

Т.9

1. Закономерности в атомных спектрах.
2. Атомные модели.
3. Постулаты Бора. Опыт Франка и Герца.
4. квантовая теория строения атома

1.

В середине 18 века было обнаружено, что свечение различных пламен содержит не только сплошной спектр, аналогичный спектру а.ч.т., но и отдельные части спектра, более интенсивные, чем непрерывный фон, с чётко выраженными дискретными линиями (линейчатый спектр).

Линейчатые спектры характерны для испускания изолированными атомами в виде разреженного газа или паров металла. Линии в спектрах излучения атомов объединены в группы, или, как их называют, серии линий. Отчетливее всего это видно в спектре излучения простейшего атома – атома водорода

$$1) mV_n r_n = n \frac{h}{2\pi}; \frac{h}{2\pi} = \hbar; mV_n r_n = n\hbar$$

$$2) W_n = const; W_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

$$4) n \rightarrow m$$

$$W_n \setminus W_m \quad h\nu_{n \rightarrow m} = W_n - W_m \rightarrow$$

$$\begin{matrix} W \\ \parallel \\ W \end{matrix} \setminus \begin{matrix} W \\ \parallel \\ W \end{matrix} \quad h\nu_{n \rightarrow m} = W_m - W_n \leftarrow$$

$$h\nu = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} + \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 m^2} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \rightarrow \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

длин волн приходится на единицу длины и обозначается буквой N : $N = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C}$. В

1885 году И. Бальмер обнаружил, что длины волн оптического спектра водорода можно описать простым математическим выражением. Формула Бальмера для спектра водорода

имеет вид: $N = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, $n = 3, 4, 5, \dots$. Величина R называется постоянной

Ридберга в честь шведского спектроскописта, который провёл широкие исследования атомных спектров. Значение R для водорода равно $R = 109677,58 \text{ нм}^{-1}$.

Насколько успешно формула Бальмера описывает спектр водорода, можно видеть из таблицы, в которой сравниваются длины волн, вычисленные Бальмером и полученные с помощью измерений, проведённых шведским физиком Андерсом Ангстремом.

Приведённые в таблице четыре линии лежат в видимой части спектра:

	n	λ	$\dot{\lambda}$
H_α	3	6562,08	6562,10
H_β	4	4860,80	4860,74
H_γ	5	4340,0	4340,1
H_δ	6	4101,3	4101,2

На основе выведенной формулы Бальмер предсказал также несколько других линий, который д.б. существовать в область ультрафиолетового излучения.

Дальнейшие исследования показали, что в спектре водорода имеется ещё несколько серий. В ультрафиолетовой части спектра лежит серия Лаймана:

$$N = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

Остальные серии лежат в инфракрасной области. Линии этих серий могут быть описаны формулами:

Серия Пашена:

$$N = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

Серия Брэкета

$$N = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 5, 6, 7, \dots$$

Серия Пфунда

$$N = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 6, 7, 8, \dots$$

Общая формула всех линий в спектре водородного атома может быть записана следующим образом:

$$N = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = m + 1, m + 2, m + 3, \dots \text{ называют обобщённой формулой}$$

Бальмера;

$$\text{При } n \rightarrow \infty \quad N = \frac{1}{\lambda} \rightarrow \frac{R}{m^2} = H_{\infty} - \text{ граница серии}$$

Ряд значений $\frac{R}{1^2}; \frac{R}{2^2}; \frac{R}{3^2} \dots T(n) = \frac{R}{n^2}$ - называют спектральными термами или просто термами.

2.

К 1902 году было проведено достаточно экспериментов, убедительно доказавших, что электрон является одной из основных составных частей любого вещества. Дж. Томсон показал на основе классической электромагнитной теории, что размеры электронов д.б. $\approx 10^{-13} \text{ нм}$, в то время как размеры атомов составляют $\approx 10^{-8} \text{ нм}$. На этом основании Томсон сделал вывод, что положительный заряд атома, который необходим для уравнивания отрицательного заряда электрона, чтобы в результате атом оказался электрически нейтральным, д.б. распределён во всём объёме атома, не занятом электронами. В 1906 году Томсон предложил модель, согласно которой атом содержит число электронов, равное атомному номеру элемента, весь заряд этих электронов нейтрализуется положительно заряженной средой, масса которой составляет большую часть массы атома. Электроны в излучающем атоме совершают гармонические колебания, и, следовательно, удерживаются около положений равновесия ... силой $f = -kr$:

Модель Томсона просуществовала только до 1911 года, когда Эрнест Резерфорд доказал, что заряженная часть атома не распределена по всему его объёму, а сосредоточена в чрезвычайно малом объёме – ядре атома.

