

UNIVERZITA PAVLA JOZEFA ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH
Prírodovedecká fakulta
Ústav fyzikálnych vied



Adela Kravčáková, Stanislav Vokál, Janka Vrláková

Všeobecná fyzika IV

1.časť: Atómová fyzika

Košice, 2020

Práca je podporovaná grantovým projektom KEGA č. 012UPJŠ-4/2018.

VŠEOBECNÁ FYZIKA IV

1. ČASŤ: ATÓMOVÁ FYZIKA

Vysokoškolský učebný text

© 2020 Adela Kravčáková, Stanislav Vokál, Janka Vrláková

Ústav fyzikálnych vied

Prírodovedecká fakulta UPJŠ v Košiciach

Recenzenti:

prof. RNDr. Gabriela Martinská, CSc.

Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach

*Prírodovedecká fakulta, Ústav fyzikálnych vied, Katedra jadrovej fyziky
a subjadrovej fyziky*

doc. RNDr. Júlia Hlaváčová, CSc.

Technická univerzita v Košiciach

Fakulta elektrotechniky a informatiky, Katedra fyziky

Všetky práva vyhradené. Toto dielo ani žiadnu jeho časť nemožno reprodukovať, ukladať do informačných systémov alebo inak rozširovať bez súhlasu majiteľov práv. Za odbornú a jazykovú stánku tohto vysokoškolského učebného textu zodpovedajú autori. Rukopis neprešiel redakčnou ani jazykovou úpravou.

Umiestnenie: <http://unibook.upjs.sk/>

Dostupné od: 16.06.2020

ISBN 978-80-8152-864-4

Obsah

Úvod	4
1 Stručný úvod do kvantovej fyziky	7
1.1 Korpuskulárne vlastnosti elektromagnetického žiarenia	7
1.1.1 Fotoelektrický jav	9
1.1.2 Comptonov jav	16
1.2 Vlnové vlastnosti častíc	22
1.2.1 De Broglieho hypotéza	22
1.2.2 Experimentálne potvrdenie De Broglieho hypotézy	23
1.3 Látková de Broglieho vlna	30
1.4 Bornova interpretácia vlnovej funkcie	32
1.5 Princíp neurčitosti	33
1.6 Schrödingerova rovnica	36
1.6.1 Stacionárny tvar	37
2 Atómová hypotéza	39
2.1 Základné poznatky o existencii atómov	39
2.2 Elektrón	41
2.3 Statický a planetárny model atómu	45
2.4 Rutherfordov experiment: rozptyl α - častíc	47
2.5 Čažkosti planetárneho modelu	49
2.6 Rutherfordov rozptylový vzorec	51

2.7	Chadwickov experiment	56
2.8	Polomer atómového jadra	58
3	Atómové spektrá a Bohrov model atómu vodíka	59
3.1	Spektrum žiarenia atómu vodíka	62
3.2	Bohrov model atómu vodíka	66
3.2.1	Postuláty Bohrovho modelu atómu vodíka	66
3.2.2	Bohrov model atómu a vlnové chovanie elektrónu na dráhe okolo jadra	70
3.2.3	Ako v rámci Bohrovho modelu atómu vodíka vysvetliť čiarové spektrá?	72
3.2.4	Vplyv pohybu jadra a redukovaná hmotnosť	73
3.2.5	Objav tiažkého vodíka - deutéria	75
3.2.6	Princíp korešpondencie	77
3.3	Experimentálne overenie Bohrových postulátov	78
3.3.1	Franckov - Hertzov experiment	79
3.4	Atómy vodíkového typu	82
3.5	Klady a nedostatky Bohrovho modelu	85
4	Kvantovo-mechanický opis atómu vodíka	86
4.1	Schrödingerova rovnica pre atóm vodíka	86
4.1.1	Schrödingerova rovnica v sférických súradničiach	87
4.1.2	Schrödingerova rovnica - separácia premenných	88
4.1.3	Závery z riešenia Schrödingerovej rovnice	92
4.2	Orbitálny magnetický moment elektrónu	94
4.3	Magnetické kvantové číslo	97
5	Mnohoelektrónové atómy	108
5.1	Spin elektrónu	108
5.2	Sternov - Gerlachov experiment	110
5.3	Vnútorné kvantové číslo	116
5.4	Vektorový model atómu	117
5.4.1	Skladanie orbitálneho a spinového momentu hybnosti	119

5.4.2	Spin-orbitálna väzba: LS - a jj - väzba	121
6	Elektrónový obal atómu	126
6.1	Štruktúra elektrónového obalu	126
6.2	Spektrá atómov	130
6.3	Spektrá alkalických kovov	132
6.3.1	Model valenčného elektrónu	133
6.4	Mendelejevova periodická sústava prvkov	135
6.4.1	Hundove pravidlá	144
6.5	Röntgenové spektrá	147
6.5.1	Vznik čiar v emisnom röntgenovom spektre	150
6.5.2	Moseleyov zákon	152
7	Vznik molekúl, kovalentná a iónová väzba, molekulové spektrá	155
7.0.1	Kovalentná väzba	156
7.0.2	Iónová väzba	158
7.0.3	Molekulové spektrá	162
A	Prílohy	164
A.1	Energia, hmotnosť a hybnosť v špeciálnej teórii relativity	164
A.2	Sommerfeldova teória eliptických dráh	167
Zoznam použitej literatúry		173

Úvod

Prednášky a cvičenia zo Všeobecnej fyziky IV predstavujú záverečnú časť všeobecného kurzu fyziky. Tieto prednášky sú venované hlavne fyzike atómov a atómového jadra. Navyše sú však doplnené krátkym prehľadom elementárnych častíc a ich vlastností spolu s úvodom do techniky experimentu, ktorú predstavujú urýchľovače častíc a detektory jadrového žiarenia.

Cieľom predmetu je získanie základnej informácie o štruktúre atómu, elektrónovom obale atómu, atómovom jadre, elementárnych časticach a oboznámenie sa so základnými experimentálnymi metódami a s prechodom ionizujúceho žiarenia prostredím.

Za najdôležitejšie objavy v začiatkoch atómovej a jadrovej fyziky možno označiť objav röntgenového žiarenia v roku 1895, objav rádioaktivity v roku 1896 a poznatky o nových rádioaktívnych látkach v roku 1898.

W. Röntgen, objaviteľ röntgenového žiarenia, vyvolal svojimi výsledkami uverejnenými 28.12.1895 celosvetovú senzáciu. Dnes je bez toho ľahké si predstaviť medicínu. Prví „rádioaktívni“ manželia, M. Curie-Sklodowska a P. Curie, objavili nové rádioaktívne prvky polónium Po a rádium Ra pri analýze smolinca. M. Curie-Sklodowska bola navyše prvou osobou, ktorá získala dve Nobelove ceny (za fyziku v roku 1903 spolu s H. Becquerelom a so svojím manželom, druhú za chémiu v roku 1911 za objav Ra a Po, za izolovanie rádia a štúdium vlastností tohto prvku).

Tieto objavy boli zároveň mohutnými impulzmi pre ďalší vývoj atómovej a jadrovej fyziky. Podarilo sa preskúmať a vysvetliť štruktúru atómu a jeho jadra a navyše aj otvoriť významné aplikácie týchto poznatkov. V roku 1942 bola E. Fermim v USA uskutočnená prvá riadená reťazová štiepna reakcia, ktorá je základom atómovej energetiky a v roku 1954 bola v bývalom Sovietskom zväze uvedená do prevádzky prvá atómová elektráreň na svete, ktorá dodávala elektrickú energiu do verejnej siete.

Objavením rádioaktivity sa takto získal nový obrovský zdroj energie. Ukázalo sa však, že energiu viazanú v atómových jadrách možno využiť nielen na mierové účely, ale aj v zbraniach obrovskej ničivej schopnosti.

Atómové zbrane na jednej strane a jadrová energia na druhej strane sú mocnými symbolmi toho, že rozumieme fyzike atómu a jeho jadra. Škoda, že mierové využitie jadrovej energie nie je zbavené ekologických problémov. Výstrahou nech sú pre nás najmä posledné prípady havárií jadrových elektrární v Černobyle (Ukrajina) v apríli 1986 a vo Fukušime (Japonsko) v marci 2011.

Napriek dosiahnutým úspechom sa nemožno domnievať, že v atómovej a jadrovej fyzike a technike sa už vyriešili všetky hlavné problémy. Jednou z výziev na vyriešenie ostáva aj nadálej uskutočnenie a využitie riadenej termonukleárnej reakcie.

Prvé fyzikálne pojmy a princípy vznikali postupne pri skúmaní makroskopických objektov. Na prelome 19. a 20. storočia sa však ukázalo, že sú nepoužiteľné, alebo použiteľné iba ohraničene v oblasti mikrosveta. Boli vyslovené nové hypotézy a nájdené nové fyzikálne schémy a zákonitosti, ktoré postupne vytvorili základy novej atómovej, jadrovej a subjadrovej fyziky. Patria do tzv. kvantovej fyziky a klasická fyzika tvorí tú jej časť, v ktorej sú kvantové efekty zanedbateľné.

Paradoxné správanie sa mikročastíc, s ktorým sa oboznámime v danom kurze, nemá analógiu v klasickej fyzike. Je ľahké pochopiť a je to mimo našich bežných predstáv, že mikročastica je súčasne častica aj vlna. Na úrovni nášho myslenia to vystupuje ako protirečenie medzi diskrétnym a spojitém.

V kvantovej fyzike, ktorá zobecňuje známe experimentálne fakty, sa to protirečenie vyrieší tak, že pod časticou chápeme kvantový objekt, ktorý obsahuje obe tieto kvality. Je to dualizmus vlna - častica. To znamená, že v určitých podmienkach sa kvantový objekt chová buď ako obyčajná častica, alebo ako vlna. To sú krajiné prípady.

Doteraz sme sa stretávali bežne s dvomi druhmi fundamentálnych interakcií - gravitačnou a elektromagnetickou. V oblasti mikrosveta k nim pribudnú ďalšie dve - silná a slabá interakcia. Skutočnosť, že ich v bežnom živote nepozorujeme, je spojená s ich pôsobením na veľmi malé vzdialenosťi. Ich existenciu zistujeme iba s prostredkovane. Bez nich by náš svet bol úplne iný. Slnko a hviezdy by dokonca nemohli existovať aj bez slabej interakcie.

V oblasti atómovej, jadrovej a subjadrovej fyziky skúmame procesy, ktoré prebiehajú na jednej strane pri fantasticky malých vzdialenosťach (10^{-18} m) a časových intervaloch (10^{-23} s), na druhej strane zase pri ohromujúcich energiách (10^{23} MeV) a teplotách (10^{33} K). Pozoruhodné je spojenie mikrosveta s Vesmírom. Zákony mikrosveta spolu s gravitáciou vysvetľujú vesmírne procesy.

Pri príprave učebných textov boli použité zdroje uvedené v zozname literatúry.

Autori

Kapitola 1

Stručný úvod do kvantovej fyziky

1.1 Korpuskulárne vlastnosti elektromagnetického žiarenia

Od čias, keď Isaac Newton v roku 1687 uverejnil svoje pojednanie Principia, mechanika bola považovaná za disciplínu schopnú popisovať pohyby častíc deterministickým spôsobom. Fyzika na konci 19. storočia pripomínaла neotrasiteľnú veľkolepú stavbu, pričom exaktnosťou svojich výsledkov a predpovedí dosiahla výsadné postavenie medzi všetkými prírodným vedami. Prakticky bol ukončený rozvoj mechaniky a objavila sa neobyčajne dokonalá Maxwellova teória elektrických, magnetických a optických javov. J. C. Maxwell sformuloval zákony elektromagnetizmu a vysvetlil svetlo ako elektromagnetické vlnenie. Maxwellove rovnice platia dodnes. Fyziku Newtona a Maxwella dnes označujeme pojmom „klasická“.

Fyzici sa vtedy domnievali, že už poznajú všetky základné vlastnosti látky a poľa a ostáva iba vyjasniť detaile s väčšou presnosťou. Fyzika sa považovala za uzavretú, ukončenú vedeckú disciplínu, v ktorej sa neočakávali nijaké nové prevratné objavy. Na rozhraní 19. a 20. storočia sa však ukázalo, že to zdôaleka nie je tak. Nás svet je vo svojich vlastnostiach nevyčerpateľný a tou novou vlastnosťou, ktorá v roku 1900 dala o sebe veľmi naliehavo vedieť, bolo kvantovanie. Išlo o poznatok, že niektoré fyzikálne veličiny nemôžu nadobúdať ľubovoľné hodnoty.

Uvažujme ako príklad elektróny. Elektróny považujeme za časticie, pretože majú náboj a hmotnosť a chovajú sa podľa zákonov časticovej mechaniky v takých zariadeniach ako napr. televízna obrazovka. Uvidíme však, že existuje veľa dôkazov v prospech in-

interpretácie elektrónu ako vlnenia. Elektromagnetické vlny považujeme za vlnenie preto, že za vhodných okolností sírenia sa hmotným prostredím vykazujú javy: interferencia, difrakcia (ohyb), polarizácia. Pri interakcii elektromagnetického žiarenia s látkou sú však pozorované aj javy, ktoré nasvedčujú tomu, že elektromagnetické žiarenie má diskrétny charakter, chová sa ako keby bolo tvorené tokom častíc, kedy výmena energie a hybnosti medzi elektromagnetickou vlnou a látkou sa uskutočňuje dávkami, porciami žiarenia.

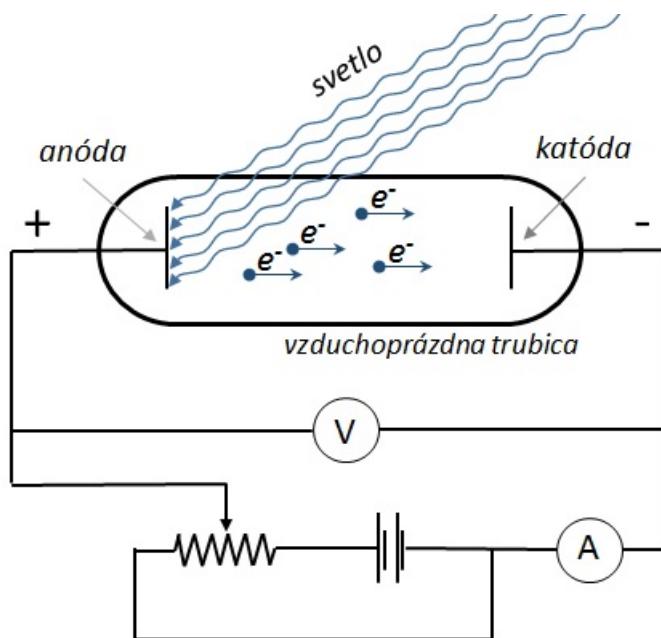
Objavenie diskrétnej energetickej štruktúry elektromagnetického žiarenia bolo jedným z najvýraznejších prejavov kvantovej povahy mikrosveta. Jedným z javov, ktoré sa nedali opísť vlnovými vlastnosťami elektromagnetického žiarenia je fotoelektrický jav.

Tradičný obrázok svetla ako elektromagnetického vlnenia spochybnil M. Planck a A. Einstein. Ukázali, že isté experimentálne výsledky, ktoré nebolo možné pochopiť na základe vlnovej predstavy sa dajú ľahko vysvetliť, pokiaľ by sme svetlo chápali ako prúd častíc. Postulát o existencii najmenšieho množstva energie každého elektromagnetického žiarenia ako prvý vyslovil M. Planck v roku 1900 a A. Einstein následne priradil hybnosť tomu kvantu. M. Planck, nositeľ Nobelovej ceny za fyziku (rok 1918) zaviedol Planckovu konštantu určujúcu merítko pre všetky kvantové javy. A. Einstein, zakladateľ relativistickej fyziky a nositeľ Nobelovej ceny za fyziku (rok 1921) okrem iného vytvoril aj fotónovú teóriu svetla, špeciálnu a všeobecnú teóriu relativity.

Tak sa dostal do fyziky nový objekt, ktorý sa síce viazal na elektromagnetické pole, ale mal vlastnosti častíc látky - energiu, hybnosť. Dostal názov fotón (tiež: svetelné kvantum, príp. γ - kvantum). Fotónovú štruktúru elektromagnetického žiarenia veľmi presvedčivo dokazuje celý rad experimentálnych faktov, napr. žiarenie absolútne čierneho telesa, fotoefekt a Comptonov efekt.

1.1.1 Fotoelektrický jav

Fotoelektrický jav (tiež fotoelektrický efekt alebo fotoefekt) je experimentálne pozorovaný jav, keď elektromagnetické žiarenie vhodnej vlnovej dĺžky pri dopade na kov alebo polovodič vyráža z atómov látky elektróny, ktoré sa potom voľne pohybujú v látke a zvyšujú jej vodivosť (vnútorný fotoelektrický jav, keď dochádza k uvoľneniu elektrónov z valenčného do vodivostného pásma, tým dochádza k zvýšeniu koncentrácie voľných nosičov náboja, a tým aj vodivosti polovodiča), alebo opustia látku (vonkajší fotoelektrický jav). K fotoefektu môže dôjsť iba na viazanom elektróne. Jav prvýkrát pozoroval H. Hertz v roku 1887 a systematicky ho preskúmal A. G. Stoletov v roku 1888.



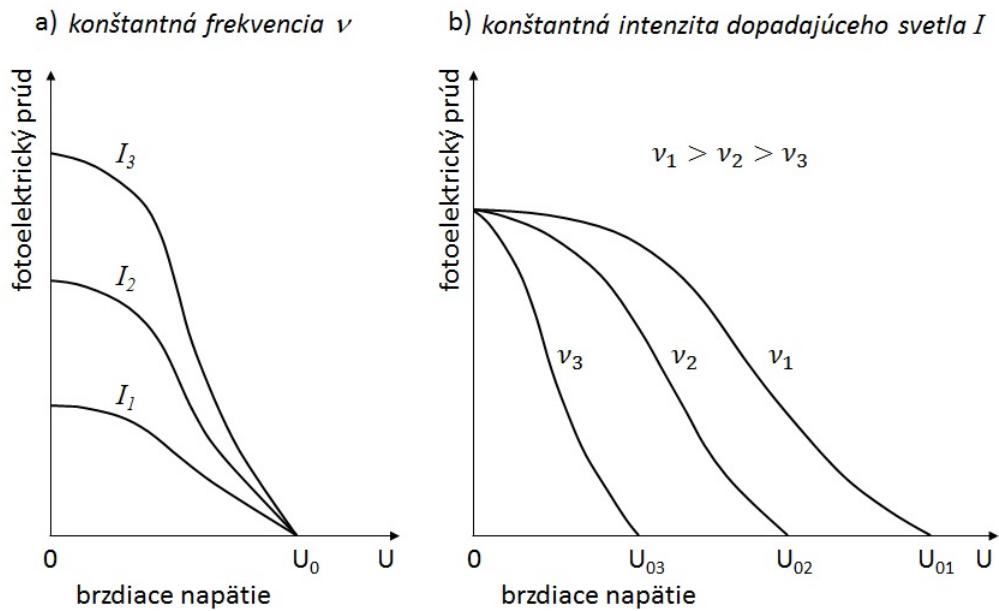
Obr. 1.1: Schéma experimentu na štúdium fotoefektu.

Usporiadanie experimentu:

Vzduchoprázdná trubica obsahuje dve elektródy zapojené do vonkajšieho obvodu podľa schémy na obrázku 1.1. Anódu tvorí kovová doštička, ktorej povrch je ožiarovaný fotónmi. Z anódy pri tom vylietavajú fotoelektróny. Časť z nich má dostatočnú energiu na to, aby napriek svojmu zápornému náboju prekonali brzdiace napätie medzi anódou a katódou a dosiahli katódu. Tieto elektróny tvoria prúd zmeraný ampérmetrom A v obvode. Pri zvyšovaní brzdiaceho napäcia U (merané pomocou voltmetra V) dopadá na katódu stále

menej elektrónov a prúd klesá. Nakoniec, keď U dosiahne istú kritickú hodnotu U_0 (rádovo niekoľko voltov), na katódu už nedopadnú žiadne elektróny a prúd zmizne.

Na prvý pohľad je všetko v poriadku. Prečo by sa časť energie dopadajúcich svetelných vĺn, ktorá je v kove pohltená, nemohla sústrediť na jednotlivých elektrónoch a znova sa objaviť ako ich kinetická energia? Výsledky experimentu však ukázali, že fotoefekt nie je možné vysvetliť tak jednoducho.



Obr. 1.2: a) Závislosť fotoelektrického prúdu od veľkosti brzdiaceho napäťia pre svetlo s rovnakou frekvenciou. Medzné napätie U_0 , pri ktorom je fotoelektrický prúd nulový, je rovnaké pre všetky intenzity svetla s danou frekvenciou ν . b) Závislosť fotoelektrického prúdu od veľkosti brzdiaceho napäťia pre dopadajúce svetlo s rovnakou intenzitou. Medzné napätie U_0 , pri ktorom je fotoelektrický prúd nulový, závisí v tomto prípade od frekvencie dopadajúceho svetla ν pri jeho konštantnej intenzite.

Aké sú tieto výsledky?

1. Energia elektrónov T_e nezávisí od intenzity I dopadajúceho svetla, ale iba od jeho frekvencie. Intenzita vlnenia I udáva množstvo energie, ktoré prejde v danom mieste jednotkovou plochou kolmou na smer šírenia vlnenia za jednotku času, $[W/m^2]$

$$T_e \neq f(I). \quad (1.1)$$

To je ilustrované na obrázku 1.2a, kde je znázornená závislosť fotoelektrického prúdu od brzdiaceho napäťa medzi elektródami.

Energie emitovaných elektrónov nezávisia na intenzite dopadajúceho svetla (obrázok 1.2a). Intenzívnejší svetelný lúč produkuje súčasne viac fotoelektrónov ako menej intenzívny lúč toho istého kmitočtu (na obrázku je $I_3 > I_2 > I_1$), ale priemerná energia elektrónov ja tá istá.

2. Počet vyletujúcich elektrónov N_e je však priamo úmerný intenzite svetla I ,

$$N_e = c_1 \cdot I, \quad (1.2)$$

kde c_1 je konštanta.

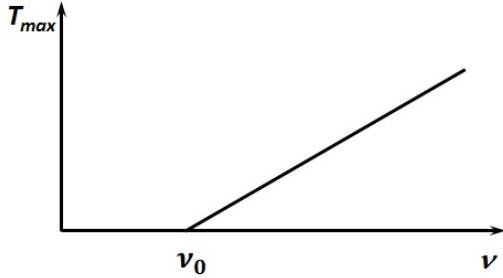
3. Energia fotoelektrónov T_e závisí na frekvencii dopadajúceho svetla ν_e ,

$$T_e = c_2 \cdot \nu_e, \quad (1.3)$$

kde c_2 je konštanta.

Experimentálne zistenie, že energia fotoelektrónu závisí na frekvencii ν použitého svetla (ilustrované je to nepriamo na obrázku 1.2b) je nepochopiteľný z hľadiska vlnovej teórie. Pri frekvenciách nižších ako určitá kritická frekvencia ν_0 , ktorá je charakteristická pre daný kov, nie sú emitované vôbec žiadne elektróny. Nad touto prahovou frekvenciou majú fotoelektróny energie v rozpätí od nuly až do istej maximálnej hodnoty a táto maximálna energia rastie lineárne s rastúcou frekvenciou dopadajúceho svetla. Experimentálne zmerané maximálne možné energie fotoelektrónov T_{max} v závislosti na frekvencii ν dopadajúceho svetla sú predstavené na obrázku 1.3. Vyššej frekvencii použitého svetla odpovedá aj väčšie brzdiace napätie U_0 . V našom usporiadaní experimentu U_0 odpovedá maximálnej kinetickej energii fotoelektrónov T_{max} dopadajúcich na katódu.

4. Pre každý kov existuje medzná frekvencia ν_0 , pri ktorej možno ešte fotoefekt pozorovať. Vidíme, že pri frekvenciách $\nu > \nu_0$ maximálna energia elektrónov vyletujúcich z kovu rastie úmerne s frekvenciou ν . Hodnota ν_0 pritom závisí od druhu kovu



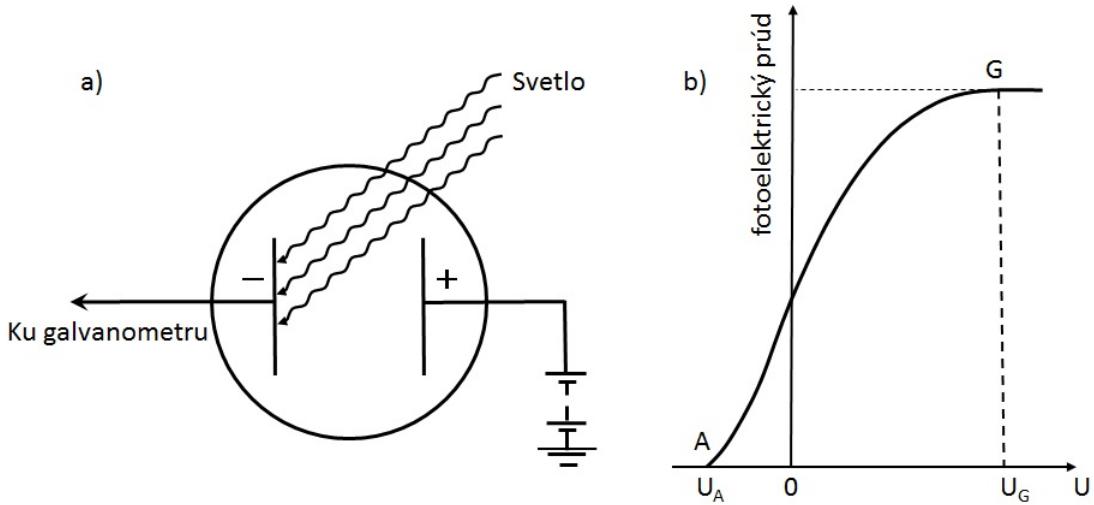
Obr. 1.3: Maximálna energia fotoelektrónov ako funkcia frekvencie dopadajúceho svetla.

a jeho fyzikálnych vlastností. Samotná kinetická energia fotoelektrónov sa mení v intervale od nuly do T_{max} . Takto, dopadajúce svetlo s vysokou frekvenciou ν (slabé modré svetlo) má za následok vysoké maximálne energie fotoelektrónov a na druhej strane dopadajúce svetlo s nízkou frekvenciou (jasné červené svetlo) zase vyráža fotoelektróny s nízkymi maximálnymi energiami.

Tento výsledok je v rozpore s pokusom objasniť jav v rámci klasickej elektromagnetickej teórie svetla, podľa ktorej vyrážanie elektrónov z kovu prebieha v dôsledku ich „rozkmitania“ v elektrickom poli svetelnej vlny. V takom prípade by kinetická energia vyletujúcich fotoelektrónov mala závisiť od amplitúdy vektora intenzity E elektrického poľa vlny a s ňou súvisiacej intenzity vlnenia I a nie od frekvencie dopadajúcej vlny.

Iné usporiadanie experimentu je na obrázku 1.4. V tomto usporiadanií (obrázok 1.4a) pri osvetlení katódy monochromatickým svetlom sú z nej uvoľňované fotoelektróny. V obvode vznikne fotoelektrický prúd registrovaný galvanometrom. Graf závislosti tohto prúdu od vonkajšieho napätia U medzi katódou a anódou je zobrazený na obrázku 1.4b (to je vlastne charakteristika fotočlánku s pomocou ktorého pozorujeme fotoefekt). Pri zväčšení napätia U charakteristika prejde do vodorovnej priamky, ktorej odpovedá maximálny prúd (tzv. nasýtený prúd). Dôjde k tomu vtedy, keď všetky elektróny uvoľnené svetlom z povrchu katódy dopadnú na anódu. Ďalšie zvyšovanie napätia už nezmení veľkosť prúdu, tá je určená iba počtom elektrónov uvoľnených z katódy.

Na obrázku 1.4b vidieť úsek, na ktorom sa prúd zmenší až do nuly pri istom vonkajšom brzdiacom napäti $U_A < 0$. Pri tomto napäti ani jeden elektrón pri výlete z katódy nemôže prekonáť brzdiace pole a dopadnúť na anódu. Existencia prúdu pri hodnotách $U < 0$ uka-



Obr. 1.4: a) Schéma experimentálneho zariadenia, b) graf závislosti fotoelektrického prúdu od priloženého vonkajšieho napäťa U medzi katódou a anódou.

zuje na to, že elektróny sú emitované s určitou počiatočnou rýchlosťou, ktorú je možné určiť zo vzťahu $\frac{1}{2}mv_{max}^2 = -eU_A$ (keď voltmeter ukáže napätie U_A , anódu dosiahnu iba elektróny s maximálnou rýchlosťou v_{max}). Naopak, pri $U = U_G$, dokonca aj elektróny s nulovou rýchlosťou dosiahnu anódou. Pri presnejšom výpočte rýchlosťi je potrebné uvažovať aj kontaktné napätie. Dostaneme $\frac{1}{2}mv_{max}^2 = -e(U_G - U_A)$.

Fotoelektrický jav vysvetlil A. Einstein v roku 1905. Už v roku 1900 M. Planck opísal (v súlade s experimentom) spektrum tepelného žiarenia ako funkcie teploty žiariaceho telesa za predpokladu, že žiarenie je emitované nespojite v malých dávkach energie, ktoré sa nazývajú kvantami. Zistil, že kvantá spojené s určitou frekvenciou žiarenia ν majú všetky rovnakú energiu úmernú frekvencii

$$E = h\nu, \quad (1.4)$$

kde $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ je Planckova konštanta. Aj keď Planck predpokladal vyžarovanie elektromagnetickej energie po čiastkach, nespochybňoval jej spojité šírenie sa priestorom ako elektromagnetické vlnenie. Einstein rozšíril Planckovu hypotézu v tom zmysle, že kvantovú povahu má nielen samotný akt emisie a absorpcie elektromagnetického žiarenia, ale aj jeho šírenie. Vyslovil na tú dobu smelú hypotézu, že elektromagnetická energia sa šíri v podobe „korpuskúl“, ktoré nazval fotóny, s energiou $E_\gamma = h\nu$.

Fotón teda môžeme chápať ako časticu elektromagnetického poľa. Má nulovú hmotnosť ($m = 0$) a pohybuje sa rýchlosťou svetla c ($v = c$). Energia fotónu je

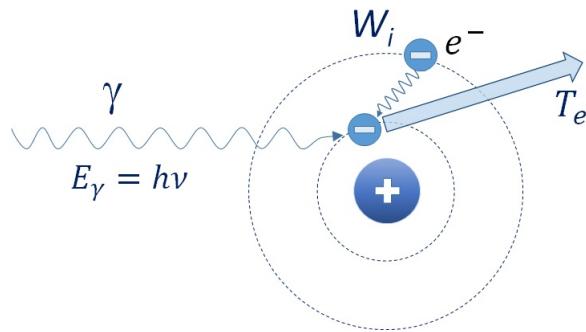
$$E_\gamma = h\nu \quad (1.5)$$

a jeho hybnosť

$$p = \frac{E_\gamma}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (1.6)$$

Vlastnosti častíc z pohľadu Einsteinovej špeciálnej teórie relativity (ŠTR) sú bližšie opísané v prílohe A.1.

Čo sa deje, keď fotón dopadne na kov? Einstein predpokladal, že kvantá svetla podobne ako hmotné častice majú energiu a hybnosť, pri zrážkach s elektrónmi v kove sa môžu fotóny pohltiť a všetku energiu odovzdajú elektrónom. To je znázornené na obrázku 1.5, kde W_i je ionizačná energia elektrónu v i -tej sfére atómového obalu.



Obr. 1.5: Schematické zobrazenie fotoefektu.

Podľa Einsteinovej interpretácie sa teda energia dopadajúceho fotónu $E_\gamma = h\nu$ poholená elektródou spotrebuje na prekonanie väzbových (ionizačná energia W_i) a povrchových sôl (výstupná práca A) a zvyšok tvorí kinetická energia vyletujúceho elektrónu T_e .

Na tento proces sa môžeme pozerať aj tak, že celá energia dopadajúceho fotónu sa premení na kinetickú energiu elektrónu, ktorá sa však pri pohybe elektrónu na dráhe vnútri kovu zmenšuje vplyvom pôsobenia sôl držiacich elektrón v kove a namierených proti pohybu. Tieto sily na uvedenej dráhe elektrónu v kove vykonajú prácu A , ktorá zodpovedá úbytku energie elektrónu.

Podľa zákona zachovania energie musí teda platiť rovnica

$$h\nu = W + \frac{1}{2}mv_{max}^2, \quad (1.7)$$

kde $W = h\nu_0$ je minimálna energia, ktorú elektrón potrebuje získať na to, aby mohol uniknúť z povrchu kovu. Ako už bolo povedané, vo všeobecnom prípade sa táto energia skladá z energie potrebnej k odtrhnutiu elektrónu od atómu (ionizačná energia) a z výstupnej práce elektrónu za hraničnú oblasť povrchu telesa. V špeciálnom prípade kovu je však ionizačná energia W_i zanedbateľná, keďže je tam veľký počet voľných elektrónov. Minimálna energia W , ktorú elektrón potrebuje k uniknutiu z povrchu kovu je v tomto prípade rovná výstupnej práci A .

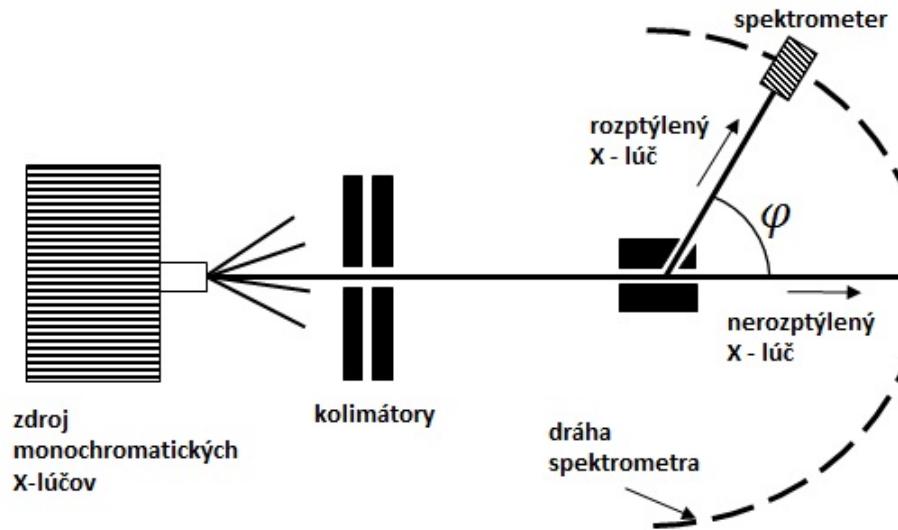
Zo vzťahu (1.7) vyplýva, že v prípade keď výstupná práca A je väčšia ako energia kvanta $E_\gamma = h\nu$, elektróny nemôžu byť uvoľnené z kovu. Pre vznik fotoefektu je preto potrebné, aby bola splnená podmienka $h\nu > A$, alebo $\nu \geq \nu_0 = \frac{A}{h}$, kde ν_0 je medzná frekvencia, čo je v súlade s experimentom.

Prečo však nemajú všetky fotoelektróny rovnakú energiu pri dopade svetla s energiou $E_\gamma = h\nu$, ale ich energie sú v rozsahu od 0 do T_{max} ? Je to preto, lebo práca, ktorú je treba vynaložiť na vytrhnutie elektrónov tesne spod povrchu kovu a tých, ktoré sú vo väčšej hĺbke je prirodzene rôzna.

Einsteinova fotoelektrická rovnica bola experimentálne overená v roku 1916 R. A. Millikanom.

1.1.2 Comptonov jav

Kvantový charakter svetla sa výrazne prejavuje tiež pri rozptyle fotónov na voľnom elektróne, ktorý dôkladne skúmal v roku 1923 A. Compton (obrázok 1.6).



Obr. 1.6: Schématické usporiadanie experimentu na skúmanie Comptonovho javu.

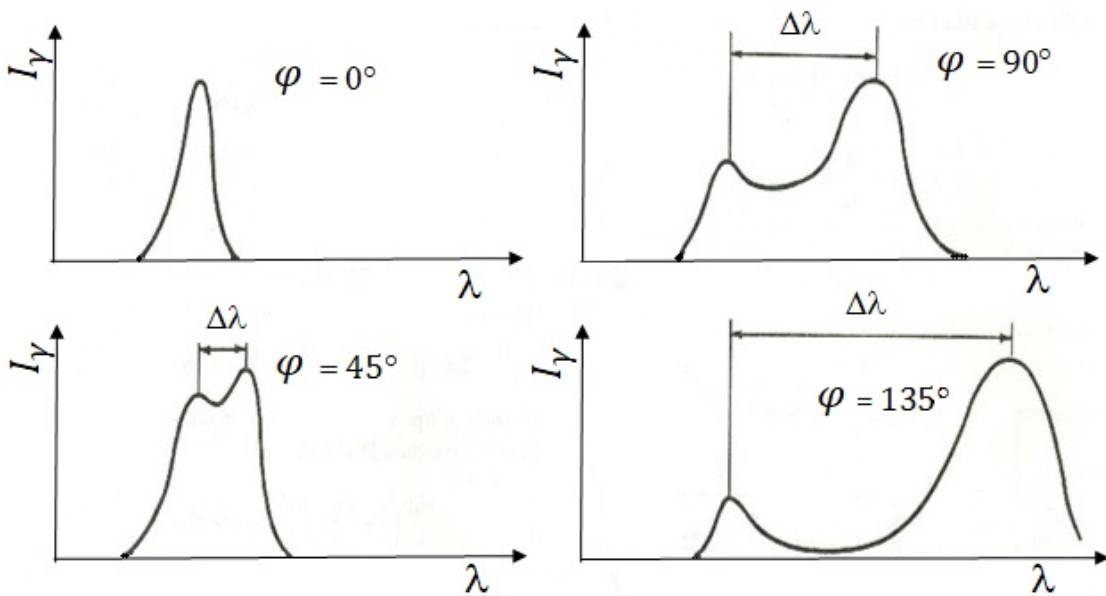
Študoval rozptyl röntgenových lúčov v grafite a zistil, že súčasne s rozptylom, pri ktorom sa nemení pôvodná vlnová dĺžka, nastáva aj rozptyl, pri ktorom sa vlnová dĺžka pôvodného žiarenia predlžuje, t.j. $\lambda' \neq \lambda$.

To bol nečakaný výsledok. Podľa vlnovej predstavy sa očakávalo, že $\lambda' = \lambda$, keďže tu ide v podstate o transformáciu primárnej elektromagnetickej vlny (dopadajúce svetlo) na druhotnú vlnu (rozptyléne svetlo) prostredníctvom kmitania elektrických nábojov, nachádzajúcich sa v rozptyľujúcom prostredí.

Okrem toho, že $\lambda' \neq \lambda$, sa navyše zistilo, že rozdiel $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ je tým väčší, čím väčšia je odchýlka φ rozptyléneho žiarenia od pôvodného smeru.

Posunutie vlnovej dĺžky je ilustrované na obrázku 1.7 pre rôzne uhly φ rozptyléneho fotónu. Vidno, že pri každom uhle φ obsahujú rozptyléne fotóny tiež podstatnú zložku s pôvodnou vlnovou dĺžkou λ .

Comptonov jav teoreticky nastáva pri každej zrážke fotónu s elektrónom. Ak je však elektrón pevne viazaný k oveľa ľahšiemu atómovému jadru, Comptonov posuv je zanedbateľne malý (kedže strata hybnosti je nepatrnná). Preto sa vlnová dĺžka žiarenia



Obr. 1.7: Experimentálna intenzita I_γ rozptýlených fotónov ako funkcia vlnovej dĺžky λ pre rôzne uhly φ rozptýleného fotónu.

rozptýleného na pevne viazanom elektróne neodlišuje od pôvodnej λ .

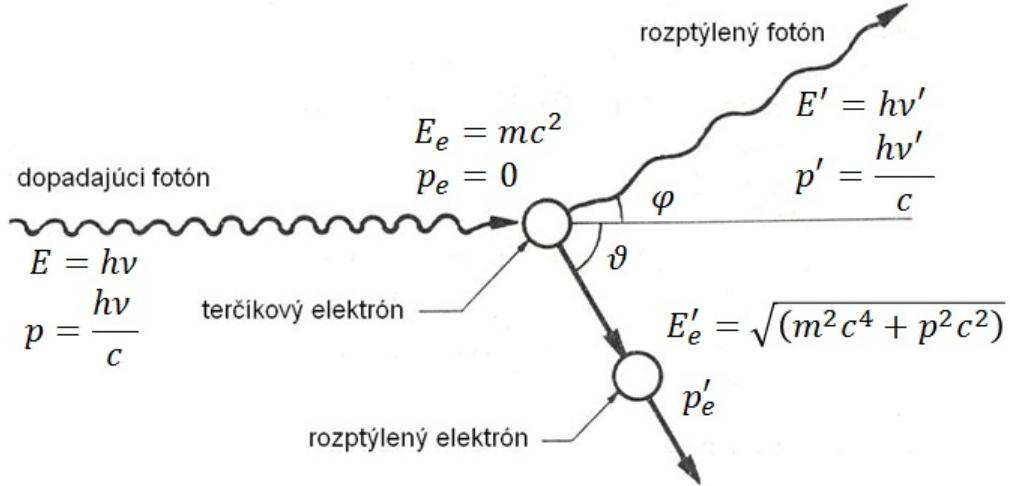
Z toho je zrejmé, prečo v rozptýlenom žiareni možno súčasne s posunutou čiarou pozorovať aj pôvodnú čiaru. Pôvodná čiara je tým intenzívnejšia, čím viac pevne viazaných elektrónov obsahujú atómy rozptyľujúcej látky.

Na základe Einsteinových predstáv o fotónoch podal Compton nasledujúce vysvetlenie tohto javu (obrázok 1.8). Fotón elektromagnetického žiarenia po zrážke s elektrónom stratí časť svojej energie, čím sa zmení aj jeho vlnová dĺžka. Odvodíme vzťah pre rozdiel vlnových dĺžok rozpýleného a pôvodného žiarenia $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$.

Kedže elektróny dosahujú rýchlosť blízku rýchlosťi svetla, uvažujeme relativistické vzťahy (podľa teórie relativity). Napíšeme zákony zachovania energie (ZZE) a hybnosti (ZZH) pre izolovanú sústavu a dostaneme hodnotu λ' . Vychádzame zo základnej rovnice ŠTR, ktorá vyjadruje súvis medzi energiou E a hybnosťou p častice hmotnosti m

$$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4. \quad (1.8)$$

Energia fotónu pred zrážkou je pc , po zrážke bude $p'c$. Energia elektrónu pred zrážkou je rovná jeho pokojovej energii $E_e = mc^2$ (m - hmotnosť elektrónu a navyše predpo-



Obr. 1.8: Schématické zobrazenie zrážky fotónu s voľným elektrónom.

kladáme, že elektrón je v pokoji a jeho hybnosť je nulová). Označme energiu a hybnosť elektrónu po zrážke E'_e a \vec{p}'_e .

Napíšme najprv ZZE

$$pc + mc^2 = p'c + E'_e. \quad (1.9)$$

Po úprave dostaneme

$$(p - p' + mc)^2 = \left(\frac{E'_e}{c}\right)^2. \quad (1.10)$$

Zo ZZH

$$\vec{p} = \vec{p}' + \vec{p}'_e \quad (1.11)$$

po umocnení dostaneme

$$p^2 + p'^2 - 2pp' \cos \varphi = {p'}_e^2. \quad (1.12)$$

Odčítajme teraz (1.12) od (1.10)

$$(p - p' + mc)^2 - p^2 - p'^2 + 2pp' \cos \varphi = \left(\frac{E'_e}{c}\right)^2 - {p'}_e^2. \quad (1.13)$$

Po úpravách na ľavej strane a využití vzťahu (1.8) na pravej strane (1.13) dostaneme

$$m^2 c^2 - 2p'(p + mc - p \cos \varphi) + 2pmc = m^2 c^2. \quad (1.14)$$

Hybnosť rozptýleného fotónu je potom rovná

$$p' = \frac{p}{1 + \frac{p}{mc}(1 - \cos \varphi)}. \quad (1.15)$$

Kedže $p = \frac{h}{\lambda}$, z (1.15) po dosadení

$$\frac{1}{\lambda'} = \frac{\frac{1}{\lambda}}{1 + \frac{h}{mc\lambda}(1 - \cos \varphi)} = \frac{1}{\lambda + \frac{h}{mc}(1 - \cos \varphi)} \quad (1.16)$$

a úpravách dostaneme vzťah pre vlnovú dĺžku rozptýleného fotónu

$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{mc}(1 - \cos \varphi) \quad (1.17)$$

a pre zmenu vlnovej dĺžky fotónu pri Comptonovom rozptyle

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos \varphi) = \frac{2h}{mc} \sin^2 \frac{\varphi}{2} = 2\lambda_c \sin^2 \frac{\varphi}{2}, \quad (1.18)$$

kde $\lambda_c = \frac{h}{mc}$ je tzv. Comptonova vlnová dĺžka elektrónu, má hodnotu $2,426 \cdot 10^{-12} m$.

Tento vzťah udáva, že zväčšenie vlnovej dĺžky rozptýleného fotónu $\Delta\lambda$ nezávisí od jeho pôvodnej vlnovej dĺžky λ a od vlastností rozptyľujúcej látky, ale iba od uhla rozptylu φ . Pri uhle $\varphi = 0^\circ$ rozptyl nenastáva. Maximálna zmena nastane pri uhle $\varphi = 180^\circ$, keď je $\Delta\lambda_{max} = 2\lambda_c = 2 \cdot 0,024 \cdot 10^{-10} m = 0,0048 nm$. Pre ostatné častice je Comptonova vlnová dĺžka podstatne menšia vzhľadom k ich oveľa väčšej hmotnosti.

Podobne možno vyjadriť aj frekvenciu rozptýleného fotónu ν' pomocou frekvencie dopadajúceho žiarenia ν . Kedže $\lambda = \frac{c}{\nu}$, po dosadení do (1.17) a úpravách dostaneme

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + \frac{h\nu}{mc^2}(1 - \cos \varphi)}. \quad (1.19)$$

Zo vzťahu (1.19) vidno, že odrazený fotón pri Comptonovom jave má frekvenciu nižšiu ako pôvodný fotón, ktorý dopadá na elektrón. Pre nízkoenergetické fotóny je $h\nu \ll mc^2$ a teda platí $\nu' = \nu$.

Comptonov vzťah (1.19) možno upraviť na tvar

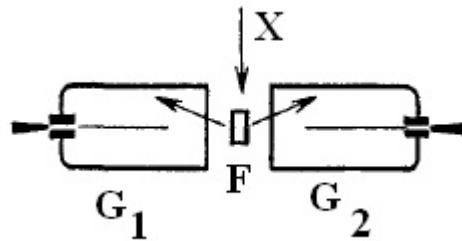
$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{mc^2}(1 - \cos \varphi)}. \quad (1.20)$$

Pri odvodení vzťahov (1.18) a (1.19) sme predpokladali, že rozptyľujúca častica je úplne voľná. V prípade elektrónov v atómovom obale ľahkých atómov je to rozumný

predpoklad, lebo väčšinou sú tieto elektróny slabo viazané k svojmu atómu. V prípade vnútorných elektrónov tăžkých atómov takáto idealizácia nie je vhodná. Ak predsa len dôjde k interakcii fotónu so silno viazaným elektrónom, tak sa na zrážke zúčastňuje celý atóm. V takom prípade namiesto hmotnosti elektrónu m treba v predchádzajúcich vzťahoch zobrať hmotnosť celého atómu m_{at} , ktorá je však niekoľko tisíc - krát väčšia ako m . Potom druhý člen v menovateli možno zanedbať a $\nu' = \nu$. Takýto rozptyl nazývame koherentný. Comptonova zmena vlnovej dĺžky je teraz taká malá, že ju nemožno pozorovať.

Z ďalších pokusov odhaľujúcich korpuskulárne vlastnosti svetla uvedieme aspoň Bohoho experiment, ktorý priamo dokazuje Einsteinovu hypotézu o svetelných kvantoch.

Schéma toho pokusu je na obrázku 1.9. Korpuskulárne vlastnosti svetla sa musia najzretelejšie prejavíť v pokusoch s krátkovlným žiareniom. Nie náhodou boli vlnové vlastnosti röntgenových lúčov definitívne dokázané až 17 rokov po ich objavení.



Obr. 1.9: Schéma pokusu Bohoho.

V Bohoho eksperimente bola tenká kovová (železná, príp. medená) fólia F umiestnená medzi dvomi Geigerovými detektormi G_1 a G_2 . Fólia bola ožarovaná slabým zväzkom röntgenových lúčov X , pod vplyvom ktorých sa sama stala zdrojom röntgenového žiarenia. Primárne X lúče v nej vzbudili charakteristické fluorescenčné žiarenie. V dôsledku veľmi slabej intenzity primárneho zväzku bol počet kvántov, emitovaných fóliou, dostatočne malý.

Ak by sa energia tohto žiarenia šírila v tvare sférických vĺn, museli by obidva detektory reagovať súčasne. Avšak experiment ukázal, že detektory G_1 a G_2 dávajú impulzy nezávisle na sebe a počet koincidencií neprevyšuje očakávaný počet náhodných koincidencií. Všetko vyzerá tak, akoby sa vznikajúce fluorescenčné žiarenie šírilo v tvare jed-

notlivých fotónov, ktoré letia buď na jeden, alebo na druhý detektor.

Botheho pokus tak ukazuje, že pri vzbudení fluorescenčného žiarenia sa energia nešíri v tvare guľových vĺn, ale vo forme fotónov určitého smeru. To možno vysvetliť tak, že v jednotlivých aktoch emisie vznikajú kvantá žiarenia, t.j. častice, letiace buď v jednom, alebo v druhom smere. Keďže fólia mohla po ožiareni vysielať aj elektróny, to bolo ošetrené tak, že okienka Geigerových detektorov mali takú hrúbku, aby v nich došlo k pohlceniu elektrónov. Tak sa zabránil ich vplyv na výsledok experimentu.

Záverom možno povedať, že v spomenutých experimentoch bol dokázaný korpuskulárny charakter elektromagnetického žiarenia, kvantami ktorého sú fotóny.

1.2 Vlnové vlastnosti častíc

Vývoj teórie o kvantoch elektromagnetického žiarenia viedol v roku 1905 k priradeniu energie a hybnosti fotónu. Elektromagnetické žiarenie ako vlnový proces charakterizujú nielen vlnové veličiny λ , ν , ale aj energia E a hybnosť p , ktorými v mechanike opisujeme pohyb častíc látky. Takto sa prijal názor, že pod pojmom svetlo rozumieme aj vlny (tj. spojity, periodický proces), aj častice (fotóny, kvantá, tj. diskrétny proces). Tento názor na svetlo sa označuje ako korpuskulárno - vlnový dualizmus.

Vlnovú povahu nemôžeme zamietnuť kvôli interferencii, ohybu a polarizácii svetla, korpuskulárnu zase kvôli fotoefektu a Comptonovmu rozptylu. Svetlo má súčasne vlnovú i korpuskulárnu povahu, aj keď sa tieto dve vlastnosti v našich predstavách vylučujú. Pri vzniku a zániku žiarenia sa prejavujú jeho kvantové vlastnosti, pri šírení jeho vlnové vlastnosti. Nejestvuje však jav, v ktorom by sa súčasne prejavili obidve protichodné povahy svetla.

Objavenie diskrétnej energetickej štruktúry elektromagnetického žiarenia bolo jedným z najvýraznejších prejavov kvantovej povahy mikrosveta.

1.2.1 De Broglieho hypotéza

Pri predstavenom pohľade na svetlo sa môže zdať zvláštne, že od objavu časticových vlastností elektromagnetických vĺn v roku 1905 uplynul ohromný časový interval, takmer dve desaťročia, kým sa v roku 1924 objavila myšlienka, že by mohlo byť správne aj obrátené tvrdenie o vlnových vlastnostiach častíc. Samozrejme je niečo úplne iné vymyslieť na jednej strane revolučnú hypotézu k objasneniu ináč záhadných experimentálnych faktov (fotoefekt, Comptonov jav, tepelné žiarenie absolútne čierneho telesa) a na druhej strane navrhnuť rovnako revolučnú hypotézu bez akejkoľvek podpory experimentu.

V tejto situácii bol Luis de Broglie, keď v roku 1924 vyslovil myšlienku, že látka má okrem časticových aj vlnové vlastnosti.

Luis de Broglie (Nobelova cena v roku 1929) vychádzajúc z predstáv, ktoré sa v tom čase nazhromaždili o svetle (tj. svetlo má nielen vlnové, ale aj kvantové vlastnosti) a usuďujúc, že príroda je symetrická, vyslovil hypotézu, že dualizmus vlny - častice možno uplatniť nielen na fotóny, ale aj na častice látky, ako elektróny, protóny, atómy, atď.

