

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

5.Тема: Строение атомов

5.1. Модель атома по Резерфорду: опыты Резерфорда по рассеянию альфа-частиц, противоречие модели атома Резерфорда с классической физикой.

На основе результатов опытов по рассеянию альфа-частиц тонкими металлическими фольгами Э.Резерфордом была предложена так называемая «ядерная» или «планетарная» модель атома. Согласно этой модели: (1) атом состоит из положительно заряженного ядра с линейными размерами порядка 10^{-15} м, вокруг которого по замкнутым орбитам движутся электроны, создающие электронную оболочку атома; (2) заряд ядра атома численно равен суммарному заряду электронов атома, т.е. атом электрически нейтрален; (3) в ядре сосредоточена почти вся масса атома. Однако эта модель встретила с рядом затруднений:

5.2. Спектральные серии атома водорода; формула Бальмера; модель атома водорода по Бору; постулаты Бора; элементарная теория атома водорода по Бору; ее противоречия с классической физикой.

Линейчатый спектр атома водорода

Поскольку исторически эмпирические закономерности спектров, в особенности атома водорода, были получены раньше, чем были Нильсом Бором внесены квантовые идеи в теорию атома, сначала проанализируем именно их строение.

Известно, что светящиеся газы дают линейчатые спектры испускания. В соответствии с законом Кирхгофа спектры поглощения газов также имеют линейчатую структуру. В своей последовательности спектральные линии атомарного водорода подчиняются простым закономерностям.

И.Бальмер в 1885 г. установил, что длины волн 4-х линий атомарного водорода, лежащие в видимой области спектра очень точно представляются эмпирической формулой:

$$(1) \lambda = B \cdot n^2 \cdot (n^2 - 4)^{-1}, \text{ где } n=3,4,5,6$$

$$(2) \lambda^{-1} =$$

Рассчитанные по (1) длины волн хорошо совпадают с экспериментально измеренными значениями. Все линии в видимой области спектра образуют группу или серию линий, называемую серией Бальмера. К настоящему моменту всего в серии Бальмера обнаружено 25 линий от $n=3$ до $n=27$. Все они находятся в видимой и близкой УФ-ой частях спектра.

Во времена Бальмера кроме 4-х линий в видимой области спектра было известно еще в УФ области 5 линий в земных источниках и 10 в спектрах белых звезд. Но расчеты по формуле (1) для этих линий не давали хорошего совпадения с экспериментом.

