

Строеж на атома – модели на Ръдърфорд и Бор. Водороден атом. Квантови числа. Многоелектронен атом, спин на електрона, принцип на Паули. Периодична система на елементите

Строеж на атома – модели на Ръдърфорд и Бор

Съвременните представи за строежа на атома започват да се оформят едва в началото на XX в. след откриването на явлениято радиоактивност и опитите на английския физик Ъ. Ръдърфорд по разсейване на α -частици от различни вещества. Ръдърфорд установил, че атомите имат сложен вътрешен строеж: състоят се от положително ядро с малки размери, около което се движат отрицателни електрони. Като цяло атомът е електронеутрален, тъй като положителните и отрицателните заряди се компенсират взаимно. Тези резултати естествено поставили въпроса за вътрешния строеж на атома, както и за разположението на електричните заряди в рамките на неговия обем.

През 1911 г., изучавайки разсейването на α -частици (положително заредени частици) от различни вещества, Ръдърфорд открива, че целият положителен заряд и почти цялата маса на атомите е съсредоточена в ядро с размери от порядъка на 10^{-15} m (размерите на атомите са $\sim 10^{-10}$ m, т.е. около 10^5 пъти по-големи от тези на ядрата). Основавайки се на тези резултати, Ръдърфорд предложил т.нар. планетарен модел на атома. Според този модел атомът се състои от положително заредено тежко ядро, около което по затворени орбити се движат електроните, образувайки т.нар. електронна обвивка на атома. Зарядът на ядрото по големина е равен на общия заряд на всички електрони. Този модел обяснявал добре опитите по разсейването на α -частици от веществото и позволил да се определи зарядът на ядрото; било показано, че зарядът q на ядрото е равен на поредния номер Z на елемента в периодичната система на Менделеев, умножен по елементарния електричен заряд e : $q=Ze$.

Моделът на Ръдърфорд обаче се оказал свързан с редица затруднения. Съгласно законите на класическата електродинамика всеки електричен заряд, който се движи ускорително, трябва да излъчва електромагнитни вълни. В такъв случай електроните, движейки се около ядрото, непрекъснато ще излъчват електромагнитни вълни, вследствие на което енергията им постепенно ще намалява. В електричното поле на ядрото всеки електрон притежава потенциална енергия $U \sim Ze^2/r$, където r е радиусът на съответната орбита на движение на електрона. Очевидно с намаляване енергията на електрона ще намалява и радиусът на орбитата му, при което в определен момент той ще падне върху ядрото, т.е. атомът ще престане да съществува като устойчива система. С приближаването към ядрото периодът и честотата на електромагнитното излъчване също ще се изменят непрекъснато, поради което спектърът на излъчването ще бъде непрекъснат (в действителност излъчването на атомите има линеен (дискретен) спектър).

Противоречията в модела на Ръдърфорд били избегнати с предложения от датския физик Н. Бор през 1913 г. нов, квантов модел на атома, който се основава на следните три постулата:

- Атомът може да съществува само в определени стационарни състояния, всяко от които се характеризира с определена стойност на пълната енергия. На стационарните състояния съответстват определени стационарни кръгови орбити, по които се движат електроните. При движението си по тези орбити електроните не излъчват електромагнитни вълни.
- При преминаване на атома от едно стационарно състояние в друго се излъчва или поглъща фотон. Атомът излъчва фотон, ако се извършва преход на електрон от състояние с по-голяма енергия E_m към състояние с по-малка енергия E_n , или поглъща фотон като извършва преход от състояние с по-малка енергия към състояние с по-голяма енергия. Енергията на погълнатия или излъчен фотон е равна на разликата в енергиите на двете състояния – $E_\gamma = hf = |E_m - E_n|$.
- Моментът на импулса на електрона на стационарните орбити може да има само дискретни (квантувани) стойности – $L_n = mv_n r_n = n\hbar$; $n = 1, 2, 3, \dots$

Първият постулат на Бор дефинира стабилността на атомите. Вторият постулат е свързан с наблюдаваните дискретни атомни спектри и в съгласие с квантовата хипотеза на Планк за топлинното излъчване. Третият постулат на Бор не е свързан с нищо, наблюдавано до този момент. Той е продължение на идеята за квантуване на величините в микросвета. Неговият смисъл е изяснен 10 години по-късно, след като д-р Бройл изказва хипотезата за вълновия характер на микрочастиците. Оказва се, че третият постулат налага условието върху всяка възможна кръгова орбита на електрона да могат да се нанесат цяло число вълни на д-р Бройл:

$$2\pi r_n = n\lambda_n; \quad 2\pi r_n = n \frac{h}{mv_n} \Rightarrow mv_n r_n = n\hbar.$$

С други думи, електронът може да се намира само на такива орбити, чиято дължина е кратна на дължината на вълната на дьо Бройл за електрона със съответната скорост.

