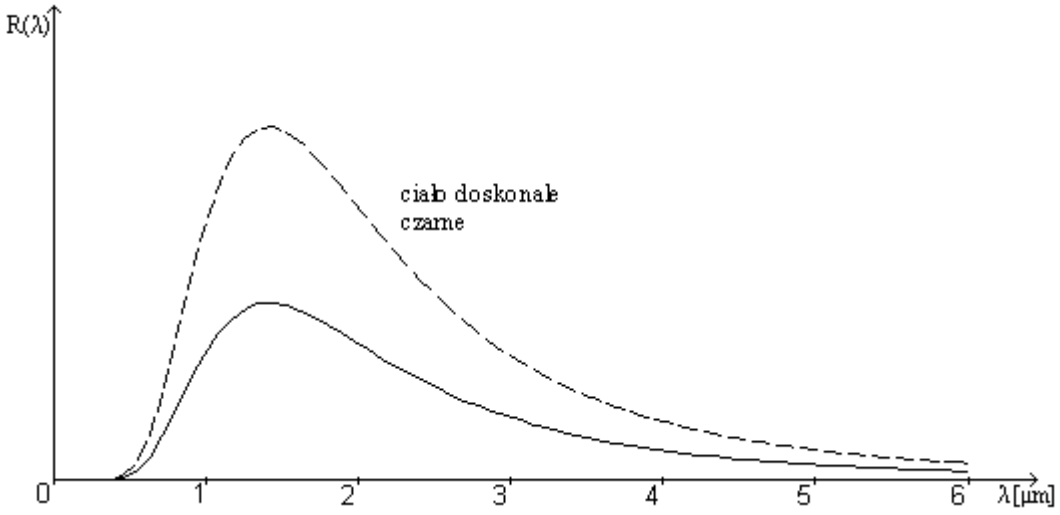
WSTĘP DO FIZYKI KWANTOWEJ

1. Promieniowanie termiczne ciał

Z codziennego doświadczenia wiemy, że rozgrzane do wysokiej temperatury ciała są źródłami światła widzialnego (np. włókna żarówek). Ogólnie, promieniowanie wysyłane przez rozgrzane ciała nazywamy promieniowaniem termicznym.

Każde ciało emituje i absorbuje promieniowanie termiczne. Gdy ciało ma temperaturę otoczenia ($T_{ciała} = T_{otocz}$) to szybkość absorpcji jest równa szybkości emisji. Gdy $T_{ciała} > T_{otocz}$ wtedy szybkość emisji jest większa od szybkości absorpcji, ciało będzie się oziębiać, aż do osiągnięcia równowagi termicznej z otoczeniem.

Za pomocą siatki dyfrakcyjnej możemy zbadać skład widmowy wyemitowanego promieniowania. Definiujemy w tym celu widmową zdolnością emisyjną *R(λ)* w ten sposób, że *R(λ)dλ* – oznacza moc promieniowania emitowanego przez jednostkową powierzchnię ciała w zakresie długości fal między *λ , λ+dλ*. Przykładowo, zdolność emisyjna dla taśmy wolframowej w temperaturze T=2000 K ma postać pokazana na Rys.1.



Rys.1. Widmo promieniowania termicznego wolframu w temperaturze 2000 K (linia ciągła). Pokazano także widmo ciała doskonale czarnego (linia przerywana).

Całkowita energia wysyłanego promieniowania w całym zakresie długości fal:

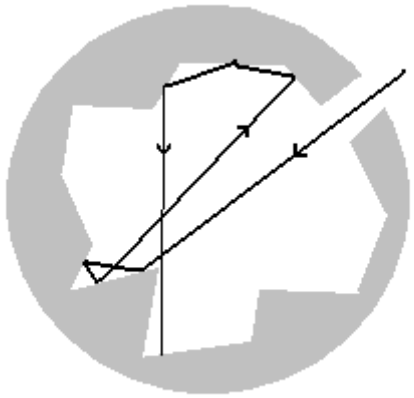
$$R = \int_0^\infty R(\lambda)d\lambda \qquad (1)$$

Wielkość ta jest po prostu polem powierzchni zawartym pod wykresem R(λ).

Rys 2. Całkowita energia wysyłanego promieniowania termicznego powierzchnia pod krzywą)

Widmo emitowane przez ciało stałe ma charakter ciągły, silnie zależy od temperatury, szczegóły widma są prawie niezależna od rodzaju substancji.

Aby uniezależnić się od szczegółów dotyczących różnych ciał definiujemy modelowe ciało *doskonale czarne*. Wyobraźmy sobie, że w litym kawałku materiału wydrążyliśmy wnękę, do której światło może wejść (lub z niej wyjść) przez mały otworek. W ten sposób światło, które wchodzi przez otworek jest praktycznie w 100% pochłonięte prze ciało doskonale czarne.



Rys. 3. Model ciała doskonale czarnego

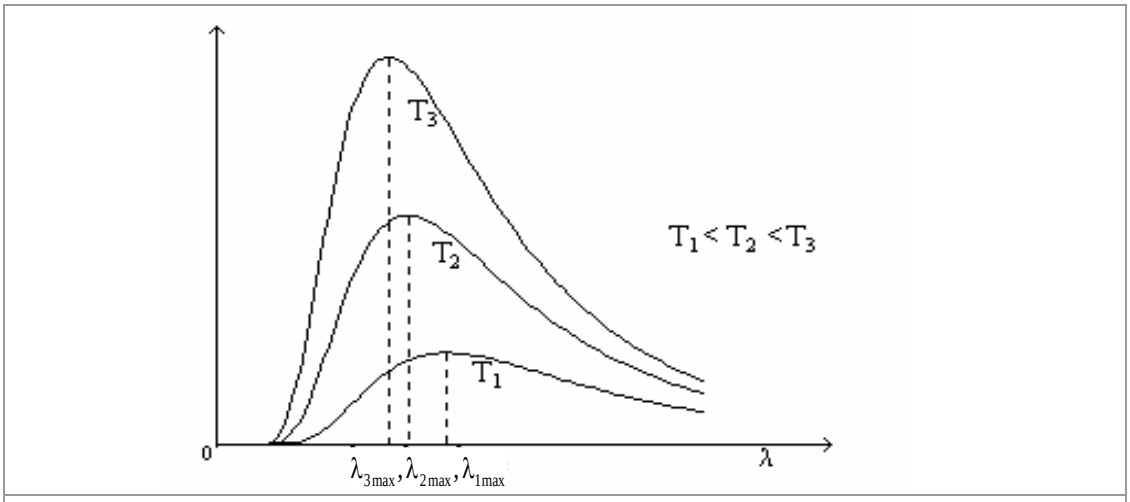
Z obserwacji wynika, że :

- Promieniowanie wychodzące z wnętrza ma zawsze większe natężenie niż promieniowanie ze ścian bocznych,
- Dla danej temperatury widmo promieniowania wychodzące z otworu jest identyczne dla wszystkich ciał,
- Emisja energetyczna promieniowania ciała doskonale czarnego spełnia zależność zwaną prawem Stefana- Boltzmana:

$R=\sigma T^4$	(2)

gdzie: σ – stała Stefana-Boltzmana ($\sigma = 5.67 * 10^{-8}$ W/(m^{2}K^4)).

Natomiast widmowa zdolność emisyjna R(λ) zmienia się z temperaturą jak pokazano poniżej:



Rys. 4. Zależność widmowej zdolności emisyjnej od temperatury

Temperatura oraz długość fali, przy której występuje maksimum rozkładu spełniają następującą zależność (prawo przesunięć Wiena):

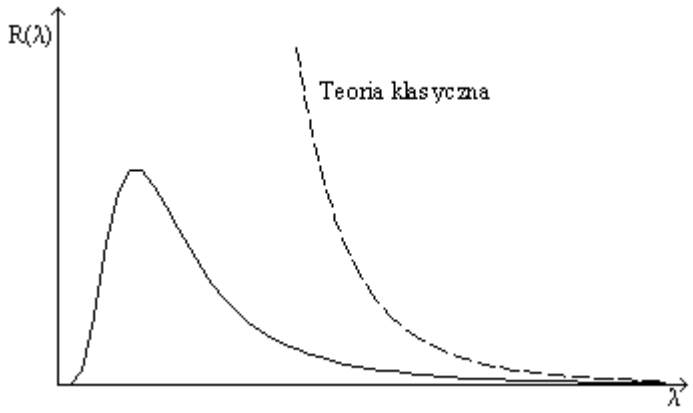
$\lambda_{max} * T = const$	(3)

Ponadto, przyjmuje się, że w stanie równowagi termicznej emisja energetyczna (R) oraz absorpcja (A) są sobie równe:

$R = A$	(4)

Dzięki temu ciało pozostaje w stałej temperaturze, równej temperaturze otoczenia.

Teoria promieniowania



Rys. 5. Widmowe zdolności emisyjne: zmierzona dla ciała doskonale czarnego (linia ciągła) oraz przewidziana przez teorię klasyczną (linia przerywana).

Teoria klasyczna *(*Raleigh i Jeans). Zastosowali oni teorię pola elektromagnetycznego, aby pokazać, że promieniowanie wewnątrz wnęki ma charakter fal stojących. Klasycznie obliczyli wartość średniej energii w oparciu o prawo ekwipartycji energii. Rozumowanie to doprowadza do błędnej zależności:

$$R(\lambda) \sim \frac{T}{\lambda^4}$$	(5)

która pokazana jest na Rys. 5. Widzimy, że zależność ta całkowicie zawodzi w zakresie małych długości fali („katastrofa krótkofalowa").

Teoria Wiena (1896). Dała ona zależność w pierwszym przybliżeniu zgodną z doświadczeniem. Oparta była również na teorii klasycznej; założono, że rozkład częstotliwości promieniowania jest analogiczny do rozkładu Maxwella prędkości cząstek w gazie.

Teoria Plancka. Prowadzi ona do zależności doskonale zgodnej z doświadczeniem:

$$R(\lambda) = \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{C_2}{\lambda \cdot T}} - 1}$$	(6)

gdzie C_1 i C_2 są stałymi.

Planck przyjął następujące założenia :

- prawdopodobieństwo wystąpienia drgań o energii E jest opisane rozkładem Boltzmana:

$$\rho(E) \sim \exp(-\frac{E}{kT})$$	(7)

- drgające atomy, które promieniują światło to oscylatory (tzw. oscylatory kwantowe),
- każdy oscylator nie może mieć dowolnej energii, lecz tylko ściśle określone:

$$E = nh\nu$$	(8)

gdzie n jest liczbą kwantową energii (n=1,2,3...), ν – częstotliwością oscylatora, h – stałą Plancka (h= 6,63 * 10^{-34} Js),

- oscylator nie wypromieniowuje energii w sposób ciągły lecz skokowo, przechodząc z jednego stanu energetycznego do drugiego:

$$\Delta E = h\nu$$	(9)

(odpowiada to sytuacji: Δn=1).

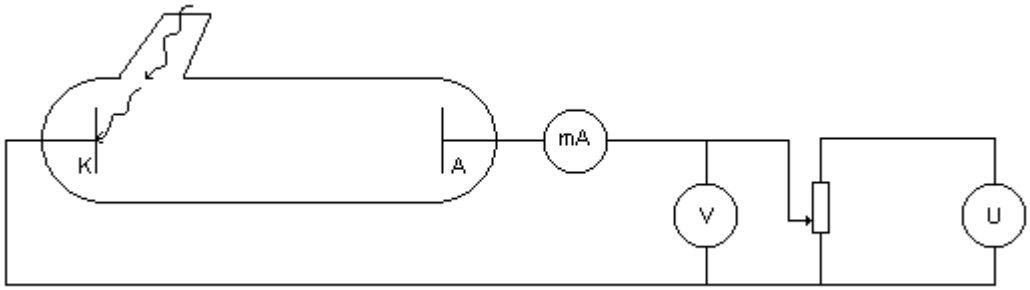
Atomy zachowują się jak oscylatory kwantowe. Dopóki oscylator pozostaje w jednym ze swoich stanów kwantowych, dopóty ani nie absorbuje ani nie emituje energii (mówimy, że oscylator znajduje się w stanie stacjonarnym). Natomiast atom przechodząc z wyższego do niższego stanu energetycznego emituje porcję energii (kwant) o wartości hν. Ilość atomów emitujących kwanty promieniowania jest ogromna i w efekcie wysyłane promieniowanie możemy opisać jako strumień kwantów.

