

Лекция 4. Теория Бора одноэлектронного атома. Оптические спектры одноэлектронных атомов и ионов

1 Предпосылки к созданию теории Бора

Спектр электромагнитных волн – это зависимость интенсивности излучения от длины волны или частоты. Спектры излучения и поглощения твердых тел и газов начали изучать в начале XIX века с изобретением спектрометра (рис.).

Было обнаружено, что спектры нагретых твердых тел и звезд – непрерывные, а спектры газов – линейчатые.

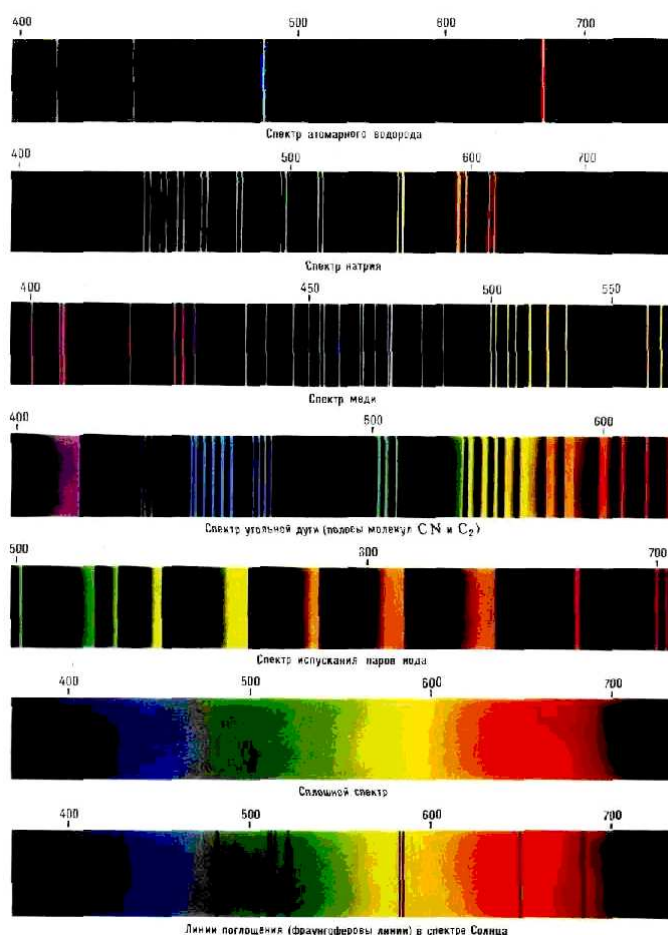


Рис. 2 Спектры излучения твердых тел и газов

В частности, спектр атома водорода представляет собой набор серий дискретных линий. Серия линий в видимом спектре была открыта И. Я. Бальмером в 1885 г. (серия Бальмера). Бальмер также установил, что длины волн линий водорода в видимом свете подчиняются уравнению:

$$\frac{1}{\lambda_m} = R_\lambda \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 3, 4, 5, \dots, \quad (1)$$

где R_λ – постоянная. Серия линий в ультрафиолетовом диапазоне была открыта Т. Лайманом в 1906 г. (серия Лаймана). Оказалось, что длины волн серии Лаймана подчиняются уравнению, схожему (1):

$$\frac{1}{\lambda_m} = R_\lambda \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 2, 3, 4, \dots \quad (2)$$

Серия линий в инфракрасном диапазоне была открыта Ф. Пашеном в 1908 г. (серия Пашена). Выражение для линий серии Пашена:

$$\frac{1}{\lambda_m} = R_\lambda \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 4, 5, 6, \dots \quad (3)$$

Спектры других элементов также подчинялись схожим закономерностям. В 1908 г. В. Ритц обобщил экспериментальные данные по спектрам излучения и поглощения тел и сформулировал *комбинационный принцип*.

Комбинационный принцип Ритца. Все линии в спектре излучения атома могут быть представлены как комбинации некоторого числа величин, называемых *спектральными термами*. Не все комбинации термов возможны. Существуют *правила отбора*, выделяющие разрешенные и запрещенные комбинации.

Так излучение атома водорода характеризуется следующими термами:

$$T_n = R_\lambda / n^2. \quad (4)$$

Длина волны каждой из линий атома водорода определяется выражением:

$$1/\lambda_{nm} = T_n - T_m, \quad n < m, \quad T_n > T_m. \quad (5)$$

Для других атомов выражения для термов выглядят сложнее.