Hoci existencia de Broglieho vĺn bola experimentálne dokázaná až v roku 1927, stal sa všeobecný princíp korpuskulárno - vlnového dualizmu Schrödingerovým východiskom pre úspešný rozvoj kvantovej mechaniky.

Podľa de Broglieho hypotézy je s časticou látky nerozlučne spojené materiálne vlnenie tak, ako so svetelným kvantom je spojené elektromagnetické vlnenie.

To znamená, že každú časticu látky, ktorú zvyčajne charakterizujeme mechanickými veličinami m a p , možno charakterizovať aj vlnovými veličinami λ a ν .

De Broglie takto pripustil, že častice látky majú okrem korpuskulárnych aj vlnové vlastnosti a že vlnenie a mechanický pohyb sú len dva rozličné prejavy toho istého fyzikálneho dejha.

Každej častici priradil vlnovú dĺžku podľa vzťahu

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad (1.21)$$

tzv. de Broglieho vlnovú dĺžku λ , ktorá je nepriamo úmerná hmotnosti a rýchlosťi.

V analógii s fotónmi častici tiež priradil frekvenciu

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{mc^2}{h}. \quad (1.22)$$

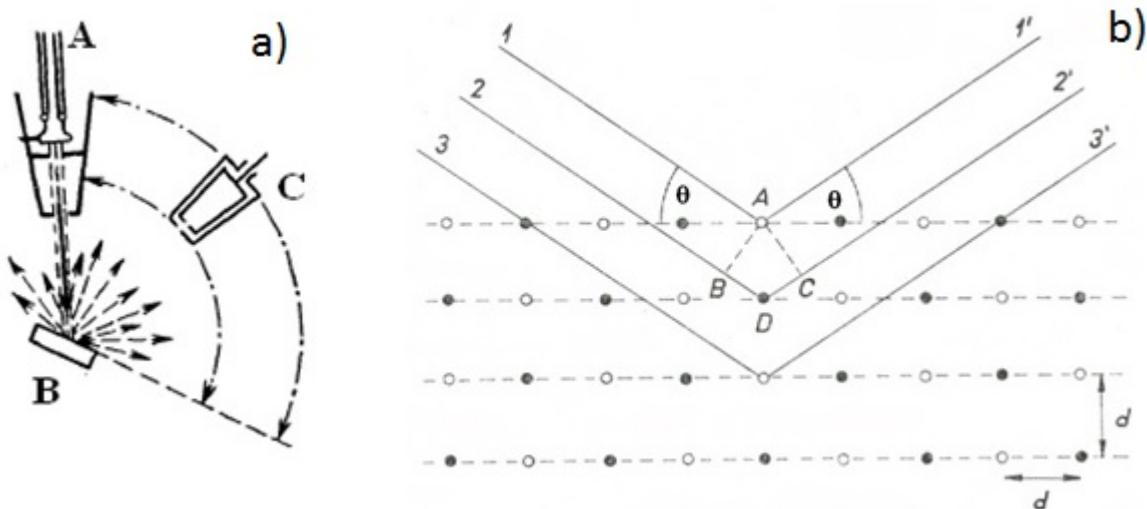
Táto prevratná myšlienka bola úplne neočakávaná. Čoskoro (v roku 1927) však bola experimentálne dokázaná C. J. Davissonom a L. H. Germerom (USA) a G. P. Thomsonom (Škótsko).

1.2.2 Experimentálne potvrdenie De Broglieho hypotézy

De Broglieho hypotéza o vlnovej podstate častíc vyvolala samozrejme otázku, či ju možno, a ak áno, akým spôsobom, experimentálne overiť.

Odpoveď na túto otázku dali C. J. Davisson a L. H. Germer v roku 1927, keď objavili difrakciu elektrónov na kryštáloch s vhodne usporiadanými atómami analogicky k difrakcii röntgenového žiarenia v rovnakom experimentálnom usporiadani. Z ohybu na kryštálovej mriežke totiž vieme, že ohybové javy môžeme pozorovať len vtedy, keď je vlnová dĺžka dopadajúceho svetla menšia ako mriežková konštantá látky. V pevných látkach je vzdialenosť medzi atómami toho istého rádu $\sim 10^{-10} \text{ m}$.

Schéma ich experimentálneho zariadenia je na obrázku 1.10a a vysvetlenie na obrázku 1.10b.



Obr. 1.10: a) Schéma experimentu na zmeranie difrakcie elektrónov (A - elektrónová tryska, B - kryštál Ni , C - kolektor spojený s galvanometrom), b) Schéma k teoretickému opisu experimentu.

Opis experimentu:

V experimente bol použitý monokryštál niklu (s kubickou mriežkou), zrezaný pozdĺž roviny s Millerovskými indexami (111) tak, ako vidno na obrázku 1.10b. V takom prípade je plôška pokrytá pravidelnými radmi atómov, medzi ktorými je vzdialenosť $d = 0,215\text{ nm}$. Rovnobežný zväzok elektrónov rovnakej a tej istej rýchlosťi zo zdroja bol namierený kolmo na zrezanú plôšku kryštálu. Odrazené elektróny zachytával kolektor spojený s galvanometrom. Kolektor sa vzhľadom na dopadajúce lúče mohol nastaviť pod ľubovoľným uhlom a mohol sa nechať stále v tej istej rovine. Zo zmeraného prúdu v galvanometri sa usudzovalo na intenzitu odrazených elektrónov v rôznych smeroch. Veľkosť prúdu je totiž úmerná množstvu odrazených elektrónov.

Čo zistili?

Bolo zistené, že počet elektrónov odrazených na monokryštáli niklu je v niektorých smeroch väčší a v niektorých menší, takže môžeme hovoriť o výberovom (selektívnom) odraze!

Pozorovaný jav je možné vysvetliť nasledovne:

Atómy v kryštáli môžeme uvažovať tak, akoby tvorili sústavu rovnobežných rovín (tzv. Braggove roviny) so vzdialenosťou d medzi nimi (obrázok 1.10b). Podmienky, ktoré musí splniť žiarenie rozptyľované atómami v kryštáli, aby sa interferenciou zosilňovalo, možno odvodíť z obrázku. Metódou analýzy navrhol W. L. Bragg v roku 1913 pri skúmaní rozptylu X lúčov na kryštáloch.

Princíp je nasledujúci. Nech zväzok skúmaných lúčov s vlnovou dĺžkou λ dopadá na kryštál pod uhlom θ voči systému Braggových rovín, ktorých vzájomná vzdialosť je d . Zväzok prechádza okolo atómu A v prvej rovine a okolo atómu D v susednej rovine. Obidva atómy rozptyľujú časť zväzku v náhodných smeroch. Zosilnenie interferenciou nastane len medzi takými dvomi lúčmi, ktoré sú rovnobežné a ktorých dráhy sa líšia presne o λ , 2λ , 3λ , atď., t.j. ich dráhový rozdiel je rovný celému násobku vlnových dĺžok ($n \cdot \lambda$, kde n je celé číslo). Na obrázku to platí iba pre lúče 1 a 2.

Ich vlnová dĺžka λ a uhol sklonu θ splňajú tzv. Vulfou-Braggovu rovnicu

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad n = 1, 2, \dots . \quad (1.23)$$

Ešte raz zdôrazníme, že zosilnenie interferenciou nastane len medzi takými dvomi lúčmi, ktoré sú rovnobežné a ktorých dráhový rozdiel je rovný celému násobku vlnových dĺžok.

Ako použiť tento vzťah pri zisťovaní interferencie?

Možno to urobiť dvojakým spôsobom:

1. Na kryštál necháme dopadat lúče s určitou vlnovou dĺžkou λ a potočením kryštálu sa môžeme presvedčiť, že odraz nastane len pri istých uhlochách prislúchajúcich vo Vulfom vzorci hodnotám $n = 1, 2, \dots$
2. Môžeme však aj nechať stále ten istý uhol sklonu θ elektrónového zväzku a spojiť meniť ich vlnovú dĺžku. Odraz dostaneme v tomto prípade len vtedy, keď

$$\lambda_n = \left(\frac{1}{n} \right) 2d \sin \theta, \quad (1.24)$$

t.j. pre vlnové dĺžky $\lambda_1, \lambda_2 = \frac{\lambda_1}{2}, \lambda_3 = \frac{\lambda_1}{3}, \dots$.

Prvý spôsob sa používa pri röntgenových lúčoch a druhý spôsob pri elektrónoch. Je to preto, lebo rýchlosť v elektrónov a tým aj ich vlnovú dĺžku $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ možno meniť oveľa jednoduchšie (zmenou urýchľovacieho napäťa) ako otáčať kryštál vo vákuu.

Ak elektróny urýchľujeme napäťom U [V], potom pre nízkoenergetické elektróny platí $\frac{mv^2}{2} = eU$, z toho $mv = \sqrt{2meU}$. Využijúc (1.21) dostaneme

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emU}} = \frac{12,26}{\sqrt{U}} 10^{-10} \text{ m}. \quad (1.25)$$

To znamená, že napríklad elektróny urýchlené potenciálom 140 V majú de Broglieho vlnovú dĺžku okolo 10^{-10} m. Zo vzťahov (1.24) a (1.25) dostaneme

$$\sqrt{U} = n \frac{12,26}{2d \sin \theta} = \frac{12,26}{\lambda_n}. \quad (1.26)$$

Takto podľa teórie sa maximá objavia pri takých hodnotách U , pre ktoré platí (1.26), kde U je vyjadrené vo voltoch a d v nanometroch.

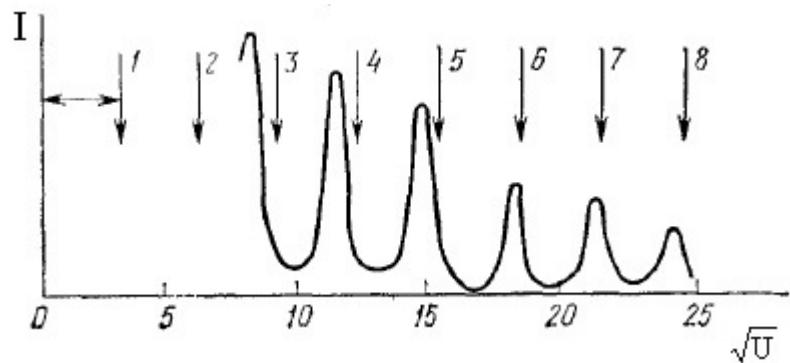
V experimente sa menilo spojite urýchľovacie napätie U a zakaždým bol odmeraný prúd v kolektore (t.j. intenzita odrazu v danom smere). Po vynesení závislosti intenzity prúdu od \sqrt{U} (obrázok 1.11) dostaneme krivku s radom maxím vzdialených od seba vždy o rovnaký interval $\frac{12,26}{2d \sin \theta}$. Podobný obrazec vzniká aj pri difrakcii röntgenovských lúčov na kryštáloch.

Na záver možno zdôrazniť, že periodické opakovanie maxím je veľmi výrazné. Vzdialenosť medzi maximami sú rovnaké. Táto experimentálna krivka súhlasí s maximami vypočítanými podľa Vulf-Braggovho vzorca pre interferenciu vlnenia. Takto boli potvrdené vlnové vlastnosti elektrónov, a teda de Broglieho hypotéza.

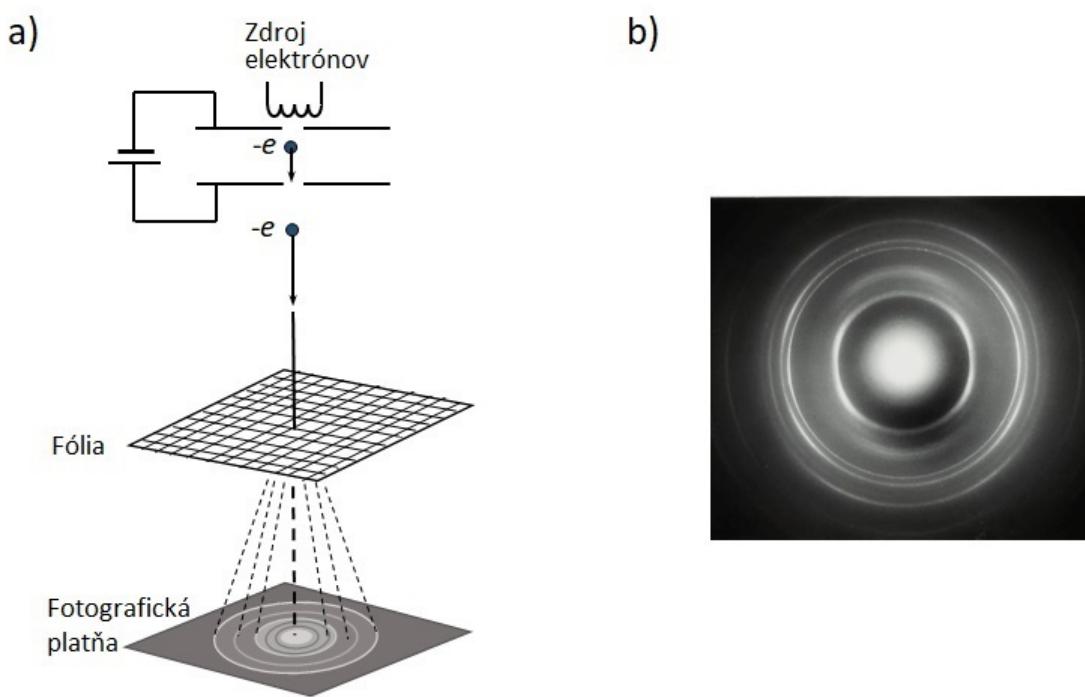
Pozrime sa ešte na iný dôkaz vlnovej povahy elektrónov.

Prvýkrát ohybové obrazce elektrónov získal G. P. Thomson v rokoch 1927 až 1928. Skúmal pritom prechod elektrónov urýchlených vysokým napäťom 17,5 až 56,5 V cez veľmi tenké polykryštalické kovové fólie (Au , Cu) hrúbky 1 až 10 nm (obrázok 1.12a). Na fotografickej platni umiestnenej za fóliou zo zlata vidno centrálny kruh obklopený difrakčnými prstencami (1.12b).

Z obrázku 1.12 vidno, že elektrónogram vytvorený na fotografickej platni umiestnenej za fóliou pripomína ohybový jav na kruhovom otvore. Navyše jednoduchým pokusom



Obr. 1.11: Závislosť intenzity odrazených elektrónov od napäcia pre monokryštál Ni pri $\theta = 80^\circ$ a $d = 0,203 \text{ nm}$. Číslami sú ukázané polohy teoreticky predpovedaných maxím podľa predtým odvodeného vzťahu (1.26) pre \sqrt{U} . Po neskoršom započítaní indexu lomu de Broglieho vln v kryštáli na návrh Betheho sa dosiahlo zhody experimentálnych a teoretických hodnôt.



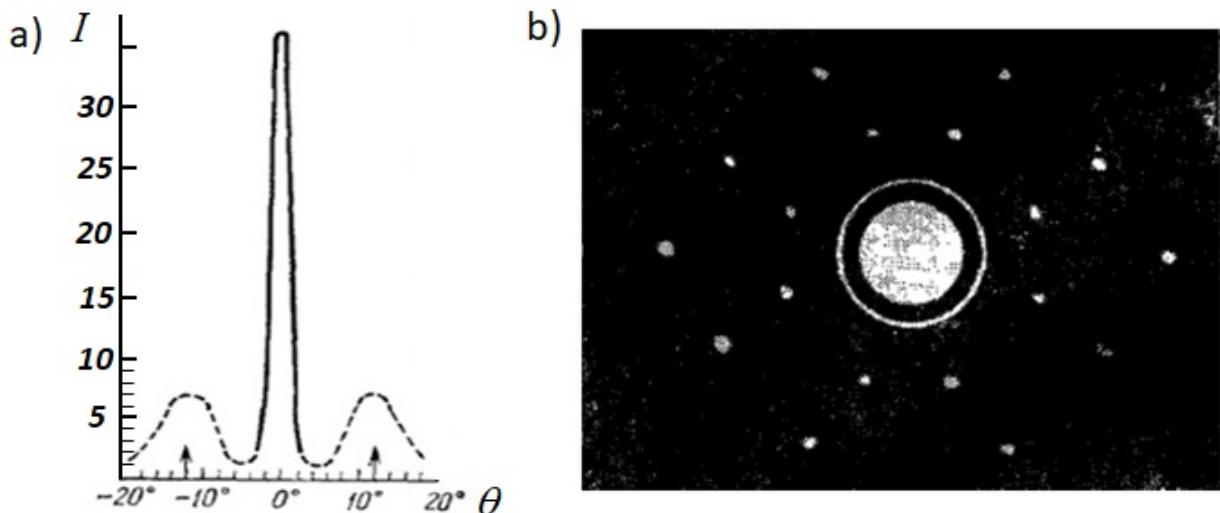
Obr. 1.12: a) Schéma experimentu G. P. Thomsonova na zmeranie difrakcie elektrónov.
b) Výsledok experimentu - obrazec vytvorený na fotografickej platni umiestnenej za zlatou fóliou.

Thomson dokázal, že difrakčný obrazec je vytvorený práve rozptýlenými elektrónami a nie sekundárnymi röntgenovskými lúčmi, ktoré elektróny vzbudili. Pri zapnutí magnetického poľa sa celý difrakčný obrazec posunul a zmenil. K tomu by samozrejme nemalo dôjsť, ak by obrazec vznikol v dôsledku difrakcie röntgenovských lúčov.

Tým bola dokázaná vlnová povaha elektrónového zväzku vo vnútri kryštalickej mriežky.

Ako už bolo predtým povedané, podľa de Broglieho hypotézy musia mať vlnové vlastnosti nielen elektróny, ale aj ľubovoľné hmotné častice, teda aj protóny, atómy a ióny. Keďže však podľa de Broglieho hypotézy je vlnová dĺžka λ nepriamo úmerná hmotnosti častice (podľa 1.21), bude λ aj pre najľahšie atómy veľmi malá! Preto je experimentálne overenie interferenčných javov pre atómy veľmi ťažké.

Napriek tomu boli pozorované interferenčné javy pri ohybe atómov hélia a molekúl vodíka na kryštáli fluoridu lítia. Výsledok jedného experimentu je na obrázku 1.13a. De Broglieho vlnová dĺžka atómov hélia s rýchlosťou $v = 1,6 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ je iba $\lambda = 0,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Zmeraný difrakčný obrazec veľmi dobre odpovedal vypočítanej vlnovej dĺžke.



Obr. 1.13: a) Interferenčný obrazec pozorovaný pri ohybe atómov hélia. b) Interferenčný obrazec získaný pri difrakcii neutrónov.

Na obrázku 1.13b je ukázaný neutrónogram zmeraný pri prechode zväzku neutrónov cez monokryštál $NaCl$. Okrem centrálneho kruhu vidno aj sústavu menších kruhov symetricky rozložených okolo stredu.

Neutrónový experiment mal pritom isté zvláštnosti. Neutróny nemajú elektrický náboj a preto interagujú s jadrami atómov pod vplyvom jadrových síl. Na elektróny v atómovom obale a na fotografickú platňu neutróny nepôsobia. Preto je fotografická platňa pokrytá indigovou fóliou, v ktorej v miestach dopadu neutrónov dôjde k jadrovým reakciám s uvoľnením elektrónov a γ -kvánt, ktoré potom pôsobia na fotografickú vrstvu.

Na záver možno skonštatovať, že pokusy s molekulárnymi zväzkami a s neutrónmi nie len kvalitatívne potvrdzujú existenciu vln látky, ale aj kvantitatívne dokazujú správnosť de Broglieho vzorca tiež pre ľahké častice.

Mnohí z Vás si isto položia otázky: „Ako sa všetky častice môžu chovať ako vlny?“, „Prečo tak dlho trvalo pokým boli hmotné vlny experimentálne potvrdené?“, „Prečo ne pozorujeme vlnové chovanie u guličiek, kníh, alebo dokonca áut?“ a podobne.

Odpoveď na tieto a podobné otázky spočíva v nepatrnej veľkosti Planckovej konštanty. Podľa (1.21) je potom vlnová dĺžka takýchto všedných objektov veľmi malá.

1.3 Látková de Broglieho vlna

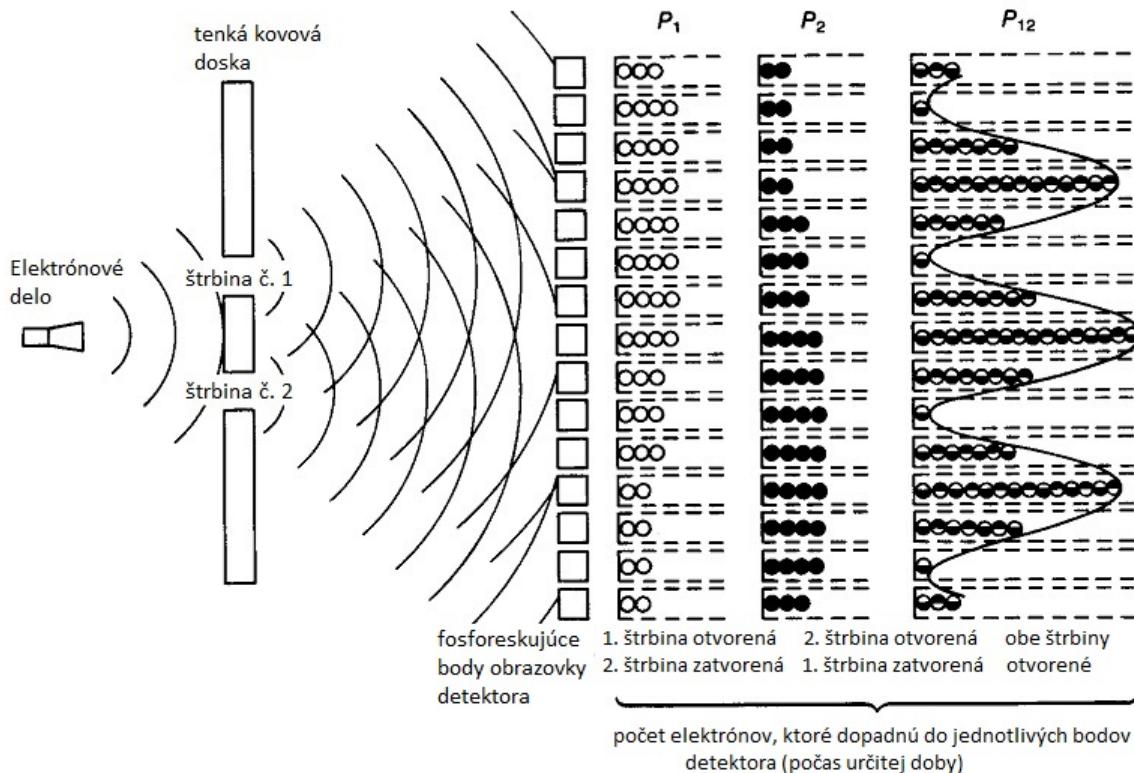
V experimente Davissona a Germera bola potvrdená de Broglieho hypotéza. Matematicky je látková de Broglieho vlna pre prípad voľnej častice s energiou E a hybnosťou \vec{p} vyjadrená v tvare:

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p} \cdot \vec{r})}, \quad (1.27)$$

kde ψ_0 je amplitúda vlny.

Aký je fyzikálny význam vlnovej funkcie? Predtým ako zodpovieme túto otázku, uvedieme výsledok jedného myšlienkového experimentu, ktorý zovšeobecňuje výsledky mnohých reálnych experimentov.

Predstavme si rovnobežný zväzok elektrónov dopadajúcich na tenkú kovovú dosku s dvomi štrbinami (obrázok 1.14).



Obr. 1.14: Schéma dvojštrbinového experimentu.

K zábleskom vyvolaným dopadom elektrónov na fosforeskujúci detektor dochádza vždy iba v jednom bode. Stĺpec P_1 znázorňuje obrazec, ktorý dostaneme, keď je otvorená

iba štrbina č.1. Elektróny, ktoré prešli štrbinou č.1, sú označené prázdnymi krúžkami. Analogicky, stĺpec P_2 situáciu v prípade, keď je otvorená iba štrbina č.2. Elektróny, ktoré prešli štrbinou č.2, sú označené čiernymi krúžkami. Stĺpec P_{12} predstavuje obrazec, ktorý dostaneme, keď sú otvorené obidve štrbiny. Tento obrazec sa podobá interferencii vln na vode a z obidvoch štrbín sa teda musí šíriť nejaký druh vlnenia, ako je na obrázku ukázané. Nejde o súčet P_1 a P_2 , nemožno povedať, ktorou štrbinou jednotlivé elektróny prešli (na obrázku sú preto jednotlivé elektróny nakreslené napoly ako biela a napoly ako čierna guľôčka).

Na fluorescenčnom tienidle umiestnenom za tenkou kovovou doskou vzniká teda interferenčný obraz, t.j. striedanie svetlých a tmavých prúžkov. Ak by sme sa na tento obraz pozreli podrobnejšie, videli by sme, že sa skladá z jednotlivých malých škvŕniek. Ak by sme zoslabili zväzok dopadajúcich elektrónov, presvedčili by sme sa o tom, že každý dopadajúci elektrón skutočne vytvorí na tienidle jedinú škvŕnu.

Výsledkom experimentu je teda skutočnosť, že zväzok elektrónov prechádzajúcich cez dvojštrbinu vyvolá presne taký interferenčný obraz, aký by sme očakávali od rovinnej vlny s vlnovou dĺžkou $\lambda = \frac{h}{p}$. Každý elektrón vyvolá záblesk na fluorescenčnom tienidle a interferenčný obraz je súčtom zábleskov spôsobených jednotlivými elektrónmi. Navyše, interferenčný obraz nezávisí od intenzity dopadajúceho zväzku, nie je preto dôsledkom vzájomnej interakcie elektrónov zväzku.

Fyzikálna interpretácia vlnovej funkcie musí byť taká, aby neprotirečila spomenutým faktom. Tomu, že elektróny prechádzajúce štrbinami jeden po druhom dopadajú (v istom zmysle náhodne) na rôzne miesta fluorescenčného tienidla tak, že celkovo vzniká interferenčný obraz, odpovedá Bornova pravdepodobnostná interpretácia.

1.4 Bornova interpretácia vlnovej funkcie

Vlnová funkcia ψ sa interpretuje v Bornovom (Max Born, Nobelova cena za fyziku v roku 1954) ponímaní tak, že jej druhá mocnina

$$|\psi|^2 = \psi \cdot \psi^* \sim P \quad (1.28)$$

určuje hustotu pravdepodobnosti P výskytu častice v danom mieste priestoru.

Ak ψ je komplexná vlnová funkcia $\psi = A + iB$ a $\psi^* = A - iB$ je komplexne združená funkcia k ψ , potom $\psi \cdot \psi^* = A^2 + B^2 > 0$, kde A a B sú reálne funkcie.

Samotná vlnová funkcia nemá žiadny konkrétny fyzikálny význam. Kedže pravdepodobnosť výskytu častice dP musí byt úmerná aj veľkosti objemu dV , v ktorom ju hľadáme, potom musí platiť

$$dP = \psi \cdot \psi^* dV \quad (1.29)$$

Pravdepodobnosť, že sa častica vôbec niekde v priestore nachádza sa rovná 1 a teda (integruje sa cez celý priestor):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi \cdot \psi^* dV = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dV = 1. \quad (1.30)$$

Taká funkcia ψ je normovaná.

Ďalšou podmienkou je, aby ψ bola jednoznačnou funkciou miesta a času (potom bude mať aj P v danom mieste a čase len jednu hodnotu) a parciálne derivácie

$$\frac{\partial \psi}{\partial x}, \frac{\partial \psi}{\partial y}, \frac{\partial \psi}{\partial z} \quad (1.31)$$

musia byť všade spojité.

M. Born sformuloval štatistickú interpretáciu vlnovej funkcie. Ukázal, že vlnová funkcia slúži na to, aby sme pomocou jej hodnôt mohli určiť pravdepodobnosť polohy častice. Ako bolo predtým ukázané, v matematickom zápisе to značí, že udáva pravdepodobnosť toho, že častica sa v čase t vyskytne v objemovom elemente dV okolo bodu s polohovým vektorom \vec{r} . Súčet všetkých pravdepodobností sa rovná istote, ktorej priradujeme číslo 1 (vlnová funkcia spĺňa tzv. normovaciу podmienku (1.30)).

Podľa Borna sa teda častica pohybuje podľa pravdepodobnostných (štatistických) zákonov, ale sama pravdepodobnosť sa vyvíja príčinne. To znamená, že hodnota vlnovej funkcie v nejakom čase t_0 určuje jej hodnoty vo všetkých časoch budúcich.

Max Born zavádza do fyziky pravdepodobnostný element cudzí klasickej mechanike a v tomto spočíva koncepčný rozdiel medzi kvantovou a klasickou teóriou.

1.5 Princíp neurčitosti

V klasickej mechanike je stav častice v istom okamihu daný jej polohou a rýchlosťou, alebo, čo je to isté, jej polohou a hybnosťou. V tomto bude sa kvantová mechanika od klasickej podstatne lísi, neexistuje totiž kvantovomechanický stav častice, v ktorom by bola súčasne určená aj poloha aj hybnosť tejto častice.

Je potrebné zdôrazniť, že samotná látková de Broglieho vlna (1.27) nemôže opísat správanie reálnej častice, pretože má nenulové hodnoty od $-\infty$ do $+\infty$, zatiaľ čo častica sa nachádza vždy v konečnom objeme. Fyzikálny zmysel by mala mať len taká látková vlna, ktorej príslušná hodnota pravdepodobnosti $|\psi|^2$ by bola od nuly rôzna len v priestore, v ktorom sa častica naozaj nachádza. Vlnu zodpovedajúcu reálnym podmienkam môžeme skonštruovať na základe princípu superpozície z rovinných monochromatických vĺn so spojite sa meniacou vlnovou dĺžkou v určitom intervale. Príslušná vlna, ktorá ako superpozícia rovinných vĺn je lokalizovaná do nejakej malej priestorovej oblasti sa nazýva vlnový balík.

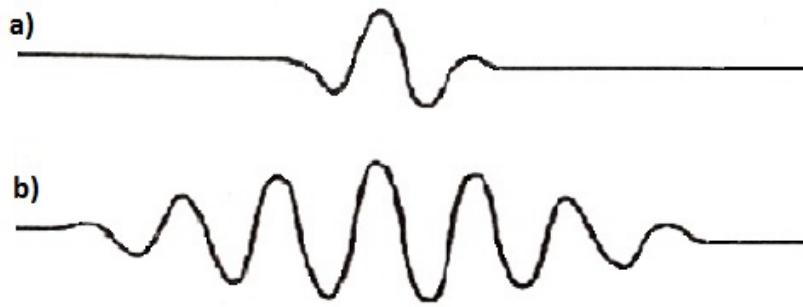
V kvantovej fyzike pohybujúcemu sa časticu je nutné považovať skôr za de Broglieho vlnový balík, ako za lokalizovaný objekt. To určuje hranicu presnosti s akou je možné merať jej časticové vlastnosti.

Obrázok 1.15 ilustruje de Broglieho vlnový balík pre dve rôzne šírky, ktoré sú mierou neurčitosti polohy častice, ktorú vlnový balík reprezentuje.

Ak je balík veľmi úzky (obr.1.15a), zistí sa síce poloha častice ľahko, ale nie je možné určiť jej vlnovú dĺžku. V druhom prípade (obr.1.15b) dovolí široký balík určiť vlnovú dĺžku častice, ale nie jej polohu. Čím užší je vlnový balík, tým väčšia je neurčitosť vlnovej dĺžky a tým presnejšia je lokalizácia častice v priestore.

Inými slovami povedané, vlnový opis správania sa častice neumožňuje predpovedať súčasne presnú súradnicu polohy x (resp. y , z) a hybnosti p_x (resp. p_y , p_z). Stupeň nepresnosti je v kvantovej mechanike daný Heisenbergovým vzťahom neurčitosti

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h. \quad (1.32)$$



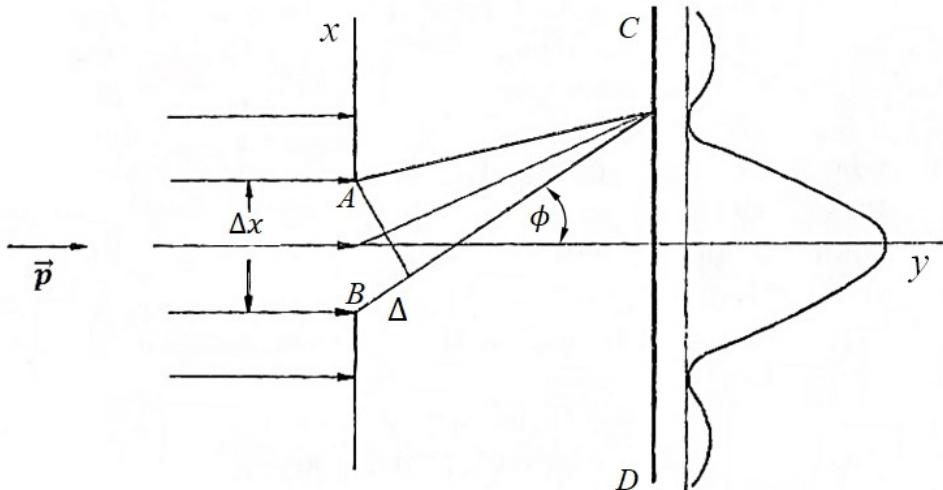
Obr. 1.15: Ilustrácia vlnového balíka s rôznou šírkou, úzky (a) a široký (b) vlnový balík.

Hypotézu o tom, že súčasne presne určiť polohu mikročastice a jej hybnosť je principiálne nemožné, vyslovil v roku 1927 W. Heisenberg.

Možno ukázať, že v prípade tzv. Gaussovoho vlnového balíka dosiahne súčin nepresnosti svoju najmenšiu hodnotu, ktorá je rovná

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{1}{2}\hbar. \quad (1.33)$$

Principiálny charakter vzťahu je možné ukázať pomocou nasledujúceho myšlienkového experimentu. Uvažujeme ohybový jav, ku ktorému dochádza pri prechode elektrónov štrbinou (obr. 1.16).



Obr. 1.16: Schéma experimentu: prechod zväzku elektrónov cez štrbinu.

Elektróny dopadajú nielen na časť, ktorá leží oproti šrbine, ale v súlade so zákonmi

ohybu aj na ďalšie miesta plochy záhytnej doštičky CD . Na záhytnej doštičke dostaneme ohybový obrazec, ktorý sa skladá z nulového maxima (rozloženého súmerne vzhľadom na os Y) a z menších maxím vyšších rádov na obidvoch stranách nulového maxima.

Ak si predstavíme elektróny ako hmotné častice, môžeme ich charakterizovať hybnosťou \vec{p} , ktorú majú pri svojom dopade na štrbinu. Súradnicu elektrónu v okamihu prechodu štrbinou môžeme stanoviť len s istou neurčitosťou Δx , ktorá sa rovná šírke štrbiny. Ak pred ohybom zložka $p_x = 0$, po ohybe už bude $p_x \neq 0$. Pre rôzne elektróny dostaneme rozdielne hodnoty.

Pri prechode štrbinou v dôsledku svojich vlnových vlastností zmenia niektoré elektróny svoj smer. Ak sa obmedzíme iba na priestor vymedzený 1. ohybovým maximom, potom zložka hybnosti p_x bude mať hodnoty z intervalu $0 \leq p_x \leq p \cdot \sin \phi$.

Hodnota zložky hybnosti p_x nemôže byť teda stanovená presne, môžeme určiť len interval jej hodnôt, čiže môžeme ju stanoviť s neurčitosťou Δp_x

$$\Delta p_x = p \cdot \sin \phi = \frac{h}{\lambda} \sin \phi. \quad (1.34)$$

Takto v okamihu prechodu štrbinou je súradnica elektrónu známa s neurčitosťou Δx a hybnosť s neurčitosťou Δp_x .

Pre polohu 1. difrakčného minima platí, že dráhový rozdiel Δ vln rozptýlených na hornom a dolnom okraji štrbiny sa rovná λ , t.j. $\Delta = \Delta x \cdot \sin \phi = \lambda$, odkiaľ $\sin \phi = \frac{\lambda}{\Delta x}$. Po dosadení do (1.34)

$$\Delta p_x = \frac{h}{\lambda} \frac{\lambda}{\Delta x} = \frac{h}{\Delta x}. \quad (1.35)$$

Ak uvážime aj postranné difrakčné maximá, tak platí

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = nh, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.36)$$

Obecne dostaneme vzťah

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h. \quad (1.37)$$

Po zobecnení na všetky tri súradnice dostaneme

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h, \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \geq h, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geq h. \quad (1.38)$$

Fyzikálny zmysel (1.38) je nasledujúci - čím presnejšie určíme súradnicu častice, tým menej presne súčasne určíme jej hybnosť. Platí to aj naopak.

Podobný vzťah neurčitosti platí aj medzi energiou častice a časom

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h. \quad (1.39)$$

Nepresnosť v stanovení energie častice spojená s uvoľnením, resp. prijatím energie nemôže byť menšia ako h .

Presnejší matematický prístup k riešeniu tohto problému viedie k tomu, že namiesto konštanty h sa vo vzťahu (1.39), rovnako ako v (1.33), používa $\frac{\hbar}{2}$, a preto Heisenbergov princíp neurčitosti zapisujeme v tvare

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (1.40)$$

1.6 Schrödingerova rovnica

Stav častice v kvantovej mechanike je charakterizovaný vlnovou funkciou ψ , lebo na základe ψ môžeme získať úplnú informáciu o všetkých merateľných veličinách v danom fyzikálnom stave častice.

Problémom je v kvantovej mechanike určiť ψ pre časticu, ktorej pohyb je obmedzený pôsobením vonkajších sôl.

Nech pre jednoduchosť funkcia ψ

$$\psi = \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} \quad (1.41)$$

je matematickým popisom vlnového ekvivalentu voľnej častice s celkovou energiou $E = T + U$ (ak $v \ll c$, potom $T = p^2/2m$) a hybnosťou p , ktorá sa pohybuje v smere osi $+x$. ψ_0 je tu amplitúda vlny.

Pre voľnú časticu platí $U = \text{konšt.}$ V atóme je situácia iná, elektrón je viazaný elektrickým poľom jadra. Jeho pohyb je podrobenej rôznym ohraničeniam.

Uvažujme teda časticu s energiou E a hybnosťou p , ktorá sa pohybuje v smere osi $+x$.

$$E = T + U, \quad U = U(x, t). \quad (1.42)$$

Naším cieľom je získať základnú diferenciálnu rovnicu pre ψ , ktorú potom môžeme riešiť pre rôzne konkrétné prípady. Budeme postupovať podľa štandardného postupu v kvantovej mechanike.

Funkciu ψ (1.41) derivujeme dvakrát podľa x a raz podľa t . Získané výsledky dosadíme do vzťahu pre $E\psi$ a dostaneme jednorozmernú časovú Schrödingerovu rovnicu

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - U\psi \quad (1.43)$$

Zobecníme to na 3-rozmerný prípad. (Zavedieme pritom Laplaceov operátor Δ v kartézskych súradničiach.) Teraz už predpokladáme, že potenciálna energia $U = U(x, y, z, t)$ a ľubovoľné obmedzenia kladené na pohyb častice sa prejavia v tejto funkcií potenciálnej energie U .

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - U\psi \quad (1.44)$$

3-rozmerná časová Schrödingerova rovnica má tvar

$$\hbar i \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U\psi \quad (1.45)$$

kde

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \Delta \quad (1.46)$$

je tzv. Laplaceov operátor.

Ak je U známe, možno riešiť 3-rozmernú časovú Schrödingerovu rovnicu a určiť hustotu pravdepodobnosti $|\psi|^2$ pre dané x, y, z, t .

Nami urobené rozšírenie rovnice (1.41) pre ψ z prípadu pre voľnú časticu na obecný prípad $U = U(x, y, z, t)$ sa zdá priateľné, ale nemožno a priori dokázať, že je správne. Možno Schrödingerovu rovnicu jedine postulovať, vyriešiť a porovnať výsledky s experimentom.

1.6.1 Stacionárny tvar

Veľa je takých prípadov, keď potenciálna energia častice U nezávisí explicitne na čase. To znamená, že sily, ktoré na časticu pôsobia, teda aj U , sa menia len s polohou častice.

$$U = U(x, y, z) \neq f(t). \quad (1.47)$$

Potom možno Schrödingerovu rovnicu zjednodušiť a odstrániť závislosť na čase t . V jednorozmernom prípade po úpravách dostaneme, že ψ je súčinom časovo-závislej funkcie $\exp\left[-\frac{iEt}{\hbar}\right]$ a funkcie polohy ψ'

$$\psi = \psi' \exp\left[-\frac{iEt}{\hbar}\right], \quad \psi' = \psi'(x). \quad (1.48)$$

Jednorozmerná stacionárna (bezčasová) Schrödingerova rovnica má potom tvar

$$\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi' = 0 \quad (1.49)$$

a trojrozmerná stacionárna Schrödingerova rovnica zase vyzerá nasledovne

$$\Delta \psi' + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi' = 0. \quad (1.50)$$

Kapitola 2

Atómová hypotéza

2.1 Základné poznatky o existencii atómov

K základnej predstave o existencii atómov (grécky *ατομοσ* znamená nedeliteľný) ako najmenších a ďalej už nedeliteľných častíc hmoty prišli grécki filozofi Leukippus a Demokritos z Abdéry v 5. storočí pred našim letopočtom. Ich predstavy o atómoch priblížil neskôr generáciám Titus Lucretius Carus v diele „De rerum natura“ asi v roku 60 pred naším letopočtom. Podľa Demokrita všetky deje vznikajú na základe geometrických a mechanických vlastností atómov. Priestor pozostáva z nespočetných, neviditeľných a ďalej nedeliteľných čiastočiek (atómy).

Prvé vedecké poznatky o atómoch sú zhrnuté v zákonoch o chemickom zlučovaní látok, ktoré objavili J. L. Proust, J. Dalton a L. J. Gay-Lussac. Podľa Proustovho zákona stálych zlučovacích pomerov (1799) je hmotnostný pomer prvkov tvoriacich určitú zlúčeninu vždy rovnaký. Gay-Lussac uviedol (1808) zákon objemových zlučovacích pomerov, ktorý hovorí: Objemy plynov, ktoré sa spolu zlučujú bez zvyšku, ako aj objemy vzniknutých látok v plynnom skupenstve, sú pri rovnakej teplote a tlaku v takom vzájomnom pomere, že ich možno vyjadriť malými celými číslami.

Anglický chemik a fyzik John Dalton pri pokračovaní v Proustovej práci transformoval atómovú predstavu gréckych mysliteľov do vedeckej teórie v rokoch 1803 - 1808. Jeho kniha „Nový systém chemickej filozofie“ bola prvou aplikáciou atómovej teórie v chémii. Pritom sformuloval zákon násobných zlučovacích pomerov (1803): Ak dva prvky tvoria spolu viaceru zlúčenín, hmotnostné množstvá jedného prvku, zlučujúce sa s tým istým

množstvom prvkmu druhého, sú navzájom v pomeroch malých celých čísel. Význam práce Daltona spočíva hlavne v interpretácii získaných výsledkov na základe predstavy atómov. Dalton k tomu dospel pri skúmaní dvoch plynov, etylénu (CH_2) a metánu (CH_4). Zistil, že v prvom prípade je váhový pomer uhlíka k vodíku 6 : 1 a v druhom prípade 6 : 2. Zaujalo ho zistenie, že jeden plyn obsahuje presne dvakrát toľko vodíka ako druhý. Pokračoval vo výskume zastúpenia prvkov aj v iných zlúčeninách a stále nachádzal iba pomery malých celých čísel. V homogénnych zmesiach môžu pritom byť pomery zložiek prakticky ľubovoľné. Došiel takto k záveru, že pri zlučovaní prvkov reagujú spolu jednotlivé „kusy“ prvkov. To je práve sformulované v jeho knihe. Prvky sa teda skladajú z atómov, ale rovnaké sú iba atómy toho istého prvkmu. Atómy rôznych prvkov sa líšia svojou hmotnosťou. Čo však chápať pod tzv. „kusmi“ prvkov?

Podľa A. Avogadra sú to molekuly. Najmenším „kusom“ prvkov a zlúčenín, ktoré môžu samostatne existovať v plynnom stave sú častice (molekuly) zložené z dvoch, alebo viacerých atómov. V roku 1811 taliansky fyzik A. Avogadro vyslovil molekulovú hypotézu, v ktorej rozlíšil atómy od ich zoskupení - molekúl. Až na chemickom kongrese v Karlsruhe v roku 1860 bolo prijaté rozhodnutie o rozlišovaní pojmov molekuly a atómu. Za molekulu bolo navrhnuté považovať také množstvo látky, ktoré vstupuje do reakcie a zároveň určuje fyzikálne vlastnosti látky obsiahnutej v molekulách. Takto na konci 19. storočia bola už prijatá predstava o tom, že látka má atómovú a molekulovú štruktúru.

Postupne boli zavedené pojmy pomernej atómovej a molekulovej hmotnosti, atómovej hmotnostnej jednotky, mólu, molárneho objemu a iné. Avogadro sformuloval svoj známy zákon, ktorý hovorí, že rovnaké objemy rôznych plynov, alebo páru, obsahujú pri rovnakej teplote a tlaku rovnaký počet molekúl. Počet molekúl v jednom móle udáva tzv. Avogadrova konštanta $N_0 = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Prvýkrát to teoreticky určil J. Loschmidt už v roku 1865.

Samotný pojem Avogadrovej konštanty zaviedol až v roku 1909 francúzsky fyzik Perrin, ktorý ju aj experimentálne určil. Zverejnenie týchto výsledkov v roku 1911 na 1. Solveyovom kongrese v Bruseli sa považuje za dôkaz existencie molekúl.

Takto sa ku koncu 19. storočia vytvorila reálna predstava o atónoch ako o hmotných časticach ďalej už nedeliteľných mechanickými a chemickými metódami. O vnútornej stavbe atómov ešte nebolo nič známe. Neskôr niekoľko javov upozornilo na to, že atómy

nie sú jednoduché, ale zložené častice.

Predstavu o nedeliteľnosti atómov narušili experimenty, pri ktorých sa menil elektrický stav atómov, z elektricky neutrálnych atómov vznikali nabité ióny ako aj iné poznatky. Uvedme na ilustráciu aspoň niektoré z nich:

- Štúdium vlastností katódových lúčov (r. 1897) ukázalo, že elektróny, tvoriace katódové žiarenie sa uvoľňujú z katódy (v dôsledku vyrazenia elektrónov z katódy kladnými iónami) a preto musia byť súčasťou atómov kovu, z ktorého bola zhodená katóda.
- Ukázalo sa, že elektróny možno uvoľniť z kovu aj iným spôsobom, napr. zvýšením teploty (termoemisia, Edison, r. 1883), alebo pôsobením krátkovlnového žiarenia (fotoemisia, Hallwacks, r. 1888).
- Existencia iónov sa prejavila v experimentoch, v ktorých sa skúmalo vedenie elektriny v kvapalinách. Zákony elektrolízy sformuloval Faraday v roku 1834.
- Snáď najviac k zmene pohľadu na atóm prispel objav rádioaktivity (H. Becquerel, r. 1896).

Na začiatku 20. storočia, keď boli už objavené elektrón a atómové jadro, získala atomistická koncepcia stavby hmoty všeobecné uznanie a boli odvrhnuté staré predstavy o nedeliteľnosti atómov.

2.2 Elektrón

Elektrón je prvou elementárnu časticou, ktorej existencia bola presne zistená. Elektrón je jedna z mála elementárnych častíc, ktoré sa nerozpadajú na iné častice.

V dôsledku svojej malej hmotnosti, existencie náboja a stability, elektrón hrá výnimnú úlohu vo fyzikálnych, chemických a biologických procesoch. Elektrický prúd tečúci vo vodiči nie je nič iného ako tok elektrónov. Elektróny sú prítomné v jadrových reakciach na Slnku, pri ktorých vzniká slnečné žiarenie. A čo je ešte dôležitejšie, každý atóm vo Vesmíre je zložený z jadra obklopeného oblakom elektrónov. Rozdiel v chemických vlastnostiach prvkov je takmer bez výnimky určený počtom elektrónov v atóme. Sily chemic-

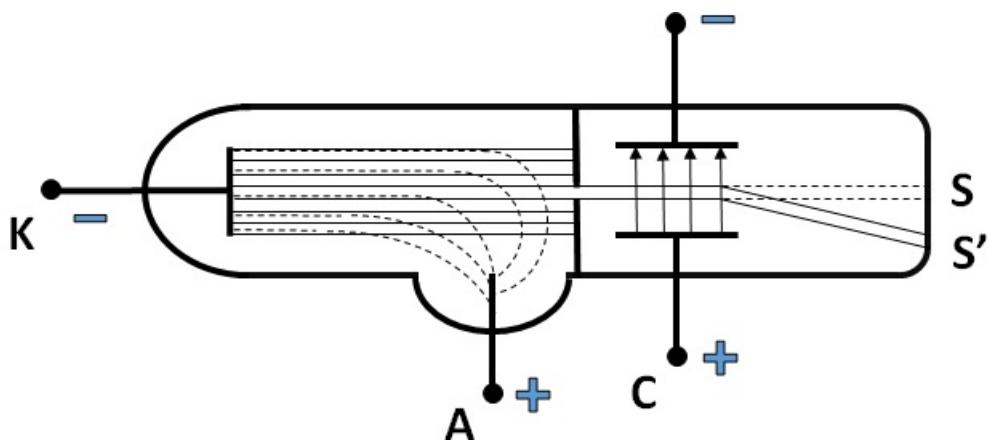
kej väzby, ktoré v ľubovoľnej látke udržiavajú atómy sú spôsobené príťažlivosťou medzi elektrónami každého atómu a jadrami druhých, susedných atómov.

Objav elektrónu sa pripisuje anglickému fyzikovi J. J. Thomsonovi, ktorý bol v rokoch 1884-1919 profesorom experimentálnej fyziky v Cavendishovom laboratóriu. Venoval sa skúmaniu podstaty elektrických výbojov v zriedených plynach. Konkrétnie udelil veľkú pozornosť typu výboja, známeho ako katódové lúče. Štúdium tohto javu ho priviedlo k ešte zaujímavejšiemu problému - skúmaniu podstaty samej elektriny. Svoj záver o tom, že elektrina predstavuje vlastne tok častic (zvaných elektróny) opublikoval v troch článkoch v roku 1897.

Obráťme teraz svoju pozornosť k objavom spojeným s javom elektrického výboja v zriedených plynach vo vákuu.

Najznámejší typ elektrického výboja vyvolávajúci veľký dojem, je blesk. Je to však natoľko náhodný a nekontrolovatelný jav, že jeho skúmanie môže iba málo povedať o vlastnostiach elektriny.

V 19. storočí sa objavila možnosť skúmať iný, omnoho viac regulovateľný typ elektrického výboja. Bol to výboj v zriedených plynach. Najprv bolo zistené, že keď sa z výbojovej trubice (obr. 2.1) odčerpá vzduch a elektródy sa pripoja k zdroju elektrického napätia, potom v trubici vzniká podivné svetlo závisiace od druhu plymovej náplne. Je to anódové svetlo.



Obr. 2.1: Výbojová trubica - náčrt experimentu, K - katóda, A - anóda, C - elektródy kondenzátora, S a S' - svietielkujúce stopy skúmaného lúča na čelnej stene trubice.

Spočiatku sa nevedelo nič o podstate tohto svetla. Dnes však vieme, že to je sekundárny jav. Keď elektrický prúd preteká plynom, elektróny sa zrážajú s atómami plynu a odovzdajú im časť svojej energie, ktorú atómy vzápäť vyžiaria vo forme svetla. Na tomto princípe pracujú neónové reklamy. Ich farba ja pritom určená charakterom svetla vyžarovaného atómami plynu v trubici: oranžovú farbu dáva neón, červeno-bielu zase hélium, a pod.

V polovici 19. storočia sa v experimentoch J. Plückera zistilo, že keď je vzduch v trubici takmer úplne odčerpaný, svetlo vo väčšine objemu trubice zmizne, ale v blízkosti katódy (K) na povrchu trubice vzniká zelené svetlo. Pritom jeho poloha, podľa všetkého, nezávisí od polohy anódy (A).

Pozorovaný efekt umožnil predpokladat', že z katódy sa niečo emituje, šíri sa to v priľahlej oblasti takmer prázdneho priestoru vnútri trubice, naráža na sklo trubice a nakoniec sa dostane na anódu. E. Goldstein nazval tento jav katódovým žiareniom („Kathoden-strahlen“), v ďalšom KŽ.

