

## СПЕКТР АТОМА ВОДОРОДА

### Введение

Спектр атома водорода всегда привлекал внимание исследователей своей относительной простотой. Наиболее удивительным обстоятельством были **целые числа** в эмпирической формуле Бальмера для волновых чисел  $\nu_{nn'}$  в спектральных сериях атома водорода

$$\nu_{nn'} = \frac{1}{\lambda_{nn'}} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (1)$$

где  $R$  - постоянная Ридберга,  $n$  и  $n'$  целые числа;  $n' = n + i$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$  номер линии в серии начиная с *головной линии*, имеющей наибольшую (в серии) длину волны. После открытия электрона и ядра атома задача об атоме водорода стала принципиальной задачей физики атома, ибо **атом водорода является единственным в природе атомом о котором можно сказать точно: в этом атоме один электрон движется в кулоновском поле одного положительного ядра, зависимость потенциала от расстояния  $r$  до ядра точно известна  $e/r$** . Именно в силу этого обстоятельства спектр излучения атома водорода стал эффективным полигоном для испытания различных физических моделей и теорий, начиная с атома Бора и первых попыток квантовой механики и кончая современной квантовой электродинамикой.

Бор в своей полуклассической теории объяснил формулу Бальмера ценой введения правила квантования момента импульса атома, постулатов о стационарных состояниях атома и частоте излучения при переходах между ними.

Учет движения ядра в атоме позволил с большой точностью вычислить постоянную Ридберга в формуле Бальмера и показал, что различные изотопы должны иметь спектральные линии отличающиеся по длине волны - **изотопический сдвиг**.

Развитие экспериментальной техники позволило обнаружить **тонкую структуру** спектральных линий атома водорода. Она была объяснена учетом релятивистской зависимости массы электрона от его скорости и введением принципиально новой характеристики электрона - собственного **момента импульса** (спина) и собственного (спинового) **магнитного момента**. Теория тонкой структуры вводит в задачу новый вид взаимодействия - **спин-орбитальное взаимодействие** и приводит к одинаковой энергии электрона в состояниях с одинаковыми главным квантовым числом  $n$  и квантовым числом полного момента импульса  $j$ .

Однако, Лэмб и Ризерфорд показали, что уровень  $2s_{1/2}$  смещен вверх (имеет более высокую энергию) относительно уровня  $2p_{1/2}$ . Этот «**лэмбовский сдвиг**» обусловлен взаимодействием электрона с вакуумом. Вакуум, согласно современным представлениям, соответствует такому квантовому состоянию материи, в котором отсутствуют реальные частицы и электромагнитные кванты. Это состояние описывается таким образом, что пространство оказывается заполненным виртуальными (еще не рожденными) частицами и «нулевыми колебаниями» электромагнитного поля. Взаимодействием с ними и обусловлен лэмбовский сдвиг.

**Сверхтонкая структура спектральных линий** обусловлена взаимодействием полного (суммы спинового и орбитального) магнитного момента электрона с магнитным моментом ядра.

Наконец, **конечный размер протона** и связанное с ним отклонение от закона Кулона, приводит к еще более мелкомасштабному сдвигу уровней энергии атома. Перечисленные взаимодействия приводят к расщеплению спектральных линий следующих порядков величин (в порядке перечисления):

$$\lambda : \lambda_{из.сдв.} : \Delta\lambda_{тонк.стр.} : \Delta\lambda_{лэмб.} : \Delta\lambda_{сверх.тонк.} : \Delta\lambda_{кон.разм.} \approx$$

$$\approx 1 : \frac{m}{M} : \alpha^2 : \alpha^3 : \alpha^2 \frac{m}{M} : \alpha^2 \left( \frac{m}{M} \right)^2 ,$$

здесь  $m$  - масса электрона,  $M$  - масса протона,  $\alpha = e^2 / \hbar c = 1 / 137$  - постоянная тонкой структуры, определяющая иерархию взаимодействий и расщеплений в атоме.

