

ют конечное время жизни и зни (для свободного А. оно $\sim 10^{-8}$ с), т. к. А. стремится перейти в состояние с меньшей энергией; при этом А. испускает фотон, энергия к-рого равна $h\nu = \varepsilon_i - \varepsilon_k$, где ε_i и ε_k — энергии верхнего и нижнего уровней А. соответственно, ν — частота испускаемого эл.-магн. излучения. При обратном переходе с нижнего уровня на верхний А. должна быть сообщена энергия $\varepsilon_i - \varepsilon_k$. Каждому излучательному квантовому переходу А. соответствует спектральная линия частоты ν (или длины волны $\lambda = c/\nu$), совокупность спектральных линий А. образует его спектр (см. *Атомные спектры*). Интенсивность спектральных линий зависит от вероятностей соответствующих квантовых переходов, к-рые в свою очередь определяются т. н. *Эйнштейновыми коэффициентами*. (На рис. 1 показаны спектральные серии, в к-рые группируются спектральные линии А. водорода, для последних указаны длины волн.)

Значения дозволённых энергий А. можно определить, либо изучая возбуждение его электронным ударом — по значениям энергии возбуждающих электронов (потенциалов возбуждения), либо путём расщифровки атомных спектров; последний метод является основным для определения уровней энергии А., поскольку частоты ν испускаемых и поглощаемых фотонов определяются с гораздо большей точностью, чем потенциалы возбуждения.

Квантование энергии А. является следствием волновых свойств электрона, к-рым он (как и др. микрочастицы) обладает наряду с корпускулярными свойствами (см. *Корпускулярно-волновой дуализм*). Движению электрона в А. соответствует стоячая волна с длиной $\lambda \sim 10^{-8}$ см, т. е. порядка линейных размеров А. Поскольку для стоячей волны в ограниченном объёме возможны лишь определ. значения λ , то и энергия А. также может принимать лишь дискретный ряд значений. Свободный электрон, оторванный от А., имеет непрерывный энергетич. спектр.

Теория атома водорода и водородоподобных ионов. Последовательная теория А. основана на законах квантовой механики. Квантовомеханич. теория объясняет устойчивость А., необъяснимую в рамках классич. физики, а также позволяет достаточно точно рассчитать для простейших А. уровни энергии, вероятности переходов и т. д., с помощью разл. приближённых методов можно рассчитывать характеристики сложных А. На основе квантовых представлений с единой точки зрения можно объяснить оптич., магн., электрич. и хим. (см. *Квантовая химия*) свойства А., а также *периодическую систему элементов* Менделеева.

Теорию одноэлектронного А. — А., состоящего из ядра с зарядом $+Ze$ и одного электрона с зарядом $-e$, обычно наз. теорией А. водорода. Движение электрона относительно ядра представляет собой движение частицы с тремя степенями свободы в кулоновском поле ядра (центр. поле). Потенциальная энергия электрона в таком поле $U(r) = -Ze^2/r$, зависит только от расстояния r электрона от ядра и не зависит от направления радиуса-вектора. Т. о., имеет место сферическая симметрия. Возможные значения энергии одноэлектронного А. (и соответствующие волновые ф-ции, характеризующие состояние электрона в нём) получаются при решении *Шрёдингера уравнения*, в гамльтониан к-рого подставляется выражение для $U(r)$. Когда энергия электрона отрицательна (для связанного электрона), возможные её значения задаются формулой:

$$\varepsilon_n = -\frac{hcRZ^2}{n^2} = -\frac{13,60Z^2}{n^2},$$

где $n=1, 2, 3 \dots$ — главное квантовое число, определяющее энергию различных состояний А., а постоянная hcR (R — *Ридберга постоянная*) представляет собой энергию ионизации А. водорода, равную энергии его основного состояния ($Z=1, n=1$), взятой с обратным знаком.

