

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Fizikos fakultetas

Mokomoji atomo ir branduolio fizikos laboratorija

Laboratorinis darbas Nr. 2

**FRANKO IR HERCO BANDYMAS**

Parengė A. Poškus

2013-08-31

# Turinys

Darbo tikslas	2
1. Užduotys	2
2. Kontroliniai klausimai	2
3. Atomo energijos verčių diskretumas ir Boro kvantinė teorija	3
3.1. Planko hipotezė. Energijos kvantas	3
3.2. Elektromagnetinės spinduliuotės fotoninė teorija	3
3.3. Branduolinis atomo sandaros modelis. Rezerfordo tyrimai	4
3.4. Vandenilio atomo spektro linijų dažniai	4
3.5. Boro postulatai	5
3.6. Boro vandenilio atomo modelis	6
3.7. Boro atomo teorijos ribotumas	8
4. Daugiaelektronių atomų savybės ir kvantinių šuolių atrankos taisyklės	9
4.1. Atomo elektrono judesio kiekio momentas ir elektrono būsenų klasifikavimas	9
4.2. Atomo judesio kiekio momentas ir atomo būsenų klasifikavimas	10
4.3. Elektronų sluoksniai	11
4.4. Atomo kvantinių šuolių atrankos taisyklės	13
5. Tyrimo metodika	16
5.1. Tyrimo metodo teorija	16
5.2. Darbo priemonės ir matavimo tvarka	19
5.3. Pagrindiniai skaičiavimai analizuojant matavimo duomenis	20
5.4. Pasikliautinosios paklaidos apskaičiavimas pagal kelių matavimų rezultatus	20

## Darbo tikslas

Ekspirimentiškai įsitikinti, kad gyvsidabrio atomo energija yra diskreti. Išmatuoti gyvsidabrio atomo sužadavimo energiją.

### 1. Užduotys

1. Išmatuoti Franko ir Herco gyvsidabrio lempos voltamperinę charakteristiką. Paaiškinti jos pavidalą.
2. Pagal vidutinį intervalą tarp gretimų srovės maksimumų arba minimumų apskaičiuoti gyvsidabrio atomo sužadavimo energiją ir jos matavimo paklaidą. Gautąją sužadavimo energijos vertę palyginti su literatūroje pateiktąja verte.

### 2. Kontroliniai klausimai

1. Branduolinis atomo modelis; prieštaravimai tarp branduolinio modelio ir klasikinės elektrodinamikos.
2. Boro postulatai. Atomų spektrų linijinio pobūdžio aiškinimas pagal Boro postulatus.
3. Pagrindinės Boro vandenilio atomo modelio išvados: pagrindinis energijos lygmuo ir sužadintieji energijos lygmenys, elektrono ryšio energija.
4. Atomo energijos lygmenis nusakantys kvantiniai skaičiai.
5. Atomo elektronų sluoksnių sąvoka. Atomo elektronų konfigūracijos sąvoka.
6. Elektronų susidūrimų su dujų atomais klasifikacija.
7. Franko ir Herco bandymo bandymo schema ir anodo srovės priklausomybės nuo greitinimo įtampos pavidalo aiškinimas.
8. Kodėl Franko ir Herco bandymo metu gyvsidabrio garus reikia kaitinti?

### Literatūra:

1. Poškus A. Atomo fizika ir branduolio fizikos eksperimentiniai metodai. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 2008. 544 p.
2. Bandzaitis A., Grabauskas D. Kvantinė mechanika. Vilnius: Mokslas, 1975.
3. Матвеев А.Н. Атомная физика. Москва: Высшая школа, 1989. 439 с. 75 – 78.
4. Шпольский Э. В. Атомная физика. Т. 2. Москва: Наука, 1984. 438 с.
5. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. Москва: Высшая школа, 1963. 620 с.
6. Laboratory Experiments. Phywe Systeme GmbH, 2005 (*kompaktinis diskas*).

### 3. Atomo energijos verčių diskretumas ir Boro kvantinė teorija

#### 3.1. Planko hipotezė. Energijos kvantas

Siekdamas paaiškinti absoliučiai juodo kūno spinduliuotės eksperimentinius dėsningumus, vokiečių fizikas Maksas Plankas (*Planck*) 1900 m. padarė prielaidą, kad harmoninio osciliatoriaus energija  $\varepsilon$  gali būti ne bet kokia, o lygi diskrečioms vertėms, kurios yra tam tikro dydžio  $\varepsilon_1$  kartotiniai:

$$\varepsilon \equiv \varepsilon_n = n\varepsilon_1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (3.1.1)$$

Dydis  $\varepsilon_1$  šiame reiškinyje – tai mažiausioji duotojo dažnio spinduliuotės energijos porcija, kuri vadinama *energijos kvantu* (iš lotynų kalbos žodžio *quantum* – „kiek“). Taigi, osciliatoriaus energija yra diskreti (kvantuota).

Siekiant paaiškinti eksperimentinę absoliučiai juodo kūno spinduliuotės energijos spektrinio tankio  $W_{\lambda,T}$  priklausomybę nuo bangos ilgio  $\lambda$ , teko padaryti prielaidą, kad osciliatoriaus energijos kvantas  $\varepsilon_1$  yra proporcingas osciliatoriaus dažniui  $\nu$ . Proporcingumo koeficientas vadinamas *Planko konstanta* ir žymimas  $h$ :

$$\varepsilon_1 = h\nu = \hbar\omega; \quad (3.1.2a)$$

čia  $\omega = 2\pi\nu$  yra kampinis dažnis, o  $\hbar = h / 2\pi$  yra *redukuotoji Planko konstanta*. Planko konstanta lygi  $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$  J·s. Kadangi  $\nu = c / \lambda$ , kur  $c$  yra šviesos greitis, tai osciliatoriaus energijos kvantą (3.1.2a) galime išreikšti ir šitaip:

$$\varepsilon_1 = h \frac{c}{\lambda}. \quad (3.1.2b)$$

#### 3.2. Elektromagnetinės spinduliuotės fotoninė teorija

M. Planko hipotezės pagrindu vokiečių fizikas Albertas Einšteinas (*Einstein*) 1905 m. sukūrė *šviesos kvantinę (fotoninę) teoriją*. Remiantis Einšteinu, elektromagnetinė spinduliuotė egzistuoja diskrečių energijos porcijų pavidalu. Elektromagnetinės spinduliuotės energijos kvantą galima laikyti materialia dalele, kuri juda šviesos greičiu  $c$  ir perneša energiją

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}. \quad (3.2.1)$$

Ši dalelė vadinama *fotonu*. Kadangi fotonas veikia kaip materialinė dalelė, tai jis turi masę ir judesio kiekį. Fotono masę  $m_f$  galima išreikšti pasinaudojus reliatyvistiniu energijos ir masės sąryšiu:  $h\nu = m_f c^2$ . Iš čia

$$m_f = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{c\lambda}. \quad (3.2.2)$$

Reikia turėti omenyje, kad tai yra šviesos greičiu judančio fotono masė: *fotono rimties masė lygi nuliui*. Tuo fotonas skiriasi nuo materialijų dalelių (tokių kaip elektronas, protonas ir neutronas), kurių rimties masė nelygi nuliui ir kurios gali būti rimties būsenos. Fotonas negali būti rimties būsenos, o jo greitis visada lygus šviesos greičiui  $c$ . Fotono judesio kiekis  $p_f$  (masės ir greičio sandauga) yra

$$p_f = m_f c = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (3.2.3)$$

Fotono judesio kiekio vektorius  $\mathbf{p}_f$  susijęs su jo bangos vektoriumi  $\mathbf{k}$  šitaip:

$$\mathbf{p}_f = \hbar \mathbf{k}. \quad (3.2.4)$$

Taigi, elektromagnetinę spinduliuotę galima apibūdinti ne vien bangų parametrais  $\lambda$  ir  $\nu$ , bet ir dydžiais  $m_f$  ir  $p_f$ , kurie mechanikoje vartojami apibūdinant materialijų dalelių judėjimą. Tai rodo, kad elektromagnetinio spinduliavimo reiškiniuose pasireiškia *bangos-dalelės dvejopumas* (angl. *wave-particle duality*): vieni reiškiniai (interferencija, difrakcija ir poliarizacija) rodo, kad elektromagnetinė spinduliuotė yra banginis procesas, o kiti reiškiniai (šiluminės spinduliuotės savybės, fotoefektas ir Komptono efektas) rodo, kad elektromagnetinė spinduliuotė yra diskretusis, arba *kvantinis*, procesas, kurį sukelia atskirų dalelių (fotonų) veikimas.

### 3.3. Branduolinis atomo sandaros modelis. Rezerfordo tyrimai

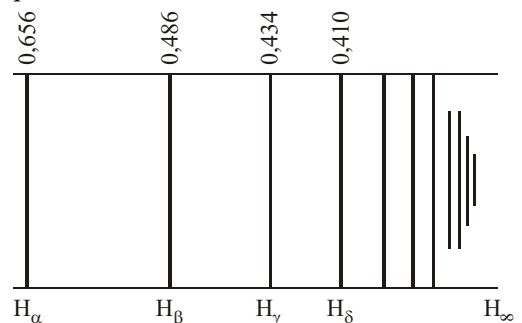
XIX a. pabaigoje elektrono atradėjas – anglų fizikas Dž. Dž. Tomsonas – nustatė, kad elektronai yra atomų dalelės. Kadangi atomo elektros krūvis lygus nuliui, Tomsonas padarė išvadą, kad atome turi būti ir teigiamasis krūvis, kuris yra priešingas elektronų krūviui. Pagal Tomsono modelį atomą sudaro sferinis tolygiai pasiskirsčiusio teigiamojo krūvio debesėlis, kuriame „plaukioja“ neigiamieji elektronai.

Apibendrinęs alfa dalelių sklaidos tyrimų rezultatus, kitas anglų fizikas Ernestas Rezerfordas (*Rutherford*) 1911 m. pateikė naują atomo sandaros modelį, kuris vadinamas **branduoliniu atomo modeliu**. Pagal šį modelį beveik visa atomo masė ir visas teigiamasis atomo krūvis yra sutelkti atomo **branduolyje**, kurio matmenys maždaug 10 000 kartų mažesni už viso atomo matmenis. Branduolio krūvis lygus elemento atominio numerio  $Z$  ir elementariojo krūvio  $e$  sandaugai  $Ze$ . Branduolio matmenys yra  $10^{-15} \square 10^{-14}$  m eilės (palyginimas: atomo matmenys yra  $10^{-10}$  m eilės). Išorinė atomo erdvė yra užpildyta elektronų, kurie skrieja aplink branduolį uždardomis trajektorijomis panašiai kaip planetos aplink Saulę. Elektronų pilnutinis neigiamasis krūvis yra lygus branduolio teigiamajam krūviui, todėl atomas yra elektriškai neutralus.

Tačiau pagal klasikinę teoriją tokia sistema yra nestabili. Pagal klasikinę elektrodinamiką elektronas, judėdamas aplink branduolį, turėtų nuolat spinduliuoti elektromagnetines bangas (nes judėjimas uždara orbita – tai judėjimas su pagreičiu, o su pagreičiu judantis krūvininkas spinduliuoja elektromagnetines bangas). Tas faktas, kad elektronas spinduliuoja, reiškia, kad jo energija nuolat mažėja. Vadinasi, elektronas turėtų spirale artėti prie branduolio. Per mažą sekundės dalį elektronas turėtų nukristi į branduolį, t. y. atomas nustotų egzistuoti. Tačiau patirtis rodo, kad atomai gali egzistuoti neribotai ilgai, nespinduliuodami elektromagnetinių bangų ir neprarasdami energijos. Taigi, priėmus branduolinį atomo modelį, paaiškėjo, kad klasikinė elektrodinamika negali paaiškinti atomų egzistavimo.

### 3.4. Vandenilio atomo spektro linijų dažniai

Žinias apie atomų sandarą teikia jų elektromagnetinės spinduliuotės spektrai. Spinduliuotės dažnių spektrą nusako dažnio funkcija, kuri yra dviejų nykstanųjų dydžių santykis:  $dI/d\nu$ ; čia  $dI$  yra spinduliuotės su dažniais nuo  $\nu$  iki  $\nu + d\nu$  intensyvumas (**spinduliuotės intensyvumas** – tai spinduliuotės energijos kiekis, kuris krinta per laiko vienetą iš vienos pusės į vienetinio ploto paviršių, kuris statmenas spinduliuotės kryptčiai). Analogiškai spinduliuotės bangos ilgių spektrą nusako bangos ilgio funkcija, kuri yra dviejų nykstanųjų dydžių santykis:  $dI/d\lambda$ ; čia  $dI$  yra spinduliuotės su bangos ilgiais nuo  $\lambda$  iki  $\lambda + d\lambda$  intensyvumas. Matavimai rodo, kad atomų spinduliuotės dažniai priklauso tam tikriems labai siauriems intervalams. T. y. funkcija  $dI/d\nu$  skiriasi nuo nulio tik tam tikruose siauruose dažnių intervaluose (o funkcija  $dI/d\lambda$  skiriasi nuo nulio tik tam tikruose siauruose bangos ilgių intervaluose). Tie dažnių intervalai yra tokie siauri, kad visus tokio intervalo dažnius galima laikyti praktiškai vienodais. Todėl galima laikyti, kad atomai spinduliuoja tik atskirų tiksliai apibrėžtų dažnių elektromagnetines bangas. Leidžiant tokią spinduliuotę pro spektrinį prietaisą, pvz., pro difrakcinę gardelę, matomos siauros ryškios linijos (žr. 1 pav.). Todėl sakoma, kad atomų spektrai yra **linijiniai**. Kiekviena linija atitinka apibrėžto dažnio (ir apibrėžto bangos ilgio) šviesą. 1 pav. pa-vaizduotos kelios vandenilio atomo spektro linijos. Virš kiekvienos linijos nurodytas atitinkamas bangos ilgis ( $\mu\text{m}$ ). Po kiekvieno linija pateiktas jos sutartinis žymuo.



**1 pav.** Vandenilio atomo spektro linijos, kurios atitinka regimąją šviesą

Matavimai rodo, kad linijos atomų spektruose išsidėsčiusios dėsningai. Anksčiausiai šis dėsningumas buvo pastebėtas lengviausiojo elemento – vandenilio – atomų spektre. 1885 m. šveicarų matematikas Johanas Balmeris (*Balmer*) paskelbė paprastą formulę vandenilio atomo spektro regimosios dalies linijų bangos ilgiui  $\lambda$  skaičiuoti:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{l^2} \right) \quad (l = 3, 4, 5, \dots); \quad (3.4.1)$$

čia  $R$  yra koeficientas, kuris vėliau buvo pavadintas **Rydbergo konstanta**:  $R \approx 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ .  $l$  yra bet koks sveikasis skaičius pradedant trimis. (3.4.1) formulė vadinama **Balmerio formule**. Jeigu (3.4.1) formulėje vietoj  $l$  įrašytume 3, tai apskaičiuavę gautume bangos ilgį, kuris tiksliai sutampa su vandenilio spektro raudonosios linijos bangos ilgiu (ši linija žymima  $H_\alpha$ ). Įrašę  $l = 4$ , gautume žydrosios linijos  $H_\beta$

bangos ilgį ir t. t. Ši vandenilio atomo linijų seka vadinama **Balmerio serija**. Balmerio serijos pirmųjų keturių linijų bangų ilgiai nurodyti 1 pav. Atitinkami linijų dažniai  $\nu$  apskaičiuojami tiesiog padauginus (3.4.1) reiškinį iš šviesos greičio  $c$  (nes  $\nu = c/\lambda$ ).

