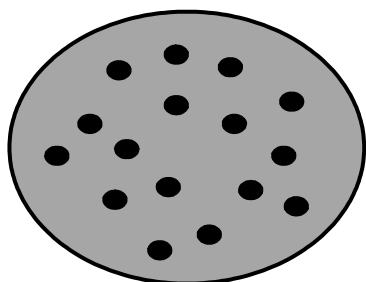


Wykład 12

Model atomu Bohra

Do roku 1910 znano wiele wyników eksperymentalnych, które wskazywały na to, że atomy zawierają elektrony (np. zjawisko fotoelektryczne). W normalnych warunkach atomy są elektrycznie obojętne, a zatem muszą one mieć ładunek dodatni równy ujemnemu. Ponieważ masa elektronów jest bardzo mała w porównaniu z masą najlżejszych nawet atomów oznaczało ponadto, że ładunki dodatnie związane są ze znaczną masą. Tego typu rozważania prowadziły do pytania, jak wygląda rozkład ładunków dodatnich i ujemnych w atomie.

J.J.Thomson zaproponował model budowy atomu, zgodnie z którym ujemnie naładowane elektrony znajdują się wewnątrz pewnego obszaru wypełnionego w sposób ciągły ładunkiem dodatnim („ciasto z rodzynkami”).



Ładunek dodatni tworzył kulę o promieniu rzędu 10^{-10} m. W tej kuli ładunki ujemne byłyby rozłożone równomiernie (w wyniku sił odpychania). W atomie znajdującym się w stanie o najniższej energii elektrony byłyby nieruchome. Natomiast w atomach o wyższej energii, tzn. w atomach wzbudzonych (np. w wysokiej temperaturze) elektrony wykonywałyby drgania wokół położenia równowagi. Drgający elektron wysyłałby promieniowanie i w ten sposób model Thomsona wyjaśniał zjawisko emisji promieniowania przez wzbudzone atomy.

Dowód nieadekwatności modelu Thomsona rzeczywistości otrzymał w 1911 r. jego uczeń E. Rutherford analizując wyniki rozpraszania cząstek α na atomach. Z przeprowadzonej przez Rutherforda analizy wynikało, że ładunek dodatni nie jest rozłożony równomiernie wewnątrz atomu, ale skupiony w małym obszarze zwanym *jądrem* (o rozmiarze 10^{-14} m) leżącym w środku atomu. Model jądrowy atomu zaproponowany przez Rutherforda znalazł potwierdzenie w szeregu doświadczeń. Zgodnie z tym modelem:

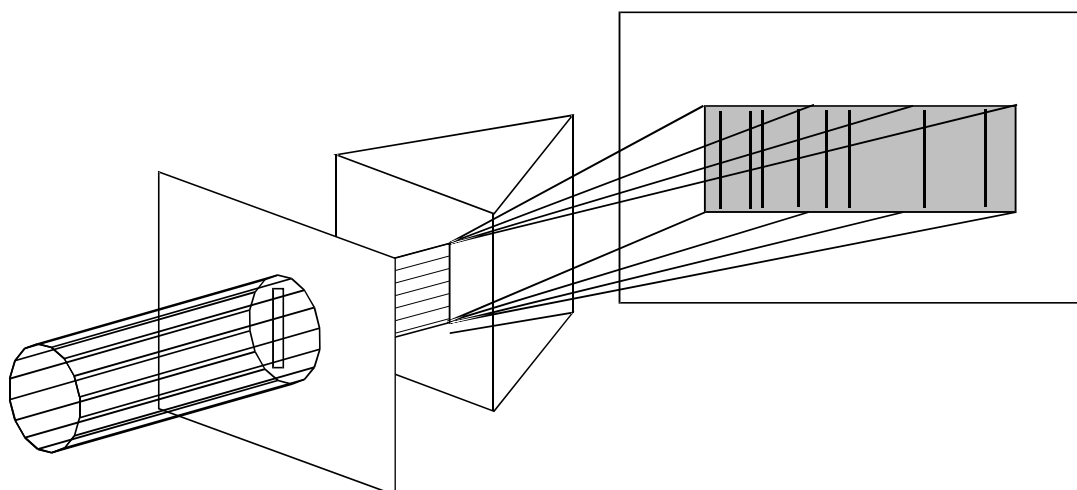
- W środku atomu znajduje się jądro o masie w przybliżeniu równej masie całego atomu,
- Ładunek jądra jest dodatni i jest równy iloczynowi liczby atomowej Z i ładunku $|e|$,
- Wokół jądra znajduje się Z elektronów, tak że cały atom jest obojętny.

