

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. Ломоносова

Физический факультет
кафедра общей физики и физики конденсированного состояния

Методическая разработка
по общему физическому практикуму

Задача № 80

**ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРА АТОМАРНОГО
ВОДОРОДА**

Составил описание доц. Белов Д.В.

Москва 2011 г.

Подготовил методическое пособие к изданию доц. Авксентьев Ю.И.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.

Спектры атомов. Основы спектрального анализа.

§ 1. Электромагнитное излучение вещества.

Известно, что тела при нагревании или под действием других факторов (облучения ультрафиолетовым светом, катодными лучами и т.д.) становятся источниками электромагнитных волн различной длины, в частности, волн оптического, или видимого диапазона. Опыт показывает, что каждое тело испускает, вообще говоря, не единственную волну со строго определённой длиной волны (или частотой), а целую совокупность электромагнитных волн различной длины, называемую *спектром данного излучения*. Убедиться в этом можно, используя явление *дисперсии электромагнитных волн* – зависимость показателя преломления вещества от длины волны.

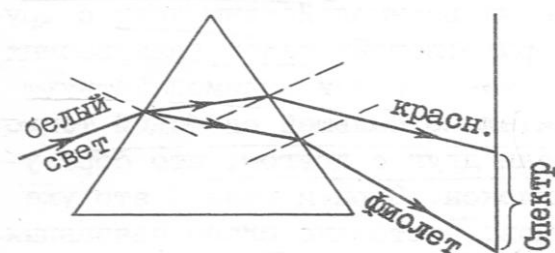


Рис. 1

Действительно, если узкий пучок света, испускаемого каким-либо телом, падает на грань стеклянной призмы треугольного сечения под некоторым углом к её поверхности, то после прохождения через призму этот пучок развёртывается в цветную полосу (спектр), каждый участок которой соответствует свету с определённой длиной волны (рис. 1). При этом фиолетовые лучи, имеющие меньшую длину волны, преломляются сильнее, чем красные, длина волны которых больше. При изучении спектра с помощью явления дисперсии необходимо иметь в виду следующее.

1. Получаемый спектр существенно зависит от свойств материалов тех деталей приборов, через которые проходит свет. Материал преломляющей призмы может поглощать электромагнитные волны определённой длины, и тогда в спектре, получаемом с помощью такой призмы, этих волн содержаться не будет. Например, обычное стекло поглощает ультрафиолетовые лучи. Поэтому изучать ультрафиолетовую часть спектра, используя прибор со стеклянной призмой нельзя. Это можно делать лишь с помощью так называемой *кварцевой оптики*. Для изучения близкой инфракрасной области спектра приходится применять приборы, у которых линзы и призмы изготовлены из фтористого лития, хлористого натрия и ряда других материалов. Для излучения, лежащего в далёкой инфракрасной области, которое сильно поглощают все вещества, линзы заменяют сферическими зеркалами, а призмы – отражательными дифракционными решётками.

2. Непосредственному зрительному исследованию доступна весьма узкая часть спектра электромагнитных волн. Другие же области спектра

(ультрафиолетовая, инфракрасная) могут быть исследованы лишь с помощью специальной аппаратуры (фотопластинки, термо- и фотоэлементы и т.д.).

Спектры тел, находящихся в различных агрегатных состояниях, резко отличаются по своему виду. В спектрах раскалённых твёрдых тел и жидкостей присутствуют волны практически всех возможных длин. Такие спектры называются *сплошными*. Сплошной спектр воспринимается глазом в виде непрерывной полосы, окрашенной в различные цвета от красного до фиолетового с плавным переходом между ними. Спектры нагретых паров и газов представляют собой либо наборы широких окрашенных полос, отделённых друг от друга тёмными промежутками (*полосатые спектры*), либо системы отдельных линий, тёмные промежутки между которыми часто значительно превышают ширину этих линий (*линейчатые спектры*). Спектр одного и того же вещества в процессе переходов этого вещества из одного агрегатного состояния в другое проходит через все указанные выше стадии от сплошного к линейчатому.

подавляющее большинство твёрдых тел – это совокупность атомов и молекул, образующих благодаря сильному взаимодействию друг с другом кристаллические решётки. В некоторых твёрдых телах (называемых аморфными) и в жидкостях атомы и молекулы, хотя и взаимодействуют друг с другом слабее и обладают значительно большей свободой теплового движения, всё же настолько связаны друг с другом, что образуют довольно большие молекулярные комплексы. Пары и газы – это уже совокупности отдельных молекул и атомов, настолько слабо связанных между собой, что их можно считать практически свободными. Сравнивая сказанное выше о виде оптических спектров различных агрегатных состояний с атомно-молекулярной структурой этих состояний, можно сделать вывод: *спектр тела тем сложнее, чем больше содержит волн с разными длинами, чем сильнее взаимодействие между атомами и молекулами, составляющими это тело.*

§ 2 Спектр водорода в атомарном состоянии.

Наиболее простым является атомарный спектр легчайшего химического элемента водорода. Изучая видимую часть этого спектра, Бальмер установил наличие определенной закономерности, связывающей между собой длины волн спектральных линий:

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad (1)$$

где $\lambda_0 = 3645.98 \text{ \AA}$, а n – последовательных целых чисел 3, 4, 5, 6 ...

Для частоты ν спектральных линий формула Бальмера имеет вид

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{c}{\lambda_0} \cdot \frac{n^2 - 4}{n^2} = \frac{4c}{\lambda_0} \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right\}, \quad (2)$$

где c - скорость света. В спектроскопии обычно вместо частоты ν используют величину $N = \nu/c = 1/\lambda$, называемую волновым числом. Это число показывает, сколько длин волн укладывается в 1 см. Вводя в формулу (2) вместо ν его выражение через N , получим

$$N = \frac{\nu}{c} = \frac{4}{\lambda_0} \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right\} = R \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right\}, \quad (3)$$

где $R = 109709,8 \text{ см}^{-1}$ - так называемая постоянная Ридберга.

Линии в спектре водорода, описываемые формулами (1) - (3), составляют спектральную серию Бальмера. В видимой части спектра лежат только четыре линии этой серии (именно для них Бальмер и нашел свою формулу).

