

МОДЕЛИ АТОМОВ. АТОМ ВОДОРОДА ПО БОРУ

Закономерности в атомных спектрах

Итак, что же такое атом?

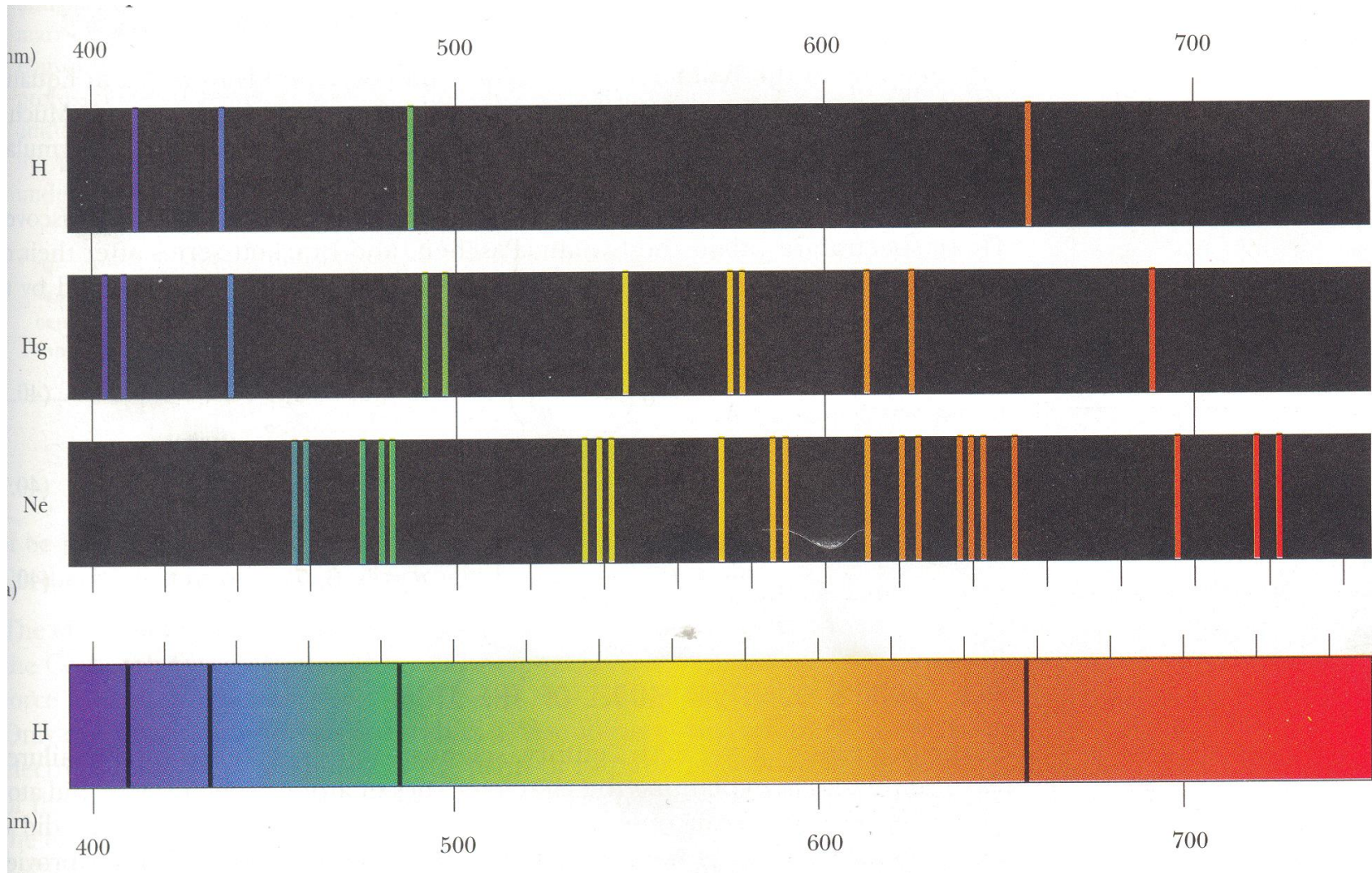
Атом – наименьшая частица химического элемента.

«атомос» -неразложимый (Демокрит, Эпикур, Лукреций).

Изолированные атомы в виде разреженного газа или паров металлов испускают спектр, состоящий из отдельных спектральных линий (линейчатый спектр). Изучение атомных спектров послужило ключом к познанию **строения атомов**.

Прежде всего было замечено, что линии в спектрах расположены не беспорядочно, а сериями. Расстояние между линиями в серии закономерно уменьшается по мере перехода от длинных волн к коротким.

Закономерности в атомных спектрах



Линейчатые спектры излучения в видимой области: водород, ртуть, неон.
Спектр поглощения водорода.

Закономерности в атомных спектрах

Атом водорода – простейшая атомная система, содержащая 1 электрон.

Водородоподобные ионы содержат 1 электрон: He^+ ; Li^{2+} ; Be^{3+} .

Спектр излучения водорода (спектр излучения разряженного газа – спектр излучения отдельных атомов): линейчатый (дискретный) описывается **формулой Бальмера**

$$\nu_{nm} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

$$\frac{1}{\lambda} = R' \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$R = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ – постоянная Ридберга,