Согласно планетарной модели атома, спектр электромагнитного излучения электрона в поле ядра должен быть непрерывным. Таким образом, спектр атомарного водорода должен быть непрерывным по планетарной теории, а в эксперименте обнаруживалось, что спектр водорода – линейчатый. Это противоречие, наряду с экспериментальным подтверждением существования атомного ядра и неустойчивостью атома по планетарной модели, стали основными предпосылками к созданию теории Бора.

2 Постулаты Бора

Для объяснения экспериментальных фактов (опыты Резерфорда, спектры атомов) Нильс Бор предложил в 1913 г. два постулата.

Первый постулат Бора. Атомы могут длительно (по микроскопическим масштабам) пребывать только в определенных состояниях, называемых *стационарные состояния*. Атом в стационарном состоянии, несмотря на ускоренное движение электронов в атоме, не излучает и не поглощает энергию. Энергии атомов в стационарных состояниях образуют дискретный ряд $E_1, E_2, \dots, E_n$.

Второй постулат Бора. Атом способен переходить из одного стационарного состояния в другое скачком, минуя все промежуточные состояния. При таком переходе излучается или поглощается квант излучения (фотон). Частота такого излучения строго определена. Для перехода из состояния с энергией E_n , в состояние с энергией E_m , она определяется уравнением:

$$\hbar\omega = E_m - E_n, \quad (6)$$

где $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$ – постоянная Планка, ω – круговая частота излучения.

Второй постулат является обобщением гипотезы Планка и теории фотонов Эйнштейна на любые атомные системы. Идея о квантах, высказанная Планком в применении к обмену энергии между полем излучения и линейными осцилляторами, приобрела универсальное значение как выражение наиболее характерной особенности процессов в микромире.

Оба постулата резко противоречат требованиям классической электродинамики, так как по первому постулату атомы не излучают, несмотря на ускоренное движение образующих их электронов, а по второму – испускаемые частоты не являются кратными частот периодических движений электронов.

В дополнение к постулатам, Бор предложил правила выбора энергий стационарных состояний – *правила квантования*. В простейшем случае орбиты являются окружностями. Рассмотрим правила квантования круговых орбит.

Правила квантования. Стационарными являются лишь те орбиты, при движении по которым момент импульса L электрона равен целому числу постоянных Планка $\hbar$:

$$L = n\hbar, \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (7)$$

Целое число n называется *главным квантовым числом*.

Это правило квантования выделяет из всего множества орбит, допускаемых классической механикой, лишь дискретное множество орбит.

3 Теория Бора одноэлектронных атомов

Рассмотрим систему, состоящую из отрицательно заряженной частицы и положительно заряженной частицы. Заряд отрицательно заряженной частицы $(-e)$, заряд положительно заряженной частицы $(+Ze)$, где Z – целое число. К таким системам относятся, в частности (рис. 3), атомы изотопов водорода протий ${}^1_1\text{H}^0$, дейтерий ${}^2_1\text{H}^0 = {}^2_1\text{D}^0$, тритий ${}^3_1\text{H}^0 = {}^3_1\text{T}^0$; ионы гелия ${}^4_2\text{He}^+$, лития ${}^7_3\text{Li}^{2+}$ и т.д.; позитроний (система из электрона e^- и позитрона $\tilde{e}^+$, обращающихся вокруг общего центра масс); мезоатомы, в которых легкий лептон (электрон e^-) заменен средним лептоном – мюоном μ^- ; экситон – система квазичастиц в твердом теле, состоящая из зонного электрона и дырки.

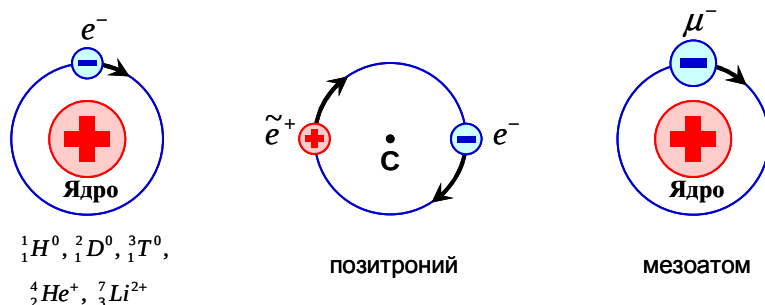


Рис. 3 Примеры водородоподобных систем

Поскольку массы отрицательно и положительно заряженных частиц могут быть одного порядка, то перейдем в систему центра масс. Центр масс двух частиц движется равномерно и прямолинейно. Приведенная частица с приведенной массой μ движется по одной из замкнутых траекторий Кеплеровой задачи. Далее эта частица называется электроном, а положительно заряженная частица (ядро, позитрон, дырка и т.д.) – ядром.

