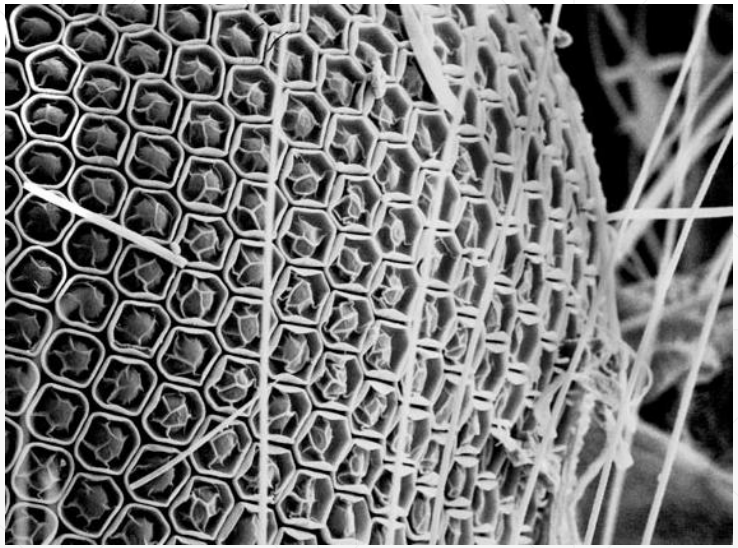
Proszę o uwagę

27. Falowa natura materii i budowa atomu

- postulat de Broglie'a - fale materii,
- doświadczenia Younga,
- dualizm korpuskularno-falowy,
- model Bohra atomu wodoru,
- poziomy energetyczne,
- spektroskopia atomowa.

42. Postulat de Broglie'a i jego eksperymentalna weryfikacja.
43. Model atomu Bohra na tle modelu Rutherforda
44. Zalety i wady modelu atomu Bohra.
45. Kwantowe aspekty modelu atomu Bohra.



Fragment powierzchni oka komara.
Obraz z mikroskopu SEM.

Dualizm falowo - korpuskularny

Światło jako fala elektromagnetyczna

Przeliczanie parametrów falowych na korpuskularne

Światło jako cząstka (foton)

Parametry falowe:

λ - długość fali

c - prędkość światła

ν - częstotliwość

Wzory:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

?

Parametry korpuskularne:

E - energia

p - pęd

Wielu fizyków uważało, i nadal uważa, że w przyrodzie panuje symetria.

Zgodnie z takim poglądem, należałoby się spodziewać, że materia, którą uważamy za korpuskularną - elektrony, protony, atomy, itd. zachowa się jak fala.

Falowe właściwości materii

Światło jest falą, ale energię i pęd przekazuje materii w postaci fotonów. Dlaczego innych cząstek np. elektronów nie traktować jako fal materii?

W 1924 r. Louis de Broglie przypisał elektronom o pędzie p długość fali λ

$$\lambda = \frac{h}{p}$$ – długość fali de Broglie'a

dla pyłku unoszonego przez wiatr

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34} J \cdot s}{10^{-7} kg \cdot 1\, m/s} = 6{,}6 \cdot 10^{-27} m$$

wielkość niemierzalna

dla nierelatywistycznego elektronu o E_k = 54 eV

$$1\ eV = 1{,}6 \cdot 10^{-19} J$$

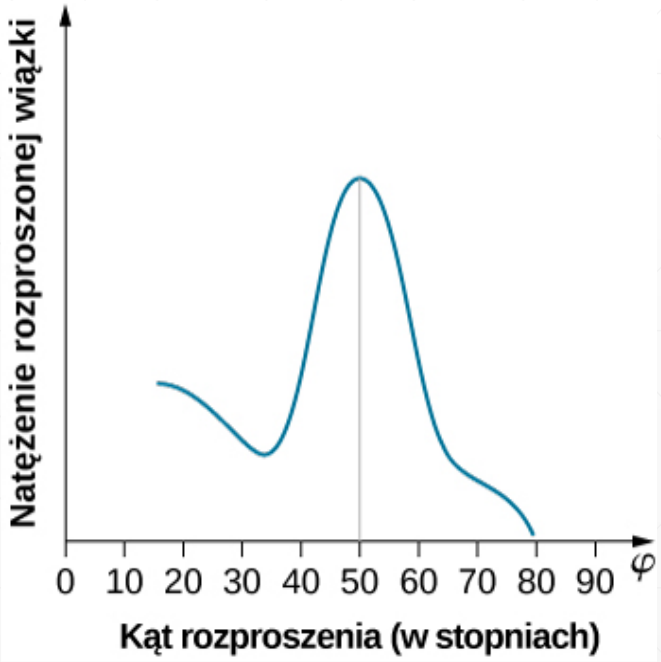
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34} J \cdot s}{\sqrt{2 \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-31} kg \cdot 54 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}}} = 1{,}67 \cdot 10^{-10} m$$

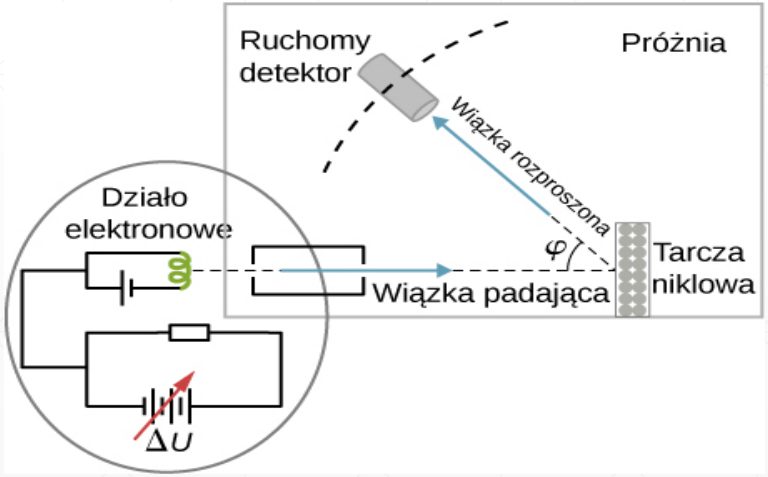
porównywalna ze stałą sieci kryształu

Dyfrakcja elektronów

Słuszność hipotezy de Broglie'a została potwierdzona w 1927 r. przez Davissona i Germera, którzy wykazali, że wiązka elektronów ulega dyfrakcji tworząc typowy obraz interferencyjny.

Wiązka elektronów rozpraszana jest na tarczy niklowej. Energia kinetyczna elektronów zmieniana jest poprzez przyłożoną różnicę potencjałów ΔU w dziale elektronowym. Natężenie rozproszonej wiązki mierzone jest pod różnymi kątami φ.





Maksimum natężenia obserwuje się przy kącie rozproszenia $\varphi = 50°$ dla elektronów o energii 54 eV

Doświadczenie Davissona i Germera

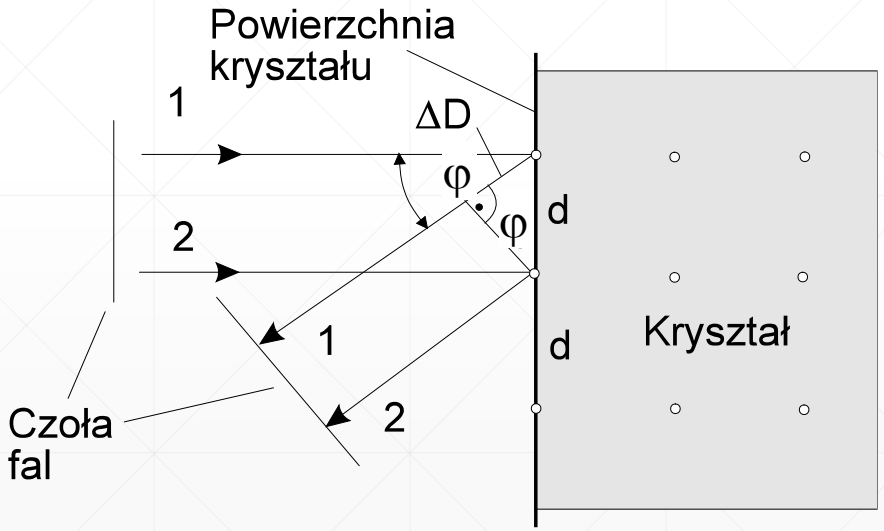
Znając kąt φ przy którym obserwuje się pierwsze maksimum wiązki rozproszonej można określić z warunku Bragga długość fali wynikającą ze zjawiska dyfrakcji

różnica dróg optycznych promienia 1 i 2 wynosi $\Delta D = d \sin\varphi$

warunek wzmocnienia $\Delta D = \lambda$ stąd $\lambda = d \sin\varphi$ stała sieci kryształu $d = 2{,}15$ Å
więc $\lambda = 2{,}15$ Å $\cdot \sin 50° = 1{,}64$ Å

