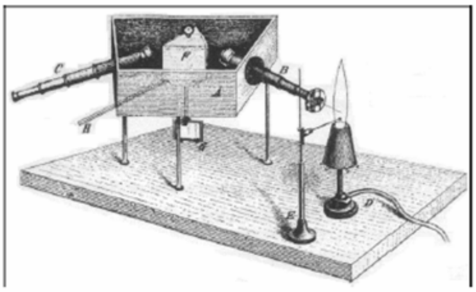
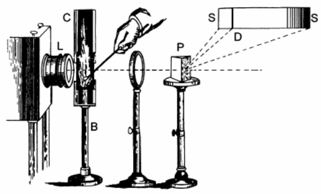
Az atomok vonalas színképe

Színképelemzés, spektroszkópia

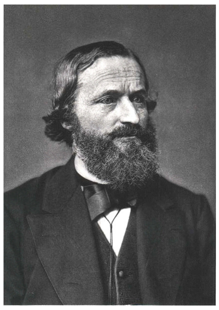


Spectroscope (1860)

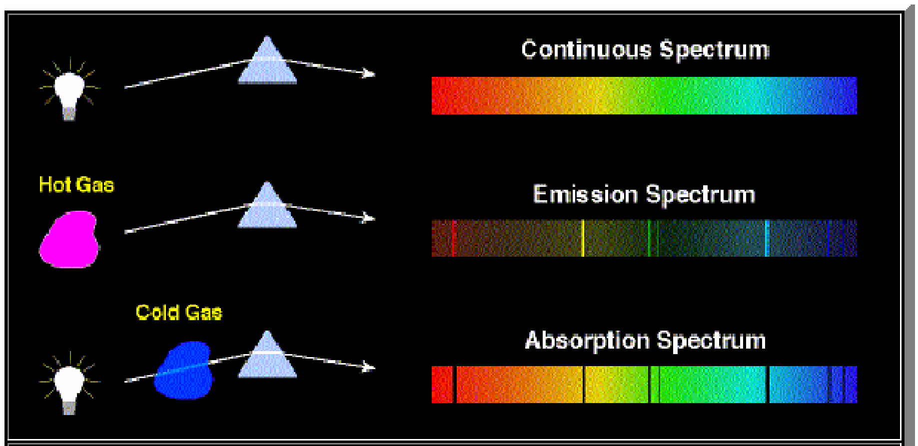
R. Bunsen 1811-1899



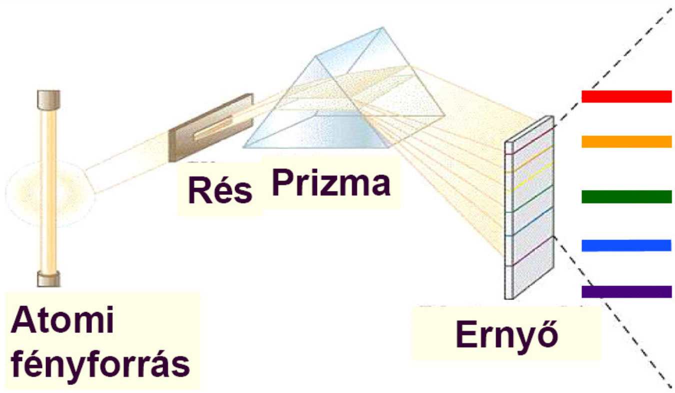
1. ábra
Kirchhoff és Bunsen által használt kísérleti összeállítás a nátrium spektrumának vizsgálatához. A folytonos sugárzású fényforrás fényét az L lencse segítségével Bunsen-égő lángjába fókuszálták, a lángba egy spatulával NaCl-ot vittek. A lángot elhagyó fényt a P prizmával bontották összetevőire, majd az S ernyőn figyelték meg a kapott spektrumot. A nátrium D-vonala fekete vonalként jelent meg a folytonos színképben.



