

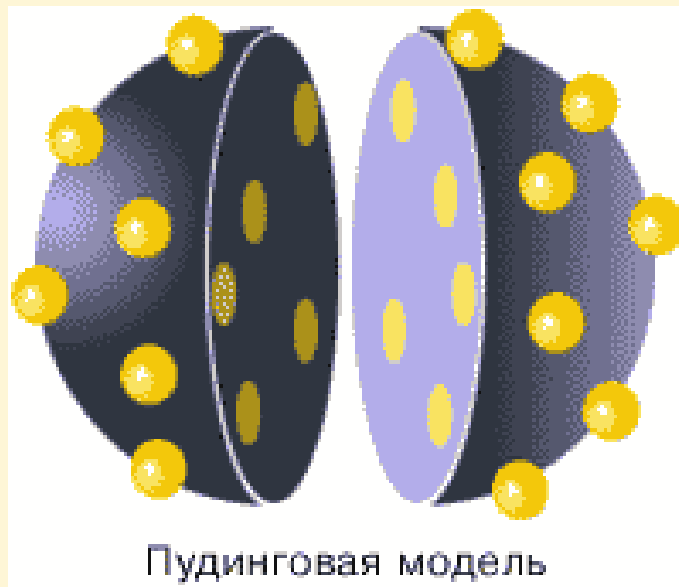
Физика атомов и молекул

Содержание лекции:

- **Атомные модели. Опыт Резерфорда**
- **Теория Бора**
- **Опыты Франка, Герца**
- **Спектральные закономерности**
- **Атом водорода**

1. Атомные модели. Опыт Резерфорда

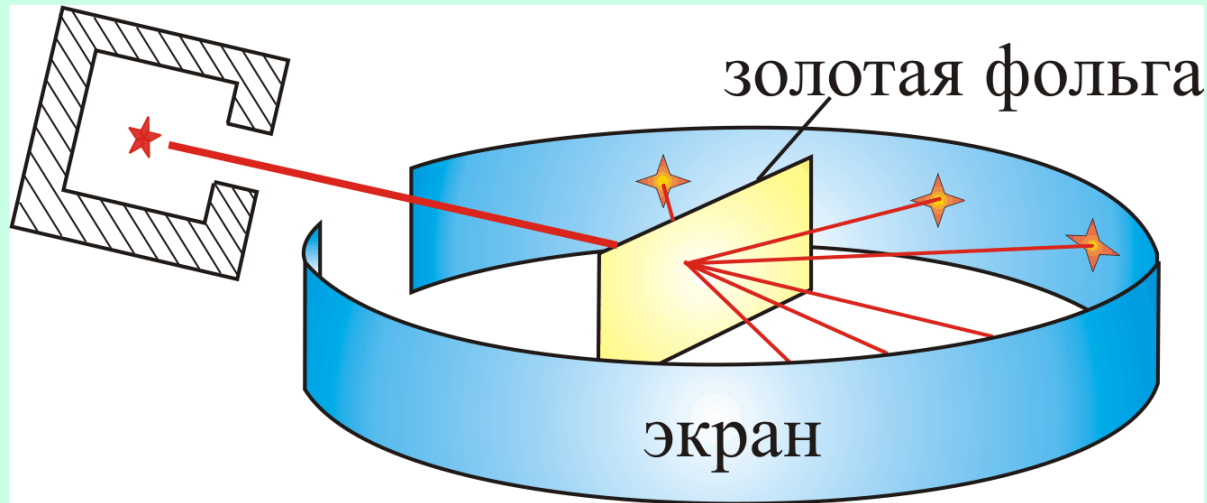
«Атомос»-неразложимый (античные времена: Демокрит, Эпикур)



Модель Дж. Томсона «Кекс с изюмом» (нач. XX в.):

Внутри положительно заряженного атома находятся отрицательно заряженные электроны. Общий заряд системы равен нулю

Опыт Резерфорда



Параллельный пучок α -частиц ($q = +2e$) испускался радиоактивным веществом в вакууме и попадал на тонкую фольгу.

При прохождении через фольгу α -частицы отклонялись на различные углы – рассеивались.

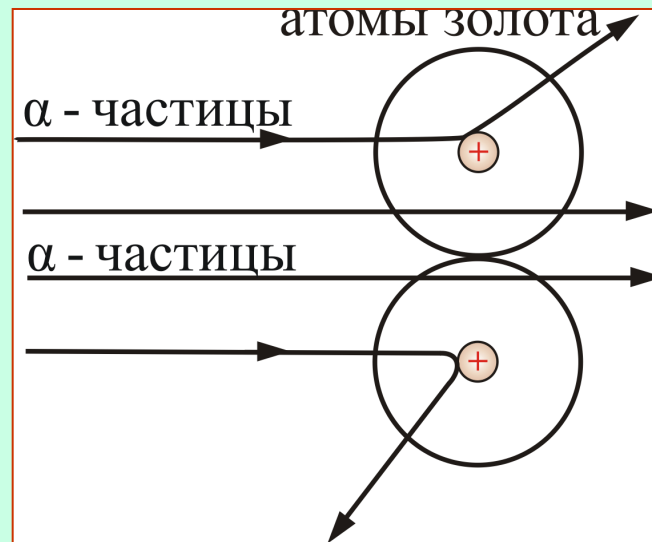
Рассеянные частицы ударялись об экран из сернистого цинка, вызывая *сцинтилляции* – вспышки света.

