

### 3.5. Model Bohra-Sommerfelda

Przeciw modelowi atomu zaproponowanego przez Ernesta Rutherforda przemawiały także wyniki badań spektroskopowych pierwiastków. Jeśli elektrony, jak wynika z teorii Maxwella, w wyniku ruchu wokół jądra nieprzerwanie traciłyby energię płynnie zmniejszając rozmiary własnych orbit, wszystkie atomy badanego pierwiastka powinny znajdować się w różnych stanach energetycznych i emitować promieniowanie o wszystkich długościach fal. Widmo badanego pierwiastka powinno więc być ciągłe i niezależne od jego rodzaju, a nie liniowe i charakterystyczne dla każdego pierwiastka, jak obserwowano (Rysunek 3-23).



**Rysunek 3-23 - Hipotetyczne widmo ciągłe atomu Ernesta Rutherforda oraz rzeczywiste widmo emisyjne wodoru w zakresie światła widzialnego**

Johann Jakob Balmer (1825-1898), badając widmo emisyjne wodoru w zakresie światła widzialnego (Rysunek 3-24), określił zależność rozmieszczenia linii widmowych wzorem (39):

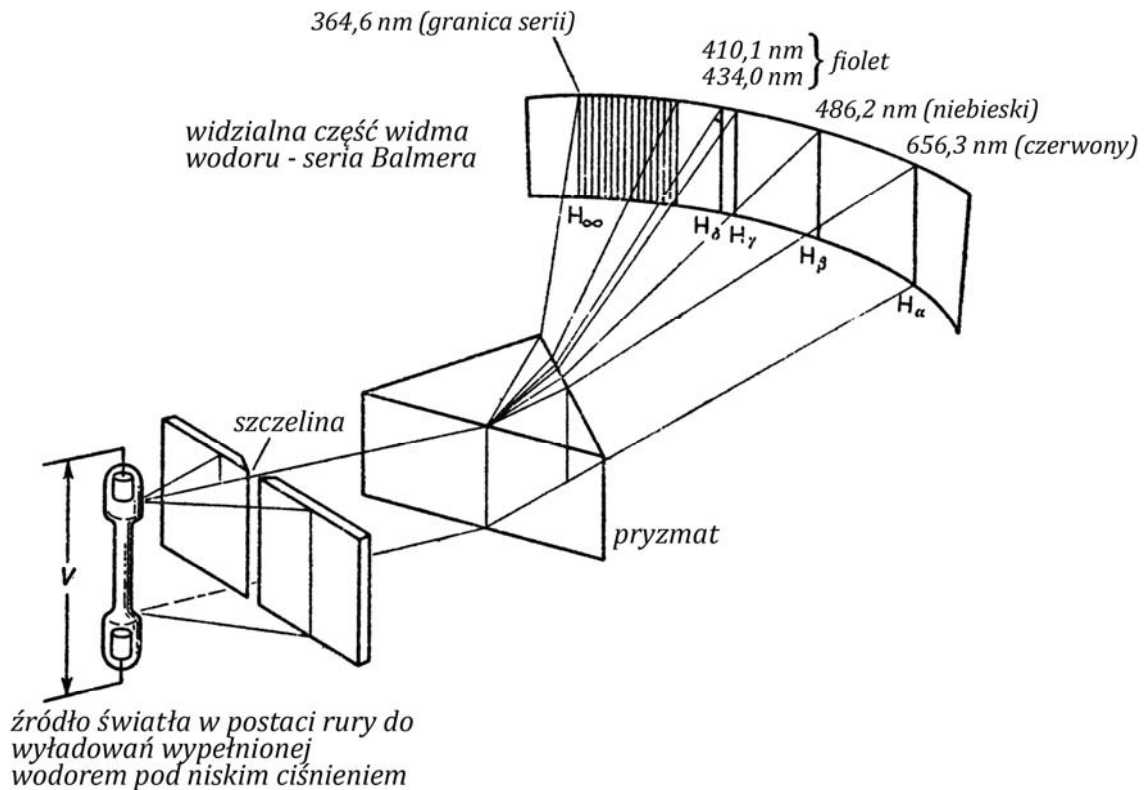
$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

gdzie  $\lambda$  – długość emitowanej fali świetlnej,  $R$  – stała Rydberga, dla atomu wodoru  $R = 1,09677 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ ,  $n$  – liczba całkowita większa bądź równa 3.