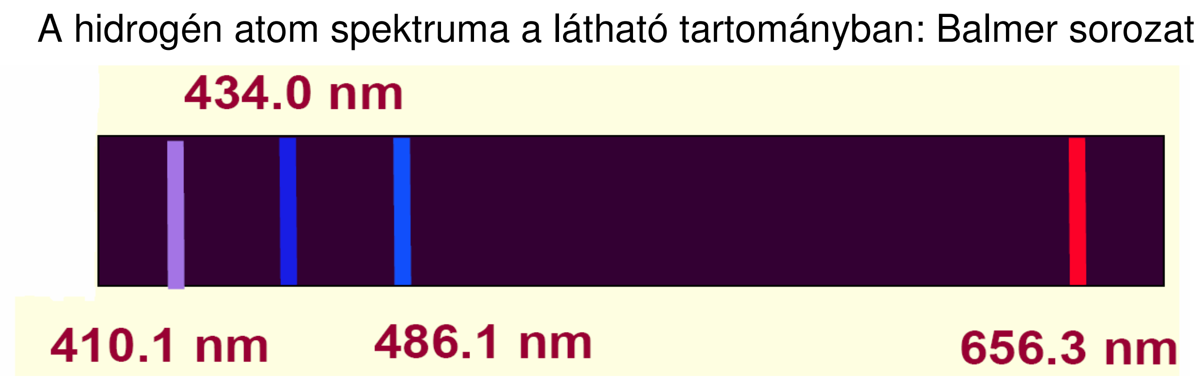
G.R. Kirchhoff 1824-1887



Sources of continuous, emission, and absorption spectra



A legegyszerűbb (a legkönnyebb) atom a hidrogén. A spektruma a láthatóban a következő



A spektrumvonalak hullámhosszára Balmer a következő képletet találta próbálgatással:

$$\lambda = B\left(\frac{n^2}{n^2-4}\right) \quad n = 3,4\ldots, \text{ahol } B = 3645,6 \times 10^{-8}\ \text{cm}$$

Később további vonalsorozatokat figyeltek meg, a Lyman sorozat az ultraibolyában, a Paschen, Brackett stb sorozatok az infravörösben vannak. Mindezekre Rydberg a Balmer képlet általánosításaként az

$$\frac{1}{\lambda} \equiv \bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right), \qquad R_H = 1.097 \times 10^7\,\text{m}^{-1}$$

képletet találta, ahol a Lyman sorozatra $k = 1,$ a Balmer sorozatra $k = 2,$ stb, és $n = k+1,$ $k+2\ldots$.

3.1 feladat. Mutassuk meg, hogy a Balmer képlet a Ryderg félének speciális esete, és számítsuk ki B-t az R_H segítségével.

A Bohr féle posztulátumok

1. Az atomokban az elektronok elekromágneses energia sugárzása nélkül tartózkodhatnak úgynevezett stacionárius pályákon vagy stacionárius állapotokban. Ezek az állapotok energiája nem lehet akármilyen, hanem csak meghatározott diszkrét értékű.

2. Az atom akkor sugároz, amikor az eletronállapota megváltozik, az elektron az E_1 energiájú stacionárius állapotból átkerül egy E_2 energiájú stacionárius állapotba és közben a

$$h\nu = E_2 - E_1$$

összefüggésnek megfelelő ν frekvenciájú fotont nyel el ha $E_2 > E_1$,.vagy a

$$h\nu = E_1 - E_2$$

összefüggésnek megfelelő frekvenciájú fotont sugároz ki, ha $E_2 < E_1$.

Ezek a poszulátumok az “igazi” kvantummechanika fényében is helyesnek bizonyulnak, de lényegében következnek majd a kvantummechanika általános formalizmusából.

A Bohr féle modell a hidrogén atomra

A posztulátumok nem adnak válszt arra, hogy mi határozza meg ezeket a stacionárius pályákat a klasszikusan lehetséges tetszőleges pálya közül. Erre vonatkozóan előbb Bohrnak majd Sommerfeldnek sikerült olyan úgynevezett kvantumföltételeket találni, amelyek alkalmazásával legegyszerűbb atom a hidrogén esetén helyesen kapták meg a H atom spektumát. Ezt tárgyaljuk az alábbiakban.