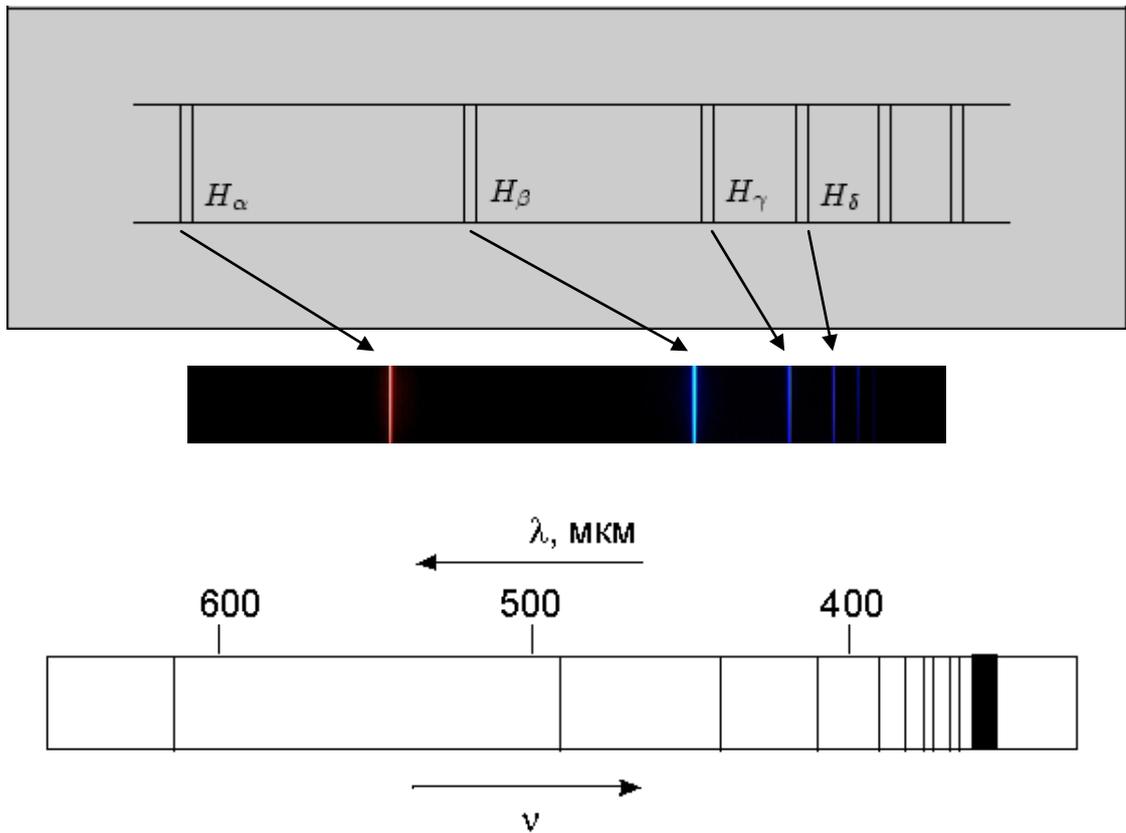


Рис. 5.2.1. Спектр атома водорода в видимом свете, набор линий, называемой серией Бальмера.

Тщательные исследования спектра атома водорода показали, что в нем наблюдаются еще несколько серий, длины волн спектральных линий которых могут быть представлены совершенно аналогичными формулами (табл.1).

Таблица 1.

Некоторые спектральные серии атомарного водорода

Область спектра	Формула для расчета λ^{-1}	Название серии
Крайний ультрафиолет		Лаймана
Видимый свет		Бальмера
Инфракрасный свет		Пашена
		Брэкета
		Пфунда

Таким образом, все серийные формулы спектра атомарного водорода могут быть представлены общей формулой, носящей название обобщенной формулы Бальмера:

$$(3) \lambda^{-1} =$$

Серия Бальмера в лабораторных условиях может наблюдаться при электрическом разряде в водороде, а впервые была обнаружена в спектре Солнца.

Постулаты Н.Бора

Первая попытка построения неклассической теории атома была предпринята Нильсом Бором в 1913 г. В ее основе лежала идея связать в единое целое: (1) эмпирические закономерности линейчатых спектров атомарного водорода; (2) ядерную модель Э.Резерфорда; (3) квантовый характер излучения и поглощения света.

В теории Н.Бора сохранялось описание поведения электронов в атоме при помощи законов классической физики. Но для достижения указанной цели Н.Бору пришлось классическое описание дополнить некоторыми ограничениями, накладываемыми на возможные состояния электрона в атоме. Эти ограничения были сформулированы в виде постулатов.

Постулат стационарных состояний

Существуют некоторые стационарные состояния атома, находясь в которых он не излучает энергии. Этим стационарным состояниям соответствуют определенные (стационарные) орбиты, по которым движутся электроны.

Правило квантования орбит

В стационарном состоянии атома электрон, двигаясь по круговой орбите, должен иметь строго определенные (квантованные) значения момента импульса, удовлетворяющие условию (3):

$$(3) M_n = m_e \cdot v_n \cdot r_n = n \cdot \hbar,$$

где M_n -

m_e -

v_n -

r_n -

\hbar -

Правило частот

При переходе атома из одного стационарного состояния в другое испускается или поглощается один квант энергии.

Пусть E_n и E_m - энергии атома в двух стационарных состояниях, тогда правило частот можно записать как

$$(4) E_n - E_m = h \cdot \nu_{nm},$$

где ν_{nm} - _____.

Излучение происходит при переходе атома из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией ($E_n > E_m$), а поглощение энергии сопровождается переходом атома в состояние с большей энергией ($E_n < E_m$).

Таким образом, стационарные состояния атомов выделяются определенными значениями энергии $E_1, E_2, \dots, E_m, \dots$. Эти значения энергии называются уровнями энергии атома. Когда атом находится в одном из стационарных состояний, он не излучает энергии.

Согласно правилу частот испускание или поглощение кванта энергии атомом сопровождается переходом атома из одного стационарного состояния с энергией E_n (с одного уровня энергии) в другое стационарное состояние с энергией E_m (на другой уровень энергии).

Постулат о стационарных состояниях и правило частот экспериментально подтверждены в опытах Дж.Франка и Г.Герца (1913 г.).

