1. СТРОЕНИЕ АТОМА

В настоящее время полагают, что мир состоит из фундаментальных частиц.

Гипотеза о том, что все вещества состоят из мельчайших элементарных частиц – атомистическая гипотеза – возникла еще в Древней Греции и развивалась Левкиппом, Демокритом и Эпикуром (5 – 3 вв. до н. э.). Философ Демокрит назвал частицы атомами, т.е. неделимыми частицами. Р.Бойль (17-ый век) положил атомистику в основу своих химических представлений и объяснил все химические изменения соединением и разъединением атомов. Важную роль атомистика играла в работах И.Ньютона. В результате быстрого развития химии (работы А.Лавуазье, Ж.Пруста, К.Бертолле и др.) была заложена основа количественных аспектов атомистического учения. Дж. Дальтон сформулировал закон кратных отношений (1803), ввел понятие атомного веса и дал оценки атомных весов некоторых элементов. Ж. Гей-Люссаком был установлен объемных отношений закон (1808), для объяснения которого А.Авогадро в 1811 ввел представление о молекуле, как состоящей из атомов наименьшей частице вещества, способной к самостоятельному существованию. Он же предположил, что в равных объемах любых газов при одних и тех же условиях заключается одинаковое число молекул (Закон Авогадро). Четкие определения понятий атома и молекулы были даны С.Каниццаро в 1858 и приняты в 1860 на съезде химиков в Карлсруэ.

Атомизм *или атомное учение – учение о прерывистом, дискретном строении материи.*

Молекула *– наименьшая частица вещества, которая способна существовать самостоятельно и не может дробиться дальше без потери основных химических свойств данного вещества.*

Атом *– мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства.*

Атом (от греч. atomos – неделимый), мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства. Атом имеет размер прядка 10^{-8} см. Массу атома обычно выражают в атомных единицах. Атомная единица массы (а.е.м.) – единица массы, применяемая для выражения масс микрочастиц. За 1 а.е.м. принята 1/12 часть массы атома углерода с массовым числом 12 (т.н. углеродная шкала). 1 а.е.м. = $1{,}6605655*10^{-27}$ кг. За атомную массу элемента, состоящего из смеси изотопов, принимают среднее значение атомной массы изотопов с учетом их процентного содержания. Атомная масса меньше суммы масс составляющих атом частиц (протонов, нейтронов, электронов) на величину, обусловленную энергией их взаимодействия (Дефект массы).

Согласно простейшей модели (Э.Резерфорд, 1911), атом представляет собой центральное положительно заряженное ядро очень малых размеров (~10^{-12} см) с распределенными вокруг него на больших расстояниях (~10^{-8}) электронами.

Электрон *– стабильная отрицательно заряженная частица со спином ½, массой около $9*10^{-28}$ г и магнитным моментом равным магнетону Бора; относится к лептонам и участвует в электромагнитном, слабом и гравитационном взаимодействиях.*

Так как масса электрона очень мала, то вся масса атома практически сосредоточена в ядре. Ядерная модель прекрасно объясняет результаты опытов по изучению рассеяния α-частиц, но у нее есть существенный недостаток – она не обеспечивает свойство стабильности. Дело в том, что в соответствии с законами электродинамики всякий ускоренно движущийся заряд, в том числе и электрон, равномерно движущийся вокруг ядра по окружности, должен растрачивать свою энергию на излучение. В результате энергия системы будет уменьшаться, а электроны постепенно приближаться к ядру, пока не упадут на него. При этом частота обращения электронов вокруг ядра будет изменяться, а, следовательно, должна меняться и частота испускаемого атомом излучения. Простейшая ядерная модель атома противоречит двум экспериментальным результатам: устойчивости атомов и дискретному характеру атомных спектров.