В настоящее время обнаружено 29 линий серии Бальмера, 25 из которых лежат в близкой ультрафиолетовой области спектра. По мере уменьшения длины волны [увеличения числа n в формуле (1)] линии серии лежат все теснее и при $n \rightarrow \infty$ сходятся к граничной длине волны λ_0 . В табл.1 указаны значения n и длины волн для некоторых линий серии Бальмера, вычисленные по формуле (1) и найденные на опыте. Табл.1 демонстрирует блестящее совпадение вычисленных значений с экспериментальными. Это заставляет предполагать, что формула Бальмера является не просто удачной подгонкой к опытным данным, но содержит в себе важную физическую закономерность.

Позже были найдены и другие спектральные линии в спектре атомарного водорода. При анализе экспериментальных результатов было выяснено, что волновые числа, соответствующие всем линиям в спектре водорода, могут быть с большой точностью вычислены по общей формуле Ридберга

Таблица 1

n	Длина волны (А)	
	Вычисленная	Измерянная
3	6562.77	6562.80
4	4861.31	4861.33
5	4340.45	4340.47
6	4101.73	4101.74
10	3797.90	3797.92
14	3721.94	3721.91
18	3691.56	3691.56
22	3676.36	3676.40
26	3667.68	3667.75
30	3662.26	3662.21

$$N = R \left\{ \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right\}, \quad (4)$$

где m и n - целые числа, причем $n > m$. Если фиксировать значение m и придавать n значения последовательных целых чисел, то формула Ридберга дает волновые числа линий, принадлежащих серии с номером m . Величина $N_{пред} = R/m^2$, которая получается из формулы Ридберга при $n \rightarrow \infty$, является пределом для волновых

чисел данной серии.

При $m = 1$ и $n = 2, 3, 4, \dots$ из формулы Ридберга получаются волновые числа для серии Лаймана, лежащей в близкой ультрафиолетовой области; при $m = 2$ и $n = 3, 4, 5, \dots$ - уже знакомая нам формула (3), описывающая серию Бальмера. Значения $m = 3, 4, 5$ приводят соответственно к сериям Пашена, Брекета и Пфунда, лежащим в инфракрасной области спектра.

Используя соотношение $\nu = cN$, связывающее волновое число N с частотой ν , из формулы (4) получим

$$\nu = \frac{cR}{m^2} - \frac{cR}{n^2} = T(m) - T(n) \quad (5)$$

Таким образом, оказывается, что частоты всех линий в спектре, испускаемом атомами водорода, могут быть представлены в виде разности двух значений функции $T(k) = cR / k^2$ при $k = m$ и $k = n$. Все возможные значения этой функции, которые она получает при подстановке в нее целых чисел $k = 1, 2, 3, \dots$, называются спектральными термами. Выяснение физической природы термов, определяющих возможный набор частот электромагнитных волн, испускаемых атомами, требует привлечения представлений о строении атомов.

§ 3. Теория атома водорода по Бору.

Модель атома. Объяснение ряда оптических явлений (например, дисперсии и рассеяния света) можно дать, предположив, что атомы представляют собой простейшие колебательные системы – осцилляторы, которые испускают световые электромагнитные волны при колебаниях электрических зарядов, входящих в их состав. Однако эти представления о структуре атомов не дают возможности предсказать частоту колебаний зарядов в осцилляторах, а тем самым и спектр излучения, испускаемого атомами.

Изучение спектров, испускаемых атомами и, в частности, наблюдение за расщеплением спектральных линий при помещении испускающих свет веществ в магнитное поле (эффект Зеемана), показало, что отношение заряда к массе у частиц, колебаниями которых объясняется испускание света, совпадает с отношением заряда электрона к его массе. Отсюда следует, что испускание света атомами обязано движению внутри атомов электронов.

Резерфорд на основании своих опытов по рассеянию α -частиц при их прохождении через вещество предложил планетарную модель атома. Согласно этой модели в центре атома расположено положительно заряженное ядро диаметром порядка $10^{-13} - 10^{-12}$ см, в котором сосредоточена практически вся масса атома. Заряд ядра $e_1 = eZ$, где Z - порядковый номер элемента в таблице Менделеева, e - величина заряда электрона. Так как атом в целом нейтрален, то число электронов в нём

равно Z . Электроны взаимодействуют с ядром и друг с другом электрическими силами по закону Кулона. Предполагается, что поскольку величина заряда ядра больше величины заряда отдельного электрона (во всех атомах, кроме атома водорода), то взаимодействие электронов между собой заметно слабее их взаимодействия с ядром. Движение электронов вокруг ядра происходит, вообще говоря, по эллиптическим орбитам подобно движению планет вокруг Солнца, что объясняется математической аналогией между законом Кулона и законом тяготения Ньютона. Область, в которой движутся электроны, определяет собой размер атома. Согласно сведениям из молекулярной физики, размеры атомов имеют порядок $10^{-8} - 10^{-7}$ см. Движение электрона по круговой или эллиптической орбите можно представить как сумму взаимно перпендикулярных колебательных движений, частота которых совпадает с частотой обращения электронов вокруг ядра. Такова же должна быть и частота электромагнитных волн, излучаемых атомом. Частота обращения электрона вокруг ядра зависит от параметров его орбиты, которые, в свою очередь, определяются начальными условиями движения.

Однако такое применение законов классической механики и классической электродинамики для описания движения электронов в атомах приводит к противоречию с опытом. Во-первых, никаких ограничений на возможные параметры орбит электронов классическая теория не накладывает – они могут быть любыми. Поэтому среди электромагнитных волн, испускаемых атомами, должны встречаться волны с самыми разнообразными частотами в то время как на опыте каждый сорт атомов испускает лишь набор волн со строго определёнными частотами. Во-вторых, по мере излучения электрон должен терять свою энергию, расстояние его до ядра должно уменьшаться, а частота обращения увеличиваться постепенно. Следовательно, атом должен излучать свет, в котором должен присутствовать непрерывный ряд частот, что соответствует непрерывному спектру, а не наблюдаемому на опыте линейчатому. Наконец, расчёт показывает, что за очень короткое время (порядка 10^{-8} с) электрон должен всю свою энергию потратить на излучение. При этом электрон приблизится к ядру вплотную, и атом, как таковой, прекратит своё существование.

