

Ατομικά Φάσματα – Άτομο Bohr

Τροχιές ηλεκτρονίων

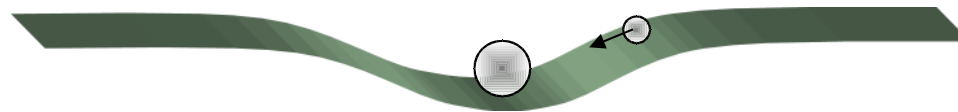
Ατομικά Φάσματα

Άτομο Bohr

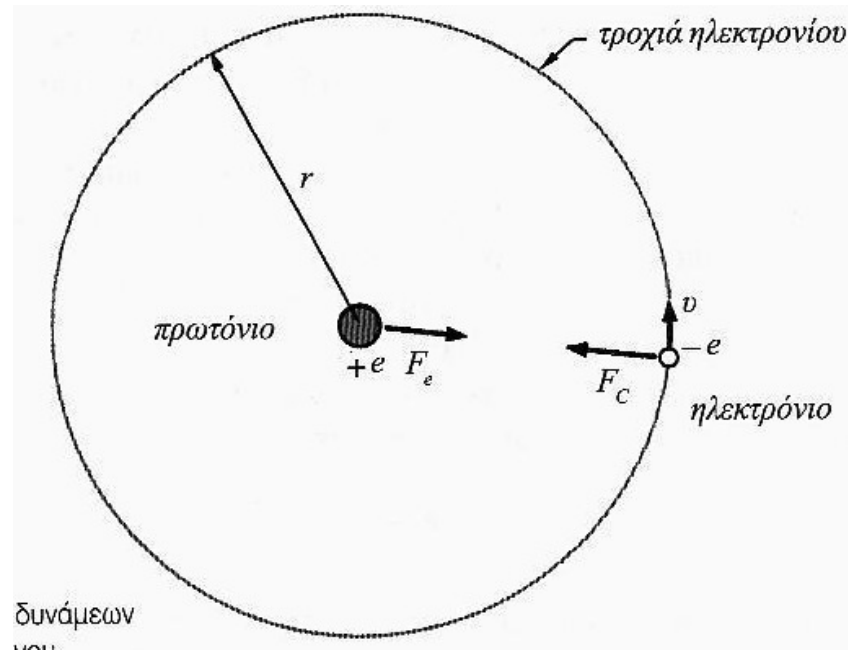
Ενεργειακά Επίπεδα και Φάσματα

Αρχή της Αντιστοιχίας

Πυρηνική κίνηση



Μοντέλο Rutherford



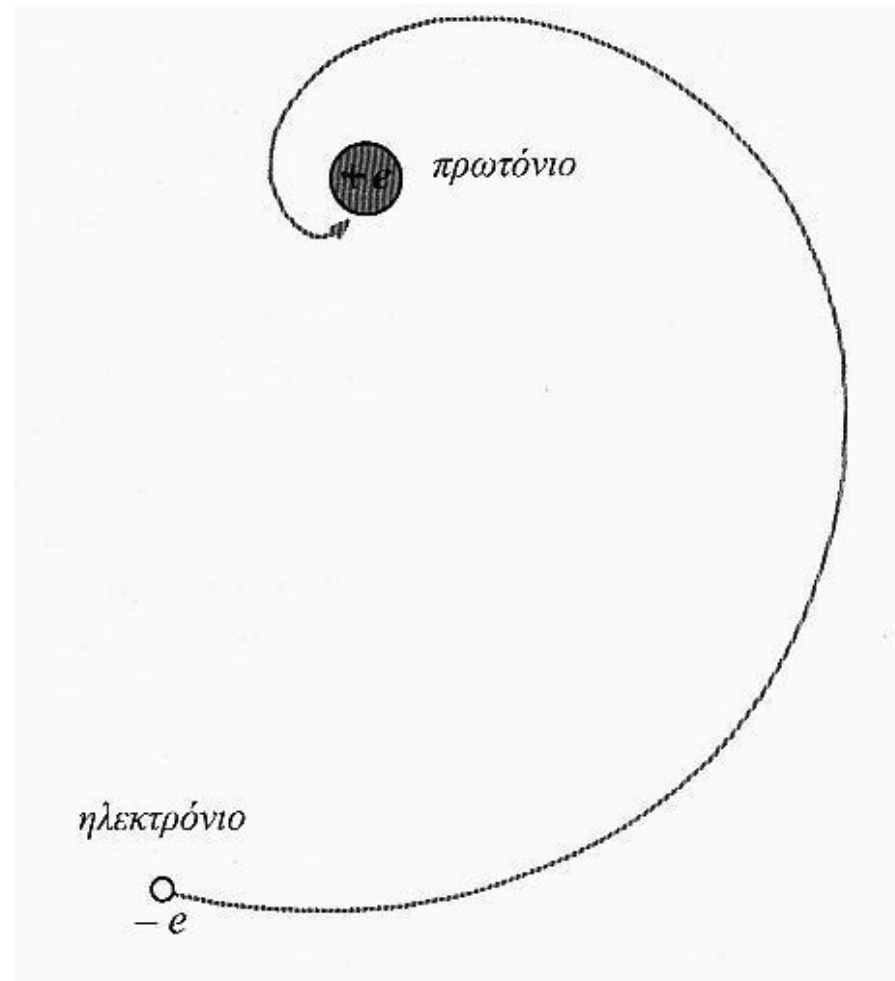
Πώς εξασφαλίζεται η συνεκτική δύναμη που συγκρατεί πολλά πρωτόνια περιορισμένα σε μια απίστευτα μικρή περιοχή 10^{-14} m; (ισχυρή πυρηνική δύναμη)

Πώς κινούνται τα ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα και πώς αυτή η κίνησή τους εξηγεί τις παρατηρούμενες φασματικές γραμμές; (Niels Bohr)

Η ηλεκτρομαγνητική θεωρία δεν επιτρέπει σταθερές τροχιές

Επιταχυνόμενα ηλεκτρικά φορτία ακτινοβολούν ενέργεια με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων.

Ένα ηλεκτρόνιο που ακολουθεί καμπύλη τροχιά επιταχύνεται και γι' αυτό θα πρέπει συνεχώς να χάνει ενέργεια οδηγούμενο με ελικοειδή τροχιά στον πυρήνα.



Γνωρίζουμε όμως ότι τα άτομα δεν καταρρέουν.

Γραμμικά φάσματα εκπομπής

Τα υπέρθερμα στερεά, υγρά (ακόμα και αέρια σε μεγάλες πυκνότητες) έχουν συνεχή φάσματα εκπομπής.

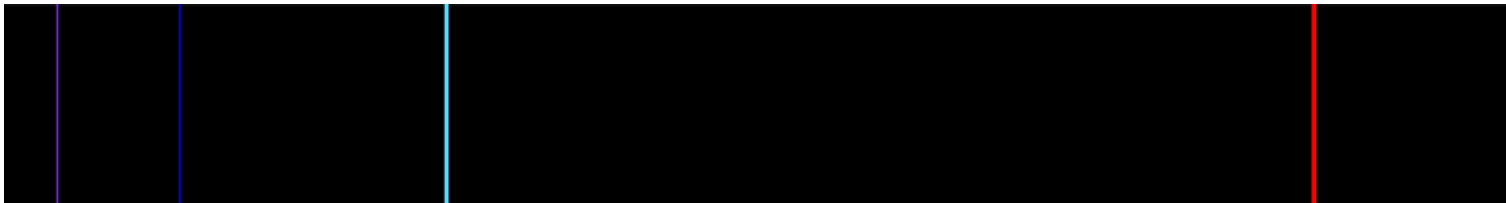
Σε έντονη αντίθεση με το συνεχές φάσμα είναι το γραμμικό φάσμα εκπομπής ενός αερίου χαμηλής πίεσης το οποίο υφίσταται μια ηλεκτρική εκκένωση.

Το φάσμα στην περίπτωση αυτή αποτελείται από λίγες λαμπρές γραμμές καθαρών χρωμάτων πάνω σε ένα σκοτεινό υπόβαθρο.