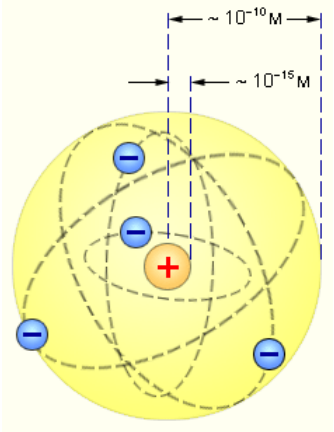


Рис. 1. Модель атома Резерфорда

В приведенной выше модели существует одна трудность – неясно, почему на стационарной орбите электрон не теряет энергию. Для ее преодоления пришлось отказаться от классических представлений и перейти на рельсы квантовой механики.

Замечание. Квантовая механика, как целое, была создана в 1924 – 26 трудами Л. Де-Бройля, Э.Шредингера, В.Гейзенберга и П.Дирака. Важнейшую роль в её исторической подготовке и последующей разработке сыграли исследования М.Планка, А.Эйнштейна, Н.Бора, М.Борна и др.

Согласно квантовой механике, при рассмотрении движения электронов и других микрочастиц нельзя говорить об их траектории, так как нельзя одновременно точно знать положение и скорость частицы.

Квантовая механика впервые позволила описать структуру атомов и понять их спектры, установить природу химической связи, объяснить периодическую систему элементов и т.д. Так как свойства макроскопических тел определяются движением и взаимодействием образующих их частиц, законы квантовой механики лежат в основе понимания большинства макроскопических явлений. Так, квантовая

механика позволила понять многие свойства твёрдых тел, объяснить явления сверхпроводимости, ферромагнетизма, сверхтекучести и многие другие; квантомеханические законы лежат в основе ядерной энергетики, квантовой электроники и т.д.

В отличие от классической теории, все частицы выступают в квантовой механике как носители и корпускулярных, и волновых свойств, которые не исключают, а добавляют друг друга.

Волны де Бройля *– проявление универсального корпускулярно-волнового дуализма материи: любой частице с энергией E и импульсом p соответствует волна, названная волной де Бройля, с длиной λ=h/p и частотой ν=E/h, где h – постоянная Планка (1924). Волны де Бройля интерпретируются как волны вероятности: их существование подтверждается, например, дифракцией частиц.*

Соотношения, связывающие волновые и корпускулярные свойства частицы

$$E = \hbar\omega, \quad \bar{p} = \hbar\bar{k}, \qquad (1)$$

где $\bar{p}$ - импульс частицы, а $\bar{k}$ - волновой вектор, получили название уравнений де Бройля.

Волновая природа электронов, протонов и других частиц была подтверждена опытами по **дифракции** частиц. Подтвержденная экспериментально гипотеза де Бройля о корпускулярно-волновом дуализме коренным образом изменила представления о свойствах микрообъектов, потребовала нового подхода к описанию состоянию физических систем и их изменений со временем.

Корпускулярно-волновой дуализм *заключается в том, что любые микрочастицы материи (фотоны, электроны, протоны, атомы и др.) обладают свойствами и частиц (корпускул) и волн. Количественное выражение корпускулярно-волнового дуализма – соотношения де Бройля.*

Состояние квантовой системы описывается волновой функцией, квадрат модуля которой определяет величину данного состояния и, следовательно, вероятности для значений физических величин, его характеризующих.

Волновая функция *(амплитуда вероятности, вектор состояния) – в квантовой механике основная величина, описывающая состояние системы и позволяющая находить вероятности и средние значения характеризующих её физических величин. Квадрат амплитуды вероятностной функции равен вероятности данного состояния, поэтому волновая функция называется также амплитудой вероятности.*

Необходимость вероятностного подхода к описанию микрообъектов является важнейшей особенностью квантовой теории. В квантовой механике для характеристики состояний объектов в микромире вводится понятие волновой функции Ψ ***(***пси-функции***).*** Квадрат модуля волновой функции $|\Psi|^2$ пропорционален вероятности нахождения микрочастицы в единичном объеме пространства. Конкретный вид волновой функции определяется внешними условиями, в которых находится микрочастица. Математический аппарат квантовой механики позволяет находить волновую функцию частицы, находящейся в заданных силовых полях. Безграничная монохроматическая волна де Бройля есть волновая функция свободной частицы, на которую не действуют никакие силовые поля.