Na podstawie swojej teorii Planck wykazał, że :

$$C_1 = 8\pi ch \;;\quad C_2 = \frac{hc}{k}$$	(10)

Teoria Plancka (Równ. 6) prowadzi do bardzo dobrej zgodności z doświadczalnie wyznaczoną widmową zdolnością emisyjna.

2. Zjawisko fotoelektryczne.

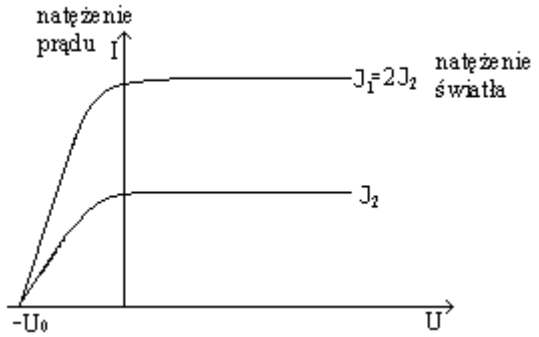


Rys. 6. Schemat doświadczenia do badania zjawiska fotoelektrycznego

Istota zjawiska fotoelektrycznego polega na tym, iż promieniowanie krótkofalowe padając na powierzchnię metalu wybija z niej elektrony (wykrył to Hertz w 1887).

Schemat aparatury do badania tego zjawiska przedstawiono na Rys. 6. W próżniowej bańce szklanej są umieszczone dwie płytki metalowe (anoda i`katoda) między którymi jest napięcie U (mierzymy je woltomierzem). Równocześnie prąd wybijanych fotoelektronów mierzymy mili-amperomierzem.

Stwierdzono, że dla danego metalu zjawisko fotoelektryczne zachodzi tylko dla światła o częstotliwości wyższej od pewnej wartości progowej: $\nu \geq \nu_0$. Jeśli warunek ten jest spełniony, to zależność mierzonego prądu fotoelektronów od przyłożonego napięcia (między anodą i katodą) ma charakterystyczny kształt pokazany poniżej:



Rys. 7. Zależność prądu fotoelektronów od przyłożonego napięcia.

Zauważmy, że:

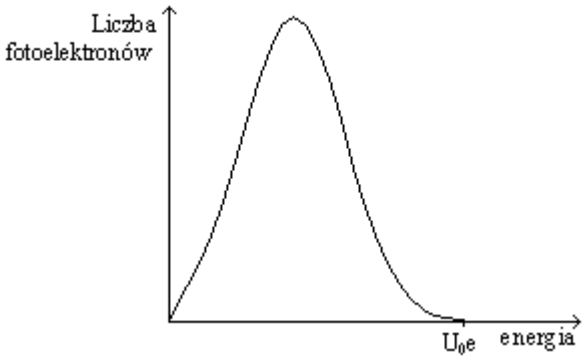
a) natężenie prądu fotoelektronów jest proporcjonalne do natężenia padającego światła (czyli do ilości padających kwantów światła): $I \sim J$,

b) istnieje ujemne napięcie ($-U_0$) zatrzymujące wszystkie fotoelektrony; stwierdzono, że spełnia ono zależność:

$$U_0 e = \frac{m\upsilon_{\max}^2}{2} \qquad (11)$$

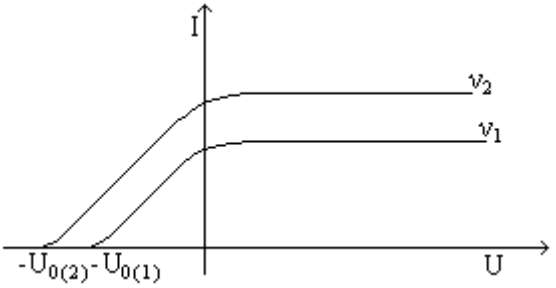
gdzie v_{max} jest maksymalna prędkością, z jaką fotoelektrony wyrzucane są z katody, zaś m i e są masą i ładunkiem elektronu.

Wybijane elektrony posiadają różne energie kinetyczne zawarte w przedziale pomiędzy 0 a $E_{k(max)}=U_o e$. Maksymalną energię kinetyczną elektronów wyznaczymy jako pracę wyhamowania najszybszych elektronów przy zastosowaniu napięcia wstecznego U_o w lampie (hamującego napięcie odcięcia), co prowadzi do zaniku prądu fotoelektronów. Wyznaczony doświadczalnie rozkład energii kinetycznych fotoelektronów przedstawiony jest na Rys. 8.



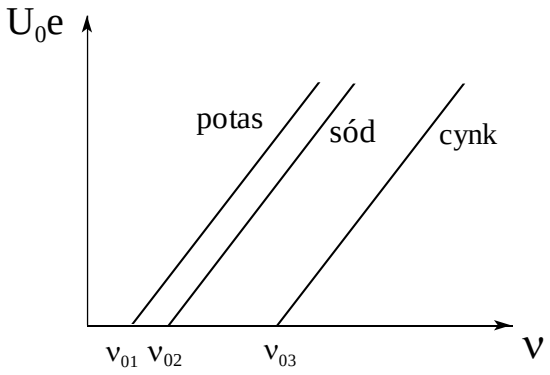
Rys. 8. Rozkład energii kinetycznych fotoelektronów

Ponadto stwierdzono, że napięcie odcięcia (U_o) dla danego materiału, z którego wykonana jest katoda, zależy od częstotliwości padającego światła ν. Zależność ta została zbadana dla różnych metali przez Milikana (1916). Na Rys. 9 pokazano zależność prądu fotoelektronów w funkcji przyłożonego do lampy napięcia dla wybranego metalu w sytuacji, gdy oświetlono go światłem o dwóch częstotliwościach: ν_1 i ν_2 (przy czym $\nu_2 > \nu_1$). Widać, że przy wyższej częstotliwości padającego światła, napięcie odcięcia U_o jest większe, czyli maksymalna energia fotoelektronów jest większa.



Rys. 9. Prąd fotoelektronów wybijanych z katody w funkcji przyłożonego napięcia do lampy, dla dwóch częstotliwości padającego światła ($\nu_2 > \nu_1$).

Można także sporządzić wykres napięcie odcięcia (lub pracy wyhamowania najszybszych fotoelektronów: $U_o e$) w funkcji częstotliwości padającego światła. Na Rys. 10 pokazano tą zależność dla trzech metali, z których wykonano katodę (czyli z których wybijane są fotoelektrony).



Rys. 10. Praca wyhamowania najszybszych fotoelektronów w funkcji częstotliwości padającego światła dla potasu, sodu i cynku.

Wszystkie te obserwacje wyjaśnia przyjęcie hipotezy, że padające światło składa się z elementarnych porcji energii - zwanych fotonami, każdy o energii: hν. Energia fotonu jest pochłaniana przez elektron metalu i jest ona zużywana na dwa cele: a) pokonanie bariery potencjału przy opuszczeniu metalu prze elektron (praca wyjścia) i b) uzyskanie przez elektron energii kinetycznej.

Zjawisko fotoelektryczne zinterpretował po raz pierwszy w ten sposób Albert Einstein.

Zauważmy, że wykres z Rys. 10 możemy zinterpretować jako:

$$U_0 e = \frac{m\upsilon_{\max}^2}{2} = h(\nu - \nu_0) \qquad (12)$$

lub też:

$$\frac{1}{2} m\upsilon_{max}^2 = h\nu - W \qquad (13)$$

gdzie $W=h\nu_o$ jest tzw. pracą wyjścia, czyli energią jaką trzeba dostarczyć elektronowi, aby mógł uwolnić się z metalu.

Zauważmy, że częstotliwość padającego światła decyduje o progu zajścia zjawiska fotoelektrycznego: padający kwant światła musi mieć energię wystarczającą do pokonania pracy wyjścia ($h\nu_o=W$). Jeśli światło będzie miało niższą częstotliwość to zjawisko fotoelektryczne nie wystąpi. Jeśli światło będzie miało częstotliwość większą niż νo, to wybity elektron będzie dysponował jeszcze energią kinetyczna.

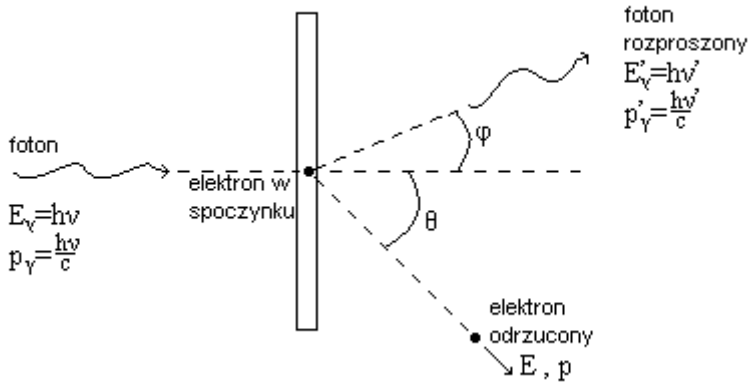
Natomiast natężenie światła J (będące proporcjonalne do ilości kwantów na jednostkę czasu i powierzchni), decyduje o ilości wybijanych fotoelektronów, czyli o natężeniu prądu fotoelektronów (jeśli oczywiście, spełniony jest warunek: $\nu > \nu_o$).

Należy podkreślić, że przedstawione wyjaśnienie zjawiska fotoelektrycznego jest potwierdzeniem kwantowej natury światła i tylko w ramach tej teorii może być wytłumaczone.

Za wyjaśnienie zjawiska fotoelektrycznego Albert Einstein otrzymał nagrodę Nobla w roku 1921.

3. Efekt Comptona.

Efekt Comptona był kolejnym zjawiskiem, które zmusiło fizyków do zaakceptowania kwantowej natury promieniowania. Zjawisko to polega na rozpraszania promieni X lub γ na zewnętrznych (słabo związanych) elektronach atomu, któremu towarzyszy zmiana długości fali.



Rys. 11. Geometria rozproszenia fotonu na elektronie w efekcie Comptona

Przeprowadzimy teraz ilościową analizę tego procesu.

Z zasady zachowania energii:

$$h\nu + m_o c^2 = h\nu' + E \qquad (14)$$

gdzie $m_o c^2$ jest energią spoczynkową elektronu (zgodnie z STW), E – jego końcową energią całkowita, zaś $h\nu'$ jest energia rozproszonego kwantu.

Z zasady zachowania pędu (rozpisanej oddzielnie dla składowych wzdłuż osi x i y):

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c}\cos\varphi + p\cos\theta \qquad (15)$$

oraz

$$0 = \frac{h\nu'}{c}\sin\varphi - p\sin\theta \qquad (16)$$

gdzie p jest końcowym pędem elektronu.

Możemy przepisać dwa ostatnie równania jako :

$$\frac{h\nu}{c} - \frac{h\nu'}{c}\cos\varphi = p\cos\theta \;,\quad \frac{h\nu'}{c}\sin\varphi = p\sin\theta$$

Podnosimy je do kwadratu i dodajemy:

$$\frac{h^2\nu^2}{c^2} - \frac{2h^2\nu\nu'}{c^2}\cos\varphi + \frac{h^2\nu'^2}{c^2} = p^2$$

lub:

$$h^2(\nu-\nu')^2 + 2h^2\nu\nu'(1-\cos\varphi) = p^2c^2 \qquad (17)$$

Z kolei przekształcając i podnosząc do kwadratu równanie (14):

$$h(\nu - \nu') + m_0 c^2 = E$$

$h^2(\nu - \nu')^2 + 2h(\nu - \nu')m_0c^2 + m_0^2c^4 = E^2$	(18)

Skorzystamy teraz ze związku relatywistycznego (który poznaliśmy na wykładzie STW) :

$$E^2 - p^2c^2 = m_0^2c^4$$

Podstawiając do powyższej relacji Równ. 17 i 18 otrzymujemy:

$$E^2 - p^2c^2 = h^2(\nu - \nu')^2 + 2h(\nu - \nu')m_0c^2 + m_0^2c^4 - h^2(\nu - \nu')^2 - 2h\nu\nu'(1 - \cos\varphi)$$

lub:

$$m_0c^4 = h^2(\nu - \nu')^2 + 2h(\nu - \nu')m_0c^2 + m_0^2c^4 - h^2(\nu - \nu')^2 - 2h\nu\nu'(1 - \cos\varphi)$$

skąd otrzymujemy:

$$2h(\nu - \nu')m_0c^2 = 2h^2\nu\nu'(1 - \cos\varphi)$$

Robimy dalsze przekształcenia:

$$c\frac{\nu - \nu'}{\nu\nu'} = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\phi)$$

$$c\left(\frac{1}{\nu'} - \frac{1}{\nu}\right) = \Lambda(1 - \cos\varphi)$$

Przez $\Lambda = \frac{h}{m_0 c}$ oznaczyliśmy tzw. komptonowską długość fali ($\Lambda = 2{,}426 * 10^{-12}$m = 0,0246 Å).

