

VRNITEV BOHROVEGA MODELA

JANEZ STRNAD

Fakulteta za matematiko in fiziko

Univerza v Ljubljani

PACS: 31.15.xg

Pred sto leti je model Nielsa Bohra opisal vodikov atom z enim elektronom. Atomov z več elektroni in molekul ni opisal tako uspešno. Novejša raziskovanja pa so pokazala, da je mogoče z modelom opisati tudi nekatere lastnosti večelektronskih atomov in molekul. Članek pojasni dimenzijsko lestvičenje, ki je vrnilo zaupanje v stari model, in navede nekaj rezultatov za energijo vodikove molekule. Novi prijem spodbuja preproste nazorne predstave o gibanju elektronov v atomih in molekulah.

THE RETURN OF THE BOHR MODEL

A hundred years ago Niels Bohr's model described the hydrogen atom with one electron. It did not as well describe atoms with many electrons and molecules. Current research has, however, shown that some characteristics of many-electron atoms and molecules can be described with it. In the article dynamical scaling is explained that returned confidence to the old model and some results are quoted for the energy of the hydrogen molecule. The new approach stimulates simple ideas about the motion of electrons in atoms and molecules.

Niels Bohr je leta 1913 v tridelnem članku o zgradbi atomov in molekul privzel, da v vodikovem atomu elektron kroži okoli jedra. Po zgledu Maxa Plancka pri svetlobi je dodal zahtevo, da se frekvenca kroženja spreminja v skokih. Pojasnil je stanja vodikovega atoma in s prehodi med njimi vodikov spekter [2]. Bohrov opis atomov z več elektroni in molekul pa je bil precej manj uspešen.

V zadnjem času se je pokazalo, da malo prilagojeni Bohrov model nima te pomanjkljivosti. Novi pogled je mogoče utemeljiti z *dinamičnim lestvičenjem*.¹ Vzamejo, da se število dimenzij N spreminja in naredijo prehod $N \rightarrow \infty$. Rezultat lahko izboljšajo tako, da računajo z vrsto po potencah $1/N$ in upoštevajo še nekaj členov.² Na kratko opišimo pot do vezavne energije vodikove molekule in novi polklasični pogled.

¹Za angleški »scaling« nimamo ustaljenega domačega izraza. Besede lestvičenje ni v *Slovarju slovenskega knjižnega jezika*, vsebuje pa jo spletna različica angleško-slovenskega slovarja. Pravzaprav bi bilo bolje reči »lestvičenje števila dimenzij«. Ob »lestvičenju dimenzij« (velikosti) lahko pomislimo na davno Galilejevo spoznanje, da bi se velikan sesedel pod lastno težo, če bi bil zgrajen v enakem razmerju kot običajni človek in iz enakih snovi.

²Dosleden račun v tem okviru pripelje do vezavne energije elektrona v vodikovem atomu $|W_1|(4/N^2)(1 + 2/N + 3/N^2 + \dots)$. Trije členi z $N = 3$ dajo $\frac{8}{9}|W_1|$. Prava vrednost pa je v tem primeru $|W_1|4/(N-1)^2$ [7].

Dimenzijsko lestvičenje

Polno energijo vodikovega atoma sestavljata kinetična energija elektrona z maso m in nabojem $-e_0$ in potencialna energija elektrona in jedra, za katerega vzamemo, da miruje v izhodišču:

$$W = \frac{1}{2m}p^2 - \frac{q^2}{r}. \quad (1)$$

Pri tem je p gibalna količina elektrona, r razdalja od izhodišča in $q^2 = e_0^2/(4\pi\epsilon_0)$. Ali bi bilo mogoče q^2 obravnavati kot spremenljiv parameter? Potem bi potencialno energijo lahko imeli za majhno motnjo kinetične energije prostega elektrona in bi njo in druge količine razvili v vrsto po potencah majhne motnje. To ni mogoče, ker ima q^2 nespremenljivo vrednost [7].

