

Новое о спектральном анализе

С.П. Караваев, В.В. Фокин

(Получена 28 октября 2012; опубликована 15 января 2013)

В данной статье авторами рассмотрен вопрос о спектральных линиях водорода, выраженных в целых числах. Найдена оригинальная формула для расчета длин волн водородной серии. Сделан вывод, что все длины волн спектра водорода представляют собой либо целые числа, либо отношение целых чисел к целым, что подтверждает теорию Луи де Бройля о «Законе фазовой гармонии».

Народная мудрость гласит «Новое – это хорошо забытое старое». Чтобы понять более глубоко формирование спектральных линий атомов элементов, вспомним, как зарождались принципы анализа спектров атомов.

Впервые линии в спектре водорода наблюдал и подробно описал немецкий физик И. Фраунгофер. Вначале Фраунгофер обнаружил всего 4 линии, которые впоследствии стали называться фраунгоферовыми темными линиями поглощения в солнечном спектре H_α , H_β , H_γ и H_δ .

В 1885 году И. Бальмер внимательно проанализировал снимки, полученные Фраунгофером, и заметил следующее. Если ввести некоторое (как его назвал Бальмер – основное) число $k = 3645 \text{ \AA}$, то длины волн линий H_α , H_β , H_γ и H_δ могут быть выражены следующим образом:

$$H_\alpha = \frac{9}{5} \cdot k \quad H_\beta = \frac{4}{3} \cdot k \quad H_\gamma = \frac{25}{21} \cdot k \quad H_\delta = \frac{9}{8} \cdot k$$

Умножив на 4 числители и знаменатели в дробях $4/3$ и $9/8$,

$$H_\alpha = \frac{9}{5} \cdot k \quad H_\beta = \frac{16}{12} \cdot k \quad H_\gamma = \frac{25}{21} \cdot k \quad H_\delta = \frac{36}{32} \cdot k$$

Бальмер получил закономерность: числители в выражениях длин волн всех линий можно представить как последовательность квадратов чисел – $3^2, 4^2, 5^2, 6^2$, а знаменатели – как последовательности разностей квадратов – $3^2-2^2, 4^2-2^2, 5^2-2^2, 6^2-2^2$.

Далее Бальмеру удалось записать одну формулу для длин волн четырех линий:

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

где $n = 3, 4, 5$ и 6 соответственно для линий H_α , H_β , H_γ и H_δ .

В 1890 году шведский физик-спектроскопист Ридберг записал формулу Бальмера в «перевернутом виде» для величины $N = 1/\lambda$. Величина N называется волновым числом и показывает, какое число дин волн в вакууме укладывается на единичной длине. «Перевертывая» формулу Бальмера, Ридберг получил для волнового числа N формулу:

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

где величина $4/k$ вошла в физику уже как «постоянная Ридберга» и обозначается буквой R . Формула Бальмера (1) оказалась забыта. [1]

В настоящее время спектроскопия ушла далеко вперед. Только спектральных линий водорода обнаружено более сотни. Так же за это время возросло качество и точность спектрометров, и расчетные величины длин волн $H_\alpha = 6561 \text{ \AA}$, $H_\beta = 4860 \text{ \AA}$, $H_\gamma = 4339,3 \text{ \AA}$ и $H_\delta = 4100,6 \text{ \AA}$, предложенные Бальмером, стали немного отличаться в меньшую сторону от экспериментальных:

$H_\alpha = 6564,6\text{Å}$, $H_\beta = 4862,7\text{Å}$, $H_\gamma = 4341,7\text{Å}$ и $H_\delta = 4102,9\text{Å}$. Но закономерность осталась. Чтобы исключить несоответствие расчетных и экспериментальных величин длин волн, формулу Бальмера (1) можно было бы записать следующим образом:

$$\lambda_{\text{эксперим}} = k \cdot \frac{n^2}{n^2 - 2^2} \cdot \Theta_H, \quad (3)$$

где Θ_H – безразмерный коэффициент пропорциональности (const), равен 1,00056 и приводящий в соответствие расчетное и экспериментальное значение длины волны спектра атомов водорода. (Его физический смысл будет раскрыт ниже).

