

квантования (в частности, при условии равенства момента импульса электрона на круговой орбите целому кратному постоянной $h/2\pi$; это условие часто неправильно включают в число постулатов Бора) позволило самому Бору, А. Зоммерфельду (A. Sommerfeld) и др. учёным объяснить закономерности в оптич. и рентгеновских спектрах и дать физ. истолкование периодич. закона элементов. Однако модельная теория Бора встретила с рядом трудностей при объяснении свойств сложных атомов и простейших молекул (уже для атома гелия и молекулы водорода), что было связано с использованием классич. механики и имело принципиальный характер. Эти трудности были разрешены на следующем этапе развития А. ф. созданием начиная с 1925 последоват. квантовой теории.

Лит.: Зубов В. П., Развитие атомистических представлений до нач. XIX в., М., 1965; Кедров Б. М., Три аспекта атомистики, ч. 2 — Учение Дальтона. Историч. аспект, М., 1969; Хунд Ф., История квантовой теории, пер. с нем., К., 1980; Джеммер М., Эволюция понятий квантовой механики, пер. с англ., М., 1985; Ельяшевич М. А., Развитие Нильсом Бором квантовой теории атома и принципа соответствия, «УФН», 1985, т. 147, с. 253. М. А. Ельяшевич.

АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ — волновые ф-ции индивидуальных электронов атомов, описываемые тремя квантовыми числами — гл. квантовым числом n , орбитальным квантовым числом l момента импульса и орбитальным магн. квантовым числом m_l . А. о., имеющие значения $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$, обозначаются соотв. буквами s, p, d, f, g, \dots (подробнее см. *Орбиталь*).

АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ — спектры поглощения и испускания свободных или слабо взаимодействующих атомов, возникающие при излучательных квантовых переходах между их уровнями энергии. А. с. наблюдаются для разреженных газов или паров и для плазмы. А. с. линейчатые, т. е. состоят из отд. спектральных линий, каждая из к-рых соответствует переходу между двумя электронными уровнями энергии атома ϵ_i и ϵ_k и характеризуется значением частоты ν поглощаемого и испускаемого эл.-магн. излучения; согласно условию частот Бора (см. *Атомная физика*) $h\nu = \epsilon_i - \epsilon_k$. Наряду с частотой, спектральная линия характеризуется волновым числом ν/c (c — скорость света) и длиной волны $\lambda = c/\nu$. Частоты спектральных линий выражают в с^{-1} , волновые числа — в см^{-1} , длины волн — в нм и мкм, а также в ангстремах (Å). В спектроскопии волновые числа также обозначают буквой ν .

Под А. с. в узком смысле слова понимают оптич. спектры атомов, т. е. спектры, лежащие в видимой, близкой ИК- (до неск. нм) и УФ-областях спектра и соответствующие переходам между уровнями внеш. электронов с типичными разностями энергий порядка неск. эВ (в шкале волновых чисел порядка десятков тысяч см^{-1}). К А. с. в широком смысле относятся также и характеристич. рентгеновские спектры атомов, соответствующие переходам между уровнями внутр. электронов атомов с разностями энергий $\sim 10^3 - 10^4$ эВ, и спектры в области радиочастот, возникающие при переходах между уровнями тонкой структуры и сверхтонкой структуры (см. также *Радиоспектроскопия*) и при переходах между очень высокими возбуждёнными уровнями атомов (такие переходы наблюдаются методами *радиоастрономии*).

Для данного элемента могут наблюдаться спектральные линии нейтрального атома и спектральные линии ионизованного атома. Линии спектра нейтрального атома принято отмечать цифрой I при символе хим. элемента, линии, принадлежащие положит. ионам, — римскими цифрами II, III, ... соотв. кратности иона (напр., NaI, NaII, NaIII, ... для Na, Na^+ , Na^{++} , ...), при этом часто говорят о 1-м, 2-м, 3-м ... спектре данного элемента.

