

# II.1 Serie widmowe wodoru

## II.1 Serie widmowe wodoru

W obszarze widzialnym wystepuja 3 silne linie wodoru:  $H_\alpha$  (656.3 nm),  $H_\beta$  (486.1 nm) i  $H_\gamma$  (434.0 nm) oraz szereg linii w nadfiolecie, o dlugosciach fal zblizajacych sie w regularny sposob do granicy krótkofalowej  $H_\infty$ .

Balmer (1855) ustalil, ze dlugosci fal tych linii mozna **doskonale** ( $<10^{-4}$ ) opisać prostym wzorem:

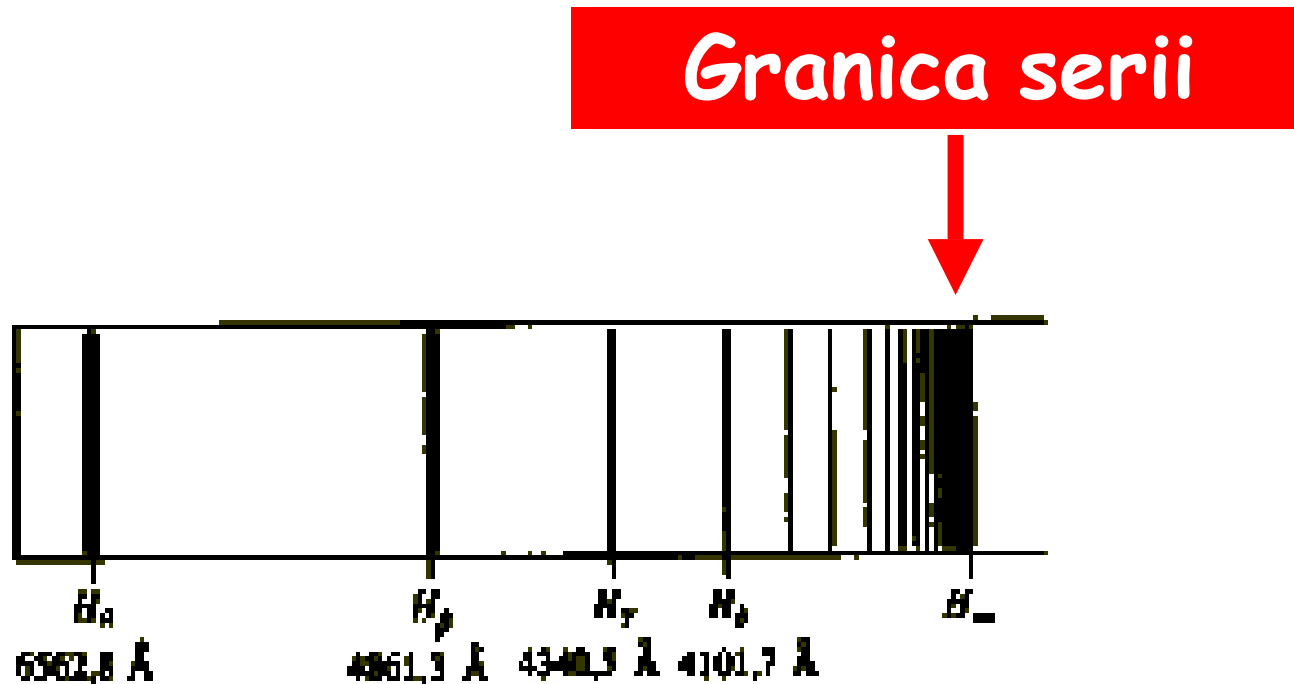
$$\lambda = \frac{n_1^2}{n_1^2 - 4} G$$

gdzie  $n_1$  jest kolejną liczbą całkowitą = 3,4,...., a  $G$  stałą empiryczną.

Inny sposób zapisu wykorzystujący liczbę falową:


$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right); \quad n_1 = 3, 4, \dots$$

Seria Balmera czyli przejścia z różnych poziomów do poziomowi o  $n=2$



## Serie widmowe wodoru cd.

W następnych latach odkryto w widmie gwiazd wiele linii wodoru układających się w kilka serii widmowych. Ogólnie wzór na liczbę falową określonej serii został podany przez Rydberga (1889):

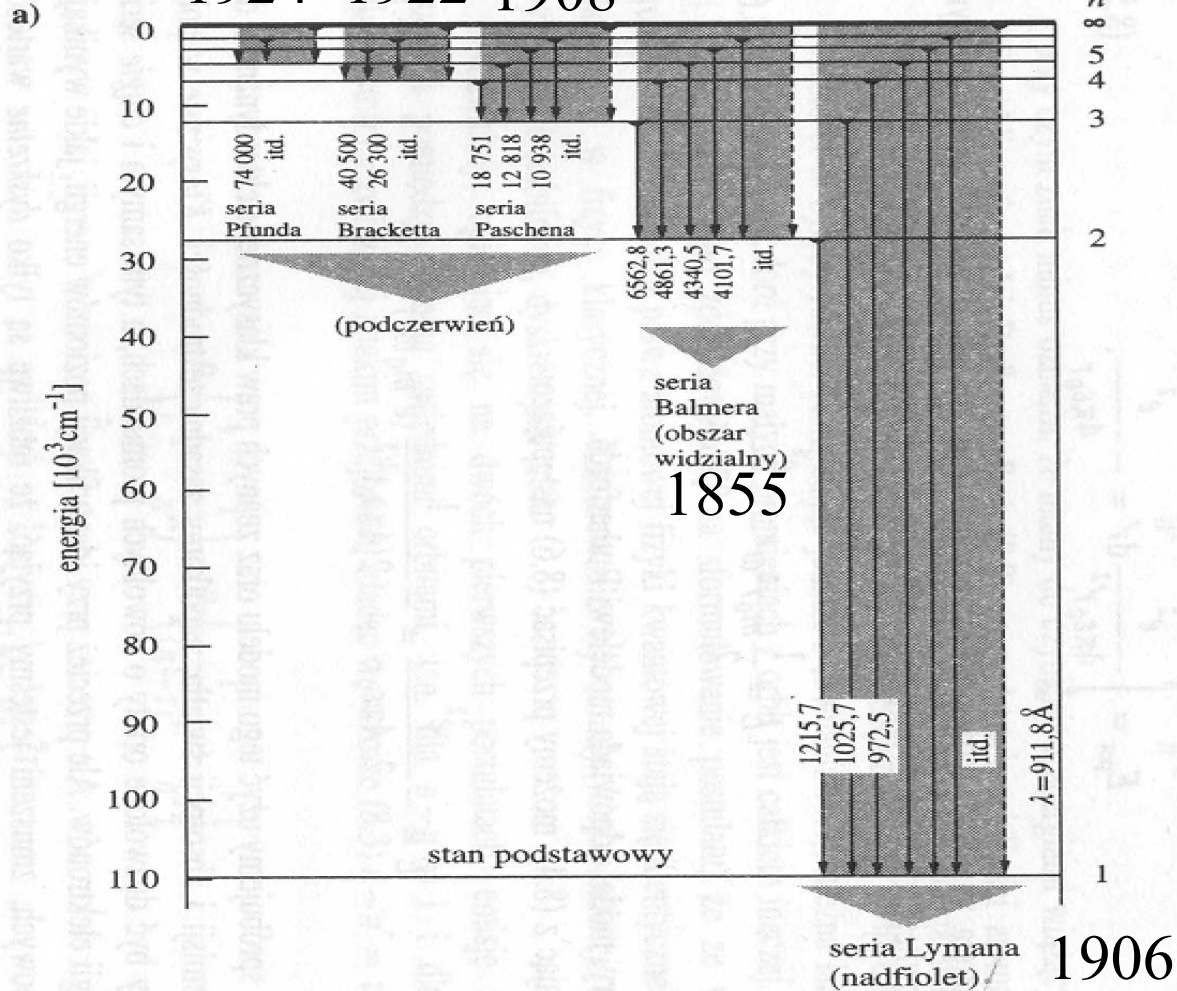
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n' < n$$


