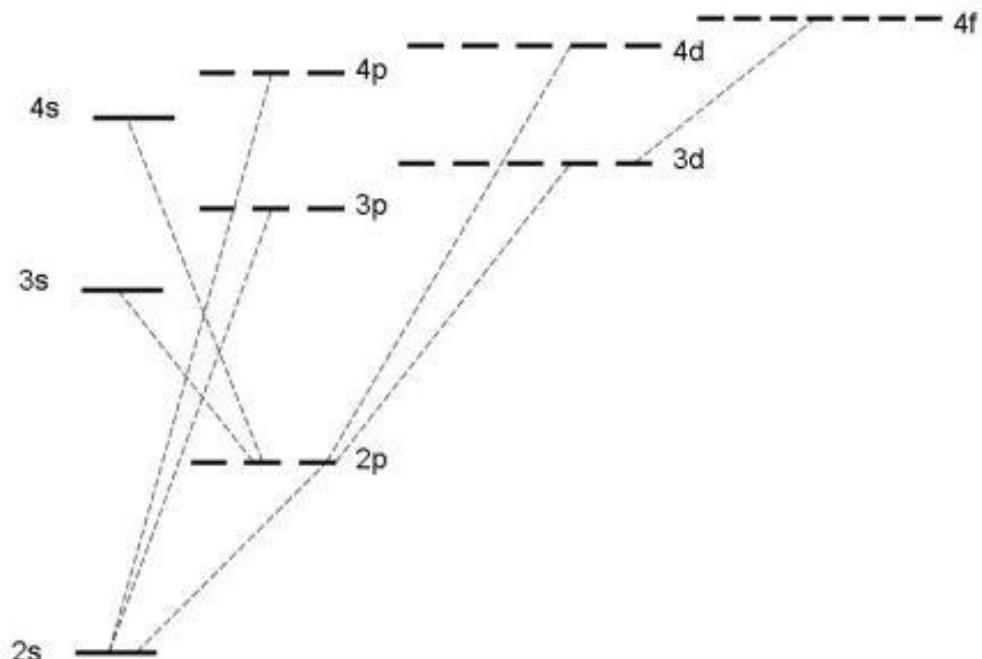


11.7. Уровни и спектры щелочных металлов

Спектры испускания атомов щелочных металлов состоят из множества спектральных линий. Систематика этих спектральных линий позволила сгруппировать их в серии, каждая из которых связана с переходом возбужденного атома на какой-то определенный уровень.



Основное состояние Li - 2s, т.к. состояние с $n=1$ занято электронами.



Атом щелочного металла имеет всего Z электронов.

Можно считать, что $Z - 1$ электронов вместе с ядром образуют сравнительно прочный остов, в электрическом поле которого движется внешний (валентный) электрон, довольно слабо связанный с остовом атома.

В первом приближении поле остова можно рассматривать как суперпозицию поля точечного заряда $+e$, и поля диполя, расположенных в центре остова. Ось диполя направлена все время к внешнему электрону. Поэтому движение электрона происходит так, как если бы поле остова, несмотря на искажение, сохранялось сферически-симметричным.

Потенциальная энергия внешнего электрона (C — некоторая постоянная)

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} - C \frac{e^2}{r^2} \quad (\text{СГС})$$



Решая уравнения Шредингера для электрона с такой потенциальной энергией, можно получить, что для $E < 0$

$$E_{nl} = -\frac{\hbar R}{(n + \sigma_l)^2}$$

где σ_l — ридберговская поправка (квантовый дефект), зависящая от l .

Систему энергетических уровней атома называют термами

$$T_{nl} = \frac{|E_{nl}|}{\hbar} = \frac{R}{(n + \sigma_l)^2}$$

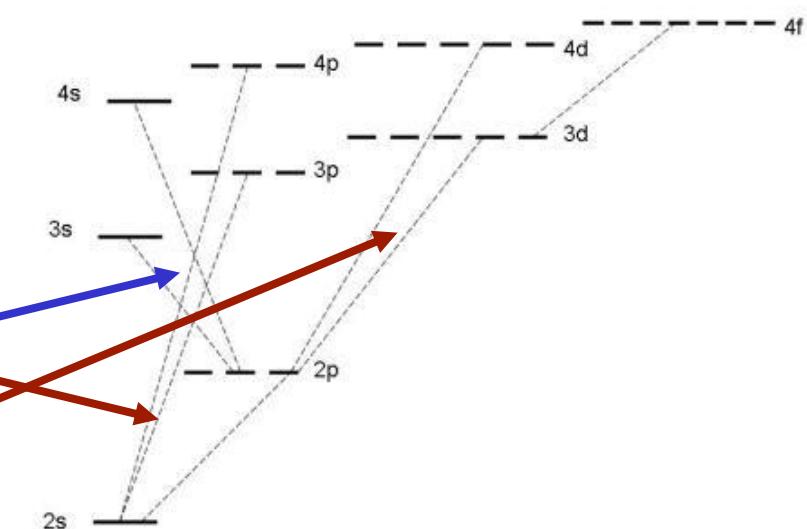
Зависимость энергии электрона от орбитального кв. числа l для щелочных металлов означает, что в данном случае **снимается вырождение по l** . Физически это связано с тем, что в атомах щелочных металлов внешний электрон находится в электрическом поле атомного остова.