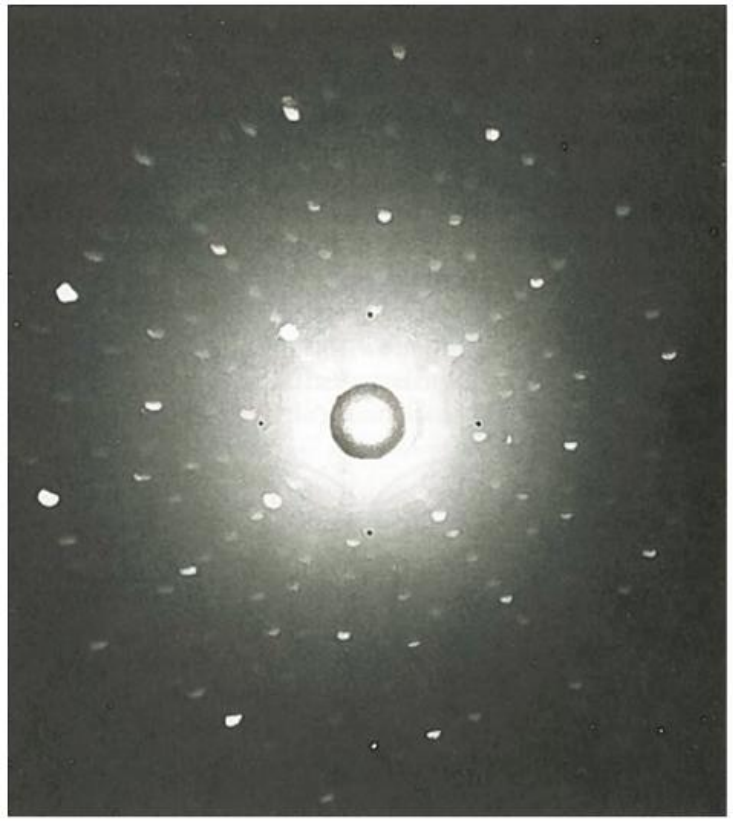
Wartość długość fali wyznaczona z hipotezy de Broglie'a:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}} = 1{,}67 \text{ Å}$$



Zgodność tego teoretycznego przewidywania z uzyskanym przez Davissona i Germera wynikiem eksperymentalnym $\lambda = 1{,}64$ Å stanowi przekonywujący dowód realności fal materii.

Fale materii – obserwacje



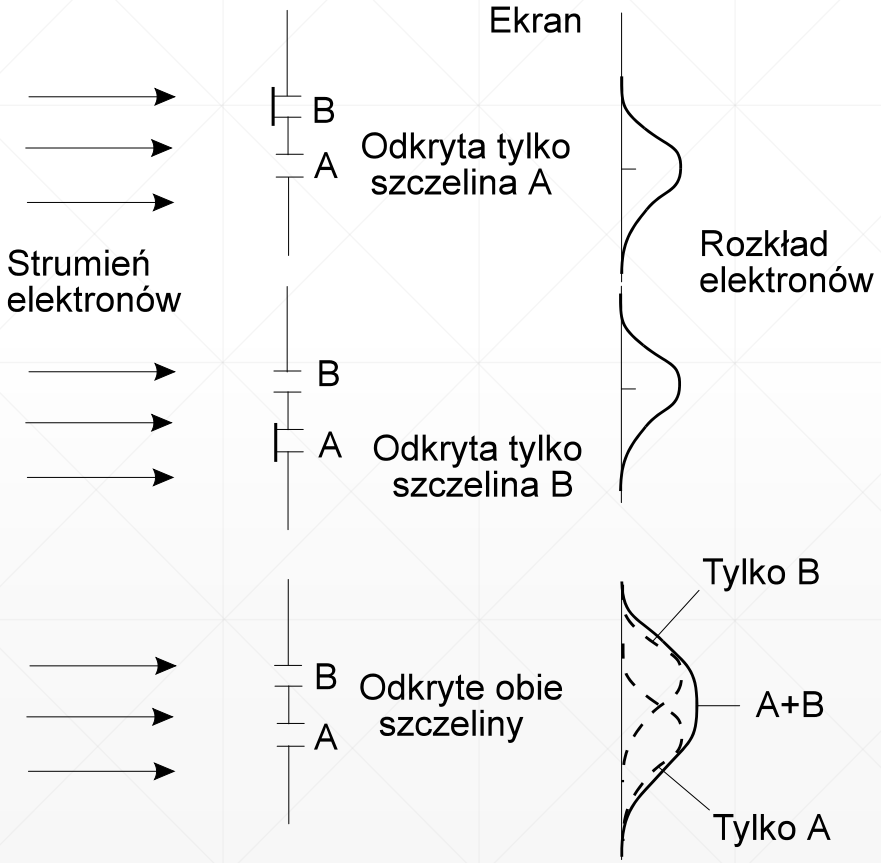
(a)

(b)

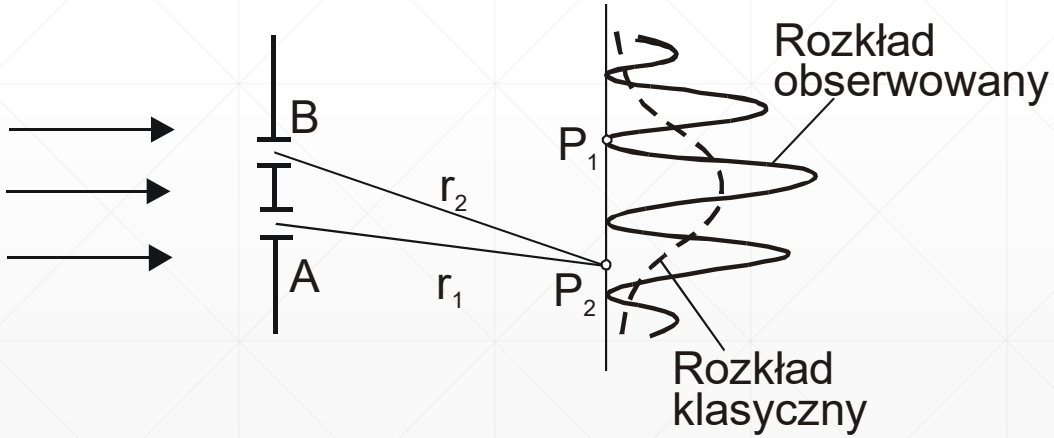
Obserwacja dyfrakcji na kryształe za pomocą:
a) wiązki promieni rentgenowskich (lampa Cu linia Kα)
b) wiązki elektronów.
Oba obrazy odpowiadają tej samej strukturze krystalicznej. Jakość obrazu elektronowego jest lepsza.