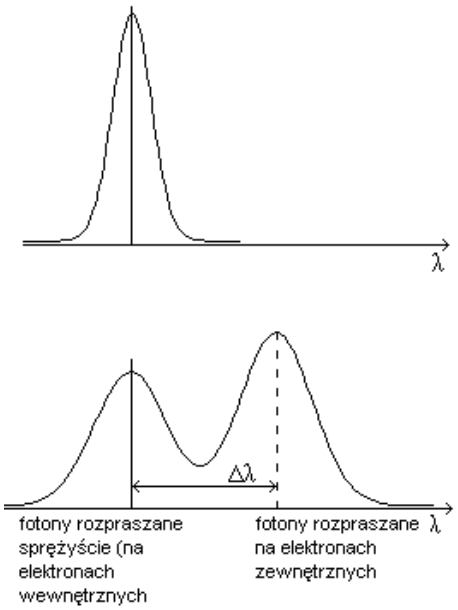
Pamiętając, że $\lambda = c/\nu$, otrzymujemy ostatecznie:

$$\lambda' - \lambda = \Lambda(1 - \cos\varphi)$$

$\Delta\lambda = \Lambda(1 - \cos\varphi)$	(19)

Jest to wzór Comptona na zmianę długości fali fotonu rozproszonego na (prawie) swobodnym elektronie. Zależy ona od kąta, pod jakim został rozproszony foton.

Mierzą długość fali rozproszonych fotonów zaobserwujemy pod danym katem fotony o długości fali opisane powyższym równaniem oraz fotony o niezmienionej długości fali, które uległy rozproszeniu sprężystemu na związanych elektronach wewnętrznych (i nie przekazały elektronowi żadnej energii). Przykładowe doświadczalnie wyznaczone widmo rozproszonych kwantów promieniowania rentgenowskiego pokazane jest na Rys. 12. Przypomnijmy jeszcze raz, że jest to rozproszenie na elektronach zewnętrznych (słabo związanych).



Rys.12. Widmo rozproszonych kwantów promieniowania rentgenowskiego przy danym kącie φ - rysunek dolny. U góry pokazano widmo padających kwantów promieniowania.

4. Model atomu Bohra

Kolejnym zagadnieniem, które doprowadziło do przyjęcia kwantowej koncepcji budowy materii był problem wyjaśnienia częstotliwości promieniowania emitowanego przez atomy. Najprostszym atomem jest atom wodoru i na nim się najpierw skupiono.

Obserwacje doświadczalne potwierdziły istnienie tzw. serie widmowych dla atomu wodoru. Wprowadzając liczbę falową $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$, obserwowane częstotliwości emitowanego promieniowania można wyrazić jako:

Serie Lymanna (ultra fiolet) : $\bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, n=2,3,4,...

Seria Balmera (zakres widzialny): $\bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, n=3,4,5,...

i kolejne .....

Ogólnie obserwowane serie częstotliwości można wyrazić jednym wzorem:

$\bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	(20)

gdzie: R_H jest stałą Rydberga , $R_H = 1{,}09678*10^7\ m^{-1}$, zaś k – numeruje serie oraz $n>k$; i tak :

k = 1 – seria Lymanna (ultrafiolet)
k = 2 – seria Balmera (zakres widzialny)
k = 3 – seria Paschena (podczerwień)

k = 4 – seria Bracketta
k = 5 – seria Pfunda
k = 6 – seria Humphreysa.

Teoria Bohra atomu wodoru oraz atomu wodoro-podobnego

Rozważymy najprostszy możliwy atom, czyli atom wodoru lub atom wodoro-podobny (ten ostatni jest wielokrotnie zjonizowanym dowolnym atomem, tak, że pozostał tylko jeden elektron).
Przeprowadzimy teraz pół-klasyczne obliczenie, które doprowadzi nas do wyrażenia na promienie orbit i energie elektronu. Załóżmy, że atom wodoro-podobny zawiera Z protonów (lecz tylko jeden elektron).
Wyobrazmy sobie, że elektron krąży wokół jądra, analogicznie jak Ziemia krąży wokół Słońca. Rolę siły dośrodkowej pełni przyciąganie elektrostatyczne między jądrem i elektronem, a zatem:

$$\frac{Ze \cdot e}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \qquad (21)$$

Wyliczmy z powyższego energię kinetyczną elektronu:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\cdot\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \qquad (22)$$

Jądro o ładunku +Ze wytwarza potencjał :

$$V = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Zatem elektron (o ładunku –e) ma energię potencjalną E_p :

$$E_p = \frac{-Ze \cdot e}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (23)$$

Energia całkowita elektronu :

$$E = E_k + E_p = \frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \qquad (24)$$

Według elektrodynamiki klasycznej atom wodoru, składający się z jądra oraz krążącego wokół niego elektronu, powinien wypromieniowywać energię w sposób ciągły (jako falę elektromagnetyczną) i częstotliwość promieniowania powinna być taka sama jak mechaniczna częstotliwość $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ ruchu elektronu wokół jądra. W miarę jak atom promieniowałby, jego energia malałaby, a zatem promień orbity malałby, rosłaby częstotliwość wysyłanego promieniowania i w końcu elektron spadłby na jądro. Doświadczenia tego wszystkiego nie potwierdzają.
Aby wyjść z tej trudności Bohr wprowadził dwa postulaty, które doprowadziły model do zgodności z doświadczeniem:

a) elektron może krążyć tylko po takich orbitach dla których moment pędu L=nħ ; a zatem:

$L = mvr = n\hbar$	(25)

gdzie $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ oraz *n* jest liczbą naturalną, która numeruje orbity.

b) atom absorbuje lub emituje kwanty o energii hν przechodząc ze stanu (z orbity) *n* na *k*, czyli ze stanu o energii E_n do E_k:

$h\nu = E_n - E_k$	(26)

Wprowadźmy teraz te postulaty do poprzednich równań.
Podnieśmy obie strony Równ. 25 do kwadratu:

$$m^2v^2r^2 = \left(\frac{nh}{2\pi}\right)^2$$

następnie pomnóżmy Równ. 21 przez r^2:

$$mv^2r = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

Podzielmy teraz powyższe równania stronami przez siebie:

$$rm = \frac{n^2h^2 \cdot 4\pi\varepsilon_0}{4\pi^2 Ze^2}$$

Otrzymujemy stąd wyrażenie na promienie orbit elektronu:

$r = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi mZe^2}$	(27)

Widzimy, że dozwolone są tylko pewne wartości promienia orbity; rosną one jak n^2 wraz z numerem orbity.

Dla pierwszej orbity, n = 1, po podstawieniu wartości wszystkich stałych występujących w wyrażeniu, otrzymujemy: $r_1 = 0{,}529*10^{-10}m = 0{,}53$ Å .
Wartość r_1 nazywamy promieniem atomu wodoru w stanie podstawowym. Natomiast promienie kolejnych orbit wynoszą:

$r_n = n^2 r_1$	(28)

gdzie: $r_1 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi mZe^2}$.

Z kolei podstawiając do wyrażenia na energię całkowitą (Równ. 24) wzór na promień orbity (Równ. 27), otrzymujemy :

$$E_n = \frac{-Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r_1} \cdot \frac{1}{n^2} \qquad (29)$$

co też możemy wyrazić:

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \qquad (30)$$

gdzie $E_1 = \frac{-Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r_1} = \frac{-me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2}$.

Widzimy, że energie elektronu na kolejnych orbitach są ujemne. Po podstawieniu wartości stałych otrzymujemy na energię na pierwszej orbicie: E_1 = -13,3 eV. Pozostaje ona w bardzo dobrej zgodności z doświadczeniem. Wartość $|E_1|$ jest energią jonizacji atomu wodoru.

A teraz wróćmy do problemu serii widmowych atomu wodoru. Widzieliśmy, że energie emitowanych kwantów promieniowania:

$$h\nu = E_n - E_k$$

czyli:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_n - E_k}{hc} = \frac{1}{hc}E_1\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2}\right) = -\frac{1}{hc}E_1\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right) = \frac{me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

co możemy przepisać jako:

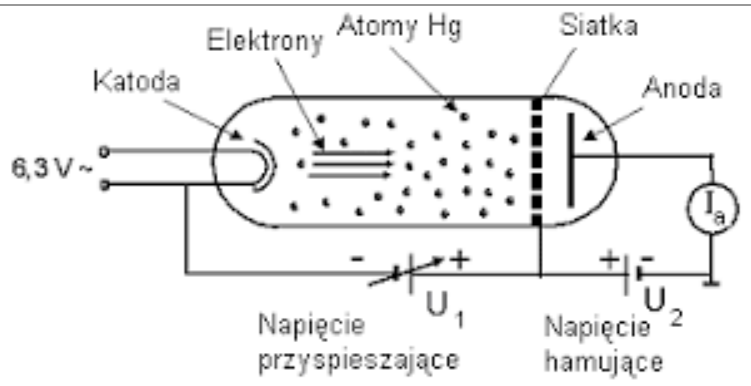
$$\bar{\nu} = Z^2 R_H\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (31)$$

gdzie: $R_H = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$

Jest to wynik w pełni potwierdzający dane doświadczalne. Oczywiście dla atomu wodoru trzeba podstawić: Z=1.

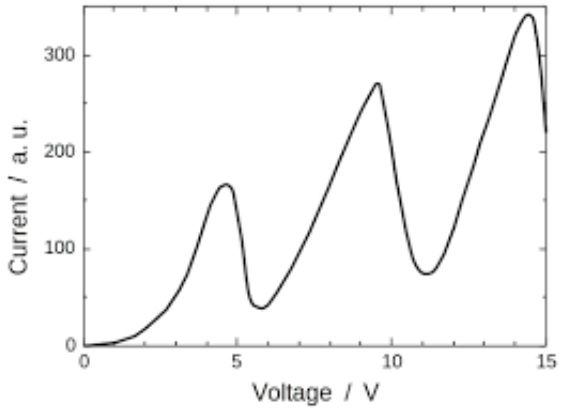
Doświadczenie Francka-Hertza

Doświadczenie to potwierdziło dyskretne wartości energii elektronów w atomach.



Rys. 13. Schemat doświadczenia Francka-Hertza

W szklanej bańce, wypełnionej parami rtęci, znajdują się trzy elektrody: żarzona katoda, anoda oraz siatka. Elektrony wylatujące z rozżarzonej katody są przyspieszane napięciem U_1 między katoda i siatką, następnie są hamowane napięciem U_2 między anodą i siatką. W ten sposób jedynie elektrony, których energia (w miejscu gdzie znajduje się siatka) jest większa od energii eU_2 zostają zebrane przez anodę i dają przyczynek do prądu mierzonego przez amperomierz. W układzie tym możliwa jest zatem analiza energii elektronów przepływających przez bańkę.
A zatem elektrony są przyśpieszane między katodą i siatką; jeśli akurat uzyskają energię równą energii wzbudzenia atomów par rtęci (E_2-E_1) to oddają praktycznie całą swoją energię atomom rtęci (zachodzi to przy napięciu U_1=4.86 V – początek opadania pierwszego maksimum na Rys. 14). Po utracie swej energii kinetycznej elektrony są łatwo zawrócone między siatką i anodą i w efekcie obserwujemy duży spadek natężenia prądu. Przy kolejnym wzroście napięcia przyspieszającego, elektrony osiągną większą energie i każdy z nich będzie mógł wzbudzić dwa atomy rtęci (U_1=9.72 V). Obserwowana charakterystyka prądu zbieranego na anodzie wykazuje kolejne maksima i minima w funkcji napięcia przyspieszającego.