1888 m. švedų fizikas Johanas Rydbergas (*Rydberg*), tirdamas šarminių metalų spektrus, pastebėjo, kad tuose spektruose galima išskirti artimų linijų grupes – serijas. Pamatęs Balmerio formulę, Rydbergas nustatė, kad ta formulė yra atskiras atvejis bendresnės formulės, kuri nusako įvairių vandenilio spektro serijų linijų bangos ilgius:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{l^2} \right) \quad (l > n). \quad (3.4.2)$$

(3.4.2) formulė vadinama **Balmerio ir Rydbergo formule**. Šioje formulėje  $n$  yra serijos numeris (Balmerio seriją atitinka  $n = 2$ ). Vėlesni vandenilio spektro tyrimai patvirtino Balmerio ir Rydbergo formulę. 1908 m. austrų ir vokiečių fizikas Fridrichas Pašenas (*Paschen*) atrado linijų seriją vandenilio spektro infraraudonojoje srityje. Ši serija atitinka  $n = 3$  (3.4.2) formulėje ir vadinama **Pašeno serija**:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{l^2} \right) \quad (l = 4, 5, 6, \dots).$$

1914 m. amerikiečių fizikas Teodoras Laimanas (*Lyman*) atrado linijų seriją vandenilio spektro ultravioletinėje srityje. Ši serija atitinka  $n = 1$  (3.4.2) formulėje ir vadinama **Laimano serija**:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{l^2} \right) \quad (l = 2, 3, 4, \dots).$$

Vandenilio atomo spektro dėsningumai prieštarauja klasikiniam požiūriui į atomą. Pagal klasikinę elektrodinamiką atomo spinduliuotės dažnis turėtų būti lygus elektrono apsisukimų dažniui. Tačiau pagal klasikinę teoriją elektronas turėtų nuolat spirale artėti prie branduolio. Tada elektrono sukimosi dažnis didėtų. Atitinkamai didėtų ir spinduliuotės dažnis. T. y. klasikiniu požiūriu atomas turėtų spinduliuoti ištisinio spektro spinduliuotę (o ne diskretaus dažnio spinduliuotę).

### 3.5. Boro postulatai

Danų fizikas Nilsas Boras (*Bohr*) 1913 m. suformulavo atomo teoriją, kuri susiejo tris tuo metu žinomus eksperimentinius faktus, prieštaraujančius klasikinei mechanikai:

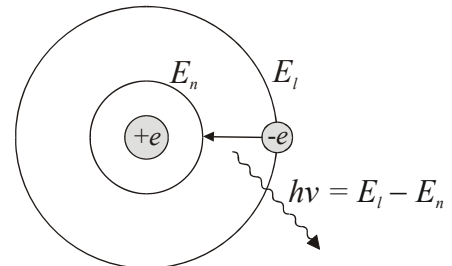
- 1) spinduliavimo kvantinis pobūdis,
- 2) branduolinis atomo modelis,
- 3) vandenilio atomo spektro dėsningumai.

Boras atsisakė bandymų paaiškinti atomo sandarą klasikinės teorijos metodais. Jis pabandė atrasti kelis esminius principus, kurie yra suderinami su anksčiau minėtais eksperimentiniais faktais. Šiuos principus Boras suformulavo trijų postulatų pavidalu. „Postulatas“ – tai teiginys, kuris vartojamas kaip išankstinė prielaida formuluojant teoriją. Taigi, **Boro postulatai** yra šie.

**Pirmasis postulatas (nuostoviųjų būsenų postulatas)**. Elektronas gali skrieti apie branduolį tik tam tikromis orbitomis, nespinduliuodamas energijos. Šios orbitos vadinamos **nuostoviomis**. Kiekvieną orbitą atitinka apibrėžta atomo energija  $E_n$  ( $n$  – orbitos numeris).

**Antrasis postulatas (dažnių taisyklė)**. Peršokant elektronui iš toliau nuo branduolio esančios orbitos  $l$  į artimesnę branduoliui orbitą  $n$ , atomas išspinduliuoja energiją, kuri lygi atitinkamų nuostoviųjų energijų  $E_l$  ir  $E_n$  skirtumui (žr. 2 pav.). Šios elektromagnetinės spinduliuotės dažnis susijęs su išspinduliuotąja energija taip pat kaip harmoninio osciliatoriaus dažnis susijęs su osciliatoriaus energijos kvantu, t. y. (3.1.2a) sąryšiu:

$$h\nu = E_l - E_n. \quad (3.5.1)$$



2 pav. Antrasis Boro postulatas

**Trečiasis postulatas (orbitų kvantavimo taisyklė)** susieja orbitos numerį  $n$  su toje orbitoje esančio elektrono judesio kiekio momento modulių  $|L|$ . Pagal trečiąjį Boro postulatą  $n$ -tojoje orbitoje esančio elektrono judesio kiekio momento modulis lygus

$$L_n = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (3.5.2)$$

Sveikasis skaičius  $n$  vadinamas **pagrindiniu kvantiniu skaičiumi**.

*Pirmasis postulatas*, viena vertus, konstatuoja akivaizdų empirinį faktą, kad elektronas gali sukurti aplink branduolį nespinduliuodamas energijos (nors tai prieštarauja klasikinei elektrodinamikai), o kita vertus, teigia, kad ne visos orbitos yra galimos. Pagal *antrąjį postulata* (3.5.1) atomo spektrų linijų dažniai yra lygūs atomo orbitų energijų skirtumams, padalytiems iš Planko konstantos. Taigi, vandenilio atomo spektro linijinis pobūdis (dažnio diskretumas) yra pasekmė to fakto, kad vandenilio atomo energija gali būti lygi tik tam tikroms tiksliai apibrėžtomis vertėms. Antrasis postulatas taip pat prieštarauja klasiškai fizikai, pagal kurią elektrono spinduliuotės dažnis turėtų sutapti su jo sukimosi aplink branduolį dažniu. *Trečiasis postulatas* apibrėžia fizikinį dydį, kuris apibūdina kiekvieną orbitą. Tas fizikinis dydis – tai orbitoje esančio elektrono judesio kiekio momentas. Pagal elektrono judesio kiekio momentą galima apskaičiuoti visus elektrono judėjimą apibūdinančius dydžius –  $n$ -tosios orbitos spindulį  $r_n$ , elektrono judėjimo greitį  $v_n$  ir elektrono judesio kiekį bei energiją. Žinant elektrono energijos galimasias vertes, pagal antrąjį postulata (3.5.1) galima apskaičiuoti atomo elektromagnetinės spinduliuotės dažnius (žr. kitą skyrelį).

Boro teiginio apie atomo energijos diskretumą pirmuoju tiesioginiu įrodymu tapo vokiečių fizikų Dž. Franko (*Franck*) ir G. L. Herco (*Hertz*) bandymai, kurie buvo atlikti 1914 m. Jie matavo energiją, kurią elektriniame lauke pagreitintieji elektronai, judantys mažo slėgio gyvsidabrio (Hg) garuose, perduoda Hg atomams netampriųjų susidūrimų metu. *Netamprusis susidūrimas* – tai toks dviejų dalelių susidūrimas, kurio metu dalis jų kinetinės energijos virsta vienos arba abiejų dalelių vidine energija (šiuo atveju – Hg atomo vidine energija). Paaiškėjo, kad mažiausioji elektrono energija, kuri netampriojo susidūrimo metu virsta Hg atomo vidine energija, yra lygi 4,9 eV. Tai reiškia, kad dviejų mažiausių galimų Hg atomo energijų skirtumas yra 4,9 eV. Smulkesnis Franko ir Herco bandymo aprašas pateiktas 5 skyriuje.

### 3.6. Boro vandenilio atomo modelis

Naudojantis Boro postulatais ir klasikinės mechanikos dėsniais bei Kulono dėsniu, gaunami tokie vandenilio atomo stacionariųjų orbitų spinduliai:

$$r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} \approx n^2 \cdot 0,529 \text{ \AA} \quad (n = 1, 2, 3, \dots); \quad (3.6.1)$$

yra čia  $r_1$  yra *pirmasis Boro spindulys* – pirmosios vandenilio atomo orbitos spindulys,  $\varepsilon_0$  yra elektrinė konstanta, o  $m$  yra elektrono masė (tiksliau, elektrono, kurio masė  $m_e$ , ir branduolio, kurio masė  $M$ , redukuotoji masė  $m_e M / (m_e + M)$ , kuri yra labai artima elektrono masei  $m_e$ ). Atitinkamos vandenilio atomo energijos vertės yra

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 \hbar^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{\hbar^2}{2 r_1^2 m} \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (3.6.2)$$

Žinant atomo energijos vertes, galima apskaičiuoti atomo spektro linijų dažnius. Tačiau prieš tai reikia apibrėžti kelias naujas sąvokas. Atomas, kurio neveikia jokios išorinės jėgos, anksčiau ar vėliau pereina į mažiausios energijos būseną. Kaip matome energijos išraiškoje (3.6.2), atomo energijos algebrinė vertė yra mažiausia, kai elektronas skrieja pirmąja orbita ( $n = 1$ ). Tokia atomo būseną yra stabiliausia ir vadinama *pagrindine būsena*. Kol nėra jokių išorinių poveikių, atomas yra pagrindinės būsenos. Norint perkelti elektroną iš pirmosios orbitos į toliau nuo branduolio esančią orbitą, kurios numeris  $l > 1$ , atomui reikia suteikti energiją, kuri lygi orbitų energijų skirtumui  $E_l - E_1$ . Tokios būsenos atomas nėra stabilus. Sakoma, kad atomas *sužadintas*. Dingus išoriniam poveikiui, sužadintasis atomas per labai trumpą laiką ( $10^{-8}$  s eilės) savaime grįžta į pagrindinę būseną. Vandenilio atomo atveju tai reiškia, kad elektronas pereina iš aukštesnės orbitos į pirmąją orbitą. Tačiau sužadintojo atomo elektronas gali peršokti ne vien į pirmąją orbitą, bet ir į bet kurią arčiau branduolio esančią orbitą. Pvz., jeigu elektronas yra trečiojoje orbitoje, tada jis gali visų pirma pereiti į antrąją orbitą, o paskui – į pirmąją. Kai elektronas peršoka iš tolesnės  $l$ -tosios orbitos į artimesnę  $n$ -tąją orbitą, atomas išspinduliuoja energijos kvantą  $h\nu = E_l - E_n$ . Kadangi  $\nu = c/\lambda$ , atitinkamos atomo spektro linijos atvirkštinis bangos ilgis lygus

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_l - E_n}{hc}. \quad (3.6.3)$$

Įrašę energijos išraišką (3.6.2) į (3.6.3), gauname visų vandenilio atomo spektro linijų atvirkštinius bangos ilgius:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 \hbar^3 c} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{l^2} \right) \quad (l > n). \quad (3.6.4)$$

Ši formulė labai panaši į eksperimentiškai gautą Balmerio ir Rydbergo formulę (3.4.2). Be to, (3.6.4) formulėje prieš skliaustus esančio daugiklio vertė gana tiksliai sutampa su empirine Rydbergo konstantos verte (žr. 3.4 poskyrį):

$$\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = \frac{(9,11 \cdot 10^{-31}) \cdot (1,6022 \cdot 10^{-19})^4}{8 \cdot (8,854 \cdot 10^{-12})^2 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34})^3 \cdot 3 \cdot 10^8} \approx 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}.$$

Taigi, Boro atomo teorija paaiškino ne tik empirinės Balmerio formulės fizikinę prasmę, bet ir vandenilio atomo spektro serijų kilmę. Pagal Boro teoriją Balmerio ir Rydbergo formulės (3.4.2) pirmojo dėmens vardiklyje esantis skaičius  $n$  yra eilės numeris orbitos, į kurią peršoka elektronas, o antrojo dėmens vardiklyje esantis skaičius  $l$  yra eilės numeris orbitos, iš kurios prasideda elektrono šuolis. Elektronui peršokant į pirmąją nuostoviają orbitą ( $n = 1$ ), išspinduliuojamos Laimano serijos linijos, peršokant į antrąją orbitą ( $n = 2$ ) – Balmerio serijos linijos ir t. t. 3 pav. šie šuoliai pažymėti rodyklėmis.

Visos atomo energijos vertės (3.6.2) vadinamos atomo **energijos lygmenimis**. Žemiausiasis energijos lygmuo, kuris atitinka atomo pagrindinę būseną, vadinamas **pagrindiniu lygmeniu**. Visi aukštesnieji lygmenys, kurie atitinka atomo sužadintąsias būsenas, vadinami **sužadintaisiais lygmenimis**. Grafiškai energijos lygmenys vaizduojami horizontaliomis atkarpomis (žr. 4 pav.). Įrašę konstantų  $m$ ,  $e$ ,  $\varepsilon_0$  ir  $h$  vertes į energijos išraišką (3.6.2), vandenilio atomo energijos lygmenys galime išreikšti šitaip:

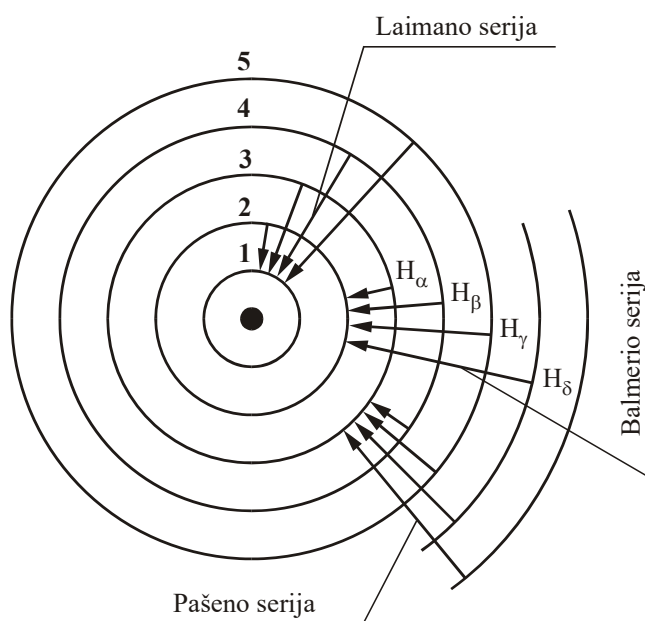
$$E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.6.5)$$

Čia „eV“ reiškia elektronvoltą – dažniausiai atomo fizikoje vartojamą energijos vienetą. 1 eV atitinka energiją, kurią įgyja elektronas, pagreitintas 1 V įtampa:

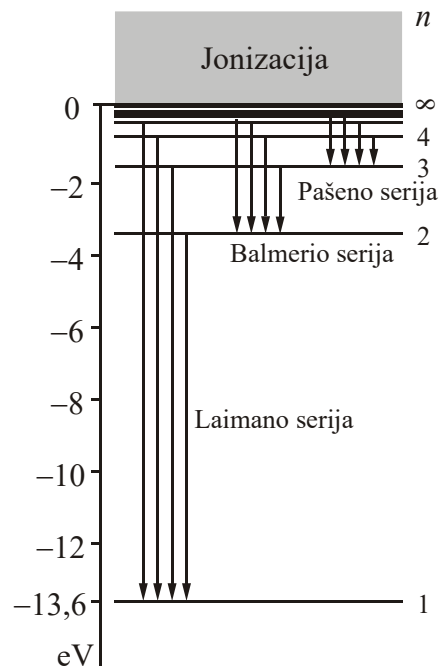
$$1 \text{ eV} = e \cdot 1 \text{ V} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1 \text{ V} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

Kaip matome (3.6.5) formulėje, visos galimos atomo pilnutinės energijos vertės yra neigiamos. Matematinio požiūriu taip yra todėl, kad neigiamos potencinės energijos modulis yra didesnis už teigiamos kinetinės energijos vertę. Fizikiniu požiūriu taip yra todėl, kad elektroną ir branduolį sieja traukos jėga. Visų fizikinių sistemų, kurių dalelės susietos tarpusavyje traukos jėgomis, pilnutinė mechaninė energija yra neigiama.

