

## 6. AATOMITE EHITUS

Aine koosneb aatomitest, see on inimkonna tähtsaim avastus (R. Feynman)

### 6.1. Orbitaalmodel ja selle vastuolud

Aatom on esimesel pilgul väga sarnane pisikesele Päikesesüsteemile. Midugi on gravitatsioonijõud elektroni ja prootoni väikeste masside tõttu kaduvväikesed ja need võib arvestamata jätta. Kuid aatom koosneb positiivselt laetud tuumast ja negatiivselt laetud elektronidest tuuma ümber. Sellises süsteemis tekib elektroni ja tuuma laengute

#### Lühiekskurs elektrostaatikasse

Jõud, mis mõjub **üksteise suhtes seisvate** (staatiliste) elektriliste laengute  $q$  ja  $Q$  vahel avaldub **Coulombi** (Prantsuse füüsik (1736-1806)) **seadusega**:  $F = k_e \frac{qQ}{r^2}$  (NB!

Positiivne ühemärgiliste laengute jaoks).

Laenguid mõõdetakse kulonites,  $C$ , ja jõudu  $N$ . **Kulon on väga suur ühik**, mis vastab  $\sim 6 \cdot 10^{18}$  elektroni laengule. Ühe elektroni laeng on  $1.6 \cdot 10^{-19} C$ . Konstant  $k$  määrab seose kasutatav ühikute süsteemiga:  $k_e = 8.99 \cdot 10^9 Nm^2/C^2$ .

Ühikulisele laengule mõjuvat jõudu laengu  $Q$  poolt põhjustatud elektriväljas nimetatakse **elektrivälja tugevuseks**  $E$  (ühik  $N/C = V/m = J/Cm$ ) (paneme tähele analoogiat gravitatsioonivälja tugevusega,  $N/kg$ ):

$$E = \frac{F}{q} = k_e \frac{Q}{r^2}$$

$$F = qE$$

Kahe punktlaengu **potentsiaalne energia**:

$$E_p = k_e \frac{qQ}{r},$$

mille füüsikaline sisu on järgmine: **töö, mida peab tegema et nihutada laeng  $q$  laenu  $Q$  suhtes lõpmatuses kaugusele  $r$ . Ühik  $J$ .**

**Töö, mida tehakse ühikulise positiivse laengu  $q$  nihutamisel laengu  $Q$  väljas lõpmatuses antud välja punkti  $r$  nimetatakse selle välja potentsiaaliks:**

$$V = \frac{E_p}{q} = k_e \frac{Q}{r}$$

Elektrivälja **potentsiaali** (ühikulise laengu potentsiaalset energiat,  $J/C$ ) ja ka potentsiaalide vahet mõõdetakse traditsiooniliselt voltides (Itaalia teadlase Volta nimest):  $V = J/C$ . *Elektrivälja kahe punkti potentsiaalide vahe on üks  $V$  kui laengu üks  $C$  viimisel ühest punktist teise tehakse tööd üks  $J$ .*

**Ühe elektroni** viimisel läbi potentsiaalide vahe üks volt tehakse tööd üks *elektronvolt*. Energeetiliselt on siis elektronvolt dzaulist niisama palju kordi väiksem kui elektroni laeng on väiksem kulonist, seega  $1 eV = 1.6021 \cdot 10^{-19} J$ .

**Laengute jäävuse seadus:** Isoleeritud süsteemides on laengute algebraline summa jääv. Igasuguste jäävusseaduste ainuke tõestus on vastavus eksperimentidega igas olukorras.

vahel tugev tõmbejõud  $F_e = k_e \frac{e(Ze)}{r^2}$  (Z on protonite arv tuumas).

Nii jõutigi eelmise sajandi alguses üsna populaarse **aatomi orbitaalmodellini** (nimetatakse ka **planetaarmudeliks**). Konkreetselt kasvas see mudel välja Rutherfordi laboris tehtud hajumiskatsetest (1911), milles avastati, et aatomi põhimass on koondunud väikesesse tuuma:  $r(\text{aatom})/r(\text{tuum})=10^{-10}/10^{-15}=10^5$ . Võrreldav suhtega jalgpalliväljak/nööpnõelapea.

Tasakaalutingimuseks on nüüd **elektriliste tõmbejõudude** võrdumine orbiidil liikumisel avalduva **kesktõmbejõuga**.

Näiteks vesiniku aatomi puhul, milles positiivne (prooton) ja negatiivne (elektron) laeng on võrdsed, mõlemad väärtusega  $e$ , avaldub tasakaalutingimus järgmiselt:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{k_e e^2}{r^2}$$

Elektroni kineetilise energia kaudu avaldades saame:

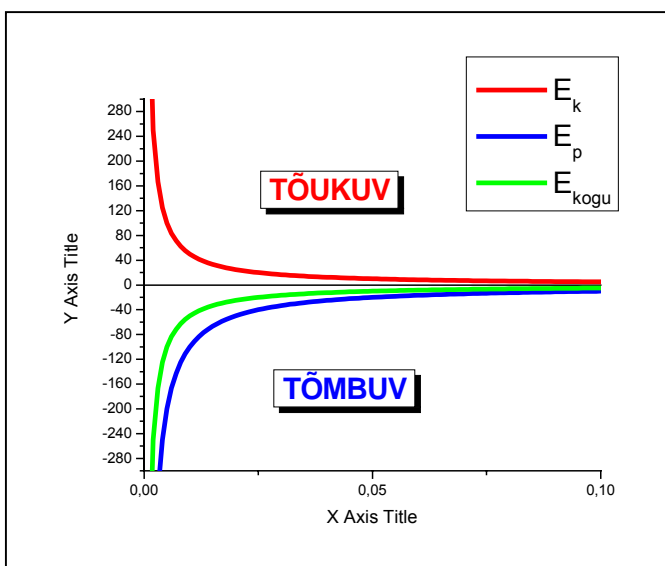
$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{k_e e^2}{2r}$$

Näeme, et ümber tuuma tiirleva elektroni **kineetiline energia kasvab** kui elektron **läheneb** tuumale (st, kui  $r$  kahaneb). Teiste sõnadega, **elektroni tiirlemise joonkiirus on seda suurem, mida lähemal tuumale ta tiirleb**.

Vaatame nüüd, kuidas käitub elektroni potentsiaalne energia, mis, nagu me juba teame, avaldub kui  $E_p = -\frac{k_e e^2}{r}$ . Näeme, et **potentsiaalne energia, vastupidi, kahaneb elektroni tuumale lähenedes**.

Küsime nüüd sama summaarse e **koguenergia** kohta:

$$E_{kogu} = E_p + E_k = -\frac{k_e e^2}{r} + \frac{k_e e^2}{2r} = -\frac{k_e e^2}{2r}$$



**Elektroni koguenergia omab stabiilset (seotud) orbiidil negatiivset väärtust.** Seega potentsiaalse energiaga sama märki.

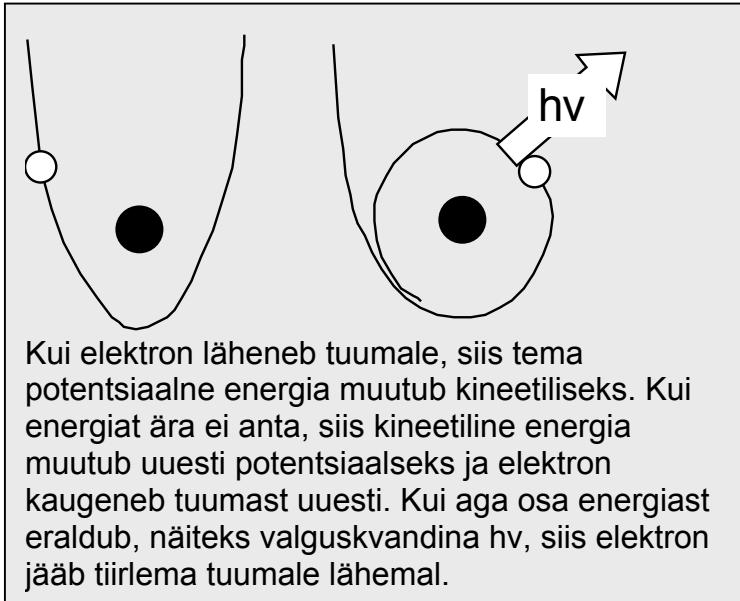
Arvuliselt on koguenergia võrdne täpselt  $\frac{1}{2}$  tema potentsiaalsest energiast. Kineetiline energia on absoluutväärtuselt samuti võrdne  $\frac{1}{2}$  potentsiaalsest energiast, kuid on muidugi **positiivne** nagu alati.

