



**Добро пожаловать
в «Физику атома
и атомных явлений!»**

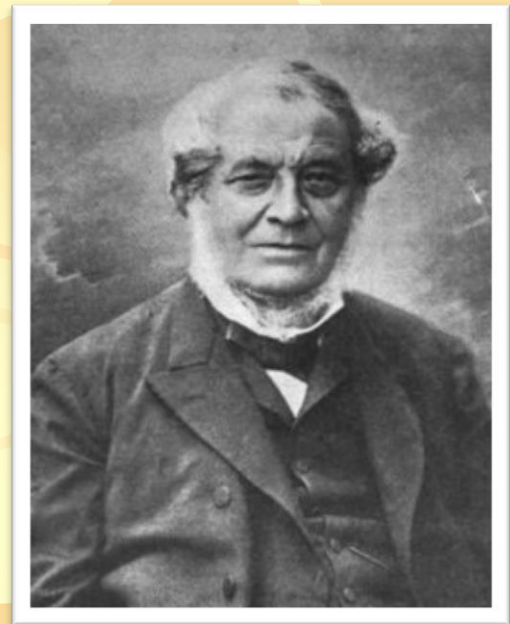
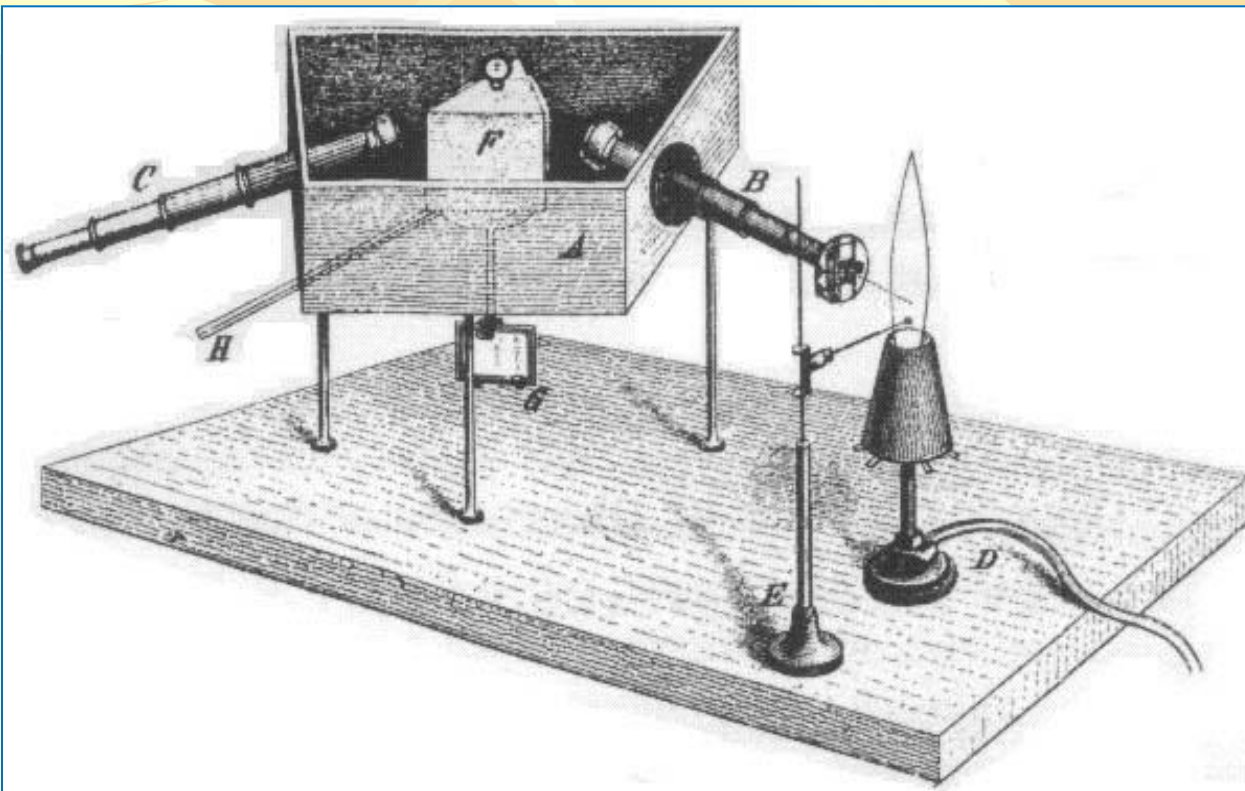
Тема 3 Закономерности в спектрах водородоподобных атомных систем. Теория Бора для атома водорода

1. Общие закономерности в атомарных спектрах
2. Спектр атомарного водорода, комбинационный принцип Ритца
3. Постулаты Бора, теория Бора для водородоподобных систем
4. Правила квантования эллиптических орбит Бора – Зоммерфельда
5. Теория Бора как важный этап развития квантовой теории

Цель: выявление общих закономерностей в оптических спектрах атомов;
определение основных характеристик водородоподобных атомных систем и объяснение структуры их спектров на основе моделей атома Бора и Бора – Зоммерфельда

