

Профессор
И.Н.Бекман

ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА

Лекция 2. АТОМ

Радиохимия имеет дело с нестабильными веществами, и возникающими при их распаде ионизирующими излучениями. Для понимания происходящих процессов и предсказания их последствий, радиохимикам приходится углубляться в строение вещества, переходя с одного структурного уровня на другой – атом, ядро, элементарные частицы (далее спускаться пока некуда, и это хорошо, а то бы мои лекции никогда б не кончились).

В данной лекции мы коротко остановимся на истории развития атомизма, рассмотрим основные свойства атомов и их внутреннее строение.

1. ИСТОРИЯ АТОМИЗМА

В процессе познания природы человек всегда стремился как-то классифицировать изучаемые вещества, выделять сходные по свойствам, разбивать на составные (элементарные) части.

Попытку упорядочения окружающего мира предприняли древнегреческие философы, считавшие, что все вещества состоят из четырёх вечно существующих элементов: земли, воды, воздуха и огня. Большое разнообразие веществ они объясняли разными комбинациями этих четырёх элементов. Из единства строения всех веществ делали вывод о возможности их взаимных превращений. Некоторые последователи этого учения ввели представление об атомистической природе вещества.

По-видимому, первыми начали проповедовать атомистическое учение философ Левкипп с острова Милет в 5 в. до н.э. и его более известный ученик Демокрит из Абдеры. И хотя их работы не сохранились, за исключением отдельных фрагментов, все же ясно, что они исходили из небольшого числа простых физических гипотез, а соображения, которые их привели к этим гипотезам, были достаточно абстрактными. По Демокриту, вся природа состоит из атомов (т.е. неделимых частиц), мельчайших частиц вещества, покоящихся или движущихся в абсолютно пустом пространстве. Все атомы имеют простую форму, а атомы одного сорта тождественны; разнообразие природы отражает разнообразие форм атомов и разнообразие способов, которыми атомы могут сцепляться между собой. Демокрит полагал, что свойства того или иного вещества определяются формой, массой, пр. характеристиками образующих его атомов. Так, скажем, у огня атомы остры, поэтому огонь способен обжигать, у твёрдых тел они шероховаты, поэтому накрепко сцепляются друг с дружкой, у воды — гладки, поэтому она способна течь. Даже душа человека, согласно Демокриту, состоит из атомов. И Демокрит, и Левкипп учили, что, начав двигаться, атомы затем движутся по законам природы. Эта мысль, если ее последовательно придерживаться, приводит к строго детерминистскому взгляду на природу, в которой случай и свобода воли не играют никакой роли.

Термин атом (т.е. неделимый) был введён Демокритом: «Сладость и горькость, жара и холод суть определения, на самом же деле (есть только) атомы и пустота». Демокрит полагал, что свойства того или иного вещества определяются формой, массой, пр. характеристиками образующих его атомов. Так, скажем, у огня атомы остры, поэтому огонь способен обжигать, у твёрдых тел они шероховаты, поэтому накрепко сцепляются друг с дружкой, у воды — гладки, поэтому она способна течь. Даже душа человека, согласно Демокриту, состоит из атомов.

Чисто логическим путем можно прийти к выводу, что дробление вещества не может происходить бесконечно. В конце концов, должна остаться некая мельчайшая и *неделимая* крупинка вещества или *атом* вещества. Если бы таких неделимых крупинок не оставалось, то любую вещь можно было бы уничтожить до конца. А раз так, то новые вещи (и даже животные, растения) создавались бы из ничего. По мнению древнегреческих философов Левкиппа и Демокрита, это противоречило бы здравому смыслу.

Наиболее трудным был вопрос о физической реальности основных понятий атомизма. В каком смысле можно было говорить о реальности пустоты, если она, лишённая вещества, не может обладать никакими физическими свойствами? Ответ Левкиппа был безоговорочен: «то, что есть (т.е. атомы), не более реально, чем то, чего нет (т.е. пустота)». Аристотель и многие другие находили это утверждение логически неприемлемым. Идеи Левкиппа и Демокрита не могли служить удовлетворительной основой теории вещества поскольку не объясняли, ни из чего сделаны атомы, ни почему атомы неделимы. В «Тимее», написанном через поколение после Демокрита, Платон предложил решение этих проблем: «мельчайшие

частицы» принадлежат не царству материи, а царству геометрии; они представляют собой различные телесные геометрические фигуры, ограниченные плоскими треугольниками. Хотя платоновое решение может показаться метафизической уверткой, попыткой избежать ответа на физический вопрос, Платон, подошел к современным идеям гораздо ближе, чем Демокрит.

Идеи Демокрита дошли до нас главным образом через сочинение римского поэта Тита Лукреция Кара (ок. 96 – 55 до н.э.) – обширную поэму *О природе вещей* (*De rerum natura*), содержательно и красочно повествующую о происхождении и природе земных вещей. Лукреций подробно излагает атомистическую теорию, дошедшую до него от Левкиппа и Демокрита через учение Эпикура Самосского (ок. 341–270 до н.э.). Он выстраивает факты, свидетельствующие в пользу атомистической теории; ветер, дующий с огромной силой, хотя никто не может видеть его, должно быть, состоит из частиц, слишком малых для того, чтобы их можно было видеть. Мы можем ощущать вещи на расстоянии по запахам, звукам и теплу, хотя все это распространяется, оставаясь невидимым. Для примера Лукреций говорит об одежде, впитывающей влагу на морском берегу у самой воды:

*«И... на морском берегу, разбивающем волны,
Платье сыреет всегда, а на солнце вися, оно сохнет;
Видеть, однако, нельзя, как влага на нем оседает,
Да и не видно того, как она исчезает от зноя.
Значит, дробится вода на такие мельчайшие части,
Что недоступны они совершенно для нашего глаза.»*

И хотя сегодня обычно никто не мыслит звук и тепло как состоящие из атомов, другие примеры, приводимые Лукрецием, и с современной точки зрения служат вполне приемлемым подтверждением гипотезы существования атомов.

Лукреций связывает свойства вещей со свойствами составляющих их атомов: атомы жидкости малы и округлы, поэтому жидкость течет так легко и проникает сквозь пористое вещество, тогда как атомы твердых веществ имеют крючки, которыми они сцеплены между собой. Точно так же различные вкусовые ощущения и звуки различной громкости и тембра состоят из атомов соответствующих форм – от простых и гармоничных до извилистых и нерегулярных. Лукреций, один из немногих римлян, питавших интерес к чистой науке, был к тому же первым из великих римских поэтов. Но его идеи, как и идеи его учителя Эпикура, допускают интерпретацию, которую можно было бы назвать материалистической: например, представление о том, что Бог, запустив единожды атомный механизм, более не вмешивается в его работу или что душа умирает вместе с телом. Поэтому учения Лукреция и Эпикура были осуждены церковью и оставались почти неизвестными в средние века.

Аристотель (384–322 до н.э.) – один из крупнейших ученых древности, атомистическую теорию не принимал, и его взгляды на философию и науку преобладали впоследствии в средневековом мышлении. Атомистической теории как бы не существовало до самого конца эпохи Возрождения, когда на смену чисто умозрительным философским рассуждениям пришел эксперимент.

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

В 17 в. идеи атомизма были возрождены французским философом П. Гассенди и английским химиком Р. Бойлем.

В период становления точного естествознания в 17-18 в атомистические представления в разных формах развивали И.Кеплер, П. Гассенди, Р.Декарт, Р.Бойль, И.Ньютон, М.В.Ломоносов, Р.Бошкович и др. Так, 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, Я.Берцелиус и др.) была заложена основа количественных аспектов атомистического учения. В конце 18-го века учёные впервые узнали, что вода – сложное вещество, состоящее из двух простых веществ – кислорода и водорода. соответственно понятие атомы материи было разбито на два: молекулы и атомы. 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).

Замечание. Важная роль числа Авогадро для физики атома связана с тем, что оно позволяет определить массу и приблизительные размеры атома или молекулы. Поскольку масса 22,4 л газообразного H_2 составляет $2,016 \cdot 10^{-3}$ кг, масса одного атома водорода равна $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. Если считать, что в твердом теле атомы расположены вплотную друг к другу, то число Авогадро позволит приблизительно оценить радиус r , скажем, атомов алюминия. Для алюминия 1 моль равен 0,027 кг, а плотность – $2,7 \cdot 10^3$ кг/м³. При этом имеем

$$N \frac{4}{3} \pi r^3 2,7 \cdot 10^3 = 0,027,$$

откуда $r = 1,6 \cdot 10^{-10}$ м. Так первые оценки числа Авогадро дали представление об атомных размерах.

Четкие определения понятий атома и молекулы были даны С.Канинциаро в 1858 и приняты в 1860 на съезде химиков в Карлсруэ. В 1833 при исследовании явления электролиза М.Фарадей установил, что ток в растворе электролита это упорядоченное движение заряженных частиц – ионов. Фарадей определил минимальный заряд иона, который был назван элементарным электрическим зарядом. Его приближенное значение $e=1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл. Был сделан вывод о существовании внутри атомов электрических зарядов. В 1869 Д.И.Менделеев открыл периодический закон химических элементов. Представления физической атомистики легли в основу развития молекулярной физики, в том числе кинетической теории газов (середина 19 века), в классической статистической физике (вторая половина 19 в., Р.Клаузиус, Дж.Максвелл, Л.Больцман, Дж.У.Гибс. В конце 19 в. начало развиваться учение о внутреннем строении кристаллов и их симметрия (Р.Гаюи, О.Браве, Е.С.Фёдоров, А.Шёнфлис) на основе атомистических представлений. В 19 в. наряду с химическими свойствами атомов были изучены их оптические свойства. Было установлено, что каждый элемент обладает характерным оптическим спектром; был открыт спектральный анализ (немецкие физики Г. Кирхгоф и Р. Бунзен, 1860). Важным свидетельством сложной структуры атомов явились спектроскопические исследования, которые привели к открытию линейчатых спектров атомов. В начале XIX века были открыты дискретные спектральные линии в излучении атомов водорода в видимой части спектра, и впоследствии были установлены математические закономерности, связывающие длины волн этих линий (И.Бальмер, 1885). Открыв закономерности в линейчатых спектрах, Й.Р.Ридберг в 1890 вывел формулу для описания спектральных линий элемента, в которую вошла постоянная Ридберга.

Возникновение современной атомной физики связано с открытиями электрона (1897) и радиоактивности (1896). Они создали основу для построения моделей атома как системы взаимодействия электрически заряженных частиц.

У.Крукс доказал материальную природу катодных лучей и, по существу, предсказал электрон. В 1891 Д.Д.Стони назвал катодные лучи электронами. Крукс сконструировал радиометр – прибор для измерения плотности ионизирующих излучений. Он же впервые связал представления о разновидностях атомов химического элемента с его местом в Периодической системе элементов, наиболее близко подойдя к явлению изотопии. Изучая действие альфа-лучей на сульфид цинка, Крукс в 1904 открыл эффект сцинтилляций и сконструировал сцинтиларископ. Леннард показал, что поглощение катодных лучей различными веществами не зависит от природы вещества, а определяется лишь его плотностью. Это открытие послужило исходным положением для утверждения гипотезы о существовании электрона и электронного строения атомов вещества. Ж.Б.Перрен в 1895 экспериментально доказал, что катодные лучи являются потоком отрицательно заряженных частиц. Изучая броуновское движение, он экспериментально доказал реальность самих молекул. Эти работы позволили с большой точностью вычислить значение числа Авогадро и размеры атома. Явление расщепление спектральных линий в сильном магнитном поле теоретически предсказал А.Лоренц, а открыл П.Зееман в 1896. В 1897 Дж.Дж.Томсон открыл электрон и измерил отношение его заряда к массе. Это открытие позволило ему объяснить природу рентгеновского излучения.