Różnica dwóch termów widmowych

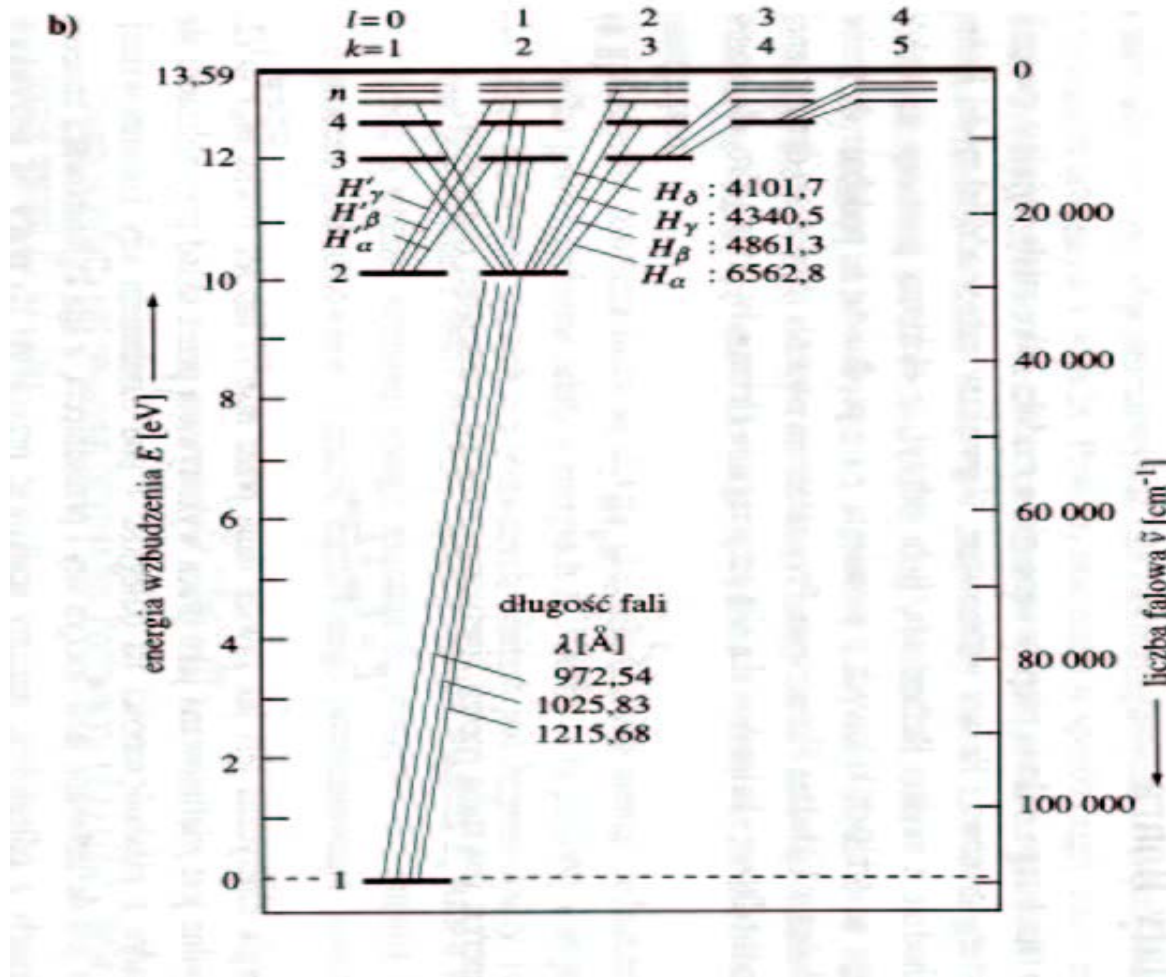
Przy zastosowaniu radioteleskopów zaobserwowano linie wodoru o  $n=90-350$ .