Dnes vieme, že toto žiarenie predstavuje vlastne tok elektrónov, ktoré vylietavajú z katódy v dôsledku elektrických odpudivých síl (tenké vlákno katódy je žhavené samostatným elektrickým prúdom, zvýšený tepelný pohyb atómov katódy spôsobí vyrazenie elektrónov z atómov na povrchu katódy do evakuovaného priestoru trubice), šíria sa v takmer prázdnom priestore trubice, narážajú na sklo, odovzdávajúc pritom energiu atómom skla (ktoré ju v ďalšom vyžarujú ako viditeľné svetlo) a nakoniec dopadajú na anódu, cez ktorú sa vracajú k zdroju.

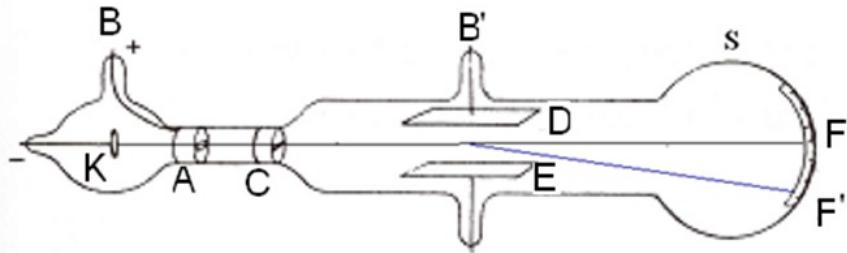
Experimentálne bolo zistené, že :

- KŽ možno ovplyvňovať elektrickým a magnetickým poľom (J. Plücker), teda KŽ pozostáva z akýchsi elektricky nabitéch častíc,
- KŽ sa šíri od katódy po priamočiarych dráhach (W. Crookes).

Ak KŽ pozostáva z nabitéch častíc, potom čo tieto časticie predstavujú, pokiaľ to nie sú molekuly?

Ak sú tieto časticie nabité, potom sa musia vychýľovať aj v elektrickom poli. Práve to zaregistroval J. J. Thomson v roku 1897. Ukázal, že KŽ sa odchyľuje na stranu kladne nabitej doštičky kondenzátora a teda má záporný elektrický náboj.

Takto bola pred fyzikov postavená úloha preskúmať podstatu záporne nabitých častíc, z ktorých je zložené KŽ. Thomson vybral priamu metódu a zmeral veľkosť odchýlky KŽ pod vplyvom elektrických a magnetických síl (obrázok 2.2).



Obr. 2.2: Ukážka Thomsonovho experimentu na určenie merného náboja elektrónu.

Výdatným zdrojom elektrónov je žeravená katóda K umiestnená v trubici vyčerpanej na najvyššiu možnú mieru (podľa toho ako to dovoľuje vákuová technika). Tieto elektróny sú urýchlené napäťom batérie B s kladným pólom, pripojeným na doštičku A (anóda), v strede ktorej je otvor. Elektróny, ktoré prejdú týmto otvorom, sa pohybujú priamočiaro, prechádzajú clonou C a vytvárajú na vzdialenej stene trubice s fluoreskujúcim povrhom svetlú škvarku F , ležiacu oproti otvoru v anóde A .

Na ceste medzi A a škvarkou prechádzajú elektróny medzi doskami kondenzátora D a E , ku ktorému môže byť pripojená batéria B' . Ak je táto batéria pripojená, potom elektrické pole vzniknuté medzi doskami odchyľuje zväzok elektrónov a škvarka sa posunie do polohy F' . Takisto je tu možnosť zapnúť magnetické pole kolmé na siločiary elektrického poľa.

Čo bolo zmerané?

1. Odchýlka v elektrickom poli: $\sim \frac{e}{m}v^2$
2. Odchýlka v magnetickom poli: $\sim \frac{e}{m}v$

Takto, na základe pohybu elektrónu v elektrickom a magnetickom poli bolo zistené, že merný náboj e/m častice KŽ je záporný a o tri rády vyšší ako merný náboj vodíkových iónov (ktorý je rovný $9,572 \cdot 10^7 \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$). Hmotnosť atómu vodíka je pritom zhruba 1840-krát väčšia ako hmotnosť elektrónu.

$$\frac{e}{m} = -1,768 \cdot 10^{11} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Katódové žiarenie tvoria teda záporne nabité a v porovnaní s iónmi veľmi ľahké častice, ktoré boli nazvané elektróny (írsky fyzik a astrónom G. J. Stoney ešte pred Thomsonom navrhol takto nazvať jednotku elektriny, ktorú atómy získavajú alebo strácajú, vtedy keď sa stávajú elektricky nabitými).

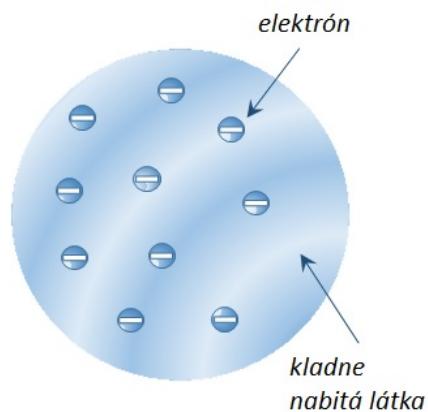
Existencia elektrónu bola dokázaná.

2.3 Statický a planetárny model atómu

Aj keď vedci 19. storočia prijali myšlienku, podľa ktorej chemické prvky sú zložené z atómov, o atónoch samotných nevedeli v podstate nič. Objav elektrónu a zistenie, že všetky atómy obsahujú elektróny, bolo prvým dôležitým prienikom do štruktúry atómu.

Elektróny majú záporný elektrický náboj, zatiaľ čo atómy samotné sú elektricky neutrálne. Každý atóm musí preto obsahovať dostatok kladnej nabitej látky k vyrovnaniu záporného náboja jeho elektrónov. Navyše, keďže elektróny sú rádovo tisíckrát ľahšie ako celý atóm, to vedie k myšlienke, že práve kladna nabita zložka dodáva atómu celú jeho hmotnosť.

Ked v roku 1903 J. J. Thomson navrhol predstavu, podľa ktorej sú atómy homogénne guľôčky vytvorené z kladnej nabitej látky, v ktorej sú ponorené záporné elektróny tak, aby celok bol stabilný a elektricky neutrálny (obrázok 2.3), zdala sa jeho hypotéza celkom rozumná. Dostala názov Thomsonov „pudingový“ modelu atómu.



Obr. 2.3: Thomsonov model atómu.

Thomson predpokladal, že elektróny v atóme nie sú v kľude, ale pôsobením kvázi-pružných síl typu

$$\vec{F} = -k\vec{r} \quad (2.1)$$

konajú vnútri atómu nepretržitý kmitavý pohyb.

Táto Thomsonova myšlienka, že elektróny v atóme kmitajú, sa ukázala ako veľmi plodná. Bola s úspechom využitá k výkladu mnohých javov, ako je vyžarovanie elektromagnetickej energie atómom, pohlcovanie žiarenia, atď. Tieto deje si totiž možno predstaviť tak, že pri dopade elektromagnetického vlnenia na atóm dochádza k polarizácii atómu, elektróny vytvárajú dipóly, ktoré sa rozkmitajú s rovnakou frekvenciou akú má dopadajúce žiarenie. Kmitajúce elektróny potom vysielajú žiarenie tej istej frekvencie v rôznych smeroch a nastáva rozptyl elektromagnetického vlnenia na atómoch látky.

Za úspech modelu možno pokladať aj odhad rozmerov atómu, ktorého výsledok ($R \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) je v súlade s rozmermi atómov zistenými z kinetickej teórie plynov.

Otvorenou ostala otázka skutočného priestorového rozloženia kladných a záporných nábojov v atóme. Definitívna experimentálna previerka Thomsonovho modelu bola vykonaná neskôr.

Napriek úspechom pri výklade niektorých javov zostal Thomsonov model hypotézou, ktorej chýbalo dôkladné overenie experimentom. Od začiatku napríklad zostala neobjasnená podstata kladnej látky vyplňujúcej atóm. Existoval aj nesúlad medzi predstavou rovnomerne rozloženého náboja a emisiou α -častíc (predstavujúcich „skoncentrovaný“ kladný náboj) z atómov rádioaktívnych jadier. Z hľadiska klasickej elektrodynamiky bolo tiež nepochopiteľné, prečo sa kladná substancia atómu nerozptylí vplyvom odpudivých síl do priestoru.

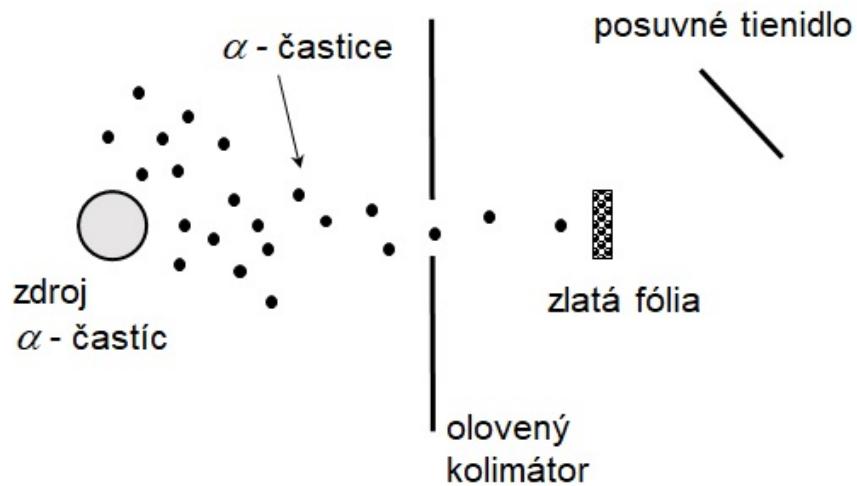
Aj keď boli vtedy vyslovené tieto pochybnosti o správnosti Thomsonovho modelu atómu, trvalo ešte zopár rokov kým bola nájdená experimentálna metóda umožňujúca sondáž vnútra atómu a odhalenie jeho vnútornej stavby. Urobil to až v roku 1911 Rutherford so svojimi spolupracovníkmi.

2.4 Rutherfordov experiment: rozptyl α - častíc

Metódu skúmania vnútra atómu navrhol pred sto rokmi E. Rutherford (nositeľ Nobelovej ceny za chémiu z roku 1908 za „výskum rozpadu prvkov a za chémiu rádioaktívnych látok“). Pri tomto postupe bola tenká zlatá fólia ožarovaná prúdom častíc a bol sledovaný ich prechod cez fóliu.

H. Geiger a E. Marsden v r. 1911 na návrh E. Rutherforda na sondáž atómu použili α -častice samovoľne emitované rádioaktívnymi izotopmi. Sledovali pritom rozptyl α -častíc pri ich prechode cez tenkú fóliu zo zlata (obr. 2.4). Na tienidle zo sírnika zinočnatého (ZnS) umiestnenom za fóliou produkovali α -častice pri svojom dopade viditeľný záblesk.

Povahu α -častíc Rutherford dobre poznal a vedel, že sú to atómy hélia 4_2He , zbavené elektrónov (dnes jadrá He). Častica α je asi 4-krát tăžšia ako atóm vodíka, a teda asi $4 \cdot 1840 = 7360$ -krát tăžšia ako elektrón. Elektrický náboj α -častice je $Z_\alpha = +2e$, kde e je elementárny elektrický náboj. Energie α -častíc emitovaných použitými rádioizotopmi majú hodnoty na úrovni niekoľkých MeV, čomu zodpovedá rýchlosť $v_\alpha \approx 2 \cdot 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.



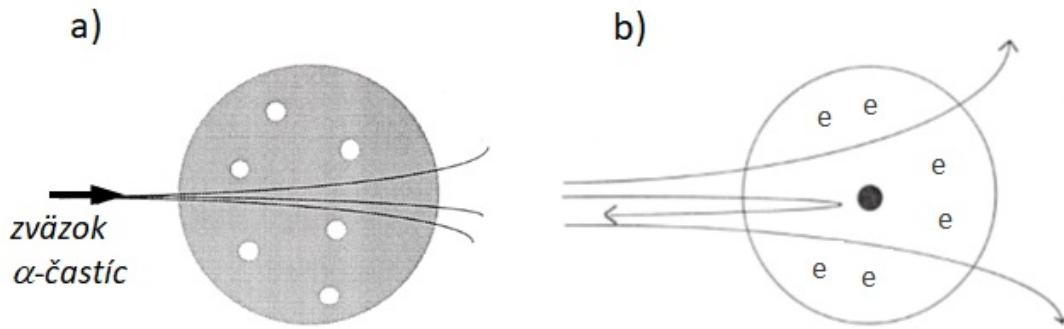
Obr. 2.4: Schéma Rutherfordovho experimentu s rozptylom α -častíc na atómových jadrach.

Ak je Thomsonov model správny, pôsobia pri prechode tenkou fóliou na α -častice len slabé elektrické sily a počiatočná hybnosť častíc by mala postačovať k ich preleteniu len s nepatrnlými odchýlkami od pôvodnej dráhy. Zistilo sa, že väčšina α -častíc naozaj

prešla cez fóliu bez viditeľného odklonu od svojho pôvodného smeru (obr. 2.5a). Boli však zaregistrované aj také α -častice, i keď v malom počte (1 častica z 8000), ktoré sa odklonili o veľmi veľké uhly (90°) ba dokonca niektoré sa rozptýlili aj v opačnom smere (180°). Výsledok experimentu je schématicky predstavený na obrázku 2.5b.

Takéto veľké odchýlky nebolo možné objasniť postupným skladaním malých odchýliek pri prechode častice cez fóliu. Thomsonov model atómu sa pre interpretáciu rozptylu žiarenia ukázať ako nepoužiteľný.

Výsledky týchto experimentov vyústili do celkom odlišného modelu atómu - Rutherfordovho modelu atómu. E. Rutherford analyzoval výsledky popísaných pokusov a k ich objasneniu predpokladal, že odklon alfa častíc na veľké uhly musel byť spôsobený elektrostatickým coulombovským pôsobením medzi relatívne ťažkým a preto v podstate nehybným kladne nabitým jadrom, ktoré je umiestnené v malom objeme atómu (nakolko veľká časť α -častíc prechádzala bez rozptylenia) a voči nemu relatívne ľahkou časticou α .



Obr. 2.5: Schématické znázornenie očakávaného výsledku experimentu s rozptylom α -častíc (a) a skutočných výsledkov experimentu s rozptylom α -častíc na jadrach zlata (b).

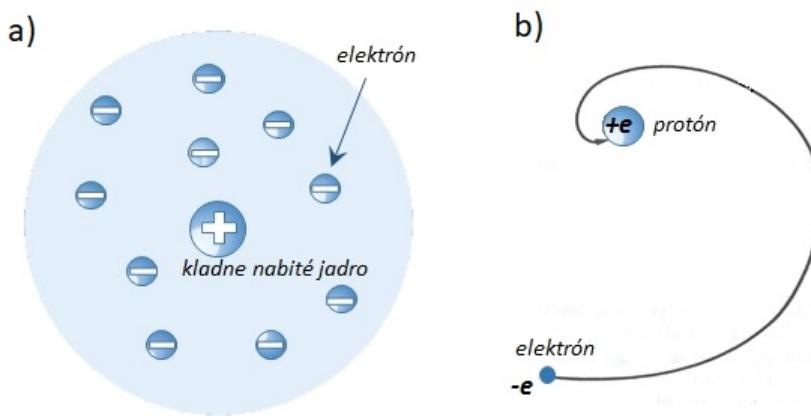
Uvedený predpoklad je základom novej predstavy o štruktúre atómu tvorenom jadrom, v ktorom je v malom priestore umiestnený kladný náboj Ze , a elektrónmi rozloženými v určitej vzdialosti okolo jadra (obrázok 2.6a). V atómovom jadre je umiestnená takmer všetka hmotnosť atómu. Zvyšok hmotnosti pripadá na pomerne ľahké elektróny, ktoré obklopujú jadro atómu, tzv. elektrónový obal atómu.

Ak uvažujeme, že atóm je prakticky prázdný priestor, je zrejmé, prečo veľká časť α -častíc prechádza cez tenkú fóliu bez zmeny smeru. Ked preletí α -castica blízko jadra,

pôsobí na ňu silné elektrické pole a preto sa odkloní na veľký uhol. Elektróny v atóme na pohyb α -častíc takmer nevplývajú, pretože majú oveľa menšiu hmotnosť.

Číselné hodnoty intenzity elektrického poľa v atóme, ktoré dávajú Thomsonov a Rutherfordov model, potvrdzujú medzi nimi podstatný rozdiel. Ak je kladný náboj v atóme zlata rozložený v celom objeme rovnomerne (Thomsonov model) a zanedbáme pritom vplyv elektrónov, potom intenzita elektrického poľa na povrchu atómu je asi $10^{13} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$.

Na druhej strane, ak je kladný náboj atómu zlata celý sústredený v malom objeme v strede atómu (Rutherfordov model), vtedy intenzita elektrického poľa na povrchu atómu bude väčšia než $10^{21} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, t.j. skoro o osiem rádov viac. Takéto silné pole môže odkloniť α -časticu, letiacu blízko jadra aj naspäť, načo však pomerne slabé pole atómu podľa Thomsonovho modelu nepostačuje.



Obr. 2.6: a) Rutherfordov planetárny model atómu. b) Ilustrácia ďažkostí modelu podľa klasickej fyziky a zrútenie atómu vodíka, vpravo.

2.5 Ďažkosti planetárneho modelu

Planetárny model sa však skoro po svojom vzniku stretol so závažnými ďažkostami. Predovšetkým v rámci tohto modelu bola nepochopiteľná samotná existencia stabilných atómov. Elektróny v atóme sa môžu totiž len tak udržať mimo jadra, ked' okolo neho rotujú podobne ako planéty okolo Slnka. Spomenutý model je stabilný len z mechanického hľadiska.

V poli atómového jadra sa elektróny pohybujú po kruhových dráhach, ide o pohyb ne-rovnomerný. Podľa zákonov klasickej elektrodynamiky, každý elektrický náboj pohybujúci sa so zrýchlením vyžaruje do okolia energiu vo forme elektromagnetického žiarenia. Preto aj elektróny obiehajúce okolo jadra musia strácať svoju energiu, čím sa dostávajú bližšie k jadru až nakoniec do neho spadnú.

Čas, za ktorý sa tak stane, môžeme odhadnúť zo vzťahu známeho pre vysielanie elektromagnetickej energie určitej intenzity do okolia, ak sa elektrický náboj e pohybuje so zrýchlením \vec{a} .

Ak uvážime, že v Rutherfordovom modeli atómu je odstredivá sila, pôsobiaca na elektrón $F_{od} = \frac{mv^2}{r}$, vykompenzovaná Coulombovou dostredivou silou $F_{el} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$, dostaneme pre zrýchlenie elektrónu

$$a = \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mr^2}. \quad (2.2)$$

Ako už bolo povedané, podľa klasickej elektromagnetickej teórie elektrické náboje pohybujúce sa kruhovým pohybom vyžiarujú energiu vo forme elektromagnetických vĺn. Výkon emitovaného žiarenia P , t.j. rýchlosť (časová zmena energie), s ktorou náboj e so zrýchlením a vyžaruje energiu, je daná vzťahom

$$P = \frac{e^2 a^2}{6\pi\varepsilon_0 c^3} = \frac{2}{3} \frac{e^2 a^2}{4\pi\varepsilon_0 c^3} \quad (2.3)$$

a po dosadení (2.2) za a dostaneme

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^6}{(4\pi\varepsilon_0)^3 c^3 m^2 r^4}. \quad (2.4)$$

Pre atóm vodíka s $r = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ získame pre výkon emitovaného žiarenia odhad

$$P = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} = 2,9 \cdot 10^{10} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (2.5)$$

To je samozrejme extrémne rýchla strata energie. Elektrón vyžaruje energiu stále rýchlejšie a rýchlejšie ($P \approx \frac{1}{r^4}$) pri svojom pohybe po špirále k jadru, r klesá a za menej ako 10^{-9} s by sa stabilný atóm 1H zrútil (obrázok 2.6 b). Pre atóm vodíka vychádza teda doba dopadu elektrónu do jadra po špirále extrémne krátka a to približne 10^{-9} sekundy.

Ďalšou otázkou je problém spektrálnych čiar. Výkon emitovaného žiarenia by sa mal meniť pri popísanom procese spojite. Planetárny model predpovedá spojité rozloženie

intenzity vysielaného žiarenia ako funkcie jeho frekvencie. Pri pade na jadro sa mení kruhová frekvencia pohybu elektrónu, čiže aj kruhová frekvencia vysielaného žiarenia spojite. Tento výsledok je v ostrom rozpore so skutočnosťou. Je všeobecne známe, že emitované žiarenie atómu má povahu čiarového spektra, ako bude spomenuté v ďalšej kapitole.

Poznamenajme, že kedykoľvek predtým, ak boli predpovede elektromagnetickej teórie priamo testované, vždy súhlasili s experimentom. V danom prípade sa napriek predpovediam (ako boli pre chvíľou popísané) atómy predsa „nezrúťia“. Tento rozpor môže znamenať, že fyzikálne zákony platné v makrosvete neplatia v mikrosvete atómu. Ako uvidíme neskôr, na scénu vstúpi kvantová teória a „nevysvetliteľné“ sa zrazu popíše teóriou.

2.6 Rutherfordov rozptylový vzorec

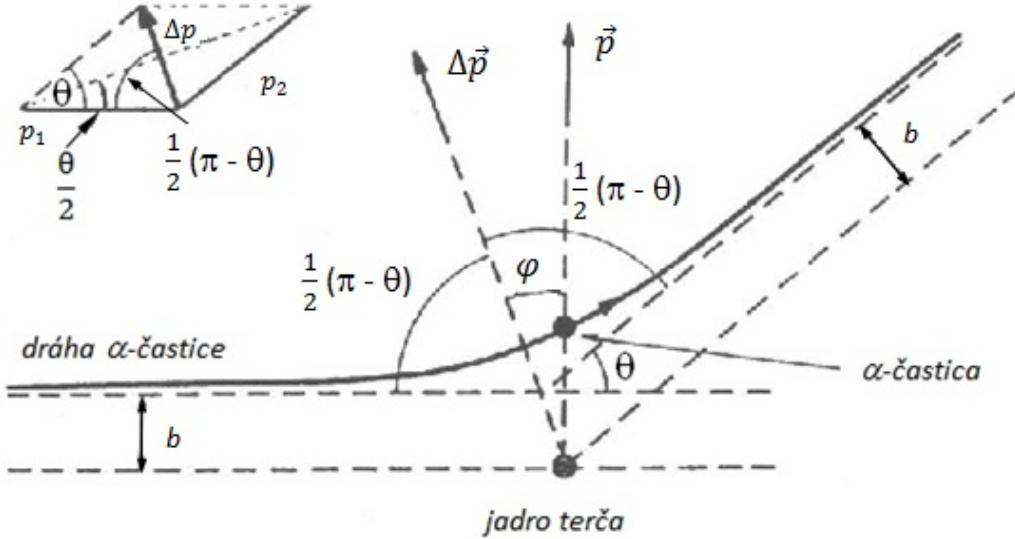
Tak ako Thomson určil podstatu katódového žiarenia na základe experimentov a matematickým popisom pohybu častíc v silových poliach, podobne Rutherford matematicky opísal pohyb alfa častíc v silovom poli jadra atómu a z pozorovaní našiel dôkazy existencie atómového jadra a jeho elektrického náboja. Predstavíme v ďalšom aspoň stručne teóriu rozptylu alfa častíc v centrálnom Coulombovom poli atómového jadra.

Rutherford uvažoval, že alfa čästice a terčíkové jadrá, ktoré navzájom na seba pôsobia, sú také malé, že ich možno považovať za bodové a pôsobia na seba iba odpudivými elektrostatickými silami. Jadro je veľmi ťažké v porovnaní s alfa časticou, takže sa nevychýluje zo svojej polohy pri ich vzájomnom pôsobení (obrázok 2.7).

Nakoľko elektrostatická sila sa mení podľa závislosti $\frac{1}{r^2}$, kde r je vzdialenosť medzi alfa časticou a jadrom v každom časovom momente, dráha čästice je hyperbola. V jej vonkajšom ohnisku je umiestnené jadro. Zámerná vzdialenosť b sa volá minimálna vzdialenosť, do ktorej by sa alfa čästica priblížila k jadru v tom prípade, že by na ňu nepôsobili žiadne sily. Uhol rozptylu θ je uhol medzi asymptotickým smerom príletu alfa čästice a asymptotickým smerom, v ktorom odlieta.

Uhol rozptylu θ súvisí so zámernou vzdialenosťou b podľa vzťahu

$$\cotg \frac{\theta}{2} = 4\pi\varepsilon_0 \frac{b mv^2}{2Ze^2}, \quad (2.6)$$



Obr. 2.7: Rozptyl alfa častíc na atómových jadrách.

kde m , v a $2e$ sú hmotnosť, rýchlosť a elektrický náboj α -častice, Ze je náboj atómového jadra.

Odvodíme si vzťah (2.6) medzi zámerou vzdialenosťou a uhlom rozptylu.

Následkom impulzu sily, ktorý udelí jadro α -častici sa jej hybnosť zmení z pôvodnej hodnoty p_1 na p_2 , t.j. zmena hybnosti je

$$\Delta \vec{p} = \vec{p}_2 - \vec{p}_1 = \int \vec{F} dt. \quad (2.7)$$

Predpokladáme, že jadro je počas preletenia α -častice nehybné, nemení sa teda kinetická energia α -častice a veľkosť jej hybnosti je taktiež konštantná. Platí

$$p_1 = p_2 = mv, \quad (2.8)$$

kde v je rýchlosť α -častice vo veľkej vzdialnosti od jadra. Z obrázku 2.7 podľa sínusovej vety vyplýva

$$\frac{\Delta p}{\sin \theta} = \frac{mv}{\sin \frac{\pi-\theta}{2}}. \quad (2.9)$$

Kedže $\sin \frac{\pi-\theta}{2} = \cos \frac{\theta}{2}$ a $\sin \theta = 2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}$, odtiaľ pre Δp dostaneme výraz

$$\Delta p = 2 mv \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.10)$$

Veľkosť impulzu $\int \vec{F} dt$ v smere zmeny hybnosti α -častice je

$$\int F \cos \varphi dt, \quad (2.11)$$

kde φ je okamžitý uhol medzi \vec{F} a $\Delta \vec{p}$ v ľubovoľný časový moment pohybu častice. Z (2.7) pre veľkosti vektorov dosadením (2.10) a (2.11) dostaneme

$$2 mv \sin \frac{\theta}{2} = \int_0^\infty F \cos \varphi dt. \quad (2.12)$$

Ku zmene integračnej premennej t na φ je potrebné zmeniť hranice integrálu na $-\frac{(\pi-\theta)}{2}$ a $\frac{(\pi-\theta)}{2}$, čo odpovedá uhlu φ pri $t = 0$ a $t = \infty$:

$$2 mv \sin \frac{\theta}{2} = \int_{-\frac{(\pi-\theta)}{2}}^{+\frac{(\pi-\theta)}{2}} F \cos \varphi \frac{dt}{d\varphi} d\varphi. \quad (2.13)$$

Veličina $\omega = \frac{d\varphi}{dt}$ je uhlová rýchlosť pohybu α -častice okolo jadra. Keďže elektrostatické pôsobenie jadra na α -časticu sa deje pozdĺž vektora ich spojnice, tu na α -časticu nepôsobí žiadny silový moment. To znamená, že moment hybnosti $mvr = m\omega r^2$ α -častice zostane konštantný

$$m\omega r^2 = mr^2 \frac{d\varphi}{dt} = mvb, \quad (2.14)$$

teda

$$\frac{dt}{d\varphi} = \frac{r^2}{vb}. \quad (2.15)$$

Po dosadení (2.15) do (2.13) dostaneme

$$2 mv^2 b \sin \frac{\theta}{2} = \int_{-\frac{(\pi-\theta)}{2}}^{+\frac{(\pi-\theta)}{2}} F r^2 \cos \varphi d\varphi. \quad (2.16)$$

Jadro s nábojom Ze pôsobí na α -časticu ($2e$) silou

$$F = \frac{2e Ze}{4\pi\varepsilon_0 r^2}. \quad (2.17)$$

Po dosadení (2.17) do (2.16) bude

$$\frac{4\pi\varepsilon_0 mv^2 b}{Ze^2} \sin \frac{\theta}{2} = \int_{-\frac{(\pi-\theta)}{2}}^{+\frac{(\pi-\theta)}{2}} \cos \varphi d\varphi = 2 \cos \frac{\theta}{2}. \quad (2.18)$$

Pre uhol rozptylu dostávame vzťah

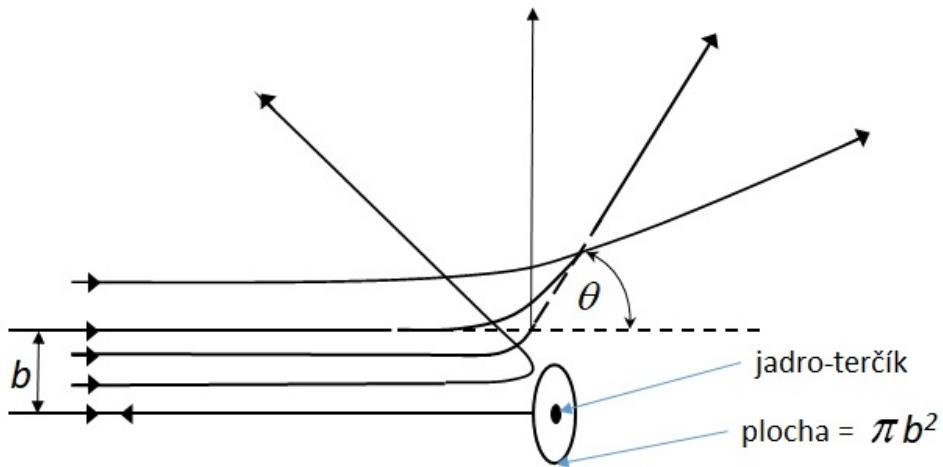
$$\cotg \frac{\theta}{2} = 4\pi\varepsilon_0 \frac{b mv^2}{2Ze^2}, \quad (2.19)$$

ktorý je v súlade s (2.6).

Ak použijeme výraz pre kinetickú energiu α -častice $T = \frac{1}{2}mv^2$, potom bude

$$\cotg \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi\varepsilon_0 T b}{Ze^2}. \quad (2.20)$$

Grafické zobrazenie vzťahu (2.20) udáva veľmi rýchle klesanie uhlu rozptylu θ s rastúcou zámerou vzdialenosťou b (obrázok 2.8). Ku väčším odklonom α -častice je potrebný veľmi „blízky“ (malé b) prelet častice okolo jadra. Vzťah nemožno overiť bezprostredne

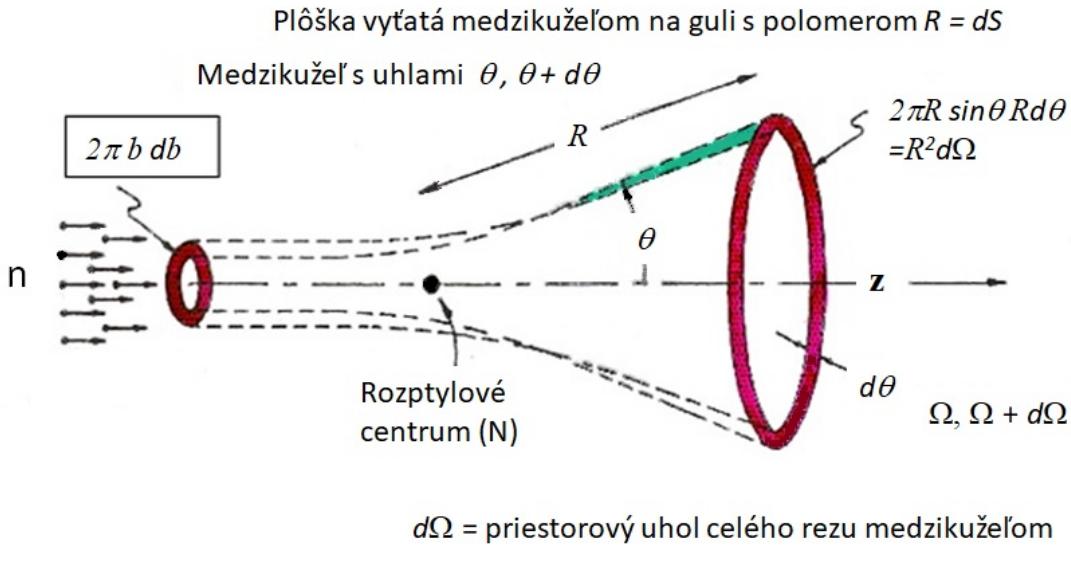


Obr. 2.8: Závislosť uhlu rozptylu α -častice od zámernej vzdialenosťi b .

experimentálne (nemožno totiž zmerať zámernú vzdialenosť b odpovedajúcu jednému pozorovanému uhlu rozptylu θ). Volí sa preto nepriamy (štatistický) postup (obr. 2.9).

Predpokladajme najskôr, že všetky častice alfa, ktoré priletujú k jadru - terčíku so zámernými vzdialenosťami od 0 do b , sa rozptylujú na uhol θ a väčší. Nech cez kovovú fóliu letí rovnobežný zväzok α - častíc so zámerou vzdialenosťou b v intervale ($b, b + db$).

Označme n počet častíc dopadajúcich za 1 sekundu na jednotkovú plochu fólie a dn celkový počet častíc, ktorý sa za jednotku času rozptylí do medzikružja s uhlami θ a $(\theta, \theta + d\theta)$, ktorého os je zhodná s osou zväzku. Do tohto medzikružja sa odchyľujú tie α -častice, ktorých zámerná vzdialenosť leží medzi b a $b + db$, t.j. α -častice preletujúce medzikružím medzi kruhmi s polomermi b a $b + db$. Plocha takéhoto medzikružia je $2\pi b db$ a stredný počet častíc je úmerný tejto ploche.



Obr. 2.9: Vychýlenie α -častice nábojovým centrom. Znázornená je plôška dS vyťatá medzikužeľom na guli s polomerom R .

Ked' na jednotkovej ploche fólie bude N rozptylových centier (jadier atómov), do medzikužeľa sa za $1s$ rozptýli dn častíc, pričom platí

$$\frac{dn}{n} = N 2\pi b db. \quad (2.21)$$

Pri pokuse bolo umiestnené fluorescenčné tienitko vo vzdialosti R od fólie a rozptylované α -častice boli detegované pomocou zábleskov, ktoré vyvolávali.

Stredný počet rozptylených α -častíc pozorujeme v priestorovom uhle

$$d\Omega = \frac{R^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi}{R^2}, \quad (2.22)$$

alebo v priestorovom uhle celého rezu medzikužeľom

$$d\Omega = \sin \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi \sin \theta \, d\theta. \quad (2.23)$$

Zo vzťahu (2.20) máme

$$b^2 = \left(k \frac{2Ze^2}{mv^2} \right)^2 \cotg^2 \frac{\theta}{2}, \quad (2.24)$$

kde $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$. Odtiaľ po diferenciácii dostaneme (bez ohľadu na znamienko)

$$b \, db = 2 \left(k \frac{2Ze^2}{mv^2} \right)^2 \frac{\cotg \frac{\theta}{2}}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} d\theta. \quad (2.25)$$

Dosadením (2.25) do (2.21) dostaneme

$$\begin{aligned}\frac{dn}{n} &= N \cdot 2\pi \left(k \frac{Ze^2}{mv^2} \right)^2 \frac{2\cos\frac{\theta}{2}}{\sin^3\frac{\theta}{2}} d\theta = N \left(k \frac{Ze^2}{mv^2} \right)^2 \frac{2\pi \sin\theta}{\sin^4\frac{\theta}{2}} d\theta = \\ &= N \left(k \frac{Ze^2}{mv^2} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4\frac{\theta}{2}}.\end{aligned}\quad (2.26)$$

Praktickejšie je pozorovanie rozptýlených častíc dopadajúcich na jednotku plochy dS gule s polomerom R vytátej medzikužeľom uhlov $(\theta, \theta + \Delta\theta)$

$$dS = 2\pi R^2 \sin\theta d\theta = R^2 d\Omega. \quad (2.27)$$

Ak (2.26) delíme (2.27) dostaneme po úprave vzťah

$$\frac{dn}{dS} = \frac{Nn}{R^2} \left(k \frac{Ze^2}{mv^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4\frac{\theta}{2}}, \quad (2.28)$$

ktorý vyjadruje Rutherfordov rozptylový zákon pre počet rozptýlených α -častíc dn dopadajúcich na jednotku plochy dS .

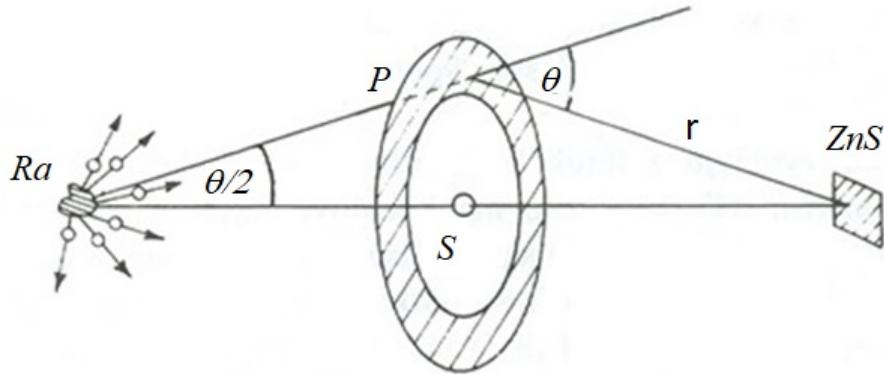
Experimentálne overenie Rutherfordovho vzťahu (2.28) pri stálych Z, m, v, R, n a N bolo urobené Rutherfordovými spolupracovníkmi Geigerom a Marsdenom v roku 1913. Pozorovali sa dopadajúce časticie scintilujúce na povrchu plochy dS , ktorá je na guli s polomerom R . Bolo ukázané, že tento vzťah správne popisuje experimentálne údaje z rozptylu α -častíc. Preto bolo možné prijať za správne predpoklady Rutherforda o existencii jadra atómu.

2.7 Chadwickov experiment

Rutherfordov vzťah (2.28) umožňuje experimentálnou cestou určiť číslo Z , t.j. počet elementárnych nábojov atómového jadra. Všetky veličiny okrem Z sú v tomto vzťahu buď známe (N, e), alebo ich možno v danom experimente zmerať (mv^2, θ).

Treba len spočítať na tienidle počet scintilácií n , spôsobených dopadajúcimi α -časticami a počet dn scintilácií, spôsobených časticami α rozptýlenými pod uhlom θ . Tieto čísla sa však od seba veľmi líšia, čo je hlavná ľažkost' pokusu. V prvých pokusoch boli tieto čísla namerané v rôznych usporiadaniach, t.j. za rôznych podmienok a to bolo zdrojom značných chýb.

Chadwick realizoval meranie n a dn pri rovnakom usporiadaní a to umožnilo stanoviť Z s väčšou presnosťou. Schéma jeho experimentu je na obrázku 2.10.



Obr. 2.10: Schéma Chadwickovho experimentu na určenie náboja jadra.

Chadwick vo svojom usporiadaní odstránil neurčitosť priestorového uhlia. V rovnakých vzdialenosťach od rozptyľujúcej fólie medzikružia umiestnil rádioaktívny preparát Ra a scintilačné tienidlo ZnS . Meria sa počet α -častíc rozptýlených o uhol θ , ktorý bol pre uľahčenie výpočtu zvolený tak, aby bol rovný dvojnásobku uhlia medzi osou $Ra - S$ a smerom lúčov $Ra - P$. Meranie počtu n a dn bolo realizované v rovnakom geometrickom usporiadaní.

Ak umiestníme vnútri prstenca z rozptyľujúcej fólie olovenú stenu nepriestupnú pre α -časticie, potom môžeme zmerať počet rozptýlených častíc dn . Ak naopak zakryjeme olovenou stenou medzikružie, potom zmeriame počet častíc n v dopadajúcom zväzku. Keďže tento počet je príliš veľký na to, aby bolo možné spočítať počet zábleskov vyvolaných primárnymi časticami na tienidle, bol pred scintilačným tienidlom umiestnený otáčajúci sa kotúč s úzkym výrezom, ktorým bolo možné ľubovoľne zmenšiť počet scintilácií.

Takto Chadwick experimentálne zistil pre fólie z medi (^{29}Cu), striebra (^{47}Ag) a platiny (^{78}Pt) nasledujúce hodnoty $Z = 29,3, 46,3$ a $77,4$. Vidno, že počet kladných elementárnych nábojov v jadre je totožný s poradovým číslom prvku v Mendelejevovej periodickej sústave prvkov, čiže s jeho protónovým číslom Z . Neskôr to bolo potvrdené aj údajmi z röntgenových spektier.

2.8 Polomer atómového jadra

Rutherfordov rozptyl nám umožňuje stanoviť hornú hranicu pre rozmery atómového jadra. Urobíme to nasledujúcim spôsobom - vypočítame vzdialenosť najtesnejšieho priblíženia r_0 častíc alfa s najväčšou energiou, aké boli použité v prvých experimentoch. Najmenšia vzdialenosť r_0 bude pri zámernej vzdialnosti $b = 0 \text{ fm}$ odpovedať čelnému dopadu α -častice s jej nasledujúcim rozptyлом v smere dozadu, tj. o 180° .

V okamžiku najtesnejšieho priblíženia je počiatočná kinetická energia častice T práve rovná elektrostatickej potenciálnej energii E_{pot} , takže platí $T = E_{pot}$. Po dosadení dostaneme (kedže náboj α -častice je $2e$ a náboj jadra je Ze)

$$T = E_{pot} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{2Ze^2}{r_0}. \quad (2.29)$$

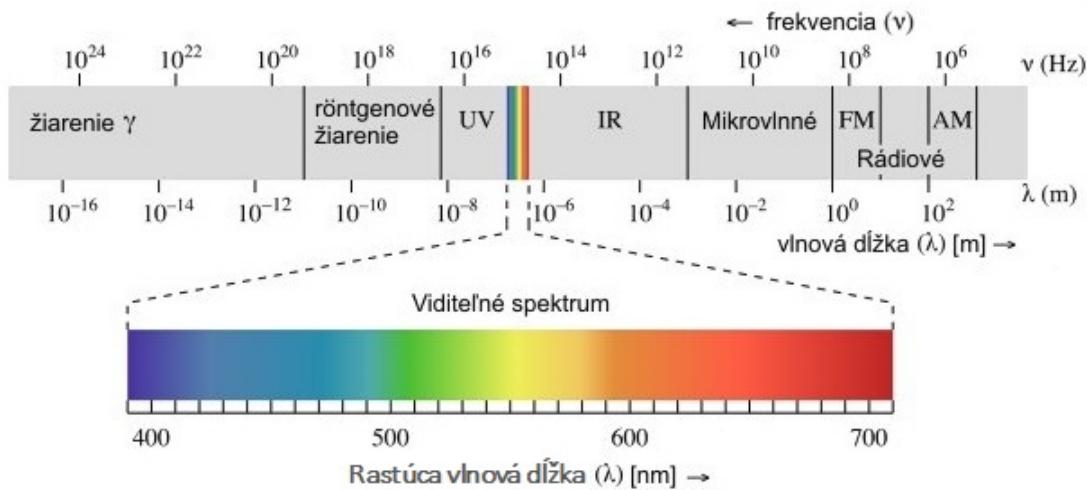
Najväčšia kinetická energia T u α -častíc z prírodne rádioaktívnych nuklidov je $T = 7,7 \text{ MeV}$. Pre r_0 v takom prípade dostaneme nasledujúci výraz $r_0 = 3,8 \cdot 10^{-16} Z \text{ [m]}$. V prípade zlatej ($Z = 79$) fólie je $r_0(Au) = 3,0 \cdot 10^{-14} \text{ m}$. To je podstatne menej ako $\frac{1}{10\ 000}$ polomeru celého atómu.

Kapitola 3

Atómové spektrá a Bohrov model atómu vodíka

V tejto kapitole sa oboznámime so základnými poznatkami o optických spektrách atómov a s poznatkami o stavbe atómov, ktoré z nich vyplynuli teoretickou analýzou.

Štúdium elektrónového obalu atómov možno uskutočniť pomocou analýzy optických (infračervené žiarenie, viditeľné svetlo a ultrafialové žiarenie) a röntgenových spektier, ktoré vysielajú. Obidva druhy žiarenia patria do elektromagnetického žiarenia zahŕňajúceho široký interval vlnových dĺžok (obrázok 3.1).



Obr. 3.1: Spektrum časti elektromagnetického žiarenia, jeho charakteristické veličiny a spektrálne rozsahy (IR - infračervené žiarenie, UV - ultrafialové žiarenie).

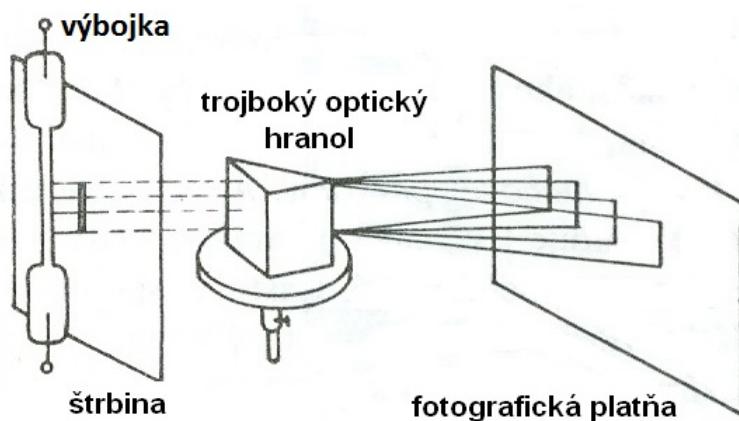
Skúmanie optického a röntgenového žiarenia atómov malo zásadný význam pre rozvoj modernej fyziky. Dalo experimentálny základ pre kvantovú hypotézu stavby atómov, ktorá bola významným impulzom pre sformulovanie kvantovej mechaniky.

Atóm v základnom stave nevysiela žiadne žiarenie. Ak zvýšime vnútornú energiu atómov (napríklad pri výboji v zriedených plynoch zrážkami s iónmi, alebo s elektrónmi o dostatočne veľkej pohybovej energii), stanú sa vzbudené atómy zdrojom žiarenia.

Pri vytvorení predstavy o štruktúre elektrónového obalu atómu mali veľký význam zákonitosti pozorované pri štúdiu tzv. čiarových spektier. Pod pojmom „spektrum“ pritom chápeme množinu hodnôt, ktoré nadobúda uvažovaná veličina.

Fyzikálne zariadenia, v ktorých sa robí analýza spektier (fyzikálna harmonická analýza), sú spektrálne zariadenia. Využíva sa v nich niektorý z javov závislých od frekvencie žiarenia.

Najznámejším spektrálnym zariadením je hranolový spektrograf, ktorý využíva disperziu svetla pri prechode hranolom (obrázok 3.2).

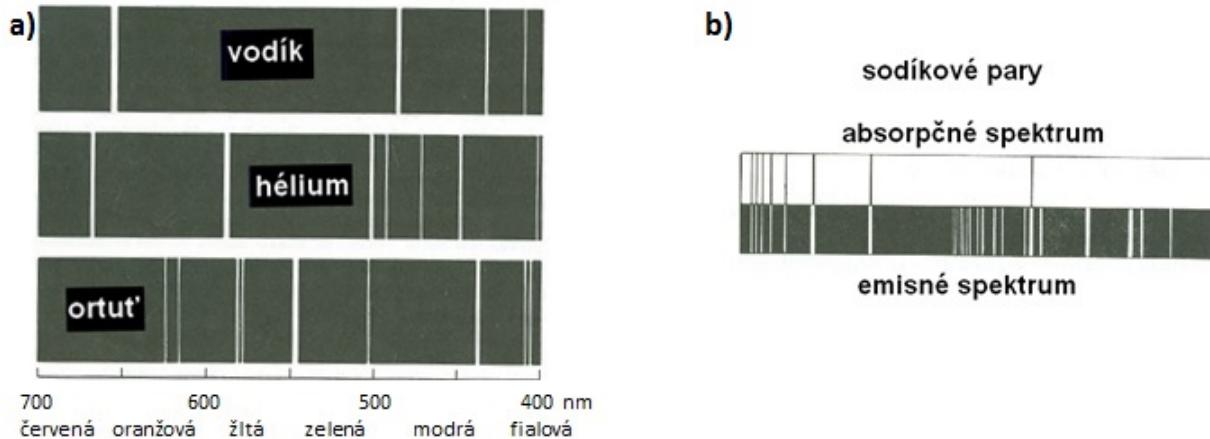


Obr. 3.2: Schéma hranolového spektrografovi.

Spektrum vytvorené analýzou žiarenia emitovaného zo zdroja sa nazýva emisným spektrom. Charakterizuje vlastné žiarenie zdroja. Ak sa žiarenie, alebo niektoré jeho frekvencie na ceste k analyzátoru absorbuju a v spektri chýbajú, hovoríme o absorpcnom spektri.

Ak je spektrum tvorené radom diskrétnych hodnôt frekvencií, vtedy hovoríme o čiarovom spektri. Ak čiary tvoria zahustujúce sa sústavy (pásy), hovoríme o pásovom spektri a ak je množina frekvencií spojitá, hovoríme o spojiteom spektri.

Každý prvak sa vyznačuje svojím jedinečným čiarovým spektrom, ktoré vyžaruje vzbudená vzorka prvku v plynnom stave. Ukážky čiarových emisných spektier vodíka, hélia a ortuti sú na obrázku 3.3a. Vidíme, že emisné spektrá sú zložené zo svetlých čiar na tmavom pozadí.



Obr. 3.3: a) Emisné čiarové spektrum vodíka, hélia a ortuti. b) Porovnanie absorpčného a emisného spektra sodíkových párov.

Ak prechádza plynom biele svetlo, pohlcuje plyn svetlo určitých vlnových dĺžok, ktoré sa vyskytujú v jeho emisnom spektri. Výsledné absorpčné čiarové spektrum sa skladá z jasného pozadia, na ktorom sú tmavé čiary odpovedajúce chýbajúcim vlnovým dĺžkam. Ukážka absorpčného a emisného spektra sodíkových párov je na obrázku 3.3b.

Spektrá tuhých látok, kvapalín a veľmi stlačených plynov sú spojité. Sú charakterizované spojitosťou množinou frekvencií. Spektrá diskrétnych častíc, napríklad plynov disociovaných molekúl, sú čiarové. Sú charakterizované sériami spektrálnych čiar. Molekulové spektrá, spektrá plynov nedisociovaných molekúl, sú pásové. Pásy tvoria husté série spektrálnych čiar.

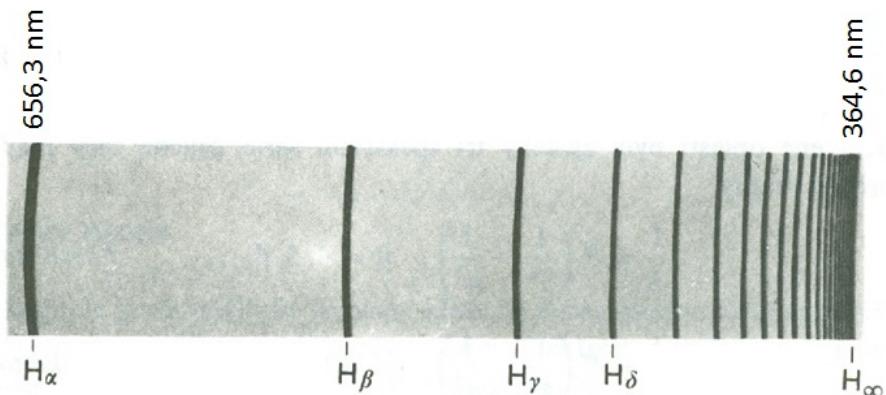
Každej látke prislúcha viac spektier závislých od fyzikálneho stavu, v ktorom sa emisia uskutočnila. Okrem usporiadania čiar je dôležitá aj štruktúra čiar. Spektrálne čiary majú isté rozloženie intenzity. Keď rozloženie intenzity vykazuje dve, alebo i viac maxím, hovoríme o jemnej štruktúre čiar (dublety, triplety, kvartety, atď.). Čiary môžu byť ostré, rozšírené, difúzne (neostré), alebo zošikmené, pretože závisia od stavu žiariacej sústavy.

Veľmi dôležitý krok dopredu urobil v roku 1814 Fraunhofer, keď objavil absorpcné čiary v spojitej slnečnej svetle. Pôvod tmavých Fraunhoferových čiar možno vysvetliť nasledovne. Svetiaca časť Slnka, ktorá vyžaruje podľa teoretických predpovedí ako ľubovoľné teleso zohriate na 5800 K , je obklopená vrstvou chladnejšieho plynu pohľujúceho iba svetlo určitých vlnových dĺžok.

