

II Teoria Bohra układów wodoropodobnych. Doświadczenie Francka-Hertza.

Jednocześnie z doskonaleniem się techniki pomiarowej czynione były liczne próby znalezienia praw rządzących rozkładem linii w obserwowanych widmach. Bardzo wcześnie zauważono, że widma niektórych pierwiastków zawierają setki linii, podczas gdy widma innych są stosunkowo ubogie. Szczególne zainteresowanie budziło widmo wodorowe; w 1885 r. Balmer podał wzór empiryczny opisujący to widmo. Wykazał on, że długość fali każdej z tych linii wodorowych może być z dużą dokładnością przedstawiona prostym wzorem:

$$\lambda = \lambda_0 \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

gdzie $\lambda_0 = 3645,6 \cdot 10^{-10}$ m jest wielkością stałą, a n przyjmuje wartości kolejnych liczb naturalnych począwszy od 3.

W miarę odkrywania nowych linii w widmie wodoru stawało się jasne, że zawiera ono więcej niż jedną serię widmową. Następnego kroku naprzód w badaniu prawidłowości w widmie wodorowym dokonał Rydberg, który wykazał, że **liczba falowa każdej linii** w dowolnej serii tego widma daje się przedstawić ogólnym wzorem:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

gdzie $R = 1097,37 \text{ m}^{-1}$ i jest stałą, zwaną dzisiaj **stałą Rydberga**, a m i n są liczbami naturalnymi, przy czym dla danej serii widmowej $m = \text{const.}$, podczas gdy n przybiera kolejne wartości $n = m+1, m+2, \dots$ charakteryzując w ten sposób poszczególne linie tej serii.

Termy. Zasada kombinacji Rydberga - Ritza.

Z ogólnego wzoru Rydberga widać, że każda linia spektralna atomu wodoru daje się przedstawić jako różnica dwu wyrazów postaci R/n^2 , które nazwano **termami** (T_n):

$$T_n = R/n^2$$

gdzie $n = 1, 2, 3, \dots$

Także w widmach innych pierwiastków, mimo ich bardziej skomplikowanej struktury, można wydzielić serie podobne do wodorowych. A więc i wówczas liczba falowa każdej linii spektralnej da się przedstawić w postaci różnicy dwóch termów:

$$1/\lambda = T_1 - T_2$$

Jednak w porównaniu z termami wodorowymi postać matematyczna termów innych pierwiastków jest na ogół bardziej skomplikowana.

Analizując dokładniej linie należące do różnych serii widmowych Ritz (1908r) sformułował zasadę, która znana jest pod nazwą **zasady kombinacji Rydberga – Ritza**:

Liczby falowe dowolnych linii spektralnych mogą być wyrażone jako różnice odpowiednich termów, które z kolei przez kombinację z innymi termami służyć mogą do obliczania liczb falowych innych linii tego samego widma.

W ten sposób analizę dużej na ogół liczby linii spektralnych sprowadzić można do znacznie mniejszej liczby termów.

Zasada kombinacji Rydberga – Ritza ma zupełnie ogólny charakter mimo, że jest ona ograniczona przez tzw. reguły wyboru. Zasada ta odegrała podstawową rolę przy formułowaniu teorii widm atomowych i budowy atomu.

Budowa atomu.

Istniało już wiele dowodów eksperymentalnych na to, że atomy zawierają elektrony (na przykład rozproszenie promieniowania rentgenowskiego na atomach, zjawisko fotoelektryczne). Fakt, że masa elektronu jest bardzo mała w porównaniu z masą najbliższego nawet atomu oznacza, iż prawie cała jego masa musi być związana z ładunkiem dodatnim.

Wszystkie rozważania w oczywisty sposób prowadziły do pytania, jak wygląda rozkład dodatnich i ujemnych ładunków wewnątrz atomu. Thomson zaproponował model budowy atomu, zgodnie z którym ujemnie naładowane elektrony znajdują się wewnątrz pewnego obszaru, w którym w sposób ciągły rozłożony jest ładunek dodatni. Zakładał przy tym, że obszar wypełniony ładunkiem dodatnim ma symetrię kulistą.