## Serie widmowe wodoru cd.

1924 1922 1908



## Serie widmowe wodoru cd.



## II.2 Model atomu wodoru Bohra

II.2.1 Doświadczenie Rutherforda

II.2.2 Postulaty Bohra

II.2.3 Obliczenie energii w modelu Bohra

II.2.4 Orbitalny moment pędu w modelu Bohra

II.2.5 Poprawki na ruch jąder i efekt izotopowy

II.2.6 Widma elektronów walencyjnych metali alkalicznych w modelu Bohra

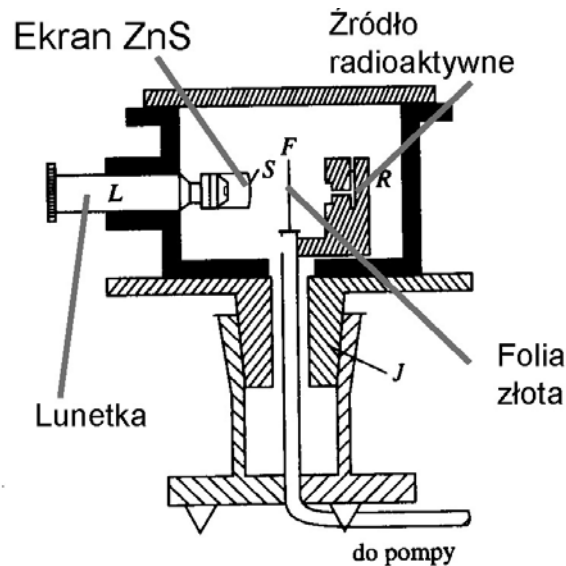
II.2.7 Zgodność modelu Bohra z doświadczeniem



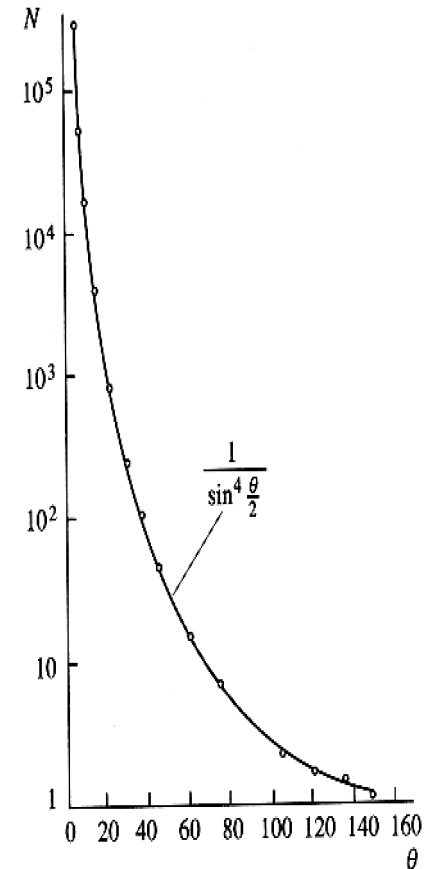
## II.2.1 Doświadczenie Rutherforda(1911) i jego model atomu

Odkrycie jądra atomowego przez Rutherforda Geigera i Marsdena w 1911:

- Cała masa atomu jest skupiona w dodatnio naładowanym jądrze o  $r=10^{-15}$  m.



- Nie obserwuje się rozproszczeń cząstek alfa na elektronach



## II.2.2 Postulaty Bohra (1913)

Model Rutherforda nie wyjaśniał widm wodoru. Zrobił to Bohr w 1913 dodając 3 postulaty:

- Klasyczne równania ruchu obowiązują dla elektronów na kołowych orbitach dookoła jądra, ale dozwolone są **tylko niektóre orbity o energiach  $E_n$ . Są to poziomy energetyczne atomu.**
- Ruch elektronów na dozwolonych orbitach przebiega bez strat energii (niezgodnie z elektrodynamiką Maxwella). Procesy emisji i absorpcji promieniowania e-m przez atom związane są ze zmianą poziomów przez elektron:

$$h\nu = E_n - E_{n'} = \left( -\frac{Rhc}{n^2} \right) - \left( -\frac{Rhc}{n'^2} \right)$$

- Ze wzrastającym promieniem orbity prawa fizyki atomowej stają się identyczne z prawami fizyki klasycznej.

## II.2.3 Obliczenie energii w modelu Bohra

**Dla orbit kołowych w problemie Keplera:**

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{2} m \Omega^2 r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

**równowaga sił:**

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m\Omega^2 r; \text{ co daje nam } r = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m\Omega^2} \right)^{1/3}$$

**razem dostajemy:**

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2(4\pi\epsilon_0)^{2/3}} (m\Omega^2 e^4)^{1/3}$$

## Obliczenie energii cd.

Obliczenie stałej Rydberga przez Bohra:

Rozważmy emisję światła przy przejściu między dwoma kolejnymi poziomami  $n-n'=1$  dla dużych  $n$ . Zgodnie ze wzorem Rydberga ( $n-n'=d=1$ ):

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = -Rc \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = Rc \left( \frac{1}{(n-d)^2} - \frac{1}{n^2} \right) =$$

$$= Rc \frac{1}{n^2} \left( \frac{1}{(1 - (d/n))^2} - 1 \right) \approx Rc \left( \frac{2d}{n^3} \right) = \frac{2Rc}{n^3}$$

Wobec tego:

$$\frac{Rhc}{n^2} = \frac{1}{2(4\pi\epsilon_0)^{2/3}} \left( m(2\pi\nu)^2 e^4 \right)^{1/3} = \frac{1}{2(4\pi\epsilon_0)^{2/3}} \left( m \left( \frac{2\pi 2Rc}{n^3} \right)^2 e^4 \right)^{1/3}$$

Uwzględniając ruch  
Środka masy

$$R = \frac{mZ^2 e^4}{8\epsilon_0 h^3 c} \frac{1}{1 + m/M}$$

## Obliczenie energii cd.

Istotne założenie fizyczne Bohra oznaczone jest zieloną strzałką na poprzedniej transparencji.

W granicy klasycznej częstość promieniowania  $\omega$  dana różnicą termów widmowych musi być równa częstości drgań dipola atomowego, czyli częstości obiegu elektronu dookoła jądra  $\Omega$ .

## Obliczenie energii cd.

## Stała Rydberga dla atomu wodoru:

$$R_H = R_\infty (1 + m/M)^{-1} = 109\,677.5810 \text{ cm}^{-1} \\ = 13.59 \text{ eV}$$

Jest to energia jonizacji atomu wodoru.

Poprawka:  $-5.45 \times 10^{-4}$

## Obliczenie energii cd.

Promień n-tej orbity:

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m e^2 Z} n^2$$

Promień 1-szej orbity wodoru = promień Bohra:

$$a_0 = r_1(\text{H}) = 0.0529 \text{ nm}$$

## Obliczenie energii cd.

Częstość obiegu n-tej orbity:

$$\Omega_n = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left( \frac{mZ^2e^4}{\hbar^3 n^3} \right)$$



## Model atomu Bohra cd.

Energia n-tego poziomu:

$$E_n = - \frac{m Z^2 e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

$n$  nazywamy główną liczbą kwantową.

