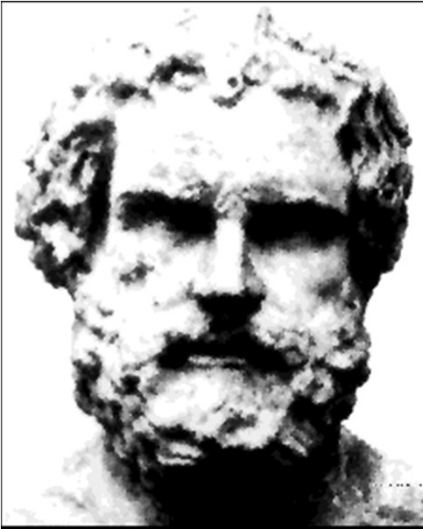




AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

# Wczesne modele atomu

## Wczesne modele atomu



Demokryt (400 p.n.e.)

Grecki filozof Demokryt rozpoczął poszukiwania opisu materii około 2400 lat temu.

Postawił pytanie: Czy materia może być podzielona na mniejsze elementy a jeśli może to czy istnieje jakaś granica tego podziału?

Najmniejsze elementy nazwał "atomami", co oznacza: niepodzielne.

### Model Thomsona



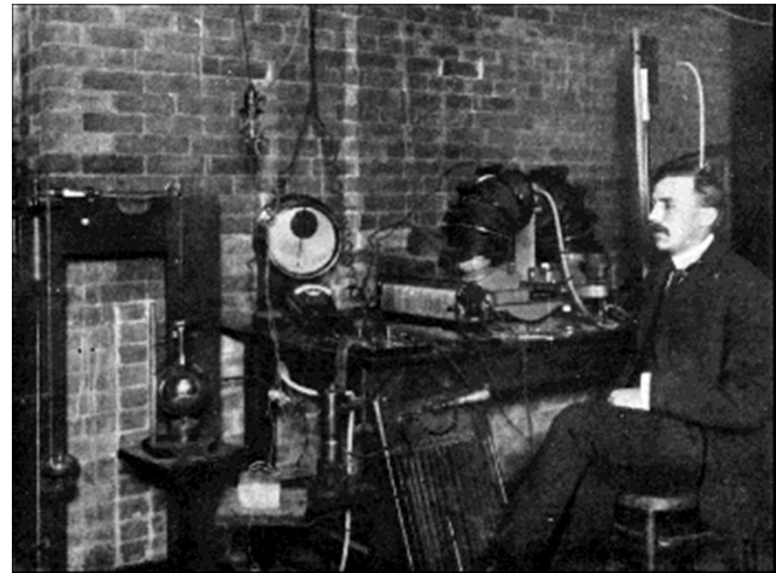
J.J. Thomson(1856-1940)

W 1897, angielski naukowiec J.J.Thomson zasugerował, że atom jest zbudowany z jeszcze mniejszych elementów czyli nie jest niepodzielny. Zaproponował model atomu zwany modelem ciasta śliwkowego (**plum pudding model**).

W tym historycznym modelu atomy są zbudowane z dodatnio naładowanej substancji, w której ujemnie naładowane elektrony są rozmieszczone przypadkowo (chaotycznie) jak rodzynki w cieście.