Model ten okazał się chybiony, a ostateczny dowód na nieadekwatność modelu atomu Thomsona dostarczył w 1911 r. Ernest Rutherford. Z doświadczeń nad rozpraszaniem cząstek α na ciężkich foliach metalowych wyprowadził wniosek, że atom składa się z ciężkiego jądra o średnicy rzędu 10^{-15} m i powłoki elektronowej o średnicy rzędu 10^{-10} m. Elektrony poruszają się dokoła jądra po orbitach kołowych i eliptycznych. Jeżeli założymy, że do opisanego modelu atomu składającego się z jądra i krążących dokoła niego elektronów stosują się prawa elektrodynamiki i mechaniki klasycznej, napotykamy od razu na ogromne trudności. Z praw elektrodynamiki klasycznej wynika, że elektron krążący po kole promieniuje pole elektromagnetyczne o częstości równej częstości obiegu (dla prostoty zakładamy, że początkowo orbita jest kołowa). Wskutek promieniowania elektron traci energię, zmniejsza prędkość oraz promień obiegu, aby w końcu spaść na jądro. Ponieważ częstość obiegu elektronu wokół jądra zmniejsza się w sposób ciągły, elektron emituje widmo ciągłe. Jest to sprzeczne z faktami, gdyż z doświadczenia wiadomo, że atomy wysyłają widmo liniowe.

Główny jednak zarzut, jaki można postawić modelowi Rutherforda, w którym elektrony podlegają prawom elektrodynamiki klasycznej, jest jego zupełna nietrwałość. Atom taki zaraz po powstaniu przestałby istnieć wskutek spadku elektronu na jądro.

Aby przezwyciężyć te trudności, Bohr zaproponował w 1913 roku przyjęcie modelu atomu Rutherforda z dodaniem postulatów:

POSTULAT I. **Warunek stanów stacjonarnych.**

Istnieją stany stacjonarne atomów, w których nie wypromieniowują one energii (stacjonarne orbity).

POSTULAT II. **Zasada kwantowania.**

Moment pędu elektronu znajdującego się w stanie stacjonarnym ma wartość daną wzorem

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

POSTULAT III. **Zasada częstości.**

Przy przechodzeniu atomu z jednego stanu stacjonarnego do innego zostaje wyemitowany lub pochłonięty kwant energii.

Gdy elektron przeskakuje z toru stacjonarnego o większej energii E_2 na tor stacjonarny o mniejszej energii E_1 , wysyła foton o energii

$$h\nu_{21} = E_2 - E_1,$$

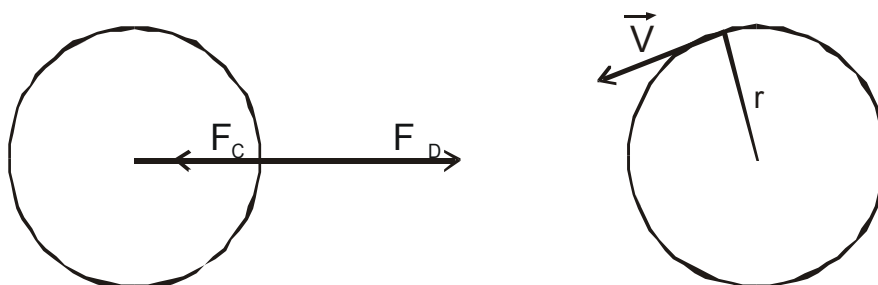
a gdy przeskakuje z toru stacjonarnego o mniejszej energii E_1 na tor stacjonarny o większej energii E_2 , pochłania foton o energii

$$h\nu_{21} = E_2 - E_1.$$

Przejściom takim towarzyszy zmiana orbity z r_1 na r_2 lub odwrotnie. W związku z tym mówi się obrazowo, że na gruncie teorii Bohra promieniowanie jest wynikiem przeskoku elektronowego.

Gdy elektron o masie m_e i prędkości V krąży po torze kołowym o promieniu r , to jego moment pędu jest dany wzorem:

$$L_n = m_e r V = n\hbar$$



Jak wiemy z mechaniki klasycznej dla torów kołowych siła oddziaływania elektrostatycznego jest siłą dośrodkową gdzie Ze jest ładunkiem jądra.

