

Лекция 5. Следствия теории Бора. Рентгеновские спектры. Опыты Франка и Герца. Недостатки теории Бора

1 Изотопический сдвиг

Рассмотрим формулу Бальмера-Бора для обратных длин волн:

$$\frac{1}{\lambda_{nm}} = R_\lambda \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad R_\lambda = \frac{Z^2 m_e e^4}{4\pi\hbar^3 c} \left(1 + \frac{m_e}{m_z} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где R_λ – постоянная Ридберга в см^{-1} . Постоянная Ридберга зависит от массы ядра атома. Таким образом, спектры различных изотопов одного элемента будут несколько различаться. Это различие тем больше, чем больше разница масс изотопов. Наиболее ярким примером являются изотопы водорода.

Рассмотрим вкратце историю открытия изотопов водорода. Из химических соотношений была известна масса атома водорода 1,00777 по отношению к массе атома кислорода, принятого за 16,0. После изобретения масс-спектрометра – прибора, прообраз которого применил Дж. Дж. Томсон для определения отношения заряда электрона к массе – масса атома водорода была измерена масс-спектрометрическим способом (Астон, 1931 г.). Оказалось, что она составляет 1,00756, то есть на 0,02% больше массы водорода, определенной химическим способом. Учеными Берджем и Менцелем (1931 г.) было высказано предположение, что природный водород представляет собой смесь двух изотопов: легкого с массой около 1 и тяжелого с массой около 2. Из разности химического и масс-спектрометрического атомного веса они определили соотношение изотопов водорода в природном водороде ${}^1_1\text{H} : {}^2_1\text{H} = 4500 : 1$. Вследствие такого большого различия атомных весов у этих изотопов должны заметно отличаться физические свойства. Воспользовавшись этим, Юри с сотрудниками разработал процесс дистилляции жидкого водорода, при котором более легкие изотопы испарялись бы быстрее, чем тяжелые. Далее водород с повышенным содержанием тяжелого изотопа был помещен в газоразрядную трубку и был измерен спектр. Около ярких линий излучения водорода были обнаружены слабые линии его тяжелого изотопа, смещенные относительно линий легкого изотопа (рис. 1).

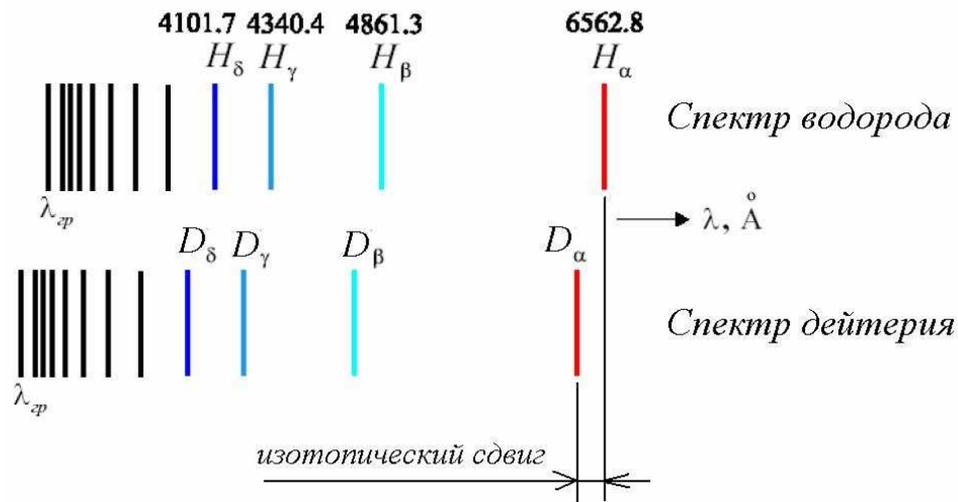


Рис. 1 Изотопический сдвиг линий изотопов водорода

Оценим величину сдвига. Отношение масс электрона и протона $m_e/m_p = 1/1837 = 0,000544$. Отношение масс электрона и дейтона $m_e/m_D = 1/(2 \cdot 1837) = 0,000272$. Обозначим λ_{nm} – длину волны линии легкого изотопа, λ'_{nm} – длину волны линии тяжелого изотопа, а R_λ и R'_λ – соответствующие постоянные Ридберга. Тогда относительный сдвиг длин волн с учетом (1):

