

TABLICA 3.2. Wartości niektórych wielkości spektroskopowych jonów wodoropodobnych

Atom	R_M [cm ⁻¹]	Wartość termu podstawowego [cm ⁻¹]	Długość fali linii rezonansowej [Å]
H	109 677,7	109 679,2	1 215,664
He II	109 722,4	438 913	303,779
Li III	109 728,8	987 677	134,994
Be IV	109 730,8	1 756 065	75,925
B V	109 731,9	2 744 207	48,585
C VI	109 732,4	3 952 252	33,734
N VII	109 733,1	5 380 416	24,779
O VIII	109 733,7	7 028 916	18,967

szczególnych pierwiastków są bardzo niewielkie, oraz, że ze wzrostem Z wartości te szybko zbliżają się do $R_{\infty} = 109\,737,312$ cm⁻¹.

Ze wzoru (3.33) możemy obliczyć spowodowane zmianą masy różnice liczb falowych odpowiadających sobie linii nie tylko dla różnych atomów wodoropodobnych, ale także dla różnych izotopów tego samego pierwiastka. W szczególności linie spektralne należące do deuteru, czyli ciężkiego izotopu wodoru, muszą mieć - zgodnie z tym wzorem - nieco inne długości fal niż odpowiadające im linie wodorowe. Omówimy to dokładniej w rozdziale 11.2 poświęconym *efektom izotopowym* w widmach atomowych.

3.2. Doświadczalny dowód istnienia skwantowanych stanów energetycznych w atomach

Wzbudzone stany atomów. Zderzenia pierwszego i drugiego rzędu

Posługując się teorią budowy atomu sformułowaną przez Bohra można łatwo podać warunki, które muszą być spełnione, aby przez dany układ atomowy mogła zostać wyemitowana lub zaabsorbowana linia spektralna o określonej częstotliwości. Zobaczymy, że oba te procesy są ściśle związane z zagadnieniem wzbudzenia atomów.

Zgodnie z drugim postulatem Bohra, podczas emisji promienio-

wania elektron przechodzi ze stanu energetycznie wyższego do niższego. Aby mogła więc nastąpić emisja, elektron ze stanu podstawowego musi zostać uprzednio przeniesiony do jednego ze stanów wyższych, do czego konieczny jest jakiś czynnik zewnętrzny.

Jeden z możliwych sposobów wzbudzenia atomów polega na zabsorbowaniu (wzbudzenie optyczne, por. str. 18). Absorpcja jest zjawiskiem ściśle rezonansowym, tzn., że energia zaabsorbowanego kwantu światła musi być dokładnie równa różnicy energii atomu w stanie podstawowym i energii któregoś z jego stanów wyższych (por. wzór (3.15)). Jeżeli przez A oznaczymy atom w stanie podstawowym, a przez A* ten sam atom w stanie wzbudzonym, to absorpcję kwantu światła o częstotliwości ν możemy zapisać schematycznie:

$$A + h\nu = A^*$$

W przypadku, gdy atom A* znajduje się w wyższym stanie energetycznym niż pierwszy stan wzbudzony, wówczas emitując kwant energii może on albo wrócić wprost do stanu podstawowego, lub też przejść stopniowo najpierw do któregoś z niższych stanów wzbudzonych, a dopiero potem do podstawowego. W tym ostatnim przypadku mówimy o *promieniowaniu kaskadowym* i w widmie fluorescencyjnym obok długości fali linii spektralnej, za pomocą której atom wzbudziliśmy, występują linie o większej długości fali. Dzięki temu, w emisji można zaobserwować wszystkie możliwe serie widmowe.