## II.2.4 Orbitalny moment pędu w modelu Bohra

Orbitalny moment pędu:  $\vec{L}_n = \vec{r}_n \times m(\vec{\Omega}_n \times \vec{r}_n)$

Długość  $L$  jest skwantowana:  $|\vec{L}| = n\hbar$

Na obwodzie orbity Bohra mieści się  $n$  długości fal de Broglia elektronu:

$$L_n = |\vec{r}_n \times \vec{p}_n| = \left| \lambda = \frac{h}{p} \right| = \frac{2\pi r_n}{\lambda} \hbar$$

Z drugiej strony możemy policzyć długość bezpośrednio:

$$L_n = m \Omega_n r_n^2 = m \left( \frac{m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^3 \hbar^3} \right) \left( \frac{n^2 \hbar^2 (4\pi\epsilon_0)}{m e^2} \right)^2 = n\hbar$$

Czyli

$$\frac{2\pi r_n}{\lambda} = n$$

## Orbitalny moment pędu w modelu Bohra cd.

W modelu Bohra elektrony na orbitach kołowych mają maksymalny moment pędu dozwolony dla danej wartości głównej liczby kwantowej  $n$ .

Wprowadza się orbitalną liczbę kwantową  $l$  (Sommerfeld 1916), która w mechanice kwantowej przyjmuje  $n$  wartości dyskretne:

$$l=0,\dots,n-1$$

Kwadrat długości wektora momentu pędu jest skwantowany:  $|\vec{\mathbf{L}}|^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2$

Orbita o  $l < n-1$  jest eliptyczna. Energia elektronu słabo zależy od  $l$  (rozszczenie subtelne, patrz poniżej).

## II.2.5 poprawki na ruch jąder i efekt izotopowy

Ruch jądra i efekt izotopowy:

Małe poprawki na ruch jądra dla izotopów atomów wodoropodobnych powodują względne przesunięcia poziomów.

Przykład: dla wodoru poprawka na ruch środka masy wynosi  $-0.0545\%$  E, dla ciężkiego wodoru jest dwa razy mniejsza.

Odkrycie deuteru przez Ureya (1931) polegało właśnie na zaobserwowaniu tego przesunięcia. To odkrycie rozstrzygnęło sprzeczność między masą cząsteczkową wodoru wyznaczoną metodami chemicznymi (średnia ważona mas wodoru i ciężkiego wodoru) i metodą spektroskopii masowej.

## II.2.7 Zgodność modelu Bohra z doświadczeniem

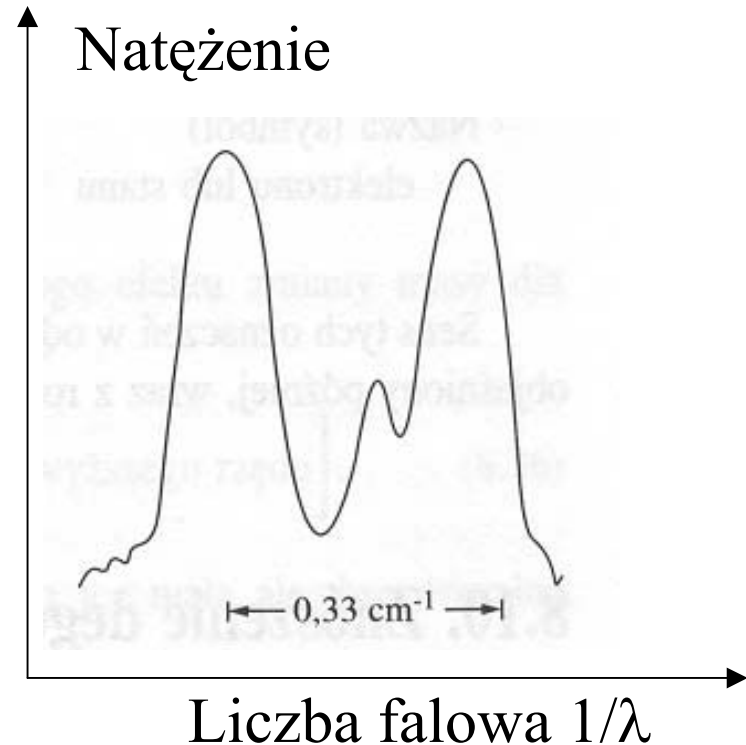
Linia  $H_\alpha$  (przejście z  $n=3$  do  $n=2$ ) jest multipletem kilku linii (co najmniej trzech odległych o  $0.33 \text{ cm}^{-1}$ ). W atomie wodoru występuje *rozszczenie subtelne* linii widmowych.

Poziomy Bohra rozszczepiają się na bardzo blisko leżące podpoziomy

Jest to efekt na poziomie

$$\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-4}$$

**Linia  $H_\alpha$   $1/\lambda = 15223.21 \text{ cm}^{-1}$**



## II.3.3 Dygresja: symbole spektroskopowe

Poziomy (termy, stany) w atomach oznaczamy symbolami spektroskopowymi np.:

Główna liczba kwantowa  $n$ .  
Tu  $n=2$ .

Multipletowość  $2s+1$ ;  
Tu  $s=1/2$ .

Wartość orbitalnej liczby kwantowej  $l$ . Tradycyjnie oznaczana literami: S ( $l=0$ ), P ( $l=1$ ), D ( $l=2$ ), F ( $l=3$ ) itd.  
Tu  $l=0$ .

Wartość liczby całkowitego momentu pędu  $j=1/2$

**2 2S 1/2**

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

## Dygresja: symbole spektroskopowe cd.

### Komentarze:

- **Oznaczenia  $l$ :**

- małe litery – stany jednoelektronowe np. w atomie wodoru  $1s$ ,
- duże litery – stany wieloelektronowe, wszystkie liczby dotyczą sum wektorowych spinów, orbitalnych momentów pędu i całkowitych momentów pędu stanu wieloelektronowego.