Τα μήκη κύματος που περιέχονται σε ένα δεδομένο γραμμικό φάσμα είναι χαρακτηριστικά του στοιχείου που εκπέμπει το φως.

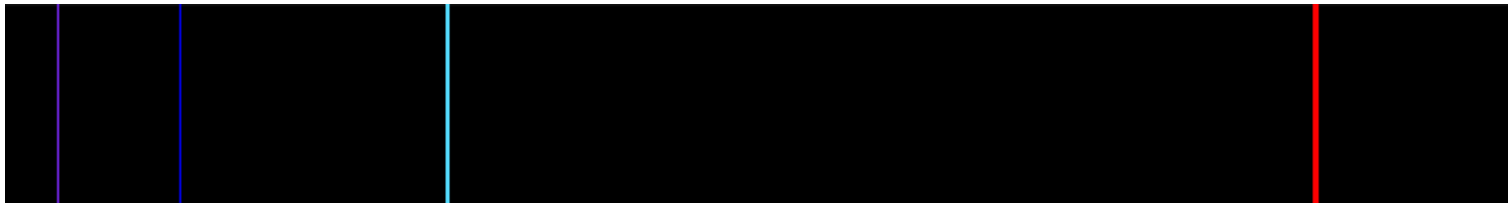
Το πιο απλό γραμμικό φάσμα παρατηρείται στο ατομικό υδρογόνο.

Φάσμα εκπομπής Υδρογόνου



Γραμμικά φάσματα εκπομπής

Φάσμα εκπομπής Υδρογόνου



Balmer

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5 \dots$$

Σταθερά Rydberg R

$$R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} = 0.01097 \text{ nm}^{-1}$$

Υπάρχει συγκεκριμένη κανονικότητα στο φάσμα του υδρογόνου

Αξιιώματα του Bohr

Έδωσε την πρώτη επιτυχή θεωρία για την εξήγηση των ατομικών γραμμικών φασμάτων.

Η πτώση των e στον πυρήνα και η εκπομπή συνεχούς φάσματος από τα στοιχεία καταστρατηγήθηκαν με τόλμη από τον Bohr.

Αξιιώματα

Η κλασική θεωρία της ακτινοβολίας δεν ίσχυε για συστήματα ατομικής κλίμακας.

Αποδέχτηκε τις θεωρίες Planck και Einstein ως πηγές της σωστής θεωρίας των ατομικών συστημάτων.

Ξεπέρασε το πρόβλημα του κλασικού e , εφαρμόζοντας τις ιδέες του Planck περί κβαντισμένων ενεργειακών σταθμών στα τροχιακά ατομικά e

Όρισε αξιωματικά ότι τα e στα άτομα είναι εγκλωβισμένα σε σταθερά ενεργειακά επίπεδα που δεν ακτινοβολούν και σε τροχιές «στάσιμες καταστάσεις»

Υιοθέτησε την έννοια του φωτονίου του Einstein για να φθάσει σε μια σχέση για τη συχνότητα του φωτός που εκπέμπεται όταν το e μεταπίπτει μεταξύ δύο στάσιμων καταστάσεων.

Αρχή αντιστοιχίας

Αρχή της αντιστοιχίας

Αυτή η φιλοσοφική αρχή αναφέρει ότι οι προβλέψεις για μικροσκοπικά κβαντικά συστήματα πρέπει να συμφωνούν ή να αντιστοιχούν με τις προβλέψεις της κλασικής φυσικής.

Όριο κβαντικής φυσικής (μεγάλος κβαντικός αριθμός)= κλασική φυσική

Μήκος κύματος e στο άτομο του υδρογόνου

Ας θεωρήσουμε την κυματική συμπεριφορά ενός e σε τροχιά γύρω από τον πυρήνα του υδρογόνου. Το μήκος κύματος De Broglie, λ , αυτού του e και η ταχύτητα του, v , δίνονται από τις σχέσεις:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 mr}}$$

**Τροχιακό μήκος
κύματος
ηλεκτρονίου**

$$\lambda = \frac{h}{e} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 r}{m}}$$

Η περιφέρεια της τροχιάς ενός e είναι ένα μήκος κύματος

Τροχιακή ακτίνα e

Επειδή ισχύει $13.6 \text{ eV} = 2.2 \times 10^{-18} \text{ J}$, από την εξίσωση (4.14)

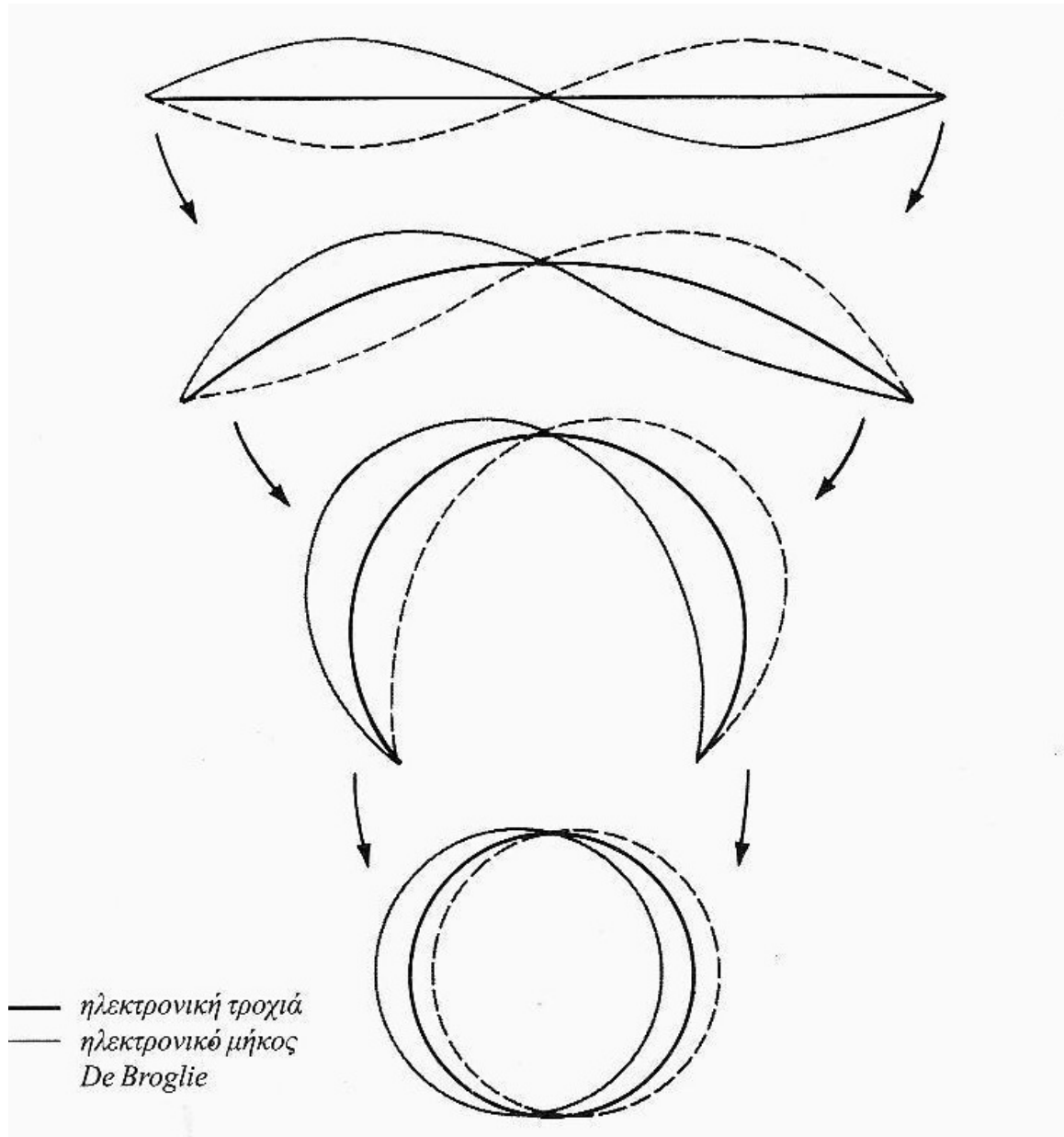
$$\begin{aligned} r &= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 E} \\ &= -\frac{(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{(8\pi)(8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m})(-2.2 \times 10^{-18} \text{ J})} \\ &= 5.3 \times 10^{-11} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\lambda = \frac{h}{e} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 r}{m}}$$