Правило отбора. Возможны лишь те переходы, при которых орбитальное кв. число l внешнего электрона меняется на единицу: $\Delta l = \pm 1$. Возможны переходы лишь между s - и p -состояниями, между p - и d - состояниями и т. д.

С учетом правила отбора понятно, что в спектрах атомов лития наблюдаются следующие серии:

- главная: $np - 2s$, $n=2, 3, 4, \dots$
- резкая: $ns - 2p$, $n=3, 4, 5, \dots$
- диффузная: $nd - 2p$, $n=3, 4, 5, \dots$



Пример: главная серия

$$\omega = \frac{R}{(2 + \sigma_s)^2} - \frac{R}{(n + \sigma_p)^2}, \quad n = 2, 3, 4, \dots$$



11.8. Спин электрона

Исследования показывают, что спектральные линии излучения щелочных металлов являются двойными, т.е. образуют тонкую структуру, которая является следствием расщепления самих энергетических уровней. Расщепление не следует из уравнения Шредингера.

Гипотеза Гаудсмита и Уленбека (1925): электрон обладает собственным механическим моментом - **спином**.

Спин — существенно квантовая величина, не имеющая классического аналога. Он характеризует **внутреннее свойство электрона подобно массе и заряду**.

В одном и том же состоянии определенные значения могут иметь модуль спина M_s и одна из его проекций M_{sz} на произвольно выбранную ось Z:

$$M_s = \hbar\sqrt{s(s+1)} \quad s = 1/2 - \text{спиновое квантовое число}$$

$$M_{sz} = \hbar m_s, \quad m_s = \pm s = +1/2, -1/2$$

Т.к. спин электрона $s = 1/2$, а его проекции m_s равны $1/2$ и $-1/2$, то понятно, почему кратность вырождения n -го энергетического уровня атома водорода равна $2n^2$.

С механическими моментами (орбитальным и спиновым) связаны магнитные моменты. В результате их взаимодействия происходит сложение моментов — возникает **полный момент импульса электрона**.

$$\vec{M}_j = \vec{M}_l + \vec{M}_s$$

j — квантовое число полного момента

Модуль

$$M_j = \hbar \sqrt{j(j+1)}, \quad j = l + s = l \pm 1/2$$

Условно принято говорить, что спиновый момент либо «сонаправлен» с орбитальным моментом (знак +), либо они взаимно противоположны «по направлению» (знак -).



Проекции полного момента на ось Z

$$M_{jz} = \hbar m_j \quad m_j = j, j-1, j-2, \dots, -j$$

Тонкая структура

Можно доказать, что момент атомного остова (полностью заполненных электронных оболочек) равен нулю, поэтому **момент атома лития равен моменту внешнего (валентного) электрона.**

Момент **валентного электрона** равен сумме орбитального момента M_l и спинового M_s и определяется квантовым числом j :

$$j = l \pm 1/2$$

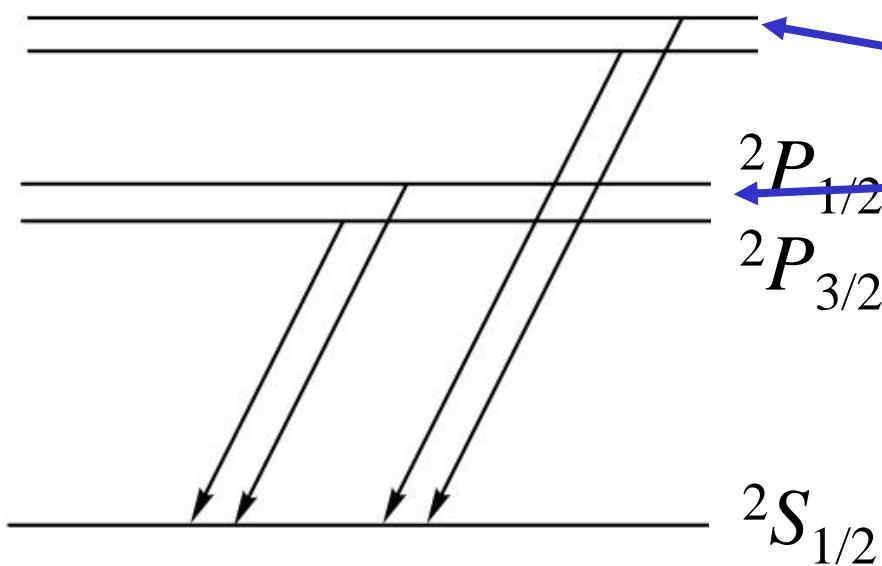
Причем, в случае $l = 0$ квантовое число j имеет только одно значение: $j = 1/2$.

Моменты M_l и M_s взаимодействуют друг с другом. Энергия этого взаимодействия зависит от их взаимной «ориентации», что и приводит к расщеплению энергетических уровней.

Термы **атома** принято обозначать символом $v(L)_j$.

