

ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ИЗУЧЕНИЕ СЕРИАЛЬНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
В СПЕКТРЕ ВОДОРОДА**

Методическая разработка

Иркутск 2005

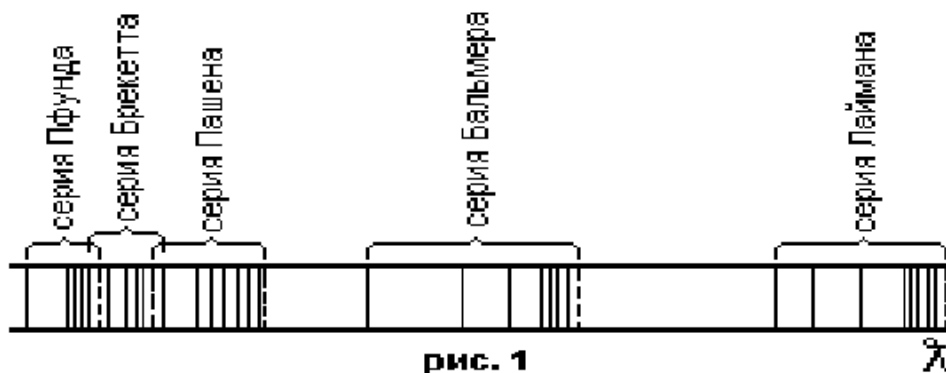
Боровская модель водородоподобного атома

Оборудование: блок питания УИП-5, гониометр Г5, водородная лампа с пускателем.

Цель работы: изучение сериальных закономерностей в спектре водорода, экспериментальное измерение длин волн серии Бальмера атома водорода, определение значения постоянной Ридберга.

Водород, простейший из всех элементов, исследован тщательно как экспериментально, так и теоретически. Результаты этих исследований послужили основой для изучения более сложных элементов.

Если с помощью спектрографа снять спектр водорода, то оказывается, что он состоит из узких линий, соответствующих определенным длинам волн. На рис.1 представлена фотография спектра излучения, на которой видны линии серии Бальмера в видимой и близкой к ультрафиолетовой частях спектра.



Уже в 1885г. Бальмеру удалось установить простое числовое соотношение, связывающее волновые числа линий в видимой части спектра водорода. В современной системе обозначений формула Бальмера имеет вид:

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots,$$

где λ – длина волны; $\tilde{\nu}$ – волновое число; R_H – постоянная Ридберга, $R_H = 109,677 \text{ см}^{-1}$. Подобные цифровые закономерности, связывающие волновые числа в спектре водорода, были получены в ультрафиолетовой области Лайманом, в инфракрасной области – Пашеном, Бреккеттом и Пфундом.

Волновое число в каждой серии может быть записано как разность двух термов:

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = T_n - T_k, \quad \text{где } T_n = \frac{R_H}{n^2}.$$

Впервые теорию спектров водорода предложил Нильс Бор, которому, кроме приведенных ранее числовых закономерностей, были известны результаты опытов Резерфорда по зондированию атомов α -частицами. Согласно Резерфорду, атом состоит из положительно заряженной частицы – ядра, размер которого 10^{-13} см, а нейтральный заряд атома обеспечивают входящие в его состав электроны. Размер атома порядка 10^{-8} см.

Теория, предложенная Бором, сыграла важную роль в развитии атомной физики, несмотря на то, что в дальнейшем была изменена и расширена. Бор в основу ее положил два постулата:

1. Электроны в атоме движутся по определенным круговым орбитам (рис.2). Эти орбиты называются *стационарными*. Двигаясь по орбитам, электрон не излучает и не поглощает энергию. Радиусы стационарных круговых орбит определяются из условия квантования: момент количества движения электрона кратен целому числу

$$mV_n r_n = n \hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \text{ где } \hbar = 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с} \quad (1)$$

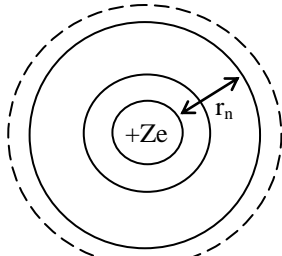


Рис. 2.