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ C}} \sqrt{\frac{(4\pi)(8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m})(5.3 \times 10^{-11} \text{ m})}{9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}}} \\ &= 33 \times 10^{-11} \text{ m} \quad \boxed{2\pi r = 33 \times 10^{-11} \text{ m}} \end{aligned}$$

Η τροχιά του e στο άτομο του υδρογόνου αντιστοιχεί σε ένα ολόκληρο κύμα DeBroglie του e που καταλήγει στον εαυτό του

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



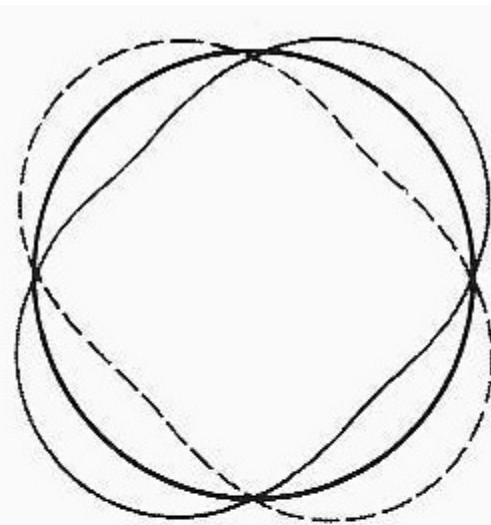
Η τροχιά του e στο άτομο του υδρογόνου αντιστοιχεί σε ένα ολόκληρο κύμα DeBroglie του e που καταλήγει στον εαυτό του

$$\lambda = \frac{h}{e} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 r}{m}}$$

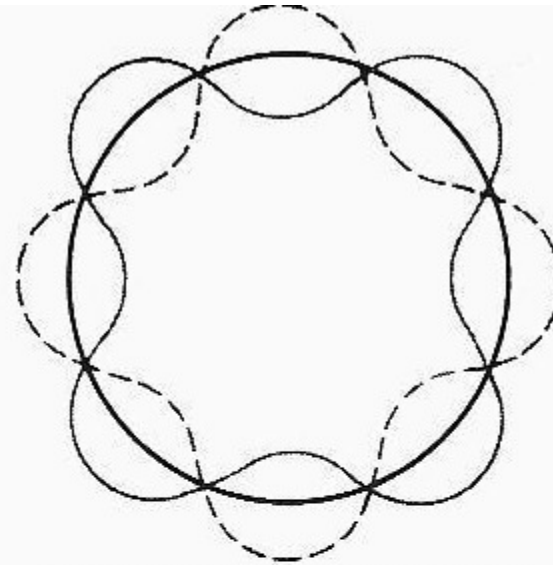
$$= 33 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$2\pi r = 33 \times 10^{-11} \text{ m}$$

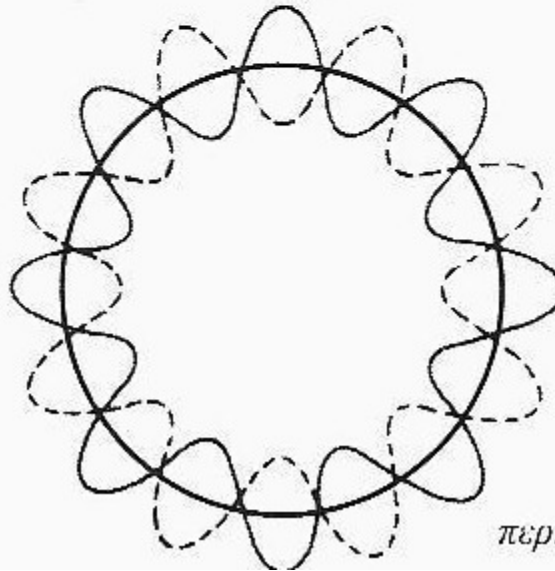
$$2\pi r = n\lambda$$



περιφέρεια = 2 μήκη κύματος



περιφέρεια = 4 μήκη κύματος

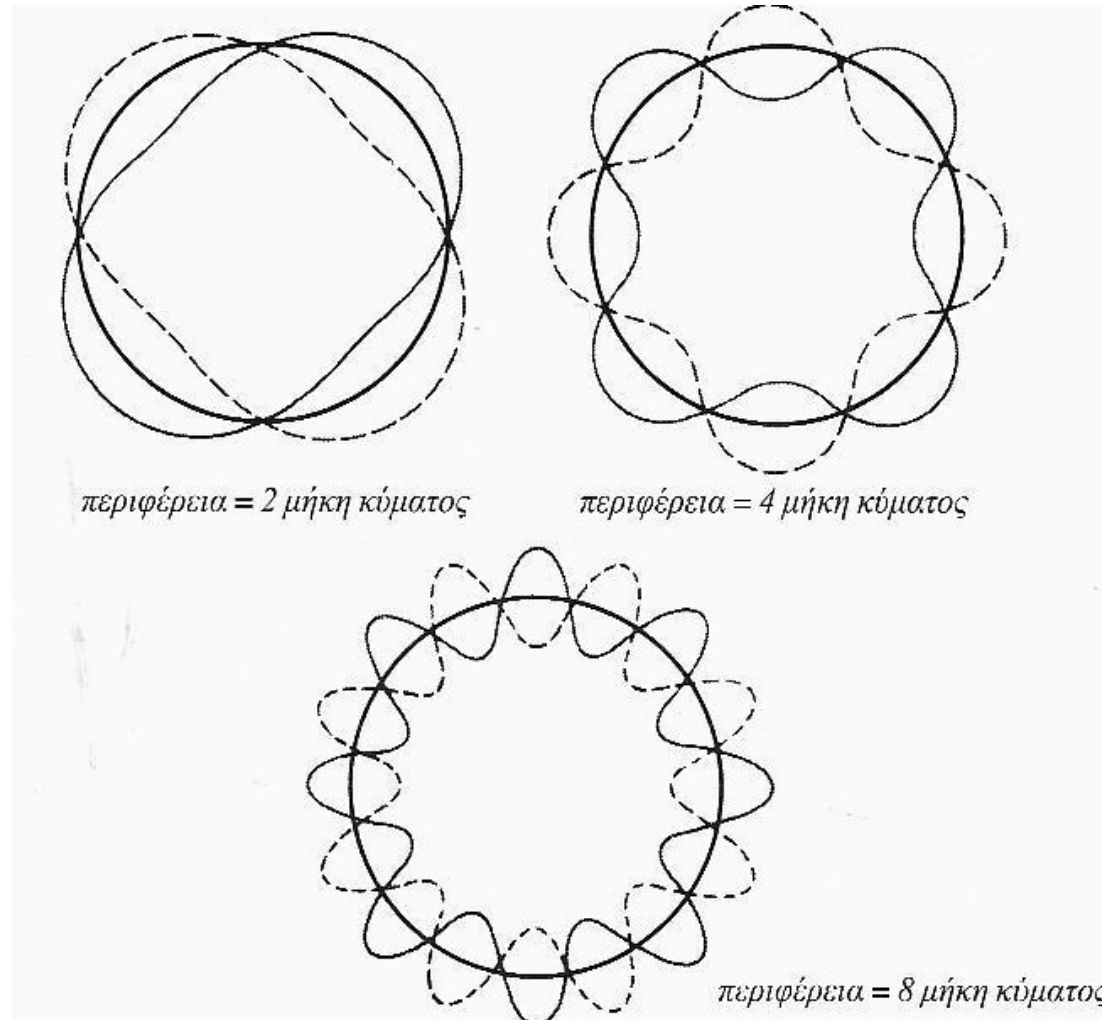


περιφέρεια = 8 μήκη κύματος

Η τροχιά του e στο άτομο του υδρογόνου αντιστοιχεί σε ένα ολόκληρο κύμα DeBroglie του e που καταλήγει στον εαυτό του

Αν θεωρήσουμε τις δονήσεις ενός βρόχου από σύρμα, τότε το μήκος κύματός τους ταιριάζει πάντα με ακέραιο αριθμό δονήσεων στην περιφέρεια του βρόχου, έτσι ώστε κάθε κύμα να ενώνεται ομαλά με το επόμενο.

