

Линейчатые спектры излучения и орбитальные радиусы атома водорода

А.Т. Серков, А.А. Серков

г. Мытищи, ул. Колонцова 5.

Научно-инженерный центр «Углекимволокно», arkady07@rambler.ru

Проблема энергетических уровней в атоме водорода продолжает привлекать внимание исследователей[1]. Современные представления о строении атома водорода во многом основаны на закономерностях излучения и образования линейчатых спектров, количественно описываемых классической формулой Ридберга:

$$\nu = cR(1/n_1^2 - 1/n_2^2), \quad (1)$$

где ν - частота излучения, c - скорость света, R - постоянная Ридберга, n_1 и n_2 - целые числа.

Формула связывает частоту излучения линий спектра водорода с рядом целых чисел n , получивших в последствии название квантовых чисел. Она не раскрывает постулированный Бором механизм излучения путём перехода электронов с одной орбиты на другую, т.к. в неё не входят радиусы орбит. В то же время формула Ридберга по своей структуре напоминает выражение для потенциальной энергии[2]:

$$E_p = gMm(1/r_2 - 1/r_1), \quad (2)$$

где E_p - изменение потенциальной энергии при переходе с высоко потенциальной орбиты r_2 на низко потенциальную орбиту r_1 . Учитывая, что для орбитального движения по Бору:

$$r = kn^2 \quad (3)$$

можно предположить, что формулы (1) и (2) носят одинаковый характер и, по-существу, на наш взгляд, идентичны. В данной работе сделана попытка использовать эту аналогию формул для объяснения механизма орбитальных переходов электронов по линейчатым спектрам в атоме водорода, рассчитав орбитальные радиусы.

Формула Бора для радиусов r разрешенных орбит имеет вид:

$$r = n^2 \hbar^2 / me^2 Z, \quad (4)$$

где \hbar - постоянная Планка, m и e масса и заряд электрона, Z - зарядовое число. Все величины кроме n , входящие в правую часть уравнения для атома водорода постоянны, и, следовательно, расстояние до разрешённых орбит можно выразить уравнением (3). При этом k есть постоянная величина.

Для атома водорода известны три радиуса - два ковалентных и вандерваальсов радиус. Для большинства углеводородов ковалентный радиус водорода $r = 30,5$ пм. Ковалентный радиус $r = 37$ пм характерен для молекулярного водорода H_2 . Вандерваальсов радиус водорода, определяющий размеры атома, равен $r = 110$ пм. Среднее значение k , рассчитанное для этих значений орбитальных радиусов по уравнению (3) при значениях n , принимающих целые значения 10, 11 и 19 имеет величину $0,305 \cdot 10^{-10}$ см. Здесь уместно отметить, что величина константы k имеет вполне определённое индивидуальное значение для каждого химического элемента. Например, для углерода известно три ковалентных и вандерваальсов радиус. Среднее значение константы k , рассчитанное по ним равно 0,346. Для азота также известно три ковалентных

и вандерваальсов радиус и константа k , рассчитанная по их величине равна 0,310. Почему-то эта очевидная закономерность до сих пор не была отмечена в литературе.

Знание величины константы k позволяет по уравнению (3) рассчитать все другие орбитальные радиусы r_n в атоме водорода. Результаты расчёта представлены в таблице 1. В атоме водорода согласно этим расчётам имеется 19 разрешенных орбит. Радиус 1-ой орбиты $0,305 \cdot 10^{-10}$ см (0,305 пм, 0,00305 Å), т.е. соизмерим с размерами ядра атома. Ковалентный радиус характерный для углеводородов 30,5 пм соответствует 10-ой орбите. Другой ковалентный радиус, наблюдаемый в молекуле водорода H_2 , равный 37,0 пм имеет номер орбиты $n = 11$.