2. Излучение или поглощение энергии атома происходит при переходе с одной стационарной орбиты на другую, при этом энергия кванта определяется из разности энергий соответствующих состояний:

$$h\nu = \varepsilon_n - \varepsilon_k \quad (\text{условие частот Бора}).$$

Упрощенная теория водородоподобного атома Бора полагает, что внутри атома справедливы законы взаимодействия зарядов Кулона и законы движения Ньютона:

$$F = \frac{Ze^2}{r_n^2} = \frac{mv_n^2}{r_n} \quad (2)$$

(Под водородоподобным атомом понимают систему из ядра с зарядом Ze и одного электрона, т. е. He^+ , Li^{++} , Be^{+++} , B^{++++} и т.д.).

Решая уравнения (1) и (2), можно найти радиусы боровских орбит:

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{Zme^2} = n^2 \frac{a_0}{Z}; \quad a_0 = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

скорость движения электрона по орбите:

$$v_n = \frac{Ze^2}{n \hbar}; \quad v_1 = 2,18 \cdot 10^8 \text{ м/с};$$

полную энергию его:

$$\varepsilon_n = \frac{mV_n^2}{2} - \frac{Ze^2}{r_n} = -\frac{me^4 Z^2}{2n^2 \hbar^2},$$

$$\varepsilon_1 = -13,6 \text{ эВ}, \quad \varepsilon_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ эВ}.$$

Согласно второму постулату, частоту излучаемого света можно определять таким образом:

$$\nu = \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_k}{2\pi \hbar} = \frac{c}{\lambda} \rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{4\pi \hbar^3 c} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3)$$

Получили обобщенную сериальную *формулу Бальмера-Ритца* (3), которая подтверждает ранее эмпирически установленные сериальные закономерности Лаймана, Бальмера, Пашена, Бреккетта, Пфунда.

Вычислив энергию электронов на боровских орбитах, можно построить схему энергетических уровней атома водорода, показать возможные энергетические переходы электрона и образование серий спектральных линий (рис.3).

В рассмотренной модели атома предполагается, что ядро неподвижно закреплено в центре круговой орбиты и масса его бесконечно большая. Если учесть что масса ядра M конечна, то система “ядро + электрон” должна вращаться вокруг своего центра масс с угловой скоростью ω (рис.4). Тогда $v_{\text{я}} = A \cdot \omega$; $U = a \cdot \omega$;

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} M V_{\text{я}}^2 + \frac{1}{2} m U^2 = \frac{1}{2} \omega^2 (M A^2 + m a^2) = \frac{1}{2} \mu r^2 \omega^2,$$

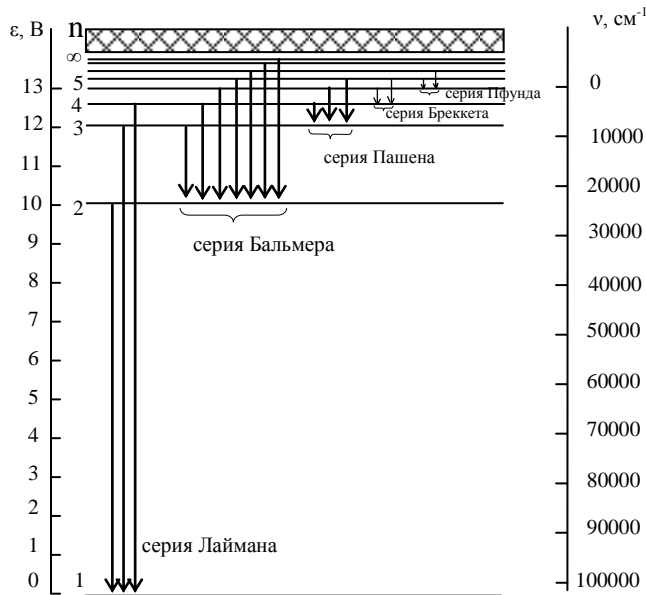


Рис. 3.