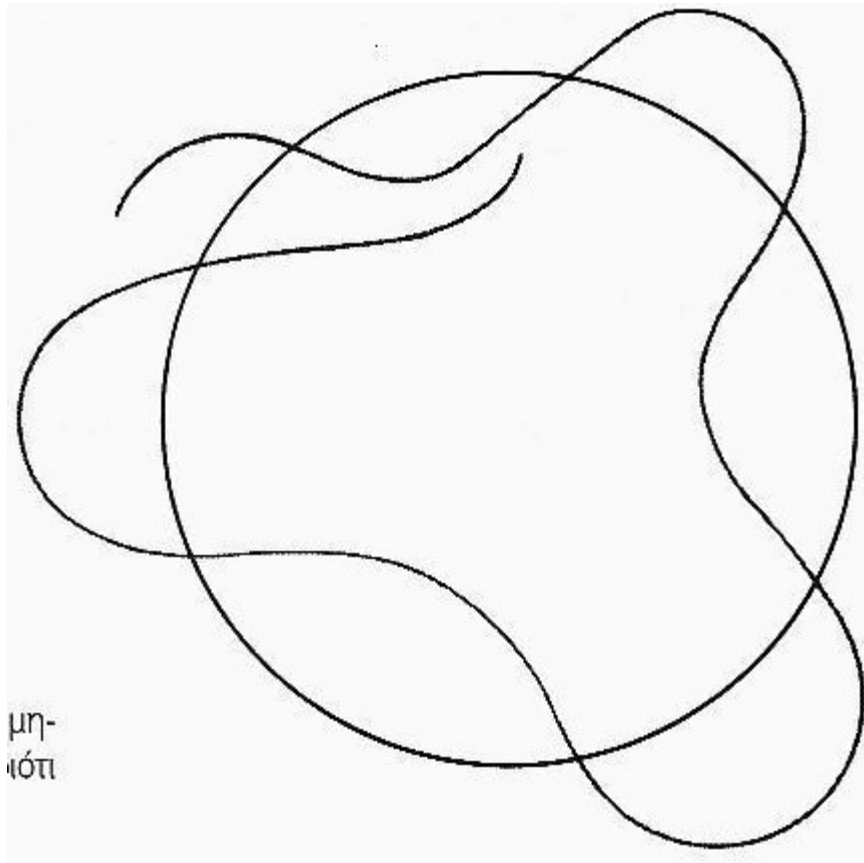
Ένα e μπορεί να περιφέρεται σε κύκλο γύρω από τον πυρήνα μόνο εάν η τροχιά του περιέχει ένα ακέραιο αριθμό μηκών κύματος De Broglie.



κυματικός + σωματιακός χαρακτήρας,
εφόσον το μήκος κύματος εξάγεται από την τροχιακή ταχύτητα

Γιατί αυτές οι δονήσεις είναι οι μόνες δυνατές;

Γιατί, αν κλασματικός αριθμός δονήσεων τεθεί στο βρόχο θα συμβεί καταστρεπτική συμβολή και οι δονήσεις θα σβήσουν γρήγορα.



Συνθήκη για σταθερή τροχιά

Κάθε τροχιά χαρακτηρίζεται από έναν κβαντικό αριθμό n , που ονομάζεται **κβαντικός αριθμός της τροχιάς**.

**Συνθήκη για
σταθερή τροχιά**

$$n\lambda = 2\pi r_n \quad n = 1, 2, 3$$

όπου το r_n είναι η ακτίνα της τροχιάς που περιέχει το μήκος κύματος

$$\lambda = \frac{h}{e} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 r}{m}}$$

$$\frac{nh}{e} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 r_n}{m}} = 2\pi r_n$$

Πιθανές τροχιές e αυτές που οι ακτίνες τους δίνονται ως

$$r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Τροχιακές ακτίνες στο άτομο του Bohr

Πιθανές τροχιές e

**Τροχιακές
ακτίνες στο
άτομο Bohr**

$$r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Η ακτίνα της εσωτερικής τροχιάς ονομάζεται ακτίνα Bohr του ατόμου του υδρογόνου και συμβολίζεται με a_0 :

Ακτίνα Bohr

$$a_0 = r_1 = 5.292 \times 10^{-11} \text{ m}$$

Οι άλλες ακτίνες δίνονται συναρτήσει του a_0 .

$$r_n = n^2 a_0$$

Ενεργειακά επίπεδα και φάσματα

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$$

$$r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Η κβάντωση των τροχιακών ακτίνων συνεπάγεται αμέσως ενεργειακή κβάντωση.

Η ενέργεια του e , E_n , δίνεται συναρτήσει της τροχιακής ακτίνας r_n .

$$E_n = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) = \frac{E_1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Οι ενέργειες που καθορίζονται από την παραπάνω εξίσωση ονομάζονται **ενεργειακά επίπεδα** ή ενεργειακές στάθμες του ατόμου του υδρογόνου.

Τα ηλεκτρόνια στα ελεύθερα άτομα μπορούν να βρεθούν **μόνο** στις ορισμένες διακριτές ενεργειακές στάθμες.

Αυτά τα επίπεδα είναι όλα **αρνητικά**

Ενεργειακά επίπεδα ατόμου του υδρογόνου

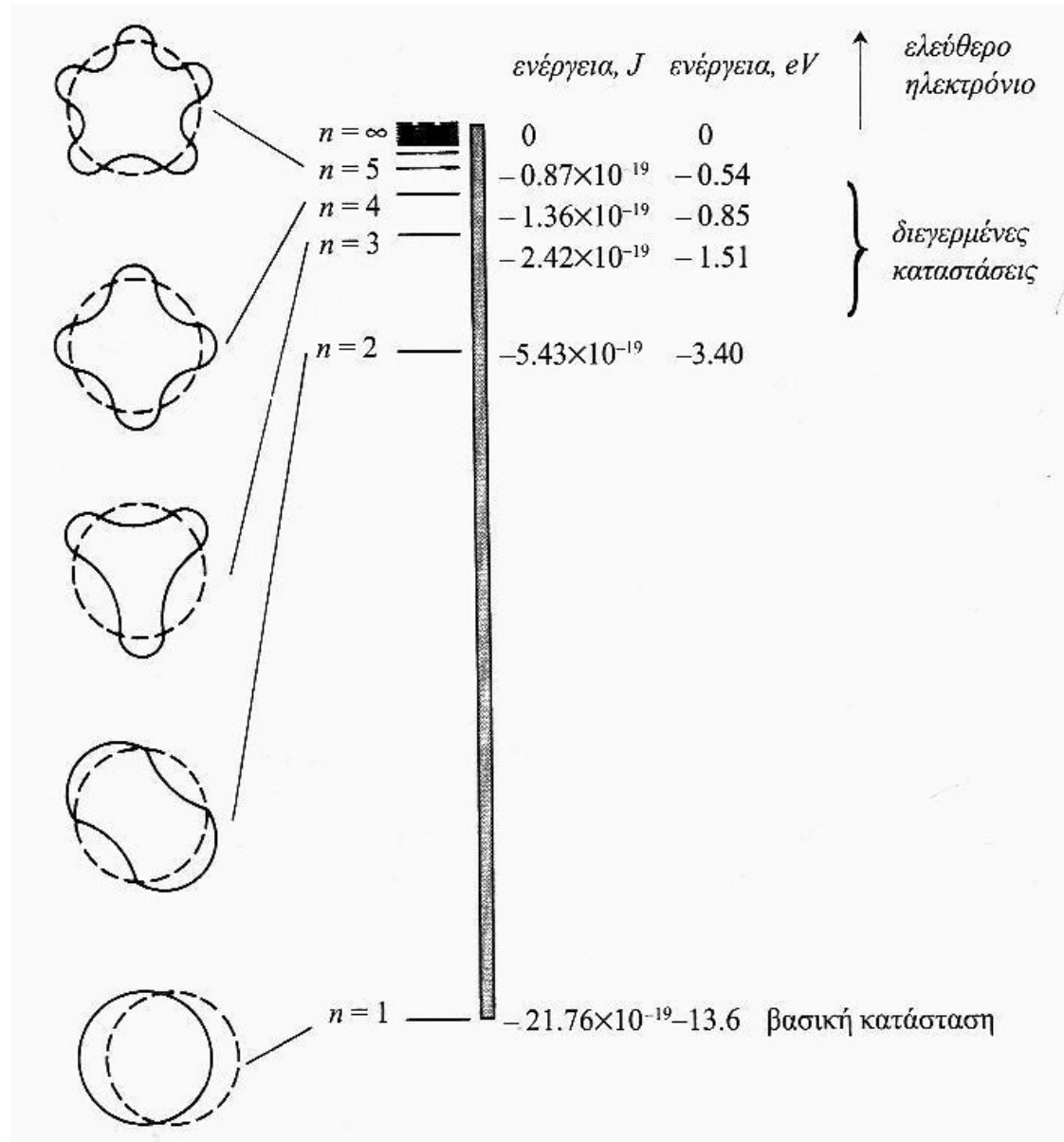
Το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο E_1 ονομάζεται **βασική κατάσταση**.