Таблица 1. Сравнение расчетных и экспериментальных значений головных частот линейчатых спектров водорода

Номер орбиты, n	Радиус орбиты, $r_n \cdot 10^{10}$ см	Орбитальная скорость, $v \cdot 10^{-7}$ см/с	Частота излучения расчётная, $\nu \cdot 10^{-15}$ с ⁻¹	Частота излучения эксперим., $\nu \cdot 10^{-15}$ с ⁻¹	Отклонение в %	<i>Радиус по формуле (8), $r \cdot 10^{10}$ см</i>
1	2	3	4	5	6	7
1	0,305	3,1810	165,60	120-430		
2	1,220	1,5905	20,749			
3	2,745	1,0603	6,1478			
4	4,880	0,7953	2,5938	2,4654	4,9	5,048
5	7,625	0,6362	1,3280			
6	10,980	0,5302	0,7687			
7	14,945	0,4544	0,4839	0,4570	5,6	15,113
8	19,520	0,3976	0,3242			
9	24,705	0,3534	0,2277			
10	30,500	0,3181	0,1660	0,1595	3,8	30,668
11	36,905	0,2892	0,1247			
12	43,920	0,2651	0,0961			
13	51,545	0,2447	0,0756	0,0740	1,9	51,713
14	59,780	0,2272	0,0605			
15	68,625	0,2121	0,0492			
16	78,080	0,1988	0,0405	0,0402	0,5	78,248
17	88,145	0,1871	0,0338			
18	98,820	0,1767	0,0285			
19	110,11	0,1674	0,0242	0,0242	0,0	110,28

Его расчётная величина 36,905 пм близка к экспериментальному значению. Последняя 19-я орбита, по определению соответствующая вандерваальсовому радиусу, также имеет расчётную величину 110,11 пм близкую к справочному экспериментальному значению 110 пм. Таким образом, расчёт орбитальных радиусов в молекуле водорода по уравнению (3) при значении коэффициента $k = 0,305 \cdot 10^{-10}$ см даёт удовлетворительное совпадение с имеющимися экспериментальными данными.

Для определения частот излучения, соответствующих рассчитанным орбитальным расстояниям, необходимо определить орбитальные скорости. Это можно сделать с использованием уравнения орбитальной скорости динамики орбитального движения:

$$v^2 = gm/r_n, \quad (5)$$

где v - орбитальная скорость, g - константа микротяготения, m - масса ядра (протона) атома водорода, r_n - орбитальный радиус. В уравнении (5) кроме орбитальной скорости остаётся неизвестной константа микротяготения g . Не вдаваясь в обсуждение физической сущности этой константы, рассчитаем её значение по формуле (5) для вандерваальсового радиуса, для которого известна частота излучения $0,0242 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. При этом предполагается, что минимальная частота, излучаемая атомарным водородом (серия Хамфри) излучается при максимальном, т.е. вандерваальсовом радиусе. Орбитальная скорость на максимально удалённой орбите равна:

$$v = 2\pi r_n \nu = 6,283 \cdot 0,11 \cdot 10^{-7} \cdot 0,0242 \cdot 10^{15} = 0,1675 \cdot 10^7 \text{ см/с}, \quad (6)$$

Зная орбитальную скорость, вандерваальсов радиус и массу протона, по уравнению (5) определим константу $g = 1,8453 \cdot 10^{28} \text{ см}^3/\text{гс}^2$, с использованием которой по тому же уравнению рассчитаем значения орбитальных скоростей для всех орбитальных радиусов, см. таблицу 1 столбец 3. Для 1-ой орбиты с радиусом r_1 ($n = 1$, $r_n = 0,305 \text{ пм}$) скорость v_1 равна:

$$v_1 = (gm/r_1)^{0,5} = (1,8453 \cdot 10^{28} \cdot 1,6725 \cdot 10^{-24} / 0,305 \cdot 10^{-10})^{0,5} = 3,1810 \cdot 10^7 \text{ см/с} \quad (7)$$

Расчётная частота равна $1,656 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$. Это рентгеновская область частот.

Экспериментально для водорода они наблюдаются в период максимальной солнечной активности $\sim 1,2 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$ и сильных солнечных вспышек $4,3 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$.

Для ковалентных радиусов водорода при $n = 10$ и 11 орбитальные скорости соответственно равны $0,3181 \cdot 10^{-7}$ и $0,2892 \cdot 10^{-7} \text{ см/с}$. В таблице 1 (столбец 3) представлены рассчитанные таким образом орбитальные скорости для всех радиусов. По полученным значениям орбитальных скоростей по уравнению (6) для всех орбит определены частоты вращения (см. столбец 4) или в данном случае, что то же самое - частоты излучения. Для сравнения в столбце 5 таблицы 1 приведены экспериментальные значения головных частот серий Лаймана, Бальмера, Пашена, Брекета, Пфунда и Хамфри. Представляется интересным отметить, что перечисленные частоты достаточно точно совпадают со значениями расчётных частот для орбит со значением целого числа n соответственно 4, 7, 10, 13, 16 и 19. Особенно точное совпадение наблюдается для значений $n > 13$. Отклонение здесь не превышает величины 2%. При малых значениях n и соответственно при небольших орбитальных радиусах отклонение расчётных значений от экспериментальных увеличивается. Оно достигает для $n = 4$ величины 4,9-5,6%. Такие отклонения, возможно, связаны с близостью и влиянием ядра атома и фактически, судя по характеру зависимости отклонения, радиус выражается уравнением:

$$r = r_0 + r_n, \quad (8)$$

где r - расстояние от центра атома, r_0 - принято равным $0,168 \text{ пм}$, что соответствует отклонению для $n=4$, где влияние r_0 сказывается сильнее всего. Рассчитанные значения r с учётом указанной величины r_0 для головных частот всех серий представлены в графе 7 таблицы 1.

Анализируя таблицу 1, следует отметить еще одну интересную особенность. Головные частоты появляются со строгой периодичностью – через каждые три значения n .

Головная (характеристическая) рентгеновская частота наблюдается при $n = 1$. Следующая головная частота ультрафиолетовой серии Лаймана появляется при $n = 1+3 = 4$. Головная частота видимой части спектра, серии Бальмера при $n = 4+3 = 7$. Ближней инфракрасной области, серии Пашена при $n = 7+3 = 10$. Головные линии серий Брекета, Пфунда и Хамфри лежат соответственно при $n = 13; 16$ и 19 . Возможно, такой порядок расположения головных частот связан с правилом запрета орбитальных переходов электронов.

Приведенное сопоставление расчётных и головных частот всех серий, включая рентгеновскую, позволяет заключить о тесной связи между номерами (квантовыми числами) орбит и рассчитанными по ним орбитальными радиусами с одной стороны и головными частотами всех серий излучения с другой. Однако ни одно значение вторичных (дополнительных) частот в сериях не совпадает с расчётными частотами, приведенными в 4-ом столбце таблицы 1. Это наводит на мысль, что излучение головных и вторичных частот происходит по разным механизмам.

Экспериментальные значения частот всех серий представлены в таблице 2, столбец 3. Первое число в каждой серии - это головная частота. Далее следуют числа, выражающие вторичные частоты. Количество частот закономерно снижается по мере увеличения n , т.е. удаления от ядра атома. В соответствии с этой закономерностью в рентгеновской серии помимо головной (характеристической) частоты должно быть 6 вторичных частот. Однако, экспериментальных данных для водорода, подтверждающих этот вывод, в доступной нам литературе обнаружить не удалось. В серии Лаймана наблюдается головная и 5 вторичных частот. В серии Бальмера – головная и 4 вторичных и т.д. В последней серии Хамфри – только одна головная частота.

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и расчётных значений головных и вторичных частот излучения атома водорода

Номер орбиты n	Индекс частоты	Частота излучения эксперим., $\nu \cdot 10^{-15} \text{ c}^{-1}$	Радиус, $r \cdot 10^{10} \text{ см}$ с учётом r_0	Частота излучения расчётная, $\nu \cdot 10^{-15} \text{ c}^{-1}$
1	2	3	4	5
Серия Лаймана				
4	4- 4	2,4654	5,048	2,4653
	7- 4	2,9218	4,443	2,9856
	10- 4	3,0841	4,286	3,1512
	13- 4	3,1556	4,220	3,2254
	16- 4	3,1959	4,185	3,2659
	19- 4	3,2200	4,164	3,2907
Серия Бальмера				
7	7- 7	0,4568	15,118	0,4756
	10- 7	0,6166	12,564	0,6279
	13- 7	0,6907	11,646	0,7035
	16- 7	0,7308	11,215	0,7445
	19- 7	0,7551	10,973	0,7692
Серия Пашена				
10	10- 10	0,1595	30,668	0,1646
	13- 10	0,2342	23,989	0,2380
	16- 10	0,2750	21,548	0,2796
	19- 10	0,3139	19,725	0,3192
Серия Брекета				
13	13- 13	0,0740	51,718	0,0752

	16- 13	0,1140	38,808	0,1157
	19- 13	0,1381	34,141	0,1402
Серия Пфунда				
16	16- 16	0,0402	78,248	0,0404
	19- 16	0,0645	56,779	0,0654
Серия Хамфри				
19	19- 19	0,0242	109,3	0,0245

Вторичные частоты возрастают по мере удаления от головной частоты. Так, например, головная частота в серии Лаймана равна $2,4654 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, тогда как следующая за ней вторичная частота возрастает до $2,9218 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, далее до $3,0841 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ и последняя в этой серии до $3,2200 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Такая же тенденция наблюдается в изменении вторичных частот в других сериях.