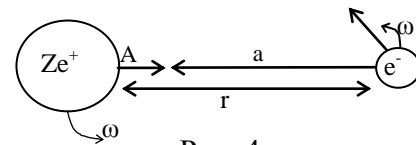


Рис. 4.

где v_n – скорость ядра; U – скорость электрона; $E_{кин}$ – кинетическая энергия системы;

$$\mu = \frac{m \cdot M}{m + M} \text{ – приведенная масса.}$$

С учетом конечности массы ядра постоянная Ридберга запишется:

$$R = \frac{R_\infty}{1 + m/M}, \text{ где } R_\infty = \frac{me^4}{2\hbar^3 c}$$

а волновое число будет иметь вид: $\frac{1}{\lambda} = \frac{R_\infty z^2}{1 + m/M} \left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{k^2} \right)$.

Приведенная масса μ будет иметь различные значения для разных изотопов, что приводит к некоторому различию уровней энергии и длин волн спектральных линий. Это явление называется *изотопическим сдвигом*. Именно по изотопическому сдвигу был открыт тяжелый изотоп водорода – дейтерий. Определяя длину волны для различных изотопов, можно оценить изотопический сдвиг.

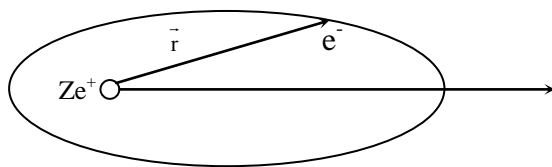


Рис. 5.

Зоммерфельд в дальнейшем распространил теорию Бора на эллиптические орбиты (рис. 5). При этом условия квантования стали: $\oint P_i dq_i = n_i h$, где P_i и q_i – обобщенные импульсы и координаты соответственно, $\int_0^{2\pi} P_\varphi d\varphi = n_\varphi h$; $\int_0^r P_r dr = n_r h$.

Орбитальный механический момент P_φ определялся как: $P_\varphi = n_\varphi \frac{h}{2\pi} = n_\varphi \hbar$, $n_\varphi = 1, 2, \dots, n$. Малая полуось эллипса, а следовательно, и форма орбиты, зависят от побочного квантового числа.

Возможные электронные орбиты для данного квантового числа рассчитываются по формулам: $a = n^2 \frac{a_0}{z}$ (большая полуось); $b = \frac{n_\phi}{n} a = n_\phi n \frac{a}{z}$ (малая полуось).

В качестве примера на рис. 6 показаны возможные орбиты для трех главных квантовых чисел, равных 1, 2, 3.

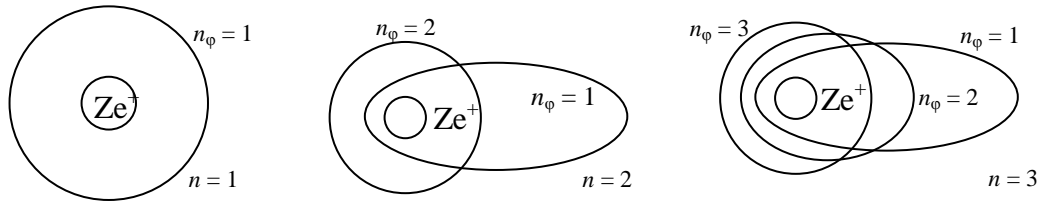


Рис. 6.