Kuo didesnis orbitos numeris  $n$ , tuo energija  $E_n$  yra arčiau nulio. Nulinė energijos vertė atitinka laisvą, atitrūkusį nuo branduolio elektroną (tada  $n = \infty$ ). Kai elektronas yra laisvas, tada jo ir branduolio tarpusavio traukos potencinė energija lygi nuliui, todėl pilnutinė energija tampa lygi elektrono kinetinei energijai. Laisvojo elektrono kinetinė energija gali įgyti bet kokias neneigiamas vertes. Todėl virš nulinės energijos yra ištisinio spektro sritis (žr. 4 pav.).



3 pav. Vandenilio spektro serijų susidarymas



4 pav. Vandenilio atomo energijos lygmenys



Kuo žemesnis atomo energijos lygmuo, tuo stipriau elektronas susietas su branduoliu (tuo atomas patvaresnis). Pvz., pagrindinės būsenos energija  $E_1 = -13,6$  eV rodo, kad, norint išlaisvinti elektroną (t. y. jonizuoti atomą), atomui reikia suteikti 13,6 eV energiją; tuo tarpu elektronui išlaisvinti iš pirmojo sužadintojo lygmens ( $n = 2$ ) reikia  $13,6 / 4 = 3,4$  eV energijos ir t. t. Ši energija vadinama **elektrono ryšio energija**. Jeigu atomo gautoji energija yra didesnė už elektrono ryšio energiją, tada energijos perteklius virsta išlaisvintojo elektrono kinetine energija, kuri gali būti bet kokia.

Orbitų spindulių išraišką (3.6.1), energijos išraišką (3.6.2) ir spektro linijų bangos ilgių formulę (3.6.4) galima nesunkiai apibendrinti bet kokiam jonizuotam atomui, kuris yra praradęs visus elektronus, išskyrus vieną (tokie atomai vadinami **vandeniliškaisiais atomais**). Toks atomas skiriasi nuo vandenilio atomo tuo, kad branduolio krūvis lygus ne  $+e$ , o  $+Ze$ , kur  $Z$  yra sveikasis teigiamas skaičius. Todėl, norint pritaikyti bet kurią anksčiau pateiktą formulę jonui su vieninteliu elektronu, dydį  $e^2$  reikia pakeisti dydžiu  $Ze^2$ . Pvz., vandeniliškojo atomo  $n$ -tosios orbitos spindulys lygus

$$r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m Z e^2} \approx n^2 \frac{0,529 \text{ \AA}}{Z}. \quad (3.6.6)$$

Kaip matome, didėjant branduolio krūviui  $Z$ , orbitų spinduliai mažėja. Kadangi  $e^4 = e^2 \cdot e^2$ , tai energijos išraiškoje dydį  $e^4$  reikia pakeisti dydžiu  $Z^2 e^4$ . Taigi, jono, aplink kurio branduolį sukasi vienintelis elektronas, pilnutinė mechaninė energija gali įgyti šias vertes:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{\hbar^2}{2r_1^2 m} = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot 13,6 \text{ eV} \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (3.6.7)$$

Toks pats papildomas daugiklis  $Z^2$  atsiranda ir spektro linijų bangos ilgių formulėje (3.6.4), kuri yra tapati Balmerio ir Rydbergo formulėi (3.4.2). Todėl spinduliuotės, kuri atsiranda, kai vandeniliškojo atomo elektronas peršoka iš  $l$ -tosios į  $n$ -tąją orbitą, atvirkštinis bangos ilgis lygus

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{l^2} \right) \quad (l > n). \quad (3.6.8)$$

Čia  $R$  yra Rydbergo konstanta.

### 3.7. Boro atomo teorijos ribotumas

Nors Boro teorija gana tiksliai nusako vandenilio atomo spektro linijų dažnius, tačiau ji turi kai kurių esminių trūkumų, dėl kurių šiuo metu jau nėra naudojama praktiniuose skaičiavimuose. Pagrindinis trūkumas yra tas, kad ši teorija nebuvo nei nuosekliai kvantinė, nei nuosekliai klasikinė. Kiekybinėje analizėje Boro teorija rėmėsi klasikinės mechanikos dėsniais (pvz., antrasis Niutono dėsnis, potencinės ir kinetinės energijos išraiškos) bei tris Boro postulatus, kurie atspindi kvantinę šios teorijos pusę. Tačiau šie postulatai buvo naudojami kaip formalios išankstinės prielaidos nebandant jų paaiškinti. Dėl šių priežasčių Boro atomo teorija negalėjo paaiškinti platesnio masto atominių reiškinių. Pvz., buvo neįmanoma paaiškinti helio spektro, molekulinį spektrų susidarymo, cheminių ryšių tarp atomų ir kt.

Boro teorija tapo pereinamuoju etapu tarp klasikinės fizikos ir kvantinės mechanikos, kurios pagrindai buvo sukurti XX a. trečiajame dešimtmetyje. Kvantinė mechanika dabartiniame mokslo etape geriausiai paaiškina atominius reiškinius. Kvantinės mechanikos požiūriu atomo elektronas tolydžiai pasiskirstęs erdvėje aplink branduolį, t. y. sudaro „elektronų debesį“, o ne sukasi aplink branduolį tiksliai apibrėžta orbita ir tiksliai apibrėžtu greičiu (kaip teigė Boro atomo teorija).

Tačiau Boro atomo teorija, nors ir blogiau atspindinti tikrovę, yra daug vaizdesnė ir paprastesnė už kvantinę mechaniką, kurios matematinis aparatas yra gana sudėtingas. Be to, atomo energijos lygmenų sąvoka, kuri pirmą kartą pavartota Boro teorijoje, vartojama ir kvantinėje mechanikoje. Todėl, jeigu siekiama vaizdžiai aprašyti kokį nors atominį reiškinį, ir šiuo metu dažnai remiamasi Boro atomo modeliu.

## 4. Daugiaelektronų atomų savybės ir kvantinių šuolių atrankos taisyklės

### 4.1. Atomo elektrono judesio kiekio momentas ir elektrono būsenų klasifikavimas

Jeigu nėra išorinių laukų, tada atomo elektronas juda centriniame jėgų lauke, t. y. elektrono potencinė energija priklauso tik nuo atstumo iki branduolio. Kvantinėje mechanikoje įrodoma, kad, norint pilnai nusakyti centriniame jėgų lauke judančios dalelės erdvinio judėjimo būseną, reikia nurodyti trijų fizikinių dydžių vertes:

- 1) dalelės energiją,
- 2) dalelės judesio kiekio momento (taip pat vadinamo impulso momentu) modulį,
- 3) dalelės judesio kiekio momento projekciją į laisvai pasirinktą kryptį.

Kvantinėje mechanikoje tų fizikinių dydžių vertes įprasta nusakyti vadinamaisiais *kvantiniais skaičiais*. Atomo branduolio ir kitų elektronų Kulono lauke judančio elektrono energijos vertę nusako *pagrindinis kvantinis skaičius*  $n$ , elektrono judesio kiekio momento modulį nusako *šalutinis kvantinis skaičius*  $l$  (jis taip pat vadinamas *orbitiniu kvantiniu skaičiumi*), o to momento projekciją nusako *magnetinis kvantinis skaičius*  $m_l$ . Pagrindinis kvantinis skaičius – tai atomo elektronų sluoksnio, kuriam priklauso elektronas, numeris. Mat elektronai atome pasiskirstę erdvėje ne tolygiai, o sudaro vadinamuosius elektronų sluoksnius, kuriuose yra padidėjusi tikimybė aptikti elektroną. Sluoksniai numeruojami pradedant nuo vidinio sluoksnio (t. y. vidinį sluoksnį atitinka  $n = 1$ ). Judesio kiekio momentas – tai vektorinis dydis, kuris klasikinėje mechanikoje apibrėžiamas šitaip:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}; \quad (4.1.1)$$

čia  $\mathbf{r}$  yra vektorius, kuris jungia atskaitos tašką ir dalelę,  $\mathbf{p}$  yra dalelės judesio kiekio (kitai vadinamo dalelės impulsu) vektorius,  $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$  yra tų dviejų vektorių vektorinė sandauga. Jeigu dalelė juda apskrita orbita, kurios spindulys yra  $r$ , o judesio kiekio momentas matuojamas atžvilgiu orbitos centro, tada vektoriai  $\mathbf{r}$  ir  $\mathbf{p}$  yra statmeni, todėl vektoriaus  $\mathbf{L}$  modulis yra lygus vektorių  $\mathbf{r}$  ir  $\mathbf{p}$  modulių sandaugai:

$$|\mathbf{L}| = rp = rmv; \quad (4.1.2)$$

čia  $p = mv$  yra dalelės judesio kiekio modulis,  $m$  yra jos masė,  $v$  yra greitis. Kvantinėje mechanikoje įrodoma, kad atomo elektrono judesio kiekio momento leistinosios vertės yra šios:

$$|\mathbf{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad (l = 0, 1, 2, \dots, n-1), \quad (4.1.3)$$

o vektoriaus  $\mathbf{L}$  projekcijos į bet kurią ašį  $z$  leistinosios vertės yra šios:

$$L_z = m_l \hbar \quad (m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l). \quad (4.1.4)$$

čia  $\hbar \equiv h / 2\pi = 1,0545716 \cdot 10^{-34}$  J·s yra *mažoji Planko konstanta*. Minėtieji trys kvantiniai skaičiai  $n$ ,  $l$  ir  $m_l$  pilnai nusako atomo elektrono orbitinio judėjimo būseną. Atomo branduolio ir kitų elektronų Kulono lauke judančio elektrono energija didėja didėjant kvantiniams skaičiams  $n$  ir  $l$ . Atomo elektrono energija stipriausiai priklauso nuo  $n$  ir daug silpniau priklauso nuo  $l$ . Kai nėra išorinių laukų, elektrono energija nepriklauso nuo  $m_l$ .

Elektronas turi ir vidinį judesio kiekio momentą (*sukinį*). Taip pat kaip elektrono orbitinio judesio kiekio momento modulis, kuris apibūdinamas orbitiniu kvantiniu skaičiumi  $l$ , elektrono sukinio modulis apibūdinamas *sukinio kvantiniu skaičiumi*  $s$ . Elektrono sukinio kvantinis skaičius yra lygus  $1/2$ :

$$s = \frac{1}{2}. \quad (4.1.5)$$

Sukinio modulis  $|\mathbf{L}_s|$  susijęs su sukinio kvantiniu skaičiumi  $s$  taip pat kaip orbitinio judesio kiekio momento modulis  $|\mathbf{L}|$  susijęs su orbitiniu kvantiniu skaičiumi  $l$  (žr. (4.1.3)):

$$|\mathbf{L}_s| = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar, \quad (4.1.6)$$

o sukinio projekcija į laisvai pasirinktą koordinačių  $z$  ašį išreiškiama sąryšiu, kuris analogiškas (4.1.4):

$$L_{sz} = m_s \hbar \quad (m_s = \pm s = \pm 1/2). \quad (4.1.7)$$

Skaičius  $m_s$  vadinamas *sukinio magnetiniu kvantiniu skaičiumi*.

Neatsižvelgiant į palyginti silpnas sąveikas, kurias lemia elektrono sukiny (pvz., į sukinio ir orbitos sąveiką), atomo elektrono būseną pilnai nusako keturi minėtieji kvantiniai skaičiai

$$n, l, m_l, m_s. \quad (4.1.8)$$

## 4.2. Atomo judesio kiekio momentas ir atomo būsenų klasifikavimas

Atomo elektronų sistemos pilnutinis judesio kiekio momentas – tai atomo elektronų orbitinių ir sukininių judesio kiekio momentų vektorinė suma (kad būtų trumpiau, šį momentą vadinsime „atomo“ momentu, nors iš tikro į atomo pilnutinį momentą įeina ir atomo branduolio momentas). Ši suma gaunama nuosekliai sudedant po du momentus ir taikant bendrąją momentų sudėties taisyklę, kuri teigia, kad, sudėjus du judesio kiekio momentus  $L_1$  ir  $L_2$ , kurių moduliai lygūs

$$L_1 = \hbar\sqrt{l_1(l_1+1)} \quad \text{ir} \quad L_2 = \hbar\sqrt{l_2(l_2+1)},$$

suminio momento  $L_\Sigma = L_1 + L_2$  modulio galimosios vertės yra

$$L_\Sigma = \hbar\sqrt{l_\Sigma(l_\Sigma+1)} \quad (l_\Sigma = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2). \quad (4.2.1)$$

Tačiau atomo būseną priklauso nuo atskirų dėmenų sudėties tvarkos. Galima įsivaizduoti du būdus:

**I būdas.** Kiekvieno elektrono orbitinis judesio kiekio momentas  $L$  vektoriškai sudedamas su jo sukininiu  $L_s$  ir sudaro elektrono pilnutinį momentą  $L_j$ :

$$L_j = L + L_s; \quad |L_j| = \hbar\sqrt{j(j+1)}.$$

Paskui skirtingų elektronų pilnutiniai momentai  $L_{jk}$  (čia  $k$  yra elektrono numeris) vektoriškai sudedami ir kartu sudaro atomo pilnutinį judesio kiekio momentą  $L_J$ :

$$L_J = \sum_k L_{jk}.$$

Toks atomo elektronų momentų ryšys vadinamas ***jj ryšiu***.

**II būdas.** Visų elektronų orbitinių judesio kiekio momentų vektoriai sudedami ir kartu sudaro atomo orbitinį judesio kiekio momentą  $L_L$ :

$$L_L = \sum_k L_k; \quad |L_L| = \hbar\sqrt{L(L+1)}. \quad (4.2.2)$$

Visų elektronų sukininių judesio kiekio momentų vektoriai sudedami ir sudaro atomo sukininį judesio kiekio momentą  $L_S$ :

$$L_S = \sum_k L_{sk}; \quad |L_S| = \hbar\sqrt{S(S+1)}. \quad (4.2.3)$$

Paskui atomo orbitinis judesio kiekio momentas  $L_L$  vektoriškai sudedamas su atomo sukininiu judesio kiekio momentu  $L_S$  ir sudaro atomo pilnutinį judesio kiekio momentą:

$$L_J = L_L + L_S; \quad |L_J| = \hbar\sqrt{J(J+1)}. \quad (4.2.4)$$

Toks atomo elektronų momentų ryšys vadinamas ***LS ryšiu*** arba ***Raselo ir Saunderso ryšiu*** (angl. *Russell-Saunders coupling*).