Изучая газовый разряд, 8.11.1895 В.К.Рентген зарегистрировал неизвестное дотолу проникающее излучение (икс-лучи). Позже он сконструировал рентгеновские трубки. Всего 14 дней понадобилось для внедрения лучей Рентгена в практику – столько времени прошло с момента их открытия до первого их открытия до первого применения в хирургической операции. В 1896 А.Ж.Пуанкаре выдвинул гипотезу о том, что икс-лучи Рентгена возникают одновременно с люминесценцией. Попытки учёных экспериментально подтвердить эту гипотезу привели к открытию радиоактивности (А.Беккерель, 1.03.1896). Он установил, что калийуранилсульфат оставляет отчётливый след на фотопластинке, который он первоначально назвал «невидимой флуоресценцией». Беккерель опроверг гипотезу Пуанкаре и доказал, что невидимые лучи могут испускать только соединения урана, или сам уран – урановые лучи, или лучи Беккереля. В 1900 Беккерель впервые измерил отношение заряда бета-частиц к их массе. М.Склодовская –Кюри обнаружила повышенную по сравнению с ураном активность урановых руд, доказала наличие радиоактивности у тория, пришла к выводу о том, что излучение является свойством атома, в 1902 (с П.Кюри) выделила полоний и радий, ввела термин радиоактивность, выделила в чистом виде металлический радий (с А.Дебьерном, 1911) (электролизом водного раствора хлорида радия).

Важнейшим этапом развития атомной физики стало открытие Э.Резерфордом в 1911 атомного ядра и рассмотрение атома на основе квантовых представлений Н.Бором в 1913.

В начале 20-го века были обнаружены две (казалось, не связанные между собой) группы явлений, свидетельствующих о неприменимости механики Ньютона и классической электродинамики к процессам

взаимодействия света с веществом и к процессам, происходящим в атоме. Первая группа связана с установлением на опыте двойственной природой света – дуализме света, вторая – с невозможностью объяснить на основе классических представлений существование устойчивых атомов, а также их оптические спектры. Установление связи между этими группами явлений и попытки их объяснения привели к открытию законов квантовой механики.

Впервые квантовые представления (в том числе величина h) были введены в 1900 М.Планком в работе, посвящённой теории теплового излучения тел. Существующая к тому времени теория теплового излучения, построенная на основе классической электродинамики и статистической физики, приводила к бессмысленному выводу о невозможности термодинамического равновесия между излучением и веществом, т.к. вся энергия должна перейти в излучение.

Планк разрешил это противоречие и получил результаты, прекрасно согласующиеся с опытом, предположив, что свет испускается не непрерывно (как это следовало из классической теории излучения), а определёнными дискретными порциями энергии – квантами. Величина такого кванта пропорциональна частоте света ν и равна $E=h\nu$. Попытки обосновать гипотезу Планка в рамках классической физики оказались безуспешными.

Квант — минимальная единица, на которую может измениться значение физической величины.

Фотон - квант электрического магнитного поля, нейтральная элементарная частица с нулевой массой и спином 1: переносчик электромагнитного взаимодействия между заряженными частицами. Фотон обладает энергией $E = \hbar\nu$ и импульсом $p = \hbar\nu/c$, где h – постоянная Планка, c - скорость света в вакууме, ν - угловая частота соответствующего электромагнитного излучения.

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.

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

От работы Планка можно проследить две взаимосвязанные линии развития, завершившиеся к 1927 окончательной формулировкой квантовой механики в двух её формах. Первая начинается с работы А.Эйнштейна (1905) в которой была дана теория фотоэффекта. Развивая идею Планка, Эйнштейн предположил, что свет не только испускается и поглощается, но распространяется квантами, т.е. что дискретность присуща самому свету: свет состоит из отдельных порций – световых квантов, названных позднее фотонами. Создав фотонную теорию света, Эйнштейн ввёл понятие фотона - кванта электромагнитного поля, гипотеза о квантовом характере светового излучения. Энергия фотона $E=h\nu$. На основании этой гипотезы Эйнштейн объяснил установленные на опыте закономерности фотоэффекта, которые противоречили классической (базирующиеся на классической электродинамике) теории света. В том же году Эйнштейн сформулировал закон взаимосвязи массы и энергии. В 1906 М.Планк получил выражение для энергии и импульса электрона, а Т.Лайман – открыл спектральную серию атома водорода. В 1907 А. Эйнштейн разработал первую квантовую теорию теплоёмкости твёрдых тел. В 1908 было проведено улучшение предложенных в 1888 И.Ридбергом приближенных формул для частот спектральных серий; установление одного из основных принципов систематики атомных спектров – комбинационный принцип (принцип Ридберга – Ритца) (В.Ритц) и обнаружена спектральная серия атома водорода в инфракрасной области (серия Ф.Пашена). 1911 ознаменовался разработкой модели атома, в которой впервые связан квантовый характер излучения со структурой атома (А.Гааз), открытием атомного ядра и созданием планетарной модели строения атома (Э.Резерфорд), обнаружением, что постоянная Планка имеет размерность механического действия и предложил произвести квантование действия в ряде задач (А.Зоммерфельд), постулирование кванта магнитного момента – магнетона (П.Вейс). Независимо от П.Вейсса магнетон предсказал П.Ланжевэн и вычислил его величину. В 1912 – состоялась проверка уравнения Эйнштейна для фотоэффекта и вычисление из него постоянной Планка (Р.Милликен). Формулировка основного закона фотохимии (закон А.Эйнштейна). В 1913 состоялось открытие явления расщепления спектральных линий в электрическом поле; применение идеи квантования энергии к теории планетарного атома, формулировка трех квантовых постулатов, характеризующих особенности движения электронов в атоме; первая квантовая теория атома водорода; введение главного квантового числа; условие существования стационарных состояний атома; условие частот излучения (Н.Бор). Была предложена теория магнитных спектров, заложены основы магнитной спектроскопии (В.К.Аркадьев) и получено экспериментальное доказательство существования дискретных уровней энергии атомов (опыты Дж. Франка – Г.Герца). В 1914 - объяснено возникновение рентгеновских спектров излучения, исходя из представлений об электронных оболочках атома, которые создают вокруг ядра последовательные слои (В.Коссель). Формула

для уровней энергии атома (Н.Бор). В 1915 проведено усовершенствование теории атома Бора, распространение ее с просто периодических на случай многократно периодических систем; разработка квантовой теории эллиптических орбит (теория Бора – Зоммерфельда); введено радиальное и азимутальное квантовые числа (А.Зоммерфельд), построена теория тонкой структуры водородного спектра (А.Зоммерфельд), разработана теория химической связи в органических соединениях и введена гипотеза валентных электронов. В 1916 – предложена статистическая электронная теория строения атомов и молекул (В.Коссель, Г.Льюис), завершено построение квантовой теории эффекта Зеемана (А. Зоммерфельд, П.Дебай), объяснено на базе теории атома Бора химических взаимодействий, в том числе - гетерополярных молекул (В.Коссель), проведено доказательство квантования компоненты момента количества движения в направлении поля, введено понятие магнитного квантового числа (П.Дебай и А.Зоммерфельд) и создана общая квантовая теория многократно периодических систем (П.С.Эпштейн, К. Шварцшильд). В 1918 дана формулировка принципа соответствия (Н.Бор). В 1919 предложен спектроскопический закон смещения (В.Коссель, А.Зоммерфельд), введено внутреннее квантовое число и основанные на нем правил отбора для дублетных и триплетных спектров (А.Зоммерфельд). В 1921 установлена связь периодичности химических и спектральных свойств атомов с характером формирования электронных конфигураций по мере роста заряда ядра (Н.Бор), построена теории аномального эффекта Зеемана (А.Ланде). В 1922 осуществлено согласование корпускулярных и волновых свойств излучений в рамках единой теории – корпускулярно-волновой дуализм, идея дифракции электрона (Л. Де Бройль), разработана систематика сложных спектров (А.Ланде, Ф.Хундом, Г.Рассел), открыто явление холодной электронной эмиссии при воздействии сильного электрического поля (Дж. Лилиенфельд). Объяснение этого явления на основе электронного туннелирования дали в 1928 Р.Фаулер и Л.Нордгейм). В том же году введено понятие мультиплетов (М.Каталан), экспериментально доказано, что магнитный момент электрона в атоме приобретает лишь дискретные значения (пространственное квантование); предложены первые экспериментальные методы измерения атомных и молекулярных моментов (О.Штерн и В.Горлах), открыта спектральная серия атома водорода в инфракрасной области (серия Ф.Брэкетта). В 1923 предложен принцип запрета Паули - один из важнейших принципов современной теоретической физики (В. Паули), введён магнитный момент ядер, объяснена сверхтонкая структура спектральных линий в рамках гипотезы ядерного спина (В.Паули).

Доказательство корпускулярного характера света было получено в 1922 А.Комптоном, показавшим экспериментально, что при рассеянии рентгеновских лучей свободными электронами происходит изменение их частоты в соответствии с законами упругого столкновения двух частиц – фотона и электрона (эффект Комптона). Кинематика столкновения определяется законами сохранения энергии и импульса, причём фотону наряду с энергией следует приписать импульс $p=h/\lambda=h\nu/c$ (где λ - длина световой волны). Энергия и импульс фотона связаны соотношением $E=cp$, справедливым в релятивистской механике для частицы с нулевой массой покоя. Таким образом, было доказано, что наряду с известными волновыми свойствами (проявляющимися в интерференции, дифракции и поляризации) свет обладает и корпускулярными свойствами. В этом состоит дуализм света, его корпускулярно-волновая природа. Дуализм содержится уже в формуле $E=h\nu$, не позволяющей выбрать какую-либо одну из двух концепций: энергия E характеризует частицу, а частота ν является характеристикой волны. Возникло формальное логическое противоречие: для объяснения одних явлений необходимо считать, что свет имеет волновую природу, а для объяснения других – корпускулярную.

В 1924 Л. Де Бройль, пытаясь найти объяснение постулированным в 1913 Н.Бором условиям квантования атомных орбит, выдвинул гипотезу о всеобщности корпускулярно-волнового дуализма. Согласно де Бройлю, каждой частице, независимо от её природы, следует поставить в соответствие волну, длина которой λ связана с импульсом частицы p соотношением $\lambda=h/p$. По этой гипотезе не только фотоны, но и все «обыкновенные частицы» (электроны, протоны и др.) обладают волновыми свойствами, которые, в частности, должны проявляться в дифракции частиц. В 1927 К.Дэвиссон и Л.Джермер впервые наблюдали дифракцию электронов. Позднее волновые свойства были обнаружены и у других частиц - справедливость формулы де Бройля была подтверждена экспериментально. В 1926 Э.Шредингер предложил уравнение, описывающее поведение таких «волн» во внешних силовых полях. А М.Борн дал им статистическую вероятностную интерпретацию. Так возникла волновая механика. Волновое уравнение Шредингера является основным уравнением нерелятивистской квантовой механики. В 1928 П.Дирак сформулировал релятивистское уравнение, описывающее движение электрона во внешнем силовом поле (уравнение Дирака).