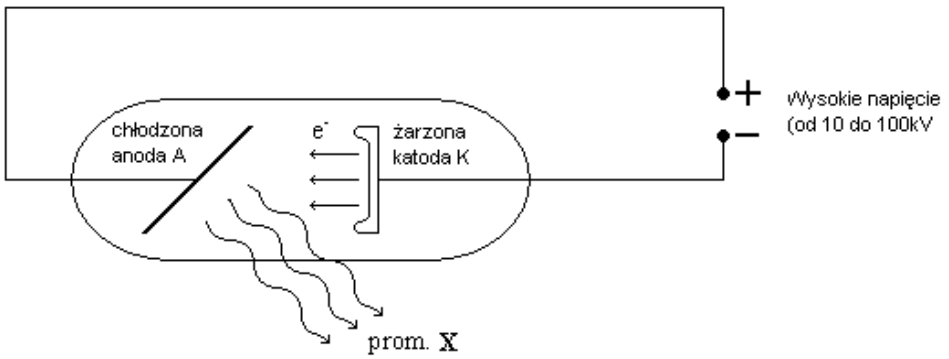


Rys. 14. Zależność prądu anodowego od napięcia przyspieszającego

Stwierdzono, że minimalna energia elektronów, konieczna do wzbudzenia linii λ = 2536Å rtęci wynosi 4,86eV (tzn. U_1 = 4,86V), co równa się właśnie energii *hv* tych kwantów (U_1*e = hν). Doświadczenie to potwierdza dyskretny charakter energii wzbudzeń elektronów w atomach.

5. Promieniowanie rentgenowskie

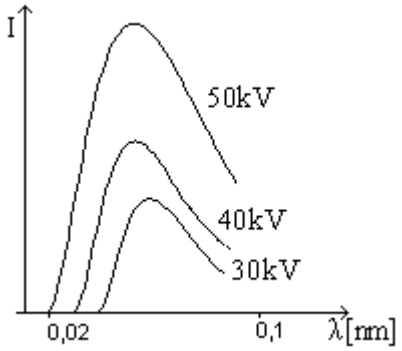
Wytwarza się je najczęściej w lampie rentgenowskiej, przedstawionej poniżej:



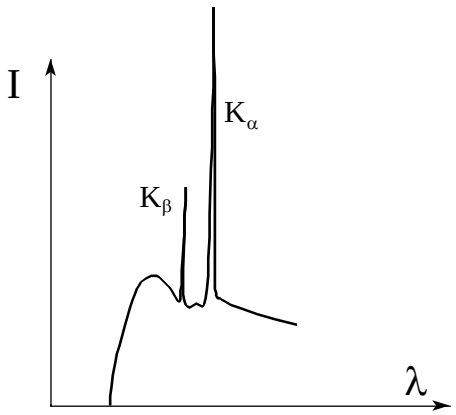
Rys. 15. Schemat lampy rentgenowskiej

W lampie rentgenowskiej elektrony wylatujące z rozżarzonej katody są przyspieszane przez wysokie napięcie między anodą i katodą (na ogół rzędu kilkudziesięciu kV). Wskutek wyhamowania elektronów na anodzie powstają dwa rodzaje promieniowania:

a) promieniowanie hamowania (o widmie ciągłym)
b) linie charakterystyczne dla materiału anody, np. miedzi (atomy te po wzbudzeniu przez uderzające w nie elektrony, emitują następnie swoje promieniowanie charakterystyczne).

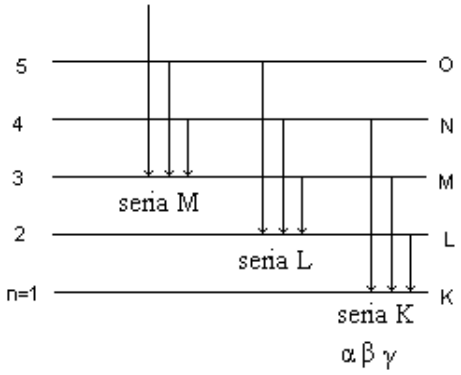


Rys. 16. Widmo ciągłe promieniowania rentgenowskiego(promieniowanie hamowania) przy różnych napięciach anoda-katoda.



Rys. 17. Pełne widmo promieniowania lampy rentgenowskiej

Wskutek wyhamowania elektronów na anodzie, ich energia zamienia się na energię promieniowania (jest to tzw. promieniowanie hamowania) i w ten sposób powstaje ciągła składowa widma lampy rentgenowskiej.
Niezależnie od tego efektu, występuje równocześnie wzbudzanie atomów materiału anody, które następnie emitują linie charakterystyczne. Pełne widmo promieniowanie lampy rentgenowskiej jest superpozycją tych dwóch efektów i jest przedstawione na Rys. 17.



Rys. 18. Schemat emisji linii charakterystycznych przy przejściach elektronów między poziomami energetycznymi

Okazuje się, że częstotliwości promieniowania emitowanego przez dowolny atom (a nie tylko przez atom wodoru), można także w przybliżeniu opisać używając modelu Bohra.

Przypomnijmy, jakie częstotliwości emitowane przez atom wodoru przewiduje model Bohra (Równ. 31):

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Okazuje się, że w przypadku atomów wieloelektrodowych wzór ten także może być przydatny, jeśli tylko uwzględnimy częściowe „ekranowanie" jądra przez elektrony, które są pomiędzy jądrem a danym elektronem. W tym celu w powyższym wyrażeniu wprowadza się fenomenologiczną stałą ekranowania *a*, która opisuje efektywny ubytek ładunku dodatniego jądra:

$\nu = \bar{\nu} c = R_H c (Z-a)^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	(32)

6. Generacja i anihilacja par e^- i e^+.

Foton może przy oddziaływaniu z polem elektrycznym jądra zniknąć i dać początek parze elektron – pozyton: e^- i e^+. Zjawisko to zachodzi dla fotonów o energii:
$h\nu > 2m_0c^2 = 1{,}02\text{MeV}$.
Może też zajść zjawisko odwrotne : anihilacja pary e^+ i e^- :

$$e^+ + e^- \rightarrow 2h\nu' \qquad (h\nu' = 0{,}511\ \text{MeV})$$

Efekty te obserwujemy w reakcjach jądrowych. Zwróćmy uwagę na to, że pozyton (e^+) jest przykładem cząstki antymaterii (oprócz tego, że ma przeciwny ładunek niż elektron,

zbudowany jest z tzw. antymaterii). Gdy antymateria zetknie się ze zwykłą materią – znikają obie i pojawia się równoważna ilość energii (zgodnie z relacją $E=mc^2$).

7. Dwoisty charakter promieniowania elektromagnetycznego oraz materii

Widzieliśmy już, że wiele zjawisk potwierdza także cząsteczkową (korpuskularną) naturę promieniowania elektromagnetycznego. Są to, np. zjawisko fotoelektryczne czy efekt Comptona, które można wyjaśnić przyjmując, że światło składa się z kwantów o energii $E=h\nu$. Z drugiej strony, optyka falowa dostarczyła nam argumentów, że światło posiada także naturę falową. Ogólnie, stwierdza się, że to, który z aspektów promieniowania dominuje w danej sytuacji zależy od jego długości fali (λ). I tak gdy:

λ duże – ujawnia się głównie natura falowa (np., zjawisko interferencji),
λ małe – ujawnia się natura kwantowa (efekt Comptona , zjawisko fotoelektryczne i inne)

Znajdźmy teraz relację między pędem fotonu a długością fali. STW przewiduje, że pęd cząstek nieposiadających masy spoczynkowej (a do takich należy foton) wynosi:

$$p = \frac{E}{c}$$

a zatem:

$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$ czyli:

$$p = \frac{h}{\lambda}$$	(33)

A zatem długość fali i pęd kwantów promieniowania są do siebie odwrotnie proporcjonalne.

Hipotezę że podobna relacja obowiązuje także dla cząstek postawił Louis de Broglie. Zapostulował on, cząstce o pędzie p można przypisać długość fali:

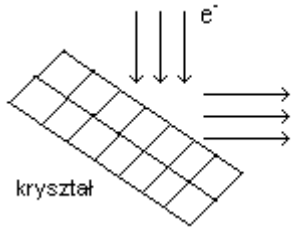
$$\lambda = \frac{h}{p}$$	(34)

Zauważmy, że jest to taka sama relacja jak dla promieniowania elektromagnetycznego (Równ.33).

Louis de Broglie za odkrycie falowej natury cząstek uzyskał w roku 1929 nagrodę Nobla.

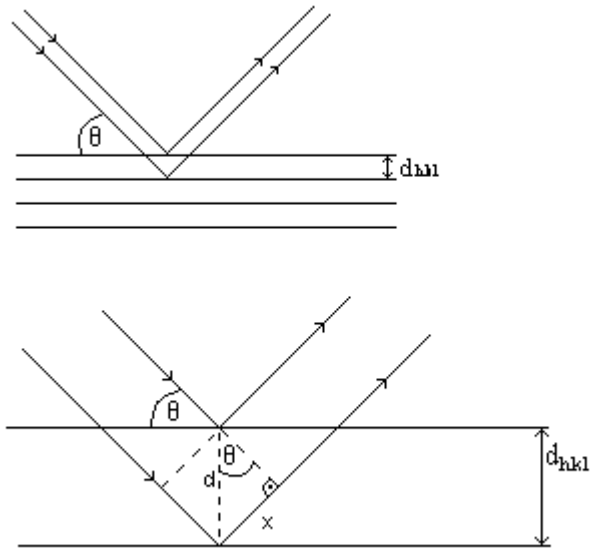
<u>Doświadczenie Davissona i Germera nad dyfrakcją elektronów</u>

Przekonywującym potwierdzeniem falowej natury cząstek jest ich dyfrakcja i interferencja. Pierwsze doświadczenie pokazujące tą własność dla elektronów przeprowadzili Davisson i Germer (1927) oraz Thomson (1928).



Rys. 19. Ugięcie wiązki elektronów na krysztale

Dyfrakcja strumienia elektronów na krysztale daje w istocie takie same wyniki jak dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego.



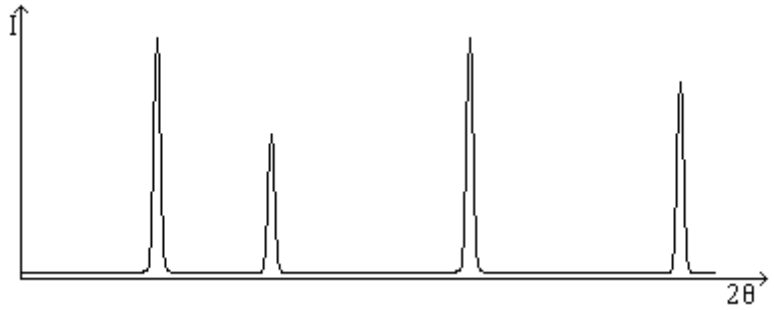
Rys. 20. Dyfrakcja na krysztale

Jeśli strumień padających elektronów traktujemy tak samo jak wiązkę np. promieni rentgenowskich, to warunek uzyskania wzmocnionej wiązki ugiętej przez kryształ opisuje prawo Bragg'ów. Wyprowadza się je, traktując kolejne płaszczyzny kryształu jak zwierciadła odbijające promieniowanie. Na Rys. 20 pokazano dwie takie sąsiednie płaszczyzny, na które pada wiązka elektronów pod kątem θ. Łatwo zauważyć, że różnica dróg pomiędzy dwoma promieniami odbitymi przez każdą z tych płaszczyzn wynosi: 2dsinθ. Ugięta wiązka będzie wzmocniona, gdy różnica dróg obu promieni będzie wielokrotnością długości fali:

$2d\sin\theta = n\lambda$	(35)

gdzie *n* jest liczbą naturalną. Jest to prawo Bragg'ów.