Pri obravnavanju kritičnih pojavov, povezanih s kritičnimi točkami pri faznih spremembah, sta Kenneth Wilson in Michael Fisher tak spremenljivi parameter vpeljala na silo [7]. Vodikov atom je mogoče strogo rešiti in te rezultate primerjati z rezultati lestvičenja. Drugačno vlogo ima lestvičenje v teoriji kritičnih pojavov in v kvantni kromodinamiki, ko rezultatov ni mogoče dobiti po drugi poti.

Kvadrat gibalne količine v (1) nadomestimo z delom operatorja kvadrata gibalne količine, ki ne vsebuje odvisnosti od kotov: $\hat{p}_r^2 = -\hbar^2(d^2/dr^2 + (2/r)d/dr)$ [3]. Zanimamo se torej le za krogelno simetrične valovne funkcije $\psi(r)$ v osnovnem stanju. Prikličemo si v spomin:

število dimenzij	operator $\hat{p}_r^2$
3	$-(\hbar^2/2m)(d^2/dr^2 + (2/r)d/dr)$
2	$-(\hbar^2/2m)(d^2/dr^2 + (1/r)d/dr)$
1	$-(\hbar^2/2m)d^2/dr^2$

Sklepamo, da ima operator v N dimenzijah obliko $\hat{p}_r^2 = -(\hbar^2/2m) \cdot (d^2/dr^2 + ((N-1)/r)d/dr)$. V N dimenzijah se tedaj radialna Schrödingerjeva enačba glasi:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{N-1}{r} \frac{d\psi}{dr} \right) - \frac{q^2}{r} \psi = W\psi. \quad (2)$$

Z novo valovno funkcijo $\psi = r^{-(N-1)/2}\phi$ enačba po deljenju z $r^{(N-1)/2}$ preide v:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\phi}{dr^2} - \frac{(N-3)(N-1)}{4r^2} \phi \right) - \frac{q^2}{r} \phi = W\phi. \quad (3)$$

Vstavimo še $r = \frac{1}{4}(N-1)^2 R$ in $W = 4E/(N-1)^2$:

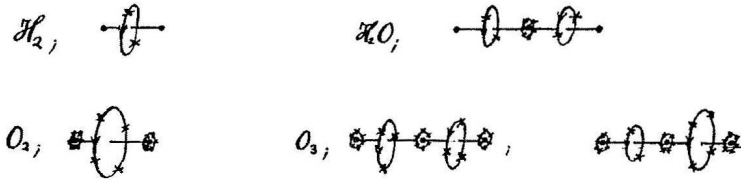
$$-\frac{\hbar^2}{2(m\frac{1}{4}(N-1)^2)} \frac{d^2\phi}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{2mR^2} \frac{N-3}{N-1} \phi - \frac{q^2}{R} \phi = E\phi. \quad (4)$$

Vrnitev Bohrovega modela

Po prehodu $N \rightarrow \infty$ si zaradi velike mase $\frac{1}{4}(N-1)^2 m$ lahko mislimo, da delec miruje in njegova energija ustreza minimumu:

$$V = \frac{\hbar^2}{2mR^2} - \frac{q^2}{R}. \quad (5)$$

Iz $dV/dR = -\hbar^2/(mR^3) + q^2/R^2 = 0$ sledi $R_0 = \hbar^2/(mq^2)$ in $V_0 = -mq^4/(2\hbar^2)$. Za primer $N = 3$ je $\frac{1}{4}(N-1)^2 = 1$ in se r ne razlikuje od R ter ψ od ϕ in W od E . Zato V_0 postavimo enako lastni energiji vodikovega atoma v osnovnem stanju $W_1 = -\frac{1}{2}mq^4/\hbar^2$ in R_0 Bohrovemu polmeru $r_B = \hbar^2/(mq^2)$. Zaupanje v nekdanji Bohrov model se povrne, ko v enačbi (1) v okviru tega modela za osnovno stanje upoštevamo vrtilno količino elektrona $pr = \hbar$. Tako dobimo $W = \hbar^2/(2mr^2) - q^2/r$, to se ujema z minimumom energije (5).



