

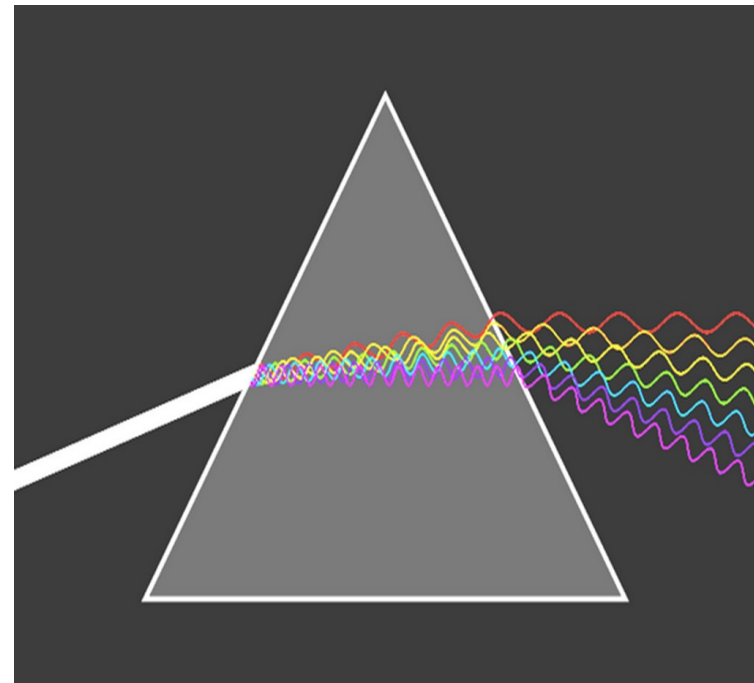
История и развитие
физических представлений о строении
окружающего мира

Часть IV. Строение атома Спектры излучения

Воронин Владимир Владимирович

ПИЯФ

Виды спектров



Если вещество нагреть до высокой температуры, оно начинает светиться. Это излучение представляет собой электромагнитные волны с разными **длинами волн** и, соответственно, частотами. Набор излучаемых длин волн (или частот) называется **спектром** излучения.

Спектр (лат. spectrum от лат. specter – видение, призрак) в физике – распределение значений физической величины от энергии, частоты или массы.

Фраунгоферовы линии



Уильям Волластон в **1802** году наблюдал темные линии в солнечном спектре, но не придал своим наблюдениям значения. В **1814** году линии поглощения независимо обнаружил и подробно описал немецкий ученый **Йозеф Фраунгофер**, но не смог объяснить их природу.



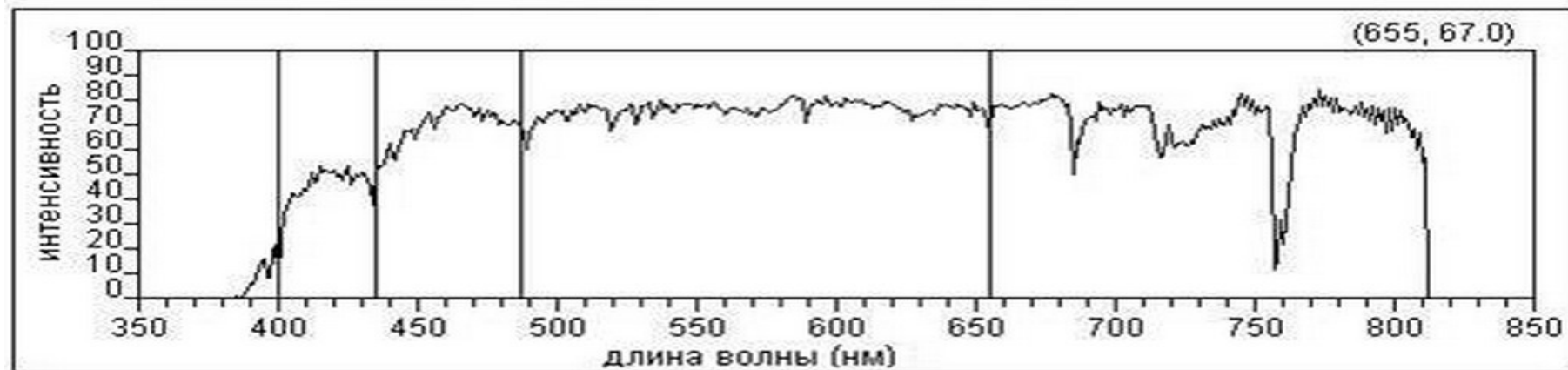
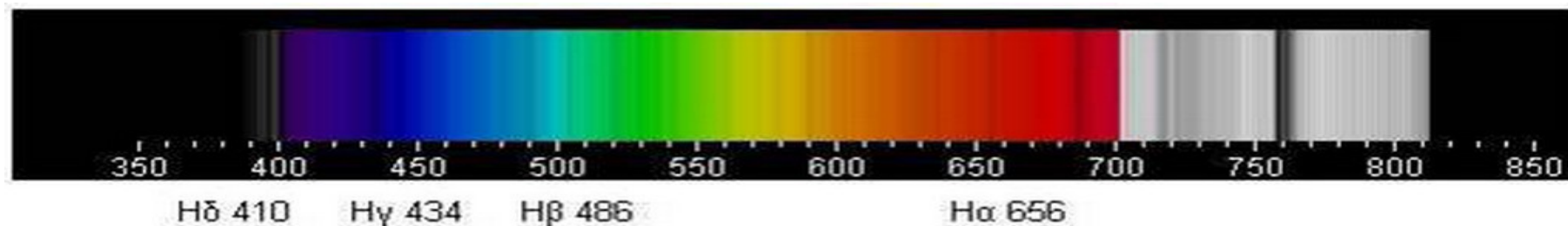
Йозеф Фраунгофер (Joseph Fraunhofer) – немецкий физик, знаменитый оптик. (6 марта 1787, Штраубинг – 7 июня 1826, Мюнхен)



В научный обиход термин **спектр** ввел **Ньютон в 1671 – 1672** годах для обозначения многоцветной полосы, похожей на радугу, которая получается при прохождении солнечного луча через треугольную стеклянную призму.