Samasugused seosed potentsiaalse, kineetilise ja koguenergia suhetes kehtivad ka gravitatsiooniväljades. Põhjuseks on

potentsiaali hüperboolne ruumiline sõltuvus (viriaaliteoreem).

### Järeldusi

(i) Alustades liikumist lõpmatuses on elektroni koguenergia 0. Kõik see energia



eksisteeris potentsiaalse energia vormis. Elektroni tuumale lähenedes potentsiaalne energia väheneb vastavalt valemile

$$E_p = -\frac{k_e e^2}{r}.$$

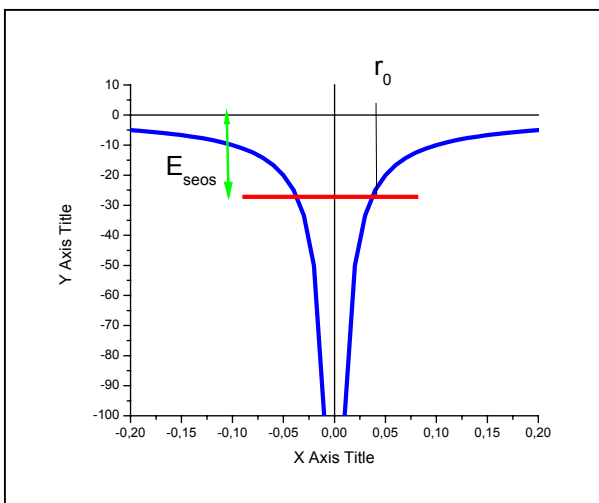
Kuna energia kuhugi kaduda ei saa (vaatluse all on vaid kaks keha: elektron ja tuum), siis peab ülejäänud energia muunduma elektroni liikumise kineetiliseks energiaks. Vastavalt sellele peab tuumale lähenedes elektroni liikumine pidevalt kiirenema. Kui tekkinud kineetilist energiat vahepeal kuhugi ära ei anta, muutub see tuumast vastaspoole liikudes

jällegi potentsiaalseks energiaks kuni elektron eemaldub tuumast jälle esialgsele kaugusele.

Sama toimub ka makrokosmoses, näiteks Päikesesüsteemi aeg-ajalt küllastavate komeetide puhul.

Ainus võimalus väiksema raadiusega orbiidil tiirlema jääda oleks energiat kuidagi ära andes (vt joonist). Aatomites on selleks **mitmeid võimalusi**, nt valguskvanti kiirates või soojust eraldades (so muundades osa energiat aatomi translatoorse (kulgeva) liikumise kineetiliseks energiaks).

(ii) **Seotud seisundis** on tiirleva keha (sh elektroni) koguenergia alati negatiivne. Keha oleks nagu **potentsiaaliauku** suletud, kust ta ilma lisaenergiat saamata enam välja ei saa. Tsentraalsümmeetrilise välja **potentsiaaliauk on lehtrikujuline:  $1/r$** .



Vaatame seda probleemi ka mõjuvate jõudude seisukohalt. Et leida elektroni antud välja kohas  $E(r)$  mõjuvat jõudu, tuleb välja selles kohas leida välja muutumise kiirus  $e$  välja diferentseerida:

$$F = -\frac{\Delta E}{\Delta r}.$$

Nagu me nüüd teame, koguenergia ja potentsiaalne energia omavad ühesugust märki. **Seepärast pole oluline kas me diferentseerime koguenergia või potentsiaalse energia välja.**

Lihtne on näha, et **tõmbuva potentsiaali (mis on negatiivne) korral on tõus positiivne** (kasvab raadiuse

suurenedes) ja seega elektronile mõjuv jõud on alati tuuma poole e tsentrisse suunatud. See jõud hoiabki elektroni kinni ega lase teda rändama minna. Samuti Maa nt Kuud.

**Tõukuva potentsiaali korral**, mis esineb ühemärgiliste laengute korral (näiteks kaks elektroni või prootonit), on olukord vastupidine. Tõus on negatiivne ja jõud mõjub kauguse suurenemise suunas. Tulemuseks on mitteseotud/tõukuv seisund.

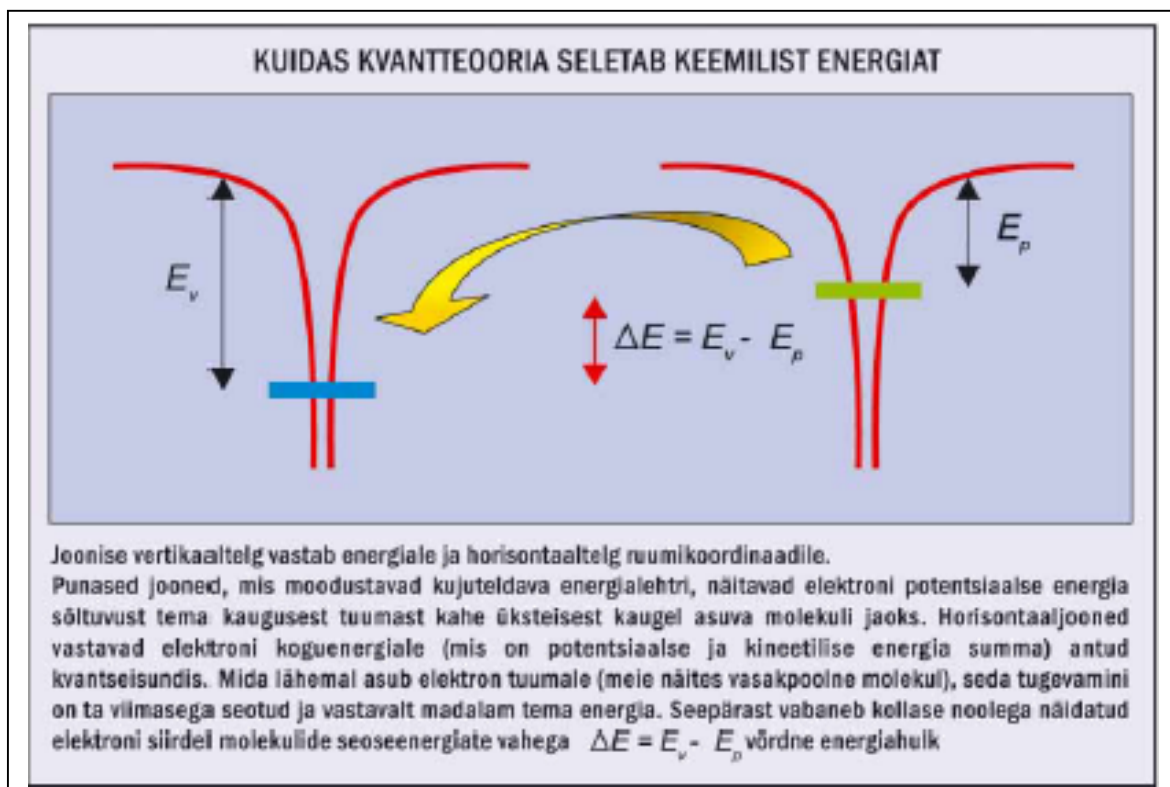
Niisamuti saab seletada golfipalli veeremist murunõlvadel. Golfipall allub muidugi Maa tsentraalsümmeetrilise gravitatsioonivälja mõjule.

Mõlemad vaadeldud juhud saab kokku võtta järgmiselt: **Gravitatsiooni- ja elektriväljades mõjub kehale välja potentsiaalse energia kahanemise suunaline jõud. Jõud on seda suurem, mida kiiremini väli ruumis muutub.**

(iii) Tuumaga juba stabiilselt seotud elektroni uuesti vabastamiseks (tema tagasiviimiseks lõpmatusse) peab talle selle esialgu eraldunud energia e **seoseenergia** jälle juurde andma.

(iv) **Orbitaalmodel** on muidugi tegeliku aatomi jäme mudel (vt edaspidi), kuid aitab **kvalitatiivselt** mõista ainete **siseenergia e. keemilise energia** olemust.

Ained, mille molekulides elektronid tiirlevad tuumadest kaugemal, on energiarikkamad ja võivad seda vabastada, kui keemilise reaktsiooni tulemusena toimuvad muutused, mille tulemusena elektronid asuvad tuumadele lähemale. Igasugustes keemilistes protsessides vabaneb energiat kui laengud asetuvad ümber liikudes elektriliste jõudude suunas. Need protsessid toimuvad spontaanselt, sest energia seejuures väheneb. Energiat aga neeldub kui laengud liiguvad vastu elektrilisi jõudusid.