Вторая линия развития (также являющаяся обобщением гипотезы Планка) начинается с работы Эйнштейна (1907), посвящённой теории теплоёмкости твёрдых тел. Электромагнитное излучение, представляющее собой набор электромагнитных волн различных частот, динамически эквивалентно

возбуждению или, напротив, переходу в основное (невозбуждённое) состояние соответствующих осцилляторов. Тот факт, что испускание и поглощение электромагнитного излучения веществом происходит квантами энергией $h\nu$, можно выразить так: осциллятор поля не может обладать произвольной энергией, он может иметь только определённые дискретные уровни энергии, расстояние между которыми равно $h\nu$. Эйнштейн обобщил идею квантования энергии осциллятора электромагнитного поля на осциллятор произвольной природы. Поскольку тепловое движение твёрдых тел сводится к колебаниям атомов, то и твёрдое тело динамически эквивалентно набору осцилляторов. Энергия таких осцилляторов тоже квантована, т.е. разность соседних уровней энергии должна равняться $h\nu$, где ν - частота колебаний атомов. Теория Эйнштейна, уточнённая П.Дебаем, М.Борном и Т.Карманом, сыграла выдающуюся роль в развитии теории твёрдых тел.

В 1913 Бор применил идею квантования энергии к планетарной модели строения атома, которая вытекала из результатов опытов Э.Резерфорда (1911). Согласно этой модели в центре атома находится положительно заряженное ядро, в котором сосредоточена почти вся масса атома: вокруг ядра вращаются по орбитам отрицательно заряженные электроны. Рассмотрение такого движения на основе классических представлений приводило к парадоксальному результату – невозможности существования стабильных атомов. Действительно, согласно классической электродинамике, электрон не может устойчиво двигаться по орбите, поскольку вращающийся электрический заряд должен излучать электромагнитные волны и, следовательно, терять энергию; радиус его орбиты должен непрерывно уменьшаться, и за время 10^{-11} с электрон должен упасть на ядро. Это означало, что законы классической физики неприменимы к движению электронов в атоме, т.к. атомы не только существуют, но и весьма устойчивы. Кроме того, движущийся с ускорением и излучающий электрон изменяет частоту вращения вокруг ядра, и, следовательно, должна непрерывно изменяться частота испускаемого излучения. Оптические атомные спектры должны быть непрерывными, тогда как на самом деле они линейчатые (дискретные), причём закономерности в них подчиняются комбинационному принципу Ритца.

Для объяснения устойчивости атомов Бор предположил, что излучение электрона в атоме подчиняется квантовым законам, т.е. происходит дискретными порциями. Он постулировал, что из всех орбит, допускаемых ньютоновской механикой для движения электрона в электрическом поле атомного ядра, реально осуществляются лишь те, которые удовлетворяют определённым условиям квантования, требующим (как показал позже А.Зоммерфельд), чтобы величина действия для классической орбиты была целым кратным постоянной Планка h . Такие орбиты были названы стационарными. Им отвечают определённые уровни энергии.

Далее Бор постулировал, что при движении по стационарным орбитам электрон не испускает световых волн. Излучение происходит лишь при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую, т.е. с одного уровня энергии E_i на другой, с меньшей энергией, E_k , и при этом рождается квант света с энергией $h\nu = E_i - E_k$. Так возникает линейчатый спектр атома. Исходя из этих постулатов, Бор получил правильную формулу для частот спектральных линий атома водорода (и водородоподобных атомов), охватывающую совокупность открытых ранее эмпирических формул. При этом численное значение постоянной Ридберга, которое Бор выразил через фундаментальные константы m , e , h (m и e – масса и заряд электрона), оказалось в прекрасном согласии с её значением, измеренным на опыте. Размеры атома в теории Бора также выражались через фундаментальные константы: радиус нижней боровской орбиты $a = h^2 / me^2 \approx 0,5 \cdot 10^{-8}$ см совпадал с экспериментальными оценками размеров атома.

Таким образом, Бор, используя квантовую постоянную h , отражающую дуализм света, показал, что эта величина определяет также и движение электронов в атоме. Впоследствии стало ясно, что этот вывод – одно из следствий универсальности корпускулярно-волнового дуализма. Существование дискретных уровней энергии в атомах было непосредственно установлено опытами Франка-Герца.

Рассмотрение, согласно модельной теории атома Бора, движения электронов в стационарных состояниях по законам классической механики при дополнительных условиях квантования позволило самому Бору, А.Зоммерфельду и др. учёным объяснить закономерности в оптических и рентгеновских спектрах и дать физическое истолкование периодического закона элементов.

Успех теории Бора был достигнут за счёт нарушения логической ценности классической теории: с одной стороны использовалась ньютоновская механика, с другой, - привлекались чуждые ей искусственные правила квантования. Кроме того, теория Бора оказалась не в состоянии объяснить движение электронов в сложных атомах (даже в атоме гелия), возникновение химической связи между атомами, приводящей к образованию молекул, и др. «Полуклассическая» теория Бора не могла также ответить на вопрос, как движется электрон при переходе с одного уровня энергии на другой.

Дальнейшая разработка вопросов теории атома привела к утверждению, что движение электрона в атоме нельзя описывать в терминах (понятиях) классической механики (как движение по определённой траектории, или орбите), что вопрос о движении электрона между стационарными орбитами несовместим с характером законов, определяющих поведение электронов в атоме, и что необходима новая теория, в которую входили бы только величины, относящиеся к начальному и конечному стационарным состояниям атома. В 1925 В.Гейзенберг построил такую формальную схему, в которой вместо координат фигурировали некие абстрактные алгебраические величины – матрицы: связь матриц с наблюдаемыми величинами (уровнями энергии и интенсивностями квантовых переходов) давалась простыми непротиворечивыми правилами. Работа Гейзенберга была развита Борном и П.Йорданом. Так возникла матричная механика. Вскоре после появления уравнения Шрёдингера была показана эквивалентность волновой (основанной на уравнении Шрёдингера) и матричной механики.

Большую роль в создании квантовой механики сыграли работы Дирака, выявившего важнейшую роль принципа суперпозиции состояний. Окончательное формирование квантовой механики как последовательной теории с ясными физическими основами произошло после работы Гейзенберга (1927), в которой было сформулировано соотношение неопределённостей – важнейшее соотношение, освещающее физический смысл уравнений квантовой механики, её связь с классической механикой и ряд других принципиальных вопросов.

Детальный анализ спектров атомов привёл к представлению (введённому Дж.Уленбеком и С.Гаудсмитом и развитому Паули) о том, что электрону кроме заряда и массы должна быть приписана ещё одна внутренняя характеристика – спин. Важную роль сыграл открытый Паули принцип запрета, имеющий фундаментальное значение в теории атомов, молекул, ядер, твёрдых тел.

В течение короткого времени квантовая механика была с успехом применена для описания широкого круга явлений. Были созданы теории атомных спектров, строения молекул, химической связи, периодической системы элементов, металлической проводимости и ферромагнетизма. Дальнейшее развитие квантовой теории связано с релятивистской квантовой механикой. Нерелятивистская квантовая механика развивалась в основном в направлении охвата разнообразных конкретных задач физики атомов, молекул, твёрдых тел, а также совершенствования математического аппарата и разработки количественных методов решения различных задач. Вместе с тем не прекращалась разработка и принципиальных проблем квантовой механики, в частности Р.Фейнманом была предложена новая формулировка квантовой механики в виде интегралов по траекториям.

1927 - Матрицы для описания спина электрона (спиновые матрицы В.Паули). Введение понятия упаковочного коэффициента и построение первой кривой зависимости упаковочных коэффициентов от массовых чисел, характеризующей энергию связи атомных ядер (Ф.Астон). Теория валентных связей, положившей начало квантовой химии (Ф.Лондон, В.Гайтлер). Применение вариационного метода в квантовой механике для расчета нормального состояния гелия (получения энергетических уровней атома) (Кельнер). Концепция волны-пилота с целью интерпретации квантовой механики (Л. де Бройль). Схема описания и расчета основного состояния многоэлектронных атомов (модель атома Л.Томаса – Э.Ферми). Теория строения двухатомных молекул (М.Борн, Р.Оппенгеймер). Индетерминистская концепция элементарных процессов, т.е. копенгагенская интерпретация квантовой механики (Н.Бор, В.Гейзенберг, Э.Шрёдингер, М.Борн, В.Паули, П.Дирак). Сформулирован принцип дополнительности (Н.Бор). Открытие дифракции электронов (К.Дэвиссон, Л.Джермер, Дж. П.Томсон). Зависимость квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего излучения (закон С.И.Вавилова). Открытие зеркальной симметрии и формулировка закона сохранения четности; введение представления о четности волновой функции (Ю.Вигнер). Применение принципов квантовой теории к максвелловскому полю и получение первой модели квантованного поля (П.Дирак). Разработка метода вторичного квантования (П.Дирак, В.А.Фок) Парамагнетизм электронного газа (парамагнетизм В.Паули). Создание квантовой теории излучения, предсказание тождественности квантов вынужденного и первичного излучений, лежащей в основе квантовой электроники (П.Дирак). Установление двух эмпирических правил, которые определяют последовательность расположения атомных уровней в мультиплетах (правила Ф.Хунда). Первое использование в квантовой механике теории групп; построение аппарата, эквивалентного волновой механике в конфигурационном пространстве с антисимметричными волновыми функциями. (Ю.Вигнер).

Можно выделить следующие события в развитии атомной физики и квантовой механики.

1928 - Первая квантовая теория металлов (А.Зоммерфельд). Метод решения задач квантовой механики многих тел – метод самосогласованного поля (метод Дж.Хартри – В.А.Фока). Объяснение сверхтонкой структуры спектров (В.Паули). Открытие сверхтонкой структуры спектральных линий атомных спектров (А.Н.Теренин, Л.Н.Добрецов, Г.Шюллер). Открытие обменного взаимодействия (П.Дирак и В.Гейзенберг).

Соединение квантовой механики с теорией относительности и установление квантовомеханического уравнения, описывающего релятивистский электрон; создание релятивистской квантовой механики (П.Дирак). Построение квантовой теории оптической активности паров (Л.Розенфельд). Разработка Ф.Блохом и Л.Бриллюэном основ зонной теории твердых тел (Ф.Блох, Л.Бриллюэн). Теория движения отдельных электронов в кристаллической решетке (Ф.Блох и Р.Пайерлс). Метод линейной комбинации атомных орбит; приближение сильной связи (Ф.Блох). Квантование электронного поля (Ю.Вигнер).

1929 - Первая попытка формулировки квантовой электродинамики - ввод общей схемы квантования полей (В.Гейзенберг, В.Паули). Первая количественная теория взаимодействия ядерного магнитного момента с электронной оболочкой (Э.Ферми, Харгрэвс). Попытка построения квантовой электродинамики (подход, отличный от схемы В.Гейзенберга и В.Паули), на основе канонических правил квантования поля (Э.Ферми). Детерминанты Дж.Слэтера. Открытие дифракции атомов и молекул (О.Штерн). Теория кристаллического поля (Х.Бете). Создание квантовой теории эффекта Комптона; уравнение, описывающее рассеяние электронов в этом эффекте (уравнение О.Клейна – И.Нишины).

1930 Введение спиновых волн (Ф.Блох). Квантовая теория рассеяния света в кристаллах (И.Е.Тамм). Предсказание существования элементарных магнитных зарядов – монополей (П.Дирак). Теоретическое предсказание диамагнетизма электронов в металлах (диамагнетизм Л.Д.Ландау). Точное измерение времени жизни возбужденных атомов (для He⁺).