Ważnym problemem pozostaje wyjaśnienie zagadnienia stabilności takiego atomu. Elektrony nie mogą być nieruchome bo w wyniku przyciągania z dodatnim jądrem zostałyby do niego przyciągnięte i wtedy „wrócilibyśmy” do modelu Thomsona. Jeżeli dopuścimy ruch elektronów wokół jądra (tak jak planety wokół Słońca w układzie słonecznym) to też natrafiamy na trudność interpretacyjną. Krążący elektron doznaje stałe przyspieszenia (dośrodkowego) i zgodnie z elektrodynamiką klasyczną elektron poruszający się z przyspieszeniem musi wysyłać fale elektromagnetyczne. Promieniowanie to zmniejszałoby energię mechaniczną elektronu, a oznaczałoby to, że elektron poruszałby się po spirali ostatecznie spadając na jądro.

Problem stabilności atomów doprowadził do powstania nowego modelu zaproponowanego przez N. Bohra. Podstawową cechą tego modelu było to, że umożliwił przewidywanie widm promieniowania wysyłanego przez atomy. Najpierw omówimy więc podstawowe cechy widm atomów.

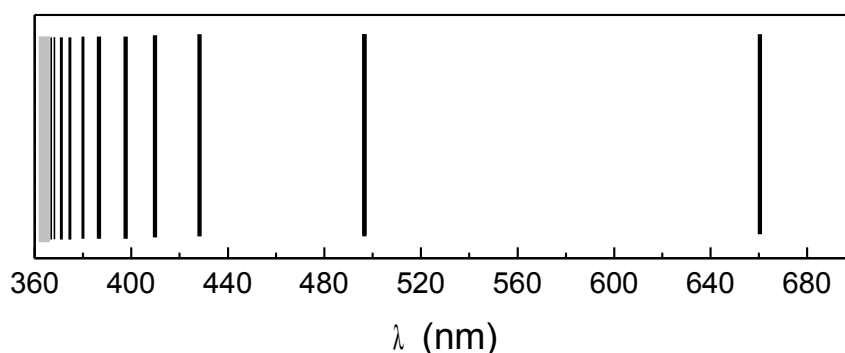
Widma atomowe

Na rysunku niżej przedstawiony jest typowy układ do pomiaru widm atomowych. Źródłem promieniowania jest jednoatomowy gaz pobudzony do świecenia metodą wyładowania elektrycznego. Promieniowanie przechodzi przez szczelinę kolimującą, a następnie pada na pryzmat (lub siatkę dyfrakcyjną), który rozkłada promieniowanie na składowe o różnych długościach fal.



Na kliszy fotograficznej uwidacznia się cecha szczególna obserwowanych widm. W przeciwieństwie do widma ciągłego emitowanego np. przez powierzchnie ciał ogrzanych do wysokich temperatur, promieniowanie wysyłane przez swobodne atomy zawiera tylko pewną

liczbę długości fal. Każda z takich składowych długości fal nazywana jest linią. Na rysunku niżej pokazana jest widzialna część widma atomu wodoru.



To właśnie badanie widma wodoru doprowadziło Bohra do sformułowania nowego modelu atomu. Model ten chociaż posiada pewne braki to ilustruje ideę kwantowania w sposób prosty matematycznie.

Model Bohra atomu wodoru

Jak już mówiliśmy fizyka klasyczna przewidywała, że atom krążący po orbicie będzie wypromieniowywał energię, tak że częstość elektronu a za tym także częstość wysyłanego promieniowania będzie się zmieniać w sposób ciągły. Tymczasem obserwujemy bardzo ostre linie widmowe o ściśle określonej częstotliwości (długości fali). Bohr uniknął tej trudności zakładając, że podobnie jak oscylatory Plancka, tak samo atom wodoru może znajdować się w ściśle określonych stanach energetycznych, w których nie wypromieniowuje energii. Emisja fotonu następuje tylko wtedy gdy atom przechodzi z jednego stanu stacjonarnego o energii E_k do stanu o niższej energii E_j :

$$\nu_{k \rightarrow j} = \frac{E_k - E_j}{h} . \quad (12.1)$$

Gdy atom przechodzi ze stanu o mniejszej energii E_j do stanu o większej energii E_k atom pochłania foton o energii $h\nu_{j \rightarrow k} = E_k - E_j$.