Основная энергия электрона в атоме задается главным квантовым числом:

$$\epsilon_n = -\frac{Rhc}{n^2} z$$

Таким образом, получена ситуация, когда электроны на орбитах с заданным n имеют одинаковую энергию. Такое состояние называется *вырожденным*. Вырождение снимается, если учитывают релятивистскую поправку. Тогда энергия электрона в атоме будет:

$$\epsilon_n = -\frac{Rhc}{n^2} z - Rhc z^4 \alpha^2 \left(\frac{n}{n_\phi} - \frac{3}{4} \right) \frac{1}{n^4}$$

где $\alpha = \frac{1}{137}$ - постоянная тонкой структуры.

Возможные состояния электрона в атоме символически могут быть записаны в следующей таблице:

n	n _φ	1	2	3	4
		s	p	d	f
1		1s			
2		2s	2p		
3		3s	3p	3d	
4		4s	4p	4p	4f

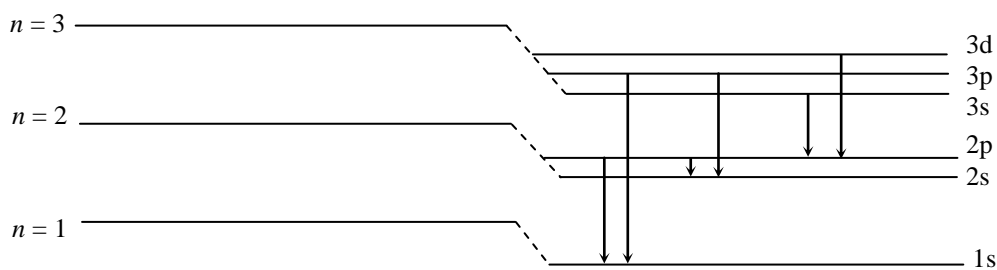


Рис. 7.

Схема энергетических уровней с учетом релятивистской поправки приведена на рис. 7.

Чтобы согласовать теорию с опытом, нужно ввести правила отбора, исключающие некоторые переходы. На азимутальное квантовое число накладываются правила отбора, разрешающие переход электронов $\Delta n_\phi = \pm 1$.

Векторная модель атома. Спектральные дублеты.

Дублетный характер линий можно объяснить, предположив, что все термы, за исключением S, двойные. Такое расщепление термов вытекает из гипотезы о спиновом моменте электрона. С модельной точки зрения, главное квантовое число n определяет размеры орбиты и в первом приближении её энергию; побочное квантовое число, которое введем теперь вместо n_ϕ ($l = n_\phi - 1$), определяет орбитальный момент $\vec{P}_l = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$, форму орбиты и степень ее возмущения в поле атомного остова; спиновое квантовое число s определяет ориентацию собственного момента электрона

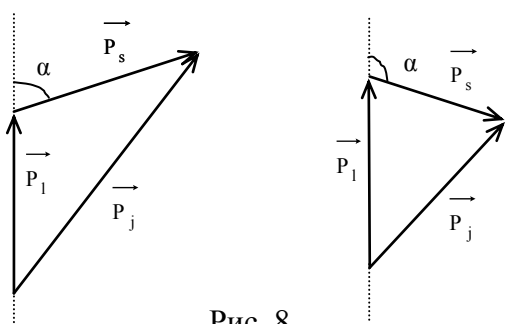


Рис. 8.

$\vec{P}_s = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar$ относительно орбитального момента \vec{P}_l .

Полный момент количества движения электрона можно найти как геометрическую сумму \vec{P}_s и \vec{P}_l (рис.8): $\vec{P}_j = \vec{P}_s + \vec{P}_l$, где $j = l + s$ – внутреннее квантовое число;

$$P_j^2 = P_l^2 + P_s^2 + 2 P_l P_s \cos \alpha ;$$

$$\cos \alpha = \frac{P_j^2 - P_l^2 - P_s^2}{2 P_l P_s} .$$

А полная энергия электрона в атоме определится по формуле:

$$E_n = - \frac{Rhc z^2}{n^2} - \frac{\alpha^2 Rhc z^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) .$$

Квантово – механическая модель

Более строгая теория спектров атомов базируется на представлении о микрочастице как волне. И частицы и фотоны являются микрообъектами, обладающими одновременно как свойствами частиц, так и волн. Волновые свойства особенно наглядно проявляются в процессах распространения микрочастиц, а корпускулярные при взаимодействии их.