В лабораторных работах № 5 и № 9 исследуются :

№ 5 - одна из спектральных серий атома водорода - серия Бальмера и тонкая структура ее головной линии  $H_\alpha$ .

№ 9 - изотопический сдвиг на линиях  $H_\alpha$  и  $H_\beta$ .

### Спектральные серии.

Спектральная серия возникает при разрешенных излучательных квантовых переходах с различных возбужденных уровней энергии  $n'$  на один и тот же конечный уровень  $n$  ( $n < n'$ ) и сходится к границе серии при  $n' \rightarrow \infty$ . Теория Бора (см. [1], §107) дает следующее выражение для частоты спектральной линии атома водорода:

$$\hbar\omega_{n' \rightarrow n} = E_{n'} - E_n = \frac{m e^4}{2 \hbar^2} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (2)$$

где  $\hbar$  - постоянная Планка,  $\omega_{n' \rightarrow n}$  - циклическая частота излучения;  $E_{n'}$ ,  $E_n$  - верхний и нижний уровни энергии;  $m$ ,  $e$  - масса и заряд электрона. Для каждой спектральной серии число  $n$ , определяющее нижний уровень серии, постоянно, а число  $n'$ , определяющее верхний уровень, равно  $n' = n + i$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$ -

номер линии в серии. Переходам на различные нижние уровни соответствуют различные спектральные серии:

- $n = 1$  - серия Лаймана;
- $n = 2$  - серия Бальмера;
- $n = 3$  - серия Пашена;
- $n = 4$  - серия Брэкетта;
- $n = 5$  - серия Пфунда;
- $n = 6$  - серия Хэмфри;
- $n = 7$  - серия Хансена-Стронга;

Величина

$$R_y = \frac{m e^4}{2 \hbar^2}, \quad (3)$$

имеющая размерность энергии, носит название «ридберг» (в честь шведского спектроскописта Ридберга) и равна  $R_y = 13,6$  эВ; это энергия перехода с самого нижнего уровня  $n = 1$  на уровни  $n \rightarrow \infty$  - энергия связи электрона в атоме водорода. Спектроскопическая постоянная Ридберга  $R$  связана с энергией  $R_y$  следующим образом

$$R_y = 2 \pi \hbar c R.$$

Эмпирическое значение постоянной Ридберга для атома водорода есть  $R = 109677 \text{ см}^{-1}$ .

Как видно из (2) все спектральные серии атома водорода имеют одинаковую структуру - головная линия в серии ( $i = 1$ ) имеет наибольшую (в этой серии) длину волны

$$\frac{1}{\lambda_{\Gamma}} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right);$$

линии сходятся к конечному пределу при  $i \rightarrow \infty$ :  $\frac{1}{\lambda_{\infty}} = \frac{R}{n^2}$ .

Вид спектральной серии изображен на Рис. 1.

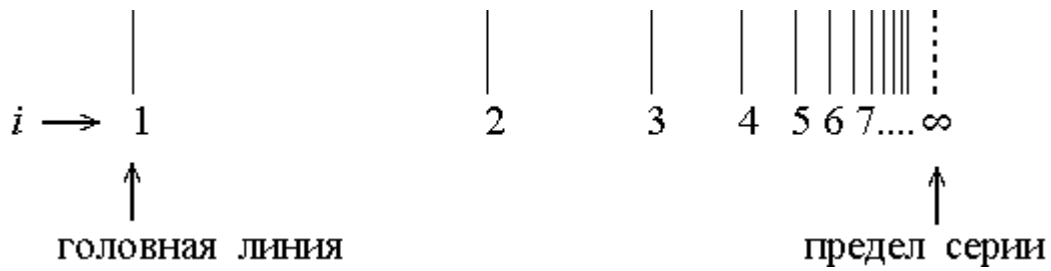


Рис.1. Вид спектральной серии атома водорода.

