

Bohr Atom Modeli

Atom ve moleküller üzerine yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen spektroskopik sonuçları bilinen klasik fizik yasalarıyla açıklamak olanaksız olmuştur. Çünkü bu elde edile spektrumların sürekli değil kesikli olduğu gözlemlenmiştir. Hidrojen atomunun deneysel olarak elde edile kesikli enerji spektrumu teorik olarak ilk kez 1913 yılında Niels Bohr (1913) tarafından geliştirilen bir model açıklanmıştır. Bohr, Planck ve Einstein'ın kuantum teorisini kullanarak, klasik fiziğin varsaydığı sürekli enerji spektrumu yerine molekül ve atom gibi mikroskobik sistemlerin enerji düzeylerinin kesikli değerlere sahip olduğunu varsaydı.

Bohr'un varsayımlarını kısaca şöyle özetlenebilir:

1) Bir atomda bulunan her elektron çekirdekten ancak belirli uzaklıklardaki yörüngelerde bulunabilir. Her yörünge belirli bir enerjiye karşı gelir. Bu yörüngelere enerji düzeyleri veya kabukları denir.

2) Elektron kararlı hâllerden birinde bulunurken atom ışık (radyasyon) yayınlamaz. Ancak, yüksek enerji düzeyinden daha düşük enerji düzeyine geçtiğinde, seviyeler arasındaki enerji farkına eşit bir ışık kuantı yayımlar, $h\nu = E_{\text{son}} - E_{\text{ilk}}$. Burada h Planck sabiti ν ise ışığın frekansdır. (Şekilde görüldüğü gibi)

3) Elektron hareketinin mümkün olduğu kararlı seviyeler, K, L, M, N, O gibi harflerle veya en düşük enerji düzeyi 1 olmak üzere, enerji düzeyleri artan enerji düzeyleri sırasına göre pozitif tam sayılarla gösterilir, $n = 1, 2, 3, \dots$ (Şekilde görüldüğü gibi)

4) Elektronlar çekirdek çevresinde dairesel yörüngeler izlerler ve elektronların açısal momentumları (J) ancak belirli değerler alabilirler. Bundan dolayı bu tam sayılara kuantum sayıları denir ve atomik kabuklara karşılık gelir. $J = n\hbar$, $\hbar = h/2\pi$ ve $n = 1, 2, 3, \dots$ burada h Planck sabitidir.

Atom çekirdeği etrafında dairesel yörüngelerde hareket eden elektronlar kinetik ve potansiyel enerjilere sahiptirler. Bu nedenle çekirdek etrafındaki elektronun toplam enerjisi için

$$E = T + V(r) = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 - \frac{kZ_{et}e^2}{r}$$

Hidrojen benzeri atomlar için potansiyel enerji $V(r) = -\frac{kZ_{et}e^2}{r}$ şeklinde ifade edilir. Burada Z_{et} elektronun hissettiği etkin çekirdek yükü olarak tanımlanabilir ve hidrojen için bir değerine sahiptir.

Bohr yapmış olduğu bu varsayımlardan sonra elektronun sahip olduğu toplam enerjisinin yansira atomik yarıçapı bilinen fiziksel sabitler türünden ifade etmeyi başarmıştır. Elde ettiği teorik sonuçları hidrojen atomunun spektrumunu açıklamıştır.

Hidrojen ve benzeri atomlar için toplam enerji ve atomik yarıçapı elde etmek için kullanacağımız bazı fiziksel eşitlikleri daha iyi anlamlandırmak ve anlamak için klasik fizikte Lagrange eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitlikleri kullanacağız.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q} \right) = 0 \quad 1a$$

Burada L = (kinetik enerji)-(potansiyel enerji) olarak tanımlanır, q = (x, y, z) veya (r, θ , ϕ), ve $\dot{q} = \frac{dq}{dt}$ dir.

$$L = T - V(r) = \frac{1}{2} m \dot{\vec{r}}^2 + \frac{kZ_{et}e^2}{r} \quad 1b$$

$$\vec{r}^2 = r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad 2$$

$$\dot{\vec{r}}^2 = \dot{r}^2 = v^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2. \quad 3$$