Mimo że obecnie wiadomo, iż model Bohra nie jest poprawną teorią, to jego prostota i wielkie znaczenie historyczne stanowią powody dla których warto go rozważyć. Bohr rozpatrywał początkowo uproszczony model atomu wodoru zakładając, że:

- elektron porusza się po orbitach kołowych o promieniu r ze środkiem w miejscu jądra,

- jądro (pojedynczy proton) jest tak ciężkie, że środek masy pokrywa się ze środkiem protonu.

Korzystając z drugiej zasady Newtona ($m\vec{a} = \vec{F}$) i prawa Coulomba otrzymujemy

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}, \quad (12.2)$$

gdzie $a = v^2 / r$ jest przyspieszeniem dośrodkowym.

Wzór (12.2) pozwala łatwo obliczyć energię kinetyczną elektronu

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \quad (12.3)$$

Dodając do energii kinetycznej (12.3) energię potencjalną elektronu

$$U = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (12.4)$$

dla całkowitej energii elektronu otrzymujemy

$$E = T + U = - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \quad (12.5)$$

Z punktu widzenia fizyki klasycznej, promień orbity r może przyjmować dowolną wartość więc i energia też może być dowolna. Jeżeli istnieją energetyczne stany stacjonarne, to wielkość r w równaniu (12.5) musi być skwantowana. Na tym etapie N. Bohr wiedział o istnieniu stałej Plancka h . Stała Plancka miała wymiar $J \cdot s = kg \cdot m^2 / s$ czyli wymiar momentu pędu ($\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}]$). W związku z tym N.Bohr wysunął *hipotezę*, według której skwantowaną wielkością w atomie jest moment pędu elektronu. Postulaty Bohra były następujące:

1. Elektron w atomie porusza się po orbicie kołowej pod wpływem przyciągania kulombowskiego pomiędzy elektronem i jądrem i ruch ten podlega prawom mechaniki klasycznej.
2. Zamiast nieskończonej liczby orbit dozwolonych z punktu widzenia mechaniki klasycznej, elektron może poruszać się tylko po takich orbitach, dla których moment pędu \vec{L} jest równy całkowitej wielokrotności stałej Plancka podzielonej przez 2π .

$$L = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (12.6)$$

gdzie stała n oznacza liczbę kwantową i $\hbar = h/2\pi$.

3. Pomimo, że elektron doznaje przyspieszenia (poruszając się po takiej orbicie), to jednak nie wypromieniowuje energii. A zatem jego całkowita energia pozostaje stała.
4. Promieniowanie elektromagnetyczne zostaje tylko wysłane gdy elektron poruszający się po orbicie o całkowitej energii E_j zmienia swój ruch *skokowo*, tak że porusza się następnie po orbicie o energii E_k . Częstotliwość emitowanego promieniowania jest równa

$$\nu = \frac{E_j - E_k}{h}.$$

Korzystając z postulatów Bohra znajdziemy teraz stany stacjonarne atomu wodoru. Ze wzoru (12.3) możemy wyznaczyć prędkość liniową elektronu

$$v = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m r}}$$

a następnie pęd elektronu

$$p = mv = \sqrt{\frac{me^2}{4\pi \epsilon_0 r}}.$$

W przypadku siły centralnej (a siła Coulomba jest siłą centralną) wektor momentu pędu jest prostopadły do płaszczyzny orbity i wynosi

$$L = pr = \sqrt{\frac{me^2 r}{4\pi \epsilon_0}}. \quad (12.7)$$

Łącząc równanie (12.7) z postulatem Bohra (12.6), otrzymujemy

$$L = \sqrt{\frac{me^2 r}{4\pi \epsilon_0}} = n\hbar. \quad (12.8)$$

Skąd

$$r = n^2 \frac{\hbar^2 4\pi \epsilon_0}{me^2} = n^2 r_1 \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (12.9)$$

gdzie

$$r_1 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \approx 0,5 \text{ \AA} \quad (12.10)$$

jest tak zwany promień Bohra.