### Eksperyment Rutherforda z folią złota

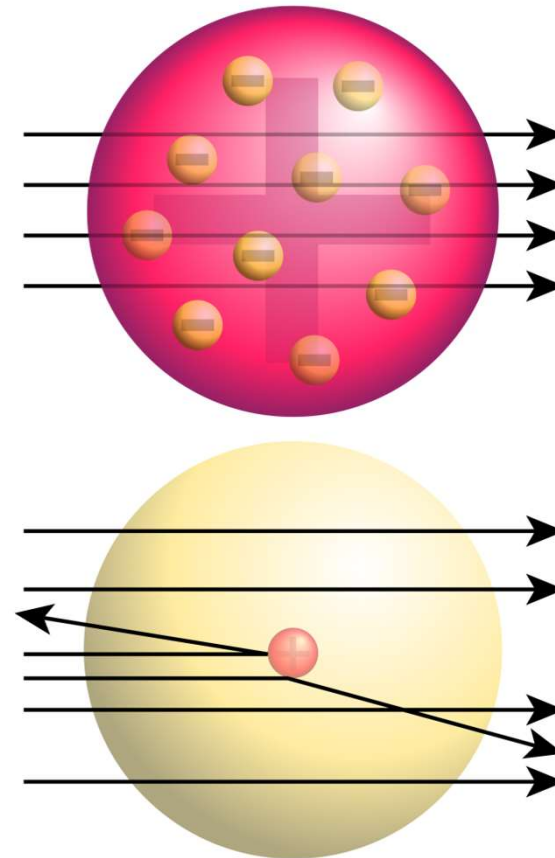
W 1908, angielski fizyk Ernest Rutherford przeprowadził eksperyment bombardując bardzo cienką folię Au cząstkami  $\alpha$ . Doświadczenie uwidocznilo **strukturę atomu.**



Ernest Rutherford (1871-1937)

## Eksperyment Rutherforda z folią złota

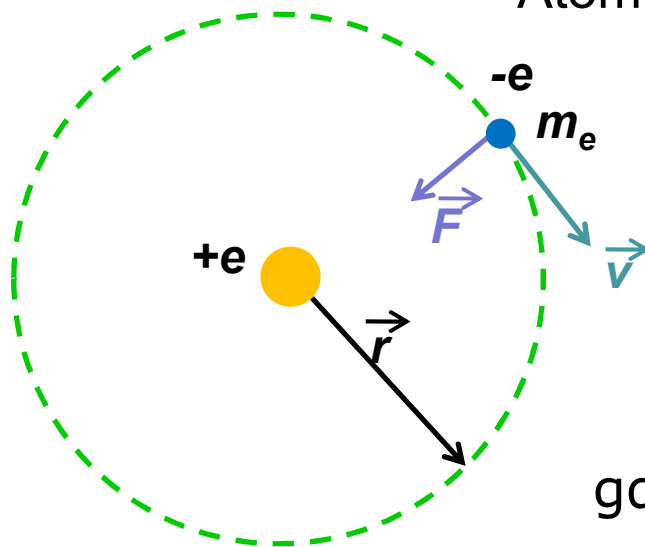
Dodatnio naładowane składniki materii są skoncentrowane w małym obszarze zwanym jądrem atomowym ( $10^{-14}\text{m}$ ) a ujemnie naładowane cząstki są rozrzucone poza nim.



## Planetarny model atomu wodoru

### Model Planetarny

Atom (obojętny elektr.) = jądro (+e) + elektrony (-e)



Elektron porusza się po orbicie kołowej wokół jądra pod wpływem przyciągającej siły Coulomba:

$$F = k \frac{|q_1||q_2|}{r^2}$$

gdzie  $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$

$q_1$  jest ładunkiem  $-e$  elektronu  
 $q_2$  jest ładunkiem  $+e$  jądra

Siła Coulomba działa na elektron nadając mu przyspieszenie dośrodkowe

$$a = \frac{v^2}{r}$$

$v$  - jest prędkością elektronu

### Promień orbity może zostać obliczony klasycznie z prawa Newtona

Drugie prawo Newtona ma postać :

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \left( -\frac{v^2}{r} \right)$$