Постулаты Бора. Бор, сопоставляя идею Планка о квантовом характере излучения энергии осцилляторами с планетарной моделью атома Резерфорда, предложил постулаты, с помощью которых можно было рассчитать в согласии с опытом ряд величин, характеризующих атомы и, в первую очередь, частоты спектральных линий в спектре атома водорода.¹

¹ Постулаты Бора не вывели из затруднения, как это обычно говорят, теоретическое объяснение свойств атомов. Они заменили противоречие между опытом и результатами расчетов по классической теории, противоречием между классической теорией и самими постулатами. Однако они создали ступеньку для создания квантовой механики. Квантовая же механика, хотя и сама базируется на ряде постулатов, но

Первый постулат Бора: Атомная система может находиться только в особых стационарных, или квантовых, состояниях, которым соответствуют определённые значения энергии $E_1, E_2, E_3, \dots E_n$; в стационарном состоянии атом не излучает.

Этот постулат находится в противоречии с классической механикой, согласно которой энергия движущихся электронов может быть любой. Противоречит он и электродинамике Максвелла, так как допускает возможность ускоренного движения электронов без испускания электромагнитных волн.

Второй постулат Бора: При переходе атома из одного стационарного состояния в другое испускается или поглощается квант электромагнитной энергии (фотон).

Энергия ε фотона, который испускается при переходе атома из состояния с энергией E_n в состояние с энергией E_m , согласно гипотезе Планка и закону сохранения энергии должна быть равна

$$\varepsilon = h\nu_{nm} = E_n - E_m, \quad (6)$$

где ν_{nm} - частота, соответствующая фотону, h - постоянная Планка. При $E_n > E_m$ фотон испускается, при $E_n < E_m$ - поглощается.

Этот постулат также противоречит электродинамике Максвелла, так как согласно ему частота излучённого света определяется не периодичностью движения электрона, а изменением энергии атома.

Применяя свои постулаты, а также опираясь на результаты опытов по излучению абсолютно чёрного тела, из которых следовало, что при малых частотах для расчёта излучения можно пользоваться классической теорией, Бор нашёл ряд формул, характеризующих стационарные состояния атома водорода при движении электрона по эллиптическим орбитам.

Здесь для простоты мы рассмотрим лишь движение электронов по круговым орбитам (результаты расчётов для круговых и эллиптических орбит совпадают) и будем учитывать *правило квантования*, которое позволяет выделить из всех возможных орбит те, которые отвечают стационарным состояниям. В несколько упрощённом виде это правило формулируется следующим образом: *момент импульса электрона при движении по стационарной орбите кратен величине $\hbar = \frac{h}{2\pi}$* . Это правило часто называют *третьим постулатом Бора*.

В случае движения электрона по круговой орбите радиуса r момент его импульса, как известно, равен mvr , где m - масса электрона, v - его скорость. Отсюда для правила квантования получается

$$mvr = n\hbar, \quad (7)$$

классической не противоречит, так как классическая теория вытекает из квантовой при определённых условиях.

где $n=1, 2, 3, \dots$ - целое число, которое носит название *квантового числа*.

Энергии стационарных состояний и радиусы соответствующих им электронных орбит. Для общности предположим, что заряд ядра атома, содержащего один электрон (так называемого *водородоподобного атома*) равен eZ . При $Z=1$ это соответствует атому водорода, при $Z=2$ - однократно ионизированному атому гелия He^+ , при $Z=3$ - дважды ионизированному атому лития Li^{++} и т.д. При движении по круговой орбите радиуса r со скоростью v электрон, масса которого m , имеет центростремительное ускорение $a = \frac{v^2}{r}$ и подвергается действию силы кулоновского притяжения со стороны ядра $f = \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r^2}$. Согласно второму закону Ньютона

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (8)$$

Отсюда следует, что

$$(mvr)^2 = \frac{me^2 Z}{4\pi\epsilon_0} r. \quad (9)$$

Сопоставляя эту формулу с условием квантования (7), найдём радиус r_n стационарной орбиты, соответствующей квантовому числу n :

$$r_n = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2 n^2}{me^2 Z}. \quad (10)$$

Полная энергия E электронов в атоме складывается из его кинетической энергии $E_k = \frac{mv^2}{2}$ и его потенциальной энергии в электрическом поле ядра $E_{II} = -\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r}$, т.е.

$$E = E_k + E_{II} = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (11)$$

Из (8) следует, что

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{2} \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (12)$$

Подставляя это выражение в (11), находим

$$E = -\frac{1}{2} \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (13)$$

Используя выражение (10) для радиуса стационарной орбиты, получим отсюда значение энергии E стационарного состояния, соответствующего квантовому числу n :

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}. \quad (14)$$

В атомной физике часто используется система единиц СГСЭ. В этом

случае формулы (10) и (14) для атома водорода ($Z = 1$) имеют вид

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{me^2} \quad (15)$$

и

$$E_n = -\frac{me^4}{2n^2 \hbar^2}. \quad (16)$$

Согласно формуле (16) энергия электрона в атоме водорода (энергия стационарного состояния атома) принимает дискретные значения, определяемые квантовым числом n . На рис. 2 эти значения энергии,

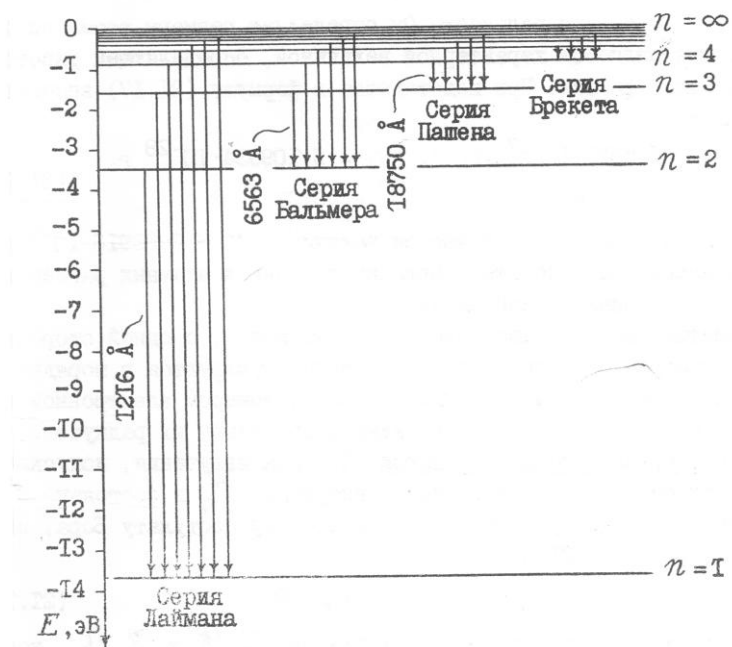


Рис. 2

вычисленные в электрон-вольтах, изображаются в виде горизонтальных линий – уровней энергии². При уменьшении квантового числа n энергия стационарного состояния атома уменьшается (в алгебраическом смысле). Наименьшую возможную энергию атом имеет в состоянии с $n=1$. Это состояние называется *основным состоянием*. В нём атом может находиться