Slika 1. Model preprostih molekul iz Bohrovega *Manchestrskega memoranduma*. Bohr je Rutherfordu pisal: »Model, predlagan za H_2 , se zdi edina mogoča ravnovesna razporeditev dveh jeder in dveh elektronov (če ne upoštevamo dveh ločenih atomov), pri kateri jedri mirujeta.«

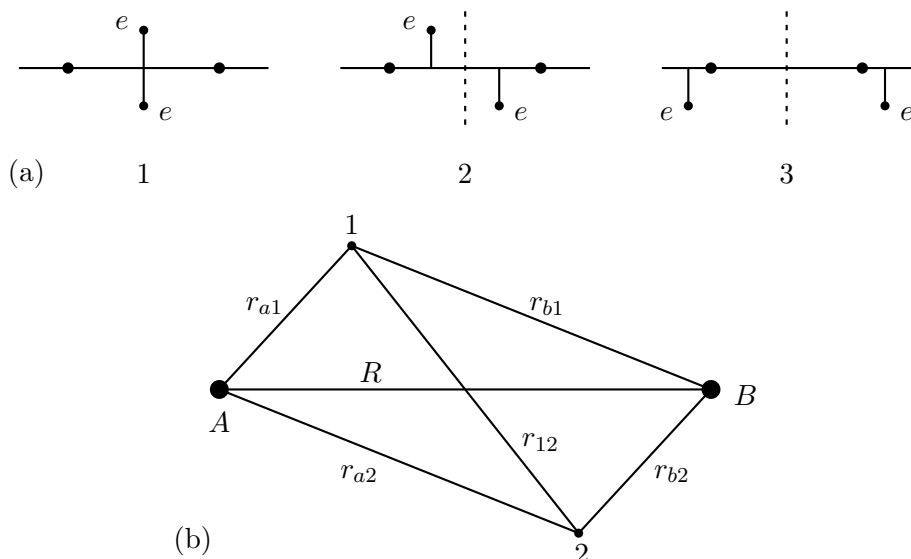
Enačba (1) ima preprosto brezenotsko obliko, če energijo merimo v atomskih enotah energije $mq^4/\hbar^2 = 2|W_1|$ in razdaljo v atomskih enotah razdalje, v Bohrovih polmerih $\hbar^2/(mq^2)$:

$$W = \frac{1}{2r^2} - \frac{1}{r}. \quad (6)$$

Molekula vodika

Že leta 1912 je Bohr v pismu, znanem kot *Manchesterski memorandum*, Ernestu Rutherfordu na njegovo vprašanje orisal svoj pogled na zgradbo preprostih molekul. Bohr si je predstavljal, da v molekuli vodika jedri mirujeta v dani razdalji, elektrona pa se gibljeta po krogu v simetrijski ravnini tako, da sta vedno na nasprotnih straneh osi (slika 1). Arnold Sommerfeld je spočetka sprejel ta opis, leta 1923 pa je zapisal, da »še ne poznamo pravega modela molekule H_2 . Najbrž ne bo tako simetričen kot na sliki.«

Upoštevajmo manj simetrične razporeditve elektronov, kakor je namignil Sommerfeld. Vzamemo, da elektrona ne krožita v simetrijski ravnini



Slika 2. Shematične risbe Bohrovega simetričnega predloga za zgradbo vodikove molekule 1 in dveh sodobnih predlogov 2 in 3 [1] (a). Podrobnejša slika zgradbe (2) (v enačbi za r_{12} je znak +) in pregled nad razdaljami med jedroma in elektronoma v tem primeru (b) [1].