Podstawiając (12.9) do wyrażenia na energię całkowitą (12.5) otrzymujemy

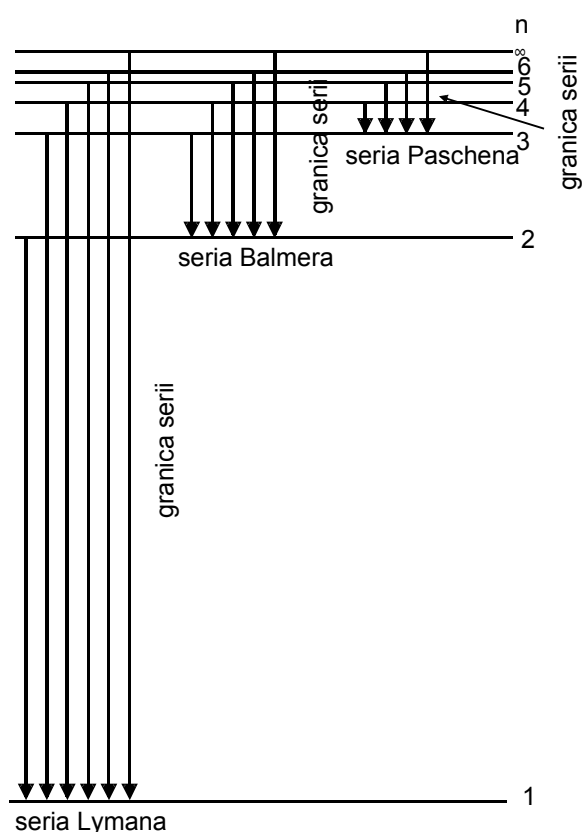
$$E = - \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} = \frac{E_1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (12.11)$$

gdzie

$$E_1 = - \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2}, \quad (12.12)$$

jest energią stanu podstawowego ($n = 1$).

Równanie (12.11) określa wartości energii dozwolonych stanów stacjonarnych. Stan $n = \infty$ odpowiada stanowi $E = 0$, w którym elektron jest całkowicie usunięty poza atom. Na rysunku poniżej są pokazane wybrane przeskoki między różnymi stanami stacjonarnymi.



Długość każdej ze strzałek jest równa różnicy energii między dwoma stanami stacjonarnymi czyli równa energii $h\nu$ wypromieniowanego kwantu. Częstotliwość emitowanego promieniowania można obliczyć korzystając z postulatu Bohra dotyczącego częstotliwości promieniowania emitowanego przez atom oraz ze wzoru na energię (12.11)

$$\nu = R \cdot \left(\frac{1}{j^2} - \frac{1}{k^2} \right). \quad (12.13)$$

gdzie j, k są liczbami kwantowymi opisującymi niższy i wyższy stan stacjonarny. Stała R

$$R = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3}$$

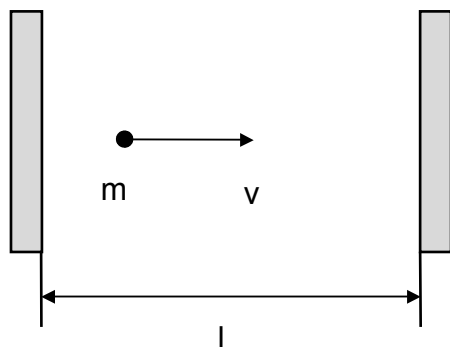
nazywa się stałą Rydberga.

Na gruncie modelu Bohra można łatwo zrozumieć własności widm emisyjnych atomów jednoelektronowych. Można również zrozumieć widma absorpcyjne. Ponieważ elektron musi mieć w atomie energię całkowitą równą jednej z energii dozwolonych (stanu stacjonarnego) więc z padającego promieniowania może on absorbować tylko określone porcje (kwanty) energii. Energia absorbowanych kwantów $h\nu$ musi być równa różnicy pomiędzy energiami dozwolonych stanów tak więc linie widma absorpcyjnego mają te same częstotliwości (długości fal) co linie widma emisyjnego. Na początku atom jest w stanie podstawowym $n = 1$ więc procesy absorpcji odpowiadają serii Lymana. W bardzo wysokich temperaturach atomy będą już w stanie $n = 2$ i możemy obserwować linie absorpcyjne serii Balmera (widzialne).

Mechanika falowa. Równania Schrödingera

W 1926 roku E. Schrödinger sformułował *mechanikę falową* (jedno ze sformułowań fizyki kwantowej) min. w oparciu o założenie, że stacjonarne stany w atomach odpowiadają *stojącym falom materii*. Dla fal w strunie zaburzenie może być opisane za pomocą poprzecznego wychylenia y , dla fal elektromagnetycznych poprzez wektor natężenia pola elektrycznego \vec{E} . Analogiczną miarą dla fal materii jest *funkcja falowa* Ψ (psi funkcja).