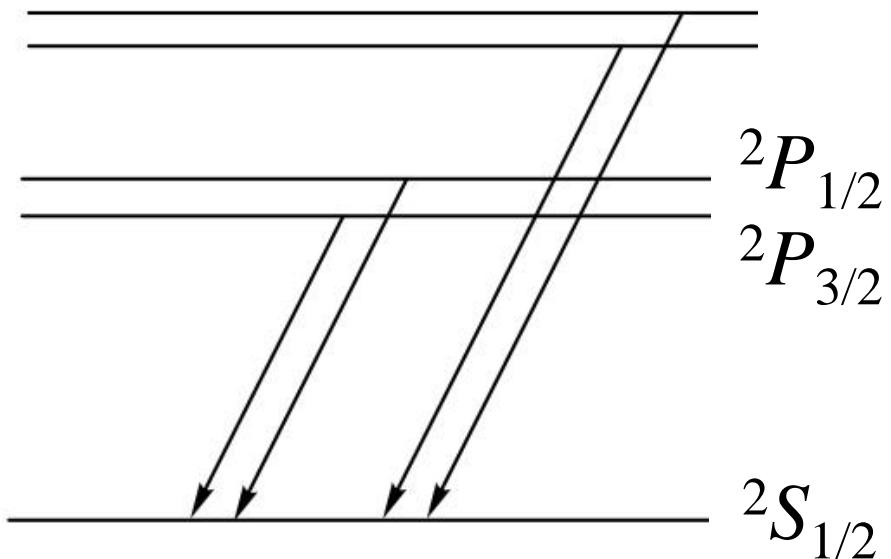
L — символ состояния, определяемого квантовым числом l атома (обозначается буквами: S, P, D), $v=2s+1$ — мультиплетность.

Каждый P ($l=1$) уровень (терм) расщепляется на 2 подуровня с $j=1/2, 3/2$ $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$ уровень D ($l=2$) $^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}$. Уровень S не расщепляется $^2S_{1/2}$.



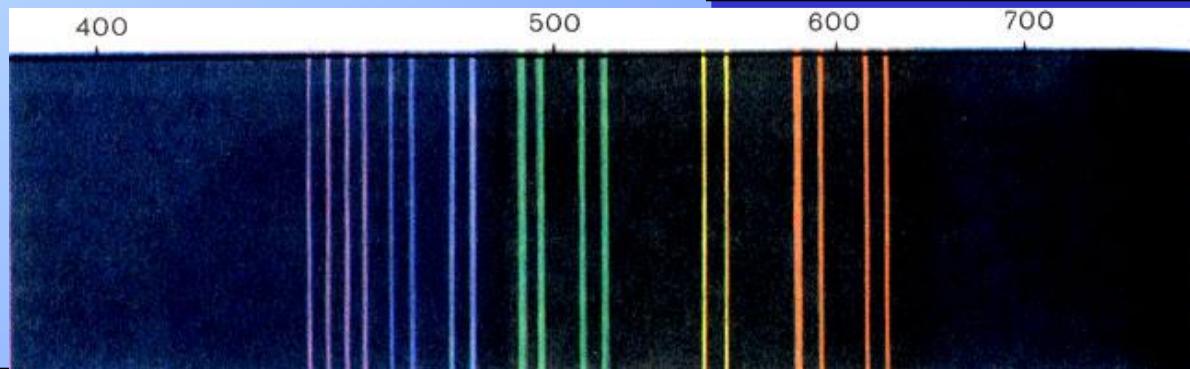
Для атомов щелочных металлов дублетное расщепление очень мало $\sim 10^{-5}$ эВ (по сравнению с расстояниями между «основными» уровнями ~ 2 эВ).





Правило отбора для квантового числа $\Delta j=0,\pm 1$

В результате переходов с близко отстоящих друг от друга подуровней P -термов на один и тот же уровень $2S$ возникают две близко расположенные линии в спектре атома Li - **дублет**.



Вывод: тонкая структура уровней и спектральных линий щелочных металлов обусловлены спином электрона или **спин-орбитальным взаимодействием**.



11.9. Механический момент многоэлектронного атома

Как показывают расчеты суммарный орбитальный момент системы

$$M_L = \hbar \sqrt{L(L+1)}$$

где L — орбитальное квантовое число результирующего момента.

В случае системы из двух частиц с орбитальными моментами l_1 и l_2 квантовое число L — целое, положительное — может иметь следующие значения:

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, |l_1 - l_2|$$



Пример: $l_1 = 2$ $l_2 = 3$ получаем 5 разных значений L : 5, 4, 3, 2, 1.

Проекция результирующего орбитального момента на некоторое направление Z определяется аналогично

$$M_z = m_L \hbar, m_L = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm L$$

Подобным же образом определяется и суммарный спиновый момент системы:

$$M_s = \hbar \sqrt{S(S+1)}$$

S - квантовое число результирующего спинового момента может быть целым или полуцелым — в зависимости от числа частиц. Если число N частиц **четное**, то $S = Ns, Ns - 1, \dots, 0$, где $s = 1/2$, т. е. в этом случае S — целые числа.

Пример: $N = 4$ число S может быть равно 2, 1, 0.

Если N **нечетное**, то S принимает все полуцелые значения от Ns до s , где $s = 1/2$. ($N = 5$ возможные значения $S = 5/2, 3/2$ и $1/2$) 

В многоэлектронном атоме каждый электрон можно характеризовать орбитальным и спиновым моментами.

Возникает вопрос: чему равен полный механический момент атома?