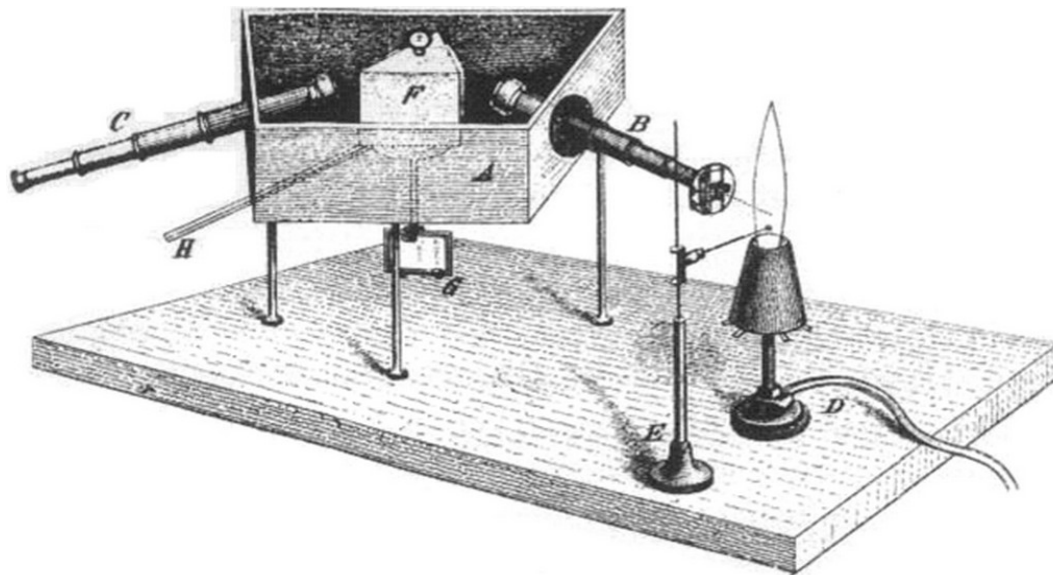
Линейчатый спектр



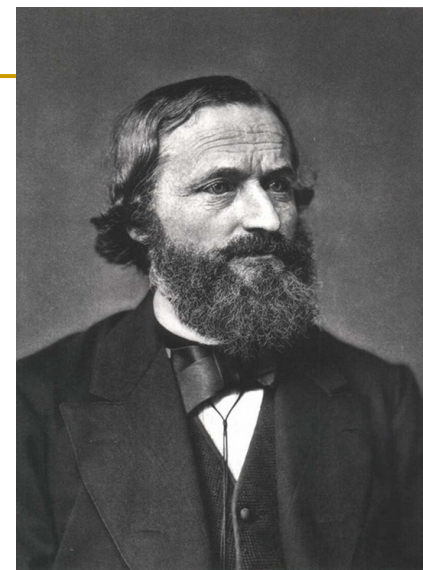
Смешанный спектр эмиссии азота, два представления

Спектральный анализ

В 1854 году **Кирхгоф и Бунзен** начали изучать спектры пламени, окрашенного парами металлических солей, и в результате ими были заложены **основы спектрального анализа**, первого из инструментальных спектральных методов — одних из самых мощных методов экспериментальной науки.



Спектроскоп Кирхгофа-Бунзена (1860 г)



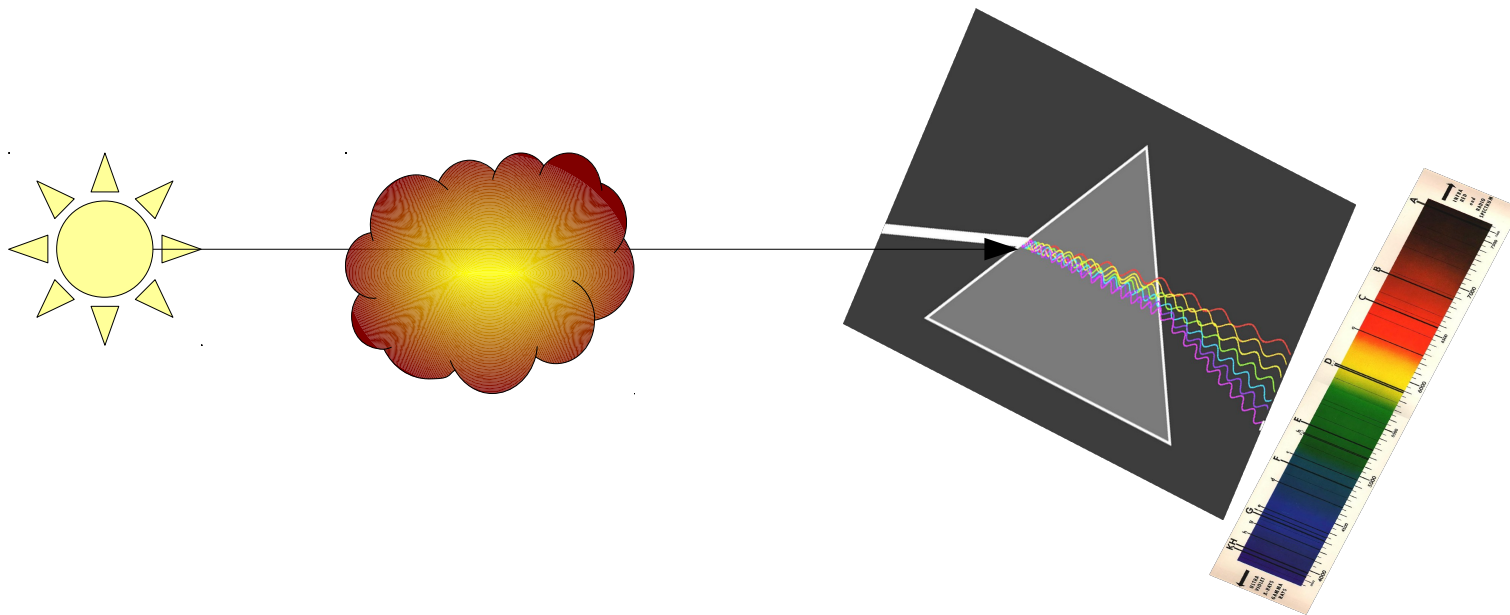
Густав Роберт Кирхгоф (нем. Gustav Robert Kirchhoff) — один из великих физиков XIX века. (12 марта 1824, Кёнигсберг — 17 октября 1887, Берлин)



Роберт Вильгельм Бунзен (Robert Wilhelm Bunsen) — знаменитый немецкий химик-экспериментатор. (31 марта 1811, Гёттинген — 16 августа 1899, Гейдельберг)

Закон Кирхгофа

В результате Кирхгоф установил общий закон, согласно которому **линии поглощения атомов точно соответствуют их линиям испускания**. Согласно этому закону **линии Фраунгофера** есть не что иное, как **линии поглощения паров различных металлов**, расположенных между источником сплошного спектра (яркой поверхностью Солнца, называемой фотосферой) и спектральным прибором.



Состав «атмосферы» Солнца

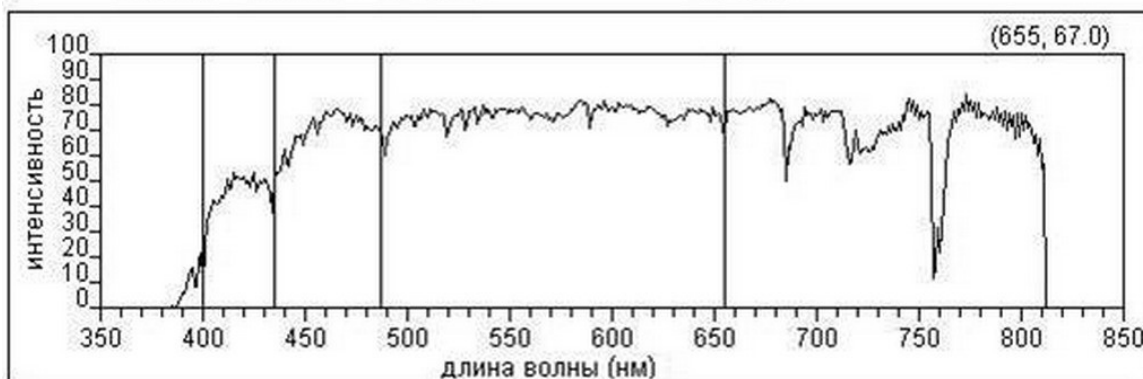
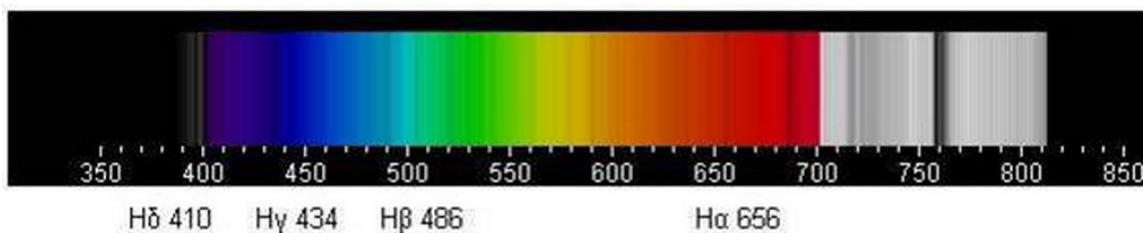
Пользуясь **законом Кирхгофа** и сравнивая **положение линий Фраунгофера** с линиями испускания различных элементов, можно было установить, какие элементы входят в состав поглощающих паров. Таким образом, удалось **установить состав атмосферы, окружающей Солнце**, а, следовательно, и наличие ряда **элементов, входящих в состав Солнца**.