- **Pochodzenie oznaczeń literowych dla  $l$ :**

Nazwy serii widmowych w widmie sodu:

P= Principal: przejścia z  $n=3, 4, \dots, l=1$  na  $n=3, l=0$ ,

S=Sharp: przejścia z  $n=4, 5, \dots, l=0$  na  $n=3, 4, \dots, l=1$ ,

D=Diffuse: przejścia z  $n=3, 4, \dots, l=2$  na  $n=3, 4, \dots, l=1$ ,

F=Fundamental: przejścia z  $n>3, l=3$  na  $n=3, l=2$

# Dygresja: symbole spektroskopowe cd.

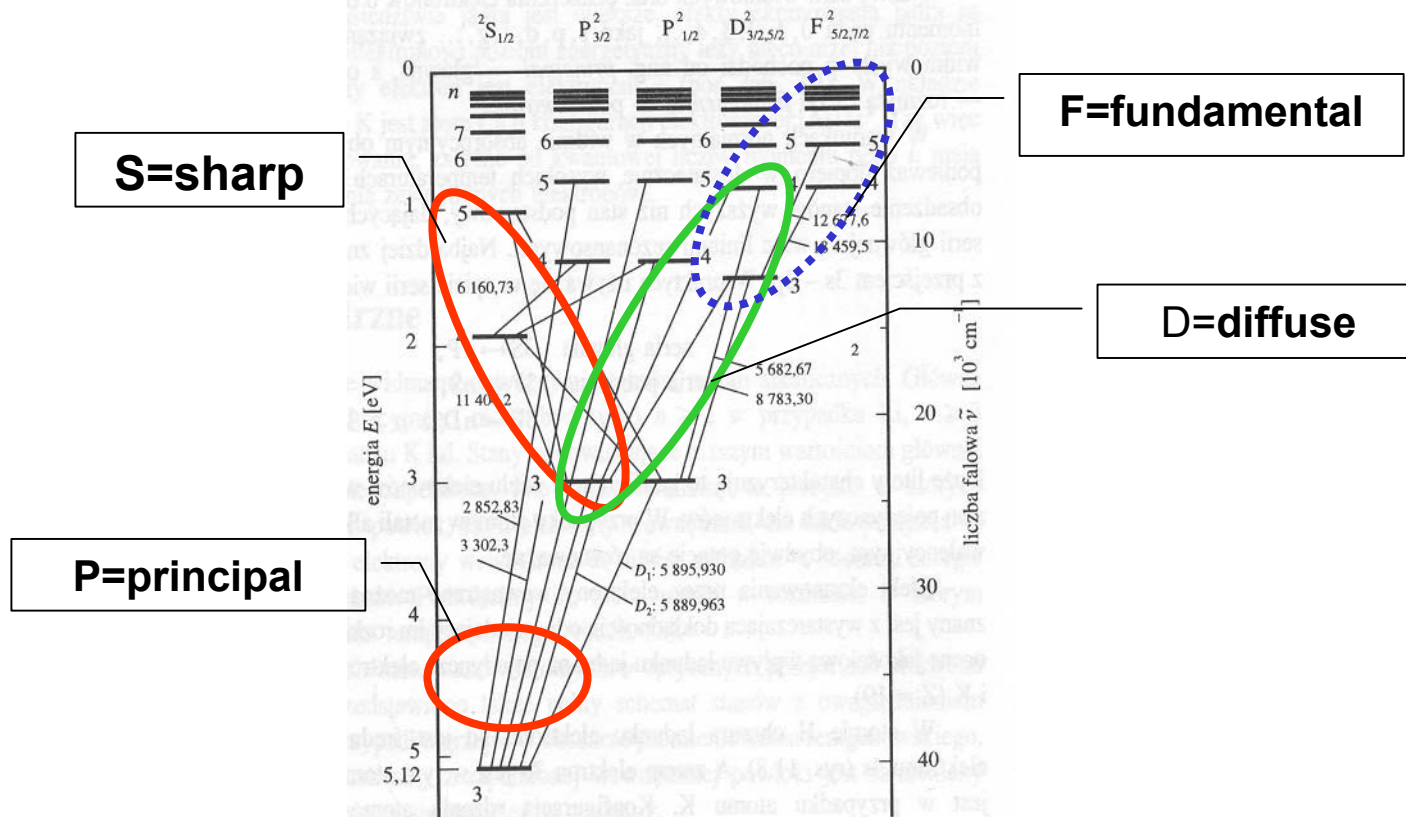
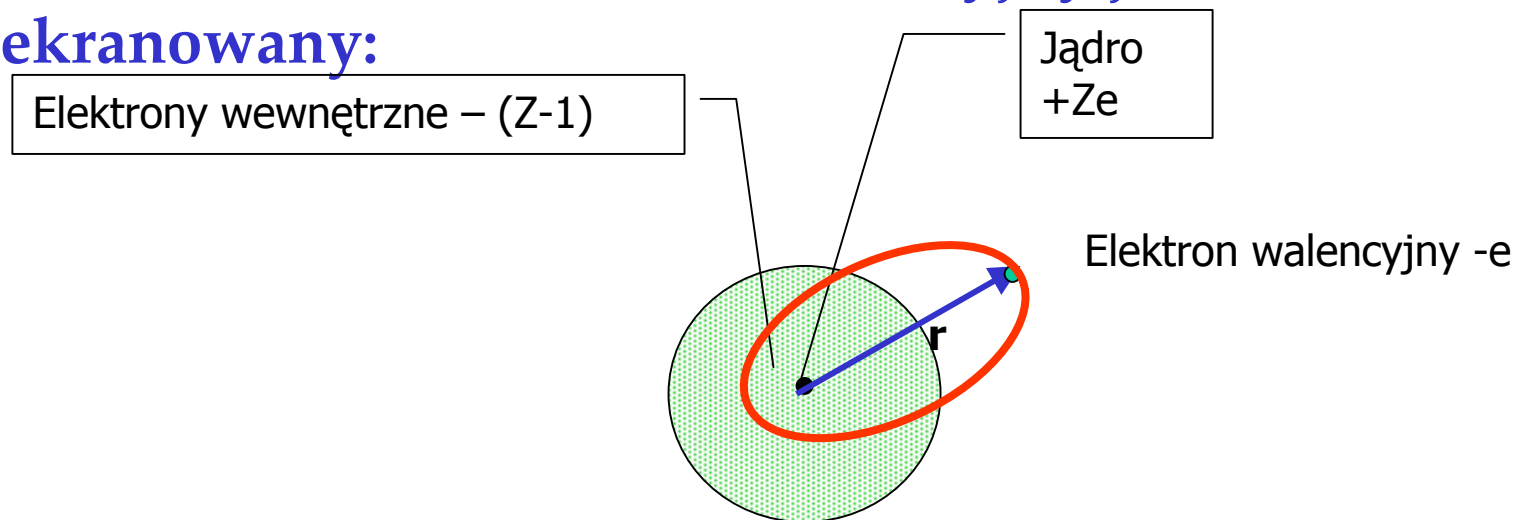


