

34 ATOM - ELEKTRONOVÝ OBAL

Bohrovy postuláty z hlediska kvantové mechaniky
 Vodíkový (a vodíku podobný) atom a jeho spektrální série
 Kvantová čísla, mechanické a magnetické momenty elektronů
 Složitější atomy - Mendělejevova periodická soustava prvků

Historie objevování atomu a jeho struktury je neobyčejně zajímavá a poskytuje čtenáři látku téměř detektivního obsahu, ale z důvodů, uvedených v úvodu se nebudeme přidržovat historického hlediska. Uvedeme jen několik nejdůležitějších faktů a pokusíme se představit atom v takovém světle, jaké nám poskytuje současná kvantová teorie.

Novověkou představu o atomu zavedl do chemie a fyziky Dalton. Thomson se jako první pokusil vypracovat jednoduchý model atomu, podle kterého v kladně nabitě "suspensi" plavou elektrony. Rozměry takového atomu měly být řádu 10^{-8} cm. Konec této představě udělal Rutherford svými známými pokusy s rozptylem alfa částic na atomech těžkých prvků. Podle jeho výsledků většina alfa částic prochází folií těžkého kovu aniž by se jejich dráha viditelně změnila. Některé částice se však po průchodu folií vychylují do stran a nepatrná část se vrací zpět. Tyto experimentální fakta mohl Rutherford uspokojivě vysvětlit jen tak, že rozdělil atom na dvě samostatné části: jádro, ve kterém je soustředěna prakticky celá hmotnost atomu a kladný náboj velikosti Ze , (kde Z je pořadové číslo prvku v Mendělejevově soustavě prvků) a obal, ve kterém se nachází Z elektronů. Ukázalo se, že letící alfa částice, které se od těžkého jádra odrazily, se dostanou do takové blízkosti k jeho středu, že se celá kinetická energie W_k změní na potenciální $W_p = Ze^2/2\pi\epsilon_0 r$. Z rovnice $W_k = W_p$ vyplývá, že poloměr jádra je určitě menší než

$$r = \frac{Ze^2}{2\pi\epsilon_0 W_k}.$$

Alfa částice použité v Rutherfordových pokusech měly energii přibližně 7 MeV , takže při použití Au folie vyšlo $r \approx 10^{-15} \text{ m}$.

Rutherfordův model atomu mohl vysvětlit mnoho experimentálně pozorovaných faktů, avšak od začátku bylo jasné, že nemůže být definitivním modelem, protože je nestabilní. Elektrony se totiž jen tak mohou udržet mimo jádra, jestliže okolo něho rotují podobně jako planety okolo Slunce. Podle zákonů klasické fyziky (věta 22.14) každý se zrychlením se pohybující elektrický náboj vyzařuje do okolí energii, proto i elektrony obíhající kolem jádra musí ztrácet svou energii, čímž se dostávají blíže k jádru až nakonec do něho spadnou. Čas, za který se tak stane můžeme odhadnout na základě vztahu (22.40). Jestliže uvážíme, že v klasickém Rutherfordově modelu atomu (například vodíku) je splněn 2. Newtonův zákon

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

vyplývá z této rovnice vztah pro zrychlení $a = e^2/4\pi\epsilon_0 r^2 m$, takže výkon emitovaný elektronem, obíhajícím kolem jádra je podle (22.40)

$$P = \frac{\mu_0 e^6}{96\pi^3 \epsilon_0^2 c m^2 r^4}.$$

Jestliže do tohoto vztahu dosadíme příslušné konstanty a za r vezmeme hodnotu $r = 0,1 \text{ nm}$, dostaneme výsledek $P \approx 10^9 \text{ eV s}^{-1}$. To znamená, že energie elektronu (řekněme 10 eV) by se přibližně za 10 ns vyžářila a elektron by spadl na proton (jádro).

Nedostatek Rutherfordova modelu atomu odstranil Niels Bohr svými fyzikálními postuláty, které byly v příkrém rozporu s klasickou fyzikou a pro které sám, kromě toho, že vedly k výsledkům souhlasícím s experimentem, neuměl poskytnout žádný rozumný důkaz.

Současná fyzika nepotřebuje pro výklad vlastností elektronového obalu Bohrovy postuláty. Bohrov model atomu je však velmi názorný a tak vžitý při vysvětlování celé řady jevů ve fyzice a v chemii, že bude rozumné, jestliže si ukážeme, jak přirozeně vyplývají Bohrovy postuláty z kvantové mechaniky a potom - už na jejich základě - prozkoumáme vlastnosti vodíku jako nejjednoduššího atomu a upozorníme na další zvláštnosti, které již z Bohrových postulátů nemůžeme odvodit.

34.1 Bohrovy postuláty z hlediska kvantové mechaniky

Bohr analyzoval spektra vodíkového atomu a vycházejíc z myšlenek Plancka a Einsteina o kvantové povaze záření emitovaného černým tělesem, intuitivně dospěl k třem předpokladům, při splnění kterých se Rutherfordův model nemusel zavrhnout a výsledky vyplývající z těchto postulátů byly v dokonalém souhlase s měřeními. Tyto předpoklady se obecně označují jako Bohrovy postuláty (věta 34.1) a tvoří základ tzv. Bohrova modelu atomu. Uvidíme, že tyto postuláty jsou jen částí důsledků, které pro atom vyplývají ze Schrödingerovy rovnice. Experimentální důkaz o kvantované energii elektronů v atomovém obalu podali Franck a Hertz svými známými pokusy s absorpcí elektronů v ionizovaných parách rtuťi.

34.1

Bohrovy postuláty:

- I. Elektron může obíhat kolem jádra jen po takových drahách, pro které je splněna podmínka

$$mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

kde r je poloměr kruhové dráhy a v je rychlost elektronu. Celé kladné číslo n se nazývá hlavní kvantové číslo a dráhy splňující tuto podmínku se nazývají kvantové dráhy.

- II. Jestliže se elektron pohybuje po těchto kvantových drahách, nevyzařuje do okolí žádnou energii.
- III. Elektron vyzařuje energii jen tehdy, jestliže přechází z kvantové dráhy s větší energií W_m na kvantovou dráhu s menší energií W_n . Vzniká přitom foton o energii $h\nu$ určený vztahem

$$\nu = \frac{W_m - W_n}{h} \quad (34.1)$$

Naopak při absorpci fotonu, přejde elektron na jinou kvantovou dráhu, na níž má energii větší o energii pohlceného fotonu.

34.2

Vlnové funkce popisující pohyb elektronu po kruhových drahách kolem jádra vodíku můžeme vyjádřit funkcemi

$$\psi_u(r) = A_n \left(\frac{r}{r_0} \right)^{n-1} \cdot e^{-\frac{r}{nr_0}} \quad (34.2)$$

Jestliže uvážíme, že jádro nejlehčího prvku - vodíku - nese elektrický náboj $+e$, takže potenciální energie elektronu v elektrickém poli jádra je $W_p = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$, lehce sestavíme Schrödingerovu rovnici pro stacionární stavy elektronu. Operátor Δ však vyjádříme ve sférických souřadnicích, r, φ, ν (obr. 34.1), protože v této souřadné soustavě je problém elektronových drah nejjednodušeji řešitelný. Vzhledem k uvedeným skutečnostem napíšeme výchozí rovnici

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (W - W_p) \psi = 0$$

ve tvaru

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \nu} \frac{\partial}{\partial \nu} \left(\sin \nu \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \nu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(W - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0. \quad (34.4)$$

Ikdyž tato rovnice je dosti složitá, můžeme najít její analytické řešení. Postup v obecném případě však není jednoduchý. Provedme některá zjednodušení. Jelikož se Bohrovy postuláty vztahují jen na elektron s jedním stupněm volnosti (poloměr), pokusme se rovnicí (34.4) redukovat jen na tuto jedinou proměnnou. Předpokládejme, že řešení $\psi(r, \varphi, \nu)$ můžeme vyjádřit ve tvaru

$$\psi(r, \varphi, \nu) = \psi_r(r) Z(\varphi, \nu). \quad (34.5)$$

kde A_n jsou numerické konstanty a

$$r_o = \frac{\epsilon_o \hbar^2}{\pi m e^2} = 0,053 \text{ nm}$$

je poloměr tzv. Bohrovy dráhy.