Наиб. простыми А. с. обладают атом водорода и водородоподобные ионы (спектры HI, HeII, LiIII, ...), к-рые состоят из закономерно расположенных спектральных линий, образующих *спектральные серии*.

Волновые числа для спектральных линий серии атома водорода и водородоподобных атомов определяются ф-лой

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2} \right),$$

где n_k и n_i — гл. квантовые числа для нижнего и верхнего уровней энергии (см. рис. 1 в ст. *Атом*), R — Ридберга постоянная, Z — ат. номер. При $n_k=1, 2, 3, 4, 5, 6$ и $n_i=n_k+1, n_k+2, \dots, \infty$ для атома водорода ($Z=1$) получаются соотв. серии Лаймана, Бальмера, Пашена, Брэгета, Пфунда, Хамфри. Для каждой серии существует предел — граница ионизации, соответствующая $n_i \rightarrow \infty$, линии серии сходятся к границе ионизации. В лаб. условиях наблюдения спектра водорода (напр., в электрич. разрядах) серия Лаймана получается как в поглощении, так и в испускании. В спектре Солнца наблюдается в поглощении и серия Бальмера (что связано с возбуждением при высоких темп-рах нач. уровня $n_k=2$).

Спектральные линии атома водорода имеют дублетную тонкую структуру, обусловленную взаимодействием спина электронов с его орбитальным моментом (см. *Спин-орбитальное взаимодействие*); величина расщепления линий — порядка десятых долей см^{-1} . Это расщепление для водородоподобных ионов возрастает пропорционально Z^4 , т. е. для HeII в 16 раз по сравнению с HI.

Сравнительно простыми спектрами обладают атомы щелочных металлов, имеющие один внеш. электрон (одноэлектронные А. с.), их спектральные линии также группируются в серии, волновые числа к-рых выражаются приближённой ф-лой Ридберга:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{(n_k+a)^2} - \frac{1}{(n_i+b)^2} \right);$$

серия получается при заданном n_k и разл. значениях n_i ; a и b постоянны для данной серии. Разл. серии (гл. серия, диффузная серия, резкая серия и др.) отличаются значениями a и b , зависящими от азимутального квантового числа l . Спектральные линии имеют дублетную тонкую структуру, причём величина расщепления быстро возрастает с увеличением Z (от Li к Cs).

Более сложными А. с. (двухэлектронными спектрами) обладают атомы с двумя внеш. электронами; ещё сложнее спектры атомов с тремя и более внеш. электронами. Особенно сложные спектры элементов, для к-рых происходит достройка внутр. электронных оболочек (d -оболочек переходных элементов и f -оболочек у лантаноидов и актиноидов; см. *Периодическая система элементов*). В сложных спектрах серии уже не удаётся выделить. Спектральные линии образуют группы — мультиплеты. В наиб. сложных А. с. число спектральных линий доходит до многих тысяч. Интерпретация сложных спектров с установлением схемы уровней энергии и квантовых переходов между ними представляет трудную задачу систематики А. с.

Систематика А. с. основана на характеристике уровней атома при помощи квантовых чисел и на *отбора правил*, определяющих, какие из квантовых переходов возможны. При наличии одного внеш. электрона уровни энергии атома характеризуются (помимо гл. квантового числа электрона) его квантовыми числами l, s и j , определяющими величины орбитального момента M_l , спинового момента M_s и полного момента $M_j = M_l + M_s$. Согласно правилам отбора $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0 \pm 1$. Для атомов с двумя или неск. внеш. электронами характеристика уровней энергии более сложна и может быть произведена исходя из приближённой характеристики одноэлектронных состояний при помощи квантовых чисел n_i, l_i и s_i ($l_i=0, 1, 2, \dots, n_i=1, s_i=1/2$) и применяя векторную схему сложения орбитальных моментов M_{li} и спиновых моментов M_{si} . В случае нормальной связи, когда электростатич. взаимодействия электронов много больше их