Элементарная теория атома водорода по Бору

Будем рассматривать атом водорода и *водородоподобные атомы* (He^+ , Li^{++}).

Ограничимся рассмотрением круговых стационарных орбит, т.е. принимаем для водородоподобного атома следующую модель: электрон равномерно движется по окружности вокруг ядра с зарядом Ze ($Z_{\text{H}}=1$, $Z_{\text{He}^+}=2$, $Z_{\text{Li}^{++}}=3$).

Тогда центростремительная сила является кулоновской силой притяжения электрона к ядру:

$$(5) \quad |F_{\text{цс}}| = |F_{\text{кул}}|$$



Из всех возможных круговых орбит надо выбрать такие, которые удовлетворяют правилу квантования орбит (3). Тогда, используя совместно (5) и (3), получим выражение (6) для радиусов стационарных орбит r_n :



При $n=1$ и $Z=1$ (атом водорода) получим значение радиуса 1-ой стационарной орбиты (так называемого «первого боровского радиуса») $r_1 = 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar^2 / m_e \cdot e^2 \cong 0.0528$ нм. Тогда радиусы других возможных стационарных орбит в атоме водорода будут определяться соотношением $r_n = n^2 r_1$, где $n = 1, 2, 3, \dots$ – согласно Н.Бору номер стационарного состояния или номер стационарной орбиты.

Для водородоподобных атомов величины радиусов стационарных орбит могут быть легко выражены через величину первого Борвского радиуса для атома водорода:



Однако полученные значения радиусов стационарных орбит недоступны экспериментальному измерению. Для проверки теории надо вычислить такие величины, которые могут быть измерены непосредственно на опыте. Этими величинами могут быть энергии, излучаемые и поглощаемые атомом, которые могут быть определены из экспериментально измеренных ранее значений длин волн спектральных серий атомарного водорода. Согласно теории Н.Бора (правило частот) энергии, излучаемые и поглощаемые атомом, равны разности между соответствующими энергиями стационарных состояний атома. Тогда для проверки теории Н.Бора надо сопоставить вычисленные значения разностей энергий стационарных состояний с энергиями, излучаемыми атомом.

Условимся считать, что энергия стационарного состояния атома складывается из кинетической энергии обращения электрона вокруг ядра ($E_k = m_e v^2 / 2$) и потенциальной энергии кулоновского притяжения электрона к ядру ($E_n = -Ze^2 / 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r$). С учетом (5) легко установить связь потенциальной энергии и кинетической: $E_n = -2 E_k$:



Тогда энергия стационарного состояния будет:

$$(7) E = E_k + E_n = Ze^2 / 8\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r - Ze^2 / 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r = -Ze^2 / 8\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r$$

Подставляя в (7) выражение для радиусов стационарных орбит (6) :

получим формулу для энергии стационарных состояний (8):

, где $n = 1, 2, 3, \dots$ - номер стационарной орбиты.

Тогда для различных значений энергии стационарных состояний атома водорода будем иметь: при $n = 1$ $E_1 = -13.6 \text{ эВ}$, при $n = 2$ $E_2 = -3.4 \text{ эВ}$, при $n = 3$ $E_3 = -1.5 \text{ эВ}$ и т.д.

