

Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią

Część III. Fizyczna natura „mikrooscylatorów“

Doc. dr Jerzy GINTER

W dwóch poprzednich częściach naszego cyklu omówiliśmy pewne elementy oddziaływania fali elektromagnetycznej z materią. W szczególności stwierdziliśmy, że dobrze można opisać to oddziaływanie przyjmując założenie, że w omawianych substancjach istnieją jakieś „mikrooscylatory”, które fala elektromagnetyczna może pobudzać do drgań. W szczególności wspominaliśmy o tym, że tymi „mikrooscylatorami” muszą być pojedyncze — tomy lub cząsteczki. Nie możemy tej sprawy omówić w pełnej ogólności, ograniczymy się tylko do kilku przykładów.

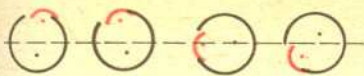
1. Cząsteczki z wiązaniem jonowym lub spolaryzowanym

Jak dobrze wiadomo, w cząsteczkach wielu związków chemicznych ładunki dodatnie i ujemne są przesunięte względem siebie. Na przykład w cząsteczce HCl (rys. 1) elektron walencyjny wodoru pewien czas przebywa w pobliżu jądra chloru. Atom chloru w cząsteczce ma więc nadmiarowy ładunek ujemny. Dodatni ładunek protonu nie jest całkowicie skompensowany przez ujemny ładunek elektronu, atom wodoru ma więc pewien ładunek dodatni. W przypadku HCl „efektywne ładunki” atomów są mniejsze od ładunku elementarnego — mówimy, że HCl ma wiązanie spolaryzowane. W związkach, w których elektron walencyjny kationu przekazany jest praktycznie całkowicie anionowi mówi się o wiązaniu jonowym. Warto przypomnieć, że cząsteczki o wiązaniu jonowym lub spolaryzowanym mają różny od zera moment dipolowy. W jaki sposób cząsteczki takie mogą oddziaływać z promieniowaniem? Istnieją tu dwie możliwości — związane odpowiednio z ruchem oscylacyjnym (drgającym) i rotacyjnym (obrotowym) cząsteczek.

a. Oscylacje cząsteczek

Typowa cząsteczka dwuatomowa ma — przynajmniej w pewnym stopniu — własności zbliżone do dwóch kul połączonych sprężyną (rys. 2). Energia potencjalna wzajemnego oddziaływania atomów jest najmniejsza dla pewnej określonej odległości między jądrami. Dla HCl wynosi ona 128 pm (1,28 Å). Zarówno zbliżenie, jak i oddalenie jąder powoduje wzrost tej energii potencjalnej. Jeżeli w jakimś procesie — na przykład przy zbliżeniu dwóch cząsteczek — odległość pomiędzy jądrami zostanie odchyłona od odległości odpowiadającej energii minimalnej, jądra zaczną wykonywać drgania. Kolejne fazy drgań tego typu przedstawia rysunek 3 (w rzeczywistości amplituda oscylacji jest znacznie mniejsza od średniej odległości między jądrami). Częstość drgań jest charakterystyczna dla cząsteczki, a zależy od mas jąder i od „siły wiązań”. Typowe częstości oscylacji cząsteczek odpowiadają zakresowi podczerwonych fal elektromagnetycznych. Dla HCl wynosi ona około $\omega = 2 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$. A więc cząsteczka HCl jest „mikrooscylatorem”, który może absorbować lub emitować promieniowanie podczerwone. Warto zwrócić uwagę, że siły od zewnętrznego pola elektrycznego, działające na poszczególne atomy cząsteczki mają przeciwne zwroty (rys. 4). „Starają” się więc albo rozciągnąć, albo ścisnąć molekułę.

Podaliśmy tutaj oczywiście tylko prosty model klasyczny. Pełny opis omówionych powyżej zagadnień wymaga stosowania metod mechaniki kwantowej. Warto także zwrócić uwagę, że bardziej złożone cząsteczki (np. H₂O czy NH₃) mogą wykonywać znacznie bardziej skomplikowane ruchy oscylacyjne. W szczególności ta sama cząsteczka może wykonywać drgania z różnymi częstościami własnymi. Rysunek 5 przedstawia takie drgania dla cząsteczki wody.



Rys. 6

b. Rotacje cząsteczek

Cząsteczka HCl (a także każda inna) może oprócz ruchu drgającego wykonywać ruch obrotowy wokół środka masy (rys. 6). Na pozór ruch taki nie ma nic wspólnego z oscylacjami. Przypomnijmy jednak, że ruch wahadła po okręgu może być traktowany jako złożenie dwóch ruchów harmoniczych, odbywających się w kierunkach prostopadłych. Podobnie ruch jonów wirującej cząsteczki może być potraktowany jako złożenie ruchów harmoniczych. A więc i teraz odnajdujemy pewne „mikrooscylatory”, które mogą oddziaływać z promieniowaniem elektromagnetycznym.