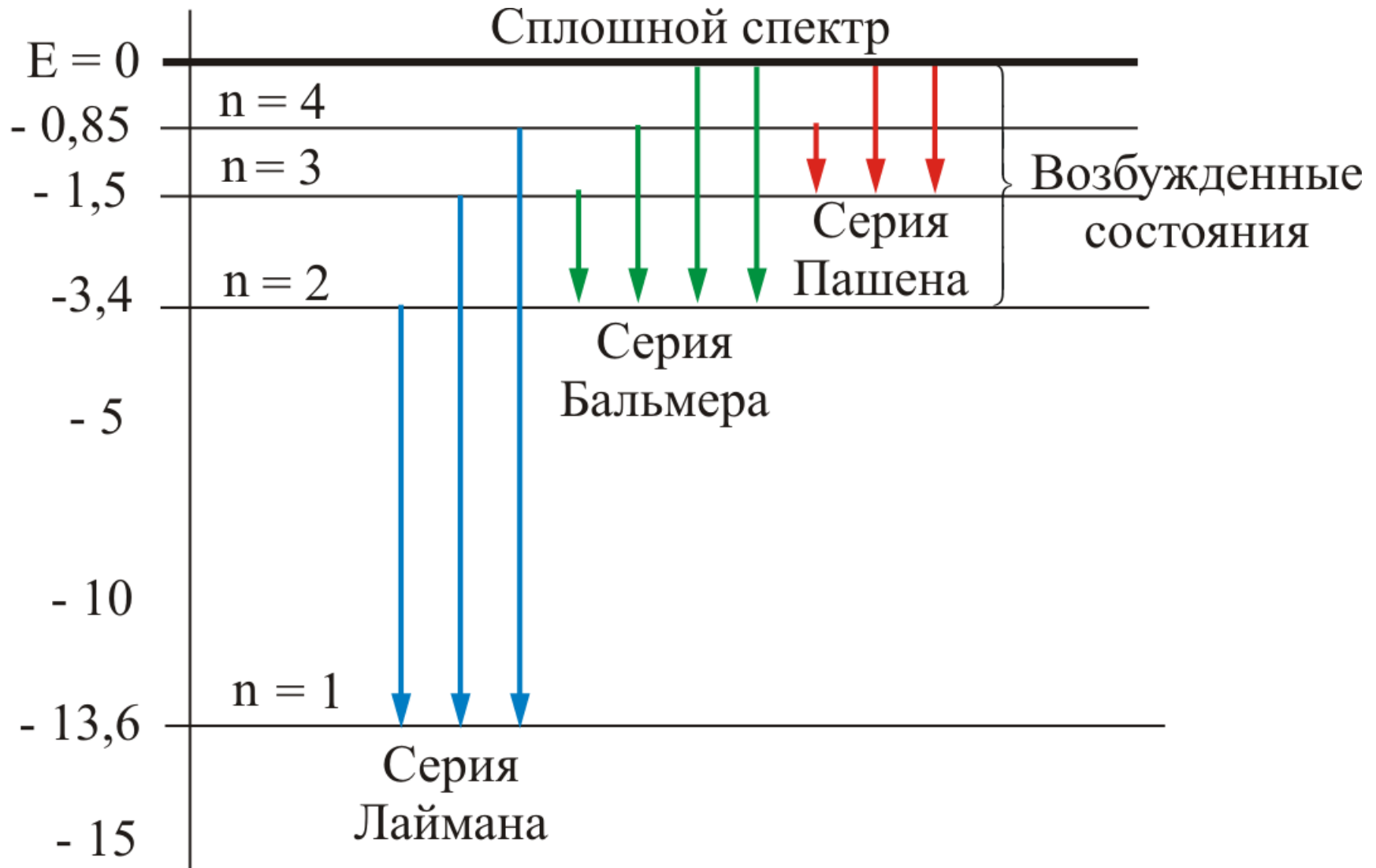
$m = 1, 2, 3 \dots$,

$n = (m + 1), (m + 2) \dots$

$$R = R' \cdot c.$$

Закономерности в атомных спектрах

Атом сложная система, имеющая сложный спектр.



Закономерности в атомных спектрах

$m = \text{const}$ определяет **серию** – группу линий с одинаковым m , при этом n принимает несколько значений.

$m = 1$ – серия Лаймана (ультрафиолетовая область),

$m = 2$ – серия Бальмера (видимая область, $\nu_B < \nu_D$),

$m = 3$ – серия Пашена (инфракрасная область).

Для водородоподобных ионов: **формула Бальмера-Ридберга**

$$\nu_{nm} = Z^2 \cdot R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

Z – порядковый номер элемента.

Для каждого значения m , т.е. для каждой серии при $n = \infty$ есть ν_{max} – **граница серии** или **терм**:

$$\nu_{\text{max}} = T_m = \frac{Z^2 R}{m^2}.$$

Закономерности в атомных спектрах

Серия Лаймона	$\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 2, 3, 4, \dots$
Серия Пашена	$\nu = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 4, 5, 6, \dots$
Серия Брэкета	$\nu = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 5, 6, 7, \dots$
Серия Пфунда	$\nu = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 6, 7, 8, \dots$

Модели атомов

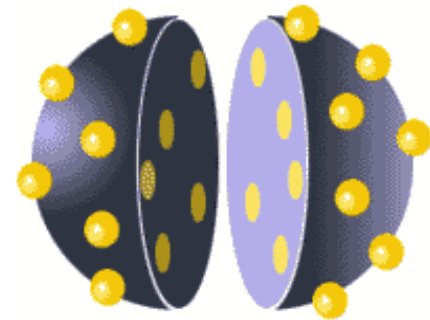
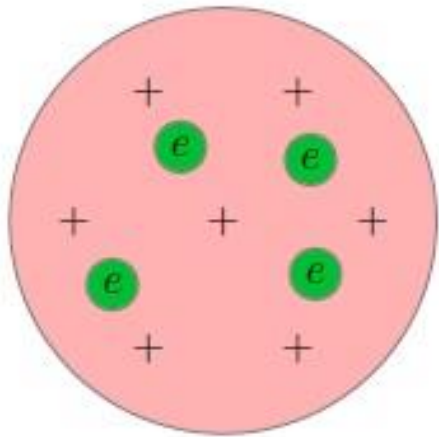
Дж. Дж. Томсон: модель атома – равномерно положительно заряженная сфера диаметром порядка 10^{-10} м, в которой находятся электроны. Электроны колеблются, следовательно, атом излучает электромагнитные волны. Суммарный отрицательный заряд электронов равен положительному заряду сферы, поэтому атом в целом нейтрален.