Ответ на этот вопрос зависит от того, какие моменты взаимодействуют друг с другом сильнее: орбитальные, спиновые или спин-орбитальные.

Наиболее распространенной является **нормальная связь**: орбитальные моменты электронов взаимодействуют между собой сильнее, чем со спиновыми моментами. Аналогично ведут себя и спиновые моменты. Вследствие этого все орбитальные моменты складываются в результирующий орбитальный момент M_L , а спиновые — в результирующий спиновый момент M_S . А затем взаимодействие M_L и M_S определяет суммарный момент M_J атома.



$$M_j = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$$

J - квантовое число полного момента атома

	L	S	Возможные значения J
Пример	2	1	3, 2, 1
	2	3/2	7/2, 5/2, 3/2, 1/2

Спектральные обозначения. В случае нормальной связи термы принято обозначать символами: ${}^v(L)_J$, где $v = 2S + 1$ — мультиплетность. малые буквы s и j заменены на соответствующие большие S и J .



Пример: термы систем с двумя электронами.

Возможны два случая: $S = 1$ (спины сонаправлены).

1. $S = 0$ (спины электронов противоположны) $J = L$ и $v=2S + 1 = 1$, т. е. все термы — синглеты.
2. $S = 1$ (спины сонаправлены). $v= 2S + 1 = 3$, т. е. все три терма — триплеты. Возможны три значения J : $L + 1, L$ и $|L - 1|$.

S	L	J	Синглеты
0	0	0	1S_0
0	1	1	1P_1
0	2	2	1D_2

S	L	J	Триплеты
1	0	1, 0	$^1S_0, ^3S_0$
1	1	2, 1, 0	$^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$
1	2	3, 2, 1	$^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$

Мультиплетность v дает количество подуровней только в случае $S < L$ (в случае же $S > L$, число подуровней равно $2L + 1$).



11.10. Принцип Паули. Заполнение электронных оболочек

Электроны в атомах могут находиться в различных состояниях, которым соответствуют разные наборы четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s или n, l, m_l, m_j

Пусть атом находится в **невозбужденном состоянии**.

В каких состояниях при этом могут находиться его электроны?

На первый взгляд представляется, что все электроны должны заполнить уровень с наименьшей возможной энергией. Опыт показывает, что это не так.



При увеличении порядкового номера Z атома происходит последовательное строго определенное заполнение электронных уровней атома. Объяснение было дано Паули (1940).

Принцип Паули: в любом квантовом состоянии может находиться не более одного электрона.

Другими словами, в атоме (и в любой квантовой системе) не может быть электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

Совокупность электронов атома с одинаковыми значениями квантового числа n , образуют **оболочку**.

Значение n	1	2	3	4	5	6
Оболочка	K	L	M	N	O	P



- Оболочки подразделяют на подоболочки, которые отличаются квантовым числом l (обозначаются s, p, d...).
- Различные состояния в подоболочке отличаются значениями квантовых чисел m_l и m_s .
- Число состояний в подоболочке равно $2(2l + 1)$. Подоболочки обозначают в виде

$1s; 2s, 2p; 3s, 3p, 3d; \dots,$

Пример: Состояния электронов в атоме и их распределение по 3 оболочкам. Вместо обозначений $m_s = +1/2$ и $-1/2$ использованы стрелки \uparrow и \downarrow . Видно, что число возможных состояний в K, L, M оболочках равно соответственно 2, 8, 18,..., т. е. равно $2n^2$.



Оболочка	K	L					M							
Подоболочка (n, l)	1s	2s	2p			3s	3p		3d					
m_l	0	0	+1	0	-1	0	+1	0	+2	+1	0	-1	-2	
m_s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	
Число электронов	2	2	6			2	6		10					

Полностью заполненные оболочки имеют суммарные квантовое число $m_L = \sum m_l = 0$, поэтому $L = 0$. Аналогично для спина $S=0$. Значит, $J = 0$.

Это важный результат: при определении квантовых чисел L и S атома, заполненные подоболочки можно не принимать во внимание.



11.11. О периодической системе элементов Д.И. Менделеева

Понимание периодической системы элементов основано на идеи об оболочечной структуре электронного облака атома.

Каждый следующий атом получается из предыдущего добавлением заряда ядра на единицу (e) и добавлением одного электрона, который помещают в разрешенное принципом Паули состояние с наименьшей энергией.

Электронные конфигурации атомов

1. Н $1s^1$
2. Не $1s^2$
3. Li $1s^2 2s^1$ (кроме заполненной *K*-оболочки, один электрон в подоболочке $2s$). Этот электрон связан с ядром слабее других и является внешним.



Вплоть до атома калия K последовательность заполнения оболочек и подоболочек имеет «идеальный» характер.