Teraz spróbujemy znaleźć taką funkcję dla prostego zagadnienia ruchu cząstki o masie m pomiędzy sztywnymi ściankami odległymi o l .



Funkcję falową można otrzymać przez analogię do zagadnienia struny umocowanej na obu końcach. Z warunków brzegowych wynika, że na obu końcach struny muszą występować węzły. Oznacza to (przez to żądanie) że *długość fali jest skwantowana*:

$$l = n \frac{\lambda}{2} \text{ lub } \lambda = \frac{2l}{n} \quad n = 1, 2, \dots \quad (12.14)$$

Zaburzenie falowe dla struny jest opisane przez falę stojącą $y(x, t) = 2A \sin(kx) \cdot \cos(\omega t)$ dla której rozkład przestrzenny (amplitudy) jest dany przez $y(x) = A \sin(kx)$, gdzie $k = 2\pi / \lambda$. Ponieważ λ jest skwantowane to k też jest skwantowane. Prowadzi to do warunku

$$y(x) = A \sin \frac{n\pi x}{l}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Rozważmy teraz cząstkę poruszającą się pomiędzy sztywnymi ściankami. Ponieważ ścianki są sztywne, cząstka nie może przeniknąć przez nie, tak więc stojąca fala materii opisująca tę cząstkę ma węzły na ściankach. Inaczej mówiąc funkcja falowa ψ przyjmuje wartość zero w punktach $x = 0$ i $x = l$. W konsekwencji dopuszczalne fale materii muszą mieć długość fal danych równaniem (12.14). Ponieważ mówimy o fali materii (reprezentującej cząstkę) to jest to po prostu fala de Broglie'a, dla której możemy zastąpić λ w postaci $\lambda = h/p$. Z uwzględnieniem wzoru (12.14) prowadzi to do związku

$$p = \frac{nh}{2l} . \quad (12.15)$$

Widzimy, że pęd cząstki uwięzionej pomiędzy ściankami jest skwantowany. Dla cząstki swobodnej pęd p jest związany z energią kinetyczną T relacją: $T = p^2/2m$. Zestawienie tego równania z równaniem na pęd cząstki (12.15) prowadzi do warunku kwantyzacji energii

$$T = n^2 \frac{h^2}{8ml^2}, \quad n = 1, 2, \dots . \quad (12.16)$$

Ze wzoru (12.16) wynika, że cząstka nie może mieć dowolnej energii (jak w obrazie klasycznym) ale ściśle określone wartości dane powyższym równaniem.

Amplituda fal materii zmienia się tak samo jak amplituda dla fali stojącej w strunie tzn. jest dana analogicznym równaniem:

$$\psi(x) = A \sin \frac{n\pi x}{l}, \quad n = 1, 2, \dots . \quad (12.17)$$

Korzystając z funkcji (12.17) łatwo znaleźć równanie, które ta funkcja spełnia. Istotnie, druga pochodna funkcji ψ równa się

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 A \sin \frac{n\pi x}{l} = -k^2 \cdot \psi . \quad (12.18)$$

Tu uwzględniliśmy, że $k = \pi \frac{n}{l}$. Zgodnie ze wzorem (12.16): $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} T \equiv \frac{2m}{\hbar^2} (E - U)$, a zatem ze wzoru (12.18) znajdujemy równanie

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \cdot \psi = 0 . \quad (12.19)$$

Równanie (12.19) jest słynnym *stacjonarnym równaniem Schrödingera*.

Oczywiście rozumowania prowadzone wyżej nie można uważać za wyprowadzenie równania Schrödingera. Równanie Schrödingera, jak inne podstawowe równania w fizyce

(równanie Newtona, równania Maxwella) nie można wyprowadzić. Słuszność tego równania wynika ze zgody rozwiązań tego równania z danymi doświadczalnymi.

W przypadku trójwymiarowym stacjonarne równanie Schrödingera ma postać

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U) \cdot \psi = 0 . \quad (12.20)$$

Funkcja ψ , określająca stan mikrocząstki o masie m musi zależeć również od czasu. Zależność funkcji falowej od czasu opisuje *zależne od czasu równanie Schrödingera*

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U \cdot \Psi = 0 , \quad (12.21)$$

gdzie

$$\Delta = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \quad (12.22)$$

jest operatorem Laplace'a.