Τα υψηλότερα επίπεδα E_2, E_3, E_4, \dots ονομάζονται **διεγερμένες καταστάσεις**.

Στο όριο $n=\infty$, $E_\infty=0$, το e δεν είναι πια δέσμιο στον πυρήνα.

Το έργο που απαιτείται για να απομακρυνθεί ένα e από το άτομο ονομάζεται **ενέργεια ιονισμού**.

Η ενέργεια ιονισμού είναι ίση με $-E_1$, δηλ. Η ενέργεια που απαιτείται για να αναγκάσει ένα e να πάει από τη βασική του κατάσταση σε ενέργεια $E=0$, όπου είναι ελεύθερο.

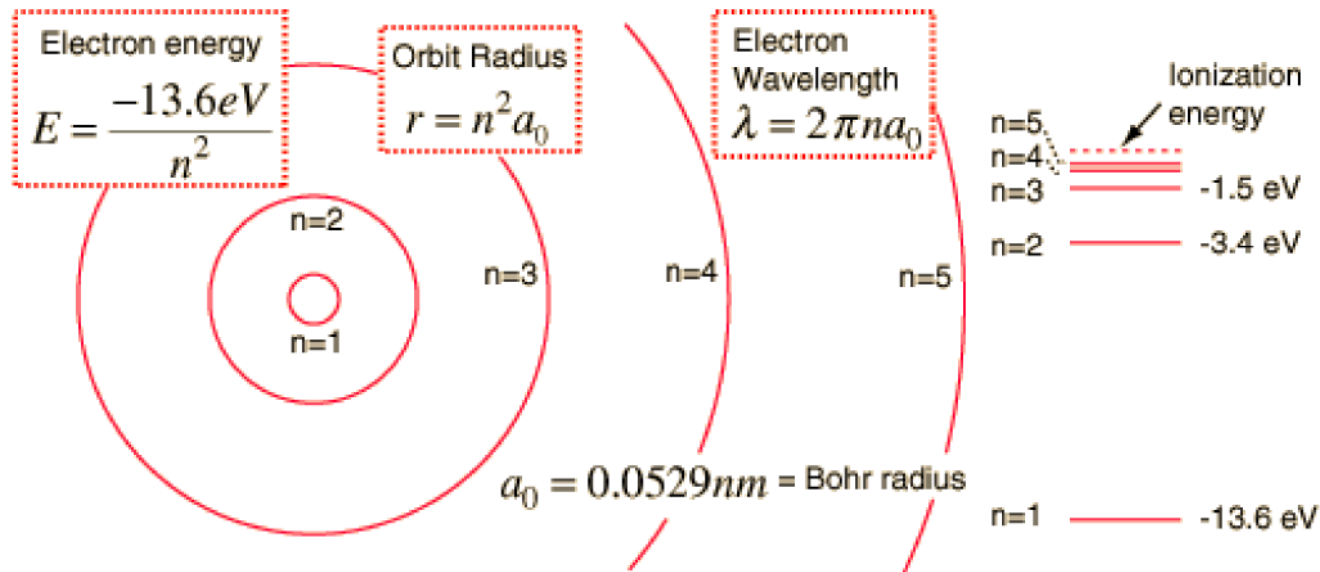


Ενεργειακά επίπεδα υδρογόνου

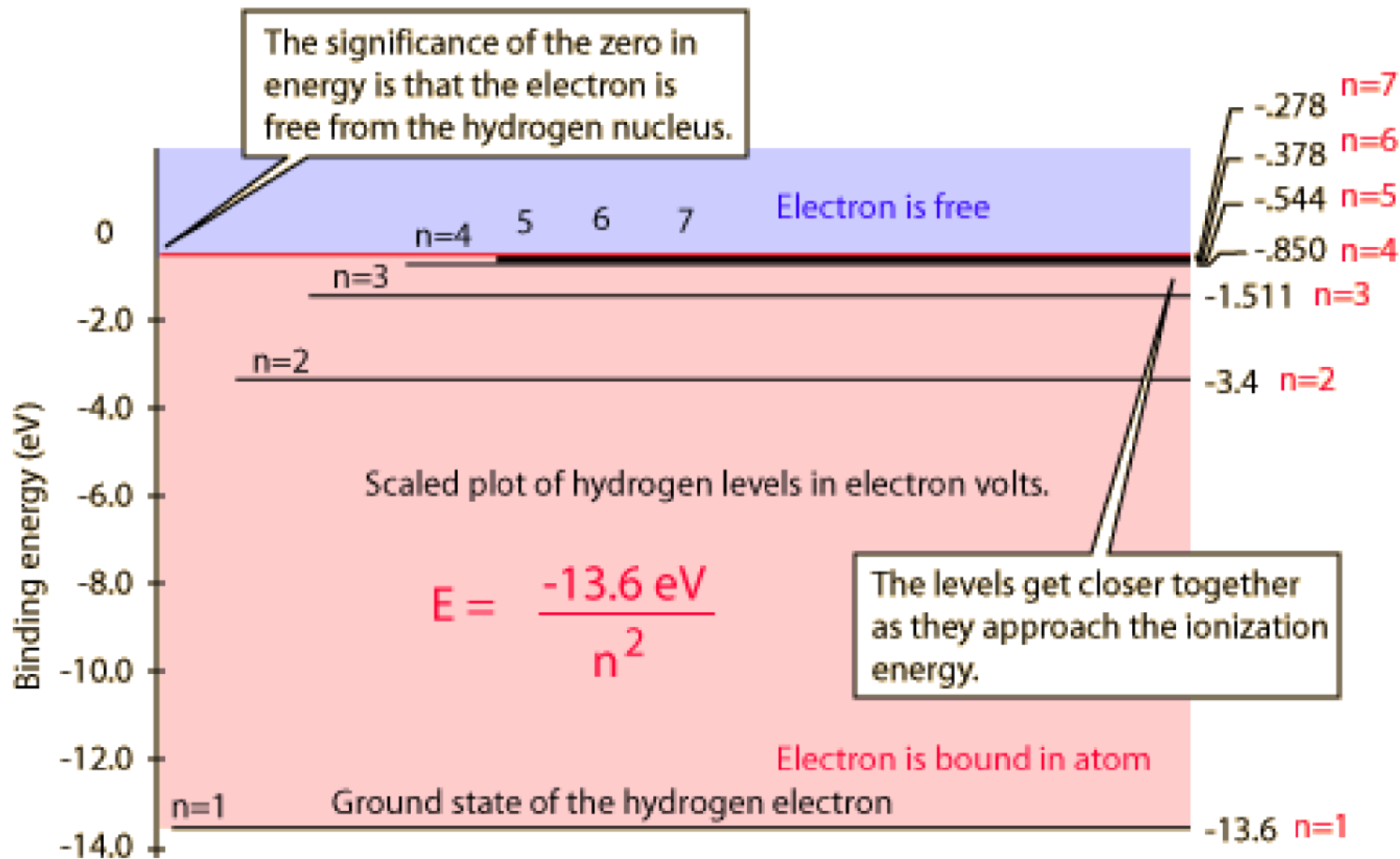
Η βασική δομή ενεργειακών επιπέδων του Η είναι σε συμφωνία με το μοντέλο Bohr

Common pictures are those of a shell structure with each main shell associated with a value of the principal quantum number n .