$$E(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{R^3} r$$

$$F = -eE = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R^3} r = -kr$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{e^2}{mR^3}} \Rightarrow R = \left(\frac{e^2}{m\omega^2} \right)^{1/3}$$

$$\lambda = 600 \text{ нм} \Rightarrow R = 2.95 \cdot 10^{-10} \text{ м} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

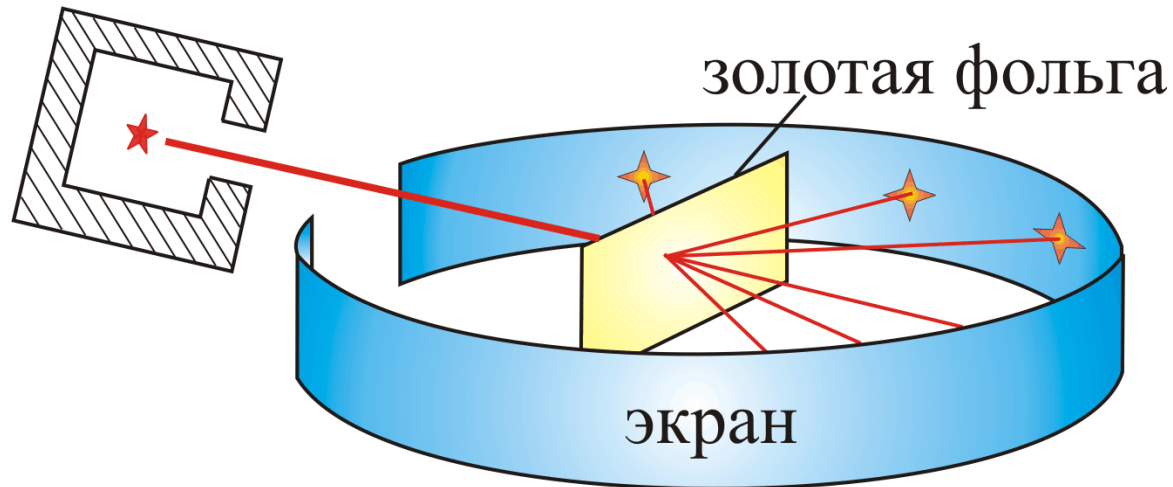


Пудинговая модель

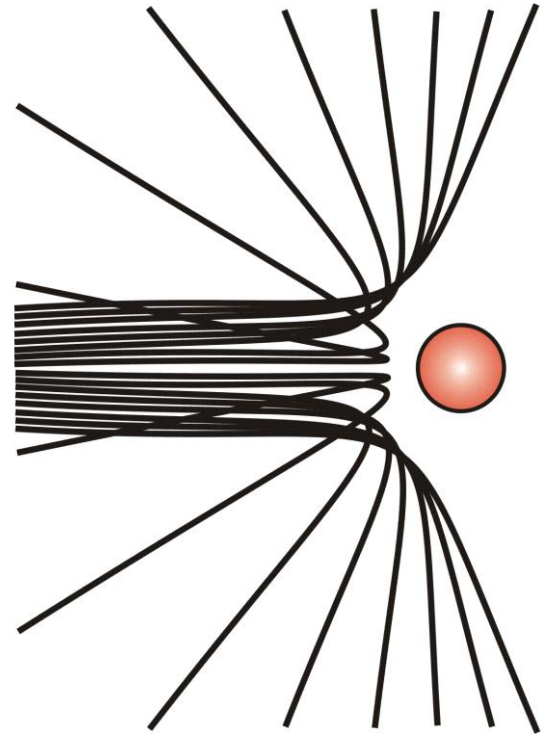
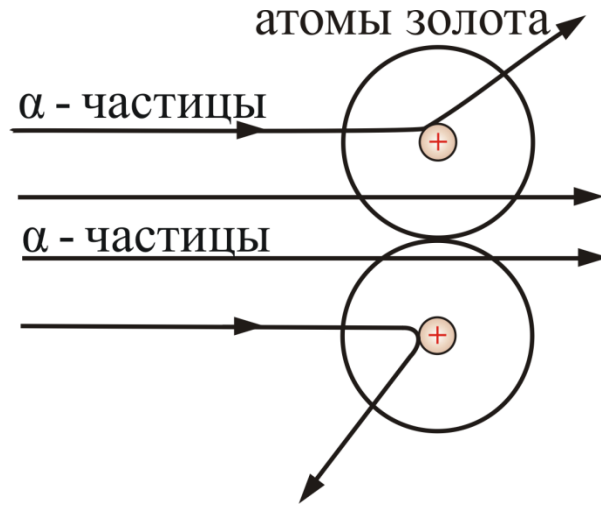
Модели атомов

Эрнест Резерфорд (1871–1937) – английский физик.

Резерфорд проверил модель Томсона, облучал тонкую золотую фольгу α - частицами. По Томсону α - частицы не должны проходить фольгу, т.к. атомы заполняют всё пространство фольги. Однако α - частицы проходили фольгу, рассеивались и даже отражались назад. Поэтому Резерфорд предложил другую модель атома.

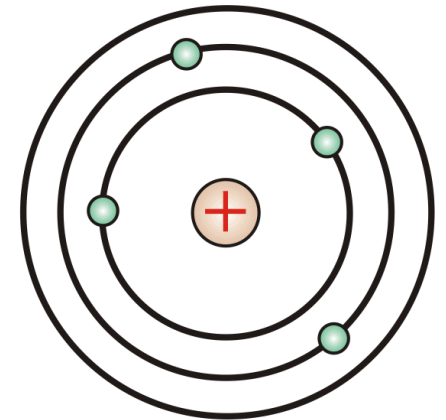


Модели атомов



Малая вероятность отклонения на большие углы свидетельствует о малых размерах ядра: 99,95% массы атома сосредоточено в ядре.