1. Общие закономерности в атомарных спектрах

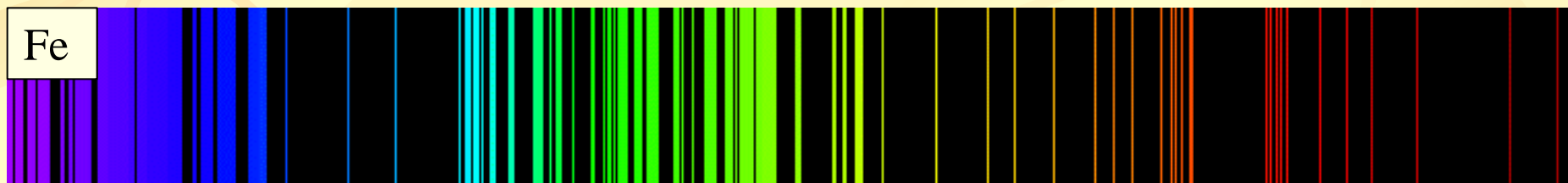
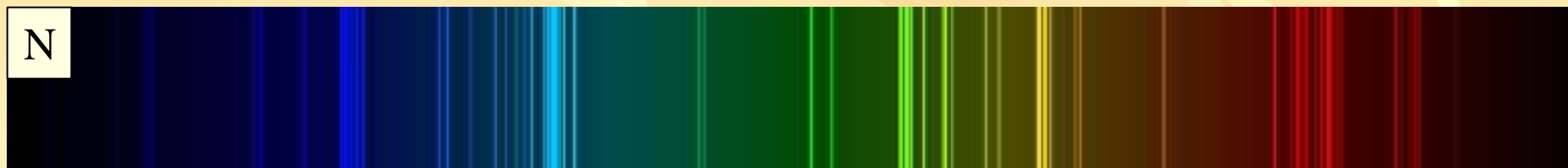
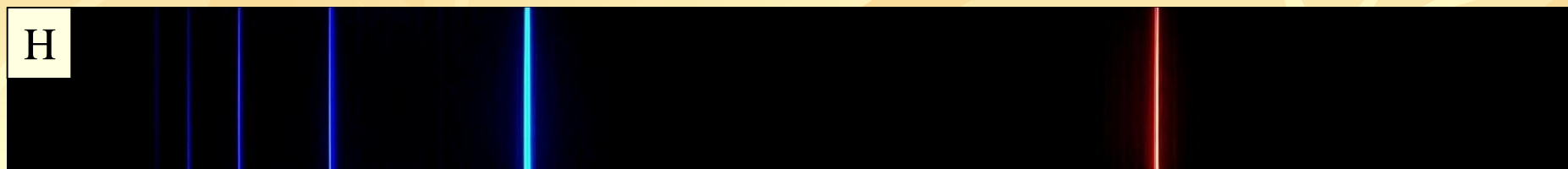
Роберт Бунзен и Густав Кирхгоф первыми обнаружили, что нагретые вещества, состоящие из определённых химических элементов, испускают излучение с **некоторыми характерными для данного элемента длинами волн**



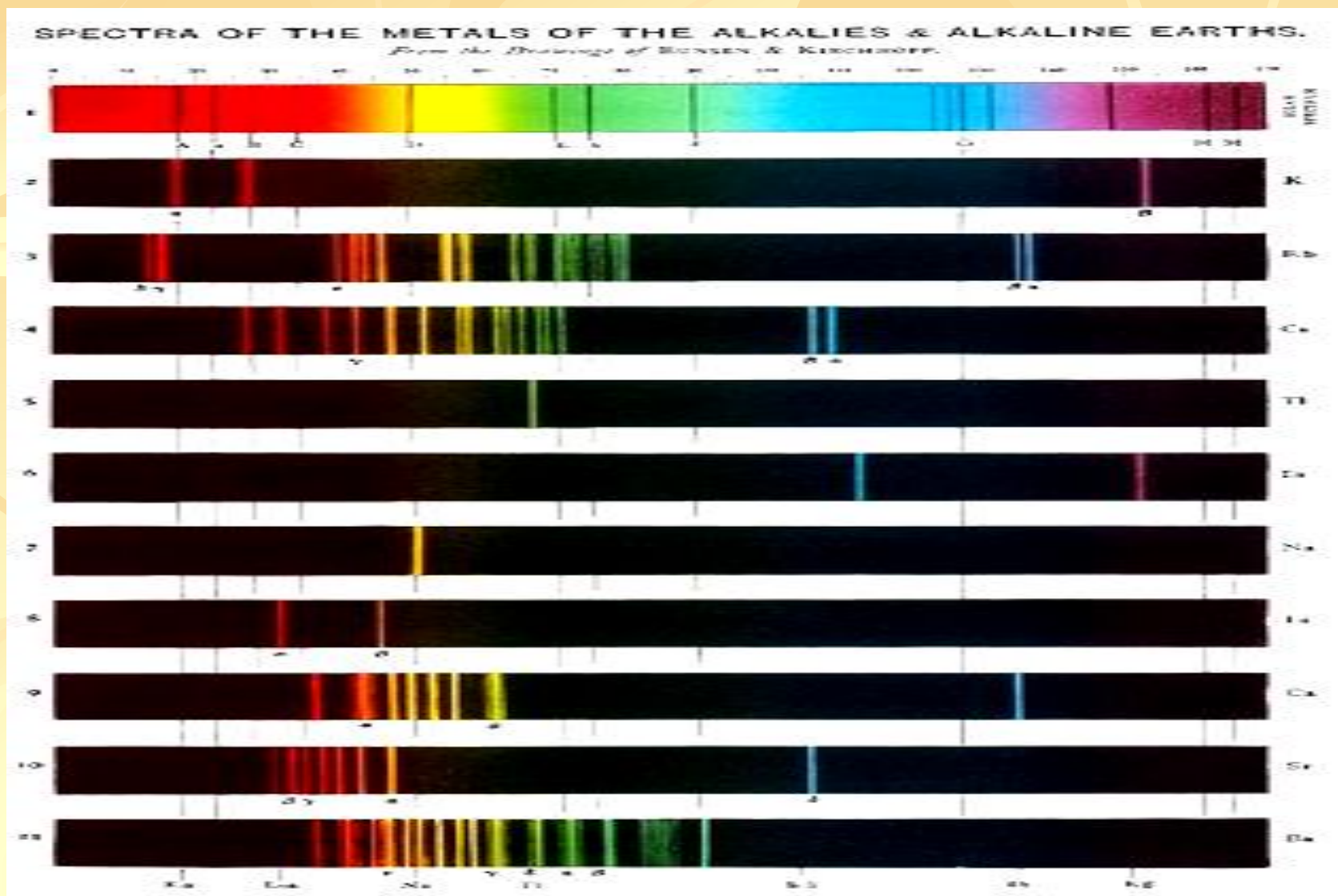
Роберт Бунзен
(Robert Wilhelm
Eberhard Bunsen)
1811–1899

Спектроскоп Кирхгофа и Бунзена (1850-е годы)