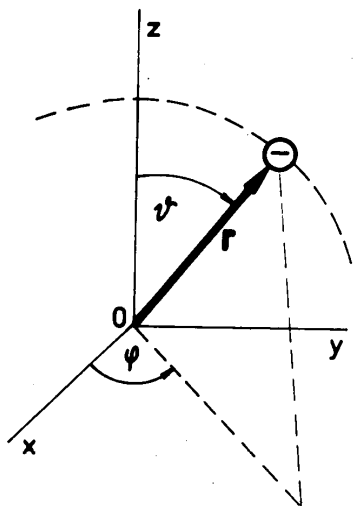
34.4

Energie elektronu na jednotlivých drahách je určena vztahem

$$W_n = - \frac{m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_o^2 \hbar^2 n^2},$$

kde $n = 1, 2, 3, \dots$

(34.3)



Obr. 34.1 Sférická souřadná soustava pro řešení vodíkového atomu

Jestliže toto řešení dosadíme do Schrödingerovy rovnice (34.4) vynásobené r^2 , a potom celou rovnici vydělíme řešením (34.5) dostaneme rovnici

$$\frac{1}{\psi_r} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) + r^2 \left(\frac{2mW}{\hbar^2} + \frac{2me^2}{4\pi\hbar^2\epsilon_o r} \right) =$$

$$= - \frac{1}{Z \sin v} \frac{\partial}{\partial v} \left[(\sin v) \frac{\partial Z}{\partial v} \right] - \frac{1}{Z \sin^2 v} \frac{\partial^2 Z}{\partial \varphi^2}.$$

Levá strana této rovnice je funkcí jen proměnné r , pravá jen funkcí proměnných v a φ . Může být splněna jen tehdy, jestliže se každá strana zvlášť rovná stejné konstantě. Označíme-li ji k a současně znovu podělíme celou rovnici r^2 , dostaneme pro funkci ψ_r rovnici

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) + \left(\frac{2}{rr_o} + \frac{2mW}{\hbar^2} - \frac{k}{r^2} \right) \psi_r = 0,$$

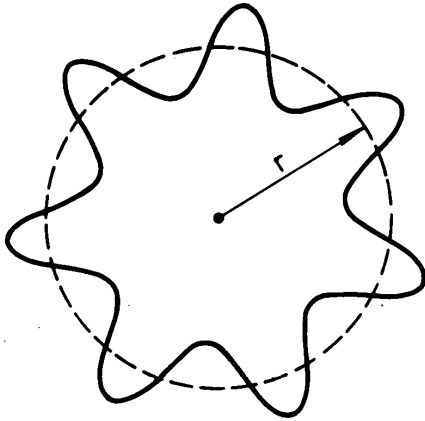
(34.6)

kde $r_o = \epsilon_o \hbar^2 / \pi m e^2$. Index r v označení funkce ψ_r v dalším vynecháme. Zkusme řešení nejprve ve tvaru

$$\psi_1 = C_1 e^{-\frac{r}{r_o}}.$$

(34.7)

Dosazením tohoto řešení do rovnice (34.6) dostaneme rovnici



Obr.34.2 Původní výklad I.Bohrova postulátu pomocí stojatých vln

$$\frac{1}{r_o^2} - \frac{2}{rr_o} + \frac{2}{rr_o} + \frac{2mW}{\hbar^2} - \frac{k}{r^2} = 0,$$

která je splněna jen tehdy, jestliže konstanta $k=0$

$$W = W_1 = -\frac{\hbar^2}{2mr_o^2} = -\frac{me^4}{23\pi^2\epsilon_o^2\hbar^2} \frac{1}{1^2}. \quad (34.8)$$

Jestliže použijeme funkci

$$\psi_2 = C_2 \frac{r}{r_o} e^{-\frac{r}{2r_o}}$$

(34.9)

získáme analogickým postupem rovnici

$$\frac{2}{r^2} - \frac{2}{rr_o} + \frac{1}{4r_o^2} + \frac{2}{rr_o} + \frac{2mW}{\hbar^2} - \frac{k}{r^2} = 0,$$

která je splněna jen tehdy, jestliže konstanta $k=2$ a energie W je vyjádřena vztahem

$$W_2 = -\frac{1}{4} \frac{\hbar^2}{2mr_o^2} = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_o^2\hbar^2} \frac{1}{2^2}.$$

(34.10)

Takovým postupem bychom dokázali, že funkce popisující rotačně symetrické stavy jsou skutečně typu (34.2) a jim odpovídající energie je vyjádřena vztahem (34.3).

V Bohrově klasickém pojetí elektron se pohybuje kolem jádra tak, že přitažlivá síla od jádra je

rovna součinu hmotnosti a zrychlení

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m \frac{v^2}{r}. \quad (34.11)$$

Celková energie elektronu je určena součtem kinetické a potenciální energie je s ohledem na vztah (34.11) vyjádřena vztahem

$$W = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \quad (34.12)$$

Lehce můžeme ukázat, že tento vztah se ztotožní s vyjádřením (34.3) jen tehdy, jestliže platí rovnice $mvr=n\hbar$, což je I.Bohrův postulát 34.1. V ranném období vlnové mechaniky se tento postulát zdůvodňoval na základě vlnových vlastností elektronů. Jen ty dráhy mohou být stabilní, na které se může uložit celočíselný počet vln (obr. 34.2). Jelikož vlnová délka elektronu je podle (30.2) $\lambda=h/mv$ a obvod dráhy $2\pi r$, musí platit podmínka $2\pi r/\lambda=2\pi mvr/h=n$, což je podmínka (34.1).

II.Bohrův postulát nemusíme vůbec dokazovat. Jeho platnost vyplývá z prostého faktu, že jsme našli netriviální řešení Schrödingerovy rovnice pro stacionární stavy. To samo o sobě znamená, že tyto stavy se mohou realizovat a nemohou být doprovázeny vyzařováním energie, protože jejich stacionárnost by se tím porušila.

III.Bohrův postulát dokážeme touto úvahou: jestliže nepůsobí žádní vnější činitelé, elektron se nachází stabilně v některém z dovolených stavů určených kvantovým číslem n . Jeho stav udává střední hodnota poloměru dráhy

$$r_s = \int \psi^* n^r \psi n^{d\tau}. \quad (34.13)$$

Vnější činitel (např. záření) může způsobit změnu kvantového stavu elektronu. Přijetím energie se může dostat do stavu s větší energií, emisí určitá energie do stavu s menší energií. Z hlediska kvantové mechaniky se za přítomnosti nějakého vnějšího vlivu může nacházet obecně ve stavu s energií W_n i energií W_m , kde $n \neq m$ jsou celá čísla. Stav takového elektronu popisuje funkce

$$\psi = a\psi_n + b\psi_m, \quad (34.14)$$

kde a, b , jsou koeficienty (závislé na čase) a ψ_n, ψ_m jsou časové vlnové funkce vyhovující rovnici

(31.1).