Водороден атом

Експериментите на Ръдърфорд довеждат и до откриването на протона – частица, която има положителен заряд, равен по големина на елементарния електричен заряд. Протоните изграждат ядрата на атомите (заедно с откритите по-късно неутрони). Теорията на Бор може да се приложи за най-простия атом – атома на водорода, който съдържа един протон и един електрон. Масата на протона е много по-голяма от масата на електрона, поради което можем да приемем, че електронът се движи около неподвижния протон, намиращ се в центъра на атома. За разлика от масите електричните заряди на протона и електрона са еднакви по големина, но противоположни по знак. Силата на взаимодействие между електрона и протона се определя от закона на Кулон. Тя представлява центростремителна сила, под действие на която електронът се движи със скорост v_n по съответната орбита с номер n , с радиус r_n :

$$(1) \frac{mv_n^2}{r_n} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2}.$$

Съгласно третия постулат на Бор радиусът r_n на орбитата трябва да удовлетворява условието

$$(2) mv_n r_n = n\hbar.$$

От (1) и (2) можем да получим за радиуса на n -тата орбита:

$$(3) r_n = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_0}{me^2} n^2$$

Ако заместим в (3) константите с техните стойности и положим $n=1$, ще определим радиуса на първата възможна орбита $r_1=0,53 \cdot 10^{-10}$ m. Получената стойност е в добро съответствие с това, което се определя от кинетичната теория на газовете.

Енергията на водородния атом се състои от потенциалната енергия на взаимодействие между ядрото (протона) и електрона и кинетичната енергия на движение на електрона със скорост v_n по съответната орбита с радиус r_n . Потенциалната енергия U_n може да се пресметне, като се използва връзката между работа и потенциална енергия, кинетичната T_n – като използваме (1) за да намерим скоростта v_n , а тяхната сума ще ни даде пълната енергия E_n на електрона, движещ се по орбитата с номер n :

$$U_n = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$$

$$T_n = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$$

$$(4) E_n = T_n + U_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$$

и ако заместим (3) в (4) ще получим:

$$(5) E_n = -\frac{me^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}.$$

Тъй като протонът е неподвижен (няма кинетична енергия), пълната енергия на атома също се дава от (5). Виждаме, че тя е отрицателна и с увеличаване радиуса на орбитата, на която се намира електронът, енергията нараства. При $n \rightarrow \infty$ $E_n=0$, т.е. това е максималната енергия на водородния атом.

От формула (5) се вижда също, че енергията на атома зависи само от едно цяло число n ($E_n \sim \frac{1}{n^2}$), наречено главно квантово число. Различните стойности на n определят енергетичните нива на електрона в атома. Енергетичното ниво при $n=1$ се нарича основно енергетично състояние (нормално състояние). Енергетичните нива при $n>1$ се наричат възбудени енергетични състояния на атома. Във възбудените състояния атомът не съществува дълго. Обикновено той излъчва квант енергия, съгласно втория постулат на Бор, и преминава в по-ниско енергетично състояние, а по-късно, изпускайки още един или няколко кванта, се връща в основното състояние. Основното състояние е най-устойчивото, тъй като се характеризира с най-малката стойност на пълната енергия.

Квантови числа

С помощта на теорията на Бор се обясняват добре наблюдаваните спектри на излъчване и поглъщане на атомите на водорода. Пресметнатите стойности на енергетичните нива съвпадат с опитно получените резултати. Но още при атома на хелия, който има два електрона, теорията не дава задоволителни резултати. За по-сложните атоми (с по-голям брой електрони) задачата става значително по-трудна и отклоненията от експериментите са значително по-големи. Причините за тези отклонения се коренят в смесването на класическите представи с квантови при построяването на самата теория. Затова тя претърпява редица изменения, напр. въвеждането на елиптични орбити на електроните, както и допълнения – въвеждането на още три числа, от които зависи енергетичното състояние на електроните в атома, като се запазва най-същественят ѝ елемент – наличието на дискретни енергетични нива на електроните в атома.

Според теорията на Бор състоянията на електрона се характеризират с едно цяло число n , от което зависи енергията му. Както казахме по-горе, за описание на състоянията на електроните в многоелектронните атоми това число не е достатъчно. Затова се налага въвеждане на още три квантови числа, свързани с момента на импулса на електрона, но също така влияещи до известна степен и на енергията на атома. Така квантовите числа стават четири:

1. главно квантово число n , от което основно зависи енергията на електрона в атома: то може да бъде само цяло число със стойност от 1 до ∞ ; в състояния с по-малка енергия (по-малко n) електронът е по-силно свързан с ядрото и се намира по-близо до него;
2. орбитално квантово число l , определящо големината на момента на импулса на електрона: то също приема само цели стойности от 0 до $n - 1$, където n е главното квантово число;
3. магнитно квантово число m_l , което определя проекцията на вектора на момента на импулса на електрона върху зададена ос – цяло число, което може да има стойности от $-l$ до $+l$;
4. спиново квантово число m_s , което е свързано със собствения механичен момент (момент на импулса) на електрона, наречен спин, и определя проекцията му върху зададена ос.