Ze wzbudzeniem optycznym atomów jest także ściśle związane otrzymywanie widm absorpcyjnych (str. 18). Ponieważ w niskich temperaturach atomy różnych pierwiastków przebywają głównie w najniższych stanach energetycznych, więc widma absorpcyjne, które - jak wynika z teorii Bohra - towarzyszą procesowi przeniesienia elektronów ze stanów energetycznie niższych do wyższych, są - ogólnie biorąc - o wiele uboższe w linie niż widma emisyjne (por. rys. 1.2, str. 15 i rys. 1.5, str. 19). Najczęściej widma absorpcyjne składają się wyłącznie z linii odpowiadających przejściom elektronów ze stanów podstawowych do stanów energetycznie wyższych; w szczególności widmo absorpcyjne atomu wodoru będzie obejmować w tych warunkach tylko serię

Lymana. (Występowanie serii Balmera w widmie absorpcyjnym niektórych gwiazd jest związane z tym, że w dostatecznie wysokiej temperaturze średnia energia kinetyczna atomów jest na tyle duża, iż na skutek wzajemnych zderzeń znaczna część atomów wodoru przechodzi do pierwszego stanu wzbudzonego.)

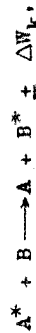
Innym sposobem przeprowadzenia atomów do stanów wzbudzonych są niesprężyste zderzenia tych atomów z elektronami, jonami, molekułami lub innymi atomami. Zderzenia te dzielimy na zderzenia pierwszego i drugiego rodzaju.

1. Przez *zderzenia pierwszego rodzaju* rozumie się zderzenia, przy których energia kinetyczna ruchu translacyjnego przechodzi w energię wzbudzenia, a więc:



gdzie B oznacza cząstkę, która swoją energię kinetyczną traci na koszt wzbudzenia atomu A. Taką cząstką może być zarówno elektron lub jon przyspieszony w polu elektrycznym, jak również dowolna cząstka (np. inny atom) posiadająca odpowiednią wartość energii kinetycznej (np. ruchu termicznego). Okazuje się, że zderzenia, w których energia kinetyczna jednej cząstki zostaje zamieniona na energię wzbudzenia drugiej, są zjawiskiem rezonansowym, tzn. że prawdopodobieństwo takiego zderzenia jest tym większe, im wartość energii kinetycznej jest bliższa wartości energii potrzebnej do przeniesienia danego atomu ze stanu, w którym on aktualnie przebywa do któregoś z wyższych stanów wzbudzonych. Niewielka różnica między obu energiami może być skompensowana przez energię kinetyczną obu zderzających się cząstek.

2. *Zderzenia drugiego rodzaju* odnoszą się do procesów odwrotnych: wzbudzony atom zderzając się oddaje swoją energię wzbudzenia cząstce, z którą się zderza, a sam przechodzi do niższego stanu energetycznego bez wypromieniowania równocześnie odpowiedniego kwantu energii (przejście niepromieniste). Stracona energia może zostać zużyta zarówno na wzbudzenie innego atomu (*fluorescencja uczulona*), czyli:



gdzie ΔW_k oznacza niewielką różnicę energii między energią oddaną przez atom A a energią pobraną przez atom B, jak i wyłącznie na zwiększenie względnej energii kinetycznej zderzających się cząstek, czyli:



Okazuje się, że zderzenia drugiego rodzaju są również rezonansowe i że w danych warunkach doświadczenia zderzenia obu rodzajów są do siebie proporcjonalne (*prawo Kletna-Rosselanda*).

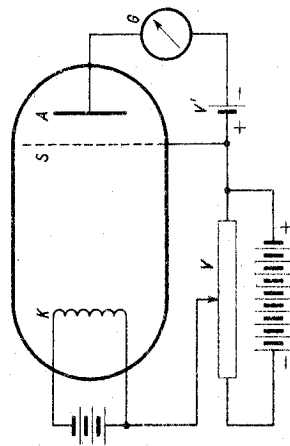
Zderzenia pierwszego i drugiego rodzaju odgrywają istotną rolę w wielu procesach atomowych. W szczególności, zderzenia pierwszego rodzaju zostały wykorzystane przez J. Francka i G. Hertza w doświadczeniu, którego celem było potwierdzenie istnienia dyskretnych stanów energetycznych w atomach.

