

Лекция 2. Строение атомов

Описание физических свойств твердых тел базируется на электронной структуре составляющих его отдельных атомов. Согласно современным представлениям атомы имеют центральное ядро, состоящее из незаряженных нейтронов и положительно заряженных протонов, окруженное облаком отрицательно заряженных электронов. Атом электрически нейтрален, поскольку суммарный заряд электронов равен положительному заряду протонов. Электроны относятся к категории микрочастиц, которым присущ принцип дуализма, то есть они обладают как свойствами частицы, так и свойствами волны. Простейшей и наиболее наглядной моделью атома является модель Нильса Бора, в которой электроны уподобляются шарикам, вращающимся вокруг ядра по определенным орбитам. С точки зрения квантовой физики такое представление ошибочно, так как микрочастица не может одновременно обладать определенными значениями координаты и импульса. Квантовая механика в состоянии предсказать лишь вероятность нахождения электрона в данной точке пространства. Эта вероятность представляет собой «усредненную» картину поведения электрона, что позволяет представить электрон в виде облака, которое называют орбиталью. Размеры атома определяются размерами его электронной оболочки (около 10^{-8} см); диаметр ядра атома порядка 10^{-12} - 10^{-13} см). Заряд ядра – основная характеристика атома, определяющая его принадлежность к определенному химическому элементу, равная eZ , где Z - порядковый номер элемента в периодической системе элементов; e - заряд электрона. Всего в атоме Z протонов и Z электронов.

Полная внутренняя энергия атома ε равна сумме кинетических энергий W всех электронов и потенциальных энергий U притяжения их ядром:

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2}mv^2; \\ U &= U(r) = -\frac{e^2}{r}, \end{aligned} \tag{1.1}$$

где r - расстояние электрона от ядра.

Если $\varepsilon = W + U < 0$, то движение электрона является связанным, оно ограничено в пространстве значением $r = r_{max}$. При $\varepsilon > 0$ движение электрона является свободным, и он может уйти на бесконечно большое расстояние от ядра.

Полная внутренняя энергия может принимать лишь одно из значений дискретного ряда: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 \dots$ ($\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 \dots$).

Энергия атома может изменяться только скачкообразно путем квантового перехода из одного стационарного состояния ε_i в другое состояние ε_j .

Распределение электронной плотности рассматривается как размазанное в пространстве вокруг ядра электронное облако. Наибольшая

электронная плотность соответствует основному состоянию, когда электронное облако концентрируется на наиболее близком от ядра расстоянии. В сложных атомах электроны концентрируются в электронные оболочки, окружающие ядро на различных расстояниях. Слабее всего связаны с ядром электроны самой внешней оболочки. Электроны во внешних оболочках легко подвергаются различным воздействиям: электрические и магнитные поля, температура, давление и т.д.

Распределение электронов по энергетическим уровням в многоэлектронных атомах происходит в соответствии с двумя основными принципами:

- 1) атомная система устойчива, когда ее внутренняя энергия минимальна;
- 2) каждый электрон в атоме находится в своем квантовом состоянии, характеризующимся четырьмя квантовыми числами n, l, m, s .

Главное квантовое число n определяет радиус круговой орбиты или большую полуось эллиптической. Оно может принимать значения $n = 1, 2, 3$ и т.д. Чем больше n , тем больше радиус орбиты и энергия электрона. Состояния электрона, определяемые главным квантовым числом, называют энергетическими уровнями.

Орбитальное квантовое число l определяет малую полуось эллиптической орбиты. Оно может принимать значения $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$. Значение $l = 0$ соответствует круговой орбите. Энергетические состояния, характеризующиеся различными значениями l , называют подуровнями.

Магнитное квантовое число m определяет пространственную ориентацию эллиптической орбиты. Оно может принимать значения $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Каждому квантовому числу l соответствует $(2l+1)$ поразному ориентированных орбит.

Спиновое квантовое число s определяет момент количества движения электрона вокруг собственной оси. Вектор момента количества движения может быть параллелен или антипараллелен вектору орбитального момента. Спин электрона равен половине постоянной Планка, поэтому он равен $\pm \frac{1}{2}$.

Согласно принципу Паули в каждом из возможных квантовых состояний может находиться не более одного электрона.

Состояния с заданными значениями квантовых чисел n и l принято обозначать как $1S, 2S, 2P, 3S, \dots$, где цифры указывают значения n , а буквы - соответственно значения $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$.