$$\frac{\Delta\lambda_{nm}}{\lambda_{nm}} = 1 - \frac{\lambda_{nm}}{\lambda'_{nm}} = 1 - \frac{R'_{nm}}{R_{nm}} = 1 - \frac{1 + m_e/m_D}{1 + m_e/m_p} = 1 - \frac{1,000272}{1,000544} = 0,000272 = \frac{1}{3676}. \quad (2)$$

Величина сдвига была надежно подтверждена экспериментом.

2 Серия Пикеринга и спектр He^+

В 1897 г. астроном Пикеринг открыл в спектре звезды ζ Puppis спектральную серию, которая очень напоминала серию Бальмера. Рис. , на котором схематически изображена обе серии показывает, что линии серии Пикеринга можно разбить на две группы: линии первой группы, расположенные через одну, почти совпадают с аналогичными линиями серии Бальмера, линии второй группы не имеют аналогов в серии Бальмера.

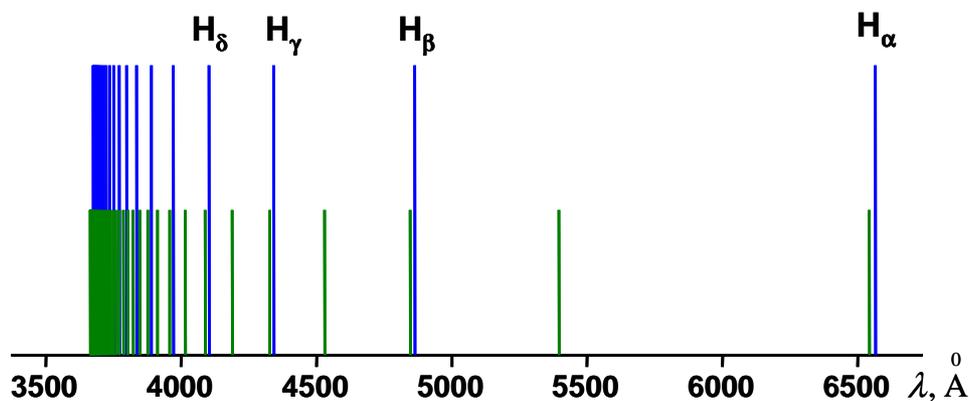


Рис. 2 Серия Бальмера и Пикеринга. Серия Пикеринга обозначена более короткими линиями

Ридберг показал, что эта серия может быть представлена формулой Бальмера:

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (3)$$

где n может принимать как целые, так и полуцелые значения $n = 2,5; 3; 3,5 \dots$, а R_H – постоянная Ридберга для водорода. Целым значениям соответствуют линии, совпадающие с бальмеровскими, полуцелым – промежуточные.

Получить эту серию с чистым земным водородом не удалось. Предположили, что эта серия соответствует особому состоянию водорода, которое достигается только в звездах. Далее у водорода в смеси с гелием эта серия была наконец получена. Бор решил эту проблему предположив, что серия Пикеринга соответствует не водороду, а иону гелия. Согласно формуле Бальмера-Бора (1) имеем для иона гелия ($Z = 2$):

$$\frac{1}{\lambda_{nm}} = 4R_H \left(1 + \frac{m_e}{m_z} \right)^{-1} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad R_H = \frac{m_e e^4}{4\pi\hbar^3 c}, \quad (4)$$

Если пренебречь множителем $(1 + m_e/m_z)^{-1}$ и положить $m = 4$, то получим

$$\frac{1}{\lambda_n} = 4R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n/2)^2} \right), \quad (5)$$

т.е. формулу (3). Учет $(1 + m_e/m_z)^{-1}$ дает небольшой сдвиг линий гелия относительно линий водорода. Эти предсказания Бора были подтверждены Пашеном, который получил серию Пикеринга на чистом гелии.