Bioloogiliste protsesside energaetika põhineb samadel alustel. Taimede **fotosünteesis** tõstetakse elektron valguskvandi abil kõrgemale energianivoole, tuumast

kaugemale orbiidile, taimede ja loomade **hingamise** käigus elektronid aga järk-järgult lähenevad tuumale, vabastades niimoodi kvandi neeldumisega saadud energia.

(v) **Orbitaalmodeli** järgi saavad elektronid ümber tuuma tiirelda **igasugustel kaugustel**. Ainuke tingimus on, et mida väiksem raadius, seda suurem peab olema tiirlemiskiirus. Õhutakistuse tõttu ei saa nt kosmoselaevad väga Maa lähedal tiirelda. Kui see kehtiks ka mikromaailmas, siis võiks ju vabastada väga suuri keemilise siseenergia koguseid lubades elektronil asuda tuumale väga-väga lähedale (lastes raadiuse nulli lähedale). Klassikaline füüsika niisugust võimalust ei välista, kuid tegelikkuses seda ei juhtu. Siin tulevad sisse **kvantmehaanilised piirangud**, mis klassikalise füüsika abil ei seletu.

### Orbitaalmodeli vastuolud

(i) Klassikalise füüsika (Maxwelli elektrodünaamika) järgi tekitab kiirendusega liikuv, seega ka tuuma ümber tiirlev elektron muutuva elektromagnetilise välja.

Tõepoolest, elektron on perioodiliselt kord tuumast paremal, siis jälle vasemal, seega 'pluss' ja 'miinus' vahelduvad nagu televisiooni saateantenni varrastes, erinevus on ainult aatomi üliväike mõõt ja elektroni ülisuur tiirlemissagedus. Mäletate kuidas me võnkumisi ringjoonel liikuva osakese abil kirjeldasime?

Muutuva elektromagnetilise välja kaudu peaks elektroni tiirlemisenergia välja kiirguma ja seejuures väga kiiresti, kõigest  $\sim 10^{-9}$  s jooksul. Seda kiirgust muide nimetatakse **sünkrotronikiirguseks**. Kaotades energiat peaks elektron tasapisi tuumale lähenema ja lõpuks tuumale kukkuma, sarnaselt õhutakistuse tõttu energiat kaotava sputnikuga.

Elementaarlaengut  $e$  kandev osake kiirgab oma tee (raadius  $R$ ) iga meetril energia:

$$\Delta E(\text{MeV} / m) = 9.6 \times 10^{-16} \left(\frac{1}{R^2}\right)^2 \left(\frac{E}{m_0 c^2}\right)^4. \text{ Elektroni erinevus näiteks prootonist on siit selgelt näha.}$$

Prooton kaotab energiat  $\sim (2000)^4$  korda aeglasemalt. Veelgi raskemate laetud osakeste puhul on see kadu peaaegu olematu.

Tegelikkuses seda õnneks ei toimu, aatomid on stabiilsed ja tavaliselt ei kiirga energiat. **Selles seisnebki klassikalise mehhaanika põhivastuolu tegelikkusega.** Seda vastuolu ei saanud olemasolevate mudelite raames seletada, see tuli lihtsalt teadmiseks võtta ja postuleerida, et teatud kindlate energiaväärtuste puhul on elektronide orbiidid aatomis stabiilsed ja energiat ei kiirgu (näiteks võiks ette kujutada, et teatud sageduse korral tekib "resonants", mille juures väljakiirgunud energia otsekohe selles-samas elektronis jälle neeldub).

### **Kas planetaarmudeli järgi elektroni kiirus kasvab või kahaneb, kui elektron kulutab kiirgamiseks energiat ja tema pöörlemisraadius väheneb?**

(ii) Sama elemendi aatomid on üksteisega eristamatult sarnased. Klassikaline mudel seda ei eelda. Elektron võiks tiirelda igasugustel kaugustel tuumast. Seega peaks ka igasuguse suurusega aatomeid olemas olema.

(iii) Vesiniku aatomi (gaaside) joonspekter. Elektrivooluga ergastatud hõrendatud gaaside kiirgusspekter (samuti neeldumisspekter) ei ole pidev nagu planetaarmudelilist võiks järeldada, vaid koosneb üksikutest spektrijoontest (hõrendatud gaasides kiirgavad üksteist vähe mõjutavad üksikaatomid). Kuumutatud tahkiste spektrid on tõepoolest pidevad, kuid sellest edaspidi.

## 6.2. Bohri aatomimudel

Püüdes lahendada orbitaalmodeli vastuolusid **postuleeris** taanlane Niels Bohr (1913), et *elektroni tiirlemisel ümber tuuma elektromagnetilist lainet (=valgust) ei kiirgu, kui elektron tiirleb orbiitidel millel **potentsiaalne energia** on täisarvkordne tiirlemissagedusele vastavast kvandi energiast*

$$E_p = -nh\nu. \quad (6.1.)$$

Kineetiline energia oli mäletatavasti positiivne ja arvuliselt võrdne poolega potentsiaalsest energiast:

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{nh\nu}{2}, \quad (6.2.)$$

Nendes valemities kreeka nüü on elektroni tiirlemise sagedus,  $h$  on Planck'i konstant ( $6.63 \times 10^{-34}$  J s), mis on üks looduse universaalsest konstantidest.  $n$ , mida nimetatakse **kvantarvuks** on mingi täisarv 1, 2, 3, 4 jne.

Paneme tähele, et just **valemiga (6.2) sidus Bohr omavahel klassikalise füüsika seadustega määratud mehaanilise tiirlemisenergia ja kvantfüüsika seadustega määratud diskreetsed energianivood.**

Teisendame kineetilise energia valemit kasutades seost nurkkiiruse ja joonkiiruseks vahel:

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{v}{r} \quad (6.3)$$

Siin ei tohiks segi ajada **sageduse** ja **kiiruse** tähistusi, mis kirja pildis on sarnased.

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{nh\nu}{2} = \frac{nh\omega}{4\pi} = nh \frac{v}{4\pi r} \quad (6.4)$$

ehk

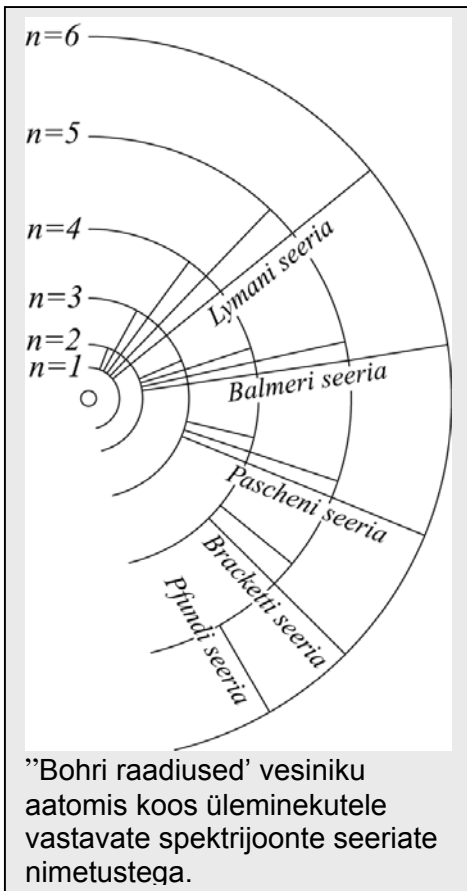
$$mv = \frac{nh}{2\pi r}. \quad (6.5)$$

Tõstes mõlemad pooled ruutu saame:  $m^2 v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2}. \quad (6.6)$

Teiselt poolt, kasutades jõudude tasakaalu tingimusest elektrostaatilises väljas:  $\frac{mv^2}{r} = \frac{k_e e^2}{r^2}$  saame (massiga  $m$  läbi korrutades), et

$$m^2 v^2 = \frac{k_e e^2 m}{r} \quad (6.7)$$

Kahe viimase valemi vasakud pooled on võrdsed. Paremate poolte võrdsustamisel saame avaldada **lubatud (kvantiseeritud) orbiitide raadiused**



$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k_e e^2 m} \quad (6.8)$$

**Näeme, et raadius suureneb n ruuduga** (vt joonist). Need ongi nn **Bohri raadiused** e raadiused millel elektron saab asuda stabiilselt ilma energiat kiirgamata (vastavalt Bohri postulaadile).