Lagrangian eşitliğini küresel koordinatlarda yazarak,

$$z = r \cos \theta,$$

$$x = (r \sin \theta) \cos \phi, \quad 4$$

$$y = (r \sin \theta) \sin \phi,$$

olmak üzere

$$\dot{z} = \dot{r} \cos \theta + r \dot{\theta} \sin \theta,$$

$$\dot{x} = \dot{r} \sin \theta \cos \phi + r \dot{\theta} \cos \theta \cos \phi - r \dot{\phi} \sin \theta \sin \phi \quad 5$$

$$\dot{y} = \dot{r} \sin \theta \sin \phi + r \dot{\theta} \cos \theta \sin \phi + r \dot{\phi} \sin \theta \cos \phi,$$

dir. Lagrangian eşitliğini küresel koordinatlarda tekrar yazarsak aşağıdaki eşitlikler elde ederiz.

$$L = \frac{1}{2} m (d\vec{r})^2 = \frac{1}{2} m (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + (r^2 \sin^2 \theta) \dot{\phi}^2) + \frac{kZ_{et}e^2}{r} \quad 6$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} - \frac{\partial L}{\partial r} = \frac{d}{dt} (m\dot{r}) - \left[m r \dot{\theta}^2 + m r \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta - \frac{kZ_{et}e^2}{r^2} \right] = 0 \quad 7$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} - \frac{\partial L}{\partial \theta} = \frac{d}{dt} (m r^2 \dot{\theta}) - [m r^2 \dot{\phi}^2 \sin \theta \cos \theta] = 0 \quad 8$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} - \frac{\partial L}{\partial \theta} = \frac{d}{dt} (mr^2 \dot{\theta} \sin^2 \theta) = 0 \quad 9$$

Bohr hidrojen atomu modeline göre (hidrojen atomu çekirdekte yalnız bir proton ve bir elektrona sahip), elektron çekirdek etrafında r yarıçaplı dairesel sabit bir yörüngede hareket eder. Bu durumda $\dot{r} = dr/dt = 0$ ve $\theta = \pi/2$ olacağından $\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt} = 0$ olur. Yukarıdaki eşitlikler θ bir bağımlılık olmadığından elimiz yalnızca 7-8 eşitlikleri kalır ve bu eşitliklerde şu şekle dönüşür:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} - \frac{\partial L}{\partial r} = \left[mr\dot{\theta}^2 - \frac{kZ_{et}e^2}{r^2} \right] = 0 \quad 7a$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} - \frac{\partial L}{\partial \theta} = \frac{d}{dt} (mr^2 \dot{\theta}) = 0 \quad 9a$$

Yeniden düzenleme yaparsak eşitlik 7a dan

$$\frac{mr^2 \dot{\theta}^2}{r} = \frac{kZ_{et}e^2}{r^2} \quad 10$$

İfadesini elde ederiz ve bu eşitlik bize elektronun hareket ettiği dairesel yörüngede merkezci kuvvetin elektriksel çekim kuvvetine (Coulomb kuvvetine) eşit olduğunu veya olması gerektiğini söyler.

Eşitlik-7a aynı zamanda şu şekilde de düzenlenebilir:

$$\frac{mr^2 \dot{\theta}^2}{2} = \frac{kZ_{et}e^2}{2r} \quad 11$$

Bu eşitlik ise elektronun hareket ettiği yörüngede sahip olduğu kinetik enerjisi, elektriksel çekim kuvvetinin mutlak değerinin yarısına eşit olduğunu söyler. Bu ifadeyi elektronun toplam enerjisinde kullanırsak, enerjii yalnızca yörünge yarıçapına bağlı olarak elde edebiliriz:

$$E = \frac{mr^2 \dot{\theta}^2}{2} - \frac{kZ_{et}e^2}{r} = \frac{kZ_{et}e^2}{2r} - \frac{kZ_{et}e^2}{r} = -\frac{kZ_{et}e^2}{2r} \quad 12$$

Eşitli-9a da, $\frac{d}{dt} (mr^2 \dot{\theta}) = 0$, olması bize $(mr^2 \dot{\theta})$ zamanla değişmediğini ve sabit olduğunu söyler. Bu ifadeyi yeniden düzenlersek çekirdek etrafında hareket eden elektronun açısal momentumunun (J) zamandan bağımsız ve sabit olduğunu görürüz. Bu sonuç aynı zamanda