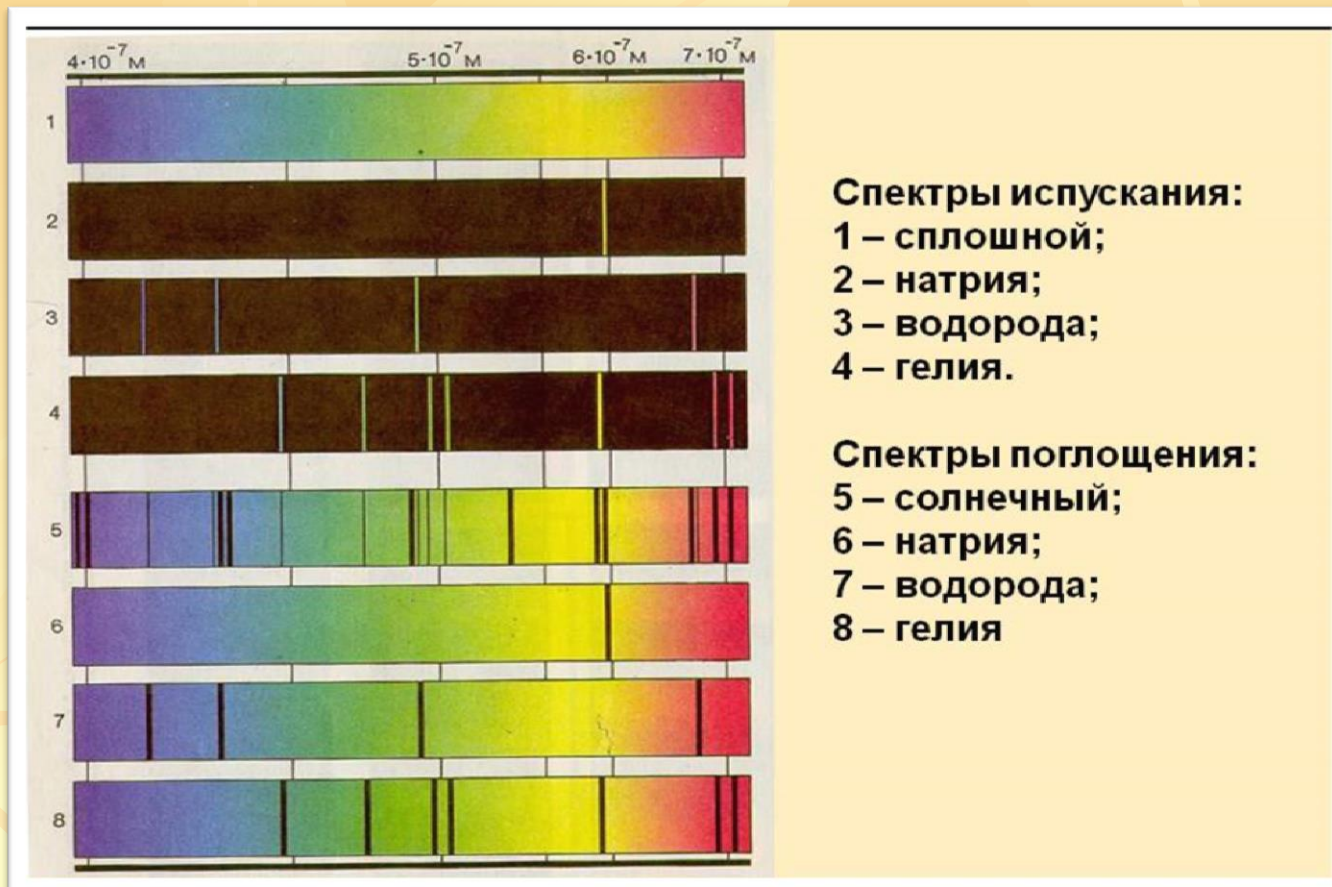
Спектры испускания некоторых атомарных веществ в видимой области: водорода (H), азота (N), железа (Fe)



Спектры испускания щелочных и щелочноземельных металлов (1873)



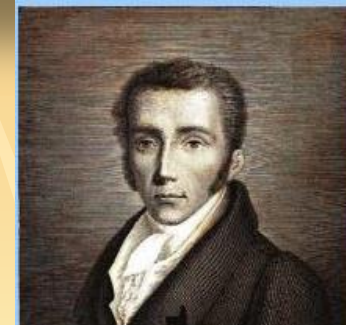
Сравнение оптических спектров испускания и спектров поглощения атомов



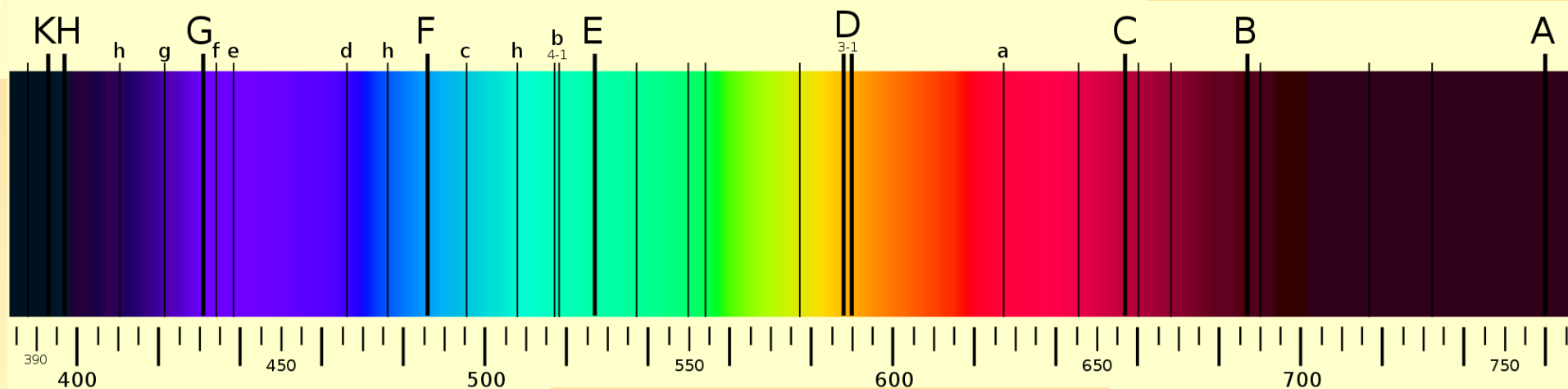
Вывод:

**характерным свойством оптических спектров
испускания и поглощения атома является их
*обратимость***

Фраунгоферовы линии в спектре Солнца

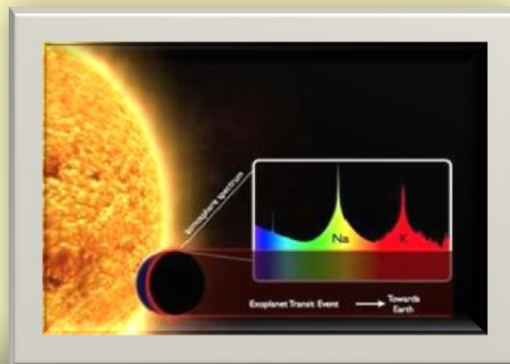


Иозеф Фраунгофер
1787 – 1826

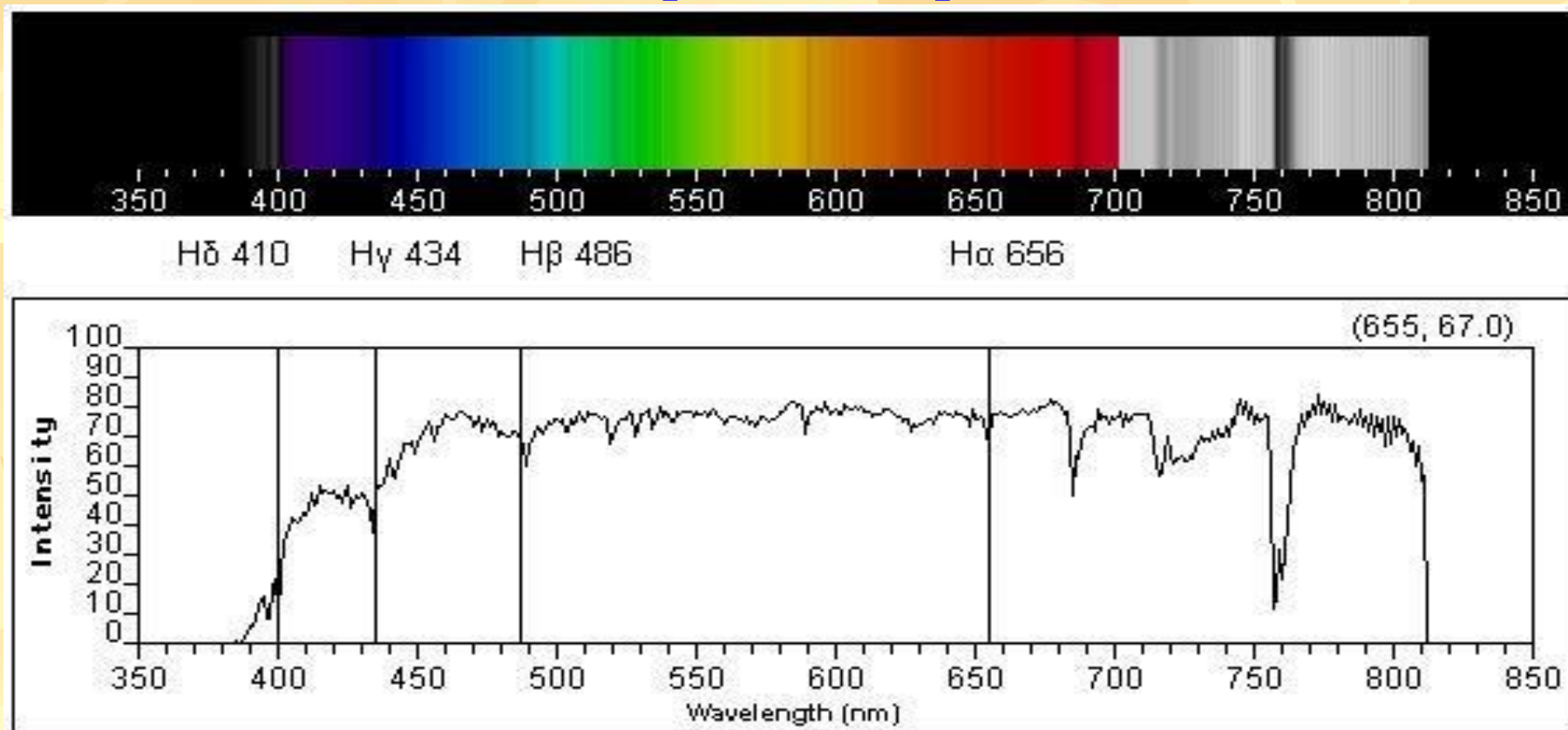


Длина волны в нм

**1814 – обнаружены
темные линии
поглощения в
солнечном спектре**



**Спектр Солнца в видимом диапазоне.
Выделены первые 4 линии серии Бальмера
атомарного водорода**



**Общая закономерность - спектрам атомов характерна
дискретная (линейчатая) структура**

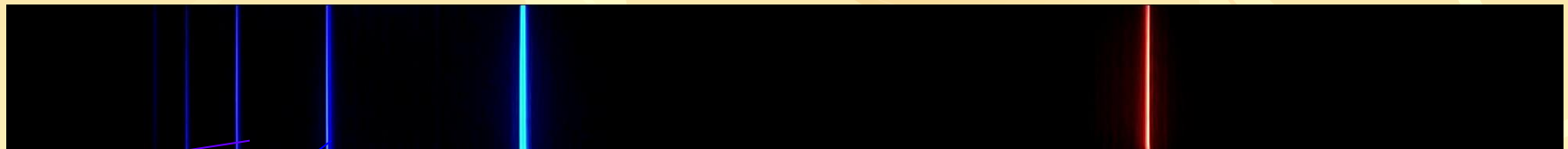
2. Спектр атомарного водорода, комбинационный принцип Ритца



В конце XIX – начале XX веков экспериментально установлено: спектры атомарных газов **линейчатые**

Иоганн Бальмер
(Johann Jakob Balmer)
1825–1898

И. Бальмер (1895) в спектре испускания атомарного водорода в видимой области обнаружил четыре спектральные линии



H δ (410 нм) H γ (434 нм) H β (486 нм)

H α (656 нм)

