Дополнительное описание

Механизм формирования оптических спектров атомов

Потапов Алексей Алексеевич

Характерным для атома водорода является закономерное распределение спектральных линий по сериям в соответствии с общей формулой для частоты $\nu_{i\kappa}$ квантового перехода и энергии связи $\mathcal{E}$

$$\mathcal{E}_{i\kappa} = \mathcal{E}_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_\kappa^2} \right), \tag{1}$$

где n_i и n_κ – главные квантовые числа, соответствующие нижнему i и верхнему κ энергетическим уровням квантового перехода $\kappa \to i$; $\mathcal{E}_H$ – энергия связи электрона атома водорода в основном состоянии. Принятое Бором условие квантования момента импульса $L = n\hbar$, где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h – постоянная Планка, по сути, представляет собой граничные условия резонанса типа резонанса объемных резонаторов, для которых выполняется равенство $l = n\lambda$, где λ – длина полуволны, l – длина окружности резонатора. Аналогично для модели Бора $h\lambda = 2\pi r$, λ – параметр, характеризующий периодичность движения электрона с частотой $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, где c – скорость света.

Энергию вращательного движения электрона можно записать в следующем виде

$$\mathcal{E}_K = \frac{m\omega_0^2 a_{\text{В}}^2}{2} = \frac{mv^2}{2}, \tag{2}$$

где ω_0 – собственная частота вращения электрона, $a_{\text{В}}$ – боровский радиус, T – период колебаний, связанный с орбитальной скоростью $v = \frac{a_{\text{В}}}{\text{T}}$. В процессе взаимодействия атомной системы с внешним периодическим полем с внешним периодическим полем $E_0 \cos\omega_\varepsilon t$ при совпадении частот $\omega_0 = \omega_\varepsilon$ наступает резонанс, который сопровождается интенсивным поглощением энергии внешнего поля E, так что

$$\mathcal{E}_K = \frac{m_2\omega_0^2 a_{\text{В}}^2 a^2}{2ma^2} = \frac{L^2}{2ma^2}, \tag{3}$$

где L – момент количества движения, $L = m\omega_0 a_{\text{В}} a$ - величина, которая выступает в качестве атомной константы.

В этом отношении условие квантового перехода (1) может быть получено, используя (2) и (3), так что

$$\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j = \frac{ma_{\text{В}}^2\omega_i^2}{2} - \frac{ma_{\text{В}}^2\omega_j^2}{2} = \frac{ma_{\text{В}}^2}{2}\left(\omega_i - \omega_j\right)\left(\omega_i + \omega_j\right) = L\omega_{ij},$$

где $\omega_i - \omega_j = \omega_{ij} = 2\pi\nu_{ij}$, $\frac{\omega_i + \omega_j}{2} \approx \omega_0$.

Отсюда следует, что постоянная планка $h = \frac{\hbar}{2\pi}$ тождественна атомной константе – моменту количества движения $h = L$.

Что касается дискретности энергии, соответствующей эмпирическому закону $\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_H / n^2$. Переход на одну из разрешенных орбит $a_n \to a_{\text{В}} n$ предполагает увеличение расстояния между ядром и электроном в n раз, что, в свою очередь, приводит к уменьшению энергии вращательного движения согласно (3) по сравнению с энергией исходного состояния $\mathcal{E}_K$ в n^2 раз, что соответствует энергии электрона в модели Бора.

Механизм излучения (поглощения) энергии в процессе квантового перехода также, в общем, понятен. Такой переход с n_i орбиты на $n_к$-ю орбиту означает переход электрона от вращательного стационарного движения к поступательному движению между орбитами, которые разделяет расстояние $n_i a_{\text{В}} - n_к a_{\text{В}}$. Электрон в кулоновском поле ядра приобретает ускоренное движение, которое сопровождается излучением. Следуя закону сохранения энергии, энергия перехода равна разности энергий исходного n_i-го состояния и конечного $n_к$-го состояния электрона, в полном соответствии с (1).