This Bohr model picture of the orbits has some usefulness for visualization so long as it is realized that the "orbits" and the "orbit radius" just represent the most probable values of a considerable range of values.



Hydrogen Energy Level Plot



Φάσματα εκπομπής και απορρόφησης

Τα ηλεκτρόνια στα ελεύθερα άτομα μπορούν να βρεθούν μόνο σε ορισμένες διακριτές ενεργειακές καταστάσεις.

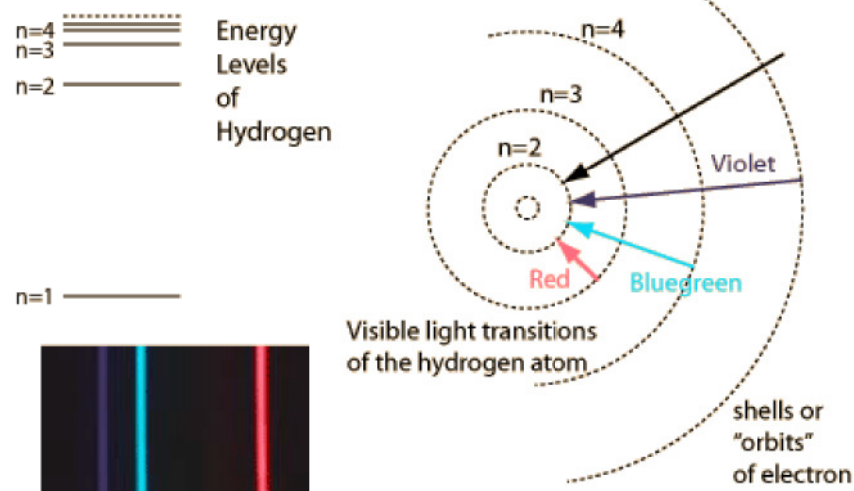
Το άτομο σε αυτές τις καταστάσεις δεν ακτινοβολεί.

Ακτινοβολεί μόνο κατά τη μετάβαση από μία κατάσταση σε άλλη.

Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου ισούται με την ενεργειακή διαφορά των δύο καταστάσεων.

Οι επιτρεπόμενες τροχιές είναι εκείνες για τις οποίες η τροχιακή στροφορμή του e είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της ποσότητας $\hbar = h/2\pi$, $mvr = n\hbar$

Η παρουσία συγκεκριμένων ενεργειακών σταθμών στο άτομο του υδρογόνου προτείνει μια σύνδεση με τα γραμμικά φάσματα:

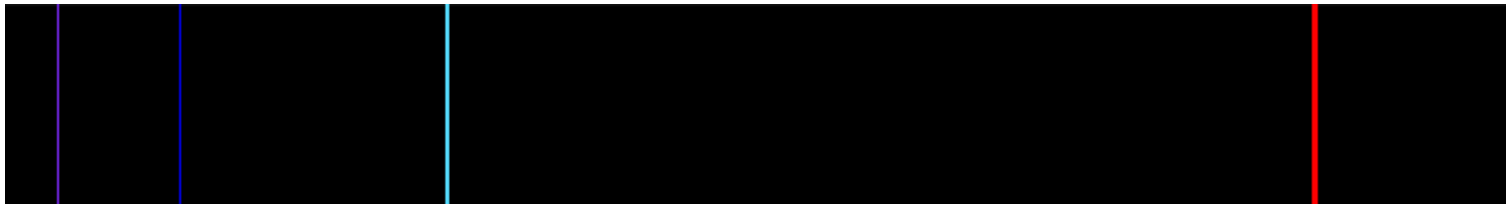


Φάσματα εκπομπής

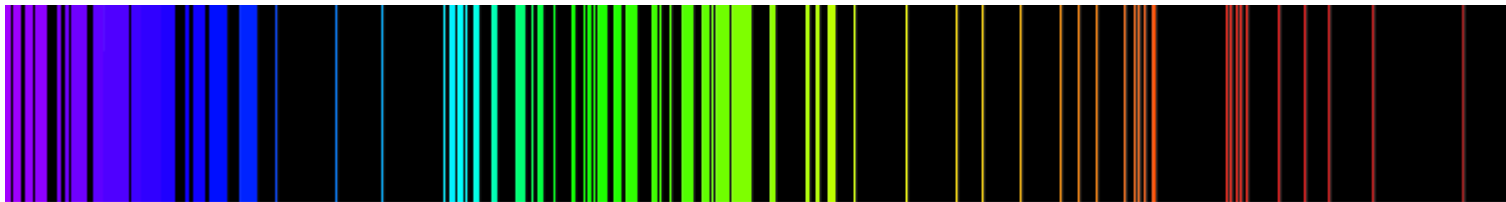
The **emission spectrum** of an element or compound is the spectrum of frequencies of electromagnetic radiation emitted by the element's atoms or the compound's molecules when they are returned to a lower energy state.

Each element's emission spectrum is unique. Therefore, spectroscopy can be used to identify the elements in matter of unknown composition. Similarly, the emission spectra of molecules can be used in chemical analysis of substances.