Но этого не произошло. В то же время безразмерный коэффициент пропорциональности Θ_H скрыто присутствует в «постоянной Ридберга» для водорода R_H .

$$R_H = \frac{4}{k \cdot \Theta_H} = \frac{4}{3645\text{Å} \cdot 1,00056} = 109677,6 \text{ см}^{-1} \quad (4)$$

Для определения физического смысла «основного числа» $k = 3645\text{Å}$ и безразмерного коэффициента пропорциональности Θ_H , которые входят в «постоянную Ридберга» для водорода, воспользуемся «Периодической таблицей спектра атомов водорода: данные эксперимента» (см. табл. №1) [2] и расчетные данные (см. табл. №2)

Преобразуем формулу Бальмера (1) в более общую формулу, описывающую экспериментальные значения всех длин волн в таблице №1 и получаем:

$$\lambda_{n,m} = \text{Lim}_H \cdot n^2 \cdot \frac{(n+m)^2}{(n+m)^2 - n^2} \cdot \Theta_H, \quad (5)$$

где $\lambda_{n,m}$ – любое табличное значение длины волны спектра атомов водорода в ангстремах.

Lim_H – расчетный предел серии Лаймана, равен $\frac{3645}{4} \text{Å}$.

n – порядковый номер серии.

m – порядковый номер линии в каждой серии спектра.

Θ_H – см. выше.

Например: серия Пашена ($n=3$), линия в этой серии ($m=5$)

$$\lambda_{3,5} = \frac{3645}{4} \cdot 3^2 \cdot \frac{(3+5)^2}{(3+5)^2 - 3^2} \cdot 1,00056 = 9548,6 \text{Å}$$

и т. д. любое табличное значение длины волны.

Периодическая таблица спектра атомов водорода (данные эксперимента). Таблица №1.										
№ серии (n)	Название серии	Порядковый номер линии в каждой серии спектра (m)								Предел серии Lim
		1	2	3	4	5	6	7	8	
1	Серия Лаймана	1215,67	1025,72	972,54	949,74	937,8	930,75	926,22	923,15	911,75
2	Серия Бальмера	6564,61	4862,68	4341,67	4102,88	3971,19	3890,14	3836,46	3798,97	3647,01
3	Серия Пашена	18756,0	12821,5	10941,0	10052,1	9548,53	9231,49	9017,32	8865,16	8205,77
4	Серия Бреккета	40522,3	26258,4	21661,0	19450,7	18178,9	17366,7	16811,0	16411,5	14588,03
5	Серия Пфунда	74597,9	46537,3	37405,2	32969,6	30391,7	28729,7	27582,4	26751,0	22793,79
6	Серия Хемфри	123718	75024	59081,5	51286,0	46724,6	43764,1	41707,5	40208,3	32823,06
7	Без названия	190617	113086	87599,7	75080,2	67719,2	62918,5	59567,8	57114,0	44675,83
8	Без названия	278031	162089	123870	105034	93919,1	86644,0	81548	77802,8	58352,11
9	Без названия	388694	223402	168804	141829	125869	115394	108035	102612	73851,89
10	Без названия	525343	298391	223313	186149	164115	149621	139416	131878	91175,17

Приведенная выше простая формула (5) прекрасно работает и производит расчет всех численных значений длин волн данной периодической таблицы.

Затем выполним периодическую таблицу №2 спектра атомов водорода (расчетные данные), но уже без учета коэффициента пропорциональности Θ_H согласно формуле (6).

$$\lambda_{n,m} = Lim_H \cdot n^2 \cdot \frac{(n+m)^2}{(n+m)^2 - n^2} \cdot (6)$$

Анализ периодической таблицы №2 начнем со столбца Lim_H . Как видно, расчетный предел серии Лаймана равный $3645\text{\AA}/4$ входит во все пределы других серий с множителем n^2 . В серии Бальмера n^2 равен 2^2 , а следовательно предел этой серии равен $3645\text{\AA}$. Так же видно, что постоянная Ридберга для водорода равна обратной величине расчетного предела серии Лаймана умноженной на коэффициент пропорциональности Θ_H . (см. формулу 4) (Если использовать данные таблицы №1, то $R_H=1/911,75\text{\AA}=109679,2\text{см}^{-1}$, но в этом случае $\Theta_H=1,00055$).

Далее проведем анализ «главной диагонали», где $n=m$. На главной диагонали мы видим ту же картину: величина $1215\text{\AA}$ входит во все другие значения этой диагонали с множителем n^2 .