Модель Резерфорда.

Если в последнем десятилетии 19 века самой крупной фигурой в атомной физике был Дж. Дж. Томсон, то в первом десятилетии 20 века ведущая роль перешла к Эрнесту Резерфорду (1871-1937). Работая сначала в Канаде, Резерфорд в 1907 году переехал в Манчестер, где исчерпывающим образом исследовал недавно открытые излучения

радиоактивных веществ. Основное внимание он уделит излучению, состоящему из положительно заряженных частиц, называемых α - лучами или α - частицами. К 1908 году он окончательно установил, что α - лучи представляют собой атомы He , несущие заряд $+2e$.

Схема прибора, с помощью которого Резерфорд исследовал рассеяние α - частиц

Согласно предложенной Томсоном модели атома, α - частицы должны бы свободно проходить через атомы золота, и только отдельные α - частицы могли слегка отклоняться в кулоновском поле электронов. Поэтому следовало ожидать, что пучок α - частиц при прохождении через тонкую фольгу слегка расплывётся и средний угол рассеяния будет порядка нескольких градусов. Такое рассеяние на малые углы действительно наблюдалось, но совершенно неожиданно оказалось, что примерно одна α - частица из 20000, падающих на золотую фольгу толщиной $\alpha \cdot 10^{-5} \text{ нм}$, возвращается назад в сторону источника.

Резерфорду понадобилось несколько лет (вплоть до 1911г.), чтобы окончательно понять столь неожиданное рассеяние α - частиц на большие углы. Он пришёл к выводу, что экспериментальные результаты можно объяснить, только предположив, что положительный заряд атома сосредоточен в очень малом объёме в центре атома, а не распределён по всему атому, как в модели Томсона. Т.о. Резерфорд предложил ядерную модель атома.

Предположив, что кулоновская сила отталкивания между α - частицами и атомным

ядром изменяется по закону $\frac{1}{r^2}$ даже в области чрезвычайно малых расстояний ($\approx 10^{-12} \text{ нм}$), Резерфорд вывел выражение для распределения α - частиц, рассеянных при столкновении с ядром. Согласно этому распределению вероятность рассеяния на углы >90 градусов невелика. Так частота рассеяния на угол $\theta = 120^\circ$ относится к частоте рассеяния на угол $\theta = 5^\circ \approx \frac{1}{10^5}$.

Измерения тщательно выполненные Гейгером и Марсденом в лаборатории Резерфорда, подтвердили правильность ядерной модели Резерфорда; было не только убедительно показано, что атомы состоят из ядер чрезвычайно малых размеров ($\approx 10^{-12} \text{ нм}$), окруженных электронами, но и было проверено, что закон Кулона справедлив для таких малых расстояний.

Недостаток планетарной модели атома.

- поскольку электроны вращаются по круговым орбитам, т.е. движутся с ускорением, они должны излучать электромагнитные волны, при этом энергия электронов должна уменьшаться, а следовательно уменьшается и радиус орбиты. В конце концов электрон должен упасть на ядро.

- такой характер движения электронов не объясняет линейчатый характер спектрального излучения атома. Согласно модели Резерфорда атомы должны излучать волны всех длин, т.е. должны иметь сплошной спектр излучения.

3.

В 1913 году Нильс Бор предпринял удивительно смелую попытку объяснить результаты анализа спектра атома водорода. Он принял предложенную Резерфордом модель атома с сосредоточенным в центре ядром и внешними электронами. Но классическая электромагнитная теория неприменима к электрону движущемуся по орбите вокруг ядра. Бором были выдвинуты следующие постулаты:

1) электроны могут двигаться в атоме не по любым орбитам, а только по орбитам вполне определённого радиуса. На этих орбитах, называемых стационарными (или

устойчивыми) момент импульса электрона кратен $\frac{h}{2\pi}$ - условие квантования радиуса орбит $mV^n r^n = n \frac{h}{2\pi}$, n - целое число, называемое квантовым ($n = 1, 2, 3 \dots$)

2) Движение электрона по стационарным орбитам не сопровождается излучением (поглощением) энергии.