В своей статье «**О фраунгоферовых линиях**», опубликованной в журнале «Ежемесячные сообщения Берлинской академии наук» в **1859** году, Кирхгоф писал:

*«**В связи с выполненным мною совместно с Бунзеном исследованием спектров окрашенных пламен, благодаря которому стало возможным определить качественный состав сложных смесей по виду их спектров в пламени паяльной лампы, я сделал некоторые наблюдения, приводящие к неожиданному выводу о происхождении фраунгоферовых линий и позволяющие по ним судить о вещественном составе атмосферы Солнца и, возможно, также ярких неподвижных звезд**»*

Линии Бальмера в спектре атома водорода

Атом водорода — простейший из атомов, он состоит всего из **одного протона (ядра) и одного электрона**. Поэтому линейчатый спектр атома водорода тоже наиболее прост.



В **линиях Фраунгофера** обнаружилось всего 4 линии, принадлежащих **спектру водорода**, которые впоследствии стали называться линиями **H_{α} , H_{β} , H_{γ} , и H_{δ}**

В 1885 году И. Бальмер, учитель физики средней школы в городе Базеле (Швейцария), заметил в снимках Фраунгофера следующее. Если ввести некоторое (как его назвал Бальмер, основное) **число k** , то длины волн этих четырех линий могут быть выражены таким образом:

$$\lambda = k \frac{n^2}{n^2 - 2^2}$$



Бальмер (Balmer) Иоганн Якоб – швейцарский физик и математик (1 мая 1825 – 12 марта 1898).

Здесь $n = 3, 4, 5$ и 6 . по Бальмеру число $k = 3645 \text{ \AA} = 364,5 \text{ нм}$

Вскоре были обнаружены **другие линии в спектре поглощения водорода** (сейчас известно около 30 линий только в видимой области спектра), и их длины волн тоже «укладывались» в **формулу Бальмера**

	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=9$
$\lambda_{\text{набл}}$	6562,80	4861,33	4340,47	4101,74	3970,06	3889,00	3835,38
$\lambda_{\text{вычисл}}$	6562,80	4861,38	4340,51	4101,78	3970,11	3889,09	3835,43

Постоянная Ридберга

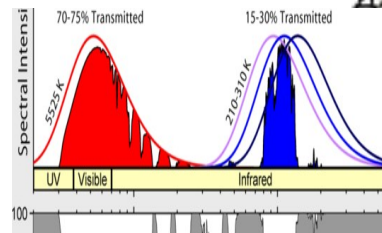
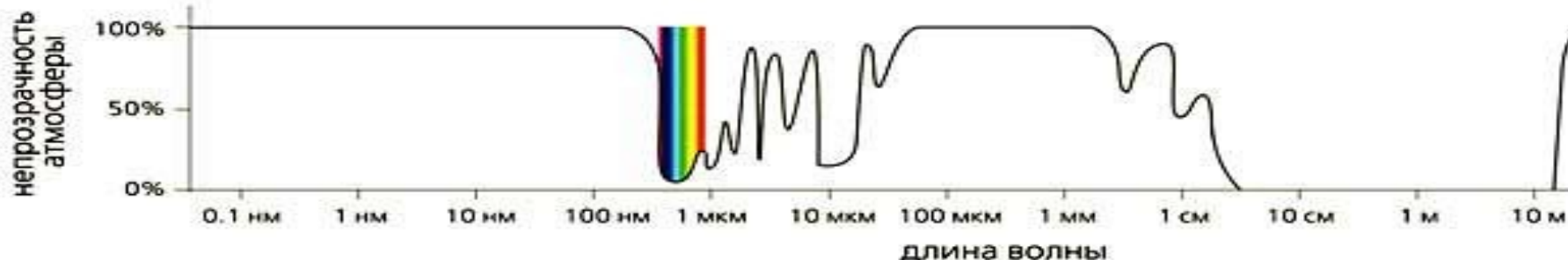
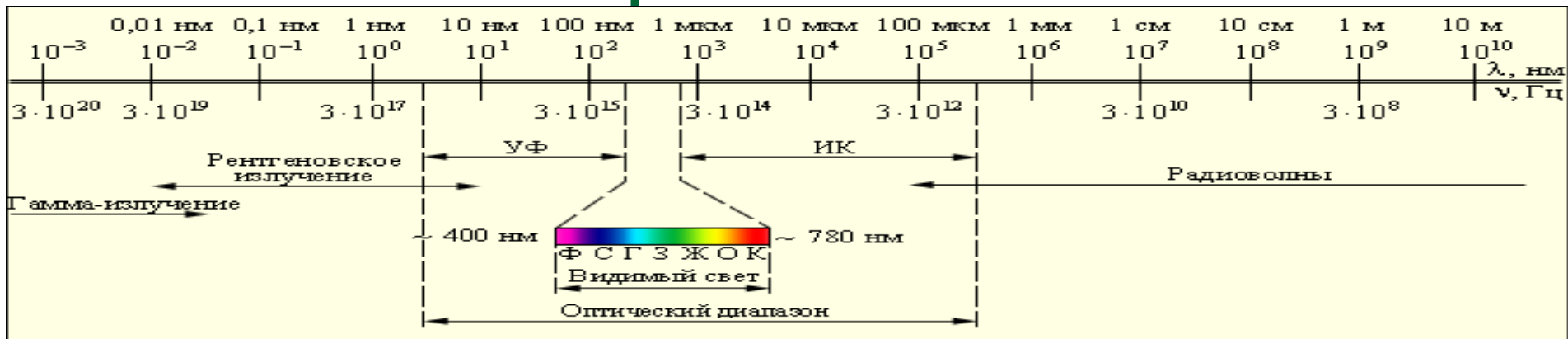
В 1890 году шведский физик Юханнес Ридберг записал формулу Бальмера в «перевернутом» виде», для величины $N=1/\lambda$. Она называется волновым числом и показывает, какое число длин волн в вакууме укладывается на единичной длине.

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

где λ и ν – длина волны и частота излучаемого света, c – скорость света (3×10^8 м/с), n – целое число, а величина $R_H = 4/k$ стала называться **постоянной Ридберга**.

$$R_H = 109677,581 \text{ см}^{-1}.$$

Шкала электромагнитных волн



Связь частоты с длиной волны:

$\lambda = c/\nu$. Квантовая связь энергии фотона с его частотой:

$E = 2\pi\hbar\nu$ или $E = \hbar\omega$, где ω – круговая частота фотона: $\omega = 2\pi\nu$.

Серия Лаймана и др.