Знание зависимости частотной характеристики от величины орбитальных радиусов важно для расчёта энергетических переходов в атоме. Для рассматриваемого случая эта зависимость теоретически может быть выражена формулой, получаемой при совместном решении уравнений (5) и (6):

$$g^{0,5} m^{0,5} / r^{0,5} = 2\pi g v \quad \text{или} \quad v = g^{0,5} m^{0,5} / 2\pi r^{1,5} \quad (9)$$

Подставив в формулу (9) значения g и m , получим:

$$v = 27,961 \cdot 10^{24} r^{-1,5} \quad (10)$$

При статистической обработке данных зависимости головных частот v от расчётных значений орбитальных радиусов r_n (см. столбцы 2 и 5 в таблице 1) получено уравнение:

$$v = 25,496 \cdot 10^{24} r_n^{-1,4818} \quad (11)$$

Уравнения (10) и (11) достаточно близки между собой. Однако, как отмечалось выше, более точное значение орбитальных радиусов получается при введении поправки r_0 согласно уравнению (8). В этом случае при статистической обработке (решение 6 условных уравнений при двух неизвестных) данных по v и r , приведенных в столбцах 5 и 7 таблицы 1, получено уравнение, ещё более близкое к теоретическому:

$$v = 27,23 \cdot 10^{24} r^{-1,4967} \quad (12)$$

Следовательно, применение ранее выведенного уравнения (10) в дальнейших расчётах можно считать достаточно обоснованным.

Общая картина взаимного расположения всех серий излучения представлена на рис. 1 в виде графика зависимости частоты излучения от орбитальных радиусов атома водорода. На этом графике все серии излучения объединены одной кривой. Радиусы головных частот взяты из таблицы 1 столбец 7. Радиусы вторичных частот рассчитаны по уравнению (12) с использованием данных по экспериментальным значениям вторичных частот приведенных в таблице 2 в столбце 3. В левой верхней части кривой, отмеченной цифрой (1) лежит рентгеновская серия частот. Далее в диапазоне r от 4,225 до 5,048 пм, обозначенном (2), лежит серия Лаймана. В диапазоне 10,973-15,118 пм серия Бальмера (3), 19,725-30,668 пм серия Пашена (4), 34,141-51,718 пм серия Брекета (5) и 56,779-78,248 пм серия Пфунда (6). Индексом (7) обозначена серия Хамфри, состоящая из одной частоты $0,0242 \cdot 10^{15}$. Частоты всех серий с высокой точностью укладываются на одной общей

кривой, т.е. объединены одной общей функциональной зависимостью. Это позволяет заключить о правильности примененного выше методологического подхода.

При статистическом анализе графика, приведенного на рис.1, получено уравнение зависимости частоты ν от радиуса r вида:

$$\nu = 27,301 \cdot 10^{24} \cdot r^{-1,4979} \quad (13)$$

т.е. очень близкое к теоретическому уравнению (10). Значения частот, рассчитанные по уравнению (13) приведены в столбце 5 таблицы 2. Они также близки к экспериментальным значениям, см. таблица 2 столбец 3.

Выводы

1. С использованием величины вандерваальсового и двух ковалентных радиусов, а также известной квадратичной зависимости орбитальных радиусов от ряда целых чисел (уравнение Бора) рассчитаны орбитальные радиусы атома водорода.
2. Используя уравнение орбитальной скорости динамики орбитального движения, по рассчитанным значениям радиусов определены орбитальные скорости и частоты излучения для 19 орбит атома водорода.
3. Показано, что для орбит, характеризуемых целыми числами n , равными 4, 7, 10, 13, 16 и 19, рассчитанные частоты совпадают с экспериментальными (справочными) значениями головных частот серий Лаймана, Бальмера, Пашена, Брекета, Пфунда и Хамфри.
4. По рассчитанным значениям радиусов и экспериментальным значениям частот излучения построен график, на котором нашли отражение частоты всех серий, включая рентгеновскую серию.
5. Предложено и обосновано уравнение для расчёта частот излучения в зависимости от величины орбитального радиуса атома водорода.

