

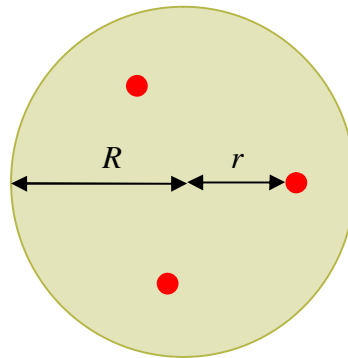
СТРОЕНИЕ АТОМА

Атомистические представления о строении вещества получили свое подтверждение и развитие, прежде всего, в рамках молекулярно-кинетической теории и химии. Анализ явлений переноса (диффузии, теплопроводности, внутреннего трения) позволил оценить размеры молекул как 10^{-10} м. Периодическая система элементов Менделеева поставила вопрос о единой природе атомов различных химических элементов.

Исследование электрических разрядов в газах показало, что из атомов могут вырываться отрицательно заряженные частицы — электроны, а сам атом при этом превращается в положительно заряженный ион.

Таким образом, встал вопрос о внутренней структуре атомов — сложных систем электрически заряженных частиц.

Первая модель атома принадлежит Томсону. Томсон полагал, что атом представляет собой сферу с радиусом $R \sim 10^{-10}$ м, равномерно заполненную положительно заряженным веществом. Внутри сферы находятся отрицательно заряженные электроны, которые можно считать точечными зарядами, Рисунок 1. Суммарный положительный и отрицательный заряды совпадают, и атом остается электрически нейтральным.



- положительный заряд
- электрон

Рисунок 1

На электрон, находящийся на расстоянии r от центра сферы, будет действовать электрическое поле, созданное равномерно заряженным шаром радиуса r . Запишем силу, действующую на электрон

$$F = -eE = -e \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R^3} r = -kr,$$

где $k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3}$. Под действием такой квазиупругой силы электрон будет совершать радиальные колебания с частотой

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_e}} = \sqrt{\frac{e^2}{m_e R^3}}.$$

В соответствии с классической электродинамикой электрон, движущийся с ускорением, должен излучать электромагнитные волны. Однако спектр излучения атома Томсона не соответствовал спектрам излучения атомов, наблюдаемых в экспериментах. Кроме того, эта модель не в состоянии объяснить периодичность химических элементов.

Опыты Резерфорда

Ленард Ф., экспериментируя с пучком электронов, установил, что атом практически прозрачен для пронизывающих его частиц.

Резерфорд Э. с сотрудниками проводил опыты по изучению строения атома, регистрируя рассеяние быстрых α - частиц в веществе. Возникающие при радиоактивном распаде дважды ионизированные атомы гелия (α - частицы) обладают высокой монохроматичностью. Скорости α - частиц при определенном виде распада практически неизменны. В опытах Резерфорда скорость составляла $\sim 10^7$ м/с. α - частица состоит из двух протонов и двух нейтронов, и ее масса значительно превышает массу электрона.

Траектории высокоскоростных и тяжелых α - частиц при столкновениях с электронами вещества не должны испытывать значительных отклонений. Рассеяние таких частиц позволяет судить о распределении положительных зарядов в атоме.

Рисунок 2 схематично представляет опыты Резерфорда. Испущенные источником I α - частицы формировались в узкий пучок и направлялись на тонкую (толщиной ~ 1 мкм) металлическую фольгу Φ . После прохождения фольги частицы визуально регистрировались на флуоресцирующем экране. При попадании на экран α - частицы наблюдалась вспышка света.

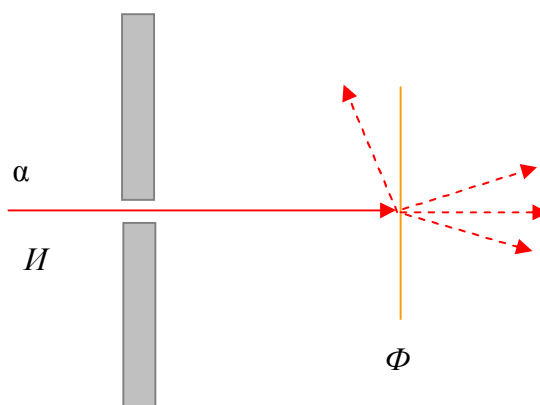


Рисунок 2

Оказалось, что подавляющее число α - частиц отклонялось на небольшие $\sim 1-3^\circ$ углы. Отдельные частицы испытывали значительные отклонения, достигавшие 150° . На угол, превышающий 90° , в среднем отклонялась только одна из 8000 частиц.