Pod pewnymi katami, spełniającymi to prawo, zaobserwujemy maksima ugiętych wiązek (sytuacja ta przypomina ugięcie promieniowania na siatce dyfrakcyjnej). Rejestrując natężenie ugiętej wiązki w funkcji kąta θ otrzymujemy wykres zwany dyfraktogramem (Rys. 21). Dyfrakcja, również z użyciem strumieni cząstek, jest jedną z podstawowych technik badania własności kryształów.



Rys. 21. Typowy dyfraktogram

Zwróćmy uwagę, że w istocie analiza dyfrakcji jest taka sama, niezależnie od tego czy użyjemy promieniowania rentgenowskiego czy tez strumienia cząstek. Podstawą analizy jest równanie Bragg'ów (Równ. 35), natomiast musimy użyć odpowiedniej długości fali. I tak:

- dla promieniowania elektromagnetycznego (np. rentgenowskiego): $\lambda = \frac{c}{\nu}$,

- dla strumienia cząstek (np. elektronów, neutronów, jonów): $\lambda = \frac{h}{p}$.

W szczególności, elektrony w mikroskopie elektronowym przyspieszamy polem elektrycznym o różnicy potencjałów U. Uzyskują one energię kinetyczną $E_k = \frac{m\nu^2}{2} = Ue$; stąd: $m^2\upsilon^2 = 2mUe$ oraz:

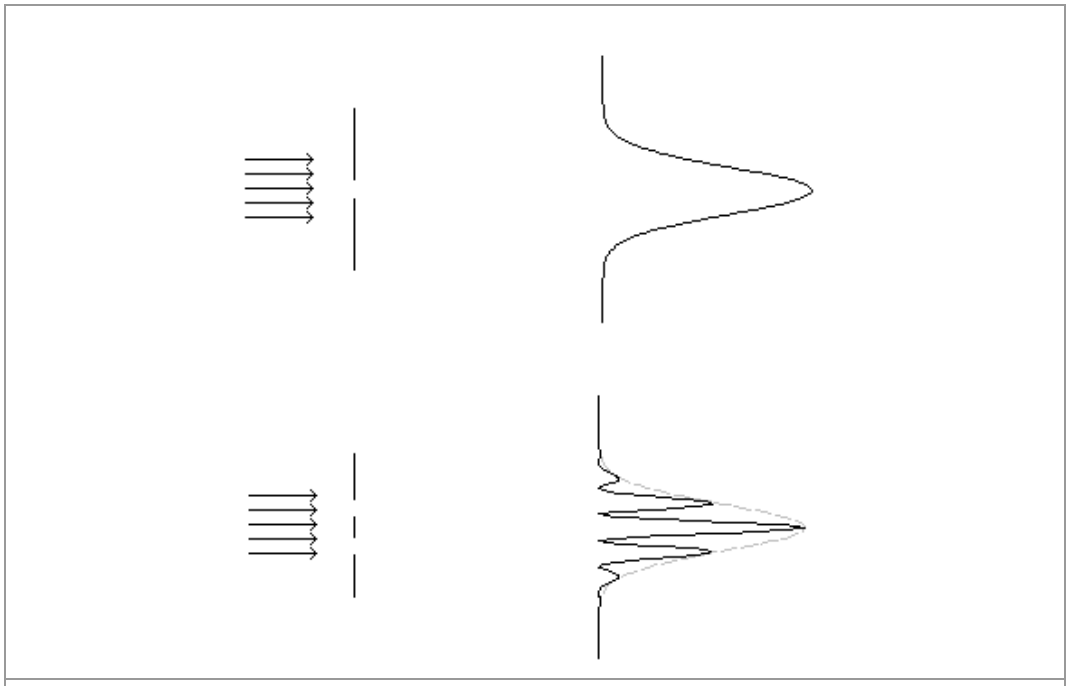
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mUe}}$$	(36)

A atem w mikroskopie elektronowym, zmieniając U „regulujemy" λ.

8. Dwa istotne fakty dla fizyki mikroświata (mechaniki kwantowej)

a) "Wielki paradoks"

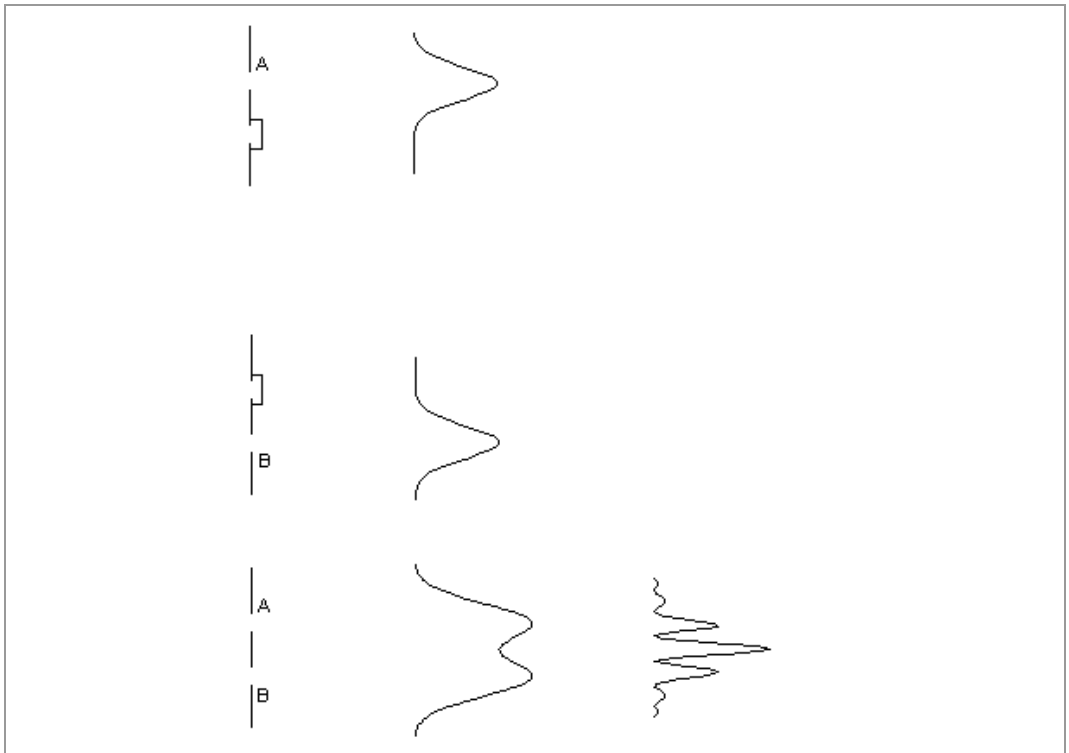
Przeprowadźmy doświadczenie dyfrakcji cząstek, np. elektronów, na jednej oraz na dwóch szczelinach. Na początku rozważmy strumień elektronów padających.



Rys. 22. Rozkład natężenia ugiętej wiązki elektronów na jednej i na dwóch szczelinach.

Jak już widzieliśmy, cząstki posiadają własności falowe, a zatem otrzymamy typowe dla jednej i dwóch szczelin rozkłady natężenia ugiętych wiązek na ekranie - identyczne jak dla dyfrakcji wiązki światła (Rys. 23)

A teraz przepuszczamy przez jedną i dwie szczeliny wile elektronów, ale pojedynczo, tzn. jeden po drugim, i sumujemy wypadkowy rozkład natężenia na ekranie (Rys. 23).



Rys. 23. Rozkłady natężeń od sumy pojedynczych elektronów przechodzących przez jedną i dwie szczeliny. Rysunek górny i środkowy pokazują przypadki dla pojedynczych szczelin. Na dolnym rysunku pokazano wypadkowy rozkład

natężenia pojedynczych elektronów ugiętych na dwóch wiązkach: w środku - rozkład jakiego spodziewalibyśmy się intuicyjnie (czyli suma dwóch powyższych rozkładów) oraz - po prawej - rozkład jaki w rzeczywistości otrzymamy.

W przypadkach, gdy zasłonięta jest jedna ze szczelin, otrzymujemy wypadkowe rozkłady natężeń identyczne jak dla wiązki elektronów i tego też mogliśmy się spodziewać.

Natomiast, gdy przepuszczamy pojedyncze elektrony przy otwartych obu szczelinach, to spodziewalibyśmy się, że wystąpi suma powyższych dwóch rozkładów, uzyskanych na pojedynczych szczelinach. Moglibyśmy bowiem sądzić, że każdy pojedynczy elektron musi w końcu przejść przez jedną bądź drugą szczelinę i w efekcie uzyskany rozkład natężenia powinien być sumą rozkładów dla pojedynczych szczelin. Tak jednak nie jest - otrzymujemy taki sam rozkład przy otwartych obu szczelinach, jaki dostaliśmy przy wiązce elektronów lub także światła.

O czym to świadczy ? Świadczy to o tym, że już każdy pojedynczy elektron zachowuje sie jak fala i przechodzi "przez obie szczeliny równocześnie"

Wniosek:

Pojedyncza cząstka jest już falą i przechodzi „równocześnie” przez obie szczeliny.

Zasada nieoznaczoności

Załóżmy, że chcemy zlokalizować jakąś cząstkę, np. atom. przy pomocy mikroskopu. W tym celu musimy go oświetlic co najmniej jednym kwantem światła, czyli fotonem Na wykładzie z optyki widzieliśmy, że najmniejsza rozróżnialna odległość w przyrządach optycznych jest rzędu długości fali świetlnej : $\Delta s \approx \lambda$. Z drugiej strony foton uderzając w badany atom przekaże mu całość lub część swojego pędu. Czyli zmiana pędu atomu będzie:

$\Delta p \approx p_{fotonu} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$ (widzieliśmy już wcześniej, że pęd fotonu wynosi h/λ).

A zatem: położenie atomu możemy określić tylko z dokładnością Δx, równocześnie jego pęd - z dokładnoścIa Δp. Wyliczmy iloczyn tych nieokreśloności: $\Delta p \Delta s = \frac{h}{\lambda} \cdot \lambda = h$.

Uzyskujemy zatem rezultat, że iloczyn nieokreśloności pędu i położenia jest rzędu stałej Plancka: $\Delta p \Delta s = h$.

Dokładniejsze rozważania prowadzą do wniosku, że:

$\Delta p \Delta s \geq h$	(37)

Okazuje się, że powyższa własność jest fundamentalną zasadą fizyki kwantowej i nosi nazwę zasady nieoznaczoności. A zatem nie możemy jednocześnie zmierzyć dostatecznie dokładnie położenia i pędu cząstki. Przykładowo, jeśli wyznaczylibyśmy z nieskończenie wielka precyzją położenie (Δx=0), to nieokreśloność pędu będzie nieskończenie wielka (Δp=∞).

W ogólności zasadę nieoznaczoności trzeba rozpisać oddzielnie dla każdej składowej przestrzennej x,y,z:

$\Delta p_x \Delta x \geq h \ ; \ \Delta p_y \Delta y \geq h \ ; \ \Delta p_z \Delta z \geq h$	(38)

Korzystając z odpowiedniego aparatu matematycznego można wykazać, że również :

$\Delta L \Delta \theta \geq h$ oraz $\Delta E \Delta t \geq h$	(39)

czyli: nie można dowolnie dokładnie wyznaczyć równocześnie:
- momentu pędu i współrzędnej kątowej (obrotowej) cząstki, jak również
- energii i czasu (np. dokładnej wartości poziomu energetycznego i czasu przebywania na nim cząstki).

Wymienione pary wielkości fizycznych nosza nazwę *wielkości kanonicznie sprzężonych*.

8. Równanie Schrödingera

Widzieliśmy, że cząstkom trzeba przypisać własności falowe. Uwzględniamy to wprowadzając tzw. funkcję falową Ψ. Jest to ogólnie biorąc funkcja współrzędnych przestrzennych oraz czasu : $\Psi = \Psi(x, y, x, t) = \Psi(\mathbf{r}, t)$. Funkcja ta może przyjmować wartości zespolone, które nie mają bezpośredniego znaczenia fizycznego. Istotne znaczenie ma $|\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$:

$$\Psi\Psi^* = |\Psi|^2 = p$$

$p(\mathbf{r}, t)$ jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w chwili t i w punkcie **r**=[x,y,z]. Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w elemencie objętości ΔV=ΔxΔyΔz przestrzeni wynosi:

$$P = p\Delta V = |\Psi|^2 \Delta x \Delta y \Delta z \ .$$

Zgodnie z definicją prawdopodobieństwa :

$$\int_{\substack{cala \\ przestrzeń}} |\Psi|^2 dV = 1$$ (pewność, że cząstka jest gdziekolwiek)

Jest to warunek normalizacji.