Вероятность dW нахождения элементарных частиц в элементе объема dV пропорциональна квадрату модуля волновой функции ψ : $dW = |\psi|^2 dV = \psi \psi^* dV$.

Движение частицы в потенциальном поле подчиняется уравнению Шредингера:

$$\Delta \psi + \frac{2 m_e}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

В теории дифференциальных уравнений в частных производных показано, что решение будет однозначным, непрерывным и конечным только из определенного дискретного ряда отрицательных значений параметра $E : E_1, E_2, E_3 \dots$. Таким образом, теория Шредингера непосредственно без каких-либо добавочных гипотез подтверждает существование квантованных состояний электрона в атоме.

Потенциальная энергия водородоподобного атома запишется: $U = - \frac{Ze^2}{r_n}$.

Уравнение Шредингера для него будет иметь вид: $\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar} \left(E + \frac{Ze^4}{2n} \right) \psi = 0$.

Поскольку поле является центрально-симметричным, целесообразно решать уравнение в сферических координатах r, θ, φ :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0$$

Решение уравнения будем искать в виде произведения двух функций, из которых одна зависит только от r , а другая — от углов θ и φ : $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot S(\theta, \varphi)$ или $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Phi(\varphi) \cdot \Theta(\theta)$.

Опуская подробное решение, приведем в окончательном виде значения волновых функций: $\Phi = e^{\pm im_l \varphi}$. Однозначное решение требует, чтобы m_l было целым числом, равным

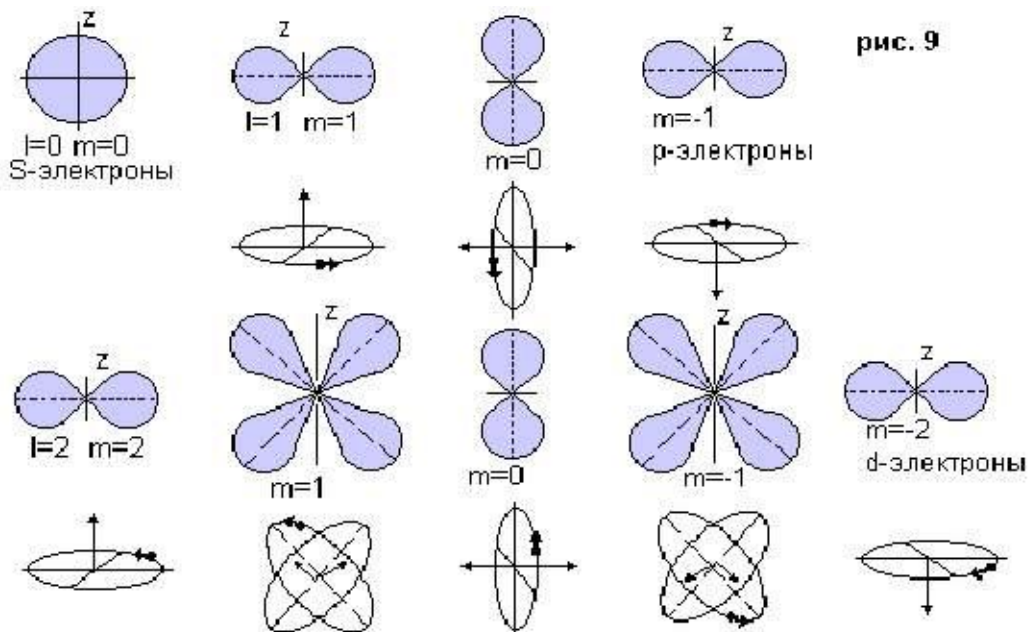
$$\pm l; \pm (l-1); \pm (l-2); \dots, \pm 2, \pm 1, 0.$$