Doświadczenie Francka-Hertza

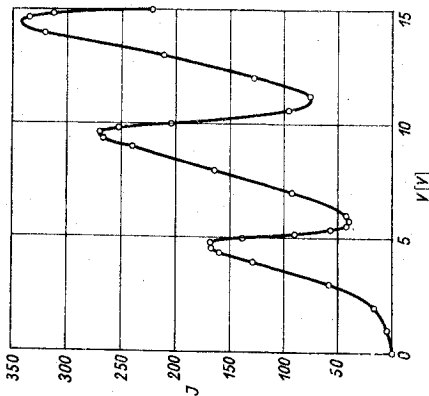
Doświadczenie przeprowadzone w 1914 r. przez J. Francka i G. Hertza nad zderzeniami elektronów o określonej energii z atomami par metali było

pierwszym bezpośrednim dowodem istnienia skwantowanych stanów energetycznych w atomach. Polegało ono na pomiarze energii potrzebnej do przeniesienia atomu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego (*energia wzbudzenia*), lub energii potrzebnej do całkowitego usunięcia elektronu z atomu (energia jonizacji).

W doświadczeniu Francka-Hertza pary takich pierwiastków, jak sód lub rtęć zostają poddane bombardowaniu elektronami o znanej prędkości. Na rys. 3.3 przedstawiony jest ideowy schemat aparatury. W bańce szklanej lub kwarcowej wypełnionej parą badanego pierwiastka znajduje się źródło elektronów w postaci żarzonej katody K. Między katodą a siatką S przyłożone jest napięcie przyspieszające V, natomiast między siatką a anodą A niewielkie napięcie hamujące V'. Napię-



zenie prądu elektronów dochodzących do anody mierzone jest galwanometrem G. Ciśnienie pary badanego pierwiastka oraz odległości między katodą, siatką i anodą są tak dobrane, że średnia droga swobodna elektronów jest znacznie mniejsza niż odległość katoda-siatka (KS) i nieco większa niż odległość siatka-anoda (SA).



W ten sposób na drodze KS zderzenia elektronów z atomami par są bardzo prawdopodobne, natomiast na odcinku SA - mało prawdopodobne.

W doświadczeniu Francka-Hertza mierzony jest prąd anodowy I jako funkcja potencjału przyspieszającego V. Wykres krzywej uzyskanej w przypadku pary rtęci podany jest na rys. 3.4. Widać, że ze wzrostem napięcia V natężenie prądu anodowego zmienia się w pewien regularny sposób przechodząc kolejno przez maksima i minima co -

świadczeniu Francka-Hertza jak wykazuje szczegółowa analiza zjawiska - jest ściśle związane z istnieniem skwantowanych stanów energetycznych w atomach. Jeżeli mianowicie elektron wychodzący z katody dotrze do siatki S nie ulegając po drodze zderzeniom, jego prędkość dana jest równaniem:

$$\frac{1}{2} m v^2 = eV.$$

Jeżeli jednak na drodze KS elektron zderzył się z napotkanym atomem, to energia kinetyczna elektronu po zderzeniu zależy od tego, jakiego rodzaju było to zderzenie: sprężyste czy niesprężyste. W przypadku *zderzeń sprężystych* spełnione jest zarówno prawo zachowania pędu, jak i prawo zachowania energii mechanicznej. Innymi słowy, zderzające się cząstki zachowują się jak idealnie sprężyste kulki: całkowita energia i pęd przed zderzeniem są równe całkowitej energii i pędowi po zderzeniu. Ponieważ

zaś masa elektronu jest tysiące razy mniejsza od masy atomu, więc w akcie zderzenia sprężystego elektron nie traci niemal zupełnie energii. W *zderzeniach niesprężystych* cała lub część energii kinetycznej przechodzi w inną postać energii. W przypadku niesprężystego zderzenia elektronu z atomem elektron przekazuje swoją energię jednemu z elektronów powłoki atomowej przynosząc go do stanu wyższego (wzbudzenie atomu), albo usuwając go całkowicie (jonizacja atomu); w ten sposób energia kinetyczna elektronu przechodzi w energię wzbudzenia atomu - są to znane nam już zderzenia pierwszego rodzaju.