3) Переход электрона с одной стационарной орбиты на другую сопровождается излучением (поглощением) кванта энергии $h\nu_{nk} = E_n - E_k$

Т.о., частота электромагнитных волн, излучаемых атомом, определяется не частотой вращения электрона в атоме, а разностью энергий стационарных состояний атома.

Постулаты Бора, сохранив в основном модель атом Резерфорда, вместе с тем освободили её от упомянутых ранее двух недостатков (противоречий опыту).

Представление о дискретности энергетических состояний атома, на основе которого Бор сформулировал свои постулаты, вскоре была доказана опытом Д. Франка и Г. Герца. Принципиальная схема опытов имеет вид:

В баллоне находятся пары ртути при $p = 10^{-2}$ мм рт.ст. Между К и С приложено напряжение U_1 (измеряемое V), которое можно менять потенциометром П. Между С и А приложена небольшая ... разность потенциалов $U_2 \approx 0,5B$. Если кинетическая энергия электрона в момент пролёта через С больше 0,5эВ, то они преодолевают тормозящее напряжение $U_2 = 0,5B$ и достигнут А.

Такой характер зависимости $I_G = f(U_1)$ объясняется только тем, что при столкновении электронов (летящих к сетке) с атомами ртути последние могут поглощать лишь дискретные порции энергии равные 4,9эВ. При $U_1 < 4,9B$ столкновение электронов с атомами ртути упругие: скорость электрона практически не меняется, внутренняя энергия (энергетический уровень) тоже не изменяется; при $U_1 \geq 4,9B$ столкновение электронов с атомами ртути неупругое, электрон отдаёт свою энергию (4,9эВ) и приводит его в возбуждённое состояние. Электрон не может достигнуть А. При $U_1 = 9,8B$ - два неупругих столкновения и т.д.

При возврате возбужденных атомов на прежний энергетический уровень они должны излучать кванты энергии $h\nu = 4,9\text{эВ}$ откуда $\nu = 1,18 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$, что совпадает с результатом прямого (спектроскопического) определения частоты для соответствующей линии в спектре излучения паров ртути.

В последующих опытах Франка и Герца были найдены дискретные значения энергии, поглощаемой (излучаемой) атомами паров Na и He. Т.о., исходное положение Бора получило неоспоримое экспериментальное подтверждение.

4.

В атоме водорода вокруг ядра (протона), несущего один элементарный заряд электрона, движется один электрон. Ядро можно считать неподвижным, поскольку его масса в 1840 раз больше массы электрона, орбиты электронов в первом приближении можно считать круговыми.

$$\left. \begin{aligned} mV_n r_n &= n \frac{h}{2\pi} \\ \frac{mV_n^2}{r_n} &= \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_n^2} \end{aligned} \right\} \epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}} \quad r_n = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 mV_n^2}; \quad \frac{mV_n e^2}{4\pi \epsilon_0 mV_n^2} = n \frac{h}{2\pi}$$

$$V_n = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 n h} \quad (1)$$

$$r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \quad (2)$$

Для первой орбиты водородного атома $n=1$

$$r_1 = \frac{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot (6,62 \cdot 10^{-34})^2}{3,14 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,529 \text{ Å}$$

Из (2) следует, что радиусы стационарных орбит относятся между собой как квадраты чисел натурального ряда, т.е. 1:4:9:16 и т.д.

Определим полную энергию электрона в атоме водорода $E_n = E_{\text{эëи}} + \hat{A}_{\text{нò}}$

$$E_{\text{эëи}} = \frac{m V_n^2}{2} = \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0 n^2 h^2} \quad E_{\text{эëи}} = - \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r_n} = - \frac{e^2 4 \pi m e^2}{4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_0 h^2 n^2} = - \frac{m e^4}{4 \varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

$$E_n = \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0 n^2 h^2} - \frac{m e^4}{4 \varepsilon_0^2 h^2 n^2} = - \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0 n^2 h^2} \quad (3)$$

Т.е. полная энергия электрона оказывается отрицательной и равной по абсолютному значению его кинетической энергии. По формуле (3) можно рассчитать энергию электрона для любой стационарной орбиты. В частности для $n=1$ (ближайшая к ядру орбита).

$$E_1 = -21,68 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = -13,6 \text{ эВ}$$