Резерфорд сделал вывод, что отклонение на большой угол возможно только вследствие однократного взаимодействия α - частицы и положительного заряда, обладающего большой массой и сосредоточенного в ограниченной области пространства.

Величины рассеивающих положительных зарядов, измеренные в опытах с платиновой, серебряной и медной фольгой, соответствовали порядковому номеру этих элементов в периодической таблице. Количественные результаты опытов свидетельствовали, что положительный заряд сосредоточен в области пространства, не превышающей размерами 10^{-14} м.

Основываясь на результатах экспериментов, Резерфорд предложил ядерную модель атома.

Ядерная (планетарная) модель атома

Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Ядро сосредоточено в области пространства, линейные размеры которой не превышают 10^{-14} м. Масса ядра практически равняется массе атома, а заряд равен $+Ze$, Z — порядковый номер элемента в периодической системе. В области пространства, линейные размеры которой составляют 10^{-10} м, находятся Z электронов. Атом в целом электрически нейтрален.

Равновесная покоящаяся система точечных электрических зарядов, в отличие от атома, неустойчива. Кулоновские силы и силы гравитационные одинаково изменяются с расстоянием. И та и другая обратно пропорциональны квадрату расстояния. Вместе с тем планетная система устойчива. Устойчивость ее обусловлена вращением планет вокруг Солнца.

Резерфорд предположил, что электроны вращаются вокруг ядра, как планеты вокруг Солнца, Рисунок 3. Таким образом, модель атома стала планетарной.

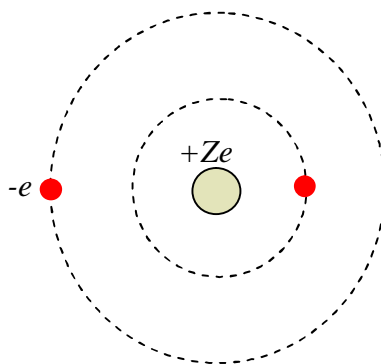


Рисунок 3

Механически устойчивая планетарная модель оказалась неустойчивой с позиции классической электродинамики. Действительно, вращаясь под действием кулоновских сил, электроны должны обладать нормальным ускорением

$$F_k = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m_e a_n.$$

А заряженная частица, движущаяся с ускорением, излучает электромагнитные волны. Теряя с излучением энергию, электрон приближался бы к ядру по спирали и с неизбежностью упал бы на него. Как показывают расчеты, время жизни такого атома не превышает 10^{-10} с. Спектр излучения такого атома должен быть сплошным, что противоречило опытным данным.

Линейчатые спектры излучения атомов

Нагретые твердые тела излучают сплошной спектр. Спектр атомарных разреженных газов состоит из закономерно расположенных узких спектральных линий. Наличие таких закономерностей говорит о существовании внутренней структуры атомов и в какой-то мере отражает эту структуру.

Линейчатые спектры излучения простейшего атома, состоящего из одного протона и электрона, атома водорода удивительно точно описываются простыми эмпирическими соотношениями. При этом все многообразие спектральных линий можно разбить на серии.

Спектральные линии, расположенные в видимой области спектра и называемые серией Бальмера, удовлетворяют формуле