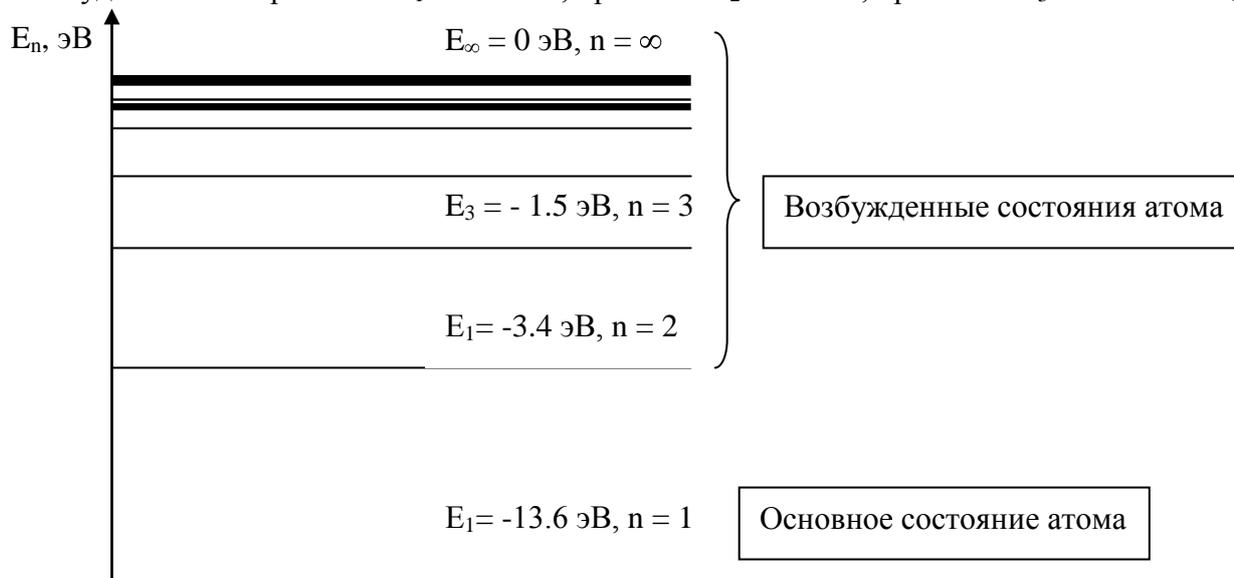


Рис.5.2.2. Схема энергетических уровней атома водорода.

Таким образом, с увеличением радиуса орбиты энергия атома увеличивается и при $n \rightarrow \infty$, энергия стационарного состояния будет стремиться к нулю. Соотношение (8) показывает, энергия стационарного состояния отрицательна. Как понять это? В действительности полная энергия стационарного состояния содержит еще одно слагаемое – энергию покоя атома: $E = Mc^2$, где M – суммарная масса электрона и ядра. Поскольку $Mc^2 \gg E_k + E_p$, то в действительности энергия стационарного состояния атома $E' = E + Mc^2$ является величиной положительной. Однако в разность энергий двух стационарных состояний слагаемое Mc^2 не входит, то условились принимать за энергию стационарного состояния атома не действительную ее величину, а величину $E = E_k + E_p$. При этом знак «минус» в соотношении (8) показывает, что при образовании атома водорода его внутренняя энергия уменьшается, т.е. образование атома водорода сопровождается выделением энергии. А значит, атом водорода является устойчивым и разложение его на атомное ядро и электрон требует затраты энергии.

Излучение атома водорода по Н.Бору

Согласно *правилу частот*, атомы водорода излучают кванты света, когда переходят из стационарного состояния с большей энергией в стационарное состояние с меньшей энергией. Частота излучения выразится как

$$(9) \nu_{nm} = (E_n - E_m) / h,$$

где E_n – энергия первоначального стационарного состояния, а E_m – конечного. С учетом формулы (8) перепишем (9) так:

$$(10) \nu_{nm} = Z^2 \cdot (m_e \cdot e^4 / 8h^3 \cdot \epsilon_0^2) \cdot (m^{-2} - n^{-2}),$$

где Z – порядковый номер ядра водородоподобного атома, m – номер уровня, с которого произошел переход электрона, n – номер уровня, на который произошел переход.

Численное значение множителя $R = (m_e \cdot e^4 / 8h^3 \cdot \epsilon_0^2) = 1.097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ в формуле (10) очень хорошо совпало с экспериментально определенным значением постоянной Ридберга, входящей в обобщенную формулу Бальмера (3). Таким образом, теория Бора количественно с высокой степенью точности определяет величины длин волн спектральных серий атомарного водорода, которые ранее были определены экспериментальным путем.