Avaldame nüüd elektroni kineetilise energia lubatud raadiustel r tema massi m ja laengu e kaudu. Selleks asendame r valemisse m<sup>2</sup>v<sup>2</sup> jaoks (6.7). Saame

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{k_e e^2 m}{2r} = \frac{2\pi^2 k_e^2 e^4 m}{n^2 h^2} \quad (6.9)$$

Samale orbiidile vastav potentsiaalne energia (integreerime lõpmatuseni kuni r-ni) on absoluutväärtuse järgi kaks korda suurem

$$E_p = \int_{\infty}^r \frac{k_e e^2}{r^2} dr = -\frac{k_e e^2}{r} = -\frac{4\pi^2 k_e^2 e^4 m}{n^2 h^2} \quad (6.10)$$

Ja lõpuks koguerгия, mis vastab orbiidile, mida iseloomustab täisarv n

$$E_n = E_k + E_p = -\frac{2\pi^2 k_e^2 e^4 m}{n^2 h^2} \quad (6.11)$$

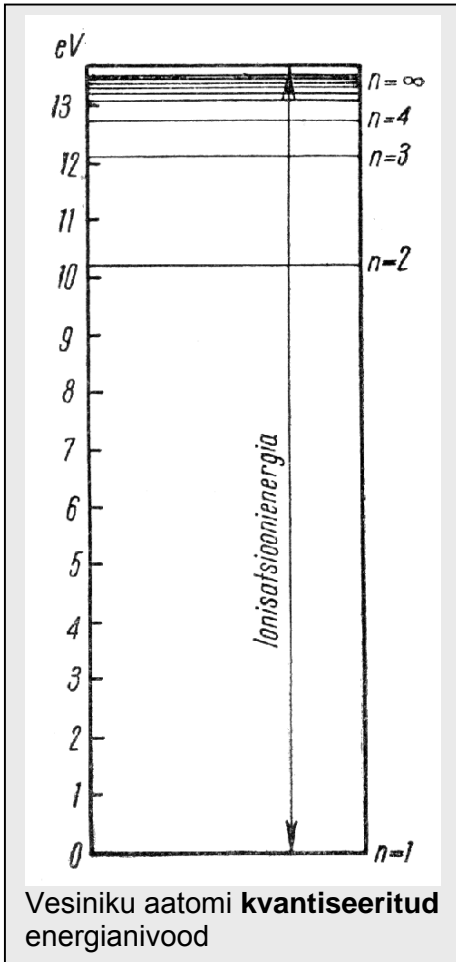
Seega **koguerгия** võimalikel orbiitidel **suureneb raadiuse kasvades pöördvõrdeliselt täisarvu n ruuduga**. Vastavad energiad suhtuvad nagu:

$$-\frac{1}{1}; -\frac{1}{4}; -\frac{1}{9}; -\frac{1}{16}; -\frac{1}{25}; -\frac{1}{36} \dots$$

Kõige sügavama energianivo (põhinivo) väärtus on vesiniku aatomis **-13.6 eV** (-13.6x1.9 10<sup>-19</sup> J), nivoode jada elektronvoltides oleks siis -13.6; -3.4; -1.5; -0.85; -0.54; -0.38 ...eV.

Märkame, et mida suurem on n, seda väiksemaks muutuvad orbiitide energiavahed. Piiril n=lõpmatus kaovad vahed sootuks. Õeldakse et oleme jõudnud

**energia kontinumisse** ehk pideva energia piirkonda, kus on lubatud igasugused energiaväärtused.



Mäletame, et klassikalises füüsikas on energia pidev. Seega

- väikeste kvantarvud puhul on energiad diskreetsed: **kvantfüüsika**
- **n=lõpmatus** puhul on energia pidev-**klassikaline füüsika**

Tegemist on väga ilusa illustratsiooniga siirdepunktist erinevate teoreetiliste ettekujutuste e mudelite vahel, mille abil me maailma tunnetame. Väikeste kvantarvude ehk väikeste energiatega piirkonnas pole klassikaline mudel enam pädev ja asendub uue, kvantmehaanilise mudeliga.

Arutleme edasi. Energia  $E=0$  vastab mitteseotud elektronile ja tuumale, mis mõlemad seisavad ruumis paigal, s.t. peale potentsiaalse energia on ka nende kineetiline energia  $=0$ .

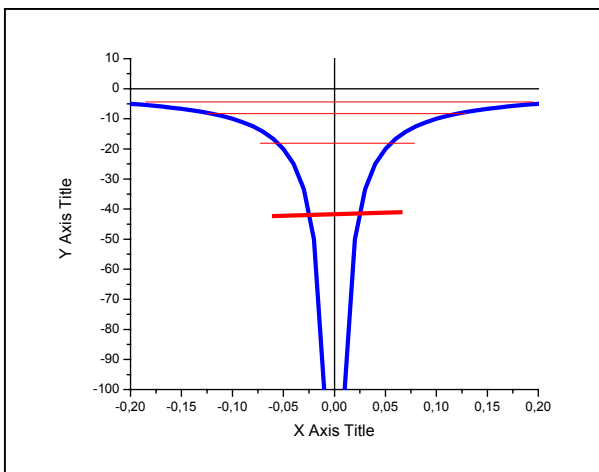
$E>0$  vastab siis seisva tuuma korral (ehk tuumaga seotud koordinaatsüsteemis) vabale elektronile, millel on teatud kineetiline energia. Selle energia väärtus ei ole enam millegagi piiratud, nii nagu see klassikalise füüsika valitsusalas peabki olema.

Võimalike naaberorbiitide **energiatega vahe**

$$\Delta E_{12} = \frac{2\pi^2 k_e^2 e^4 m}{h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (6.12)$$

Elektroni tiirlemissageduste vahe kahel naaberorbiidil võrdub väljakiiritava (või neelata) valguse sagedusega kahe orbiidi vahelisel ülemineku (siirdel):  $E = h\nu$

$$\frac{\Delta E_{12}}{h} = \nu_{12} = \frac{2\pi^2 k_e^2 e^4 m}{h^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (6.13)$$



Teades kiirguse sagedust saame leida tema lainepikkuse:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad (6.14)$$

kus  $c$  on valguse kiirus.

Kõik see on kooskõlas ka meie varasema tsentraalsümmeetrilises väljas oleva elektroni energiapildiga (vt joonist)?



Huvitav oleks võrrelda orbiidil  $n$  asuva elektroni lainepikkust selle orbiidi pikkusega. Elektroni kineetiline energia orbiidil, millele vastas täisarv  $n$  oli

$$E_k = \frac{2\pi^2 m e^4 k_e^2}{n^2 h^2} = \frac{mv^2}{2} \quad (6.15)$$

Avaldades siit **kiiruse**  $v$  saame

$$v = \frac{2\pi e^2 k_e}{nh} \quad (6.16)$$

ja vastava **elektroni lainepikkuse** eeldusel, et

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (6.17)$$

**Elektroni laine** on uus mõiste, millest me pole veel rääkinud. Võtame seda esialgu kui hüpoteesi, sest elektron on teadagi ainetombukene, mis siis, et pisike. Täpselt samuti (st esialgu hüpoteesina) võttis asja elektroni laine teoreetiline esmaavastaja **Louis de Brogliegi**. Aga me tuleme selle küsimuse juurde veel tagasi. Bohri tuletuskäik muidugi erines siintoodust, sest tema töötas oma mudeli välja ~10 aastat enne de Broglieid.