3 Рентгеновские спектры

Рентгеновское излучение – электромагнитные волны, энергия фотонов которых лежит на шкале электромагнитных волн между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением, что соответствует длинам волн от 10^{-2} до 10^3 \AA (от 10^{-12} до 10^{-7} м). Оно было открыто В. Рентгеном в 1895 г. Рентгеновское излучение возникает при воздействии на вещество быстрых электронов. Обычно источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка. Принцип ее действия остался неизменным со времен В. Рентгена. Трубка представляет собой электровакуумный прибор, включающий термокатод и массивный антикатод (рис. 3). К катоду и антикатоде прикладывается высокое напряжение. Электроны, вылетевшие из термокатада вследствие термоэлектронной эмиссии, разгоняются в промежутке между катодом и антикатоде и попадают на антикатод. При взаимодействии быстрых электронов с материалом антикатада (это обычно тяжелые металлы, например вольфрам) возникает рентгеновское излучение. Длина волны и интенсивность излучения зависят от энергии электронов бомбардирующих антикатод, которая в свою очередь зависит от ускоряющего напряжения. Для получения излучения с малой длиной волны и большой интенсивностью применяют ускорители электронов, например бетатроны, и направляют ускоренный пучок электронов на массивную металлическую мишень.

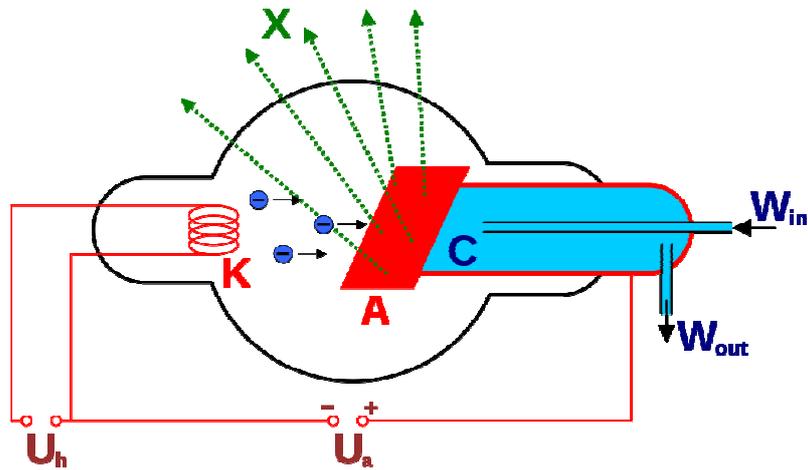


Рис. 3 Схема рентгеновской трубки

Различают два типа рентгеновского излучения: тормозное и характеристическое. При энергии падающих электронов меньше некоторой предельной, спектр излучения является непрерывным (рис. 4). Такое излучение называют *тормозным*.

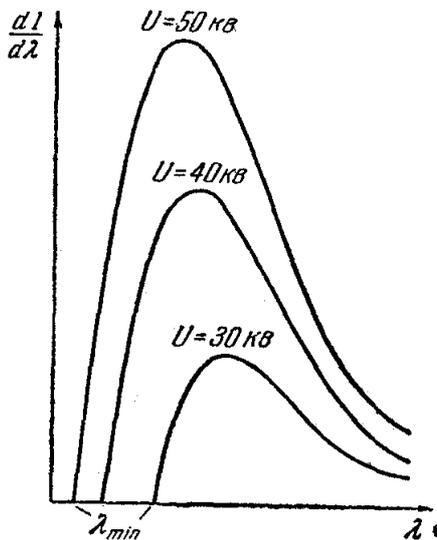


Рис. 4 Распределение интенсивности от длины волны (спектр) тормозного рентгеновского излучения для разных значений ускоряющего напряжения

Распределение интенсивности от длины волны (спектр) тормозного рентгеновского излучения представляет собой кривую с максимумом. В сторону длинных волн кривая спадает полого, асимптотически приближаясь к нулю при увеличении длины волны. В сторону коротких волн кривая спадает более круто, и спектр резко обрывается при некоторой граничной длине волны. Эта критическая длина волны – коротковолновая граница тормозного излучения – уменьшается с ростом ускоряющего потенциала.