Doświadczenie Younga ze strumieniem elektronów

Kierujemy strumień elektronów w stronę ekranu z dwoma szczelinami

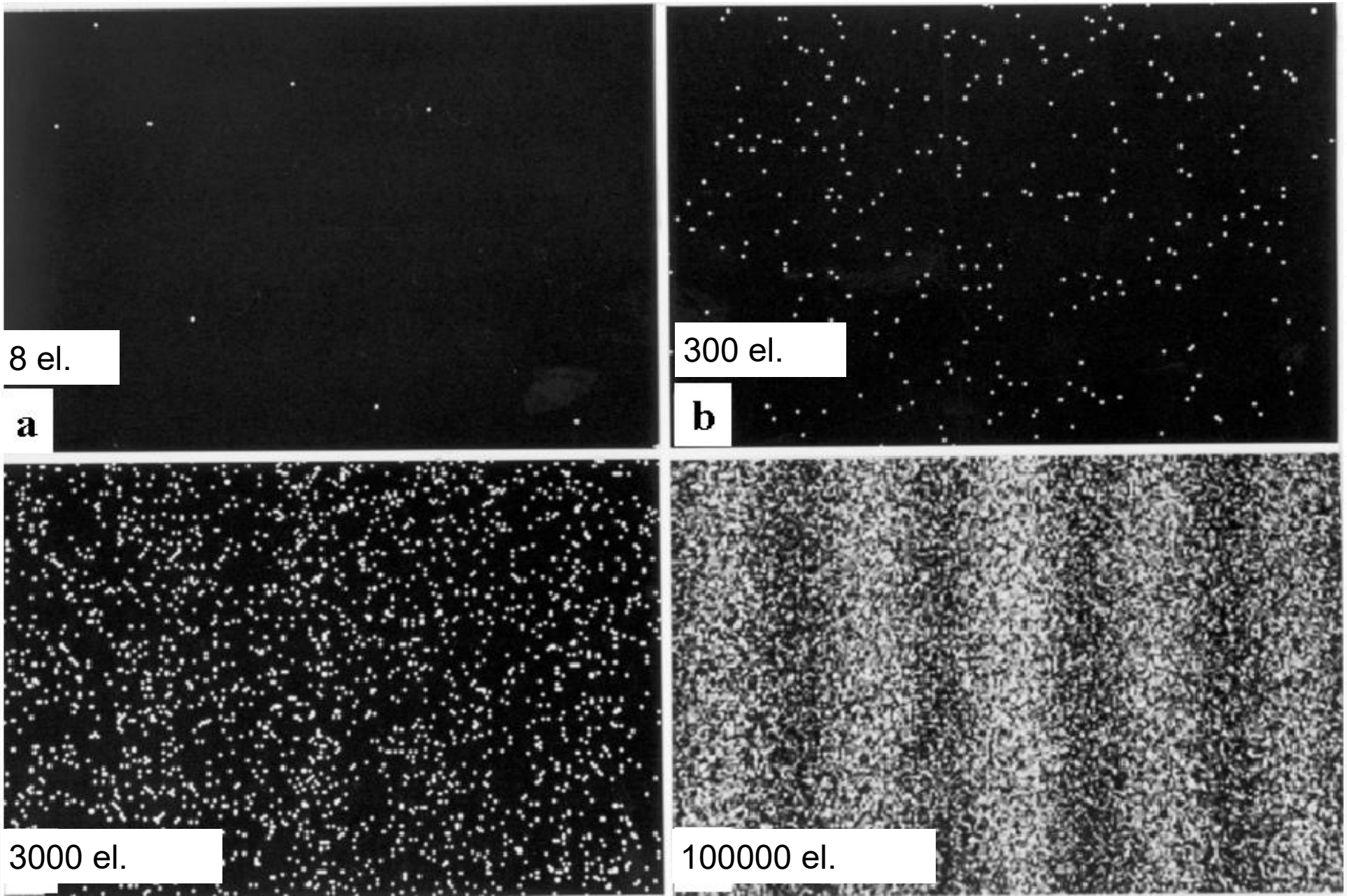


Rozkład elektronów na ekranie powinien być sumą rozkładów dla każdej szczeliny oddzielnie – natomiast obserwujemy obraz interferencyjny dla dwóch szczelin

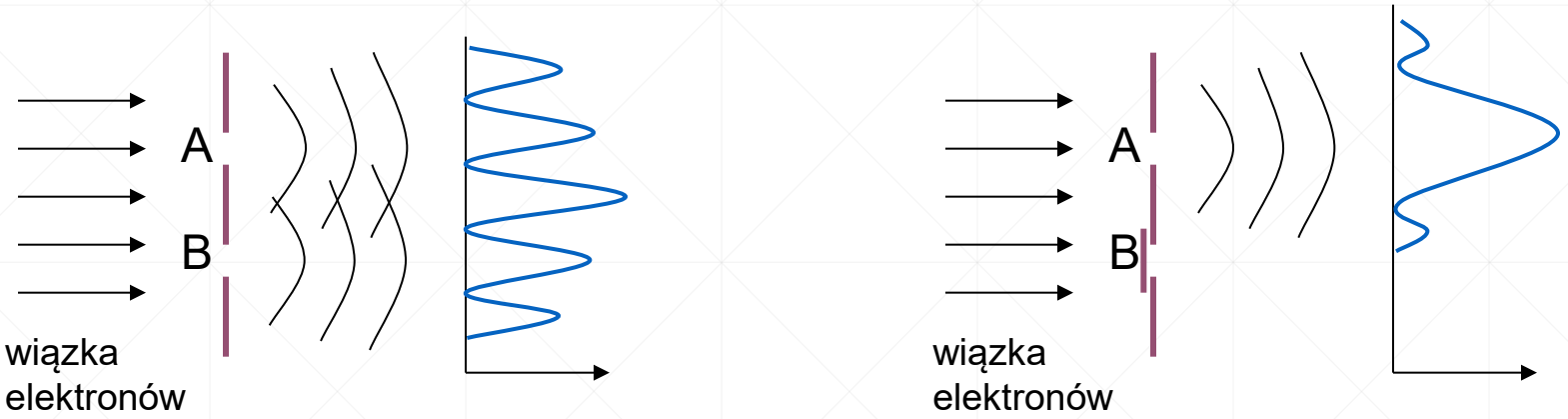


Jeżeli elektrony będą wystrzeliwane w stronę ekranu z dwoma szczelinami pojedynczo to wynik eksperymentu się nie zmieni.

Interferencja pojedynczych elektronów



Jak elektron przechodzi przez szczelinę?



- Pojedyncze elektrony padające na dwie szczeliny dają obraz interferencyjny w postaci szeregu prążków
- zasłonięcie jednej szczeliny (B) powoduje zmianę obrazu dyfrakcyjnego
- skąd elektron wie, że szczelina B jest zasłonięta?
- fakt, że obraz interferencyjny może zostać utworzony przez różne nieoddziałujące ze sobą elektrony świadczy o tym, że każdy elektron przechodzi przez obie szczeliny i interferuje sam ze sobą

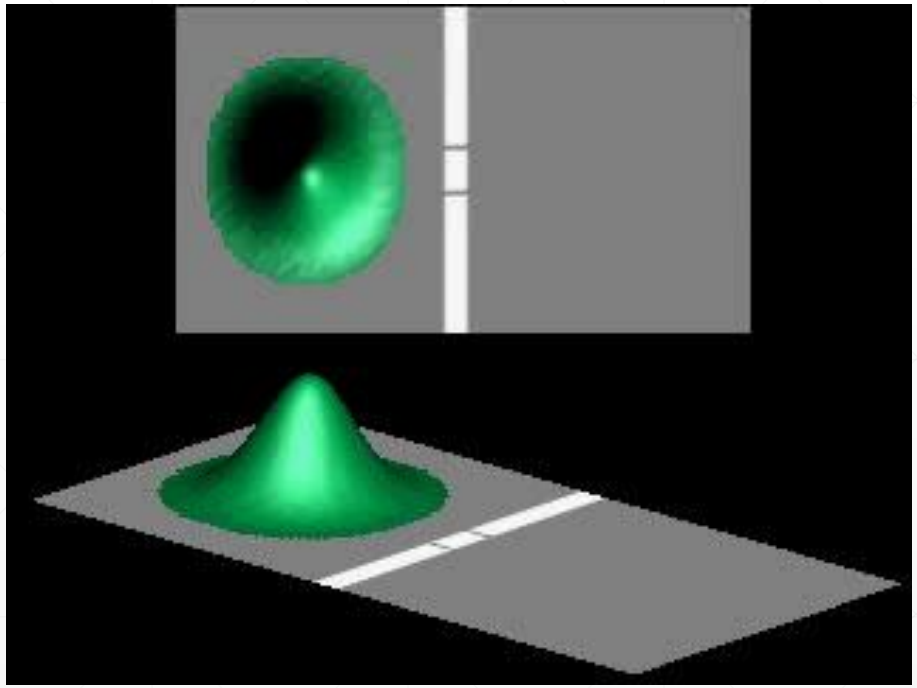
Fale prawdopodobieństwa

Rozkład elektronów na ekranie powinien być sumą rozkładów dla każdej szczeliny oddzielnie - obserwujemy obraz interferencyjny dla dwóch szczelin.

Elektron jako tzw. paczka falowa przechodzi jednocześnie przez dwie szczeliny i interferuje ze sobą.

Do wyjaśnienia tego paradoksu musimy stworzyć nowy formalizm matematyczny:
fale materii traktować jako fale prawdopodobieństwa wytwarzającą na ekranie obraz „prążków prawdopodobieństwa”

Elektron wyrusza i przybywa jako cząstka, ale podróżuje jako fala.



Dualizm korpuskularno - falowy

Elektron jako cząstka

Parametry korpuskularne:

E - energia

p - pęd

Przeliczanie parametrów falowych na korpuskularne

Wzory:

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

$$u = \frac{p}{m}$$

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{mc^2}{h}$$

Elektron jako fala materii

Parametry falowe:

λ - długość fali

u - prędkość fali

ν - częstotliwość

Korpuskularno – falowe zachowanie się jest cechą promieniowania elektromagnetycznego i materii

Mikroskopia optyczna i elektronowa

Mikroskopia – jedna z ważnych metod badawczych służąca do zobrazowania kształtu, rozmiarów, składu chemicznego czy struktury krystalograficznej.