неограниченно долго и переходит в состояние с другими значениями n лишь при получении энергии извне (возбуждении). Все остальные состояния называются *возбуждёнными*. Из них атом может переходить в состояния с меньшей энергией самопроизвольно, испуская при этом фотоны. При увеличении квантового числа n расстояния между уровнями энергии быстро уменьшаются. В то же время радиусы электронных орбит согласно формуле (15) при этом увеличиваются. Наименьший радиус имеет орбита при $n=1$. Радиус этой орбиты

$$r_1 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (17)$$

называется *боровским радиусом*. Он определяет размеры атома водорода и вообще является характерной величиной, определяющей расстояния в атомной физике. При подстановке в формулу (17) значений

² 1 эВ = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж = $1,602 \cdot 10^{-12}$ эрг – энергия, которую приобретает электрон, проходя в электрическом поле разность потенциалов, равную 1 В.

ПОСТОЯННЫХ

$$\hbar = 1,0545887 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}, \quad m = 9,109534 \cdot 10^{-28} \text{ г}, \quad e = 4,803242 \cdot 10^{-10} \text{ ед.СГСЭ} \quad (18)$$

для боровского радиуса получается величина $r_1 = 0,52918 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, которая находится в хорошем согласии с оценкой атомных размеров, полученной в молекулярной физике.

Заметим ещё, что квантовое число n можно, с одной стороны, считать номером состояния, если состояния нумеруются в порядке возрастания их энергии, а с другой стороны, номером электронной орбиты, если орбиты нумеруются в порядке возрастания их радиусов.

Сопоставление теории с опытом. Частота излучения, испускаемого атомом при переходе из состояния с энергией E_n в состояние с энергией E_m , может быть, согласно второму постулату Бора, определена из формулы (6)

$$\nu_{nm} = \frac{E_n}{\hbar} - \frac{E_m}{\hbar}. \quad (19)$$

В эту формулу входит разность $\frac{E_n}{\hbar}$ и $\frac{E_m}{\hbar}$, которые можно сопоставить с термами $T(n)$ и $T(m)$, входящими в эмпирическую формулу (5). Из сопоставления следует, что терм $T(n)$, определяемый целым числом n , должен соответствовать величине $\frac{E_n}{\hbar}$. Сходство между ними подтверждается ещё и тем, что и $T(n)$, и E_n [согласно формуле (16)] содержат в знаменателе квадрат целого числа n . Приравняв $T(n)$ и $\frac{E_n}{\hbar}$, найдём

$$T(n) = \frac{cR}{n^2} = -\frac{E_n}{\hbar} = -\frac{E_n}{2\pi\hbar}. \quad (20)$$

Отсюда, используя для E_n формулу (16), можно постоянную Ридберга R выразить через универсальные постоянные \hbar , m , e и c , известные из других опытов:

$$R_\infty = \frac{me^4}{4\pi c \hbar^3}. \quad (21)$$

Подставляя сюда значения постоянных (18) и значение скорости света в вакууме $c = 2,997925 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$, получим для постоянной Ридберга значение $R_\infty = 109737,2 \text{ см}^{-1}$, находящееся в блестящем согласии со значением $R_\infty = 109737,32 \text{ см}^{-1}$, приведённым в таблицах фундаментальных постоянных.

При экспериментальном исследовании спектров наблюдают не излучение отдельного атома, а излучение огромной совокупности атомов, получающих энергию, необходимую для их возбуждения, каким-либо, чаще всего хаотическим, способом (за счёт теплового движения, при столкновениях в газовом разряде и т.д.). При таких способах возбуждения

источник света содержит большое число атомов, находящихся в самых различных возбуждённых состояниях. Самопроизвольные переходы атомов в состояния с низшей энергией дают кванты, соответствующие самым разнообразным комбинациям начальных и конечных состояний. Это и приводит к наличию в наблюдаемом спектре линий различных спектральных серий. Каждой серии соответствует группа переходов электронов со всех вышележащих уровней энергии на уровень с фиксированным значением квантового числа, которому в формуле Ридберга (4) соответствует целое число m (не путать с массой электрона!). Схематически образование серий показано на рис. 2 и 3. Линии серии Лаймана соответствуют переходам электронов на первый уровень (первую орбиту) со всех остальных. Линии серии Бальмера

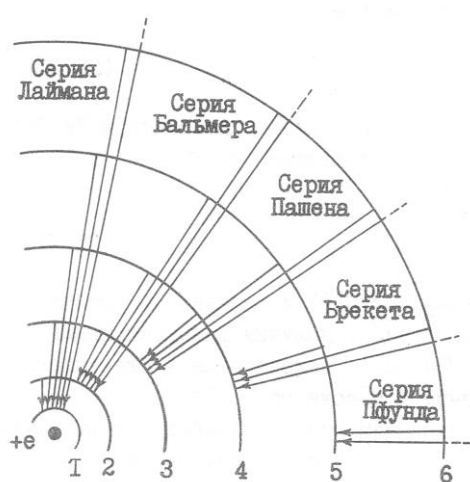


Рис. 3

обусловлены переходами электронов с более далёких орбит на вторую; линии серий Пашена, Брекета и Пфунда возникают в результате переходов электронов со всех дальних орбит на третью, четвёртую и пятую соответственно. Итак, мы видим, что для объяснения спектров атомов оказывается совершенно необходимым привлечение квантовых представлений о свойствах атомов. Основные закономерности спектра атома водорода (и водородоподобных атомов) очень хорошо объясняются

теорией Бора. Однако эта теория оказывается недостаточной для объяснения ряда деталей в спектре атома водорода (тонкой структуры линий, изменений, вызываемых в спектре помещением источника света в магнитное поле и т.д.) и совершенно непригодной для описания строения многоэлектронных атомов. Полностью строение атомов и молекул, все детали их спектров объясняются квантовой механикой.

§ 4. Физические основы спектрального анализа.