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{m_e V^2}{r}$$

Ze związków tych łatwo obliczyć różne wielkości odnoszące się do stacjonarnych orbit kołowych: r_n , V_n , E_n , ω_n . Mamy bowiem

$$V_n = \frac{Ze^2}{n\hbar}$$

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

Tor znajdujący się najbliżej jądra (dla $n = 1$) nazywamy podstawowym. Ma on promień $r_1 = 0,5/Z \text{ \AA}$, prędkość elektronu na nim wynosi około $0,007 Zc$. Promień n -tej orbity oraz odpowiadająca mu prędkość elektronu wynoszą:

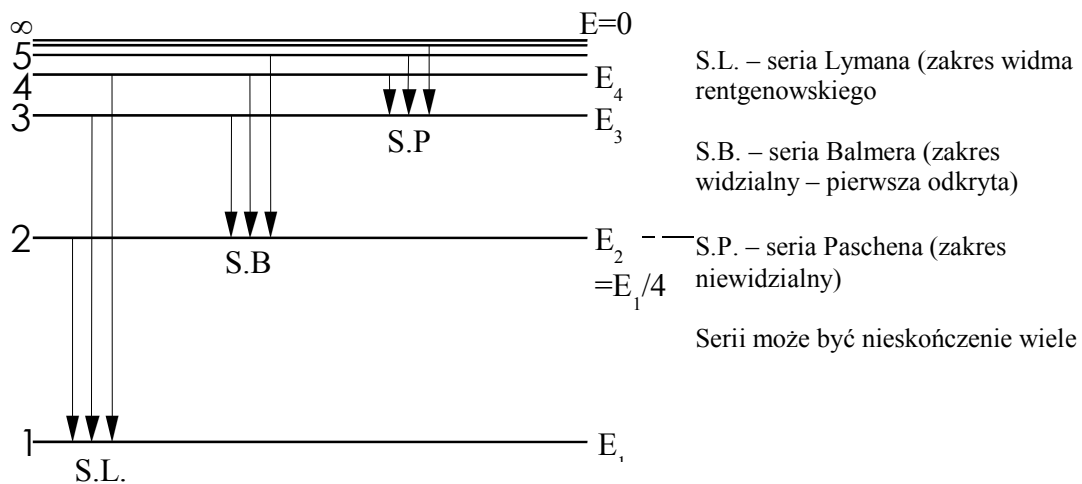
$$r_n = n^2 \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{Z\pi m_e e^2}$$

$$V_n = \frac{1}{n} \cdot \frac{Ze^2}{2\epsilon_0 h}$$

a energia elektronu jest równa:

$$E_n = \frac{m_e V_n^2}{2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_n} = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^2} \approx -\frac{Z^2 \cdot 13,6 [\text{eV}]}{n^2}$$

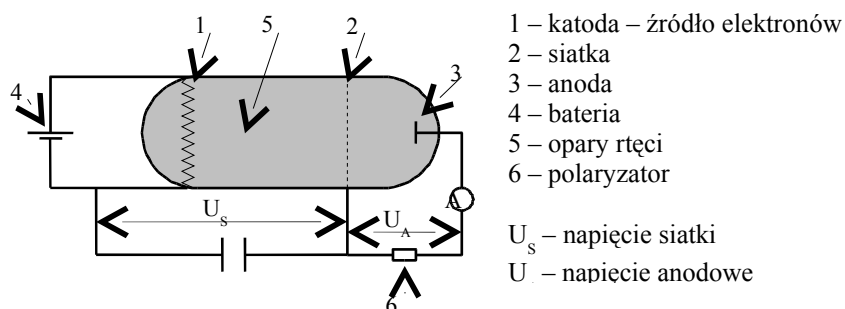
Okazało się, że teoria ta wystarczająco dobrze opisywała model atomów wodoropodobnych, w tym odkryte serie widmowe wodoru.