1932 - Методы описания систем с переменным количеством частиц (метод пространства В.А.Фока и метод функционалов Фока). Введение понятия изотонического спина как формального математического приема (В.Гейзенберг). Введение основных соотношений метода вторичного квантования и развитие метода конфигурационного пространства для систем с переменным числом частиц (В.А.Фок). Доказательство эквивалентности электродинамики Дирака и Гейзенберга – Паули (Л.Розенфельд). Открытие симметрии относительно обращения времени -закон сохранения временной четности (Ю. Вигнер). Новая форма релятивистской квантовой механики (П.Дирак). Разработка многовременного формализма, представляющего собой релятивистски инвариантную форму современной квантовой электродинамики (В.А.Фок, П.Дирак, Б.Подольский).

1933 - Разработка метода молекулярных орбиталей (Р.Милликен).

1936 - Идея квантового числа, соответствующего полному изотоническому спину (Б.Кассен, Э.Кондон). Запись уравнения для частиц со спином 1 и $m_0 \neq 0$ – уравнение А.Прока.

1937 - Формулировка теоремы условий устойчивости симметричных конфигураций молекул (теорема Г.Яна – Э.Теллера).

1940 - Доказательство теоремы о связи статистики и спина: система одинаковых частиц с полуцелым спином описывается антисимметричной волновой функцией (статистика Ферми – Дирака), а с целым спином – симметричной волновой функцией (статистика Бозе – Эйнштейна) (В.Паули).

1941 - Связь закона сохранения электрического заряда с инвариантностью относительно калибровочных преобразований (В.Паули).

1943 - Введение В.Гейзенбергом понятия матрицы рассеяния, или S-матрицы (впервые S-матрицу предложил в 1937 Дж. Уилер).

1945 - Предсказание переходного излучения (В.Л.Гинзбург, И.М.Франк, открыто в 1958).

- Приближенный метод в квантовой теории поля (метод И.Е.Тамма – С.М.Данкова).

1947 - Принцип перенормировки массы (Х. Крамере). Метод приближенного вторичного квантования (Н.Н.Боголюбов).

1948 - Завершение создания квантовой электродинамики (С.Томонага, Р.Фейнман, Ю.Швингер).

1949 - Метод перенормировок в квантовой электродинамике.

1951 - Полный анализ перенормировки в квантовой электродинамике (А.Салам).

1970 - Выдвинута гипотеза о существовании нового квантового числа очарования, или суперзаряда.

Представления об атоме имеют важное мировоззренческое значение. "Устойчивость" атома объясняет устойчивость различных видов вещества, непревратимость химических элементов в естественных условиях, например при обычных на Земле температурах и давлениях. "Пластичность" же атома, изменение его свойств и состояний при изменении внешних условий, в которых он существует, объясняет возможность образования более сложных систем, качественно своеобразных, их способность приобретать различные формы внутренней организации. Так находит разрешение то противоречие между идеей о неизменных атомах и качественным многообразием веществ, которое существовало и в древности, и в новое время и служило основанием для критики **атомизма**.

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Под атомом понимают наименьшую часть химического элемента, способную к самостоятельному существованию и являющуюся носителем его свойств.

Каждому элементу соответствует определённый род атомов, обозначаемый химическим символом этого элемента (например, атом водорода H, атом железа Fe, радона Rn). Атомы могут существовать как в свободном состоянии, в газе, так и в связанном. Соединяясь химически с атомами того же элемента или атомами других элементов, они образуют более сложные микрочастицы - молекулы, всё огромное многообразие химических соединений обусловлено различными сочетаниями атомов в молекулах. Связываясь друг с другом непосредственно или в составе молекул, атомы образуют жидкости и твёрдые тела.

В лекции мы будем рассматривать свободные атомы.

Физические и химические свойства свободного атома определяются либо свойствами ядра, либо со свойствами электронных оболочек атома. Строение последних определяет химические и большинство физических свойств атома, а также периодичность этих свойств в зависимости от основной характеристики атома в целом – величины положительного заряда его ядра. Химические свойства атомов определяются в основном числом электронов во внешней оболочке: соединяясь химически, атомы образуют молекулы.

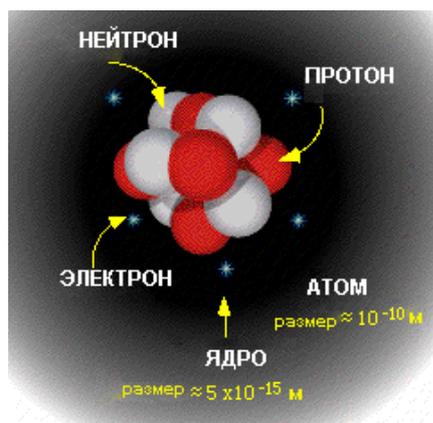


Рис. 1. Традиционное для популярной литературы изображение ядра и атома (На самом деле нейтронов и протонов, как самостоятельных сущностей в ядре нет. Кроме того, рисунок совершенно неверно отражает размеры атома и ядра).

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

Атом (от греч. *atomos* – неделимый) – мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства.

Атом состоит из тяжёлого ядра, обладающего положительным электрическим зарядом, и окружающих его лёгких электронов с отрицательными электрическими зарядами, образующих электронные оболочки атома. Принадлежность атома данному элементу определяется величиной заряда – Ze (e – величина элементарного электрического заряда, Z – атомный номер).

Число электронов в нейтральном атоме равно Z , их общий отрицательный заряд равен Ze . Теряя электроны, нейтральный атом превращается в ионизированный атом – положительно заряженный ион, а после присоединения одного или нескольких электронов – в отрицательный ион. Число электронов, которое атом потерял (присоединил), определяет кратность иона. Нейтральный атом обозначают символом элемента, для ионов к символу атома добавляют индексы справа сверху, например O^{2-} - двухкратный отрицательный ион кислорода.

2.1 Размеры атома

Размеры атома определяются размерами его электронной оболочки, не имеющей строго определённых границ, поэтому значения радиуса и объёма атома зависят от способа их экспериментального определения (значения радиусов атомов весьма разнообразны). Размеры атома в целом определяются размерами его электронной оболочки и велики по сравнению с размерами ядра атома. Размеры атома могут быть получены из определения постоянной b в уравнении Ван-дер-Ваальса, средней длины свободного пробега в газе, из расстояния между атомами в кристаллической решётке (по данным рентгено-структурного анализа) или другими способами.

Табл. 1. Характерные порядки размеров в атоме.

	Линейные размеры	Площадь*	Объём
Атом	10^{-8} см	10^{-16} см^2	10^{-24} см^3
Ядро	10^{-12} см	10^{-24} см^2	10^{-36} см^3
Отношение	10^4	10^8	10^{12}

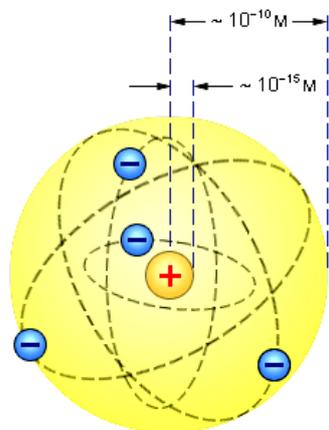
* Поперечное сечение.

В теории атома Бора радиус простейшего атома – атома водорода равен радиусу наименьшей возможной круговой орбиты: $a \approx 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Эта величина оказывается удобной естественной единицей для измерения линейных размеров.

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

2.2 Масса атома

Масса атома определяется основной массой его ядра и возрастает пропорционально массовому числу атома, т.е. общему числу протонов и нейтронов – числу нуклонов в ядре (ядро содержит Z протонов и $A-Z$ нейтронов). Масса электрона ($0,91 \cdot 10^{-27}$ г) примерно в 1840 раз меньше протона или нейтрона, поэтому центр тяжести атома практически совпадает с ядром и можно приближённо считать, что в системе координат, связанной с атомом движутся только электроны, а ядро покоится. Учёт движения ядра относительно общего



центра тяжести ядра и электронов приводит в теории атома лишь к малым поправкам.

Рис. 2. Модель атома Резерфорда

Обычно массу атома, M , выражают в атомных единицах (относительная масса).

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). $1 \text{ а.е.м.} = 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$. За атомную массу элемента, состоящего из смеси изотопов, принимают среднее значение атомной массы изотопов с учетом их процентного содержания. Значения атомной массы указаны в

периодической системе (кроме трансурановых элементов, для которых указываются массовые числа).

Для перевода значений масс m частиц, выраженных в а.е.м., в единицу массы СИ (кг) пользуются формулой

$$m(\text{кг}) = \frac{m(\text{а.е.м.})}{N_A} \quad (\text{моль}^{-1}), \text{ где } m \text{ (а.е.м.) – масса частицы в килоатомных единицах, } N_A \text{ – число Авогадро.}$$

Атомная единица массы (обозначение **а. е. м.**), она же **дальтон**, — внесистемная единица массы, применяемая для масс молекул, атомов, атомных ядер и элементарных частиц. Атомная единица массы выражается через массу нуклида углерода ^{12}C и равна 1/12 массы этого нуклида. Рекомендована к применению ИЮПАП в 1960 и ИЮПАК в 1961. Официально рекомендованными являются англоязычные термины *atomic mass unit (a.m.u.)* и более точный — *unified atomic mass unit (u.a.m.u.)* (универсальная атомная единица массы, но в русскоязычных научных и технических источниках он употребляется реже). В 1997 во 2-ом издании справочника терминов ИЮПАК установлено численное значение а. е. м.:

$$1 \text{ а. е. м.} \approx 1,660\,540\,2(10) \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,660\,540\,2(10) \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

С другой стороны, 1 а. е. м. - величина, обратная числу Авогадро, то есть $1/N_A$. Такой выбор атомной единицы массы удобен тем, что молярная масса данного элемента, выраженная в граммах на моль, в точности совпадает с массой этого элемента, выраженной в а. е. м. Поскольку массы элементарных частиц обычно выражаются в электронвольтах, важным является переводной коэффициент между эВ и а. е. м.: $1 \text{ а. е. м.} \approx 0,931\,494\,028(23) \text{ ГэВ}/c^2$; $1 \text{ ГэВ}/c^2 \approx 1,073\,544\,188(27) \text{ а. е. м.}$ Здесь c - скорость света.

Рекомендованное Комитетом по данным для науки и техники значение а. е. м. на 2006 год:

$$1 \text{ а. е. м.} \approx 1,660538782983 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Масса атома приближённо равна массовому числу A и изменяется от $1,67 \cdot 10^{-24}$ г для самого лёгкого атома водорода (основного изотопа: $Z = 1, A = 1$) до примерно $4 \cdot 10^{-22}$ г для самых тяжёлых атомов трансурановых элементов ($Z = 100, A = 250$).

Наиболее точные значения M получают методами масс-спектропии. Масса атома не равна в точности сумме масс нуклонов и электронов, а меньше её на величину, обусловленную энергией их взаимодействия (дефект масс $\Delta M = W/c^2$, где W — энергия образования А. из ядра и электронов, а c - скорость света.). Эта поправка растёт с увеличением Z , но она мала - порядка массы одного электрона m_e для тяжёлых атомов, а для лёгких атомов пренебрежимо мала (порядка 10^{-4} массы электрона).

Атом характеризуется полной энергией, выделяющейся при его образовании из ядра и электронов, - т.е. энергией связи, равной сумме энергий, необходимых для последовательного отрыва от ядра всех Z электронов. Полная энергия быстро возрастает с увеличением Z . Для тяжёлых атомов она составляет несколько сотен кэВ (например, для атома урана она ≈ 400 кэВ).

