

Rodząca się powoli nowoczesna mechanika kwantowa od samego początku bardzo wiele sukcesów. Za każdym razem, gdy fizyka klasyczna błędnie opisywała jakieś zjawisko lub zupełnie nie potrafiła go wyjaśnić, prawa mechaniki kwantowej wydawały się być odpowiednim lekarstwem. Postulat kwantowania Bohra to bardzo ogólne i zarazem proste prawo mechaniki kwantowej, które wydaje się być wzięte z sufitu. Pozwoliło wytłumaczyć nam dlaczego atomy istnieją (wg fizyki klasycznej atomy nie mają prawa bytu), jak również dlaczego są tak małe i tylko tak małe. Okazuje się jednak, że z hipotezy atomistycznej Bohra można wyciągnąć jeszcze wiele ciekawych informacji. Jedną z nich jest odpowiedź na pytanie o pochodzenie linii widmowych różnych pierwiastków. Linii, które zostały odkryte jeszcze w XIX wieku w widmach różnych substancji i żaden ówczesny fizyk nie miał pojęcia, skąd mogłyby się one brać (MT 05/07).



Tomasz Sowiński w 2005 roku skończył z wyróżnieniem studia na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w zakresie fizyki teoretycznej. Obecnie jest asystentem w Centrum Fizyki Teoretycznej PAN. Z zamiłowania zajmuje się popularyzacją nauki.

W roku 2005 był nominowany do nagrody w konkursie Popularyzator Nauki organizowanym przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji oraz Polską Agencję Prasową.

nionych orbitach. Są to orbity, na których długość fali de Broglie'a mieści się całkowitą liczbę razy. Postulat ten poprowadził nas ostatnio bezpośrednio do wzoru na całkowitą energię (sumę energii kinetycznej i potencjalnej oddziaływania z jądrem), jaką ma elektron na danej orbicie. Wzór ten miał postać:

$$E_n = E_K - E_P = -\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

gdzie n jest liczbą naturalną numerującą poszczególne orbity. Nazwaliśmy ją kiedyś główną liczbą kwantową.

Wyjaśnienie linii widmowych atomów

Tomasz Sowiński

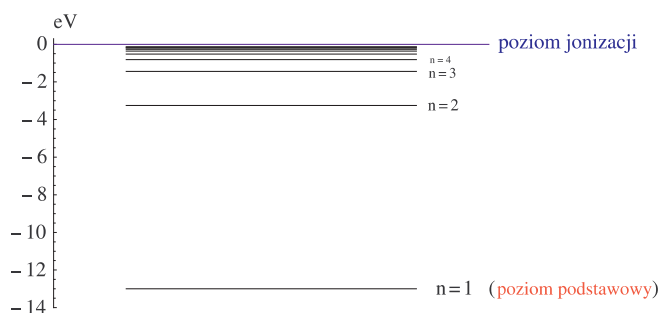
POZIOMY ENERGETYCZNE W ATOMIE

Aby zrozumieć, jak model atomowy Bohra tłumaczy istnienie linii widmowych atomów, będziemy potrzebowali wzoru energetycznego, jaki wyprowadziliśmy sobie w poprzednim odcinku. Jak pamiętamy, zgodnie z postulatem kwantowania Bohra, elektron w atomie może krążyć tylko po pewnych wyróż-

zanych orbitach. Jak pamiętamy, wzór ten był wyprowadzony przy założeniu, że energia potencjalna elektronu w nieskończoności jest równa zero. Tym samym energia równa zero odpowiada sytuacji, w której elektron jest wyrwany z atomu, tzn. atom jest zjonizowany (szczegóły Czytelnik może znaleźć w MT 11/07). Wyliczyliśmy również występujący w tym wzorze współczynnik, który jak widać jest zbudowany z fundamentalnych stałych fizycznych. Ma on wymiar energii i wartość:

$$\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} \approx 2,181 \cdot 10^{-18} \text{ J} \approx 13,61 \text{ eV}$$