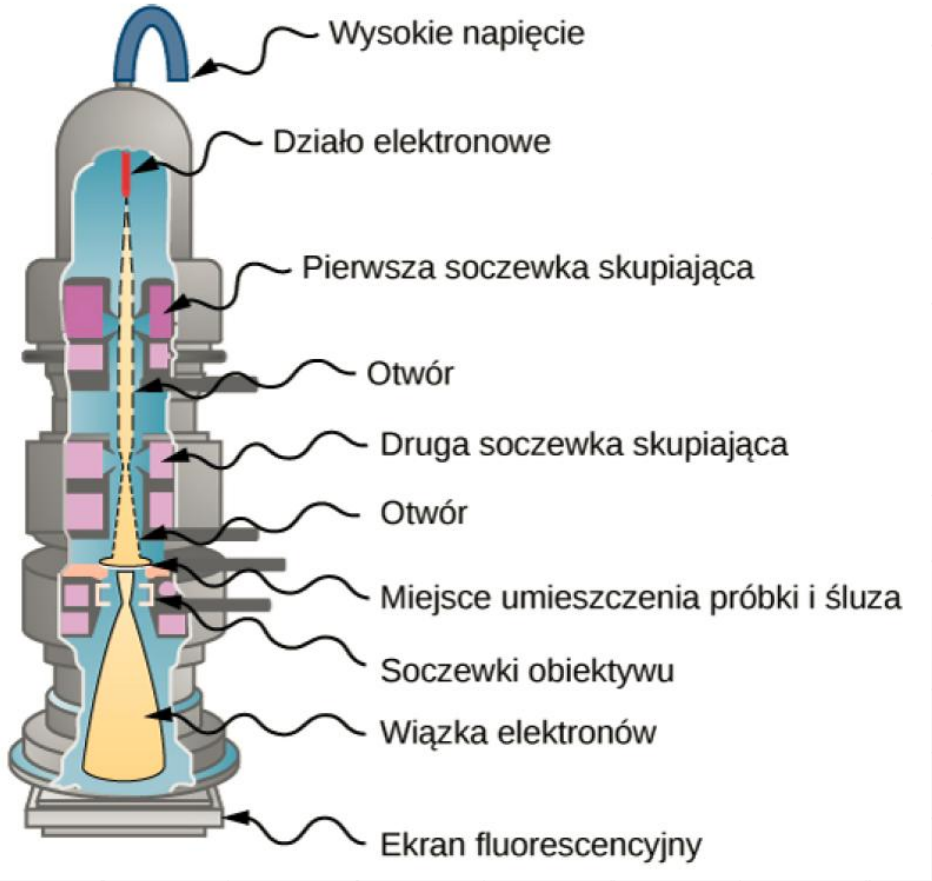
Cecha	Klasyczny mikroskop optyczny	Transmisyjny mikroskop elektronowy	Skaningowy mikroskop elektronowy
promieniowanie	światło	elektrony	elektrony
długość fali	550 nm	0,1 nm	0,2 nm
zdolność rozdzielcza	~ 200 nm	~ 0,05 nm	~ 3 nm
powiększenie do	2 000×	2 000 000×	200 000 ×
obserwacja	powierzchnia próbki oraz materiały przezroczyste	cienkie warstwy lub preparaty metalowe	powierzchnia próbki

W mikroskopie elektronowym długość fali elektronu λ zależy od różnicy potencjałów w dziale elektronowym:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot e \cdot U}}$$

Dla napięcia przyspieszającego U = 300 V dł. fali elektronu λ to ok. 0,071 nm = 0,7 Å !

Transmisyjny mikroskop elektronowy (Transmission Electron Microscope - TEM)



Mikroskop elektronowy składa się z trzech głównych części umieszczonych w próżni:

1. źródła elektronów zwanego działem elektronowym,
2. układu soczewek elektromagnetycznych i apertur sterujących kontrolą kształtu i wielkości wiązki elektronów,
3. układu detektorów służących do zbierania sygnału pochodzącego z próbki i urządzeń do wizualizacji (ekran fluorescencyjny lub matryca CCD)

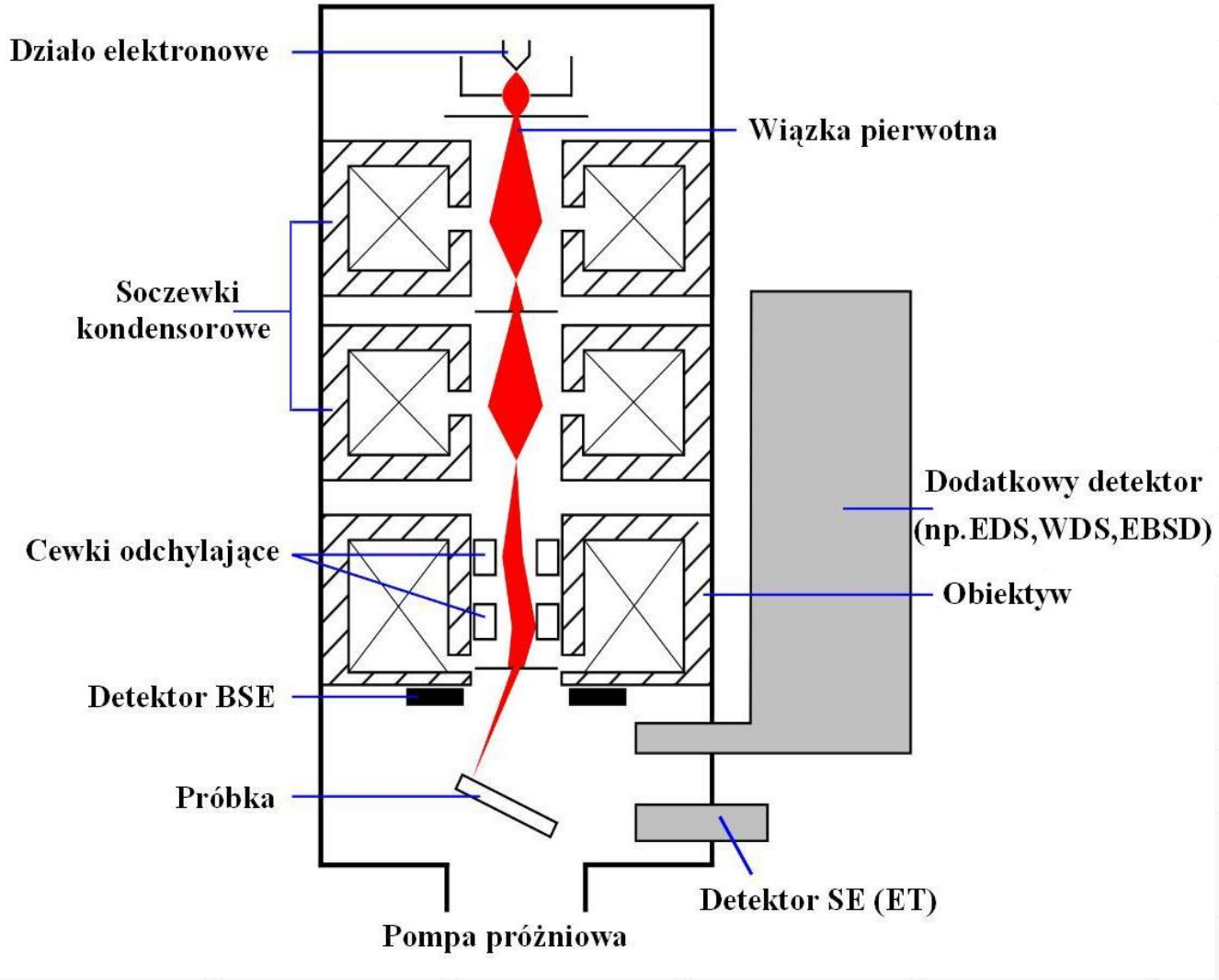
Mikroskop może pracować w trybie obrazu lub w trybie dyfrakcji

Elektrony padające na próbkę mogą wywoływać szereg efektów: odbijać się od powierzchni, wybijać elektrony wtórne, wzbudzać elektrony które emitują charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie.

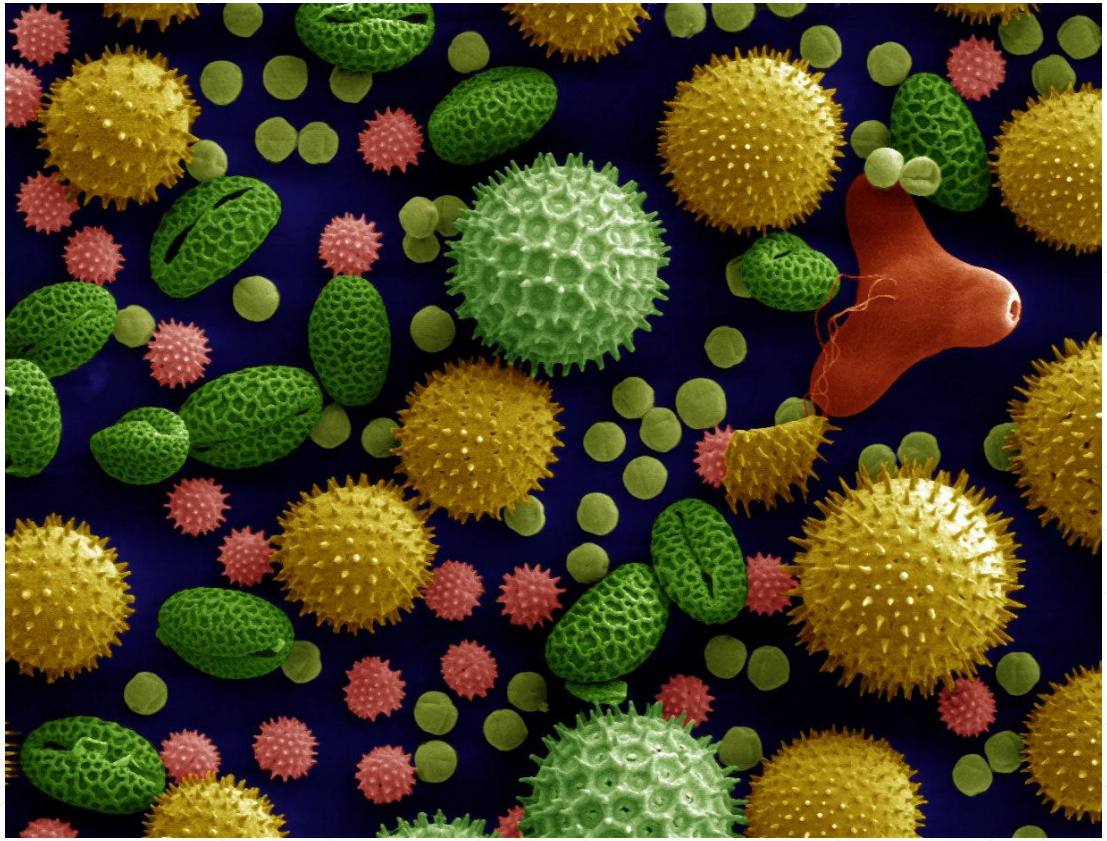
Skaningowy mikroskop elektronowy (Scaning Electron Microscope - SEM)