Атомы данного элемента могут отличаться массой ядра (число протонов Z постоянно, число нейтронов $A-Z$ может меняться); такие разновидности А. одного и того же элемента называются изотопами. Различие массы ядра почти не сказывается на строении их электронных оболочек, зависящем от заряда ядра Z . Химические и большинство физических свойств (оптические, электрические, магнитные), определяемые строением электронных оболочек, одинаковы или очень близки для всех изотопов данного элемента.

Наибольшие отличия в свойствах (изотонические эффекты) получаются для изотопов водорода ($Z = 1$) из-за большой разницы в массах обычного лёгкого А. водорода ($A = 1$), А. дейтерия ($A = 2$) и А. трития ($A = 3$).

2.3 Заряд ядра атома

Заряд ядра - основная характеристика атома, обуславливающая его принадлежность определённому элементу. Заряд ядра всегда является целым кратным элементарного положительного электрического заряда e , равного по абсолютному значению заряду электрона $-e$. Заряд ядра равен $+Ze$, где Z - порядковый номер (атомный номер). $Z = 1, 2, 3, 4, \dots$ для атомов последовательных элементов в периодической системе элементов, т. е. для атомов H, He, Li, Be. В нейтральном атоме ядро с зарядом $+Ze$ удерживает Z электронов с общим зарядом $-Ze$ и полный заряд атома равен нулю; в положительном ионе - атоме, потерявшем k электронов (ионизованном атоме), остаётся $Z-k$ электронов ($k = 1, 2, 3, \dots$ - кратность ионизации) и его заряд равен $+ke$, в отрицательном ионе $-A.$, присоединившем k электронов,- содержится $Z + k$ электронов, и его заряд равен $-ke$. Для положительного иона максимальное значение $k = Z$ (такой ион потерял все свои электроны и состоит из «голового» ядра); для отрицательного свободного иона $k = 1$, для связанных атомов возможно образование отрицательных ионов с $k > 1$ (в растворах, комплексных соединениях и ионных кристаллов). Говоря об атомах определённого элемента, подразумевают как нейтральные атомы, так и ионы этого элемента. Но иногда под атомом понимают нейтральный атом, в противоположность ионам. Положительные и отрицательные ионы при написании отличают от нейтрального атома индексом k^+ и k^- , например O обозначает нейтральный атом кислорода ($Z = 8$), O^+ , O^{2+} (или O^{++}), O^{3+}, \dots, O^{8+} — его положительные ионы, O^- , O^{2-} (или O^{-} - его отрицательные ионы. Совокупность нейтрального атома и ионов других элементов с тем же числом электронов образует изoeлектронный ряд. Простейший такой ряд начинается с атома водорода: H, He⁺, Li²⁺, Be³⁺, ...; члены этого ряда состоят из ядра и одного электрона.

Порядок значений зарядов ядер различных атомов был определён Э. Резерфордом в его первоначальных опытах по рассеянию альфа-частиц (1911). Значения Z были надёжно установлены английским физиком Г. Мозли (1913-14) на основе изучения рентгеновских спектров последовательных элементов в периодической системе. Кратность заряда ядра атома. элементарному заряду e получила объяснение, исходя из представлений о строении ядра: Z равно числу протонов в ядре, протон имеет заряд $+e$, и полный заряд ядра равен сумме зарядов всех Z протонов, т. е. $+Ze$.

2.4 Внутренняя энергия атома

Внутренняя энергия атома – его основная характеристика. Атом является квантовой системой, его внутренняя энергия квантуется – принимает дискретный (прерывный) ряд значений, соответствующих устойчивым, стационарным состояниям атома, промежуточные значения эта энергия принимать не может. Энергия 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 обуславливают атомные спектры поглощения и испускания, индивидуальные для атомов всех химических элементов. Введение квантовых чисел для атомных электронов позволило адекватно интерпретировать обычную и тонкую структуру оптических спектров. Объяснение **сверхтонкой** структуры оптического спектра можно получить только с учетом свойств атомного ядра.

Уровни энергии – возможные значения энергии квантовых систем (атомов, молекул, кристаллов атомных ядер и т.д., состоящих из микрочастиц и подчиняющихся законам квантовой механики. Внутренняя энергия квантовых систем может принимать только определённые дискретные значения: $E_0, E_1, E_2, \dots, (E_0 < E_1 < E_2 \dots)$, соответствующие устойчивым (стационарным) состояниям системы. Совокупность уровней энергии образует энергетический спектр системы – непрерывный, дискретный или смешанный.

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.

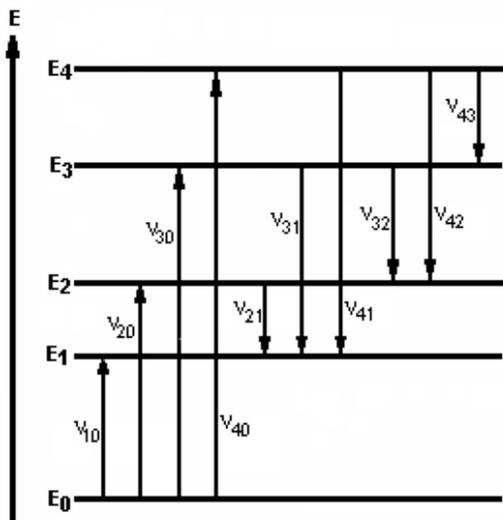
Спектральные линии – линии в спектрах электромагнитных излучений атомов, молекул и др. квантовых систем. Излучение, соответствующее данной спектральной линии характеризуется определённой длиной волны (*и, следовательно, частотой*). Каждая спектральная линия отвечает определённому квантовому переходу. В соответствии с направлением перехода различают спектральные линии поглощения и испускания.

Квантовые переходы – скачкообразные переходы квантовой системы (атома, молекулы, атомного ядра, кристалла) из основного возможного состояния в другое.

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.

Графически эти состояния можно изобразить по аналогии с потенциальной энергией тела, поднятого на различные высоты (уровни), в виде диаграммы уровней энергии (**Рис. 3**. Каждому значению энергии соответствует горизонтальная линия, проведённая (в определённом масштабе) на высоте E_i ($i=0, 1, 2, \dots$). Совокупность уровней энергии рассматриваемой квантовой системы образует её энергетический спектр. Нижний уровень E_0 , соответствующий наименьшей возможной энергии системы, называется основным, все остальные – E_1, E_2, \dots - возбуждёнными, т.к. для перехода из них необходимо возбудить систему – сообщить ей энергию.

Квантовые переходы между уровнями энергии обозначают на диаграммах вертикальными (или наклонными) прямыми, соединяющие соответствующие пары уровней энергии. На **Рис. 3** показаны излучательные переходы с частотами ν_{ij} , удовлетворяющие условию частот: $h\nu_{ik}=E_i-E_k$; безызлучательные переходы часто обозначаются волнистыми линиями. Направление перехода указывают стрелкой: стрелка, направленная вниз, соответствует процессу испускания фотона, стрелка в обратном направлении – процессу поглощения фотона с энергией $h\nu_{ik}$. Дискретному энергетическому спектру соответствуют дискретные спектры поглощения и испускания.



Важной характеристикой уровней энергии являются их ширины (Γ), связанные с временем жизни (τ) квантовой системы на уровне: $\Gamma=1/\tau$. Уровень энергии тем уже, чем больше время жизни, в согласии с соотношением неопределённостей для энергии и времени. **Замечание.** В оптической спектроскопии часто употребляют термин «спектральный терм», подразумевая под ним значение $T=-E/hc$, отсчитываемое для атомов от границы ионизации и выражаемое в см^{-1} .

Рис. 3. Энергетические уровни в атоме.

Самый нижний (основной) уровень энергии атома соответствует состоянию атома с наименьшей энергией – его основному, или нормальному состоянию; основное состояние атома наиболее устойчиво, в нём свободный, не подверженный внешним воздействиям атом может находиться неограниченно долго. Все остальные – возбуждённые состояния атома обладают большей энергией. В возбуждённое состояние атом может перейти из основного путём излучательного квантового перехода, поглотив квант электромагнитной энергии, или получив энергию от другой частицы при столкновении с ней (безызлучательный квантовый переход). Возбуждённые состояния имеют конечное время жизни (для свободного атома оно $\sim 10^{-8}$ с), т.к. атом стремится перейти в состояние с меньшей энергией; при этом атом испускает фотон, энергия которого равна $h\nu=E_i - E_k$ – энергии верхнего и нижнего уровней атома соответственно, ν - частота испускаемого электромагнитного излучения. При обратном переходе с нижнего уровня на верхний атому должна быть сообщена энергия E_i-E_k . Каждому излучательному квантовому переходу атома соответствует спектральная линия частоты ν (или длины волны $\lambda=c/\nu$), совокупность спектральных линий атома образует его спектр. Интенсивность спектральных линий зависит от вероятностей соответствующих квантовых переходов, которые определяются коэффициентами Эйнштейна.

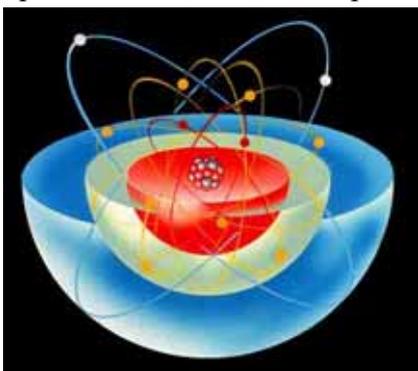


Рис. 4. Структура атома (популярная схема).

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

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).

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

3. ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ АТОМА

3.1 Атом Бора

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.

При движении электронов по этим орбитам атом находится в устойчивом состоянии. Испускание или поглощение атомом излучения происходит только при

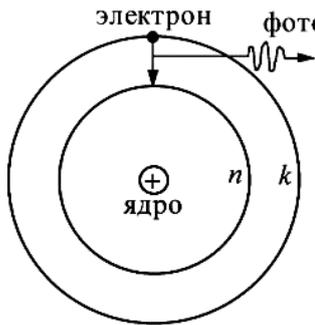


Рис. 5. Схема атома Бора (Линейная скорость электрона на n-ой боровской орбите и радиус n-ой боровской орбиты квантуются. Излучение или поглощение кванта излучения происходит при переходе атома из одного стационарного состояния в другое).

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 находиться 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 определённому 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

$$m_e v r_n = n \hbar \quad (1)$$

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

Каждая орбита расположена на вполне определенном расстоянии

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

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

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (3)$$

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

С учётом некоторых положений квантовой механики (корпускулярно-волнового дуализма и волн де-Бройля) оценим величину радиуса боровского атома.

Начнем с того, что, воспользовавшись положениями классической механики, рассмотрим, как движется притягивающийся к ядру электрон. Сила притяжения компенсируется центробежной силой, то есть

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}. \quad (4)$$

Отсюда радиус орбиты электрона

$$r = \frac{e^2}{mv^2}. \quad (5)$$

Каков он, сказать невозможно. Фактически он может быть каким угодно: чем меньше скорость, тем расстояние от ядра больше, поскольку полная энергия движущегося электрона E тем больше, чем электрон дальше от ядра. Сумма потенциальной и кинетической энергий

$$E = -\frac{e^2}{r} + \frac{mv^2}{2}. \quad (6)$$

Но $mv^2 = -\frac{e^2}{2r}$, т.е. $E = -\frac{e^2}{2r}$.