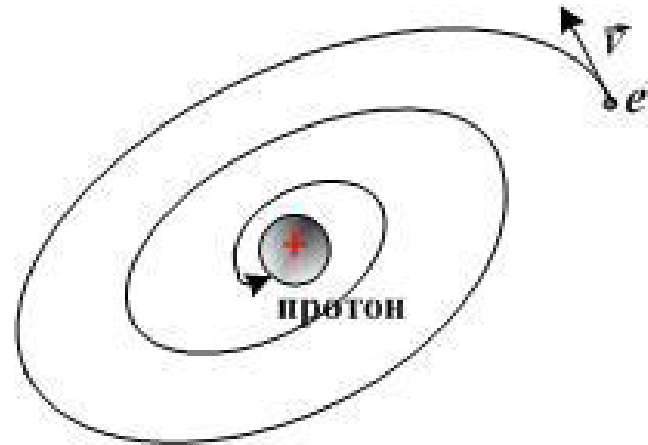
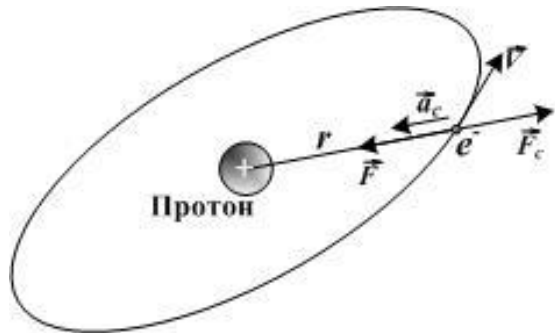
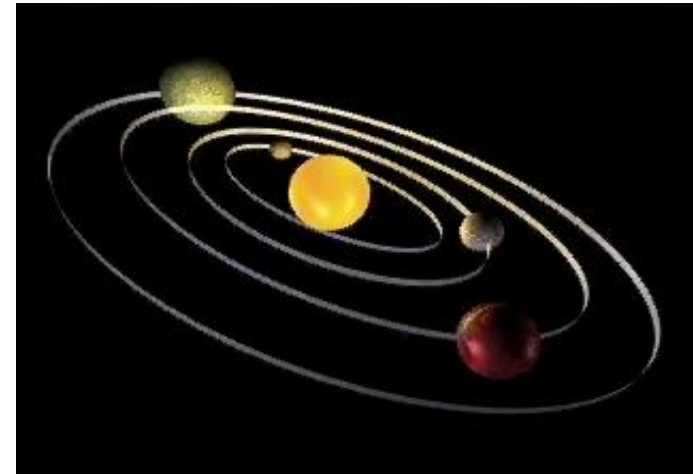
Э. Резерфорд: внутри атома есть положительно заряженное ядро с $q = Ze$, в котором сосредоточена почти вся масса атома, и размеры которого $\sim 10^{-15}$ м. Вокруг ядра по круговым орбитам движутся электроны – планетарная модель атома.



Модели атомов

$$\frac{(Ze)e}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \Rightarrow v = f(r)$$

Скорость может меняться непрерывно =>
непрерывной может быть и частота излучения.



Планетарная модель

- 1) не смогла объяснить особенностей излучения атомов и
- 2) была в явном противоречии с классической электродинамикой.

Модели атомов

Модель атома Резерфорда не объясняла:

1. Эксперимент показывал, что атом устойчив. По Резерфорду электрон движется ускоренно по орбите и должен излучать электромагнитные волны. Следовательно, он теряет энергию и должен по спирали приближаться к ядру, т.е. не устойчив.
2. Излучение атома по Резерфорду должно быть непрерывным, эксперимент показывал, что спектр излучения дискретный.

Поэтому потребовалось создать **квантовую теорию атома**.

Модели атомов

Н. Бор: объяснил ядерную модель атома Резерфорда, линейчатый спектр излучения атома и квантовый характер излучения и поглощения света.



БОР Нильс Хендрик Давид (1885–1962)

Выдающийся датский физик-теоретик, один из создателей современной физики. Сформулировал идею о дискретности энергетических состояний атомов, в свете новых идей построил атомную модель, открыв условия устойчивости атомов, и объяснил большой круг явлений. **Создал первую квантовую модель атома,** основанную на двух постулатах, которые прямо противоречили классическим представлениям и законам.

Модели атомов

I постулат (постулат стационарных состояний):

В атоме существуют стационарные (не изменяющиеся со временем) состояния, в которых он не излучает энергии; эти состояния характеризуются определенными дискретными значениями энергии.

Стационарным состояниям атома соответствуют стационарные орбиты, по которым движутся электроны. Движение электронов по стационарным орбитам не сопровождается излучением электромагнитных волн.

Модели атомов

В стационарном состоянии атома электрон, двигаясь по круговой орбите, должен иметь дискретные квантованные значения момента импульса:

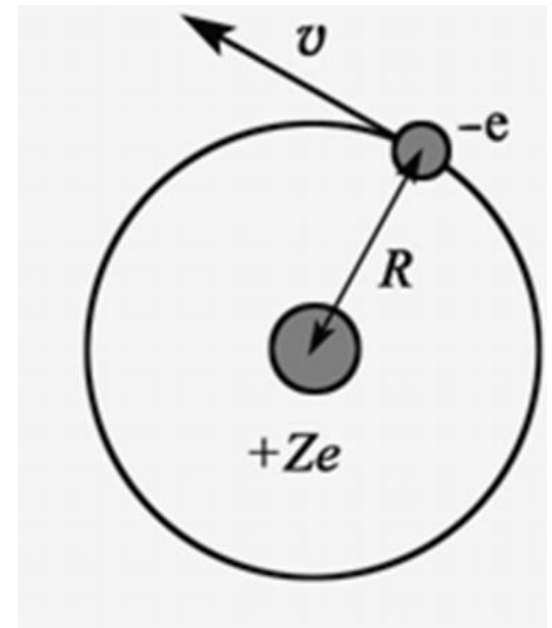
$$L_n = \underbrace{m v_n}_{p_n} \cdot r_n = n \hbar,$$

m – масса электрона,

v_n – скорость электрона на n орбите,

r_n – радиус орбиты,

$n = 1, 2, 3 \dots$ – квантовое число,



Модели атомов

II постулат (правило частот):

при переходе атома из одного стационарного состояния в другое испускается или поглощается один квант энергии в виде фотона

$$E_n - E_m = h \nu_{nm},$$

E_n, E_m – энергия атома в стационарном состоянии.