Jeżeli, zgodnie z założeniem Bohra, poziomy energetyczne atomów są skwantowane, to dopiero wówczas będzie mogło nastąpić niesprężyste zderzenie elektronu z atomem znajdującym się w stanie podstawowym, gdy energia kinetyczna elektronu $\frac{1}{2} m v^2$ będzie co najmniej równa energii wzbudzenia pierwszego stanu wzbudzonego. Rzeczywiście, z wykresu na rys. 3.4 widać, że początkowo ze wzrostem napięcia przyspieszającego rośnie prąd anodowy, czyli liczba elektronów dochodzących do siatki S z energią wystarczającą do pokonania potencjału hamującego. Dopiero w momencie, gdy prędkość elektronów osiągnie wartość krytyczną, pojawiają się zderzenia niesprężyste; elektrony tracą wtedy swoją energię kinetyczną na korzyść energii wzbudzenia atomów, a ponieważ niewielki potencjał hamujący V' nie dopuszcza do anody elektronów, które dotarły do siatki z energią bliską zeru, więc prąd anodowy gwałtownie spada. Jeżeli warunki doświadczenia są tak dobrane (niska temperatura), że przed zderzeniem atomy znajdowały się w stanach podstawowych, to wartość potencjału, przy której natężenie prądu osiąga pierwsze maksimum jest miarą energii wzbudzenia danego atomu do pierwszego stanu wzbudzonego (*pierwszy potencjał krytyczny*). W przypadku rtęci potencjał ten wynosi 4,9 V. W miarę dalszego wzrostu napięcia, a więc dalszego wzrostu energii elektronów następuje ponowny wzrost natężenia prądu anodowego i ponowny jego spadek, gdy energia elektronów osiągnie wartość 9,8 eV; elektrony doznają wtedy na drodze do siatki dwu zderzeń niesprężystych, każde ze stratą energii 4,9 eV. (Przy interpretacji wyników pomiarów należy uwzględnić kontaktowe różnice potencjałów występujące w obwodzie elektrycznym.)

Dowodem tego, że energia tracona przez elektrony w jednym

akcie zderzenia jest dokładnie równa energii wzbudzenia atomów znanej z pomiarów spektroskopowych jest fakt, że z chwilą gdy następuje pierwszy spadek prądu pojawia się równocześnie świecące nie atomów towarzyszące powrotowi elektronu powłoki do stanu podstawowego. Długość fali tego promieniowania można wyliczyć znając wartość potencjału krytycznego V_k , gdyż:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{h\nu} = \frac{hc}{eV_k} \quad \text{eV}$$

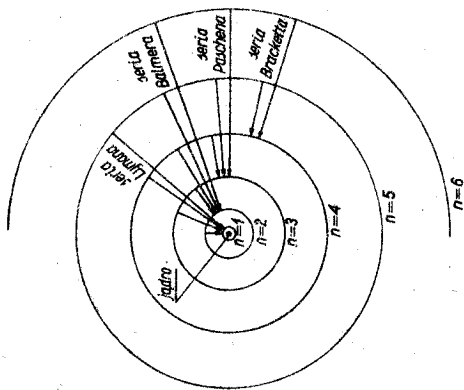
Dla $V_k = 4,9$ V otrzymujemy $\lambda = 2530$ Å, co pozostaje w dobrej zgodności z długością fali obserwowanego promieniowania, mianowicie $\lambda = 2537$ Å. Linia spektralna o tej długości odpowiada przejściu atomu rtęci z pierwszego stanu wzbudzonego do stanu podstawowego, a więc jest to *linia rezonansowa*.

Przy pewnej modyfikacji opisanego doświadczenia można zmierzyć zarówno wyższe potencjały krytyczne danego atomu, jak i jego potencjał jonizacji.