Teisingąją elektronų orbitinių ir sukininių judesio kiekio momentų sudėties tvarką lemia įvairių liekamųjų sąveikų (t. y. sąveikų, į kurias neatsižvelgiama centrinio jėgų lauko modelyje) santykinis stiprumas. Tokių sąveikų pavyzdžiai yra elektronų Kulono stūma ir vieno elektrono sukinio ir orbitos sąveika. Momentų sudėties tvarka turi būti tokia, kad visų pirma būtų atsižvelgiama į stipriausias liekamasias sąveikas. Lengvųjų atomų ( $Z < 40$ ) elektronų Kulono stūma yra svarbiausia liekamoji sąveika. Šiuo atveju labiausiai tinka *LS* ryšys. Sunkiųjų atomų elektronų greičiai yra reliatyvistiniai, o elektrono sukinio ir orbitos sąveikos energija yra daug didesnė už elektronų Kulono stūmos energiją. Šiuo atveju labiausiai tinka *jj* ryšys. Yra galimas ir „mišrusis“ ryšys, kuris turi ir *LS* ryšio, ir *jj* ryšio savybių (vadinamasis ***tarpinis ryšys***). Toliau nagrinėsime tik *LS* ryšio atvejį.

Kaip matome (4.2.2–4) formulėse, kvantiniai skaičiai, kurie nusako atomo orbitinį, sukininį ir pilnutinį judesio kiekio momentus, žymimi didžiosiomis raidėmis  $L$ ,  $S$  ir  $J$  (atitinkami elektrono kvantiniai skaičiai žymimi mažosiomis raidėmis  $l$ ,  $s$  ir  $j$ ). Kvantinių skaičių  $L$ ,  $S$  ir  $J$  vertės gaunamos pagal bendrąją judesio kiekio momentų sudėties taisyklę (4.2.1). Kadangi visų elektronų sukinio kvantiniai skaičiai yra vienodi ir lygūs  $1/2$ , tai lengviausia apskaičiuoti atomo sukinio kvantinį skaičių  $S$ . Jeigu atomas turi  $N$  elektronų, galimos skaičiaus  $S$  vertės yra

$$S = \sum_{k=1}^N \left( \pm \frac{1}{2} \right) = \begin{cases} 0, 1, \dots, \frac{1}{2}N - 1, \frac{1}{2}N, & \text{jeigu } N \text{ lyginis;} \\ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, \frac{1}{2}N - 1, \frac{1}{2}N, & \text{jeigu } N \text{ nelyginis.} \end{cases} \quad (4.2.5)$$

Didžiausia  $S$  vertė gaunama tada, kai visų elektronų sukinijų kryptys yra vienodos (tiksliau, kai visų elektronų sukinijų projekcijos į pilnutinio sukinio kryptį yra vienodo ženklo), o vertė  $S = 0$  gaunama tada, kai elektronų sukinijų kryptys yra poromis priešingos.

Pagal momentų sudėties taisyklę (4.2.1) būsenos su apibrėžtais orbitiniu kvantiniu skaičiumi  $L$  ir sukinio kvantiniu skaičiumi  $S$  atomo pilnutinio judesio kiekio momento kvantinis skaičius  $J$  gali įgyti tik šias vertes:

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S. \quad (4.2.6)$$

Kiekviena iš šių verčių atitinka apibrėžtą kampą tarp vektorių  $L_L$  ir  $L_S$ , taip pat kaip vieno elektrono atveju. Tačiau daugiaelektronų atomų sukinys  $S$  gali būti didesnis už  $1/2$ , todėl kampo tarp vektorių  $L_L$  ir  $L_S$  galimų verčių skaičius gali būti didesnis už 2. Jeigu  $S \leq L$ , tada pagal (4.2.6) galimų  $J$  verčių skaičius yra  $2S + 1$  verčių, o jeigu  $S > L$ , tada galimų  $J$  verčių skaičius yra  $2L + 1$ .

Sukinio ir orbitos sąveika daugiaelektronuose atomuose pasireiškia tuo, kad būsenos su apibrėžtais  $L$  ir  $S$  energija priklauso nuo kampo tarp atomo orbitinio judesio kiekio momento  $L_L$  ir atomo sukininio judesio kiekio momento  $L_S$ . Todėl atomo energijos lygmuo, kuris atitinka duotąsias  $L$  ir  $S$  vertes, skyla į  $2S + 1$  artimų lygmenų (jeigu  $S \leq L$ ) arba į  $2L + 1$  artimų lygmenų (jeigu  $S > L$ ). Kaip ir vieno elektrono, esant duotiems kvantiniams skaičiams  $n$ ,  $L$  ir  $S$ , atomo energija didėja didėjant  $J$ .

Iš (4.2.6) išplaukia, kad bendruoju atveju, fiksavus  $L$ , duotąją  $J$  vertę galima gauti esant įvairioms  $S$  vertėms. Pvz., dviejų elektronų sistemoje (helio atomas)  $S = 1/2 \pm 1/2$ , t. y. 0 arba 1. Jeigu  $L = 1$ , tada, pvz., vertė  $J = 1$  gali būti gauta ir kai  $S = 0$ , ir kai  $S = 1$ . Abu šie atvejai atitinka skirtingus energijos lygmenis. Todėl, nusakant atomo energijos lygmenį, kartu su kvantiniais skaičiais  $L$  ir  $J$  reikia nurodyti ir atomo sukinio kvantinį skaičių  $S$ . Akivaizdu, kad skaičiai  $L$ ,  $J$  ir  $S$  nėra pakankami išsamiai nusakant daugiaelektronio atomo kvantinę būseną, nes tie skaičiai nieko nesako apie elektronų pasiskirstymą tarp vienelektronų būsenų. Tačiau, nagrinėjant atomo kvantinius šuolius tarp energijos lygmenų, dažniausiai galima teigti, kad šuolyje dalyvauja tik vienas elektronas, o visų kitų elektronų būsenos nesikeičia ir yra žinomos. Tada, nusakant duotojo kvantinio šuolio pradinį ir galutinį energijos lygmenis, šalia anksčiau minėtų trijų kvantinių skaičių  $L$ ,  $J$  ir  $S$  pakanka nurodyti tik to elektrono pagrindinio kvantinio skaičiaus  $n$  pradinę ir galutinę vertes. Be to, vietoj skaičiaus  $S$  įprasta nurodyti **multiplietiškumą**  $2S + 1$ , kuris nusako, kiek yra galimų kampų tarp vektoriaus  $L_S$  ir laisvai pasirinktos krypties erdvėje (jeigu  $S \leq L$ , skaičius  $2S + 1$  yra lygus skaičiui lygmenų su skirtingais  $J$ , tačiau su vienodais  $L$  ir  $S$ ). Būseną su  $S = 0$  vadinama **singuletine būseną** ( $2S + 1 = 1$ ), būseną su  $S = 1/2$  – **dubletine būseną** ( $2S + 1 = 2$ ), būseną su  $S = 1$  – **tripletine būseną** ( $2S + 1 = 3$ ) ir t. t. Taigi, pilnasis atomo energijos lygmenis žymuo yra tokio pavidalo:  $n^{2S+1}L_J$ ; čia vietoj  $L$  verčių 0, 1, 2, ... vartojamos didžiosios raidės S, P, D ir t. t. Pvz., žymuo  $3^2P_{3/2}$  reiškia lygmenį, kuris atitinka  $n = 3$ ,  $S = 1/2$ ,  $L = 1$  ir  $J = 3/2$ .

### 4.3. Elektronų sluoksniai

Daugiaelektronų atomų savybes galima apytiksliai aprašyti teigiant, kad atomo elektronai yra pasiskirstę tarp vienelektronų kvantinių būsenų. Jeigu nepaisoma elektronų tarpusavio sąveikos bei sukinio ir orbitos sąveikos, tada kiekvieno elektrono kvantinę būseną galima apibūdinti kvantinių skaičių ketvertu (4.1.8). Vieno elektrono orbitinio judėjimo Kulono lauke būseną, kuri apibūdinama kvantinių skaičių trejetu  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , yra vadinama atomo **orbitale**. Pagrindiniai principai, kurie nusako daugiaelektronio atomo vienelektronų būsenų užpildymą, yra Paulio draudimo principas ir energijos minimumo principas. **Paulio draudimo principas** teigia, kad atomas negali turėti dviejų elektronų, kurių visi atitinkami kvantiniai skaičiai sutampa, t. y. vieną orbitalę gali užimti ne daugiau kaip du elektronai su priešingu krypties sukiniais. **Energijos minimumo principas** teigia, kad, esant duotam elektronų skaičiui atome, elektronų pasiskirstymas tarp vienelektronų kvantinių būsenų yra toks, kad atomo energija būtų mažiausia. Nustatysime elektronų pasiskirstymą tarp orbitalių, kuris išplaukia iš minėtų dviejų principų.

Didėjant pagrindiniam kvantiniam skaičiui  $n$  ir šalutiniam kvantiniam skaičiui  $l$ , didėja vidutinis atstumas tarp branduolio ir elektrono. Šio atstumo priklausomybė nuo  $l$  yra daug silpnesnė negu nuo  $n$ . Todėl visos orbitalės, kurių pagrindinis kvantinis skaičius  $n$  sutampa, sudaro **elektronų sluoksnį**. Visos orbitalės, kurių pagrindinis ir šalutinis kvantiniai skaičiai  $n$  ir  $l$  sutampa, sudaro **elektronų posluoksnį**; jis taip pat vadinamas **pograpiu**. Elektronų sluoksniai žymimi raidėmis K, L, M ir t. t. Pvz., pirmasis elektronų sluoksnis ( $n = 1$ ), kuris yra arčiausiai branduolio, vadinamas **K sluoksniu**. Antrasis sluoksnis atitinka  $n = 2$  ir vadinamas **L sluoksniu** ir t. t. (žr. 2 lentelę). Elektronų posluoksniai žymimi raidėmis s, p, d, f, g, ... (žr. 3 lentelę).

2 lentelė. Elektronų sluoksnių žymenys

Pagrindinis kvantinis skaičius $n$	1	2	3	4	5
Elektronų sluoksnis	K	L	M	N	O

**3 lentelė.** Elektronų posluoksnių žymenys

Šalutinis kvantinis skaičius $l$	0	1	2	3	4
Elektronų posluoksnis	s	p	d	f	g

Kadangi kiekvieną  $l$  vertę atitinka  $2l + 1$  galimų skaičiaus  $m_l$  verčių (žr. (4.1.4)), tai viename posluoksnyje gali būti ne daugiau kaip  $2(2l+1)$  elektronų. Pvz., 1s, 2s ir kituose s posluoksniuose gali būti ne daugiau kaip 2 elektronai, kiekviename p posluoksnyje – ne daugiau kaip 6 elektronai ir t. t. Kadangi kiekvieną  $n$  vertę atitinka  $n$  galimų skaičiaus  $l$  verčių (žr. (4.1.3)), tai didžiausias galimas elektronų skaičius  $n$ -tajame sluoksnyje yra lygus

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2. \quad (4.3.1)$$

Pagal (4.3.1) pirmajame elektronų sluoksnyje ( $n = 1$ ) gali būti ne daugiau kaip 2 elektronai, antrajame – ne daugiau kaip 8 elektronai (du s elektronai ir šeši p elektronai), trečiajame – ne daugiau kaip 18 elektronų (du s elektronai, šeši p elektronai ir dešimt d elektronų) ir t. t. (žr. 4 lentelę).

**4 lentelė.** Didžiausi elektronų skaičiai sluoksniuose ir posluoksniuose

Sluoksnis	$n$	Didžiausias elektronų skaičius posluoksnyje					Iš viso sluoksnyje
		s	p	d	f	g	
K	1	2					2
L	2	2	6				8
M	3	2	6	10			18
N	4	2	6	10	14		32
O	5	2	6	10	14	18	50

Jeigu elektronai nesąveikautų tarpusavyje, tada, didėjant elektronų skaičiui atome, visų pirma būtų užpildomi sluoksniai su mažiausiu  $n$ . Tai išplaukia iš energijos minimumo principo (didėjant  $n$ , elektrono energija didėja). Didėjant  $l$ , didėja vidutinis atstumas tarp branduolio ir elektrono, todėl mažėja efektinis teigiamas krūvis, kuris veikia elektroną (dėl branduolio elektros krūvio dalinio ekranavimo vidinių sluoksnių elektronais). Todėl, didėjant  $l$ , elektrono energija taip pat didėja (tačiau daug lėčiau negu didėjant  $n$ ). Vadinasi, didėjant atomo elektronų skaičiui, visų pirma užpildomi kiekvieno sluoksnio posluoksniai su mažiausiu  $l$ . Taigi, *idealiųjų sluoksnių užpildymo tvarka* yra tokia: kiekvienas prisijungęs elektronas užima orbitalę su mažiausiais  $n$  ir  $l$ , kuriuos leidžia Paulio draudimo principas.

Kai elektronų sluoksnis yra pilnai užpildytas, susidaro stabili elektronų konfigūracija, kuri atitinka inertinių dujų elektronų konfigūraciją. Paskui prasideda kito sluoksnio užpildymas (pradedant nuo šarminio metalo).

Vidiniai elektronų sluoksniai normaliomis sąlygomis yra pilnai užpildyti. Iš šių sluoksnių elektroną išlaisvinti sunkiau negu iš išorinio sluoksnio. Be to, pilnai užpildytų elektronų sluoksnių pilnutiniai orbitiniai ir sukininis judesio kiekio momentai yra lygūs nuliui. Norint tuo įsitikinti, pakanka pastebėti, kad pagal (4.1.4) ir (4.1.7) kiekvienam pilnai užpildyto posluoksnio elektronui su duotais kvantiniais skaičiais  $m_l$  ir  $m_s$  galima surasti kitą elektroną, kurio atitinkami kvantiniai skaičiai yra priešingi, t. y. tiksliai kompensuoja pirmojo elektrono kvantinius skaičius  $m_l$  ir  $m_s$ . Taigi, pilnai užpildytame sluoksnyje visus elektronus galima „suporuoti“ taip, kad kiekvienos tokios poros orbitinio ir sukininio judesio kiekio momentų projekcijos į  $z$  ašį būtų lygios nuliui. Kadangi šis rezultatas gautas laisvai pasirinkus  $z$  ašies kryptį, tai jis reiškia, kad pilnai užpildyto sluoksnio pilnutiniai orbitiniai ir sukininiai judesio kiekio momentai lygūs nuliui.

Dėl anksčiau išvardytų priežasčių normaliomis sąlygomis (t. y. kai vidiniai sluoksniai visą laiką lieka pilnai užpildyti) atomo fizikines ir chemines savybes lemia išorinių (iš dalies užpildytų) sluoksnių elektronai. Pvz., šie elektronai sąveikauja susidarant cheminiams ryšiams tarp atomų, jie lemia atomo judesio kiekio ir magnetinį momentus, spinduliuotės spektrą ir t. t. Išorinis sluoksnis vadinamas *valentiniu sluoksniu*, o jo elektronai vadinami *valentiniais elektronais*. Jeigu ir išoriniame sluoksnyje visi elektronai yra „suporuoti“, tada cheminis elementas nesudaro cheminių junginių su jokiais kitais elementais, o jo molekulės yra vienas atomas. Tokie cheminiai elementai gamtoje aptinkami inertinių dujų pavidalu (pvz., helis, argonas ir kt.).