Wykorzystując ten wzór, bardzo łatwo można wyliczyć energię, jaką ma elektron znajdujący się na danej orbicie. W tym celu wystarczy za n podstawić numer interesującej nas orbity. Np. na orbicie stanu podstawowego ($n = 1$) elektron ma energię $-13,61$ eV, a na pierwszym stanie wzbudzonym ok. $-3,40$ eV. Każda orbita ma jednoznacznie przypisaną energię elektronu. W związku z tym bardzo często mówi się o **poziomach energetycznych**, mając na myśli dozwolone orbity, na których znajduje się elektron. Aby lepiej zrozumieć, jaka jest struktura tych poziomów, wykreślmy sobie następujący diagram poziomów energetycznych:

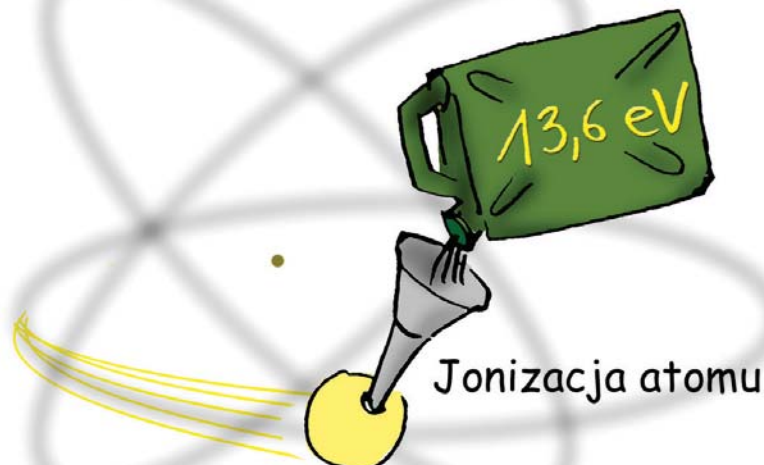


Z diagramu tego jasno widać, że odległości energetyczne pomiędzy poszczególnymi poziomami stają się coraz mniejsze wraz ze wzrostem liczby n . Gdy n rośnie, to energie poziomów zbliżają się do energii jonizacji atomu.

Należy tutaj podkreślić, że choć odstęp energetyczny pomiędzy poszczególnymi poziomami jest coraz mniejszy, nie oznacza to, że odległości przestrzenne pomiędzy dozwolonymi orbitami są coraz mniejsze. Jest wręcz przeciwnie! Gdy rozważaliśmy problem rozmiarów atomów (MT 10/07), udało nam się wykazać, że promienie orbit rosną wraz z kwadratem liczby n . To oznacza, że promień orbity o $n = 2$ jest cztery razy większy, a dla $n = 3$ aż dziewięć razy większy niż promień orbity stanu podstawowego. Można to lepiej zrozumieć, wykreślając analogiczny do poprzedniego diagram, na którym zamiast energii elektronu na dozwolonych orbitach wykreślilibyśmy promienie dozwolonych orbit. Diagram taki wygląda następująco:



Jak widzimy, najmniejsze odległości pomiędzy orbitami są dla najmniejszych n , a wraz ze wzrostem głównej liczby kwantowej odległości te są coraz większe. Te dwa obrazki razem mogą wydawać się



Jonizacja atomu

na pierwszy rzut oka trochę paradoksalne, ale rzeczywiście tak jest. Różnice w wielkości orbit rosną wraz ze wzrostem liczby n , ale maleje przy tym różnica w energiach elektronu. Należy o tym pamiętać zawsze, gdy rozważa się budowę atomu. W przeciwnym razie może dochodzić do różnych nieporozumień.