Läheme siis vapralt edasi

$$\lambda = \frac{nh^2}{2\pi m e^2 k_e} \quad (6.18)$$

Saadud **elektroni lainepikkust** võrdleme nüüd **Bohri raadiusega**

$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k_e e^2 m}$ . Selleks piisab valemis mõlemad poole korrutamisest  $\frac{n}{2\pi}$ :

$$\frac{n\lambda}{2\pi} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2 k_e} = r_n \quad (6.19)$$

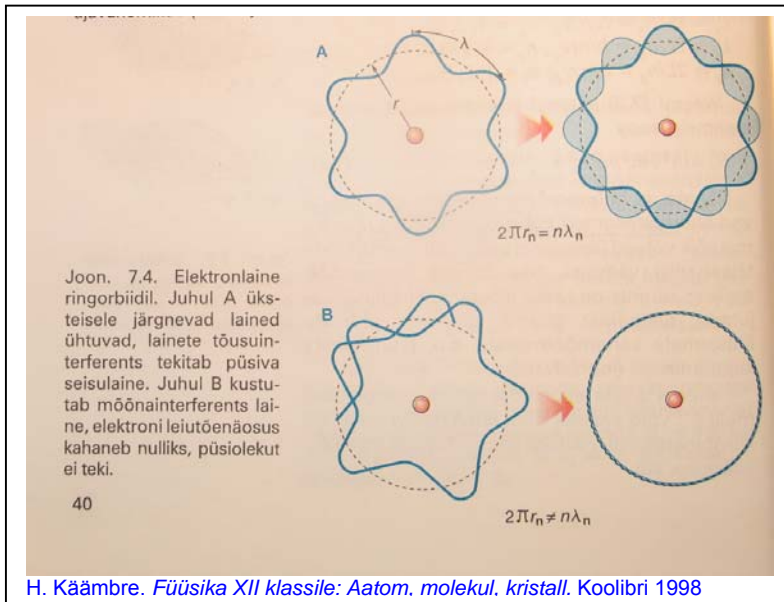
ehk

$$n\lambda = 2\pi r_n \quad (6.20)$$

Viimases valemis lisasime raadiusele indeksi  $n$  näitamaks, et tegu on just nimelt täisarvule  $n$  vastava raadiusega. Valem ise aga väidab, et **täisarvule  $n$  vastavale orbiidile mahub täpselt  $n$  elektroni täislainet**, ei rohkem ega vähem. See tähendab, et orbiidil oleva elektroni lained ei ole tavalised ruumis levivad lained, vaid nn. **seisulained**, mille asend (faas) ruumis ei muutu ajaga. Muutub vaid laine kuju (amplituud). Ka seisulainete juures peatume hiljem pikemalt.

Pöörame tähelepanu, et kõrgemal orbiidil on elektroni kiirus väiksem ( $v = \frac{2\pi e^2 k_e}{nh}$ ) ja vastavalt tema lainepikkus suurem ( $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ ). Orbiitide

läbimõõdu kiire kasvamine ( $\sim n^2$ ) kui elektroni summaarne energia hakkab nullile lähenema on seega seotud kahe asjaoluga: elektroni lainepikkus suureneb ( $\sim n$ ) ja orbiidile paigutatavate lainete arv, mida tähistab  $n$  suureneb samuti ( $\sim n$ ).



Bohri hüpotees avas tee kvant-laine-mehaanikale vaatamata sellele, et peaaegu kõik tema mudeli detailid on hiljem vääraks osutunud. Illustreerib asjaolu, et ka väär teooria on parem kui teooria puudumine!

Bohri mudeli puudused:

(i) Elektron tegelikult ei oma orbiiti ning ei tiirle tuuma ümber.

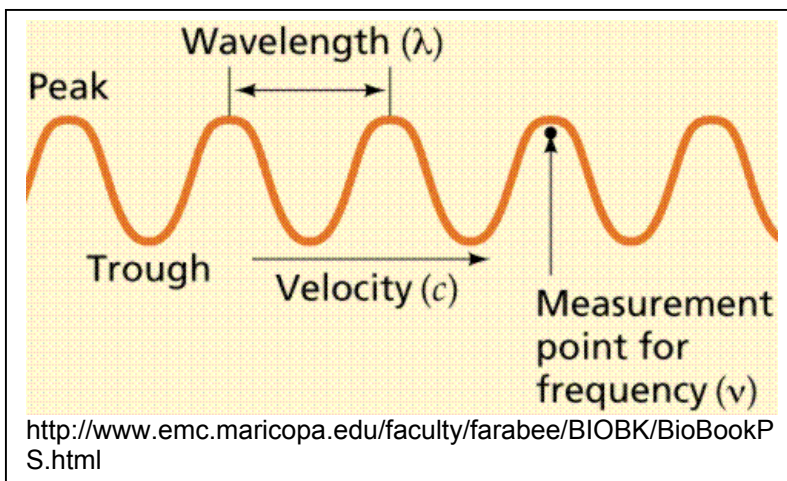
(ii) Mudel ei võimalda seletada keemilise sideme olemust. Sobib vaid vesiniku

aatomi energianivoode kirjeldamiseks.

(iii) Ei põhjenda kuidagi, miks orbiitide energia on kvantiseeritud ja miks orbiidil kiirendusega liikuv elektron ei kiirga energiat, nii nagu klassikalise elektrodünaamika seadused seda nõuavad.

### 6.3. Elektromagnetilise kiirguse skaala

Aatomi (või ka molekuli) elektroni energianivoode vahelisel siirdel **kiiratakse footon** ehk elektromagnetilise välja kvant, kui üleminek toimub tuumale lähemale ja **neelatakse** kvant kui üleminek toimub tuumast kaugemale.



Kvandi energia on niisama suur kui on vastavate orbitaalide energiatega vahe.

Me teame, et valgust kui võnkeprotsessi iseloomustab võnkumise lainepikkus ja sagedus. Arvutame nüüd elektroni kiirguse lainepikkuse, kui elektron saabub lõpmatu kaugelt vesiniku aatomi kõige sügavale energianivoole

energiaga -13.6 eV. Sellele nivool püsijäämiseks peab ta energiat ära andma e kvandi kiirgama.

$$E = h\nu = 13.6 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\nu = \frac{13.6 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19}}{6.63 \cdot 10^{-34}}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{300 \cdot 10^6 \cdot 6.63 \cdot 10^{-34}}{13.6 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19}} = 91.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

Arvulisi andmeid ülesannete lahendamiseks:

$$e = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C};$$

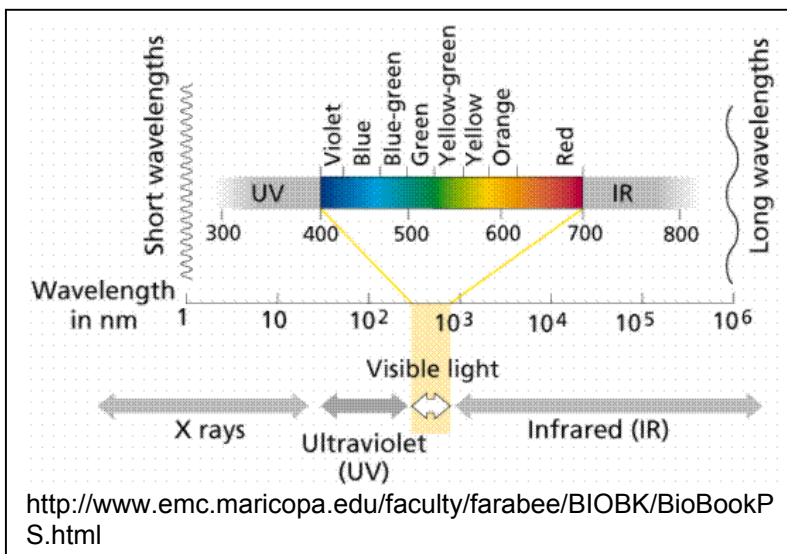
$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s};$$

$$m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg};$$

$$c = 300 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1};$$

$$k_e = 8.99 \cdot 10^9.$$

Sellele vastab silmale nähtamatu lühilaineline e. ultraviolett-kiirgus. "Valgus" on defineeritud kui elektromagnetiline kiirgus, mida silm näeb. **Silm näeb 'valgust', lainepikkuste vahemikus 380-780 nm** ehk kvandi energiavahemikus 3.26 kuni 1.59 eV.



Kordame üle, valguse ja üldse elektromagnetilise välja kvandid kiirguvad elektroni üleminekul kõrgema energiaga orbiidilt madalama energiaga orbiidile, mil energiavahe kiirgub kvandina. Vastupidine protsess, kvandi neeldumine aatomis põhjustab aga elektroni ülemineku madalamalt orbiidilt kõrgemale.

**Spekter** kirjeldab valguse, e elektromagnetilise kiirguse, intensiivsuse jaotust energiavälja iseloomustava sageduse, või ka sageduse pöörväärtuse e lainepikkuse, järgi. Valguse lainepikkust on tema väiksuse tõttu mugav mõõta nanomeetrites: 1 nm = 10<sup>-9</sup> m.

Inimese silmale **nähtavaks valguseks** loetakse kiirgust lainepikkuste vahemikus 380 < λ < 780 nm. Seejuures tajume spektri lühilainelist jagu sinise ja pikalainelist osa punasena värvusena.