Borun yaptığı en önemli varsayımlarından biridir: dairesel hareket yapan elektronun açısal momentumu sabit olup değeri ise her bir yörünge için $n\hbar$ dır. Burada $n = 1, 2, 3, \dots$

Bu durumda:

$$J = mr^2\dot{\phi} = mr(r\dot{\phi}) = r(mv) = rp = n\hbar \quad 13$$

Bu son eşitliği eşitlik-11 ve 12 de kullanarak şekilde yeniden düzenlersek $m(r\dot{\phi})^2 = \frac{n^2\hbar^2}{mr^2}$ olarak kolayca elde edebiliriz. Bu ifadeyi eşitlik-11 de yerine yazarsak:

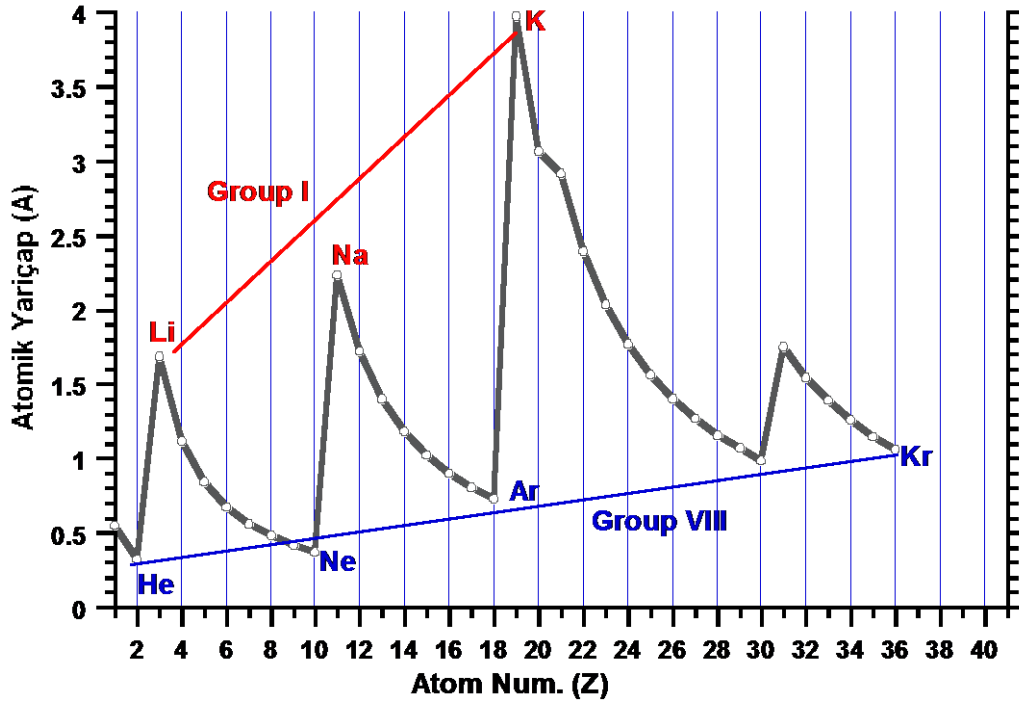
$$\frac{n^2\hbar^2}{mr^2} = \frac{kZ_{et}e^2}{r}$$

Veya

$$r = \frac{n^2\hbar^2}{mkZ_{et}e^2} = \left(\frac{\hbar^2}{mke^2}\right) \left(\frac{n^2}{Z_{et}}\right) = a_o \left(\frac{n^2}{Z_{et}}\right)$$

$$r_n = a_o \left(\frac{n^2}{Z_{et}}\right) \quad 14$$

Eşitliğini elde edebiliriz. Burada a_o Bohr atom yarıçapı olarak adlandırılır ve değeri 52.9 pm dir.



Şekil: Eşitlik-14 kullanılarak atomik yarıçaplar, $r_n = a_o \left(\frac{n^2}{Z_{et}}\right)$, atom numarası 36 olan Kr atomuna kadar çizilmiştir. Etkin çekirdek yükü Slater kuralına göre hesaplanmıştır.