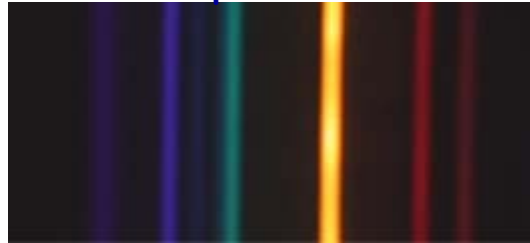
Φάσμα εκπομπής Υδρογόνου



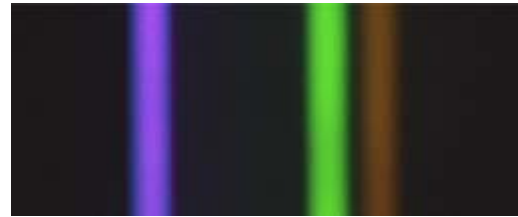
Φάσμα εκπομπής Σιδήρου



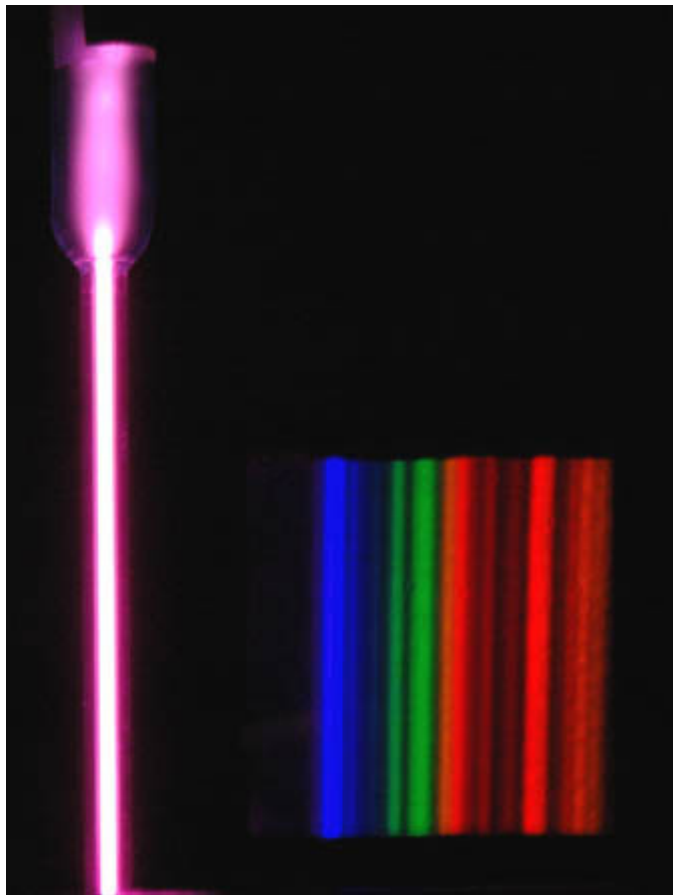
Φάσμα Ηλίου



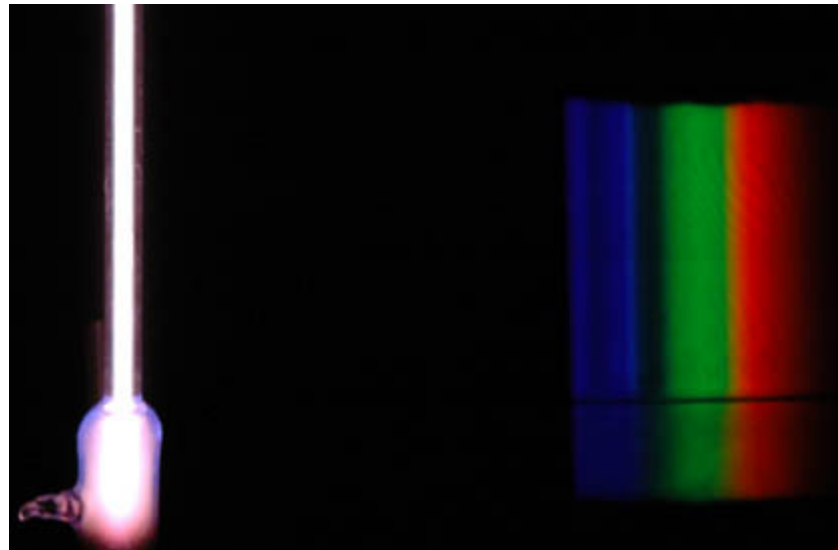
Φάσμα Υδραργύρου



Φάσμα Αργού



Φάσμα Ιωδίου



Φασματικές γραμμές υδρογόνου

Έστω ο κβαντικός αριθμός, n_i , από την αρχική κατάσταση και n_f ο κβαντικός αριθμός από την τελική (χαμηλότερη) κατάσταση.

Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου $h\nu$ θα είναι ίση με

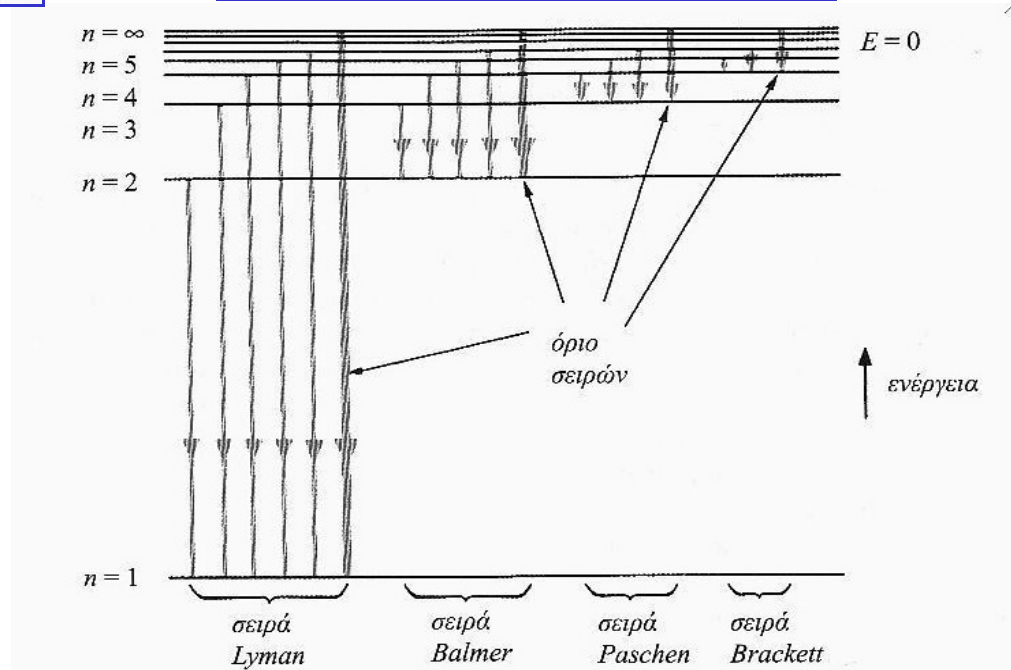
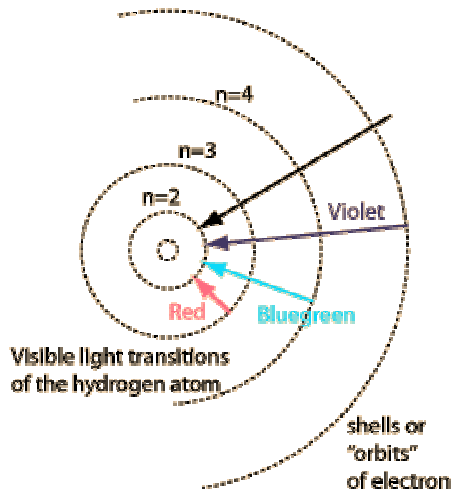
$$E_i - E_f = h\nu$$

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) = \frac{E_1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

$$E_i - E_f = E_1 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = -E_1 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = -\frac{E_1}{h} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Energy Levels of Hydrogen



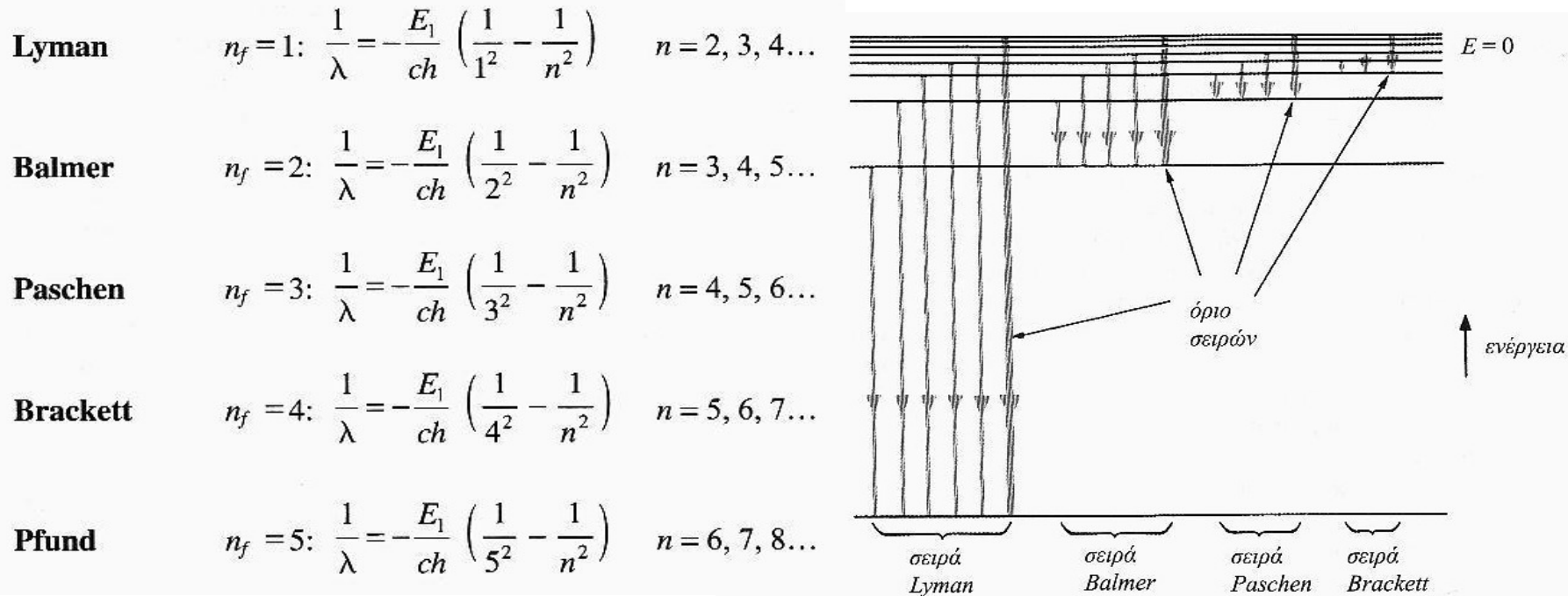
Φασματικές γραμμές μεταξύ ενεργειακών επιπέδων

Φασματικές σειρές υδρογόνου

Όλες οι φασματικές σειρές είναι μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών σταθμών.