Если энергия падающих электронов становится больше предельной, то наряду с тормозным возникает *характеристическое излучение*. Это излучение имеет линейчатый спектр. Каждый элемент, входящий в состав антиматода в чистом виде либо в составе соединения, дает свой, индивидуальный спектр. Этим рентгеновские спектры отличаются от оптических, так как один и тот же элемент в чистом виде и в составе соединения имеет разные оптические спектры.

Рентгеновские спектры отличаются заметной простотой. Они состоят из нескольких серий, обозначаемых буквами K , L , M , N и O . Каждая серия насчитывает небольшое число линий, обозначаемых в порядке убывания длины волны индексами: $\alpha, \beta, \gamma, \dots (K_\alpha, K_\beta, K_\gamma, \dots)$. Спектры разных элементов имеют сходный характер. При увеличении атомного номера Z весь рентгеновский спектр лишь смещается в коротковолновую часть, не меняя своей структуры (рис. 5).

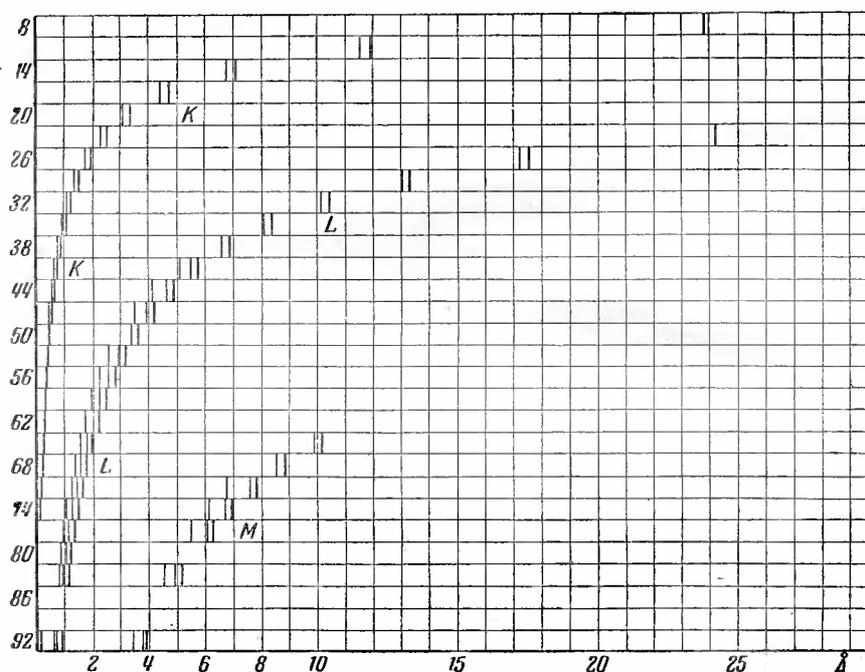


Рис. 5 Схема рентгеновских спектров различных элементов. По оси абсцисс – длина волны, по оси ординат – зарядовое число (атомный номер) элемента.

4 Закон Мозли

При исследовании рентгеновских спектров элементов Мозли (1913-1914 гг.) установил простой закон, связывающий длину волны (частоту) спектральной линии с атомным номером испускающего их элемента. Эта закономерность очевидна даже при простом рассмотрении рис. 5. Для каждой серии (K, L, M, \dots) зависимость длины волны λ от атомного номера Z является параболой. Построив $\sqrt{1/\lambda}$ от Z , Мозли получил линейные зависимости для каждой серии (рис. 6):

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = C(Z - \sigma), \quad (6)$$

где C, σ – постоянные, зависящие от серии.

