитного поля.

Для объяснения тонкой структуры спектральных линий, а также ряда других трудностей в атомной физике американские физики Д. Уленбек (1900—1974) и С. Гаудсмит (1902—1979) предположили, что электрон обладает **собственным неуничтожимым механическим моментом импульса**, не связанным с движением электрона в пространстве, - **спином**.

Спин электрона (и всех других микрочастиц) — квантовая величина, у нее нет классического аналога; это внутреннее неотъемлемое свойство электрона, подобное его заряду и массе.

Если электрону приписывается собственный механический момент импульса (спин) L_s , то ему соответствует собственный магнитный момент \mathbf{p}_{ms} . Согласно общим выводам квантовой механики, *спин квантуется по закону*

$$L_s = \hbar\sqrt{s(s+1)},$$

где s — **спиновое квантовое число**.

По аналогии с орбитальным моментом импульса, проекция L_{sz} спина квантуется так, что вектор \mathbf{L}_s может принимать $2s+1$ ориентации. Так как в опытах Штерна и Герлаха наблюдались только две ориентации, то $2s + 1 = 2$, откуда $s = \frac{1}{2}$. Проекция спина на направление внешнего магнитного поля, являясь квантованной величиной, определяется выражением, аналогичным (22.6):

$$L_{sz} = \hbar m_s,$$

где m_s — **магнитное спиновое квантовое число**; оно может иметь только два значения: $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Таким образом, опытные данные привели к необходимости характеризовать электроны (и микрочастицы вообще) добавочной внутренней степенью свободы. Поэтому для полного описания состояния электрона в атоме необходимо наряду с главным, орбитальным и магнитным квантовыми числами задавать еще магнитное спиновое квантовое число.

Принцип неразличимости тождественных частиц. Фермионы и бозоны

Если перейти от рассмотрения движения одной микрочастицы (одного электрона) к многоэлектронным системам, то проявляются особые свойства, не имеющие аналога в классической физике. Пусть квантово-механическая система состоит из одинаковых частиц, например электронов. Все электроны имеют одинаковые физические свойства - массу, электрический заряд, спин и другие внутренние характеристики (например, квантовые числа). Такие частицы называют **тождественными**.

Необычные свойства системы одинаковых тождественных частиц проявляются в *фундаментальном* принципе квантовой механики — **принципе неразличимости тождественных частиц**, согласно которому невозможно экспериментально различить тождественные частицы.

В классической механике даже одинаковые частицы можно различить по положению в пространстве и импульсам. Если частицы в какой-то момент времени пронумеровать, то в следующие моменты времени можно проследить за траекторией любой из них. Классические частицы, таким образом, обладают индивидуальностью, поэтому классическая механика систем из одинаковых частиц принципиально не отличается от классической механики систем из различных частиц.

В квантовой механике положение иное. Из соотношения неопределенностей вытекает, что для микрочастиц вообще неприменимо понятие траектории; состояние микрочастицы описывается волновой функцией, позволяющей вычислять лишь вероятность ($|\psi|^2$) нахождения микрочастицы в окрестностях той или иной точки пространства. Если же волновые функции двух тождественных частиц в пространстве перекрываются, то разговор о том, какая частица находится в данной области, вообще лишен смысла: можно лишь говорить о вероятности нахождения в данной области одной из тождественных частиц. Таким образом, в квантовой механике тождественные частицы полностью теряют свою индивидуальность и становятся неразличимыми. Следует подчеркнуть, что принцип неразличимости тождественных частиц не является просто следствием вероятностной интерпретации волновой функции, а вводится в квантовую механику как новый принцип, который, как уже указывалось, является фундаментальным.