Стойността му може да бъде $\pm \frac{1}{2}$.

Обикновено при квантово-механични разглеждания магнитното квантово число се бележи с m , а спиновото – с s .

Последните три квантови числа са въведени формално в теорията на Бор за обяснение на строежа на по-сложните атоми. След формулирането на квантовата механика от В. Хайзенберг и Е. Шрьодингер, те получават естественото си обяснение чрез вълновата функция, получена при решаването на уравнението на Шрьодингер за съответното състояние на електроните в атома.

Спин на електрона, принцип на Паули, многоелектронен атом

Съществуването на собствен механичен момент (спин) и собствен магнитен момент на електрона е установено през 1921 г. в експеримент, проведен от двама немски физици – О. Щерн и В. Герлах. Опитите да бъде обяснена тази характеристика чрез класически представи се оказало невъзможно, но от това класическо тълкуване е останало името ѝ „спин“, тъй като първоначално се е предполагало, че собственият момент на импулса е следствие от въртенето на електрона около собствена ос. По-късно, особено след доказването на вълновите свойства на частиците, е установено, че това е вътрешна характеристика на всички елементарни частици, каквато е напр. електричният им заряд, и няма нищо общо с въртенето.

За да изясним строежа на многоелектронните атоми трябва да формулираме два принципа – принципът за неразличимост на елементарните частици и принципът на Паули. Според принципа за неразличимост, всички частици от един вид са еднакви и не могат да бъдат отличени една от друга (напр. да бъдат маркирани по някакъв начин). За сравнение ще разгледаме две еднакви топчета – ние винаги можем да маркираме едното от тях (напр. с боя) и можем да кажем, че топчето А се намира отляво на топчето В. Ако разменим местата им, ще получим друго състояние на системата – топчето В се намира отляво на топчето А. При елементарните частици това не е възможно – когато разменим местата на двете частици, получаваме същото състояние, поради принципа за неразличимост. Следователно вероятностите за осъществяване на двете състояния трябва да са еднакви, т.е. квадратът на модула на вълновите им функции трябва да е един и същ. Това е възможно, ако двете вълнови функции се отличават само по знак: $\Psi(1,2) = \pm \Psi(2,1)$, т.е. вълновата функция на система от еднакви частици може да бъде симетрична ($\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$) или антисиметрична ($\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$). Оказва

се, че има съществена разлика в поведението на системи от еднакви частици със симетрична и антисиметрична вълнова функция. Ако вълновата функция е симетрична, всички частици от системата може да се намират в едно и също квантово състояние (което е състоянието с най-ниска енергия). Такива частици се наричат бозони и техният спин е целочислено кратен на \hbar : $0, \hbar, 2\hbar \dots$. Частиците, които се описват с антисиметрична вълнова функция, се наричат фермиони и имат т.нар. полуцял спин:

$\frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \frac{5}{2}\hbar \dots$. Оказва се, че за фермионите е валиден принципът на изключването, наричан още принцип на Паули, тъй като той го е формулирал за пръв път: в система от еднакви фермиони не може да има две частици, които се намират в едно и също квантово състояние. Тъй като електроните са фермиони със спин $\frac{1}{2}\hbar$ (затова и спиновото квантово число може да приема стойности $\pm\frac{1}{2}$), всички

електрони в електронната обвивка на даден атом трябва да бъдат в различни квантовомеханични състояния. Вълновата функция на атомните електрони, която определя състоянието на даден електрон, зависи от четирите квантови числа, които въведохме по-горе и затова принципът на Паули, приложен за атомните електрони, може да се формулира и така: в един атом не може да има два електрона с четири еднакви квантови числа. Затова електроните се разпределят в т.нар. електронни слоеве, в които имат почти еднаква енергия, определена от главното квантово число n (малките разлики в енергиите на електроните от един слой се дължат на различните стойности на другите квантови числа). Във всеки слой може да се намират $2n^2$ електрона, тъй като толкова са различните състояния със зададено n : $0 \leq l \leq n-1$; $-l \leq m_l \leq l$; $m_s \pm \frac{1}{2}$.