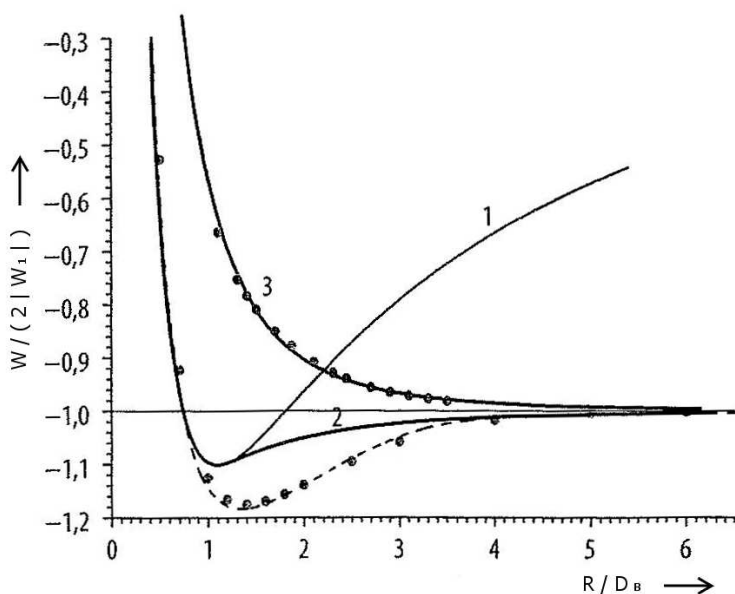
(1 na sliki 2a), ampak v dveh vzporednih ravninah, simetričnih glede na težišče molekule, med jedroma (2) ali zunaj jeder (3) [4-7]. Privzamemo, da elektrona krožita v enaki smeri z enako velikima hitrostma, tako da sta v ravnini osi z ali na isti strani te osi ali na nasprotnih straneh. Za ta primer enačbo (5) razširimo v:

$$W = \frac{1}{2\rho_1^2} + \frac{1}{2\rho_2^2} + V \quad z \quad V = -\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}. \quad (7)$$

Do te enačbe pripelje tudi dinamično lestvičenje za primer dveh jeder in dveh elektronov [1]. Pri tem sta z_i ($i = 1, i = 2$) razdalji ravnin kroženja prvega in drugega elektrona od težišča po osi z , na kateri ležita jedri v razdalji R . Razdalji prvega in drugega elektrona od osi z sta ρ_i . Elektrona sta oddaljena za r_{12} drug od drugega, r_{ai} pa je razdalja prvega ali drugega elektrona od jedra A ter r_{bi} razdalja prvega ali drugega elektrona od jedra B. Razdalje se ne spreminjajo s časom:

$$r_{a1} = \sqrt{\rho_1^2 + (\tfrac{1}{2}R - z_1)^2}, \quad r_{b2} = \sqrt{\rho_2^2 + (\tfrac{1}{2}R - z_2)^2},$$

$$r_{a2} = \sqrt{\rho_2^2 + (\tfrac{1}{2}R + z_2)^2}, \quad r_{b1} = \sqrt{\rho_1^2 + (\tfrac{1}{2}R + z_1)^2},$$



Slika 3. Energija molekule vodika za razporeditve elektronov 1, 2 in 3 v odvisnosti od razdalje med jedroma R . Sklenjene krivulje s točkami kažejo rezultate numeričnih računov na podlagi izmerjenih vrednosti. Novi model 2 za ravnovesni razmik jeder v osnovnem stanju napove $1,1r_B$, kar se ne razlikuje znatno od izmerjenega podatka $1,4r_B$. Kvantnomehانیčna napoved Walterja Heitlerja in Fritza Londona iz leta 1927, ki je »začela kvantno kemijo«, je bila $1,51r_B$. Napoved za energijo molekule je nekoliko slabša, $0,1$ atomskih enot, kar ustreza $2,72$ eV (upoštevati je treba lastni energiji dveh atomov vodika, to je $2W_1$). Izmerjena vrednost je $4,75$ eV, medtem ko sta Heitler in London navedla $3,14$ eV [1].

$$r_{12} = \sqrt{(z_1 + z_2)^2 + (\rho_1 + \rho_2)^2}.$$

Z enačbama $\partial W / \partial \rho_i = 0$, $\partial W / \partial z_i = 0$ ob dani razdalji med jedroma R zahtevamo, da ima energija ekstrem. Za štiri take rešitve je $z_1 = z_2$ in $\rho_1 = \pm \rho_2$. Znak $+$ ustreza elektronoma na nasprotnih straneh osi z , znak $-$ pa elektronoma na isti strani osi (slika 2b). Tako so dobili odvisnost energije W od razdalje jeder R (slika 3). Prave vrednosti, ki jih da kvantnomehانیčni račun na podlagi izmerjenih podatkov, kažejo točke na sklenjenih krivuljah. Krivulja 1 ustreza Bohrovemu simetričnemu prvotnemu predlogu in da zgrešeno odvisnost energije. Krivulja 2, ki ustreza nesimetričnemu osnovnemu stanju molekul, se ujema z izmerjenimi podatki pri majhnih in velikih razdaljah med jedroma. Krivulja 3, ki ustreza prvemu vzbujenemu stanju molekule, se ujema z izmerjenimi podatki na vsem območju.