Eşitlik-14 bize, elektronun çekirdek etrafındaki konumunun kuantalaştığını söyler. Yani elektronun çekirdek etrafında hareket ettiği yörüngenin çekirdeğe olan uzaklığı kuantalaşmıştır. Bir başka deyişle elektron keyfi olarak çekirdekten rasgele bir uzaklıkta bulunamaz.

Eşitlik-14'ü periyodik tabloda bulunan elementlerin atomik yarıçaplarının nasıl değiştiğini kabaca hesaplayabilir ve artık deneysel olarak bildiğimiz değerleri ile karşılaştırarak bu eşitliğin doğruluğunu test edebiliriz. Şöyle ki, periyodik-tabloda, aynı gruba da buluna elementlerin etkin çekirdek yüklerinin kabaca aynı olduğunu ve aynı periyotta (yani kabukta) bulunan atomlar için kabuk sayısı n sabittir. Bu bağlamda, periyodik tabloda her bir periyot için soldan sağa doğru gidildiğinde n sabit olacağından atomik yarıçapların etkin-çekirdek yüküyle ters orantılı olarak değiştiğini yani küçüldüğünü görülür. Aynı grupta bulunan elementler için ise etkin çekirdek yükünün (Z_{et}) kabaca sabit olduğunu varsaydığımızda yukarıdan aşağıya doğru gidildiğinde atomik yarıçapların, atomik kabuk sayısı n'nin karesiyle (n^2) doğru orantılı olarak arttığı artığını söyler. Artık bugün deneysel olarak ölçülmüş ve bilinen atomik yarıçaplar ile Eşitlik-14'ün çok mükemmel bir şekilde olmasa bile belli bir hata payı içerisinde uyum içerisinde olduğu görülebilir.

Eğer toplam enerji ifadesinde (eşitlik-11), atomik yarıçap r için elde ettiğimiz ifadeyi (eşitlik-14) kullanırsak:

$$E = -\frac{ke^2Z_{et}}{2r} = -\left(\frac{ke^2}{2a_0}\right)\left(\frac{Z_{et}^2}{n^2}\right) = -R\left(\frac{Z_{et}^2}{n^2}\right)$$

$$E_n = -R\left(\frac{Z_{et}^2}{n^2}\right)$$

15

Bu son eşitlik bize bir atoma bağlı elektronun enerjisinin bilinen fiziksel sabitler türünden ifade edilebileceğini göstermektedir. En önemli sonucu ise atomik yapıdaki elektronların enerjilerini kuantalaştığını rasgele keyfi değerlere sahip olamayacağını göstermektedir. Bu eşitlikteki R sabiti Rydberg sabiti olarak bilinir değeri ise H atomunun iyonlaşma enerjisine karşılık gelir (13,6 eV veya dalgasayısı türünden değeri ise 109677 cm^{-1} dir, $1\text{eV}=8066 \text{ cm}^{-1}$).

Şimdi hidrojen atomu benzeri atomların yapmış olduğu emisyon spektrumlarını inceliyelim. Elektronun bir üst enerji (n_i) düzeyinden bir alt enerji düzeyine (n_s) geçiş yaparken yayınladığı fotonun enerjisi $h\nu$ (aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi) bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkına eşit olması gerekir:

$$h\nu = \Delta E = E_{n_s} - E_{n_i}$$

Böylece elektron bir üst enerji düzeyinden bir alt enerji düzeyine geçiş yaparken yayınlaması gereken fotonun enerjisi eşitlik-15 den kolayca hesaplanabilir:

$$\text{Fotonun enerjisi cinsinden (joule)} : h\nu = \Delta E = R \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_s^2} \right) Z_{et}^2 \quad 16a$$