Удивительное совпадение результатов измерений длин волн линий спектра водорода в видимой области спектра с вычислениями по формуле Бальмера побудило исследователей **изучить спектр водорода в других областях длин волн**

Так, в **далекой ультрафиолетовой части спектра** –
в области длин волн ~ 1200 А и менее –

Лайман открыл серию линий, называемую теперь **серией Лаймана**:

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

В инфракрасной части спектра обнаружилось три серии спектральных линий:

в области длин волн от 10 000 до 20 000 А – **серия Пашена**,

в области длин волн, близких к 40 000 А, – **серия Брэкетта**

наконец, в очень далекой инфракрасной области, вблизи 75 000 А – **серия Пфунда**

Формула Бальмера - Ридберга

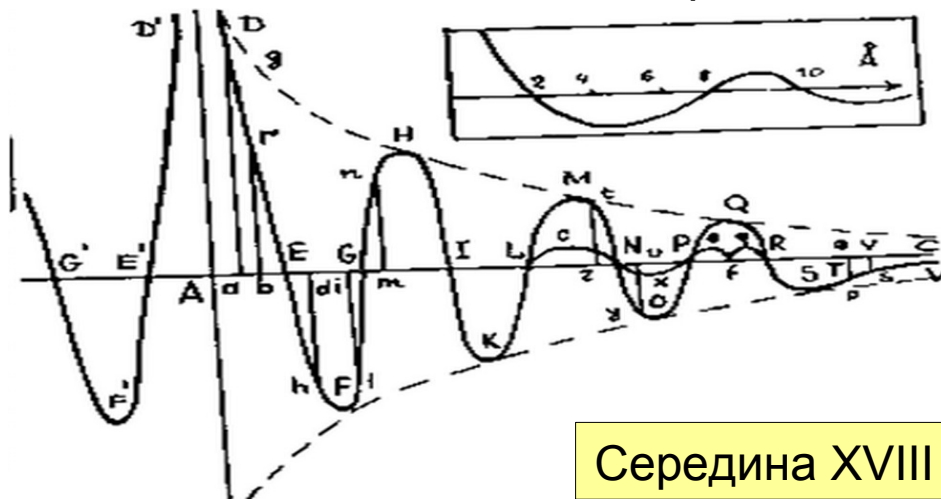
Все спектральные линии, обнаруженные у атома водорода в разных частях спектра, можно охватить **одной общей формулой**

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

В этой формуле для каждой серии линий число m имеет постоянное значение от 1 до 5: **$m = 1, 2, 3, 4, 5$** , а внутри данной серии число n принимает **ряд возрастающих численных значений, начиная от $m + 1$** .

Модели атома. Атом Бошковича

Бошкович – единственный, кто не верил в атомы – твердые шарики. Поэтому его воззрения ближе к нам, чем все атомные теории XIX века.



Середина XVIII века



Бошкович (Боскович) Руджер Иосип (1711 – 1787), физик, математик и астроном, иностранный почетный член Петербургской АН (1760).

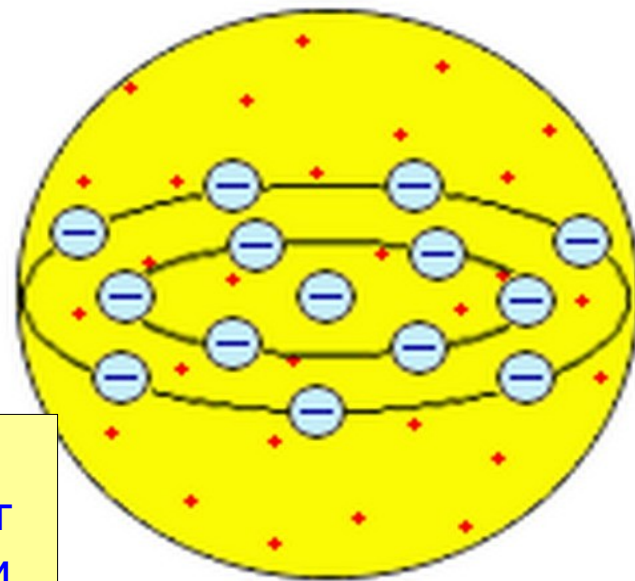
Атом - центр сил, которые меняются в зависимости от расстояния до этого центра. Ближе к центру **силы отталкивающие**, что соответствует отталкиванию атомов при тесном сближении или при их столкновении. При удалении от центра сила **становится притягивающей** — как раз в этот момент, говорил Боскович, образуются все жидкие и твердые тела. Но если мы еще удалимся от центра сил, то силы вновь **станут отталкивающими** — в этот момент жидкие тела испаряются. И совсем далеко от атома силы всегда притягивающие, как того и требует закон всемирного тяготения Ньютона.

Атом Дж. Дж. Томсона - Кельвина

Проблему связи электронов со строением вещества Дж. Дж. Томсон стал обдумывать уже в своей работе по определению удельного заряда электронов (1897 г.).

Его первая простейшая модель базировалась на опытах профессора Альфреда Майера с плавающими магнитами (1878 г.)

Если магнитов 29, то один помещается в центре фигуры, а остальные располагались вокруг нее кольцами: в ближнем к центру кольце плавали 6, в следующих кольцах по мере удаления от центра соответственно 10 и 12.

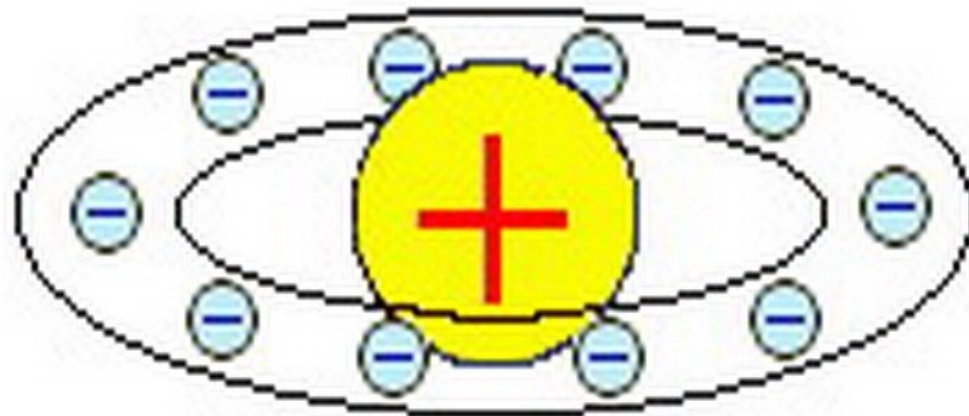


В 1902 г. в журнале «Philosophical Magazine» лорд Кельвин (1824 – 1907) рассмотрел взаимодействие электрона с атомом.

По Кельвину, внешний электрон притягивается к атому с силой, **обратно пропорциональной квадрату расстояния от центра электрона до центра атома** (по закону Кулона); электрон же, входящий в состав атома, притягивается к последнему с силой, **прямо пропорциональной расстоянию от центра электрона до центра атома** (т.е. как внутри равномерно заряженного шара).

Модель атома как планетной системы

1904 г. японский физик Хантаро Нагаока (1865-1950)



Трудности планетарных моделей -

1. электрон движется. т. е. **должен излучать** и система становится неустойчивой
2. **спектр** излучаемого им света должен быть **сплошным**.

В модели Нагаоки **атом уподоблялся планете Сатурн**; роль планеты выполнял **положительно заряженный шар**, представляющий собой основную часть объема атома, а **электроны располагались подобно спутникам Сатурна**, образуя его кольца.