3.3 Poziomy energetyczne

Kołowe orbity elektronowe w atomie wodoru

Zgodnie z teorią Bohra, emisja lub absorpcja promieniowania jest związana z przeskokiem elektronu z jednej orbity stacjonarnej atomu do innej. Wobec tego emitowanie przez atom wodoru światła towarzyszącego tym przeskokom, jak również powstawanie poszczególnych serii wodorowych mogą być przedstawione graficznie tak, w atomie wodoru i powstawanie wodorowych linii widmowych (proporcja 3.5, na którym poszczególnie kolea odpowiadają stacjonarnym górnym orbitom elektronu. W stanie podstawowym elektron znajduje



Rys. 3.5. Kołowe orbity bohrowskie na przedstawienie wodoru jak to jest pokazane na rys. 3.5, na którym poszczególnie kolea odpowiadają stacjonarnym górnym orbitom elektronu. W stanie podstawowym elektron znajduje

się na orbicie kołowej o najmniejszym dozwolonym promieniu, co odpowiada liczbie kwantowej $n = 1$ (por. wzór (3.22)). Seria Lymana powstaje przy przeskoku elektronu z orbit o $n = 2, 3, 4, \dots$ na orbitę $n = 1$, seria Balmera z $n = 3, 4, 5, \dots$ na $n = 2$, itd.

Wstawiając do wzoru (3.22) na promień orbity kołowej odpowiednie wartości liczbowe stałych, otrzymamy:

$$r_n = \frac{h^2}{me^2} \cdot \frac{n^2}{Z} = 0,529 \cdot 10^{-8} \frac{n^2}{Z} \text{ [cm]} \quad (3.34)$$

Dla pierwszej orbity wodorowej ($n = 1$ i $Z = 1$), której promień oznacza się często przez a_H mamy więc:

$$a_H = r_1 = \frac{h^2}{me^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (3.35)$$

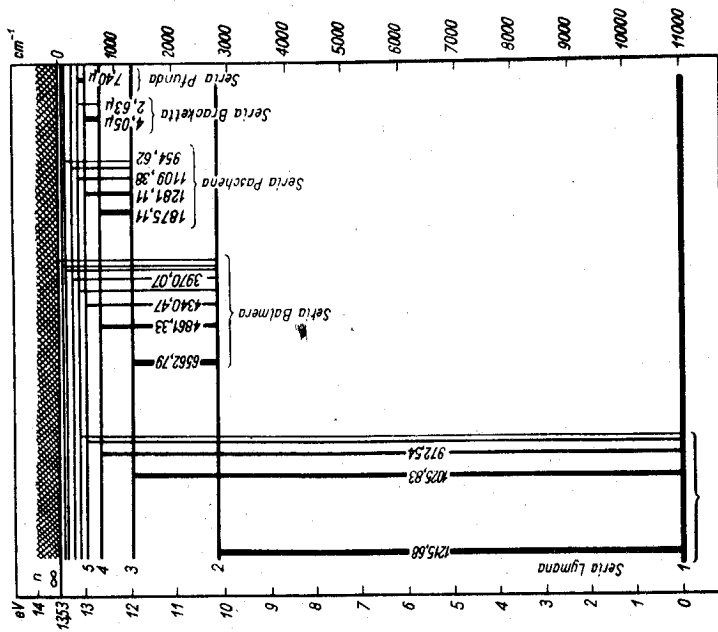
Jest to promień toru elektronu w niewzbudzonym atomie wodoru. Obliczone w ten sposób rozmiary atomu wodoru zgadzają się z danymi uzyskanymi innymi sposobami (np. z teorii kinetycznej gazów).

Schemat poziomów energetycznych

Ponieważ promień orbity elektronu szybko rośnie ze wzrostem liczby kwantowej n (wzór (3.34)), więc graficzne przedstawianie stacjonarnych stanów atomu w funkcji r jest bardzo niewygodne. O wiele wygodniej jest wykorzystać do tego celu fakt, że energia stanów kwantowych w atomie rośnie jak $1/n^2$ (wzór (3.23)) i przedstawić stacjonarne stany atomów w postaci tzw. *poziomów energetycznych*. Takie *schematy poziomów energetycznych* dla różnych atomów i jonów zostały wprowadzone przez W. Grotriana (stąd nazwa: *wykresy Grotriana*).