gdzie  $m$  jest masą elektronu

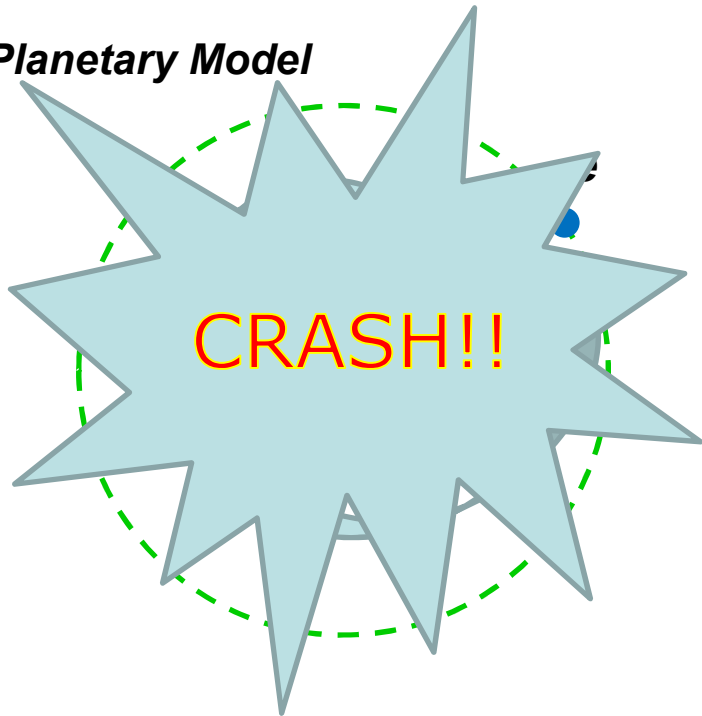


$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m v^2}$$

Promień orbity  $r$  obliczony w ten sposób może przyjąć dowolną wartość, nic nie sugeruje, że promień powinien być skwantowany.

## **Porażka klasycznego modelu planetarnego**

*Planetary Model*



Elektron jest przyciągany przez jądro. W ruchu przyspieszonym, elektron poruszający się wokół jądra traci energię:

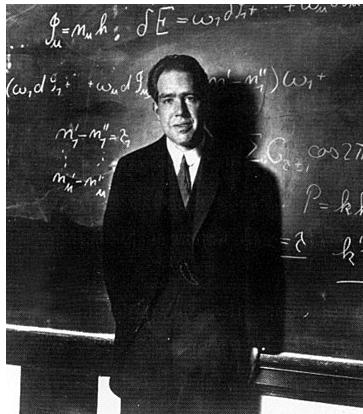
- przyspieszenie dośrodkowe:  
 $a_r = v^2/r$
- Klasyczna teoria elektromagnetyzmu przewiduje, że przyspieszany ładunek w sposób ciągły wypromieniowuje energię i **r maleje...**

**Ostatecznie elektron spada na jądro !!!!!**

Dla atomu o średnicy  $10^{-10}\text{m}$ , czas spadania elektronu na jądro wynosiłby około  $10^{-12}\text{s}$ .



## Model Bohra atomu wodoru



Niels Bohr  
(1885 - 1962)

W 1913 Niels Bohr stworzył model, który pogodził idee klasyczne i kwantowe oraz wytłumaczył dlaczego atom wodoru jest stabilny.

Najważniejszym postulatem modelu Bohra jest założenie, że elektrony mogą pozostawać na **stabilnych kołowych orbitach nie wypromieniowując energii**. Są to orbity **stacjonarne**. Warunkiem jest, aby elektron pozostający na orbicie stacjonarnej miał moment pędu  $L$  ograniczony do wartości dyskretnych, które są całkowitą wielokrotnością stałej Plancka:

$$L = n\hbar \quad n=1,2,3,\dots$$

## Model Bohra atomu wodoru

### Postulaty modelu Bohra:

1. Atomy istnieją tylko w konkretnych dozwolonych stanach. Stan posiada określoną (dyskretną) energię i jakakolwiek zmiana energii układu, w tym emisja i absorpcja promieniowania, musi wiązać się z przejściem pomiędzy stanami.
2. Promieniowanie absorbowane lub emitowane podczas przejścia pomiędzy dwoma dozwolonymi stanami o energiach  $E_1$  i  $E_2$  ma częstotliwość  $f$  daną wzorem:

$$E = E_1 - E_2 = hf$$

$h = 2\pi\hbar$  jest stałą Plancka, która po raz pierwszy pojawiła się w opisie promieniowania ciała doskonale czarnego