Если $E_n > E_m$:

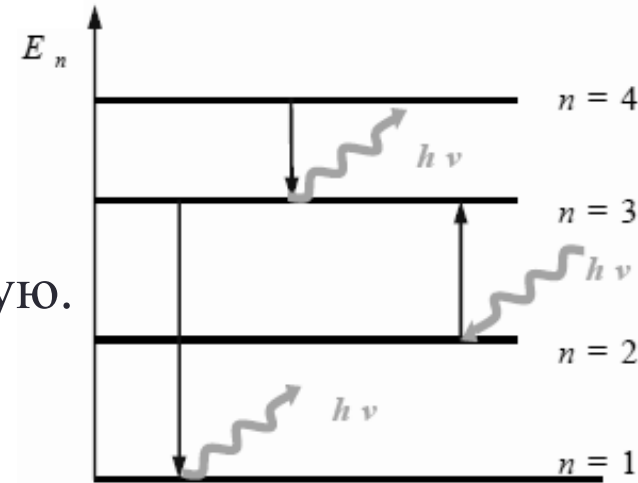
$$\nu_{nm} = \frac{E_n - E_m}{h}$$

излучение фотона при переходе электрона с более удалённой от ядра орбиты на близлежащую.

Если $E_n < E_m$:

$$\nu_{nm} = - \frac{E_n - E_m}{h}$$

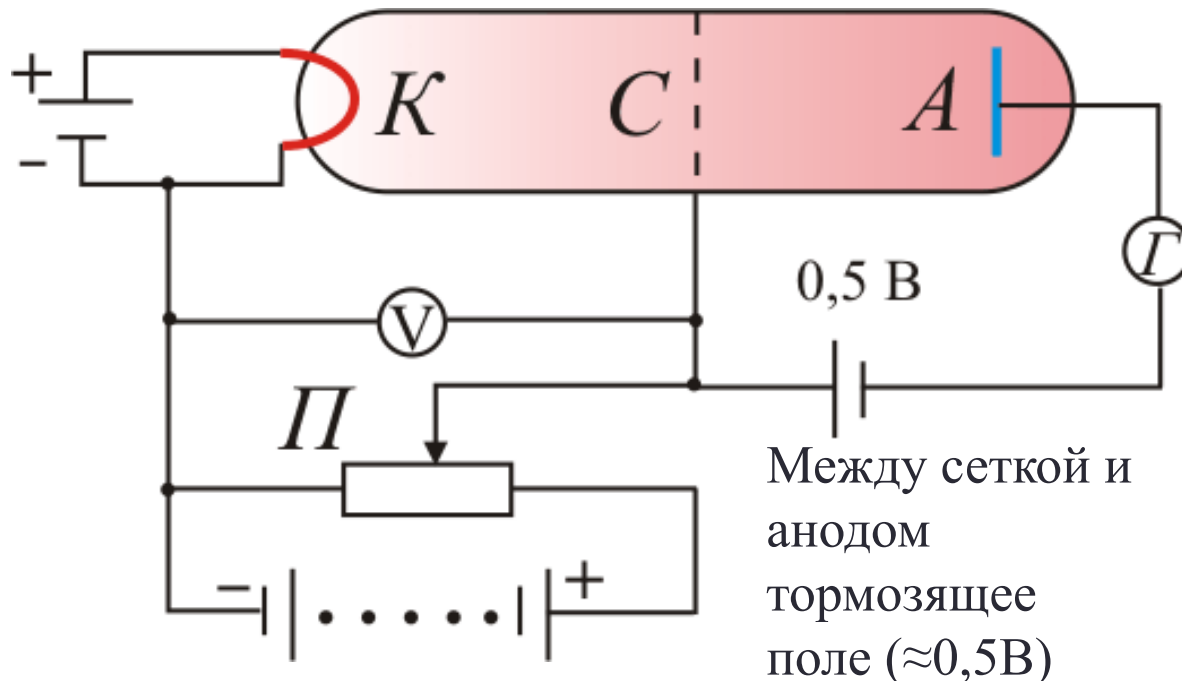
поглощение фотона при переходе электрона в состояние с большей энергией, т.е. переход электрона на более удалённую от ядра орбиту
Набор дискретных частот ν_{nm} и определяет линейчатый спектр атома водорода.



Опыт Франка и Герца.

Существование дискретных энергетических уровней атома и доказательство правильности теории Бора подтверждается опытом Франка и Герца.