Need kaks protsessi, elektromagnetilise välja kvandi neeldumine ja kiirgumine aines on aluseks ühele kõige võimsamale ainete uurimisele meetodile, mida nimetatakse **spektroskoopiaks**. Tegelikult tuleks kasutada mitmust, sest spektroskoopiaid on palju.

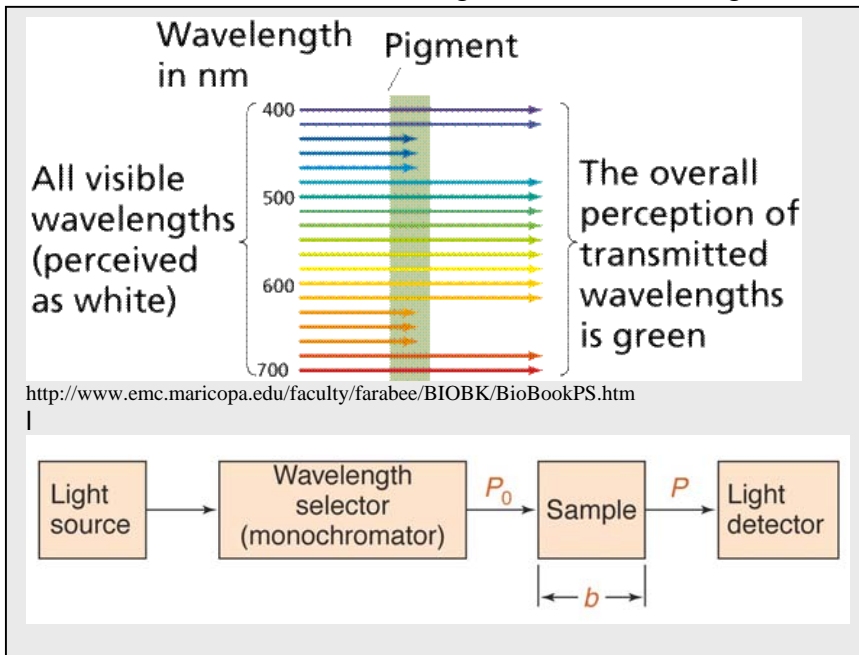
**Spektrite** paiknemine elektromagnetilise kiirguse skaalal

ja nende kuju analüüs võimaldab mitmekülgset ja seejuures väga täpset teavet aine sisestruktuuri kohta. Millist täpselt, sellest me kursuse edenedes loodetavasti veel räägime. Kaasaegse spektroskoopia mitmeid suundi viljeletakse Eestis eelkõige TÜFI-s, aga ka KBFI-s.

Et oleks selge, milles jutt peame kasvõi üldjoontes teadma **kuidas spektreid mõõdetakse ja millised spektrid on üldse olemas**.

### Neeldumisspektrid

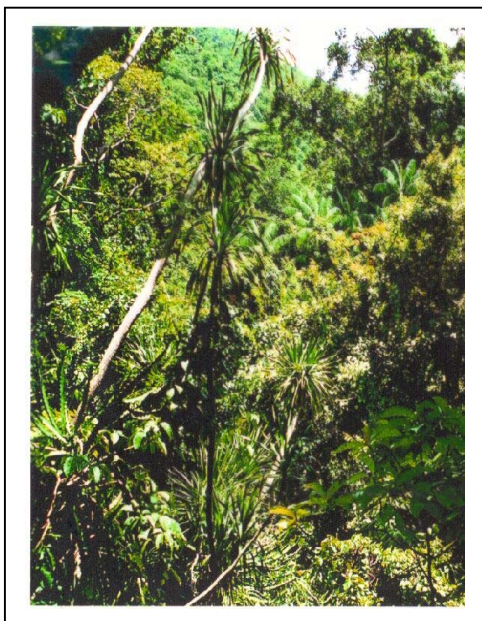
Oletame, et meil on valgusallikas, mis kiirgab ühtlase intensiivsusega valgust



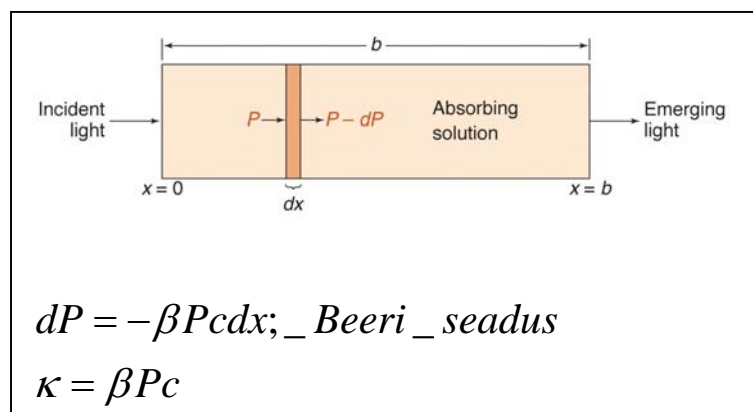
kogu elektromagnetilise kiirguse skaalas (nn valge valgus). Sellist allikat pole muidugi olemas, aga meie teiega tegeleme ju mudelitega, õigus! Paneme uuritava aine kiirgusallika ette ja registreerime tagantpoolt (silmaga või mõne teise fototundliku seadmega) ainet läbitulnud valgust. Enamik valgust tuleb peaaegu muutumatu aine läbi, teatud sagedustel on aga pealelangeva valguse

spekter muutunud (vt joonist). Siis ütleme, et mitteläbitulnud osa kiirgusest neeldus aines. Tulemuseks on, et aine paistab läbipaistvas valguses värvilisena (aine värvumine).

### Miks on metsad rohelised?



Nüüd sama jutt matemaatika keelde tõlgituna. Objekti läbiv valgussignaali on proportsionaalne pealelangeva valguse intensiivsusega ja väheneb kihi paksusega.



$$\frac{dP}{P} = -\kappa dx$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\kappa(x - x_0) = -\kappa d$$

$$P = P_0 e^{-\kappa d}$$

$$\kappa(\nu) = \frac{1}{d} \ln \frac{P_0(\nu)}{P(\nu)}$$

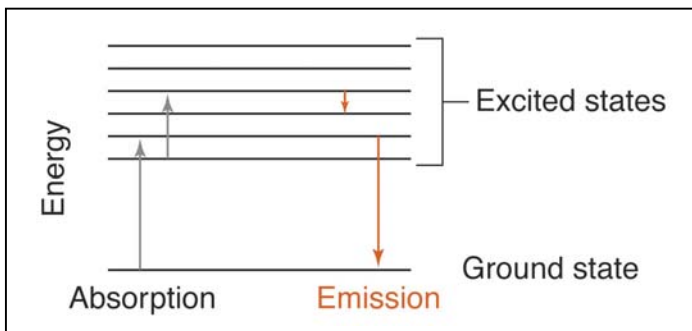
Eelviimane valem (läbilaskvus on eksponentsiaalses sõltuvuses objekti paksusest) on nn **Lamberti** seadus. Viimane valem aga kirjeldab **neeldumisspektrit** ehk **neeldumiskoefitsiendi sagedussõltuvust**. Selle valemiga te puutute praktikumis kokku.

Suurust  $\kappa(\nu)d / \ln 10 = \lg \frac{P_0(\nu)}{P(\nu)} = OD$  nimetatakse **optiliseks tiheduseks**.

Spektrit võib esitada kas sagedusskaalas või lainepikkuste skaalas. Vastavad skaalad on üks-üheselt seotud, sest  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ .

### Kiirgusspektrid

Kiirgusspektri tekkimiseks on vajalik, et



elektron oleks tõstetud kõrgemale energianivoole, kust ta siis spontaanselt saaks madalamale nivoole (madalamale energiale) kukkuda. Sellise elektroni kohta öeldakse, et ta on **ergastatud seisundis** (või lihtsalt ergastatud). **Kõige madalam energianivool asuv elektron kiirata ei saa.** Definitsiooni kohaselt tal lihtsalt ei ole üleliigset energiat, mida saaks

ära anda.

Ergastada saab mitut moodi, aga kõige lihtsam on seda teha kasutades jälle footoneid. Eelkirjeldatud neeldumine tekibki sellepärast, et teatud sagedustel, mis võrdub aine energianivoode vahega, elektronid ergastuvad ja siiratakse kõrgemale energianivoole. Seega kiirgumine on neeldumise pöördprotsess ja vastupidi.