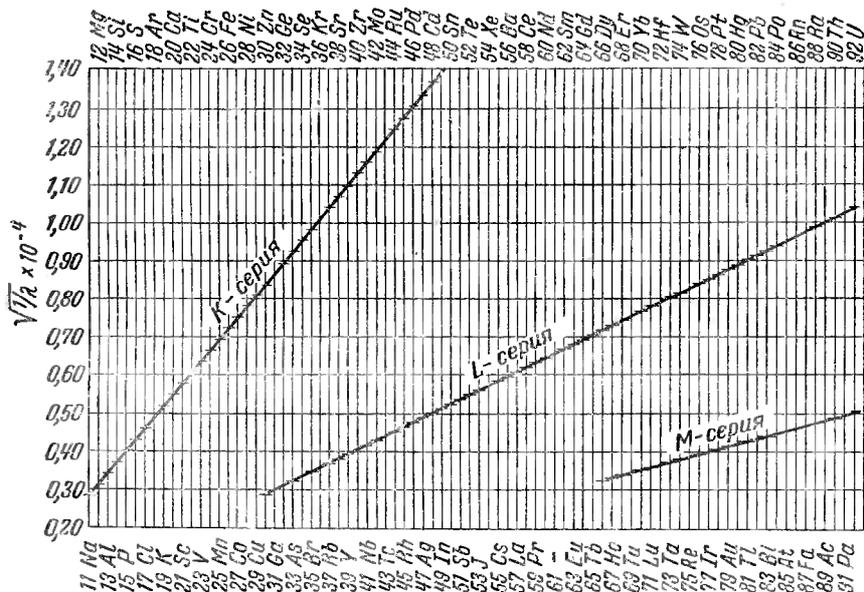


Рис. 6 Диаграмма Мозли

Мозли проанализировал эти зависимости и установил, что длина волны линии рентгеновского спектра подчиняется уравнению:

$$\frac{1}{\lambda_{nm}} = R_H (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (7)$$

где R_H – постоянная Ридберга для атома водорода, n и m – целые числа, определяющие спектральную серию и линию в серии, $\sigma = 1$ для K -серии и $\sigma = 7,5$ для L -серии. Число n определяет спектральную серию: $n = 1$ – K -серия, $n = 2$ – L -серия, $n = 3$ – M -серия и т.д. Номер линии в данной серии определяется $\xi = m - n$.

Закон Мозли (6,7) позволяет по измеренной длине волны точно установить атомный номер данного элемента, и, следовательно, зарядовое число его ядра. Это позволило заполнить оставшиеся к тому времени пустые места в таблице Менделеева и точно расставить уже открытые элементы согласно своему атомному номеру. Закон Мозли также впервые показал, что не атомный вес, но атомный номер, равный заряду ядра, определяет химическую индивидуальность атома.

Как показали дальнейшие исследования, электроны в многоэлектронном атоме располагаются слоями. Самый близкий к ядру слой называется K -слой, второй по счету L -слой и т.д. Число электронов в n -ом слое равно $2n^2$. Если под воздействием внешнего быстрого электрона или рентгеновского фотона вырывается один из двух электронов K -слоя, то на освободившееся место может перейти электрон внешнего слоя (L, M, N, \dots). При этом возникает K -серия. Аналогично возникают и другие серии (рис. 7). Параметр σ соответствует числу электронов, экранирующих ядро. Так на K -оболочке находятся 2 электрона. Если один выбить, то останется один, следовательно $\sigma = 1$.

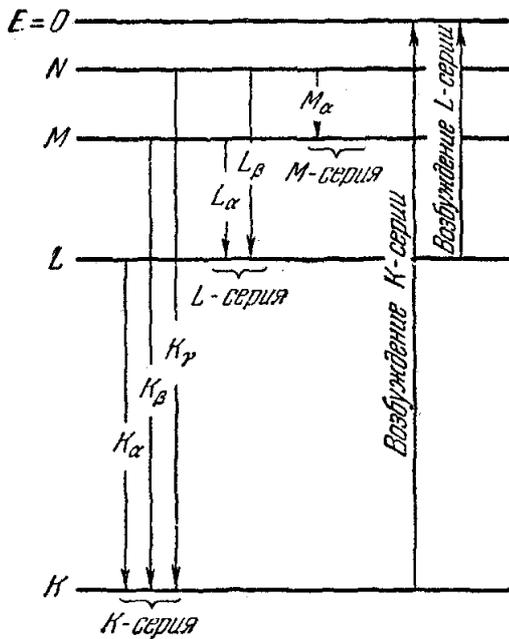


Рис. 7 Схема возникновения рентгеновских спектров

Закон Мозли рассматривают как экспериментальное доказательство слоистой структуры атома. Благодаря слоистой структуре при рентгеновских переходах многоэлектронный атом ведет себя как одноэлектронный.