На этой основе установлена эмпирическая формула для определения волновых чисел (длин волн) группы спектральных линий, названной в честь ученого **серией Бальмера**:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$R \approx 10967876 \text{ м}^{-1}$ -постоянная Ридберга

$n = 3, 4, 5, \dots$

Для любой водородоподобной атомной системы, т.е. системы, состоящей из ядра с зарядом $+Ze$ и одного электрона (He^+ , Li^{2+} и др.) волновые числа можно рассчитать по **обобщённой формуле Бальмера** (Й. Ридберг, 1899):



Йоханнес Ридберг (шв.)
(Johannes Robert Rydberg)
1854–1919

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$k = 1, 2, 3, \dots$$

При $k = \text{const}$ и всех возможных n имеем **спектральную серию**

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

Разность $n - k = N$
– номер линии
в серии

Спектральная серия – совокупность линий, для которой имеются **определённые закономерности изменения частот и интенсивностей**

Спектральные серии атома водорода

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

обобщённая формула Бальмера

Каждому значению k соответствует определённая **спектральная серия**:

$$k = 1 \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

серия Лаймана (амер., 1906) - УФ

$$k = 2 \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

серия Бальмера (швейц., 1895) - видимая

$$k = 3 \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

серия Пашена (нем., 1908) - ИК

$$k = 4 \quad ?$$

серия Брэкетта (амер., 1922) - ИК

$$n \rightarrow \infty$$

$$\tilde{\nu} = RZ^2 \frac{1}{k^2}$$

← граница серии

и другие серии

$$n = k + 1$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{(k+1)^2} \right)$$

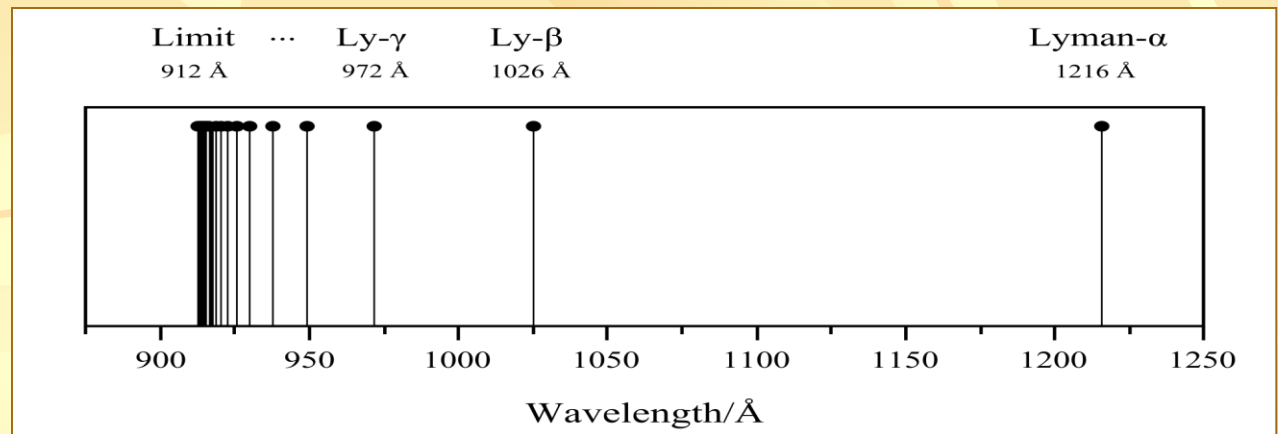
← головная линия серии

Закономерности в спектральной серии



Теодор Лайман
(Theodore Lyman)
1874–1954

- При увеличении квантового числа n спектральный интервал между соседними линиями уменьшается; волновое число при этом стремится к пределу, соответствующему границе серии.
- Интенсивность спектральных линий убывает с увеличением порядкового номера линии в серии.



Серия Лаймана в спектре атомарного водорода

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$n = 2, 3, 4, \dots$$

Комбинационный принцип Ритца (1908):

волновое число каждой спектральной линии
в спектре любого вещества
можно представить как разность
двух спектральных термов

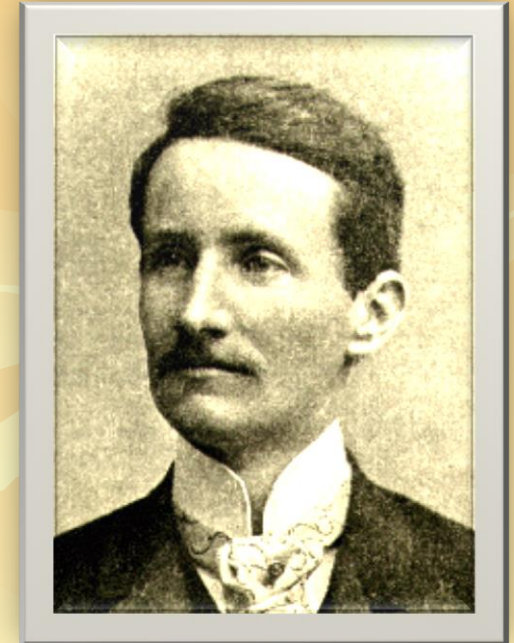
$$\tilde{\nu} = T_k - T_n$$

Для H-подобных
атомных систем:

$$T_k = \frac{RZ^2}{k^2}$$

$$T_n = \frac{RZ^2}{n^2}$$

Термы – величины,
характерные для данного вещества



Вальтер Ритц, швейц.
(Walther Ritz)
1878–1909

Следствие: комбинация (сумма или разность) волновых чисел
двух спектральных линий атома есть волновое число спектральной
линии, которая может наблюдаться в спектре того же атома