$$\Theta(\theta) = (1 - \cos^2 \theta)^{m_l/2} \frac{d^{l+m_l} (\cos^2 \theta + 1)}{d(\cos^{l+m_l} \theta)},$$

$$R(r) = c \cdot e^{-\sqrt{-A}/r}, \quad c = \sum_{v=0}^{v=k} a_v (2\sqrt{-Ar})^{v+l}, \quad A = \frac{2}{\hbar^2} \frac{mM}{m+M} E.$$

Рассмотрение зависимости волновой функции от координат атома электрона дает представление о вероятности нахождения электрона в той или иной точке внутриатомного пространства. Так, задавшись некоторым произвольным направлением, отвечающим определенным значениям углов θ и φ , мы можем изучить распределение вероятности вдоль радиуса-вектора, проведенного из центра атома (ядра); эта вероятность в данном случае будет зависеть только от множителя $|R|^2 = const$, так как $|\theta|^2 = const$ и $|\Phi|^2 = const$.

Соответствующее распределение вероятности $R^2 = f(r)$ изображено на рис. 9, где указаны размеры боровских орбит. За единицу расстояния взят радиус одноквантовой



боровской орбиты r_1 (на чертеже $a_1 = r_1$). Заштрихованные площади отвечают величине

$D = \frac{4\pi r^2}{|R|^2}$ определяющей вероятность нахождения электрона в сферическом слое

$4\pi r^2 dr$. Максимум величины вероятности отмечается на расстоянии, равном среднему радиусу боровской орбиты.

Последний факт указывает на некоторое сходство боровской модели атома с его дискретными электронными орбитами и волновой модели. Однако кривые (рис. 9) скорее иллюстрируют коренное различие, чем сходство обеих моделей. В частности, из этих кривых видно, что, в отличие от электрона боровского атома, электрон волновой модели может находиться в любой точке внутриатомного пространства с конечной вероятностью, обращаясь в нуль на бесконечно большом расстоянии от ядра.

Особый интерес представляет изучение распределения вероятности по углам θ и φ . Легко видеть, что распределение от угла φ не зависит, действительно,

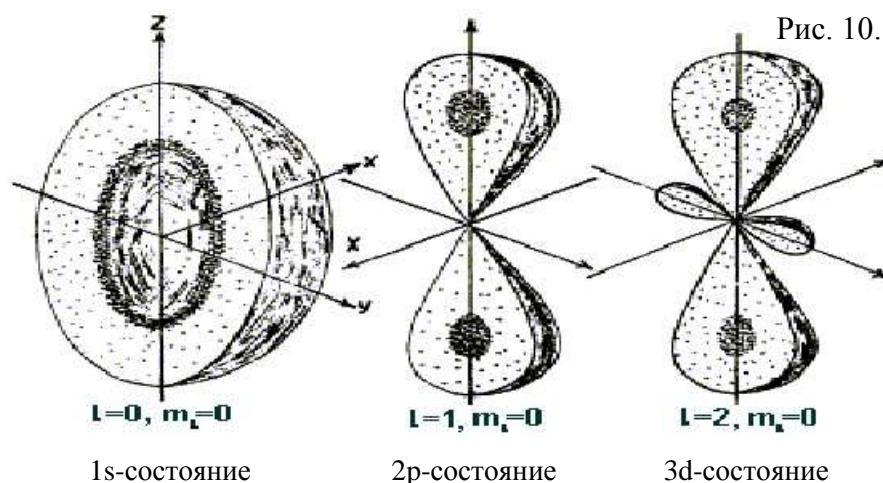
$|\Phi|^2 = \Phi\Phi^* = e^{-im_l\varphi} \cdot e^{im_l\varphi} = 1$. Отсюда следует, что электронное облако обладает симметрией тела вращения. Что же касается распределения вероятности по углу, то,

задавшись расстоянием от ядра ($|R|^2 = \text{const}$), мы можем найти это распределение, вычисляя значения $|\theta|^2$ для различных θ . Результат такого вычисления графически изображен на рис. 10, где показана также соответствующая ориентация боровской орбиты.