В атоме K: внешний электрон занимает, вместо 3d-состояния, 4s – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

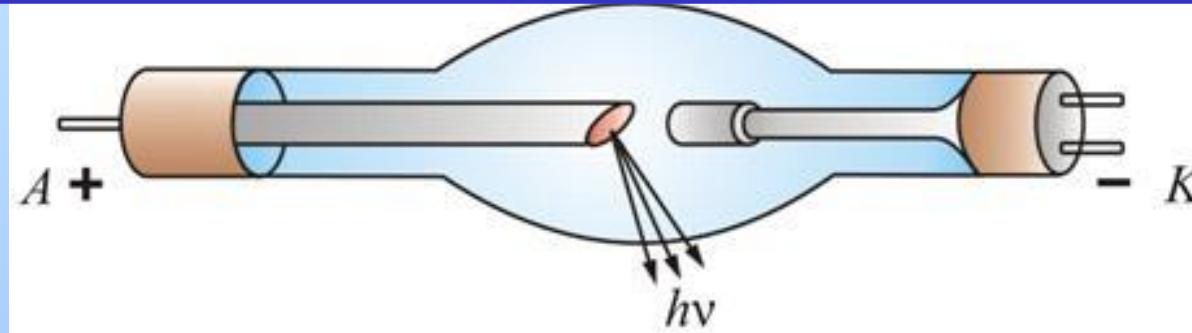
Это связано с тем, что такие конфигурации оказываются более выгодными в энергетическом отношении (расчет это полностью подтвердил).

Наблюдаемая периодичность химических и физических свойств атомов объясняется поведением внешних валентных электронов. Эта периодичность связана с определенной периодичностью электронной конфигурации атомов, в частности, с конфигурацией внешних электронов.



11.12. Тормозные Рентгеновские спектры

Рентгеновское излучение возникает при бомбардировке твердых мишеней быстрыми электронами. Аноды изготавливают из W, Mo, Cu, Pt – тяжелых тугоплавких или с высоким коэффициентом теплопроводности металлов.



Классификация рентгеновских спектров

Сплошные спектры появляются, когда быстрые электроны тормозятся в веществе антикатода.

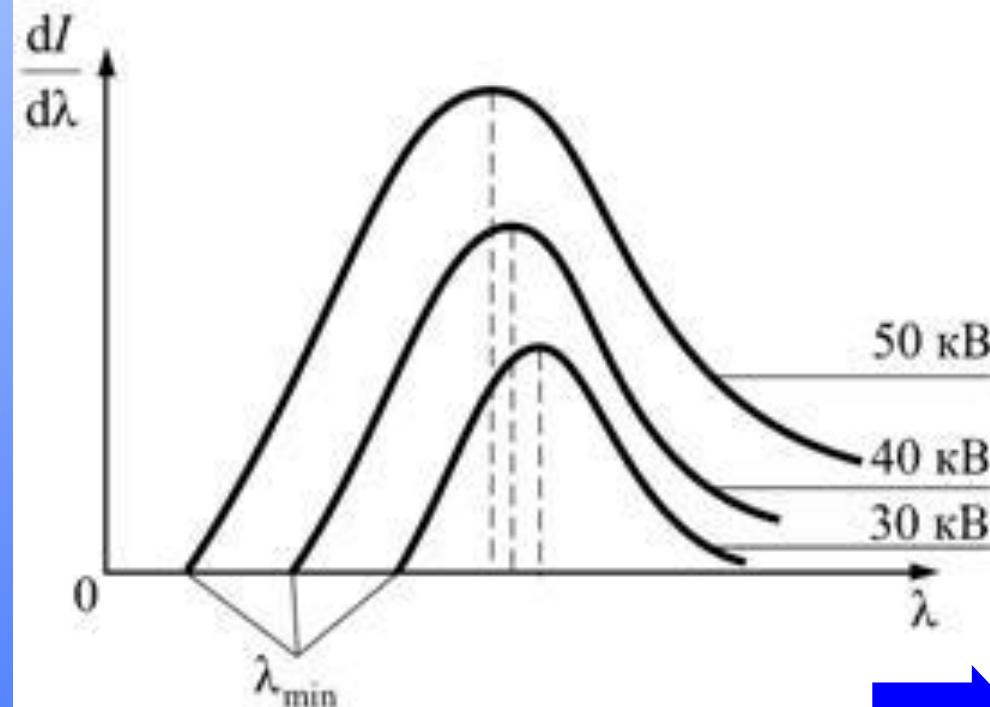
- Тормозное излучение электронов.
- Вид спектров не зависит от вещества антикатода.
- Тормозной спектр зависит только от энергии электронов, которые осуществляют бомбардировку антикатода.



Классическая теория объясняет существование сплошного спектра. Но, из классической теории не следует наличие коротковолновой границы сплошного спектра.

Существование коротковолновой границы непосредственно вытекает из квантовой природы излучения. Излучение возникает за счёт энергии, теряемой электроном при торможении. Поэтому энергия кванта $h\nu \leq eU$. (U – ускоряющее напряжение).

$$\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{ch}{eU}$$



2) Линейчатые спектры Когда энергия бомбардирующих анод электронов становится достаточной для вырывания электронов из внутренних оболочек атома, на фоне тормозного излучения появляются резкие линии характеристического излучения. Частоты этих линий зависят от природы вещества анода, поэтому их и назвали **характеристическими**.