Важной задачей эксперимента является установление номера нижнего уровня серии -  $n$ . Методика эмпирического определения номера нижнего уровня следующая. Записав формулу Бальмера (2) в виде

$$\frac{1}{\lambda_{ni}} = R D_i(n); \quad D_i(n) = \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+i)^2} \right), \quad (4)$$

получим выражение для отношения двух длин волн, не содержащее постоянной Ридберга:

$$\frac{\lambda_{ni'}}{\lambda_{ni}} - \frac{D_i(n)}{D_{i'}(n)} = F_{ii'}(n) = 0 \quad . \quad (5)$$

Рассматривая левую часть соотношения (5) как функцию непрерывной переменной  $n$ , приходим к выводу - номер нижнего уровня  $n$  есть корень уравнения  $F_{ii'}(n) = 0$  для любой пары спектральных линий  $i, i'$  одной серии. Уравнения (5) могут быть решены численно, графически и т.д. После определения номера нижнего уровня постоянная Ридберга вычисляется по формуле (4):

$$R = \frac{1}{\lambda_{ni} D_i(n)} \quad ; \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

## 2. Тонкая структура энергетических уровней атома водорода.

Тонкую структуру энергетических уровней атома водорода порождают два физических (релятивистских) фактора.

1. Релятивистский эффект зависимости массы электрона от скорости его движения вокруг атомного ядра.

2. Взаимодействие собственного магнитного момента электрона с магнитным полем, индуцируемым в системе координат электрона при его движении в электростатическом поле ядра.

Последний фактор, связанный со спином электрона и его орбитальным движением также обладает релятивистской природой.

При расчете энергетического спектра атома с помощью уравнения Шредингера эти факторы нельзя учесть, поскольку оно не удовлетворяет требованиям теории относительности. Поэтому при помощи уравнения Шредингера нельзя описать тонкую структуру энергетического спектра атома. Энергетический спектр атома и его тонкую структуру можно рассчитать с помощью уравнения Дирака - квантовомеханического уравнения, учитывающего требования специальной теории относительности. Можно поступить иначе и воспользоваться менее строгим, но физически более наглядным способом - рассмотрением энергетических поправок к уровням энергии атома водорода, обусловленных каждым из указанных выше факторов. В наших условиях предпочтительнее второй путь.

Влияние релятивистского эффекта на энергетические состояния атома было впервые рассмотрено Зоммерфельдом (1916 г.). Полная энергия  $E$  электрона в атоме равна сумме кинетической и потенциальной энергий :

$$E = U(r) + W; \quad (6)$$

кинетическая энергия  $W$  равна ( $p$  - импульс электрона):

$$W = m_0 c^2 \sqrt{1 + \left(\frac{p}{m_0 c}\right)^2} - m_0 c^2 . \quad (7)$$

При  $v \ll c$  (или  $p \ll m_0 c$ ) соотношение (7) можно представить в виде

$$W = W_0 - \frac{1}{2} \frac{W_0^2}{m_0 c^2}, \quad (8)$$

здесь  $W_0 = p^2 / 2m_0$  - **нерелятивистская** кинетическая энергия электрона; в этом приближении полная энергия электрона в атоме может быть записана в виде;

$$E = E_0 - \frac{1}{2} \frac{W_0^2}{m_0 c^2}, \quad (9)$$

где  $E_0 = U(r) + W_0$  - энергия электрона в атоме без учета релятивистского эффекта. Обратим внимание на знак второго члена в соотношениях (8) и (9) **он всегда отрицательный!**

Релятивистскую энергетическую поправку к энергии в выражении (9)

$$- \frac{W_0^2}{2m_0 c^2}, \quad (10)$$

используя равенство  $E_0 = U(r) + W_0$ , запишем в виде

$$\delta U(r) = - \frac{(E_0 - U(r))^2}{2m_0 c^2}. \quad (11)$$

Эту поправку можно трактовать как добавочное взаимодействие релятивистской природы, описываемое потенциалом (11). Еще раз обратим внимание на знак (**притяжение!**) и отметим наличие в

(11) членов, спадающих с расстоянием быстрее, нежели кулоновский потенциал:  $U^2 \cong 1/r^2$ .