3.1 Spektrum žiarenia atómu vodíka

V 19. storočí sa intenzívne hľadali zákonitosti v štruktúre čiarových spektier. Bolo zistené, že čiary spektier nie sú rozložené náhodne, ale tvoria určité skupiny, nazvané spektrálne série.

Pri hľadaní spektrálnych zákonitostí bolo najdôležitejším spektrum vodíka, ktoré je tvorené vo viditeľnej časti štyrmi čiarami. Práve z nameraných vlnových dĺžok týchto čiar (červená čiara H_α s $\lambda_\alpha = 656,3\text{ nm}$, zelená H_β , s $\lambda_\beta = 486,1\text{ nm}$, modrá H_γ s $\lambda_\gamma = 434,0\text{ nm}$ a fialová H_δ s $\lambda_\delta = 410,2\text{ nm}$) odvodil J. J. Balmer v roku 1885 vzťah pre výpočet vlnových dĺžok. Táto prvá objavená spektrálna séria, Balmerová séria, je zobrazená na obrázku 3.4.



Obr. 3.4: Balmerova séria vodíka.

Môžeme vidieť, že pri zmenšovaní vlnovej dĺžky λ (pri prechode od H_α k H_δ a ďalej) je rozloženie čiar stále hustejšie a ich intenzita slabne až k tzv. hrane série H_∞ . Za hranou série už nie sú žiadne ďalšie jednotlivé čiary, ale iba slabé spojité spektrum.

Balmerov vzťah pre výpočet vlnových dĺžok λ čiar tejto série je nasledujúci

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}. \quad (3.1)$$

Vo vzťahu (3.1) je B určitá konštantá a n celé číslo, ktoré má pre jednotlivé vlnové dĺžky série hodnoty od 3 vyššie ($n = 3, 4, 5, \dots$).

Po zavedení vlnočtu, udávajúceho počet vln rozložených na jednotke dĺžky

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}, \quad (3.2)$$

možno Balmerov vzťah upraviť na

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{B} \frac{n^2 - 4}{n^2} = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (3.3)$$

z čoho pre vlnočet dostaneme

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (3.4)$$

Veličina R je tzv. Rydbergova konštantá, bola určená experimentálne zo spektrálnych meraní a pre vodík má hodnotu

$$R_H = \frac{4}{B} = 1,0967758 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}. \quad (3.5)$$

Vo viditeľnej časti spektra sú už predtým spomenuté čiary H_α ($n = 3$), H_β ($n = 4$), H_γ ($n = 5$) a H_δ ($n = 6$), ostatné čiary sú v ultrafialovej časti spektra. Hrana série odpovedá hodnote $n = \infty$ a jej vlnočet je

$$\bar{\nu}_\infty = \frac{R}{2^2}, \quad \lambda_\infty = 364,6 \text{ nm}. \quad (3.6)$$

S rastúcim n sa rozdiel medzi vlnočtami zmenšuje a u susedných čiar ubúda aj na ich intenzite.

Okrem **Balmerovej sérii** boli v spektre atomárneho vodíka objavené ešte iné série. Možno ich takisto vyjadriť úplne analogickými vzorcami, nachádzajú sa však celé v ultrafialovej a infračervenej oblasti.

Lymanova séria (1906) v krajnej ultrafialovej oblasti obsahuje čiary s vlnočtami danými vzťahom

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots. \quad (3.7)$$

V infračervenej oblasti boli zistené nasledujúce série:

Paschenova séria (1908)

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, 6, \dots \quad (3.8)$$

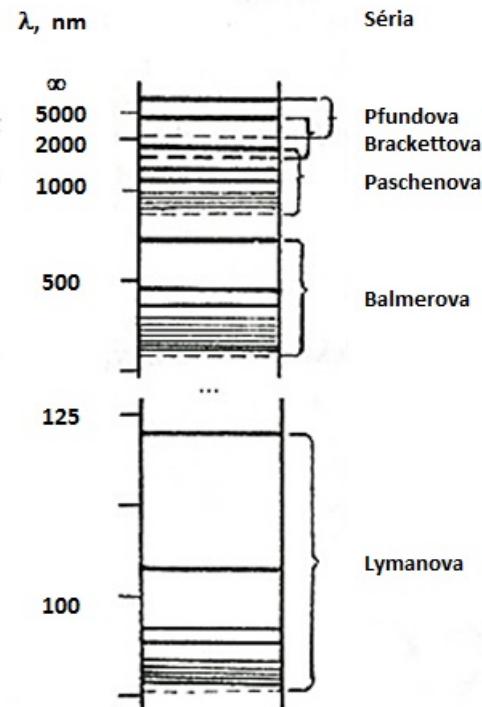
Brackettova séria (1922)

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 5, 6, 7, \dots \quad (3.9)$$

Pfundova séria (1924)

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 6, 7, 8, \dots \quad (3.10)$$

Tieto spektrálne série atómu vodíku sú zobrazené na obrázku 3.5 v závislosti od vlnovej dĺžky λ . Vidíme, že Brackettova séria prekrýva čiastočne Paschenovu a Pfundovu sériu. Hodnota Rydbergovej konštanty R je vo všetkých sériach rovnaká.



Obr. 3.5: Spektrálne série vodíka.

Obecne všetky spektrálne série atómu vodíka možno vyjadriť vzťahom

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = m + 1, m + 2, m + 3, \dots, \quad (3.11)$$

kde m je konštantné pre každú sériu ($m = 1, 2, 3, 4, 5$) a n je celé číslo počnúc $m + 1$. Tento vzťah sa volá Rydbergov-Ritzov kombinačný princíp.

Pre úplnosť uvedieme, že v prípade dvoch sérií objavených postupne v rokoch 1952 a 1973 je $m = 6$ pre **Humphreysovu sériu** a $m = 7$ pre **Hansenovu-Strongovu sériu**.

Po zavedení tzv. spektrálnych termov

$$T_n = \frac{R}{n^2}, \quad (3.12)$$

možno kombinačný princíp zapísat' aj nasledovne

$$\bar{\nu} = T_m - T_n, \quad m < n. \quad (3.13)$$

Z toho vyplýva, že ak poznáme sústavu termov atómu, je možné ľubovoľnú čiaru vodíkového spektra vyjadriť rozdielom dvoch termov (ako kombináciu iných dvoch čiar spektra). V tom spočíva vyjadrenie kombinačného princípu.

Tento princíp bol objavený čisto empiricky a ako mnohé iné zákonitosti v spektrách sa spočiatku zdal akousi číselnou kuriozitou. Hlboký zmysel tohto princípu bol objavený až vtedy, keď boli sformulované Bohrove kvantové postuláty.

Uvedený popis spektra atómu vodíka odpovedá prvému priblíženiu. V skutočnosti sú vodíkové čiary väčšinou multipletmi.

3.2 Bohrov model atómu vodíka

Bohrov model atómu mal skíbiť do jediného celku tri výsledky, ku ktorým fyzika do tej doby došla. Sú to empirické zákonitosti čiarového spektra atómu vodíka, Rutherfordova teória o stavbe atómu a kvantový ráz vyžarovania a pohlcovania svetla.

Aplikácia zákonov klasickej fyziky na Rutherfordov model atómu ukázala, že jeho výsledky sú v rozpore so skutočnosťou. Pri pohybe elektrónu v atóme by muselo vznikať spojité spektrum v rozpore so skúsenosťou, že atómy plynných prvkov majú nespojité čiarové spektrum.

V rámci klasickej fyziky sa to nedalo vysvetliť. V roku 1913 sa Niels Bohr (nositeľ Nobelovej ceny z roku 1922) pokúsil o vypracovanie neklasickej polokvantovej teórie atómu vodíka. Jeho teória sa zakladala na troch postulátoch neodôvoditeľných v rámci klasickej fyziky, ktoré signalizujú osobitosť zákonov mikrosveta.

3.2.1 Postuláty Bohrovoho modelu atómu vodíka

1. Elektrón môže stabilne okolo jadra atómu obiehať len po kruhových dráhach určených kvantovou podmienkou pre veľkosť momentu hybnosti

$$\oint p \, ds = 2\pi rmv = nh, \quad (3.14)$$

kde n je hlavné kvantové číslo ($n = 1, 2, 3, \dots$).

To znamená, že zo všetkých dráh prípustných podľa klasickej mechaniky sa realizujú len také, pre ktoré je moment hybnosti rmv rovný celočíselnému násobku $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Inými slovami povedané, integrál z hybnosti elektrónu po stacionárnej uzavretej dráhe v atóme môže nadobúdať len diskrétné hodnoty, dané celočíselným násobkom Planckovej konštanty h .

2. Pokiaľ elektrón obieha po niektornej z kvantových dráh, atóm nevyžaruje, jeho energia je stála, Coulombova a odstredivá sila sa vzájomne kompenzujú

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} = mr\omega^2. \quad (3.15)$$

3. Atóm vyžiari fotón s energiou $h\nu$ len pri prechode elektrónu z vyšej do nižšej kvantovej dráhy podľa frekvenčnej podmienky

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}, \quad (3.16)$$

kde $n_2 > n_1$.

Opačný prechod je možný len vtedy, ak získa elektrón potrebný rozdiel energie buď nárazom nejakej častice, alebo pohlením fotónu, ktorého frekvencia je daná predchádzajúcim výrazom.

Vyjadrimo v ďalšom veľkosti niektorých veličín, ktoré nadobúda elektrón na n -tej kvantovej dráhe Bohrovho modelu atómu vodíka. Najprv zistíme, aká je rýchlosť elektrónu na n -tej kvantovej dráhe.

Vyjadrimo potenciálnu a kinetickú energiu sústavy „jadro - elektrón“. Potenciálna energia U v danom mieste elektrostatického poľa sa rovná práci, ktorú treba vykonať proti silám poľa, aby sa náboj prenesol z nekonečna na dané miesto. Je záporná, lebo elektrón je ku kladnému jadru pritahovaný

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \quad (3.17)$$

Kinetická energia elektrónu T je s použitím 2. postulátu (3.15) rovná

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}. \quad (3.18)$$

Celková energia sústavy E_n je potom

$$E_n = U + T = -\frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2}mv^2. \quad (3.19)$$

Riešením sústavy dvoch rovníc (3.14) a (3.15) dostaneme pre rýchlosť elektrónu na n -tej dráhe v_n :

$$v_n = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 h} \frac{1}{n} = v_1 \frac{1}{n} \quad (3.20)$$

a pre polomer n -tej dráhy r_n :

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot n^2 = r_1 \cdot n^2. \quad (3.21)$$

Dosadením číselných hodnôt dostaneme pre rýchlosť na prvej dráhe a jej polomer $v_1 = 2,2 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1} \approx 0,007c$ a $r_1 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$.

Obežná frekvencia elektrónu $\nu_n = \frac{v}{2\pi r}$ bude

$$\nu_n = \frac{me^4}{4\varepsilon_0^2 h^3} \cdot \frac{1}{n^3} = \nu_1 \cdot \frac{1}{n^3}. \quad (3.22)$$

Po dosadení je $\nu_1 = 6,6 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

Po dosadení do vzťahu (3.19) energia elektrónu E_n bude

$$E_n = -\frac{1}{2}mv^2 = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = E_1 \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (3.23)$$

Energia E_1 základného stavu vodíkového atómu je energetickou jednotkou, ktorá sa volá Rydberg (Ry) a jej hodnota je $E_1 = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$.

Vidieť, že energia elektrónu E_n je kvantovaná, nemôže sa meniť spojite, ale môže nadobúdať len určité diskrétné hodnoty.

Zo vzťahov pre potenciálnu U a kinetickú T energiu elektrónu v atóme vodíka

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \quad T = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}, \quad (3.24)$$

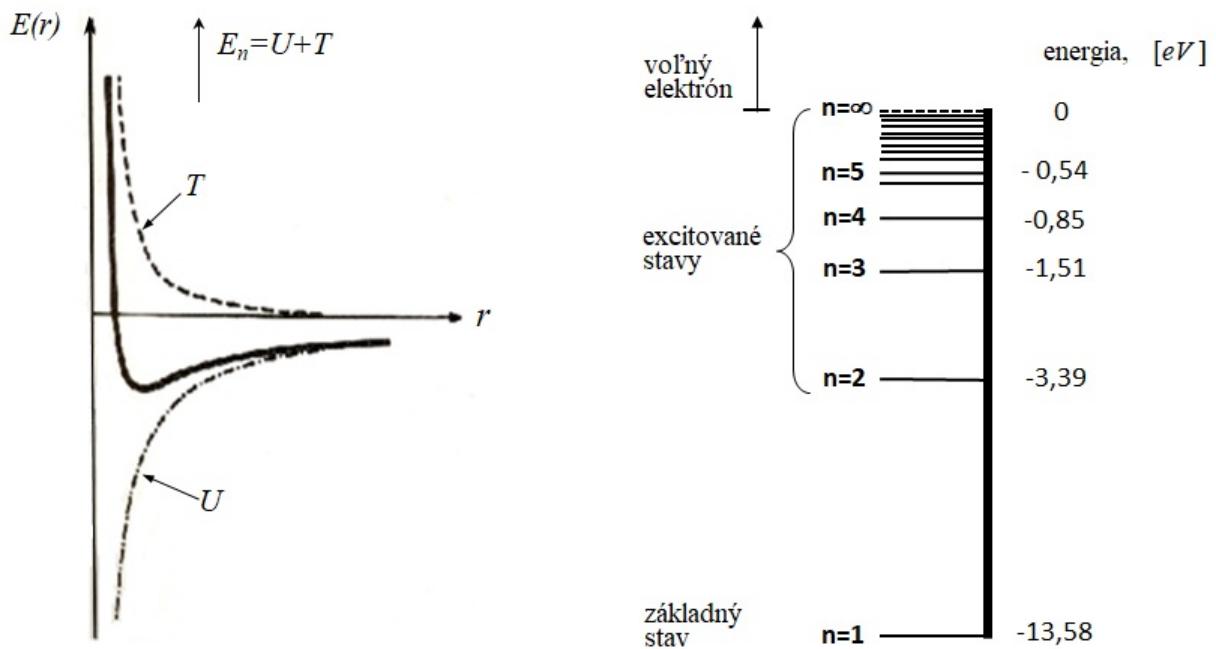
a tiež z grafického znázornenia závislosti energie na vzdialosti r elektrónu od jadra atómu vodíka (obrázok 3.6a) vidno, že pri zväčšovaní $r \rightarrow \infty$ potenciálna aj kinetická energia elektrónu budú nulové. V prípade zmenšovania vzdialenosťi r sa potenciálna energia U sice zmenšuje, ale na druhej strane kinetická energia T sa zväčšuje. Keďže pokles U je rýchlejší ako rast T , celková energia $E_n = U + T$ je záporná.

Ako zdôvodniť záporné znamienko E_n ?

Tak, že stav s nulovou potenciálnou energiou môžeme voliť ľubovoľne. Obvykle sa nulová potenciálna energia pripisuje elektrónu, ktorý je nekonečne ďaleko od jadra ($n = \infty$). Nazývame ho voľný elektrón. Na svojej dráhe z miesta nulovej potenciálnej energie ku kladné nabitému jadru bude elektrón vykonávať prácu, takže potenciálna energia sa bude zmenšovať a kinetická energia bude rásť.

Pri $E = 0$ nebude elektrón ani v kvantovom prípade k jadru atómu vodíka viazaný, má vždy možnosť vzdialiť sa od jadra neobmedzene ďaleko a nevrátiť sa k nemu.

Stavy s hodnotami energie $E_n < 0$ sú viazané, elektrón sa pohybuje v poli jadra a nemôže sa sám vzdialiť od neho neobmedzene ďaleko. K jeho odtrhnutiu je potrebné



Obr. 3.6: a) Závislosť energie elektrónu od vzdialenosťi r od centra atómu vodíka.
b) Schématické zobrazenie energetických hladín atómu vodíka.

vykonať minimálne prácu $A_i = |E_n|$, je to tzv. ionizačná práca. Prípad s $n = \infty$ odpovedá ionizovanému atómu vodíka (elektrón vobec nie je viazaný s jadrom a nie je súčasťou atómu). Takto, ionizovaný atóm nie je už neutrálny, ale sa chová ako častica nesúča kladný náboj, tzv. ión.

Energie dané vzťahom (3.23) sa nazývajú energetické hladiny vodíkového atómu. Schématické zobrazenie energetických hladín je ukázané na obrázku 3.6b. Vychádza sa z poznatku, že určitej vzdialenosťi elektrónu od jadra atómu odpovedá určitá hodnota jeho energie. Čiary odpovedajúce vzbudeným stavom sú položené vyššie vzhľadom na základný stav a ich vzdialenosť od základnej čiary je vždy úmerná veľkosti energie v príslušnej kvantovej dráhe.

Stav s energiou E_1 ($n = 1$) má najnižšiu možnú energiu (najvyššiu väzbovú energiu) a je preto najstabilnejší. Je to stav, v ktorom atóm vodíka zotrvava, pokial nie je nútenej nejakým zásahom, napríklad pohltením energie, tento stav zmeniť. Stav E_1 sa preto volá základný.

Všetky ostatné stavy až po $E_n < E_\infty$ sú stavy vzbudené (excitované). Aby sa elektrón

do takého stavu dostal, musí prijať odpovedajúce kvantum energie. Vzbudené stavy sú nestabilné, bez zásahu zvonku z nich elektrón prechádza do nižšieho energetického stavu, až konečne do stavu základného.

Elektróny s $E > 0$ majú energiu, ktorá má spojité spektrum. To znamená, že ich energia môže nadobúdať ľubovoľnú hodnotu v intervale $(0, \infty)$, nie je teda kvantovaná.

3.2.2 Bohrov model atómu a vlnové chovanie elektrónu na dráhe okolo jadra

Bohrov model je poloklasický model, v ktorom nie sú zvážené vlnové vlastnosti častíc, ale vychádza z postulátov, ktoré nie sú zdôvodnené. Ukážeme, že v týchto postulátoch je zahrnutý aj vlnový charakter korpuskulárneho žiarenia.

Preskúmajme vlnové chovanie elektrónu na dráhe okolo atómového jadra. De Broglieho vlnová dĺžka tohto elektrónu je daná podľa (1.21), teraz pre n -tú dráhu

$$\lambda_n = \frac{h}{mv_n}. \quad (3.25)$$

Polomer jeho dráhy r_n a obvodová rýchlosť v_n sú určené vzťahmi (3.21) a (3.20). Ak do (3.25) dosadíme za obvodovú rýchlosť v_n z (3.20), potom

$$\lambda_n = \frac{2\varepsilon_0 h^2 n}{me^2}. \quad (3.26)$$

Z (3.21) máme

$$\frac{\varepsilon_0 h^2}{me^2} = \frac{\pi r_n}{n^2}, \quad (3.27)$$

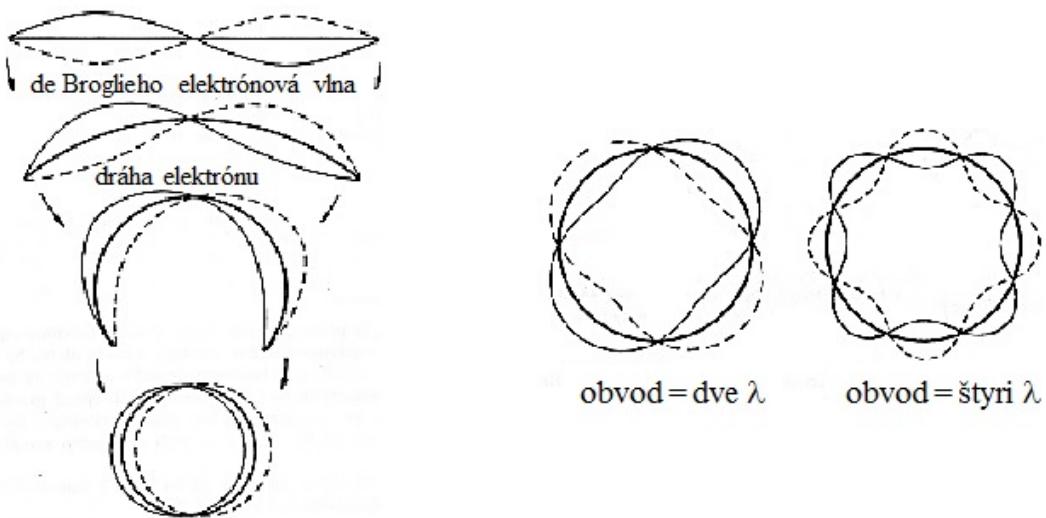
takže po dosadení do predchádzajúceho vzťahu

$$\lambda_n = \frac{2\pi r_n}{n} \quad (3.28)$$

dostaneme výsledok

$$n \cdot \lambda_n = 2\pi r_n. \quad (3.29)$$

Fyzikálny význam tohto vzťahu je zrejmý z obrázku 3.7, kde je vľavo (obr. 3.7a) zobrazená dráha elektrónu odpovedajúca jednej celej elektrónovej vlnie, vpravo (obr. 3.7b) zase dráha elektrónu odpovedajúca dvom a štyrom elektrónovým vlnám.

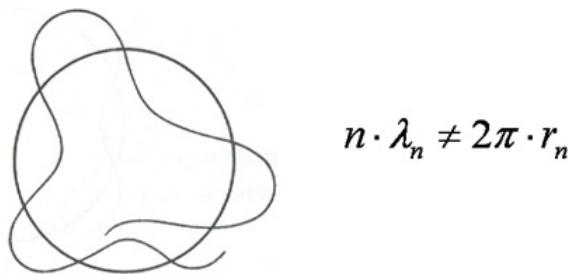


Obr. 3.7: a) Zobrazenie dráhy elektrónu odpovedajúcej jednej celej elektrónovej vlnie. b) Dráha elektrónu odpovedajúca dvom a štyrom elektrónovým vlnám.

Vidíme, že na obvod n -tej dráhy elektrónu v atóme vodíka pripadá celočíselný počet de Broglieho vln. V prípade $n = 1$ je polomer elektrónovej dráhy $r_1 = 5,3 \cdot 10^{-11} m$. Vlnová dĺžka $\lambda_1 = 33 \cdot 10^{-11} m$ sa podľa (3.29) rovná obvodu elektrónovej dráhy $2\pi r_1 = 33 \cdot 10^{-11} m$. V tomto prípade obvod dráhy elektrónu v atóme vodíka odpovedá jednej celej elektrónovej vlnie, ktorá naväzuje sama na seba. Situácia s $n = 2$ a 4 je analogická.

Podľa analógie s kmitmi kruhovej slučky (3.29) bolo postulované:

Elektrón môže krúžiť okolo jadra nekonečne dlho bez vyžiarenia energie za predpokladu, že jeho dráha obsahuje celočíselný počet de Broglieho λ . Pri necelom počte λ objaví sa pri šírení vln okolo kruhu rušivá interferencia a kmity skoro zaniknú (viď obrázok 3.8).



Obr. 3.8: Ilustrácia rušivej interferencie vln v prípade neceločíselného počtu λ .

Vzťah (3.29) je rozhodujúci pre pochopenie atómu. Kombinuje časticovú a vlnovú povahu elektrónu do jedného tvrdenia, lebo vlnová dĺžka elektrónu je vypočítaná z obvodovej rýchlosťi v_n nutnej k vyrovnaniu elektrostatickej príťažlivosti jadra. Hoci tieto protichodné vlastnosti elektrónu nikdy nemôžeme pozorovať súčasne, sú v prírode nedeliteľné.

3.2.3 Ako v rámci Bohrovho modelu atómu vodíka vysvetliť čiarové spektrá?

Samotná existencia určitých diskrétnych energetických hladín v atóme vodíka viedie k myšlienke o ich súvislosti s čiarovými spektrami. Vráťme sa k 3. postulátu. Uvažujme prechod $n_2 \rightarrow n_1$, $n_2 > n_1$. Potom energia príslušného fotónu bude

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}. \quad (3.30)$$

Po dosadení príslušného výrazu za energiu dostaneme

$$h\nu = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (3.31)$$

Po zavedení vlnočtu

$$\nu \rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (3.32)$$

dostaneme

$$\bar{\nu} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (3.33)$$

Ked' to porovnáme s obecným Balmerovym vzorcom (3.4), prípadne so vzťahom (3.11), tak pre teoretickú hodnotu Rydbergovej konštanty vypočítanú podľa Bohrovho modelu atómu vodíka za predpokladu nehybného jadra máme:

$$R_\infty = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1,0973731 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}. \quad (3.34)$$

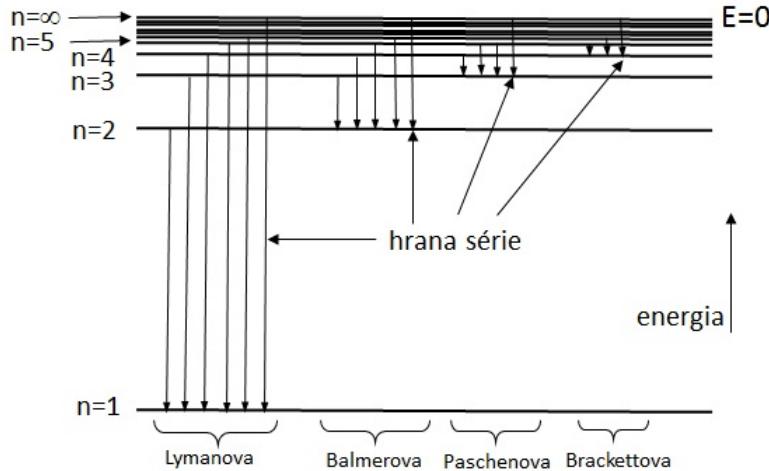
Táto hodnota dobre súhlasí s experimentálnou hodnotou pre vodík $R_H = 1,0967758 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ (3.5).

Vzťahmi (3.12) a (3.13) boli zavedené pojmy spektrálneho (optického) termu a sformulovaný kombinačný princíp. Prepíšme výraz pre optický term s pomocou (3.34) nasledovne

$$T_n = \frac{R_\infty}{n^2} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{E_n}{hc} = -\frac{E_n}{2\pi\hbar c}. \quad (3.35)$$

Uvedený vzťah takto predstavuje fyzikálny význam optického termu, ktorý je daný kladne vzatou energiou stacionárneho stavu E_n delenou súčinom $2\pi\hbar c$.

Ilustrácia čiarových spektier v rámci Bohrovho modelu je na obrázku 3.9. Podobné energetické diagramy, ale o niečo zložitejšie, pozorujeme aj pre ďalšie atómy.



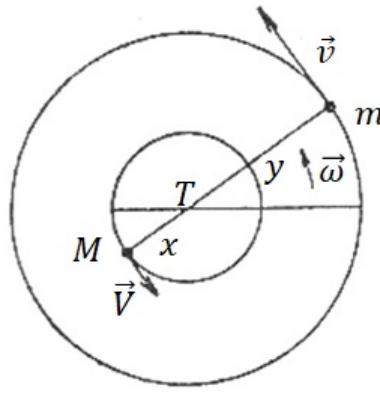
Obr. 3.9: Čiarové spektrá atómu vodíka a prechody medzi energetickými hladinami v rámci Bohrovho modelu atómu vodíka.

Čiarové spektrum atómu vodíka (čo potvrdzuje aj súhlas Rydbergovej konštanty s experimentom) má svoj pôvod v elektrónových prechodoch z vyšších do nižších energetických stavov, sprevádzaných vyžiarením fotónu, ktorého energia je podľa 3. Bohrovho postulátu rovná rozdielu energií elektrónu na vyššej (začiatočnej) a nižšej (konečnej) energetickej hladine.

3.2.4 Vplyv pohybu jadra a redukovanej hmotnosti

Ešte lepší súhlas teoretickej hodnoty Rydbergovej konštanty s experimentom možno získať započítaním vzájomného pohybu jadra vodíkového atómu a elektrónu, ktorý sme zatiaľ zanedbali, zavedením tzv. redukovanej hmotnosti.

Predpoklad nepohyblivého jadra je oprávnený vtedy, keď $M_{jadra} = M \gg m_{elektrónu} = m$. V skutočnosti je $M_{jadra}/m_{elektrónu} = 1836$ a preto elektrón a jadro sa pohybujú spoločnou uhlovou rýchlosťou ω okolo spoločného ťažiska T , ktoré je v pokoji a delí ich vzdialosť r v nepriamom pomere k hmotnostiam jadra a elektrónu (obrázok 3.10).



$$\frac{M}{m} = 1836$$

$$x:y = m:M$$

$$x + y = r$$

$$\omega = \frac{V}{x} = \frac{v}{y}$$

Obr. 3.10: Schéma - pohyb elektrónu (m) a jadra vodíkového atómu (M) okolo spoločného ťažiska (T).

Využitím 1. Bohrovho postulátu a zavedením tzv. redukovanéj hmotnosti elektrónu

$$\mu = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}} = \frac{Mm}{M + m} \quad (3.36)$$

pre celkový moment hybnosti atómu dostaneme

$$MVx + mv y = \frac{Mm}{M + m} r^2 \omega = \mu r^2 \omega = n\hbar. \quad (3.37)$$

Podmienku silovej rovnováhy po započítaní pohybu jadra možno vyjadriť nasledujúcim spôsobom (rovnosť elektrostatickej a odstredivej sily)

$$F_e = F_{od}. \quad (3.38)$$

Kedže elektrostatická sila závisí od vzdialenosťi r medzi elektrónom a jadrom a odstredivá sila pôsobiaca na elektrón závisí zase od polomeru y jeho dráhy, dostaneme

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = m\omega^2 y. \quad (3.39)$$

Odtiaľ po úpravách dostaneme

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = m\omega^2 \frac{Mr}{m+M} = \mu\omega^2 r. \quad (3.40)$$

Z doteraz používanými vzťahmi môžeme ďalej postupovať rovnako ako predtým s tým rozdielom, že vo všetkých vzťahoch zameníme m na μ . Ako príklad, pre prvé dva Bohrove postuláty potom platí

$$\mu r^2 \omega = n\hbar, \quad \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = \mu \omega^2 r. \quad (3.41)$$

Pre celkovú energiu elektrónu na obežnej dráhe potom dostaneme

$$E_n = U + T = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (3.42)$$

Následkom pohybu jadra sa všetky energetické hladiny zmenia v pomere

$$\frac{\mu}{m} = \frac{M}{M+m} = \frac{1836}{1837} = 0,99946. \quad (3.43)$$

To znamená zvýšenie energií E o 0,05%, lebo záporné energie E majú teraz menšiu absolútну hodnotu.

Rydbergova konštanta R_x po oprave na redukovanú hmotnosť bude:

$$R_x = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M}}. \quad (3.44)$$

Jej číselná hodnota pre vodík je

$$R_H = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M}} = 1,0967769 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}, \quad (3.45)$$

čo je v lepšom súlade s empiricky pozorovanou hodnotou ako pri výpočte bez redukovanéj hmotnosti.

3.2.5 Objav t'ažkého vodíka - deutéria

Pojem redukowanej hmotnosti zohral dôležitú úlohu pri objave t'ažkého vodíka - deutéria. Urey, Brickwede a Murphy v roku 1932 zistili, že spektrálne čiary vodíka sú sprevádzané slabšími čiarami s vyšším vlnočtom $\bar{\nu}'$. Kedže platí

$$\bar{\nu} = R_x \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M}} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (3.46)$$

potom z nasledujúcich porovnaní

$$\bar{\nu}' > \bar{\nu} \Rightarrow 1 + \frac{m}{M'} < 1 + \frac{m}{M} \Rightarrow M < M' \quad (3.47)$$

vidieť, že existencia čiar s väčším vlnočtom ukazuje na to, že niektoré atómy vodíka majú väčšiu hmotnosť.

Zhoda s experimentom sa dosiahla pri predpoklade, že vodík obsahuje izotop deutérium, ktorého jadro je zhruba dvakrát ľahšie ako jadro ľahkého vodíka, t.j. platí $M_D \approx 2 \cdot M$.

Hodnota Rydbergovej konštanty pre deutérium je

$$R_D = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{2M}} = 1,0970768 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}. \quad (3.48)$$

Teda $R_D > R_H$. To vysvetľuje, prečo sú spektrálne čiary deutéria mierne posunuté voči čiaram ľahkého vodíka.

Pre homologické čiary (rovnaký prechod $n_2 \rightarrow n_1$) oboch izotopov potom platia postupne nasledujúce vzťahy

$$\frac{\lambda_D}{\lambda_H} = \frac{\frac{1}{\lambda_H}}{\frac{1}{\lambda_D}} = \frac{\bar{\nu}_H}{\bar{\nu}_D} = \frac{R_H}{R_D} \quad (3.49)$$

a

$$\lambda_H - \lambda_D = \lambda_H \cdot \left(1 - \frac{R_H}{R_D}\right). \quad (3.50)$$

Využijúc vzťahy (3.45) a (3.48) pre pomer Rydbergových konštánt R_H a R_D dostaneme pri zanedbaní hmotnosti elektrónu v porovnaní s hmotnosťou protónu

$$\frac{R_H}{R_D} = 1 - \frac{m}{2(M+m)} \approx 1 - \frac{m}{2M}. \quad (3.51)$$

Nakoniec pre rozdiel vlnových dĺžok homologických čiar ľahkého vodíka a deutéria dostávame

$$\lambda_H - \lambda_D = \lambda_H \cdot \left(1 - 1 + \frac{m}{2M}\right) = \lambda_H \cdot \frac{m}{2M} = \frac{\lambda_H}{2 \cdot 1836}. \quad (3.52)$$

Tak napríklad pre spektrálne čiary H_α a H_β je rozdiel vlnových dĺžok ($\Delta\lambda_{H_\alpha} = 0,179 \text{ nm}$ a $\Delta\lambda_{H_\beta} = 0,132 \text{ nm}$) síce malá veličina, ale dostatočná k identifikácii deutéria.

V prirodzenom stave je pomer množstva oboch izotopov $H : D = 6800 : 1$. Vidíme, že spektrálne čiary deutéria majú veľmi malú intenzitu.

3.2.6 Princíp korešpondencie

Princíp korešpondencie všeobecne vyjadruje, že akákoľvek neklasická teória v príslušnom limitnom prípade (v prípade kvantovej fyziky pre veľké kvantové čísla) dáva rovnaké výsledky ako klasická teória.

Ukážeme, že Bohrova teória splňa túto požiadavku. Konkrétnie pre vodíkový atóm sa v limitnom prípade zhodujú frekvencie žiarenia vypočítané podľa klasických a kvantových predstáv.

Klasicky

Elektrón pohybujúci sa po kruhovej dráhe podľa klasickej elektrodynamiky vyžaruje elektromagnetické vlny, ktorých frekvencia f_{klasicky} je rovná frekvencii ν_n obiehania elektrónu po danej dráhe podľa vzťahu (3.22) a vyšším harmonickým (t.j. celočíselným) násobkom tejto frekvencie

$$f_{\text{klasicky}} = \nu_n = \frac{me^4}{4\varepsilon_0^2 h^3} \cdot \frac{1}{n^3}. \quad (3.53)$$

Kvantovo

Podľa Bohrovej teórie bude atóm vyžarovať fotón pri prechode medzi dvomi energetickými hladinami, napríklad pri prechode $n_2 \rightarrow n_1$.

Podľa predchádzajúceho bude frekvencia takéhoto fotónu rovná (3.33)

$$\nu = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (3.54)$$

Predpokladajme prechod medzi dvomi susednými hladinami, tj. nech platí

$$n_2 = n, \quad n_1 = n - 1. \quad (3.55)$$

Po zavedení tejto substitúcie do (3.54) máme

$$\nu = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \cdot \left(\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \cdot \frac{(2n-1)}{n^2(n-1)^2}. \quad (3.56)$$

Pre prípad veľkých čísel ($n \rightarrow \infty$) platia vzťahy

$$n \gg 1, \quad n-1 \gg 1, \quad 2n-1 \approx 2n, \quad (n-1)^2 \approx n^2. \quad (3.57)$$

Po dosadení (3.57) do (3.56) dostaneme pre druhý zlomok z (3.56) $\approx \frac{2n}{n^4}$ a pre frekvenci emitovaného žiarenia podľa kvantových predstáv

$$f_{\text{kvantovo}} = \frac{me^4}{4\varepsilon_0^2 h^3} \cdot \frac{1}{n^3}. \quad (3.58)$$

Porovnaním s klasickou frekvenciou (3.53) zistíme, že

$$f_{kvantovo} = f_{klasicky}. \quad (3.59)$$

Kvantová aj klasická predstava atómu vodíka teda viedie k rovnakým výsledkom v limite veľkých kvantových čísel.

3.3 Experimentálne overenie Bohrových postulátov

Po tom, čo Bohr sformuloval svoj model atómu, použil ho k výpočtu vlnových dĺžok čiar Balmerovej spektrálnej série atómu vodíka. Ako však získať informáciu o vnútornej štruktúre atómu, o jeho diskrétnych orbitách a stacionárnych stavoch iným spôsobom ako pomocou optických spektier?

Existujú dva hlavné mechanizmy, ktorými možno excitovať atóm na vyššiu energetickú hladinu a poskytnúť mu tak možnosť k vyžarovaniu.

- A. Zrážka atómu s inou časticou, pri ktorej je časť ich spoločnej kinetickej energie pohltiená atómom.

Atóm vzbudený týmto spôsobom sa za veľmi krátky čas ($\sim 10^{-8}$ s) vráti do základného stavu. To je spojené s emisiou jedného, alebo viacerých γ -kvántov.

Takýto viditeľný elektrický výboj možno v zriedenom plyne vyvolať tak, že sa vytvorí elektrické pole urýchľujúce elektróny a atómové ióny, až kým nemajú dostatočnú kinetickú energiu, aby mohli excitovať atómy, s ktorými sa zrazia. Na tomto princípe pracujú napríklad neónové reklamy.

- B. Pohltenie fotónu atómom, pričom energia γ -kvanta je práve taká, aby mohla vzbudit atóm na vyššiu energetickú hladinu.

Tento proces vysvetľuje pôvod absorpčných spektier. Ak prechádza biele svetlo obsahujúce všetky vlnové dĺžky vodíkovým plynom, pohlcujú sa fotóny tých λ , ktoré odpovedajú prechodom medzi energetickými hladinami. Atómy vodíka sú vzbudené a ich návrat do pôvodného stavu je spojený s okamžitým spätným vyžiarením excitačnej energie. Emitované fotóny však odletujú v náhodných smeroch a iba malá

časť z nich letí v smere pôvodného lúča bieleho svetla. Tak vznikajú tmavé čiary v absorpčnom spektre, ktoré nie sú nikdy úplne čierne, len sa tak javia v kontraste s jasným pozadím.

Experimentálne bolo potvrdené, že absorpčné spektrum ľubovoľného prvku je totožné s jeho emisným spektrom.

3.3.1 Franckov - Hertzov experiment

Jedinými prístupnými metódami ako „nazriet“ dovnútra atómov boli teda metódy A. a B. Dosiaľ sme sa venovali skúmaniu existencie energetických hladín pomocou emisie žiarenia z excitovaných stavov. Nezaujímali sme sa o to, ako sa atómy dostávajú do týchto stavov.

Ostreľovanie atómov fotónmi (metóda B) dá však v podstate tú istú informáciu ako štúdium ich spektier. Aby sa získala nová informácia o stavbe atómového obalu, ostáva teda skúmať zrážky atómov s časticami, napríklad s elektrónom. To je práve metóda A. To, že sa atómy ionizujú nárazmi elektrónov bolo zistené už dávno P. Lenardom.

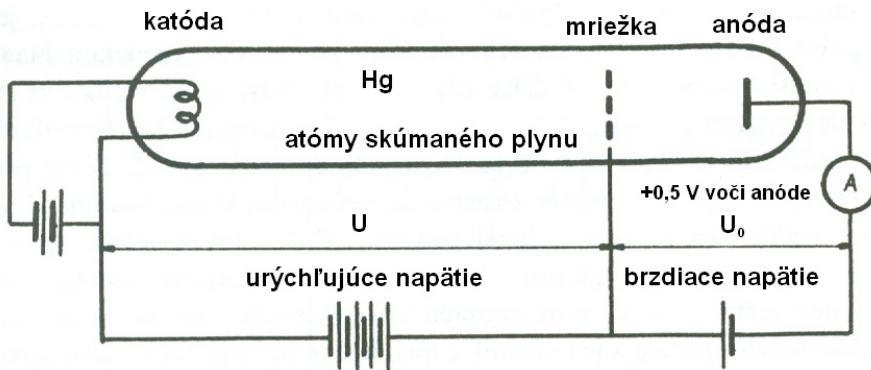
Takýto experiment uskutočnili prvýkrát v roku 1914 James Franck a Gustav Hertz v Berlínskom ústave fyzikálnej chémie, kde sa vtedy zaoberali meraním ionizačných potenciálov rôznych plynov.

Myšlienka ich experimentu spočívala v tom, že atómy zriadeného plynu ostreľovali elektrónmi s danou energiou (a rýchlosťami $\sim 10^5 \text{ ms}^{-1}$). Pri tom dochádza k pružným, alebo k nepružným zrážkam s atómami plynu.

Vo svojich prvých experimentoch Franck a Hertz ukázali, že pokiaľ energia elektrónov nedosiahne istú kritickú hodnotu, dochádza iba k pružným zrážkam elektrónov s atómami plynu. To znamená, že elektrón v dôsledku zrážky zmení len smer svojej rýchlosťi nestrácajúc pritom kinetickú energiu.

Ich prvý výsledok možno sformulovať aj takto: Pri rýchlosťach elektrónov menších ako istá kritická rýchlosť (t.j. pre napäcia $U < U_{kritické}$), dochádza len ku pružným zrážkam s atómami plynu. V jednom zo svojich experimentov napríklad ukázali, že všetky zrážky elektrónov s energiami nepresahujúcimi 18 eV s atómami hélia prebiehajú pružne.

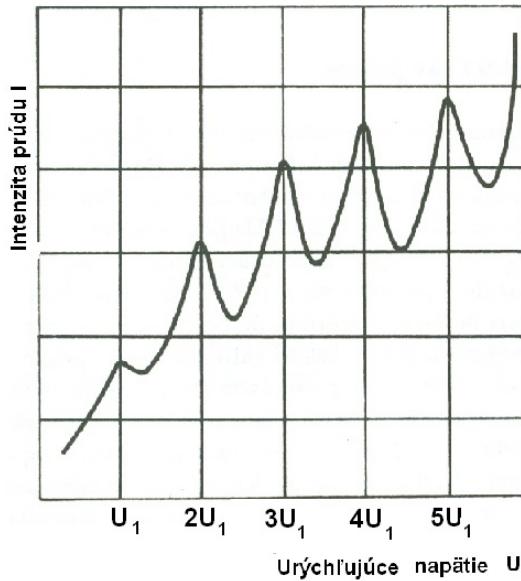
Na dôkaz existencie nepružných zrážok skonštruovali aparáturu, ktorá je schématicky znázornená na obrázku 3.11. V ich aparátúre je tenké vlákno katódy, zhrozené z platiny,



Obr. 3.11: Schéma experimentu Francka a Hertza.

pripojené k urýchľujúcemu napätiu U . Atómy skúmanej látky vo forme plynov, alebo párov, sú umiestnené vo vnútri trubice. Bombardovali pary rôznych prvkov elektrónmi vyletujúcimi zo žeravenej katódy s danou energiou. Medzi mriežkou a anódou sa udržuje slabý potenciálový rozdiel U_0 (tzv. brzdiace napätie), takže k prúdu I , ktorý prechádza anódou A , prispievajú iba elektróny s energiou väčšou ako isté minimum.

Výsledok ich meraní je predstavený na obrázku 3.12.



Obr. 3.12: Výsledok Franckovho-Hertzovho pokusu.

Najprv potvrdili predchádzajúci výsledok ich experimentu. Pri zvyšovaní napäťia U dopadá na anódu stále väčší počet elektrónov a intenzita prúdu I vzrastá. Elektróny

emitované z katódy sú urýchľované napäťom medzi katódou a mriežkou a na svojej ceste k anóde sa stretávajú s atómami ortute. Pokiaľ je napätie U menšie ako istá kritická hodnota, elektróny sa zrážajú s atómami ortute pružne a intenzita prúdu I vzrastá s U podľa Ohmovho zákona.

Pri ďalšom zvyšovaní napäťa U elektróny získajú dostatočnú energiu na to, aby spôsobili vzbudenie atómov ortute. V súlade s kvantovou teóriou by takéto elektróny mali stratiť všetku svoju energiu. Ide tu o nepružnú zrážku (kinetická energia elektrónu = excitačnej energii atómu).

Pri dosiahnutí určitej kinetickej energie, odpovedajúcej v prípade ortute $U_1 = 4,9 \text{ V}$, intenzita prúdu I prudko klesne. Elektróny totiž stratili svoju kinetickú energiu v nepružných zrážkach s atómami ortute a nemohli už dosiahnuť anódu prekonaním brzdiaceho napäťa. Pri dosiahnutí napäťa U_1 intenzita prúdu neklesne až k nule, keďže rýchlosť elektrónov sú rôzne v dôsledku pôsobenia rôznych efektov (rozptyl rýchlosťí elektrónov vysielaných z katódy, zmena pozdĺžnej zložky rýchlosťi elektrónov pri pružných zrážkach, ktorá je dôležitá pri prekonaní brzdiaceho poľa medzi mriežkou a anódou, kontaktný rozdiel potenciálov medzi katódou a mriežkou, atď.). V experimente sa tu pozorujú fotóny s vlnovou dĺžkou $\lambda = 253,7 \text{ nm}$, ktoré odpovedajú prechodu atómu do nižšieho stavu.

Pri ďalšom zvyšovaní U , elektróny, ktoré stratili v nepružnej zrážke iba časť svojej kinetickej energie (odpovedajúcej $4,9 \text{ eV}$ v prípade Hg) mohli v urýchľujúcom elektrickom poli získať energiu dostatočnú na dosiahnutie anódy, prúd I bude preto opäť vzrastať. Ak je ich energia dostatočná k excitácii prvej energetickej hladiny atómu, môže opäť dôjsť ku nepružnej zrážke elektrónu s atómom. Objaví sa tak nový pokles intenzity prúdu I odpovedajúci strate energie elektrónu v dvoch nepružných zrážkach. To sa môže aj ďalej opakovať, ak bude elektrón i tretikrát urýchlený na energiu potrebnú ku vzbudeniu tej istej prvej energetickej hladiny atómu.

Takto rad maxím, ktoré vidíme na obrázku 3.12 pri hodnotách urýchľujúceho napäťa $U_1 = 4,9 \text{ V}$, $U_2 = 9,8 \text{ V}$, atď., znamená, že niekoľko postupných nepružných zrážok elektrónov s atómami ortute vzbudí atómy na prvú excitačnú hladinu.

Pripomeňme, že energia $4,9 \text{ eV}$ má zvláštny význam pre atómy ortute. Menšiu energiu nemôžu prijať, lebo v takom prípade je zrážka pružná. Energiu $4,9 \text{ eV}$ však atómy ortute prijímajú v plnej miere. V zhode s Bohrovými postulátmami to však znamená, že ak je E

energia základného stavu atómu ortute, potom ďalšia možná hodnota energie atómu bude $(E + 4,9) \text{ eV}$.

Pri vhodnom experimentálnom usporiadani môžeme pozorovať nielen excitáciu pri napäti U_1 , ale aj oveľa menej pravdepodobné vyššie excitácie. Napríklad pre atómy ortute sa pozoruje ďalší zlom pri urýchľujúcom napäti $U = 6,7 \text{ V}$, čomu odpovedá intenzívna čiara s vlnovou dĺžkou $\lambda = 185,0 \text{ nm}$ odpovedajúca prechodu atómu ortute do základného energetického stavu.

Výsledok ich druhého experimentu teda spočíva v nasledujúcim: Pri rýchlosťach elektrónov väčších ako istá kritická rýchlosť (rôzna pre rôzne látky) dochádza ku nepružným zrážkam s atómami plynu. Elektrón stratí svoju energiu a odovzdá ju atómu, ktorý pri tom prejde do iného stacionárneho stavu s väčšou energiou.

Franck a Hertz takto dokázali, že atóm buď vôbec neprijíma energiu, alebo ju prijíma len v kvantoch rovných rozdielu energie dvoch stacionárnych stavov. Ich výsledok je prialym experimentálnym potvrdením Bohrových postulátov.

3.4 Atómy vodíkového typu

Bohrovu teóriu možno rovnako ako na vodíkové atómy aplikovať aj na ióny obsahujúce jeden jediný elektrón. Ide napríklad o jedenkrát ionizovaný atóm hélia (He^+), dvakrát ionizovaný atóm lítia (Li^{++}), ióny Be^{3+} , B^{4+} , C^{5+} a aj ďalšie ióny, ktoré sa chovajú rovnako ako vodík až na odchýlky v dôsledku väčšieho náboja ich atómového jadra a jeho hmotnosti. Sú to tzv. atómy vodíkového typu.

Väčšiu hmotnosť atómového jadra vezmeme do úvahy tak, že nahradíme hmotnosť elektrónu m príslušnou redukovanou hmotnosťou, t.j. urobíme zámenu

$$m = m_e \Rightarrow \mu. \quad (3.60)$$

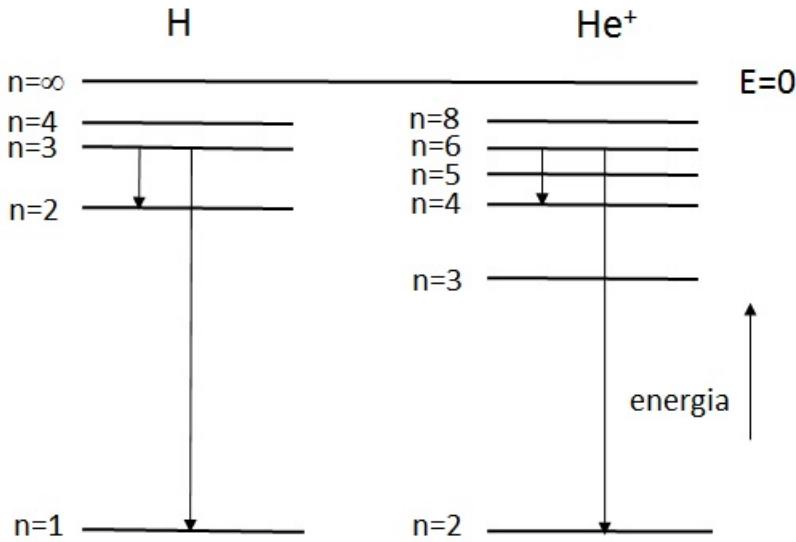
Jadro atómu s protónovým číslom Z má elektrický náboj $+Ze$, ktorý je väčší ako elektrický náboj jadra vodíka (náboj protónu je $+1e$). V takom prípade elektrostatická sila pôsobiaca na orbitálny elektrón je Z - krát väčšia ako to bolo v prípade atómu vodíka. Urobíme teda aj druhú zámenu

$$F_e(^1H) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \Rightarrow F_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2}. \quad (3.61)$$

Po týchto dvoch krokoch dostaneme pre energetické hladiny atómov vodíkového typu nasledujúci výraz

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (3.62)$$

Vidíme, že tieto hladiny sa líšia od hladín vodíkového atómu faktorom Z^2 . To je ilustrované aj na obrázku 3.13, ktorý predstavuje energetické hladiny He^+ a H vždy spolu s niektorými možnými prechodmi.



Obr. 3.13: Energetické hladiny atómov vodíka a jedenkrát ionizovaného hélia.

Vlnočty spektrálnych čiar atómov vodíkového typu s protónovým číslom Z možno vyjadriť z 3. Bohrovho postulátu nasledovne.

Uvažujme prechod $n_2 \rightarrow n_1$, $n_2 > n_1$. Potom energia príslušného fotónu bude

$$h\nu_{2 \rightarrow 1} = E_{n_2} - E_{n_1}. \quad (3.63)$$

Po dosadení príslušných výrazov za energie E_{n_2} a E_{n_1} dostaneme pre energiu fotónu odpovedajúceho prechodu

$$h\nu_{2 \rightarrow 1} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \frac{\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.64)$$

a nakoniec po zavedení vlnočtu máme

$$\bar{\nu}_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = Z^2 R_x \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (3.65)$$

Ako príklad porovnajme vlnočty čiar vznikajúcich pri prechode atómu He zo stavu $n_2 = 4$ do stavu $n_1 = 2$ so situáciou pri prechode atómu H zo stavu $n_2 = 2$ do stavu $n_1 = 1$ podľa predchádzajúcej energetickej schémy.

a) prechod He ($Z = 4$) zo stavu $n_2 = 4$ do stavu $n_1 = 2$:

$$\bar{\nu}_a = \frac{\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right) = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \cdot \frac{3}{4}. \quad (3.66)$$

b) prechod H ($Z = 1$) zo stavu $n_2 = 2$ do stavu $n_1 = 1$:

$$\bar{\nu}_b = \frac{\mu' Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \cdot \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{4} \right) = \frac{\mu' e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \cdot \frac{3}{4}. \quad (3.67)$$

Porovnaním (3.66) a (3.67) dostaneme

$$\bar{\nu}_a \cong \bar{\nu}_b. \quad (3.68)$$

Prechod a) je teda sprevádzaný emisiou fotónu s takou istou vlnovou dĺžkou ako prechod b). Malý rozdiel vlnových dĺžok je spôsobený rôznou hmotnosťou atómov He^+ a H , čo sa prejaví v malom rozdieli ich redukovaných hmotností μ a μ' .