Funkcja Ψ opisuje zatem zachowanie się cząstek w sposób statystyczny podając tylko prawdopodobieństwo zajmowania przez nie określonych miejsc w przestrzeni: Żeby mieć tą funkcję, trzeba rozwiązać równanie Schrödingera dla danego zagadnienia..
Równanie Schrödingera nie można udowodnić (podobni jak zasad Newtona). Można je tylko zapostulować, przez analogie z równaniem falowym. Niemniej wnioski wyciągnięte na jego podstawie potwierdzając charakter prawa przyrody.

Ograniczymy sie tutaj tylko do niezależnego od czasu równania Schrödingera. Opisuje ono wszystkie sytuacje, w których potencjał oddziaływania rozważanej cząstki (lub układu) z otoczeniem nie zależy od czasu.
Równanie to ma postać:

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U\psi \qquad (40)$$

gdzie: E jest całkowita energią cząstki, U - jej energią potencjalną, m - masą, zaś $\Delta\psi$ - tzw. laplasjanem funkcji falowej:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = \Delta\psi$$

Rozwiązania uzyskiwane z niezależnego od czasu równania Schrödingera są rozwiązaniami dla tzw. stanów stanów stacjonarnych (czyli niezależnych od czasu). Oczywiście wyliczona gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki - $\psi\psi^*$ - nie zależy od czasu.

Zauważmy, że niezależne od czasu równanie Schrödingera możemy też przedstawić jako:

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad (41)$$

gdzie : $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U$ jest operatorem zwanym hamiltonianem. Zauważmy, że w Równ. 41 zadziałanie operatorem $\hat{H}$ na funkcję ψ daje w wyniku energię całkowitą E. Dlatego operator $\hat{H}$ nazywamy operatorem energii całkowitej.

Ogólnie w mechanice kwantowej wiele wielkości fizycznych, charakteryzujących cząstkę wyliczamy w analogiczny sposób:

$$\hat{F}\Psi_n = f_n\Psi_n \qquad (42)$$

gdzie $\hat{F}$ jest operatorem dla wielkości f (zaś Ψ_n opisują tzw. stany własne cząstki).

Na zakończenie, przekształćmy jeszcze równanie Schrödingera (Równ. 40) do innej postaci, łatwej do zapamiętania:

$$E\varphi = \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U\psi \;\rightarrow\; (E - U)\,\psi = \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta\psi$$

lecz różnica energii całkowitej i potencjalnej daje energię kinetyczną: $E-U= E_k$; a zatem:

$$E_k\psi = \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta\psi \qquad (43)$$

Przypomnijmy relacje między długością fali i pędem oraz definicję liczby falowej:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \qquad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Z obu tych związków wynika, że: $p = \hbar k$. Pamiętając, że energia kinetyczna $E_k = \frac{p^2}{2m}$, a zatem $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ i podstawiając do Równ. 43 otrzymamy:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi = \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta\psi$$

lub:

$$k^2\psi = -\Delta\psi$$

A zatem:

$\Delta\psi + k^2\psi = 0$	(44)

Jest to równoważna postać niezależnego od czasu równania Schrödingera, która będzie przydatna w ponizszych przykładach.

9. Przykłady rozwiązywania równania Schrödingera

9.1. Cząstka swobodna:

Na cząstkę swobodna nie działają żadne siły zewnętrzne, a zatem jej energia potencjalna U(x,y,z)=0. Niech rozważana cząstka porusza się w kierunku osi x i niech jej energia kinetyczna wynosi E_k:

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE_k} \quad \text{(k=const)}$$

Pęd, a zatem i liczba falowa (k) jest dla tej cząstki stała.
Użyjemy zatem równania Schrödingera w postaci danej Równ. 44:

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0$$

Rozwiązaniem tego równania jest:

$\psi = Ae^{ikx}$	(45)

co jest równoważne:

$\psi = A(\cos kx + i\sin kx)$	(46)

Rozwiązanie powyzsze opisuje ruch w kierunku dodatniej wartości osi x. Natomiast dla ruchu cząstki swobodnej w kierunku ujemnej wartości osi x mamy:

$\psi = Ae^{-ikx}$	(47)

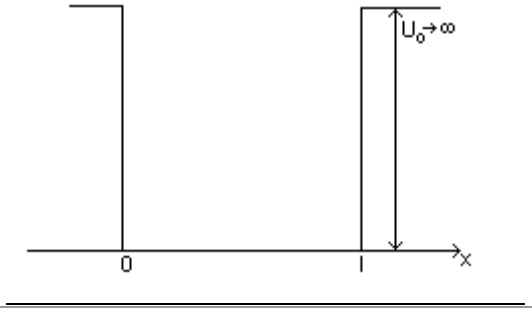
lub równoważnie:

$\psi = A(\cos kx - i\sin kx)$	(48)

Zauważmy, że $|\Psi|^2=\Psi\Psi^*=A^2$=const.
Oznacza to, że prawdopodobieństwo napotkania cząstki jest jednakowe w każdym punkcie osi x. Inaczej mówiąc, położenie cząstki swobodnej jest nieokreślone. Jest to potwierdzenie zasady nieoznaczoności: w rozważanym przypadku E_{kin} i p są dokładnie

określone, a zatem Δp=0, stąd wynika, że nieokreśloność położenia musi być nieskończenie wielka: Δx=∞

9.2) Cząstka w jamie potencjału:



Rys. 24. Modelowa studnia potencjału

Załóżmy, że cząstka znajduje się wewnątrz nieskończenie głębokiej studni potencjału: potencjał wynosi zero pomiędzy *0* i *l*, natomiast poza tym obszarem jest nieskończenie duży. Ponieważ potencjał U→∞ poza studnią (czyli poza przedziałem: [*0,l*]), więc cząstka musi znajdować się tylko wewnątrz jamy potencjału. Na zewnątrz studni (oraz na brzegach) funkcja falowa musi się

zerować: ψ=0, gdyż tam cząstka nie może się znajdować. A zatem mamy: ψ(0)=0 i ψ(l)=0).

Ponieważ wewnątrz jamy potencjału: U(x)=0, więc wystąpią tam te same rozwiązania co dla cząstki swobodnej. Cząstka może biec w lewo i w prawo; ogólne rozwiązanie jest superpozycją tych rozwiązań:

$\psi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}$	(49)

Stałe C_1 i C_2 wyznaczamy z wartości brzegowych:

$$\begin{cases} 0 = C_1 + C_2 \\ 0 = C_1 e^{ikl} + C_2 e^{-ikl} \end{cases} \begin{pmatrix} \psi(0) = 0 \\ \psi(l) = 0 \end{pmatrix}$$

Z powyższego wynika, że C_1=-C_2. Otrzymujemy zatem: $e^{ikl} - e^{-ikl} = 0$, lub też:

$\sin kl = 0$	(50)

W powyższym przekształceniu użyliśmy tożsamości:).

$sin\, x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$	(51)

Z Równ.50 wynika, że:

$kl = n\pi \quad , \qquad n = \pm 1, \pm 2, \ldots$	(52)

i ostatecznie :

$$k = \frac{n\pi}{l}$$	(53)

Wyliczmy energę całkowitą cząstki, czyli w tym przypadku energię kinetyczną:
$E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Zgodnie z powyższymi równaniami:
$E = \frac{k^2\hbar^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2 \cdot h^2}{l^2 \cdot 2m \cdot 4\pi^2} = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$
A zatem:

$$E = n^2 \frac{h^2}{8ml^2} \qquad n=1,2,3,....$$	(54)

Widzimy, że energia kinetyczna cząstki przyjmuje dyskretne wartości (*n* jest liczbą całkowitą).

Wróćmy do wyliczenia funkcji falowej (Rów. 49). Biorąc pod uwagę, że $C_1 = -C_2$, funkcja falowa ma postać:

$\psi(x) = C_1 e^{ikx} - C_1 e^{-ikx} = 2iC_1 \sin kx = A \sin kx = A \sin \frac{n\pi x}{l}$. Przepiszmy ten wynik:

$$\psi_n = A \sin \frac{n\pi x}{l}$$	(55)

Widzimy, że różnym wartościom *n* odpowiadają różne funkcje falowe ψ_n (każda z nich jest tzw. funkcja własną, odpowiadająca danej liczbie *n*).
Normalizując funkcję falową, znajdujemy wartość współczynnika *A*:

$$\int_0^l |\psi|^2 dx = 1 \rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{l}}$$

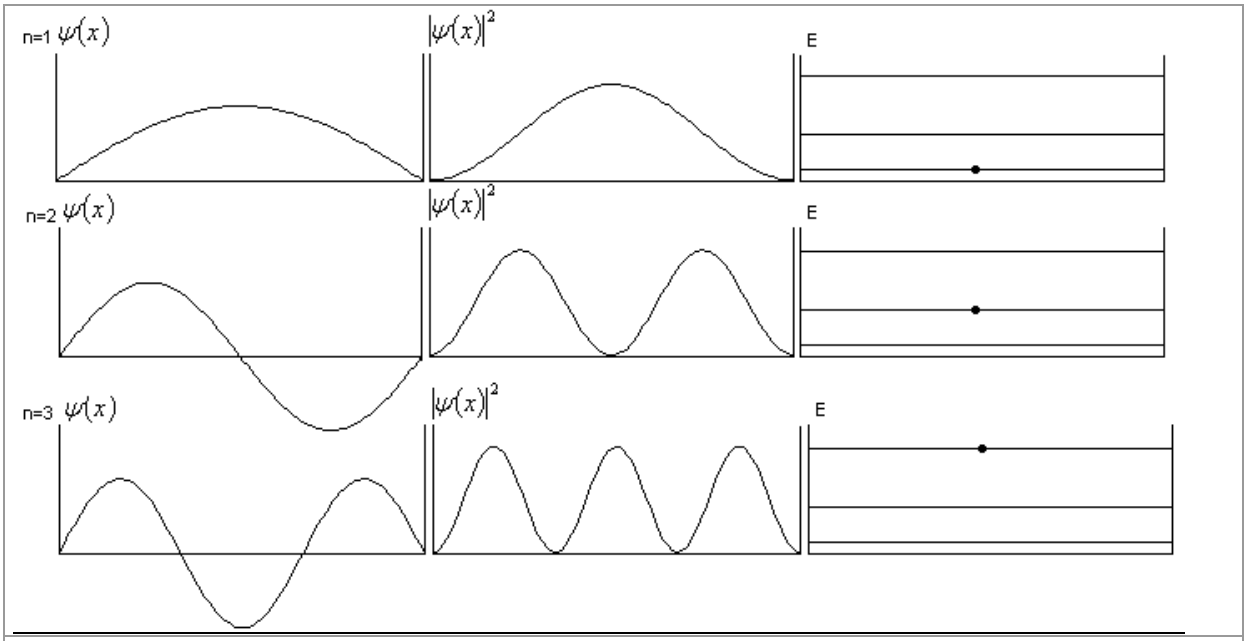
Ostatecznie, falowe funkcje własne maja postać:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi l}{l} \qquad n=1,2,3,....$$	(56)

Każdej z nich, zgodnie z Równ.54, odpowiada energia E_n, zwana wartością własną:

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8ml^2} \qquad n=1,2,3,...$$

Funkcje falowe, kwadraty ich modułów oraz wartości własne energii (czyli poziomy energetyczne cząstki) przedstawione są na Rys. 25.