Diagram Grotaria dla przejść elektronów walencyjnych sodu Na



## II.2.6 Widma elektronów walencyjnych metali alkalicznych w modelu Bohra

Cechą charakterystyczną pierwiastków alkalicznych jest pojedynczy, słabo związany elektron walencyjny. Pozostałe  $Z-1$  elektronów umieszczone są na wypełnionych niższych powłokach. W porównaniu z atomem wodoru elektron walencyjny jest ekranowany:



## Widma metali alkalicznych cd.

Efektywny potencjał w którym porusza się elektron walencyjny pierwiastka alkalicznego.

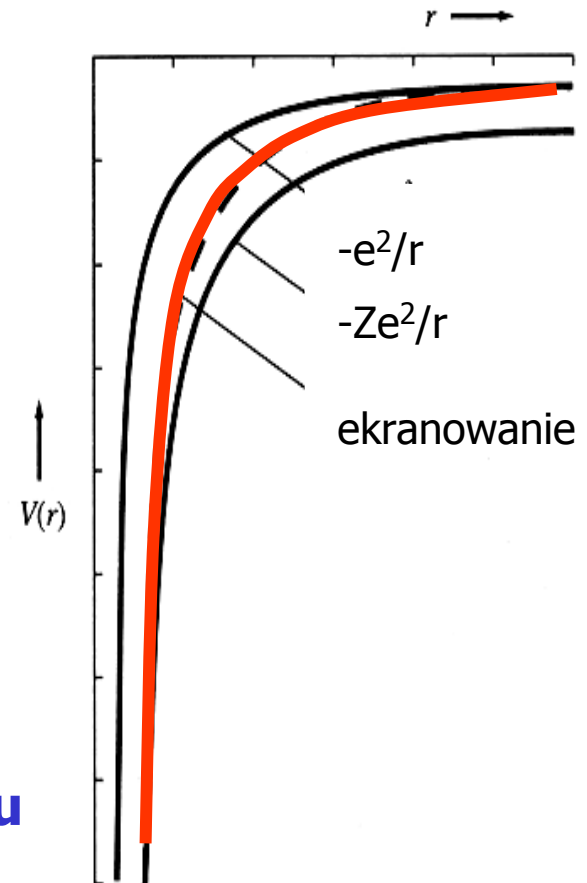
Dla małych odległości potencjał zachowuje się jak:

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

Zaś dla dużych jak:

$$V(e^2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Następuje zniesienie degeneracji  
Ze względu na orbitalny moment pędu



## Widma metali alkalicznych cd.

Energie przejść elektronów walencyjnych dla pierwiastka alkalicznego można opisać wzorem podobnym do wzoru Bohra:

$$h\nu = E_{n,l} - E_{n',l'}$$

$$E_{n,\ell} = -R_{\text{alkaliczny}} hc \frac{1}{n_{\text{ef}}^2} = -R_{\text{alkaliczny}} hc \left( \frac{1}{(n - \Delta(n, \ell))^2} \right)$$

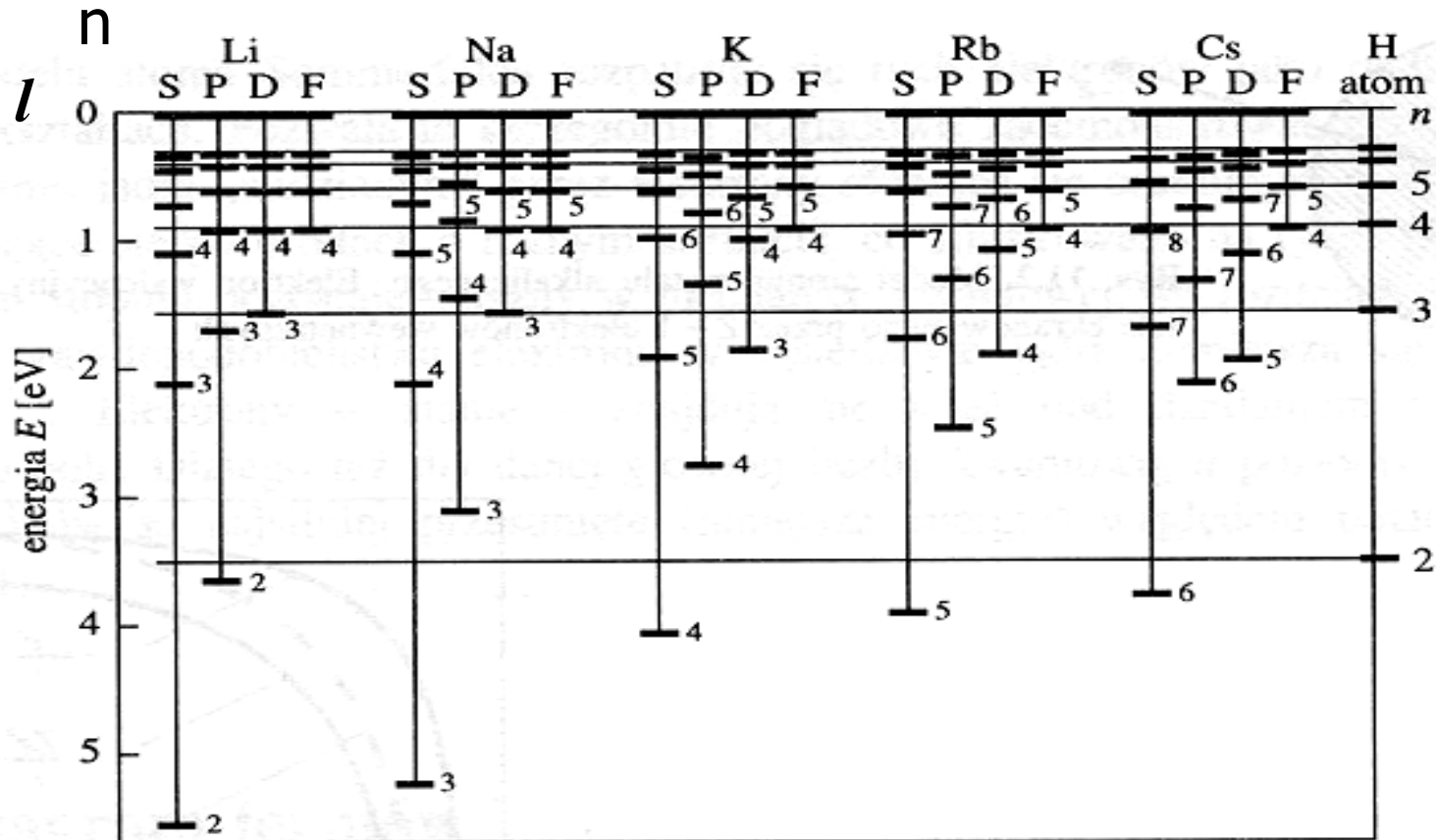
$n_{\text{ef}} = (n - \Delta(n, l))$  jest efektywną główną liczbą kwantową (na ogół nie jest to liczba całkowita), zaś poprawkę  $\Delta(n, l)$  nazywamy *defektem kwantowym*.