Rydbergova konštanta v prípade atómov vodíkového typu je

$$R_x = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M}} = R_\infty \frac{\mu}{m}. \quad (3.69)$$

Závislosť Rydbergovej konštanty R_x od nukleónového čísla prvku A je zobrazená na obrázku 3.14.

Kedže je $\mu < m$, bude pre všetky prvky platiť, že

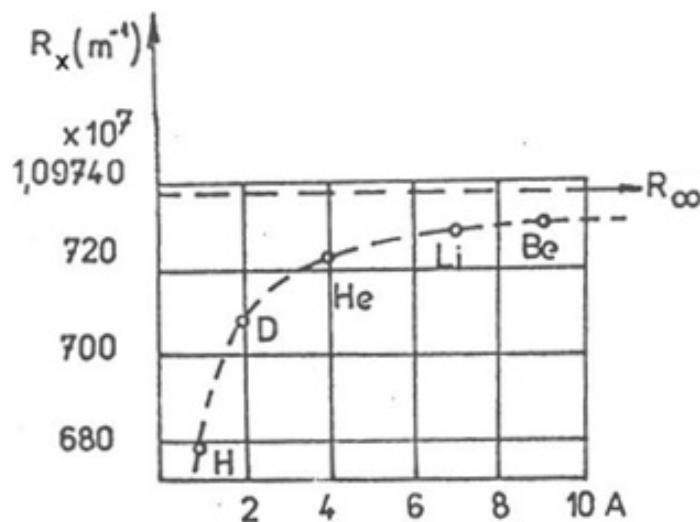
$$R_x < R_\infty. \quad (3.70)$$

Podiel μ/m s rastúcim Z konverguje k jednotke

$$\lim(Z, M \rightarrow \infty) \frac{\mu}{m} = 1 \quad (3.71)$$

a počnúc $Z = 4$ ($A = 8$) možno položiť

$$R_x \approx R_\infty. \quad (3.72)$$



Obr. 3.14: Závislosť Rydbergovej konštanty R_x od nukleónového čísla A .

3.5 Klady a nedostatky Bohrovho modelu

Bohrov model zohral veľmi dôležitú úlohu pred vznikom súčasnej kvantovej mechaniky. Predpokladal, že elektrón sa pohybuje v atóme podľa zákonov klasickej mechaniky, ale smie sa pohybovať len po takých dráhach, ktoré splňajú dodatočnú („kvantovú“) podmienku. Ukázal tak na nutnosť kvantovania fyzikálnych veličín, najmä momentu hybnosti.

Dokázal presvedčivo vysvetliť experimentálne pozorované spektrálne čiary emitované vodíkom a iónmi obsahujúcimi v obale jeden elektrón. Avšak zlyhal pri pokusoch o vysvetlenie spektier atómov s viacerými elektrónmi.

Podrobnejší rozbor čiarových spektier ukázal, že spektrálne čiary sa skladajú všeobecne z niekoľkých jemnejších čiar veľmi blízkych kmitočtov. Hovoríme, že spektrálne čiary vykazujú jemnú štruktúru. Bohrov model túto jemnú štruktúru spektrálnych čiar nevysvetľoval. Na jej objasnenie bolo navrhnutých niekoľko vylepšení Bohrovho modelu, najmä Sommerfeldov model, ktorý predpokladal, že elektróny sa môžu pohybovať okolo jadra aj po eliptických dráhach, nielen po kruhových. Z pohľadu kvantovej mechaniky, ktorá dobre popisuje atóm vodíka, je Sommerfeldova teória eliptických dráh určitým archaizmom, ale z historického hľadiska je názorným príkladom riešenia problému Bohrovho modelu atómu. Preto je podrobnejšie uvedená v prílohe A.2.

Kapitola 4

Kvantovo-mechanický opis atómu vodíka

4.1 Schrödingerova rovnica pre atóm vodíka

Bohrova teória, ktorá sa opierala o klasickú mechaniku, bola iba prechodnou etapou k vytvoreniu dokonalejšej teórie atomárnych javov - mechaniky mikrosveta, ktorá pri riešení pohybového stavu mikroobjektov berie do úvahy ich vlnové vlastnosti.

Riešením Schrödingerovej rovnice pre atóm vodíka získame vlnové funkcie, teda stavy, v ktorých možno nájsť elektrón v atóme vodíka. V trojrozmernom priestore má stacionárna Schrödingerova rovnica elektrónu tvar (1.50).

V prípade vodíkového atómu je elektrostatická potenciálna energia U náboja „-e“ vo vzdialosti r od iného náboja „+e“ funkciou vzdialenosťi r

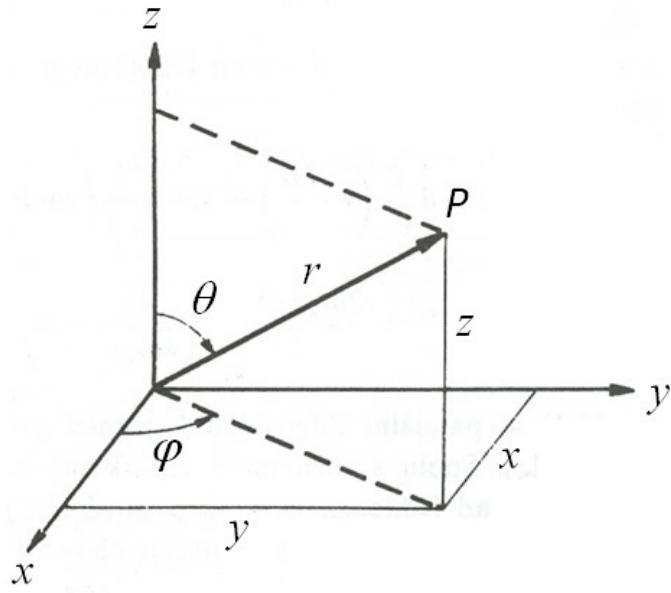
$$U = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \quad (4.1)$$

U je sféricky symetrická funkcia, t.j. $U = U(r)$.

V tomto prípade bude výhodné vyjadriť Schrödingerovu rovnicu v sférických súradniciach

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (4.2)$$

Sférické súradnice r , θ , φ sú definované podľa obrázku 4.1.



Obr. 4.1: Zobrazenie sférických súradníc.

4.1.1 Schrödingerova rovnica v sférických súradniciach

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi'}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi'}{\partial \theta} \right) + \\ & + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi'}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi' = 0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Po dosadení za U (4.1) a vynásobení faktorom $r^2 \sin^2 \theta$ dostaneme

$$\begin{aligned} & \sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi'}{\partial r} \right) + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi'}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 \psi'}{\partial \varphi^2} + \\ & + \frac{2mr^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E \right) \psi' = 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Rovnica (4.4) je parciálna diferenciálna rovnica pre vlnovú funkciu ψ' elektrónu v atóme vodíka. Táto rovnica plne určuje chovanie elektrónu a vlnová funkcia ψ' musí mať jedinú hodnotu v každom bode r, θ, φ .

V ďalšom pristúpime k jej stručnému riešeniu.

4.1.2 Schrödingerova rovnica - separácia premenných

Predchádzajúcu rovnicu možno separovať na tri nezávislé rovnice, z ktorých každá obsahuje jednu premennú

$$\frac{\partial \psi'}{\partial r} = \Theta \cdot \Phi \cdot \frac{\partial R}{\partial r}, \quad \frac{\partial \psi'}{\partial \theta} = R \cdot \Phi \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial^2 \psi'}{\partial \varphi^2} = R \cdot \Theta \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \quad (4.5)$$

Hľadáme teda riešenie v tvare

$$\psi'(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) \quad (4.6)$$

kde:

$R(r)$ - popisuje priebeh vlnovej funkcie ψ' elektrónu pozdĺž polohového vektoru r pri konštantných uhloch θ a φ ,

$\Theta(\theta)$ - závislosť ψ' na uhle θ pozdĺž poludníka gule so stredom v jadre atómu pri konštantných hodnotách r a φ ,

$\Phi(\varphi)$ - závislosť ψ' na azimutálnom uhle φ pozdĺž rovnobežky na tejto guli pri konštantných hodnotách r a θ .

Napíšeme teda vlnovú funkciu v tvare $\psi' = R\Theta\Phi$, dosadíme $R\Theta\Phi$ za ψ' do rovnice (4.4) pre atóm 1H a delíme celú rovnicu súčinom $R\Theta\Phi$. Dostaneme

$$\begin{aligned} & \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \\ & + \frac{2mr^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E \right) = 0. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Kedže v tejto rovnici sú iba členy, ktoré sú funkciou θ a φ , alebo r

$$\begin{aligned} & \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \\ & + \frac{2mr^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E \right) = f(r, \theta) \\ & \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = f(\varphi) \end{aligned} \quad (4.8)$$

prepíšeme rovnicu do tvaru

$$\begin{aligned} & \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \\ & + \frac{2mr^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E \right) = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Táto rovnica môže byť správna len vtedy, keď sa jej obidve strany rovnajú tej istej konšante, keďže sú funkciami rôznych premenných. Zavedieme pre túto konštantu označenie m_l^2 . Potom diferenciálna rovnica pre funkciu Φ je

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = f(\varphi) \quad (4.10)$$

Dosadíme m_l^2 za pravú stranu predchádzajúcej rovnice, delíme celú rovnicu $\sin^2 \theta$ a usporiadame členy

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E \right) = \\ \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) \end{aligned} \quad (4.11)$$

Opäť máme rovnicu, kde sa na každej strane vyskytujú iné premenné. Obidve strany sa preto musia rovnať tej istej konšante. Označíme ju $l(l+1)$ z dôvodov, ktoré vysvetlíme neskôr.

Rovnice pre funkcie Θ a R budú

$$\begin{aligned} \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) = l(l+1) \\ \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E \right) = l(l+1) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Každá z týchto troch rovníc je obyčajnou diferenciálnou rovnicou pre jednu funkciu jednej premennej.

Zjednodušili sme Schrödingerovu rovnicu pre vodíkový atóm, ktorá bola pôvodne parciálnej diferenciálnej rovnicou pre funkciu ψ' troch premenných.

1. rovnica má tvar

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m_l^2 \Phi = 0 \quad (4.13)$$

Jej riešením je funkcia

$$\Phi = A \exp[i m_l \varphi] \quad (4.14)$$

kde A je integračná konštantá.

Podmienka jednoznačnosti Φ je

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi) \quad (4.15)$$

lebo uhly $\varphi, \varphi + 2\pi$ udávajú tú istú poludníkovú rovinu. Musí preto platiť

$$Ae^{im_l\varphi} = Ae^{im_l(\varphi+2\pi)} \quad (4.16)$$

Táto podmienka je splnená vtedy, keď

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.17)$$

2. rovnica

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{1}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad (4.18)$$

má riešenie vtedy a len vtedy, keď l je celé číslo

$$l \geq |m_l| \quad (4.19)$$

Iba vtedy totiž existujú tzv. Legendrove polynómy, pomocou ktorých sa vyjadruje riešenie 2.rovnice. Platí teda

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (4.20)$$

3. rovnica pre radiálnu časť $R(r)$ vlnovej funkcie atómu vodíka má tvar

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (4.21)$$

Riešenie tejto rovnice je tiež zložité a vyjadruje sa pomocou tzv. Laguerrových polynómov. Rovnicu možno riešiť len vtedy, keď je

a)

$$E \geq 0 \quad (4.22)$$

To je prípad ionizovaného atómu 1H . Energia môže v tomto prípade nadobúdať spojite ľubovoľnú hodnotu.

b)

$$E < 0 \quad (4.23)$$

Teraz energia nadobúda záporné hodnoty, t.j. elektrón je viazaný k atómu. Hodnoty energie sú dané vzťahom

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (4.24)$$

kde n je celé číslo, navyše musí platiť, že $n \geq l$. Teda

$$l = 0, 1, \dots, (n-1). \quad (4.25)$$

Videli sme, že kvantovanie energie elektrónu v atóme vodíka je dané hlavným kvantovým číslom n . Interpretácia vedľajšieho (orbitálneho) kvantového čísla l je však predsa len menej zrejmá. Pozrime sa na to teraz podrobnejšie.

Vráťme sa k diferenciálnej rovnici pre radiálnu časť $R(r)$ vlnovej funkcie ψ'

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (4.26)$$

Táto rovnica sa týka výhradne radiálnej zložky pohybu elektrónu. Napriek tomu je v nej celková energia elektrónu E , ktorá zahrňuje kinetickú energiu orbitálneho pohybu elektrónu, ktorý by nemal mať s jeho radiálnym pohybom nič spoločné.

Celková energia elektrónu je

$$E = T_{rad} + T_{orb} + U = T_{rad} + T_{orb} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad (4.27)$$

Kinetická energia elektrónu má dve časti: T_{rad} odpovedajúcu jeho pohybu smerom k jadru, alebo od jadra, a T_{orb} odpovedajúcu jeho pohybu okolo jadra, potenciálna energia U elektrónu je elektrostatická energia.

Dosadením výrazu pre E do predchádzajúceho vzťahu pre radiálnu časť vlnovej funkcie R dostaneme

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[T_{rad} + T_{orb} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R = 0. \quad (4.28)$$

Ak sa zrušia navzájom posledné dva členy vnútri hranatej zátvorky, dostaneme diferenciálnu rovnicu pre $R(r)$, ktorá obsahuje výhradne funkcie polohového vektoru r . Požadujeme teda, aby platilo

$$T_{orb} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \quad (4.29)$$

Z klasických vzťahov

$$T_{orb} = \frac{1}{2} mv_{orb}^2, \quad L = mv_{orb}r, \quad (4.30)$$

vyplýva pre orbitálnu kinetickú energiu T_{orb} nasledujúci výraz

$$T_{orb} = \frac{L^2}{2mr^2}. \quad (4.31)$$

Porovnaním s predchádzajúcim vzťahom pre T_{orb} dostaneme:

$$\frac{L^2}{2mr^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \quad (4.32)$$

Z toho vyplýva, že

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2. \quad (4.33)$$

Riešením rovnice pre funkciu $\Theta(\theta)$ sme predtým pre vedľajšie kvantové číslo l dostali

$$l = 0, 1, \dots, (n-1). \quad (4.34)$$

Výsledok získaný riešením rovnice pre radiálnu časť $R(r)$ vlnovej funkcie ψ' interpretujeme teda tak, že elektrón môže mať jedine tie hodnoty momentu hybnosti L , ktoré sú určené vzťahom

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar. \quad (4.35)$$

Najviac sa odlišujúcou vlastnosťou kvantovej predstavy o orbitálnom momente L od klasickej je to, že v stave s $l = 0$ je $L = 0$, čo z hľadiska klasických predstáv nie je možné interpretovať.

Na záver ešte raz zhrnieme vzťahy pre kvantovanie energie a momentu hybnosti

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad L = \sqrt{l(l+1)} \hbar. \quad (4.36)$$

4.1.3 Závery z riešenia Schrödingerovej rovnice

Schrödingerova rovnica má riešenie pre diskrétné záporné hodnoty E_n dané vzťahom (4.36), alebo pre ľubovoľné kladné E , čo zodpovedá ionizovanému atómu vodíka.

Výraz pre E_n súhlasí so vzťahom pre energetické hladiny atómu vodíka odvodneným z Bohrovho modelu (3.19).

Riešením diferenciálnych rovníc sme získali povolené hodnoty pre konštanty n, l, m_l - tzv. kvantové čísla

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, && \text{hlavné kvantové číslo} \\ l &= 0, 1, 2, \dots, (n-1), && \text{vedľajšie (orbitálne) kvantové číslo} \\ m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. && \text{magnetické kvantové číslo} \end{aligned}$$

Kvantovanie energie elektrónu v atóme vodíka je dané hlavným kvantovým číslom n . Z riešenia Schrödingerovej rovnice vidno, že každej energii E_n prislúcha niekoľko vlnových funkcií ψ'_{nlm_l} . To znamená, že elektrón vo vodíkovom atóme sa môže pri tej istej energii

vyskytovať vo viacerých kvantových stavoch, dochádza ku degenerácii stavov. Stupeň degenerácie N pre dané hlavné kvantové číslo n sa rovná

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (4.37)$$

Vedľajšie (orbitálne) kvantové číslo l udáva možné hodnoty momentu hybnosti L podľa vzťahu (4.35). Rovnako ako celková energia, aj moment hybnosti je kvantovaný a zachováva sa. Veličina $\hbar = h/2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ je tak jednotkou momentu hybnosti.

Fyzikálnemu významu magnetického kvantového čísla m_l sa venujú nasledujúce kapi- toly.

Zvyčajne sa rôzne stavy momentu hybnosti označujú písmenami. Je to názorne vidno v tabuľke 4.1, kde je predstavené symbolické označenie stavov elektrónu v atóme vodíka. Číslica udáva hlavné kvantové číslo a písmeno vedľajšie kvantové číslo podľa nasledujúceho priradenia

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \Rightarrow s, p, d, f, g, \dots \quad (4.38)$$

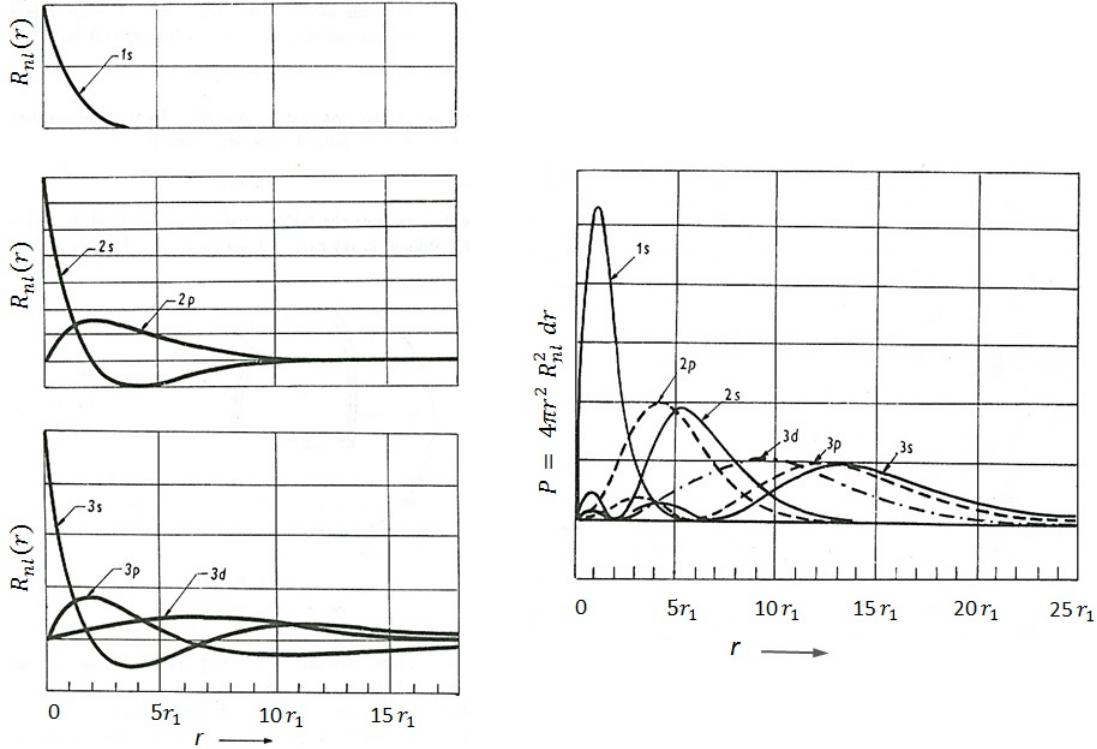
	s $l = 0$	p $l = 1$	d $l = 2$	f $l = 3$	g $l = 4$	h $l = 5$
$n = 1$	$1s$					
$n = 2$	$2s$	$2p$				
$n = 3$	$3s$	$3p$	$3d$			
$n = 4$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$		
$n = 5$	$5s$	$5p$	$5d$	$5f$	$5g$	
$n = 6$	$6s$	$6p$	$6d$	$6f$	$6g$	$6h$

Tab. 4.1: Symbolické označenie stavov elektrónu v atóme vodíka.

Toto zvláštne označenie vzniklo z počiatočných písmen empirickej klasifikácie spektier na sériu, ktoré sa používalo pred rozvojom atómovej teórie. Séria boli nazývané v angličtine - sharp (ostrá), principal (hlavná), diffuse (difúzna) a fundamental (základná).

Závislosť radiálnej časti vlnovej funkcie elektrónu v atóme vodíka $R_{n,l}(r)$ na vzdialenosť od jadra pre rôzne kvantové stavy, dané kvantovými číslami n a l , je zobrazená na obrázku 4.2 vľavo.

Pravdepodobnosť výskytu elektrónu vodíkového atómu vo vzdialosti r až $r + dr$ od jadra je daná vzťahom $P = 4\pi r^2 |R_{n,l}|^2 dr$. Pre tie isté kvantové stavy je uvedená na obrázku 4.2 vpravo. Z rozdelenia je vidieť, že Bohrove orbity predstavujú miesta najpravdepodobnejšieho výskytu elektrónov v atóme.



Obr. 4.2: Radiálna časť vlnovej funkcie elektrónu v atóme vodíka $R_{n,l}(r)$ v závislosti na vzdialenosť od jadra pre rôzne kvantové stavy, vľavo. Pravdepodobnosť výskytu elektrónu vodíkového atómu vo vzdialosti r až $r + dr$ od jadra pre rôzne kvantové stavy, vpravo. Veličina $r_1 = \frac{e_0 h^2}{\pi m e^2}$ je polomer prvej Bohrovej dráhy.

4.2 Orbitálny magnetický moment elektrónu

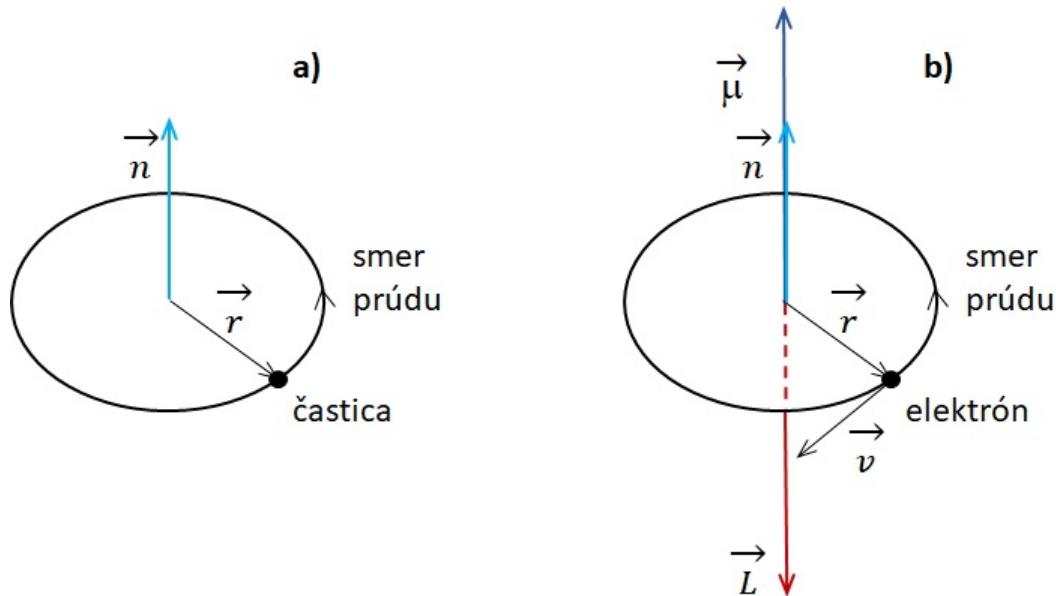
Elektrón obiehajúci okolo jadra atómu vodíka (protón) po orbite tvorí uzavretú prúdovú slučku s prúdom I .

Predstavme si všeobecnú modelovú situáciu odpovedajúcu prípadu, v ktorom okolo atómového jadra obieha po orbite častica s nábojom q . Táto častica potom tvorí uzavretú

prúdovú slučku s prúdom I rovným

$$I = q\nu = q\frac{1}{T} = q\frac{\omega}{2\pi} = q\frac{v}{2\pi r}. \quad (4.39)$$

V týchto vzťahoch ν je frekvencia obiehania častice po orbite, T je príslušná perióda, v a ω sú obvodová a uhlová rýchlosť častice, r je polomer jej orbity. Schematicky je to znázornené na obrázku 4.3a.



Obr. 4.3: a) Častica s elektrickým nábojom q obiehajúci okolo jadra tvorí uzavretú prúdovú slučku, b) Ilustrácia smerov vektorov magnetického momentu a orbitálneho momentu hybnosti.

Magnetický moment $\vec{\mu}$ takého závitu o ploche $S = \pi r^2$ je

$$\vec{\mu} = \mu_0 I \vec{S} = \mu_0 \cdot \frac{qv}{2\pi r} \cdot \pi r^2 \cdot \vec{n} = \frac{\mu_0 qvr}{2} \cdot \vec{n}. \quad (4.40)$$

kde μ_0 je permeabilita vákua rovná $4\pi \cdot 10^{-7}$, \vec{S} je vektor priradený ploche orbity častice a \vec{n} je jednotkový vektor v smere vektora \vec{S} . Pripomeňme si, že vektor \vec{S} je orientovaný do takého smeru, z ktorého vidno smer elektrického prúdu I proti smeru pohybu hodinových ručičiek.

Orbitálny moment hybnosti \vec{L} takej nabitej častice s hmotnosťou m je

$$\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v} = mvr \cdot \vec{n}. \quad (4.41)$$

Porovnaním dvoch predchádzajúcich vzťahov dostaneme pre časticu obiehajúcu okolo jadra nasledujúci vzťah, vyjadrujúci súvis medzi orbitálnym momentom hybnosti častice a jej magnetickým momentom

$$\vec{\mu} = \frac{\mu_0 q}{2m} \cdot \vec{L}. \quad (4.42)$$

V prípade, že táto častica má jednotkový kladný elektrický náboj $q = +1e$ tak platí

$$\vec{\mu} = \frac{\mu_0 e}{2m} \cdot \vec{L} \quad (4.43)$$

a v prípade, že po orbite obieha elektrón s $q = -1e$, potom dostaneme

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_0 e}{2m} \cdot \vec{L}. \quad (4.44)$$

Ilustrácia vzťahu (4.44) pre prípad elektrónu je na obrázku 4.3b. Záporné znamienko vo vzťahu znamená, že príslušné vektorové majú opačný smer. Smer \vec{L} je pritom určený podľa smeru obehu elektrónu po orbite, ktorý je opačný ako smer prúdu I . Vektor $\vec{\mu}$ a \vec{L} sú kolmé k rovine dráhy elektrónu, ale majú opačnú orientáciu. Súvis medzi orbitálnym momentom hybnosti elektrónu a jeho magnetickým momentom (v danom prípade medzi \vec{L} a $\vec{\mu}$) sa nazýva magnetomechanický paralelizmus.

Podiel hodnôt $|\vec{\mu}|$ a $|\vec{L}|$ je tzv. gyromagnetický podiel γ

$$\gamma = \frac{\mu_0 e}{2m} \quad (4.45)$$

a pre elektrón platí

$$\vec{\mu} = -\gamma \cdot \vec{L}. \quad (4.46)$$

Súvis medzi veľkosťami magnetického momentu a veľkosťou orbitálneho momentu hybnosti je potom

$$|\vec{\mu}| = \frac{\mu_0 e}{2m} \cdot |\vec{L}|. \quad (4.47)$$

Moment hybnosti elektrónu v Bohrovom modeli je kvantovaný $|\vec{L}| = n \cdot \hbar$, preto

$$|\vec{\mu}| = \frac{\mu_0 e}{2m} \cdot \frac{n\hbar}{2\pi} = n \cdot \frac{\mu_0 e \hbar}{4\pi m} = n \cdot \mu_B. \quad (4.48)$$

Veličina

$$\mu_B = \frac{\mu_0 e \hbar}{2m} = \frac{\mu_0 e h}{4\pi m} \quad (4.49)$$

$(\mu_B = 1,165 \cdot 10^{-29} \text{ Vms})$ je tzv. Bohrov magnetón. V týchto vzťahoch $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ je elementárny elektrický náboj.

Kedže magnetický moment elektrónu súvisí s orbitálnym momentom hybnosti, vzťahujú sa pravidlá kvantovania aj na μ . Orbitálny magnetický moment je celočíselným násobkom μ_B .

Vo fyzike atómového obalu atómu sa zavádzajú tiež faktor g , nazývaný aj Landeovým faktorom. Faktor g obecne vyjadruje pomer medzi veľkosťou magnetického momentu sústavy meranej v jednotkách μ_B k veľkosti momentu hybnosti sústavy meraného v jednotkách \hbar . Je však potrebné upozorniť, že pod pojmom momentu hybnosti sa často uvádzajú len najvyššia možná hodnota kvantového čísla m_l pre dané l , ktoré v skutočnosti veľkosť momentu hybnosti určuje, lebo $\max(m_l) = l$.

Pre elektrón obiehajúci po orbite platí

$$\vec{\mu} = -g \mu_B \cdot \vec{L}/\hbar. \quad (4.50)$$

Poznamenajme, že pre elektrón s momentom hybnosti \vec{L} je $g = 1$.

Porovnaním vzťahov (4.46) a (4.50) dostaneme

$$\hbar \cdot \gamma = g \cdot \mu_B. \quad (4.51)$$

Podľa kvantovej mechaniky však orbitálny moment hybnosti elektrónu nie je celočíselným násobkom \hbar , ani orbitálny magnetický moment elektrónu nie je celočíselným násobkom μ_B , ale sú dané vzťahmi:

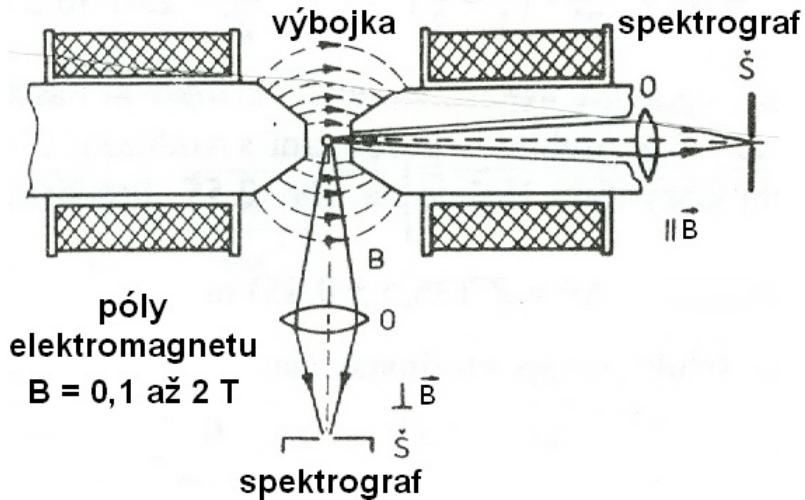
$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar \quad (4.52)$$

$$|\vec{\mu}| = \frac{\mu_0 e |\vec{L}|}{2m} = \sqrt{l(l+1)} \cdot \mu_B. \quad (4.53)$$

4.3 Magnetické kvantové číslo

Holandský fyzik P. Zeeman ešte v roku 1896 objavil vplyv magnetického poľa na spektrum, ktorý sa prejavoval rozštiepením jednoduchých spektrálnych čiar, keď boli vyžarujúce atómy umiestnené v magnetickom poli. Neskôr bol tento jav vysvetlený priestorovým kvantovaním elektrónových dráh.

Na obrázku 4.4 je znázornená aparátúra, v ktorej sa pozoruje Zeemanov jav. V silnom magnetickom poli medzi pólmami elektromagnetu s $B = 0,1$ až $2T$ je umiestnená spektrálna výbojka (H , Na , K , ...). Jej svetlo sa pozoruje optickým spektrografom s vysokou rozlišovacou schopnosťou.



Obr. 4.4: Aparatúra na pozorovanie Zeemanovho javu.

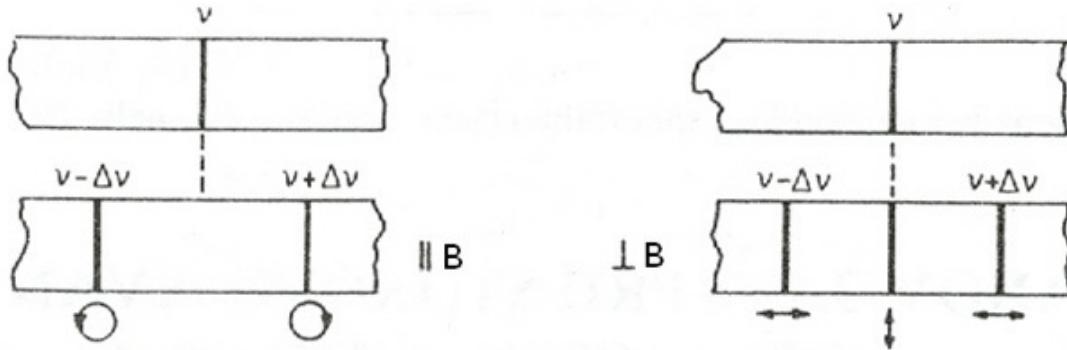
Rozštiepenie vybranej spektrálnej čiary sa najvhodnejšie pozoruje v dvoch smeroch - v smere indukčných čiar magnetického poľa a v smere kolmom na magnetické indukčné čiary.

Na predchádzajúcim obrázku sú objektív O a vstupná štrbina \check{S} spektrografovi naznačené v týchto dvoch smeroch. Na to, aby sa mohlo pozorovať aj v smere rovnobežnom s indukčnými čiarami magnetického poľa, musí mať jeden pól magnetu otvor v smere osi.

V spektre vodíka vzniká rozštiepenie spektrálnej čiary v obidvoch prípadoch. Vzniknuté čiary sú polarizované (kruhovo v prvom prípade a lineárne v druhom). Posunutia $\Delta\nu$ vzniknutých čiar od pôvodnej čiary sú rovnaké. V druhom prípade zostáva v spektri aj pôvodná čiara. Je to ilustrované na obrázku 4.5.

Je to tzv. normálny Zeemanov jav (pozorovaný iba pri singletoch, t.j. pri čiarach, ktoré nemajú jemnú štruktúru). Okrem vodíka sa takto štiepia spektrálne čiary aj v spektránoch ďalších jednoelektrónových systémov.

Kvantová teória vysvetľuje tento jav priestorovým kvantovaním elektrónových dráh. Neskôr ukážeme, že rozštiepenie spektrálnych čiar odráža rozštiepenie energetických sta-



Obr. 4.5: Výsledok experimentu Zeemana.

vov na niekoľko hladín s rôznymi energiami v prípadoch keď sa atóm nachádza v magnetickom poli.

Rozoberme dva možné prípady.

- a) Atóm sa nenachádza v magnetickom poli

V tomto prípade sú roviny obežných dráh elektrónov v priestore orientované celkom náhodne. To isté platí aj pre ich orbitálne magnetické momenty a orbitálne momenty hybnosti,

- b) Atóm sa nachádza v magnetickom poli

V nenulovom vonkajšom magnetickom poli je už situácia iná. Roviny obežných dráh elektrónov, teda aj orbitálne magnetické momenty a orbitálne momenty hybnosti, nadobúdajú v priestore celkom určitú orientáciu.

Akú orientáciu?

Odpoveď na túto otázku dal ešte v roku 1916 A. Sommerfeld, keď zaviedol priestorovú predstavu atómu, v ktorom vonkajšie magnetické pole vytvára význačný smer. To je známe pod názvom „priestorové kvantovanie elektrónových dráh“.

Vektor \vec{L} bude všeobecne odchýlený od smeru indukcie vonkajšieho magnetického poľa (os z) o uhол α , takže jeho priemet do osi z je

$$L_z = L \cdot \cos \alpha \quad (4.54)$$

To je ilustrované na obrázku 4.6.

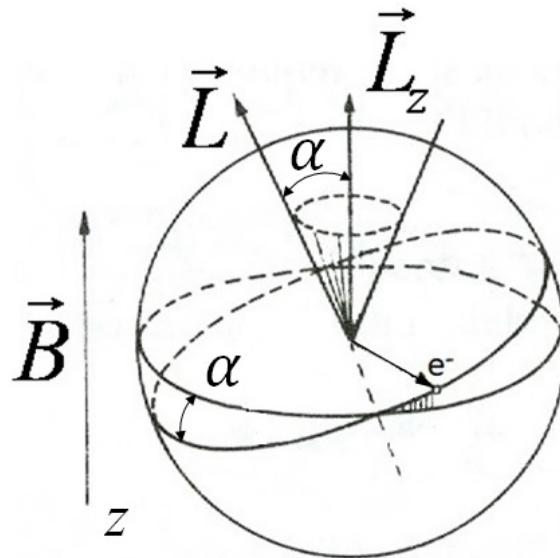
Podľa kvantovej teórie je priemet orbitálneho momentu hybnosti do smeru vonkajšieho magnetického poľa rovný celočíselnému násobku kvantovej jednotky momentu hybnosti, t.j.

$$L_z = m_l \cdot \hbar, \quad (4.55)$$

kde m_l je magnetické kvantové číslo vyhovujúce podmienke

$$-l \leq m_l \leq l. \quad (4.56)$$

Kvantové číslo m_l môže teda nadobúdať $(2l + 1)$ hodnôt.

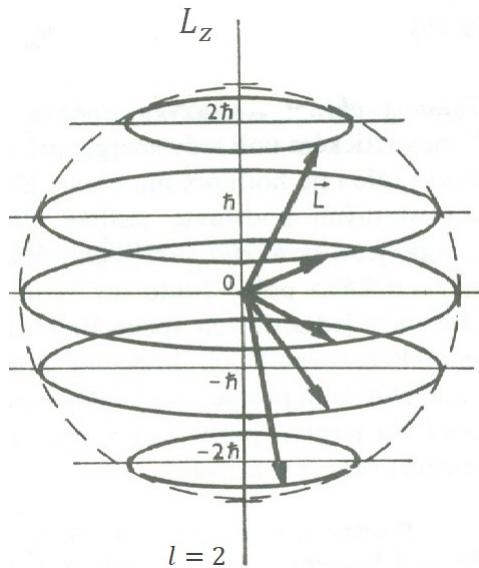


Obr. 4.6: Orientácia vektora \vec{L} vo vonkajšom magnetickom poli \vec{B} .

V klasickom prípade si môžeme predstaviť, že obiehajúci elektrón ako hmotný útvar tvorí špeciálny zotrvačník s orbitálnym momentom hybnosti \vec{L} . Moment hybnosti opisuje precesný kužeľ, pretože vo vonkajšom silovom poli naňho pôsobí silový otáčavý moment $\vec{L} \times \vec{B}$.

Atóm 1H charakterizovaný istou hodnotou m_l môžeme uvažovať tak, akoby bol pripravený svojim momentom hybnosti \vec{L} zaujať istú orientáciu vzhľadom ku smeru \vec{B} , ak sa ocitne v takom poli (viď ilustráciu na obrázku 4.7).

Bez prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa je smer osi „z“ ľubovoľný. Význam \vec{B} (vonkajšieho poľa) spočíva v tom, že poskytuje vztažný smer, s pomocou ktorého možno merat' L_z .



Obr. 4.7: Možné orientácie vektora \vec{L} voči smeru vonkajšieho magnetického poľa \vec{B} .

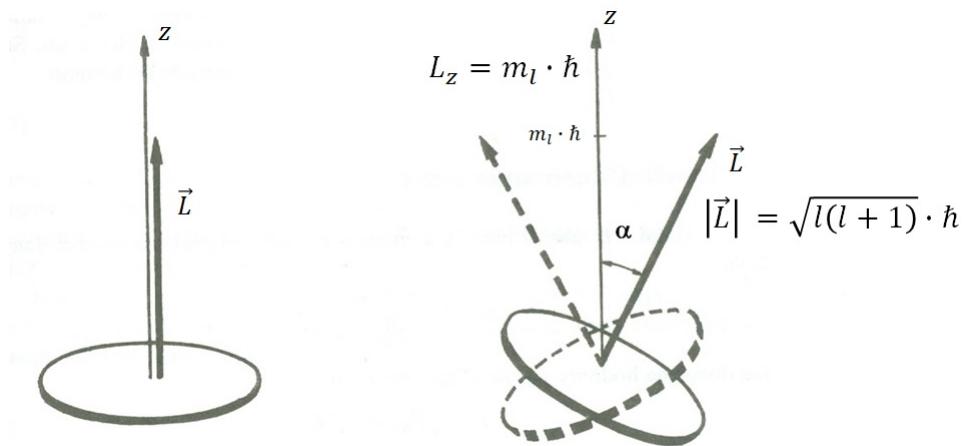
Prečo je však kvantovaná iba jedna zložka vektora momentu hybnosti?

Odpoveď vyplýva z princípu neurčitosti. Vektor \vec{L} nemôže byť nikdy trvale v určitom smere, napr. v smere osi z -ovej, ale sleduje v priestore povrch kužela tak, že má projekciu určenú podľa vzťahu (4.55). Ak by totiž vektor \vec{L} bol fixovaný v priestore tak, že by L_x , L_y a L_z mali určité hodnoty, potom by elektrón bol viazaný na určitú rovinu. Ak by bol napríklad vektor \vec{L} v smere osi „ z “, elektrón by musel byť trvale v rovine „ xy “ (obrázok 4.8). To sa však, podľa vzťahu (1.38), môže stať iba vtedy, ak má zložka p_z hybnosti elektrónu nekonečne veľkú neurčitosť.

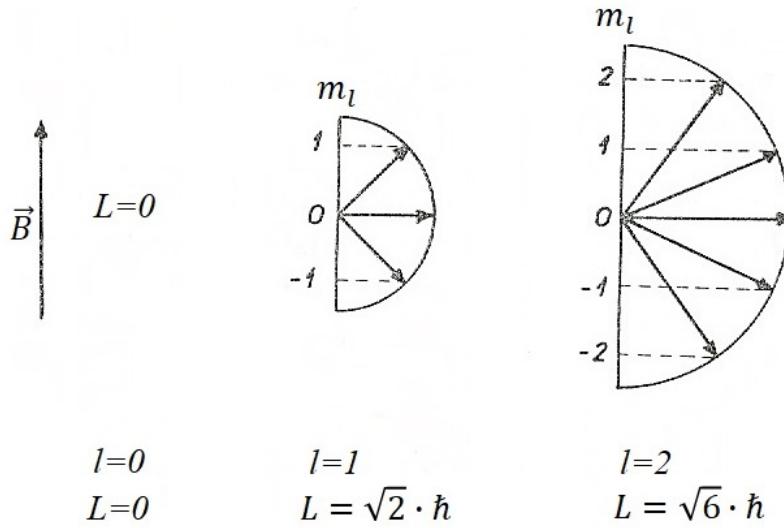
To je samozrejme nemožné, ak má byť elektrón súčasťou vodíkového atómu a má platiť princíp neurčitosti.

Pôvod názvu „magnetické kvantové číslo“ vyplýva zo skutočnosti, že okrem priemetu momentu hybnosti toto číslo kvantuje podľa vzťahu (4.53) aj priemet magnetického momentu (do význačného smeru), ktorý s ním súvisí.

Podľa toho, čo bolo doteraz povedané, pohyb elektrónu v priestore má tri stupne voľnosti. Jeho kvantový stav je preto určený tromi kvantovými číslami n , l a m_l . Keďže m_l môže nadobúdať $(2l + 1)$ hodnôt, k danému stavu l existuje $(2l + 1)$ podstavov. To je ilustrované na obrázku 4.9.



Obr. 4.8: Ilustrácia kvantovania iba jednej zložky vektora momentu hybnosti.



Obr. 4.9: Ilustrácia priestorového kvantovania.

Fyzikálny význam m_l spočíva v tom, že určuje orientáciu roviny dráhy elektrónu (orbitálu) v priestore.

Tento vektorový diagram nemožno chápať doslova. Diagram však správne odráža dva fakty: možné projekcie L_z (t.j. hodnoty m_l) a možné hodnoty veľkosti vektora \vec{L} .

Veľkosť orbitálneho momentu hybnosti \vec{L} elektrónu je podľa kvantovej teórie kvantovaná podľa vzťahu (4.52). Smer \vec{L} je kvantovaný vzhľadom ku vonkajšiemu magnetickému poľu \vec{B} podľa vzťahu (4.55). Je to tzv. priestorové kvantovanie.

Magnetické kvantové číslo m_l udáva smer vektora \vec{L} tým, že určuje jeho zložku v smere

poľa tak, že smer \vec{B} je rovnobežný s osou „z“.

Všetky elektróny s rovnakým hlavným kvantovým číslom n tvoria jednu elektrónovú vrstvu. Elektrónové vrstvy sa označujú postupne veľkými písmenami K, L, M, N, O, \dots , podľa rastúceho n . V tabuľke 4.2 je ukázaný celkový počet možných stavov elektrónov v jednotlivých vrstvách.

Vrstva	Kvantové číslo			Počet stavov	Označenie stavov
	n	l	m_l		
K	1	0	0	1	$1 = 1^2$ $1s$
L	2	0	0	1	$2s$
		1	-1, 0, 1	3	$2p$
M	3	0	0	1	$3s$
		1	-1, 0, 1	3	$3p$
		2	-2, -1, 0, 1, 2	5	$3d$
N	4	0	0	1	$4s$
		1	-1, 0, 1	3	$4p$
		2	-2, -1, 0, 1, 2	5	$4d$
		3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	$4f$

Tab. 4.2: Počty možných kvantových stavov elektrónov v jednotlivých vrstvách.

Počet možných stavov elektrónov s kvantovými číslami n, l, m_l vo vrstvách K, L, M, N, \dots je postupne rovný 1, 4, 9, 16, Všeobecne je v n -kvantovej vrstve počet stavov rovný

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (4.57)$$

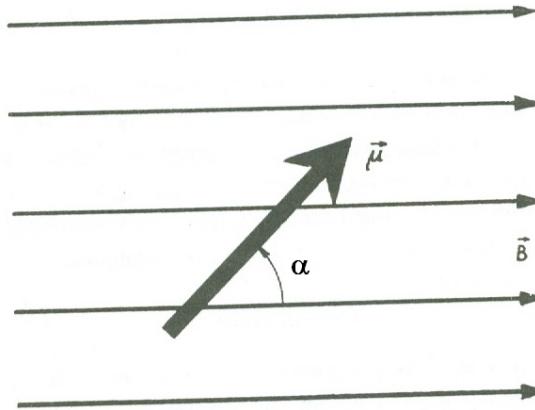
Ku štiepeniu spektrálnych čiar dochádza aj vo vonkajšom elektrickom poli. Je to tzv. Starkov jav.

Aký význam má pre atóm vodíka smer v priestore?

Elektrón obiehajúci okolo jadra tvorí vlastne malú prúdovú slučku a má magnetické pole ako magnetický dipól. Vo vonkajšom magnetickom poli \vec{B} má tento dipól potenciálnu energiu V_m , ktorá závisí od veľkosti jeho magnetického momentu $\vec{\mu}$ a od jeho orientácie vzhľadom na indukciu vonkajšieho magnetického poľa \vec{B} .

Na dipól pôsobí v poli \vec{B} silový otáčavý moment $\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ (obrázok 4.10), ktorého veľkosť je

$$|\vec{M}| = |\vec{\mu} \times \vec{B}| = \mu B \sin \alpha. \quad (4.58)$$



Obr. 4.10: Dipól v magnetickom poli.

Silový moment je maximálny, keď je uhol $\alpha = 90^\circ$, t.j. dipól je kolmý k smeru poľa. V prípade, že dipól je paralelný, alebo antiparalelný so smerom magnetického poľa, t.j. keď uhol $\alpha = 0^\circ$, je príslušný silový moment nulový.

Kedže magnetický moment $\vec{\mu}$ je spojený s orbitálnym momentom hybnosti \vec{L} , elektrón reaguje na pôsobiaci otáčavý moment \vec{M} ako zotvračník a koná preto precesný pohyb okolo osi určenej smerom \vec{B} .

Potenciálna energia V_m dipólu $\vec{\mu}$ v magnetickom poli \vec{B} .

Položme

$$V_m = 0 \dots \text{pri } \dots \alpha = 90^\circ \dots (\vec{\mu} \perp \vec{B}). \quad (4.59)$$

Potom potenciálna energia pri každej inej orientácii vektora $\vec{\mu}$ sa rovná vonkajšej práci, ktorú treba vynaložiť na otočenie dipólu z uhla 90° do uhla α , ktorý charakterizuje novú orientáciu

$$V_m = \int_{90^\circ}^{\alpha} M \cdot d\alpha = \mu B \int_{90^\circ}^{\alpha} \sin \alpha \cdot d\alpha = -\mu B \cos \alpha. \quad (4.60)$$

Ak má vektor $\vec{\mu}$ smer \vec{B} , potom V_m má minimálnu hodnotu rovnú

$$V_m = -\mu B. \quad (4.61)$$

To je prirodzený dôsledok toho, že magnetický dipól má tendenciu orientovať sa do polohy rovnobežnej s vonkajším magnetickým poľom.

Potenciálna energia atómu v magnetickom poli.

Do vzťahu (4.60) pre V_m dosadíme zo vzťahu (4.53) príslušný výraz pre $|\vec{\mu}|$ a úpravou podľa (4.54) a (4.55) postupne dostaneme

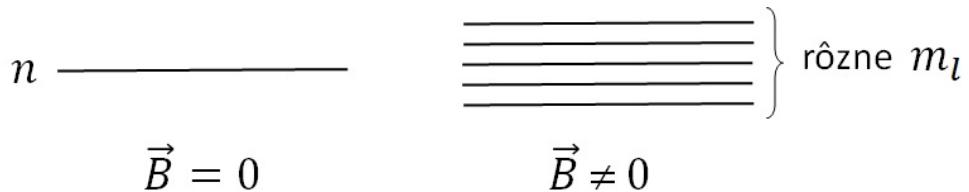
$$V_m = -\mu B \cos \alpha = \frac{\mu_0 e}{2m} LB \cos \alpha = \frac{\mu_0 e}{2m} BL_Z = \frac{\mu_0 e}{2m} B m_l \hbar = m_l \mu_B B, \quad (4.62)$$

kde μ_B je opäť Bohrov magnetón. V magnetickom poli teda energia určitého atómového stavu závisí nielen na kvantovom čísle n , ale i na hodnote m_l .

Celková energia elektrónu v magnetickom poli $E = f(n, m_l)$. Zapíšme to takto

$$E = E_0 + V_m = E_0 + m_l \mu_B B. \quad (4.63)$$

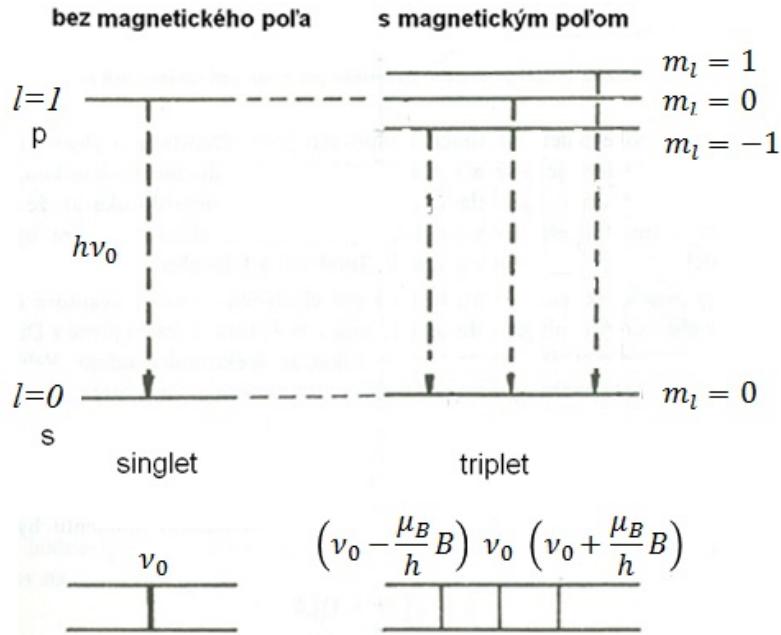
kde E_0 je energia základného stavu bez vonkajšieho poľa. Teda stav s hlavným kvantovým číslom n sa rozdelí na niekoľko samostatných podstavov, ak atóm umiestníme do magnetického poľa (obrázok 4.11). Energie týchto podstavov sú vyššie, alebo nižšie, ako energie východzieho stavu bez prítomnosti magnetického poľa.