Z tych dwóch rysunków i wszystkiego, czego już się nauczyliśmy o atomie, wynika dość jasny obraz zjawiska jonizacji atomu. Dla przykładu założmy, że elektron znajduje się na orbicie stanu podstawowego ($n = 1$). W tym przypadku jonizacja polega na dostarczeniu elektronowi energii $13,6$ eV, tak aby mógł on przejść ponad poziom jonizacji. Odpowiada to przeniesieniu elektronu jakby na orbitę o nieskończenie dużym promieniu. Krótko mówiąc, elektron odleci gdzieś bardzo, bardzo daleko od atomu. Ze względu na fakt, że różnica pomiędzy energiach poszczególnych poziomów maleje z kwadratem liczby kwantowej n , wystarczy dostarczyć skończonej energii (w tym przypadku prawie 14 eV), aby przenieść elektron nieskończenie daleko od atomu.

MINI QUIZ MT
CZYTAJ, WIĘC WIEJ

Gdy elektron przechodzi z poziomu wyższego na niższy, to foton:

- jest pochłaniany
- nie jest pochłaniany
- jest emitowany

TEORIA PRZEJŚĆ ATOMOWYCH

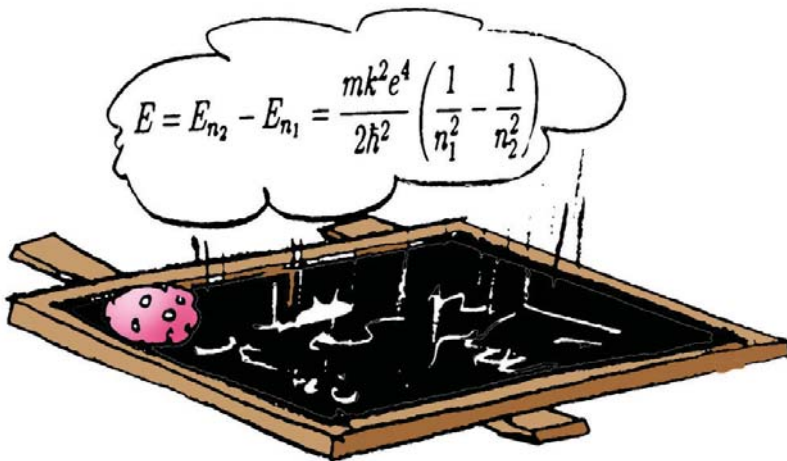
Skoro elektron znajdujący się na danym poziomie energetycznym może wydostać się z atomu pod wpływem odpowiedniej porcji energii, to wydaje się naturalne sprawdzić, czy mógłby on również przeskakiwać pomiędzy dozwolonymi poziomami. Taka możliwość na pierwszy rzut oka wydaje się całkiem prawdopodobna, bo niby w jaki sposób miałyby się elektron znaleźć na innych stanach niż podstawowy, gdyby nie mógł na nie „wskoczyć”? Oczywiście nikt nigdy elektronu w atomie nie widział „własnym okiem” i pewnie nigdy nie zobaczy. Tym bardziej więc nie widział, jak on przeskakuje. Ale możemy postawić taką hipotezę i zobaczyć, co z niej mogłoby wynikać.

Założmy, że elektron znajduje się na pewnym poziomie energetycznym n_1 i otrzymuje nagle z zewnątrz energię E dokładnie taką, że pozwala mu ona wskoczyć na poziom n_2 . Oczywiście n_2 musi być liczbą większą niż n_1 , bo energia elektronu wzrosła, a wiemy, że rośnie ona wraz ze wzrostem n . Oczywiście-

cie dostarczona energia nie może być zupełnie dowolna. Aby do takiego przejścia doszło, musi być ona dokładnie równa różnicy energii elektronu na wybranych przez nas orbitach. Jest to oczywiście konsekwencja zasady zachowania energii. Jeśli wykorzystamy nasz wzór na energię elektronu na poszczególnych orbitach, to łatwo sprawdzić, że musi zachodzić związek:

$$E = E_{n_2} - E_{n_1} = -\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Teoria przejść atomowych



Wzór ten jest również prawidłowy w sytuacji, gdy elektron przeskakuje z poziomu wyższego na niższy. Jedyną różnicą jest wtedy taka, że elektron zamiast energię pochłaniać, będzie ją oddawał do otoczenia. Jak się łatwo przekonać, energia E wyliczona z powyższego wzoru będzie w takiej sytuacji ujemna.