Состояние А., кроме гл. квантового числа n , определяется также азимутальным (наз. также орбитальным) квантовым числом l и магн. квантовым числом m_l . Квантовое число $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ определяет величину орбитального момента А., т. е. момента импульса электрона M_l относительно ядра: $M_l^2 = (h^2/4\pi^2) l(l+1)$. При заданном n число l принимает n разл. значений. Квантовое число m_l определяет величину проекции орбитального момента M_{lz} на произвольно выбранное направление z : $M_{lz} = (h/2\pi) m_l$; при заданном l число m_l принимает $2l+1$ значений: $m_l = l, l-1, \dots, -l$. Квантовые числа n, l и m_l полностью характеризуют состояние электрона в А. Состояния с $l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ принято обозначать буквами $s, p, d, f, g, h, i, \dots$ соответственно.

Точное положение электрона в А. в определ. момент времени установить нельзя вследствие *неопределённости соотношения*. Состояние электрона в А. определяется волновой ф-цией ψ , к-рая при заданных значениях n, l и m_l определ. образом зависит от координат; $|\psi|^2$ даёт плотность вероятности нахождения электрона в данной точке пространства. Т. о., состояние электрона в А. можно характеризовать распределением в пространстве его электрич. заряда с некоторой плотностью — распределением

электронной плотности $e|\psi|^2$ (рис. 2). При этом электроны как бы размazаны в пространстве и образуют электронное облако, размеры к-рого растут $\sim n^2$. Для s -состояний ($l=0$) волновая ф-ция и распределение электронной плотности обладают сферич. симметрией и обращаются в нуль на $(n-1)$ -й сфере, то есть имеют $n-1$ узловую сферическую поверхность; при этом в центре (соответствующем началу координат) ψ и $|\psi|^2$ отличны от нуля, что является характерной особенностью s -состояний; в точке, где находится ядро, вероятность нахождения электрона не равна нулю. Для p -состояний ($l=1$) и d -состояний ($l=2$) значения волновой ф-ции и распределение электронной плотности в разных направлениях различны и зависят от абс. значения m_l ; при этом ψ и $|\psi|^2$ обращаются в нуль на нек-рых узловых поверхностях и всегда равны нулю в начале координат.

В явном виде волновые ф-ции получаются при решении ур-ния Шрёдингера:

$$\Psi_{nlm_l}(r) = R_{nl}(r) |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2,$$

где $R_{nl}(r)$ — радиальная часть волновой ф-ции, а $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ — угловая часть, являющаяся *сферической функцией*. Электронная плотность

$$|\Psi_{nlm_l}(r)|^2 = R_{nl}^2(r) |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2.$$

Вероятность найти электрон в элементе объёма

$$dr = dx dy dz = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$

равна

$$|\Psi_{nlm_l}(r)|^2 dr = R_{nl}^2(r) r^2 |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi.$$

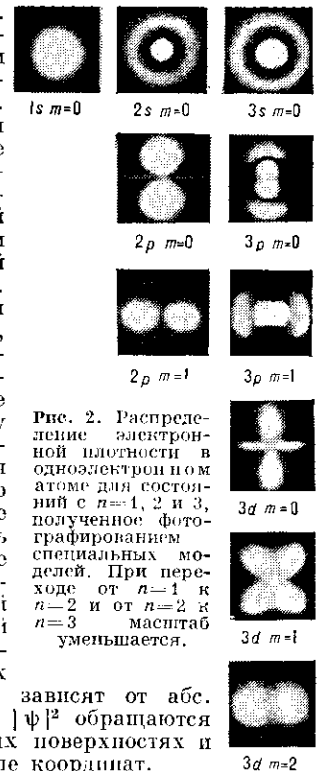


Рис. 2. Распределение электронной плотности в одноэлектронном атоме для состояний с $n=1, 2$ и 3 , полученное фотографированием специальных моделей. При переходе от $n=1$ к $n=2$ и от $n=2$ к $n=3$ масштаб уменьшается.