W SEM typowa energia elektronów wynosi 40keV, a wiązka nie przechodzi przez próbkę, tylko odbija się od jej powierzchni. Topografia powierzchni rekonstruowana jest poprzez analizę elektronów rozproszonych (odbitych od próbki) i promieniowania emitowanego wskutek oddziaływania elektronów z atomami w próbce.

Spektrometry EDS, WDS pozwalają wykonać analizę składu chemicznego próbki

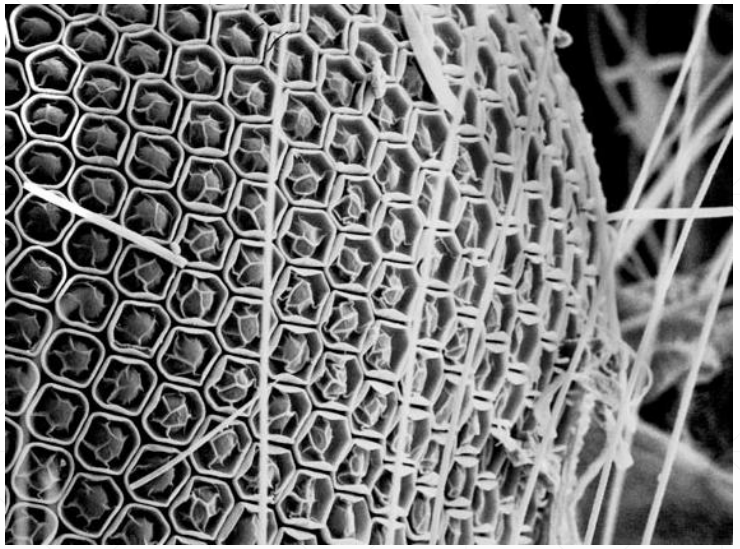


Skaningowy mikroskop elektronowy (Scaning Electron Microscope - SEM)



Pyłki kwiatowe obserwowane za pomocą SEM, ukazujące charakterystyczną głębię ostrości

Dartmouth Electron Microscope Facility,



Widok powierzchni oka komara uzyskany w mikroskopie SEM.

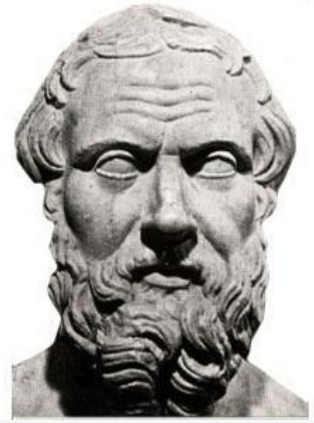
Zdolność rozdzielcza SEM przekracza 1 nm, a powiększenie jest około 250 razy lepsze od uzyskanego w mikroskopie optycznym.

Atomy

Atomy są trwałe
Wszystkie atomy tworzące nasz realny świat istnieją bez zmian od miliardów lat.

Atomy łączą się ze sobą
Łącząc się, tworzą trwałe cząstki i ciała stałe. Atom jest praktycznie pusty w środku, jednak kiedy staniesz na podłodze zbudowanej z atomów nie przelecisz przez nią.

Idea atomowej budowy materii narodziła się w starożytności ponad 2000 lat temu i tyle lat liczy sobie nazwa **atom**, od greckiego słowa „atomos” – co znaczy niepodzielny.



Demokryt, 430-370 p.n.e.

„byt nie jest bardziej realny niż niebyt”

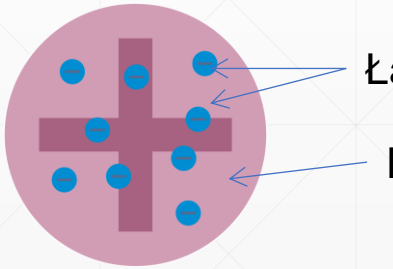
Modele atomu – model Thompsona

1. W warunkach normalnych atomy są elektrycznie obojętne - muszą one posiadać ładunek dodatni równy ujemnemu.
2. Wyprowadzenie ładunku ujemnego z elementu materii nie powoduje istotnej zmiany jego masy.

1. Masa najmniejszej drobiny ładunku ujemnego (elektronu) jest znikomo mała w porównaniu z masą atomu.
2. Ładunek dodatni jest związany z masą materii.

Model atomu Thomsona – „ciasto z rodzynkami” – 1904 r.

Atom ma postać równomiernie dodatnio naładowanej kuli o promieniu rzędu 10^{-10} m, wewnątrz której znajdują się małe (w porównaniu z atomem) elektrony, które mogą się swobodnie w niej poruszać.



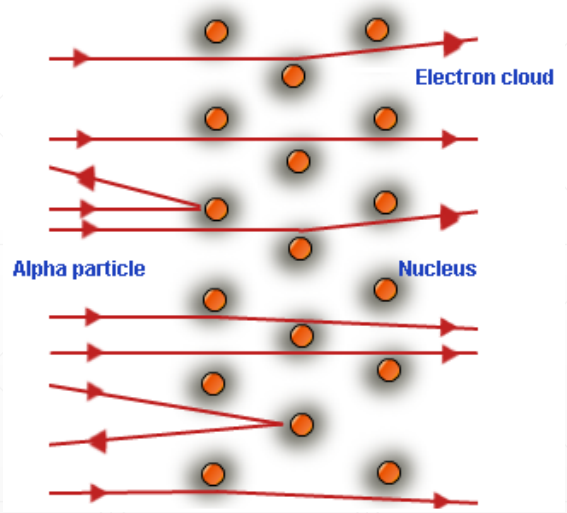
Ładunki ujemne, które można ‘wydobyć” z materii (z atomów)

Masa i ładunek dodatni w tym samym ciele

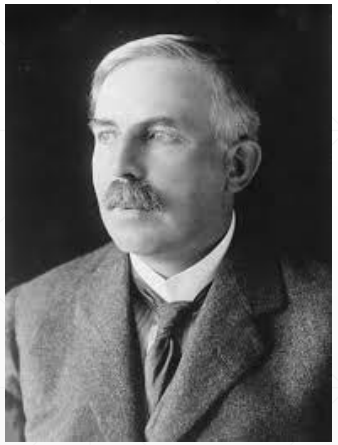
Model atomu Thomsona nie daje ilościowego uzasadnienia obserwacji widm atomowych ani nie wyjaśnia rozpraszania promieniowania alfa przez materię.