Количество вспышек в темноте фиксировалось через микроскоп. 3

Большинство α -частиц рассеивалось на углы порядка $1-3^\circ$.

Отдельные α -частицы отклонялись на большие углы, до 150° (одна из нескольких тысяч).

Такое отклонение возможно лишь при взаимодействии практически точечного положительного заряда – **ядра атома – с близко пролетающей α -частицей.**

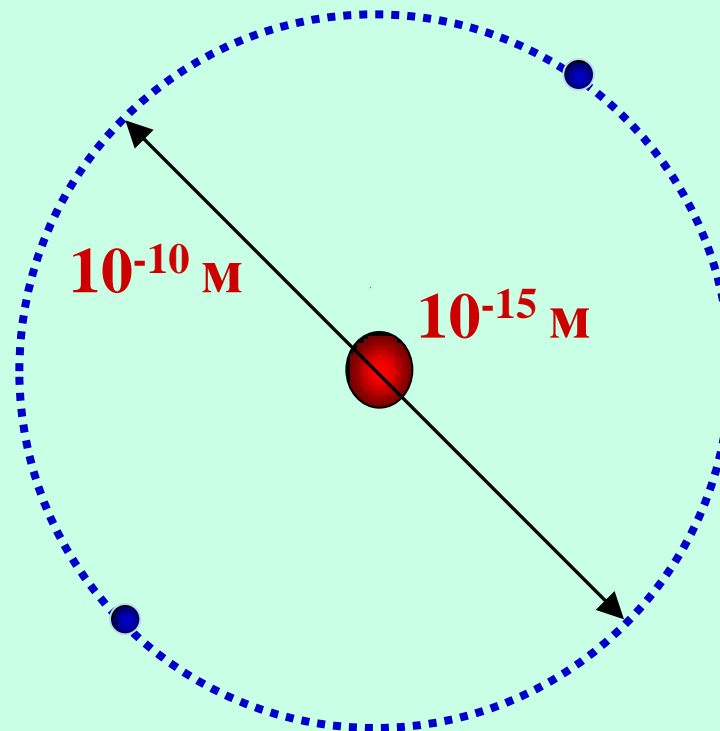


1911 год Резерфорд – ядерная (планетарная) модель атома!

Вокруг положительного ядра, имеющего заряд Ze (Z -порядковый номер элемента в системе Менделеева, e -элементарный заряд) по замкнутым орбитам движутся электроны, образуя электронную оболочку атома

Малая вероятность отклонения на большие углы свидетельствует о малых размерах ядра:

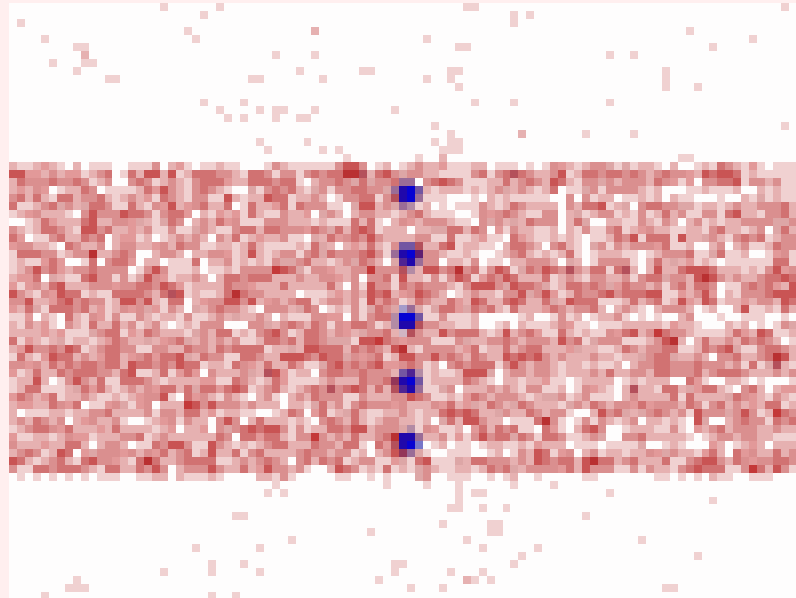
99,95% массы атома сосредоточено в ядре.