Периодична система на елементите

Подреждането на електроните в слоеве означава, че химичните свойства на химичните елементи (които зависят главно от броя на електроните в последния слой) ще се повтарят периодично при запълването на слоевете. Така е бил обоснован периодичният закон на Менделеев, формулиран в средата на 19 в., и възможността да бъдат организирани в т.нар. периодична система на химичните елементи. Редът, по който се запълват квантовите състояния в съответните слоеве и подслоеви, се определя от правилото най-напред да се заемат най-ниските енергетични състояния.

В първия слой, с главното квантово число $n = 1$, могат да се разположат най-много два електрона ($2 \cdot 1^2$), тъй като в този случай $l = 0$ ($l = n - 1$); $m_l = 0$; $m_s \pm \frac{1}{2}$, т.е. в първия слой ще има два химични елемента. По исторически причини е възприето стойностите на главното квантово число n да се записват с цифри (1, 2, 3 ...) като самите слоеве се наричат съответно К, L, M Стойностите на орбиталното квантово число l е прието да се записват с букви, като съответствието е: $0 \rightarrow s$; $1 \rightarrow p$; $2 \rightarrow d$; $3 \rightarrow f$; $4 \rightarrow g$; $5 \rightarrow h$. Всяко състояние на даден електрон се записва във вида nl – напр. състоянието на електрон с $n = 3$ и $l = 1$ се записва $3p$ и този електрон се намира в М-слоя. В съответствие с този начин на записване състоянието на електрона в атома на водорода (H) е $1s$. В атома на хелия (He) двата електрона също се намират в състояние $1s$, но спиновете им са антипаралелни. Така първият слой (К-слой) е запълнен.

В електронната обвивка на следващия елемент литий (Li) има три електрона. Съгласно принципа на Паули третият електрон не може да бъде в слоя с $n = 1$, тъй като всички състояния там са заети. Неговата енергия трябва да бъде по-голяма и той попада в следващия L-слой с $n = 2$. Състоянието му се означава с $2s$. В берилия (Be) четвъртият електрон се отличава от третия само по стойността на спина. Той също попада в състояние $2s$. В атома на бора (B) има пет електрона. Петият електрон не може да бъде в състояние $2s$, тъй като там вече има два електрона. Затова той заема състояние $2p$ (в това състояние могат да бъдат общо шест електрона, тъй като при $l = 1$ m_l може да приема три стойности (1, 0, -1), а за всяка от тях спинът може да има две стойности (+1/2 и -1/2). Така в атома на бора два електрона се намират в състояние $1s$, два електрона – в състояние $2s$ и един електрон – в състояние $2p$. По-нататък за елементите C, N, O, F електроните запълват постепенно всички състояния $2p$ като целият L-слой с $n = 2$, в който може да има $2 \cdot 2^2 = 8$ елемента, е запълнен при неона (Ne), който има десет електрона в електронната си обвивка – два в състояние $1s$, два в състояние $2s$ и шест в състояние $2p$.

При натрия (Na) единадесетият електрон трябва да се намира в слоя с $n = 3$ (M-слой). При $n = 3$ орбиталното число l може да заема три различни стойности (0, 1 и 2). При $l = 0$ в състоянието $3s$ може да има два електрона с противоположни спинове. При $l = 1$ в състояние $3p$ могат да бъдат 6 електрона.

При $l = 2$ в състояние 3d квантовото число m_l може да приема 5 стойности (2, 1, 0, -1, -2), а за всяка от тях спинът може да има две стойности (+1/2 и -1/2). Следователно в състоянието 3d могат да бъдат общо 10 електрона.

Така постепенно се запълват електронните слоеве, като трябва да се има предвид, че е възможно да започне запълване на по-горен слой преди цялостното запълване на предходния. Това се обуславя от изискването за запълване на слоевете по нарастване на енергията на електроните и тъй като енергията на електрона зависи до известна степен и от момента на импулса, води до т.нар. правило на Клечковски, което гласи, че запълването на слоевете се извършва по реда на нарастване на сумата $n + l$. Затова електроните запълват състояние 4s ($4 + 0 = 4$) преди състояние 3d ($3 + 2 = 5$). Ако сумата $n + l$ е една и съща за две състояния, първо се запълва състоянието с по-малко n (правило на Хунд) – напр. състояние 3d ($3 + 2 = 5$) се запълва преди състояние 4p ($4 + 1 = 5$), тъй като зависимостта на енергията от главното квантово число n е много по-силна.

Както казахме по-горе свойствата на елементите от периодичната система зависят от разпределението на електроните по слоеве и главно от броя електрони в най-горния слой. Така например при атомите на инертните газове (He, Ne, Ar, Kr, Xe) слоевете са изцяло запълнени и свойствата на тези елементи са аналогични. В атомите на елементите от първа група на периодичната система, т.нар алкални метали Li, Na, K, Rb, Cs, има по един електрон над запълнените слоеве; тези атоми също притежават сходни свойства.