Всем микрообъектам присущи и волновые, и корпускулярные свойства, однако, они не являются ни волной, ни частицей в классическом понимании. Разные свойства микрообъектов не проявляются одновременно, они дополняют друг друга, только их совокупность характеризует микрообъект полностью. В этом заключается сформулированный знаменитым датским физиком Н.Бором принцип дополнительности. Можно условно сказать, что микрообъекты распространяются как волны, а обмениваются энергией как частицы.

Дополнительности принцип *– сформулированный Н. Бором принцип, согласно которому при экспериментальном исследовании микрообъекта могут быть получены точные данные либо об энергиях и импульсах, либо о поведении в пространстве и времени. Эти два взаимоисключающие картины – энергетически-импульсная и пространственно-временная, получаемые при взаимодействии микрообъекта с соответствующими измерительными приборами, «дополняют» друг друга.*

Из квантовой механики вытекает, что не все физические величины могут одновременно иметь точные значения (принцип неопределённости).

Неопределённости принцип *– фундаментальное положение квантовой теории, утверждающее, что характеризующие систему так называемые дополнительные физические величины (например, координата и импульс) не могут одновременно принимать точные значения. Отражает двойственную корпускулярно-волновую природу частиц материи (электронов, протонов и т.д.).*

Неточности при одновременном определении дополнительных величин связаны с соотношением неопределённостей, которое для неточностей Δx и Δp_x в определении координаты x и проекции на неё импульса p имеет вид:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar, \qquad (2)$$

где $\hbar$ - постоянная Планка.

Соотношение неопределённостей для энергии E и времени t:

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar \qquad (3)$$

Планка постоянная *(квант действия) – основная постоянная квантовой теории. Названа по имени М.Планка. Планка постоянная* $h=6{,}626*10^{-34}$ *Дж*с. Часто применяется величина* $\hbar=h/2\pi=1{,}0546*10^{-34}$ *Дж*с, также называемая постоянной Планка.*

Величины Δx и Δp_x нужно понимать в том смысле, что микрочастицы в принципе не имеют одновременно точного значения координаты и соответствующей проекции импульса. Соотношение неопределенностей не связано с несовершенством применяемых приборов для одновременного измерения координаты и импульса микрочастицы. Оно является проявлением двойственной корпускулярно-волновой природы материальных микрообъектов. Соотношение неопределенностей позволяет оценить, в какой мере можно применять к микрочастицам понятия классической механики. Оно показывает, в частности, что к микрообъектам неприменимо классическое понятие траектории, так как движение по траектории характеризуется в любой момент времени определенными значениями координат и скорости.

Волновая функция подчиняется принципу суперпозиции, что и объясняет, в частности, дифракцию частиц.

Суперпозиции принцип *– относится к волновым функциям: если физическая система может находиться в состояниях, описываемых двумя (или несколькими) волновыми функциями, то она может также находиться в состоянии, описываемом любой линейной комбинацией этих функций (принцип суперпозиции состояний).*

Отличительная черта квантовой теории – дискретность возможных значений для ряда физических величин: энергии электронов в атомах, момента количества движения и его проекции на произвольное направление и т.д.; в классической теории все эти величины могут изменяться лишь непрерывно.

Планка закон излучения *– устанавливает распределение энергии в спектре абсолютно чёрного тела (равновесного теплового излучения). Выведен М.Планком в 1900.*

Орбита с самым малым радиусом соответствует наименьшему значению энергии и называется К - орбитой, за ней следует L- орбита, М – орбита и т.д. При движении электронов по этим орбитам атом находится в устойчивом состоянии. Испускание или поглощение атомом излучения происходит только при переходе электрона с одной орбиты на другую, причем излучаемая частота ν однозначно связана с разностью энергий, участвующих в переходе состояний, $\Delta E=h\nu$, где $h=2\pi\,\hbar$.