Из рис. 10 видно, что S-терму ($l = 0$) отвечает шаровая симметрия электронного облака. Сопоставляя распределение вероятности в случае p- и d-электронов с ориентацией соответствующих боровских орбит, мы видим, что последние соответствуют лишь максимальной вероятности.

Из рис. 10 видно, что S-терму ($l = 0$) отвечает шаровая симметрия электронного облака. Сопоставляя распределение вероятности в случае p- и d-электронов с ориентацией соответствующих боровских орбит, мы видим, что последние соответствуют лишь максимальной вероятности.

В силу известного соответствия между квантово-механической и боровской моделями атома, современная теория атома с успехом пользуется представлениями теории Бора, которые имеют преимущества наглядности.



Порядок выполнения работы.

1. Изучить устройство гониометра.
2. Включить водородную лампу (включает лампу ЛАБОРАНТ!!!).
3. Освободив закрепляющий винт (см. описание гониометра), перемещая зрительную трубу, найти изображение щели в фокальной плоскости окуляра и зажать закрепляющий винт. С помощью микрометрического винта совместить перекрестие нитей окуляра с изображением щели и снять отсчет γ положения зрительной трубы. Измерения провести не менее 5 раз, каждый раз сбивая и вновь настраивая зрительную трубу.
4. Поместить дифракционную решетку ($N = 600 \text{ nm}^{-1}$) на столик гониометра.
5. Найти изображение щели нулевого порядка (одна малиновая линия) в фокальной плоскости окуляра. Снять отсчет положения зрительной трубы не менее 5 раз. Измеренный угол обозначим α' . Тогда искомый угол падения равен

$$\alpha = \frac{\gamma + 180 - \alpha'}{2}$$

(Примечание: расчёты можно выполнять в предназначенной для этого программе.)

6. Слева от нулевой линии найти спектральные линии H_α и D_α первого порядка. Измерение каждой линии H_α и D_α провести не менее 5 раз, последовательно совмещая перекрестие окуляра с каждой линией. Угол дифракции для каждой линии определяется так: $\varphi_i = \gamma + 180 - \varphi_i'' - \alpha$
7. Определить длину волны каждой спектральной линии по формуле:

$$\lambda = \frac{d}{m} (\sin \alpha - \sin \varphi_i)$$

8. Вычислить постоянную Ридберга по формуле Бальмера для H_α и D_α . Определить длины волн H и D серии Бальмера для видимой области и изотопический сдвиг. Результаты сравнить с табличными значениями.
9. Найти голубую линию первого порядка, измерить пять раз. Определить длину волны.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите постулаты Бора. Расскажите, как определяются радиус боровской орбиты, скорости и энергия электрона на ней.
 2. Выведите сериальную формулу Бальмера - Ритца.
 3. Охарактеризуйте векторную модель атома.
 4. Начертите схему термов с учетом релятивистской поправки.
- Укажите правило отбора.
5. Что такое спин электрона? Начертите схему термов с учетом спина электрона.
 6. Расскажите о квантовых числах и их физическом смысле.
 7. Что представляет собой квантово-механическая модель атома водорода? Каково распределение вероятности пребывания электрона в той или иной точке атомного пространства?

Рекомендуемая литература

- Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. М.; Л.: Физматгиз, 1963, с. 98-108.
Кондратьев В.Н. Спектры атомов и молекул. М.; Л.: Физматгиз, с.192-202.
Савельев И.В. Курс общей физики. М.: Наука, 1979, т.3, с.46-98.