Литература

1. А.С. Елховский, ЖЭТФ, 1996, 110, вып.2(8), с.431-442.
2. К. Дей, Д.Селбин, Теоретическая неорганическая химия, 1971, Москва, Изд. «Химия», с. 32.

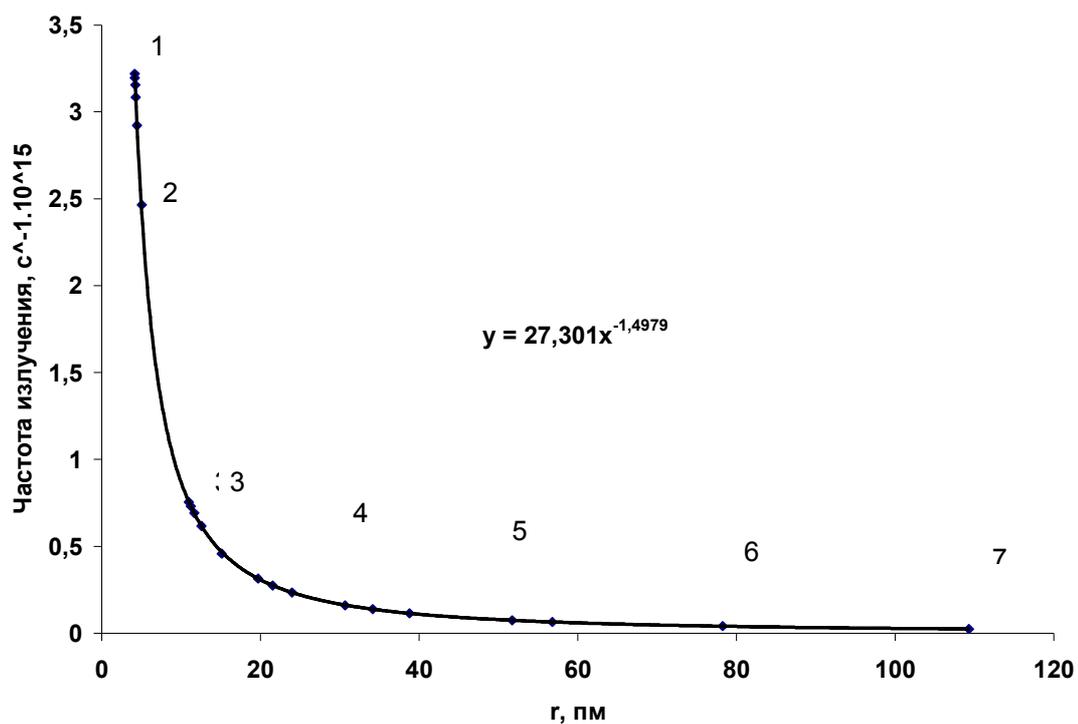


Рис.1. Зависимость экспериментальных значений частот излучения ν от расчетных величин орбитальных радиусов r : 1- рентгеновская серия, 2- серия Лаймана, 3- Бальмера, 4- Пашена, 5- Брекета, 6- Пфунда и 7- Хамфри.

Линейчатые спектры излучения и орбитальные радиусы атома водорода

Краткое содержание

Рассчитаны орбитальные радиусы излучения атома водорода и соответствующие им частоты излучения. Для орбит с целым числом равным 4, 7, 10, 13, 16 и 19 наблюдается хорошее совпадение рассчитанных величин с головными частотами серий Лаймана, Бальмера, Пашена, Брекета, Пфунда и Хамфри. По расчетным значениям частот и радиусов построен график, который объединяет все частоты перечисленных серий, а также рентгеновской серии. Предложено уравнение для расчёта частот излучения в зависимости от величины орбитального радиуса атома водорода.

Подпись к рисунку

Рис.1. Зависимость экспериментальных значений частот излучения ν от расчетных величин орбитальных радиусов r : 1- рентгеновская серия, 2- серия Лаймана, 3- Бальмера, 4- Пашена, 5- Брекета, 6- Пфунда и 7- Хамфри.