Бора постулаты *– основные допущения в квантовой теории атома Н.Бора: 1) существование ряда стационарных состояний атома, соответствующих определённым значениям его внутренней энергии E; 2) условие частот ν излучения при переходе атома из одного стационарного состояния* (E_1) *в другое* (E_2): $\nu=(E_1-E_2)/h$, *h – постоянная Планка. Позднее установлено, что постулаты Бора – следствия квантовой механики.*

Первый постулат Бора *(постулат стационарных состояний) гласит: атомная система может находится только в особых стационарных или квантовых состояниях, каждому из которых соответствует определенная энергия* E_n. *В стационарных состояниях атом не излучает.*

Согласно первому постулату Бора, атом характеризуется системой энергетических уровней**,** каждый из которых соответствует определенному стационарному состоянию: электрон может вращаться вокруг ядра неопределенно долго, не излучая энергию, если на его орбите укладывается целое число длин волн де Бройля.

Таким образом устойчивые орбиты в атоме это орбиты, радиусы которых r_n определяются соотношением

$$m_e v r_n = n\,\hbar \qquad (4)$$

где m_e –масса электрона, v- скорость электрона, r – радиус орбиты, n – целое число.

Каждая орбита расположена на вполне определенном расстоянии

$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2}{Z m_e e^2} \qquad (5)$$

от ядра (Z – заряд ядра, e – заряд электрона) и характеризует энергетическое состояние

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{2\hbar^2} * \frac{1}{n^2}. \qquad (6)$$

Орбита с самым малым радиусом соответствует наименьшему значению энергии и называется К - орбитой, за ней следует L- орбита, М – орбита и т.д. При движении электронов по этим орбитам атом находится в устойчивом состоянии.

Второй постулат Бора ***(правило частот)*** формулируется следующим образом: при переходе атома из одного стационарного состояния с энергией $\boldsymbol{E}_n$ в другое стационарное состояние с энергией $\boldsymbol{E}_m$ излучается или поглощается квант, энергия которого равна разности энергий стационарных состояний:

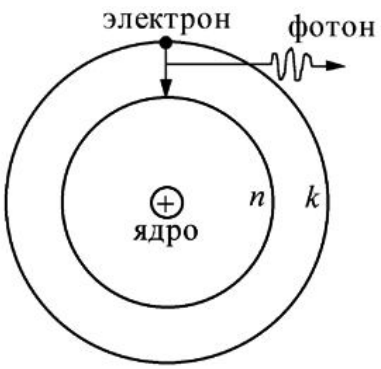
$$h\nu_{nm}=E_n-E_m,=\Delta E \qquad (7)$$

Здесь $h=2\pi\,\hbar$.

Отсюда можно выразить частоту излучения.

Второй постулат Бора также противоречит электродинамике Максвелла, так как частота излучения определяется только изменением энергии атома и никак не зависит от характера движения электрона.

Вычисления на основе этой модели позволили рассчитать спектральные закономерности и постоянную Ридберга. Модель Бора объясняет спектры водорода и водородоподобных атомов, но не годится для атомов с числом электронов больших 2. В более продвинутом варианте рассматриваемой здесь модели учтено движение ядра вокруг общего центра тяжести; круговые орбиты заменены эллиптическими с определенными положениями их плоскости. Все это привело к лучшему пониманию оптических спектров, и, в частности, позволило объяснить простой эффект Зеемана.



Зеемана эффект *– расщепление уровней энергии, а, следовательно, спектральных линий атома и других атомных систем в магнитном поле. Во внешнем магнитном поле атомная система, обладающая магнитным моментом μ, приобретает дополнительную энергию, зависящую от проекции μ на направление магнитного поля. Это приводит к расщеплению уровней энергии системы. Открыт в 1896 П.Зеееманом.*

Рис. 2. Схема атома Бора (Излучение или поглощение кванта излучения происходит при переходе атома из одного стационарного состояния в другое).