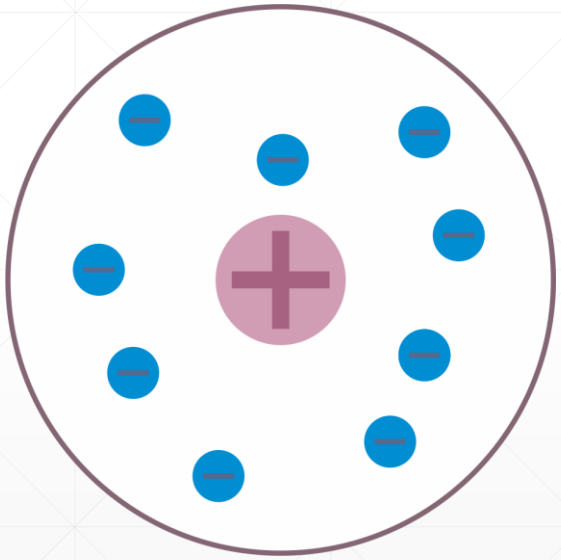
Eksperyment Rutherforda

Pod kierownictwem Ernesta Rutherforda w roku 1909 Ernest Marsden i Hans Geiger przeprowadzili eksperyment rozpraszania cząstek α na cienkich foliach, z którego wynikało, że cała masa atomu i jego ładunek (dodatni) skupione są w bardzo małej objętości o promieniu rzędu 10^{-15} m – tzw. **jądrowy model atomu**. Ujemnie naładowane elektrony krążą wokół jadra po orbitach o promieniu ok. 10^{-10} m.



eksperyment Rutherforda rok 1909





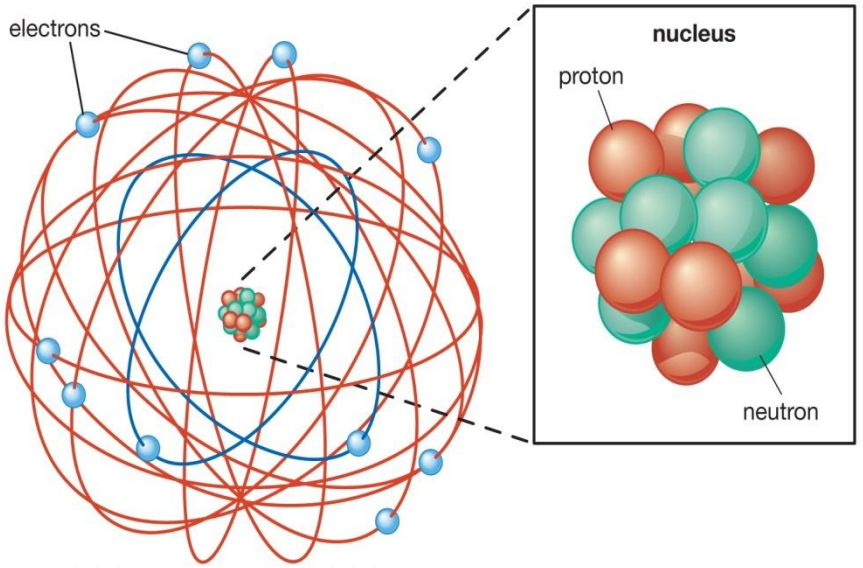
model atomu

Budowa atomu wodoru

Jeżeli struktura atomu jest prawidłowo określona to musi ona dotyczyć wszystkich pierwiastków w tym też najprostszego z nich - pierwiastka wodoru:

- doświadczenie pokazywało, że atom wodoru składa się z pojedynczego elektronu (-e) związanego z jądrem – protonem (+e) przyciągającą siłą elektrostatyczną
- rozmiary jądra – 10^{-15} m
- rozmiary atomu rzędu 10^{-10} m
- masa protonu = 1836 masy elektronu swobodnego
- klasycznie energia elektronu przyjmuje dowolne wartości – w rzeczywistości widma emisyjne pokazują że jest skwantowana
- elektron nie jest również zlokalizowaną cząstką lecz falą materii (prawdopodobieństwa) w określonej odległości od jądra

Modele atomu – model Rutherforda



Model atomu wodoru Rutherforda (1911 r.) zakłada ruch elektronów wokół masywnego jądra po torach kołowych lub innych krzywoliniowych. To oznacza, że elektrony poruszają się z przyspieszeniem, → zgodnie z prawami elektrodynamiki powinny wypromieniowywać (tracić) energię (kinetyczną). Powinno się to skończyć upadkiem elektrony na jądro pod wpływem kulombowskiej siły i zapadnięciem się atomu. Jak wytłumaczyć, że tak się nie dzieje?

Model Rutherforda nie przewiduje dyskretnego charakteru widma promieniowania wysyłanego przez atomy oraz nie wyjaśnia ich stabilności.

Modele atomu – model Bohra

W 1913 r. zdolny 28-latek - **Niels Bohr** zaproponował przyjęcie modelu atomu Rutherforda z poprawkami zwanymi postulatami Bohra.

- Elektron w atomie porusza się dookoła jądra atomowego po orbicie kołowej pod wpływem przyciągania kulombowskiego występującego pomiędzy jądrem atomowym i elektronem i ruch ten podlega prawom mechaniki klasycznej.

- Wśród wszystkich możliwych torów elektronów dopuszczalne są jedynie te, gdzie moment pędu elektronu L jest całkowitą wielokrotnością stałej Plancka *h* podzielonej przez 2π, ($h/2\pi = \hbar$ tzw." *h* kreślone") $L = n\hbar$ n=1, 2, 3, …..

- Pomimo, że elektron poruszający się po kołowej orbicie doznaje przyspieszenia (dośrodkowego), to nie wypromieniowuje on energii w postaci fali elektromagnetycznej. Jego energia zostaje stała.

- Zmianie toru elektronu na bliższy jądru towarzyszy emisja kwantu promieniowania o energii $E = h\nu$ będącej różnicą energii elektronu na dalszej i bliższej orbicie.

Modele atomu – model Bohra

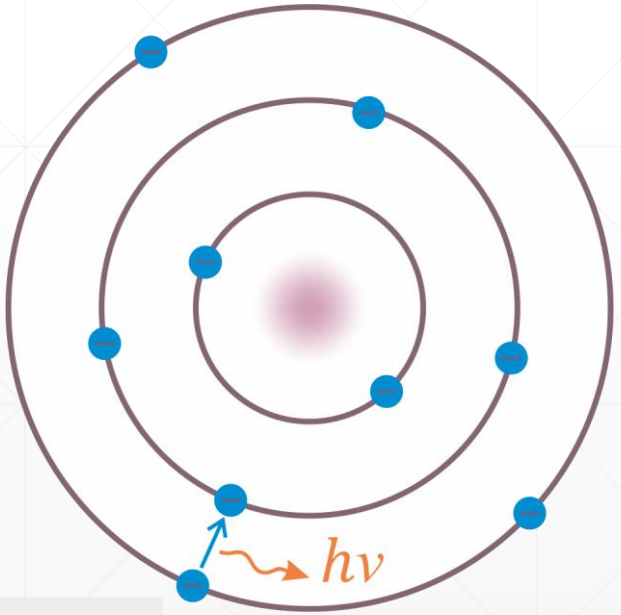
Model atomu **Bohra** oparty na dwóch postulatach:

I. Elektrony w atomie mogą krążyć tylko po pewnych dozwolonych orbitach, dla których moment pędu elektronu jest całkowitą wielokrotnością $\hbar$

$$mvr = n\hbar \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

II. Atom może absorbować lub emitować promieniowanie w postaci kwantu energii $E = h\nu$ przechodząc z jednej orbity dozwolonej na drugą, przy czym

$$E = E_{n1} - E_{n2}$$



Model Bohra nie wyjaśnia **spinu** elektronu, nie nadaje się do opisu atomów wieloelektronowych.

1913 r. – 13 lat przed sformułowaniem równania Schrödingera

Modele atomu – model Bohra, promienie orbit i energia na n-tej orbicie

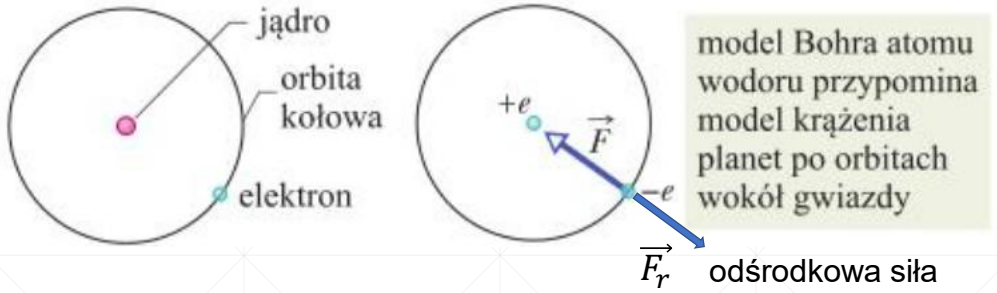
Elektrony podlegają działaniu siły:

kulombowskiej

$$F_c = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}$$

odśrodkowej bezwładności

$$F_r = \frac{mv^2}{r}$$



model Bohra atomu wodoru przypomina model krążenia planet po orbitach wokół gwiazdy

Promienie orbit

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

$$mvr = n\hbar$$

$$L_n = n\hbar$$

$$r_n = \frac{h^2\varepsilon_0}{\pi m_e e^2} \cdot n^2 = a_0 n^2$$

$$a_0 = 5{,}29 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{m} = 0{,}529\ \text{Å}$$

Energia E_n na n-tej orbicie

$$E_n = E_K + E_P = \frac{mv^2}{2} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_n} = -\frac{me^4}{8{\varepsilon_0}^2 h^2}\frac{1}{n^2} = E_0\frac{1}{n^2} = -\frac{13.6\ eV}{n^2}$$