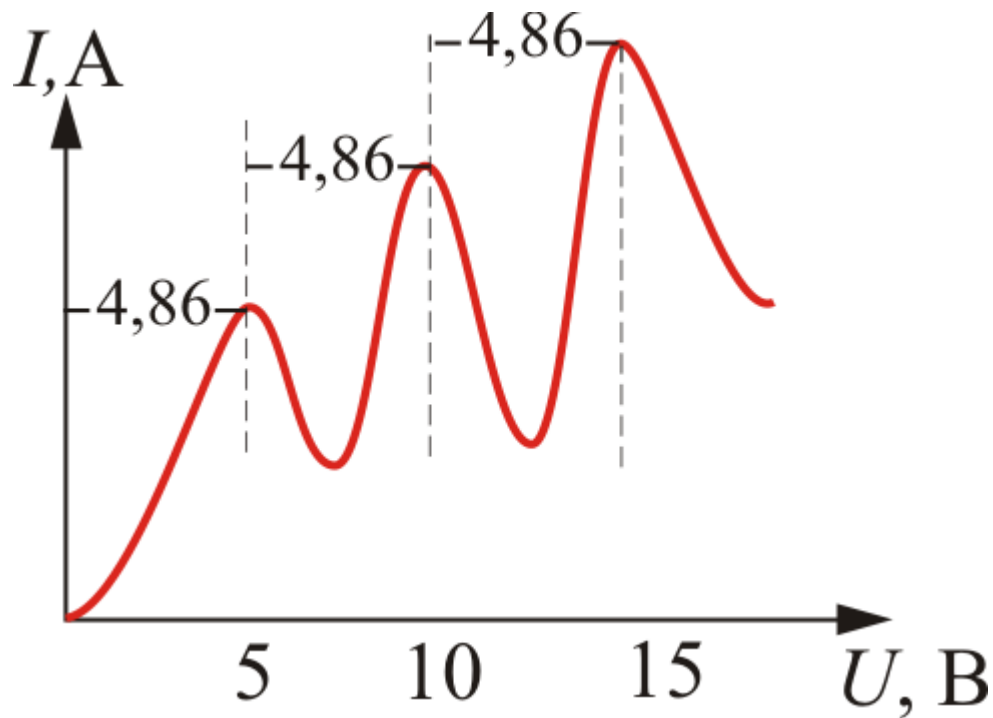
Немецкие ученые **Джеймс Франк** и **Густав Герц**, за экспериментальные исследования дискретности энергетического уровня получили Нобелевскую премию в 1925 г.



В трубке, заполненной парами ртути при давлении $p \approx 1$ мм рт. ст., три электрода, катод – сетка – анод. Электроны ускорялись разностью потенциалов U между катодом и сеткой.

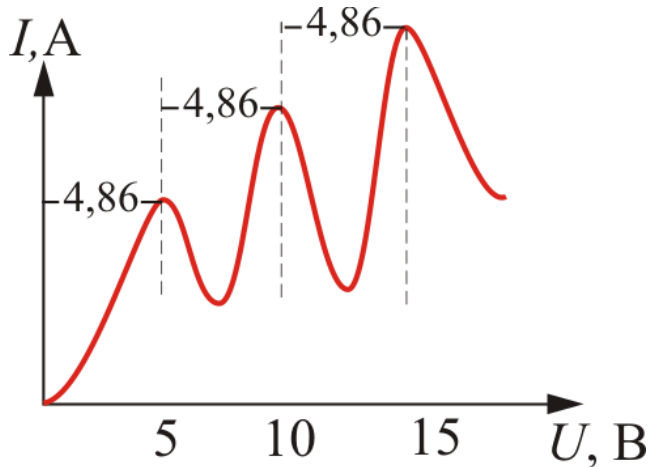
Опыт Франка и Герца.

Зависимость тока через гальванометр (I) от разности потенциалов между катодом и сеткой (U):



$U = 4,86$ В –
соответствует 1-му
потенциалу возбуждения

Опыт Франка и Герца.

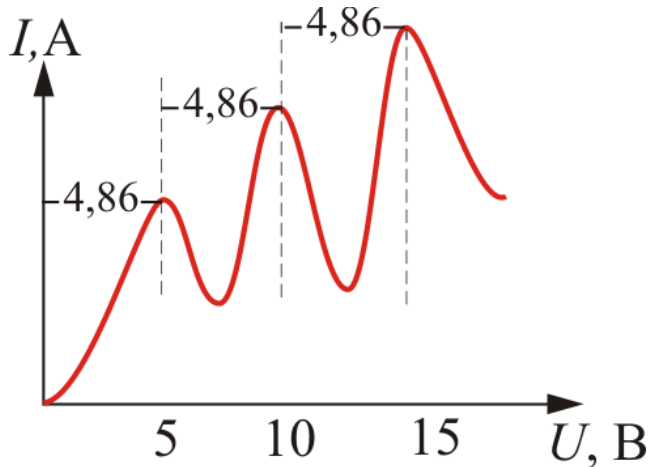


С ростом U ток I в цепи растёт. При $U < 4,9$ В электрон испытывает при встрече с атомом ртути только упругое соударение. При $e \cdot \varphi = 4,9$ эВ (4,9 эВ – первое возбуждённое состояние атома ртути) электрон при встрече с атомом ртути отдаёт ему всю свою кинетическую энергию.

При этом один электрон атома ртути переходит из основного состояния в возбуждённое, т.е. на следующий энергетический уровень. Следовательно, удар неупругий и электрон, потерявший свою кинетическую энергию, не может преодолеть тормозящее электрическое поле сетки и ток I в цепи падает.

Атом ртути, возвращаясь из возбуждённого состояния в основное, испускает квант $h\nu$ (ультрафиолетовое излучение с $\lambda \approx 255$ нм), что подтверждает I постулат Бора.

Опыт Франка и Герца.

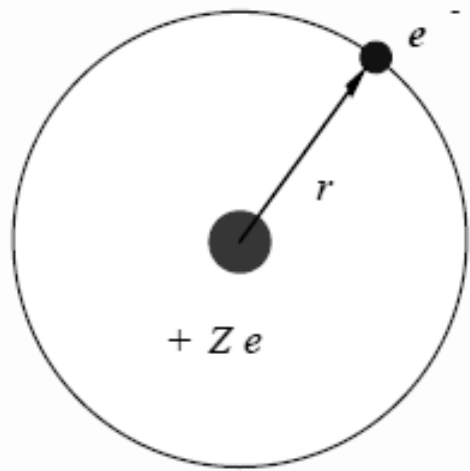


С ростом U ток I в цепи растёт. При $U < 4,9 В$ электрон испытывает при встрече с атомом ртути только упругое соударение. При $e \cdot \varphi = 4,9 эВ$ ($4,9 эВ$ – первое возбуждённое состояние атома ртути) электрон при встрече с атомом ртути отдаёт ему всю свою кинетическую энергию.