## Model Bohra atomu wodoru

### Postulaty modelu Bohra - cd:

3. Stany dozwolone, odpowiadające klasycznym, kołowym orbitom, mają energie określone przez warunek, że moment pędu elektronu na tych orbitach jest skwantowany i stanowi całkowitą wielokrotność stałej Plancka  $\hbar$

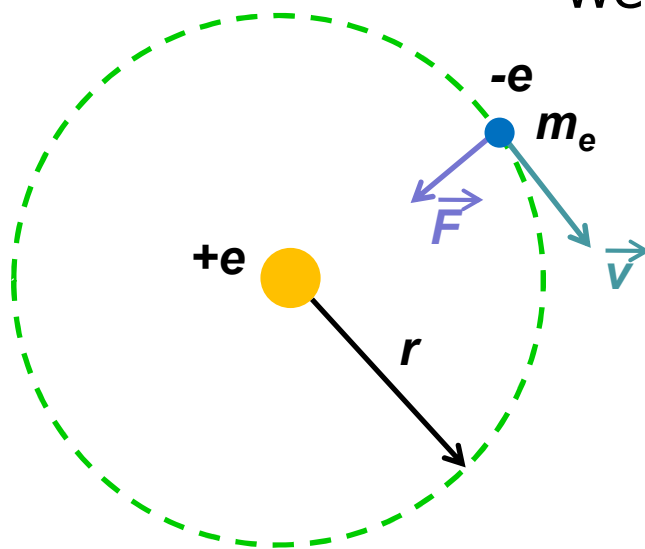
$$L = n\hbar$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Stała  $n$  odgrywa ważną rolę we wszystkich własnościach atomowych (zwłaszcza w energii). Jest to **liczba kwantowa**.

# Model Bohra atomu wodoru

## Promień orbity



Wektor momentu pędu:  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

Wartość momentu pędu:

$$L = |\vec{L}| = |\vec{r} \times \vec{p}| = mvr \sin \varphi$$

gdzie  $\varphi$  jest kątem pomiędzy wektorem pędu i położenia;  $\varphi = 90^\circ$

Z warunku kwantyzacji Bohra:

$$mvr = n\hbar \quad \longrightarrow \quad v = \frac{n\hbar}{mr} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

## Model Bohra atomu wodoru

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \left( -\frac{v^2}{r} \right) \quad \leftarrow \quad v = \frac{n\hbar}{mr}$$

Promień  
orbity jest  
skwantowany

dla  $n=1,2,3,\dots$

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} n^2 = n^2 a_0$$

$a_0$  - promień Bohra

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} = 52.92 \text{ pm}$$

Średnica atomu wodoru:

$$d = 2r = 2a_0 \approx 10^{-10} [\text{m}]$$

## Model Bohra atomu wodoru

$$v = \frac{n\hbar}{mr} \quad \leftarrow \quad r = -\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} n^2 = n^2 a_0$$

Prędkość elektronu na orbicie stacjonarnej jest też skwantowana

$$v = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{n\hbar}$$

Z – liczba atomowa;  
Ze – ładunek jądra

$$n \neq 0$$

Prędkość orbitalna elektronu na najmniejszej orbicie ( $n=1$ ) w atomie wodoru wynosi  $2.2 \cdot 10^6$  m/s co stanowi mniej niż 1% prędkości światła.

Dla dużych wartości Z, prędkość elektronu staje się relatywistyczna i modelu Bohra stosować nie można.