Obr. 4.11: Rozštiepenie stavu s hlavným kvantovým číslom n vo vonkajšom magnetickom poli s indukciami \vec{B} .

Tento jav vedie pri vyžarovaní atómu v magnetickom poli ku štiepeniu jednotlivých spektrálnych čiar na oddelené čiary, pričom vzdialenosť susedných čiar vzniknutých štiepením závisí na veľkosti poľa \vec{B} .

Pozrime sa najprv na konkrétny jednoduchý príklad štiepenia čiar v magnetickom poli. Vezmieme dva stavov elektrónu - základný stav s ($l = 0$) a excitovaný stav p ($l = 1$). V magnetickom poli \vec{B} získa energiu V_m iba elektrón v stave p . Tento elektrón má tri



Obr. 4.12: Štiepenie spektrálnej čiary s kmitočtom ν_0 na tri komponenty s kmitočtami ν_1 , ν_2 a ν_3 vo vonkajšom magnetickom poli \vec{B} .

možné projekcie hybnosti \vec{L} do vybraného smeru. Ich veľkosti sú charakterizované číslami $m_l = -1, 0, +1$. Východiskový energetický stav sa preto rozštiepi na tri možné podstavy s rozdielom energií $\Delta E = \mu_B \cdot B$. To je ilustrované na obrázku 4.12.

Elektrón s ($l = 0$) má nulový moment hybnosti aj magnetický moment. V magnetickom poli \vec{B} preto nezíska dodatočnú energiu.

Elektrón prechádza z excitovaného stavu p do základného stavu s . Pokiaľ je pole vypnuté, vyžiari sa fotón s kmitočtom ν_0 . V spektre budeme mať preto čiaru odpovedajúcu tejto frekvencii.

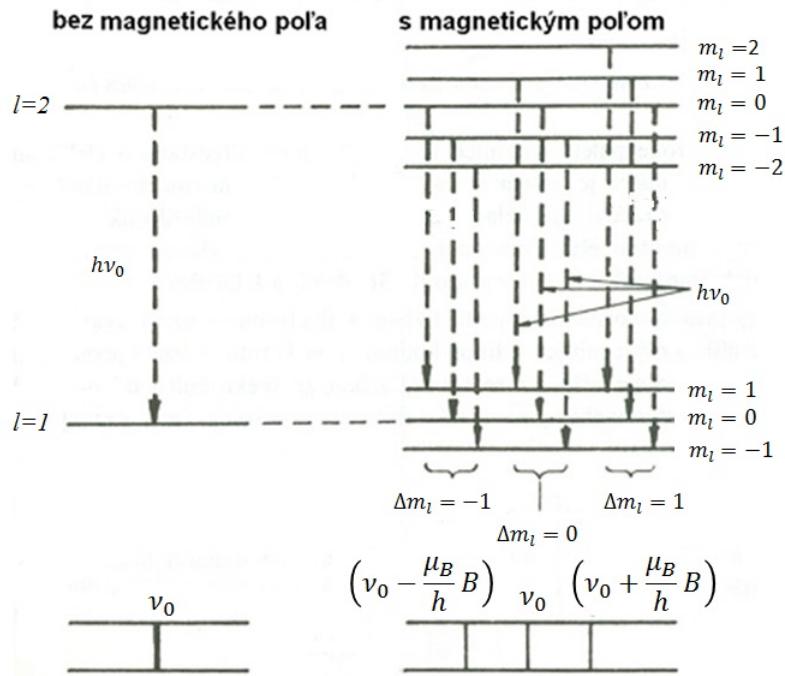
V prítomnosti poľa \vec{B} sa excitovaná hladina p rozštiepila. Preto pri preskoku elektrónu do základného (nerozštiepeného) stavu vzniknú v spektre tri čiary (tzv. triplet), ktorým príslušia kmitočty

$$\nu_1 = \nu_0 - \Delta\nu, \quad \nu_2 = \nu_0, \quad \nu_3 = \nu_0 + \Delta\nu, \quad (4.64)$$

kde

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{2\pi\hbar} = \frac{\mu_B B}{2\pi\hbar} = \frac{\mu_0 e}{4\pi m} B. \quad (4.65)$$

Pozrime sa teraz na zložitejší príklad. Na obrázku 4.13 sú znázornené spektrálne čiary vznikajúce pri prechodoch medzi orbitami s $l = 2$ a $l = 1$ pri vypnutom ($\vec{B} = 0$, vľavo) a zapnutom ($\vec{B} \neq 0$, vpravo) magnetickom poli.



Obr. 4.13: Spektrálne čiary vznikajúce pri prechodoch medzi orbitami s $l = 2$ a $l = 1$ pri vypnutom ($\vec{B} = 0$, vľavo) a zapnutom ($\vec{B} \neq 0$, vpravo) magnetickom poli.

Podľa predchádzajúceho už vieme, že atóm vodíka s magnetickým číslom m_l má potenciálnu energiu V_m určenú vzťahom (4.62). Kvantové číslo m_l pritom môže nadobúdať $(2l + 1)$ hodnôt od $-l$ do $+l$ a stav s daným l sa štiepi v magnetickom poli na $(2l + 1)$ podstavov. Energie susedných podstavov sa líšia o hodnotu $\Delta E = \mu_B \cdot B$.

Kedže zmeny m_l sú obmedzené na $\Delta m_l = 0, \pm 1$ (výberové pravidlo), potom spektrálna čiara ν_0 vznikajúca pri prechode medzi stavmi s dvomi rôznymi l sa rozštiepi len na tri komponenty ako ukazuje obrázok 4.13. Toto štiepenie spektrálnej čiary s kmitočtom ν_0 na tri komponenty s kmitočtami ν_1 , ν_2 a ν_3 predstavuje tzv. normálny Zeemanov jav.

Často sa pozoruje tzv. anomálny Zeemanov jav, keď sa objaví 4, 6 i viac komponentov čiary, prípadne keď sa aj vyskytnú tri komponenty, ale ich vzájomná vzdialenosť sa neriadi podľa predchádzajúcich vzťahov.

Kapitola 5

Mnohoelektrónové atómy

5.1 Spin elektrónu

Doteraz sme pracovali s troma kvantovými číslami n, l a m_l . Podľa jednoduchej kvantovej teórie dochádza k štiepeniu spektrálnych čiar len vo vonkajšom magnetickom poli. Rozštiepených čiar je pritom vždy nepárny počet, lebo máme $(2l + 1)$ možných hodnôt m_l .

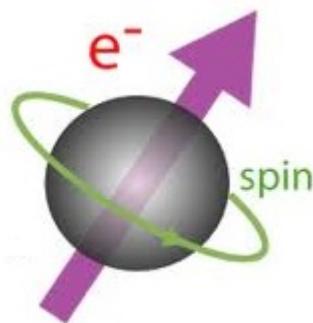
V skutočnosti však bolo experimentálne zistené štiepenie spektrálnych čiar aj v spektrách atómov, ktoré nie sú v magnetickom poli. Umožnil to pokrok experimentálnej techniky v spektroskopii, ktorý ukázal, že pôvodne pozorované jednoduché spektrálne čiary sú v skutočnosti multiplety ako v Zeemanovom jave, s tým rozdielom, že ich nespôsobí vonkajšie magnetické pole.

Kedže rozdiely $\Delta\nu$ v multiplete sú väčšinou menšie ako vzdialosť medzi multipletmi, jav bol nazvaný ako „jemná štruktúra spektrálnych čiar“. Prvýkrát bola jemná štruktúra zistená v spektrách alkalických kovov, kde sa prejavuje vo forme dubletov. Ako príklad možno uviesť intenzívnu žltú čiaru sodíka, ktorá je v skutočnosti dubletom D_1D_2 s $\lambda(D_1) = 589,0 \text{ nm}$ a $\lambda(D_2) = 589,6 \text{ nm}$ (rozdiel $\Delta\lambda = 0,6 \text{ nm}$).

Príkladom takejto jemnej štruktúry je aj prvá čiara Balmerovej série atómu vodíka, ktorá vzniká pri prechode medzi hladinami $n = 3$ a 2 vodíkových atómov. Tu existuje teoretická predpoveď pre jednu čiaru, v skutočnosti boli pozorované dve čiary vzdialené od seba o $\Delta\lambda = 0,014 \text{ nm}$. Tento dublet predstavuje síce malý efekt, ale je otvorenou výzvou pre teóriu.

Navýše bolo zistené, že v magnetickom poli dochádza aj k rozštiepeniu čiar atómov, nachádzajúcich sa v stave $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ a to vždy na dublet a to nemožno vysvetliť pomocou m_l .

Tieto dve experimentálne zistenia sú v rozpore s popisom pohybu elektrónu v centrálnom elektrostatickom poli atómového jadra bez prítomnosti vonkajšieho silového poľa. Tento rozpor možno však vysvetliť na základe hypotézy, ktorú vyslovili G. Uhlenbeck a S.A. Goudsmit v roku 1925. Ide o klasickú predstavu (obrázok 5.1), že elektrón koná okrem obežného pohybu okolo atómového jadra ešte vlastný rotačný pohyb okolo osi, prechádzajúcej jeho ľažiskom. Táto vlastná rotácia elektrónu sa označuje ako spin.



Obr. 5.1: Klasické znázornenie rotujúceho elektrónu ako nabitej guľôčky rotujúcej okolo svojej osi. S rotáciou je spojený moment hybnosti.

Spin je vnútorná vlastnosť elektrónu. Je to vektor vlastného (vnútorného) momentu hybnosti a v ďalšom ho budeme označovať ako \vec{L}_s . Z toho zároveň vyplýva, že elektrón má aj vlastný magnetický moment označovaný ako $\vec{\mu}_s$.

Jemnú štruktúru spektrálnych čiar nemožno vysvetliť Coulombovskou interakciou medzi jadrom a elektrónom. Tento jav je však výsledkom magnetickej interakcie medzi orbitálnym $\vec{\mu}$ a spinovým $\vec{\mu}_s$ magnetickým momentom elektrónu. V závislosti na vzájomnej orientácii týchto dvoch momentov sú potom energetické termy rozštiepené na dva podstavy. Táto spin-orbitálna väzba vedie k celkovému momentu hybnosti atómu \vec{J} .

Atómové jadrá majú takisto vnútorné momenty hybnosti a magnetické momenty. Tieto zložky prispievajú k celkovému atómovému momentu hybnosti a magnetickému momentu. Keďže však jadrové magnetické momenty majú veľkosť rádovo iba jednej tisíciny veľkosti elektrónových momentov, jadrové príspevky sú malé. Jadrové príspevky vedú

k tzv. „hyperjemnej štruktúre spektrálnych čiar“ s typickými vzdialenosťami $\sim 10^{-12} \text{ m}$ medzi susednými komponentami v porovnaní so vzdialenosťami rádu $\sim 10^{-10} \text{ m}$ v prípade jemnej štruktúry spektier. Podrobnejšie o hyperjemnej štruktúre pojednáme v jadrovej fyzike.

5.2 Sternov - Gerlachov experiment

Klasicky si atóm možno predstaviť ako magnetický dipól s magnetickým momentom $\vec{\mu}$, ktorého veľkosť je stála. Ako už bolo ukázané predtým (obrázok 4.10), v homogénnom magnetickom poli bude na dipól pôsobiť iba dvojica síl, ktorá ho obecne pootočí okolo jeho osi a dipól získa magnetickú energiu $V_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Otázkou je, či môžeme zistiť toto pootočenie zväzku atómov, ktoré prechádzajú homogénym magnetickým poľom.

Jednoduchá úvaha ukáže, že to nejde. Magnetický moment si predstavme ako drobnú magnetickú ihlu, ktorá má severný a južný pól. Ak takú ihlu umiestnime do magnetického poľa, severný pól bude orientovaný v smere magnetických indukčných čiar a južný pól zase v opačnom smere. Ak magnetické pole má všade tú istú veľkosť, t.j. je homogénne, tieto dve sily pôsobiace na obidva póly sa navzájom kompenzujú a na magnetickú ihlu nebude pôsobiť žiadna výsledná sila. V nehomogénnom magnetickom poli sila pôsobiaca na jeden pól magneticej ihly môže byť väčšia ako sila pôsobiaca na druhý pól a ihla bude orientovaná v jednom smere.

Inými slovami povedané, pootočenie atómov zväzku v homogénnom magnetickom poli zistiť nemôžeme. Trajektória dipólu sa nezmení, t.j. zväzok sa v danom poli nebude rozptyľovať, bude sa chovať tak, ako keby bolo pole \vec{B} vypnuté.

Aby sme spôsobili odchýlku zväzku, musí byť toto pole nehomogénne. Ak bude táto nehomogenita poľa znateľná už v rozsahu dĺžky dipólu, budú na jeho póly pôsobiť nerovnaké sily a ako výsledok vznikne sila, posunujúca dipól na jednu, alebo na druhú stranu. Veľkosť takejto sily závisí jednak na magnetickom momente, ale aj na nehomogenite poľa.

V nehomogénnom poli \vec{B} bude na dipól pôsobiť dodatočná sila \vec{F} , ktorej existencia je podmienená tým, že vektor indukcie \vec{B} nie je konštantný, ale je funkciou súradníc. Táto

sila je rovná zápornému gradientu potenciálnej energie dipólu v tomto poli

$$\vec{F} = -\nabla U = - \left(\frac{\partial U}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial U}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial U}{\partial z} \vec{k} \right). \quad (5.1)$$

Ak indukcia magnetického poľa má smer osi z , bude priemet magnetického momentu na osi x a y nadobúdať v dôsledku precesie raz kladné a inokedy záporné hodnoty a v prie- mere bude $\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0$.

Potom silu pôsobiacu na magnetický moment možno vyjadriť nasledujúcim spôsobom

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \frac{\partial}{\partial z}(\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z). \quad (5.2)$$

Ak platí

$$B_x = B_y = 0, \quad B_z = B, \quad \frac{\partial B}{\partial z} \neq 0 \quad (5.3)$$

sila pôsobiaca na atóm v smere osi z -ovej bude rovná

$$F = F_z = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z}. \quad (5.4)$$

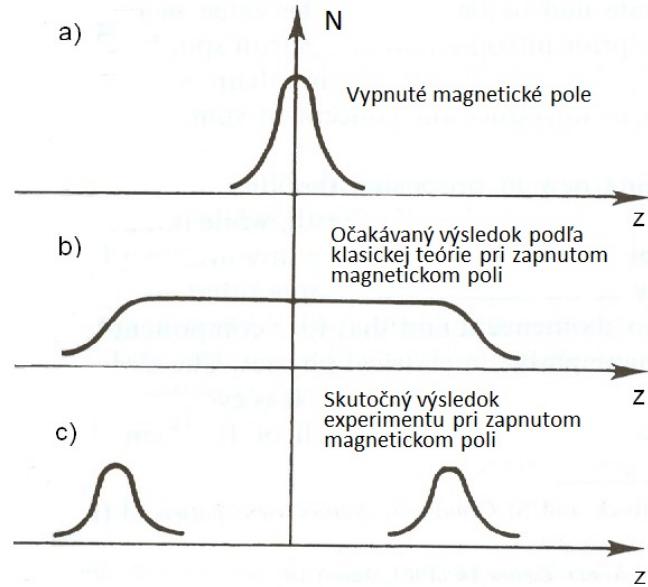
Táto sila (F_z) spôsobí zmenu trajektórie dipólu a zväzok sa teda bude rozptylovať. Podľa klasických predstáv sú všetky orientácie dipólov atómov vo zväzku rovnako pravde- podobné, možno teda očakávať, že zväzok sa rovnomerne rozptýli v smere pôsobenia sily, t.j. detektor zaznamená rozšírenú stopu namiesto úzkej čiary vznikajúcej pri vypnutom \vec{B} (obrázok 5.2a,b).

Skutočný výsledok experimentu je v rozpore s touto klasickou predstavou. Bolo zistené, že stopa v detektore nie je spojité, ale sa rozpadá na dve stopy (štiepi sa na dve časti) v očakávanej oblasti (obrázok 5.2c).

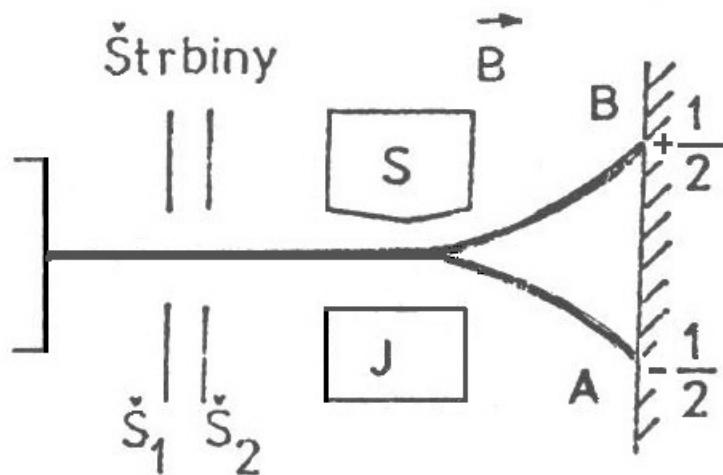
Tento záver kvalitatívne zodpovedá kvantovomechanickej interpretácii, t.j. priemet magnetického momentu nadobúda iba určité hodnoty, dochádza ku kvantovaniu.

V eksperimente O. Sterna a W. Gerlacha (obrázok 5.3) atómy striebra (to isté platí aj pre vodík), ktoré sú v základnom stave ($n = 1, l = 0, m_l = 0$) prechádzali ne- homogénym magnetickým poľom. Zväzok atómov sa rozdelil na dve zložky súmerne rozložené vzhľadom k pôvodnému smeru letu atómov.

Výsledok experimentu bol interpretovaný tak, že atómy striebra (vodíka) majú aj v základnom stave magnetický moment, hoci ich orbitálny moment hybnosti \vec{L} a s ním spojený orbitálny magnetický moment $\vec{\mu}$ sú nulové.



Obr. 5.2: Schematické zobrazenie výsledkov experimentu O. Sterna a W. Gerlacha s vodíkovými atómami, N je počet atómov zaregistrovaných na tienidle v prípade vypnutého magnetického poľa (a) a pri zapnutom magnetickom poli (b - očakávaný výsledok podľa klasickej teórie, c - výsledok experimentu).



Obr. 5.3: Schéma experimentu Sterna a Gerlacha.

Magnetický moment vodíkových atómov (prípadne atómov striebra) v základnom stave je určený práve vlastným magnetickým momentom elektrónu, ktorého priemet do smeru osi „z“ vyplýva z uvedeného pokusu

$$\mu_{sz} = \pm \frac{\mu_0 e \hbar}{2m_e} = \pm \mu_B. \quad (5.5)$$

Záverom sformulujme stručne základné myšlienky tohto experimentu ešte raz. V experimente Stern a Gerlacha prechádza zväzok atómov cez nehomogénne magnetické pole a skúma sa ich odchýlka. Podľa klasických predstáv sa predpokladalo, že ak sú v zväzku atómov magnetické momenty orientované náhodne vzhľadom na os „z“ (smer poľa \vec{B}) a teda μ_z nadobúda všetky hodnoty od $-|\mu|$ do $|\mu|$, zväzok atómov letiaci v smere osi x sa rozdelí na tienidlo medzi A a B , najväčší odklon budú mať pritom atómy, ktorých $\vec{\mu}$ sú kolineárne so „z“. V experimente však bolo zistené, že všetky atómy dopadali do miest okolo A a B a v oblasti medzi A a B neboli vôbec zistené stopy atómov. To znamená, že magnetické momenty atómov sú orientované paralelne vzhľadom k osi „z“ a nemôžu s ňou zvierať iný uhol.

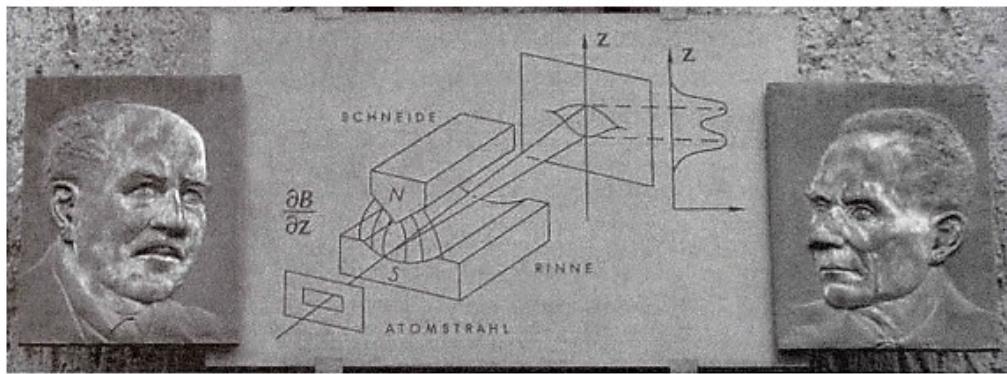
Orientácia magnetických momentov vzhľadom na smer poľa \vec{B} sa mení diskrétnie a dochádza tak k priestorovému kvantovaniu spinu elektrónu. Kvalitatívne sa výsledky experimentu dajú vysvetliť len tak, že magnetický moment atómu $H(Ag)$ nie je spôsobený orbitálnym momentom hybnosti elektrónu, ale vlastným magnetickým momentom elektrónu spojeným s jeho vlastným momentom hybnosti, spinom.

Na obrázku 5.4 je predstavená pamätná doska k tomuto experimentu umiestnená na budove vo Frankfurte, kde bol tento slávny experiment realizovaný. Okrem portrétu Stern a Gerlacha v strede je schéma experimentu aj s rozštiepením zväzku atómov striebra, ktoré prešli cez nehomogénne magnetické pole.

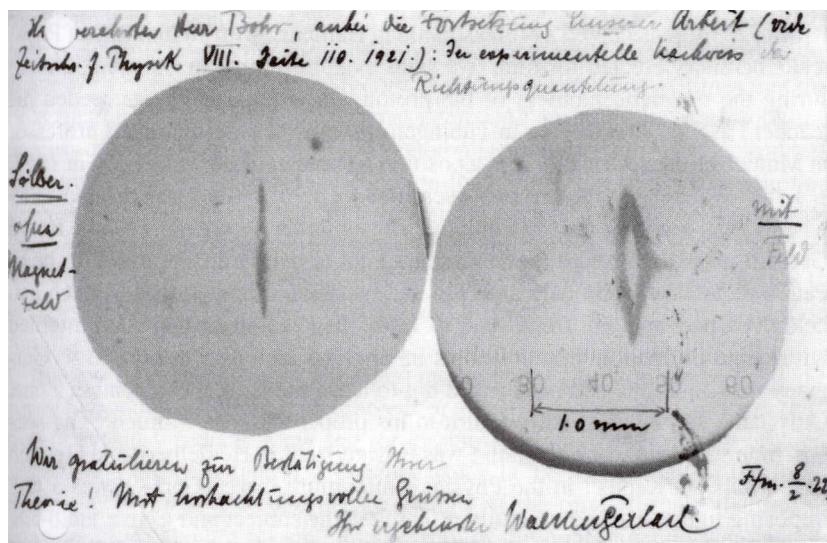
Na obrázku 5.5 je zobrazená pohľadnica napísaná Gerlachom 8. februára 1922 a poslaná Bohrovi. Obsahuje fotografiu sklenených doštičiek so zachytenými atómami striebra bez magnetického poľa (vľavo) a v prítomnosti magnetického poľa (vpravo).

Výsledky týchto experimentov ukázali, že častice majú vlastný moment hybnosti, ktorý je analogický momentu hybnosti klasického otáčajúceho sa objektu, ale na rozdiel od neho nadobúda iba určité kvantované hodnoty.

Existencia vlastného magnetického momentu elektrónu $\vec{\mu}_s$ potvrdila, že elektrón má



Obr. 5.4: Pamätná doska k experimentu Sterna (vľavo) a Gelacha (vpravo) umiestnená na budove vo Frankfurte, kde bol tento slávny experiment realizovaný.



Obr. 5.5: Pohľadnica napísaná Gerlachom 8. februára 1922 a poslaná Bohrovi.

tiež vlastný (spinový) moment hybnosti \vec{L}_s . K opisu vlastného (spinového) momentu hybnosti sa používa kvantové číslo s . Kvantové číslo s môže nadobúdať jedinú hodnotu $s = \frac{1}{2}$ (vyplýva to z Diracovej rovnice kvantovej teórie).

Podľa analógie s orbitálnym momentom hybnosti platí

$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar, \quad |\vec{L}_s| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar. \quad (5.6)$$

Priestorové kvantovanie elektrónového spinu sa opisuje spinovým magnetickým kvantovým číslom m_s . Podobne ako priemet orbitálneho momentu hybnosti môže mať v mag-

netickom poli $2l + 1$ orientácií od $-l$ do $+l$, priemet vlastného (spinového) momentu hybnosti L_s na os „z“ (význačný smer) môže nadobúdať $2s + 1$ hodnôt v jednotkách \hbar .

$$L_{sz} = m_s \cdot \frac{\hbar}{2\pi}. \quad (5.7)$$

Výsledok Stern-Gerlachovho experimentu však poznáme - sú dve orientácie vlastného momentu hybnosti. Zo spektroskopických údajov dostávame $2s + 1 = 2$, potom $s = \frac{1}{2}$, čo je v súlade s Diracovou rovnicou kvantovej teórie (podľa ktorej je spin elektrónu $1/2$).

Priemet spinu môže teda nadobudnúť dve hodnoty

$$L_{sz} = \pm \frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar}{2\pi}. \quad (5.8)$$

Preto v zhode s Diracovou rovnicou je spinové magnetické kvantové číslo m_s

$$m_s = \pm \frac{1}{2}. \quad (5.9)$$

Spinový moment hybnosti súvisí so spinovým magnetickým momentom podľa vzťahu

$$\vec{\mu}_s = -\frac{\mu_0 e}{m_e} \cdot \vec{L}_s. \quad (5.10)$$

Z porovnania so vzťahom (4.44) je zrejmé, že gyromagnetický pomer charakterizujúci spin elektrónu je dvakrát väčší ako gyromagnetický pomer pre orbitálny pohyb elektrónu (4.45), čo bolo potvrdené pokusom A. Einsteina a W. de Haasa v roku 1915.

Fyzikálny význam novej kvantovej podmienky

Elektrón obiehajúci po uzavretej dráhe vyvoláva magnetické pole, ktoré pôsobí aj na samotný rotujúci elektrón. Vektor spinového magnetického momentu $\vec{\mu}_s$ je buď súhlasný, alebo opačný s vektorom orbitálneho magnetického momentu $\vec{\mu}$ (to isté platí aj pre vektor spinového momentu hybnosti \vec{L}_s a orbitálneho momentu \vec{L}). Spinové magnetické kvantové číslo m_s udáva smer vektora \vec{L}_s tým, že určuje jeho zložku v smere magnetického poľa. Spinové magnetické kvantové číslo môže preto nadobúdať iba dve hodnoty, odpovedajúce dvom rôznym priestorovým orientáciám spinového magnetického momentu.

5.3 Vnútorné kvantové číslo

Z predchádzajúceho vyplýva, že energia elektrónu v atóme, ktorý nie je vo vonkajšom magnetickom poli, závisí na troch kvantových číslach - n, l a m_s . Na magnetickom kvantovom číslle m_l však táto energia nezávisí

$$B = 0 \Rightarrow E_{e^-} = f(n, l, m_s). \quad (5.11)$$

Na základe týchto poznatkov možno určiť možný počet stavov elektrónov s rôznou energiou (rôzne n, l, m_s) v jednotlivých vrstvách. Každá energetická hladina elektrónu určená kvantovými číslami n a l sa vplyvom spinu elektrónu rozštiepi („hladina sa rozštiepi a nie počet elektrónov“) okrem stavu s na dve zložky.

Namiesto spinového magnetického čísla m_s sa niekedy používa tzv. vnútorné kvantové číslo j , ktoré je súčtom l a m_s a je vždy kladné

$$j = l + m_s = l \pm \frac{1}{2}, \quad j > 0. \quad (5.12)$$

Odtiaľ je zrejmé, že

$$\begin{aligned} j &= l \pm \frac{1}{2} \quad \text{pre } l \neq 0, \\ j &= \frac{1}{2} \quad \text{pre } l = 0. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Potom energia elektrónu je určená kvantovými číslami n, l a j (namiesto n, l a m_s)

$$E_{e^-} = f(n, l, j). \quad (5.14)$$

Kvantový stav elektrónu označujeme hlavným kvantovým číslom n , ďalej písmenom udávajúcim vedľajšie kvantové číslo l a indexom, ktorý udáva vnútorné kvantové číslo j , t.j. symbolom nl_j . Keďže $j > 0$, vychádzajú v zhode so skutočnosťou všetky stavy s jednoduché. Všetky ostatné stavy určené číslami n, l a j sú dvojité (dublety).

V tabuľke 5.1 je na ilustráciu uvedený počet stavov s rôznou energiou v jednotlivých vrstvách. Vidno, že tento počet je postupne rovný číslam 1, 3, 5, 7, ... Tak je napr. vo vrstve L možný jedený stav $2s$ a dva stavy $2p$, takže celkový počet stavov elektrónov s rôznou energiou vo vrstve L je rovný 3.

Vrstva	Kvantové číslo			Označenie stavov	Počet stavov vo vrstve
	n	l	j		
K	1	0	1/2	1s _{1/2}	1
L	2	0	1/2	2s _{1/2}	3
		1	1/2	2p _{1/2}	
			3/2	2p _{3/2}	
M	3	0	1/2	3s _{1/2}	5
		1	1/2	3p _{1/2}	
		1	3/2	3p _{3/2}	
		2	3/2	3d _{3/2}	
			5/2	3d _{5/2}	

Tab. 5.1: Počet stavov s rôznou energiou v jednotlivých vrstvách.

5.4 Vektorový model atómu

Každý elektrón v atóme má orbitálny moment hybnosti \vec{L} a spinový moment hybnosti \vec{L}_s . Obidva jeho momenty hybnosti prispievajú k celkovému momentu hybnosti \vec{J} atómu.

Ako každý moment hybnosti je aj \vec{J} kvantovaný nasledujúcim spôsobom. Pre celkový moment hybnosti atómu platí

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar \quad (5.15)$$

a pre jeho z -ovú zložku

$$J_z = M_J \cdot \hbar, \quad (5.16)$$

kde J a M_J sú kvantové čísla udávajúce veľkosť vektora \vec{J} a jeho zložky J_z .

Predpokladajme, že máme atóm, ktorého celkový moment hybnosti pochádza od jedného elektrónu. Sem patria atómy vodíka a alkalických kovov (Li, Na, \dots), ktoré majú mimo uzavretých vnútorných vrstiev iba jedený elektrón a Pauliho vylučovací princíp (uveďieme ho neskôr) zaistuje, že celkový moment hybnosti a magnetický moment uzavretej vrstvy je rovný nule. Takého typu sú aj ióny He^+ , Be^+ , Mg^+ , B^{2+} , Al^{2+} , atď.

Celkový moment hybnosti takého atómu dostaneme vektorovým sčítaním

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{L}_s, \quad (5.17)$$

kde L a L_s sú veľkosti orbitálneho a spinového momentu hybnosti atómového elektrónu

$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar, \quad |\vec{L}_s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar. \quad (5.18)$$

L_z a L_{sz} sú príslušné zložky do smeru osi z

$$\begin{aligned} L_z = m_l \cdot \hbar &\iff (m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l) \\ L_{sz} = m_s \cdot \hbar &\iff \left(m_s = \pm s = \pm \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (5.19)$$

V prípade jedného elektrónu sa obvykle pre kvantové čísla, ktoré popisujú J a J_z , používajú symboly j a m_j

$$|\vec{J}| = \sqrt{j(j+1)} \hbar. \quad (5.20)$$

Projekcia J do smeru „ z “ bude rovná

$$J_z = L_z \pm L_{sz}. \quad (5.21)$$

Kedže L_z , L_{sz} a J_z sú skalárne veličiny, po dosadení a úprave dostaneme

$$m_j \cdot \hbar = m_l \cdot \hbar \pm m_s \cdot \hbar, \quad m_j = m_l \pm m_s. \quad (5.22)$$

Kedže kvantové číslo l je vždy celé číslo, alebo nula

$$m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (5.23)$$

a kvantové číslo m_s je vždy poločíselné

$$m_s = \pm \frac{1}{2}, \quad (5.24)$$

potom výsledné kvantové číslo m_j musí byť poločíselné s možnými hodnotami m_j , ktoré sú v rozmedzí

$$m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j. \quad (5.25)$$

Pri danom l číslo j môže nadobúdať dve hodnoty

$$j = l \pm \frac{1}{2} \quad (5.26)$$

a

$$j_z = m_j \cdot \hbar. \quad (5.27)$$

5.4.1 Skladanie orbitálneho a spinového momentu hybnosti

Obecne platí, že vzhľadom k súčasnému kvantovaniu vektorov \vec{J} , \vec{L} a \vec{L}_s môžu mať tieto vektory iba celkom určité vzájomné orientácie.

V prípade jednoelektrónového atómu sú možné len dve vzájomné orientácie

$$j = l + s \Rightarrow J > L \text{ alebo } j = l - s \Rightarrow J < L. \quad (5.28)$$

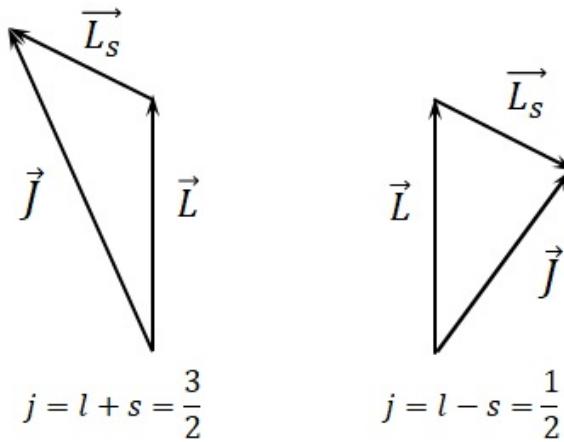
Pre konkrétny prípad

$$l = 1 \quad (5.29)$$

dostaneme

$$j = l + s = \frac{2}{3} \text{ alebo } j = l - s = \frac{1}{2}. \quad (5.30)$$

Graficky to zobrazíme ako na obrázku 5.6.

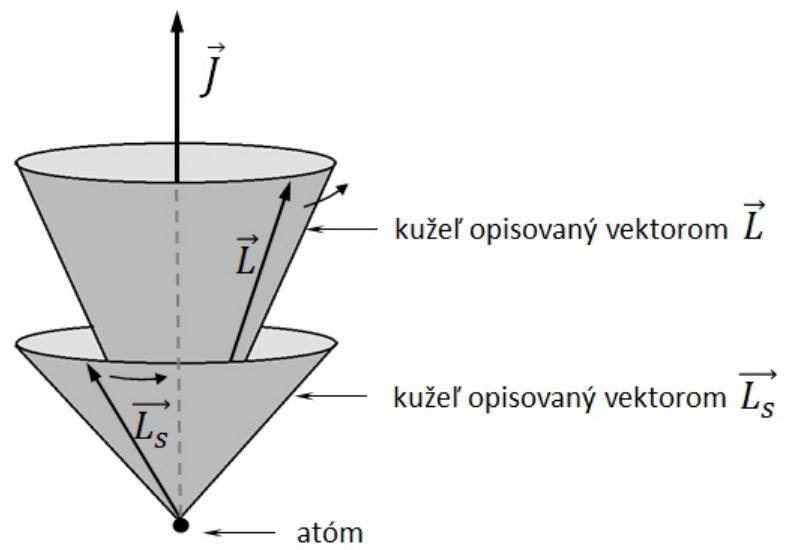


Obr. 5.6: Skladanie orbitálneho a spinového momentu hybnosti v prípade jednoelektrónového atómu (kedž $l = 1$ a $s = 1/2$).

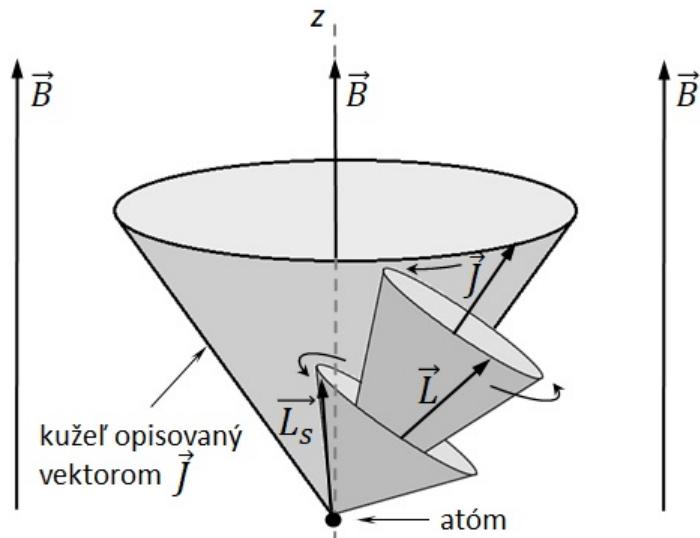
Momenty hybnosti \vec{L} a \vec{L}_s interagujú magneticky a následkom toho na seba vzájomne pôsobia silovým momentom.

Väzba medzi \vec{L} a \vec{L}_s v dôsledku magnetických momentov sa nazýva spin-orbitálna väzba.

Ak neexistuje žiadne vonkajšie pole ($\vec{B} = 0$), zachováva sa celkový moment hybnosti J a účinok vnútorných silových momentov sa môže prejavit' iba ako precesia vektorov \vec{L} a \vec{L}_s okolo ich výslednice \vec{J} . To je ilustrované na obrázku 5.7.



Obr. 5.7: Vektory orbitálneho a spinového momentu hybnosti vykonávajú podľa vektorového modelu atómu precesiu okolo vektora celkového momentu hybnosti atómu.



Obr. 5.8: V prípade vonkajšieho magnetického poľa vektor celkového momentu hybnosti atómu vykonáva podľa vektorového modelu atómu precesiu okolo vektora magnetickej indukcie.

Pri nenulovom vonkajšom magnetickom poli s indukciami $\vec{B} \neq 0$ sa skladanie orbitálneho a spinového momentu hybnosti realizuje takým spôsobom, že vektor \vec{J} vykonáva precesiu okolo smeru vonkajšieho magnetického poľa \vec{B} (smer osi „z“), pričom vektory \vec{L} a \vec{L}_s pokračujú v precesii okolo \vec{J} . To je ukázané na obrázku 5.8.

Vzorce pre skladanie momentov hybnosti sú presným výsledkom kvantovej mechaniky. Predstavy podľa obrázkov 5.7 a 5.8 treba chápať len ako názornú pomôcku, klasické priblíženie, kde sú podľa obrázka 5.8 možné všetky orientácie \vec{J} voči \vec{B} , čo nie je v súlade s kvantovým prístupom (viď Zeemanov jav).

5.4.2 Spin-orbitálna väzba: LS - a jj - väzba

Ak ku celkovému momentu hybnosti atómu \vec{J} prispieva viac elektrónov, potom je výslednica \vec{J} vektorovým súčtom momentov hybností (orbitálnych a spinových) jednotlivých elektrónov. Keďže uvažované elektróny navzájom interagujú, skladajú sa ich momenty hybnosti \vec{L}_i a \vec{L}_{si} na výsledný vektor \vec{J} vždy podľa určitej schémy v závislosti na daných okolnostiach.

LS - väzba

S výnimkou najťažších atómov je obvyklá schéma taká, že orbitálne momenty hybnosti \vec{L}_i rôznych elektrónov sa skladajú do jednej výslednice \vec{L} a podobne aj ich spinové momenty hybnosti \vec{L}_{si} sa skladajú do inej výslednice \vec{L}_s (obrázok 5.9a). Výsledné momenty hybnosti \vec{L} a \vec{L}_s potom interagujú magneticky prostredníctvom tzv. spin-orbitálnej (LS) väzby a vytvárajú celkový moment hybnosti atómu \vec{J} .

Symbolicky to možno zapísat' takto:

najprv

$$\vec{L} = \sum \vec{L}_i, \quad \vec{L}_s = \sum \vec{L}_{si} \quad (5.31)$$

a až potom ich zloženie

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{L}_s. \quad (5.32)$$

LS - väzba sa nazýva aj Russel-Saundersova väzba. Vždy vznikajú najprv výsledný spinový \vec{L}_s a výsledný orbitálny moment hybnosti \vec{L} a tie až potom vytvárajú väzbu na \vec{J} .

Kvantové číslo J môže nadobúdať hodnoty v uvedených intervaloch

$$\vec{J} \text{ pre } L \geq S, 2S + 1 \text{ hodnôt } \Rightarrow |L - S| \leq J \leq L + S, \quad (5.33)$$

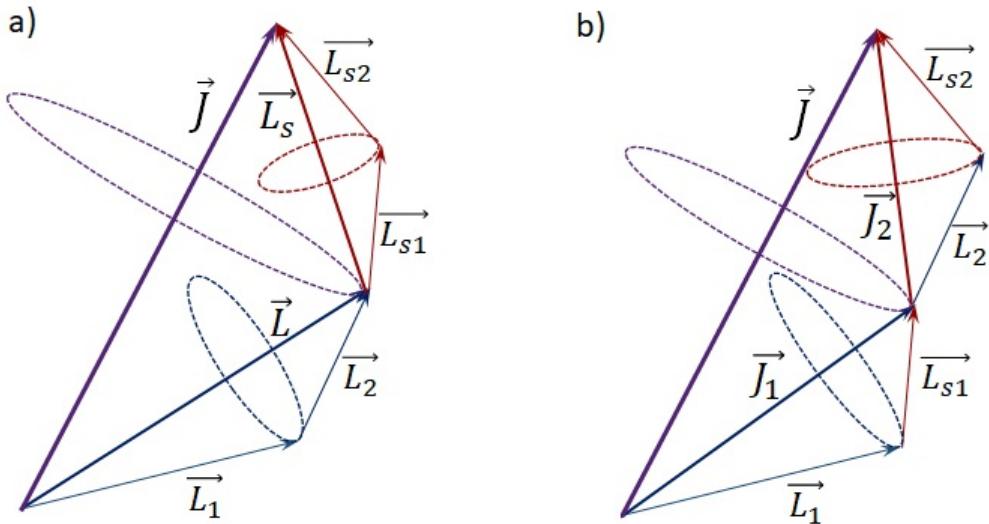
alebo

$$\vec{J} \text{ pre } S \geq L, 2L + 1 \text{ hodnôt } \Rightarrow |S - L| \leq J \leq S + L, \quad (5.34)$$

kde J , L a S sú úhrnné kvantové čísla.

Pripomeňme, že všeobecné pravidlo pre skladanie momentov v kvantovej fyzike je

$$\vec{L} \text{ (to isté aj pre } \vec{L}_s) \iff |l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2, \quad (5.35)$$



Obr. 5.9: Skladanie vektorov orbitálnych a spinových momentov hybností dvoch elektrónov pri a) LS - väzbe a b) jj - väzbe. Čiarkované elipsy naznačujú precesný pohyb príslušných vektorov.

Príklad LS - väzby:

Uvažujme dva elektróny, jeden s $l_1 = 1$ a druhý s $l_2 = 2$. Existujú tri možnosti ako zložiť vektory \vec{L}_1 a \vec{L}_2 na výsledný vektor \vec{L} tak, aby bol kvantovaný podľa (4.35) (obrázok 5.10).

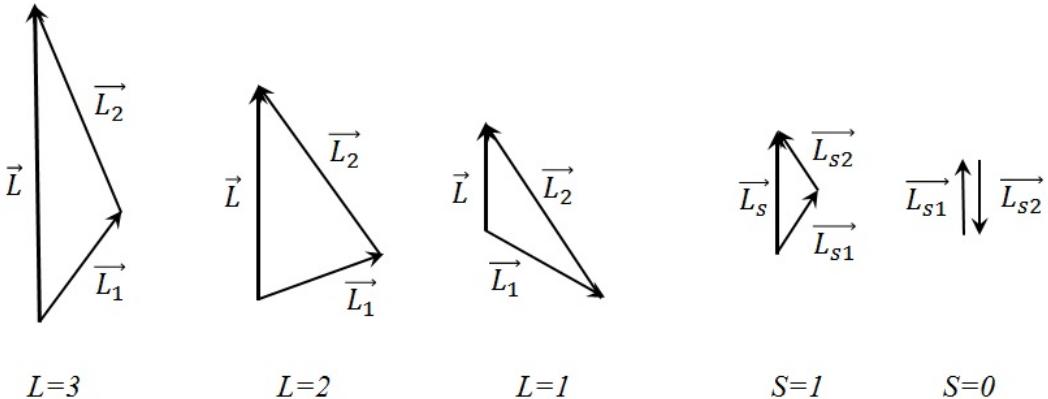
Tieto možnosti odpovedajú veľkosti $L = 1, 2$ a 3 , lebo kvantové číslo L výsledného orbitálneho momentu hybnosti v prípade dvoch častíc s l_1, l_2 môže nadobúdať hodnoty

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, (|l_1 - l_2|). \quad (5.36)$$

To znamená, že kvantové číslo L (a teda aj výsledný orbitálny moment hybnosti \vec{L}) môže mať $2l_1 + 1$, alebo $2l_2 + 1$ hodnôt (treba pritom zobrať menšie z dvoch hodnôt l). Sú takto možné všetky hodnoty L od $|l_1 - l_2|$ do $|l_1 + l_2|$. Napríklad pre $l_1 = 2$ a $l_2 = 3$ dostaneme 5 rôznych hodnôt $L = 5, 4, 3, 2, 1$.

Ak sústava častíc pozostáva z viac ako z dvoch častíc, potom kvantové číslo L určujúce výsledný orbitálny moment hybnosti sa zistí postupným použitím „receptu“, ktorý sme použili pre prípad dvoch častíc.

Spinové kvantové číslo je vždy rovné $s = +1/2$, takže pre výsledný vektor $\vec{L}_s = \vec{L}_{s1} + \vec{L}_{s2}$ existujú dve možnosti odpovedajúce $S = 0$ a $S = 1$. To je ilustrované na obrázku 5.10.



Obr. 5.10: Skladanie vektorov orbitálnych a spinových momentov hybností dvoch elektrónov s $l_1 = 1$ a $l_2 = 2$ podľa LS -väzby.

Aké hodnoty nadobúda \vec{J} , ak máme dva elektróny, jeden s $l_1 = 1$ a druhý s $l_2 = 2$?

Podľa predchádzajúceho pravidla \vec{J} nadobúda $2S + 1$ hodnôt (kedže $L \geq S$), platí

$$|L - S| \leq J \leq L + S \quad (5.37)$$

Už predtým sme ukázali, že možné hodnoty kvantových čísel sú $L = 1, 2$ a 3 a $S = 0, 1$. Kvantové číslo J môže mať potom všetky hodnoty medzi $L + S$ a $L - S$, čo v tomto prípade znamená, že J môže byť $0, 1, 2, 3$ alebo 4 .

Aký je fyzikálny zmysel týchto výsledkov?

Spočíva v tom, že počet energetických hladín je daný počtom prípustných vzájomných orientácií vektorov \vec{L} a \vec{L}_s nositeľov interakcií.

Predtým, na obrázku 5.8 bolo ukázané, že za prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa \vec{B} vektor \vec{J} vykonáva precesný pohyb okolo smeru \vec{B} , zatiaľ čo \vec{L} a \vec{L}_s pokračujú v precesii okolo \vec{J} . Práve možnosť rôznych orientácií \vec{J} voči \vec{B} spôsobuje vznik anomálneho Zeemanovho javu, lebo rôzne orientácie znamenajú trochu odlišné energie.

jj- väzba

Pri zväčšujúcom sa náboji jadra rastie magnetické pole zodpovedajúce orbitálnemu pohybu pre každý elektrón. To vedie k zosilneniu vlastnej spin-orbitálnej väzby, až sa jej pôsobenie stane porovnateľné s elektrostatickou interakciou medzi \vec{L}_i a \vec{L}_{si} a neplatí schéma LS - väzby. Narušenie tejto väzby nastáva aj v silných magnetických poliach.

V tomto prípade sa celkové momenty hybnosti \vec{J}_i jednotlivých elektrónov skladajú priamo do momentu hybnosti \vec{J} celého atómu (obrázok 5.9b).

Najprv sa vypočíta celkový moment hybnosti každého jednotlivého elektrónu

$$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{L}_{si} \quad (5.38)$$

a až potom nasleduje ich zloženie do výsledného momentu hybnosti atómu

$$\vec{J} = \sum \vec{J}_i \quad (5.39)$$

Čo tieto hodnoty určujú?

LS - väzba je rozhodujúca pre ľahšie atómy, jj - väzba je zase výraznejšia pre atómy ťažké. Obidva spôsoby skladania dávajú rovnaký výsledný vektor \vec{J} a rovnaký počet stavov, ktoré sú však pri LS a jj väzbe rôzne. Vo väčšine prakticky dôležitých prípadov si však vystačíme s väzbou LS . Pre multiplicitu k hladín môžeme písat

$$k = 2S + 1, \quad (5.40)$$

lebo multiplicita udáva výsledné štiepenie hladín.

V obvyklom prípade $L > S$ a počet hodnôt nadobúda počet $2S + 1$ a prebieha od $L - S$ do $L + S$. Pre dané počty n elektrónov dostaneme hodnoty S a multiplicity stavov uvedené v tabuľke 5.2.

n	S	multiplicita stavu	S	multiplicita stavu
2	0	singlet	1	triplet
3	1/2	dublet	3/2	kvartet
4	0	singlet	1	triplet
5	1/2	dublet	3/2	kvartet

Tab. 5.2: Hodnoty S a multiplicity stavov pre dané počty n elektrónov.

Pri skladaní momentov sme pre názornosť využili vektorový model atómu, v ktorom momenty \vec{L} a \vec{L}_s konali precesný pohyb po obvode kužeľa okolo výsledného momentu \vec{J} (ak $\vec{B} = 0$, obrázok 5.7), resp. okolo smeru vonkajšieho magnetického poľa \vec{B} (obrázok 5.8), pričom všetky orientácie voči \vec{J} a \vec{B} boli prípustné, čo je v nesúhlase s priestorovým kvantovaním.

Kapitola 6

Elektrónový obal atómu

6.1 Štruktúra elektrónového obalu

Na základe doterajších poznatkov môžeme konštatovať, že kvantové stavy elektrónu v neutrálnom vodíkovom atóme sú určené štyrmi kvantovými číslami - hlavným kvantovým číslom n , vedľajším kvantovým číslom l , magnetickým kvantovým číslom m_l a magnetickým spinovým číslom m_s . Tieto kvantové čísla môžu nadobúdať hodnoty

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, (n-1) \\ m_l &= -l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (l-1), l \\ m_s &= \pm \frac{1}{2} \end{aligned} \tag{6.1}$$

Z predchádzajúceho tiež vieme, že tieto výsledky sa týkajú vodíkového atómu, ktorého obal tvorí jediný elektrón. Ako to je v prípade elektrónových obalov zložitejších atómov?

Všeobecne platí pre usporiadanie elektrónov v atóme nachádzajúcim sa v základnom stave nasledujúce pravidlo:

1. Celková energia celého systému elektrónov je najmenšia.
2. K zmene takéhoto stavu je nutné atómu dodať energiu, aby mohol prejsť do vzbuďeného kvantového stavu, v ktorom bude mať väčšiu energiu.

V prípade atómu vodíka 1H okolo jadra obieha jediný elektrón. Tento elektrón má minimálnu energiu v jednokvantovej dráhe ($n = 1$), ktorá prislúcha základnému stavu atómu,

v ktorom atóm nemôže žiarit.

V prípade atómov s väčším počtom elektrónov by takisto najmenšej možnej energii vyhovovalo také usporiadanie, keď by všetky elektróny obiehali v najnižšej, jednokvantovej dráhe. K čomu by to však viedlo?

Polomer tejto dráhy u ľažších atómov by bol v dôsledku silnejšej elektrickej príťažlivosti medzi jadrom a jeho elektrónmi menší a to by viedlo k zmenšovaniu rozmerov atómov s rastúcim protónovým číslom Z . Skutočnosť je však iná! Experimentálne údaje ukazujú, že všetky atómy majú zhruba rovnaké rozmery. Preto aj v prípade atómov s väčším počtom elektrónov, nachádzajúcich sa v základnom stave, nemôžu všetky elektróny obiehať v tej istej kvantovej dráhe.

Pre usporiadanie elektrónov v atómovom obale platí navyše tzv. Pauliho vylučovací princíp. Sformuloval ho v roku 1925 Wolfgang Pauli.