Принимая во внимание физический смысл величины $|\psi|^2$, принцип неразличимости тождественных частиц можно записать в виде

$$|\psi(x_1, x_2)|^2 = |\psi(x_2, x_1)|^2, \quad (22.13)$$

где x_1 и x_2 — соответственно совокупность пространственных и спиновых координат первой и второй частиц. Из выражения (22.13) вытекает, что возможны два случая:

$$\psi(x_1, x_2) = \pm \psi(x_2, x_1),$$

т. е. принцип неразличимости тождественных частиц ведет к определенному свойству симметрии волновой функции. Если при перемене частиц местами волновая функция не меняет знака, то она называется **симметричной**, если меняет - **антисимметричной**. Изменение знака волновой функции не означает изменения состояния, так как физический смысл имеет лишь квадрат модуля волновой функции. В квантовой механике доказывается, что характер симметрии волновой функции не меняется со временем. Это же является доказательством того, что свойство симметрии или антисимметрии — признак данного типа микрочастиц.

Установлено, что симметрия или антисимметрия волновых функций определяется спином частиц. В зависимости от характера симметрий все элементарные частицы и построенные из них системы (атомы, молекулы) делятся на два класса. Частицы с полуцелым спином (например, электроны, протоны, нейтроны) описываются антисимметричными волновыми функциями и подчиняются статистике Ферми-Дирака; эти частицы называются **фермионами**. Частицы с нулевым или целочисленным спином (например, π -мезоны, фотоны) описываются симметричными волновыми функциями и подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна; эти частицы называются **бозонами**. Сложные частицы (например, атомные ядра), составленные из нечетного числа фермионов, являются фермионами (суммарный спин - полуцелый), а из четного — бозонами (суммарный спин целый).

Зависимость характера симметрии волновых функций системы тождественных частиц от спина частиц теоретически обоснована швейцарским физиком В. Паули (1900—1958), что явилось еще одним доказательством того, что спин является фундаментальной характеристикой микрочастиц.

Принцип Паули. Распределение электронов в атоме по состояниям

Если тождественные частицы имеют одинаковые квантовые числа, то их волновая функция симметрична относительно перестановки частиц. Отсюда следует, что два одинаковых фермиона, входящих в одну систему, не могут находиться в

одинаковых состояниях, так как для фермионов волновая функция должна быть антисимметричной. Обобщая опытные данные, В. Паули сформулировал принцип, согласно которому системы фермионов встречаются в природе только в состояниях, описываемых антисимметричными волновыми функциями (квантово-механическая формулировка **принципа Паули**).

Из этого положения вытекает более простая формулировка принципа Паули, которая и была введена им в квантовую теорию (1925) еще до построения квантовой механики: в системе одинаковых фермионов любые два из них не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии. Отметим, что число однотипных бозонов, находящихся в одном и том же состоянии, не лимитируется (фермионы – «индивидуалисты», бозоны – «коллективисты»).

Напомним, что состояние электрона в атоме однозначно определяется набором четырех квантовых чисел:

главного n ($n = 1, 2, 3, \dots$),

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

магнитного m_l ($m_l = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$),

магнитного спинового m_s , ($m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$).

Распределение электронов в атоме подчиняется принципу Паули, который может быть использован в его простейшей формулировке: в одном и том же атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел n , l , m_l и m_s . Таким образом, принцип Паули утверждает, что два электрона, связанные в одном и том же атоме, различаются значениями, по крайней мере, одного квантового числа.

Согласно формуле (22.8), данному n соответствует n^2 различных состояний, отличающихся значениями l и m_l . Квантовое число m_s , может принимать лишь два значения ($\pm\frac{1}{2}$). Поэтому максимальное число электронов, находящихся в состояниях, определяемых данным главным квантовым числом, равно

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

Совокупность электронов в многоэлектронном атоме, имеющих одно и то же главное квантовое число n , называют **электронной оболочкой**. В каждой из оболочек электроны распределяются по **подоболочкам**, соответствующим данному. Поскольку орбитальное квантовое число принимает значения от 0 до $n - 1$, число подоболочек равно порядковому номеру n оболочки. Количество электронов в подоболочке опреде-

ляется магнитным и магнитным спиновым квантовыми числами: максимальное число электронов в подоболочке с данным l равно $2(2l + 1)$. Обозначения оболочек, а также распределение электронов по оболочкам и подоболочкам представлены в табл. 22.1.

Таблица 22.1.