Опыт показывает, что в спектрах других элементов наблюдаются закономерности, схожие с закономерностями в спектре водорода. В частности, в них также имеются серии спектральных линий. Однако состав серий и расположение линий в них обычно намного сложнее, чем в спектре водорода. В квантовой механике показывается, что закономерности спектров определяются набором дискретных энергетических состояний атомов. Сам же этот набор является строго определённым, характерным для атома каждого элемента и, в свою

очередь, определяется составом атома – зарядом его ядра, числом электронов в электронной оболочке и, в малой степени, массой ядра. Таким образом, расположение линий в атомарном спектре каждого химического элемента строго индивидуально. Это позволяет, переведя вещества с неизвестным химическим составом в газообразное (атомарное) состояние и наблюдая их спектры, путём сравнения с заранее известными спектрами чистых химических элементов определять наличие в этих веществах тех или иных элементов, т.е. производить *качественный спектральный анализ*.

Яркость (или интенсивность) характерных линий отдельных элементов в спектре сложного соединения зависит от количества этих элементов в составе соединения. Это обстоятельство позволяет осуществлять *количественный спектральный анализ*, т.е. определять не только наличие в составе веществ химических элементов, но также и их процентное содержание. Так как интенсивность линий зависит ещё и от способа возбуждения спектра, то обычно количественный анализ проводится путём сравнения интенсивности линий в спектре исследуемого вещества и в спектре образцов с известным заранее количественным составом тех же элементов при одинаковых условиях возбуждения спектра.

Для наблюдения спектров используется *спектральные аппараты*, среди которых различают спектроскопы, спектрографы и спектрометры. Наблюдение и измерение спектров с помощью *спектроскопов* производятся визуально. В *спектрографах* спектры регистрируются при помощи фотопластинок. В *спектрометрах* положение линий в спектре и их интенсивность определяются при помощи какого-либо приёмника света (например, фотоэлемента), автоматически перемещающегося вдоль спектра, показания же приёмника отображаются самопишущим прибором в виде графика или числовой таблицы.

Основной частью спектрального аппарата является *диспергирующее устройство*, т.е. устройство, разлагающее исследуемый пучок света в спектр. В призмных спектральных аппаратах таким устройством является призма. Достоинствами призмных спектральных аппаратов являются большая яркость получаемых спектров и сравнительная простота устройства; недостатками – необходимость градуировать аппарат по излучению, содержащему волны с известной длиной волны, и поглощение света в определённых для каждого вещества призмы областях спектра. Дифракционные и интерференционные спектральные аппараты дают возможность находить длины волн линий в исследуемом спектре сразу в единицах длины. Обладая большой разрешающей силой, они в то же время более сложны и требуют тщательной юстировки.

§ 5. Призменные спектральные аппараты.

Принцип работы. Оптическая схема призменного спектрального аппарата изображена на рис. 4. Его основными частями являются *коллиматор Кол*, *призма Пр* и *объектив Об*. Треугольник *ВАС* представляет собой *главное сечение* призмы, т.е. сечение, перпендикулярное её боковым граням. Угол *ВАС* называется *преломляющим углом* призмы, ребро, проходящее через точку *А* перпендикулярно плоскости рисунка – *преломляющим ребром*.

Свет, идущий от исследуемого источника *S*, попадает на щель, расположенную на конце коллиматорной трубы параллельно преломляющему ребру призмы. Щель находится в фокальной плоскости *объектива коллиматора L*. Расходящийся пучок света, идущий от щели, пройдя объектив коллиматора, падает далее на грань призмы параллельным пучком. Лучи, соответствующие каждой из длин волн λ_i ,

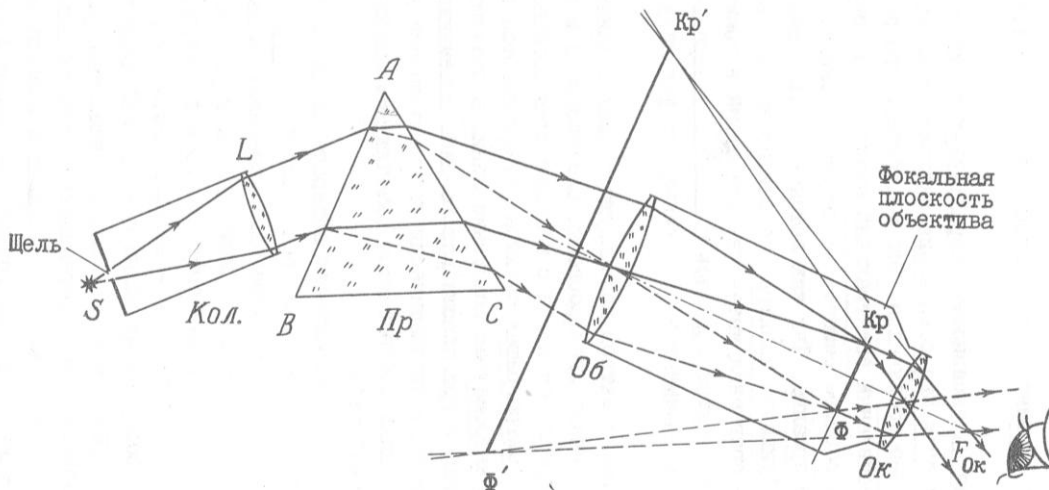


Рис. 4

преломляются при прохождении призмы на одинаковые углы и, выйдя из призмы, образуют параллельный пучок, в котором содержится свет только этой длины волны. Каждый из таких цветных параллельных пучков собирается объективом *Об* в фокальной плоскости объектива, давая изображение щели в виде цветной полоски, параллельной преломляющему ребру призмы. Набор таких цветных полосок, находящихся в фокальной плоскости объектива, и представляет собой спектр *Кр-Ф*. В случае спектроскопа спектр рассматривают в окуляре *Ок*, дающий изображение спектра *Кр'-Ф'*. В случае спектрографа в фокальной области объектива помещают фотопластинку.

Теория призмы. Пусть на призму с преломляющим углом α падает в плоскости её главного сечения луч с некоторой длиной волны, для которой показатель преломления вещества призмы равен n (рис. 5). Углом

отклонения луча призмой называется угол ε , образованный пересечением направления, по которому луч вошёл в призму, с направлением, по которому он из неё вышел. Из рисунка при помощи известных теорем и закона преломления можно найти следующие соотношения:

$$\varepsilon = i_1 + i_2' - \alpha, \quad (22)$$

$$i_1' + i_2 = \alpha, \quad (23)$$

$$\sin i_1 = n \sin i_1', \quad (24)$$

$$\sin i_2' = n \sin i_2. \quad (25)$$

Из первых трёх соотношений можно исключить углы i_1' , i_2 , i_2' . В результате угол отклонения ε определяется показателем преломления n , преломляющим углом α и углом падения i_1 луча на грань призмы.