Můžeme je vyjádřit ve tvaru

$$\psi_n = \psi_{no} e^{-jW_n t/\hbar} \quad (34.15)$$

$$\psi_m = \psi_{mo} e^{-jW_m t/\hbar}, \quad (34.16)$$

kde ψ_{no} a ψ_{mo} jsou již jen vlnové funkce závislé na prostorových souřadnicích (typu /34.2/). Střední polohu elektronu v této nové situaci vyjadřujeme výrazem

$$r'_s = \int \psi^* r \psi \quad d\tau = \int (a^* \psi_n^* + b^* \psi_m^*) t (a \psi_n + b \psi_m) d\tau. \quad (34.17)$$

Součiny sobě odpovídajících členů dají jen konstantní hodnoty, takže je pro nás zajímavý jen integrál

$$\Delta r_s = A (\psi_n^* r \psi_m + \psi_m^* r \psi_n) d\tau = A \int r \left[e^{-j(W_m - W_n)t/\hbar} + e^{j(W_m - W_n)t/\hbar} \right] \psi_{no}^* \psi_{mo} d\tau. \quad (34.18)$$

Označili jsme přitom $a^* b = ab^* = A$ a použili rovnost $\psi_{no}^* \psi_{mo} = \psi_{no} \psi_{mo}^*$. Výraz v hranaté závorce můžeme upravit použitím Eulerovy věty ($e^{j\alpha} = \cos \alpha + j \sin \alpha$), čímž dostaneme výsledek

$$\Delta r_s = 2A \cos \left(\frac{W_m - W_n}{\hbar} t \right) \int r \psi_{no}^* \psi_{mo} d\tau = 2A \cos \omega t \int r \psi_{no}^* \psi_{mo} d\tau. \quad (34.19)$$

Tento vztah můžeme interpretovat tak, že elektron "osciluje" mezi dvěma stacionárními stavy n a m úhlovým kmitočtem

$$\omega = \frac{W_m - W_n}{\hbar}.$$

Toto kmitání elektrického náboje generuje elektromagnetickou vlnu stejného kmitočtu, tj. kmitočtu

určeného III. Bohrovým postulátem. Množství vyzářené energie $W = W_m - W_n$ se tedy rovná součinu $\hbar\omega = h\nu$, tj. kvantu elektromagnetického vlnění postulovaného Planckem.

Vztah (34.19) má ještě i další velmi důležitou interpretaci. Může se stát, že je splněná rovnice $\int \psi_{no}^* r d\tau = 0$. V takovém případě elektron nemůže mezi uvedenými stavy "kmitat", proto nemůže dojít k absorpci ani k emisi energie. Takové přechody nazýváme zakázané přechody a podmínky, za kterých jsou přechody přípustné, nazýváme výběrová pravidla. Tyto výsledky jsou velmi významné při vysvětlování elektronových spekter atomů.

BOHR Niels Henrik David (bor), 1885-1962, jeden z nejvýznamnějších fyziků 20. století. Vystudoval fyziku v Kodani, potom pracoval v Anglii pod vedením J.J. Thomsona a E. Rutherforda. Jeho geniální intuitivní spojení ve vodíkovém spektru a rovnic klasické mechaniky vedlo k vytvoření stabilního planetárního kvantového modelu vodíkového atomu (r. 1913), čímž byl definitivně položen základ kvantové teorie mikrosvěta. V pozdějších pracích dále rozvíjel atomovou a jadernou fyziku, zformuloval velmi důležitý princip komplementárnosti, pracoval i v oblasti magnetismu. Vědecké práce, ale i samotná osobnost Bohra, sehrály velmi kladnou úlohu v rozvoji moderní fyziky. Ústav teoretické fyziky, založený Bohrem v Kodani r. 1921, se na dlouhá léta stal centrem intenzivního vědeckého výzkumu ve fyzice a prošli jím prakticky všichni vynikající fyzikové v oboru jaderné fyziky první poloviny našeho století (tzv. Kodaňská škola). Oceněním Bohrova vědeckého přínosu bylo zejména udělení Nobelovy ceny za fyziku v r. 1922.

RUTHERFORD Ernst (radherford), 1871-1937, anglický fyzik původem z Nového Zélandu, žák J.J. Thomsona. Jeho doménou bylo zkoumání radioaktivity. Experimentální práce připravené Rutherfordem se vyznačovaly výjimečnou důmyslností a jejich analýza poskytovala základní fyzikální informace o zkoumaných jevech. Spolu s F. Soddyem vypracoval teorii mechanismu radioaktivního rozpadu, dokázal korpuskulární charakter α a β záření. Navrhl planetární model atomu a r. 1919 uskutečnil prvou umělou přeměnu jádra atomu (dusíku) pomocí odstřelování α částicemi. Později úzce spolupracoval s J. Chadwickem na umělé přeměně jiných lehkých prvků. Předpověděl existenci neutronu, který J. Chadwick r. 1932 skutečně objevil. Ocenění jeho práce se mu dostalo r. 1908, kdy mu byla udělena Nobelova cena za chemii.

HERTZ Gustav (herc), 1887, německý fyzik, synovec H.R. Hertze, dlouholetý spolupracovník J. Francka v oblasti atomové fyziky. Pokus, který spolu uskutečnili r. 1913, představoval rozhodující důkaz ve prospěch hypotézy o kvantování energie elektronu v atomu. Udělení Nobelovy ceny r. 1925 této dvojici fyziků bylo oceněním důležitosti jejich experimentální práce ve fyzice.

FRANCK James (frank), 1882-1946, německý fyzik a chemik, který svými experimentálními pracemi významně podpořil vznikající kvantovou mechaniku. Již při zdůvodňování platnosti fotochemického zákona vycházel přímé interakce jednotlivého fotonu a atomu, resp. molekuly. Spolu s G. Hertzem realizovali pokus s ionizací rtuťových par při srážkách s elektrony, výsledky které potvrdily Bohrovu hypotézu o diskretních energetických stavech atomu, za který mu byla udělena r. 1925 Nobelova cena. Ve svých pozdějších pracích aplikoval Franck základní myšlenky kvantové fyziky na vnitromolekulární síly a vybudoval základy zkoumání chemických sil spektroskopickými metodami.

34.2 Vodíkový (a vodíku podobný) atom a jeho spektrální série

V předcházejícím článku jsme ukázali, že kvantová mechanika umožňuje přirozený výklad Bohrových postulátů a potvrzuje jejich správnost pro specifický případ - pro případ rotačně symetrických

stavů, tj. kruhových "drah" elektronu v nejjednodušším atomu skládajícím se z jádra a jednoho elektronu. Pro spektra takového atomu poskytuje Bohrova teorie i kvantová mechanika shodné výsledky (věta 34.4 až 34.7). To však neznamená, že aspoň v tomto speciálním případě jsou oba přístupy ekvivalentní. Existuje zde principiální rozdíl, který charakterizuje podstatu klasické a kvantové mechaniky. V Bohrově teorii je každý elektron bodovou částicí, která se pohybuje po přesně určené dráze, zatímco v kvantové mechanice pojem dráhy ztrácí smysl. Můžeme najít jen místa nejpravděpodobnějšího výskytu elektronu a protože tato pravděpodobnost, jak uvidíme, je stejná na celé "dráze", jsme nuceni konstatovat, že elektron je současně přítomný na celé kružnici kolem jádra. Takový závěr je však neslučitelný s představou elektronu jako bodové částice. V teorii spekter však tato stránka problematiky nevystupuje do popředí.

34.4

Energie elektronu ve vodíkovém atomu je podle Bohrovy teorie i podle kvantové mechaniky určena vztahem (34.3), poloměr Bohrových drah určuje vztah

$$r = n^2 r_o, \quad r_o = \frac{\epsilon_o \hbar^2}{m e^2 \pi},$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

(34.20)

Z kvantové mechaniky vyplývá, že na těchto drahách má elektron největší pravděpodobnost výskytu.