W modelu klasycznym częstość ruchu obrotowego cząsteczki może się zmieniać w sposób ciągły w dość szerokim zakresie. Nieruchomej cząsteczce odpowiada oczywiście częstość zerowa. Częstość maksymalna obrotu określona jest warunkiem, w którym siła odśrodkowa (w wirującym układzie odniesienia związanym z cząsteczką) jest wystarczająca do jej rozerwania na atomy, czyli do dysocjacji cząsteczki.

W rzeczywistości jednak obserwowane częstości nie są zupełnie dowolne — występuje zjawisko „kwantyzacji”, którego nie da się opisać w języku fizyki klasycznej. Absorbpcję związaną ze zmianą stanu ruchu obrotowego cząsteczek obserwuje się zwykle w bardzo dalekiej podczerwieni lub w obszarze mikrofal.

Cząsteczka może wykonywać jeszcze znacznie bardziej skomplikowane ruchy, które można traktować jako równoczesne złożenie drgań i obrotu cząsteczki. Poza tym cząsteczka jako całość może wykonywać ruch postępowy — nie ma to jednak istotnego wpływu na jej oddziaływanie z promieniowaniem.

Podobny charakter mają ruchy jąder w kryształach jonowych, np. w omawianym poprzednio fluoru litu.

2. Atom jako „mikrooscylator”

Problem budowy atomu był jednym z podstawowych zagadnień pierwszych dziesiątków lat bieżącego stulecia. Ogólnie znany jest tzw. „model planetarny”, wprowadzony przez Bohra. W modelu tym elektron miałby krążyć wokół jądra po torze kołowym lub eliptycznym, podobnie jak planety i komety układu słonecznego krążą wokół Słońca. Model ten tak narzucił się naszej wyobraźni, że do dziś jest jeszcze używany. Tymczasem już Bohr zdawał sobie sprawę z tego, że jest to model fałszywy. Naładowany elektron krążący (np. po kole) wokół jądra musiałby wysyłać promieniowanie elektromagnetyczne. Byłby bowiem naładowanym „mikrooscylatorem”, zbliżonym do wirującego po kole wahadła czy obracającej się cząsteczki HCl. Wysyłając promieniowanie — traciłby energię. Musiałby zatem spadać na jądro. Można obliczyć, że stałoby się to w czasie rzędu 10^{-8} s! Tymczasem atomy istnieją przez miliardy lat. Mamy więc do czynienia z zupełnie podstawową sprzecznością, która nie da się rozwikłać w ramach fizyki klasycznej.

W opisie kwantowym w ogóle pojęcia toru elektronu w atomie wprowadzić się nie da. Mówimy tylko o gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w przestrzeni. Jest ona różna dla różnych stanów kwantowych — czyli dla różnych orbitali. Rozkład gęstości prawdopodobieństwa często traktuje się jako pewną otaczającą jądro atomu „chmurę elektronową”. Stany, w których chmura ta jest nieruchoma, nazywamy stanami stacjonarnymi. Rysunek 7 przedstawia rozkład gęstości prawdopodobieństwa w atomie wodoru w kilku takich stanach.

Są jednak stany, w których „chmurze elektronowej” (gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu) należy przypisać periodyczny ruch drgający. Częstości drgań takiej chmury może być bardzo wiele (w rzeczywistości — nieskończenie wiele), podobnie jak na przykład bardzo wiele jest możliwych częstości drgań napiętej struny czy drgań słupa powietrza w instrumencie dętym. Typowe drgania chmury elektronowej atomu wodoru przedstawia rysunek 8. Atom możemy więc traktować jako „mikrooscylator”, ale nie o jednej lecz o wielu częstościach własnych. Może on więc absorbować i emitować promieniowanie o wielu różnych częstościach. Stąd takie bogactwo atomowych linii widmowych. Warto wiedzieć, że różne atomy mogą absorbować i emitować promieniowanie w zakresie od fal radiowych do promieni X!



Rys. 7



Rys. 8

3. Podsumowanie

W tej części naszego cyklu starałem się pokazać na najprostszych przykładach, jaki jest fizyczny sens wprowadzonych poprzednio „mikrooscylatorów” w substancjach materialnych. Możliwych przykładów jest oczywiście znacznie więcej. Poza tym traktowaliśmy omawiane obiekty tak, jak gdyby były one od siebie niezależne, co jest dobrym przybliżeniem tylko dla rozrzedzonych gazów. W ciałach skondensowanych — ciałach stałych, cieczach i gazach pod wysokimi ciśnieniami — atomy czy cząsteczki silnie oddziałują ze sobą, co naturalnie bardzo komplikuje ruch układu.