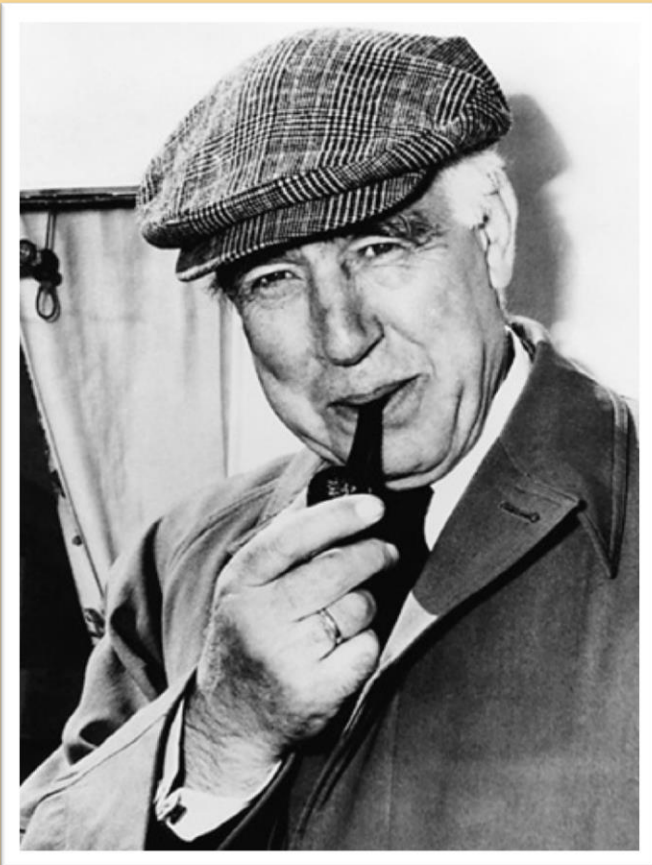
Пример:

$$\tilde{\nu}_{nk} = T_n - T_k$$

$$\tilde{\nu}_{nm} = T_n - T_m$$

$$\tilde{\nu}_{nk} - \tilde{\nu}_{nm} = T_n - T_k - (T_n - T_m) = T_m - T_k = \tilde{\nu}_{mk}$$

3. Постулаты Бора, теория Бора для водородоподобных систем



Нильс Бор
(Niels Bohr) 1885–1962

**В 1913 году в «трилогии»
«On the Constitution of Atoms and
Molecules» предложил
теорию строения атома
(«старая квантовая теория»)**

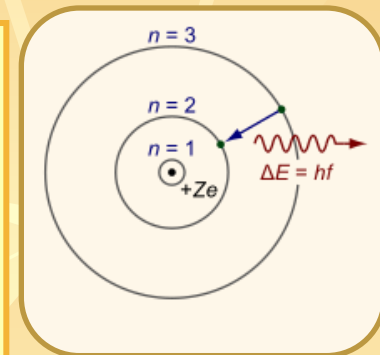
**Сформулировал
«квантовые постулаты»**

**Нобелевская премия
по физике 1922 года
«За заслуги в исследовании
строения атомов
и испускаемого ими излучения»**

Постулаты Бора (Н. Бор, 1913):

1. Атомы могут длительное время, не испуская и не поглощая энергии, находиться в определенных *стационарных состояниях*, соответствующие которым значения энергии составляют дискретный ряд:

$$E_1, E_2, E_3, \dots$$



2. Испускание или поглощение атомом электромагнитного излучения происходит при переходе атома из одного стационарного состояния с энергией E_n в другое – с энергией E_k .
Частота этого излучения равна

$$\nu = \frac{|E_n - E_k|}{h}$$

Правило частот Бора

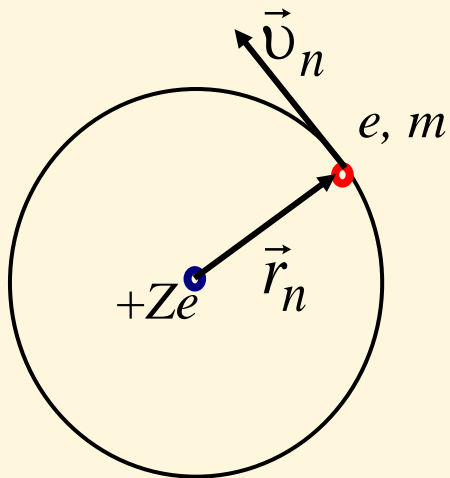
h – постоянная Планка

Теория Бора для H-подобной атомной системы

Цель: теоретически получить обобщенную формулу Бальмера и произвести её анализ

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Исходная модель:



Логическая схема решения задачи

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{|E_n - E_k|}{hc}$$

$$E_n - ? \quad E_k - ?$$

$$\gamma = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

Полная энергия электрона на n -ой орбите

$$E_n = T_n + U_n$$

$$T_n = \frac{mv_n^2}{2}$$

$$U_n = -\gamma \frac{Ze^2}{r_n}$$

$$v_n = ?$$

$$r_n = ?$$

**Исходные
положения:**

Второй закон Ньютона

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma \frac{Ze^2}{r_n^2} = \frac{m v_n^2}{r_n} \end{array} \right.$$

$$m v_n r_n = n \hbar$$

условие квантования круговых орбит

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$v_n = \frac{\gamma Ze^2}{n \hbar}$$

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{\gamma m Z e^2}$$

$$T_n = \frac{m v_n^2}{2} = \gamma^2 \frac{m Z^2 e^4}{2 \hbar^2 n^2}$$

$$U_n = -\gamma \frac{Ze^2}{r_n} = -\gamma^2 \frac{m Z^2 e^4}{\hbar^2 n^2}$$

Правило квантования
полной энергии электрона
на n -ой орбите

$$E_n = T_n + U_n = -\gamma^2 \frac{m Z^2 e^4}{2 \hbar^2 n^2}$$

Таким образом, спектр возможных значений кинетической, потенциальной и полной энергии электрона в водородоподобной системе дискретен

Формула Бальмера – Ридберга; анализ результатов

$$E_n = -\gamma^2 \frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{|E_n - E_k|}{hc}$$

Постоянная
Ридберга

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_n - E_k}{2\pi c\hbar} = Z^2 \gamma^2 \frac{me^4}{4\pi c\hbar^3} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

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

Какова причина отличия?

$$R_\infty = \gamma^2 \frac{me^4}{4\pi c\hbar^3} = 10973731 \text{ м}^{-1}$$

$$R_{\text{эксп}} \approx 10967876 \text{ м}^{-1}$$

Ядро атома в теоретической модели считалось **неподвижным**, $M = \infty$

С учётом движения ядра

$$m \rightarrow \mu = \frac{mM}{m+M}$$

$$R = \gamma^2 \frac{\mu e^2}{4\pi c\hbar^3} = \frac{R_\infty}{1+m/M}$$

Различие частот в спектрах **изотопов** одного и того же элемента – **изотопический сдвиг**