Presenetljivo ujemanje je vzbudilo novo zanimanje za Bohrov model. V

številnih revijah so se pojavili vzpodbudni zapisi. Nature Physics je o »ponovno rojenem Bohru« leta 2005 zapisala: »Čeprav je mogoče z modelom [sodobnim kvantnomehničnim] zelo natančno opisati elektronsko zgradbo molekul, tak numerični način daje malo vpogleda v delovanje elektronov na elektrone. Anatolij Svidzinsky in sodelavca so se odpravili na zanimiv izlet po poti spominov in odkrili prijem, ki spodbuja razumevanje kemijske vezi v molekulah in hkrati postavi »staro kvantno teorijo«, ki jo je razvil Niels Bohr leta 1913, v svežo perspektivo.« Oživljeni Bohrov model je postal »vez med predkvantnim in pokvantnim opisom kemijske vezi« [1]. »Ne glede na uspeh sodobne računalniške kemije obstaja potreba, da bi zgradbo elektronov razumeli na razmeroma preprost in intuitiven način.«

Na nakazani način se je mogoče lotiti helijevega atoma z dvema elektronoma, molekule HeH s tremi elektroni, molekule He₂ s štirimi elektroni in drugih molekul z več elektroni. Rezultati bolj zapletenih računov se v vseh primerih presenetljivo dobro ujemajo z merjenji. Za ogljikov atom na primer dobijo v osnovnem stanju energijo, ki se samo za 0,08 % razlikuje od izmerjene [1]. Z dinamičnim lestvičenjem je mogoče zajeti tudi vzbujena stanja, če funkcijo (6) v bližini R_0 opišemo v kvadratnem približku [1].

LITERATURA

- [1] D. R. Herschbach, M. O. Scully in A. Svidzinsky, *Bohrs comeback*, Physik Journal **12** (2013), 37–41.³
- [2] J. Strnad, *Atomski model Nielsa Bohra*, Obzornik mat. fiz. **33** (1986), 109–117; *Bohrova dediščina*, Presek **40** (2012/2013), 9–12 (4).
- [3] J. Strnad, *Fizika*, 3. del, DMFA – založništvo, Ljubljana 2009, str. 187.
- [4] A. Svidzinsky, M. O. Scully in D. R. Herschbach, *Bohr's 1913 model revisited*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **102** (2005), 11985–11988; *Bohr's molecular model a century later*, Phys. Today **67** (2014), 33–39 (1).
- [5] A. Svidzinsky, S. A. Chin in M. O. Scully, *Model of molecular bonding based on the Bohr-Sommerfeld picture of atoms*, Phys. Lett. A. **355** (2006), 373–377.
- [6] A. Svidzinsky, M. O. Scully in D. R. Herschbach, *Simple and surprisingly accurate approach to the chemical bond obtained from dimensional scaling*, Phys. Rev. Lett. **95** (2005), 080401, 1–4.
- [7] E. Witten, *Quarks, atoms, and the 1/N expansion*, Physics Today **33** (1980), 38–43 (7).

³Dudley R. Herschbach je upokojeni profesor za kemijo na harvardski univerzi. Leta 1986 je dobil tretjino Nobelove nagrade za kemijo za delo o molekulski dinamiki preprostih kemijskih reakcij. Marlan O. Scully je profesor za fiziko in kemijo na teksaški univerzi A & M. Ukvarja se s kvantno optiko in je dobil več pomembnih nagrad. Anatolij A. Svidzinsky je v Moskvi v skupini Vitalija Ginzburga raziskoval superprevodnost. Po prehodu na stanfordsko univerzo je drugič doktoriral in se ukvarja s kvantno optiko.