Рассмотрим простейший случай – движение по окружности. Скорость при этом перпендикулярна радиус-вектору. Тогда, согласно правилам квантования, момент импульса связан соотношением:

$$L = \mu v_n r_n = n\hbar, \quad (8)$$

где n – главное квантовое число, v_n – скорость электрона в состоянии n (с квантовым числом, равным n), r_n – радиус орбиты электрона в состоянии n . Приведенная масса зависит от массы электрона m_e и массы ядра m_z следующим образом

$$\mu = \frac{m_e m_z}{m_e + m_z} = m_e \left(1 + \frac{m_e}{m_z} \right)^{-1}. \quad (9)$$

На стационарной орбите перемещение электрона подчиняется классической механике. Запишем уравнение движения в форме Ньютона:

$$\mu \mathbf{a} = \mathbf{F}, \quad (10)$$

где $\mathbf{a}$ – ускорение электрона, $\mathbf{F}$ – сила взаимодействия электрона и ядра. При движении по окружности ускорение является центростремительным

$$a = v_n^2 / r_n. \quad (11)$$

Электрон и ядро взаимодействуют по закону Кулона:

$$\mathbf{F} = \frac{Ze^2}{r_n^2} \mathbf{e}_r, \quad (12)$$

где $\mathbf{e}_r = \mathbf{r}/r$ – единичный вектор, направленный от электрона к ядру. Подставим в (10) выражения (11) и (12):

$$\mu \frac{v_n^2}{r_n} = \frac{Ze^2}{r_n^2}. \quad (13)$$

Выразим отсюда r_n :

$$r_n = \frac{Ze^2}{\mu v_n^2}. \quad (14)$$

Выразим из (8) скорость:

$$v_n = \frac{n\hbar}{\mu r_n}. \quad (15)$$

Подставим скорость в (14):

$$r_n = \frac{Ze^2}{\mu v_n^2} = \frac{Ze^2}{\mu} \left(\frac{\mu r_n}{n\hbar} \right)^2, \quad (16)$$

Решая это уравнение относительно r_n , получим выражение для радиуса орбиты электрона в состоянии n :

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu Z e^2}. \quad (17)$$

Подставим выражение для приведенной массы:

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu Z e^2} = n^2 \left(\frac{1 + m_e/m_z}{Z} \right) \left(\frac{\hbar^2}{m_e e^2} \right). \quad (18)$$

Величина $a_B = \hbar^2 / (m_e e^2) = 0,528 \text{ \AA}$ называется радиусом Бора и в случае атома водорода является радиусом орбиты электрона в основном состоянии $n = 1$. Тогда в общем случае

$$r_n = n^2 \left(\frac{1 + m_e/m_z}{Z} \right) a_B. \quad (19)$$

В большинстве случаев $m_e \ll m_z$ и радиус n -ой орбиты

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_B. \quad (20)$$

Найдем из (15) и (17) скорость электрона на n -ой орбите:

$$v_n = \frac{n\hbar}{\mu r_n} = \frac{n\hbar}{\mu} \frac{\mu Z e^2}{n^2 \hbar^2} = \frac{Ze^2}{n\hbar}. \quad (21)$$

Ее также можно выразить следующим образом:

$$v_n = \frac{Ze^2}{n\hbar} = \frac{Z}{n} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) c = \frac{Z}{n} \alpha c$$

где $\alpha = e^2 / (\hbar c) \cong 1/137$ – постоянная тонкой структуры, c – скорость света в вакууме. Тогда скорость электрона на первой боровской орбите $v_1 \approx c/137$.