34.5

Spektrální serie vodíkového atomu jsou definovány vztahy

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

$$n > n_o, \quad 1, 2, 3, \dots,$$

(34.21)

kde $R = m e^4 / 8 \epsilon_o \hbar^3$ je tzv. Rydbergova

Prvou část věty 34.4 jsme dokázali v předcházejícím článku, její druhou část, vyjádřenou vztahem (34.20) dostaneme jednoduše tak, že vypočteme rychlost v ze vztahu (34.1) a dosadíme do rovnice (34.11). Vztah (34.20) má ten význam, že veličina $r_o = 0,053 \text{ nm}$ vystupující ve vlnových funkcích (34.2) značí poloměr prvé Bohrovy dráhy. Poloměry ostatních drah jsou dány jeho násobkem s druhou mocninou přirozených čísel (obr. 34.3). Poslední část věty 34.4 dokážeme přímým výpočtem na základě tvaru vlnové funkce (34.2). Pravděpodobnost, že elektron najdeme v prostoru vymezeném kulovými plochami o poloměrech r a $r+dr$ (obr. 34.4) je určena vztahem

$$dP = \psi^* \psi 4 \pi r^2 dr =$$

$$= A^2 \left(\frac{r}{r_o} \right)^{2(n-1)} \cdot e^{-\frac{2r}{nr_o}} 4 \pi r^2 dr =$$

$$= \text{konst} \left(r^{2n} \cdot e^{-\frac{2r}{nr_o}} \right) dr.$$

(34.22)

Tato pravděpodobnost je maximální tehdy, jestliže funkce v závorce je maximální. Derivováním výrazu v závorce podle proměnné r a položením derivace rovnu nule dostaneme

konstanta. Hodnota $n_0=1$ určuje Lymanovu, $n_0=2$ Balmerovu, $n_0=4$ Bracketovu a $n_0=5$ Pfundovu serii.

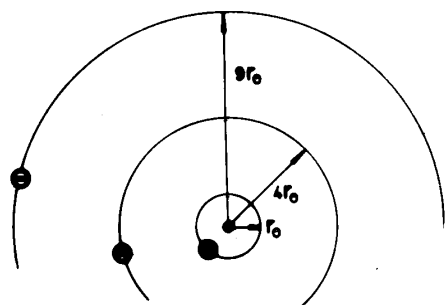
34.6

Rydbergův - Ritzův kombinační princip:

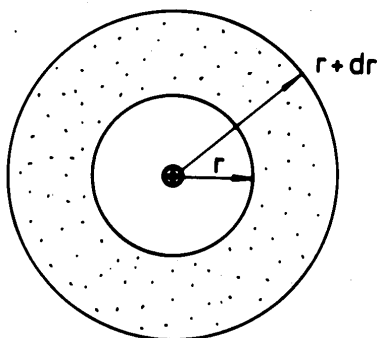
Libovolnou spektrální čáru (tj. jí odpovídající kmitočet) vodíkového spektra můžeme dostat kombinací jiných dvou spektrálních čar.

34.7

V těžších atomech jsou rozdíly mezi energetickými hladinami přibližně Z^2 krát větší, kde Z je protonové číslo prvku, proto při přeskocích mezi hladinami v oblasti stavů s malými kvantovými čísly vzniká elektromagnetické záření s podstatně kratší vlnovou délkou než světlo. Nazývá se rentgenové záření.



Obr. 34.3 Poloměry elektronových drah podle Bohra



Obr. 34.4 K výpočtu pravděpodobnosti výskytu elektronu na kruhové dráze

rovnici

$$2nr^{2n-1} - \frac{2}{nr_0}r^{2n} = 0,$$

jejíž řešení je funkce $r=n^2r_0$. Místa výskytu elektronu s největší pravděpodobností tedy odpovídají Bohrovým drahám.

Už dávno před Bohrem bylo známo, že všechna vlnové délky vyzařované atomem vodíku je možno uspořádat do určitých skupin, neboli spektrálních sérií vyhovujících podmínce (34.21). Největším úspěchem Bohrovy teorie bylo, že dokázala vysvětlit původ těchto sérií. Podle třetího postulátu emituje elektron záření o kmitočtu $\nu=(W_n-W_m)/h$, takže s ohledem na vyjádření energie vztahem (34.3) můžeme psát

$$\nu = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (34.23)$$

V teorii spekter se nejčastěji pracuje s tzv. vlnočtem $1/\lambda$ (tj. počten vlnových délek na jednotku délky). S ohledem na vztah $\nu=c/\lambda$ a po označení $m=n_0$ můžeme vztah (34.23) přepsat do tvaru

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 ch^3} \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \\ &= R \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right), \end{aligned}$$

což je vztah (34.21). Jednotlivé série spektrálních čar vznikají tak, že elektrony přeskakují z vyšších kvantových stavů na společnou základní hladinu. Tak např. Lymanova série vzniká přeskokem elektronů z vyšších kvantových stavů na první dovolenou hladinu ($n_0=1$ atd., obr. 34.5), Balmerova série přeskokem na druhou nejnižší hladinu atd.

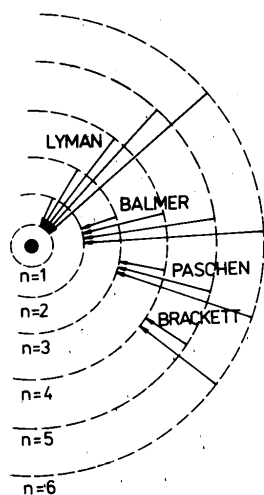
Z obr. 34.5 je současně zřejmé, že energetický rozdíl odpovídající libovolné spektrální čáře můžeme dostat kombinací jiných dvou energetických rozdílů, např. rozdíl $W_{32}=W_3-W_2$ je roven rozdílu $W_{31}-W_{21}$, čímž je tzv. Rydbergův-Ritzův kombinační princip (věta 34.6) úplně vysvětlen.

Dosažením za příslušné konstanty zjistíme, že čáry Lymanovy série leží v oblasti ultrafialového záření, čáry Balmerovy série v oblasti viditelného záření (proto tato série byla nejdříve objevena), čáry ostatních sérií spadají do infračervené oblasti záření.

Kdybychom místo jádra vodíku uvažovali obecně nabitě jádro elektrickým nábojem Ze , kde Z je protonové číslo prvku, museli bychom místo potenciální energie $W_p = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$ uvažovat energii $W_p = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$. Lehce můžeme zjistit, že místo výrazu (34.3) pro celkovou energii elektronu dostali bychom vyjádření

$$W = -\frac{mZ^2e^4}{8\epsilon_0^2h^2} \frac{1}{n^2},$$

(34.24)



Obr. 34.5 Spektrální série vodíkového atomu

takže vlnočty spektrálních čar vzniklých přeskokem v takových atomech by byly určeny vztahem

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

Ve skutečnosti je náboj jádra částečně "odstíněn" elektrony v jeho blízkém okolí, proto místo skutečného čísla Z se zavádí tzv. efektivní protonové číslo $Z' < Z$. Je vidět, že těžké prvky (s protonovým číslem Z rovnajícím se několika desítkám) poskytují místo vlnových délek z oblasti viditelného světla vlnové délky rovnající se několika desetinám nm. Takové záření se nazývá rentgenové záření a je zřejmé, že má rovněž časové spektrum. Vzniká při excitaci atomů elektrony emitovaných katodou v tzv. katodové trubici. Kromě diskrétních čar můžeme však ve spektru rentgenového záření pozorovat i spojité pozadí, které vzniká jako následek pohybu elektronů se zrychlením (viz vztah /22.40/).