Еще надо отметить, что все величины длин волн, выражаются: либо целыми числами, либо отношением целых чисел.

Если принять входящие в величину длины волны целые числа как некие ее фазовые компоненты (имеется ввиду простые дроби), то это подтверждает теорию Луи де Бройля о «Законе фазовой гармонии».

Периодическая таблица спектра атомов водорода (расчетные данные). Таблица №2.									
№ серии (n)	Название серии	Порядковый номер линии в каждой серии спектра (m)							Предел серии Lim
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	Серия Лаймана (Å)	$1215 \cdot 1^2$ =1215	$\frac{32805}{32} \cdot 1^2$ =1025,156	$972 \cdot 1^2$ =972	$\frac{30375}{32} \cdot 1^2$ =949,219	$\frac{6561}{7}$ =937,286	$\frac{59535}{64}$ =930,234	$\frac{6480}{7}$ =925,714	$\frac{59049}{64}$ =922,641
2	Серия Бальмера (Å)	$6561 \cdot 1^2$ =6561	$1215 \cdot 2^2$ =4860	$\frac{30375}{7} \cdot 1^2$ =4339,286	$\frac{32805}{32} \cdot 2^2$ =4100,625	3969 =3969	$972 \cdot 2^2$ =3888	$\frac{295245}{77}$ =3834,351	$\frac{30375}{32} \cdot 2^2$ =3796,875
3	Серия Пашена (Å)	$\frac{131220}{7} \cdot 1^2$ =18745,714	$\frac{820125}{64} \cdot 1^2$ =12814,45	$1215 \cdot 3^2$ =10935	$\frac{321489}{32} \cdot 1^2$ =10046,53	$\frac{104976}{11}$ =9543,27	$\frac{32805}{32} \cdot 3^2$ =9226,406	$\frac{820125}{91}$ =9012,36	$\frac{3969405}{448}$ =8860,28
4	Серия Бреккета (Å)	$40500 \cdot 1^2$ =40500	$6561 \cdot 2^2$ =26244	$\frac{238140}{11} \cdot 1^2$ =21649,09	$1215 \cdot 4^2$ =19440	$\frac{236196}{13}$ =18168,92	$\frac{30375}{7} \cdot 2^2$ =17357,143	$\frac{117612}{7}$ =16801,71	$\frac{32805}{32} \cdot 4^2$ =16402,5
5	Серия Пфунда (Å)	$\frac{820125}{11}$ =74556,82	$\frac{1488375}{32}$ =46511,72	$\frac{486000}{13}$ =37384,6	$\frac{7381125}{224}$ =32951,45	$1215 \cdot 5^2$ =30375	$\frac{3675375}{128}$ =28713,87	$\frac{3280500}{119}$ =27567,2	$\frac{1711125}{64}$ =26736,33
6	Серия Хемфри (Å)	$\frac{1607445}{13}$ =123649,6	$\frac{131220}{7} \cdot 2^2$ =74982,86	$6561 \cdot 3^2$ =59049	$\frac{820125}{64} \cdot 2^2$ =51257,8	$\frac{793881}{17}$ =46698,9	$1215 \cdot 6^2$ =43740	$\frac{5544045}{133}$ =41684,55	$\frac{321489}{32} \cdot 2^2$ =40186,125
7	Без названия (Å)	190512 =190512	$\frac{14467005}{128}$ =113023,48	$\frac{1488375}{17}$ =87551,5	$\frac{2401245}{32}$ =75038,9	$\frac{1285956}{19}$ =67681,9	$\frac{2012283}{32}$ =62883,84	$1215 \cdot 7^2$ =59535	$\frac{40186125}{704}$ =57082,6
8	Без названия (Å)	$\frac{4723920}{17}$ =277877,65	$40500 \cdot 2^2$ =162000	$\frac{2352240}{19}$ =123802,1	$6561 \cdot 4^2$ =104976	$\frac{657072}{7}$ =93867,43	$\frac{238140}{11} \cdot 2^2$ =86596,36	$\frac{13122000}{161}$ =81503,1	$1215 \cdot 8^2$ =77760
9	Без названия (Å)	$\frac{7381125}{19}$ =388480,3	$\frac{7144929}{32}$ =223279,0	$\frac{131220}{7} \cdot 3^2$ =168711,43	$\frac{49896405}{352}$ =141751,15	$\frac{2893401}{23}$ =125800,0	$\frac{820125}{64} \cdot 3^2$ =115330,1	$\frac{3779136}{35}$ =107975,3	$\frac{85325805}{832}$ =102555,0
10	Без названия (Å)	$\frac{3675375}{7}$ =525053,6	$\frac{3280500}{11}$ =298227,3	$\frac{5133375}{23}$ =223190,2	$\frac{1488375}{8}$ =186046,9	$6561 \cdot 5^2$ =164025	$\frac{1944000}{13}$ =149538,46	$\frac{975375}{7}$ =139339,3	$\frac{7381125}{56}$ =131805,8