Получается, что в одном атоме водорода электрон может быть ближе к ядру, в другом - дальше. Потенциальная энергия электрона $U(r)$, соответствующая силе электростатического притяжения

$$F_c = -\frac{e^2}{r^2}, \quad (7)$$

есть $U(r) = -\frac{e^2}{r}$

плюс постоянная, которую удобно принять равной нулю. Тогда при бесконечном расстоянии электрона от ядра энергия обращается в нуль. При отрицательной энергии электрон вращается вокруг ядра, а при положительной не связан с ядром и может удалиться на бесконечность. Считая траекторию электрона окружностью, мы заметно упростили картину. Движение по окружности под действием электростатической кулоновской силы - частный случай. В общем случае частица с отрицательной энергией движется по эллипсу, в одном из фокусов которого находится притягивающий центр. Формула, связывающая радиус орбиты частицы с энергией, остается справедливой, если под $2r$ понимать большую ось эллипса. Классический подход не объясняет, почему все атомы водорода имеют одинаковые размеры. Движение микроскопических частиц описывается не классической механикой Ньютона, а квантовой механикой, математический аппарат которой весьма непросто. Не претендуя на строгость, можно поступить так: к классическим формулам добавить условие, вытекающее из того, что движение электрона сопровождается волна де-Бройля.

Условие, вытекающее из существования волны де-Бройля, выглядит так: на траектории электрона обязано поместиться целое число волн де-Бройля, т. е.

$$2pr = nl, \quad (8)$$

где $n = 1, 2, 3 \dots$ - целые числа. Но $l = 2p\hbar/mv$ (где $\hbar = h/2p$). Значит,

$$r = \left(\frac{\hbar}{mv}\right)n, \quad (9)$$

где $n = 1, 2, 3 \dots$. Сравнив последнее выражение с формулой, связывающей радиус орбиты со скоростью, получим:

$$r = a_n = a_B n^2; \quad a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad (10)$$

где $n = 1, 2, 3 \dots$, индекс «В» - в честь Бора. Величину a_B так и называют - *радиус Бора*. Радиус Бора равен 0,053 нанометра (1 нм = 10^{-9} м). Подставив это значение в выражение для энергии, имеем:

$$E = E_n = -\frac{e^2}{2a_n} = -\left(\frac{me^4}{2\hbar^2}\right)\left(\frac{1}{n^2}\right), \quad (11)$$

где $n = 1, 2, 3 \dots$

Величину ($me^4/2\hbar^2$) называют ридбергом в честь шведского физика И.Р.Ридберга (1854-1919) и обозначают Ry , $1 Ry = 13,6058$ эВ. Энергию, равную 1 ридбергу, нужно придать электрону, чтобы он оторвался от ядра, то есть это энергия ионизации атома водорода.

Итак, электрон в атоме может иметь только дискретные значения энергии, причём существует состояние электрона с энергией, меньше которой электрон иметь не может. Это состояние называется основным. Все остальные состояния называют возбужденными. Основное состояние электрона в атоме устойчиво.

Второй постулат Бора (правило частот) формулируется следующим образом: при переходе атома из одного стационарного состояния с энергией E_n в другое стационарное состояние с энергией E_m излучается или поглощается квант, энергия которого равна разности энергий стационарных состояний:

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m = \Delta E \quad (12)$$

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.Зееманом.

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.

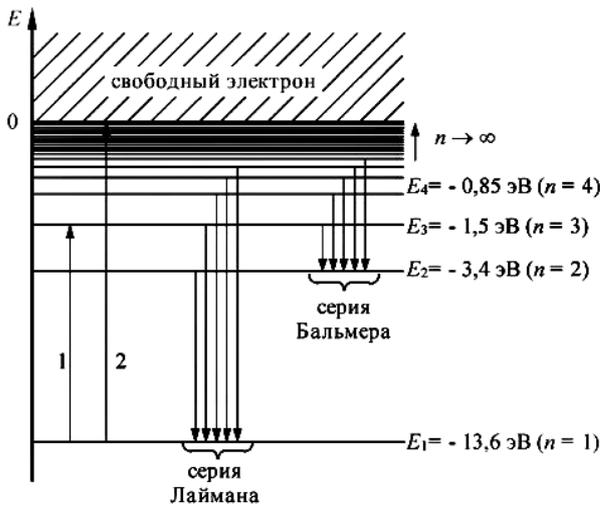


Рис.6. Энергетический спектр электрона в атоме водорода.

$$n\lambda_n = 2\pi r_n \quad (13)$$

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

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.

3.2 Теория атома водорода

Теорию одноэлектронного атома – атома, состоящего из ядра с зарядом $-Ze$ и одного электрона с зарядом e , обычно называют теорией атома водорода. Прежде, чем её рассматривать, кратко остановимся на свойства электрона, как элементарной частицы.

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 $\hbar/2$. 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/Гс, 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.

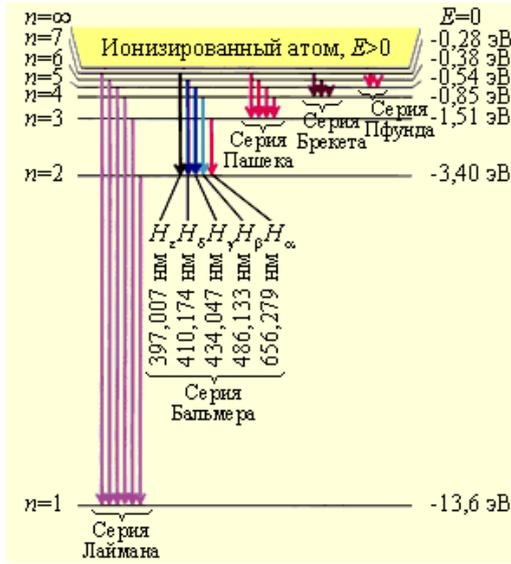


Рис. 7. Тонкая структура спектра атома водорода

Движение электрона относительно ядра представляет собой движение частицы с тремя степенями свободы в кулоновском поле ядра (центральное поле). Потенциальная энергия электрона в таком поле зависит только от расстояния электрона от ядра и не зависит от направления радиуса-вектора. Таким образом, имеет место сферическая симметрия. Возможные значения энергии одноэлектронного атома (и соответствующие волновые функции, характеризующие состояние электрона в нём) получаются при решении уравнения Шредингера, в гамильтониан которого

подставляется выражение для потенциальной энергии электрона. Когда энергия электрона отрицательна (для связанного электрона), возможные её значения задаются формулой:

$$E_n = -\frac{hcRZ^2}{n^2} = -\frac{13,6Z^2}{n^2}, \quad (14)$$

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

В простейшем случае атома водорода расстояния между уровнями энергии (**Рис. 5**) закономерно уменьшаются и, бесконечно сгущаясь, уровни сходятся к границе ионизации и E_∞ , соответствующей отрыву электрона. Выше границы ионизации лежит непрерывный энергетический спектр. Разность энергий $E_\infty - E_i$ есть энергия ионизации атома. Схема уровней энергии водородоподобных ионов He^+, Li^{2+}, \dots отличается от приведённой на **Рис.5** только увеличением масштаба в Z^2 раз. Для атомов, содержащих два электрона и более, схему уровней энергии усложняют.

Каждый электрон в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами: главным квантовым числом n , принимающим значения $n=1, 2, 3, 4, \dots$, азимутальным (орбитальным) $l=0, 1, 2, \dots, n-1$, магнитным m_l , принимающим значения $(2l+1)$ значений, и спиновым m_s , принимающим значения $+1/2$ и $-1/2$. Состояния с $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ принято обозначать буквами s, p, d, f, g, \dots и соответственно называть $s-, p-, d-, f-, g- \dots$ состояниями. Электроны с данным n образуют электронный слой, который состоит из n оболочек с $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$ и в соответствии с принципом Паули содержит $2n^2$ электронов. Таким образом, общее число различных состояний с заданными n и l при учёте, что l может принимать значения от 0 до $n-1$, равно:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2. \quad (15)$$

Каждому уровню энергии атома водорода соответствует $2, 8, 18, \dots, 2n^2$ (при $n = 1, 2, 3, \dots$) различных стационарных квантовых состояний (**Рис.7**). Если уровню энергии соответствует лишь одно квантовое состояние, то его называют невырожденным, если два или более — вырожденным, а число таких состояний g называется степенью или кратностью вырождения (для невырожденных уровней энергии $g = 1$). Уровни энергии атома водорода являются вырожденными, а их степень вырождения $g_n = 2n^2$.

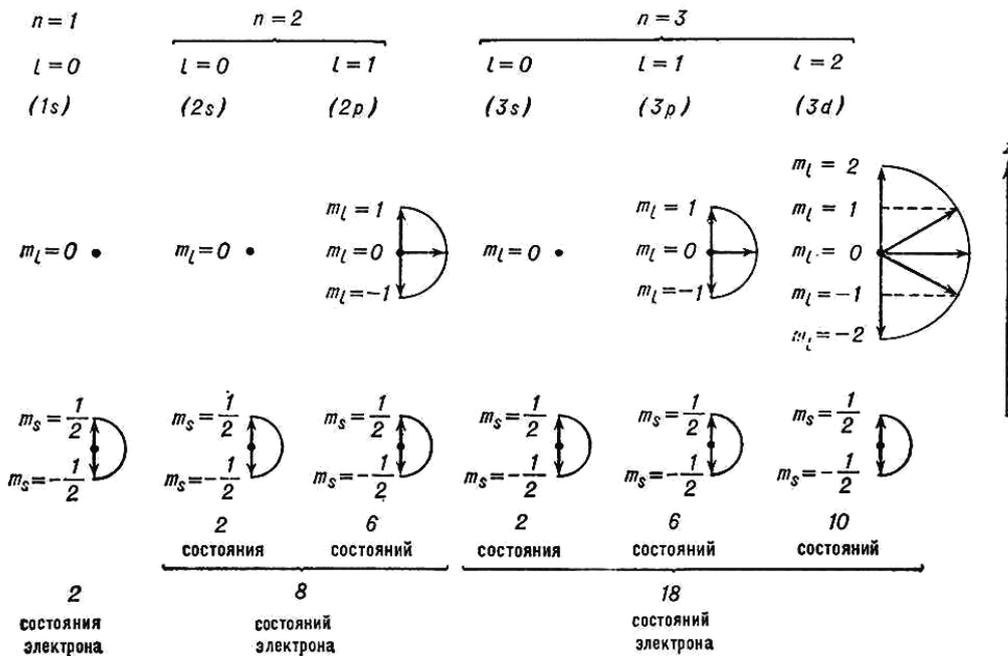


Рис. 8. Возможные состояния атома водорода при значениях $n = 1, 2, 3$. Графически показаны ориентации орбитального и спинового моментов.

Квантовое число $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ определяет величину орбитального момента атома, т.е. момента импульса электрона M_l относительно ядра:

$$M_l^2 = \left(\frac{h^2}{4\pi^2} \right) l(l+1). \quad (16)$$

При заданном n , число l принимает n различных значений. Квантовое число m_l определяет величину проекции орбитального момента M_{lz} на произвольно выбранное направление z ; 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 атоме. Состояния с $l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$, принято обозначать буквами $s, p, d, f, g, h, i, \dots$ соответственно.

Точное положение электрона в атоме в определённый момент времени установить нельзя вследствие соотношений неопределённостей. Состояние электрона в атоме определяется волновой функцией Ψ , которая при заданных значениях n, l и m_l определённым образом зависит от координат; $|\Psi|^2$ даёт плотность вероятности нахождения электрона в данной точке пространства. Таким образом, состояние электрона в атоме можно охарактеризовать распределением в пространстве его электрического заряда с некоторой плотностью – распределение электронной плотности $e|\Psi|^2$.