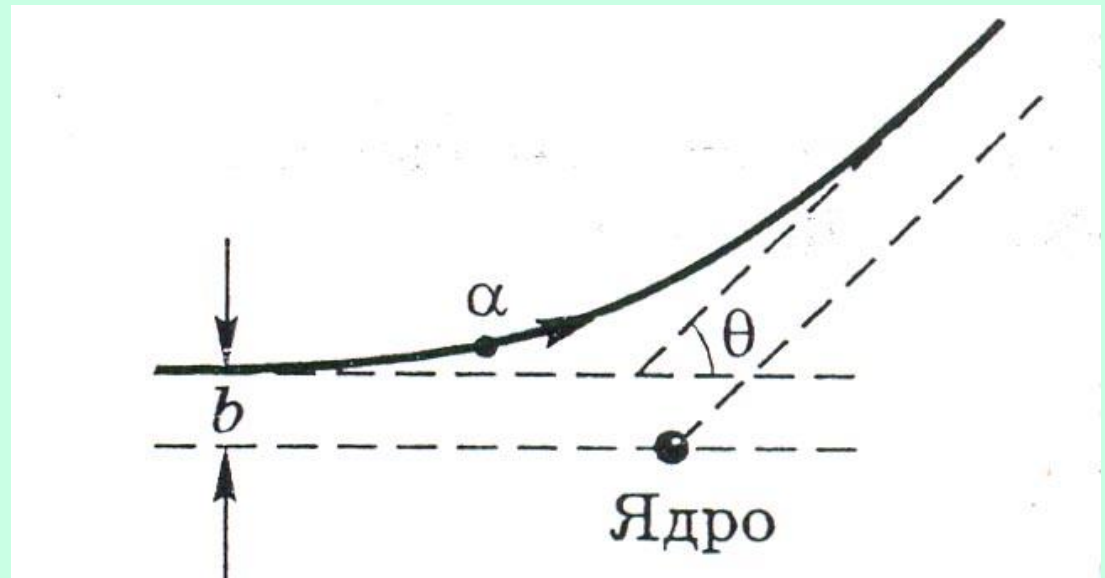
Толщина фольги в эксперименте составляла $\sim 10^{-7}$ м:

В этом случае вероятность многократных столкновений с большими отклонениями ничтожно мала,
 α -частица взаимодействует лишь с одним ядром.

Рассеяние является упругим в том смысле, что кинетическая энергия α -частицы не меняется в результате рассеяния (не затрачивается на возбуждение атомов)



Движение α -частицы происходит по гиперболе.



Угол рассеяния равен углу между асимптотами гиперболы:

$$\operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} = \frac{mbv^2}{2Ze^2}$$

m – масса α -частицы,

v – ее скорость вдали от ядра;

Ze – заряд ядра;

b – **прицельный параметр** - расстояние, на котором частица пролетела бы от силового центра, если бы взаимодействие отсутствовало.

Сечение рассеяния

- **Дифференциальное (эффективное) сечение рассеяния**

Рассеяние частиц ядрами происходит из-за их кулоновского отталкивания.

Введем следующие обозначения:

I – интенсивность пучка α -частиц (число частиц, проходящих в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную к потоку);

dN_1 – число частиц, проходящих через элементарную площадку $d\sigma$

$$dN_1 = I \cdot d\sigma$$

Тогда

$$d\sigma = \frac{dN_1}{I}$$

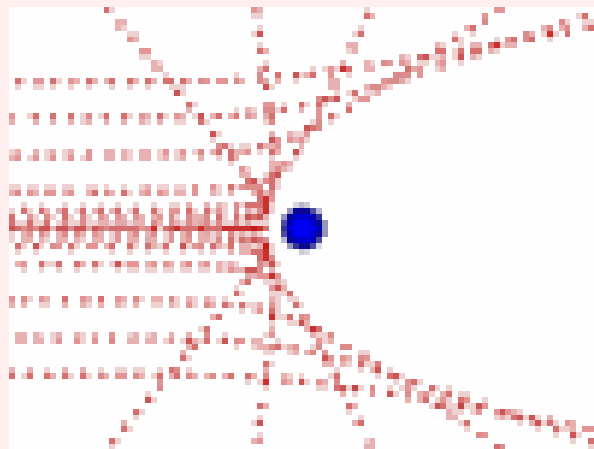
После рассеяния эти частицы попадают в телесный угол $d\Omega$.

Итак, *дифференциальное сечение рассеяния* – отношение числа частиц, рассеянных атомом в единицу времени в телесный угол $d\Omega$, к интенсивности падающих частиц.

При рассеянии на отдельном ядре атома:

$$d\sigma = \left(\frac{Ze^2}{mv^2} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4(\theta/2)}$$

- формула Резерфорда



Пучки с разными прицельными параметрами отклоняются на разные углы.

• Полное сечение рассеяния

- *отношение полного числа рассеянных частиц в единицу времени, к интенсивности падающего пучка частиц.*
- получается из дифференциального путем интегрирования по всем возможным значениям телесного угла $d\Omega$.
- **при рассеянии α -частиц на ядре $\sigma = \infty$.**

Планетарная модель атома

Опыт Резерфорда послужил обоснованием для следующей модели атома:

- взаимодействие между компонентами атома осуществляется кулоновскими силами, обратно пропорциональными квадрату расстояния, - **как и гравитационные силы между планетами солнечной системы.**
- устойчивость планетной системы обеспечивается вращением планет вокруг Солнца, **в атоме же электроны вращаются вокруг ядра.**



Планетарная модель атома

Атомная модель противоречила законам классической электродинамики:

- электрон, двигаясь по окружности, должен излучать электромагнитные волны,
 - при этом происходит потеря энергии,
 - следовательно, происходит замедление скорости с последующим падением электрона на ядро.
- модель Резерфорда не могла объяснить устойчивость атома.**

2. Теория Бора

Объяснение устойчивости атома было дано Бором:

Постулаты Бора:

1. *электроны движутся только по определенным (стационарным) орбитам. При этом не происходит излучения энергии.*

Условие для стационарных орбит:

из всех орбит электрона возможны только те, для которых момент импульса электрона, движущегося по орбите, равен целому кратному постоянной Планка:

$$m_e v r = n \hbar$$

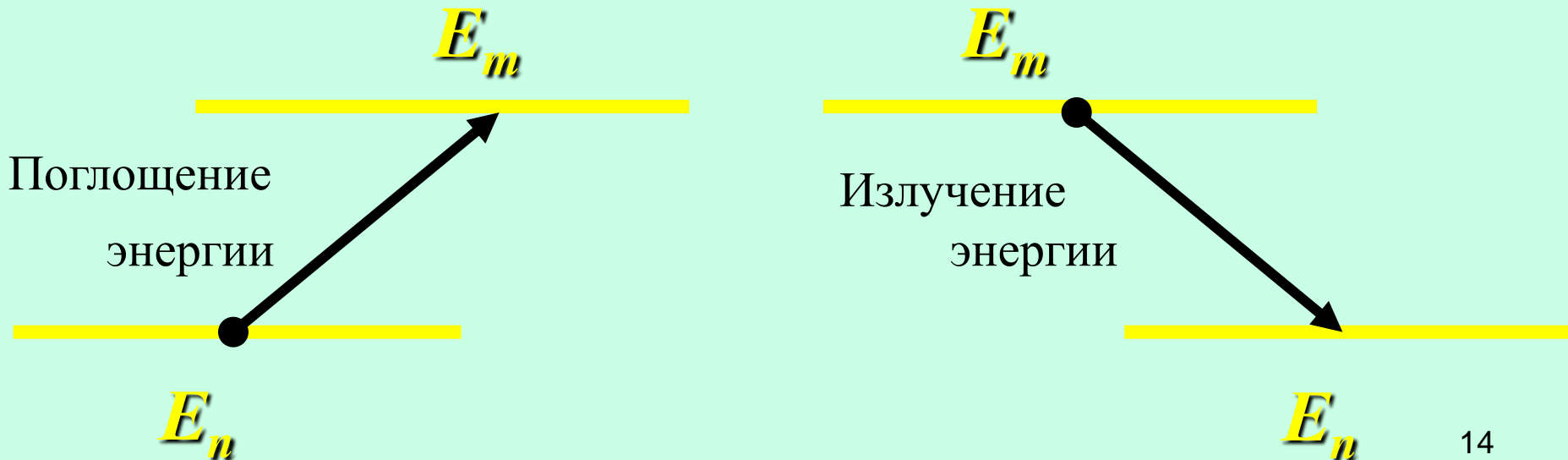
$n = 1, 2, 3, \dots$ - *главное квантовое число.*

2. излучение или поглощение энергии в виде кванта энергии $h\nu$ происходит лишь при переходе электрона из одного стационарного состояния в другое.

Световой квант равен разности энергий тех стационарных состояний, между которыми совершается **квантовый скачок** электрона:

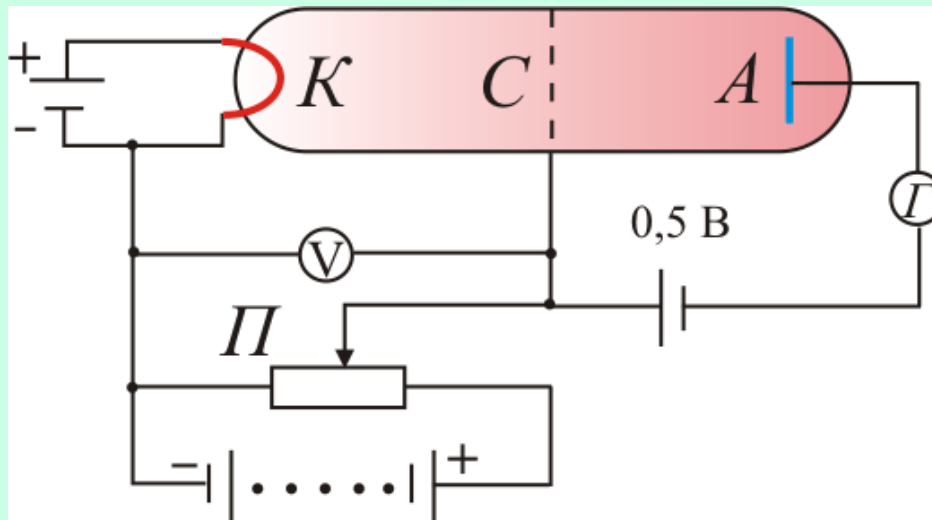
$$h\nu = E_m - E_n \quad - \text{правило частот Бора}$$

m, n – номера состояний.



3. Опыты Франка, Герца

Существование дискретных энергетических уровней атома подтверждается опытами Франка и Герца:



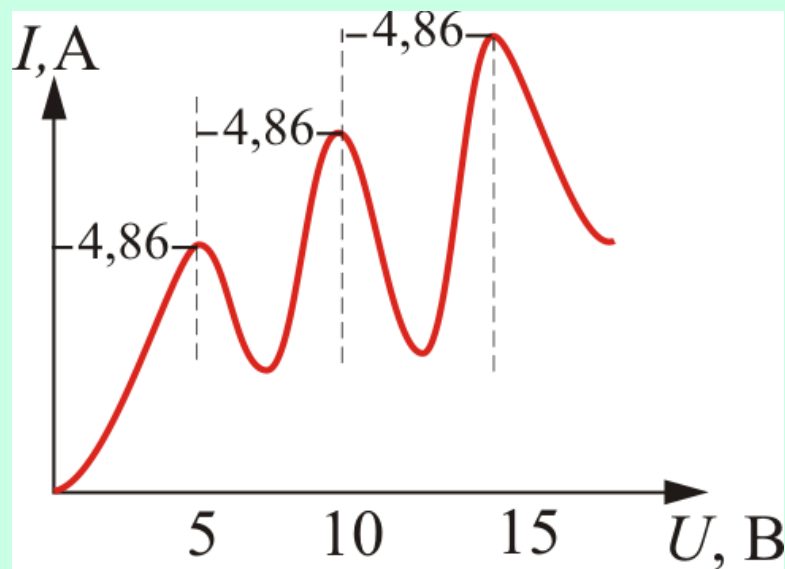
Трубка заполнена **парами ртути** при давлении $p \approx 1$ мм рт. ст.