Podľa toho princípu nemôžu mať dva elektróny v tom istom atóme súčasne všetky štyri kvantové čísla rovnaké, t.j. nemôžu sa nachádzať v tom istom kvantovom stave.

Kedže elektróny viazané v jednom atóme sa musia lísiť hodnotami aspoň jedného kvantového čísla, Pauliho princíp takto vylučuje, aby všetky elektróny obiehali zároveň v jednokvantovej dráhe.

Ukážme ako Pauliho princíp ohraničuje počet elektrónov viazaných v tom istom atóme a majúcich rovnaké tri, dva a jedno kvantové číslo.

1. Koľko môže byť v atóme elektrónov s tromi rovnakými kvantovými číslami n, l, m_l ?

Takéto elektróny musia mať rôzne hodnoty štvrtého kvantového čísla m_s . Keďže m_s môže mať iba dve hodnoty $\pm 1/2\hbar$, v atóme môžu byť len dva elektróny s tromi rovnakými kvantovými číslami n, l a m_l . Platí teda

$$N_{e^-}(\text{rovnaké } \dots n, l, m_l) = 2. \quad (6.2)$$

2. Koľko môže byť v atóme elektrónov s dvomi rovnakými kvantovými číslami n, l ?

Pri danom l môže mať m_l celkom $(2l + 1)$ hodnôt. Ako bolo pred chvíľou ukázané, pre každú trojicu čísel n, l a m_l môže mať m_s ešte dve rôzne hodnoty. Z toho vyplýva, že v atóme môže byť súčasne $2 \cdot (2l + 1)$ elektrónov s dvomi rovnakými kvantovými

číslami n a l . Platí teda

$$N_{e^-}(\text{rovnaké } \dots n, l) = 2 \cdot (2l + 1). \quad (6.3)$$

Konkrétnie, môžu existovať dva s -elektróny s $l = 0$, avšak až šest p -elektrónov s $l = 1$, prípadne až desať d -elektrónov s $l = 2$, atď.).

3. Koľko môže byť v atóme elektrónov majúcich to isté hlavné kvantové číslo n ?

Pre dané n sa elektróny rozlišujú podľa hodnoty kvantového čísla l majúceho n -hodnôt od 0 až do $(n - 1)$. V predchádzajúcim kroku sme ukázali, že pre každú dvojicu n a l môže byť súčasne v atóme viazaných $2 \cdot (2l + 1)$ elektrónov. Preto maximálny počet elektrónov s rovnakým hlavným kvantovým číslom n je rovný $2 \cdot n^2$. Je to výsledok nasledujúceho súčtu

$$N_{e^-}(\text{rovnaké } \dots n) = \sum_{l=0}^{n-1} 2 \cdot (2l + 1) = 2 \cdot (1 + 3 + \dots) = 2 \cdot n^2. \quad (6.4)$$

Definujme vrstvu ako súhrn elektrónov majúcich rovnaké hlavné kvantové číslo n . Dráha potom predstavuje súhrn elektrónov s rovnakým vedľajším kvantovým číslom l .

V zhode s terminológiou priatou v spektroskopii sa jednotlivé vrstvy označujú veľkými písmenami K, L, M, N, O , atď. odpovedajúcimi hlavným kvantovým číslam 1, 2, 3, 4, 5, atď. Obsadenie jednotlivých vrstiev je znázornené v tabuľke 6.1.

<i>Vrstva</i>	<i>Dráha</i>	<i>Počet dráh</i>	<i>Počet elektrónov</i>
K	$1s$	1	$2 \quad 2 = 2 \cdot 1^2$
L	$2s$	1	2
	$2p$	3	6 $\quad 8 = 2 \cdot 2^2$
M	$3s$	1	2
	$3p$	3	6 $\quad 18 = 2 \cdot 3^2$
	$3d$	5	10
N	$4s$	1	2
	$4p$	3	6
	$4d$	5	10 $\quad 32 = 2 \cdot 4^2$
	$4f$	7	14

Tab. 6.1: Počet dráh a elektrónov v jednotlivých vrstvách atómu.

Počet dráh odpovedajúcich kvantovým číslam n a l je určený magnetickým kvantovým číslom m_l , a počet elektrónov v jednotlivých dráhach (a následne aj vrstvách) je určený Pauliho vylučovacím princípom.

Vidíme, že v základnom (nevzbudenom) stave obiehajú dva elektróny v jednokvantovej dráhe s $n = 1$, osem elektrónov v dvojkvantových dráhach s $n = 2$, osmnásť elektrónov v trojkvantových dráhach s $n = 3$, atď.

Ziadny ďalší elektrón nemôže do obsadenej vrstvy zostúpiť, preto atóm nemôže žiarit pokiaľ sa niektoré miesto neuvoľní. Uvoľnenie elektrónu môže nastáť nárazom inej častice, alebo pohlením fotónu s dostatočnou energiou. Následne, ak bol niektorý elektrón vzbudený na vyššiu dráhu, vyšle atóm fotón akonáhle ten istý, alebo iný elektrón prejde na uvoľnené miesto.

Môže však na uvoľnené miesto zostúpiť elektrón z ktorejkoľvek dráhy s vyššou energiou?

Zdalo by sa, že na uvoľnené miesto môže zostúpiť elektrón z ktorejkoľvek dráhy s vyššou energiou. Nie je to však tak. V čiarových spektrách neboli zistené všetky čiary, ktoré by odpovedali všetkým možným prechodom elektrónov z jednej dráhy do inej dráhy. Preto boli odvodené výberové pravidlá (najprv empiricky a neskôr potvrdené teoreticky) určujúce, ktoré z možných prechodov sú dovolené. Sú uvedené v schéme na obrázku 6.1.

$$\begin{array}{ll}
 n & \text{lubovoľné celé číslo } \neq 0 \\
 l & \left\{ \begin{array}{l} \text{sa môže} \\ \text{zmeniť o} \end{array} \right\} \quad \text{jednotku } (\Delta l = \pm 1) \\
 j & \quad \quad \quad \Delta j = 0, \pm 1
 \end{array}$$

Obr. 6.1: Ukážka výberových pravidiel.

Ukazuje sa, že hlavné kvantové číslo n sa môže zmeniť o lubovoľné celé číslo rôzne od nuly, vedľajšie kvantové číslo l sa môže zmeniť len o jednotku, $\Delta l = \pm 1$ a vnútorné kvantové číslo j sa buď nezmení, alebo sa môže zmeniť o jednotku.

Výberové pravidlá sú podľa kvantovej mechaniky dôsledkom ortogonality vlastných vlnových funkcií.

6.2 Spektrá atómov

Energetické stavy atómu označíme rovnakými symbolmi ako stavy elektrónov. Pripomeňme preto, že jednotlivé stavy odpovedajúce rôznym hodnotám orbitálneho momentu hybnosti elektrónu sme označovali malými písmenami s (pre $l = 0$), p (pre $l = 1$), d (pre $l = 2$), atď.

Podobne symboly S , P , D , F , G , ... sa používajú k označeniu celkových elektrónových stavov atómu podľa kvantového čísla L jeho celkového orbitálneho momentu hybnosti. Používa sa nasledujúca notácia

$$^{2S+1}L_J \quad (6.5)$$

Dolný pravý index tu určuje vnútorné kvantové číslo J a ľavý horný index tzv. multiplicitu stavu.

Multiplicita stavu udáva počet rôznych možných orientácií celkových vektorov orbitálneho \vec{L} a spinového \vec{L}_s momentov hybnosti atómu, teda počet rôznych možných hodnôt celkového momentu hybnosti atómu \vec{J} .

Podľa predchádzajúceho výkladu o skladaní momentov je multiplicita stavu rovná $2S + 1$ v prípade, keď $L \geq S$. V takom prípade totiž kvantové číslo J nadobúda hodnoty od $|L - S|$ do $L + S$. Pre úplnosť uvedeme, že v konfigurácii kde je $S > L$ sa multiplicita stavu rovná $2L + 1$.

Tak napríklad, stav $^2P_{3/2}$ (čítame „dublet P tri polovice“) odpovedá elektrónovej konfigurácii s $L = 1$, $S = 1/2$ a $J = 3/2$.

Platí, že ak $S = 0$, $1/2$ a 1 , tak multiplicita stavu je rovná 1 (singlet), 2 (dublet) a 3 (triplet).

Skupiny stavov označené písmenom s udanou multiplicitou podľa predchádzajúcej notácie sa nazývajú termi.

V prípade atómu, ktorého moment hybnosti pochádza od jediného vonkajšieho elektrónu, možno pred označením uviesť hlavné kvantové číslo n tohto elektrónu. Napríklad, pre

základný stav atómu sodíka možno napísat $3^2S_{1/2}$. Jeho elektrónová konfigurácia obsahuje elektrón s $n = 3$, $l = 0$ a $s = 1/2$ (teda $j = 1/2$) mimo uzavretých vrstiev s $n = 1$ a $n = 2$. Kvôli úplnosti sa píše v tomto označení horný index 2 znamenajúci dublet, hoci v danom prípade kvantové číslo J môže nadobúdať iba jedinú hodnotu, keďže $L = 0$.

V prípade atómov obsahujúcich dva elektróny je situácia nasledovná.

1. Pri skladaní spinových momentov hybností dvoch elektrónov \vec{L}_{s1} a \vec{L}_{s2} ($|\vec{L}_{s1}| = |\vec{L}_{s2}| = \hbar\sqrt{s(s+1)}$) dostaneme ich vektorový súčet \vec{L}_s ($|\vec{L}_s| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$). Pritom sú možné iba dva prípady: $S = 1/2 + 1/2 = 1$ (spiny elektrónov sú súhlasne orientované) a $S = 1/2 - 1/2 = 0$ (spiny elektrónov sú opačne orientované). Teda $|\vec{L}_s| = \hbar\sqrt{2}$, alebo 0.
2. Pri skladaní orbitálnych momentov hybností dvoch elektrónov \vec{L}_1 a \vec{L}_2 ($|\vec{L}_1| = \hbar\sqrt{l_1(l_1+1)}$, $|\vec{L}_2| = \hbar\sqrt{l_2(l_2+1)}$) podľa pravidla rovnobežníka dostaneme výsledný vektor s veľkosťou $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)}$. Potom je možné \vec{L}_1 a \vec{L}_2 zložiť iba pod takými uhlami, aby z nich zložený vektor mal práve veľkosť $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)}$. Pritom platí (pri hodnotách kvantových čísel l_1 a l_2):

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2. \quad (6.6)$$

3. Zložením vektorov \vec{L} a \vec{L}_s dostaneme celkový moment hybnosti atómu \vec{J} , ktorého veľkosť je $|\vec{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$, pričom kvantové číslo J nadobúda hodnoty:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S. \quad (6.7)$$

Predtým, v bode 1. sme ukázali, že v prípade dvoch elektrónov má kvantové číslo S iba dve možné hodnoty 0 a 1. Potom aj možné hodnoty J (tabuľka 6.2) sú nasledujúce:

- $S = 0, J = L$ (multiplicita stavu je $2S + 1 = 1$, všetky termi sú singlety)
- $S = 1, J = L + 1, L, |L - 1|$ (multiplicita stavu je $2S + 1 = 3$, všetky termi sú tripletey)

<i>S</i>	<i>L</i>	<i>J</i>	<i>singlety</i>
0	0	0	1S_0
0	1	1	1P_1
0	2	2	1D_2

<i>S</i>	<i>L</i>	<i>J</i>	<i>triplety</i>
1	0	1, 0	$^3S_1, ^3S_0$
1	1	2, 1, 0	$^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$
1	2	3, 2, 1	$^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$

Tab. 6.2: Možné hodnoty J a multiplicita stavu pre hodnoty $S = 0$ a $S = 1$.

Ak sú dva elektróny v stave s (s $l_1 = l_2 = 0$) s rovnakým hlavným kvantovým číslom n (napríklad $2s2s$ u berýlia Be , $3s3s$ u horčíka Mg), jedinou možnou hodnotou S bude $S = 0$. Prečo? Odpoveď vyplýva z Pauliho princípu, podľa ktorého také dva elektróny musia mať opačné rovnobežné priemety spinových momentov hybností. Jedinou možnou hodnotou je $J = 0$. Máme tu preto jednoduchý term 1S_0 (singlet).

Ak vezmeme inú kombináciu, napríklad $3s3p$, tak $l_1 = 0$, $l_2 = 1$ a $L = 1$. S má ako aj predtým hodnoty 0 a 1. Pre J sú možné hodnoty $J = 1$ a $J = 2, 1, 0$ v prvom a v druhom prípade hodnôt S . Príslušné termy sú potom 1P_1 , 3P_2 , 3P_1 a 3P_0 .

V rámci precvičenia napíšme hodnoty S , L a J odpovedajúce stavom 1S_0 , 3P_2 , $^2D_{3/2}$, 5F_5 a $^6H_{5/2}$. Odpovedajúce hodnoty kvantových čísel budú 0, 0, 0 (pre 1S_0), 1, 1, 2 (pre 3P_2), 1/2, 2, 3/2 ($^2D_{3/2}$), 2, 3, 5 (pre 5F_5) a 5/2, 5, 5/2 (pre $^6H_{5/2}$).

6.3 Spektrá alkalických kovov

Čoskoro po Balmerovom objave spektrálnych sérií vodíka boli nájdené podobné série aj u iných prvkov. Rydberg zistil spektrálne série v spektrách alkalických kovov Li , Na , K , Rb a Cs , ktoré sa podobali sériám v spektre vodíka.

Táto podobnosť naznačuje, že štruktúra atómov alkalických kovov sa musí podobať štruktúre atómov vodíka v tom zmysle, že atómy alkalických kovov majú vo vonkajšej vrstve tiež jediný elektrón. Ich spektrálne vlastnosti možno ľahko vysvetliť v rámci Boh-

rovej teórie tzv. modelom valenčného elektrónu.

Z Mendelejevovej tabuľky vidno, že atómy alkalických kovov nasledujú vždy za inertným plynom: lítiu predchádza hélium, sodíku neón, atď. Atómy inertných plynov sa vyznačujú veľkou stálosťou, zatiaľ čo atómy alkalických kovov sa ionizujú veľmi ľahko. Napríklad energia potrebná k odtrhnutiu prvého elektrónu (tzv. ionizačný potenciál) je u hélia $24,45\text{ eV}$, u lítia $5,37\text{ eV}$, u neónu $21,48\text{ eV}$, u sodíka $5,12\text{ eV}$, atď.

6.3.1 Model valenčného elektrónu

Majme nejaký atóm alkalického kovu, ktorý obsahuje Z elektrónov. Potom môžeme tvrdiť, že $(Z - 1)$ elektrónov tvorí stabilnú štruktúru inertného plynu (napríklad prvé dva elektróny lítia tvoria obal hélia, prvých desať elektrónov sodíka tvoria obal neónu, atď.) a posledný elektrón je slabo viazaný atómovým jadrom.

Ak posledný elektrón odstránime, zostane atómový zvyšok (ión) obsahujúci atómové jadro s nábojom $+Ze$ a $(Z - 1)$ elektrónov. Jeho elektrónový obal so $(Z - 1)$ elektrónmi čiastočne kompenzuje (odtieňuje) kladný náboj atómového jadra $(+Ze)$. Takto elektrické pole v okolí atómového zvyšku je vo väčších vzdialenosťach rovnaké ako pole jednotkového bodového náboja o veľkosti $+e$.

V tomto zmysle sa atómy alkalických kovov podobajú atómom vodíka, iba namiesto jadra 1H s nábojom $+e$ je tu atómový zvyšok s nábojom $+e$ a okolo neho obieha jedený (valenčný) elektrón.

Energetické hladiny atómov alkalických kovov možno vyjadriť podobným výrazom ako to bolo v prípade atómu vodíka. Konkrétnie platí

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^{*2}} \quad (6.8)$$

kde n^* je tzv. efektívne kvantové číslo, ktorého súvislosť s hlavným kvantovým číslom n je daná vzťahom

$$n^* = n - \Delta \quad (6.9)$$

V tomto vzťahu Δ je korekcia závisiaca od vedľajšieho kvantového čísla l .

Závislosť energie elektrónu od orbitálneho kvantového čísla l principiálne odlišuje energetické hladiny atómov alkalických kovov od energetických úrovní atómu vodíka.

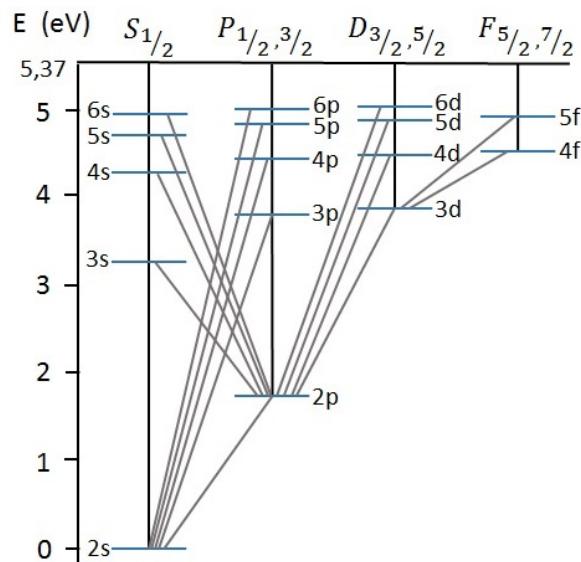
Fyzikálne je to spojené s tým, že v atónoch alkalických kovov sa vonkajší elektrón nachádza v elektrickom poli atómového zvyšku. Jeho náboj nie je bodový a jeho rozdelenie sa lísi od sféricky symetrického. Preto elektrické pole atómového zvyšku nie je Coulombovské, t.j. nie je $\sim 1/r^2$. Z toho dôvodu energia elektrónu závisí nielen od hlavného kvantového čísla n , ale aj od vedľajšieho kvantového čísla l .

Štúdium spektier atómov alkalických kovov ukázalo, že moment hybnosti atómového zvyšku (t.j. jadro a $Z - 1$ elektrónov) je rovný nule. Orbitálny moment hybnosti atómu alkalického kovu je preto rovný práve orbitálnemu momentu hybnosti jeho vonkajšieho elektrónu a je určený kvantovým číslom l .

Pri prechodoch valenčného elektrónu na rôzne dráhy vznikajú spektrálne série, ktorých vlnočty čiar možno opäť vyjadriť ako rozdiel dvoch termov tvaru

$$T = \frac{R}{n^{*2}} = \frac{R}{(n - \Delta)^2}. \quad (6.10)$$

V spektrách alkalických kovov boli zistené štyri spektrálne série. Sú to série: hlavná (P), prvá difúzna (D), druhá vedľajšia/ostrá (S) a Bergmannova/fundamentálna (F).



Obr. 6.2: Grotrianov diagram pre prípad lítia Li .

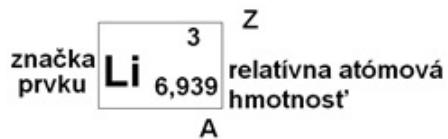
Na obrázku 6.2 je uvedený tzv. Grotrianov diagram pre prípad lítia Li , v ktorom sú energetické hladiny (termy) usporiadané iným spôsobom ako sme to robili doteraz a to do stĺpcov - S, P, D a F . Pri experimentálnom štúdiu spektrálnych čiar atómov

alkalických kovov bolo zistené, že tieto čiary sú dvojité (dublety), t.j. ide o jemnú štruktúru spektrálnych čiar.

6.4 Mendelejevova periodická sústava prvkov

V roku 1869 zostavil ruský fyzik D.I. Mendelejev vtedy známe prvky podľa stúpajúcich relatívnych atómových hmotností do tzv. periodickej sústavy prvkov.

Pri značke každého prvku je uvedené jeho protónové číslo Z a relatívna atómová hmotnosť m daného prvku (ilustrované na obrázku 6.3). Zaokrúhlením m dostaneme tzv. nukleónové číslo A prvku, ktoré je celé číslo.



Obr. 6.3: Značka chemického prvku a jej význam.

Ak budeme postupovať od prvku k prvku podľa rastúceho protónového čísla Z zistíme, že chemické vlastnosti prvkov sa periodicky opakujú. Práve toto zistenie viedlo Mendelejeva k tomu, že prvky usporiadal do dvojrozmernej tabuľky (obrázok 6.4) zloženej zo 7 periód (tvoriacich vodorovné riadky) a 18 skupín (tzv. grupy, tvoriacich zvislé stĺpce).

Chemické vlastnosti prvkov sa menia v každej perióde rovnakým spôsobom od prvého k poslednému prvku periódy. Prvky s rovnakými vlastnosťami preto stoja pod sebou v tom istom stĺpci tabuľky a tvoria jednu z grúp.

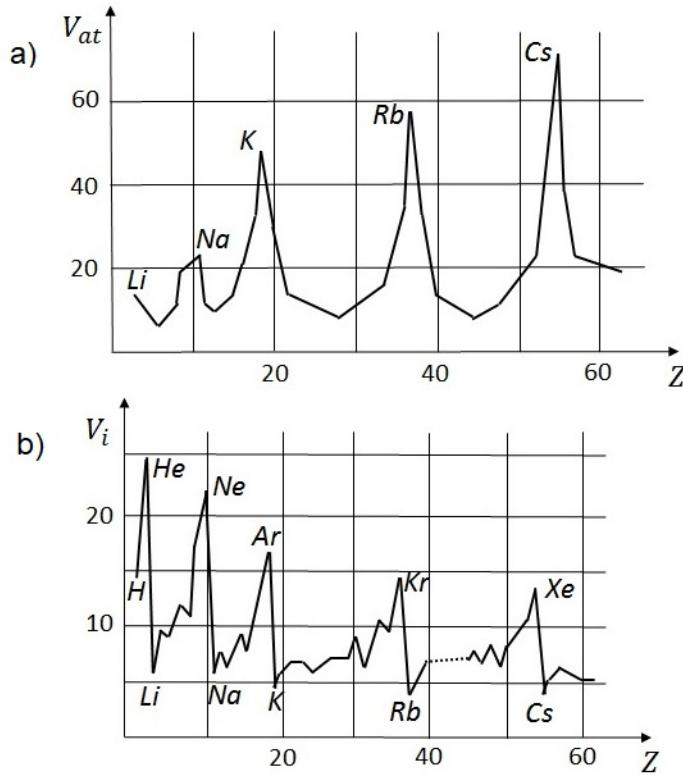
Typický znak každej periódy je, že začína alkalickým kovom a končí vzácnym (inertným) plynom. Periody pritom majú nerovnaké dĺžky, t.j. obsahujú rôzny počet prvkov.

Periodicita prvkov sa prejavuje nielen v ich chemických vlastnostiach, ale aj vo fyzikálnych vlastnostiach prvkov. Ako príklad uvedieme závislosť atómového objemu V_{at} (atómová hmotnosť delená hustotou) a ionizačného potenciálu V_i na protónovom čísle Z . Obidve závislosti sú predstavené na obrázku 6.5a a 6.5b.

Názorne v obidvoch prípadoch vidno periodicitu chemických a fyzikálnych vlastností prvkov. To ukazuje na to, že aj v stavbe elektrónového obalu atómu týchto prvkov bude podobná periodicita.

Skupina																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
I.A	II.A	III.B	IV.B	V.B	VI.B	VII.B	VIII.B		I.B	II.B	III.A	IV.A	V.A	VI.A	VII.A	VIII.A		
Periodická sústava prvkov																		
1 H Hydrogen	2 Li Lithium	3 Be Beryllium	4 Na Sodium	5 Mg Magnesium	6 K Potassium	7 Ca Calcium	8 Sc Scandium	9 Ti Titanium	10 Cr Chromium	11 Mn Manganese	12 Fe Iron	13 Co Cobalt	14 Ni Nickel	15 Cu Copper	16 Zn Zinc	17 Ga Gallium	18 He Helium	
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titanium	23 V Vanadium	24 Cr Chromium	25 Mn Manganese	26 Fe Iron	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Copper	30 Zn Zinc	31 Al Aluminum	32 Si Silicon	33 P Phosphorus	34 S Sulfur	35 Cl Chlorine	36 Ne Argon	
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdenum	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Tin	51 Sb Antimony	52 Te Tellurium	53 I Iodine	54 Xe Xenon	
55 Cs Cesium	56 Ba Barium	57-71 La-Lu Lanthanides	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantalum	74 W Tungsten	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platinum	79 Au Gold	80 Hg Mercury	81 Tl Thallium	82 Pb Lead	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatine	86 Rn Radon	
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89-103 Ac-Lr Actinides	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Roentgenium	112 Cn Copernicium	113 Nh Nihonium	114 Fl Florium	115 Mc Moscovium	116 Lv Livermorium	117 Ts Tennessine	118 Og Oganesson	
Lantanoidy →																		
Aktinoidy →																		
57 La Lanthanum	58 Ce Cerium	59 Pr Praseodymium	60 Nd Neodymium	61 Pm Promethium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lučefum				
89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkelium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium				

Obr. 6.4: Mendelejevova tabuľka chemických prvkov.



Obr. 6.5: Závislosť a) atómového objemu V_{at} a b) ionizačného potenciálu V_i na protónovom čísle Z .

Kedže mnohé vlastnosti prvkov sú podmienené usporiadaním okrajovej (periférnej) vrstvy elektrónov, môžeme očakávať práve u tejto vrstvy takéto periodické usporiadanie.

Aký je teda recept pre vytvorenie elektrónových vrstiev atómu?

Odpoveď nám dáva Pauliho princíp: Elektróny zapĺňajú energetické stavy postupne tak, aby vytvorili sústavu s najnižšou energiou a pritom nenarušili Pauliho vylučovací princíp. Sformulujme to v štyroch bodoch.

1. Každý nový pristupujúci elektrón sa ukladá do stavu s najmenšími možnými kvantovými číslami.
2. Tieto elektróny postupne zapĺňajú vrstvu s tým istým hlavným kvantovým číslom „ n “.
3. Plnenie vrstvy sa skončí, keď počet elektrónov dosiahne maximálnu hodnotu $2n^2$, pričom takto vzniknutý prvek je chemicky pasívny inertný plyn.
4. Ďalší elektrón už začne zapĺňovať novú vrstvu.

Aký je potom počet prvkov v periódach?

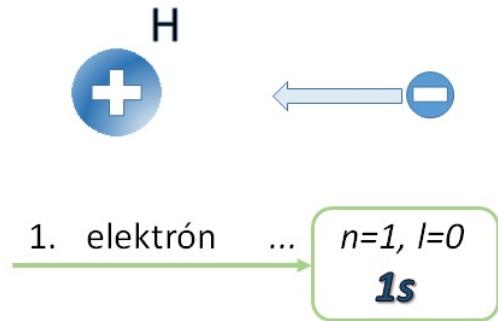
Ak si pripomienime obsadenie jednotlivých vrstiev elektrónmi uvedené v tabuľke 6.1, vyjde nám, že ideálna periodická sústava by mala mať počty prvkov v jednotlivých periódach rovné 2, 8, 18, 32. Tento počet aj je taký v skutočnosti, ale s „opakováním“. Skutočná sústava prvkov má v jednotlivých periódach 2, 8, 8, 18, 18 a 32 prvkov.

Príčina nesúhlasu medzi ideálnou a skutočnou tabuľkou prvkov je v idealizovaných predpokladoch použitých pri konštruovaní ideálnej tabuľky prvkov. Predpokladalo sa jednako, že každý elektrón je v centrálном poli a tiež, že medzi elektrónmi neexistuje vzájomné pôsobenie. Ani jeden z týchto predpokladov však presne neplatí.

V ďalšom sa budeme zaoberať stavbou skutočnej periodickej sústavy prvkov, stanovíme miesta, v ktorých sa porušuje ideálny poriadok zaplnenia vrstiev a hladín a určíme aké to má dôsledky.

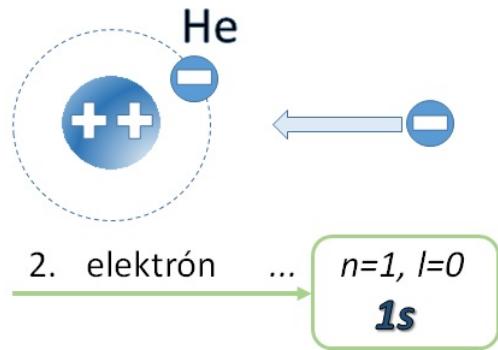
Začnime s tým najjednoduchším atómom - atómom vodíka. Vezmieme „holé“ atómové jadro s nábojom $Z = +1e$ a približujme k nemu myšlienkov elektrón. Podľa predpisu na zapĺňanie elektrónových stavov v atómovom obale musí takáto sústava zaujať stav

s najmenšími možnými kvantovými číslami. Keďže všetky stavy sú ešte voľné, bude prvý elektrón viazaný v stave s „ $n = 1$ “ a „ $l = 0$ “. To je stav „ $1s$ “ (ilustrované na obrázku 6.6).



Obr. 6.6: Schéma vytvorenia atómu vodíka.

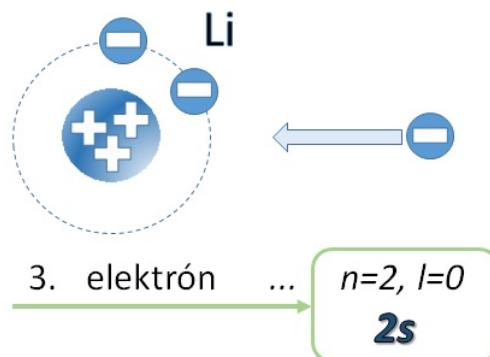
Zväčšíme náboj jadra o „ $+e$ “ a priblížime k atómu druhý elektrón, dostaneme tak neutrálny atóm hélia. Jeho druhý elektrón bude tiež viazaný v stave „ $1s$ “, lebo podľa Pauliho princípu môžu byť v tomto stave viazané dva elektróny (ilustrované na obr. 6.7).



Obr. 6.7: Schéma vytvorenia atómu hélia.

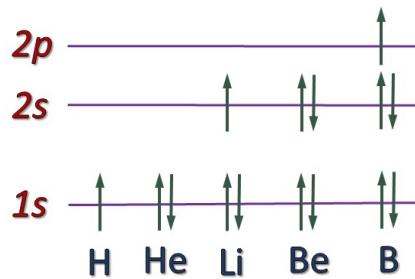
Pokračujeme ďalej, zväčšíme náboj jadra o „ $+e$ “ a priblížime k atómu tretí elektrón. Dostaneme neutrálny atóm lítia. V akom energetickom stave bude jeho tretí elektrón?

Tento tretí elektrón už nemôže byť viazaný v stave „ $1s$ “, lebo vrstva K s $n = 1$ je zaplnená už u hélia. Najbližší energeticky možný stav je stav „ $2s$ “ ($n = 2$, $l = 0$), valenčný elektrón lítia bude preto viazaný práve v tomto stave (viď obrázok 6.8).



Obr. 6.8: Schéma vytvorenia atómu lítia.

Ak v tomto postupe pokračujeme ďalej, zistíme, že štvrtý elektrón berýlia bude tiež viazaný v stave „ $2s$ “. Piaty elektrón bóru však už nemôže byť viazaný v tomto stave, lebo hladina ($n = 2$, $l = 0$) je zaplnená už u berýlia, preto musí byť viazaný v stave s vyššou hodnotou vedľajšieho kvantového čísla „ l “, a to je stav „ $2p$ “ ($n = 2$, $l = 1$). Je to ilustrované na obrázku 6.9.



Obr. 6.9: Schéma vytvorenia atómu bóru.

Ďalšie elektróny sú až do desiateho (u neónu) viazané v tom istom stave „ $2p$ “, lebo hladina ($n = 2$, $l = 1$) má 6 miest (ilustrované v tabuľke 6.3).

Stavbu atómu neónu možno vyjadriť symbolom

$$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6, \quad (6.11)$$

kde mocniteľ značí počet elektrónov viazaných v danom stave.

Všetky tieto predpovede sú potvrdené spektroskopickými údajmi. Ďalší postup plnenia stavov je predstavený v tabuľke 6.4.

	<i>K</i>	<i>L</i>	
	1 <i>s</i>	2 <i>s</i>	2 <i>p</i>
1 <i>H</i>	1		
2 <i>He</i>	2		
3 <i>Li</i>	2	1	
4 <i>Be</i>	2	2	
5 <i>B</i>	2	2	1
6 <i>C</i>	2	2	2
7 <i>N</i>	2	2	3
8 <i>O</i>	2	2	4
9 <i>F</i>	2	2	5
10 <i>Ne</i>	2	2	6

Tab. 6.3: Obsadzovanie hladín elektrónmi vo vrstve *L* pri stavbe atómov až do neónu.

	<i>K</i>	<i>L</i>		<i>M</i>			<i>N</i>			
	1 <i>s</i>	2 <i>s</i>	2 <i>p</i>	3 <i>s</i>	3 <i>p</i>	3 <i>d</i>	4 <i>s</i>	4 <i>p</i>	4 <i>d</i>	4 <i>f</i>
...
10 <i>Ne</i>	2	2	6							
11 <i>Na</i>	2	2	6	1						
12 <i>Mg</i>	2	2	6	2						
13 <i>Al</i>	2	2	6	2	1					
14 <i>Si</i>	2	2	6	2	2					
15 <i>P</i>	2	2	6	2	3					
16 <i>S</i>	2	2	6	2	4					
17 <i>Cl</i>	2	2	6	2	5					
18 <i>Ar</i>	2	2	6	2	6					
19 <i>K</i>	2	2	6	2	6		1			
20 <i>Ca</i>	2	2	6	2	6		2			
21 <i>Sc</i>	2	2	6	2	6	1	2			
22 <i>Ti</i>	2	2	6	2	6	2	2			

Tab. 6.4: Obsadzovanie hladín elektrónmi vo vrstvách *M* a *N* pri stavbe atómov až po titán.

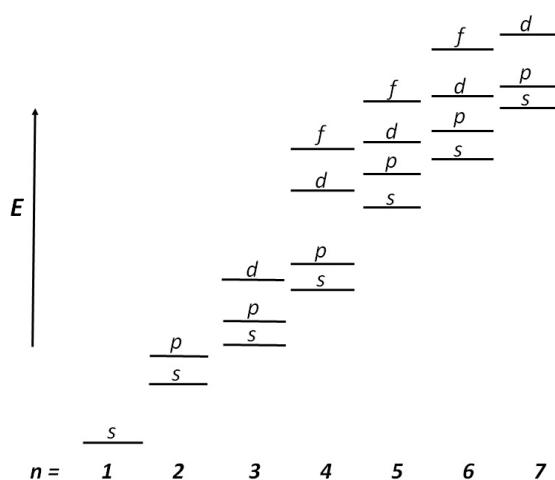
Najprv sa pozrieme na to ako je zaplnená vrstva *M*. Keďže desiaty elektrón neónu uzatvára vrstvu *L*, je jedenásty elektrón sodíka viazaný v stave „3*s*“ ($n = 3$, $l = 0$). Experimentálne to bolo potvrdené. Ďalšie plnenie vrstvy *M* prebieha postupne podľa uvedených pravidiel až po argón („3*p*“).

Devätnásť elektrón draslíka by mal byť podľa ideálnej schémy v stave „ $3d$ “. Odporujo to však spektroskopickým a chemickým údajom. Príčinou je vyššia väzbová energia elektrónov „ $4s$ “ ako „ $3d$ “. Preto sa u draslíka a vápnika zapĺňuje najskôr stav „ $4s$ “ a až u skandia sa obnoví postupné obsadzovanie hladiny „ $3d$ “. Neregularity sú aj na ďalších miestach Mendelejevovej tabuľky (viď tabuľka 6.5).

	<i>K</i>	<i>L</i>		<i>M</i>			<i>N</i>				<i>O</i>			
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f
...				
36 <i>Kr</i>	2	2	6	2	6	10	2	6						
37 <i>Rb</i>	2	2	6	2	6	10	2	6			1			
38 <i>Sr</i>	2	2	6	2	6	10	2	6			2			
39 <i>Y</i>	2	2	6	2	6	10	2	6	1	—	2			
40 <i>Zr</i>	2	2	6	2	6	10	2	6	2	—	2			

Tab. 6.5: Obsadzovanie hladín elektrónmi vo vrstvách *M* až *O* pri stavbe atómov až po zirkónium.

Podobné porušenie normálneho obsadenia hladín nastáva u rubídia, jeho 37. elektrón je totiž viazaný v stave „ $5s$ “ a nie v stave „ $4d$ “. Nasledujúci 38. elektrón stroncia je tiež v stave „ $5s$ “, ale od 39. prvku (ytrium) až po 46. prvok (paladium), vrátane, sa obsadzuje stav „ $4d$ “. Poradie obsadzovania kvantových stavov v atómových obaloch prvkov Mendelejevovej tabuľky názorne ilustruje obrázok 6.10.



Obr. 6.10: Poradie obsadzovania kvantových stavov v atómových obaloch prvkov.

Zaujímavá odchýlka od postupného obsadzovania hladín nastáva aj u tzv. vzácnych zemín ($Z = 58 - 71$). Príslušná ukážka je v tabuľke 6.6.

	N				O				P
	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s
57 La	2	6	10		2	6	1		2
58 Ce	2	6	10	1	2	6	1		2
.				.					
.				.					
.				.					
71 Lu	2	6	10	14	2	6	1		2
				↓					
					<i>Chem. podobnosť prvkov vzácných zemín</i>				

Tab. 6.6: Obsadzovanie hladín elektrónmi u vzácnych zemín.

Vidíme tu zaujímavú situáciu, keď 57. elektrón lantánu je viazaný už v stave „5d“. Pritom stav „6s“ je u neho zaplnený rovnako ako aj stavy „5s“ a „5p“. Hladina „4f“, ktorá je hlboko vnútri elektrónového obalu, je však ešte prázdna. Táto vnútorná hladina „4f“ sa obsadzuje od céru až po lutécium, zatiaľ čo obsadenie vonkajších hladín sa nemení.

Druhá skupina prvkov vzácnych zemín je za aktíniom ($Z = 89$), zapĺňuje sa u nich hladina „5f“.

V tabuľke 6.7 sú uvedené elektrónové konfigurácie spolu so základnými termami najľahších atómov v Mendelejevovej tabuľke.

Elektrónové konfigurácie sú zapísané podľa tzv. Paschenovej symboliky. Exponent tu udáva počet elektrónov, ktoré sú v stave charakterizovanom kvantovými číslami n a l . Táto symbolika nás informuje o rozdelení elektrónov do jednotlivých energetických hladín určených hlavným kvantovým číslom n a o počtoch elektrónov v stavoch určených vedľajším kvantovým číslom l .

Paschenova symbolika však nič nehovorí o spin-orbitálnej interakcii, ktorá vo väčšine prípadov určuje chovanie atómov v základnom stave a je charakterizovaná vnútorným kvantovým číslom j .

Práve to však vystihuje druhá, tzv. Russelova - Saundersova symbolika, v ktorej popisujeme základný stav atómu (prípadne aj excitované stavy) pomocou tzv. termov. Táto

<i>Symbol</i>	<i>Elektrónová konfigurácia</i>	<i>Základný stav</i>	<i>Ionizačný potenciál</i> [eV]	<i>Polomer</i> [10^{-10} m]
<i>H</i>	$1s^1$	${}^2S_{1/2}$	13,598	0,53
<i>He</i>	$1s^2$	1S_0	24,587	0,93
<i>Li</i>	$[He]2s^1$	${}^2S_{1/2}$	5,392	1,52
<i>Be</i>	$2s^2$	1S_0	9,322	1,12
<i>B</i>	$2s^2 2p^1$	${}^2P_{1/2}$	8,299	0,80
<i>C</i>	$2s^2 2p^2$	3P_0	11,260	0,77
<i>N</i>	$2s^2 2p^3$	${}^4S_{3/2}$	14,534	0,74
<i>O</i>	$2s^2 2p^4$	3P_2	13,618	0,74
<i>F</i>	$2s^2 2p^5$	${}^2P_{3/2}$	17,422	0,72
<i>Ne</i>	$2s^2 2p^6$	1S_0	21,564	1,12
<i>Na</i>	$[Ne]3s^1$	${}^2S_{1/2}$	5,139	1,86
<i>Mg</i>	$3s^2$	1S_0	7,646	1,60
<i>Al</i>	$3s^2 3p^1$	${}^2P_{1/2}$	5,986	1,43
<i>Si</i>	$3s^2 3p^2$	3P_0	8,151	1,17
<i>P</i>	$3s^2 3p^3$	${}^4S_{3/2}$	10,486	1,10
<i>S</i>	$3s^2 3p^4$	3P_2	10,360	1,06
<i>Cl</i>	$3s^2 3p^5$	${}^2P_{3/2}$	12,967	0,97
<i>Ar</i>	$3s^2 3p^6$	1S_0	15,759	1,54

Tab. 6.7: Elektrónové konfigurácie spolu so základnými termami najľahších atómov.

symbolika uvažuje iba elektróny, ktoré ovplyvňujú celkové chovanie atómov vo vonkajších poliach. Neprihliada teda k elektrónom, ktoré sa nachádzajú v úplne zaplnených energetických vrstvách a podvrstvách.

Ako príklad uvedieme $_7N$ s elektrónovou konfiguráciou $1s^2 2s^2 2p^3$. Russelova - Saundersova symbolika nebude uvažovať elektróny $1s^2 2s^2$, pretože dva elektróny $1s^2$ tvoria úplne zaplnenú vrstvu K a dva elektróny $2s^2$ zase úplne zaplnenú podvrstvu $2s$ vrstvy L . Zvyšné tri elektróny v stave $2p$ rozhodujú potom o Russelovom - Saundersovom terme základného stavu dusíka $_7N$.

Pre prvé štyri atómy ($_1H$, $_2He$, $_3Li$ a $_4Be$) stačí k ich určeniu využiť Pauliho princíp. V prípade piateho prvku bóru ($_5B$) vzniká neurčitosť v tom, že jeho jedinému p -elektrónu príslušia kvantové čísla $l = 1$ a $s = 1/2$. To totiž znamená, že vnútorné kvantové číslo môže nadobudnúť tiež dve hodnoty, $j = 3/2$, alebo $j = 1/2$. Existujú teda dva stavy, $P_{3/2}$ a $P_{1/2}$. Ktorý z nich je základný? Odpoveď na otázku dajú iba tzv. Hundove pravidlá.

6.4.1 Hundove pravidlá

Hundove pravidlá sú poloempirické pravidlá platné pre sústavu tzv. ekvivalentných elektrónov. Ide o elektróny, ktoré majú rovnaké kvantové čísla n a l , t.j. nachádzajú sa v jednej podvrstve.

Existujú dve pravidlá:

1. Minimálnu energiu v danej elektrónovej konfigurácii má term s maximálnou hodnotou spinu S a s maximálnou hodnotou kvantového čísla L pri tomto spine.
2. Pritom kvantové číslo J celkového momentu hybnosti $J = L - S$, ak je podvrstva zaplnená iba do polovice a $J = L + S$ v ostatných prípadoch.

Aplikujme tieto pravidlá na p -podvrstvu s maximálnym počtom $2(2l+1) = 6$ elektrónov. Vezmieme napríklad atóm kyslíka (${}^{16}O$) s elektrónovou konfiguráciou $1s^2 2s^2 2p^4$. Vidno, že táto konfigurácia je zaplnená iba čiastočne.

Zobrazme stav s rôznymi hodnotami m_l . Pre danú podvrstvu to budú hodnoty $+1, 0$ a -1 , t.j. sú tri možné podstavy.

m_l	+1	0	-1
m_s			

Ako ich zaplniť elektrónmi?

Každý elektrón má dve možnosti, $m_s = +1$, alebo $m_s = -1$. Pre názornosť tieto hodnoty m_s zobrazme v tabuľke šípkami \uparrow , alebo \downarrow .

m_l	+1	0	-1
m_s	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow

Začneme zapĺňať podstavy so spinmi \uparrow . Podľa Pauliho princípu v každom podstave môže byť iba jeden taký elektrón. Tak zaplníme tri podstavy. Čo ďalej? Zostávajúci štvrtý elektrón so spinom \downarrow umiestníme do takého podstavu, ktorý má maximálnu hodnotu kvantového čísla m_l . Takým spôsobom zabezpečíme maximálne hodnoty kvantových čísel m_S a m_L

$$m_S = \sum m_s = 1, \quad m_L = \sum m_l = 1 \quad (6.12)$$

Maximálne hodnoty m_S a m_L sú však rovné S a L , t.j. $S = 1$ a $L = 1$.

V rozoberatom prípade je podvrstva zaplnená viac ako do polovice, preto podľa 2. Hundovho pravidla je $J = L + S = 2$. Základným termom tejto konfigurácie je 3P_2 .

Vráťme sa nakoniec k atómu bóru (${}_5B$). Ten má v nezaplnenej p -podvrstve iba jeden elektrón. V takom prípade sú maximálne hodnoty kvantových čísel m_S a m_L nasledovné: $m_S = 1/2$ a $m_L = 1$. Teda $L = 1$ a $S = 1/2$. Kedže podvrstva je zaplnená menej ako do polovice, podľa 2. Hundovho pravidla je $J = |L - S| = 1/2$ a základným termom bude ${}^2P_{1/2}$.

Príklad: Určme základný term pre elektrónové konfigurácie p^2 , p^3 a p^5 .

a. Stav p^2

\mathbf{m}_l	+1	0	-1
\mathbf{m}_s	\uparrow	\uparrow	

Základný term je 3P_0 .

b. Stav p^3

\mathbf{m}_l	+1	0	-1
\mathbf{m}_s	\uparrow	\uparrow	\uparrow

Základný term je ${}^4S_{1/2}$.

c. Stav p^5

\mathbf{m}_l	+1	0	-1
\mathbf{m}_s	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow

Základný term je ${}^2P_{3/2}$.

Kedykoľvek je to možné, elektróny v atóme všeobecne zostávajú nespárované, t.j. majú rovnobežné spiny.

Feromagnetizmus Fe , Co a Ni je dôsledkom tohto pravidla. Ako je zobrazené na obrázku 6.11, ich podvrstvy $3d$ sú len čiastočne zaplnené a elektróny sa v nich nezdružujú

do dvojíc s opačnými spinmi a nedovoľujú tak vzájomné zrušenie spinových magnetických momentov.

m_l	$Fe(26)$	$Co(27)$	$Ni(28)$	$3d$
-2	↓	↓	↓	
-1	↓	↓	↓	
0	↓	↓	↓↑	
+1	↓	↓↑	↓↑	
+2	↓↑	↓↑	↓↑	

Obr. 6.11: Ilustrácia Hundovho pravidla.

Tak napríklad v atómovom obale železa má päť zo šiestich elektrónov $3d$ rovnobežné spiny, takže každý atóm železa má veľký výsledný magnetický moment.

Podľa Hundovho pravidla sa najprv zaplňujú stavy s rôznymi hodnotami kvantového čísla m_l pri rovnakej hodnote projekcie spinu (napríklad $m_s = +1/2$). Keď sú všetky $(2l + 1)$ stavy podľa m_l zaplnené elektrónmi s rovnakou projekciou spinu, začne sa ich zaplnenie elektrónmi s opačnou orientáciou projekcie spinu (v našom prípade s $m_s = -1/2$).

Na ďalšom obrázku 6.12 je postupnosť zaplňovania stavov ešte raz ilustrovaná, tentokrát na príklade stavu p s $l = 1$. Podľa predchádzajúceho môže byť v tomto stave celkovo $2 \cdot (2l + 1) = 6$ elektrónov.

$$\binom{m_l}{m_s} = \binom{1}{1/2} \binom{0}{1/2} \binom{-1}{1/2} \binom{1}{-1/2} \binom{0}{-1/2} \binom{-1}{-1/2}$$

Obr. 6.12: Ilustrácia Hundovho pravidla pre prípad stavu p .

6.5 Röntgenové spektrá

Pre poznanie štruktúry elektrónového obalu atómu mali veľký význam údaje o spektrách röntgenového žiarenia. Röntgenové žiarenie (žiarenie X) vzniká pri dopade prudko letiacich elektrónov katódového žiarenia na anódu röntgenky. Bolo objavené v roku 1895 W.C. Röntgenom.

Ide o elektromagnetické žiarenie (fotóny) s veľmi krátkou vlnovou dĺžkou, ktorá je zhruba 1000x menšia ako λ viditeľného svetla.

$$\lambda_{RTG} = (0,1 - 100) \text{ \AA} = (10^{-11} - 10^{-8}) \text{ m}. \quad (6.13)$$

Energie fotónov röntgenového žiarenia sú potom rovné

$$E_{RTG} = (1 - 100) \text{ keV}. \quad (6.14)$$

Experimentálne bolo zistené, že spektrum röntgenového žiarenia je dvojakého druhu - spojité a čiarové. Prvé nazývame nárazovým (brzdným) žiareniom a druhé žiareniom charakteristickým. Prvé nezávisí od materiálu anódy, ale mení sa pri zmene použitého napäťia, druhé práve naopak od materiálu anódy závisí.

Nárazové (brzdné) röntgenové žiarenie

Vzniká pri prudkom zabrzdení elektrónov pohybujúcich sa v blízkosti atómov anódy (odtiaľ aj jeho názov) a jeho spektrum sa skladá zo spojite sa meniacich vlnových dĺžok.

Elektrón pri prebehnutí elektrickým poľom o napätií U získa energiu eU , ktorá sa pri zabrzdení elektrónu na anóde vyžiari ako fotón s energiou $h\nu$. Je to ako pri „obrátrenom fotoelektrickom jave“ ($T_e \rightarrow E_\gamma$).

Sú dve možnosti.

1. Elektrón stratí celú energiu v jednej zrážke s niektorým atómom anódy. V takom prípade vznikne žiarenie s maximálnym kmitočtom ν_{max} , t.j. s minimálnou vlnovou dĺžkou λ_{min} . Platí

$$eU = h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}}. \quad (6.15)$$

2. Vo väčšine prípadov však elektrón musí podstúpiť postupne niekoľko zrážok s atómmi anódy, kým je celkom zastavený. Väčšina vyžiarených fotónov má preto menšiu energiu, než je energia elektrónov a platí, že $eU > h\nu$.

Röntgenové spektrum sa potom skladá z rôznych a spojite sa meniacich vlnových dĺžok λ

$$\nu < \nu_{max}, \quad \lambda > \lambda_{min}. \quad (6.16)$$

Energia fotónu je vždy menšia ako energia pôvodného elektrónu

$$E_\gamma < E_{e^-}. \quad (6.17)$$

Nemôže preto vzniknúť žiarenie s

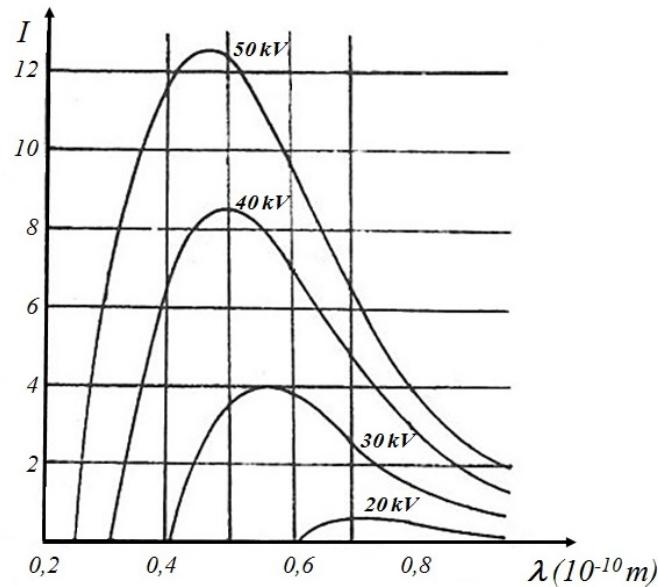
$$\nu > \nu_{max}, \quad \lambda < \lambda_{min}. \quad (6.18)$$

Spojité spektrum je takto ostro ohraničené na svojom krátkovlnom konci a príslušná vlnová dĺžka je daná zákonom Duane-Huntovým

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eU_{max}}. \quad (6.19)$$

Ak je napätie na röntgenke premenné, berieme za U maximálnu (vrcholovú) hodnotu U_{max} .

Na obrázku 6.13 je zobrazené spojité röntgenové spektrum pri rôznych vrcholových napätiach na röntgenke.



Obr. 6.13: Spojité röntgenové spektrum pri rôznych vrcholových napätiach na röntgenke.