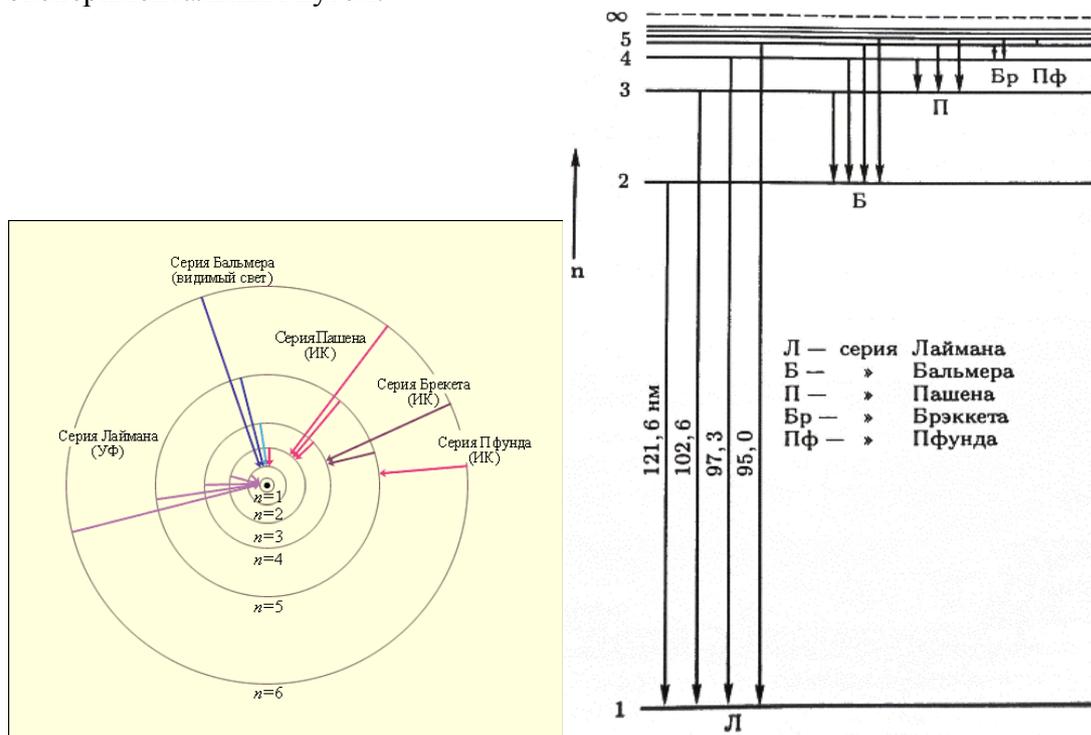


Рис.5.2.3. Стационарные орбиты атома водорода и образование спектральных серий.

Теория Бора сделала ясным физический смысл спектральных серий. Спектральные серии представляют собой монохроматические излучения, которые возникают в результате перехода атома в данное состояние из всех возможных возбужденных состояний, расположенных выше данного (рис.5.2.3). Так, серия Лаймана соответствует переходам из возбужденных состояний в основное, характеризуемое значением квантового числа $n = 1$. Теория Бора делает понятным не только характер спектра атома водорода, но и значений чисел m и n .

Противоречия теории Бора с классической физикой

Теория Бора подготовила почву для уяснения того важнейшего факта, что для понимания явлений микромира классических понятий и классических законов недостаточно. В области микромира нужны принципиально новые понятия и законы.

Но постулатов Бора, конечно, недостаточно для построения полной теории. Они должны быть дополнены, прежде всего, правилами квантования, с помощью которых могут быть вычислены уровни энергии атома. Бор предложил правило квантования круговых орбит электронов в одноэлектронных атомах. Оно выражается формулой (3). Несколько позже Зоммерфельд обобщил правило квантования Бора на случай движения электрона по эллиптическим орбитам. Но и после этого правило квантования относилось только к атому с одним электроном. ***Не удалось распространить правила квантования на многоэлектронные атомы, даже на простейший после водорода атом гелия, состоящий из ядра и двух электронов.***

Теория Бора не могла дать принципиального решения и более сложного вопроса — образования молекул, даже простейшей молекулы водорода, состоящей из двух протонов и двух электронов.

Теория Бора, даже в простейшем случае одноэлектронных атомов, позволяла вычислять только частоты спектральных линий, но не их интенсивности и поляризацию.

Но основной принципиальный недостаток теории Бора — в ее непоследовательности. Она принимала существование только стационарных состояний атома или, как говорил сам Бор, стационарных орбит электронов. Это совершенно непонятно с точки зрения классической механики. В то же время к движению электронов в стационарных состояниях она применяла законы классической механики, хотя и считала неприменимой классическую электродинамику (поскольку нет излучения). По шуточному замечанию Г. Брэгга (1862-1942), в теории Бора по понедельникам, средам и пятницам надо применять классические законы, а по вторникам, четвергам и субботам — квантовые. Постулаты Бора, если не пользоваться представлениями об орбитах электронов в атомах, как это делалось нами выше, проверены экспериментально и потому должны считаться правильными. Но сама теория Бора в целом является только промежуточным этапом на пути к более совершенной и последовательной теории. Это лучше других понимал сам Бор, которому принадлежит главная заслуга в осмысливании принципиальных положений квантовой механики, пришедшей на смену теории Бора.