В ней 3 электрода: катод, сетка, анод.

Термоэлектроны ускоряются полем между K и C .

Между A и C слабое эл. поле тормозит движение электронов к A .

Экспериментально исследовалась зависимость тока через гальванометр (I) от разности потенциалов между катодом и сеткой:



- при увеличении U вплоть до 4,86 В ток I возрастает монотонно,
- при $U = 4,86$ В ток максимален, затем резко уменьшается и возрастает вновь.
- дальнейшие максимумы тока наблюдаются при $U = 2 \cdot 4.86$ В, $3 \cdot 4.86$ В...

Такой ход кривой объясняется тем, что **вследствие дискретности энергетических уровней атомы могут воспринимать энергию только порциями:**

$$\Delta E_1 = E_2 - E_1 \quad \text{либо} \quad \Delta E_2 = E_3 - E_2 \dots$$

$E_1, E_2, E_3 \dots$ - энергии 1-го, 2-го и т.д. стационарных состояний.¹⁶

При $U < 4,86 \text{ В}$

- энергия электронов меньше ΔE_1 ;
- соударения между электронами и атомами ртути носят упругий характер.

При $U = 4,86 \text{ В}$

- энергия электрона становится достаточной, чтобы вызвать неупругий удар, при котором электрон отдает атому ртути энергию ΔE_1 и продолжает двигаться с меньшей скоростью;
- число электронов, достигающих A , резко уменьшается;
- атом ртути переходит в возбужденное состояние.

При U , кратном $4,86 \text{ В}$

- электроны могут испытывать с атомами ртути 2, 3, ... неупругих соударения, теряя при этом полностью свою энергию.
- анодный ток резко уменьшается.

Атомы ртути, получившие при соударении с электронами энергию ΔE_1 и перешедшие в возбужденное состояние, спустя время $\sim 10^{-8}$ с должны вернуться в основное состояние, излучая фотон с частотой

$$\nu = \frac{\Delta E_1}{h}$$

- ультрафиолетовое излучение (подтверждено экспериментально).

Итак, опыты Франка и Герца экспериментально подтвердили не только первый, но и второй постулат Бора.

4. Спектральные закономерности

Накаленные твердые тела испускают *сплошные* спектры.

Газы (пары металлов) испускают *линейчатые* и *полосатые* спектры:

- *линейчатый спектр* - спектр, состоящий из отдельных закономерно расположенных узких спектральных линий (испускаются **атомами и ионами**).
- *полосатый спектр* (испускаются **молекулами**)
 - состоит из сплошных полос при **малой** разрешающей силе спектрального прибора,
 - при **большой** разрешающей силе прибора полосы распадаются на множество близко расположенных спектральных линий.