Můžeme ukázat, že pro velmi velká kvantová čísla $n > 10^3$ přechází Bohrovův kvantový vztah (34.3) na vztah vyjadřující vyzařovací energie při kmitavém pohybu elektronů (v klasickém smyslu). Tento výsledek se často nazývá Bohrovův korespondenční princip.

Při $n \rightarrow \infty$ je energie elektronu $W=0$ a představuje hodnotu energie elektronu nacházejícího se mimo atom. Jednotlivé energie W_n (vztah 34.3) vzaté s kladným znaménkem představují práci potřebnou na odtržení elektronu od jádra, neboli jeho ionizační energii.

RÖNTGEN Wilhelm Konrad, 1845-1923, německý fyzik. Vystudoval strojní inženýrství, ale nakonec mu učarovala fyzika. Zabýval se velmi širokým okruhem problémů. Zkoumal vlastnosti kapalin, plynů, elektrické a optické vlastnosti krystalických dielektrik, experimentálně dokázal magnetické účinky polarizovaného dielektrika. Jeho jméno je však nejčastěji spojováno s objevem tzv. X-paprsků, pojmenovaných později na jeho počest rentgenovým zářením. Skromných 19 stran o objevu a vlastnostech nového záření se stalo základem široké experimentální techniky využívané v nejrůznějších oblastech vědy, techniky, medicíny a jinde. Röntgen se stal v r. 1901 prvním nositelem Nobelovy ceny za fyziku.

34.3 Kvantová čísla, mechanické a magnetické momenty atomů

Schrödingerova rovnice pro elektron v potenciálovém poli jádra (34.4) poskytuje podstatně více informací než jsme získali zjednodušením rovnice (34.6). Tam jsme se zaměřili na řešení problému částice jen s jedním stupněm volnosti vyjádřeným souřadnicí r . Zjistili jsme, že v řešení se objevuje kvantové číslo n , které určuje energii elektronu. Obecně je však elektron částicí se třemi stupni volnosti (např. r a dva úhly - φ a ν). Na základě analogie s uvedeným zjednodušeným případem můžeme očekávat, a přesné řešení to potvrzuje, že v souvislosti s uvážením dalších dvou stupňů volnosti (úhly φ a ν) se objeví v řešení další dvě kvantová čísla (l a m_l), která spolu s kvantovým číslem n a spinovým magnetickým kvantovým číslem m_s tvoří soubor čtyř kvantových čísel úplně určujících kvantový stav elektronu v atomu. Pro úplnost ještě uvedme, že oblast, ve které se nejpravděpodobněji elektron vyskytuje u atomového jádra, se nazývá orbit. Orbit je charakterizován třemi kvantovými čísly n , l a m_l . V jednom orbitu mohou být (Pauliův vylučovací princip, věta 33.8) maximálně dva elektrony s opačným

spinem. Tvar orbity je však určen pouze vedlejším orbitálním kvantovým číslem l (obr. 34.6). Základní poznatky jsou shrnuty ve větách 34.8 až 34.12.

34.8

Hlavní kvantové číslo n určuje energii elektronu, v Bohrově představě i poloměr kruhových drah.

34.9

Vedlejší kvantové číslo l (orbitální kvantové číslo), určuje velikost orbitálního momentu hybnosti elektronu b

$$b = [l(l+1)]^{\frac{1}{2}} \cdot \hbar$$

(34.25)

a nabývá hodnoty $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$. Číslo $l+1=k$ určovalo v Bohrově modelu, rozšířeném Sommerfeldem, malou poloosu eliptických drah elektronů. Podle dnešních představ určuje vedlejší kvantové číslo tvar orbity.

34.10

Magnetické kvantové číslo m_l určuje velikost průmětu vektoru momentu hybnosti b do význačného vnějšího směru, vytvořeného např. magnetickým polem (pro jednoduchost ztotožněným např. s osou z)

$$b_z = m_l \hbar,$$

(34.26)

a tím i velikost průmětu orbitálního magnetického momentu elektronu M do téhož směru

Tvrzení obsažená ve větách 34.8-34.11 vyplývají přímo z řešení Schrödingerovy rovnice (34.4). Hledání těchto řešení je však matematicky dosti náročný problém a zabývají se s ním jen speciální učebnice. Uspokojíme se tedy jen konstatováním, že vlnové funkce,

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi &= W_n \psi, \\ \hat{b}^2 \psi &= l(l+1) \hbar^2 \psi, \\ \hat{b}_z \psi &= m_l \hbar \psi, \end{aligned}$$

vyhovující rovnici (34.4) jsou současně i řešením těchto tří rovnic

kde \hat{H} je operátor celkové energie (tzv. Hamiltonův operátor), b^2 je operátor čtverce orbitálního momentu hybnosti elektronu a b_z je operátor z - složky orbitálního momentu hybnosti. Podle tvrzení v kapitole 8 mohou mít tedy energie W_n , moment hybnosti b a jeho složka b_z současně přesné hodnoty, a to energie hodnoty určené vztahem (34.3), druhá mocnina momentu hybnosti b^2 hodnoty

$$b^2 = l(l+1) \hbar^2$$

(34.29)

a průmět tohoto momentu do osy z hodnoty

$$b_z = m_l \hbar.$$

(34.30)

Výsledky obsažené v těchto dvou vztazích můžeme interpretovat pomocí obr. 34.7 pro dvě hodnoty vedlejšího kvantového čísla $l=1$

$$M_z = \frac{e\hbar}{2m} m_l = M_o m_l, \quad (34.27)$$

kde M_o je tzv. Bohrov magneton. Magnetické kvantové číslo nabývá hodnot $ml=0\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm l$. Magnetické kvantové číslo tedy udává vzájemnou polohu orbitů v prostoru.

34.11

Magnetické spinové kvantové číslo m_s (nezaměňuj se spinovým kvantovým číslem s ; $b_s = [s(s+1)]^{1/2}\hbar$, $s=1/2$ - článek 32.1) určuje velikost průmětu spinu b_s do význačného vnějšího směru vytvořeného např. magnetickým polem (pro jednoduchost ztotožněným opět s osou z) (obr. 34.9)

$$b_{sz} = m_s \hbar, \quad m_s \pm \frac{1}{2} \quad (34.28)$$

a tím i velikost průmětu spinového magnetického momentu elektronu M_s do téhož směru

$$M_{sz} = \frac{e\hbar}{m} m_s = \pm M_o. \quad (34.29)$$

34.12

Výběrová pravidla: Elektronů mohou přeskakovat jen mezi takovými stavy, jejichž

a $l=3$. Vektor b o absolutní hodnotě $[l(l+1)]^{1/2}\hbar$ je orientován v prostoru tak, že jeho složka do osy z má stálou hodnotu vyjádřenou součinem $ml\hbar$. Jestliže si příslušný úhel označíme α (obr. 34.7) můžeme napsat vztah

$$b_z = b \cos \alpha,$$

z kterého vyplývá rovnice

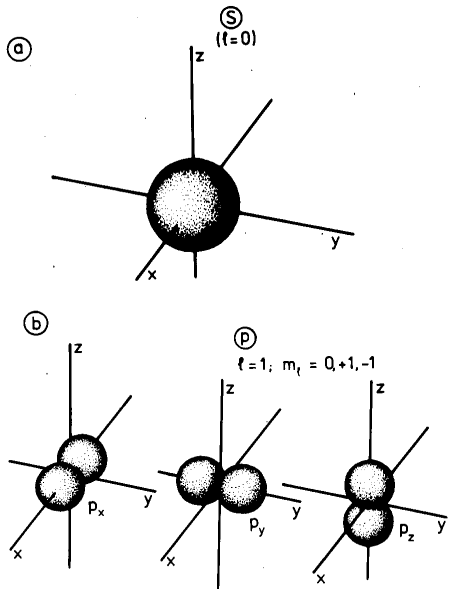
$$\cos \alpha = \frac{b_z}{b} = \frac{m_l}{[l(l+1)]^{1/2}}. \quad (34.31)$$

Jelikož funkce $\cos \alpha$ může mít jen hodnoty z intervalu $-1, +1$, může kvantové číslo ml mít jen hodnoty $0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$. Číslo l nemůže být větší než $n-1$, protože v takovém případě by rovnice (34.31) neměla řešení.