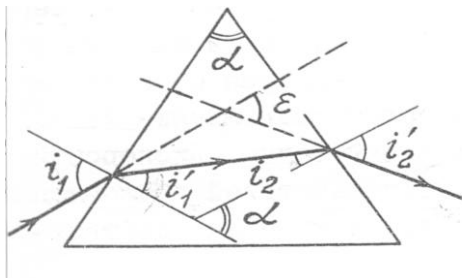


Рис. 5

Лучи, проходящие через призму под углом к плоскости главного сечения, вызывают искажения линий спектра (астигматизм). Искажение минимально, когда лучи, проходя через призму, испытывают наименьшее отклонение. Поэтому призму располагают так, чтобы углы отклонения лучей, образующих

исследуемую область спектра, были бы близкими к углу наименьшего отклонения ε_m . Можно показать (см. И.В. Савельев, Курс общей физики, т.3, § 1, М. 1973), что в случае угла наименьшего отклонения ход лучей через призму симметричен относительно биссектрисы преломляющего угла. Обратившись к рис. 5 и 6, можно найти, что в этом случае $i_1' = i_2 = \frac{\lambda}{2}$, $i_1 = i_2' = \frac{\varepsilon_m + \alpha}{2}$. Учитывая эти значения углов, из (24) получим

$$n = \frac{\sin \left[\frac{(\varepsilon_m + \alpha)}{2} \right]}{\sin \left(\frac{\alpha}{2} \right)}. \quad (26)$$

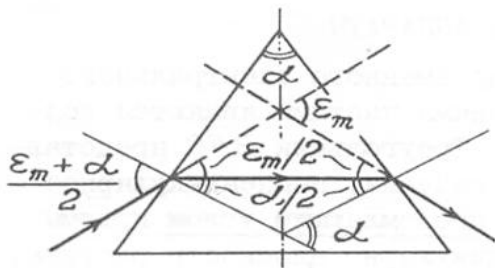


Рис. 6

По этой формуле, измерив угол наименьшего отклонения ε_m и преломляющий угол призмы α , можно определить показатель преломления вещества призмы.

Как спектральное устройство призму характеризуют её *угловой дисперсией* D_ε - отношением разности $d\varepsilon$ углов отклонения двух лучей к разности $d\lambda$ длин волн, соответствующих этим лучам, т.е. $D_\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{d\lambda}$. Угловая дисперсия призмы различна для разных областей спектра. При

работе вблизи угла наименьшего отклонения для лучей с некоторой длиной волны угловая дисперсия определяется свойствами призмы: её преломляющим углом α , показателем преломления n и *дисперсией* D_n *вещества* призмы для данной длины волны. Дисперсией вещества называется отношение разности dn показателей преломления этого вещества для двух лучей к разности $d\lambda$ длин волн, соответствующих этим лучам, т.е. $D_n = \frac{dn}{d\lambda}$.

Чтобы найти связь между угловой дисперсией призмы и дисперсией её вещества для лучей, отклонение которых призмой близко к минимальному, продифференцируем по λ обе части равенства (26), полагая $\lambda = const$ и $\varepsilon_m = \varepsilon(\lambda)$. В результате получится

$$D_n = \frac{dn}{d\lambda} = \frac{\cos[(\varepsilon + \alpha)/2]}{2\sin(\alpha/2)} \cdot \left. \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_m} = \frac{\sqrt{1 - \sin^2[(\varepsilon_m + \alpha)/2]}}{2\sin(\alpha/2)} \cdot D_\varepsilon. \quad (27)$$

Учитывая (6), найдём отсюда

$$D_n = \frac{\sqrt{1 - n^2 \sin^2(\alpha/2)}}{2\sin(\alpha/2)} \cdot D_\varepsilon. \quad (28)$$

Спектральный аппарат в целом характеризуется *линейной дисперсией* D_x , которая равна отношению расстояния dx между двумя близкими линиями спектра в фокальной плоскости объектива к разности $d\lambda$ длин волн, соответствующих этим линиям, т.е. $D_x = \frac{dx}{d\lambda}$. Как видно из рис. 7, линейная дисперсия спектрального аппарата, имеющего объектив с фокусным расстоянием f , связана с угловой дисперсией соотношением

$$D_x = \frac{dx}{d\lambda} = \frac{fd\varepsilon}{d\lambda} = D_\varepsilon \cdot f. \quad (29)$$

Важной характеристикой призмы, как и любого другого спектрального устройства, является *разрешающая сила* (*разрешающая способность*).

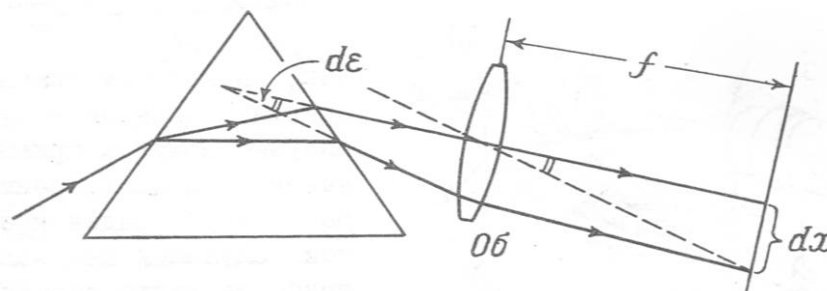


Рис. 7

Разрешающей силой A называется отношение наблюдаемой длины волны

λ к той наименьшей разности $\delta\lambda$ двух длин волн, которые ещё могут быть разрешены с помощью данного устройства. Невозможность разрешения с помощью спектрального устройства двух близких спектральных линий связана с наличием дифракции света. В случае призмы дифракция возникает вследствие ограничения ширины пучка света, выходящего из призмы. Для луча, испытывающего в призме наименьшее отклонение, разрешающая сила призмы равна (см. например, Р.В. Поль, Оптика и атомная физика, § 69, М. 1966)

$$A = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = D_n l, \quad (30)$$

где D_n - дисперсия вещества призмы, l - ширина грани, противоположной преломляющему углу призмы ($l = BC$ на рис.4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

§6 Описание установки .