W 1908 r. Ritz stwierdził doświadczalnie, że długości fal we wszystkich mierzonych widmach dają się opisać wzorem typu

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

gdzie  $\alpha$  i  $\beta$  są stałymi materiałowymi, zmieniającymi się od atomu do atomu (dla wodoru obie stałe są równe zero), a  $m$  i  $n$  – liczbami naturalnymi. Powyższe równanie nosi nazwę zasady kombinacji Ritza.



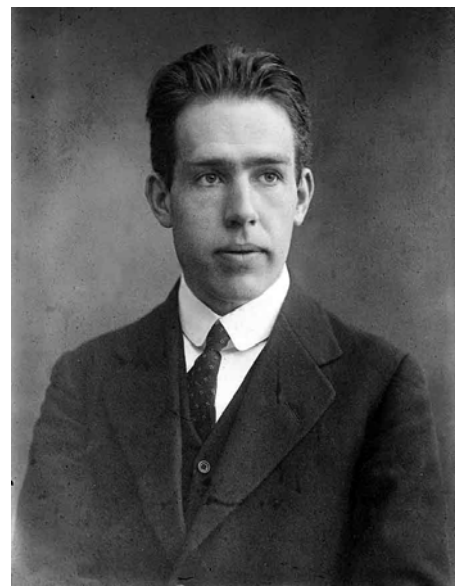
**Rysunek 3-24 - Schemat układu do badania spektroskopowego. Światło z rury do wyładowań wypełnionej wodorem pod niskim ciśnieniem ulega w pryzmacie załamaniu i widoczne jest widmo liniowe**

W 1913 roku duński fizyk Niels Henrik David Bohr (1885-1962) (Rysunek 3-25) rozwinął koncepcje atomistyczne Ernesta Rutherforda uzupełniając je postulatami sprzecznymi z elektrodynamiką klasyczną, które zawarł w trzech punktach:

1) Ze wszystkich możliwych klasycznych orbit kołowych dozwolone są tylko takie, na których wartość momentu pędu elektronu jest całkowitą wielokrotnością stałej Plancka  $h$  podzielonej przez  $2\pi$ :

$$mVr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar$$

gdzie  $m$  - masa elektronu,  $V$  - prędkość elektronu,  $r$  - promień orbity elektronu,  $n$  - główna liczba kwantowa będąca liczbą całkowitą większą bądź równą 1,  $h$  - stała Plancka  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Js,  $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34}$  Js.



**Rysunek 3-25 - Niels Henrik David Bohr**

2) Orbity Bohra nazwane zostały orbitami stacjonarnymi: znajdujące się na nich elektrony nie promieniowały z założenia. Promienie orbit stacjonarnych mogą przybierać jedynie ściśle określone, dyskretne wartości, dlatego orbity stacjonarne określa się mianem

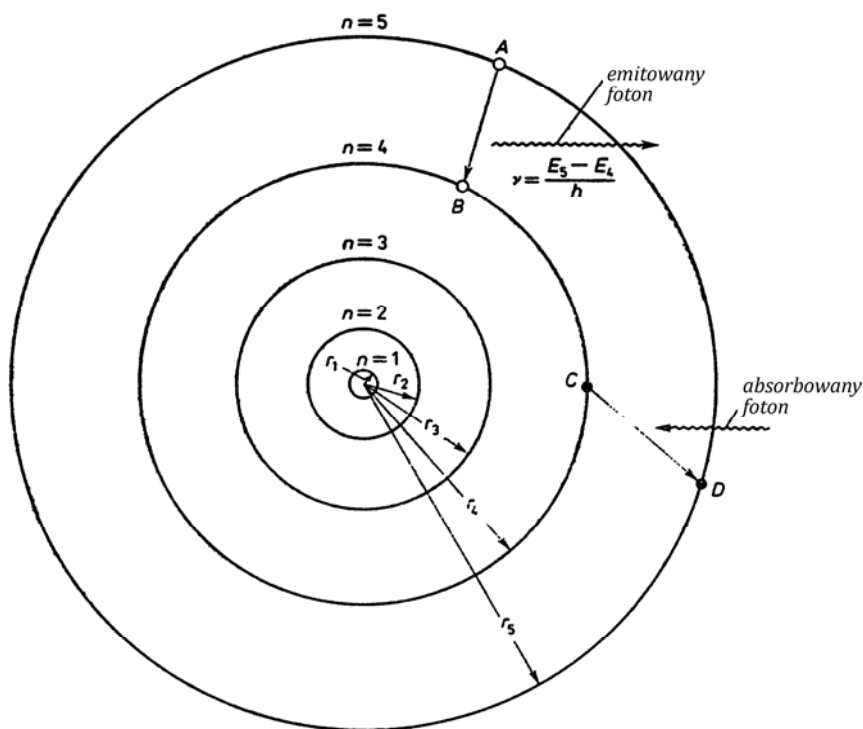
skwantowanych. Liczba  $n$ , nazwana główną liczbą kwantową, określa numer orbity stacjonarnej elektronów w atomie liczonej od orbity o najmniejszym promieniu.