Схема энергетических уровней (без соблюдения масштаба) и спектр H-подобных систем

$$E_n = -\gamma^2 \frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{RchZ^2}{n^2}$$

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

Головная линия

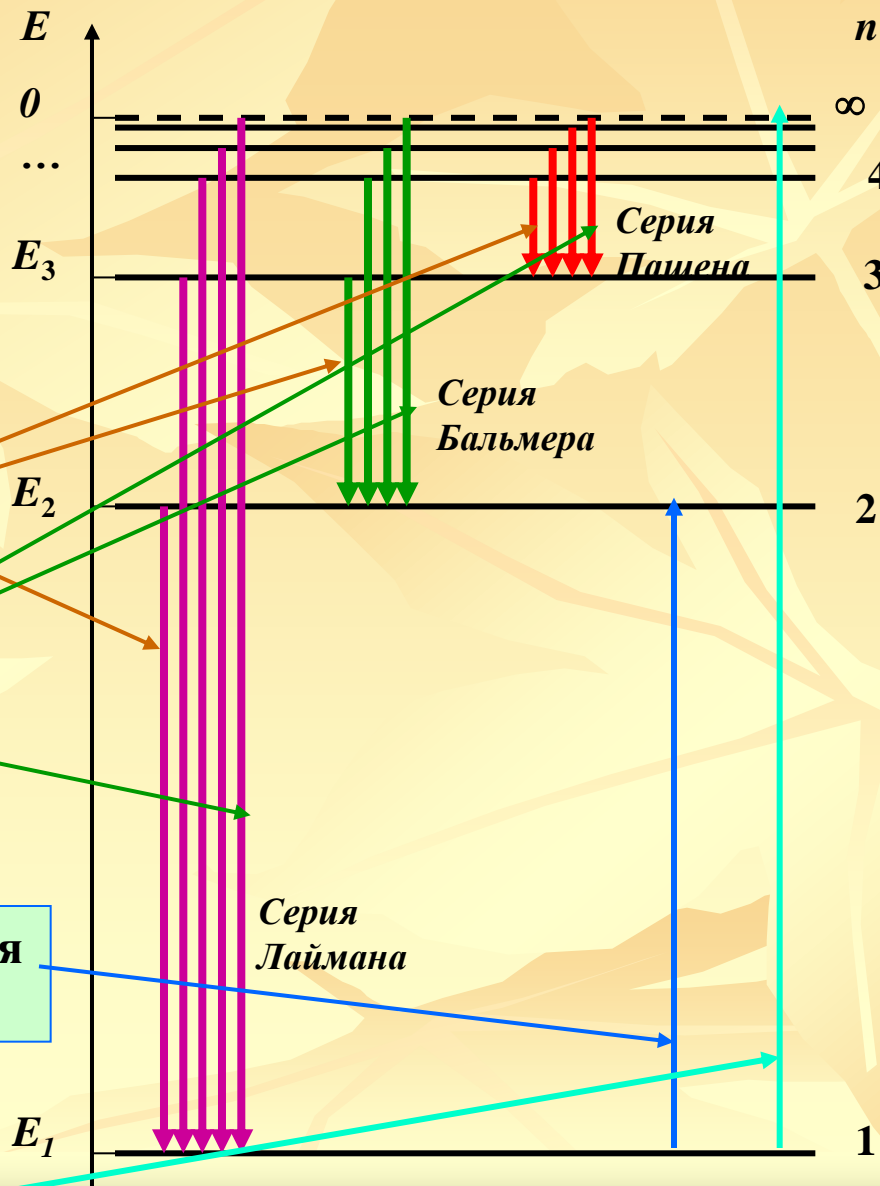
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{(k+1)^2} \right)$$

Граница серии

$$\tilde{\nu} = RZ^2 \frac{1}{k^2}$$

Первый потенциал возбуждения
 $\varphi_1 = (E_2 - E_1)/e$

Энергия ионизации $E_i = -E_1$
 Потенциал ионизации $\varphi_i = E_i/e$



4. Правила квантования эллиптических орбит Бора – Зоммерфельда

Условия квантования Бора-Зоммерфельда:

$$\oint P_r dr = n_r h$$

$$\oint P_\varphi d\varphi = n_\varphi h$$

n_r - радиальное квантовое число; n_φ - азимутальное квантовое число

$$P_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}$$

$$P_\varphi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} = mr^2\dot{\varphi}$$

$$T = \frac{m}{2}(r^2 + r^2\dot{\varphi}^2)$$

Характеристики состояния

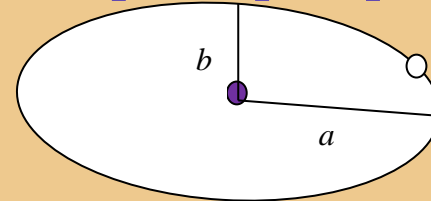
$$|\vec{l}| = n_\varphi \hbar \quad n_\varphi = 1, 2, 3, \dots, n$$

$$E_n = -\gamma^2 \frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2 n^2}$$

Главное
квантовое число

$$n = n_\varphi + n_r$$

Параметры орбиты



$$b = \frac{a_0}{Z} n n_\varphi$$

$$a = \frac{\hbar^2}{\gamma m Z e^2} n^2 = \frac{a_0}{Z} n^2$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\gamma m e^2}$$

- первый боровский
радиус

Вырождение уровня энергии

Наличие нескольких отличающихся друг от друга физических состояний системы с одной и той же энергией называют *вырождением*.