Найдем полную энергию электрона на n -ой орбите. Полная энергия E_n равна сумме кинетической T_n и потенциальной U_n :

$$E_n = T_n + U_n = \frac{\mu v_n^2}{2} - \frac{Ze^2}{r_n}, \quad (22)$$

где $T_n = \mu v_n^2 / 2$ – кинетическая энергия электрона, $U_n = -Ze^2 / r_n$ – потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром. Подставим в (22) выражения для скорости (21) и радиуса (17):

$$E_n = \frac{\mu v_n^2}{2} - \frac{Ze^2}{r_n} = \frac{\mu}{2} \left(\frac{Ze^2}{n\hbar} \right)^2 - Ze^2 \frac{\mu Ze^2}{n^2 \hbar^2}. \quad (23)$$

Окончательно, выражение для энергии n -го состояния водородоподобного атома:

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2 n^2 \hbar^2}. \quad (24)$$

Подставим выражение для приведенной массы:

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2 n^2 \hbar^2} = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{m_e m_z}{m_e + m_z} \frac{e^4}{2 \hbar^2} = -\frac{Z^2}{n^2} \left(1 + \frac{m_e}{m_z}\right)^{-1} \left(\frac{m_e e^4}{2 \hbar^2}\right) = -\frac{Z^2}{n^2} \left(1 + \frac{m_e}{m_z}\right)^{-1} E_0, \quad (25)$$

где $E_0 = m_e e^4 / (2 \hbar^2) = 13,6$ эВ – энергия основного состояния атома водорода. В случае $m_e \ll m_z$ энергия n -го состояния:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} E_0 \quad (26)$$

Спектр атома водорода представлен на рис. 4.

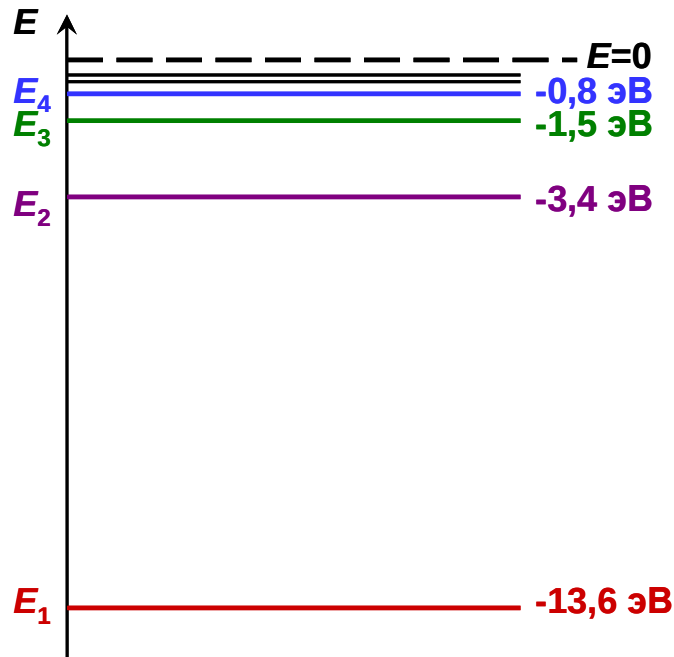


Рис. 4 Энергетический спектр атома водорода

Анализ энергетического спектра атома водорода дает следующие результаты:

- 1) Энергетический спектр атома водорода представляет собой набор дискретных значений $\{E_n\}$. Выражение для энергии n -го является n -ым термом в соответствии со вторым постулатом Бора. Так E_1 – основной терм. $E_2, E_3, \dots$ – возбужденные термы.
- 2) Энергия электрона внутри атома отрицательна, так как электрон связан с ядром и находится в потенциальной яме.
- 3) Линии энергии E_n сгущаются при $n \rightarrow \infty$.
- 4) Если атому сообщить энергию $I_n = |E_n|$, то электрон переходит на уровень энергии E_∞ . Соответствующий радиус $r_\infty = \infty$. То есть электрон отрывается от ядра. Энергия $I_n = |E_n|$ есть потенциал ионизации n -го терма.
- 5) Если атому сообщить энергию $I_n > |E_n|$, то энергия электрона становится положительной. При этом электрон отрывается от ядра и становится свободным. Таким образом, пропадают все ограничения на значение энергии электрона. Следовательно, спектр энергии электрона становится непрерывным.

4 Спектры излучения одноэлектронных атомов

Согласно второму постулату Бора, энергия $\hbar\omega_{nm}$ испущенного или поглощенного кванта излучения (фотона) определяется уравнением:

$$\hbar\omega_{nm} = E_m - E_n, \quad (27)$$

где n – номер нижнего терма, m – номер верхнего терма. Подставим в (27) выражение для энергии (25), получим формулу Бальмера-Бора в энергетических единицах:

$$\hbar\omega_{nm} = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \frac{Z^2 E_0}{1 + m_e/m_z} = R_E \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (28)$$

где $E_0 = m_e e^4 / (2\hbar^2) = 13,6$ эВ – энергия основного состояния атома водорода, $R_E = Z^2 m_e e^4 / (2\hbar^2 (1 + m_e/m_z))$ – постоянная Ридберга в энергетических единицах.