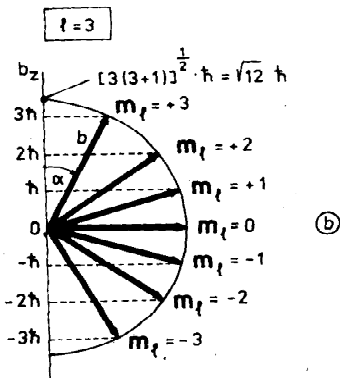
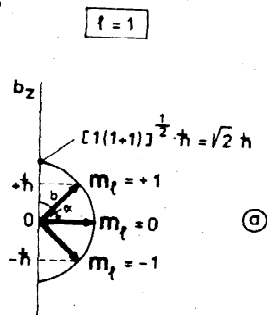
Vztah (34.31) můžeme chápat i tak, že čísla ml (při dané hodnotě čísla l) určují umístění roviny elektronové dráhy v prostoru, proto se v této souvislosti často hovoří o tzv. prostorovém kvantování.

Původ názvu "magnetické kvantové číslo" vyplývá ze skutečnosti, že kromě průmětu mechanického momentu hybnosti do význačného směru toto číslo kvantuje průmět magnetického momentu do téhož směru. Tuto souvislost odvodíme pro případ nejjednodušší kruhové dráhy elektronu. Jeho hybnost je v tom případě $p=mv$, moment hybnosti $b=mvr$. Elektron obíhající kolem jádra představuje proudovou smyčku s proudem $I=-ve$, kde v je kmitočet oběhu elektronu, takže příslušný magnetický moment M (z důvodů rozlišení jsme

hlavní kvantové číslo n se liší alespoň o $|\Delta n| \geq 1$, vedlejší kvantové číslo l o $|\Delta l| = \pm 1$ a magnetické kvantové číslo m_l o $|\Delta m_l| = \pm 1$ a 0 .



Obr. 34.6 Prostorové tvary některých orbitů (vyjádřených rozložením hustoty pravděpodobnosti)
a) orbit s



Obr. 34.7 Průměty momentu hybnosti elektronu do význačného směru pro $l=1$, $b/l=3$

nahradili $\mathbf{m} \rightarrow \mathbf{M}$ definovaný vztahem (21.21) je určen výrazem

$$\mathbf{M} = I\mathbf{S} = -ve\pi r^2 \mathbf{v}_o = -\frac{1}{2}e\omega r^2 \mathbf{v}_o = -\frac{1}{2}evr\mathbf{v}_o,$$

kde \mathbf{v}_o je jednotkový vektor ve směru vektoru plochy S . S ohledem na vztah pro moment hybnosti $\mathbf{b} = m\mathbf{v}r$ můžeme tuto rovnici přepsat do tvaru

$$\mathbf{M} = -\frac{e}{2m}\mathbf{b}.$$

(34.32)

Faktor $e/2m$ se nazývá gyromagnetický poměr. Pro složku magnetického momentu do osy z dostáváme z této rovnice vztah (skalár!) což je vztah (34.27). Magnetické kvantové číslo skutečně tedy kvantuje průmět magnetického momentu do význačného směru. Z hlediska

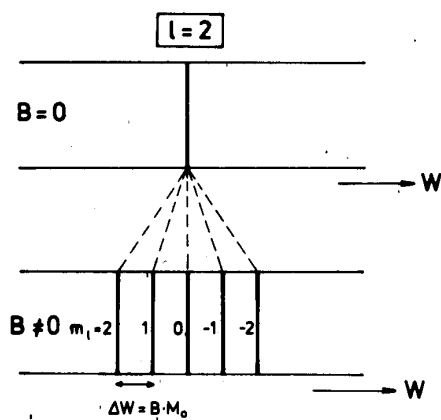
$$M_z = \frac{e}{2m} b_z = \frac{e}{2m} \hbar m_l \frac{e\hbar}{2m} m_l = M_o m_l,$$

pozorování je toto kvantové číslo důležitější než kvantové číslo vedlejší, protože umožňuje přímé pozorování. Jakmile se totiž atom vloží do vnějšího magnetického pole orientovaného např. ve směru osy z , elektron v něm získá energii (21.27).

$$\Delta W = -\mathbf{B} \cdot \mathbf{M} = -B_z M \cos \alpha = -B_z M_o m$$

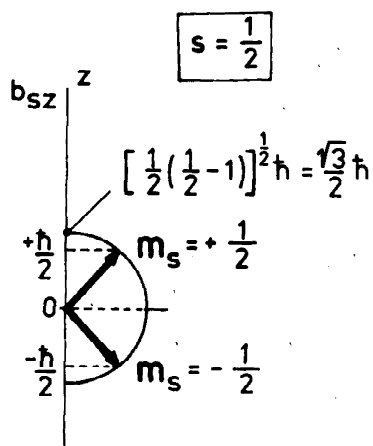
(34.33)

Původně jediná energetická hladina (daná hlavním kvantovým číslem n) se tedy rozštěpí na tolik hladin, kolik je možných hodnot čísla m_l . Podle věty 34.10 je to $(2l+1)$ možností. Původně jednoduchá spektrální čára by se tedy měla v magnetickém poli rozštěpit na $(2l+1)$ složek (obr. 34.8). Tento jev poprvé pozoroval Zeeman, proto se po něm nazývá Zeemanův jev. Podobné rozštěpení spektrálních čar vodíku v elektrickém poli pozoroval Stark (tzv. Starkův jev).



Obr. 34.8 Štěpení spektrálních čar při Zeemanově jevu (znázorněno pro vedlejší kvantové číslo $l=2$)

Zjistilo se však, že i spektrální čáry, které by se již měly jevit jako jednoduché i s přihlédnutím k Zeemanově jevu, se ve vnějším magnetickém poli štěpí na dvě další (vytváří tzv. dublet). Právě tato experimentálně zjištěná skutečnost přivedla Goudsmita a Ulenbecka k postulování spinu a s ním souvisejícího spinového magnetického momentu. Nyní je již jasné, proč se spinový moment hybnosti b_s vyjadřuje ve tvaru (32.1), proto, aby byla analogie s orbitálním momentem hybnosti b (34.25), stejně jako i to, proč spinové magnetické kvantové číslo m_s má jen dvě možné hodnoty (spektrální čáry jsou dublety) a proč jeho hodnoty jsou $m_s = \pm 1/2$. Počet všech možných orientací orbitálního momentu hybnosti je určen počtem všech možných hodnot kvantového čísla m_l a těch je $(2l+1)$. Analogicky počet všech možných orientací spinového momentu určuje výraz $(2s+1)$ a jelikož experiment vyžaduje jen dvě možnosti, musí být $s=1/2$ (obr. 34.9). Aby se však dosáhlo kvantitativního souhlasu s pozorovaným rozštěpením spektrálních čar v magnetickém poli v důsledku spinu, muselo se postulovat, že vztah mezi spinovým momentem hybnosti a spinovým magnetickým momentem není určen



Obr.34.9 Průměty spinového momentu hybnosti do význačného směru

rovnici (34.32), ale rovnici (32.2). Gyrometrický poměr u spinových momentů je tedy dvojnásobkem gyromagnetického poměru u orbitálních momentů.