Dla ustalonego  $l$  defekt kwantowy słabo zmienia się z  $n$ .

Defekt kwantowy maleje ze wzrostem  $l$  (orbity stają się bardziej kołowe i potencjał efektywny bardziej podobny do wodorowego).

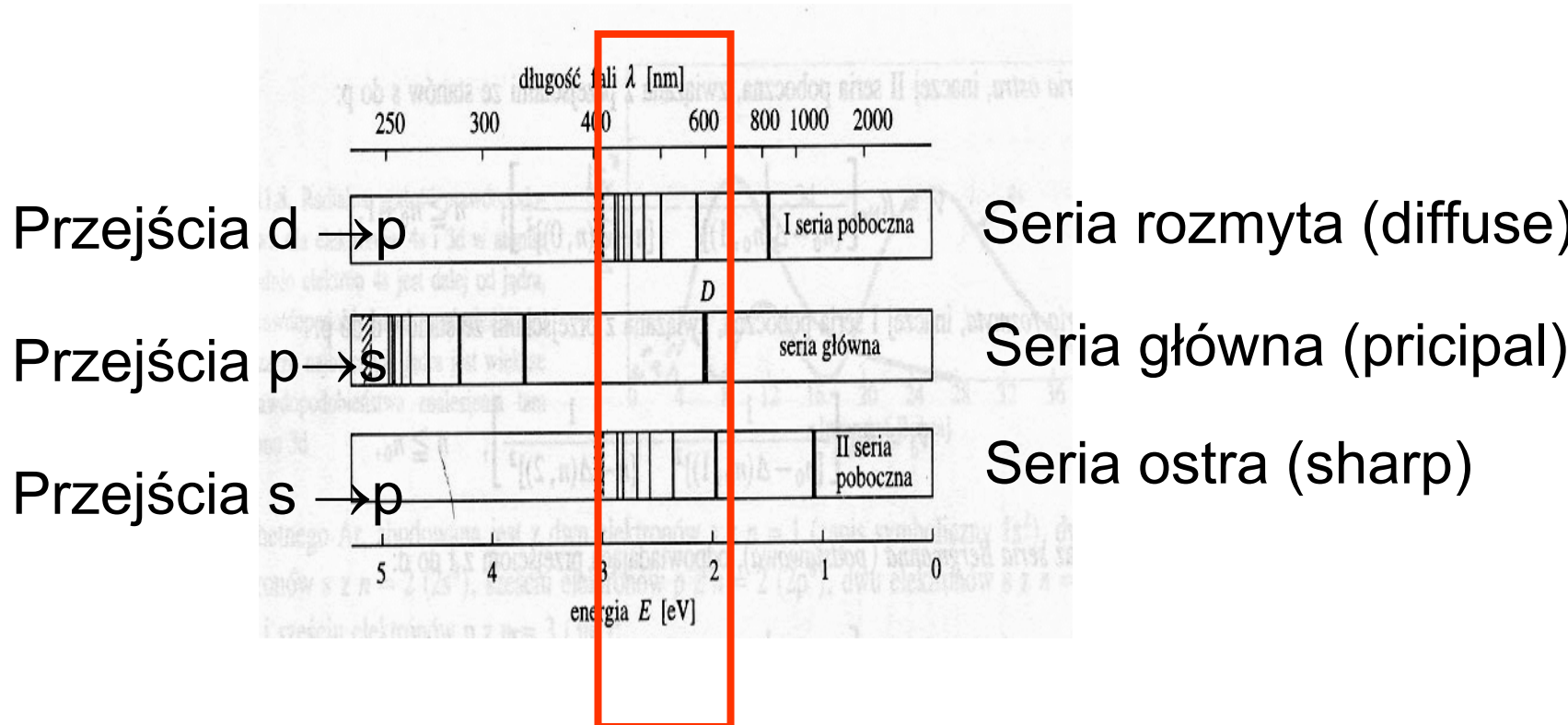
# Widma metali alkalicznych cd.