3) Emisja lub absorpcja energii następuje tylko podczas przejścia elektronu z jednej orbity stacjonarnej na drugą, a energia wypromieniowanego bądź pochłoniętego kwantu promieniowania elektromagnetycznego równa jest wartości bezwzględnej różnicy energii stanu końcowego  $E_k$  i początkowego  $E_p$  (Rysunek 3-26) :

$$|E_k - E_p| = h\nu$$

gdzie  $\nu$  – częstotliwość wyemitowanej bądź pochłoniętej fali elektromagnetycznej.

Jak widać, taka zależność ma swoje podstawy w teoriach Plancka oraz Einsteina, którzy zakładali, że „światło o określonej częstotliwości nie jest emitowane ani absorbowane przez materię w dowolnie małych ilościach, tylko w postaci kwantów energii” (41), a ponadto daje klarowną zgodność widm z zasadą kombinacji Ritza.



**Rysunek 3-26 - Budowa atomu według Nielsa Bohra**

Na podstawie założeń Bohra można wyznaczyć promienie orbit stacjonarnych. W atomie wodoru H na elektron o masie  $m$  poruszający się po orbicie kołowej wokół jądra działa siła dośrodkowa (Rysunek 3-27):

$$F = \frac{mV^2}{r}$$

gdzie  $F$  - siła dośrodkowa,  $m$  - masa elektronu,  $V$  - prędkość elektronu,  $r$  - promień orbity elektronu.

Siła ta wynika z oddziaływania coulombowskiego między ładunkami elektronu i jądra:

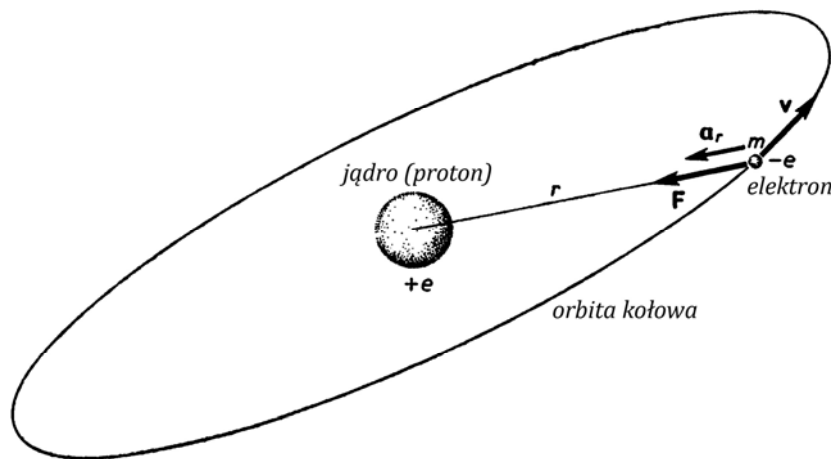
$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

gdzie  $F$  - siła oddziaływania elektronu z jądrem atomowym,  $e$  - ładunek elementarny  $e = -1,6 \cdot 10^{-19}$  C,  $\epsilon_0$  - przenikalność elektryczna próżni  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m,  $r$  - odległość między elektronem a jądrem atomowym.

Przekształcając wzór z pierwszego postulatu Bohra  $mVr = \frac{nh}{2\pi}$  uzyskuje się wzór na prędkość elektronu na dowolnej orbicie stacjonarnej:

$$V = \frac{nh}{2\pi m r}$$

gdzie  $V$  - prędkość elektronu,  $n$  - główna liczba kwantowa,  $r$  - promień orbity elektronu,  $h$  - stała Plancka,  $m$  - masa elektronu.



Rysunek 3-27 - Układ sił działających na elektron poruszający się po orbicie

Podstawiając otrzymany wzór do zależności siły dośrodkowej i siły Coulomba otrzymuje się wzór na promień dowolnej orbity elektronu w atomie wodoru:

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi m e^2}$$

gdzie  $r_n$  - promień  $n$ -tej orbity elektronu,  $\epsilon_0$  - przenikalność elektryczna próżni,  $h$  - stała Plancka,  $n$  - główna liczba kwantowa,  $m$  - masa elektronu,  $e$  - ładunek elementarny.