V souvislosti s vedlejším kvantovým číslem l si ještě připomeňme, že v Bohrově modelu mělo tento význam kvantové číslo $k=l+1$. Tímto číslem byl současně určen i orbitální moment. V kvantové mechanice je tento moment určen číslem l a jelikož je možná i hodnota $l=0$, tj. stav s nulovým orbitálním momentem, vzniká vážná otázka, jak tuto situaci interpretovat v rámci Bohrovy teorie. Takovému stavu by odpovídala dráha s nulovou malou poloosou, tj. kmitání na přímce. V takovém případě by však elektron musel procházet jádrem, což je vyloučeno. I tento rozpor přispívá k tomu, že Bohrov model má svůj význam především k pochopení historického vývoje kvantové fyziky a lze ho chápat nejvýše jako velmi hrubou názornou pomůcku.

Výběrová pravidla uvedená ve větě 34.12 vyplývající z rovnice (34.19). Pro dost velkou náročnost výpočtů tam vystupujícího integrálu nebudeme tato pravidla matematicky dokazovat.

ZEEMAN Pieter (zéman), 1865-1943, holandský fyzik, žák H.A.Lorentze. Za výsledky dosažené při zkoumání vlivu magnetického pole na záření (štěpení spektrálních čar v magnetickém poli) a svou celoživotní práci ve fyzice dostal současně se svým učitelem r. 1902 Nobelovu cenu. Realizoval rovněž velmi důležité pokusy s torzním kyvadlem. Výsledky těchto jeho pokusů se staly jedním z podkladů Einsteinovy teorie relativity.

SOMMERFELD Arnold, 1868-1951, německý teoretický fyzik. K jeho úvodním vědeckým pracím můžeme zařadit prvé matematicky přesné zpracování ohybu světla na hraně. Pozdější práce představují především zobecnění, rozvinutí a relativistické upřesnění Bohrovy modelové atomové teorie a teoretické zpracování tzv. normálního Zeemanova jevu. Jeho nejvýznamnějším vědeckým příspěvkem z hlediska současné teorie pevných látek je však kvantová teorie kovů vypracovaná r. 1928.

STARK Johannes (štark), 1874-1957, německý fyzik. Zabýval se zejména studiem elektrických výbojů v plynech a spektrální analýzou. Fyziku obohatil o několik objevů. Za nejvýznamnější z nich - laboratorní důkaz Dopplerova jevu pomocí kanálových paprsků a štěpení spektrálních čar vodíku v elektrickém poli - byl r. 1919 odměněn Nobelovou cenou.

34.4 Složitější atomy - Mendělejevova periodická soustava prvků

Tabulka chemických prvků, kterou již od roku 1869 sestavil ruský chemik Mendělejev a která se v současnosti znázorňuje nejčastěji tak, jak je vidět na tabulce 1, ukázala, že vlastnosti atomů nejsou nahodilé, ale že vykazují pozoruhodnou pravidelnost a periodicitu. Tuto skutečnost nebyla schopna vysvětlit klasická Bohrova teorie atomu, ba ani jednoduchá kvantová teorie založená na modelu vodíkového atomu. Všechny prvky kromě vodíku obsahují totiž více jako jeden elektron, takže celý problém nabývá povahy problému mnoha částic. Jak již víme, v takovém případě je potřebné splnit podmínku, aby vlnová funkce popisující stav elektronů byla asymetrická. Do dnešních dnů se takto postavený problém podařilo vyřešit jen pro několik význačných atomů a to jen za pomoci výkonných počítačů. Prakticky všechny kvalitativní vlastnosti chemických prvků však dokážeme vysvětlit i za těchto dvou zjednodušujících předpokladů:

1. Elektrony v atomu interagují navzájem tak slabě, že jejich energetické a kvantové stavy jsou v podstatě stejné jako vodíku podobném atomu.

2. Elektrony v atomovém obalu však interagují dostatečně silně na to, aby se mohl uplatnit Pauliho vylučovací princip.

Jinými slovy: Kvantové stavy vyplývající z řešení vodíku podobného atomu spolu s Pauliho principem nám umožňují pochopit Mendělejevovu periodickou soustavu prvků (věty 34.13 až 34.15).

34.13

Elektrony složitějších atomů jsou rozděleny do tzv. slupek K, L, M, N, O, P, Q podle stoupajících hodnot hlavního kvantového čísla ($n=1, 2, 3, 4, 5, 6$ a 7) a uvnitř každé slupky do tzv. podslupek s, p, d, f, podle stoupajících hodnot vedlejšího kvantového čísla ($l=0, 1, 2, 3$).

34.14

V každé podslupce je maximálně $2(2l+1)$ elektronů, v každé slupce maximálně $2n^2$ elektronů.

34.15

Výsledný magnetický moment složitějších

I v tomto článku budeme využívat pojmu orbitu, který jsme zavedli v předchozím článku 34.3. Orbity budeme znázorňovat:

1. jejich prostorovým tvarem (obr. 34.6),
2. pomocí jejich symbolů (tabulka 3) (např. zápis orbitů pro dusík $N=1s^2 2s^2 2p^3$ znamená, že v orbitu $1s$ a $2s$ jsou vždy dva elektrony a v orbitu $2p$ jsou tři elektrony),
3. pomocí rámečků, které jsou rozděleny na tolik políček, kolik orbitů určitého druhu existuje, přičemž elektron je znázorněn šipkou \uparrow nebo \downarrow . Různé směry šipek udávají opačně orientované spiny elektronu (obr. 34.10).

Konvence obsažené ve větě 34.13 byly zavedeny ještě před kvantovou mechanikou v souvislosti s určitými pravidelnostmi pozorovanými ve spektrech prvků. Toto

atomů je vektorovým součtem orbitálních a spinových momentů hybnosti, přičemž v lehčích atomech se zvláště skládají orbitální momenty

$$\mathbf{b}_o = \Sigma \mathbf{b}_{oi}$$

a spinové momenty

$$\mathbf{b}_s = \Sigma \mathbf{b}_{si}$$

a pak tyto dílčí dvě výslednice tvoří výsledný magnetický moment atomu (tzv. *LS* vazba)

$$\mathbf{b}_j = \mathbf{b}_o + \mathbf{b}_s.$$

(34.34)

V těžkých atomech každý elektron vytváří nejprve vlastní celkový magnetický moment

$$\mathbf{b}_{ji} = \mathbf{b}_{oi} + \mathbf{b}_{si}$$

a pak tyto momenty vytvoří výsledný magnetický moment atomu (tzv. *JJ* vazba)

$$\mathbf{b}_j = \Sigma \mathbf{b}_{ji}$$

(34.35)

Výsledný magnetický moment atomu při *LS* vazbě můžeme vyjádřit vztahem

$$\mathbf{M} = [j(j+1)]^{\frac{1}{2}} \mathbf{M}_o \mathbf{g}_j$$

(34.36)

kde \mathbf{M}_o je Bohrov magneton, j je kvantové číslo zahrnující orbitální i spinový moment které se

označení se doposud všeobecně používá, takže např. elektron ve stavu "3p" má $n=3$ a $l=1$. Každá podslupka charakterizovaná číslem l obsahuje s ohledem na spin dvakrát tolik kvantových stavů, kolik může nabýt magnetické kvantové číslo ml (obr. 34.10). Podle věty 34.9 je to $2(2l+1)$ možností, což tvrdíme ve větě 34.14. Počet všech kvantových stavů ve slupce příslušné kvantovému číslu n dostaneme tak, že spočítáme všechny stavy v slupkách až do čísla $l=n-1$. Dostaneme tak výsledek

$$\begin{aligned} N &= \sum_0^{n-1} 2(2l+1) = 2[1+3+5 \dots + (2n-1)] = \\ &= 2n \frac{1}{2} [1 + (2n-1)] = 2n^2, \end{aligned}$$