Widmo atomu wodoru

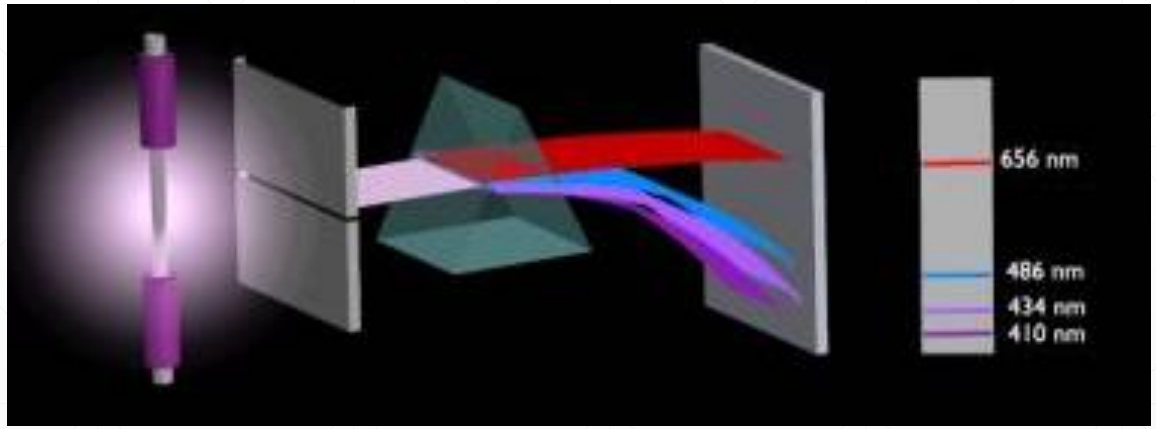
- wzbudzenie atomu – przejście elektronu na wyższy poziom energetyczny
- po czasie 10^{-8} s samorzutny powrót do stanu o niższej energii i emisja fotonu o długości λ

$$h\nu = h\frac{c}{\lambda} = E_n - E_m$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_n - E_m}{hc} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

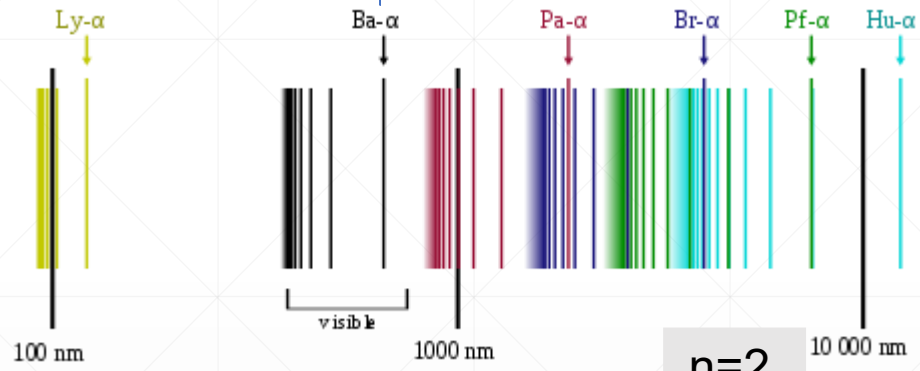
R – stała Rydberga

$$R = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 10973731{,}8\ \mathrm{m}^{-1}$$



- jonizacja atomu – przejście elektronu na najwyższy poziom energetyczny o zerowej energii (elektron swobodny) - energia jonizacji = E_0