Главное квантовое число n	1		2			3			4			5			
Символ оболочки	K		L			M			N			O			
Максимальное число электронов в оболочке	2		8			18			32			50			
Орбитальное квантовое число l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4
Символ подоболочки	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g
Максимальное число электронов в подоболочке	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18

Периодическая система элементов Менделеева

Принцип Паули, лежащий в основе систематики заполнения электронных состояний в атомах, позволяет объяснить Периодическую систему элементов Д. И. Менделеева (1869) — *фундаментального закона* природы, являющегося основой современной химии, атомной и ядерной физики.

Д. И. Менделеев ввел понятие порядкового номера Z химического элемента, равного числу протонов в ядре и соответственно общему числу электронов в электронной оболочке атома. Расположив химические элементы по мере возрастания порядковых номеров, он получил периодичность в изменении химических свойств элементов. Однако для известных в то время 64 химических элементов некоторые клетки таблицы оказались незаполненными, так как соответствующие им элементы (например, Ga, Se, Ge) тогда еще не были известны. Д.И. Менделеев, таким образом, не только правильно расположил известные элементы, но и предсказал существование новых, еще не открытых элементов и их основные свойства. Кроме того, Д. И. Менделееву удалось уточнить атомные веса некоторых элементов. Например, атомные веса Be и U, вычисленные на основе таблицы Менделеева, оказались правильными, а полученные ранее экспериментально — ошибочными.

Так как химические и некоторые физические свойства элементов объясняются внешними (валентными) электронами в атомах, то периодичность свойств химических

элементов должна быть связана с определенной периодичностью в расположении электронов в атомах. Поэтому для объяснения таблицы будем считать, что каждый последующий элемент образован из предыдущего прибавлением к ядру одного протона и соответственно прибавлением одного электрона в электронной оболочке атома. Взаимодействием электронов пренебрегаем, внося, где это необходимо, соответствующие поправки. Рассмотрим атомы химических элементов, находящиеся в основном состоянии.

Единственный электрон атома водорода находится в состоянии $1s$, характеризуемом квантовыми числами $n=1$, $l=0$, $m_l=0$ и $m_s = \pm 1/2$ (ориентация его спина произвольна). Оба электрона атома He находятся в состоянии $1s$, но с антипараллельной ориентацией спина. Электронная конфигурация для атома He записывается как $1s^2$ (два $1s$ -электрона). На атоме He заканчивается заполнение K-оболочки, что соответствует завершению I периода Периодической системы элементов Менделеева (табл.22.2).

Таблица 22.2.

Период	Z	Элемент	K			L			M			N							
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f							
I	1	H	1																
	2	He	2																
II	3	Li	2	1															
	4	Be	2	2															
	5	B	2	2	1														
	6	C	2	2	2														
	7	N	2	2	3														
	8	O	2	2	4														
	9	F	2	2	5														
	10	Ne	2	2	6														
III	11	Na	2	2	6	1													
	12	Mg	2	2	6	2													
	13	Al	2	2	6	2	1												
	14	Si	2	2	6	2	2												
	15	P	2	2	6	2	3												
	16	S	2	2	6	2	4												
	17	Cl	2	2	6	2	5												
	18	Ar	2	2	6	2	6												
IV	19	K	2	2	6	2	6	—	1										
	20	Ca	2	2	6	2	6	—	2										
	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2										
	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2										
	23	V	2	2	6	2	6	3	2										
	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1										
	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2										
	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2										
	27	Co	2	2	6	2	6	7	2										
	28	Ni	2	2	6	2	6	8	2										
	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1										
	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2										
	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1									
	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2									
	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3									
	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4									
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										

Третий электрон атома Li ($Z=3$), согласно принципу Паули, уже не может разместиться в целиком заполненной K-оболочке и занимает наименьшее энергетическое состояние с $n=2$ (L-оболочка), т. е. $2s$ -состояние. Электронная конфигурация для атома Li: $1s^2 2s$. Атомом Li начинается II период Периодической системы элементов. Четвертым электроном Be ($Z=4$) заканчивается заполнение подоболочки $2s$. У следующих шести элементов от B ($Z=5$) до Ne ($Z=10$) идет заполнение подоболочки $2p$ (табл.