Установка состоит из источников света - неоновой и водородной ламп, размещенных внутри кожуха, гониометра *ГС-5* или *ГС-30* и призмы. Для качественного спектрального анализа используется гониометр *ГС-30*, расположенный на отдельном столе, газовая горелка, растворы солей и асбестовые фитили.

Устройство гониометров.

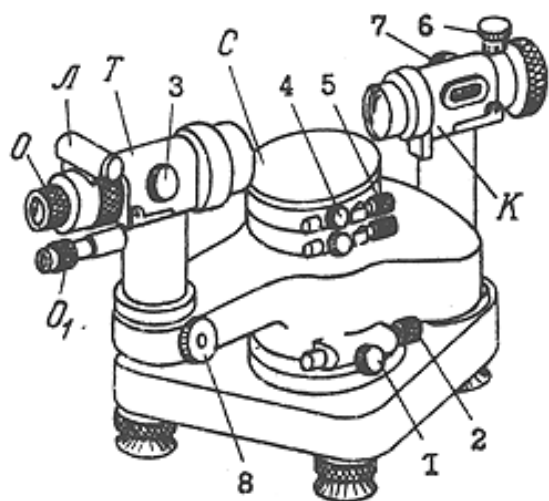


Рис. 8

Гониометры *ГС-5* и *ГС-30* имеют одинаковое принципиальное устройство, аналогичное расположение главных узлов, но отличаются точностью измерений и способом отсчета углов. Общий вид гониометра изображен на рис.8.

Здесь *К* - коллиматор, *Т* - зрительная труба, *С* - столик, на котором помещается призма, закрытая кожухом (кожух и призма не показаны). В поле зрения окуляра *О* трубы виден крест нитей, служащий для наводки трубы на линии спектра. Вращением оправы окуляра можно добиться четкого

изображения креста. Подсветка креста производится лампочкой *Л*. Грубая наводка трубы осуществляется вручную при освобожденном винте *1*. Для точной наводки трубы следует вращать винт *2* при затянутом винте *1*. Установка трубы на бесконечность производится вращением винта *3*. Для этого нуль нониуса шкалы, расположенной на левой стороне трубы, совмещают с отметкой ∞ . Столик

можно поворачивать вокруг вертикальной оси вручную при освобожденном винте 4. Для плавного поворота столика вращают винт 5 при затянутом винте 4. На обращенном к источнику света конце трубы коллиматора имеется щель, ширину которой можно изменять при помощи винта 6. Положение щели по отношению к объективу коллиматора можно менять вращением винта 7. У гониометра ГС-5 имеется маховик 8 механизма отсчета углов.

Отсчет углов.

Положение линии в спектре определяется углом, который составляет направление вышедших из призмы лучей, соответствующих этой линии, с некоторым фиксированным направлением. Этот угол отсчитывается по шкалам, видимым в окуляр O_1 с точностью до $1''$ в случае гониометра ГС-5 и до $30''$ в случае гониометра ГС-30. Отсчет осуществляется следующим образом. С помощью выключателя, расположенного слева на станине прибора, включают лампочку подсветки шкал (одновременно включается лампочка Л подсветки креста нитей). Вращением оправы окуляра O_1 добиваются четкого изображения шкал в поле зрения окуляра. Смотря в окуляр O зрительной трубы, устанавливают ее (грубо - вручную, точно - вращением винта 2) так, чтобы вертикальная нить креста совпала с наблюдаемой линией. Далее отсчет по шкалам гониометров ГС-5 и ГС-30 производится различными способами.

Гониометр ГС-5.

Смотря в окуляр O_1 , вращают маховик 8 в ту или иную сторону до точного совмещения двойных штрихов верхней и нижней шкал левого окна (рис.9).

Число градусов определяется числом, стоящим на верхней шкале слева

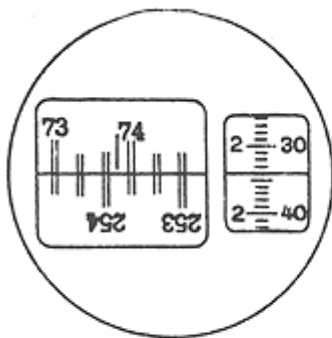


Рис. 9

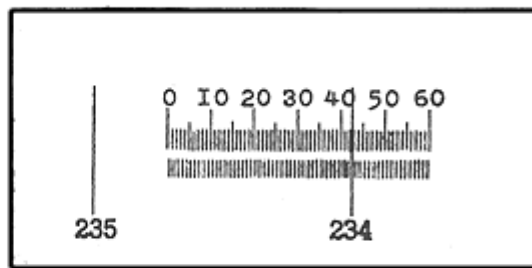


Рис. 10

от неподвижного одиночного штриха (73 на рис.9). На нижней шкале находят число, отличающееся от этого числа градусов на 180 (253 на рис.9) и смотрят, сколько интервалов располагается между двойными штрихами, соответствующими этим числам (5 интервалов на рис.9). Это число интервалов дает число десятков минут. Число единиц минут определяется по шкале правого окна: оно равно числу в левом ряду, стоящему выше неподвижной горизонтальной черты (2 на рис.9). Число секунд равно сумме числа, находящегося в правом ряду этой шкалы выше

горизонтальной черты, и числа делений, заключенных между этим числом и горизонтальной чертой (34 на рис.9). Таким образом, случаю, изображенному на рис.9, соответствует отсчет $73^{\circ}52'34''$ ».

Гониометр ГС-30. В поле зрения окуляра O_1 видна неподвижная минутная шкала, помеченная числами от 0 до 60, и отдельные длинные штрихи градусной шкалы, перемещающиеся при вращении трубы (рис.10).

Число градусов определяется числом, расположенным под тем штрихом, который находится на фоне минутной шкалы (234 на рис. 10).

Число минут определяется делением минутной шкалы, на котором стоит градусный штрих. Для удобства пользования минутной шкалой штрихи, соответствующие половинам минут, размещены в нижнем ряду шкалы (на рис.3 отсчет минут соответствует $42'30''$ »).

Подготовка к измерениям.

Источником света при настройке прибора и измерениях упражнения 1 служит неоновая лампа (лампы зажигает лаборант!).