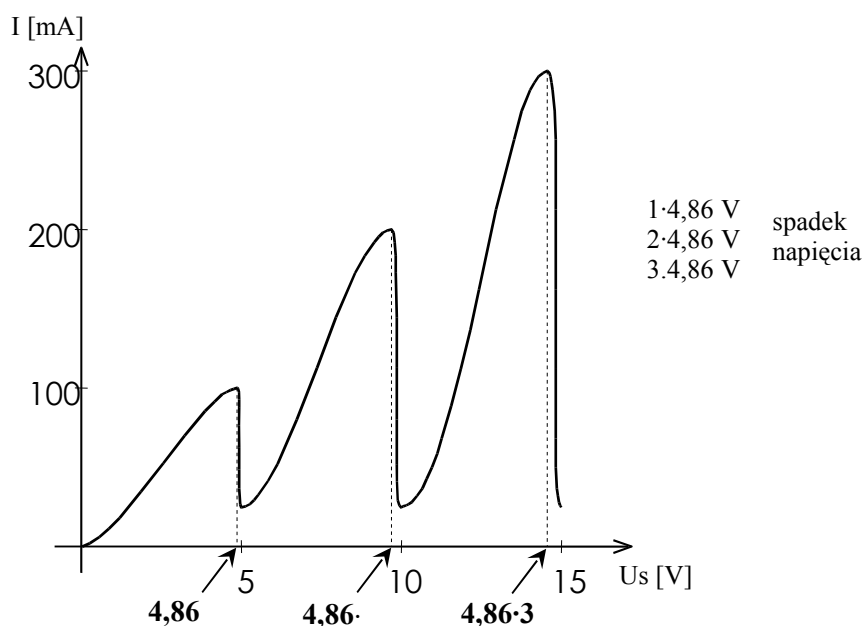
W 1922 r. Bohr dostał nagrodę Nobla za budowę i opis atomu wodoru. Z punktu widzenia współczesnej mechaniki kwantowej teoria Bohra jest błędna. Ponadto nie można jej rozszerzyć na atomy wieloelektronowe. Ale niewątpliwie przyczyniła się do bliższego poznania struktury atomu, a najważniejsze – wprowadziła skwantowanie poziomów energetycznych.

Doświadczenie Francka – Hertza.

W 1914 roku J. Franck i G. Hertz przeprowadzili doświadczenie, które było empirycznym dowodem na istnienie skwantowanych poziomów energetycznych. Schemat doświadczenia przedstawia poniższy rysunek



Napięcie siatki to napięcie przyspieszające, natomiast anodowe to napięcie hamujące. Początkowo elektrony są przyspieszane i jeżeli napięcie przyspieszające jest bardzo małe, to napięcie anodowe hamuje elektrony i prąd nie płynie. Zwiększamy napięcie siatki i w pewnym momencie prąd zaczyna płynąć. Dalsze zwiększanie napięcia powoduje wzrost natężenia prądu i właściwie spodziewamy się efektu, że w miarę wzrostu napięcia cały czas rośnie prędkość elektronów. Otóż wynik eksperymentu jest inny, co obrazuje wykres



Widać wyraźnie, że w okolicach wielokrotności 4,86 V elektrony tracą energię. Strata ta jest spowodowana zderzeniami elektronów z atomami rtęci, które właśnie przy takiej energii można wzbudzić. Elektron porusza się dalej, jest cały czas przyspieszany i jeżeli drugi raz jego energia wyniesie 4,86 eV, znowu ma możliwość wzbudzenia atomu rtęci i ponownie maleje jego prędkość, a tym samym wartość płynącego prądu. Proces ten się powtarza przy

każdej wielokrotności 4,86 V i obserwuje się wyraźne skoki natężenia płynącego prądu. Energia 4,86 eV odpowiada linii emisyjnej 253,6 nm

Wy tłumaczenie tego zjawiska musi być oparte na teorii dyskretnych poziomów energetycznych. Aby atomy wzbudzały się tylko przy określonych energiach, poziomy energetyczne muszą być skwantowane, inaczej odbierałyby energię elektronom w sposób ciągły lub mniej uporządkowany.

Ten eksperyment świecił swego czasu ogromne sukcesy (nagroda Nobla w 1925 r.), ponieważ przekonywał o skwantowaniu poziomów energetycznych i istnieniu charakterystycznego widma atomowego.

Materiał uzupełniający (nadobowiązkowy)

Okazało się, że w widmach atomów występują jednak linie, których nie można przyporządkować przejściom pomiędzy poziomami energetycznymi przewidywanymi przez teorię Bohra. Teoria wymagała więc dalszych uogólnień i poszły one w trzech kierunkach:

1. W dotychczasowych rozważaniach elektron w atomie był traktowany tak, jak gdyby poruszał się on dokoła nieruchomego jądra. W rzeczywistości **zarówno elektron jak jądro poruszają się dookoła wspólnego środka masy**. Uwzględnienie tego faktu prowadzi do modyfikacji wzorów na energię stanu, promień orbity bohrowskiej oraz stałą Rydberga. Pojawia się w nich zamiast masy elektronu m_e tak zwana **masa zredukowana** μ :

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$$

gdzie M oznacza masę jądra.