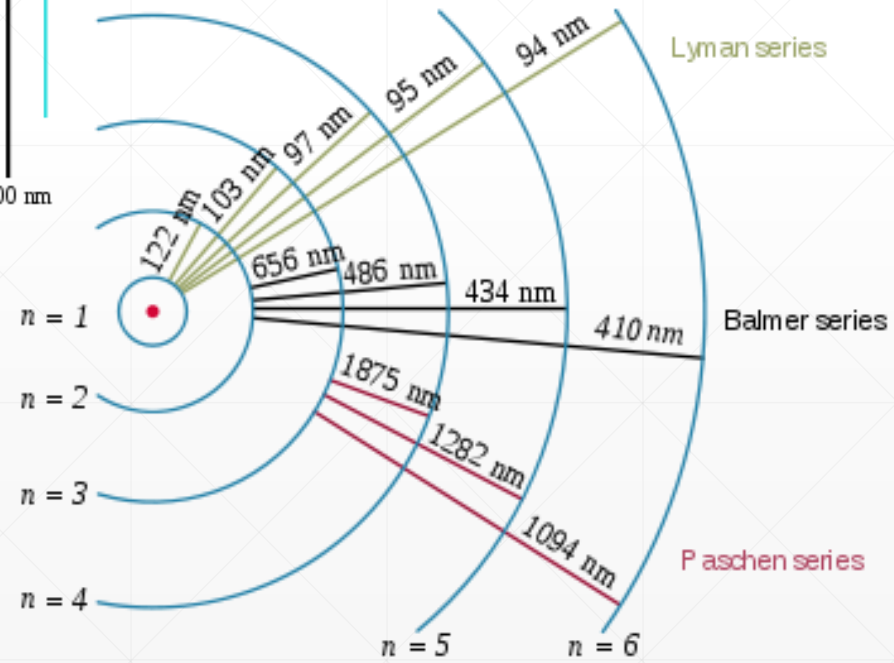
Serie widmowe



- seria Lymana
- seria Balmera
- seria Paschena
- seria Bracketta
- seria Pfunda

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

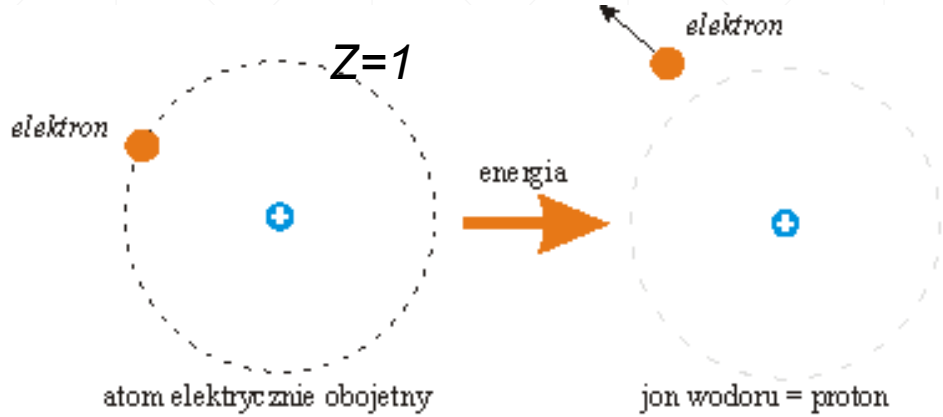
n=2

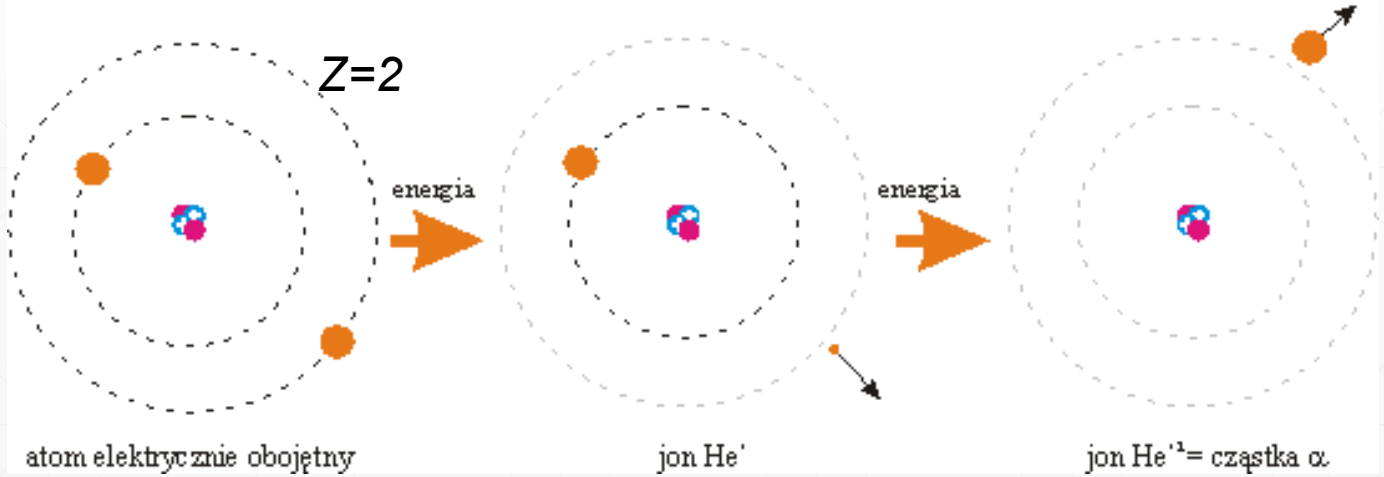


Model Bohra atomów wodoropodobnych

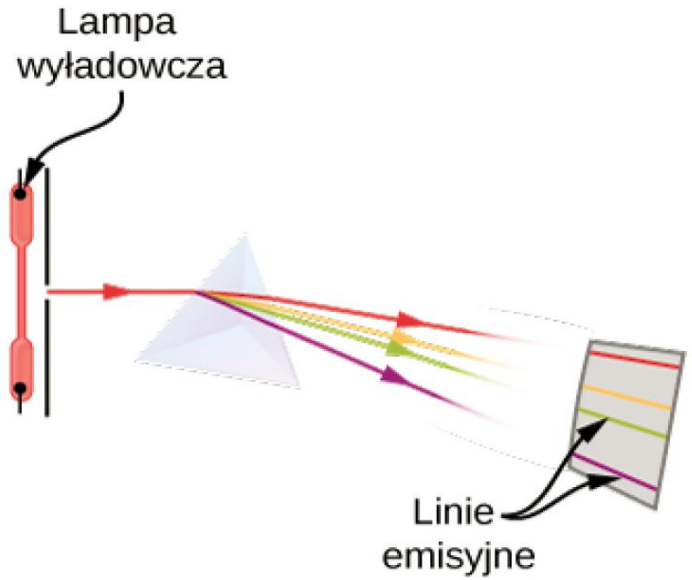
Zaproponowany przez Bohra model atomu opisuje poprawnie także widma jonów wodoropodobnych. Jony wodoropodobne (ang. *hydrogen-like ions*) powstają z atomów o liczbie atomowej *Z* większej niż jeden *(dla wodoru Z = 1)*, po usunięciu wszystkich elektronów poza jednym.

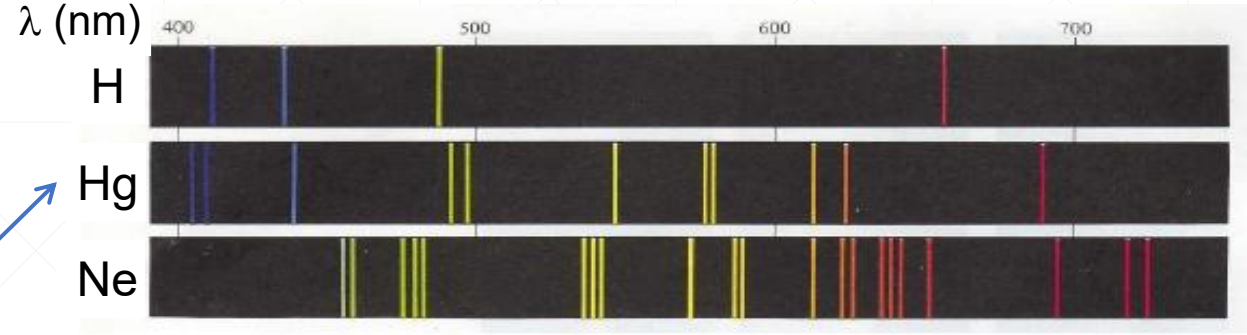
$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$



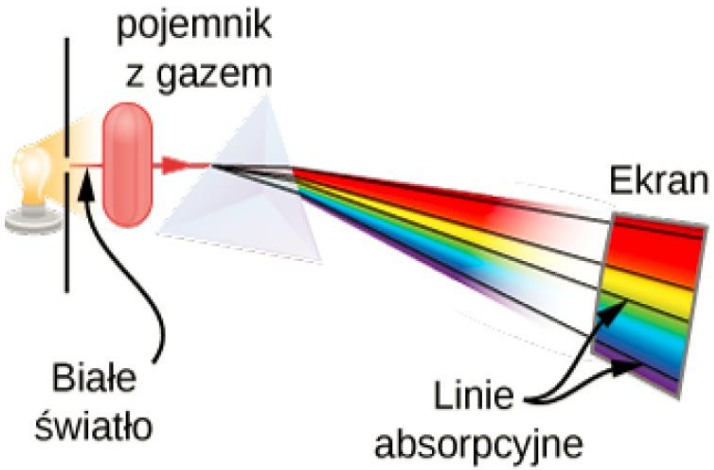


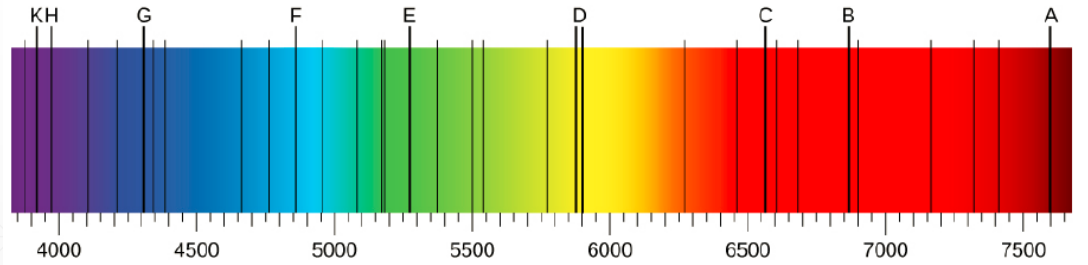
Widma atomowe pierwiastków





Widma emisyjne wodoru, rtęci i neonu
w zakresie widzialnym





Widmo absorpcyjne gazu

Widma emisyjne lub absorpcyjne atomów są unikalne dla wszystkich pierwiastków. Obserwacja widm jest podstawowym narzędziem rozpoznawania pierwiastków i jonów.

Fala de Broglie’a elektronu w atomie Bohra

Hipoteza fal materii pozwoliła Louisowi de Broglie’owi znaleźć uzasadnienie dla postulatu Bohra dotyczącego kwantowania momentu pędu elektronu w atomie wodoru.

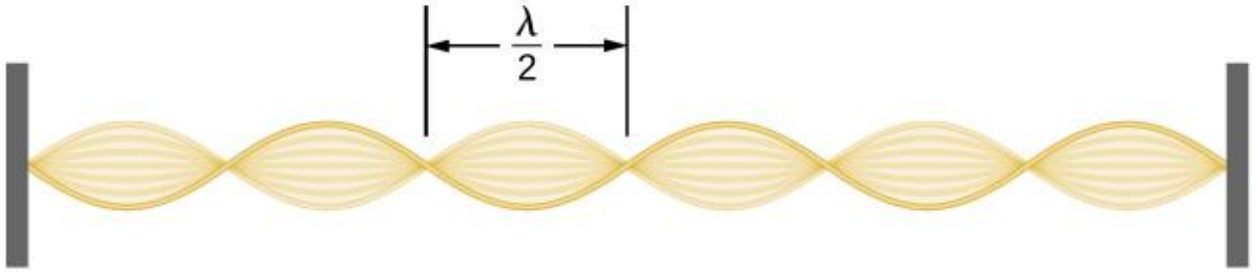
Policzmy długość fali de Broglie’a elektronu na n-tej orbicie atomu wodoru:

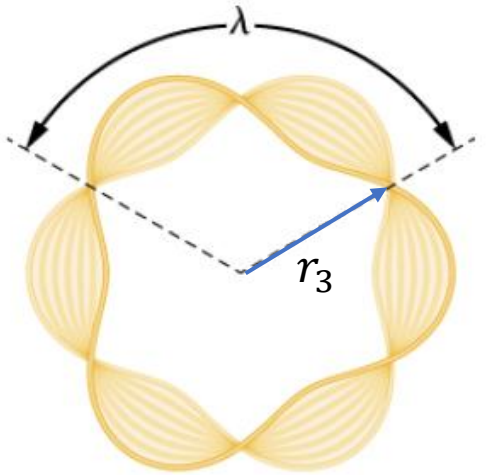
$$L = p_n r_n = n\hbar$$

$$\lambda_n = \frac{h}{p_n}$$

$$\lambda_n = \frac{h\, r_n}{n\, \hbar} = \frac{2\pi\, r_n}{n}$$

$$2\pi r_n = n\lambda_n = 2n\left(\frac{\lambda_n}{2}\right)$$





Na n-tej orbicie w atomie wodoru mieści się n długości fali de Broglie’a przypisanej temu elektronowi. **Fala przypisana elektronowi jest falą stojącą.**

To stwierdzenie uzasadnia postulat Bohra o tym, że moment pędu elektronu na n-tej orbicie jest wielokrotnością stałej Plancka h, podzielaną przez 2π.

Sprzeczności teorii Bohra z prawami fizyki klasycznej

- niezrozumiały postulat o dyskretnych wartościach momentu pędu elektronu
- brak emisji energii promieniowania przy ruchu elektronu po orbicie
- nie opadanie elektronów na jądro atomu
- trudności przy opisie atomów wieloelektronowych

Należy zbudować nowy model w oparciu o koncepcję elektronu, zasadę dualizmu korpuskularno falowego i przyjąć probabilistyczny charakter zachowania się elektronów.

Podsumowanie

- **Fale materii**, postulat de Broglie'a - $\lambda = \frac{h}{p}$
- **Dyfrakcja elektronów** – fale prawdopodobieństwa (elektron jako paczka falowa)
- **Model atomu Bohra** – kwantowanie momentu pędu i energii
- **Widmo atomu wodoru**

Dziękuję za uwagę