Экспериментальные свидетельства в пользу модели Резерфорда

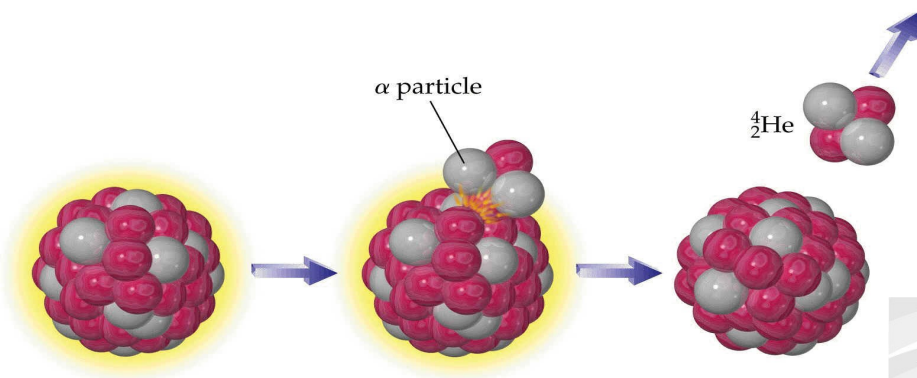
Все противоречия модели Резерфорда оказалось возможным разрешить, лишь отказавшись от ряда привычных представлений классической физики.

Решающим годом для модели Резерфорда был **1913 год**. Четыре основных факта, помогли убедить научную общественность в достоверности ядерной (планетарной) модели атома.

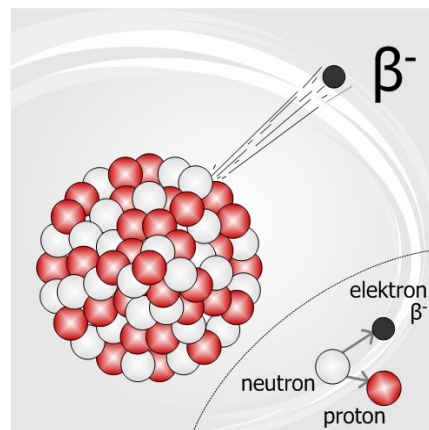
1. Экспериментальное **правило смещения**, сформулированное **Содди** весной **1913 г.**
2. Понятие **«атомного номера»**, выдвинутое незадолго до этого **Ван ден Бруком**.
3. **Квантование электронных орбит**, сформулированное **Бором** летом того же года.
4. **Закон Мозли**, установленный зимой опытным путем.

Закон радиоактивного смещения

При изучении **альфа-частиц** происходит превращение одного элемента в изотоп другого элемента, расположенного **на два места ниже** в периодической таблице



а **бета-излучение** вызывает смещение на **одно место выше**.



Фредерик Содди (англ. *Frederick Soddy*; 1877 – 1956) – английский радиохимик, член Лондонского королевского общества (1910), лауреат Нобелевской премии по химии (1921).

Понятие атомного номера

Антониус Ван ден Брук заметил, что данные по рассеянию α -частиц лучше объясняются моделью Резерфорда, если предположить **ядерный заряд равным порядковому номеру элемента** в периодической системе Менделеева, названному им **«атомным номером»**.

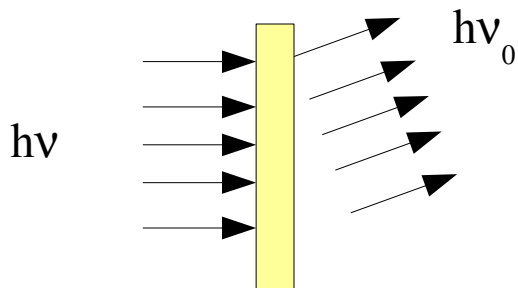
Отношение атомного номера к атомному весу приблизительно **равно 0,5 для легких атомов** и постепенно уменьшается, достигая примерно **0,4 для урана**, последнего элемента системы.



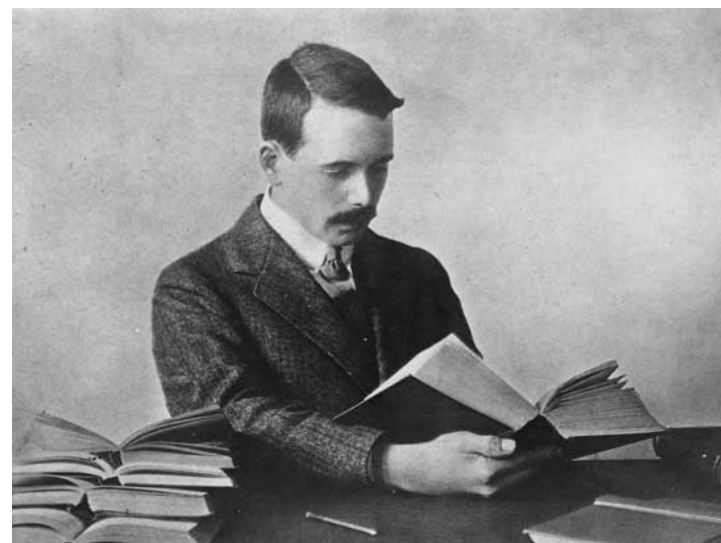
Нидерландский юрист и физик **Антониус Ван ден Брук** (Van den Broek; 1870 – 1926)

Закон Мозли

Чарлз Гловер Баркла (1877 – 1944) показал, что достаточно жесткие рентгеновские лучи, попадая на простое вещество, порождают **характеристические** рентгеновские лучи, которые имеют одну и ту же частоту, характерную для данного элемента и не зависящую от частоты первичных рентгеновских лучей



$$\nu > \nu_0 \sim Z^2$$



МОЗЛИ (Moseley), Генри Гвин Джефрис (1887 – 1915). Английский физик, один из основоположников рентгеновской спектроскопии

Мозли измерил **частоты основных спектральных линий**, открытых Баркла для ряда элементов периодической системы, и **экспериментально** нашел, что они **пропорциональны квадрату числа**, которое изменяется на единицу при переходе от одного элемента периодической системы к соседнему.

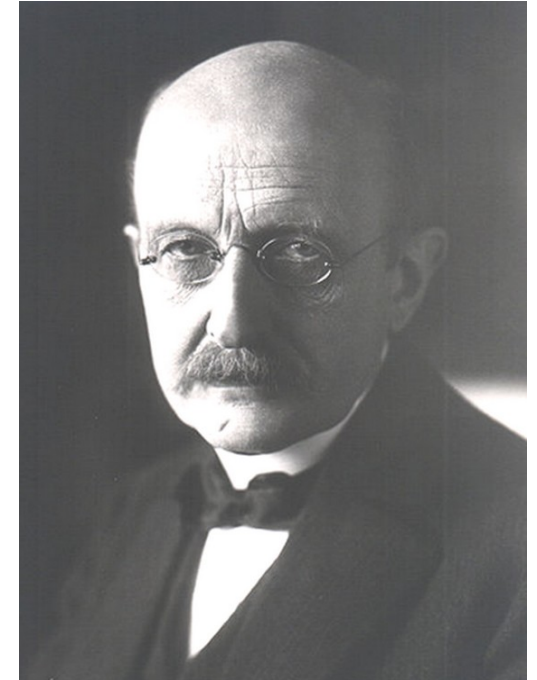
Это число – не что иное, как заряд внутреннего ядра.