22.2). Период Периодической системы заканчивается неоном — инертным газом, для которого подоболочка $2p$ целиком заполнена.

Одиннадцатый электрон Na ($Z=11$) размещается в M-оболочке ($n=3$), занимая наименьшее состояние $3s$. Электронная конфигурация имеет вид $1s^1 2s^2 2p^6 3s$. $3s$ -электрон (как и $2s$ -электрон Li) является валентным электроном, поэтому оптические свойства Na подобны свойствам Li. С $Z=12$ идет последовательное заполнение M-оболочки. Ar ($Z=18$) оказывается подобным He и Ne: в его наружной оболочке все s - и p -состояния заполнены. Ar является химически инертным и завершает III период Периодической системы.

И так далее. Подобные рассуждения применимы и к остальным элементам таблицы Менделеева, однако эти данные можно найти в справочниках. Отметим лишь, что и начальные элементы последующих периодов Rb, Cs, Fr являются щелочными металлами, а их последний электрон находится в s -состоянии. Кроме того, атомы инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) занимают в таблице особое положение — в каждом из них s - и p -состояния наружной оболочки целиком заполнены и ими завершаются очередные периоды Периодической системы.

Таким образом, открытая Менделеевым периодичность в химических свойствах элементов объясняется повторяемостью в структуре внешних оболочек у атомов родственных элементов.

Рентгеновские спектры

Большую роль в выяснении строения атома, а именно распределения электронов по оболочкам, сыграло излучение, открытое в 1895 г. немецким физиком К. Рентгеном (1845—1923) и названное **рентгеновским**. Самым распространенным источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка, в которой сильно ускоренные электрическим полем электроны бомбардируют анод (металлическая мишень из тяжелых металлов, например W или Pt), испытывая на нем резкое торможение. При этом возникает рентгеновское излучение, представляющее собой электромагнитные волны с длиной волны примерно $10^{-12} - 10^{-8}$ м.

Рентгеновские лучи возникают при бомбардировке быстрыми электронами твердых мишеней. Существует два вида рентгеновских трубок — ионные и электронные. В ионных трубках поддерживается тлеющий разряд при низком давлении (порядка 10^{-3} мм рт. ст.). В электронных трубках (рис. 22.4) свободные электроны возникают вследствие термоэлектронной эмиссии с нагреваемого тока катода (вольфрамовой

спирали). Цилиндр C служит для фокусировки электронного пучка. Давление газа в таких трубках составляет $10^{-5} \div 10^{-7}$ мм рт. ст. Антикатод трубки Ak служит одновременно и анодом. Электронные трубки гораздо устойчивее и проще в эксплуатации. По этой причине ионные трубки теперь применяются редко.

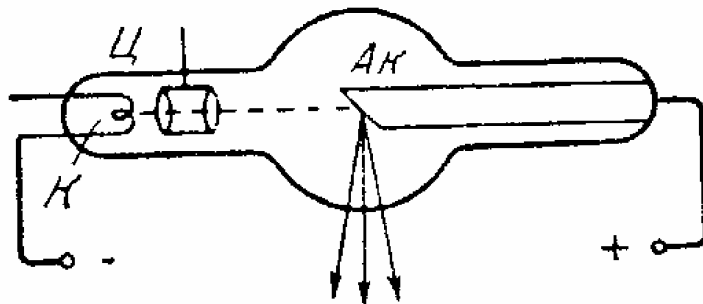


Рис.22.4. Схема электронной рентгеновской трубки.

Почти вся энергия электронов выделяется на антикатоде в виде тепла (в излучение превращается лишь 1—3% энергии). Поэтому в мощных трубках антикатод приходится интенсивно охлаждать. С этой целью в теле антикатада делаются каналы, по которым циркулирует охлаждающая жидкость (вода или масло).

Волновая природа рентгеновского излучения доказана опытами по его дифракции. Исследование спектрального состава рентгеновского излучения показывает, что его спектр имеет сложную структуру (рис. 22.5) и зависит как от энергии электронов, так и от материала анода.