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, \dots$$

В ультрафиолетовой части спектра была обнаружена серия Лаймана, для нее

$$\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, \dots,$$

а в инфракрасной части серия Пашена описывается выражением

$$\nu = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, \dots$$

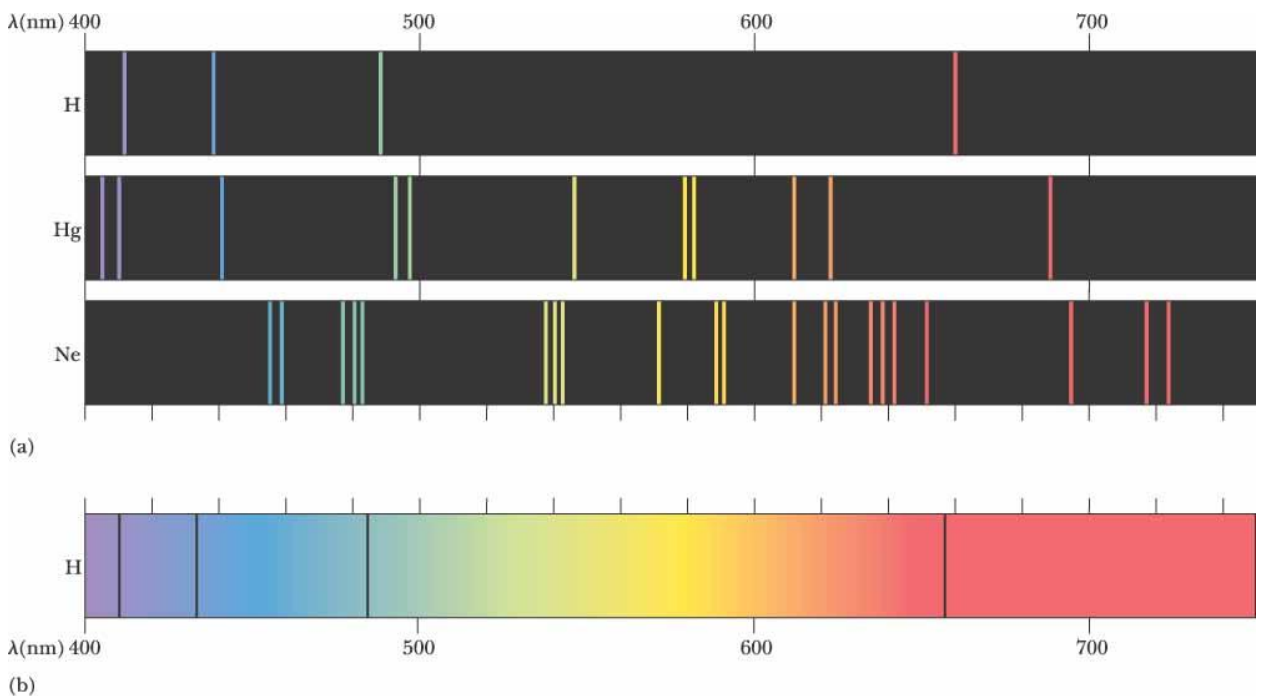
Константа, фигурирующая в этих формулах, называется постоянной Ридберга и численно равна $R = 3.2880965 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$.

Приведенные выше, а также ряд других обнаруженных серий излучения, описываются обобщенной формулой Бальмера – Ридберга.

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

С увеличением n линии серии сгущаются к границе серии, которая соответствует значению $n = \infty$. За границей серии располагается область сплошного спектра.

Линейчатые спектры излучения характерны для всех химических элементов, находящихся в атомарном состоянии. В качестве примера можно рассмотреть спектры водорода, ртути и неона в области видимого света, Рисунок 4. Там же приведен сплошной спектр солнечного света, пропущенного через атомарный водород. Темные линии свидетельствуют о том, что поглощение энергии световой волны происходит лишь на некоторых длинах волн. Спектр поглощения – линейчатый. Спектр излучения и спектр поглощения совпадают.



©2004 Thomson - Brooks/Cole

Рисунок 4

Каждый химический элемент имеет свой неповторимый линейчатый спектр. Этот факт лежит в основе спектрального анализа – метода качественного и количественного определения состава вещества путем анализа спектральных линий излучения и поглощения.

Постулаты Бора

Линейчатость излучения атомов химических элементов есть следствие дискретности внутриатомных процессов. Законы же классической физики, описывающие непрерывные процессы, оказались непригодными для описания внутриатомных процессов. Преодолевая это противоречие, Бор сформулировал два постулата.

1. **Постулат стационарных состояний.** Атом может находиться только в некоторых избранных (квантовых) состояниях, характеризующихся дискретными значениями энергии E_1, E_2, E_3, \dots . Вопреки классической электродинамике в этих состояниях атом не излучает, поэтому они называются стационарными.
2. **Правило частот.** При переходе из стационарного состояния с большей энергией E_n в стационарное состояние с меньшей энергией E_m атом испускает один фотон с энергией $h\nu = E_n - E_m$.

Совокупность значений энергий стационарных состояний образует энергетический спектр атома E_1, E_2, E_3, \dots . Бор предложил правило квантования, позволяющее определить энергетический спектр атома.

Электрон вращается по круговой орбите вокруг бесконечно тяжелого, а значит неподвижного ядра с зарядом Ze . При $Z = 1$ такая система соответствует атому водорода, при $Z > 1$ - водородоподобному иону. Кулоновская сила, действующая на электрон, и центростремительное ускорение, с которым он движется, в соответствии со вторым законом Ньютона, связаны уравнением

$$m_e \frac{V^2}{r_n} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2},$$

где m_e — масса электрона, V — его скорость, r_n — радиус стационарной орбиты.