Квантовая гипотеза

Для объяснения закона распределения энергии в спектре теплового излучения **в 1900 г.** немецкий физик **Макс Планк** выдвинул Квантовую гипотезу. Планк постулировал, что вещество может испускать энергию излучения только **конечными порциями**, пропорциональными частоте этого излучения.

$$E = h \nu$$

где ***h*** — постоянная, характерная для квантовой теории и получившая название постоянной Планка.



Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (нем. Max Karl Ernst Ludwig Planck) (1858–1947) – выдающийся немецкий физик. Основатель квантовой теории, predeterminedил основное направление развития физики с начала XX века.

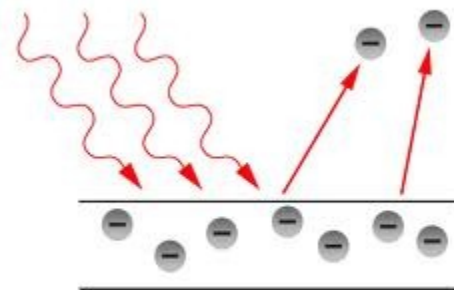
Квантовое объяснение фотоэффекта Альберта Эйнштейна

В 1905 А. Эйнштейн дал квантовое объяснение фотоэффекта, открытого в 1886 – 87 гг. **Генрихом Герцем** (1857 – 1894)

При падении света на металл кванты выбивают электроны (фотоэлектроны) из металла, причем часть энергии кванта $h\nu$ идет на совершение работы **$A_{\text{вых}}$** выхода электрона из металла (преодоление энергии связи электрона, она определяет **красную границу спектра** фотоэлектронов), другая часть – на сообщение ему кинетическую энергии **$T_{\text{кин}}$** , т.е.

$$h\nu = A_{\text{вых}} + T_{\text{кин}}$$

При этом Эйнштейн ввел понятие о квантах света как особого рода **частицах**; эти частицы впоследствии получили название **фотонов**.



Альберт Эйнштейн (нем.
Albert Einstein) (1879 – 1955)

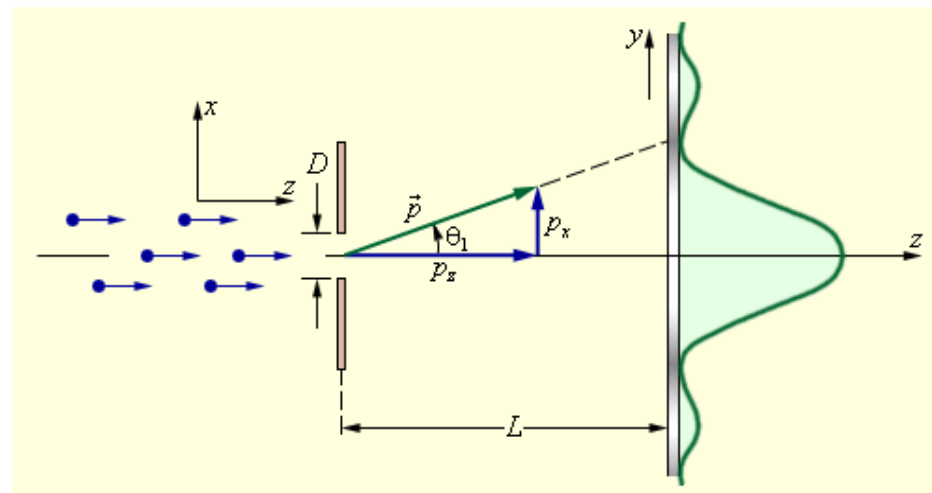
Волна ↔ частица

Корпускулярной теории света

придерживался еще **Ньютон**,
 однако в **1802 г.** **Томас Юнг**
 (1773 – 1829), исходя из наблюдения
 интерференции, дал убедительные
 доказательства в пользу **волновой**
природы света, и с тех пор никто
 в этом не сомневался. Более того,
 в 1860 – 1865 г.г. **Джеймсом Клерком**

Максвеллом (1831–1879) была построена теория электромагнетизма из
 которой следовало существование электромагнитных волн. Тот же Герц
 в 1885 – 1889 г. экспериментально доказал, что свет представляет
 собой не что иное, как разновидность электромагнитных волн.

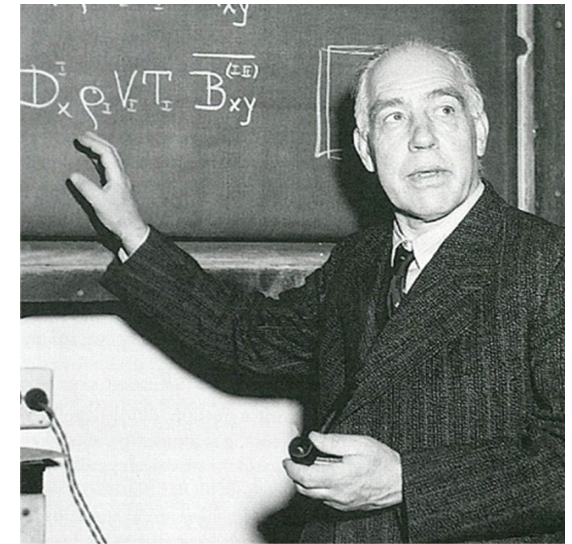
И вот в **1905 г.** **Эйнштейн** опять заявил, что **свет в определенных ситуациях – это частицы**. Забегая вперед, отметим, что **Луи де Бройль** в **1924 г.**, предположил, что и **частица может вести себя как волна** – эта гипотеза в дальнейшем объяснила весь круг квантовых явлений, в том числе и постулаты Бора, и явилась основой современной квантовой теории.



Модель атома Бора - Резерфорда

Модель Бора опиралась на **квантовую гипотезу** Планка и **фотонную теорию** света Эйнштейна.

- **Первый постулат Бора (постулат стационарных состояний)** гласит: атомная система может находиться только в особых **стационарных или квантовых состояниях**, каждому из которых соответствует определенная **энергия E_n** . В стационарных состояниях атом не излучает.
- **Второй постулат Бора (правило частот)** формулируется следующим образом: при переходе атома из одного стационарного состояния **с энергией E_m** в другое стационарное состояние **с энергией E_n** излучается или поглощается квант, **энергия которого равна разности энергий стационарных состояний**:



Нильс Хенрик Давид Бор (дат. Niels Henrik David Bohr) (1885 – 1962)

$$h \nu_{mn} = E_m - E_n$$

С их помощью Бор объяснил устойчивость планетарной модели атома и одновременно спектральные данные с позиций квантовой теории,

Правило квантования Бора

Согласно второму постулату

$$\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h}$$

Вспомним формулу Бальмера – Ридберга

$$\nu_{mn} = cR_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Формулы совпадают, если энергии стационарных уровней даются формулой

$$E_n = cR_H \frac{h}{n^2}$$

чтобы получить такое выражение для энергий стационарных уровней атома водорода, нужно предположить, что

$$m_e v r_n = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Правило квантования Бора (2)

Момент количества движения $L = m_e v r_n$ может принимать **только дискретные значения**, **кратные постоянной Планка \hbar** , т.е.