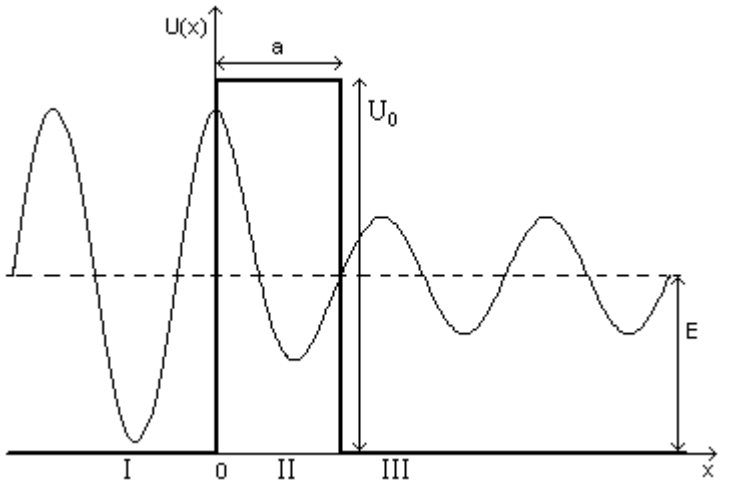


Rys. 25. Funkcje własne i energie własne cząstki w studni potencjału

Powtórzmy jeszcze raz, że rozwiązanie równania Schrödingera dla cząstki w studni potencjału prowadzi do zupełnie innych rezultatów, niż daje mechanika klasyczna:
1) energia cząstki jest skwantowana, przy czym: $E_{min}=E_1>0$,
2) gęstość prawdopodobieństwa $p=\psi\psi^*=|\psi|^2$ oscyluje (wg mechaniki klasycznej powinna być funkcja stała w przedziale [0,l])

9. 3) Przejście cząstki przez barierę potencjału

Kolejnym interesującym przykładem kwantowego zachowania się cząstek jest ich zdolność do przechodzenia przez barierę potencjału.



Rys 25. Przechodzenie cząstki przez barierę potencjału. Zaznaczono schematycznie część rzeczywistą funkcji falowej.

Załóżmy, że poruszająca się cząstka napotyka barierę potencjału („mur"). Wiemy, że obiekt makroskopowy, np. piłka, nie przejdzie na drugą stronę muru (czyli bariery

potencjał), tylko się od niego się odbije. Zupełnie inaczej zachowują się cząstki mikroświata, jak np. elektrony, protony czy neutrony.

Cząstka porusza się w kierunku bariery potencjału o wysokości U_0 i szerokości a. Zakładamy, że $E<U_0$. Równanie Schrödingera:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+U(x)\psi=E\psi$$

$$\text{gdzie : } U(x)=\begin{cases}0 \ dla \ x<0\\ U_0 \ dla \ \ 0\le x\le a\\ 0 \ dla \ x>a\end{cases}$$

W obszarach I i III (patrz Rys. 25) równanie Schrödingera przyjmuje postać:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}=E\psi$$

zaś w obszarze II:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}=\left(E-U_0\right)\psi$$

Podobnie, jak to zrobiliśmy w poprzednim przykładzie, zakładamy, że rozwiązanie w każdym z obszarów obszarze jest sumą fali biegnącej w prawo i w lewo. I tak:

w obszarze I : $\psi_I=A_Ie^{ikx}+B_Ie^{-ikx}$

w obszarze II: $\psi_{II}=A_{II}e^{\lambda x}+B_{II}e^{-\lambda x}$

w obszarze III: $\psi_{III}=A_{III}e^{ikx}+B_{III}e^{-ikx}$

gdzie: $\chi=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-E)}$ i $k=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$ są liczbami falowymi.

Zauważmy, że $B_{III}e^{-ikx}$ oznacza falę biegnącą w kierunku ujemnym osi x. Lecz takiej nie może być – bo nie ma ona się skąd odbić (w nieskończoności nie ma „ściany”). Zatem B_{III}=0. Tak, więc mamy do znalezienia 5 niewiadomych $A_I,B_I,A_{II},B_{II},A_{III}$. W tym celu wykorzystamy warunki brzegowe. Żądając ciągłości funkcji ψ oraz jej pochodnych na lewym i prawym brzegu bariery, dostajemy 4 równania (a mamy 5 niewiadomych). Ale możemy wyznaczyć stosunek poszczególnych współczynników. Istotne są dwa współczynniki: przejścia i odbicia. Definiujemy je następująco:

$\left(\frac{A_{III}}{A_I}\right)^2=D\rightarrow$współczynnik przejścia (lub transmisji)

$R=1-D\rightarrow$współczynnik odbicia.

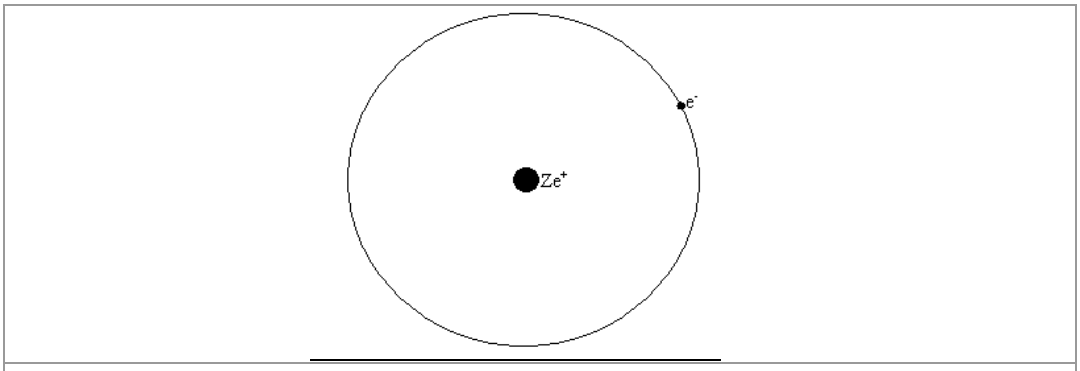
Wynik na D jest szczególnie interesujący. Z rozwiązania układu równań, otrzymanego na podstawie warunków brzegowych, po pewnym uproszczeniu dostaje się:

$D=D_0e^{-2\chi a}$	(57)

Wynika stąd, że prawdopodobieństwo przejścia cząstki przez barierę maleje wykładniczo z szerokością bariery (a). Dla obiektów makroskopowych (duże a) współczynnik przejścia jest zaniedbywalnie mały D→0. Za to w świecie mikroskopowym D przybiera rozsądne wartości, które umożliwiają przejście cząstki

prze barierę potencjału. Po przejściu, cząstka dalej porusza się w prawo (Rys. 25), tak jak cząstka swobodna.
Z punktu widzenia mechaniki kwantowej przejście cząstki przez barierę jest analogiczne do przejścia światła przez płytkę szklaną (część światła się odbija, część przechodzi). Zjawisko tunelowe tłumaczy np. rozpad α jąder atomowych (cząstka α, składająca się z dwóch neutronów i dwóch protonów, uwalniają się z jądra, musi pokonać potencjał jądrowy).

9.4) Równanie Schrödingera dla atomu wodoropodobnego.



Rys. 26. Atom wodoropodobny

Opisem atomu wodoro-podobnego zajmowaliśmy się już przy okazji modelu Bohra. jednakże model ten jest półklasyczny i tylko przewidywane wartości energii są zgodne z doświadczeniem. Pełnego opisu takiego obiektu mikro-świata, jakim jest elektron krążący wokół jądra, dostarcza dopiero równanie Schrödingera (Równ. 40):

$$E\psi = \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U\psi$$

Przepiszmy je w równoważnej postaci:

$$0 = \Delta\psi + \frac{2\mathrm{m}}{\hbar^2}(\mathrm{E} - \mathrm{U})\ \psi$$

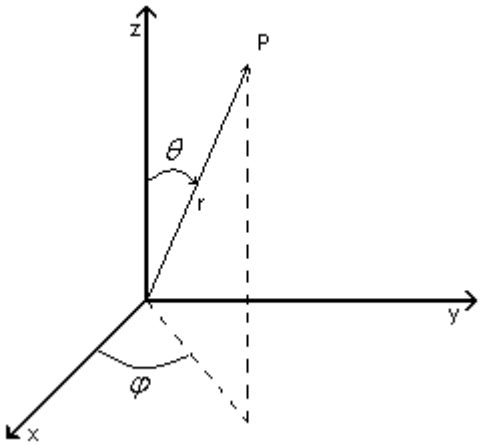
Energią potencjalną jest w naszym przypadku energia elektronu w polu elektrycznym, wytwarzanym prze jądro o ładunku Ze:

$$U = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Podstawmy ją do równania Schrödingera:

$$\Delta\psi + \frac{2\mathrm{m}}{\hbar^2}\left(\mathrm{E} + \frac{\mathrm{Ze}^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{r}}\right)\ \psi = 0$$	(58)

Rozważany problem posiada symetrię sferyczna (patrz Rys. 26), dlatego równanie powyższe jest o wiele łatwiej rozwiązać przechodząc od współrzędnych kartezjańskich (x,y,z) do sferycznych (r,θ,φ) – patrz Rys.27.



Rys. 27. Punkt (P) we współrzędnych sferycznych przedstawiony jest przez trzy współrzędne: r, φ, θ (r jest promieniem wodzącym, zaś θ i φ są dwiema współrzędnymi kątowymi).

Aby przejść do współrzędnych sferycznych w Równ. 58, trzeba wyrazić w nich Laplasjan:

$$\Delta\Psi = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

W poradniku matematycznym znajdziemy łatwo, że Laplasjan w tych współrzędnych ma postać:

$$\Delta\psi = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}$$

Podstawiając go do Równ. 40, otrzymujemy równanie Schrödingera dla atomu wodoru:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi = 0 \qquad (59)$$

Rozwiązanie tego równania dokonuje się w sposób analityczny, jest ono jednak dosyć skomplikowane, dlatego też przejdziemy od razu do otrzymanego rozwiązania. Okazuje się, rozwiązanie na funkcję falową ψ można przedstawić jako:

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi) \qquad (60)$$

czyli jako iloczyn trzech funkcji, z których każda zależy tylko od jednej zmiennej.
I tak:
$R(r)$ - nazywamy funkcją radialną, zaś *Θ(θ)* i *Φ(φ)* – funkcjami kątowymi.
Co więcej parametrami tych funkcji są trzy liczb kwantowe *n,l,m*, w ten sposób, że:

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)\cdot\Theta_{l,m}(\theta)\cdot\Phi_m(\varphi) \qquad (61)$$

Wykazuje się, że te liczby kwantowe mają następującą interpretację:

n – jest główną liczba kwantowa; odpowiedzialna za energię,

l – jest orbitalną liczbą kwantową, która odpowiada za moment pędu (kręt) elektronu,

m – jest magnetyczną liczbą kwantową; odpowiada ona za rzut momentu pędu na wyróżniony kierunek (np. na pole magnetyczne $\vec{B}$).

Elektron może znajdować się w różnych stanach kwantowych. Każdy opisany jest przez *n,l,m.* Dodatkowo, z relatywistycznego równania Diraca wynika czwarta liczba : *s* (spinu, lub krętu własnego). Ma ona także swoją liczbę magnetyczną: m_s, która określa rzut krętu własnego elektronu na wybrany kierunek.

Na podstawie wielu faktów doświadczalnych Pauli sformułował następująca zasadę (zakaz Pauliego):

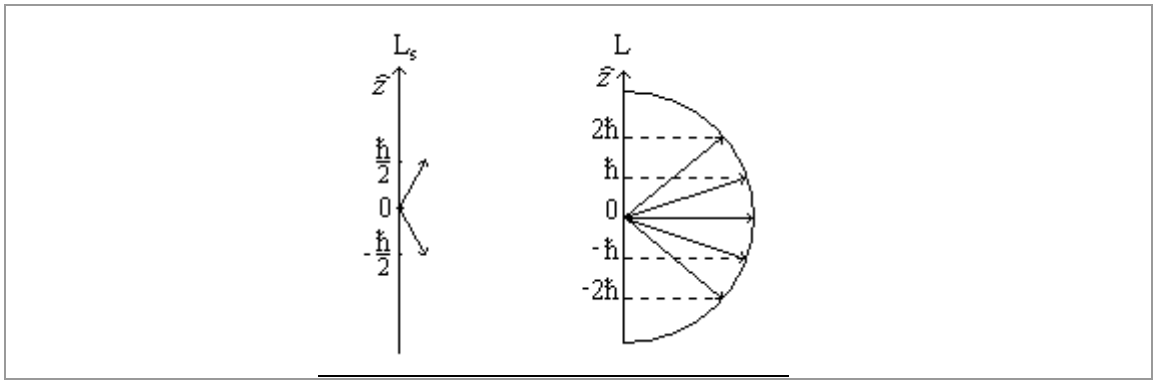
ZAKAZ PAULIEGO: w jednym stanie kwantowym, określonym liczbami (n,l,m,m_s) może przebywać tylko jeden elektron

Stosowanie tej zasady umożliwia przewidywanie obsadzenia kolejnych poziomów energetycznych w atomie przez elektrony.