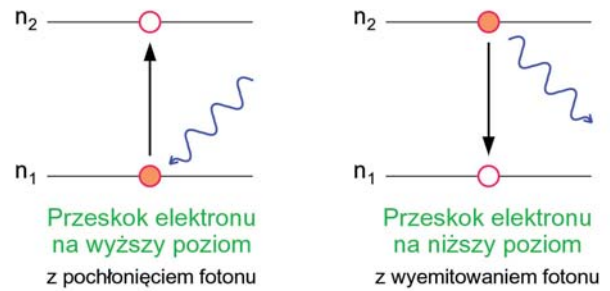
Skoro udało nam się już znaleźć energię potrzebną do wywołania przeskoku elektronu z jednego poziomu na inny, musimy jeszcze znaleźć mechanizm, który pozwalałby dostarczać i odbierać energię z atomu w ściśle określonych porcjach. Naturalnym kandydatem wydaje się być **foton**. Przypomnijmy (MT 02/07), że foton to elementarna cząstka, która ma ściśle określony pęd i energię. Energia ta zależy od długości fali światła związanej z tym fotonem. Jak pamiętamy, związek pomiędzy długością fali światła a energią fotonu ma postać

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$$

Wzór ten należy rozumieć następująco: światło, którego długość fali wynosi λ , jest strumieniem fotonów, których energia wynosi E wyliczone wg powyższego wzoru. Widzimy zatem, że każdej długości fali światła odpowiada foton o ściśle określonej energii. I odwrotnie: każdej energii odpowiada ściśle określona długość fali światła.

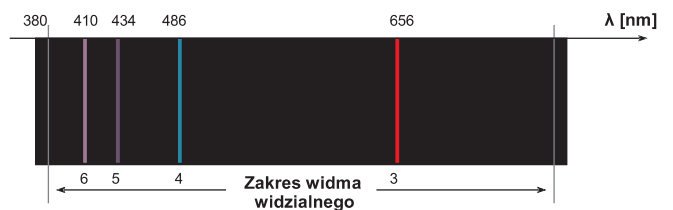
Podsumowując, powiedzmy jeszcze raz. Elektron teoretycznie może przeskakiwać w atomie z jednego poziomu energetycznego na inny, pod warunkiem że zostanie mu dostarczona energia w postaci fotonu o energii równej różnicy energii pomiędzy tymi poziomami. Oczywiście gdy elektron przechodzi z po-

ziomu wyższego na niższy, to foton nie jest pochłaniany, ale emitowany podczas takiego przejścia. Obrazowo jest to przedstawione na poniższym rysunku



TAJEMNICA LINII WIDMOWYCH

Założenie, że elektron nie tylko może krążyć wokół jądra na dozwolonych orbitach, ale również, że może pomiędzy nimi przeskakiwać, emitując lub pochłaniając fotony, ma bardzo duże konsekwencje. Okazuje się bowiem, że w ten właśnie sposób można wytłumaczyć, skąd biorą się linie widmowe różnych pierwiastków (MT 05/07). Przypomnijmy, że linie widmowe zostały odkryte przez brytyjskiego chemika i fizyka Williama Wollastona jeszcze w XIX wieku, a później zaobserwowane przez innych ojców działa fizyki, który dziś nazywamy spektroskopią. Całe to odkrycie sprowadza się do faktu, że atomy różnych pierwiastków, jeśli tylko zostaną odpowiednio przygotowane, emitują promieniowanie elektromagnetyczne, ale tylko o ściśle określonych długościach fali. Doświadczalnie wygląda to tak, że w całym widmie emisyjnym danego pierwiastka nie widać wszystkich kolorów tęczy, tylko bardzo szczególnie wyselekcjonowane. Każdy pierwiastek ma inny zestaw tych linii i tym samym są one czymś w rodzaju atomowych odcisków palców (MT 05/07). Jak pamiętamy, np. dla atomu wodoru widmo takie w zakresie światła widzialnego wygląda następująco:



Linie widmowe atomu wodoru odkryte przez Johanna Balmera w 1885 roku

Linie te są zupełnie niewytłumaczalne z punktu widzenia fizyki klasycznej i zupełnie nie wiadomo, skąd miałyby się brać. Wiemy natomiast, że nie są one rozłożone w sposób przypadkowy. Odpowiadające im długości fali spełniają pewne dziwne związki odkryte przez Balmera. Jeśli dla przykładu linie wodoro- we z widma widzialnego ponumerujemy liczbami całkowitymi, to długości fali kolejnych linii można wyliczyć ze wzoru:

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

gdzie współczynnik $\Lambda = 364,6$ nm jest wyznaczony na podstawie danych doświadczalnych i historycznie nazywa się go długością Balmera.

O tym wszystkim szczegółowo już sobie opowiadaliśmy i jak pamiętamy, było zupełnym zaskoczeniem to, że ten wzór ma taką dziwną i niezrozumiałą postać. Teraz jesteśmy gotowi, aby go wyjaśnić!

Jak wynika z poprzedniej naszej analizy, elektron może przeskakiwać pomiędzy poszczególnymi poziomami energetycznymi. Temu procesowi towarzyszy emisja lub pochłonięcie fotonu o ściśle określonej energii, a zatem o ściśle określonej długości fali. Ten właśnie proces jest źródłem powstawania linii widmowych. Atom nie może bowiem emitować promieniowania o dowolnej długości fali, ale tylko o ściśle określonej. Każde przejście atomowe jest przecież scharakteryzowane konkretną energią. A to oznacza, że towarzyszy mu promieniowanie o dokładnie jednej długości. Tym samym położenie w widmie linii widmowych jest bezpośrednią konsekwencją kwantowej budowy danego atomu; jest konsekwencją struktury poziomów energetycznych w atomie.

Wyliczmy teraz długość fali promieniowania, jakie jest emitowane lub pochłaniane, gdy elektron przeskakuje pomiędzy poziomami energetycznymi n_1 i n_2 w atomie wodoru. W tym celu wystarczy wstawić wzór na energię fotonu do wzoru na różnicę energii pomiędzy poziomami i wykonać kilka prostych przekształceń. Ostatecznie otrzymamy wzór:

$$\lambda = \frac{4\pi\hbar^3}{mk^2e^4} \frac{n_1^2 n_2^2}{n_2^2 - n_1^2}$$

Jak widzimy, wzór ten składa się z iloczynu dwóch ułamków. Pierwszy z nich jest pewną kombinacją różnych uniwersalnych stałych przyrody i zupełnie nie zależy od numeracji poziomów energetycznych. Drugi ułamek wręcz przeciwnie – jest kombinacją jedynie numerów poziomów energetycznych i w ogóle nie zależy od innych rzeczy.

Wzór ten jest uniwersalny i opisuje wszystkie możliwe przejścia w atomie wodoru. Aby lepiej go zrozumieć, rozważmy teraz takie, które są przejściami z dowolnego stanu do stanu drugiego i którym towarzyszy emisja fotonu. Przejścia takie nazywamy **serią Balmera** i zaraz będzie jasne dlaczego. Przejścia te możemy zaznaczyć na diagramie energetycznym (zaznaczyliśmy na nim również inną serię związaną z przejściami na pierwszy poziom energetyczny; nazywamy ją **serią Lymana**).