$$L = m_e v r_n = n \hbar$$

Радиус орбиты электрона

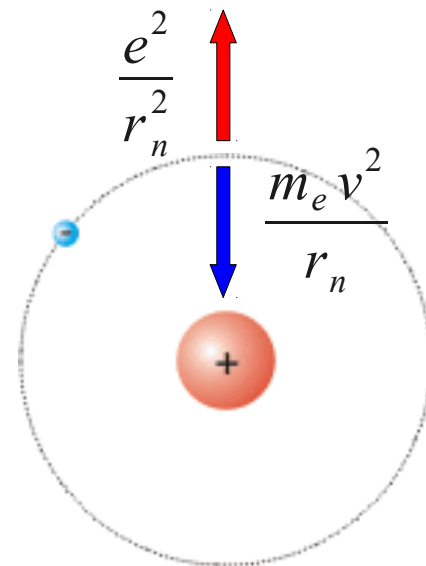
Движение электрона, вращающегося по круговой орбите некоторого радиуса r в кулоновском поле ядра, как следует из второго закона Ньютона, определяется равенством центростремительной силы силе Кулона:

$$\frac{m_e v^2}{r_n} = \frac{e^2}{r_n^2}$$

Т.е. радиус n -ой боровской орбиты электрона

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{e^2 m_e} \equiv \frac{n^2 \hbar c}{e^2} \frac{\hbar}{m_e c} = \frac{n^2}{\alpha} \hat{\lambda}_{ce}$$

Здесь $\alpha = e^2/\hbar c$ – так называемая постоянная тонкой структуры, приблизительно равная $1/137$, она является характеристикой электромагнитных взаимодействий. Также появилась комптоновская длина волны электрона.



Уровни энергий атома водорода

Кинетическая энергия электрона $\frac{mv^2}{2} = \frac{e^2}{2r}$

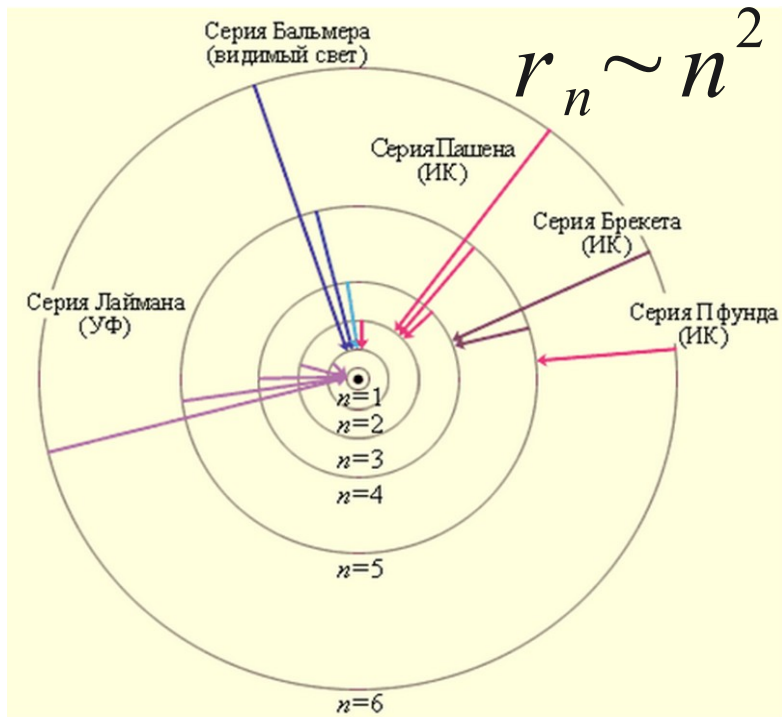
$$E_n = -\frac{e^2}{2r_n} = -\frac{e^4 m_e}{2\hbar^2 n^2} \equiv -\frac{1}{n^2} \frac{e^4 m_e c^2}{\hbar^2 c^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{\alpha^2 m_e c^2}{2}$$

Из выражения для энергий прямо следует формула Бальмера – Ридберга:

$$\nu_{mn} = \frac{E_n - E_m}{h} = \frac{\alpha^2 m_e c^2}{2h} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = cR_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Откуда для величины постоянной Ридберга получаем $R_H = \frac{\alpha^2 m_e c^2}{2hc} = \frac{E_1}{hc} = \frac{E_1}{2\pi\hbar c} = 109700 \text{ см}^{-1}$

Спектр атома водорода



Стационарные орбиты атома водорода и образование спектральных серий.

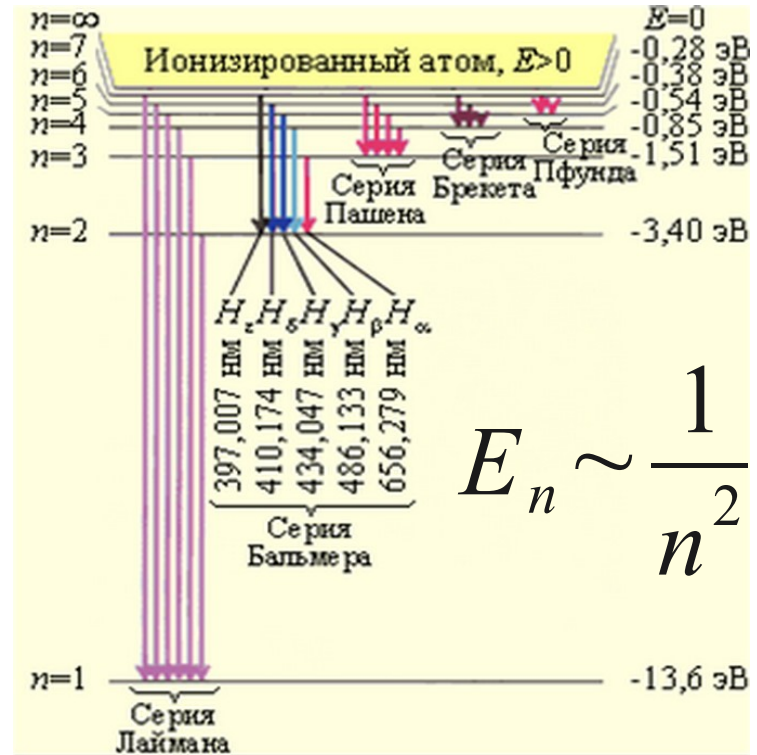


Схема энергетических уровней атома водорода.

Однако попытки применить эту теорию к более сложным атомам не увенчались успехом. Бор не смог дать физическую интерпретацию правилу квантования.

Волны де Бройля

Ответ дала квантовая механика, и, в первую очередь, гипотеза де Бройля о том, что частицы могут проявлять волновые свойства.

Де Бройль предложил, что у любой частицы, как и у фотона могут проявляться **волновые свойства**, причем длина волны частицы, как и для фотона, определяется ее импульсом $p = mv$

$$\lambda = h/p = h/mv = 2\pi\hbar/mv$$

это обобщение оказалось блестящей догадкой, которая привела к созданию современной квантовой теории.



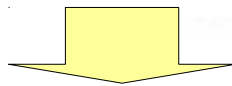
Луи де Бройль (Луи Виктор Пьер Раймон, 7-й герцог де Брольи, 1892 — 1987) фр. Louis-Victor-Pierre-Raymond, 7ème duc de Broglie, Louis de Broglie; — французский физик, пожизненный секретарь Французской Академии наук.

Правила квантования Бора

Стационарная орбита возникает только в том случае, когда волна непрерывно повторяет себя после каждого оборота вокруг ядра. Иначе волны будут взаимно гасить друг друга.

Т.е. на длине орбитальной окружности укладывается целое количество длин волн.