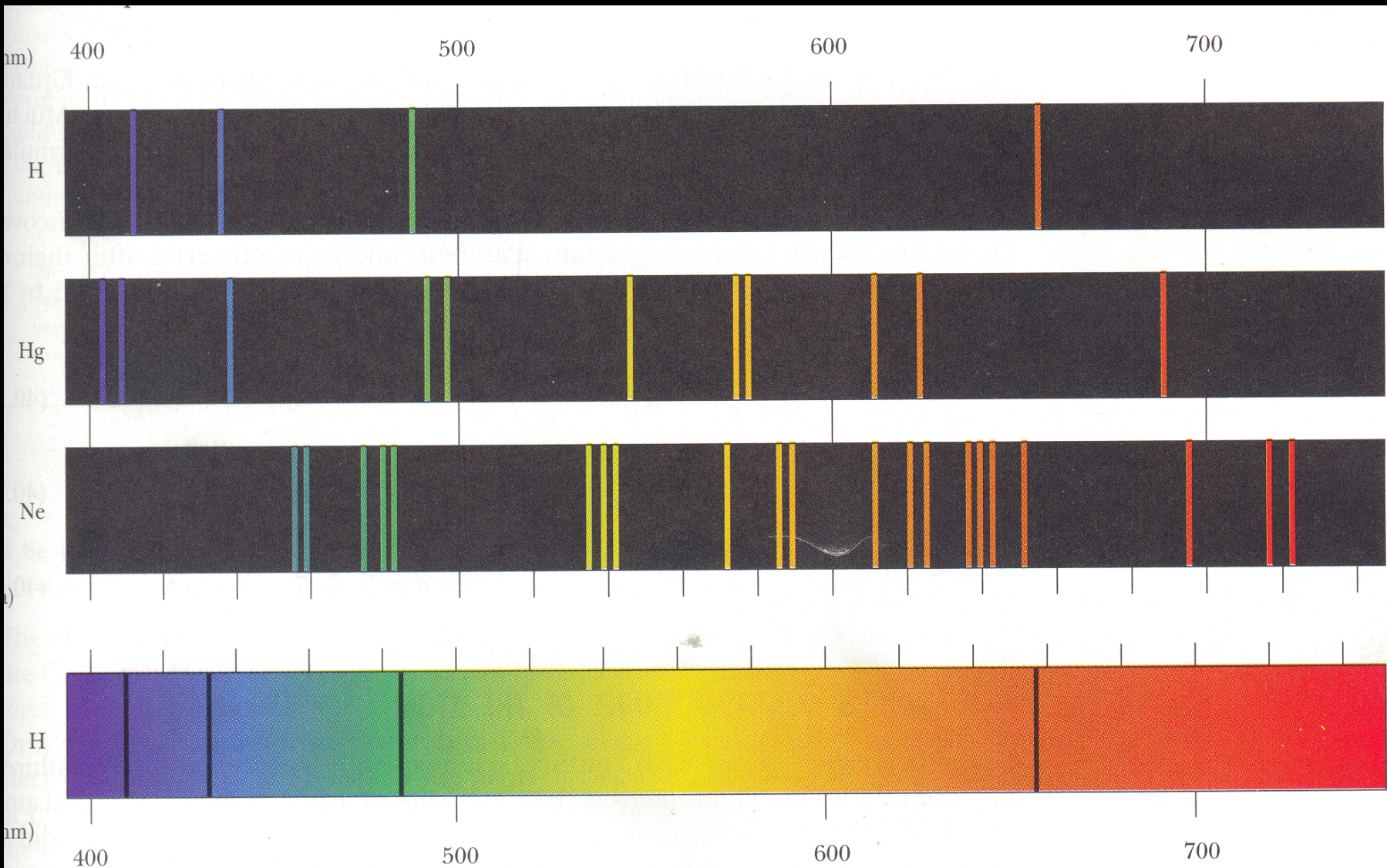
Дискретность, квантованность спектров излучения свидетельствует о **дискретности процессов**, приводящих к их появлению.

У молекул различают следующие виды энергии:

- **Электронная** – обусловленная электронной конфигурацией;
- **Колебательная** – обусловленная колебаниями ядер молекулы относительно общего центра масс;
- **Вращательная** – обусловленная вращением ядер молекулы относительно общего центра масс.

Среди полосатых (**молекулярных**) спектров в зависимости от того, изменение какой энергии послужило источником излучения фотона, выделяют:

1. **Электронно-колебательные спектры;**
2. **Колебательно-вращательные спектры;**
3. **Вращательные спектры.**



**Линейчатые спектры излучения в видимой области:
водород, ртуть, неон.**

Спектр поглощения водорода.

Положение спектральной линии в спектре характеризуется **длиной волны или частотой**:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Еще одна характеристика – ***спектроскопическое волновое число***:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

- **число волн, укладывающихся в вакууме на 1 см длины.**

Основной закон спектроскопии – *комбинационный принцип Ритца*: все многообразие спектральных линий рассматриваемого атома может быть получено путем попарных комбинаций гораздо меньшего числа величин, называемых ***термами***.

Волновое число каждой спектральной линии выражается разностью двух термов:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = T_{n_1} - T_{n_2}$$

Термы принято считать **положительными** и нумеровать их так, что с увеличением номера величина терма уменьшается.

При

$$\begin{cases} n_1 - \text{фиксировано} \\ n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2 \dots \end{cases}$$

- получается система линий, называемая **спектральной серией**.

Совокупность серий составляет **спектр** рассматриваемого элемента.

5. Атом водорода

Аналитические выражения для термов практически всех элементов неизвестны, **исключение составляет атом водорода:**

Для атома водорода терм имеет вид

$$T_n = \frac{R_H}{n^2} \quad R_H = 1,09 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1} - \text{постоянная Ридберга}$$

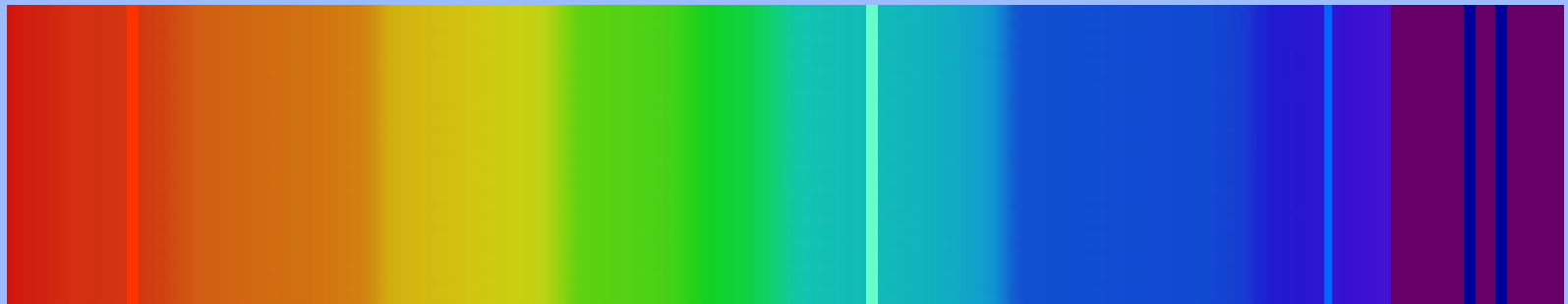
Из выражения для терма путем комбинаций получаются **следующие спектральные серии:**