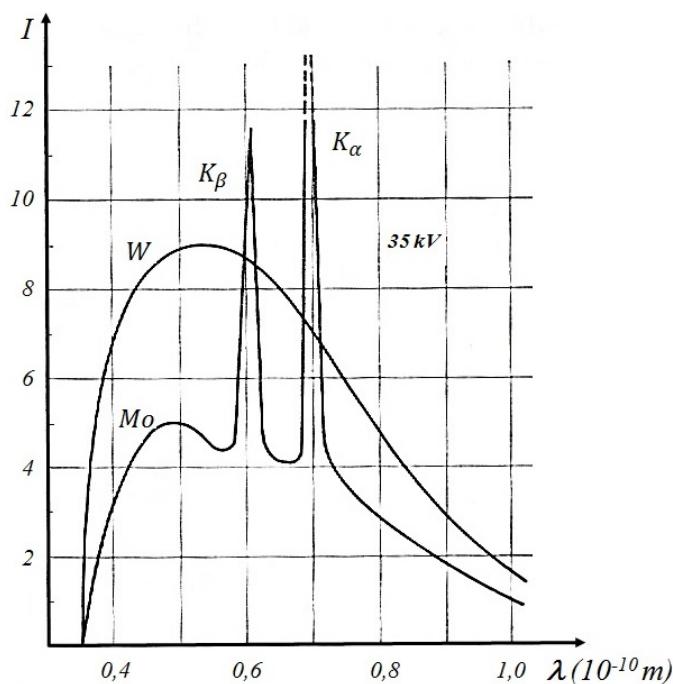
V súlade so vzťahom pre λ_{min} je spektrum ostro ohraničené na krátkovlnom konci. S rastúcim napäťom sa λ_{min} posúva ku kratším vlnovým dlžkam.

Experimentálne bolo zistené, že brzdné žiarenie nezávisí na materiáli anódy, závisí však na napäti medzi anódou a katódou (t.j. na kinetickej energii elektrónov T_e).

Charakteristické röntgenové žiarenie

Vzniká za vhodných podmienok súčasne so spojitým spektrom a je obdobou čiarového optického spektra. Vysielajú ho atómy anódy pri prechode elektrónov z vyšších dráh na dráhy nižšie.

Spektrum sa skladá z niekoľkých monochromatických čiar $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, ktoré sa prejavia na spojitom spektri ako veľmi ostré maximá. Každý prvok má svoje charakteristické röntgenové spektrum a štruktúra čiar spektra závisí na materiáli anódy. To je ilustrované na obrázku 6.14.



Obr. 6.14: Charakteristické röntgenové spektrum pre wolfrám a molybdén pri vrcholovom napäti na röntgenke 35 kV.

Na obrázku 6.14 je závislosť intenzity röntgenového žiarenia od vlnovej dĺžky λ pre molybdén Mo a wolfrám W pri napäti 35 kV.

Vidno, že v prípade molybdénu sa cez spojité spektrum prekladajú čiary K_α a K_β . U wolfrámu séria K pri napäti 35 kV nemohla vzniknúť, pretože potrebné napätie je asi 70 kV.

Aký je rozdiel v mechanizme vzniku röntgenových a optických spektier?

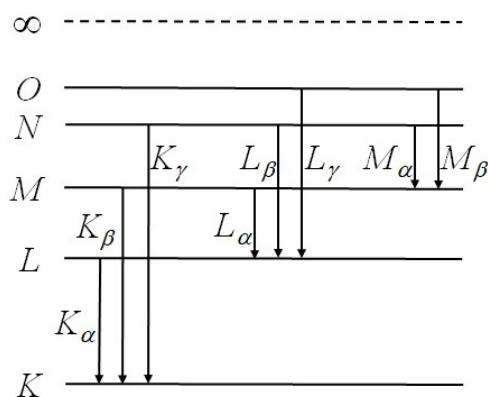
Optické spektrá vznikajú pri preskokoch valenčných elektrónov len vo vonkajších vrstvách, málo energeticky odlišných. Energia fotónov E_γ je preto pomerne malá a ich vlnová dĺžka λ_γ je pomerne veľká.

Röntgenové spektrá majú podstatne iný mechanizmus svojho vzniku. Energia ich fotónov E_γ je pomerne veľká (asi 1000-krát väčšia ako v prípade fotónov viditeľného svetla) a vlnová dĺžka λ_γ je práve naopak pomerne malá.

Vysvetľuje sa to tým, že toto žiarenie vzniká pri preskokoch elektrónov do vrstiev jadra najbližších. Tomu nasvedčuje aj to, že charakteristické röntgenové spektrá sú omnoho jednoduchšie ako spektrá optické a sú podobné pre všetky prvky, u ktorých môžu vzniknúť.

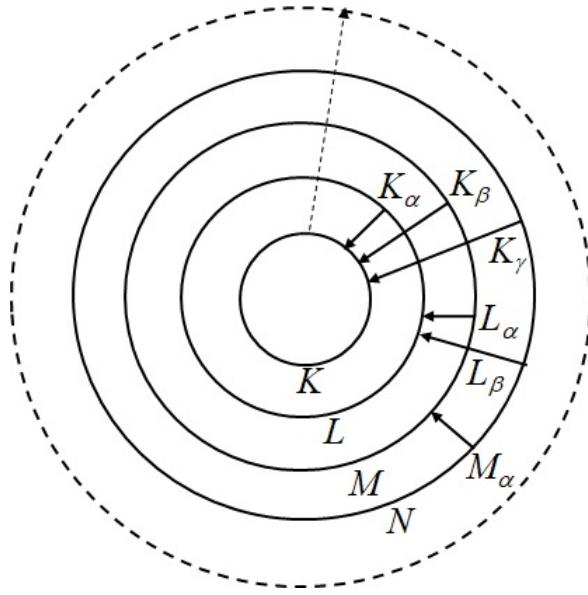
6.5.1 Vznik čiar v emisnom röntgenovom spektre

Aby elektrón mohol preskočiť do niektornej z vnútorných vrstiev, musí sa najskôr v tejto vrstve uvoľniť miesto a vnútorný elektrón je treba z atómového obalu vypudit'. Možno to urobiť napr. intenzívnym zásahom zvonku, keď je jeden z vnútorných elektrónov vyrazený a dôjde k ionizácii atómu. Na vyprázdené miesto ihneď preskočí elektrón z vyšej vrstvy, na jeho miesto zase elektrón z ešte vyšej vrstvy, atď. Tak vznikajú röntgenové spektrálne čiary. Ilustrované je to na obrázku 6.15.



Obr. 6.15: Ilustrácia vzniku röntgenových spektrálnych čiar.

Čiary, ktoré vzniknú prechodom elektrónov do tej istej vrstvy, tvoria sériu. Označenie sérií je zhodné s označením príslušných vrstiev, napr. séria K vzniká prechodom elektrónov z ktorejkoľvek vyššej vrstvy do vrstvy K . Jednotlivé čiary série označujeme indexami α, β, \dots . Vznik spektrálnych röntgenových sérií K, L, M, \dots dokazuje existenciu atómových energetických hladín. To je ilustrované aj na nasledujúcom obrázku 6.16.

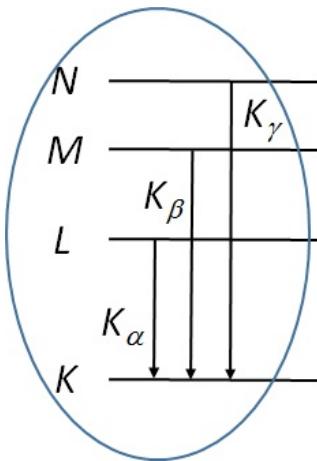


Obr. 6.16: Ilustrácia spektrálnych röntgenových sérií K, L, M a N .

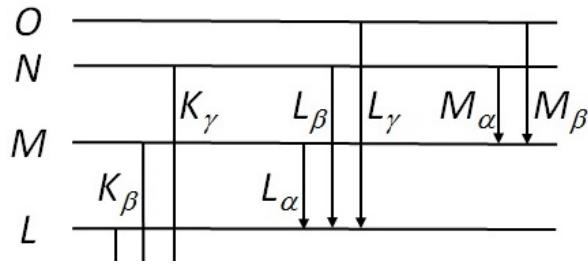
Ak atóm pohltí dostatočne veľké množstvo energie, môže byť z atómu vyrazený jeden elektrón z vnútornej vrstvy K . Na uvoľnené miesto prejde jeden elektrón z niektoréj vyššej vrstvy. Pri prechode elektrónu z vrstvy L vznikne čiara K_α , pri prechode z vrstvy M čiara K_β a z vrstvy N čiara K_γ . Vzniká takto séria K , ktorá sa skladá z uvedených troch čiar (obrázok 6.17).

Okrem uvedenej série K môžeme u tiažších prvkov s väčším Z pozorovať aj sériu L , prípadne sériu M , ktorých vznik ilustruje obrázok 6.18. Po vzniku čiary K_α sa uprázdnilo miesto vo vrstve L . Na toto miesto spadne elektrón z niektoréj vyššej vrstvy M, N, \dots a tak vznikajú čiary série L . Ak vznikla predtým čiara K_β , uvoľnilo sa miesto vo vrstve M a môžu vznikať čiary série M . Takto v prípade tiažších prvkov musia súčasne so sériou K vznikať aj série L, M, \dots podľa počtu vrstiev obsadených elektrónmi.

Ak atóm pohltí energiu, ktorá nestačí k uvoľneniu elektrónu z vrstvy K , ale stačí



Obr. 6.17: Vznik série K .



Obr. 6.18: Vznik sérií L a M .

k uvoľneniu elektrónu z vrstvy L , potom môžu vzniknúť série L, M, \dots , nie však séria K .

Čiary K_α a K_β spektra rôznych prvkov od vápnika so $Z = 20$ až po zinok $Z = 30$ sú zobrazené na obrázku 6.19. Z obrázku vidno, že s rastúcim protónovým číslom sa vlnočty čiar u rôznych prvkov zväčšujú.

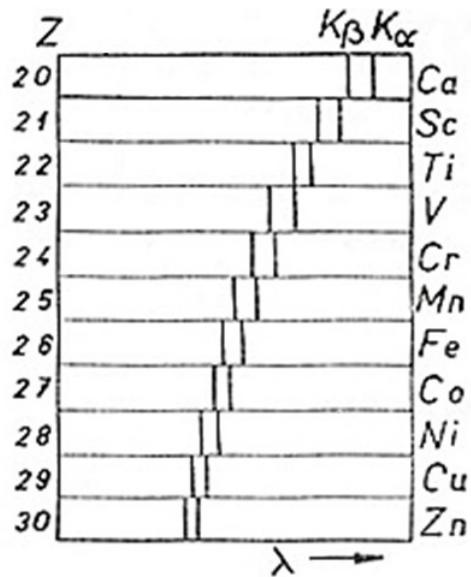
6.5.2 Moseleyov zákon

Ako bolo ilustrované na obrázku 6.19, porovnaním vlnočtov príslušných čiar u rôznych prvkov sa zistilo, že pri zväčšovaní protónového čísla sa aj vlnočty čiar zväčšujú.

H. Moseley v roku 1913 ukázal, že vlnočty všetkých čiar možno vyjadriť vzorcom

$$\bar{\nu} = aR(Z - b)^2 \quad (6.20)$$

kde a, b sú konštance, ktoré majú pre každú čiaru inú hodnotu. Napríklad pre čiaru K_α je $a = 3/4$, $b = 1$ a pre čiaru L_α je $a = 5/36$, $b = 7,5$.



Obr. 6.19: Čiary spektra rôznych prvkov v závislosti od vlnovej dĺžky λ .

To je tzv. Moseleyov zákon. Vystupuje tu tzv. efektívne protónové číslo $Z^* = Z - b$, kde b je konštanta tienenia. Táto konštanta súvisí s tým, že elektróny obiehajúce medzi jadrom a základnou dráhou, do ktorej preskakujú z vyšších hladín, zatieňujú elektrické pole jadra a tým zmenšujú jeho náboj.

Moseleyov zákon je takto formálne zhodný s Rydbergovým vzťahom pre ióny vodíkového typu, len namiesto Z sa tu nachádza efektívne protónové číslo (efektívny náboj jadra) $Z^* = Z - b$.

Pre vlnočty čiar K_α a L_α po dosadení príslušných konštánt dostaneme

$$\bar{\nu}_{K_\alpha} = R(Z - 1)^2 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad \bar{\nu}_{L_\alpha} = R(Z - 7,5)^2 \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right). \quad (6.21)$$

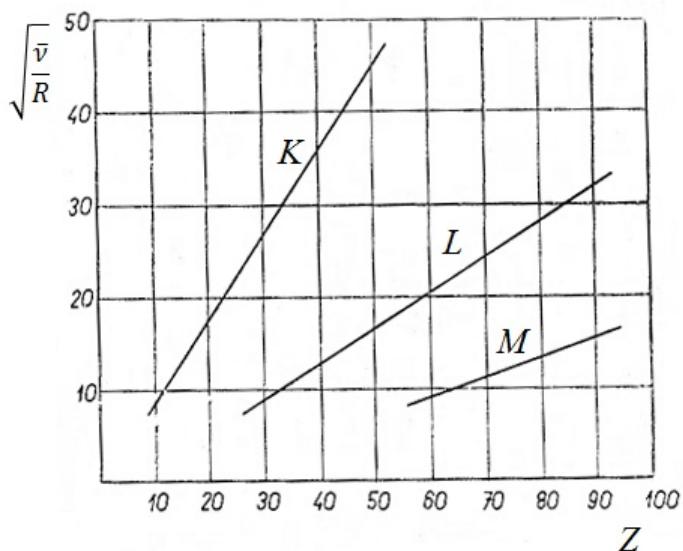
Iný zápis zákona Moseleya

$$\sqrt{\frac{\bar{\nu}}{R}} = \sqrt{a} \cdot (Z - b). \quad (6.22)$$

Závislosť medzi odmocninou vlnočtu a protónovým číslom je už lineárna

$$\bar{\nu}^{1/2} = f(Z). \quad (6.23)$$

Ak to znázorníme graficky, dostaneme tzv. Moseleyove priamky, zobrazené na obrázku 6.20.



Obr. 6.20: Grafické znázornenie Moseleyových priamok.

Vidno, že z nameraného vlnočtu niektornej čiary, napr. K_α , možno určiť protónové číslo príslušného prvku.

To bolo využité pri rozhodovaní o spornom poradí niektorých prvkov v Mendelejevovej tabuľke. Napríklad nikel Ni s relatívnou atómovou hmotnosťou 58,71 stál pôvodne pred kobaltom s relatívnou atómovou hmotnosťou 58,93, avšak Moseley ukázal, že pre kobalt je $Z = 27$ a pre nikel je $Z = 28$.

Bolo to využité aj pri predpovedaní chýbajúcich prvkov v periodickej tabuľke, ktoré boli neskôr naozaj objavené, alebo umelo vyrobené.

Kapitola 7

Vznik molekúl, kovalentná a iónová väzba, molekulové spektrá

Molekula je stabilné usporiadanie dvoch alebo viacerých atómov. Stabilné preto, lebo molekule treba dodať energiu z vonkajšieho zdroja, aby sa rozpadla na jednotlivé atómy, ktoré ju tvoria.

Molekula existuje preto, že energia spojeného, spoločného systému je nižšia než energia systému oddelených neinteragujúcich atómov. Ak znižuje interakcia medzi niektorými skupinami atómov ich celkovú energiu, môžu spolu vytvoriť molekulu. Naopak, ak zvyšuje interakcia ich celkovú energiu, atómy sa navzájom odpudzujú.

Podľa počtu atómov hovoríme o dvoj-, troj- a viacatómových molekulách.

Molekulou nazývame najmenšiu časticu danej látky, ktorá je nositeľkou jej chemických vlastností. Pritom nemáme na mysli látky zložené priamo z atómov, ako napr. vzácne plyny.

Molekula sa skladá z rovnakých alebo rôznych atómov viazaných chemickými väzbami. Počet atómov v molekule sa pohybuje od dvoch do niekoľko tisíc, potom hovoríme o makromolekulách. S tým súvisia aj typické rozmery molekuly ležiace v intervale $(10^{-10} - 10^{-7})\text{m}$.

Elektróny v molekulách sa zoskupujú okolo jadier atómov a vytvárajú elektrónové hladiny. Pritom hladiny pevne viazaných vnútorných elektrónov atómov sa pri tvorbe molekuly prakticky nemenia.

V súlade s historickým vývojom ľudského poznania sa proces vzniku molekuly z atómov označuje ako chemický proces. Sily udržujúce atómy v molekule sa preto označujú ako che-

mická väzba. Povaha týchto sín je vysvetliteľná na základe elektromagnetickej interakcie nabitých častíc tvoriacich jednotlivé atómy.

Časť týchto väzieb - iónové väzby bolo možné vysvetliť aj pomocou klasickej teórie. Osstatné kovalentné väzby v molekulách možno vysvetliť len pomocou kvantovej mechaniky. Všeobecne možno tvrdiť, že základnú otázku chémie, „problém väzieb“, rieši kvantová fyzika.

Chemické a väčšina fyzikálnych vlastností molekuly sú určené slabo viazanými vonkajšími (valenčnými) elektrónmi. Stabilita molekuly ako systému závisí na veľkosti väzby medzi jej atómami. Mierou stability je disociačná energia, daná prácou potrebnou k rozdeleniu molekuly na jednotlivé atómy.

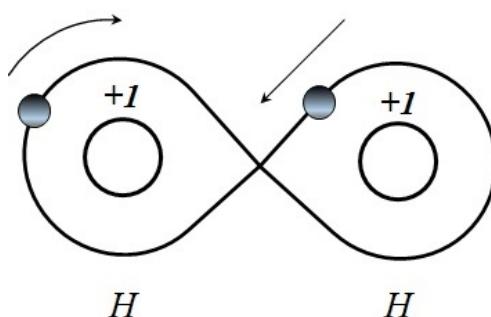
7.0.1 Kovalentná väzba

Uskutočňuje sa valenčnými elektrónmi obiehajúcimi okolo jadier všetkých atómov viazaných v molekule (vysvetľuje to kvantová mechanika).

Pri vzájomnom priblížení dvoch atómov niektoré ich elektróny budú potom patriť spoločne obidvom atómom. To je tzv. zdieľanie elektrónov.

Kedže tieto elektróny sa pohybujú v priestore medzi atómami, podľa kvantovej mechaniky je pravdepodobnosť výskytu elektrónov najväčšia v blízkosti spojnice oboch atómov. Inými slovami povedané: „elektróny strávia v tomto priestore viac času ako kdekoľvek inde“. Medzi obidvomi atómami tým vzniká príťažlivá sila.

Ako najjednoduchší príklad možno uviesť vodíkovú molekulu, ktorej dva elektróny patria spoločne dvom protónom (ilustrované na obrázku 7.1).



Obr. 7.1: Ukážka kovalentnej väzby vodíkovej molekuly H_2 .

Kvantovo-mechanické vysvetlenie kovalentnej väzby podali Heitler a London v roku 1927. Týmto typom väzby sú držané dokopy aj dvojatómové molekuly plynov N_2 , Cl_2 , ..., väčšina organických zlúčenín a mnohé anorganické látky, napr. NCl , H_2O ,

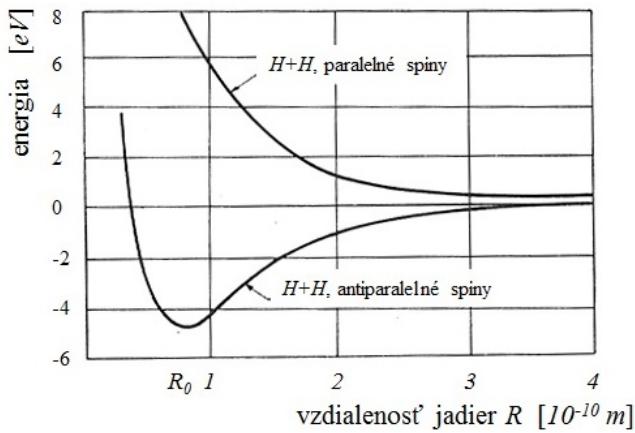
Kvantovo-mechanické vysvetlenie vzniku molekuly H_2 .

Molekula vodíka H_2 obsahuje dva elektróny. Podľa Pauliho vylučovacieho princípu môžu byť obidva elektróny v rovnakom orbitáli, t.j. byť popísané rovnakou vlnovou funkciou ψ_{nlm_l} . V chémii je totiž zvykom vlnové funkcie ψ_{nlm_l} , charakterizované kvantovými číslami n , l a m_l , nazývať orbitály.

Pauliho vylučovací princíp možno sformulovať aj pomocou symetrie, resp. antisimetrie vlnových funkcií tak, že systémy elektrónov sa vždy popisujú antisymetrickými vlnovými funkciami (t.j. vlnovými funkciami, ktoré menia znamienko pri zámene ľubovoľnej dvojice elektrónov).

Spojenie dvoch vodíkových atómov kovalentnou väzbou nastane iba vtedy, ak majú elektróny zúčastnených atómov opačný spin, t.j. spiny obidvoch elektrónov sú antiparalelné. Spinová časť vlnovej funkcie je antisymetrická, pretože mení znamienko pri zámene elektrónov. Priestorová časť vlnovej funkcie dvoch elektrónov s antiparalelnými spinmi potom musí byť symetrická, aby ich celková vlnová funkcia (ktorá je súčinom spinovej a priestorovej časti vlnovej funkcie) bola antisymetrická v súlade s Pauliho vylučovacím princípom. Pri vzájomnom priblížení takýchto atómov sa celková energia sústavy zmenšuje a pri istej hodnote vzájomnej vzdialenosťi (R_0) medzi jadrami atómov nadobúda minimum, vzniká stabilný útvar - molekula H_2 . Názorne to ukazuje dolná krivka na obrázku 7.2.

Ak by mali obidva elektróny paralelné spiny, spinová časť ich vlnovej funkcie by bola symetrická a priestorová časť antisymetrická, aby vyhovovali Pauliho princípu. Celková energia v takomto prípade nemá minimum (horná krivka na obrázku 7.2), a teda nevzniká stabilný viazaný stav.

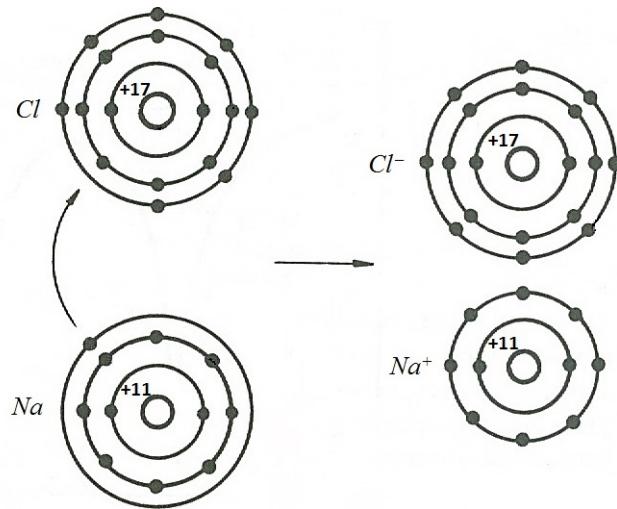


Obr. 7.2: Energia sústavy dvoch atómov vodíka s rôznou orientáciou spinov v závislosti od ich vzájomnej vzdialenosťi R .

7.0.2 Iónová väzba

Je spôsobená pritiahaním elektricky opačne nabitéch iónov, ktoré vzniknú tak, že pôvodne neutrálne atómy si vymenia elektrón. Pri vzájomnom priblížení dvoch atómov môžu niektoré elektróny prejsť z jedného atómu do druhého. Vzniknú kladné a záporné ióny, ktoré sa navzájom elektrostaticky pritiahujú.

To je prípad molekuly $NaCl$, kde existuje väzba medzi iónmi Na^+ a Cl^- (ale nie medzi atómami Na a Cl). Ilustrované je to na obrázku 7.3.



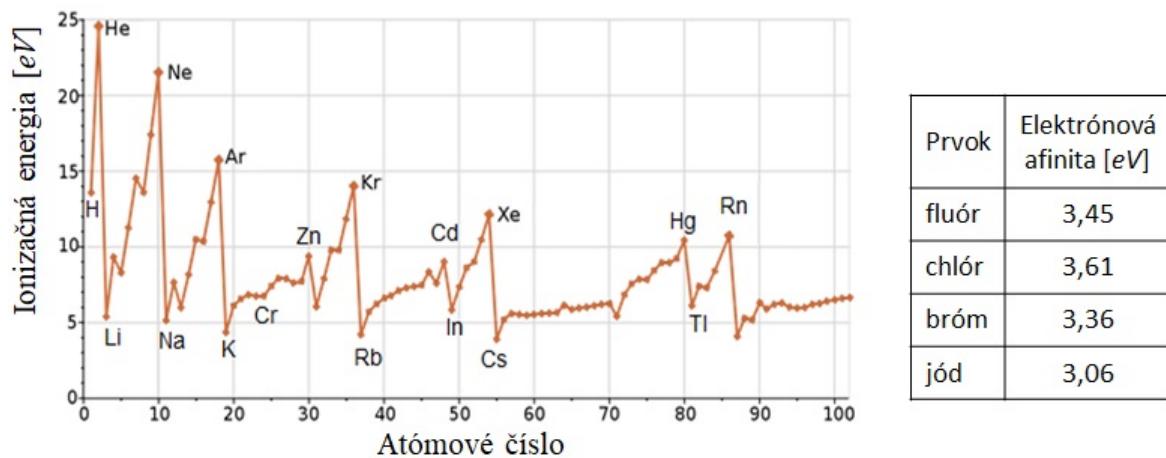
Obr. 7.3: Ilustrácia iónovej väzby pre prípad molekuly $NaCl$.

Hned' vznikajú otázky:

1. Prečo vôbec dôjde k výmene elektrónu medzi niektorými atómami?
2. Prečo sa potom molekula v dôsledku príťažlivej sily nezrúti sama do seba (prečo sa ióny v určitej vzdialosti od seba zastavia)?

Podmienkou vzniku iónovej väzby je, aby jeden z atómov mal dostatočne nízku ionizačnú energiu (t.j. sklon stať sa kladným iónom) a druhý dostatočne veľkú afinitu (t.j. sklon stať sa záporným iónom) (prvky I. a VII. grupy).

Ionizačná energia je energia potrebná na vytrhnutie elektrónu z atómu. Závislosť ionizačnej energie od atómového čísla prvku je zobrazená na obrázku 7.4 vľavo. Názorne tu vidno veľké ionizačné energie atómov inertných plynov a naopak malé ionizačné energie atómov alkalických prvkov.



Obr. 7.4: Závislosť ionizačnej energie od atómového čísla prvku, vľavo. Afinity štyroch prvkov, vpravo.

Afinita je zase energia, ktorá sa uvoľní pridaním elektrónu k atómu daného prvku. Čím väčšia je elektrónová afinita, tým silnejšie je viazaný tento nový elektrón. Celkom obecne platí, že elektrónové afinity klesajú v každej grupe periodickej tabuľky s rastúcim Z a rastú pozdĺž každej períody zľava doprava. Na obrázku 7.4 vpravo sú na ukážku uvedené afinity štyroch prvkov.

Mechanizmus iónovej väzby.

Ak sú ióny Na^+ a Cl^- blízko seba a majú voľnosť pohybu, prítážlivá elektrostatická sila medzi nimi ich spojí. Vznikne molekula $NaCl$.

Podmienkou vzniku stabilnej molekuly $NaCl$ je, aby celková energia systému dvoch iónov bola menšia ako celková energia systému dvoch atómov tých istých prvkov. Inak by zvyšný elektrón iónu Cl^- prešiel k iónu Na^+ a neutrálne atómy Na a Cl by už neboli navzájom zviazané.

Atóm A pri reakcii po získaní ionizačnej energie W_A^i odovzdá svoj elektrón atómu B s elektrónovou afinitou W_B^a

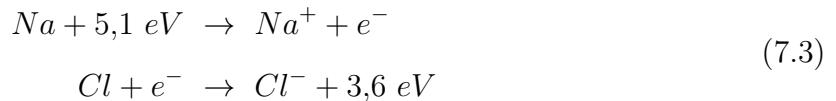


Po úprave dostaneme

$$A + B \rightarrow (A^+ B^-) + W_{AB} - (W_A^i - W_B^a) \tag{7.2}$$

kde W_{AB} je potenciálna energia molekuly $(A^+ B^-)$.

V našom konkrétnom prípade molekuly $NaCl$ platí



Energia uvoľnená pri tvorbe molekuly je

$$\Delta W = W_{AB} - (W_A^i - W_B^a). \tag{7.4}$$

Sú dve možnosti, uvoľnená energia je záporná, alebo kladná. V prvom prípade ($\Delta W < 0$) sa výmena elektrónu neuskutoční. V druhom prípade ($\Delta W > 0$) má molekula skutočne menšiu energiu ako to bolo pred výmenou elektrónu a preto k výmene v tomto prípade dôjde.

V prípade $\Delta W > 0$ po výmene elektrónu sa ióny začnú pritáhovať a ich potenciálna energia klesá podľa vzťahu

$$U_{AB} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{A}{r}. \tag{7.5}$$

Pri malých vzdialenosťach, keď sa elektrónové obaly značne prekrývajú, začnú sa uplatňovať aj odpudivé sily, čo je dôvod, prečo sa molekuly nezrútia same do seba. Keďže odpudivé sily pôsobia len na malých vzdialenosťach a s rastúcou vzdialenosťou prudko klesajú, potenciálnu energiu súvisiacu s odpudivými silami možno písat vo forme

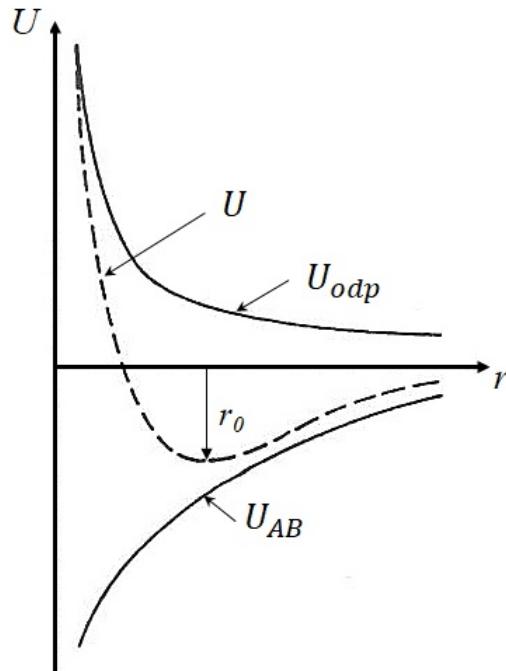
$$U_{odp} = B \cdot \frac{1}{r^n}, \quad n > 1, \quad (7.6)$$

kde exponent n je konštantá ($n > 1$), ktorá sa určuje experimentálne.

Výsledná potenciálna energia dvoch iónov s nábojmi opačného znamienka je daná vzťahom

$$U = -A \frac{1}{r} + B \frac{1}{r^n}. \quad (7.7)$$

Závislosť potenciálnej energie od vzdialenosťi r medzi iónmi je na obrázku 7.5.



Obr. 7.5: Závislosť potenciálnej energie od vzdialenosťi r medzi iónmi.

Pre minimum rovnice (7.7), čo je práve výsledok pri rovnovážnej vzdialenosťi iónov r_0 , platí

$$\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{A}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0. \quad (7.8)$$

Odtiaľ, pre vzájomnú vzdialenosť iónov v rovnováhe r_0 dostaneme

$$r_0 = \left(\frac{nB}{A} \right)^{\frac{1}{n-1}}, \quad (7.9)$$

a zodpovedajúca minimálna potenciálna energia je

$$U_{min} = -\frac{A}{r_0} + \frac{B}{r_0^n} = -\frac{A}{r_0} + \frac{BA}{nBr_0} = -\left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{A}{r_0}. \quad (7.10)$$

Energia U_{min} má význam disociačnej energie.

Ako príklad uvedieme, že v molekule $NaCl$ je vzájomná potenciálna energia W_{AB} asi 6 eV pri rovnovážnej vzdialosti iónov $r_0 = 0,24 \text{ nm}$. Potom energia uvoľnená pri vytvorení molekuly $\Delta W \sim (6 - 1,5) \text{ eV} = 4,5 \text{ eV}$. Práve takú energiu treba dodať na rozloženie molekuly $NaCl$ na jednotlivé atómy (disociačná energia).

7.0.3 Molekulové spektrá

V izolovaných atómoch sme poznali v súvislosti s ich atómovým obalom iba jeden mechanizmus vzniku žiarenia. Bol to preskok elektrónov z vyšších hladín na nižšie.

Molekula ako viazaný mikrosystém sa tiež môže nachádzať iba v diskrétnych energetických stavoch. Systém týchto stavov je však zložitejší než u atómov, pretože okrem pohybu elektrónov dochádza v molekule ku vzájomnému pohybu jadier, ktorý je možno popísati, ako vibrácia (oscilácia) a rotácia molekuly. Pri vibrácii sa mení konfigurácia jadier, pri rotácii sa mení orientácia molekuly ako celku v priestore.

Spektrá žiarenia emitované molekulou sú preto podstatne zložitejšie ako spektrá izolovaných atómov. To na druhej strane umožňuje získanie dôležitých informácií o molekulách meraním ich spektier.

Rotačné spektrá súvisia s rotáciou atómov okolo osi prechádzajúcej ťažiskom. Vibračné spektrá súvisia zase s kmitaním atómov molekuly v smere ich spoločnej osi.

Ramanov jav

Ide o tzv. kombinačný rozptyl svetla, ktorý spočíva v zmene frekvencie svetla po prechode systémom molekúl. Využíva to Ramanova spektroskopia.

Existenciu tohto javu zistili nezávisle od seba sovietsky fyzik L. I. Mandelštam a indický fyzik Ch. V. Raman.

Ak prechádza svetlo s frekvenciou ν látkou, pozorujeme po rozptyle na jej vzorke sústavu čiar popísanú vzťahom

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_i, \quad (7.11)$$

kde jednotlivé ν_i odpovedajú frekvenciám vibračných alebo rotačných prechodov molekúl danej látky. Týchto kombinačných čiar môže vzniknúť veľké množstvo.

Kvantový výklad javu: Dochádza ku absorpcii fotónu s energiou $h\nu$ k excitácii a následne aj deexcitácii molekuly a súčasne ku vzniku nového fotónu s nižšou, alebo vyššou energiou.

Kombinačný rozptyl svetla dáva dobré informácie o vibračných a rotačných stavoch molekúl.

Ramanova spektroskopia je rozpracovaná natoľko, že umožňuje analýzu zložitých organických molekúl, kde chemické metódy zlyhávajú. Kombinačný rozptyl svetla hrá dôležitú úlohu aj vo výskume tuhých látok.

A Prílohy

A.1 Energia, hmotnosť a hybnosť v špeciálnej teórii relativity

Jednými zo základných vzťahov Einsteinovej špeciálnej teórie relativity (ŠTR) sú nasledujúce vzťahy opisujúce pohyb voľne sa pohybujúcej častice s celkovou energiou E , hybnosťou \vec{p} , rýchlosťou \vec{v} a hmotnosťou m

$$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4, \quad (1)$$

kde c je rýchlosť svetla vo vákuu.

Súvis medzi hybnosťou \vec{p} a rýchlosťou \vec{v} častice je v ŠTR vyjadrený vzťahom

$$\vec{p} = \vec{v} \cdot \frac{E}{c^2}. \quad (2)$$

Z (1) vyplýva invariantný výraz pre hmotnosť častice m

$$m = \frac{1}{c^2} \sqrt{E^2 - p^2c^2} \quad (3)$$

nezávisiaci od súradnicovej sústavy.

Podľa ŠTR je rýchlosť ľubovoľnej častice konečná a menšia alebo rovná rýchlosťi svetla c vo vákuu ($c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$).

Rozlišujme v ďalšom dve možnosti:

A. Rýchlosť častice v je menšia ako c , tj. $v < c$.

V takom prípade z (1) a (2) dostaneme

$$E^2 \left(1 - \frac{|\vec{v}|^2}{c^2} \right) = m^2c^4. \quad (4)$$

Zo vzťahu (4) dostávame

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} = mc^2\gamma, \quad (5)$$

kde $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$, $\beta = \frac{v}{c}$.

Analogicky pre hybnosť častice dostaneme

$$\vec{p} = m\vec{v}\gamma. \quad (6)$$

V prípade, že je rýchlosť častice rovná nule ($v = 0$), jej celková energia E z (1) je rovná pokojovej energii častice E_0

$$E_0 = mc^2. \quad (7)$$

V prípade $v \neq 0$ je celková energia častice rovná súčtu jej pokojovej energie E_0 a kinetickej energie T , platí teda

$$E = E_0 + T, \quad (8)$$

čo je známy Einsteinov vzťah zo ŠTR.

Kinetická energia častice T je potom rovná

$$T = E - E_0 = mc^2\gamma - mc^2 = mc^2(\gamma - 1). \quad (9)$$

V priblížení $\beta \ll 1$ ($v \ll c$) platí, že $\gamma - 1 \approx \frac{v^2}{2c^2}$ a pre kinetickú energiu T dostaneme klasický vzťah $T \approx \frac{|\vec{p}|^2}{2m} = \frac{1}{2}mv^2$.

B. Rýchlosť častice je rovná c .

V takom prípade zo vzťahov (2) a (3) vyplýva pre hybnosť a hmotnosť fotónu

$$m = \frac{1}{c^2} \sqrt{E^2 - p^2c^2} = \frac{1}{c^2} \sqrt{E^2 - \frac{E^2}{c^2}c^2} = 0. \quad (10)$$

To znamená, že ak je rýchlosť častice rovná c , potom jej hmotnosť je nulová. Platí to aj naopak, častica s $m = 0$ sa pohybuje vždy rýchlosťou $v = c$.

Vráťme sa k fotónu. Fotón existuje iba v pohybe, pričom sa vždy pohybuje rýchlosťou svetla ($v = c$) a jeho pokojová energia je rovná nule. Jeho energia a hybnosť sú dané iba jeho frekvenciou, resp. vlnovou dĺžkou (vzťahy (1.5) a (1.6)). Pomocou relativistického vzťahu pre energiu pohybujúcej sa častice (1) môžeme energiu a hybnosť fotónu vyjadriť

$$E_\gamma = pc = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (11)$$

a

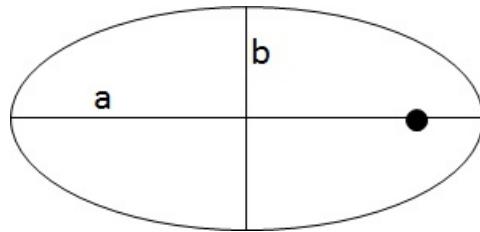
$$p = \frac{E_\gamma}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (12)$$

A.2 Sommerfeldova teória eliptických dráh

Ako ukázal podrobný rozbor čiarových spektier, spektrálne čiary sa skladajú z niekoľkých jemnejších čiar veľmi blízkych kmitočtov, vykazujú tzv. jemnú štruktúru. Toto experimentálne zistenie nebolo možné vysvetliť Bohrovou teóriou.

Nemecký teoretický fyzik A. Sommerfeld vyslovil v roku 1915 hypotézu o tom, že elektróny môžu obiehať okolo jadra nielen po kružničiach, ale aj po elipsách, v ktorých jednom ohnisku je jadro.

Schematicky je táto teória znázornená na obrázku 1. Vidieť tu analógiu s pohybom planét okolo Slnka.



Obr. 1: Schéma Sommerfeldovej predstavy eliptických dráh.

Kvantovanie vykonal Sommerfeld tak, že okrem hlavného kvantového čísla n zaviedol vedľajšie (azimutálne) kvantové číslo k . Tieto dve čísla určujú hlavnú (**a**) a vedľajšiu (**b**) poloos kvantových eliptických dráh elektrónu podľa rovníc

$$a = r_1 \cdot n^2, \quad b = r_1 \cdot n \cdot k. \quad (13)$$

Pritom vedľajšie kvantové číslo k splňa podmienku

$$0 < k \leq n. \quad (14)$$

Kedže elektrón nemôže prechádzať jadrom, číslo k musí byť rôzne od nuly a keďže vedľajšia poloos môže byť nanajvýš rovná hlavnej poloosi, musí navyše platiť $k \leq n$.

Neskôr bolo zavedené tzv. Heisenbergovo vedľajšie kvantové číslo l , ktoré má ten istý význam ako k , je však o jednotku menšie. Platí

$$l = k - 1. \quad (15)$$

Podobne ako to bolo v prípade čísla k , aj vedľajšie kvantové číslo l môže nadobúdať celkom n hodnôt, pre ktoré platí

$$0 \leq l \leq n - 1. \quad (16)$$

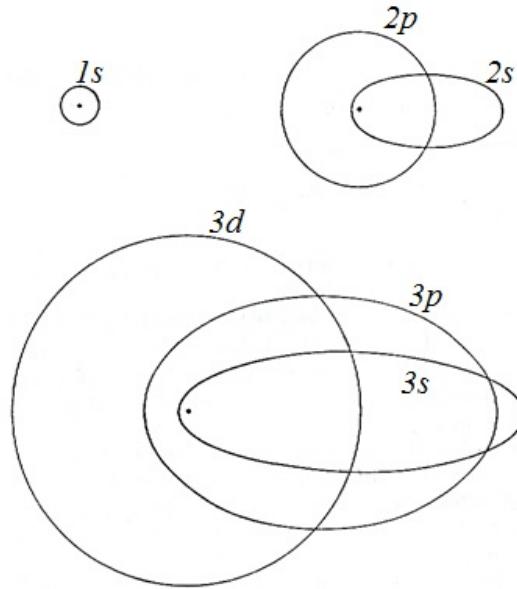
Potom pre hlavnú a vedľajšiu poloos eliptickej dráhy elektrónu platia vzťahy

$$a = n^2 \cdot r_1, \quad b = n \cdot (l + 1) \cdot r_1. \quad (17)$$

Vydelením týchto dvoch rovníc dostaneme

$$\frac{a}{b} = \frac{n}{l + 1}. \quad (18)$$

Podľa Sommerfeldovho kvantovania sú teda možné iba také eliptické dráhy, pre ktoré veľkosti hlavnej a vedľajšej poloosi sú v pomere celých čísel (ilustrované na obrázku 2).



Obr. 2: Ilustrácia kruhových a eliptických dráh podľa Sommerfeldovho modelu atómu vodíka.

Kedže vedľajšie kvantové číslo l môže nadobudnúť n hodnôt, ku každému hlavnému kvantovému číslu n prísluší teda n -dráh. Jedna z tých dráh je kruhová ($l = n - 1$), ostatné ($l = 0, 1, \dots, n - 2$) sú eliptické s rôznou výstrednosťou. Všetky elipsy odpovedajúce tomu istému hlavnému kvantovému číslu n majú rovnako veľké hlavné poloosi, rovné polomeru n -tej Bohrovej kruhovej dráhy.

Všetky kvantové dráhy elektrónu, ktoré majú spoločné hlavné kvantové číslo n , tvoria akúsi vrstvu blízkych dráh. Preto hovoríme, že všetky n -kvantové dráhy tvoria n -tú vrstvu atómu.

Elektrónové vrstvy označujeme postupne písmenami K, L, M, N, O, P, Q . Napríklad pre vrstvu K je $n = 1$ a $l = 0$, v tejto vrstve je preto jediná kruhová dráha. Pre vrstvu L platí, že $n = 2$ a $l = 0, 1$. Preto je vo vrstve L jedna dráha eliptická a jedna dráha kruhová. To je ilustrované v tabuľke 1.

<i>Vrstva</i>	<i>n</i>	<i>l</i>	<i>Dráha</i>
K	1	0	$1s$
L	2	0	$2s$
		1	$2p$
M	3	0	$3s$
		1	$3p$
		2	$3d$

Tab. 1: Elektrónové vrstvy a dráhy pre $n = 1, 2$ a 3 .

Dráhy elektrónov označujeme číslicami a písmenami. Číslica udáva hlavné kvantové číslo, písmeno zase vedľajšie kvantové číslo podľa nasledujúceho priradenia:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \Rightarrow s, p, d, f, g, \dots \quad (19)$$

Sommerfeld predpokladal, že celková energia elektrónov bude závisieť od obidvoch kvantových čísel, čo by mohlo objasniť pozorovanú jemnú štruktúru spektrálnych čiar (podkapitola 3.5). Konkrétny výpočet vykonaný pre atóm vodíka (viď nasledujúci vzťah pre E_n) však ukázal, že energia elektrónov závisí iba na hlavnom kvantovom číslе a je teda pre všetky dráhy tej istej vrstvy rovnaká.

$$E_n = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (20)$$

Rozdiel energií, definujúci energiu vyžiareného fotónu, zostáva preto bez zmeny pri preskoku elektrónu z ktorejkoľvek dráhy jednej vrstvy na ktorúkoľvek dráhu vrstvy inej, a je ten istý, ako u atómov s jednoduchými kruhovými dráhami.

Jemnú štruktúru spektrálnych čiar sa preto nepodarilo vysvetliť jednoduchým zavedením eliptických dráh elektrónov.

Až použitím špeciálnej teórie relativity na pohyb elektrónov po orbitách okolo atómoveho jadra sa Sommerfeldovi podarilo dosiahnuť aspoň čiastočné vysvetlenie jemnej štruktúry spektrálnych čiar.

Predpokladal relativistický pohyb elektrónu charakterizovaný známym vzťahom pre celkovú energiu častice E , hybnosť p a hmotnosť m (c - rýchlosť svetla)

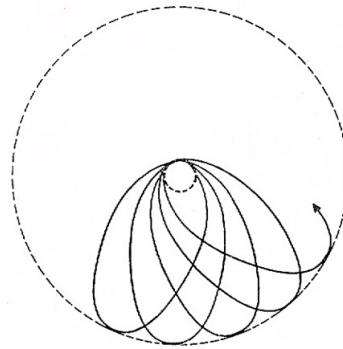
$$m = \frac{1}{c^2} \sqrt{E^2 - p^2 c^2}. \quad (21)$$

V takom prípade sa rýchlosť elektrónu obiehajúceho po eliptickej dráhe mení, a to tým viac, čím má dráha väčšiu excentricitu. Rýchlosť elektrónu narastá, keď sa blíži k ohnisku, v ktorom je atómové jadro a najväčšia je v perihéliu. Pri vzdalažovaní elektrónu z perihélia jeho rýchlosť klesá a najmenšia je v aféliu.

Kedže pre polomer n -tej orbity v Bohrovom modeli atómu vodíka platí

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2, \quad (22)$$

podľa vzťahov (21) a (22) sa dráha elektrónu v perihéliu zakrívuje viacej ako v aféliu. Elektrón preto nebude okolo jadra obiehať po elipse, ale po ružicovej dráhe (ilustrované na obrázku 3), ktorá vznikne tým, že sa eliptická dráha súčasne pomaly otáča okolo jadra konštantnou uhlovou rýchlosťou a perihélium sa pritom posúva.



Obr. 3: Ružicová dráha elektrónu v Sommerfeldovom modeli po relativistickej korekcii.

S prihliadnutím k relativistickým vzťahom pre pohyb obiehajúceho elektrónu odvodil Sommerfeld pre celkovú energiu elektrónu na dráhe určenej hlavným kvantovým číslom n a vedľajším kvantovým číslom l výraz, ktorý už vystihuje závislosť energetických hladín

na vedľajšom kvantovom číslе

$$E_{n,l} = - \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \cdot \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{l-1} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right]. \quad (23)$$

Tu je α tzv. konštantá jemnej štruktúry (r_1 je Bohrov polomer 1. dráhy)

$$\alpha = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 h c} \cong \frac{1}{137} = \frac{r_1}{c}. \quad (24)$$

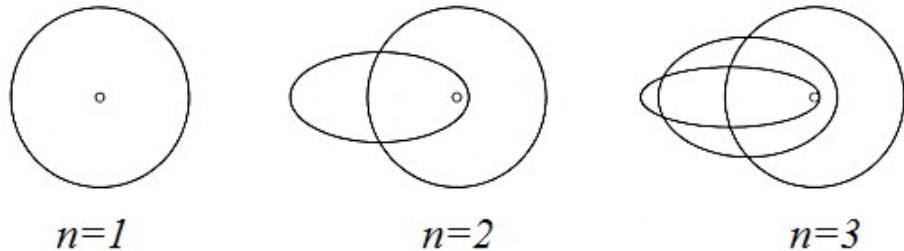
Vidno, že energia elektrónu už závisí aj od vedľajšieho kvantového čísla l .

Ak $l_1 > l_2$, potom platí $\frac{n}{l_1-1} < \frac{n}{l_2-1}$ a v dôsledku záporneho znamienka energie je

$$|E_{n,l_1}| < |E_{n,l_2}| \Rightarrow E_{n,l_1} > E_{n,l_2}. \quad (25)$$

Energia elektrónu takto vzrástá s rastúcim vedľajším kvantovým číslom a pre kruhové dráhy je väčšia ako pre dráhy eliptické.

Ukážka elektrónových orbít pre $n = 1, 2$ a 3 je na obrázku 4.



Obr. 4: Elektrónové orbity v Sommerfeldovom modeli atómu.

Sommerfeldov model atómu vodíka je najpokročilejší model v rámci klasickej (nie však kvantovomechanickej) teórie atómu vodíka.

Bohrovo výberové pravidlo.

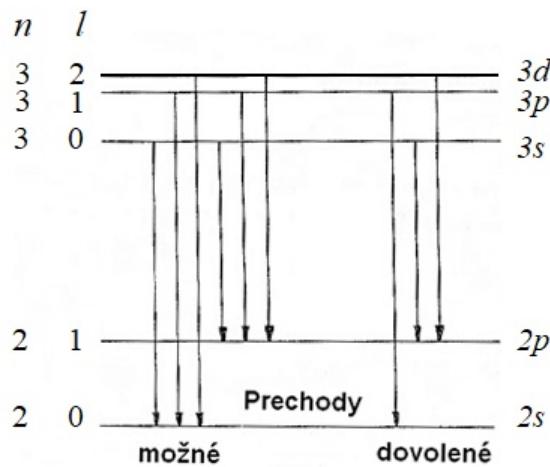
Teoreticky však stále vychádzal väčší počet čiar jemnej štruktúry daných všetkými možnými preskokmi elektrónu z jednej vrstvy do druhej, než bolo zistené v experimente.

Aby počet teoreticky možných preskokov elektrónov uviedol do súladu s experimentom zaviedol N. Bohr výberové pravidlo, podľa ktorého je prípustný len taký preskok elektrónu

z dráhy jednej vrstvy do dráhy inej vrstvy, pri ktorom sa vedľajšie kvantové číslo zmení o jednotku, hlavné kvantové číslo sa pritom môže zmeniť o ľubovoľný počet jednotiek, nemôže však ostat' nezmenené

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta n \neq 0. \quad (26)$$

Ako príklad uvedieme vodíkovú čiaru H_α , ktorá vzniká preskokom elektrónu z troj- kvantovej vrstvy do vrstvy dvojkvantovej, tá by mala mať šest zložiek. Na obrázku 5 sú znázornené energetické úrovne príslušných dráh. Vidno, že podľa Bohrovho výberového pravidla môže čiara H_α vzniknúť len trojakým spôsobom.



Obr. 5: Prechody medzi vrstvami s $n = 3$ a 2 v atóme vodíka.

Zoznam použitej literatúry

- [1] J.J. Thomson, CathodeRays, Philosophical Magazine, Vol. 44, No. 293 (1897)
- [2] E.V. Špolskij, Atomová fysika I. a II., 2. vydání, Praha (1957 a 1958)
- [3] A. Beiser, Úvod do moderní fyziky, Academia, Praha (1978)
- [4] J. Vanovič, Všeobecná fyzika IV, Atómová fyzika, Bratislava (1980)
- [5] V. Hajko, J. Daniel-Szabó, Základy fyziky, VEDA, Bratislava (1983)
- [6] V. Hajko a kol., Fyzika v experimentoch, Alfa, Bratislava (1988)
- [7] V. Hajko, Physics in Experiments, Veda, vydavateľstvo SAV, Bratislava (1997), ISBN 8022404837
- [8] K. N. Muchin, Eksperimentanaja jadernaja fizika, Atomizdat, Moskva (1993)
- [9] H. Haken, H.C. Wolf, The Physics of Atoms and Quanta, Introduction to Experiments and Theory (4th Edition), Springer, Berlin (1994)
- [10] J. Žáček, Úvod do fyziky elementárních částic, Karolinum, Praha (2005)
- [11] D.V. Sivuchin, Obshchij kurs fiziki, tom V, Moskva (2006)
- [12] S. Brandt, The harvest of a century, Discoveries of modern physics in 100 episodes, Oxford (2009)
- [13] F. Yang, J. H. Hamilton, Modern Atomic and Nuclear Physics, Problems and Solutions Manual, World Scientific Publishing Company (2010)

VŠEOBECNÁ FYZIKA IV
1. ČASŤ: ATÓMOVÁ FYZIKA
Vysokoškolský učebný text

Autori: RNDr. Adela Kravčáková, PhD.
prof. RNDr. Stanislav Vokál, DrSc.
RNDr. Janka Vrláková, PhD.

Vydavateľ: Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach
Vydavateľstvo ŠafárikPress

Rok vydania: 2020

Počet strán: 176

Rozsah: 8,8 AH

Vydanie: prvé

ISBN 978-80-8152-864-4