## Energia elektronu na orbicie

Energia elektronu  $E$  jest sumą energii kinetycznej  $K$  i potencjalnej  $U$

$$E = K + U$$

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \left( -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) \quad \leftarrow \quad -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \left( -\frac{v^2}{r} \right)$$

$$E = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad \leftarrow \quad r = -\frac{4\pi\epsilon_0 h^2}{me^2} n^2$$

**Energia elektronu na orbicie jest skwantowana**

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{dla } n=1,2,3,\dots$$

## Model Bohra atomu wodoru

Ujemny znak oznacza, że elektron jest **związany** z protonem.

$$E_n = -\frac{2.18 * 10^{-18} [J]}{n^2} = -\frac{13.60 [eV]}{n^2}$$

n=1: stan podstawowy, tj. najniższa energia elektronu w atomie wodoru;  $E_1 = -13.6 \text{ eV}$

n=2: następny stan (stan wzbudzony);  $E_2 = -3.4 \text{ eV}$

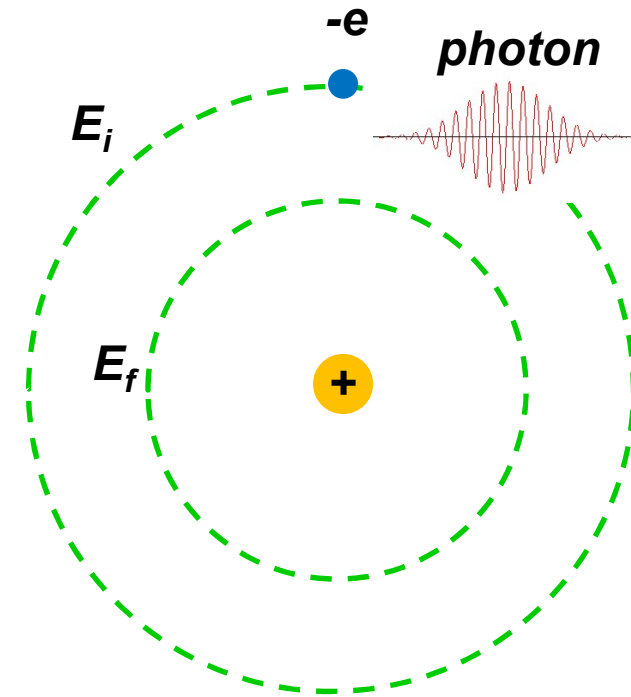
**Energia jonizacji** to energia potrzebna do usunięcia elektronu z atomu. Energia jonizacji dla atomu wodoru wynosi 13.6 eV.



## Widma atomowe

W stabilnych stanach (na dozwolonych orbitach) elektron nie zmienia energii.

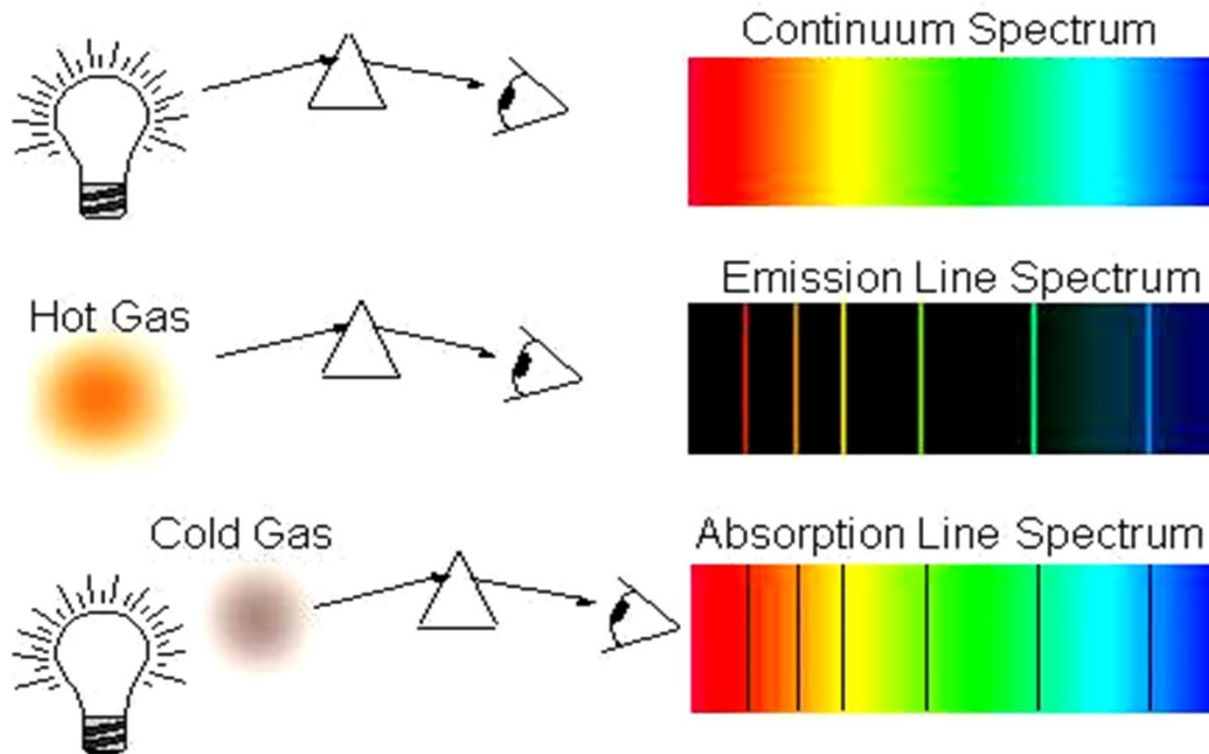
W modelu Bohra, przejściu elektronu z wyższej orbity  $E_i$  na niższą orbitę  $E_f$  towarzyszy emisja fotonu o energii  $hf$ .