2. W dotychczasowych rozważaniach uwzględniono jedynie kołowe orbity elektronowe. Celem lepszego opisanie rzeczywistej struktury atomu w dalszym ciągu **złożono istnienie poza orbitami kołowymi orbit eliptycznych**. By je jednoznacznie określić, Sommerfeld uogólnił postulat Bohra. **W myśl postulatu Sommerfelda dla stacjonarnych stanów jest spełniona relacja**

$$\oint p_i dq_i = n_i h$$

gdzie p jest pędem uogólnionym zależnym od współrzędnej q_i .

Przyjmuje się biegunowy układ współrzędnych. Początek jego jest zlokalizowany w środku jądra atomu, a więc w jednym z ognisk elipsy. Współrzędnymi są promień wodzący elektronu r oraz kąt azymutalny Φ mierzony w płaszczyźnie orbity eliptycznej. W tym układzie warunek kwantowy Sommerfelda sprowadza się do dwóch zależności wypisanych dla obu współrzędnych.

Pierwsza zależność – biorąc pod uwagę stały pęd uogólniony w układzie izolowanym – dla współrzędnej Φ ma postać

$$\oint p_\Phi d\Phi = p_\Phi \int_0^{2\pi} d\Phi = n_\Phi h \quad n_\Phi = 1, 2, \dots$$

Druga zależność stanowi następujący warunek kwantowy dla współrzędnej radialnej:

$$\oint p_r dr = n_r h \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

Współrzędna r zmienia się w granicach od r_{\min} w punkcie przyjądrowym do r_{\max} w punkcie odjądrowym. Odpowiadający jej pęd uogólniony p_r również jest zmienny.

Z powyższych dwóch warunków wynika **skwantowanie pólósi dużej a i malej b stacjonarnych orbit eliptycznych**:

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{4\pi\epsilon_0}{\mu e^2} \frac{n^2}{Z} = \frac{a_H}{Z} n^2$$

$$b = \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{4\pi\epsilon_0}{\mu e^2} \frac{nk}{Z} = \frac{a_H}{Z} nk$$

gdzie k oznacza azymutalną liczbę kwantową: $n_\phi = k$, natomiast główna liczba kwantowa $n = k + n_r$.

Liczba kwantowa azymutalna k zmienia się w granicach od 1 do n przyjmując wartości całkowite. Każdej wartości liczby k odpowiada inna długość malej pólósi elipsy b , podczas gdy duża pólóś elipsy a zależy jedynie od n . Dla $k = n$ obie pólósie elipsy są identyczne, czyli elipsa przechodzi w okrąg, co jest oczywiste, bowiem odpowiada to wartości radialnej liczby kwantowej $n_r = 0$. **Tak więc każdej liczbie kwantowej głównej n odpowiada jedna orbita kołowa oraz $n-1$ orbit eliptycznych o identycznej wartości dużej pólósi równej promieniowi okręgu orbity kołowej.**

- Trzecim krokiem zmierzającym do poprawienia teorii budowy atomu jest opisanie praw mechaniki relatywistycznej. Prowadzi to do wystąpienia **precesyjnego ruchu osi elipsy**. Tak więc w myśl tej teorii elektron porusza się po rozecie.

Ostatecznym wynikiem teorii budowy atomu Rutherforda-Bohra-Sommerfelda jest uzyskanie następującego wyrażenia na energię stacjonarnych stanów atomu odpowiadających różnym orbitom eliptycznym:

$$E_{n,k} = -\frac{2\pi^2\mu e^4}{16\pi^2\epsilon_0 h^2} \frac{Z}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right) \right]$$

gdzie uniwersalna stała struktury subtelnej α wyraża się wzorem

$$\alpha = \frac{e^2}{2\epsilon_0 hc_0} = \frac{1}{137,04}$$

Widać więc, że o energii danego stanu decyduje przede wszystkim główna liczba kwantowa n . Energie stanów charakteryzujących się tą samą wartością n , a różnymi liczbami k , różnią się bardzo nieznacznie. **Rozszczepienie poziomów energetycznych ze względu na liczbę k nosi nazwę struktury subtelnej.** Jak się okaże, jest to jedynie jeden element struktury subtelnej. Do uzyskania pełnego obrazu rozszczepienia subtelnego należy ponadto uwzględnić istnienie spinu elektronu.