Чтобы понять физический смысл коэффициента пропорциональности Θ_H , который связывает численные значения длин волн табл. №1 и табл. №2 вспомним историю создания эталона метра.

В 1792 – 1797 гг. французские ученые Деламбр и Мешен за 6 лет измерили дугу Парижского меридиана длиной в $9^\circ 40'$ от Дюнкерка до Барселоны через всю Францию и часть Испании. В 1799 году из платины был изготовлен эталон метра, длина которого

соответствовала одной сорокамиллионной части Парижского меридиана. Но впоследствии выяснилось, что из-за неправильного учета полюсного сжатия Земли изготовленный эталон метра оказался короче на 0,2мм. В результате многочисленных перепроверок каждый раз получали новые значения. Затем было принято решение оставить первоначальный эталон метра, хранящегося в архиве. Он получил название «архивного метра», и этим эталоном мы сейчас пользуемся. [4] Но если бы французские ученые изготовили в 1799г. эталон метра длиннее всего на 0,56мм, то коэффициент пропорциональности Θ_H стал равен единице. В этом случае формула Бальмера (1), после преобразования, приняла бы вид формулы (6), а периодическая таблица спектра атомов водорода приняла бы вид таблицы №2. Следовательно, коэффициент пропорциональности Θ_H равный 1,00056 – это коэффициент отношения двух эталонов метра, один из которых длиннее другого на 0,56мм.

К этим же выводам можно подойти, исследуя «постоянную Ридберга» R . Как показали экспериментальные исследования, R немного меняется в зависимости от приведенной массы ядра исследуемого элемента, (см. табл. №3). [3]

Таблица №3	
R	см ⁻¹
R_H	109677,59
R_D	109707,42
R_{He4}	109722,27
R_∞	109737,31

В таблице №3 приводятся экспериментальные значения R для водорода, дейтерия, гелия, а также R_∞ .

По формуле, аналогичной формуле (4), $R = \frac{4}{3645\text{Å} \cdot \Theta}$ определим значение коэффициента Θ для каждого конкретного табличного R , (табл. №4).

Таблица №4.	
Θ	Безразмерный
Θ_H	1,00056
Θ_D	1,00029
Θ_{He4}	1,00016
Θ_∞	1,000019

Как видно из табл. №3 и табл. №4 при $R \rightarrow R_\infty$, коэффициент пропорциональности $\Theta \rightarrow 1$, и мы опять приходим к $\lambda = 3645\text{Å}$ – пределу серии Бальмера (см. табл. №2).

Настала пора сделать некоторые выводы:

1) Все значения периодической таблицы №1 спектра атомов водорода (данные эксперимента) прекрасно согласуются с расчетными данными преобразованной формулы Бальмера (5).

2) Если принять за основу идеи Луи де Бройля о целочисленной длине волны, выраженные в его работе о «Законе фазовой гармонии», то надо будет пересмотреть величину эталона метра для использования его в спектроскопии. Природа сама подсказывает физикам, в каких единицах ее лучше измерять.

Литература

1. Яворский Б.М. О чем рассказал спектр атомов водорода // Квант. - 1991. - №3. - С. 44-47.

2. Периодическая таблица спектра атомов водорода // Scientific-technical library URL: <http://www.sciteclibrary.ru/texts/rus/stat/st3427-1.pdf> (дата обращения: 26 сентября 2012г.).
3. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. Государственное издательство физико-математической литературы, 1963г. - 640 с.
4. Метр // Википедия URL: <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D1%80> (дата обращения: 26 сентября 2012).