Łatwo sprawdzić, że w przypadku gdy funkcja potencjalna U nie zależy od czasu rozwiązanie równania (12.21) ma postać

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) , \quad (12.23)$$

gdzie funkcja $\psi(x, y, z)$ jest rozwiązaniem stacjonarnego równania Schrödingera.

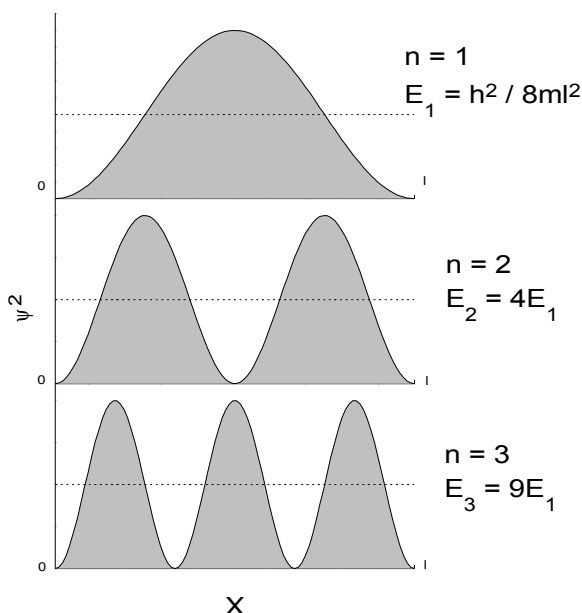
Sens fizyczny funkcji falowej ψ

Funkcję ψ skonstruowaliśmy przez analogię do funkcji opisującej amplitudę fali stojącej w strunie. Ale nie wyjaśniony jest jeszcze *sposób w jaki ψ przedstawia ruch cząstki*. Wiemy już, że *dlugość fali materii (de Broglie'a) wiąże się bezpośrednio z pędem cząstki*. Pozostaje wyjaśnić z czym wiąże się ψ . Jako pierwszy fizyczną interpretację funkcji falowej podał Max Born. Zasugerował, że *wielkość ψ^2 w dowolnym punkcie przedstawia miarę prawdopodobieństwa, że cząstka znajdzie się w pobliżu tego punktu tzn. w jakimś obszarze wokół tego punktu np. w przedziale $x, x+dx$. Ta interpretacja funkcji ψ daje statystyczny związek pomiędzy falą i związaną z nią cząstką. Nie mówimy gdzie cząstka jest ale gdzie prawdopodobnie się znajdzie*.

Tak więc dla cząstki poruszającej się pomiędzy dwoma ściankami odległymi o l

$$\psi^2 = A \sin^2 \frac{n\pi x}{l}, n = 1, 2, \dots$$

nie opisuje położenia cząstki ale *rozkład (gęstość) prawdopodobieństwa*.



Na rysunku obok przedstawiona jest zależność $\psi^2(x)$ dla trzech pierwszych stanów ruchu cząstki. Zwróćmy uwagę, że przykładowo dla $n = 1$ cząsteczka ma większą tendencję (prawdopodobieństwo) do przebywania w środku niż przy ściankach. Jest to sprzeczne z fizyką klasyczną, która przewiduje jednakowe prawdopodobieństwo przebywania cząstki gdziekolwiek pomiędzy ściankami (linie poziome na rysunku). Podobnie jest dla wyższych n . Oczywiście całkowite prawdopodobieństwo znalezienia cząstki pomiędzy ściankami jest równe jedności.

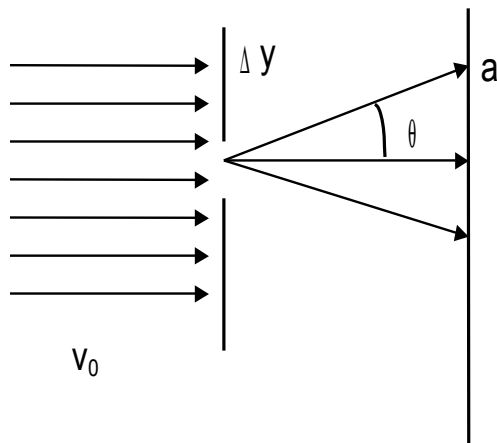
Zasada odpowiedniości

Chociaż teorie w fizyce mają ograniczenia to zazwyczaj w sposób ciągły dają wyniki coraz mniej zgodne od doświadczenia, tzn. nie „urywają” się nagle. Np. mechanika Newtonowska staje się coraz mniej dokładna gdy prędkość zbliża się do prędkości światła. Dla mechaniki kwantowej też istnieje taka granica. Fizyka kwantowa przechodzi w fizykę klasyczną dla dużych liczb kwantowych. To twierdzenie nazywamy *zasadą odpowiedniości*.