Правило квантования Бора требует дискретности момента количества движения, который не может принимать произвольные значения, а должен быть кратен постоянной Планка, деленной на 2π

$$L_n = m_e V r_n = n \frac{h}{2\pi}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Объединяя второй закон Ньютона и правило квантования Бора, получаем выражение для радиусов стационарных орбит

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e Z e^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Радиус первой стационарной орбиты атома водорода, его называют первым боровским радиусом, численно равен

$$r_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} \approx 0.0528 \text{ нм},$$

что соответствует размеру атома водорода, полученному в рамках газовой кинетики.

Энергия атома складывается из кинетической энергии электрона (ядро полагается неподвижным) и потенциальной энергии кулоновского взаимодействия ядра и электрона

$$E = \frac{m_e V^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}.$$

Из второго закона Ньютона следует, что $\frac{m_e V^2}{2} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$. Тогда $E = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$, и,

подставляя значение радиуса стационарных орбит r_n , получаем выражение для энергий стационарных состояний

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{(Ze^2)^2 m_e}{8h^2 \varepsilon_0^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Если атом переходит на энергетический уровень $m \geq 1$, с энергетического уровня $n > m$, то испускается фотон с энергией $h\nu = E_n - E_m$ и частотой

$$\nu = \frac{(Ze^2)^2 m_e}{8h^3 \varepsilon_0^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Для атома водорода зарядовое число $Z = 1$. Если за постоянную Ридберга принять выражение

$$R = \frac{e^4 m_e}{8h^3 \varepsilon_0^2},$$

то полученная формула переходит в обобщенную формулу Бальмера - Ритберга. Подставляя константы, рассчитаем численное значение постоянной Ридберга

$$R_\infty = 3.2898419 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1},$$

что удивительно точно соответствует значению, полученному в эксперименте. Индекс показывает, что масса ядра полагалась бесконечно большой (неподвижное ядро).

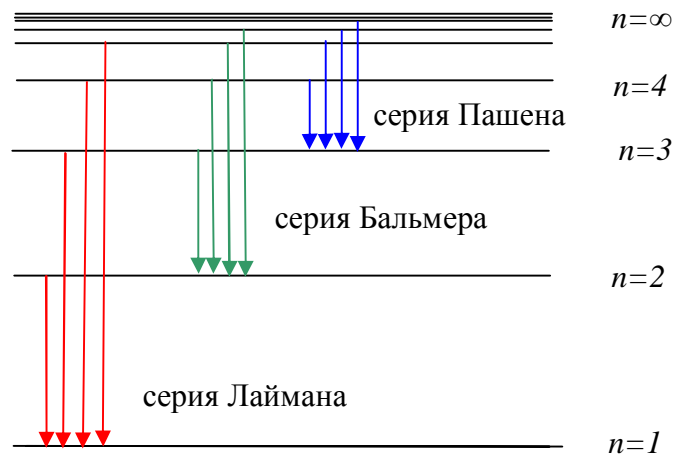


Рисунок 5

Схема энергетических уровней атома приведена на рисунке. Там же, Рисунок 5, спектральные серии излучения атома водорода поставлены в соответствие энергетическим уровням. Целое число, определяющее энергетический уровень атома, называется главным квантовым числом. Если $n = 1$, то атом находится в основном состоянии, если $n > 1$ - в возбужденном.

Энергия основного уровня атома водорода $E_1 \approx -13.55 \text{ эВ}$, а максимальная энергия возбужденного состояния $E_\infty = 0$. Если сообщить электрону энергию $E \geq 13.55 \text{ эВ}$, то атом, как связанная структура электрона и ядра, перестанет существовать. Электрон и ядро будут двигаться независимо друг от друга. Процесс отрыва электрона от атома называется ионизацией, а энергия, необходимая для этого, - энергией ионизации.

Несвязанные электроны, имеющие энергию $E > 0$, соответствуют состояниям непрерывного энергетического спектра. Квантовые переходы между дискретным и сплошным энергетическим спектрами проявляются в виде сплошного спектра излучения.

Внешнее излучение поглощают, прежде всего, атомы, находящиеся на основном энергетическом уровне. При этом они переходят в возбужденное состояние. Поэтому в спектре поглощения атома водорода присутствуют, прежде всего, спектральные линии Лаймана.

Успехи теории атома Бора в приложении к атому водорода очевидны. Однако в настоящее время, очевидно, что она является лишь переходным мостиком от классической физики к физике квантовой, и имеет преимущественно историческое значение. Внутренние противоречия, заключающиеся в непоследовательном сочетании классических и квантовых законов, не позволили построить теорию многоэлектронных атомов. Даже простейший из них, атом гелия, обладающий двумя электронами, не удалось описать в рамках боровских представлений.