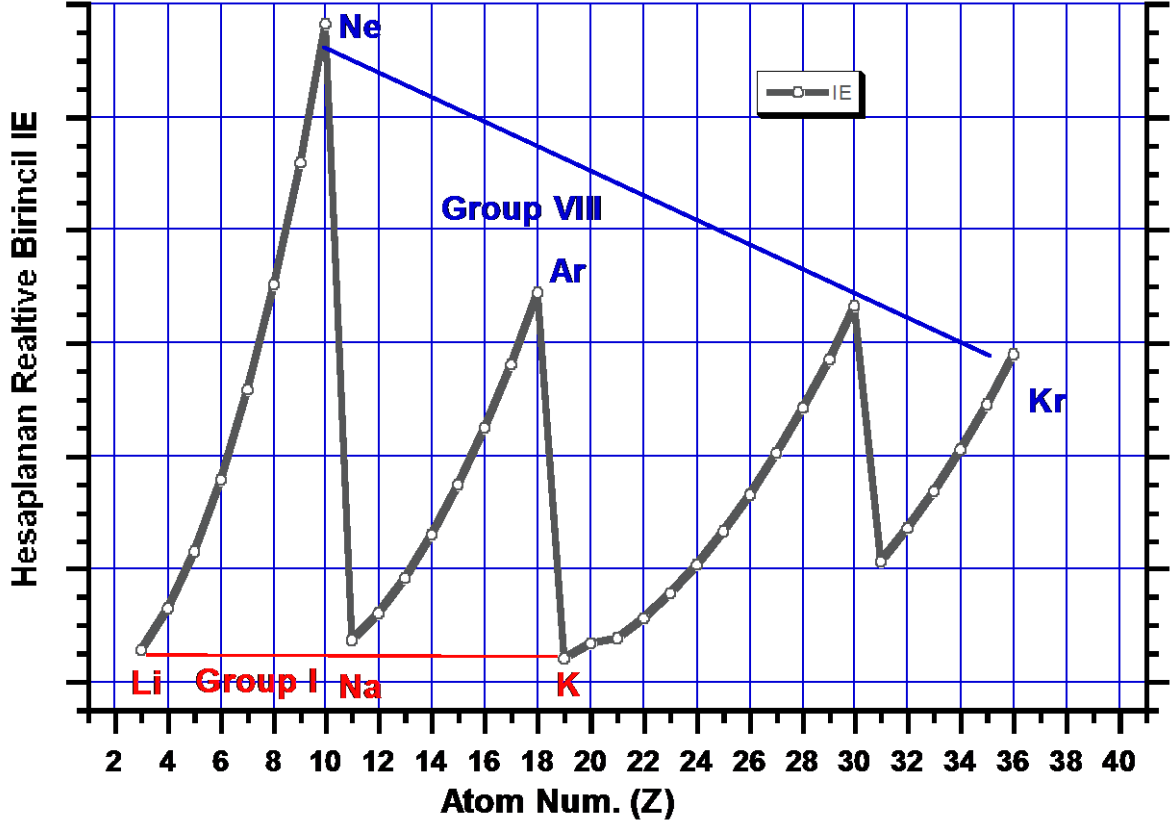
$$\text{Fotonun frekansı cinsinden (Hz=1/s)}: \nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{R}{h} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_s^2} \right) Z_{et}^2 \quad 16b$$

$$\text{Fotonun dalgasayısı cinsinden (1/m)}: \frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{R}{hc} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_s^2} \right) Z_{et}^2 \quad 16c$$