Модель Бора не позволяет дать физическую интерпретацию правилу квантования. Это было сделано десятилетием позже де Бройлем на основе представлений о волновых свойствах частиц. Де Бройль предложил, что каждая орбита в атоме водорода соответствует волне, распространяющейся по окружности около ядра атома. Стационарная орбита возникает в том случае, когда волна непрерывно повторяет себя после каждого оборота вокруг ядра. Другими словами, стационарная орбита соответствует круговой стоячей волне де Бройля на длине орбиты. Это явление очень похоже на стационарную картину стоячих волн в струне с закрепленными концами. В стационарном квантовом состоянии атома водорода на длине орбиты должно укладываться по идее де Бройля целое число длин волн λ, т.е.

$$n\lambda_n = 2\pi r_n. \qquad (8)$$

В результате, боровское правило квантования оказалось связанным с волновыми свойствами электронов.

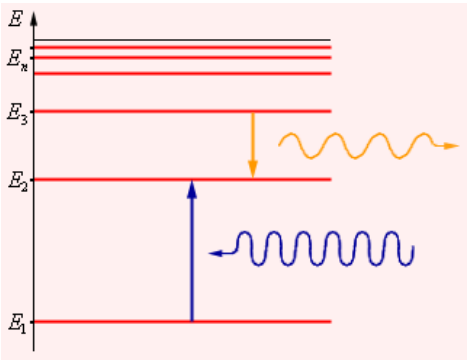


Рис. 3. Энергетические уровни атома.

Успехи теории Бора в объяснении спектральных закономерностей в изучении атома водорода были поразительны. Стало ясно, что атомы – это квантовые системы. Энергетические уровни стационарных состояний атомов дискретны. Почти одновременно с созданием теории Бора было получено прямое экспериментальное доказательство существования стационарных состояний атома и квантования энергии. Дискретность энергетических состояний атома была продемонстрирована в опыте Д.Франка и Г.Герца (1913), в котором исследовалось столкновение электронов с атомами ртути.

Франка-Герца опыт *– эксперимент, доказывающий, что внутренняя энергия атома может принимать лишь дискретные значения.*

Согласно квантовой механики положение электрона в атоме в данный момент времени определяется не точно, а с некоторой вероятностью, величина которой задается волновой функцией, являющейся решением волнового уравнения.

Как уже упоминалось, вероятность обнаружения электрона в том или ином месте, описываемая квадратом модуля волновой функции $|\Psi|^2$. Волновая функция Ψ является решением основного уравнения квантовой механики – уравнения Шредингера**.**

Шредингера уравнение *– основное динамическое уравнение нерелятивистской квантовой механики; позволяет определить возможные состояния системы, а также изменение состояния во времени. Сформулировано Э.Шредингером в 1926.*

Общее *временное уравнение Шредингера*, позволяющее определить в любой момент времени волновую функцию Ψ для частицы массы m_0, движущейся в силовом поле $\overline{F} = -gradU$, описываемом скалярной потенциальной функцией U(x,y,z,t), имеет вид

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\Psi + U\Psi \qquad (9)$$

Здесь $i = \sqrt{-1}$ - мнимая единица, Δ - дифференциальный оператор Лапласа, который в декартовой системе координат имеет вид

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} \qquad (10)$$

В общем случае в задачах квантовой механики дифференциальное уравнение в частных производных (18) должно решаться с учетом определенных начальных и граничных условий на волновую функцию.