При этом один электрон атома ртути переходит из основного состояния в возбуждённое, т.е. на следующий энергетический уровень. Следовательно, удар неупругий и электрон, потерявший свою кинетическую энергию, не может преодолеть тормозящее электрическое поле сетки и ток I в цепи падает.

Атом ртути, возвращаясь из возбуждённого состояния в основное, испускает квант $h\nu$ (ультрафиолетовое излучение с $\lambda \approx 255 нм$), что подтверждает I постулат Бора.

Спектры атома водорода по Бору



Водородоподобная система. Движение электрона по орбите происходит под действием центростремительной силы.

$$F_{ц.с} = F_{Кулон} \Rightarrow \frac{m v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \Rightarrow$$

$$r = \frac{m v^2 4\pi\epsilon_0 r^2}{Ze^2} = \frac{4\pi\epsilon_0 \overbrace{m^2 v^2 r^2}^{L_n^2}}{mZe^2}.$$

Учитывая правило квантования орбит: $L_n = m v_n \cdot r_n = n \hbar.$

Получим радиус n -ой стационарной орбиты: $r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{mZe^2} \cdot n^2.$

Спектры атома водорода по Бору

Полная энергия электрона равна сумме его кинетической энергии и потенциальной энергии в электростатическом поле ядра:

$$E = E_k + E_p = \frac{m v^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \left(m v^2 = r F_{\text{Кулон}} \right) =$$
$$\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} r - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = - \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Для n -ой орбиты:

$$E_n = - \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_n} = - \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{mZe^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2} =$$
$$\left(4\pi^2 \hbar^2 = h^2 \right) = - \frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z^2 m e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2}.$$

Спектры атома водорода по Бору

Энергия принимает дискретные значения и зависит от n .

Знак « $-$ » указывает на то, что энергия электрона внутри атома отрицательная, т.е. электрон находится в связанном состоянии. Вне атома (в свободном состоянии) электрон имеет положительную энергию.

n – главное квантовое число, оно определяет:

- номер орбиты,
- энергию электрона в поле ядра.

Спектры атома водорода по Бору

$n = 1$: энергетическое состояние электрона основное (невозбуждённое);
 $E < 0$ и минимальная.

$n > 1$: энергетическое состояние электрона возбуждённое.

$n = \infty$: ионизация атома, $E_{\max} = 0$, и электрон вылетает из атома.

Энергия ионизации – энергия, которую необходимо потратить на перевод электрона из n – состояния (с r_n орбиты и энергией E_n) в свободное (ионизированное) состояние с $E_{\max} = 0$:

$$\Delta E = E_{\max} - E_n = 0 - (-E_n) = E_n.$$

Потенциал ионизации:

$$\varphi_i = \frac{\Delta E}{e} [\text{эВ}] = \frac{me^4}{8h^3 \varepsilon_0^2} h \frac{Z^2}{n^2} \frac{1}{e} = R \frac{Z^2 h}{en^2}.$$

Спектры атома водорода по Бору

Атом водорода: $Z = 1$, для первой орбиты $n = 1$:

$$r_1 = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

$$E_1 = 13,6 \text{ эВ}.$$

По II постулату Бора при переходе атома водорода из стационарного состояния n в стационарное состояние m с меньшей энергией, т.е. при переходе электрона с n орбиты на m орбиту, испускается квант с частотой:

$$\nu_{nm} = \frac{E_n - E_m}{h} = \frac{me^4}{8h^3 \epsilon_0} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{- формула Бальмера-Бора,}$$

$R = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ – постоянная Ридберга.

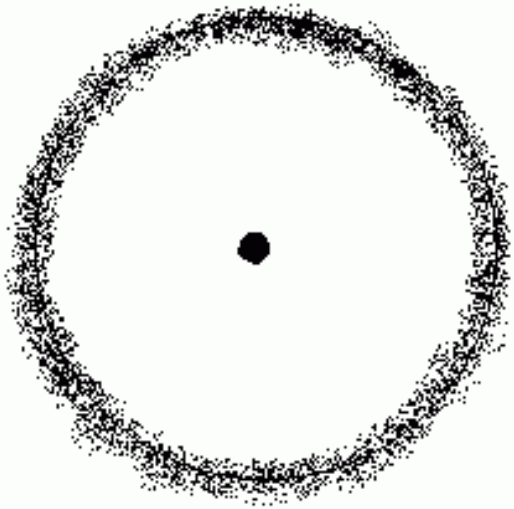
Недостатки теории Бора

- 1) Основывается на квантовых постулатах, но применяются законы классической физики. Следовательно, есть внутреннее противоречие.
- 2) Не объясняет:
 - интенсивность спектральных линий,
 - причину совершения тех или иных переходов.
- 1) Не описывает спектры атома He – простейшего атома, следующего за атомом H.

Квантовомеханическая теория атомов

Согласно квантовой механике, не существует определенных круговых орбит электронов, как в теории Бора.

В силу волновой природы электрон «размазан» в пространстве, подобно «облаку» отрицательного заряда.



Электронное облако в основном состоянии водорода сферически-симметрично.

Электронное облако грубо характеризует «размеры» атома, но, поскольку облако может не иметь четко выраженные границы, атомы также не имеют ни точной границы, ни одного определенного размера.

Электронное облако можно также интерпретировать как распределение вероятностей для данной частицы.

Атом водорода в квантовой механике

Электрон в атоме водорода находится в кулоновском поле ядра.

Следовательно, для определения энергетических уровней электрона в атоме водорода необходимо решить задачу о движении электрона в кулоновском поле ядра, т.е. решить уравнение Шредингера с потенциальной энергией взаимодействия электрона с ядром:

$$U(r) = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Ze – заряд ядра для водородоподобных систем (для H_2 $Z = 1$),

r – расстояние между электроном и ядром.