Ha a hidrogén atomot úgy képzeljük mint az elektronnál 18336-szor nagyobb tömegű pozitív töltésű magot és a körülötte keringő elektronból álló rendszert, ahol az elektront a magtól származó Coulomb erő vonzása egy r sugarú körpályán tartja, akkor az $\mathbf{F} = m_e\mathbf{a}$ Newton törvény szerint a mozgásegyenlet a körpályán mozgó pontszerű testnek a középpont felé mutató $\frac{v^2}{r}$ centripetális gyorsulása miatt (a pálya általában ellipszis, mert a a Kepler törvények érvényesek klasszikusan, de itt körpályát tételezünk föl az egyszerűség kedvéért):

$$k\frac{q_e q_p}{r^2}\hat{\mathbf{r}} = -k\frac{q^2}{r^2}\hat{\mathbf{r}} = -m_e\frac{v^2}{r}\hat{\mathbf{r}}$$

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9\cdot 10^9\frac{Nm^2}{C^2}.$$

Itt $q_p = -q_e = 1.6\cdot 10^{-19}\,C \equiv q,\;\; m_e = 9\cdot 10^{-31}kg,\; m_p = 1836 m_e,\; \hat{\mathbf{r}}$ a körpálya centrumától az elektron pillanatnyi helyzete felé mutató egységvektor.

Jelölés: legyen

$$kq^2 = e_0^2$$

ekkor a mozgásegyenletből

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m_e v^2 = \frac{1}{2}\frac{e_0^2}{r} \qquad E_{pot} = -k\frac{e_0^2}{r}$$

mert

$$W = \int_\infty^r \mathbf{F}d\mathbf{r} = \int_\infty^r k\frac{q_e q_p}{r^2}\hat{\mathbf{r}}d\mathbf{r} = -k\frac{e_0^2}{r} \triangleq E_{pot} \;\text{(az integrációs úttól függetlenül)}$$

A teljes energia:

$$E = E_{kin} + E_{pot} = -\frac{1}{2}\frac{e_0^2}{r} = -\frac{1}{2}m_e v^2 = -E_{kin} = \frac{E_{pot}}{2}$$

A Bohr féle kvantumföltétel a H atomra a perdületre másnéven impulzusnyomatékra

$$\vec{\ell} := \mathbf{r}\times m_e\mathbf{v}$$

csak azok a pályák megengedettek – ezek a stacionárius pályák– amelyekre:

$$|\vec{\ell}| = \ell = m_e r v = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar \qquad n = 1,2,3\ldots$$

ebből

$$E = -\frac{1}{2}\frac{e_0^2}{r} = -\frac{1}{2}m_e v^2$$

$$\frac{1}{2}\frac{e_0^2}{r} = \frac{1}{2}m_e\frac{n^2\hbar^2}{m_e^2 r^2}$$

$$r_n = \frac{\hbar^2}{m_e e_0^2}n^2 = a_0 n^2$$

A pályasugarak tehát diszkrétek, és a

$$\frac{\hbar^2}{m_e e_0^2} = a_0 = 0.53\times 10^{-10}\,\mathrm{m}$$

állandó, az úgynevezett Bohr sugár, vagy első Bohr sugár és a négyzetszámok szorzatai. Az eredményt visszatéve az energia fönti kifejezésébe, az energia értékekre is csak diszkrét értékek adódnak

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{e_0^2}{r_n} = -\frac{m_e e_0^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2} = -Ry\frac{1}{n^2} = E_1\frac{1}{n^2},$$

ahol

$$- E_1 = Ry = -\frac{e_0^2}{2a_0} = \frac{m_e e_0^4}{2\hbar^2} = 2.18 \times 10^{-18}\,\mathrm{J} \;\; = 2.2\ a\mathrm{J} = 1\ \mathrm{Ry} = 13.6\ \mathrm{eV}$$

az energiára vonatkozó Rydberg állandó. Ezt az energiaegységet szokás 1 Rydbergnek is nevezni. Egy

3.2 feladat. Számítsuk ki az elektron sebességét a Bohr modell szerint az n-edik körpályán.

A Bohr féle posztulátummal kiegészítve így a H atom által kisugárzott vagy elnyelt fény (elektromágneses hullámok) frekvenciájára az

$$h\nu_{nk} = E_n - E_k = -Ry\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2}\right)$$

összefüggés adódik, a tapasztalattal Balmer, illetve Rydberg formuláival megegyezően.