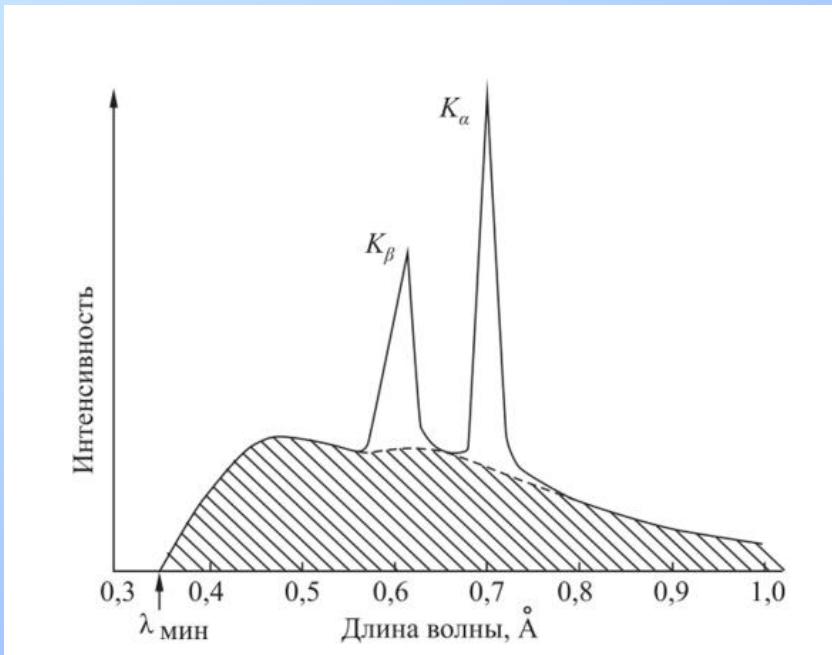
Состояние атома с вакансией во внутренней оболочке неустойчиво. Электрон одной из внешних оболочек может заполнить эту вакансию, при этом излучается энергии в виде фотона характеристического излучения

$$\omega = (E_2 - E_1) / \hbar$$

Все переходы на *K*-оболочку образуют *K*-серию, соответственно, на *L*- и *M*-оболочки – *L*- и *M*-серии



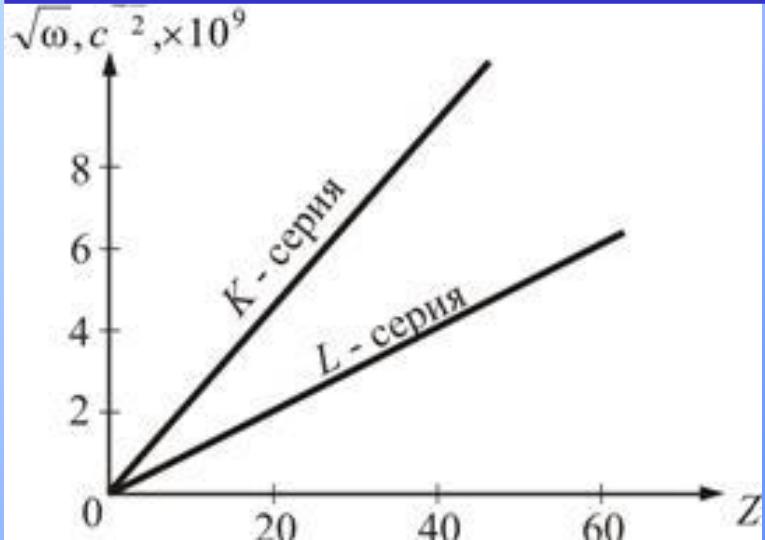
Каждая серия содержит несколько линий обозначаемых индексами в порядке убывания длины волны



Закон Мозли. Мозли в 1913 году установил закон, связывающий частоты линий рентгеновского спектра с атомным номером испускающего их элемента Z

$$\omega = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

R - постоянная Ридберга; σ - постоянная, учитывающая экранирующую роль окружающих ядра электронов. Чем дальше электрон от ядра, тем σ больше $n_1=3, 4, 5, \dots, n_2=n_1+1, n_2+2..$



Закон Мозли позволил по измерению длин волн λ рентгеновских лучей точно установить атомный номер элемента. Он сыграл большую роль при размещении элементов в таблице Менделеева



11.13. Магнитный момент атома. Опыты Штерна и Герлаха

Ранее отмечалось, что с механическим моментом M атома связан магнитный момент μ . В квантовой теории величины μ и M следует заменить операторами.

Согласно правилу: формулы классической физики, в квантовой теории следует рассматривать как формулы, связывающие операторы этих величин.

$$\hat{\mu} = -\frac{e}{2mc} \hat{M}, \quad \hat{\mu}_z = -\frac{e}{2mc} \hat{M}_z$$

Так как операторы отличаются друг от друга только постоянным множителем, то их свойства аналогичны: магнитный и механический моменты квантуются по одинаковым правилам.



В стационарном состоянии определенные значения могут иметь только модуль магнитного момента μ_L и одна из его проекций на произвольную ось Z.