Для получения окончательного результата необходимо учесть, что  $U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$  (в атоме или ионе с одним электроном), где  $Z$  - заряд ядра, и что при движении электрона изменяется  $r$  - расстояние его от ядра; иначе говоря, в окончательный результат должны входить **усредненные** величины  $\langle 1/r \rangle$  и  $\langle 1/r^2 \rangle$ . Учтя это, получим выражение для сдвига уровня энергии:

$$\begin{aligned} \Delta E_p &= \langle \delta U(r) \rangle = \\ &= -\frac{1}{2m_0 c^2} \left\{ E_0^2 - 2E_0 Z e^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + Z^2 e^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \right\} \quad (12) \end{aligned}$$

где скобки  $\langle \frac{1}{r^k} \rangle$  означают усреднение величины  $\frac{1}{r^k}$  по

возможным значениям  $r$ . По определению среднее значение любой функции есть

$$\langle f(r) \rangle = \int f(r) \varphi(r) dr \quad (13)$$

где  $\varphi(r)$  - плотность вероятности обнаружить электрон в интервале  $dr$  вблизи  $r$ .

Согласно квантовой механике плотность вероятности найти электрон в точке  $r$  есть  $|\Psi(r)|^2$ , где  $\Psi(r)$  - волновая функция электрона в атоме; так что, согласно (13), получим

$$\left\langle \frac{1}{r^k} \right\rangle = \int |\Psi(r)|^2 \frac{1}{r^k} d\tau, \quad (14)$$

здесь  $d\tau$  - элемент объема.

Нерелятивистская волновая функция электрона в атоме водорода  $\Psi(r)$  может быть найдена **точно**; интегралы (14) вычисляются аналитически, они равны:



$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle &= \frac{Z}{n^2 a_0} \quad ; \\
\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle &= \frac{Z^2}{n^3 a_0^2 \left( l + \frac{1}{2} \right)} \quad ; \\
\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle &= \frac{Z^3}{n^3 a_0^3 l \left( l + \frac{1}{2} \right) (l + 1)} \quad .
\end{aligned} \tag{15}$$

здесь  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}$  - радиус первой боровской орбиты;  $n$  и  $l$

главное и орбитальное квантовые числа, соответственно.

Величины  $\langle 1/r^k \rangle$  не зависят от спинового и внутреннего квантовых чисел. Это обусловлено тем обстоятельством, что средние значения величин  $1/r^k$  зависят от размеров и формы электронной “орбиты”, определяемых квантовыми числами  $n$  и  $l$ , и не зависят от направления спина и полного момента количества движения электрона.

Подставляя  $\langle \frac{1}{r} \rangle$ ,  $\langle \frac{1}{r^2} \rangle$  в (12) получим

окончательное выражение для релятивистской поправки к энергетическому уровню - формулу Зоммерфельда

$$\Delta E_p = E_0 \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left( \frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right), \tag{16}$$

здесь  $\alpha = e^2 / \hbar c = 1/137$  - постоянная тонкой структуры ,

$$E_0 = -Z^2 \frac{m e^4}{2 \hbar^2 n^2} = -Z^2 Ry / n^2$$

энергия атома водорода без учета релятивистских эффектов. Из (16) видно, что постоянная тонкой структуры определяет масштаб

релятивистской энергетической поправки, сдвигающей уровни атома вниз на величину  $\Delta E \cong \alpha^2 E \cong 10^{-3} \text{ эВ}$ .

Учет спин-орбитального взаимодействия приведет к качественно иному результату - расщеплению уровней. Механизм спин-орбитального взаимодействия обусловлен наличием у электрона магнитного спинового момента связанного с механическим спиновым моментом импульса; **этот собственный момент импульса не зависит от состояния движения ( перемещения) электрона и является присущим электрону «свойством» , таким, как его масса и заряд .Собственный ( спиновый ) магнитный момент электрона направлен противоположно механическому ( заряд электрона отрицателен ) и равен**