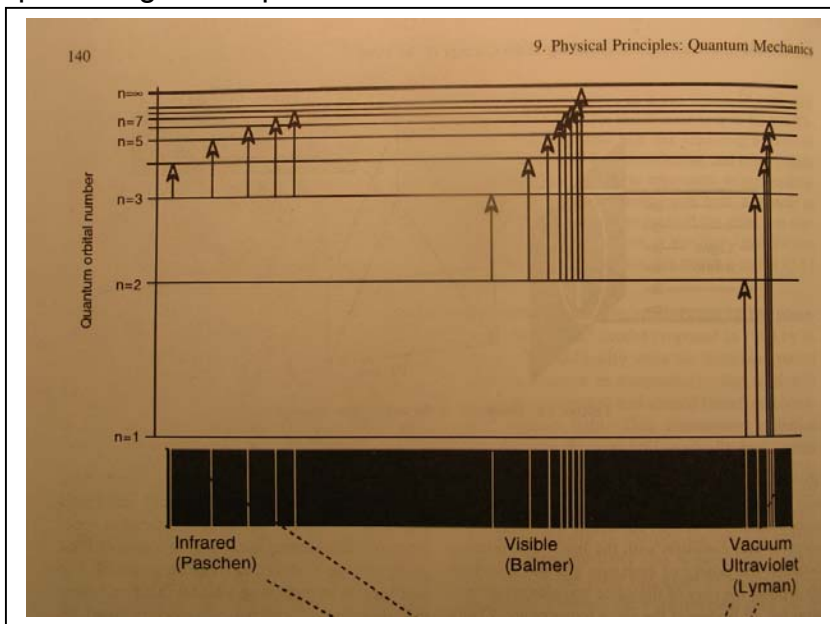
**Kuidas me siis neeldumist üldse näeme?** Iga neeldunud kvant peaks ju kohe jälle tagasi kiirguma. Siin tuleb mängu aja ja ruumi faktor. Kiiratakse kogu ruumi, neeldumist jälgitakse kindlas suunas.

Jaaniuss kiirgab rohelist valgust. See on **kemoluminestsents**. Osa kalu kiirgab samuti.

Kolmas liik on **hajumisspektrid**, mida kasutatakse laialdaselt näiteks ainete struktuuri uurimisel. Röntgenkiirte hajumise abil ainete (kristall)struktuuri määramisest olete ju kõik kuulnud. Hajumist kasutatakse ka siis, kui on tegemist mittekiirguvate (õigemini nõrgalt kiirguvate) ainetega või väga väikeste ainehulkade puhul, mil neeldumisspektrit on raske mõõta.

### Miks on taevas sinine? Miks paistab Päike õhtutaevas punane?

Kõikvõimalikud ülejäänud spektroskoopiad, millega te oma elus kokku puutute on nende kolme põhiliigi modifikatsioonid, kohandatud mõõtmiseks teatud kindlas spektri/sageduste piirkonnas.



### Spektrite näiteid

Nagu vesiniku aatomi analüüs näitas, on lubatud ainult kindlad energianivood, seega **aatomis** kiirguvad ja neelduvad ainult väga täpselt määratud lainepikkustega kvandid. Nii tekivad **joonspektrid**.

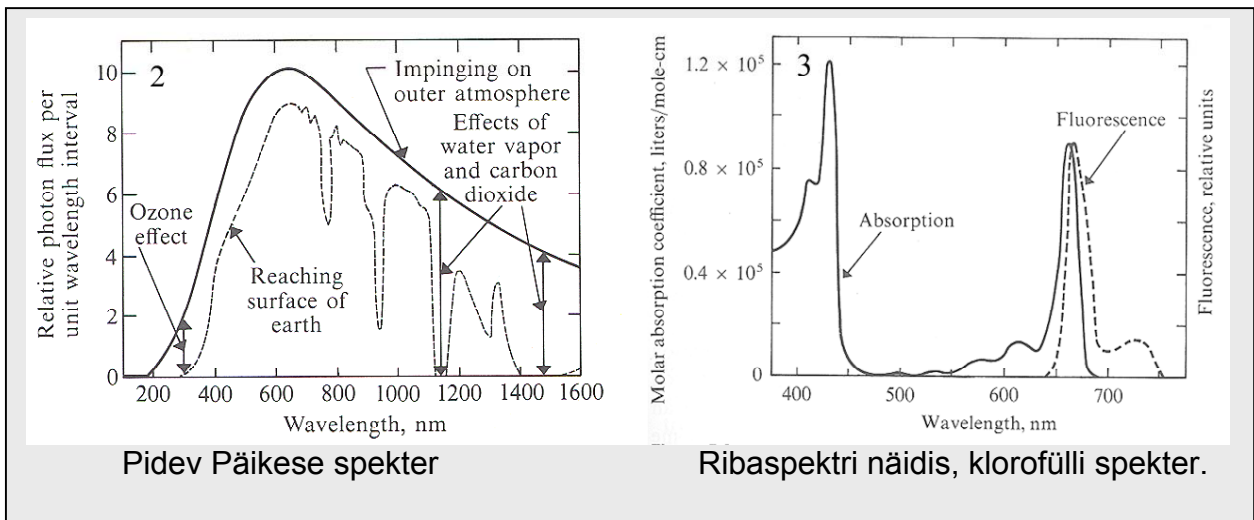
Vesiniku aatomis on põhiniivoo nii sügaval, et sinna üleminekul saavad kiirguda/neelduda vaid ultraviolettkvandid.

Vesiniku aatomisestest üleminekutest kiirguks nähtavat valgust üleminekulte kõrgematelt nivoodelt teisele nivoole. Teiselt esimesele nivoole üleminek kiirgab aga kvandi lainepikkusega 121.7 nm, mis on juba silmale nähtamatu ultravioletne valgus.

**Paljuelektroniliste aatomite** väliste kihtide lubatud põhiniivoo ei asu mitte nii sügaval kui H aatomis ja neis kiirguvad/neelduvad ka nähtava valguse kvandid. Näiteks, tihti kasutatakse valgustamiseks elavhõbeda auru ja/või naatriumi auruga täidetud lampe, kus elektrienergia abil sunnitakse metalliaatomeid kiirgama nähtavat valgust.

Kui aatomid asuvad gaasis tihedalt lähestikku, siis nad pörkuvad tihti soojusliikumise tõttu ja need pörked moonutavad orbiitide kuju. Tulemusena nihkub igas moonutatud orbiidiga aatomis energianivoo veidi ja kogu gaas ei kiirga enam mitte joonspektrit teatud kindlate lainepikkustega, vaid nn. **ribaspektrit**, kus jooned on laienenud ribadeks.

Ka **gaasifaasis olevate molekulide** spektrid on enamasti **ribaspektrid**, kuid teisel põhjusel. Molekulides aatomid **võnguvad** oma tasakaaluasendite ümber ja võivad ka tervikuna **pöörelda**. See kõik toimub samaaegselt elektronsiirdega, mis viib elektronribade laienemisele. Väga kõrgetel temperatuuridel molekulid ja aatomid ioniseeruvad. Tekkinud **plasma** spekter võib olla **pidev** nagu on seda Päikese spekter.



Pidev Päikese spekter

Ribaspektri näidis, klorofüllü spekter.

Pideva spektri saame ka siis kui tahket keha, näiteks metalli või sütt **kuumutada**. Kuumutatud kehad kiirgavad valgust. Madalamal temperatuuril on kiirgus pikemalainelisem, nähtavaks muutub see tumepunasena kusagil 600 °C juures. Temperatuuri edasisel tõstmisel hakkab domineerima järjest lühemalainelisem kiirgus, muutudes silmale nähtavalt kollakaks, edasi valgeks (nagu Päike) või isegi sinakaks (nagu kuumad tähed).