1. Включают подсветку креста нитей в поле зрения трубы и отсчетных шкал. Устанавливают трубу на бесконечность.

2. Освободив винт 4, вращают столик с призмой вручную до тех пор, пока кожух не станет обращен к объективу коллиматора своим меньшим вырезом. Закрепляют винт 4.

3. Находят в поле зрения трубы спектр неоновой лампы. Для этого, освободив винт 1 и одновременно наблюдая в окуляр, поворачивают трубу вручную до появления в поле зрения трубы наиболее яркой части спектра. Затягивают винт 1.

4. Немного перемещая гониометр по столу так, чтобы световое пятно, создаваемое конденсорной линзой, вставленной в окошко кожуха источника света, падало на щель коллиматора, добиваются максимальной яркости линий спектра.

Примечание. Ширину щели винтом 6 изменять для увеличения яркости спектра не следует, так как она уже установлена для проведения измерений.

5. Установка щели в фокальной плоскости объектива коллиматора уже произведена. Однако, если линии спектра видны недостаточно четко, то с помощью винта 7 можно добиться более четкого изображения спектра.

Установка угла наименьшего отклонения для желтой линии спектра неона.

1. Освободив винты 1 и 4, поворачивают трубу до тех пор, пока яркая желтая линия спектра не окажется у правого края поля зрения трубы. Поворачивают столик так, чтобы эта линия оказалась у левого края поля зрения.

2. Предыдущую операцию повторяют до тех пор, пока вращение столика (при неподвижной трубе) не приведет к тому, что линия, начав двигаться в поле зрения влево, дойдет до крайнего левого положения, а затем начнет двигаться вправо. Обнаружив это, столик закрепляют винтом 4 при крайнем левом положении линии.

3. Вращением трубы устанавливают крест нитей на линию и закрепляют трубу винтом 1. С помощью винтов тонкой наводки 2 и 5 добиваются возможно более точного совпадения креста с крайним левым положением линии в поле зрения трубы. Освобождают винт 1.

4. Винтом 3 производят окончательную фокусировку трубы.

Упражнение I.

Градуировка шкалы гониометра с помощью спектра неоновой лампы.

Определение угловой дисперсии и разрешающей силы призмы. На прилагаемой к задаче схеме изображены линии спектра неоновой лампы и указаны длины волн некоторых из них. Схему следует перерисовать в рабочую тетрадь.

1. Поворачивая трубу, рассматривают последовательно отдельные части спектра. Сравнивают изображение спектра на схеме со спектром, видимым в поле зрения трубы гониометра, обращая внимание на характерные группы линий. Отождествляют линии спектра с линиями на схеме.

2. Производят отсчет по шкале гониометра положения отождествленных линий спектра, начиная с его красной части. Записывают отсчитанные значения углов всех линий, указывая длины волн тех линий, для которых длина волны приведена на схеме.

3. Строят градуировочный график (дисперсионную кривую), откладывая по оси абсцисс отсчитанные углы ε для линий, длины волн которых известны, а по оси ординат длины волн λ этих линий в микрометрах.

4. Пользуясь дисперсионной кривой, находят длины волн линий, снабженных на схеме вопросительным знаком, и записывают их около соответствующих линий на схеме.

5. Определяют угловую дисперсию призмы для желтой линии неона. Для этого проводят касательную к дисперсионной кривой в точке, соответствующей этой линии. Значение угловой дисперсии $D_\varepsilon = \Delta\varepsilon / \Delta\lambda$ равно тангенсу угла наклона касательной к оси абсцисс; чтобы найти тангенс, строят прямоугольный треугольник, гипотенуза которого лежит на касательной, а катеты параллельны осям графика. Катет, направленный вдоль оси ординат, соответствует величине $\Delta\varepsilon$, которую следует выразить в радианах. Катет же, направленный вдоль оси абсцисс, соответствует величине $\Delta\lambda$, которая должна быть выражена в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$).

6. По формулам (28) и (30) вычисляют сначала дисперсию D_n вещества призмы, а затем ее разрешающую силу A :

Преломляющий угол призмы $\alpha = 60^\circ$, а величина показателя преломления n ее вещества и ширина l грани, противоположной преломляющему углу, указаны в таблице у каждого гониометра.

Упражнение 2.

Определение длин волн серии Бальмера и вычисление постоянной Ридберга.

В качестве источника света в этом упражнении используется водородная лампа, конструкция которой предусматривает диссоциацию молекул водорода на атомы при горении газового разряда и поглощение молекулярного водорода специальными поглотителями. В видимой части спектра лампы содержатся линии серии Бальмера - красная, зеленая и фиолетовая. Их волновые числа определяются по формуле (3) при $n = 3, 4, 5$ соответственно.

1.Регистрируют по шкале гониометра положение этих трех линий и при помощи дисперсионной кривой, построенной при выполнении упр. I, находят их длины волн $\lambda_k, \lambda_z, \lambda_\phi$.

2.Используя полученные значения λ_k, λ_z находят волновые числа $N_k = 1/\lambda_k$ и $N_z = 1/\lambda_z$ красной и зеленой линий (в $см^{-1}$). С помощью формулы (3) вычисляют постоянную Ридберга [легко видеть, $R = (36:5)N_k$ и $R = (16:3)N_z$]. Определяют среднее значение постоянной Ридберга $R_{ср}$.

3.При помощи формулы (3), пользуясь найденным значением постоянной Ридберга, находят волновое число N_ϕ фиолетовой линии, определяют ее длину волны λ_ϕ (в $мкм$) и сравнивают это значение со значением, полученным в п. I.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.

1. Что представляют собой оптические спектры? Характер оптических спектров для различных агрегатных состояний вещества.
2. Приборы, используемые для изучения оптических спектров. Принципиальная схема призмного спектрометра. Угловая дисперсия и разрешающая способность призмного спектрометра.
3. Экспериментально установленные закономерности в спектре атомарного водорода.
4. Постулаты Бора. Расчет на основе постулатов Бора закономерностей в спектре атомарного водорода.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Савельев И.В. Курс общей физики: Учеб. пособие. В 5 кн. Кн.5. Квантовая оптика. Атомная физика. Физика твердого тела. Физика атомного ядра и элементарных частиц. - 4-е издание, перераб. - М.: Наука. Физматлит. 1998. - 368 с.

Часть II. Атомная физика.

Глава 3. Боровская теория атома.

§ 3.1. Закономерности в атомных спектрах.