При этом электроны как бы размазаны в пространстве и образуют электронное облако, размеры которого растут пропорционально n^2 . Для s -состояний ($l=0$) волновая функция и распределение электронной плотности обладают сферической симметрией и обращаются в нуль на $(n-1)$ -й сфере, т.е. имеют $n-1$ узловую сферическую поверхность; при этом в центре (начале 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 ($l=2$) значение волновой функции и распределение электронной плотности в разных направлениях различны и зависят от абсолютного значения m_l ; при этом Ψ и $|\Psi|^2$ обращаются в нуль на некоторых узловых поверхностях и всегда равны нулю в начале координат.

В явном виде волновые функции получаются при решении уравнения Шредингера. Важным свойством состояний водородоподобного атома является независимость его энергии от l и m_l . Атом с определённым значением энергии может находиться в нескольких состояниях с различными значениями l и m_l , т.е. имеет место вырождение состояний (вырождение уровней энергии) атома, причём число состояний с одинаковой энергией называются степенью или кратностью вырождения.

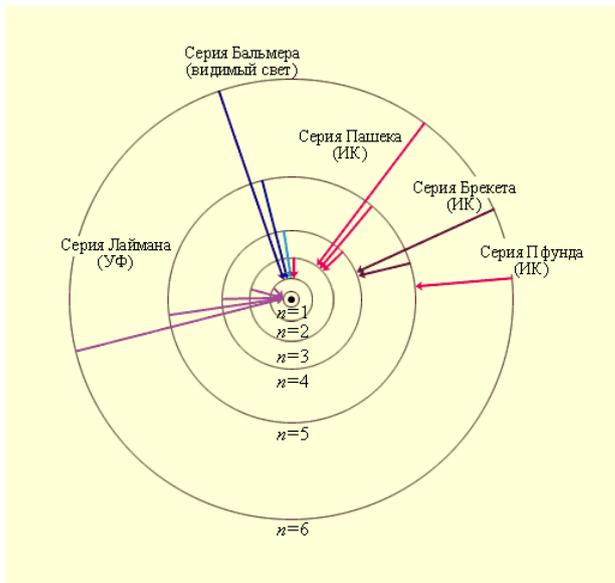


Рис. 9. Стационарные орбиты электронов в атоме водорода.

Независимость энергии атома от m_l (вырождение по m_l) связана со сферической симметрией атома – энергия атома не зависит от значения проекции орбитального момента на произвольное направление, а независимость энергии от l (вырождение по l) связана с тем, что электрон в атоме движется в кулоновском поле ядра.

Для объяснения некоторых явлений (например, тонкой структуры в атомных спектрах) был введен (уравнением Дирака) собственный момент импульса электрона – его спин, существование которого подтвердилось экспериментально опытом Штерна-Герлаха. Со спином электрона связан

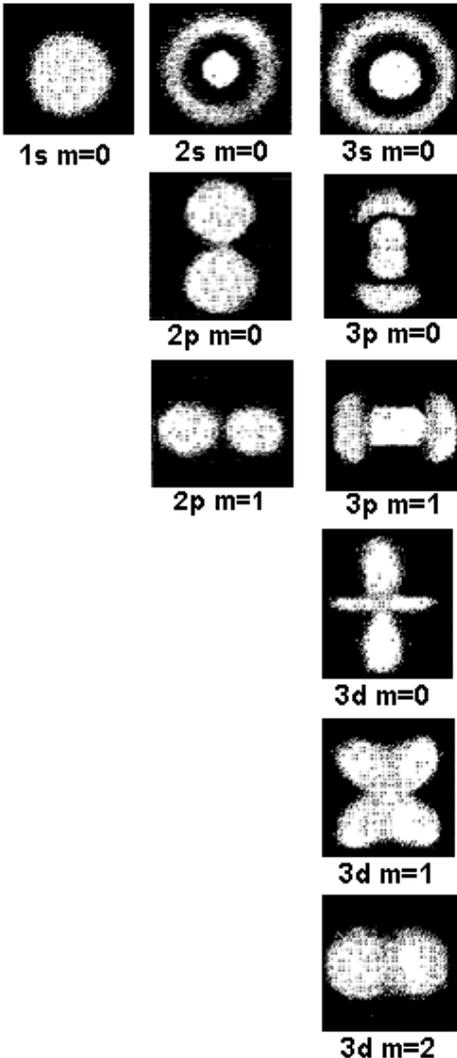
спиновый магнитный момент электрона. Проекция спинового момента электрона в атоме на произвольную ось определяется магнитным спиновым (или спиновым) квантовым числом m_s . Таким образом, при заданных l и m_l возможны два различных состояния атома, отличающихся значениями m_s . Полная кратность вырождения по l , m_l и m_s равна $2n^2$.

Для уровней энергии с $n \geq 2$ вырождение снимается вследствие влияния спина на орбитальное движение электрона в атоме – спин-орбитального взаимодействия – магнитного взаимодействия магнитного момента электрона с его орбитальным магнитным моментом, возникающим в результате орбитального движения электрона. Снятие вырождения приводит к расщеплению уровней энергии – появлению их тонкой структуры.

Решение уравнений квантовой механики с учетом спина электрона (релятивистская квантовая механика) приводит к изменению выражения для энергии – к ней прибавляется некоторая величина.

Наряду с тонкой, наблюдается сверхтонкая структура уровней энергии, обусловленная взаимодействием магнитных моментов электрона с магнитным моментом ядра, а также изотопическое

смещение, связанное с различием масс ядер изотопов одного элемента. Некоторое искажение сверхтонкой структуры возникает вследствие влияния квадрупольного электрического момента ядра. Изучение всех этих малых эффектов спектроскопическими методами позволяет определять свойства и структуру атомных ядер.



3.3 Квантовомеханическая теория сложных атомов

Строение и свойства атомов, содержащих два и более электронов, значительно отличаются от теории водородоподобных атомов. Это объясняется тем, что возникает необходимость учета взаимодействий электронов друг с другом: электростатическое отталкивание и магнитные взаимодействия спиновых и орбитальных магнитных моментов электронов. Электростатические взаимодействия электронов в атоме велики по сравнению с магнитными. Они значительно ослабляют прочность связи электронов с ядром.

Рис. 10. 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.

Теория многоэлектронного атома учитывает принципиальную неразличимость и тождественность его электронов. Поэтому электронную оболочку сложного атома рассматривают как единую систему. При строгом квантовомеханическом рассмотрении сложный атом характеризуется волновой функцией, одинаково зависящей от координат всех электронов, ассиметричной относительно любой пары электронов, т.е. она должна менять знак при перестановке любых двух электронов (требование принципа Паули).

В первом приближении можно считать, что каждый электрон в атоме находится в своём квантовом состоянии характеризуемом четырьмя квантовыми числами n , l , m_l и m_s , а состояние атома сводится к определённому сочетанию индивидуальных состояний отдельных электронов. Тогда требование асимметрии волновой функции атома может быть сведено к простейшей формулировке одного из основных принципов для квантовой системы тождественных частиц – принципа Паули: в сложном атоме в каждом из возможных квантовых состояний может находиться не более одного электрона, т.е. состояния электронов в атоме должны отличаться хотя бы одним из четырёх квантовых чисел n , l , m_l и m_s . Характеристика состояний отдельных электронов в сложном атоме при помощи набора квантовых чисел позволяет систематизировать уровни энергии такого атома.

В данном одноэлектронном состоянии энергия электрона оказывается зависящей не только от n , как в атоме водорода, но и от l ; от m_s и m_l она по-прежнему не зависит. Электроны с данными n и l , т.н. эквивалентные электроны, обладают одинаковой энергией и образуют электронную оболочку атома.

Индивидуальные состояния электронов в приближённой модели сложного атома группируются по значениям квантовых чисел n и l , причём число электронов в атоме с заданными значениями n и l , причём число электронов в атоме с заданными значениями n и l определяются принципом Паули. При заданном l магнитное квантовое число m_l принимает $2l+1$ значений, а m_s – два значения, поэтому число возможных состояний в электронной оболочке с данным l равно $2(2l+1)$. Так, оболочка $l=0$ (s -оболочка) заполняется двумя электронами, оболочка $l=1$ (p -оболочка) – 6 электронами, оболочка $l=2$ (d -оболочка) – 10 электронами, оболочка $l=3$ (f -оболочка) – 14 электронами. Все электроны с заданным n образуют электронный слой, содержащий $2n^2$ электронов. Слои с $n=1, 2, 3, 4, 5, \dots$, согласно терминологии, принятой для рентгеновских спектров, часто называется K -, L -, M -, N -, P - слоями и т.д. Максимальное число электронов в слое представлено в Табл.2.

Табл.2. Распределение электронов по слоям и оболочкам

	K	L -слой		M -слой			N -слой				
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 (2s- и 2p-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 .

Табл. 3. Максимальная емкость атомных оболочек ($=2n^2$)

Энергетический уровень (главное квантовое число, n)	Оболочка	Максимально возможное число электронов
1	K	2
2	L	8
3	M	18
4	N	32
5	O	50
6	P	72

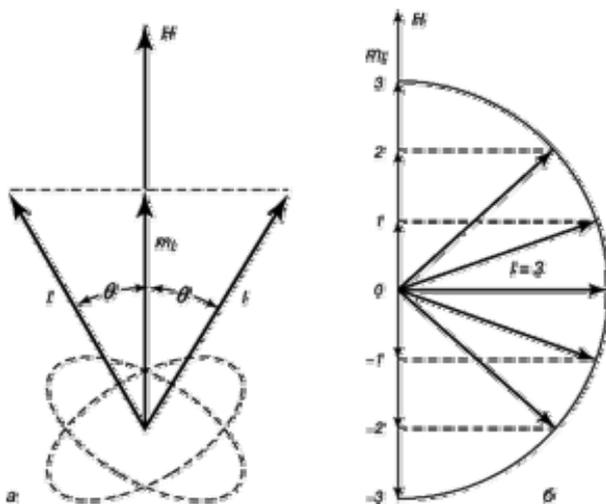


Рис. 11. Квантовые числа согласно волновой механике Шрёдингера. *a* – квантовое число l характеризует орбитальный момент импульса электрона; магнитным квантовым числом m_l наряду с l определяется угол q , под которым электронная орбита наклонена к направлению магнитного поля H . *б* – при $l = 3$ квантовое число m_l принимает $(2l + 1)$ возможных значений, в данном случае 7.

3.4 Электронные оболочки атома и периодическая система элементов

Рассматривая последовательное заполнение электронных слоёв и оболочек, можно дать физическое объяснение периодического закона элементов. Вблизи ядра атома находятся наиболее прочно связанные с электронами с $n=1$, затем менее

прочные связанные с $n=2$ и т.д. Соответственно этому происходит заполнение слоёв при переходе от одного атома к другому, более тяжёлому. Так, у атома водорода и гелия и гелия имеются только один электронный слой и одна оболочка ($n=1, l=0$). При переходе к атомам с большим Z , вследствие возрастания заряда ядра, электронный слой стягивается к ядру и начинает заполняться слой $n=2$ и т.д. При заданном n сначала заполняются состояния s -электронов ($l=0$), затем p -электронов ($l=1$), d -электронов ($l=2$), f -электронов ($n=3$) и т.д. С точки зрения пространственного распределения, это означает, что сначала заполняются внутренние, более близкие к ядру слои, затем более внешние. При этом по мере возрастания Z внешние электронные оболочки периодически заполняются электронами с теми же значениями l (при возрастающих n); это приводит к периодичности химических и физических свойств элементов.

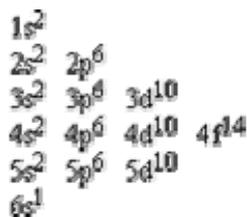


Рис. 12. Пример записи заполнения энергетических уровней электронами (золото).