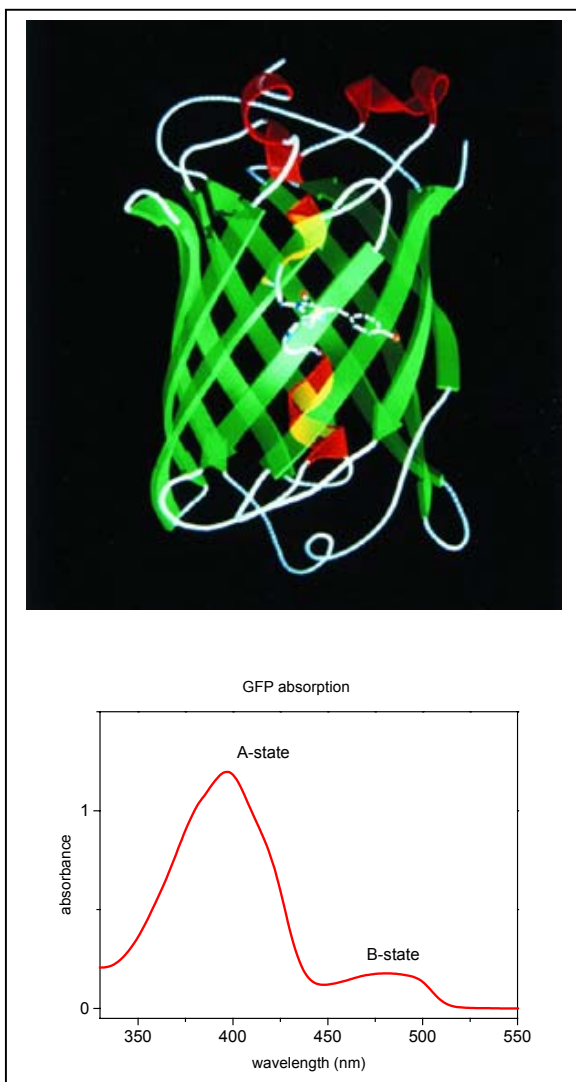
Nii avaldub **Wieni nihkeseadus**:

$$\nu_{\max} \propto T$$

Meie silm on kohastunud nägema just selles spektri piirkonnas, kus Päike kiirgab maksimaalselt. Seevastu hõõglampide spektrist suurt osa silm ei näe. Sellepärast ongi hõõglampide valgusviljakus (valguslik kasutegur) suhteliselt madal (10-20%).

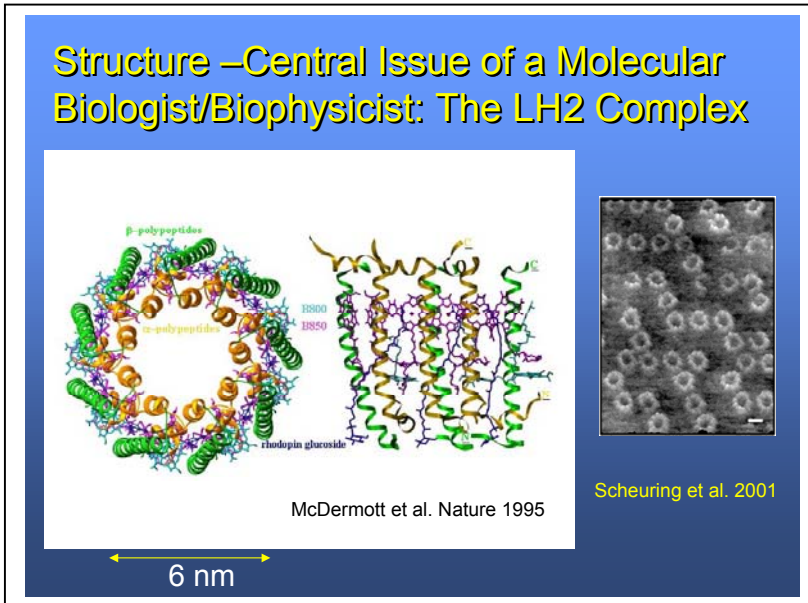
**Kui lööte haamriga naelapea pihta, siis võib hämaras toas viibides vahel sädemeid näha. Mis juhtus?**

Kuumutatud keha on kiirguse energiaallikaks peamiselt aatomite (molekulide) **soojusliikumine**, mis põrgetel ergastab elektrone, aga ka terve aatomite omavahelise asendiga seotud energianivoosid, lükates neid ajutiselt kõrgematele nivooodele, kust nad siis kohe jälle alla kukuvad, kiirates kvante. Tahketes keha aatomid (molekulid) võnguvad tasakaaluasendi ümber ja seegi võnkeenergia on kvantiseeritud. Kuna aatomeid on väga palju, siis on ka lubatud energianivood väga tihedalt ligistikku, nii et praktiliselt igasuguse energiaga kvantide kiirgumine on võimalik. Sellest tulenevalt on



**kuumutatud tahkete kehade kiirgus pideva spektriga.**

**Tahkes kehas** e **tahkises** asuvad aatomid juba nii tihedasti koos, et iga üksiku aatomi või molekuli energianivoo pole reeglina enam hästi eristatav. Iga konkreetsele elektronüleminekule vastab nüüd lai **energiatsoon**. Jälgitakse siirdeid nii **tsoonide vahel** kui ka ühe **tsooni sees**. Spektrid on üldjuhul laiad ja keerulised interpreteerida.



Kuid seda tehakse ja väga edukalt (eriti kristallilist struktuuri omavate kehade puhul) toetudes tahkiste teooria välja töötatud mudelitele.

Mustkiirguri kiirgusspektri maksimum asub 30 K juures 100 mkm peal; 300 K juures 10 mkm peal; 3000 K juures 1 mkm peal jne.

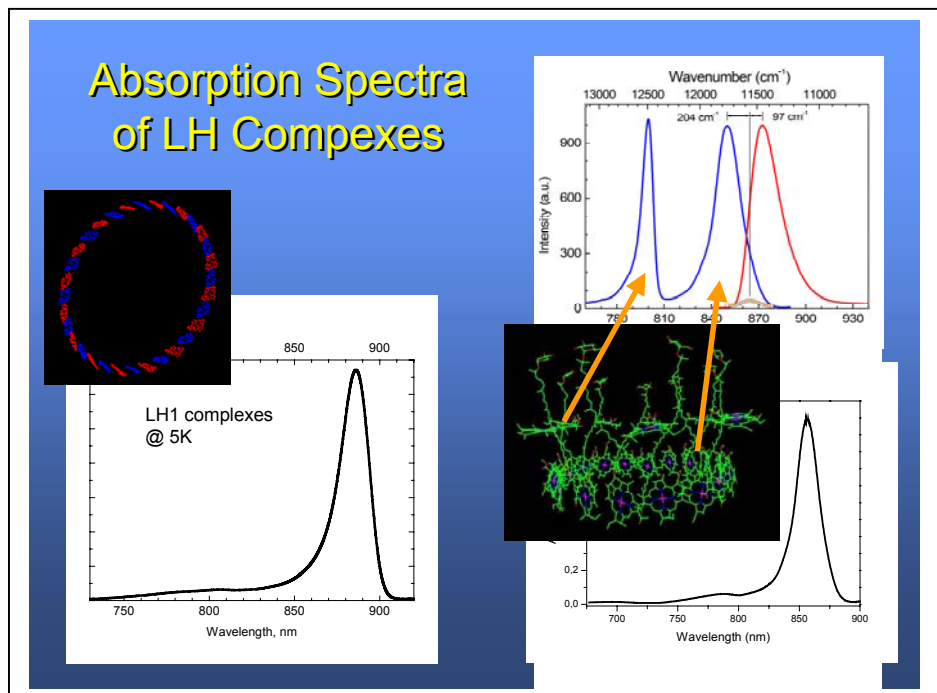
Maa keskmine temperatuur on umbes 290 °K ja Maa kiirgab kosmosesse infrapunast

kiirgust mille spektri maksimum on lainepikkusel umbes 10 mkm. Seevastu Päikese temperatuur on umbes 6000 °K ja tema kiirgusmaksimum on 500 nm lainepikkuse juures. Seega iga Päikeselt tulnud ja Maal neeldunud valguskvandi energia jaotub (degradeerub) Maal umbes 20 kvandi vahel enne kui ta soojuskiirgusena kosmosesse tagasi antakse (energia ei saa ju lõppkokkuvõttes kuhugi kaduda). Hõõglampide niidi temperatuur on umbes 2000-3000 °K ja kiirgusmaksimum umbes 1000 nm juures.

**Kuidas näevad välja elusaine-valkude (koosnevad 20 aminohappet) ja DNA (koosnevad 4 nukleotiidist) spektrid?**

Mõlemad neelavad ja kiirgavad põhiliselt nähtamatus UV piirkonnas. Spektrid on tavaliselt laiad. Aga on ka erandeid, nt joonisel näidatud GFP valgumolekul, mille neeldumisspekter asub nähtavas spektripiirkonnas (vt joonist).

Looduses on levinud ka nn pigment-valgud, kus valgud seovad (tavaliselt





mittekovalentselt) pigmendimolekule, mis siis valgust neelates teatud funktsioone täidavad. Näiteks fotosünteetilised antennivalgud nagu järgneval kahel joonisel näidatud.