Az átmenetek és a vonalak szemléletes magyarázatára nézzük meg a

http://www.bigs.de/en/shop/anim/termsch01.swf

címen található szemléletes, ám bizonyos hibákat is tartalmazó animációt.

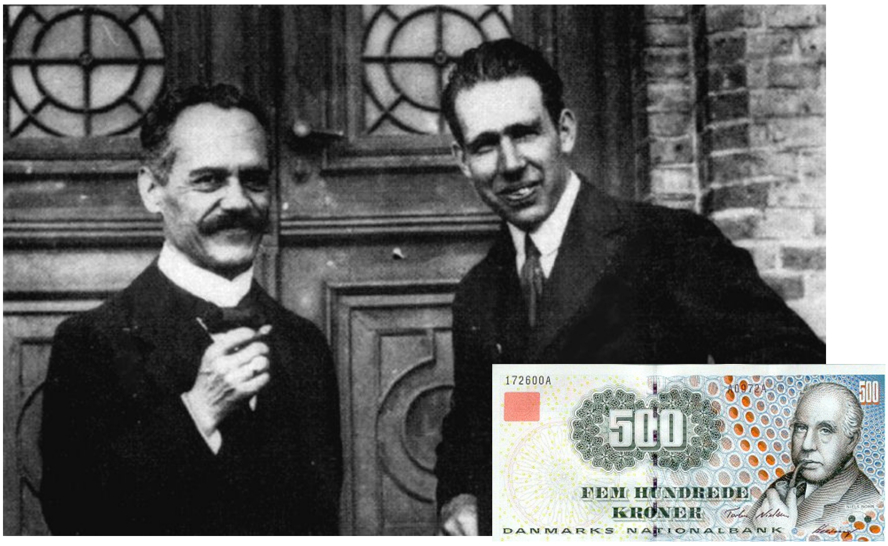
3.3 feladat. Milyen hibák láthatók az idézett animáción?

3.4 feladat. A fönti ábrán látható a vörös úgynevezett H_α Balmer vonal hulámhossza. Ennek alapján számítsuk ki az első, legnagyobb hullámhosszú un. Lyman α vonal hullámhosszát a Rydberg állanó fölhasználása nélkül. A Lyman sorozat az alapállapotnaknvezett legmélyebb energiájú állapotba való átmenetek során keletkezik.

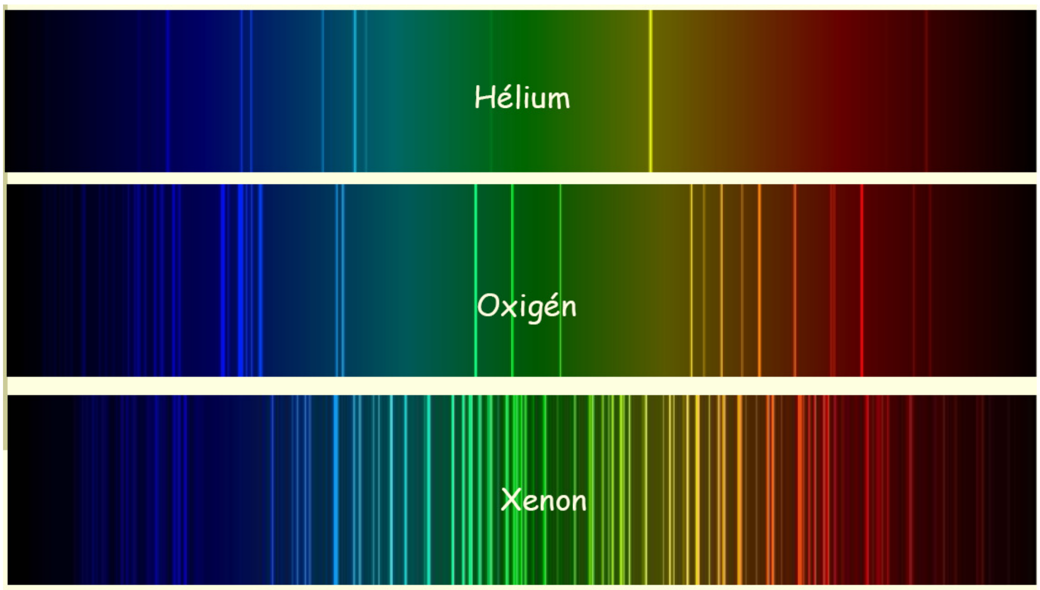
3.5 feladat A spektroszkópusok észrevették, hogy a Balmer sorozat további vonalai egyre sűrűbben követik egymást. Milyen hullámhosszhoz tartanak (torlódási pont) a Balmer sorozat vonalai.