Уравнение Шредингера:

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0,$$

m – масса электрона,

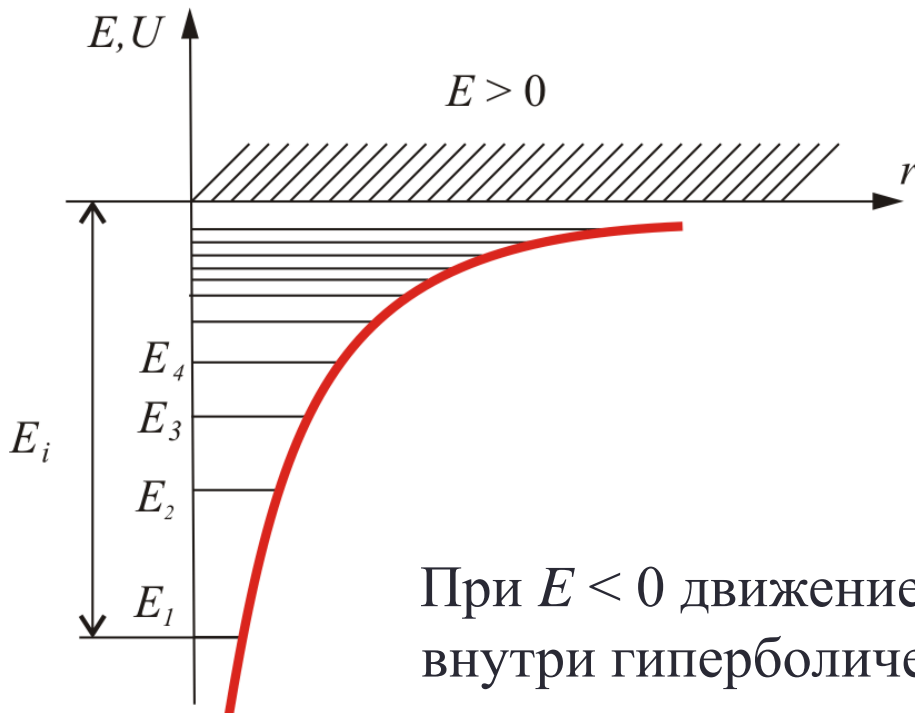
E – полная энергия электрона в атоме.

Атом водорода в квантовой механике

С учётом того, что ψ – функция однозначна, конечна, непрерывна, уравнение Шредингера имеет решение только при собственных значениях энергии:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z^2 m e^4}{8 h^2 \varepsilon_0^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots,$$

т.е. для дискретного набора отрицательных значений энергии.



Дискретные энергетические уровни.

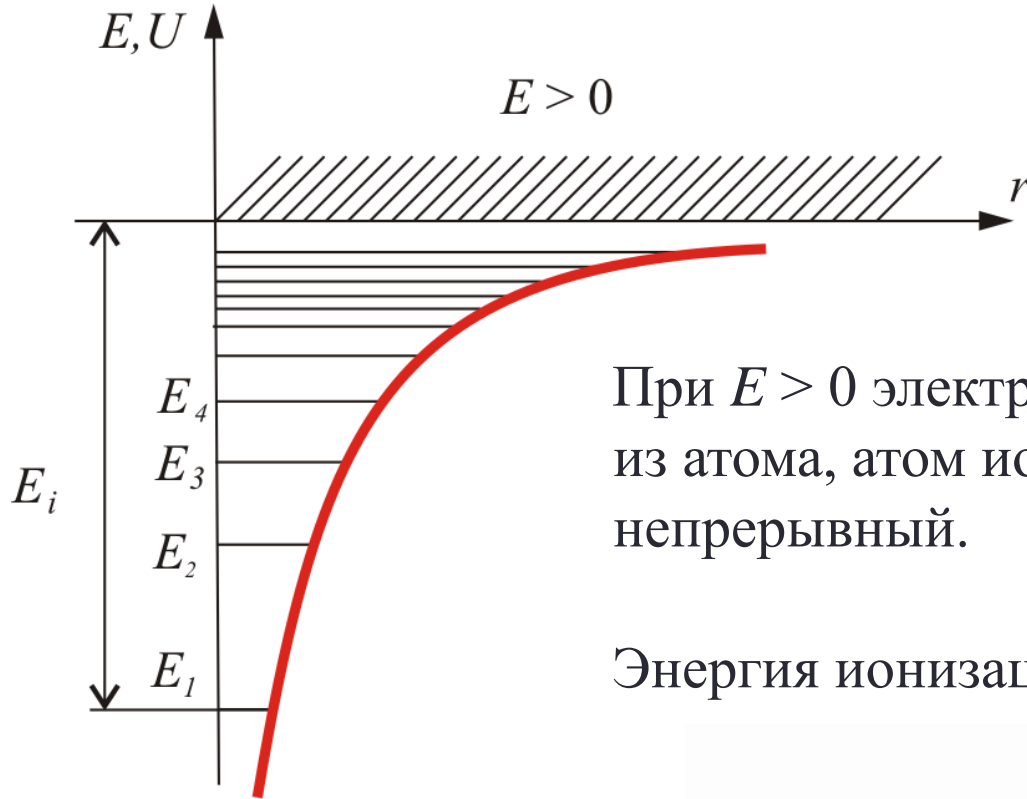
E_1 – основной уровень с минимальной энергией.

$E_2, E_3 \dots E_n$ – возбуждённые уровни.

n – главное квантовое число.

При $E < 0$ движение электрона связанное, он находится внутри гиперболической потенциальной яме.

Атом водорода в квантовой механике



С ростом n энергетические уровни располагаются ближе друг к другу, при $n = \infty$ $E_\infty = 0$.

При $E > 0$ электрон свободный, электрон ушёл из атома, атом ионизовался, спектр непрерывный.

Энергия ионизации атома водорода:

$$E_i = -E_1 = \frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2} = 13,6 \text{ эВ}.$$