Zasada nieoznaczoności

Wyżej najbardziej szczegółową informacją jaką udało się uzyskać o ruchu elektronów były krzywe prawdopodobieństwa. Czy musimy zadowolić się taką informacją czy też jest możliwy pomiar, który da nam odpowiedź na temat ewentualnych orbit po których poruszają się elektrony? Obserwacje przedmiotów opierają się na rejestrowaniu światła odbitego przez te przedmioty. Światło w „zderzeniu” z przedmiotem o dużej masie praktycznie nie zaburza jego ruchu, ale całkiem inną sytuację mamy w przypadku elektronów. Tutaj też spodziewamy się, że zobaczymy elektron gdy odbijemy od niego światło (tak jak widzimy np. stół

rejestrując światło odbite od niego). W tym jednak przypadku elektron w zderzeniu z fotonem dozna odrzutu, który całkowicie zmieni jego ruch (przypomnijmy sobie efekt Comptona). Zmiany tej nie można uniknąć ani dokładnie ocenić. Gdyby więc istniały orbity to byłyby one całkowicie niszczone przy próbie pomiarów mających potwierdzić ich istnienie. Dlatego wolimy mówić o prawdopodobieństwie niż o orbitach. Aby przetestować nasze możliwości pomiarowe rozważmy wiązkę elektronów padających z prędkością v_0 na szczelinę o szerokości Δy , tak jak na rysunku.



Jeżeli elektron przechodzi przez otwór to znamy jego położenie z dokładnością Δy . Elektrony ulegają ugięciu na szczelinie tak, że na ekranie obserwujemy obraz dyfrakcyjny. Oznacza to, że elektrony mają teraz oprócz prędkości poziomej także składową w kierunku y (są odchylone). Spróbujmy ocenić tę składową pionową prędkości.

Rozpatrzmy np. elektron padający na ekran w miejscu pierwszego minimum dyfrakcyjnego (punkt a). Położeniu pierwszego minimum określa wzór:

$$\Delta y \cdot \sin \theta \approx \Delta y \cdot \theta = \lambda .$$

Aby elektron doleciał do punktu a (1-sze minimum) musi mieć prędkość pionową Δv_y taką, że

$$\sin \theta \approx \theta = \Delta v_y / v_0 .$$

Korzystając z obu powyższych równań otrzymujemy

$$\Delta v_y / v_0 = \lambda / \Delta y$$

lub inaczej

$$\Delta y \Delta v_y = \lambda \cdot v_0 .$$

Długość fali wiązki elektronowej jest dana przez h/p czyli h/mv_0 . Podstawiając to do ostatniego równania otrzymujemy

$$\Delta y \Delta v_y = h / m$$

co można zapisać w postaci:

$$\Delta y \Delta p_y \cong h .$$

Jeżeli chcemy poprawić pomiar y (zmniejszyć Δy) to w wyniku zmniejszenia szerokości szczeliny otrzymujemy szersze widmo dyfrakcyjne (mocniejsze ugięcie). Inaczej mówiąc zwiększone zostało Δp_y . Równanie to przedstawia ograniczenie nałożone na dokładność pomiarów przez przyrodę (nie ma nic wspólnego z wadami aparatury pomiarowej). Równanie to jest szczególnym przypadkiem ogólnej zasady podanej przez W. Heisenberga znanej jako *zasada nieoznaczoności*. W zastosowaniu do pomiaru pędu i położenia głosi ona, że

$$\Delta p_x \Delta x \geq h \quad \Delta p_y \Delta y \geq h \quad \Delta p_z \Delta z \geq h .$$

Tak więc żadna składowa ruchu elektronu nie może być określona z nieograniczoną dokładnością. Ta sama zasada obowiązuje w odniesieniu do energii i czasu:

$$\Delta E \Delta t \geq h .$$

Z zasady nieoznaczoności energii i czasu wynika, że przy rozważaniu dynamicznych procesów, które trwają czas Δt energia układu nie jest dokładnie określona. Ta niedokładność wynosi $\Delta E \approx h / \Delta t$.