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{-серия Лаймана } (n = 2, 3, 4 \dots)$$

(УФ область спектра)

<p><i>Серия Бальмера</i> (ВО + УФ)</p>	$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 3, 4, 5, \dots$
<p><i>Серия Пашена</i> (ИК)</p>	$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 4, 5, 6, \dots$
<p><i>Серия Брэкета</i> (далекая ИК область)</p>	$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 5, 6, 7, \dots$
<p><i>Серия Пфунда</i> (далекая ИК область)</p>	$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 6, 7, 8, \dots$

Первые 4 линии серии Бальмера лежат в ВО спектра:

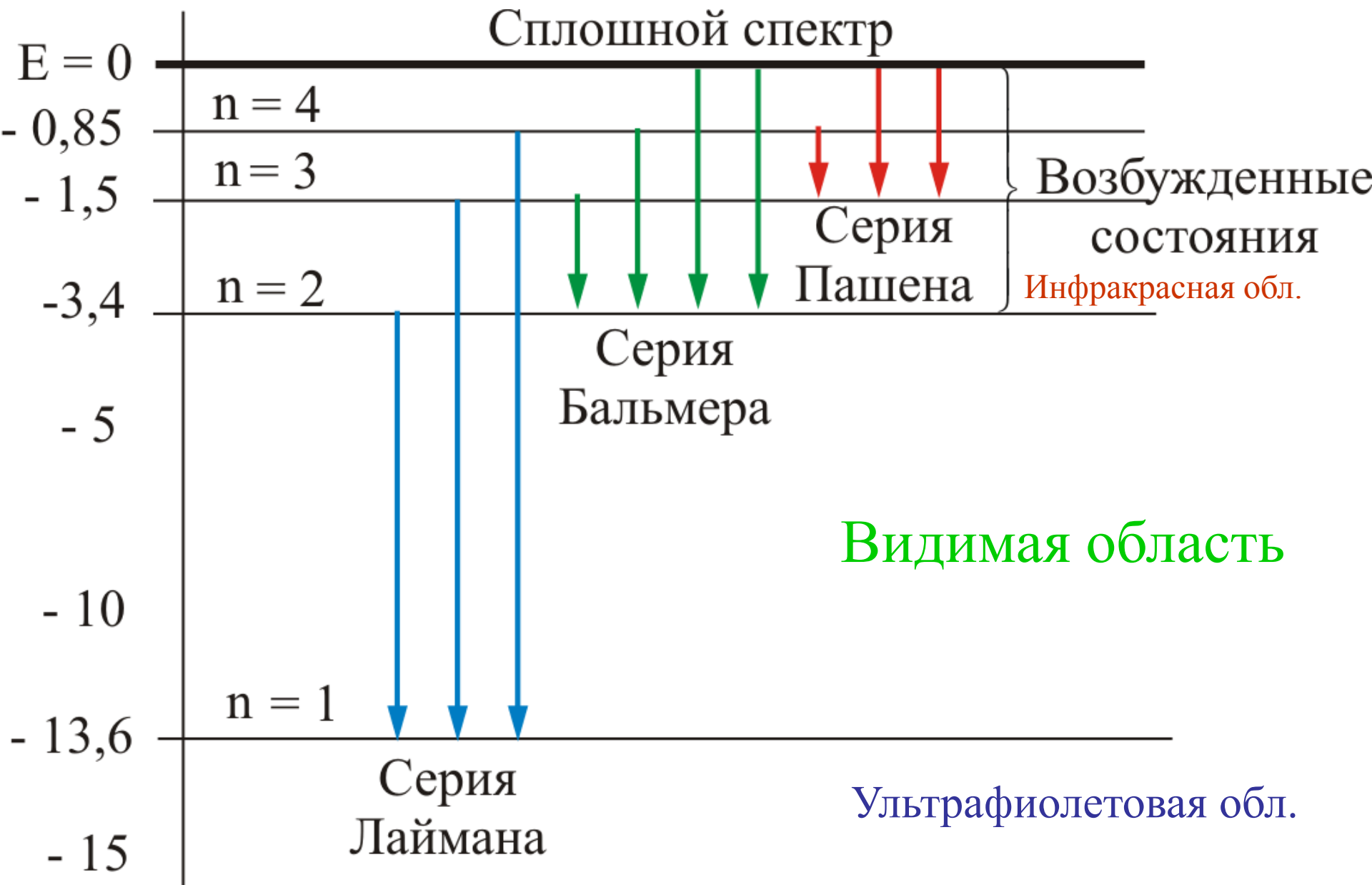


H_{α}

H_{β}

H_{γ}

H_{δ}
26



Обобщенная формула Бальмера:

где $k = 1, 2, 3, \dots$, $n = k + 1, k + 2, \dots$

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Максимальная длина волны для серии Лаймана при $n = 2$:

$$\lambda_{\max} = \frac{4}{3R_H} = 121,6 \text{ нм}$$

- резонансная линия водорода

Максимальная частота (волновое число) для серий ($n \rightarrow \infty$) называется *границей серии*:

- при приближении к границе спектральные линии сгущаются;
- интенсивность спектральных линий стремится к нулю;
- за границей серии спектр становится сплошным.