Lengvųjų atomų ( $Z < 40$ ), kuriuose galioja  $LS$  ryšys, pagrindinės būsenos sukininio, orbitinio ir pilnutinio judesio kiekio momentų kvantinius skaičius  $S$ ,  $L$  ir  $J$  galima apskaičiuoti remiantis taisyklėmis, kurias suformulavo vokiečių fizikas Fridrichas Hundas (*Hund*). **Pirmoji Hundo taisyklė** nusako pagrindinės būsenos multiplietškumą: mažiausia energija yra būsenos, kurią atitinka didžiausias pilnutinio sukinio kvantinis skaičius  $S$ . Pirmoji Hundo taisyklė yra elektronų pakaitinės sąveikos pasekmė. Pagal šią taisyklę visų pirma užpildomos būsenos su skirtingais orbitiniais magnetiniais kvantiniais skaičiais  $m_l$  ir vienodu sukinio magnetiniu kvantiniu skaičiumi  $m_s$  (pvz., su  $m_s = 1/2$ ); paskui užpildomos būsenos su priešinga sukinio kryptimi ( $m_s = -1/2$ ). **Antroji Hundo taisyklė** teigia, kad iš visų būsenų su vienodu  $S$  mažiausia energija yra tos būsenos, kurios pilnutinio orbitinio judesio kiekio momento kvantinis skaičius  $L$  yra didžiausias. Antrosios Hundo taisyklės klasikinis aiškinimas yra toks. Kelių elektronų sistemos orbitinis judesio kiekio momentas yra didžiausias tada, kai visi elektronai sukasi aplink branduolį viena kryptimi. Tokiu atveju jie susitinka vienas su kitu rečiau negu tuo atveju, jeigu suktųsi priešingomis kryptimis. Vadinasi, vidutinis atstumas tarp elektronų yra didesnis, todėl ir vidutinė jų Kulono stūmos energija yra mažesnė. **Trečioji Hundo taisyklė** nusako atomo pilnutinio sukinio kvantinio skaičiaus vertę  $J$ , kuri atitinka mažiausią atomo energiją: jeigu posluoksnis ( $n, l$ ) yra užpildytas mažiau negu pusiau, tada mažiausios energijos būsenos  $J = |L - S|$ , o kitais atvejais mažiausios energijos būsenos  $J = L + S$ . Taip yra dėl sukinio ir orbitos sąveikos.

1869 m. rusų chemikas Dmitrijus Mendelejevas nustatė, kad, išdėsčius visus tuo metu žinomus elementus atominės masės didėjimo tvarka, elementų savybės kinta periodiškai. Šio periodiškumo prigimtis buvo nustatyta tik XX a. antrajame dešimtmetyje. Tada paaiškėjo, kad kiekvieno elemento vietą periodinėje sistemoje nusako to elemento atomo elektronų skaičius  $Z$ , o ne atomo masė. Kadangi, užpildant kiekvieną elektronų sluoksnį, pasikartoja ankstesniojo sluoksnio užpildymo tvarka, tai elementų cheminės savybės kinta periodiškai: kiekvieno sluoksnio užpildymas prasideda šarminiu metalu ir baigiasi inertinėmis dujomis. Taigi, elementai, kurie gaunami užpildant vieną elektronų sluoksnį, sudaro vieną elementų periodinės sistemos periodą. Iš (4.3.1) formulės išplaukia, kad idealiosios sluoksnių užpildymo tvarkos atveju elementų skaičiai sistemos I–VI perioduose turėtų būti 2, 8, 18, 32, 50, 72. Tačiau tikrovėje šie skaičiai yra 2, 8, 8, 18, 18, 32. Tai reiškia, kad atomų elektronų sluoksnių užpildymo tvarka stipriai skiriasi nuo idealiosios užpildymo tvarkos. Šio skirtumo priežastis – elektronų tarpusavio sąveika.

Atsižvelgus į elektronų tarpusavio sąveiką, galima išsamiai paaiškinti elementų periodinę sistemą. Kiekvieno elektrono būsena apibūdinama keturiais kvantiniais skaičiais – pagrindiniu kvantiniu skaičiumi  $n$ , šalutiniu (orbitiniu) kvantiniu skaičiumi  $l$ , magnetiniu kvantiniu skaičiumi  $m_l$  ir sukinio magnetiniu kvantiniu skaičiumi  $m_s$ . Atomo **elektronų konfigūracija** apibūdinama nurodant visas užpildytas vienelektrones būsenas ir kiekvienos būsenos elektronų skaičių. Elektronų konfigūracija simboliškai užrašoma taip. Visų pirma nurodomas pagrindinis kvantinis skaičius, paskui – šalutinio kvantinio skaičiaus simbolis (s, p, d, f ir t. t.), o paskui viršutinio indekso pavidalu nurodomas tos būsenos elektronų skaičius. Pvz., užrašymas  $1s^2$  reiškia du s elektronus ( $l = 0$ ), kurių būsena atitinka  $n = 1$ ;  $3p^5$  reiškia penkis elektronus, kurių būsena yra  $l = 1$ ,  $n = 3$  ir t. t. Bet kuri elektronų konfigūracija gali būti užrašyta taikant šią taisyklę. Pvz., užrašymas  $1s^2 2s^2 2p^4$  reiškia, kad yra du elektronai, kurių būsena yra  $n = 1$ ,  $l = 0$ ; du elektronai, kurių būsena yra  $n = 2$ ,  $l = 0$ ; keturi elektronai, kurių būsena yra  $n = 2$ ,  $l = 1$ . Tai yra pagrindinės būsenos deguonies atomo elektronų konfigūracija. Analogiškai užrašomos ir kitų atomų elektronų konfigūracijos.

#### 4.4. Atomo kvantinių šuolių atrankos taisyklės

Kvantinės sistemos perėjimas iš vieno energijos lygmens į kitą vadinamas **kvantiniu šuoliu**. Vykstant kvantiniam šuoliui iš aukštesnio energijos lygmens  $E_2$  į žemesnį energijos lygmenį  $E_1$ , emituojamas energijos kiekis, kuris yra lygus tų lygmenų skirtumui. Dažniausiai ta energija išspinduliuojama elektromagnetinės spinduliuotės kvanto – fotono – pavidalu, tačiau galimi ir kitokie energijos nuostolių mechanizmai. Išspinduliuotojo fotono energiją galima išreikšti elektromagnetinės spinduliuotės dažniu  $\nu$ : fotono energija yra lygi dažnio ir Planko konstantos  $h$  sandaugai ( $h\nu$ ). Vadinasi,

$$h\nu = E_2 - E_1. \quad (4.4.1)$$

Priešingas šuolis gali įvykti tik iš išorės gavus energiją  $E_2 - E_1$  (pvz., sugėrus tos pačios energijos fotoną).

Kvantiniai šuoliai būna savaiminiai ir priverstiniai. Kaip matyti iš pavadinimo, **savaiminis šuolis** vyksta be jokio išorinio poveikio (savaimė), o **priverstinis šuolis** vyksta dėl išorinio poveikio (pvz., dėl išorinės elektromagnetinės spinduliuotės). Savaiminis šuolis gali vykti tik į žemesnį energijos lygmenį.

Priverstinis šuolis gali vykti ir į žemesnį, ir į aukštesnį energijos lygmenį, tačiau bet kuriuo atveju išorinės elektromagnetinės spinduliuotės fotono energija turi tenkinti (4.4.1) sąlygą.

Skirtingų kvantinių šuolių tikimybės (taigi, ir atitinkamų linijų intensyvumai) yra skirtingos. Kai kurių šuolių tikimybė yra tokia maža, kad ją galima laikyti lygia nuliui. Tokie šuoliai vadinami „draudžiamaisiais šuoliais“, o kiti kvantiniai šuoliai (kurių tikimybė yra palyginti didelė), vadinami „leidžiamaisiais šuoliais“ (tikslėnė leidžiamųjų ir draudžiamųjų šuolių apibrėžtis bus pateikta toliau). Taisyklės, kurios nusako, kurie šuoliai yra draudžiamieji, o kurie – leidžiamieji, vadinamos **kvantinių šuolių atrankos taisyklėmis**. Atrankos taisyklės gaunamos iš judesio kiekio momento tvermės dėsnio. Mat, vykstant elektrono spinduliuojamajam kvantiniam šuoliui tarp dviejų energijos lygmenų, kurie atitinka elektrono pilnutinio judesio kiekio kvantinius skaičius  $(j, m_j)$  ir  $(j', m'_j)$ , išspinduliuojamas arba sugeriamas vadinamosios **daugiapolės spinduliuotės** fotonas, t. y. fotonas, kuris turi apibrėžtą judesio kiekio momentą  $L_f$  ir apibrėžtą to momento projekciją  $L_{fz}$ . Pagal judesio kiekio momento tvermės dėsnį

$$L_f = L'_j - L_j; \quad (4.4.2)$$

čia  $L'_j$  yra elektrono aukštesniojo energijos lygmens judesio kiekio momento vektorius, o  $L_j$  yra elektrono žemesniojo lygmens judesio kiekio momento vektorius. Fotono judesio kiekio momento ir jo projekcijos kvantinius skaičius žymėsime  $l_f$  ir  $m_f$ . Kvantinis skaičius  $l_f$  nusako daugiapolės spinduliuotės eilę.  $L$ -tosios eilės daugiapolė spinduliuotė taip pat vadinama „ $2^L$ -poline spinduliuote“. Pasinaudojus bendrąja judesio kiekio momentų sudėties taisykle (4.2.1) ir atsižvelgus į tai, kad daugiapolė spinduliuotė su  $l_f = 0$  neegzistuoja, gaunamos tokios sąlygos, kurias turi atitikti skaičiai  $l_f$  ir  $m_f$ :

$$\text{kai } j \neq j': |j - j'| \leq l_f \leq |j + j'|, \quad (4.4.3a)$$

$$\text{kai } j = j': 1 \leq l_f \leq |j + j'|, \quad (4.4.3b)$$

$$m_f = m'_j - m_j, \quad (4.4.4)$$

$$-l_f \leq m_f \leq l_f; \quad (4.4.5)$$

čia brūkšniuotieji žymenys atitinka aukštesnį energijos lygmenį.

Be to, kvantiniai šuoliai ir jų metu išspinduliuotieji fotonai klasifikuojami pagal spinduliuotės lauko lyginumą. Spinduliuotės lyginumą susitarta tapatinti su jos magnetinio lauko lyginumu. Daugiapolė spinduliuotė, kurios magnetinis laukas keičia ženklą, atlikus koordinačių inversiją spinduliuotės centro atžvilgiu (t. y. pakeitus visų spinduliuotės lauko taškų Dekarto koordinačių ženklus), vadinama „nelygine daugiapole spinduliuote“ (kitaip sakant, jos lyginumas yra  $-1$ ), o daugiapolė spinduliuotė, kurios magnetinis laukas nekeičia ženklo po inversijos, vadinama „lygine daugiapole spinduliuote“ (kitaip sakant, jos lyginumas yra  $+1$ ).  $L$ -tosios eilės daugiapolė spinduliuotė, kurios lyginumas yra  $(-1)^L$ , vadinama **elektrine daugiapole spinduliuote**.  $L$ -tosios eilės daugiapolė spinduliuotė, kurios lyginumas yra  $(-1)^{L+1}$ , vadinama **magnetine daugiapole spinduliuote**. Kvantiniai šuoliai, kurių metu atsiranda arba sugeriamas  $L$ -tosios eilės elektrinė daugiapolė spinduliuotė, yra vadinami „elektriniais šuoliais“ ir žymimi „EL“ (t. y. E1, E2 ir t. t.), o šuoliai, kurių metu atsiranda arba sugeriamas  $L$ -tosios eilės magnetinė daugiapolė spinduliuotė, vadinami „magnetiniais šuoliais“ ir žymimi „ML“ (t. y. M1, M2 ir t. t.). Kiekvieną galimą spinduliuotės eilę  $L$  atitinka tik vieno tipo šuolis (t. y. duotos daugiapoliškumo eilės  $L$  šuolis gali būti tik elektrinis arba tik magnetinis). Leidžiamą kvantinio šuolio (ir spinduliuotės) tipą nusako ši „**lyginumo atrankos taisyklė**“: jeigu šuolio metu atomo būsenos lyginumas nepakinta, tada šuolyje gali dalyvauti tik lyginė daugiapolė spinduliuotė (t. y. esant nelyginei spinduliuotės eilei  $L$  yra galimas tik ML šuolis, o esant lyginei eilei  $L$  yra galimas tik EL šuolis), o jeigu šuolio metu būsenos lyginumas pakinta, tada šuolyje gali dalyvauti tik nelyginė daugiapolė spinduliuotė (t. y. esant nelyginei spinduliuotės eilei  $L$  yra galimas tik EL šuolis, o esant lyginei eilei  $L$  yra galimas tik ML šuolis). **Būsenos lyginumas** nusako sistemos (pvz., atomo arba branduolio) banginės funkcijos simetriją inversijos atžvilgiu: lyginė funkcija nesikeičia, pakeitus spindulio vektoriaus kryptį į priešingą, o nelyginė keičia ženklą, tačiau nekeičia modulio. Jeigu sistema yra sferiškai simetrinė (pvz., atomas), tada visos jos banginės funkcijos yra lyginės arba nelyginės.

(4.4.3)–(4.4.5) lygybės nusako daugiapolės spinduliuotės, kuri gali atsirasti duotojo kvantinio šuolio metu, galimą eilę. Todėl tas lygybes galima pavadinti **daugiapolių atrankos taisyklėmis** (nepainioti su **kvantinių šuolių atrankos taisyklėmis**, kurios bus suformuluotos toliau). Matome, kad bendruoju atveju duotojo šuolio metu gali atsirasti įvairių eilių daugiapolė spinduliuotė. Pvz., vykstant šuoliui iš būsenos su  $j' = 5/2$  į būseną su  $j = 3/2$ , gali atsirasti daugiapolė spinduliuotė, kurios eilė kinta nuo  $j' - j = 5/2 - 3/2 = 1$  iki  $j' + j = 4$ . Tačiau daugiapolės spinduliuotės intensyvumas (t. y. atitinkamo šuolio tikimybė) sparčiai mažėja didėjant daugiapoliškumo eilei  $l_f$ . Pvz., jeigu iš duotojo sužadintojo energijos

lygmens yra galimi du savaiminiai kvantiniai šuoliai, kurių vienas yra elektrinis dipolinis, o kitas – elektrinis kvadrupolinis, ir jeigu abiejų šuolių atveju atsirandančios spinduliuotės bangos ilgiai yra artimi vienas kitam, tada dipolinės spinduliuotės intensyvumas yra maždaug  $\lambda^2/(2\pi a)^2$  kartų didesnis už kvadrupolinės spinduliuotės intensyvumą; čia  $a$  yra spinduliuojančios sistemos (pvz., atomo arba branduolio) matmenys, o  $\lambda$  yra spinduliuotės bangos ilgis ( $\lambda/2\pi = c/\omega$ , kur  $c$  yra šviesos greitis). Pvz., jeigu atomas ( $a = 1 \text{ \AA}$ ) šuolio metu spinduliuoja regimąją šviesą ( $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ ), tada dipolinės spinduliuotės intensyvumas yra  $10^5$ – $10^6$  kartų didesnis už kvadrupolinės spinduliuotės intensyvumą. Todėl, nagrinėjant daugelį atomo fizikos reiškinių, kuriuos lemia atomo elektronų sistemos būsenos pokyčiai, pakanka atsižvelgti tik į elektrinę dipolinę spinduliuotę (E1 šuoliai). Taigi, **leidžiamieji šuoliai** – tai elektriniai dipoliniai šuoliai. Visi kiti šuoliai vadinami **draudžiamaisiais šuoliais**. Elektrinio dipolinio šuolio metu elektrono šalutinis kvantinis skaičius  $l$  pakinta dydžiu  $\pm 1$  ir pasikeičia banginės funkcijos lyginumas. Elektrinio dipolinio kvantinio šuolio tikimybė per laiko vienetą yra proporcinga krūvininko elektrinio dipolinio momento operatoriaus matricos elemento modulio kvadratui. Apskritai duotosios eilės daugiapolio kvantinio šuolio tikimybė yra proporcinga atitinkamo daugiapolio momento operatoriaus matricos elemento modulio kvadratui.