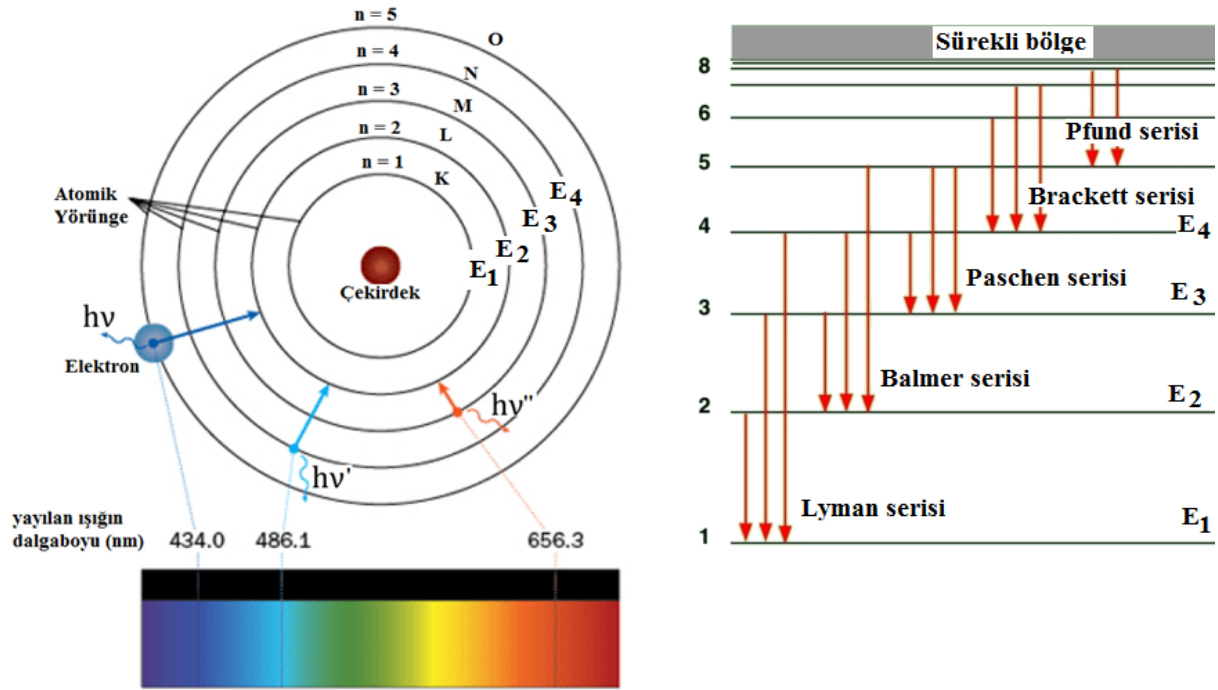
Yukarıdaki eşitlikte görüldüğü gibi ardışık enerji düzeyleri arasındaki fark n artıça küçülmekte ve sonunda sürekli bir enerji bandına dönüşmektedir (aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi). Bu durum matematiksel olarak $n \rightarrow \infty$ anlamını taşır, bilimsel anlamı ise elektron atomdan kurtulup serbest hale geçmiş yani elektron iyonlaşmıştır. Bu realiteyi kullanarak eşitlik-16 dan, elektronun iyonlaşması için gerekli olan iyonlaşma enerjisini hesaplayabiliriz:

$$h\nu = IE = R \left(\frac{Z_{et}^2}{n_i^2} \right) \quad 16$$

Bu eşitliği kullanarak atomların birincil iyonlaşma enerjilerini karşılaştırırsak, aynı gruptaki atomlar için etkin çekirdek yükünü kabaca aynı, aynı periyottaki atomlar için ise kabuk sayısı yani n kuantum sayısı aynı olduğu için, periyodik tabloda soldan sağa giderken atomların birincil iyonlaşma enerjisi artar, aynı gruptaki elementler için yukarıdan aşağı giderken azaldığı görülür. Bu durum ise deneysel verilerle uyum içerisindedir.



Şekil: Eşitlik-16 kullanılarak atomik birincil iyonlaşma enerjisi, $IE = R \left(\frac{Z_{et}^2}{n_1^2} \right)$, atom numarası 36 olan Kr atomuna kadar hesaplanarak çizilmiştir. Etkin çekirdek yükü Slater kuralına göre hesaplanmıştır.



Şekil: Soldaki şekil bir atomda elektronun çekirdek etrafındaki bulunabileceği kubukları (atomik yörüngeleri) ile alt enerji düzeylerine geçiş yaparken yayımlaması gereken fotonu, sağdaki şekil ise bir enerji diyagramı üzerinde mümkün olan elektronik geçişleri göstermektedir. Burada yüksek enerji düzeylerinden düşük enerji düzeylerine olan geçişler farklı bilim insanları tarafından deneysel olarak gözlemlendiği için onların isimleriyle bilinir.

Kaynaklar

- [1] Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL, Doç. Dr. Rahmi KÖSEOĞLU, "Kuantum Kimyası", Nobel Yayınları, 2012
- [2] Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL, "Kuantum Kimyası ve Fizikinde Problemler ve Çözümleri", Nobel Yayınları, 2012
- [3] Prof. Dr. Mustafa Cebe, "Kuantum Kimyası", Dora Yayıncılık, 2012
- [4] Cemil Şenvar, "Atom, Molekül ve Çekirdek", Hacettepe Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1982.
- [5] John R. Taylor, Chris Zafaritos, (Çeviri editörü; Bekir Karaoğlu), "Fizik ve Mühendislikte Modern Fizik", ARTe Güven Yayınları, İstanbul, 1996.