Физический смысл термов:

сравнивая правило частот Бора с комбинационным принципом Ритца, получаем:

$$T_n = -\frac{E_n}{ch}$$

- они определяются энергетическими уровнями атома.

Совокупность значений энергии стационарных состояний образует *энергетический спектр атома*.

Определение значений энергии атома $E_1, E_2, E_3 \dots$ в стационарных состояниях называется *квантованием энергии атома*.

Описание атома водорода по Бору:

Примем, что спектральные термы и соответствующие им уровни энергии атома водорода имеют бальмеровский вид:

$$T_n = \frac{Z^2 R}{n^2} \quad E_n = -chT_n = -ch \frac{Z^2 R}{n^2} \quad (Z = 1)$$

С ростом n уровни энергии сближаются;

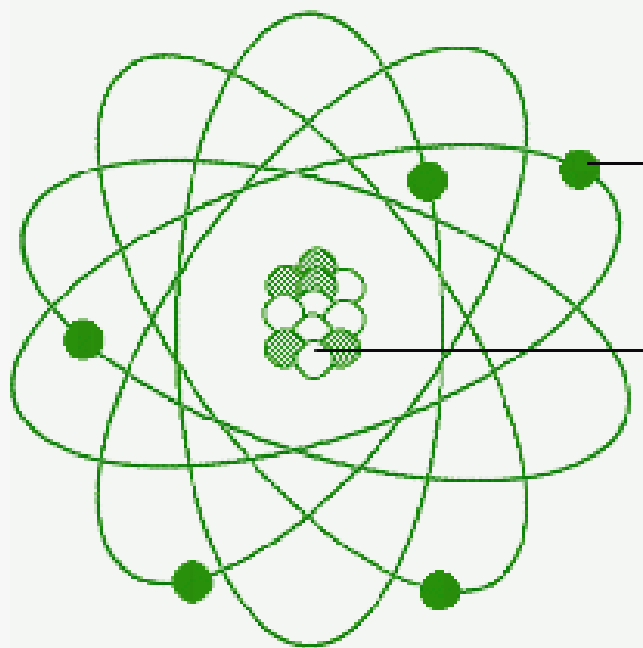
При $n \rightarrow \infty$ дискретность энергетического спектра становится все менее заметной – квантовая система будет вести себя как классическая – **принцип соответствия Бора**

- позволяет выразить постоянную Ридберга через характеристики атома:

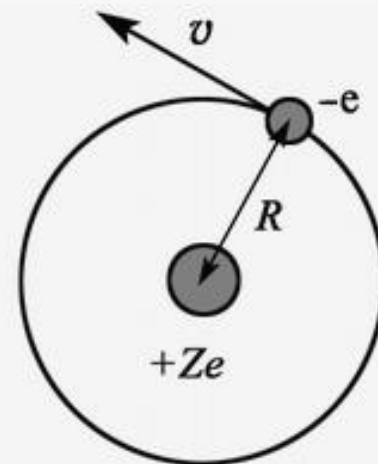
Будет ли R одинакова для водородоподобных атомов – ионов с зарядом $+Ze$, вокруг которого вращается один электрон?

($Z = 1$ – нейтральный атом водорода;

$Z = 2$ – однократно ионизованный атом гелия $\text{He}^+ \dots$)



a



б

a – традиционный символ атома;
б – боровская модель водородоподобного атома

Рассмотрим электрон, вращающийся вокруг бесконечно тяжелого (неподвижного) ядра по круговой орбите:

частота вращения должна совпадать с частотой излучения (справедливо для низких частот, радиодиапазон);

из равенства центробежной силы кулоновской силе получаем:

$$m_e \omega^2 r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}$$

Поскольку момент импульса электрона есть

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

Получаем выражение для радиусов допустимых орбит:

$$r_n = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{Ze^2 m_e} n^2 \quad (n = 1, 2, 3...)$$

Радиус первой орбиты атома водорода называют *боровским радиусом*:

$$r_1 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0,529 \text{ \AA}$$

Полная энергия электрона складывается из кинетической энергии электрона (ядро неподвижно) и потенциальной энергией взаимодействия электрона с ядром:

$$E = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Выразив кинетическую энергию с помощью уравнения движения электрона, получаем выражение для разрешенных значений энергии:

$$E_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r_n} = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{(Ze^2)^2 m_e}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Частота спектральной линии, излучаемой атомом водорода при переходе электрона из состояния n в состояние m :

$$\omega = \frac{E_n - E_m}{\hbar} = - \left[\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \right] \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

где постоянная Ридберга

$$R_H = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$$

- **будет одинаковой** для всех водородоподобных атомов при условии, что **ядро, будучи бесконечно тяжелым, покоится.**

Если же считать массу ядра конечной, постоянная Ридберга будет различной для разных водородоподобных атомов (зависит от массы ядра), но отличие будет небольшим.

Итак, теория Бора позволила описать спектр атома водорода, но:

- оказалась неспособной описать спектры более сложных элементов, начиная с гелия;
- не могла объяснить вопрос об *интенсивностях* спектральных линий.
- самая слабая сторона теории – ее **внутренняя логическая противоречивость**: она не была ни последовательно классической, ни последовательно квантовой.

Теория Бора – это переходный этап на пути к созданию последовательной теории атомных явлений – квантовой механики.

Дальнейшее развитие квантовой механики привело к **отказу от механической картины движения электрона в поле ядра.**