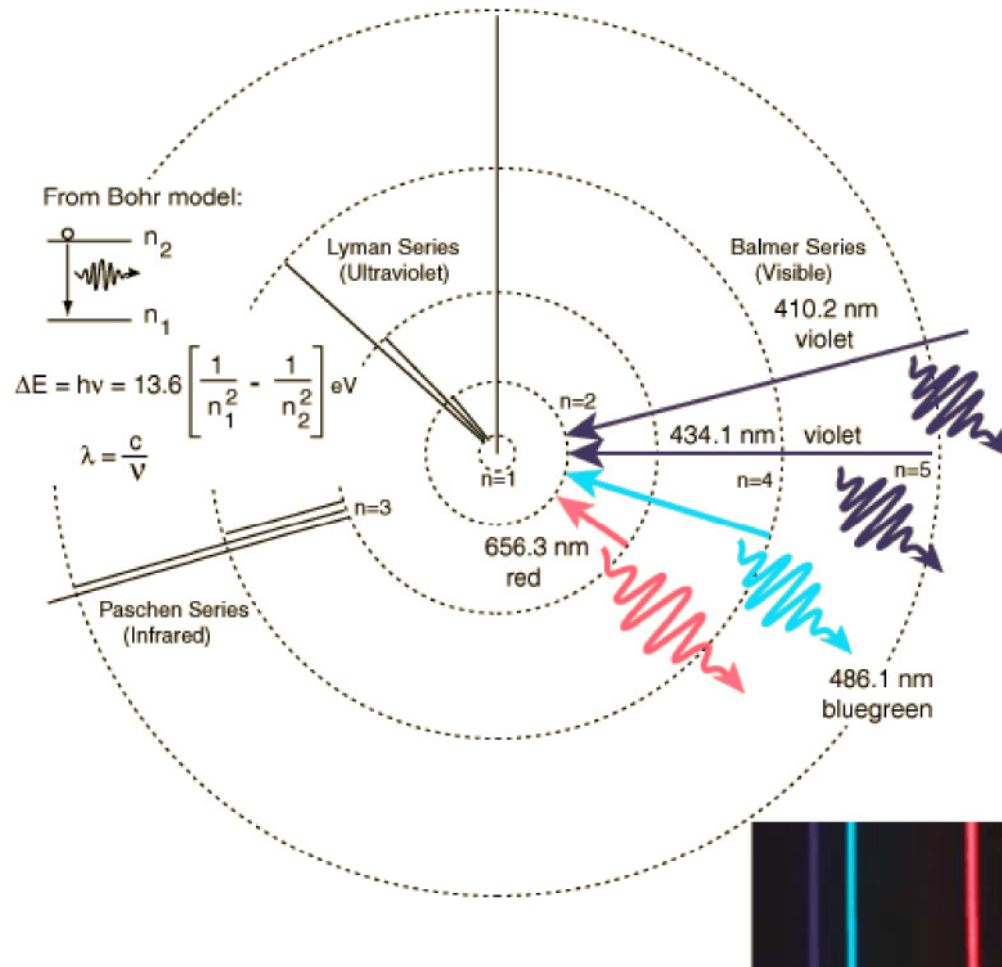
Επειδή ο αρχικός κβαντικός αριθμός n_i πρέπει να είναι πάντοτε μεγαλύτερος από τον τελικό κβαντικό αριθμό n_f , οι σχέσεις που υπολογίζονται για τις πρώτες σειρές είναι

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = -\frac{E_1}{h} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$



$$-\frac{E_1}{ch} = R_H = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Φάσμα υδρογόνου



This spectrum was produced by exciting a glass tube of hydrogen gas with about 5000 volts from a transformer. It was viewed through a diffraction grating with 600 lines/mm. The colours cannot be expected to be accurate because of differences in display devices.

Ανοιγμένη μάζα

Και ο πυρήνας και το ηλεκτρόνιο περιστρέφονται γύρω από ένα κοινό κέντρο μάζας, που είναι πολύ κοντά στον πυρήνα, διότι η πυρηνική μάζα είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του ηλεκτρονίου.

Ένα τέτοιο σύστημα είναι ισοδύναμο με ένα σωματίο μάζας m' που περιστρέφεται γύρω από τη θέση του βαρύτερου σωματίου.

Αν η μάζα του ηλεκτρονίου είναι m και η πυρηνική M , τότε η μάζα m' δίνεται ως:

$$m' = mM/(m+M)$$

Η ποσότητα m' ονομάζεται ανηγμένη μάζα του ηλεκτρονίου διότι η τιμή της είναι μικρότερη του m .

Ανοιγμένη μάζα

Ενεργειακά επίπεδα διορθωμένα λόγω πυρηνικής κίνησης

$$E_n = (m' / m)(E_1 / n^2)$$

$$m' / m = M / m + M = 1836 / 1837 = 0.99945$$


Αυτό αναπαριστά μια αύξηση 0.0055%, επειδή οι ενέργειες E_n είναι μικρότερες σε απόλυτη τιμή, είναι γι' αυτό λιγότερο αρνητικές.


Wavelengths for Different States

Wavelengths for Different States

For a hydrogen atom:

Electron wave resonance

$n = 1$

 $\lambda_1 = 2\pi r_1 = 6.28a_0$

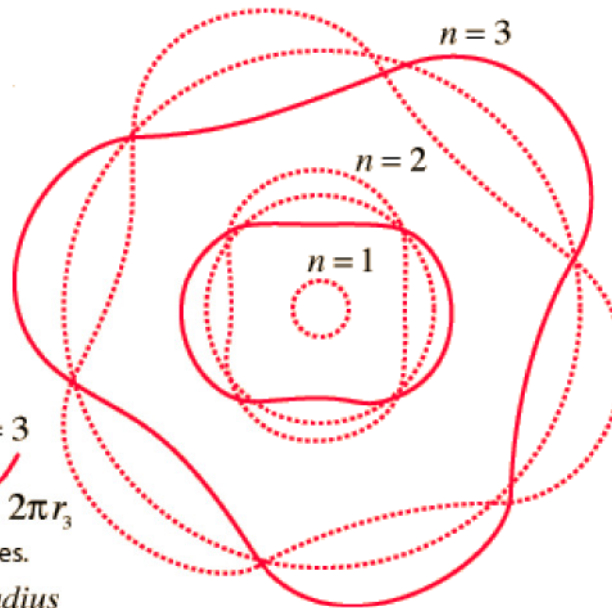
$n = 2$

 $2\lambda_2 = 2\pi r_2$
 $\lambda_2 = 12.57a_0$

$n = 3$

 $3\lambda_3 = 2\pi r_3$
 $\lambda_3 = 18.85a_0$

Wavelengths for hydrogen states.

$a_0 = 0.0529\text{nm} = \text{Bohr radius}$



Failures of the Bohr Model

Failures of the Bohr Model

While the Bohr model was a major step toward understanding the quantum theory of the atom, it is not in fact a correct description of the nature of electron orbits. Some of the shortcomings of the model are:

1. It fails to provide any understanding of why certain spectral lines are brighter than others. There is no mechanism for the calculation of transition probabilities.
2. The Bohr model treats the electron as if it were a miniature planet, with definite radius and momentum. This is in direct violation of the uncertainty principle which dictates that position and momentum cannot be simultaneously determined.

The Bohr model gives us a basic conceptual model of electrons orbits and energies. The precise details of spectra and charge distribution must be left to quantum mechanical calculations, as with the Schrodinger equation.