5 Опыты Франка и Герца

Квантовые постулаты Бора нашли наиболее непосредственное экспериментальное подтверждение в опытах Дж. Франка и Г. Герца. Схема их установки приведена на рис. 8.

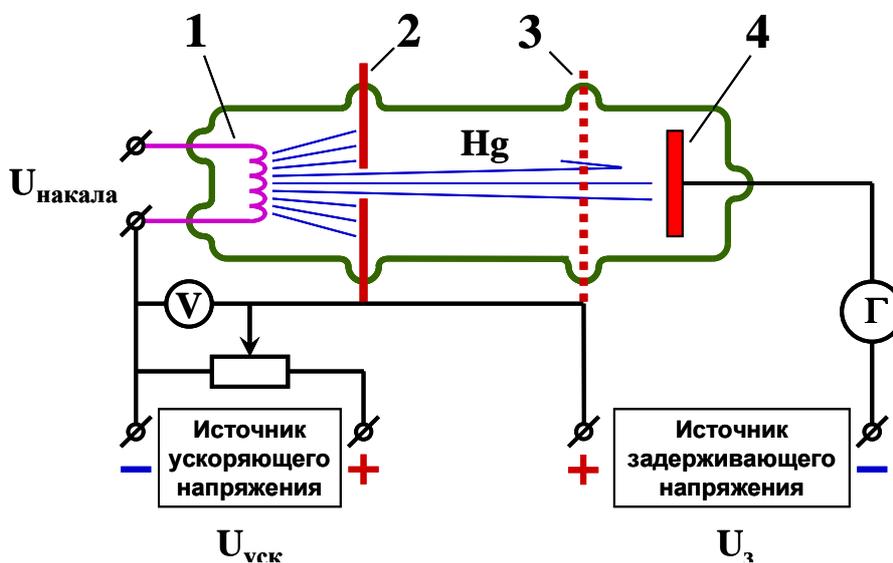


Рис. 8 Схема опытов Франка и Герца:

1 – термокатод, 2 – ускоряющий электрод (анод), 3 – сетка, 4 – коллектор

В трубке, заполненной парами ртути под небольшим давлением (около 1 мм рт. ст.), имелись 4 электрода: термокатод, ускоряющий электрод (анод), сетка и коллектор. Электроны, вылетавшие из термокатода вследствие термоэлектронной эмиссии, разгонялись разностью потенциалов $U_{уск}$ между катодом и анодом. Далее разогнанные электроны проходили через отверстие в аноде и

летели через промежуток между анодом и сеткой. Разность потенциалов между анодом и сеткой равна нулю. В этом промежутке электроны могут изменять свою кинетическую энергию только вследствие столкновений с атомами ртути. Между сеткой и коллектором поддерживалась некоторая малая разность потенциалов $U_3 \cong 0,5$ В, которая задерживала электроны, имеющие энергию менее 0,5 эВ. С помощью гальванометра Г определялась вольт-амперная характеристика (ВАХ) – зависимость силы тока I_a в цепи коллектора от ускоряющего напряжения $U_{\text{уск}}$. Полученные результаты представлены на рис. 9.

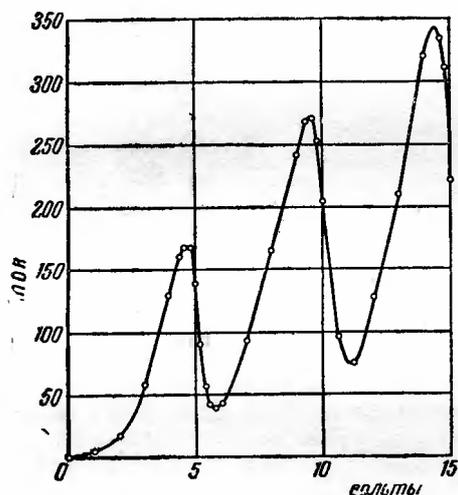


Рис. 9 Вольт-амперная характеристика в опытах Франка и Герца. По абсциссе отложена величина ускоряющего напряжения $U_{\text{уск}}$, по ординате – сила тока I_a в цепи коллектора