$$hf = E_i - E_f$$

# Widma atomowe

Jak powstają widma ciągłe i liniowe?



# Widma atomowe

## Widma emisyjne i absorpcyjne

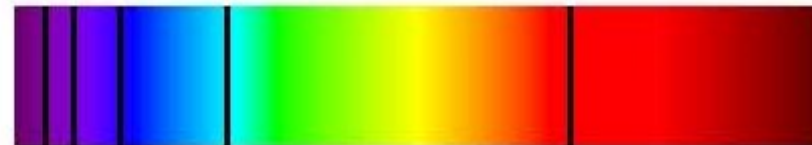
Widmo emisyjne wodoru

Hydrogen Emission Spectrum



Widmo absorpcyjne wodoru

Hydrogen Absorption Spectrum



## Widma atomowe

Atom wodoru nie może emitować ani absorbować światła o dowolnej długości fali. Na długo przed teorią Bohra, w 1888 r., Johann Balmer, podał formułę (prawidłową) opisującą długości fal poszczególnych linii emisyjnych.

$$\lambda[\overset{\circ}{A}] = 3646 \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

n=3 dla H<sub>α</sub>;  
n=4 dla H<sub>β</sub>;  
n=5 dla H<sub>γ</sub>

granica serii

Hydrogen Emission Spectrum



Ze zmniejszaniem długości fali linii w serii, odległości między kolejnymi liniami (wyrażone w długościach fal) maleją w sposób ciągły. Seria linii widmowych zbiega się do granicy serii.

## Widma atomowe

Wzór Balmera bardzo dobrze opisywał długości fal pierwszych dziewięciu linii serii, które w owych czasach znano. Dokładność ta przekraczała 0.1%.

Okolo 1890 r. Rydberg podał wzór, w którym użył odwrotności długości fali czyli liczby falowej:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$R_H = (10\,967\,757,6 \pm 1.2) \text{ m}^{-1}$  jest stałą Rydberga dla wodoru