Исторически в спектроскопии используют длину волны λ и волновое число $k = 2\pi/\lambda$ вместо частоты или энергии испускаемого или поглощенного излучения. Спектроскопические величины связаны с энергией фотона следующим образом:

$$\frac{1}{\lambda_{nm}} = \frac{k_{nm}}{2\pi} = \frac{\nu_{nm}}{c} = \frac{\omega_{nm}}{2\pi c} = \frac{\hbar\omega_{nm}}{2\pi\hbar c}, \quad (29)$$

где λ_{nm} и k_{nm} – длина волны и волновое число фотона, испускаемого при переходе из состояния m в состояние n . Формулу Бальмера-Бора (28) можно переписать для обратных длин волн:

$$\frac{1}{\lambda_{nm}} = \frac{1}{2\pi\hbar c} \frac{Z^2 m_e e^4}{2\hbar^2 (1 + m_e/m_z)} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = R_\lambda \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (30)$$

где $R_\lambda = Z^2 m_e e^4 / (4\pi\hbar^3 c (1 + m_e/m_z))$ – постоянная Ридберга в см^{-1} . Для атома водорода $R_\lambda = 109678 \text{ см}^{-1}$. Сравнивая (5) и (30), делаем вывод о согласии теории и эксперимента. Более того, значение постоянной Ридберга, вычисленное экспериментально с очень хорошей точностью совпадает с теоретическим значением. Это согласие тем лучше, чем больше знаков достоверно известно у входящих в формулу констант.

Из анализа формулы (30) следуют две особенности спектров.

1) Спектры линейчатые, вследствие дискретности спектра термов.

2) Спектральные линии группируются в *серии*, вследствие того, что интервал между термами быстро сокращается с ростом E .

Спектральная серия – набор спектральных линий, которые образуются в результате перехода электрона с любого из вышележащих термов на один нижележащий, который является *базовым термом серии*. Номер базового терма n называется номером серии. Вышележащие термы нумеруются $m = n + N$, где $N = 1, 2, 3, \dots$ – номер линии в данной серии. Если $N = 1$, то линия называется *головной*. На рис. 5 и таблице 1 показаны основные серии в спектре атома водорода и соответствующие им переходы электрона между термами.

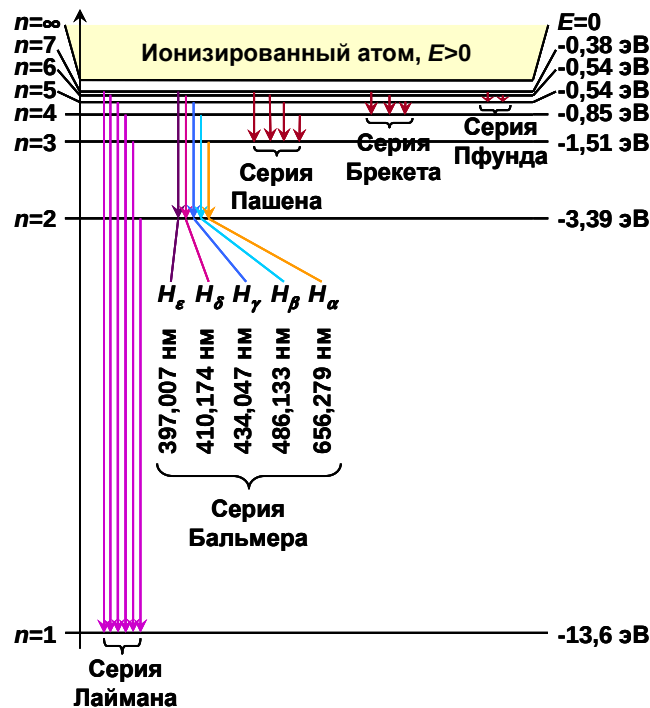


Рис. 5 Спектральные серии и соответствующие переходы между термами в атоме водорода

Таблица 1

Спектральные серии в атоме водорода

Номер серии	Название	Область спектра
1	Лаймана	Ультрафиолет
2	Бальмера	Видимый
3	Пашена	Инфракрасный
4	Брэккета	Инфракрасный
5	Пфунда	Инфракрасный
6	Хэмпфри	Инфракрасный