Полная энергия электрона, находящегося на стационарной орбите, называется уровнем энергии атома (или энергетическим уровнем). На рисунке схематически изображены уровни энергии водородного атома, рассчитанные по формуле (3)

При переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую (ближнюю к ядру) излучается квант энергии, равный разности энергетических уровней атома до излучения и после него:

$$h \nu_{2-1} = -3,38 \text{ эВ} - (-13,65 \text{ эВ}) = 10,17 \text{ эВ}$$

$$h \nu_{3-2} = -1,51 \text{ эВ} - (-3,38 \text{ эВ}) = 1,88 \text{ эВ}$$

$$\nu_{2-1} = 2,46 \cdot 10^{15} \text{ Гц} \quad (\lambda_{2-1} = 0,122 \text{ мкм})$$

$$\nu_{3-2} = 4,55 \cdot 10^{14} \text{ Гц} \quad (\lambda_{3-2} = 0,659 \text{ мкм})$$

Самопроизвольный переход электрона на более далёкую орбиту, т.е. самопроизвольный переход атома на более высокий энергетический уровень невозможен. Для осуществления такого перехода необходимо сообщить атому определённое количество энергии извне, т.е. возбудить атом.

Атом может излучать и поглощать волны только определённых частот (длин), чем и обусловлен линейчатый характер водородного спектра.

Нормальным состоянием атома является такое, при котором электрон движется по самой близкой к ядру орбите ($n=1$). В этом случае атом не может излучать, поскольку электрон не может перейти с этой орбиты ещё ближе к ядру. Энергетический уровень $E = -13,55 \text{ эВ}$ соответствующий нормальному состоянию атома, называется нормальным уровнем, все остальные – возбуждёнными.

$$\nu_{n \rightarrow n_0} = \frac{E_n - E_{n_0}}{h} = \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \left(-\frac{1}{n^2} - \left(-\frac{1}{n_0^2} \right) \right) = \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (4)$$

n_0, E_{n_0} - (характеристики) квантовое число и энергия атома в конечном состоянии

(после излучения). $\nu = \frac{c}{\lambda} = c N$

$$\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} = R' = Rc \rightarrow R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1,0937 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$$

$$\frac{1}{\lambda} = N = R \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (5)$$

Сопоставление формулы (5) с эмпирическими сериальными формулами, показывает, что последние являются частными случаями формулы (5).

$n_0 = 1$ $n = 2, 3, 4, \dots$ - серия Лаймана

$n_0 = 2$ $n = 3, 4, 5, \dots$ - серия Бальмера

$n_0 = 3$ $n = 4, 5, 6, \dots$ - серия Пашека

Т.к. газ состоит из множества различно возбуждённых атомов, то в нём одновременно совершаются все возможные типы переходов электронов. Поэтому в спектре излучения водорода одновременно представлены линии всех серий (при том, конечно, условии, что атомы всё время возбуждаются посредством какого-либо внешнего источника энергии).

Физический смысл постоянной R'

- она равна частоте излучения водородного иона при его переходе в нормальное состояние ($\infty \rightarrow 1$) $\nu = R' \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right)$.

Рассмотренная теория строения атома водорода применима и к водородоподобным атомам, содержащим только один электрон: He^+ , Zi^{++} , B^{++} . В этом случае заряд ядра $= eZU$ (4)

$$\nu = R' Z^2 \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ - спектральная формула Бора}$$

$$N = R Z^2 \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Квантовая теория Бора сыграла важную роль в развитии физики. Количественно объяснив строение атома водорода и сложную структуру водородного спектра она наметила правильный подход к изучению внутриатомных процессов. Правда непосредственное использование теории Бора в таком виде, в каком она изложена, для расчёта спектров многоэлектронных атомов оказалось невозможным. Понадобилось дальнейшее развитие этой теории, завершившееся созданием современной квантовой механики, количественно объясняющей все особенности строения и свойств атомов и молекул.

Ограниченность квантовой теории бора обусловлена тем, что она не вполне последовательна в своих построениях: базируясь на квантовых исходных положениях (постулатах), она пользуется законом классической механики для описания электронов в атоме. И в этом смысле её можно назвать полуквантовой. Тем не менее она была крупным шагом в развитии теории атома и с полной отчётливостью показала неприменимость классической физики к внутриатомным явлениям и главенствующее значение квантовых законов микромира.