Число таких состояний называют *кратностью вырождения уровня энергии*

$$E_1 = -RchZ^2$$

$$n = 1, \quad a = \frac{a_0}{Z} \quad n_\phi = 1, \quad b = \frac{a_0}{Z} = a$$

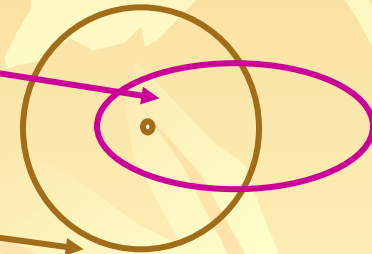


$$E_2 = -RchZ^2 \frac{1}{4}$$

$$n_\phi = 1, \quad b = 2 \frac{a_0}{Z}$$

$$n = 2, \quad a = 4 \frac{a_0}{Z}$$

$$n_\phi = 2, \quad b = 4 \frac{a_0}{Z}$$



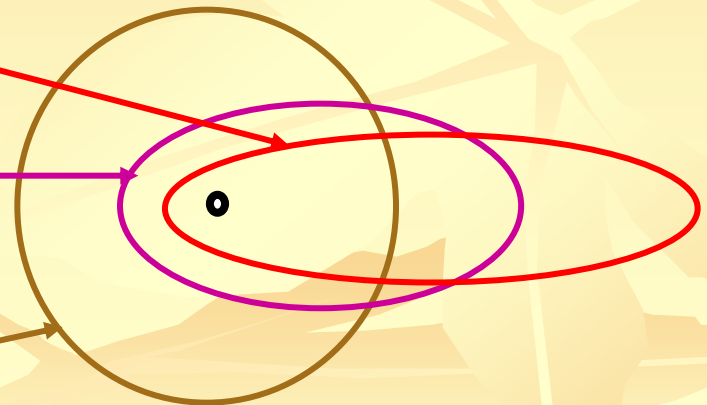
$$E_3 = -RchZ^2 \frac{1}{9}$$

$$n_\phi = 1, \quad b = 3 \frac{a_0}{Z} =$$

$$n = 3, \quad a = 9 \frac{a_0}{Z}$$

$$n_\phi = 2, \quad b = 6 \frac{a_0}{Z}$$

$$n_\phi = 3, \quad b = 9 \frac{a_0}{Z}$$



n –му энергетическому уровню соответствует n различных орбит электрона

5. Теория Бора как важный этап развития квантовой теории

Достоинства

Огромная значимость в развитии теории о строении атома:

- показана неприменимость классической физики к внутриатомным явлениям;
- показано приоритетное значение квантовых законов при описании микроскопических систем;
- послужила стимулом к большому числу экспериментальных работ

Огромно её эвристическое значение: даже в тех случаях, когда с её использованием было невозможно количественное описание, из неё следовали руководящие идеи для отчётливой классификации и качественной интерпретации результатов наблюдений

Недостатки

- Внутренняя логическая противоречивость
- Невозможность определить (кроме частоты) другие характеристики излучения: интенсивность, поляризацию и др.;
- Невозможность описать спектральные закономерности для более сложных атомов (в сравнении с H-подобными)

Теория Бора—важный этап развития квантовой теории

Нельзя недооценивать значимость теории Бора как промежуточного этапа на пути к более совершенной и последовательной теории, какой является квантовая механика

- С созданием этой теории была подготовлена почва для осознания того, что для объяснения явлений микромира недостаточно классических понятий и классических законов; в области микромира нужны принципиально новые (квантовые) понятия и законы.
- Теория Бора стала важным этапом в понимании внутриатомных явлений.
- На её основе был классифицирован эмпирически полученный материал атомной и молекулярной спектроскопии. Свойства сложных атомов и молекул были объяснены в результате алгоритмически связанного с теорией Бора анализа квантовомеханических моделей, уравнений и их решений

Тема 3 Вопросы для самоподготовки

1. Какова общая характеристика атомарных спектров?
2. Запишите обобщённую формулу Бальмера.
3. Дайте определение спектральной серии.
4. Какие серии выделены в спектрах водородоподобных атомных систем? Каково их происхождение?
4. Запишите формулы для вычисления волновых чисел серии Пашена, её головной линии и границы.
5. В чём состоит сущность комбинационного принципа Ритца? Каковы его следствия? Иллюстрируйте ответ примерами.
6. Сформулируйте постулаты Бора.
7. К какой цели была стремился Бор при разработке теории для H-подобных атомных систем?
8. Какие уравнения и допущения были положены в основу теории Бора для H-подобных?
9. Воспроизведите вывод правила квантования энергии H-подобных систем.
10. Какое явление называют изотопическим сдвигом, чем оно обусловлено?
11. Изобразите схему энергетических уровней для H-подобной атомной системы.
12. В чем сходство и различие результатов, полученных при описании атома водорода на основе модели Бора и модели Бора-Зоммерфельда?
13. Какие состояния атома называют вырожденными?
14. Перечислите достоинства и недостатки теории Бора.

**Давно называют свет
бурным океаном, но счастлив,
кто плывёт с компасом**

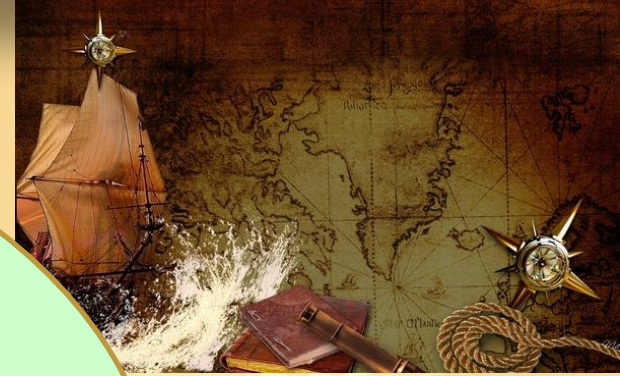
Н.М. Карамзин

Совет – больше, чем услуга

Александр Дюма (отец)

**Что посеешь в юности,
то пожнёшь в зрелости**

Генрик Ибсен



**Богатой вам жатвы
на ниве знаний!**



Недостатки

- В рамках теории Бора возможно описание только одноэлектронных атомных систем.
- Закономерности в спектрах более сложных атомов на основе теории Бора объяснить не удалось.
- Необъяснимы в ее границах образование молекул и закономерности в их спектрах.
- Остались нерешенными вопросы о поляризации излучения атомов и интенсивности спектральных линий.
- Самым главным недостатком теории Бора явилась ее внутренняя противоречивость.
- В теории Бора постулировалось существование квантованных стационарных состояний электрона, что было непонятным с позиций классической механики; и вместе с тем для описания движения электронов в стационарных состояниях применялись именно законы классической механики, хотя классическая электродинамика считалась неприменимой.