Периоды в периодической системе элементов соответствуют последовательному заполнению электронных оболочек с возрастающими значениями n и l . Ядро с зарядом Z присоединяет электроны в порядке уменьшения прочности их связи. Для элементов 1-го периода происходит сначала заполнения оболочки $1s$, для элементов 2-го и 3-го периодов – оболочек $2s, 2p$ и $3s, 3p$. Однако, начиная с 4-го периода, последовательность заполнения оболочек нарушается и вследствие конкуренции близких по энергии связи электронов; при этом прочнее могут оказаться связанные электроны с большим n , но меньшим l (например, электроны $4s$ прочнее связаны, чем $3d$).

Распределение электронов в атоме по оболочкам определяет его электронную конфигурацию. Для указания электронной конфигурации атома пишут в ряд символы заполненных электронных состояний оболочек, начиная с самой близкой к ядру; индексом справа вверху отмечают числа электронов в оболочке, находящихся в этих состояниях. Так у атома Al ($Z=13$) в слое с $n=1$ имеются два s -электрона, в слое с $n=2$ – два s - и шесть p -электронов, в слое с $n=3$ – два s - и один p -электрон. Это может быть записано в виде: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$.

При заполнении $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -оболочек получают группы переходных металлов, при заполнении $4f$ - и $5f$ -оболочек – группа лантаноидов (редкоземельных элементов) и группа актиноидов. В последующих оболочках электроны связаны менее прочно, чем в предшествующих, причём сначала заполняются оболочки с меньшими значениями $n+l$, а при том же значении $n+l$ – с большими значениями l .

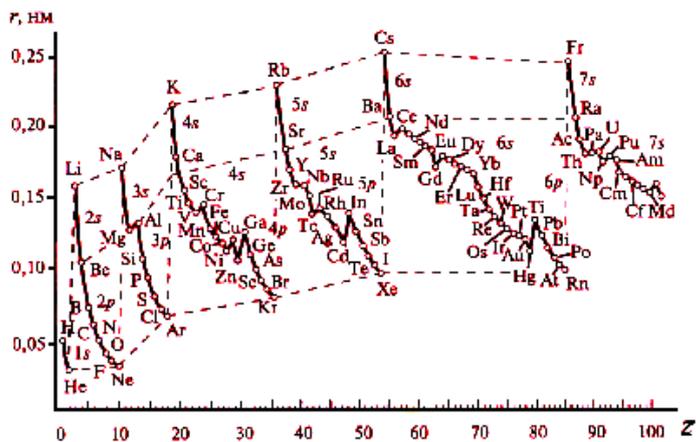


Рис. 13. Зависимость радиусов атомов элементов от их порядкового номера.

Данная схема относится к последовательности заполнения внешних оболочек атома, что и определяет последовательность элементов в периодической системе. При увеличении Z для внутренних оболочек восстанавливается нормальная последовательность оболочек по энергиям связи в них электронов, когда электроны с меньшим n связаны прочнее, чем электроны с большим n , независимо от значений l . Это происходит потому, что при возрастании Z разница в энергиях связи

электронов с данным n , но различными значениями l , становится менее существенной.

Наряду с нормальной электронной конфигурацией атома, соответствующей наиболее прочной энергии связи всех электронов, при возбуждении одного или нескольких электронов получают возбуждённые электронные конфигурации. Каждой электронной конфигурации в случае полностью укомплектованных оболочек соответствует один уровень энергии атома, а в случае недостроенных внутренних оболочек (например, $s, p, p^2, p^3, sp, \dots$) – ряд уровней энергии. Самый глубокий уровень энергии нормальной конфигурации атома называется основным, все остальные уровни энергии – возбуждённые.

Согласно представлениям квантовой механики, атомы не имеют четких границ, однако вероятность найти электрон, связанный с данным ядром, на определенном расстоянии от этого ядра быстро убывает с увеличением расстояния. Поэтому атому приписывают некоторый радиус, полагая, что в сфере этого радиуса заключена большая часть электронной плотности (более 90%). Радиусы атомов элементов находятся в периодической зависимости от их порядкового номера (**Рис. 13.**) В периодах по мере увеличения заряда ядра радиусы атомов, в общем, уменьшаются, что связано с усилением притяжения внешних электронов к ядру. Наибольшее уменьшение атомных радиусов наблюдается у элементов малых периодов. В группах элементов радиусы атомов, в общем, увеличиваются, так как растет число электронных слоев. Таким образом, в изменении атомных радиусов элементов просматриваются разные виды периодичности: вертикальная, горизонтальная и диагональная.

Периодичность химических, оптических, электрических и магнитных свойств атомов различных элементов в зависимости от Z связана со сходным строением внешних электронных оболочек, определяющим эти свойства. Эта периодичность сохраняется и для ионов: теряя один электрон, атом становится подобен по ряду свойств атомам предыдущей группы элементов (например, однократно ионизованные щёлочноземельные атомы – атомам щелочных металлов). Сходными свойствами обладают члены изоэлектронного ряда.

В настоящее время электронная структура атомов в принципе получила своё объяснение, хотя свойства многоэлектронных атомов удастся рассчитать лишь приближенно. Квантовая механика объясняет все известные свойства отдельных атомов. Активно изучается взаимодействие атомов, особенно в твердых телах. Строению атомного ядра посвящена следующая лекция, а элементам квантовой механики лекция 5.

4. АТОМНЫЕ ПРОЦЕССЫ

4.1 Ионизация

Рассмотрим столкновение одного атома с другим. При неупругом столкновении (кинетические энергии сталкивающихся частиц не сохраняются, возможны два эффекта: возбуждение одного или обоих атомов, приводящее к возбужденному состоянию и изменению электронной конфигурации или 2) ионизация одного или обоих атомов, т. е. удаление одного или более электронов атома, с образованием положительно заряженного иона. Для возникновения ионизации, электрон должен получить энергию, по крайней мере эквивалентную его энергии связи, которая для ближайших к ядру K электронов равна $(Z_{eff}/137)^2(255.5)$ кэВ, где Z_{eff} – эффективный ядерный заряд, действующий на электрон (включая эффекты экранирования заряда ядра другими электронами). Энергия, необходимая для ионизации далеко превышает кинетические энергии газообразных атомов при комнатной температуре. Таким образом, атомы должны двигаться с высокими скоростями (достигаемыми, например, при ядерных процессах или на ускорителях), чтобы изгнать из атома сильно связанные электроны путём столкновения с другими атомами.

4.2 Эмиссия рентгеновского излучения

Термин рентгеновское излучение относится к электромагнитному излучению, возникающему, когда электрон с одной из внешних атомных оболочек заполняет вакансию в какой-то внутренней атомной оболочке, например, при движении от M уровня на L уровень. В том переходе электрон теряет потенциальную энергию (двигаясь к более сильно связанному уровню) и излучает её в форме рентгеновского излучения. (Рентгеновское излучение не следует путать с более энергетичным γ -излучением, которое возникает при трансмутациях нейтронов в ядре атома, а вовсе не в его электронных оболочках). Энергия рентгеновского излучения задается разницей в энергиях связи электронов на двух оболочках, которая, в свою очередь, зависит от атомного номера элемента. Поэтому энергии характеристического рентгеновского излучения можно использовать для определения атомного номера элемента, составляющего материал, и также идентификации новых химических элементов.

В рентгеновской терминологии, рентгеновские лучи, возникшие при переходе от L к K - уровням называются K_{α} лучами; а излучения при падении электрона с M на K уровень – K_{β} лучами (Терминами $K_{\alpha 1}$,

$K_{\alpha 2}$ обозначают рентгеновские лучи, возникающих при переходах электрона с различных подуровней ($2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$) L уровня). Рентгеновские лучи, возникающие при переходе с M на L уровень называются L_{α} рентгеновским излучением и т.д. Для каждого перехода требуются изменения в орбитальном угловом моменте, Δ_l , и полном угловом моменте, Δ_j :

$$\Delta_l = \pm 1,$$

$$\Delta_j = 0, \pm 1$$

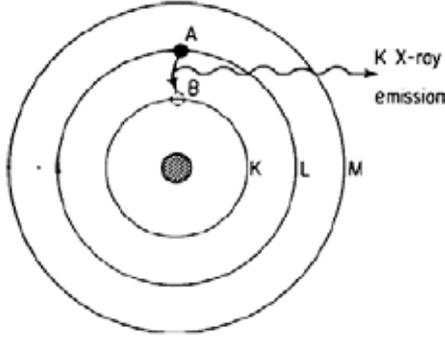


Рис. 14. Схема, демонстрирующая эмиссию рентгеновского кванта, при заполнении вакансии, образовавшуюся при ядерном распаде. Электрон L -уровня (A), заполняет вакансию K -уровня (B). При этом испускается характеристическое K рентгеновское излучение.

В простой боровской модели водородо-подобного атома (с единственным электроном) энергия рентгеновского излучения или энергия перехода, ΔE , задаётся как

$$\Delta E = E_{initial} - E_{final} = R_{\infty} hc Z^2 \left(\frac{1}{n_{initial}^2} - \frac{1}{n_{final}^2} \right) \quad (17)$$

где R_{∞} , h , c , и n означают константу Ридберга, постоянную Планка, скорость света и главное квантовое число для орбитального электрона, соответственно.

Так как энергия рентгеновского кванта, E_x , равна $-\Delta E$, мы можем написать (после подстановки значений физических констант)

$$E_x = 13,6 Z^2 \left(\frac{1}{n_{final}^2} - \frac{1}{n_{initial}^2} \right) \quad (18)$$

где E_x - в электрон-вольтах (эВ).

Для K_{α} рентгеновских лучей от ионов только с одним электроном

$$E_x^K = 13,6 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) Z^2 \text{ эВ} \quad (19)$$

Тогда как для L_{α} излучения имеем

$$E_x^L = 13,6 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) Z^2 \text{ эВ} \quad (20)$$

На самом деле, ядро окружает много электронов, поэтому нужно заменить Z на Z_{eff} , чтобы отразить экранирование ядерного заряда этими электронами. Эту поправку внёс Мозли, который показывал что частоты, ν , для K_{α} рентгеновской серии можно представить как

$$\nu^{1/2} = const(Z - 1) \quad (21)$$

Тогда как для L_{α} рентгеновской серии

$$\sqrt{\nu} = const(Z - 7,4). \quad (22)$$

Мозли продемонстрировал, что энергии рентгеновских излучений ($=h\nu$) зависят от квадрата некоторой формы атомного номера, изменённой из-за экранирования. Кроме того, относительные интенсивности $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, и т.д. рентгеновского излучения пропорциональны числу возможных способов осуществления перехода. Очевидно, что при $K_{\alpha 1}=K_{\alpha 2}$ отношение интенсивностей будет равно 2, так как максимальное число электронов в уровне $2p_{3/2}$ - 4, в то время как максимальное число электронов в уровне $2p_{1/2}$ - 2. Относительные интенсивности различных рентгеновских лучей зависит от химического состояния атома, степени его окисления, связей с лигандами, и от других факторов, которые затрагивают локальную электронную плотность. Поэтому эти относительные интенсивности полезны в химических исследованиях. Как будет показано в последующих лекциях, выделение рентгеновского излучения может сопровождать радиоактивный распад. Распады типа электронного захвата или внутренней конверсии, непосредственно кончаются образованием вакансий в атомных электронных оболочках. Возникающие рентгеновские лучи - метки, которые можно использовать, для характеристики тапа распада и/или распадающихся видов.