seria Paschena,  $n_f = 3$ ,  $n_i = 4, 5, 6, \dots$  podczerwień

seria Balmera,  $n_f = 2$ ,  $n_i = 3, 4, 5, \dots$  zakres widzialny

seria Lymana,  $n_f = 1$ ,  $n_i = 2, 3, 4, \dots$  ultrafiolet

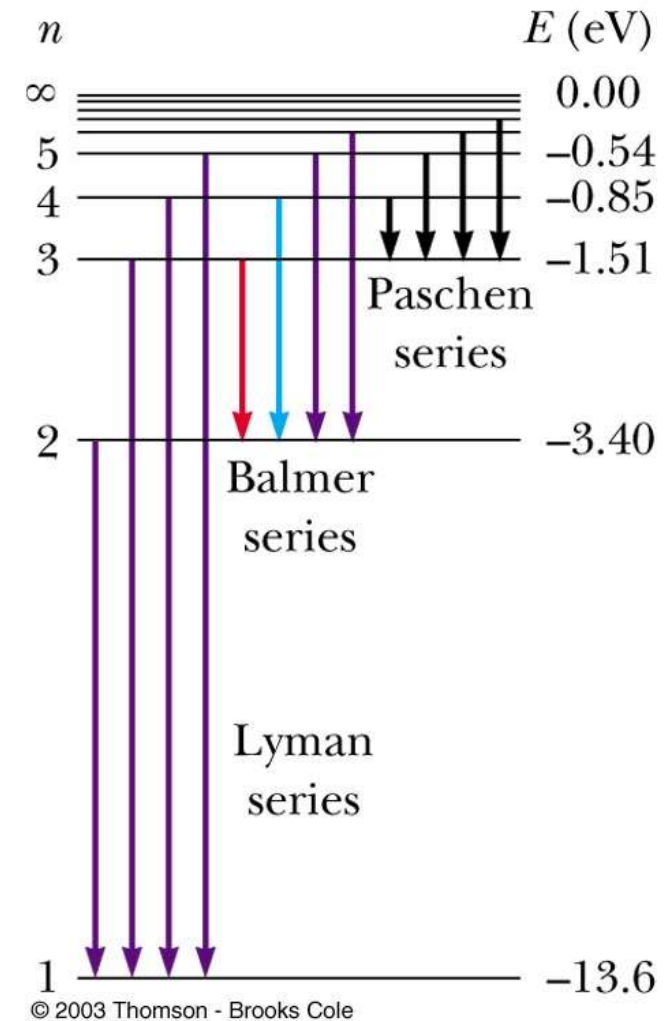
## Diagram poziomów energetycznych dla atomu wodoru

Stałą Rydberga można obliczyć na podstawie modelu Bohra

$$R_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1.097 * 10^{-7} \left[ \frac{1}{m} \right]$$

- Wartość stałej  $R_H$  przewidziana przez model Bohra pozostaje w dobrej zgodności z eksperymentem
- Uogólnione wyrażenie opisuje linie widmowe innych pierwiastków

Hydrogen Emission Spectrum



## Zasada odpowiedniości

Zwana również zasadą korespondencji (1923 r, Bohr)

Przewidywania teorii kwantowej dotyczące zachowania się dowolnego układu fizycznego muszą w granicy, w której liczby kwantowe określające stan układu stają się bardzo duże, odpowiadać przewidywaniom fizyki klasycznej

Model Bohra stanowił ważny przyczynek w kierunku nowej teorii kwantowej atomu ale miał poważne ograniczenia:

- prawdziwy tylko dla atomów jednoelektronowych
- nie pozwala obliczać natężenia linii
- nie tłumaczy powstawania cząsteczek



## Interpretacja reguł kwantowania

Wilson i Sommerfeld sformułowali zbiór reguł kwantowania dla dowolnego układu fizycznego, którego współrzędne są funkcjami okresowymi czasu.

$$\oint p_q dq = n_q h$$

gdzie  $q$  jest jedną ze współrzędnych,  $p_q$  jest pędem związanym z tą współrzędną,  $n_q$  jest liczbą kwantową przyjmującą wartości całkowite

Przestrzeń  $p$ - $q$  nazywamy przestrzenią fazową

Reguła ta pozwala wyprowadzić warunek kwantowania Bohra

$$\oint L d\theta = n h$$

Interpretacja de Broglie'a

$$mvr = pr = nh/2\pi$$

ale 
$$p = h/\lambda$$

Wówczas wzór Bohra przyjmuje postać:

$$hr/\lambda = nh/2\pi$$

czyli: 
$$2\pi r = n\lambda$$

Dozwołonymi są te orbity, które spełniają powyższy warunek (interferencja konstruktywna fal elektronowych)