Seria Lymana

Możliwe długości fali promieniowania, jakie jest emitowane w serii Balmera, możemy oczywiście wyliczyć z naszego ogólnego wzoru, wstawiając do niego $n_1 = 2$ (są to przejścia do stanu 2). Rozważać przy tym należy tylko przejścia z n_1 większymi od 2, bo ma następować emisja fotonu. Po wykonaniu tej czynności otrzymamy następujący wzór:

$$\lambda = \frac{16\pi\hbar^3}{mk^2e^4} \frac{n_2^2}{n_2^2 - 4}$$

Zauważmy, że jeśli przez Λ oznaczymy współczynnik występujący w tym wzorze, to będzie miał on dokładnie taką samą postać jak wzór Balmera! Przypomnijmy jednak, że wzór Balmera został otrzymany jedynie na podstawie eksperymentów. My ten wzór otrzymaliśmy na drodze czysto teoretycznej, opierając się jedynie na koncepcji budowy atomu zaproponowanej przez Bohra. Teoria Bohra pozwoliła nam uzyskać przy tym konkretny wzór na długość Balmera Λ . Jak widać ma on postać:

$$\Lambda = \frac{16\pi\hbar^3}{mk^2e^4}$$



Tyle wyszło Balmerowi

Pozostaje zatem sprawdzić, jaka jest teoretyczna wartość tej wielkości. Jak widać, aby ją wyliczyć, potrzebujemy tylko kilku podstawowych stałych przyrody. Po podstawieniu odpowiednich liczb (co pozostawiam Czytelnikowi jako ćwiczenie) teoretyczna wartość długości Balmera to w przybliżeniu $\lambda \approx 364,6$ nm!!! Dokładnie tyle, ile wyszło Balmerowi w XIX wieku na podstawie pomiarów. To oznacza ni mniej, ni więcej tylko tyle, że teoria Bohra naprawdę dobrze opisuje mikroskopowy świat (przynajmniej jeśli chodzi o atom wodoru), a linie, które wykrył Balmer (i sprytnie je ponumerował), należą do jednej serii dozwolonych przejść w atomie. Dlatego właśnie nazywa się ją serią Balmera.

INNE SERIE ATOMOWE

Oczywiście istnieją inne możliwe serie przejść w atomie. Jedną z nich już zaznaczyliśmy na diagramie. Jest to seria Lymana i odpowiadają jej przejścia na pierwszą dozwoloną orbitę (czyli na stan podstawowy). Jak widać, emitowane fotony mają w tym przypadku większą energię i tym samym odpowiada im fala o krótszej długości. To promieniowanie nie jest widoczne dla ludzkiego oka, ale może być wykrywane innymi metodami. Serię tę jako pierwszy odkrył w latach 1906–1914 Theodore Lyman i stąd pochodzi jej nazwa.

Przejście na trzeci poziom atomowy związane jest z serią Paschena, na czwarty z serią Bracketta. I można tak dalej ciągnąć te serie. Im wyższą serię rozważamy, tym energie fotonów są mniejsze, bo jak już mówiliśmy, różnice energii pomiędzy wyższymi poziomami są mniejsze niż pomiędzy niższymi.

ATOM BOHRA TRIUMFUJE

Teoria Bohra budowy atomu oparta na bardzo prostym, aczkolwiek sprzecznym z fizyką klasyczną założeniu pozwoliła

przewidzieć zarówno rozmiary atomów, jak i strukturę ich poziomów energetycznych. To doprowadziło nas do przewidzenia powstawania linii widmowych, których długości wyznaczyliśmy w sposób całkowicie teoretyczny. Jest to niewątpliwy sukces tej teorii, bo pozwoliła ona wytłumaczyć istniejące i przewidzieć nowe wyniki eksperymentów. Wyniki, które doskonale zgadzają się z doświadczeniem! Czy zatem teoria Bohra jest doskonała? Czy może są eksperymenty sprzeczne z przewidywaniami tej teorii? •