Сила тока вначале монотонно возрастает, достигает максимума при $U_{\text{уск}} = 4,1$ В, после чего с дальнейшим увеличением напряжения резко падает, достигает минимума и снова начинает расти. Максимумы силы тока повторяются при $U_{\text{уск}}$ равном 9,0 В, 13,9 В и т.д. Расстояние между двумя соседними максимумами всегда составляло 4,9 В, а первый максимум обнаруживался у 4,1 В. Это легко объясняется тем, что к приложенному внешнему ускоряющему напряжению прибавляется контактная разность потенциалов, которая смещает кривую влево, не изменяя расстояния между максимумами. Контактная разность потенциалов возникает, так как катод и коллектор сделаны из разных металлов.

Такой ход кривой объясняется тем, что вследствие дискретности энергетических уровней атомы могут воспринимать энергию только определенными порциями $\Delta E_1 = E_2 - E_1$, $\Delta E_2 = E_3 - E_2$, и т.д., где E_1, E_2, E_3, \dots – энергии 1-го, 2-го, 3-го и т.д. стационарного состояния. До тех пор, пока энергия электрона меньше ΔE_1 , соударения между электронами и атомом ртути носят упругий характер. Масса электрона много меньше массы атома ртути, следовательно, энергия электрона при упругих столкновениях практически не меняется. Часть электронов попадает на анод и сетку, остальные достигают коллектора и создают ток I_a . Чем больше ускоряющее напряжение, тем больше скорость, с которой электроны достигают сетки. Чем больше скорость, тем больше электронов достигает коллектора в единицу времени, следовательно, тем больше сила тока I_a .

Когда энергия, накапливаемая электроном в промежутке катод-анод, достигает или превосходит ΔE_1 , соударения перестают быть упругими. Электрон при столкновении с атомом может передать ему энергию ΔE_1 и двигаться далее с меньшей скоростью. Если кинетическая энергия такого электрона будет меньше eU_3 , то такой электрон не достигнет коллектора и вернется на сетку. Число электронов, достигающих коллектора уменьшается. Атомы, получившие при столкновении энергию ΔE_1 , переходят в возбужденное состояние, из которого они потом возвращаются в основное, испуская фотон.

При повышении ускоряющего напряжения энергия, накапливаемая электроном в промежутке катод-анод, может достигнуть $2\Delta E_1$, тогда электрон может дважды претерпеть неупругое соударение, теряя при этом энергию $2\Delta E_1$. Сила тока коллектор в этом случае снова начнет уменьшаться. При дальнейшем повышении возможны трех-, четырех-, и т.д. кратные неупругие соударения электронов с атомами, что приводит к возникновению третьего, четвертого и т.д. максимума на кривой ВАХ.

Таким образом, в опытах Франка и Герца непосредственно обнаруживается существование у атомов дискретных энергетических уровней.

6 Недостатки теории Бора

Теория Бора была крупным шагом в развитии теории атома. Она объяснила многие экспериментальные факты, которые приходили в противоречие с классической физикой. Тем не менее, у нее были существенные недостатки:

1) Теория Бора не является последовательно ни классической, ни квантовой теорией. По шутливому выражению У.Г.Брэгга, в этой теории по понедельникам, средам и пятницам надо пользоваться классическими законами, а по вторникам, четвергам и субботам – квантовыми.

2) Теория Бора позволяла вычислить только длины волн спектральных линий водородоподобных атомов. Интенсивности этих линий теория Бора не давала.

3) Окончилась неудачей попытка построения теории нейтрального атома гелия – одного из простейших атомов. Хотя задача трех тел в рамках классической механики не может быть решена точно, но тогда уже были приближенные методы, позволяющие получить результаты с нужной точностью. Тем не менее, построить теорию атома гелия не удалось.

Теория Бора, опирающаяся на классическую механику, явилась переходным этапом к созданию последовательной квантовой теории атомных явлений.