Так в одиночном атоме кремния (Si) электроны расположены в следующем порядке: два электрона на атомной орбитали $1S$ ($1S^2$); два электрона на орбитали $2S$ ($2S^2$); шесть - на орбитали $2P$ ($2P^6$); два электрона на орбитали $3S$ ($3S^2$) и два электрона на орбитали $3P$ ($3P^2$). Итак, структура атомов Si имеет вид: $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^2$.

Для атомов кремния наибольшее воздействие со стороны соседних атомов оказывается на внешние орбитали $3S$ и $3P$. Эти орбитали внешней

оболочки взаимосвязаны и образуют смешанные орбитали $(SP)^3$. Электроны $(SP)^3$ орбитали вращаются не только вокруг собственного ядра, но и вокруг ядер соседних атомов. При этом на каждой смешанной орбитали находится по два электрона от каждого атома; при координационном числе 4 всего будет восемь электронов. Замкнутые вокруг соседних атомов орбитали образуют ковалентные межатомные связи, а электроны, расположенные на внешних орбиталах, называются валентными.

Таким образом, каждый электрон можно уподобить своеобразной энергетической яме, ограниченной потенциальной кривой. Электрон в такой яме обладает отрицательной энергией и может находиться на одном из уровней $\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n$. Уровни, расположенные выше энергии ε_n , свободны. Атомы отделены друг от друга потенциальными барьерами, которые препятствуют свободному переходу электронов от одного атома к другому (рис. 5).

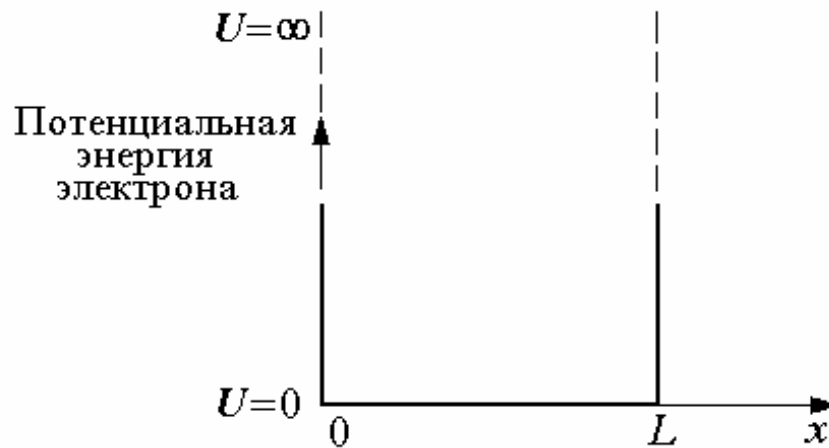


Рис. 5. Потенциальная энергия электрона в прямоугольной "яме" с бесконечно высокими стенками - одномерная модель

Электроны обладают как корпускулярными, так и волновыми свойствами. Как частицы, они перемещаются под действием электрического поля в направлении положительного потенциала. Единая теория корпускулярных и волновых свойств электрона разработана в квантовой механике Шредингером. Она основана на использовании волновой функции для описания движения электрона. Известно, что электромагнитное излучение можно объяснить с помощью волновой и корпускулярной теории. Ниже будут представлены классические (слева) и квантовые (справа) соотношения:

волновой вектор	$q = 2\pi/\lambda,$	$q = 2\pi/\lambda,$	(1.26)
-----------------	---------------------	---------------------	--------

импульс	$P = mv,$	$P = h/\lambda,$	(1.27)
---------	-----------	------------------	--------

энергия

$$\varepsilon = mv^2/2, \quad \varepsilon = h\nu, \quad (1.28)$$

Итак, электромагнитное излучение может проявляться либо в виде волны с длиной λ и частотой ν , либо как фотоны с энергией $h\nu$ и импульсом h/λ , где h - постоянная Планка.

Де Бройль применил вышеприведенные соотношения для других квазичастиц. Согласно его постулату частица массой m и скоростью v должна характеризоваться длиной волны λ , определяемой соотношением:

$$\lambda = h / P = h / mv. \quad (1.29)$$

Движение электронов вокруг ядра происходит по строго определенным орбитам так, что на длине орбиты укладывается целое число длин волн, называемых волнами Де Бройля. При этом условии на длине орбиты образуется стоячая волна и не происходит излучения электромагнитной энергии. В противном случае электрон будет терять свою энергию, радиус орбиты станет уменьшаться и в результате электрон окажется притянутым к ядру.