Собственные значения операторов $\hat{\mu}$ и $\hat{\mu}_z$

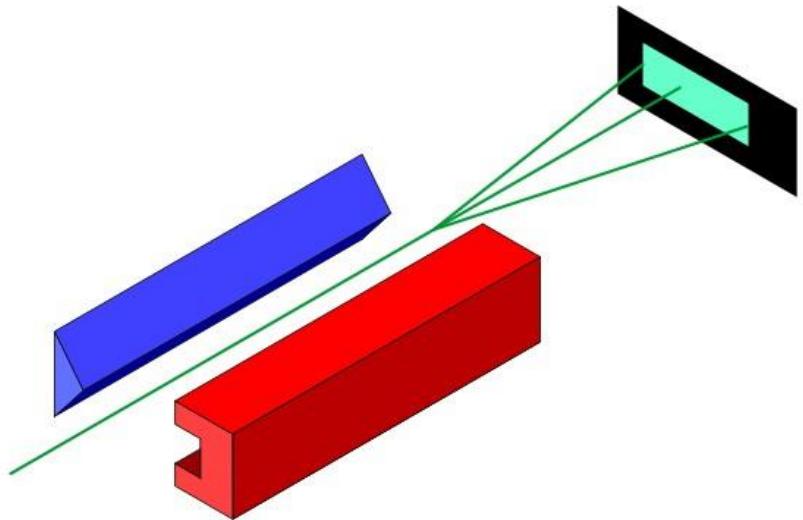
$$\mu_L = -\mu_B \sqrt{L(L+1)}, \quad L = 0, 1, 2, \dots$$

$$\mu_{Lz} = -\mu_B m_L, \quad m_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$$

где $\mu_B = e\hbar/2mc$ - магнетон Бора. Он играет роль кванта проекции магнитного момента.



Опыты Штерна и Герлаха



Наличие у атомов магнитных моментов и их квантование было доказано экспериментально [Штерном](#) и Герлахом (1921). В их опытах пучок атомов пропускался сквозь сильно неоднородное поперечное магнитное поле.

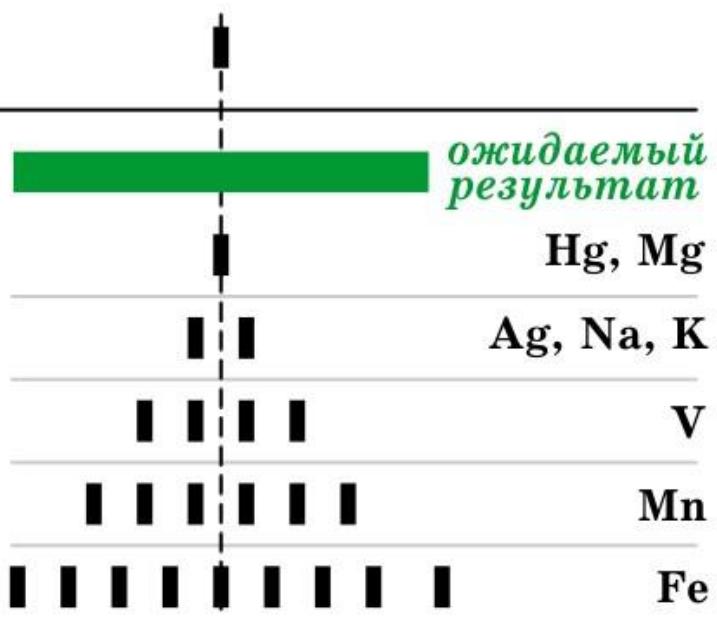
Необходимая степень неоднородности поля достигалась с помощью специальной формы полюсных наконечников *N* и *S* электромагнита.

Если атомы обладают магнитным моментом, то согласно электродинамике на них будет действовать сила, проекция которой на ось *Z*

$$F_z = \mu_z \partial B / \partial z$$



без поля



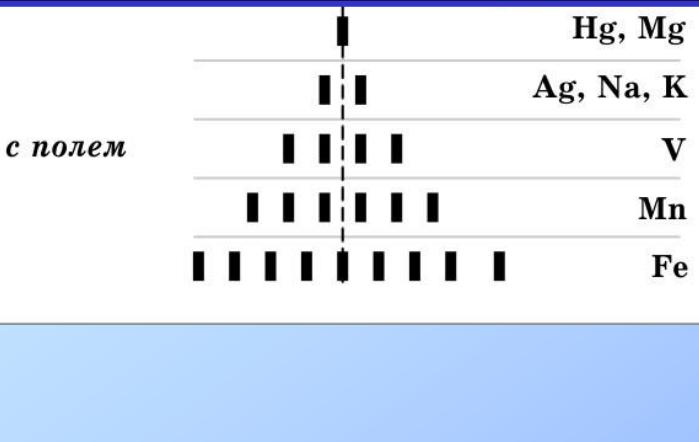
Результаты опыта: след пучка на фотопластинке - отдельные линии, расположенные симметрично относительно следа пучка, полученного в отсутствии поля.

Вывод: углы, под которыми магнитные моменты атомов ориентируются по отношению к магнитному полю, могут иметь лишь дискретные значения, т.е. **проекции магнитного момента на направление поля квантуются**.

Анализ результатов:

- нечетное число компонент возникает у атомов, обладающих только орбитальным механическим моментом M_L , и число компонент (значений m_L) будет равно $2L + 1$, т. е. нечетным.

- Если момент атома является суммой орбитального и спинового, т. е. определяется квантовым числом J , то число компонент будет равно $2J+1$, соответственно четным или нечетным.



Пример: при пропускании атомов серебра пучок расщеплялся на две компоненты, хотя в основном состоянии орбитальный момент атома равен нулю, и пучок не должен был расщепляться.