Na rys. 3.6 przedstawiony jest przykładowo wykres Grotriana poziomów energetycznych atomu wodoru. Stany stacjonarne są tu reprezentowane przez linie poziome umieszczone na odpowiednich wysokościach zgodnie ze skalą energetyczną naniesioną na osi rzędnych. Ponieważ energia elektronów w atomie jest zawsze ujemna i $W \rightarrow 0$ dla $n \rightarrow \infty$, więc zerowa wartość energii rysowana jest u góry wykresu, a pozostałe stany poniżej. Zwykle osi rzędnych zaopatrzona jest w dwie skale:

1) Z lewej strony naniesiona jest skala energii w eV (lub V) liczona względem poziomu podstawowego (energia stanu podstawowego przyjęta jest za zero); w ten sposób na skali tej można odczyty-



Rys. 3.6. Wykres Grotriana poziomów energetycznych atomu wodoru

wać wprost energie wzbudzenia atomu ze stanu podstawowego do wolnego wyższego, lub energię jonizacji atomu (energia jonizacji jest równa różnicy energii między stanem $n = \infty$ a stanem podstawowym, czyli po prostu wartości energii granicy poziomów energetycznych na skali elektronowoltowej). Energia wzbudzenia atomu znajdującego się już w stanie wzbudzonym jest oczywiście równa różnicy energii między wyższym i niższym stanem energetycznym.

2) Z prawej strony wykresu Grotriana naniesiona jest skala bezwzględnych wartości energii w cm^{-1} . Można więc na niej od-

czytywać wprost wartości termów poszczególnych poziomów energetycznych (wzór 3.27). Najczęściej zero tej skali umieszcza się u góry wykresu tak, by pokrywało się ono z zerową wartością energii atomu ($n = \infty$); w tym przypadku wartości termów rosną ku dołowi. Spotyka się jednak także inny sposób umieszczenia punktu zerowego tej skali, a mianowicie taki, że zerową wartość termu przypisuje się stanowi podstawowemu (podobnie jak na skali eV).

Ponieważ linia spektralna powstaje przy przejściu atomu z jednego stanu energetycznego do innego, więc na wykresie Grotriana przedstawia się ją jako linię pionową (lub skośną) łączącą odpowiednie poziomy energetyczne. Często grubość tej linii jest orientacyjną miarą natężenia odpowiadającej jej linii spektralnej. Z rysunku 3.6 widać także sposób przedstawienia na takim wykresie różnych serii oraz fakt, że liczby falowe linii należących do jednej serii posiadają granicę.

Za pomocą schematu poziomów energetycznych można w sposób prosty i przejrzysty przedstawić stosunki energetyczne panujące w powłoce elektronowej i dlatego jest rzeczą bardzo pożądaną, aby można było takie wykresy podać dla każdego atomu i jonu. Schematy takie otrzymuje się w wyniku szczegółowej analizy doświadczalnie znalezionych długości fal linii widmowych danego pierwiastka, co niestety często jest bardzo skomplikowane i narażone na wiele trudności.

Stany nieskwantowane i widmo ciągłe atomów

Doświadczenie wykazuje, że poza granicą każdej serii widmowej od strony fal krótszych występuje widmo ciągłe o stosunkowo słabym natężeniu. Zobaczymy, że na gruncie teorii Bohra fakt ten można łatwo wytłumaczyć, jeżeli się przyjmie, że oprócz skwantowanych orbit elektronowych o energiach ujemnych, możliwe są także nieskwantowane stany energetyczne elektronów o dodatnich wartościach energii. Ponieważ założyliśmy, że energia potencjalna układu atomowego $W_p = 0$ dla $r = \infty$, więc dodatnia energia całkowita oznacza, że obie cząstki nie tylko znajdują się poza zasięgiem wzajemnego oddziaływania, ale posiadają względną energię kinetyczną, która może przyjmować dowolne wartości. Posługując się elektrodynamiką klasyczną można wykazać, że to-