Элементарные частицы характеризуются массой, зарядом, величиной собственного момента количества движения (спина) и величиной магнитного момента. Существование собственного механического и магнитного моментов у электрона позволяет представить его условно в виде заряженного волчка, вращающегося вокруг собственной оси. При этом в отличие от классического волчка, который может иметь любое значение механического момента, спин электрона имеет только одно вполне определенное значение, равное ħ/2. Соответственно магнитный момент электрона также имеет только одно вполне определенное значение $M_B = \frac{e}{m_e c} * \frac{\hbar}{2} = 9{,}27 * 10^{-21}$ эрг/г·с, которое получило название магнетона Бора. Знак магнитного момента электрона отрицателен, т.е. его направление противоположно направлению спина. Понятие спина электрона позволило объяснить тонкую структуру атомного излучения.

Атомы могут присоединять или отдавать электроны, становясь положительно или отрицательно заряженными ионами. Химические свойства атомов определяются в основном числом электронов во внешней оболочке: соединяясь химически, атомы образуют молекулы.

Важная характеристика атома -– его внутренняя энергия, которая может принимать лишь определенные (дискретные) значения, соответствующие устойчивым состоянием атома, и изменяется только скачкообразно путем квантового перехода.

Замечание. Если говорить точнее, то волновые свойства электрона, не позволяют ему иметь одну строго определенную энергию: энергия орбитального электрона всегда «размыта» в некотором диапазоне, так что энергетический уровень имеет конкретную ширину, всегда отличную от нуля. Важно, что ширина энергетического уровня зависит от типа химического соединения, в которое входит атом. Следует также помнить, что волновая функция любого электрона атома проходит через ядро. Поэтому атомные свойства сказываются на ядерных, а ядерные – на атомных.

Поглощая определенную порцию энергии, атом переходит в возбужденное состояние (на более высокий уровень энергии). Из возбужденного состояния атом, испуская фотон, может перейти в состояние с меньшей энергией (на более низкий уровень энергии). Уровень соответствующий минимальной энергии атома называется основным, остальные – возбужденными. Квантовые переходы обусловливают атомные спектры поглощения и испускания, индивидуальные для атомов всех химических элементов. Введение квантовых чисел для атомных электоронов позволило адекватно интерпретировать обычную и тонкую структуру оптических спектров. Объяснение **сверхтонкой** структуры оптического спектра можно получить только в с учетом свойств атомного **ядра** (см. ниже).

Атомные спектры *– оптические спектры свободных или слабо связанных атомов (одноатомных газов, паров), возникающие при излучательных квантовых переходах. Атомные спектры – линейчатые, состоят из отдельных спектральных линий, которые характеризуются определенной длиной волны и для простых атомов группируются в спектральные серии. Содержат информацию о строении атомов.*

Квантовые числа *– целые или дробные числа, определяющие возможные дискретные значения физических величин, характеризующих квантовые системы (атомное ядро, атом, молекулу и др.) и отдельные элементарные частицы.*

Замечание. Не следует полагать, что атомы испускают исключительно оптические спектры. При переходах электронов с внешних электронных оболочек атома на внутренние возникает рентгеновское излучение (линейчатый спектр, диапазон длин волн 10^{-3} – 10^{2} нм). Линейчатый характер подобных спектров отличает их от рентгеновских лучей, возникающих при торможении быстрых электронов в веществе (непрерывный спектр).

Каждый электрон в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами: главным квантовым числом n, принимающим значения n=1, 2, 3, 4 …., азимутальным l =0, 1, 2,…n-1, магнитным m_l, принимающим значения (2l+1) значений, и спиновым m_s, принимающим значения +1/2 и -1/2. Состояния с l=0, 1, 2, 3, 4… принято обозначать буквами *s, p, d, f, g*… и соответственно называть *s-, p-, d-, f-, g-*… состояниями. Электроны с данным n образуют электронный слой, который состоит из n оболочек с l=0, 1, 2…(n-1) и в соответствии с принципом Паули содержит $2n^2$ электронов. Отсюда получаем следующее распределение электронов по слоям и оболочкам

Табл.1. Распределение электронов по слоям и оболочкам

n	1	2		3			4			
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
Обозначение слоёв и оболочек	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
Число электронов в слое	2	2+6=8		2+6+10=18			2+6+10+14=32			