**Kvantinių šuolių atrankos taisyklės** nusako leidžiamojo (t. y. elektrinio dipolinio) kvantinio šuolio sąlygas. Iš daugiapolių atrankos taisyklių (4.4.3a,b), (4.4.4) ir iš lyginumo atrankos taisyklės išplaukia, kad elektrono pilnutinio judesio kiekio kvantinio skaičiaus  $j$  ir šalutinio kvantinio skaičiaus  $l$  pokyčiai elektrinio dipolinio šuolio metu yra

$$\Delta j = 0, \pm 1, \quad (4.4.6a)$$

$$\Delta l = \pm 1. \quad (4.4.6b)$$

Tai yra *vieno elektrono* kvantinių šuolių atrankos taisyklės. Jos neriboja pagrindinio kvantinio skaičiaus  $n$  pokyčio. Daugielektronio atomo, kuriame egzistuoja  $LS$  ryšys, kvantinių šuolių atrankos taisyklės yra:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{tačiau šuoliai tarp lygmenų su } J = 0 \text{ yra draudžiamieji}), \quad (4.4.7a)$$

$$\Delta S = 0, \quad (4.4.7b)$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (\text{tačiau šuoliai tarp lygmenų su } L = 0 \text{ yra draudžiamieji}), \quad (4.4.7c)$$

$$\Delta m_J = 0, \pm 1 \quad (\text{tačiau šuoliai tarp lygmenų su } m_J = 0 \text{ ir vienodais } J \text{ yra draudžiamieji}), \quad (4.4.7d)$$

$$II = -II'; \quad (4.4.7e)$$

čia  $II$  ir  $II'$  yra pradinės ir galutinės būsenų lyginumai. Toks vieno elektrono ir atomo kvantinių šuolių atrankos taisyklių panašumas yra susijęs su tuo, kad atomo, kuriame egzistuoja  $LS$  ryšys, tikimiausi kvantiniai šuoliai yra tie šuoliai, kurių metu kinta tik *vieno* elektrono būseną.

Atomo kvantinių skaičių  $J$  ir  $m_J$  atrankos taisyklės (4.4.7a) ir (4.4.7d) bei lyginumo atrankos taisyklė (4.4.7e) tinka visiems atomams. Tačiau kvantinių skaičių  $S$  ir  $L$  atrankos taisyklės (4.4.7b) ir (4.4.7c) tinka tik esant  $LS$  ryšiui. Jeigu yra tarpinis ryšys (pvz., sunkesniųjų atomų atveju), tada yra galimi elektriniai dipoliniai šuoliai, kurių metu  $\Delta S \neq 0$ . Elektriniai dipoliniai kvantiniai šuoliai, kurių metu pasikeičia atomo sukinio kvantinis skaičius  $S$ , yra vadinami **interkombinaciniais šuoliais**. Jeigu

$$\Delta S = \pm 1, \quad (4.4.8a)$$

tada interkombinacinio šuolio atveju

$$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2. \quad (4.4.8b)$$

Kvantinių šuolių atrankos taisyklės (4.4.6)–(4.4.8) nėra absoliučiai griežtos. Draudžiamųjų spinduliuojamųjų šuolių tikimybė per laiko vienetą nėra tiksliai lygi nuliui, tačiau ji būna daug mažesnė už leidžiamųjų spinduliuojamųjų šuolių tikimybę per laiko vienetą. Galimi atvejai, kai nėra galimų leidžiamųjų spinduliuojamųjų šuolių į žemesnę energijos lygmenį. Tada įvyksta kuris nors iš draudžiamųjų spinduliuojamųjų šuolių arba įvyksta nespinduliuojamasis kvantinis šuolis dėl sąveikos su aplinkos atomais. Pastarasis atomo sužadavimo energijos netekimo mechanizmas dažniausiai būna daug labiau tikėtinas negu draudžiamasis spinduliuojamasis šuolis, nes praktiškai sunku gauti tokį didelį vakuumą, kad draudžiamasis spinduliuojamasis savaiminis šuolis spėtų įvykti prieš nespinduliuojamąjį šuolį dėl netampriojo susidūrimo su kitu atomu. Todėl atomų draudžiamieji spinduliuojamieji šuoliai praktikoje pasitaiko gana retai (draudžiamieji spinduliuojamieji šuoliai daug dažniau pasitaiko branduolio fizikoje). Tačiau, net ir esant nespinduliuojamiesiems šuoliams, jeigu nėra galimų leidžiamųjų savaiminių spinduliuojamųjų šuolių, atomas būna sužadintas daug ilgiau negu įprasta, todėl tokios sužadintosios būsenos vadinamos **metastabiliosiomis būsenomis**.



## 5. Tyrimo metodika

### 5.1. Tyrimo metodo teorija

Elektronams pereinant pro dujas, jie nuolat susiduria su dujų molekulėmis. Prieš aptariant Franko ir Herco bandymą, suklasifikuosime tuos susidūrimus. Susidūrimai, kurių metu nekinta dujų molekulių vidinė energija, yra vadinami *tampriaisiais*. Elektronų kinetinė energija tampriojo susidūrimo metu praktiškai nepakinta. [Tikslioje analizėje reikėtų atsižvelgti į tai, kad tam tikra elektrono kinetinės dalis virsta molekulės kinetine energija arba, atvirkščiai, gaunama iš molekulės, tačiau ta dalis yra tos pačios didumo eilės kaip elektrono ir molekulės masių santykis, t. y.  $(m_e/m_{\text{mol}}) \sim 10^{-4}$ , todėl jos galima nepaisyti.] Susidūrimai, dėl kurių pasikeičia elektrono kinetinė energija ir molekulės vidinė energija, yra vadinami *netampriaisiais*. Netamprieji susidūrimai būna dviejų rūšių. Pirmosios rūšies netampriojo susidūrimo metu elektronas perduoda dalį savo kinetinės energijos molekulės sužadimui. Atskirais atvejais dėl tokio susidūrimo molekulė yra jonizuojama, t. y. netenka vieno arba kelių elektronų. Antrosios rūšies netamprieji susidūrimai gali vykti tik tarp sužadintųjų molekulių ir elektronų. Tokio susidūrimo metu dalis molekulės sužadimo energijos arba visa sužadimo energija perduodama elektronui, kurio kinetinė energija padidėja, o molekulės vidinė energijos sumažėja. Dar vienas elektrono kinetinės energijos nuostolių mechanizmas yra susijęs su tuo, kad, sąveikaudamas su molekule (arba atomu), elektronas juda su pagreičiu, todėl jis gali emituoti fotoną. Šio vyksmo metu elektrono kinetinė energija sumažėja, todėl šį vyksmą galima laikyti netampriuoju susidūrimu, kuris skiriasi nuo pirmosios rūšies netampriųjų susidūrimų tik tuo, kad elektrono energijos nuostoliai nėra perduodami molekulei, o yra prarandami fotono pavidalu.

Franko ir Herco bandymai (1914 m.) tapo pirmuoju tiesioginiu atomo energijos verčių diskretumo įrodymu. Vykstant pirmosios rūšies netampriems susidūrimams, dalis elektrono kinetinės energijos perduodama atomui. Jeigu atomo vidinė energija kistų tolydžiai, tada elektronas susidūrimo metu galėtų perduoti atomui bet kokį energijos kiekį, kuris atitinka energijos tvermės dėsnį. Jeigu atomo energijos vertės yra diskrečios, tada atomo energijos pokytis susidūrimo metu gali būti lygus tik tam tikroms tiksliai apibrėžtomis vertėms, kurios yra lygios atomo nuostoviųjų būsenų energijų skirtumui. Vadinasi, *matuojant elektrono energiją, kuri perduodama atomui susidūrimo metu, galima nustatyti atitinkamų atomo būsenų energijų skirtumą*. Tai yra pagrindinė Franko ir Herco bandymų idėja.

5 pav. pavaizduota Franko ir Herco bandymų schema. Tarp karšto katodo K (kuris spinduliuoja elektronus dėl termoelektroninės emisijos) ir tinklelio T prijungta įtampa  $U_1$ , kuri pagreitina elektronus, išlekiančius iš katodo. Elektronai juda gyvsidabrio garuose, kurių slėgis yra maždaug 1 mm gyvsidabrio stulpelio ( $\approx 130$  Pa). Judėdami link tinklelio, elektronai susiduria su gyvsidabrio atomais. Už tinklelio T yra anodas A. Tarp tinklelio ir anodo prijungta maža lėtinimo įtampa  $U_2$  ( $\approx 2$  V). Taigi, erdvėje tarp tinklelio ir anodo elektronai yra lėtinami. Jeigu kuris nors elektronas praeina tinklelį, turėdamas energiją, kuri mažesnė už  $eU_2$ , tada jis nepasiekia anodo. Kitaip sakant, anodą gali pasiekti tik elektronai, kurių energija didesnė už  $eU_2$ . Tų elektronų skaičių galima išmatuoti pagal ampermetru G tekantį srovės stiprį  $I$ .

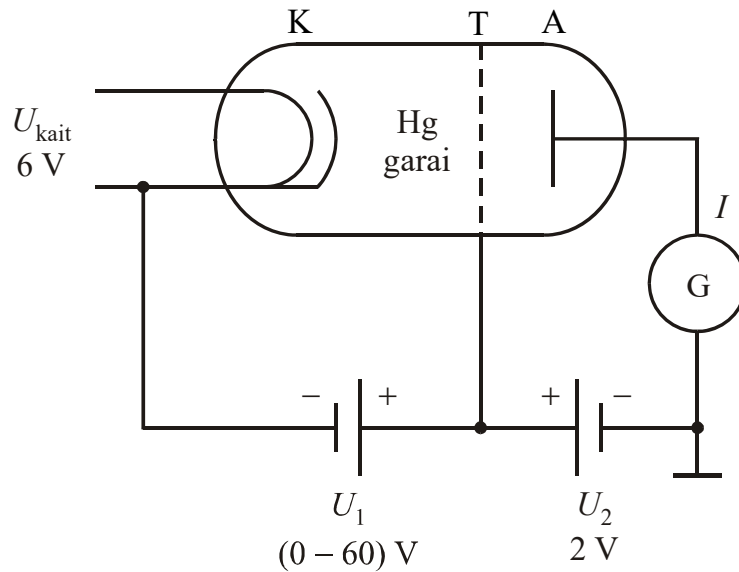
Bandymo metu matuojama minėtosios gyvsidabrio lempos voltamperinė charakteristika, t. y. elektros srovės  $I$  priklausomybė nuo greitinimo įtampos  $U_1$  (žr. 6 pav.). Matome, kad srovės maksimumai yra vienodu atstumu vienas nuo kito. Tas atstumas yra  $\approx 4,9$  V. Franko ir Herco bandymuose pirmasis maksimumas buvo ties 4,1 V (6 pav. pirmieji trys maksimumai nėra matomi dėl elektronų greičių statistinio pasiskirstymo). Tačiau reikia turėti omenyje, kad ši vertė yra voltmetro išmatuotoji įtampa  $U$ , kuri gali skirtis nuo tikrosios įtampos  $U_1$  tam tikru pastoviu dėmeniu. Tas dėmuo – tai vadinamasis kontaktinis potencialų skirtumas (jis yra susijęs su tuo, kad katodas ir anodas yra pagaminti iš skirtingų metalų). Kontaktinis potencialų skirtumas  $U_{\text{kont}}$  yra lygus anodo ir katodo elektrono išlaisvinimo darbų skirtumui, padalytam iš elementariojo krūvio  $e$ :

$$U_{\text{kont}} = \frac{A_A - A_K}{e}. \quad (5.1.1)$$

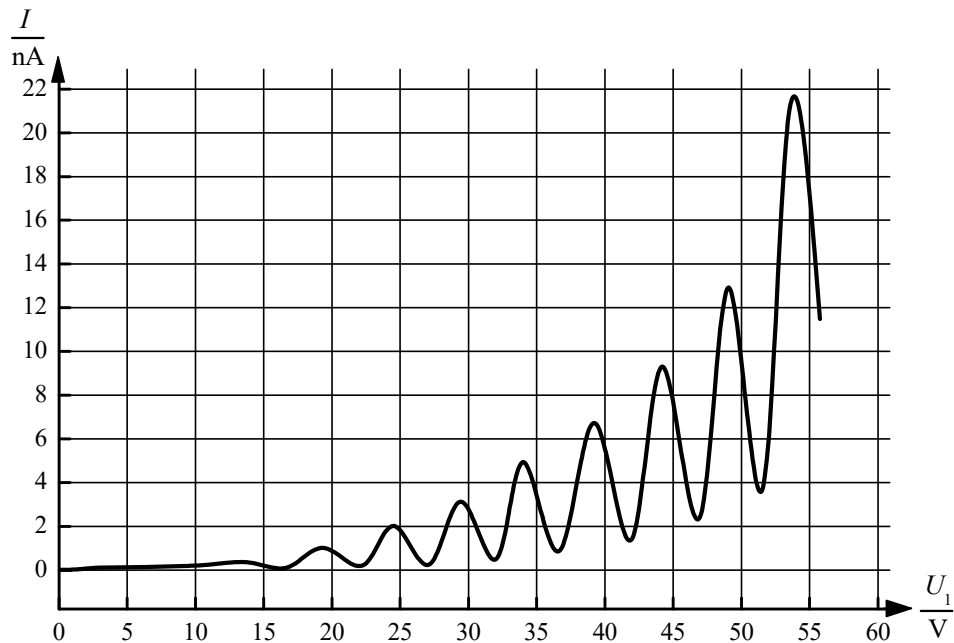
Taigi,

$$U_1 = U + U_{\text{kont}} = U + \frac{A_A - A_K}{e}. \quad (5.1.2)$$

Jeigu  $A_A > A_K$ , tada, net ir esant nulinei išorinei įtampai  $U$  (kurią rodo voltmetras), tarp anodo ir katodo egzistuoja tam tikra greitinimo įtampa (kontaktinis potencialų skirtumas). Franko ir Herco bandymuose



5 pav. Franko ir Herco bandymo schema



6 pav. Franko ir Herco bandymui pritaikytos gyvsidabrio lempos voltamperinės charakteristikos pavyzdys (gyvsidabrio garų temperatūra  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

kontaktinis potencialų skirtumas buvo lygus  $0,8\text{ V}$ . Todėl, norint gauti tikrąją elektronų greitinančios įtampos vertę  $U_1$ , reikia prie išmatuotosios vertės pridėti  $0,8\text{ V}$ . Tada visa 6 pav. pavaizduotoji kreivė pasislenka į dešinę atstumu  $0,8\text{ V}$ . Šis poslinkis neturi įtakos intervalams tarp maksimumų, tačiau pirmasis maksimumas atsiduria ties  $4,9\text{ V}$ .