Poziomy energetyczne elektronów walencyjnych pierwiastków alkalicznych



## Widma metali alkalicznych cd.

### Ważniejsze serie widmowe sodu:

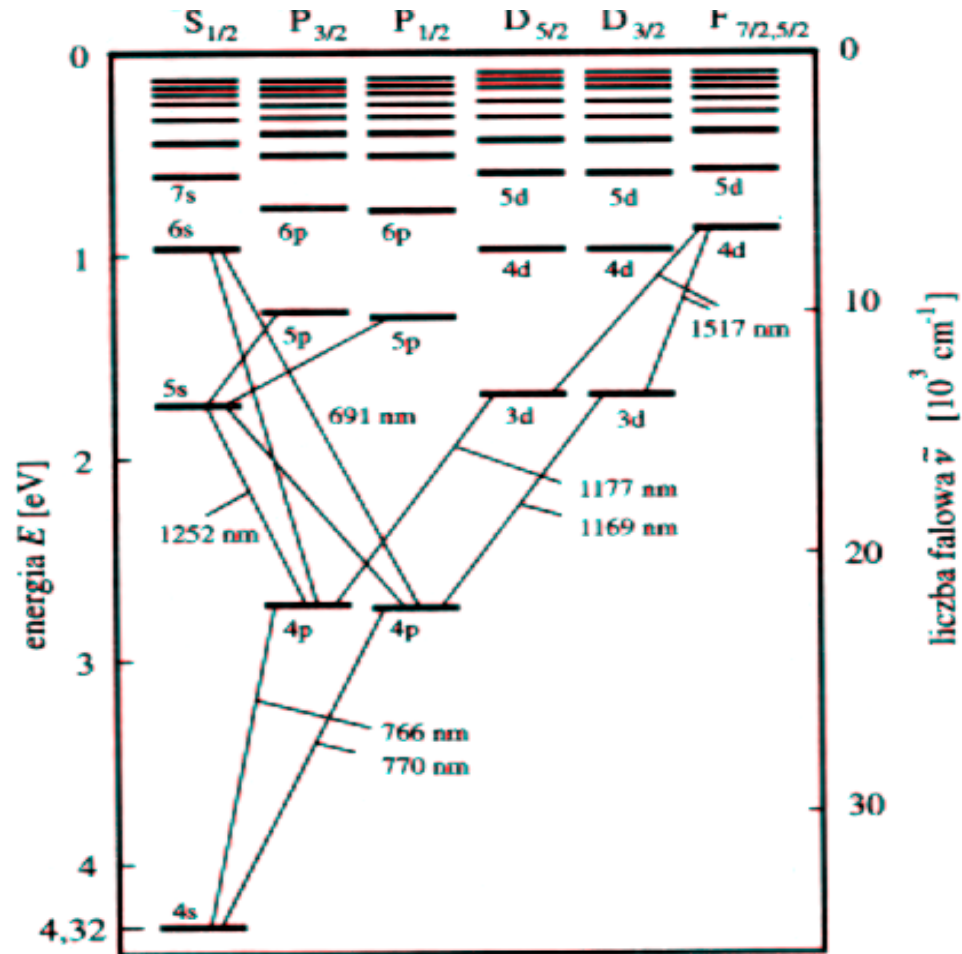


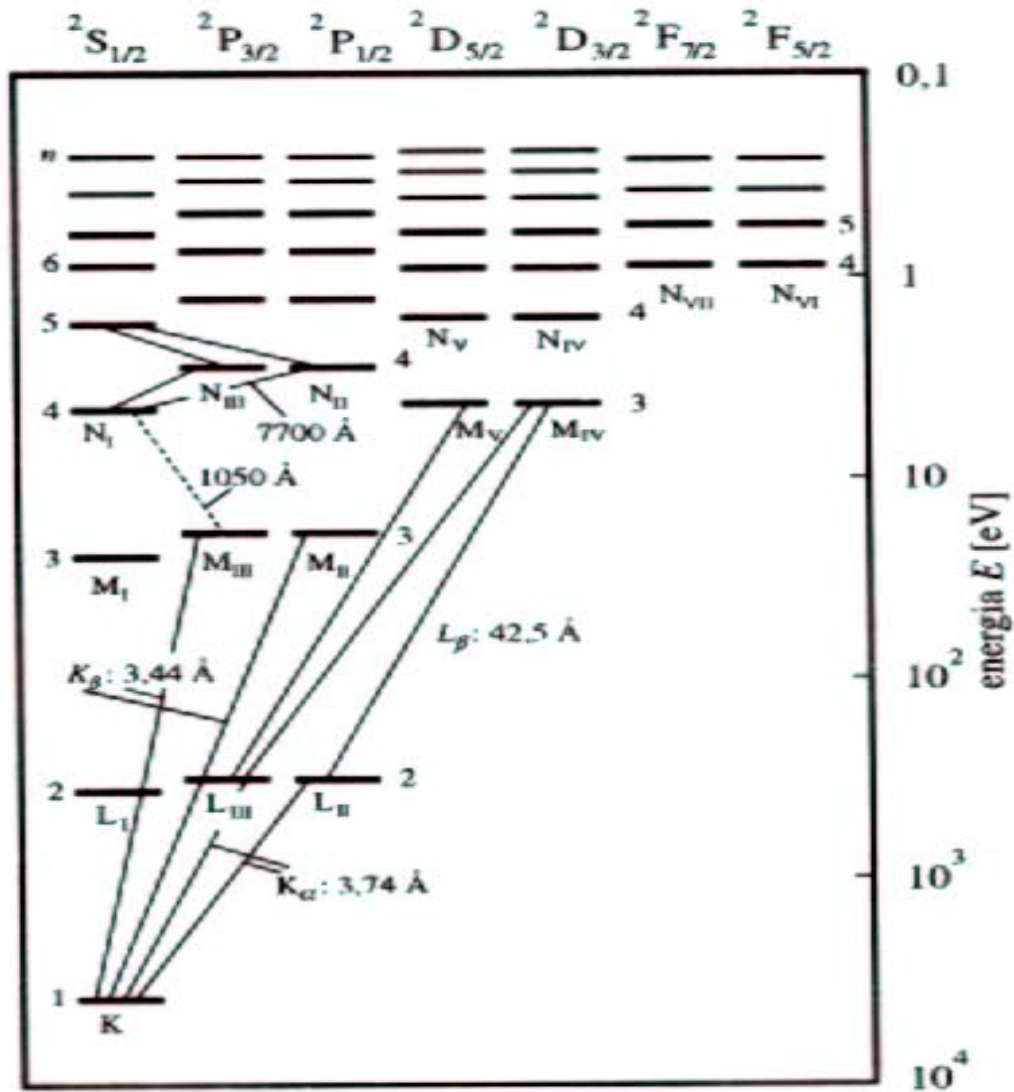
## Powłoki wewnętrzne pierwiastków alkalicznych

Jeżeli usuniemy elektron z wewnętrznej powłoki atomu pierwiastka alkalicznego możemy zaobserwować przejście któregoś z bardziej zewnętrznych elektronów na te puste miejsce. Powoduje to powstanie linii, często w obszarze UV czy rentgenowskim.

**Przykład:** widmo potasu K gdzie pokazano przejścia widzialne, w podczerwieni – powodowane przez poziomy elektronów walencyjnych oraz pełny schemat przejść. Proszę zwrócić uwagę na skale energii na obu rysunkach.

# Potas K- widma elektronów walencyjnych





Potas K- pełny  
diagram  
przejęć