<u>Dopuszczalne wartośći liczb kwantowych:</u>

Poniżej wypisano, jakie wartości mogą przyjmować cztery liczby kwantowe, opisujące stany elektronu. Po prawej stronie podano, jak liczby te definiują energię (*E*), kręt orbitalny (*L*) i własny (L_s) elektronu i ich rzuty na wybrany kierunek (K i $K_{s(z)}$):

$n=1,2,3,...$	$E_n = \frac{E_1}{n^2}$
$l=0,1,2,...,n-1$	$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$
$m=0, \pm1, \pm2,..., \pm l$	$K_z = m\hbar$
$s=\frac{1}{2}$	$L_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}$
$m_s=\pm\frac{1}{2}$	$K_{s(z)} = m_s\hbar$



Rys 28. Rzuty na wybrany kierunek, jakie mogą przyjmować krę własny i orbitalny.

Rozpiszmy teraz jakie stany (orbitale) są kolejno obsadzane w atomie wodoro-podobnym. Uzyskamy je, biorąc pod uwagę dopuszczalne zakresy zmienności liczb kwantowych. Najpierw bierzemy pod uwagę liczbę *n*, następnie dopuszczalne wartości *l*, potem *m*, na końcu pamiętamy, że liczba m_s ma dwie możliwe wartości (± ½).
I tak:

dla *n*=1

$$n = 1; l = 0; m = 0; m_s = \pm\frac{1}{2}$$ (2 *stany ; dwa elektrony*)

dla *n*=2

$$\left.\begin{array}{r} n = 2; l = 0; m = 0; m_s = \pm\frac{1}{2} \\ l = 1; m = -1; m_s = \pm\frac{1}{2} \\ m = 01; m_s = \pm\frac{1}{2} \\ m = +1; m_s = \pm\frac{1}{2} \end{array}\right\} \begin{array}{l} 2el. \\ 6el. \end{array} \Big\} 8el.$$

dla *n*=3

$$\left.\begin{array}{r} n=3; l=0 \left.\right\} 2el. \\ l=1 \left.\right\} 6el. \\ \left.\begin{array}{r} l=2; m=0 \\ m=1 \\ m=-1 \end{array}\right\} 6el. \\ \left.\begin{array}{r} m=2; m_s=\pm\frac{1}{2} \\ m=-2; m_s=\pm\frac{1}{2} \end{array}\right\} 10el. \end{array}\right\} 18el.$$

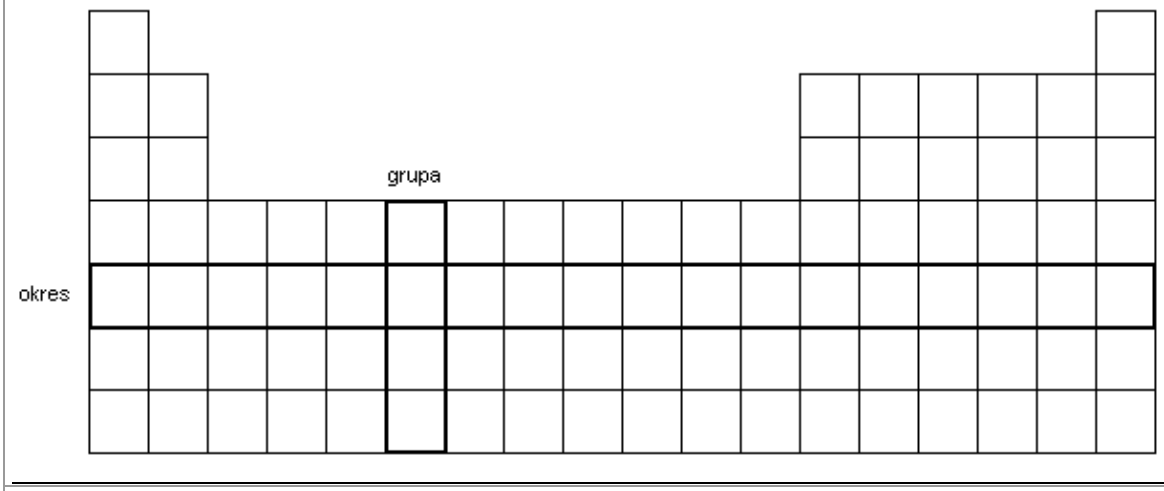
Wszystkie elektrony, które mają ta samą wartość *n* tworzą *powłokę*. Ogólnie na *n-tej* powłoce może znajdować się maksymalnie znajduje się $2n^2$ elektronów.

Na danej powłoce, elektrony, które maja określoną wartość *l* tworzą *podpowłokę*. Zgodnie z ustaloną konwencja, przyjmuje się następując symbole podpowłok:

l=0 (stan s)
l=1 (stan p)
l=2 (stan d)
l=3 (stan f)
l=4 (stan g)
... dalej alfabetycznie

<u>Układ okresowy</u>

Opisany powyżej mechanizm obsadzania powłok i podpowłok atomów wyjaśnia budowę układu okresowego (tablicy Mendelejewa) .



Rys. 29. Schemat układu okresowego

W każdej grupie zapełnienie ostatniej podpowłoki jest bardzo podobne, co daje taką samą lub bardzo podobna wartościowość pierwiastków.

Charakterystyczne własności mają pierwiastki z grupy Ia i VIIa.
W grupie Ia (H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) występują wodór i jedno-wartościowe metale (z wartościowością dodatnią); w pierwiastkach tej grupy rozpoczęte jest obsadzanie nowej podpowłoki *s*; np. Li $1s^2 2s^1$. Pierwiastki te w reakcjach chemicznych łatwo oddają ten jeden, najbardziej zewnętrzny, elektron i dlatego posiadają wartościowość dodatnią
W grupie VIIa (F, Cl, Br, J, At) – jest niedomknięta ostatnia podpowłoka; np. Cl: $(Ne)3s^2 3p^5$. Pierwiastki te łatwo przyłączają jeden elektron i dlatego wykazują wartościowość ujemną. Pierwiastki te bardzo chętnie w reakcję z pierwiastkami grupy Ia (np.: Na + Cl $\rightarrow$ Na Cl).

W każdym okresie występuje przejście od aktywnego metalu poprzez mniej aktywny metal i słabo aktywny niemetal do bardzo aktywnego niemetalu, a w końcu do gazu szlachetnego.

Między grupami IIa i IIIa występują pierwiastki przejściowe (metale). Własności każdego z nich są zbliżone do sąsiadów w danym okresie. Spowodowane to jest tym, że w kolejnych pierwiastkach rozbudowywana jest przedostatnia podpowłoka, przy niezmienionej ostatniej (np. w okresie 6 rozbudowana przedostatnia podpowłoka 5d, a ostatnia nie zmieniona: $6s^2$). A własności chemiczne wyznaczane są głównie strukturą ostatniej podpowłoki.

Układ okresowy posiada, jak gdyby, „trzeci wymiar". Tworzą go aktynowce i lantanowce. W lantanowcach rozbudowana jest trzecia od końca podpowłoka (4f); dwie ostatnie: $5d^0$ i $6s^2$ są taki same. Zatem pierwiastki te mają praktycznie te same własności. Podobnie jest z aktynowcami. Lantanowce i Aktynowce nazywane są metalami ziem rzadkich.

Na koniec zauważmy, że własności ferromagnetyczne Fe, Co i Ni wynikają z niekompletnego obsadzenia orbity 3d. Elektrony tej orbity nie łączą się parami o przeciwnie ustawionych własnych momentach pędu (spinach), przez co posiadają duży moment magnetyczny (pięć elektronów ma równoległe momenty magnetyczne).

Uwagi o sprzężeniach momentów pędów

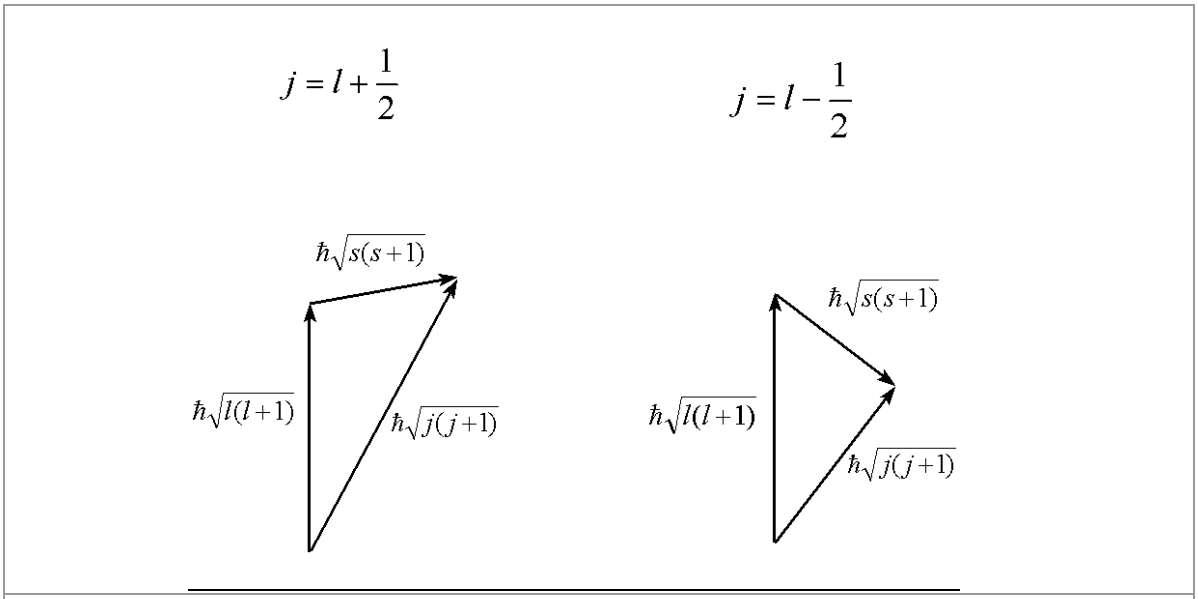
Powstaje pytanie, w jaki sposób sumują się orbitalne i własne momenty pędu. Jest to zagadnienie w ogólności złożone, ale w wielu przypadkach można uzyskać poprawny wynik używając tzw. modelu wektorowego.
Dla *pojedynczego elektronu* wektory całkowitego (**j**), orbitalnego i własnego momentu pędu (**s**) sumują się w sposób wektorowy:

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{l} + \boldsymbol{s}$$

lecz jednocześnie odpowiednie liczby kwantowe (j, l, s) musza spełniać związek:

$$j = l \pm s$$

Prowadzi to do dwóch możliwych wyników dodania wektorów **l** i **s** – Rys. 30.



Rys. 30. Dwa możliwe wyniki dodania orbitalnego i własnego momentu pędu elektronu

W przypadku wypadkowego momentu pędu całego atomu sytuacja jest bardziej skomplikowana. Przy dodawaniu momentów pędu, zgodnie ze schematem pokazanym powyżej, końcowy wynik zależy od kolejności wykonywania sumowań. W związku z tym można wyróżnić dwa typy sprzężenia:

1) Sprzężenie Russella-Sanndersa: L – S. Zachodzi ono dla pierwiastków lekkich. Najpierw sumujemy orbitalne momenty pędu wszystkich elektronów w atomie, następnie wszystkie momenty własne i w końcu dodajemy te otrzymane wektory:

$$\sum_i \boldsymbol{l}_i \Rightarrow \boldsymbol{L} \quad ; \quad \sum_i \boldsymbol{s}_i \Rightarrow \boldsymbol{S} \; ; \quad \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S} \Rightarrow \boldsymbol{J}$$

2) Sprzężenie j-j, które zachodzi dla pierwiastków ciężkich. Momenty pędu dodajemy w następującej kolejności:

$\mathbf{l} + \mathbf{s} \Rightarrow \mathbf{j}$ i następnie $\sum_i \boldsymbol{j}_i \Rightarrow \boldsymbol{J}$

Wiele pierwiastków wykazuje sprzężenie pośrednie pomiędzy **L** – **S** oraz **j** – **j**.