Franko ir Herco bandymo rezultatai aiškinami šitaip. Susiduriant elektronams su gyvsidabrio atomais, pastarieji gali sugerti tik diskrečias energijos „porcijas“, kurios lygios  $4,9\text{ eV}$ . Jeigu elektrono energija, kurią jis įgijo dėl greitavimo įtampos tarp tinklelio ir katodo, yra mažesnė už  $4,9\text{ eV}$ , tada jo susidūrimai su gyvsidabrio atomais gali būti tik tamprieji. Tų susidūrimų metu elektrono energija nesumažėja (elektronas tik pakeičia judėjimo kryptį). Todėl, jeigu greitavimo įtampa yra mažesnė už  $4,9\text{ V}$ , tačiau didesnė už lėtinimo įtampą  $U_2$ , tada elektronai pasiekia tinklelį, turėdami energiją, kuri yra pakankama tam, kad jie „įveiktų“ lėtinimo įtampą, kuri prijungta tarp tinklelio ir anodo. Taigi, tokiu atveju didžioji dauguma elektronų pasiekia anodą. Jeigu greitavimo įtampa yra lygi  $4,9\text{ V}$ , tada elektronų energija prie pat tinklelio yra lygi  $4,9\text{ eV}$ . Tokiu atveju tampa įmanomi netamprieji susidūrimai, kurių metu elektronai atiduoda gyvsidabrio atomams visą savo energiją. Tie elektronai jau nebegalės įveikti lėtinimo

potencialų skirtumo tarp tinklelio ir anodo. Vadinas, anodą pasieks tik tie elektronai, kurie nedalyvavo netampriuosiuose susidūrimuose. Atitinkamai, kai potencialų skirtumas tarp tinklelio ir katodo pasiekia 4,9 V, srovės stipris pradeda mažėti. Taip atsiranda pirmasis maksimumas voltamperinėje charakteristikoje (žr. 6 pav.). [Srovė nesumažėja iki nulio, nes elektronų susidūrimai su atomais yra atsitiktinis vyksmas ir visada yra elektronų, kurie pasiekia tinklelį, nepatyrę nė vieno netampriojo susidūrimo.] Kai potencialų skirtumas išauga iki tokios vertės, kad pakankamai didelis elektronų skaičius po netampriojo susidūrimo „spėja“ įgyti energiją, kuri pakankama tam, kad tie elektronai įveiktų lėtinimo įtampą (tarp tinklelio ir anodo), srovė vėl pradeda augti. Kai greitinimo įtampa išauga iki vertės 9,8 V, tada elektronai, kurie dalyvavo viename netampriajame susidūrimo, pasiekia tinklelį, turėdami energiją  $\approx 4,9$  eV, kuri yra pakankama antrajam netampriajam susidūrimui. Įvykus pastarajam susidūrimui, elektronas praranda visą savo kinetinę energiją, todėl negali pasiekti anodo. Todėl srovės stipris vėl pradeda mažėti. Taip atsiranda antrasis maksimumas (žr. 6 pav.). Tolesnieji maksimumai aiškinami analogiškai.

Franko ir Herco bandymo rezultatai rodo, kad gyvsidabrio atomo pirmojo sužadintojo ir pagrindinio energijos lygmenų skirtumas yra lygus 4,9 eV. Tai yra atomų energijos diskretumo įrodymas.

Didėjant greitinimo įtampai, didėja vidutinė energija, kurią elektronas spėja įgyti tarp dviejų susidūrimų su dujų molekulėmis. Todėl, esant tam tikrai ribinei greitinimo įtampos vertei  $U_{\max}$ , dujose prasideda rusenantysis išlydis (jis yra susijęs su tuo, kad kai kurie elektronai jonizuoja dujų molekules). Tada anodo srovė labai išauga. Franko ir Herco bandymą galima atlikti tik tol, kol neprasidėjo rusenantysis išlydis. Taigi, reikia, kad minėtoji ribinė greitinimo įtampos vertė būtų pakankamai didelė (40 – 50 V arba didesnė). Tam galima pasinaudoti tuo, kad vidutinis elektrono energijos padidėjimas tarp dviejų susidūrimų ( $\Delta E$ ) yra proporcingas ne tik jį veikiančiai jėgai  $F$  (t. y. greitinimo įtampai), bet ir elektrono vidutiniam laisvajam keliui  $l$  (taip vadinamas vidutinis kelias, kurį elektronas nulekia tarp dviejų susidūrimų). Šis proporcingumas išplaukia iš darbo apibrėžties:  $\Delta E$  yra lygus vidutiniam darbui, kurį atlieka elektroną greitinanti jėga tarp dviejų susidūrimų, o pagal darbo apibrėžtį jis yra lygus sandaugai  $F \cdot l$ . Vadinas, esant duotai jėgai  $F$  (t. y. duotai greitinimo įtampai),  $\Delta E$  vertę galima keisti keičiant  $l$ . Tuo pačiu keičiama ir  $U_{\max}$  vertė (kuo mažesnė  $\Delta E$ , tuo didesnė  $U_{\max}$ ). Aišku, kad  $l$  yra vienareikšmiškai susijęs su dujų koncentracija: norint sumažinti  $l$ , reikia didinti dujų koncentraciją. Tai atliekama kaitinant sočiuosius garus. Šiame bandyme gyvsidabrio garai egzistuoja pusiausvyroje su skystu gyvsidabriu, t. y. garai yra sotieji. Sočiųjų garų koncentracija yra tiesiog proporcinga temperatūrai (pakėlus temperatūrą, dalis gyvsidabrio molekulių pereina iš skystos fazės į dujinę, todėl dujose esančių molekulių skaičius padidėja, o skystyje esančių molekulių skaičius tiek pat sumažėja). Taigi, keliant temperatūrą, vidutinis elektrono laisvasis kelias mažėja, o  $U_{\max}$  didėja. Vadinas, kuo aukštesnė temperatūra, tuo daugiau maksimumų galima pastebėti voltamperinėje charakteristikoje. Tačiau, augant temperatūrai, maksimumai plečiasi, todėl pirmieji maksimumai gali praktiškai išnykti (kaip 6 pav., kuriame nesimato pirmųjų trijų maksimumų). Taigi, norint iširti pirmuosius maksimumus, reikia naudoti kuo žemesnę temperatūrą.

Tiksliau analizuojant Franko ir Herco bandymo rezultatus, reikia atsižvelgti ir į kitus gyvsidabrio atomo energijos lygmenis. Hg atomo energijos lygmenų diagrama pateikta 7 pav. Toje diagramoje vertikalios rodyklės parodo mažiausias Hg atomo sužadinimo energijas. Kiekvieno lygmens dešinėje yra užrašyti to lygmens energija, atitinkama Hg atomo valentinio elektronų sluoksnio elektroninė konfigūracija ir to lygmens spektroskopinis žymuo. Matome, kad iš tikro pirmasis sužadintasis lygmuo atitinka 4,64 eV energiją, o minėtoji 4,9 eV energija atitinka antrąjį sužadintąjį lygmenį. Tačiau kvantiniai šuoliai tarp pirmojo sužadintojo ir pagrindinio lygmenų Franko ir Herco bandyme praktiškai nepasireiškia. Taip yra todėl, kad tų šuolių tikimybė (tiksliau, elektrono netampriojo susidūrimo su Hg atomu skerspjuvis, kuris atitinka tą šuolį) yra palyginti maža. Kai elektrono energija viršija 4,9 eV keliomis dešimtosiomis elektronvolto dalimis arba daugiau, Hg atomo sužadinimo į lygmenį  $^3P_1$  tikimybė tampa daug didesnė už sužadinimo į  $^3P_0$  lygmenį tikimybę, todėl netamprieji susidūrimai, po kurių atomas atsiduria  $^3P_0$  lygmenyje, nesukelia minimumų anodo srovės voltamperinėje charakteristikoje. Esant pakankamai dideliame Hg garų slėgiui, Hg atomo sužadinimas į aukštesnius energijos lygmenis ( $^3P_2$ ,  $^1P_1$ ,  $^3S_1$  ir kt.) taip pat yra daug mažiau tikėtinas, negu sužadinimas į lygmenį  $^3P_1$ , nes elektronas, įgijęs 4,9 eV energiją, dar turi nueiti tam tikrą atstumą dujose, kol jo energija išauga iki aukštesnės sužadinimo energijos. Judėdamas elektronas nuolat susidūrinėja su Hg atomais. Jeigu elektrono energija nežymiai viršija 4,9 eV, tada tų susidūrimų metu jis jau gali sužadinti atomus į lygmenį  $^3P_1$ , tačiau dar negali sužadinti į aukštesnius lygmenis. Jeigu elektrono vidutinis laisvasis kelias yra daug mažesnis už vidutinį kelią, kurį ji turi nueiti, kad įgytų energiją, pakankamą sužadinti Hg atomą į aukštesnius lygmenis, tada yra didelė tikimybė, kad minėtame kelyje įvyks netampriusis susidūrimas ir elektronas sužadins kurį nors Hg atomą į lygmenį  $^3P_1$ . Tada elektrono energija sumažėja beveik iki nulio, o paskui visas procesas kartojasi. Taigi, kai dujų koncent-

racija yra pakankamai didelė (o greitinimo įtampa yra pakankamai maža), elektronas palyginti retai įgyja energiją, kuri reikalinga atomų sužadimui iš pagrindinio lygmens į lygmenis, kurie yra aukščiau lygmens  $^3P_1$ . Todėl atitinkamų minimumų voltamperinėje charakteristikoje nesimato.

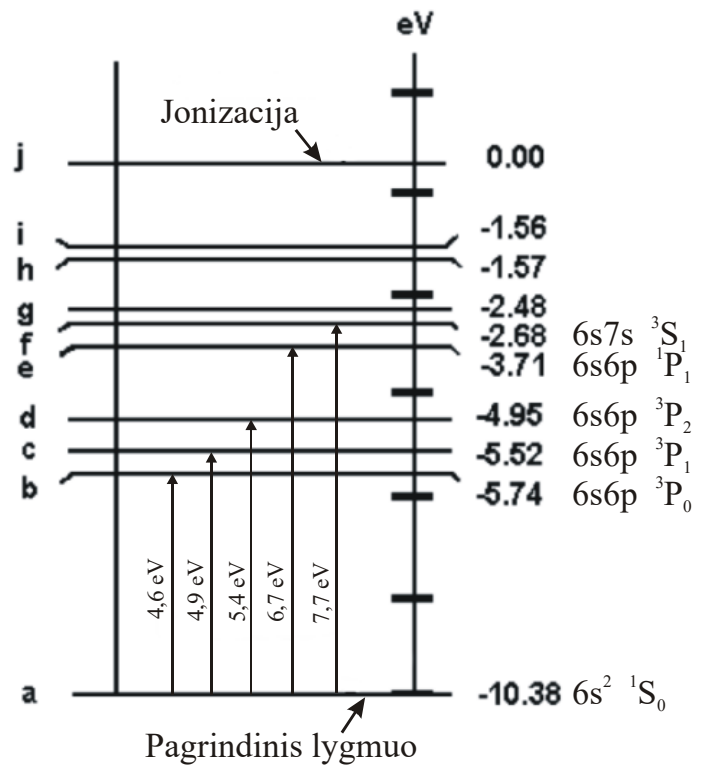
Nors, kaip minėta, esant tinkamoms matavimų sąlygoms, Hg. atomų tiesioginiai šuoliai iš pagrindinio lygmens į lygmenis, kurie yra aukščiau lygmens  $^3P_1$ , yra mažai tikėtini, tačiau, jeigu garuose yra sužadintųjų atomų, tada jie gali būti sužadinti į dar aukštesnį lygmenį arba netgi jonizuoti dėl pakartotinio netampriojo susidūrimo. Kad šis reiškinys turėtų pastebimą įtaką matuojamai voltamperinei charakteristikai, kai kurios sužadintosios būsenos turi būti metastabilios (šio termino prasmė paaiškinta 4.4 poskyryje). Hg atomo būsenos, kurios atitinka pirmąjį ir trečiąjį sužadintuosius lygmenis ( $^3P_0$  ir  $^3P_2$ ), yra metastabilios, nes šuoliai iš tų lygmenų į visus žemesnius lygmenis yra draudžiamieji. Taip yra dėl atrankos taisyklių (4.4.7a–e) (kadangi būsenų  $^3P_2$  ir  $^3P_1$  elektroninės konfigūracijos yra vienodos, tai jų lyginumai taip pat yra vienodi, todėl pagal atrankos taisyklę (4.4.7e) šuolis  $^3P_2 \rightarrow ^3P_1$  negali būti elektrinis dipolinis). Būsena  $^3P_1$  nėra metastabilioji, nes, kai atomas yra tos būsenos, yra didelė tikimybė, kad įvyks vadinamasis „interkombinacinis šuolis“ į pagrindinę būseną  $^1S_0$  (žr. 4.4 poskyrį). Kadangi būsenų  $^3P_0$  ir  $^3P_2$  gyvavimo trukmė yra labai didelė (pvz., metastabiliosios būsenos  $^3P_0$  vidutinė gyvavimo trukmė yra maždaug 10 s, t. y., daug didesnė už „normalios“ būsenos  $^3P_1$  vidutinę gyvavimo trukmę, kuri yra maždaug  $10^{-6}$  s), tai tokių atomų skaičius per pakankamai ilgą laiką gali tapti palyginti didelis (nors sužadimui į tas būsenas tikimybė *per laiko vienetą* yra daug mažesnė negu sužadimui į būseną  $^3P_1$  tikimybę *per laiko vienetą*). Jeigu Hg atomas yra sužadintas į vieną iš tų dviejų metastabiliųjų būsenų, tada elektronai, kurių energija tik nedaug viršija 4,9 eV, gali tokią atomą jonizuoti. Kaip matome 7 pav., būsenos  $^3P_2$  jonizacijos energija yra 4,95 eV, o būsenos  $^3P_0$  jonizacijos energija yra 5,74 eV (duotos būsenos atomo *jonizacijos energija* – tai mažiausias energijos kiekis, kurį reikia suteikti tos būsenos atomui, kad jis netektų elektrono, t. y., būtų jonizuotas). Jonizavus atomą, vietoj vieno laisvojo krūvininko (elektrono) atsiranda trys laisvieji krūvininkai (du elektronai ir teigiamasis jonas). Todėl šis reiškinys sąlygoja anodo srovės didėjimą didėjant greitinimo įtampai (žr. 6 pav.). Kita anodo srovės didėjimo priežastis yra ta, kad elektronų judėjimas yra chaotiškas: net ir tada, kai elektronų vidutinė energija yra palyginti didelė, jų kryptingo judėjimo greitis lieka daug mažesnis už chaotiško judėjimo vidutinį greitį (todėl galima sakyti, kad greitinimo įtampa „įkaitina“ elektronus). Vadinasi, bet kuriuo laiko momentu didelė dalis elektronų juda link katodo, t. y. prieš juos veikiančios jėgos kryptį (aišku, tokių elektronų yra mažiau, negu judančių link anodo). Didėjant greitinimo įtampai, judančių link katodo elektronų skaičius mažėja, o judančių link anodo – didėja, todėl anodo srovė didėja.