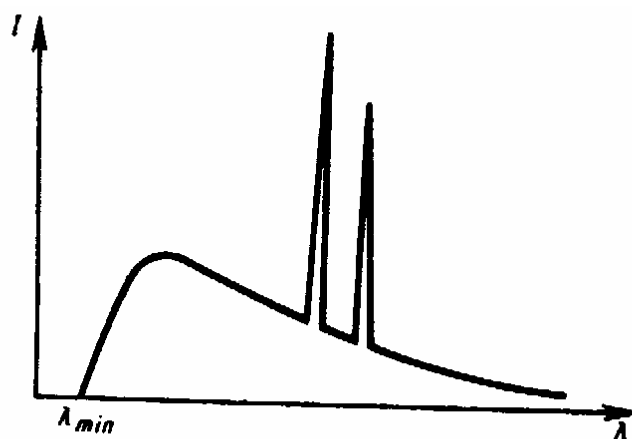


Рис.22.5. Вид спектра рентгеновского излучения.

Спектр представляет собой наложение сплошного спектра, ограниченного со стороны коротких длин волн некоторой границей λ_{min} , называемой **границей сплошного спектра**, и линейчатого спектра — совокупности отдельных линий, появляющихся на фоне сплошного спектра.

Исследования показали, что характер сплошного спектра совершенно не зависит от материала анода, а определяется только энергией бомбардирующих анод электронов. Детальное исследование свойств этого излучения показало, что оно испускается бомбардирующими анод электронами в результате их торможения при взаимодействии с атомами мишени. Сплошной рентгеновский спектр поэтому

называют **тормозным спектром**. Этот вывод находится в согласии с классической теорией излучения, так как при торможении движущихся зарядов должно действительно возникать излучение со сплошным спектром.

Из классической теории, однако, не вытекает существование коротковолновой границы сплошного спектра. Из опытов следует, что чем больше кинетическая энергия электрона», вызывающих тормозное рентгеновское излучение, тем меньше λ_{\min} . Это обстоятельство, а также наличие самой границы объясняются квантовой теорией. Очевидно, что предельная энергия кванта соответствует такому случаю торможения, при котором вся кинетическая энергия электрона переходит в энергию кванта, т. е.

$$E_{\max} = h\nu_{\max} = eU,$$

где U - разность потенциалов, за счет которой электрону сообщается энергия E_{\max} , ν_{\max} — частота, соответствующая границе сплошного спектра. Отсюда граничная длина волны

$$\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{ch}{eU} = \frac{ch}{E_{\max}}, \quad (22.14)$$

что полностью соответствует экспериментальным данным. Измеряя границу рентгеновского сплошного спектра, по формуле (22.14) можно определить экспериментальное значение постоянной Планка h , которое наиболее точно совпадает с современными данными.

При достаточно большой энергии бомбардирующих анод электронов на фоне сплошного спектра появляются отдельные резкие линии — линейчатый спектр, определяемый материалом анода и называемый **характеристическим рентгеновским спектром (излучением)**.

По сравнению с оптическими спектрами характеристические рентгеновские спектры элементов совершенно однотипны и состоят из нескольких серий, обозначаемых K, L, M, N и O . Каждая серия, в свою очередь, содержит небольшой набор отдельных линий, обозначаемых в порядке убывания длины волны индексами $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ($K_{\alpha}, K_{\beta}, K_{\gamma}, \dots, L_{\alpha}, L_{\beta}, L_{\gamma}, \dots$). При переходе от легких элементов к тяжелым структура характеристического спектра не изменяется, лишь весь спектр смещается в сторону коротких волн. Особенность этих спектров заключается в том, что атомы каждого химического элемента, независимо от того, находятся ли они в свободном состоянии или входят в химическое соединение, обладают определенным, присущим только данному элементу линейчатым спектром характеристического излучения. Так, если

анод состоит из нескольких элементов, то и характеристическое рентгеновское излучение представляет собой наложение спектров этих элементов.

Рассмотрение структуры и особенностей характеристических рентгеновских спектров приводит к выводу, что их возникновение связано с процессами, происходящими во внутренних, застроенных электронных оболочках атомов, которые имеют сходное строение.

Разберем механизм возникновения рентгеновских серий, который схематически показан на рис. 22.6.