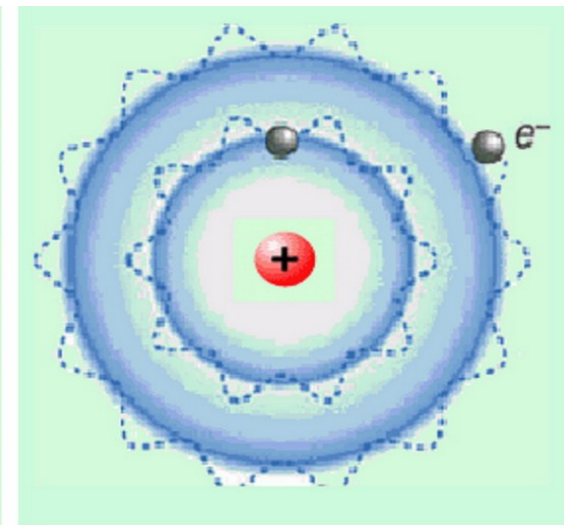
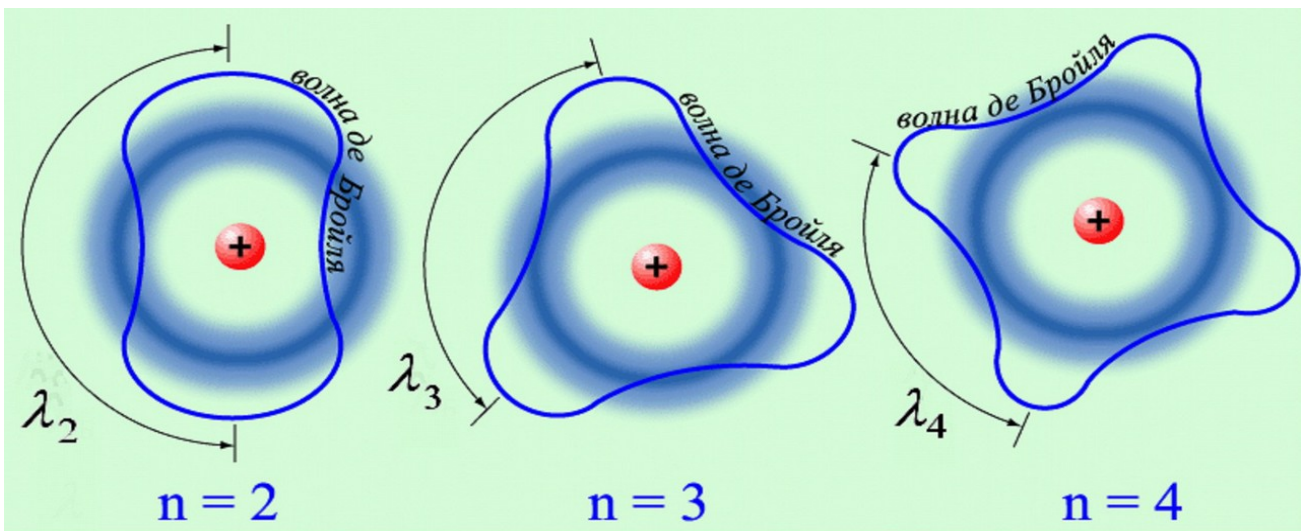
$$2\pi r_n = n\lambda_n = 2\pi n \hbar / m v_n$$



$$L = m_e v r_n = n \hbar$$

Стоячие волны

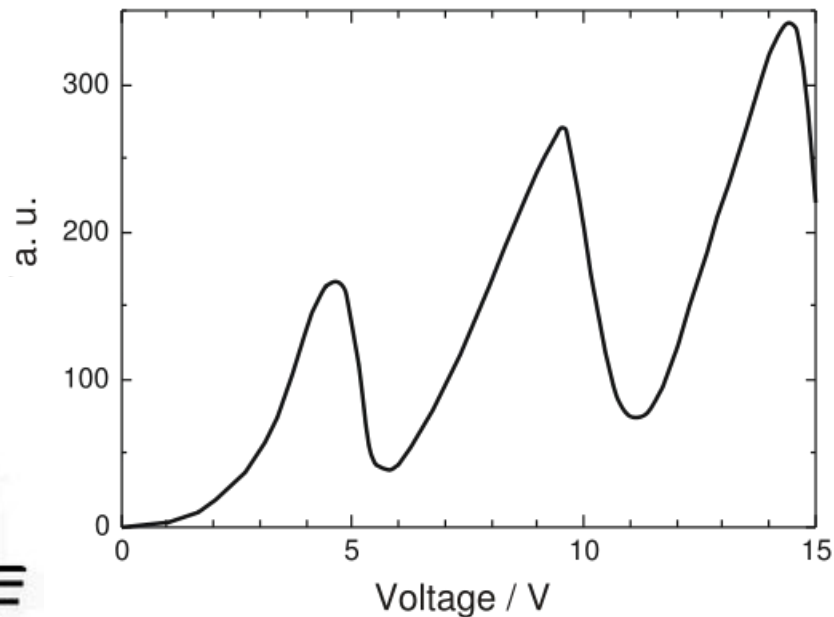
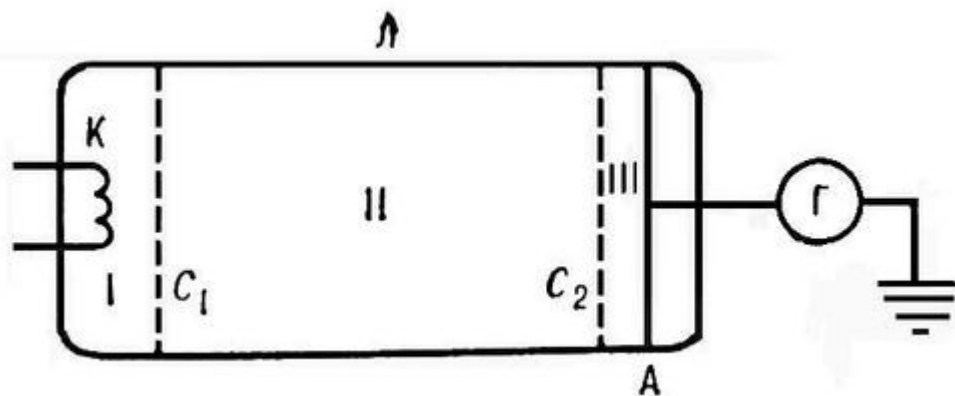
Это явление очень похоже на стационарную картину стоячих волн в струне с закрепленными концами



С ростом квантового числа n радиус орбиты **возрастает** и увеличивается число пространственных периодов, укладываемых на орбите, при этом **расстояния между уровнями уменьшаются** и в конце концов спектр превращается в **непрерывный, как в классической физике.** (ПРИНЦИП СООТВЕТСТВИЯ)

Опыт Франка и Герца. Дискретность энергетических состояний атома (1913)

Прямое экспериментальное доказательство дискретности внутренней энергии атома.



Электроны могли передать парам ртути только определенную энергию — **4.9 эВ**

Т.е. должна быть линия в спектре ртути на что и было обнаружено в ультрафиолетовом диапазоне

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$$

Дальнейшее развитие квантовой механики

- **Эрвин Шрёдингер** в **1926 г.** вывел основное уравнение квантовой (волновой) механики – **уравнение Шредингера**, содержащее волновую функцию и позволяющее определить возможные состояния квантовой системы и их изменение во времени.
- В том же **1926 г.** немецкий физик **Вернер Гейзенберг** разработал свой вариант квантовой теории в виде матричной механики. Сформулировал **принцип неопределенности**.
- **Поль Адриен Морис Дирак** в **1928 г.** предложил более общую теорию, в которой элементы специальной теории относительности Эйнштейна сочетались с волновым уравнением. **Релятивистские уравнения.**