## 5.2. Darbo priemonės ir matavimo tvarka

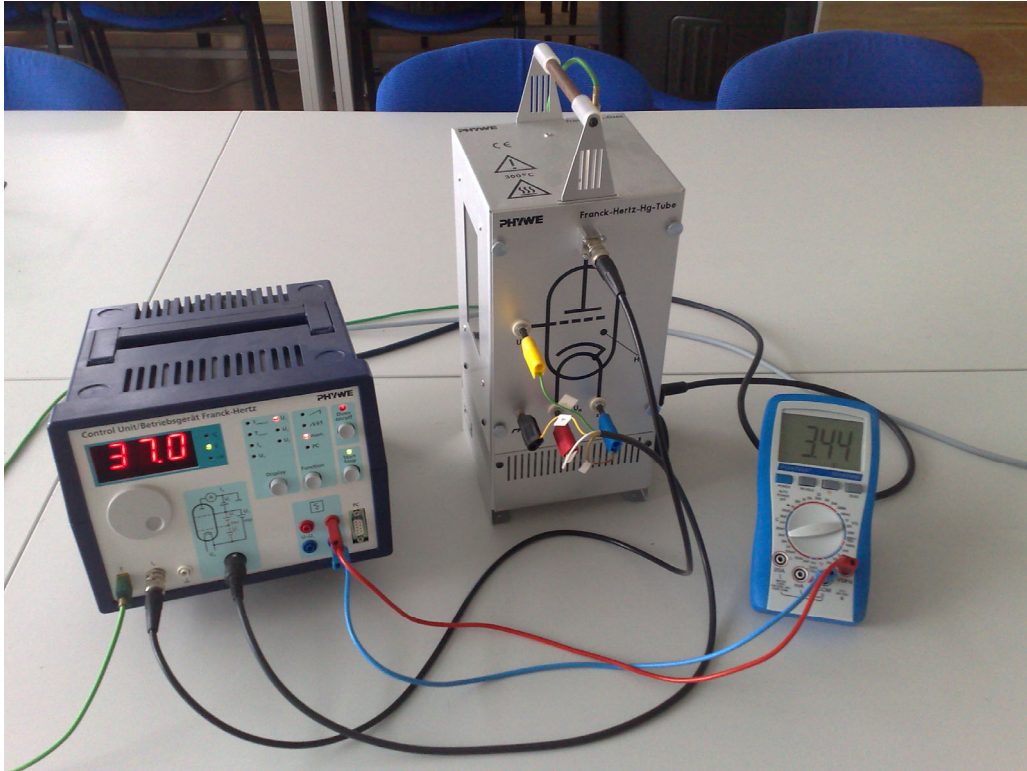
Šiame darbe naudojamas Vokietijos kompanijos „Phywe Systeme“ mokomosios įrangos komplektas. Matavimo įrangos bendras vaizdas parodytas 8 pav. Darbo įrangą sudaro:

- 1) Franko ir Herco bandymo valdymo blokas, kuris skirtas visų gyvsidabrio lempos parametrų valdymui ir matavimui;
- 2) Franko ir Herco bandymo gyvsidabrio lempa;
- 3) krosnelė gyvsidabrio lempos kaitinimui;
- 4) multimetras.

Darbo metu matuojama anodo srovės priklausomybė nuo greitinimo įtampos. Greitinimo įtampa keičiama nuo 10 V iki 50 V kas 0,5 V (iš viso – 81 matavimas). Matavimo duomenys surašomi į lentelę. Baigus matavimus, po lentelę su matavimo duomenimis pasirašo darbo vadovas arba laborantas.



7 pav. Gyvsidabrio atomo energijos lygmenų diagrama ir mažiausios sužadimimo energijos



8 pav. Matavimo įrangos bendras vaizdas

Prie matavimo įrangos yra atskiras matavimo tvarkos aprašas, kuris yra daug smulkesnis, negu tas, kuris pateiktas čia. Tuo aprašu reikia naudotis tik matavimo metu. Baigus matuoti, jį reikia palikti prie matavimo įrangos. Ruošiantis darbui, nebūtina žinoti visų matavimo tvarkos smulkmenų. Jeigu matavimo tvarkos nurodymai, kurie buvo pateikti anksčiau, neatitinka nurodymų, kurie pateikti detalijame apraše, tada matuojant reikia vadovautis detalioju aprašu.

### 5.3. Pagrindiniai skaičiavimai analizuojant matavimo duomenis

Nubraižoma išmatuotoji Franko ir Herco gyvsidabrio lempos voltamperinė charakteristika. Apskaičiuojamas vidutinis įtampos intervalas tarp gretimų srovės maksimumų arba minimumų; pagal jo vertę nustatoma gyvsidabrio atomo sužadavimo energija. Pagal bendrąsias vidurkio paklaidos skaičiavimo taisykles apskaičiuojama tos energijos matavimo paklaida (žr. 5.4 skirsnį). Gautoji sužadavimo energija palyginama su literatūroje pateiktąja verte (4,9 eV). Rezultatų aptarime paaškinamas išmatuotos voltamperinės charakteristikos pavidalas.

### 5.4. Pasikliautiniosios paklaidos apskaičiavimas pagal kelių matavimų rezultatus

Tarkime, turime matavimo duomenų rinkinį, kurį sudaro matuojamo dydžio  $x$  vertės  $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$ ;  $n$  yra matavimų skaičius. Yra iš anksto žinoma, kad tikroji to dydžio vertė yra pastovi, tačiau ta vertė nėra žinoma. Matavimo tikslas – nustatyti tą vertę. Ją žymėsime  $A$ . Labiausiai tikėtina  $A$  vertė – tai visų išmatuotų verčių vidurkis:

$$A \approx \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k. \quad (5.4.1)$$

Tada dydžio  $A$  pasikliautinąjo intervalo pusplotis (kitai sakant, dydžio  $A$  „pasikliautinąji paklaida“), atitinkantis pasikliautinąją tikimybę  $\alpha$ , yra lygus

$$t_{\alpha, n-1} \cdot \Delta A, \quad (5.4.2)$$

čia  $t_{\alpha, n-1}$  yra Stjudento koeficientas, atitinkantis pasikliautinąją tikimybę  $\alpha$  ir laisvės laipsnių skaičių  $n - 1$ , o  $\Delta A$  yra vidurkio  $\bar{x}$  vidutinis kvadratinis nuokrypis (kitai sakant, dydžio  $A$  „empirinis standartinis nuokrypis“). Nustatant Stjudento koeficientą, kai yra vienas nežinomas koeficientas (šiuo atveju – dydžio  $A$  vertė), laisvės laipsnių skaičius yra lygus  $n - 1$ , o ne  $n$ , nes *nepriklausomų* verčių skaičius yra vienetu mažesnis už pilnutinį verčių skaičių (nes yra vienas papildomas sąryšis (5.4.1)). Taigi, dydžio  $A$  reikšmių intervalas, kuriam su tikimybe  $\alpha$  priklauso tikroji (nežinoma) to dydžio reikšmė, yra

$$\bar{x} - t_{\alpha, n-1} \cdot \Delta A < A < \bar{x} + t_{\alpha, n-1} \cdot \Delta A, \quad (5.4.3)$$

čia  $\bar{x}$  yra empirinis vidurkis (5.4.1). Dydžio  $A$  verčių intervalas, kurį apibrėžia nelygybė (5.4.3), yra vadinamas to dydžio „pasikliautiniu intervalu“, atitinkančiu duotąją pasikliautinąją tikimybę  $\alpha$ . Kaip matome iš (5.4.3) nelygybės, dydžio  $A$  pasikliautinąjo intervalo pusplotis (t. y. pusė jo pločio) yra lygus  $t_{\alpha, n-1} \cdot \Delta A$ . Matavimo rezultatus įprasta pateikti taip:

$$A = \bar{x} \pm t_{\alpha, n-1} \cdot \Delta A. \quad (5.4.4)$$

Užrašymas (5.4.4) pagal prasmę yra tapatus užrašymui (5.4.3).

Analizuojant matavimo duomenis, dažniausiai naudojama pasikliautinosios tikimybės reikšmė yra  $0,95 = 95\%$ . Kai matavimų skaičius  $n$  yra didelis, Stjudento koeficientas, atitinkantis pasikliautinąją tikimybę  $95\%$ , yra apytiksliai lygus 2. Stjudento koeficientų reikšmės, atitinkančios įvairias pasikliautinasias tikimybes ir įvairius laisvės laipsnių skaičius, yra pateiktos 5.1 lentelėje.

Išsiaiškinsime, kaip apskaičiuoti vidurkio vidutinį kvadratinį nuokrypį  $\Delta A$ . Tarkime, atskirų matavimų paklaidos yra nepriklausomos ir pasiskirsčiusios pagal Gauso skirstinį, kurio plotis nepriklauso nuo matavimo numerio. Tada

$$\Delta A = \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (5.4.5)$$

čia  $S$  yra *atskiro matavimo* vidutinis kvadratinis nuokrypis. Matome, kad *vidurkio* vidutinis kvadratinis nuokrypis yra  $\sqrt{n}$  kartų mažesnis už atskiro matavimo vidutinį kvadratinį nuokrypį, kuris lygus

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}. \quad (5.4.6a)$$

Tačiau, jeigu išmatuotos vertės yra diskrečios (pvz., šiame darbe visos įtampos vertės yra dydžio 0,5 V kartotiniai), tada, apskaičiuojant pasikliautinąją paklaidą, gali tekti atsižvelgti ir į mažiausią išmatuotų verčių skirtumą, t. y. į „padalos dydį“  $\Delta x$  (pvz., šiame darbe įtampos padalos dydis yra 0,5 V). Šis išmatuotų verčių diskretumas sąlygoja vadinamąsias „apvalinimo paklaidas“, kurios atsiranda dėl to, kad matuojamasis dydis yra „suapvalinamas“ iki artimiausios „padalos“. Apvalinimo paklaida yra apytiksliai lygi pusei padalos dydžio. Gali būti, kad  $S$  vertė (5.4.6a), kuri būtų gauta, jeigu nebūtų apvalinimo paklaidų, yra daug mažesnė už apvalinimo paklaidas. Tada matuojamasis dydis būtų visą laiką suapvalinamas iki tos pačios padalos ir visų matavimų rezultatai būtų vienodi (lygūs tos padalos vertei). Tada reiškinio (5.4.6a) reikšmė lygi nuliui. Tačiau aišku, kad matavimo rezultatas nėra lygus tikrajai vertei, t. y. egzistuoja matavimo paklaida. Šiuo ribiniu atveju ta paklaida lygi apvalinimo paklaidai, t. y.  $\Delta x / 2$ , ir, be to, ta paklaida nėra atsitiktinė, o yra sisteminė. Atsitiktinės paklaidos neturi įtakos matuojamo dydžio vidurkiui, t. y. didėjant matavimų skaičiui  $n$  empirinis vidurkis  $\bar{x}$  artėja prie tikrosios matuojamo dydžio vertės  $A$  (būtent todėl vidurkio paklaida artėja į nulį didėjant  $n$ , kas akivaizdu (5.4.5) formulėje). Tuo tarpu sisteminės paklaidos pakeičia vidurkį, t. y. didėjant matavimų skaičiui  $n$  empirinis vidurkis  $\bar{x}$  artėja prie vertės, kuri yra baigtiniu dydžiu didesnė arba mažesnė už tikrąją vertę  $A$ . Todėl aišku, kad tuo atveju, kai egzistuoja sisteminės paklaidos, pasikliautinosios paklaidos apskaičiavimas pagal (5.4.5) formulę nėra tikslus. Jeigu visos paklaidos, kurios nėra susijusios su minėtu verčių apvalinimu, yra atsitiktinės ir jeigu jos nėra daug mažesnės už padalos dydį  $\Delta x$ , tada paklaidos, atsirandančios dėl verčių apvalinimo, taip pat yra atsitiktinės (o ne sisteminės), todėl (5.4.5) formulė lieka teisinga, tačiau reikia patikslinti  $S$  išraišką. Apskaičiuojant pilnutinę paklaidą, kai kartu su apvalinimo paklaidomis egzistuoja ir kitos rūšies atsitiktinės paklaidos (pvz., dėl maitinimo įtampos nestabilumo, temperatūros svyravimų ir kt.), galima pasinaudoti šiuo statistikos dėsniu: jeigu atsitiktinės paklaidos atsiranda dėl kelių nepriklausomų veiksnių, tada pilnutinės paklaidos kvadratas yra lygus kiekvieno iš tų veiksnių sąlygojamų paklaidų kvadratų sumai. Todėl atskiro matavimo vidutinį kvadratinį nuokrypį reikia skaičiuoti šitaip:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2 + \left(\frac{\Delta x}{2}\right)^2}. \quad (5.4.6b)$$

Toks skaičiavimo metodas neturi tikslaus pagrindimo, nes pirmasis dėmuo po šaknies ženklų atspindi ne tik paklaidas, kurios liktų pašalinus apvalinimo paklaidas, bet iš dalies jis priklauso ir nuo tų pačių apvalinimo paklaidų. Tačiau vidutinio kvadratinio nuokrypio išraiška (5.4.6b) yra tikslesnė negu (5.4.6a), jeigu apvalinimo paklaidos yra tos pačios eilės kaip kitų rūšių atsitiktinės paklaidos. Jeigu apvalinimo paklaidos yra daug mažesnės už kitų rūšių atsitiktines paklaidas, tada (5.4.6b) reiškinyje antrasis dėmuo po šaknies ženklų yra daug mažesnis už pirmąjį, todėl (5.4.6b) reiškinys yra apytiksliai lygus (5.4.6a) reiškiniui.



Šiame darbe dar reikia atsižvelgti ir į tai, kad viena dydžio  $x$  vertė  $x_k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ) yra dviejų išmatuotų įtampų, atitinkančių gretimų srovės maksimumus, skirtumas. Taikant tą pačią paklaidų kvadratų sumos taisyklę, to skirtumo paklaidos kvadratas yra dvigubai didesnis už įtampos matavimo paklaidos kvadratą. Todėl (5.4.6b) reiškinyje antrąjį dėmenį po šaknies ženklu reikia padauginti iš 2. Taigi, atskiro matavimo vidutinio kvadratinio nuokrypio išraiška, kurią reikia naudoti šiame darbe, yra tokia:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2 + \frac{(\Delta x)^2}{2}}, \quad (5.4.6c)$$

čia  $\Delta x = 0,5 \text{ V}$ .

**5.1 lentelė.** Stjudento koeficientai, atitinkantys įvairias pasikliautinąsias tikimybes ir įvairius laisvės laipsnių skaičius

Pasikliautoji tikimybė Laisvės laipsnių skaičius	50%	60%	70%	80%	90%	95%	98%	99%	99,5%	99,8%	99,9%
1	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	<b>12,71</b>	31,82	63,66	127,3	318,3	636,6
2	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	<b>4,303</b>	6,965	9,925	14,09	22,33	31,60
3	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	<b>3,182</b>	4,541	5,841	7,453	10,21	12,92
4	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	<b>2,776</b>	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	<b>2,571</b>	3,365	4,032	4,773	5,893	6,869
6	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	<b>2,447</b>	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	<b>2,365</b>	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	<b>2,306</b>	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	<b>2,262</b>	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	<b>2,228</b>	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	<b>2,201</b>	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	<b>2,179</b>	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	<b>2,160</b>	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	<b>2,145</b>	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	<b>2,131</b>	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	<b>2,120</b>	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	<b>2,110</b>	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	<b>2,101</b>	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	<b>2,093</b>	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	<b>2,086</b>	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	<b>2,080</b>	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	<b>2,074</b>	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	<b>2,069</b>	2,500	2,807	3,104	3,485	3,767
24	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	<b>2,064</b>	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	<b>2,060</b>	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	<b>2,056</b>	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	<b>2,052</b>	2,473	2,771	3,057	3,421	3,690
28	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	<b>2,048</b>	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	<b>2,045</b>	2,462	2,756	3,038	3,396	3,659
30	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	<b>2,042</b>	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646
40	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	<b>2,021</b>	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551
50	0,679	0,849	1,047	1,299	1,676	<b>2,009</b>	2,403	2,678	2,937	3,261	3,496
60	0,679	0,848	1,045	1,296	1,671	<b>2,000</b>	2,390	2,660	2,915	3,232	3,460
80	0,678	0,846	1,043	1,292	1,664	<b>1,990</b>	2,374	2,639	2,887	3,195	3,416
100	0,677	0,845	1,042	1,290	1,660	<b>1,984</b>	2,364	2,626	2,871	3,174	3,390
120	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	<b>1,980</b>	2,358	2,617	2,860	3,160	3,373
∞	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	<b>1,960</b>	2,326	2,576	2,807	3,090	3,291