Stosując podobną analogię można wyznaczyć całkowitą energię elektronu znajdującego się na dowolnej orbicie stacjonarnej. Energia całkowita elektronu w atomie wodoru jest sumą jego energii kinetycznej:

$$E_k = \frac{mV^2}{2}$$

gdzie  $E_k$  – energia kinetyczna elektronu,  $V$  – prędkość elektronu i energii potencjalnej:

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

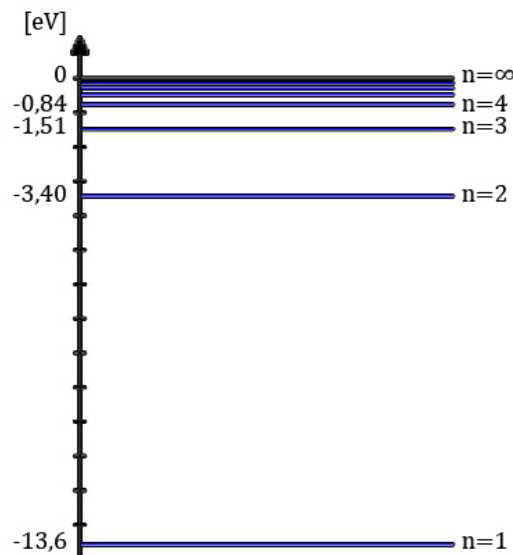
gdzie  $E_p$  – energia potencjalna elektronu w atomie wodoru,  $r$  – odległość elektronu od jądra atomowego. Zatem energia całkowita elektronu wynosi:

$$E_c = E_k + E_p = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Po wykorzystaniu w powyższym wzorze zależności opisanej w pierwszym postulacie Bohra otrzymuje się ostateczny wzór na energię całkowitą elektronu znajdującego się na  $n$ -tej orbicie atomu wodoru:

$$E_n = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$$

gdzie  $E_n$  – energia całkowita elektronu na  $n$ -tej orbicie Bohra.



**Rysunek 3-28 - Poziomy energetyczne elektronu w atomie wodoru na kolejnych orbitach stacjonarnych w modelu Bohra. Energia wyrażona jest w elektronowoltach,  $1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$**

Z powyższego wzoru łatwo jest obliczyć oczekiwaną częstotliwość fali elektromagnetycznej wypromieniowywanej lub zaabsorbowanej podczas przeskoku elektronu z n-tej orbity na orbitę m-tą orbitę:

$$\nu = \frac{me^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left| \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right|$$

gdzie  $\nu$  – częstotliwość fali,  $n$  – główna liczba kwantowa orbity początkowej przeskoku elektronu,  $m$  – główna liczba kwantowa orbity końcowej przeskoku elektronu. Jak widać, zależność ta zgodna jest ze wzorem opisującym występowanie linii widmowych podanym przez Johanna Jakoba Balmera. Pomimo tego niewątpliwego sukcesu teorii, pierwszy postulat Bohra był wielką zagadką. Na jej rozwiązanie jednak nie trzeba było zbyt długo czekać. Była ona związana z kolejnym, milowym krokiem w fizyce, jakim było odkrycie dualizmu korpuskularno-falowego, o którym powiemy więcej przy okazji przedstawiania osiągnięć Louisa de Broglie'a (patrz podrozdział 3.7).

Bohr uważał, że okresowość pierwiastków ujęta w ramach tablicy Dmitrija Iwanowicza Mendelejewa (1834-1907) jest zjawiskiem całkowicie zależnym od struktury elektronowej atomów (5).

*„Rekonstrukcje układu okresowego pierwiastków można w ogólnych zarysach przedstawić następująco: niezależnie od rodzaju pierwiastka pierwszy elektron znajduje się na poziomie energii odpowiadającym stanowi podstawowemu atomu wodoru, czyli na poziomie o najniższej energii. Następny elektron jest na tej samej orbicie, co daje atom helu o dwóch elektronach. Zdaniem Bohra pierwsza orbita może zawierać jedynie dwa elektrony, trzeci elektron musi już trafić na inny, wyższy poziom energetyczny. Następny pierwiastek, lit, ma zatem dwa elektrony na pierwszej orbicie, a trzeci na ostatniej, co wyjaśnia podobieństwo własności chemicznych z jednoelektrodowym wodorem – za chemiczne własności pierwiastków odpowiedzialne są jedynie elektrony z zewnętrznych, czyli walencyjnych orbit. Przez nie dany atom oddziałuje z innymi atomami. Według Bohra na pierwszej orbicie mogą znajdować się co najwyżej dwa elektrony, na drugiej natomiast co najwyżej osiem, zatem podobne własności, jak wodór i lit ma pierwiastek o jedenastu elektronach. Jest to sód, znajdujący się w układzie okresowym osiem miejsc dalej niż lit.” (9)*