A spektrumvonalaknak ezt a z un. elsődleges szerkezetét tehát a Bohr féle modell jól visszaadja, de nem ad számot a H atom spektrumának un. finomszerkezetéről, amely egy nagyobb spektroszkópiai fölbontás esetén észlelhető. Valójában minden vonal több, egymáshoz közeleső, kissé különböző hullámhosszűságú vonalra bomlik. Ezt a tulajdonságot a Bohr modell továbbfejlesztésével A. Sommerfeldnek sikerült megmagyaráznia. Ennek során a Kepler féle pályákhoz hasonlóan ellipszis pályákat is megengedett, újabb, a Bohr féle $\ell = n\hbar$ kvantumföltételhez hasonló föltételeket írt elő, illetve a mozgó elektronra a relativisztikus mechanika képleteit alkalmazta, mely szerint pl. az elektron mozgási energiája $E_{kin} = m_e c^2/\sqrt{1 - v^2/c^2} - m_e c^2$, stb.

Niels Bohr(1885-1962)
Arnold Sommerfeld (1868-1951),



Ezeket a meggondolásokat azonban nem tárgyaljuk tovább, mert ma már csak történelmi érdekeségük van. A Bohr-Sommerfeld féle megközelítést ugyanis nem sikerült kiterjeszteni a többi atomra, pl. már a He atomra sem, ahol a mag körül már 2 elektron mozog, s igy a H kivételével a többi atom spektrumát, amelyek közül 3 alább látható már nem sikerült megmagyarázni.



Ennek oka, hogy a Bohr majd Sommerfeld által föltételezett kiindulás csak annyiban helyes, hogy bizonyos fizikai mennyiségek értéke valóban csak diszkrét (vagy diszkrét is) lehet, emögött azonban sokkal mélyebb elvi okok állnak, mint az itt bemutatott, és az ahhoz hasonló lényegében önkényes kvantumföltételek. Ezt a mélyebb elméletet nevezzük kvantummechanikának, amely lényegesen különböző módon adja a fönti, egyébként helyes eredményt. Ebben az értelemben tehát csak véletlen, hogy a H atomra kapott fönti eredmény jó.

Végül egy érdekesség a Rydberg állandóra vonatkozóan. Írjuk ez utóbbit a c vákuumbeli fénysebesség segítségével az

$$\frac{m_e e_0^4}{2\hbar^2} = \frac{m_e c^2}{2}\frac{e_0^4}{\hbar^2 c^2} = \frac{m_e c^2}{2}\alpha^2$$

alakba, ahol

$$\alpha = \frac{e_0^2}{\hbar c} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{{q_e}^2}{\hbar c} \approx 7.3 \times 10^{-3} \approx \frac{1}{137}$$

dimenzió nélküli szám, az úgynevezett finomstruktúra állandó.

3.6 feladat: Ellenőrizzük közvetlenül, hogy az α *fönti értéke, tényleg dimenziótlan, és számítsuk ki az értékét.*

3.7 feladat Számítsuk ki az a_0 *Bohr sugár* α*-szorosát, illetve* α^2-szeresét. *Miféle hosszúságok ezek?*

Rendkívül különös, hogy három alapvető fizikai állandó, az elemi töltés, a fénysebesség és a Planck állandó segítségével egy dimenziómentes számot kapunk, amelynek jelenleg semmiféle (pl. geometriai) magyarázata nem ismert. α-t A. Sommerfeld vezette be, annak kapcsán, hogy a H atom spektrumának előbb b említett finomstruktúráját vizsgálta. Az energiaértékeket meghatározó pontosabb kifejezésben az E_n-re kapott fönti eredményhez még egy α^4-el arányos, tehát kb. négy és fél nagyságrenddel kisebb korrekció is járul. Az $1/c^2$ tényező megjelenése α^2-ben azt mutatja, hogy a finomstruktúra jelentkezése egy relativisztikus effektus.