Объяснение: эти атомы обладают спиновым моментом ($s = 1/2$), и число $2s + 1$ компонент m_s в полном соответствии с опытом равно двум.

Спиновый магнитный момент. Зная степень неоднородности магнитного поля, Штерн и Герлах по величине расщепления пучка на фотопластинке рассчитали значение проекции спинового магнитного момента на направление магнитного поля.



Спиновый магнитный момент и его проекция на ось Z

$$\mu_S = -2\mu_B \sqrt{S(S+1)},$$

$$\mu_{S_z} = -2\mu_B m_S, \quad m_S = S, S-1, \dots, -S$$

Полный магнитный момент атома. Расчет, проводимый в квантовой теории, позволил найти магнитный момент и его проекцию на ось Z:

$$\mu = -\mu_B g \sqrt{J(J+1)},$$

$$\mu_z = -\mu_B g m_J, \quad m_J = J, J-1, \dots, -J$$

где **g** — множитель Ланде

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$



11.14. Эффект Зеемана

Эффект Зеемана (1896) – это расщепление спектральных линий атома в магнитном поле.

Расщепление линий связано с расщеплением самих энергетических уровней, т.к. атом, обладающий магнитным моментом, приобретает в магнитном поле дополнительную энергию.

$$\Delta E = -\mu_z B$$

где μ_z — проекция полного магнитного момента атома на направление поля B .

Энергия подуровня

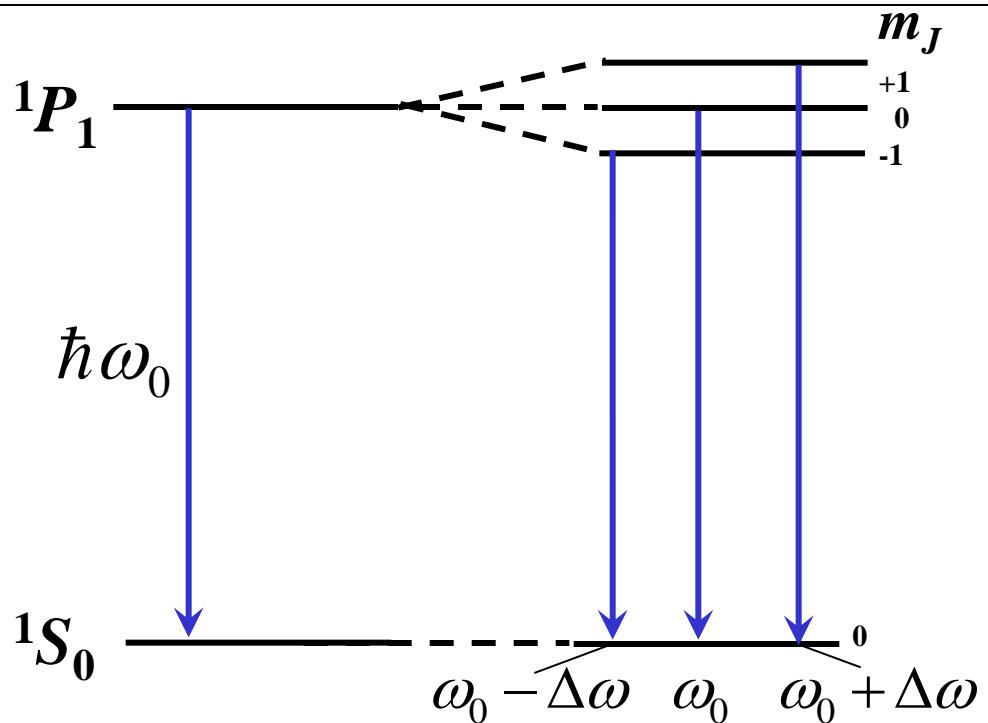
$$E = E_0 + \Delta E = E_0 + \mu_B g m_J B, \quad m_J = J, J-1, \dots, -J$$

(E_0 - энергия уровня в отсутствие магнитного поля).



- Уровни с квантовым числом J расщепляются в магнитном поле на $2J + 1$ равноотстоящих друг от друга подуровней,
- величина расщепления зависит от множителя Ланде g , (интервалы ΔE между соседними подуровнями пропорциональны g).
- Таким образом, магнитное поле в результате расщепления уровней снимает вырождение по m_J .

Пример: Расщепление синглетных уровней. ${}^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$ ($g=1$).



В отсутствие поля наблюдается одна линия ω_0

При включении поля появляются еще две линии $\omega_0 - \Delta\omega$ и $\omega_0 + \Delta\omega$.

Это объясняется расщеплением уровней в магнитном поле.



Смещение компонент $\Delta\omega_0$ называется **нормальным** или **лоренцевым смещением.**

$$\Delta\omega = \Delta E / \hbar = \mu_B B / \hbar = eB / 2m_e$$

Рассмотренное расщепление на три линии, 2 из которых отличаются по частоте от несмещенной линии на $\Delta\omega_0$ называется **простым или нормальным эффектом Зеемана.**

У линий, имеющих тонкую структуру, число компонент расщепления бывает больше трех, а величина расщепления составляет рациональную дробь от $\Delta\omega_0$. Такое расщепление носит название **сложного или аномального эффекта Зеемана.**

Пример: Расщепление желтого дублета натрия.