Dalszy rozwój techniki pozwolił konstruować coraz doskonalsze urządzenia spektrograficzne. Doprowadziło to do odkrycia, że obserwowane dotychczas linie widmowe nie są jednorodne, lecz mają strukturę subtelną - składają się z położonych blisko siebie kilku linii, których nie tłumaczyła teoria atomistyczna Bohra.

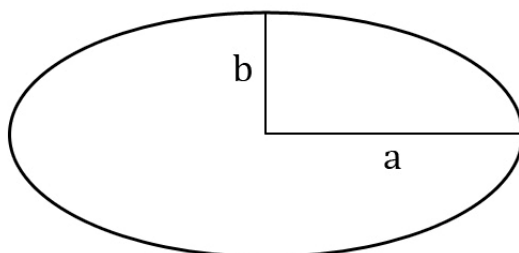
W 1916 roku niemiecki teoretyk Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951) (Rysunek 3-29) założył, że elektrony poruszają się po orbitach eliptycznych (Rysunek 3-30) (orbita kołowa jest jej szczególnym przypadkiem), przy czym liczba orbit jest równa wartości głównej liczby kwantowej  $n$ . Jądro atomowe znajduje się w jednym z ognisk elipsy.



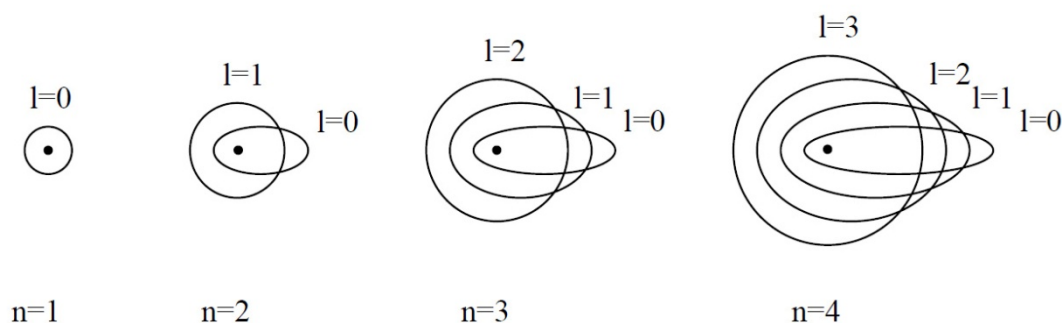
Rysunek 3-29 - Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld

Teoria Sommerfelda wymagała użycia dwóch warunków kwantowych – oprócz istniejącej już głównej liczby kwantowej  $n$  określającej numer orbity wprowadzała także orbitalną liczbę kwantową  $l$ , która określa jej kształt (spłaszczenie). Liczba orbitalna przyjmuje wartości od 0 do  $n-1$  i „uwzględnia możliwość różnych wartości pędu elektronu przy tej samej energii całkowitej” (4).

Długość większej półosi orbity eliptycznej  $a$  jest określona przez wartość głównej liczby kwantowej. Mniejsza półoś  $b$  zależy od długości półosi dłuższej oraz od wartości ilorazu orbitalnej i głównej liczby kwantowej.



Rysunek 3-30 - Półosie orbity eliptycznej



Rysunek 3-31 - Kształty orbit elektronu odpowiadające różnym liczbom kwantowym  $n$  i  $l$

„Prędkość elektronów na orbicie kołowej jest stała, natomiast na orbitach eliptycznych prędkość elektronu zależy od odległości od jądra. Pomimo, że prędkość elektronów w atomie wodoru jest mniejsza niż 1% prędkości światła, relatywistyczna poprawka do energii powoduje występowanie niewielkich różnic w energiach orbit o różnych małych półosiach. Sommerfeld pokazał, że to efekt relatywistyczny powoduje rozszczepienie poziomu energetycznego opisywanego przez liczbę  $n$  na  $n$  podpoziomów o różnych  $l$ , co obserwowane jest jako rozszczepienie pojedynczych linii widmowych.” (42)