В модели атома Бора электрон удерживается на круговой орбите кулоновскими силами. В приближении действия упругих сил F_a между ядром с электроном можно записать

$$F_a = \kappa y = -m\omega_0^2 y,$$

где ω_0 – круговая частота собственных колебаний электрона, m – масса электрона, y – смещение электрона относительно равновесного положения, κ – постоянная упругости, $\kappa = m\omega_0^2$. Под действием сил внешнего поля E электрон совершает вынужденные колебания с частотой ω и скоростью v_y вдоль направления y. Из этого уравнения следует, что максимальная скорость v_m равна

$$\text{v}_m = \frac{eE_0\omega}{m\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)}. \tag{4}$$

В свою очередь скорость v_m определяет кинетическую энергию вынужденных колебаний электрона $\mathcal{E}_K$, так что

$$\mathcal{E}_K = \frac{\alpha E_0^2}{2} \frac{\left(\omega/\omega_0\right)^2}{\left[1 - \left(\omega/\omega_0\right)^2\right]^2}. \tag{5}$$

При $\omega_0 >> \omega$ энергия $\mathcal{E}_K$ соответствует известному выражению для энергии упругости взаимодействия атома с полем E_0. При $\omega = \omega_0$ энергия $\mathcal{E}_K$ резонансно возрастает и становится достаточной для отрыва электрона (его ионизации). В этом заключается механизм явления фотоэффекта, проявляющегося в фотоионизации электронов (в фотоэлектронной эмиссии) под действием светового излучения при достижении некоторой пороговой частоты данного излучения. Этот процесс сопровождается поглощением энергии, равной энергии связи $\mathcal{E}_H$. При $\omega_0 << \omega$, в приближении $\left(\omega/\omega_0\right)^2 = 1$, т.е. при дальнейшем увеличении частоты ω излучения, кинетическая энергия продолжает увеличиваться.

При рассмотрении многоэлектронных атомов природа и механизм поглощения внешнего электрического поля E остаются такими же, как и в случае атома водорода.

Процессы излучения в определенном смысле обратны рассмотренным процессам поглощения, т.е. в процессах спонтанного перехода с одного из верхних уровней на один из нижних уровней электрон в центральном поле ядра приобретает ускоренное движение. В соответствии с теорией электромагнетизма Максвелла ускоренное движение заряда создает изменяющееся в пространстве магнитное поле $\frac{\partial B}{\partial t} \neq 0$, которое, в свою очередь, обусловливает возникновение электрического поля $\frac{\partial E}{\partial t} \neq 0$ и т.д. В результате формируется неоднородная сферическая волна с частотой распространения ω, равной частоте излучения $\omega_{mn} = \frac{\Delta E_{mn}}{\hbar}$.

В приближении периодического движения заряда $y = y_0 \sin \omega t$ и с учетом ускоренного движения электрона $a = -\omega^2 y_0 \sin \omega t$ поле излучения можно представить как

$$E = -\frac{q\omega^2 y_0}{4\pi r c^2} \sin \omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \sin \theta \text{ или } E = -\frac{qa}{4\pi r c^2} \sin \theta,$$

где θ – угол, который составляет вектор ускорения с радиус-вектором (расстоянием между зарядом и точкой наблюдения). В планетарной модели атома $\theta = 90^\circ$ и величина E определяется только ускорением электрона, которое в центральном поле ядра является сохраняющейся величиной. Этим можно объяснить то, что излучение E имеет вполне определенную частоту ω. При заданных граничных условиях перехода между уровнями $\mathcal{E}_к \to \mathcal{E}_i$ частота излучения подчиняется известному закону (1), из которого следует

$$\omega_{кi} = \omega_0 \left(\frac{1}{n_к^2} - \frac{1}{n_i^2} \right),$$

где ω_0 – круговая частота собственных колебаний электрона, определяемая из соотношения $\omega_0 = \mathcal{E}_H / \hbar$.

Исходная и более детальная информация по формированию оптических спектров атомов изложена в монографии Потапова А.А. «Ренессанс классического атома». М.: Издательства Научный Дом, 2011.- 444с.