Видно, что максимально возможное число электронов в первом слое (n=1) равно 2 (1s-состояния); во втором слое – 8 (2*s*- и 2*p*-состояния); в третьем и четвёртом слоях – соответственно 18 и 32 электрона). Тем самым устанавливается связь между слоистым расположением электронов в атоме и периодической системой: периоды таблицы содержат 2, 8, 18 и 32 элемента. Интересно, что встречаются два раза периоды их 8 и 18 элементов. Это объясняется тем, что электроны в атомах располагаются в тех состояниях (из числа

возможных), которые соответствуют наименьшей энергии. Энергия электрона на орбите тем выше, чем больше n, а при данном n тем выше, чем больше l. Поэтому последовательность энергетических уровней отдельных состояний электрона не всегда совпадает с последовательностью главных квантовых чисел n.

Главное квантовое число n определяет квантование энергии атома. Для квантования момента импульса вводится так называемое ***орбитальное квантовое число*** l. Проекция момента импульса на любое выделенное в пространстве направление (например, направление вектора $\vec{B}$ магнитного поля) также принимает дискретный ряд значений. Для квантования проекции момента импульса вводится ***магнитное квантовое число*** m. Квантовые числа n, l, m связаны определенными правилами квантования. Например, орбитальное квантовое число l может принимать целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Магнитное квантовое число m может принимать любые целочисленные значения в интервале $\pm l$. Таким образом, каждому значению главного квантового числа n, определяющему энергетическое состояние атома, соответствует целый ряд комбинаций квантовых чисел l и m. Каждой такой комбинации соответствует определенное распределение вероятности $|\Psi|^2$ обнаружения электрона в различных точках пространства («электронное облако»).

Состояния, в которых орбитальное квантовое число l=0, описываются сферически симметричными распределениями вероятности. Они называются s-состояниями (1s, 2s, ..., ns, ...). При значениях l>0 сферическая симметрия электронного облака нарушается. Состояния с l=1 называются p-состояниями, с l=2 – D-состояниями и т.д. Электрон в состоянии 1s (основное состояние атома водорода) может быть обнаружен на различных расстояниях от ядра. С наибольшей вероятностью его можно обнаружить на расстоянии, равном радиусу r_1 первой боровской орбиты. Вероятность обнаружения электрона в состоянии 2s максимальна на расстоянии r=4r_1 от ядра. В обоих случаях атом водорода можно представить в виде сферически симметричного электронного облака, в центре которого находится ядро.

В рамках квантовой механики, образ атома водорода представляется в виде облака плотности вероятности нахождения электрона в заданной точке пространства. Некоторые квантовые состояния атома водорода, описываемых волновыми функциями (решениями уравнения Шредингера) представлены на **Рис. 4.**

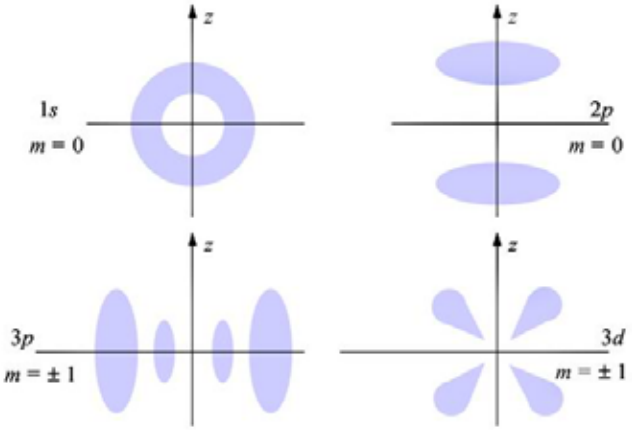


Рис. 4. Радиальная электронная плотность вероятности в виде «облака», густота которого в разных точках пространства пропорциональна этой плотности вероятности.