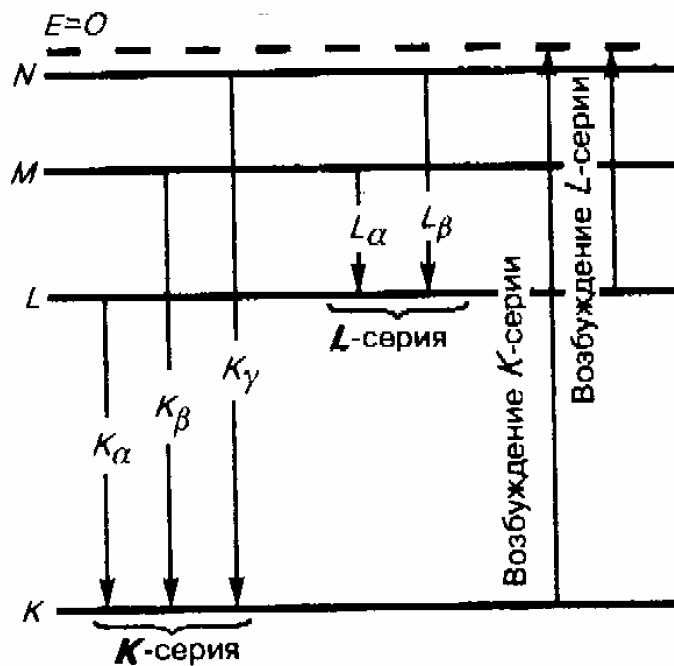


Рис. 22.6. Структура характеристического рентгеновского спектра.

Предположим, что под влиянием внешнего электрона или высокоэнергетического фотона вырывается один из двух электронов K-оболочки атома. Тогда на его место может перейти электрон с

более удаленных от ядра оболочек L, M, N, \dots . Такие переходы сопровождаются испусканием рентгеновских квантов и возникновением спектральных линий **K-серии**: $K_\alpha(L \rightarrow K)$, $K_\beta(M \rightarrow K)$, $K_\gamma(N \rightarrow K)$ и т. д. Самой длинноволновой линией K-серии является линия K_α . Частоты линий возрастают в ряду $K_\alpha \rightarrow K_\beta \rightarrow K_\gamma$, поскольку энергия, высвобождаемая при переходе электрона на K-оболочку с более удаленных оболочек, увеличивается. Наоборот, интенсивности линий в ряду $K_\alpha \rightarrow K_\beta \rightarrow K_\gamma$ убывают, так как вероятность переходов электронов с L-оболочки на K-оболочку больше, чем с более удаленных оболочек M и N. K-серия сопровождается обязательно другими сериями, так как при испускании ее линий появляются вакансии в оболочках L, M, \dots , которые будут заполняться электронами, находящимися на более высоких уровнях.

Аналогично возникают и другие серии, наблюдаемые, впрочем, только для тяжелых элементов. Рассмотренные линии характеристического излучения могут иметь тонкую структуру, поскольку уровни, определяемые главным квантовым числом, расщепляются согласно значениям орбитального и магнитного квантовых чисел.

Исследуя рентгеновские спектры элементов, английский физик Г. Мозли (1887—1915) установил в 1913 г. соотношение, называемое **законом Мозли**:

$$\nu = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (22.15)$$

где ν — частота, соответствующая данной линии характеристического рентгеновского излучения, R — постоянная Ридберга, σ — постоянная экранирования, $m = 1, 2, 3, \dots$ (определяет рентгеновскую серию), n принимает целочисленные значения начиная с $m+1$ (определяет отдельную линию соответствующей серии). Закон Мозли (22.15) подобен обобщенной формуле Бальмера для атома водорода.

Смысл постоянной экранирования заключается в том, что на электрон, совершающий переход, соответствующий некоторой линии, действует не весь заряд ядра Ze , а заряд $(Z - \sigma)e$, ослабленный экранирующим Действием других электронов. Например, для K_α -линии $\sigma = 1$, и закон Мозли запишется в виде

$$\nu = R(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 0,75R(Z - 1)^2. \quad (22.16)$$