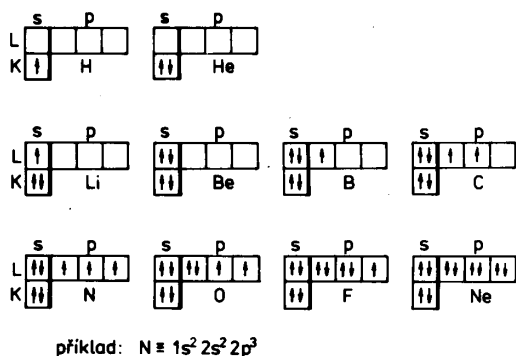
čímž jsme dokázali i druhou část věty 34.14. Čísla charakterizující počet kvantových stavů v podslupkách resp. ve slupkách jsou tedy 2, 6, 10, 14 resp. 2, 8, 18, 32, 50 ... Tato čísla velmi úzce souvisí s periodicitou vlastností prvků v Mendělejevově soustavě. Dříve než tuto souvislost ukážeme, uvedeme si ještě pro názornost "rozpis" všech stavů v prvních třech sférách (v tabulce 2).

Tvorbu chemických prvků si nyní můžeme představit tak, že vezmeme příslušné jádro (s nábojem Ze) a do jeho obalu vložíme Z elektronů. V důsledku obecné vlastnosti přírody budou se všechny elektrony snažit zaujmout místo s nejmenší energií. Jestliže by neplatil Pauliův vylučovací princip, usadily by se všechny elektrony ve stavu

$$1s \text{ (to je } n=1, \quad l=0).$$

Pauliův princip však dovoluje zaujat takový stav jen dvěma elektrony (s opačně orientovanými

může měnit od hodnoty $j_{\max} = \sum l_i + \sum S_i$ s do hodnoty $j_{\min} = 0$, kde $l = \sum l_i$; $aS = \sum S_i$ jsou součty kvantových čísel v atomu ve shodě s (34.34), g_j je tzv. Landeův faktor.



Obr.34.10 Obsazování orbitů elektrony v K a L slupkách do s a p podslupek u prvních deseti prvků Mendělejevovy periodické soustavy

spiny), proto další elektrony musí zaujmout stavy s vyššími energiemi. Energie elektronů roste s kvantovým číslem n , takže postupně by se měly zaplnit slupky v pořadí K, L, M, N, O, P a Q. Ve skutečnosti však energie závisí i na vedlejším kvantovém čísle l , takže např. stav $4s$ je charakterizovaný menší energií než stav $3d$. Atom draslíku má proto svých 19 elektronů rozmístěných tak, že 18 z nich zaplňují stavy ve slupkách K a L a stavy s a p ve slupce M, avšak 19-letý elektron místo dovoleného stavu d ve slupce M preferuje stav s ve slupce N. Takových anomálií je více a má za následek výskyt prvků se zajímavými vlastnostmi.

Tabulka 2

Kvantové stavy pro prvé tři slupky K, L, M

K(n=1)		L(n=2)			M(n=3)			
1	0	1	0	1	1	0	2	2
m	0	m	0	-1 0 1	m	0	-1 0 1	-2 -1 0 1 2
s	2	s	2	2 2	s	2	2 2	2 2 2
	-2		-2	2		-2	2	2 2
				-2 -			-2 -	-2 -2 -
				2 -			2 -2	2 -2 -2
				2				

Rozložení elektronů do jednotlivých stavů pro prvních 28 prvků Mendělejevovy soustavy prvků ukazuje tabulka 3.

Jednou z velmi pozoruhodných vlastností chemických prvků je jejich schopnost, resp. neochota slučovat se s jinými prvky. Další vlastnosti atomů prvků je tzv. valence, neboli mocenství. Její maximální hodnota je 8. Tyto skutečnosti jsou jednoduchým důsledkem rozložení elektronů do slupek resp. podslupek. Jestliže je podslupka s , resp. s i p zaplněna elektrony, vznikne zvláště stabilní konfigurace elektronů. Atom nemá v tom případě žádný elektrický moment, proto nepůsobí na jiné atomy a

nepřítahuje z okolí žádné elektrony a jelikož žádný elektron se z uzavřené podslupky nemůže uvolnit, ani sám neodevzdává elektrony sousedním atomům. Takový atom je tedy chemicky pasivní. Skutečně všechny tzv. vzácné plyny (*He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn*) mají zaplněny podslupky *s* v *K* slupce (*He*) a podslupky *s+p* v *L, M, N, O* a *P* slupce. Mezi těmito prvky se nacházejí v Mendělejevově soustavě prvky, které mají v uvedených podslupkách po jednom až sedmi elektronech, které mohou při chemických reakcích odevzdat jiným atomům. Teoreticky mohou při chemických reakcích odevzdat jiným prvkům až 8 elektronů. Častěji však chemické prvky s větším počtem elektronů jako 4 v *S+p* podslupce jeví tendenci doplnit si počet elektronů na 8, takže se projevují jako elektropozitivní s příslušným mocenstvím. Všechny prvky se stejným počtem obvodových elektronů v *s+p* podslupkách mají proto podobné chemické vlastnosti a tvoří samostatnou grupu. Takových grup v Mendělejevově soustavě musí být osm. Chemicky nerozlišitelné vlastnosti mají i takové prvky, které leží vedle sebe (tabulka 1) a mají stejný počet elektronů v obvodových podslupkách, ale různý počet elektronů ve vnitřních podslupkách. Sem patří zejména skupina tzv. vzácných zemin a aktinidů.

Magnetické vlastnosti atomů jsou určeny magnetickými orbitálními a spinovými momenty elektronů. V neuzavřené podslupce, např. v podslupce *d*, zůstávají často nevykompenzované spinové magnetické momenty, takže takové atomy se vyznačují relativně velkým magnetickým momentem. Takový jev pozorujeme např. v železe, niklu, kobaltu a jiných a příčinou jejich feromagnetizmu.

Magnetické momenty jsou veličiny vektorové povahy, proto výsledný magnetický moment je určen vektorovým součtem jednotlivých momentů. V závislosti na poloze prvku v Mendělejevově soustavě mohou se vytvořit dva mechanismy skládání těchto vektorů, tzv. *LS* a *JJ* vazba. Jsou charakterizovány větou 34.15. Dalšími detaily těchto procesů se již nebudeme zabývat. Uvedeme jen, že tzv. Landeův faktor má velký význam při zkoumání látek pomocí elektromagnetických vln. Můžeme dokázat, že je určen vztahem

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}.$$

(34.37)

MENDĚLEJEV Dmitrij Ivanovič (1834-1907) - geniální ruský chemik. Vystudoval v Petrohradě, později strávil několik let na studiích v zahraničí. Po návratu pracoval zejména na třídění chemických prvků. Za kritérium vzal jejich chemické vlastnosti (atomové vlastnosti), uspořádal všechny do té doby známé prvky do periodické tabulky (r. 1896) a zformuloval zákon vyjadřující periodičnost jako funkci atomové hmotnosti. Seřazení prvků do sloupců a řádků umožnilo najít do tehdy neznámé zákonitosti a souvislosti mezi nimi, poskytlo jejich dokonalou chemickou a fyzikální klasifikaci a později umožnilo objevit chybějící prvky. Geniálnost jeho činu se v plné míře ukázala až o 40 let později, kdy se pořadí prvků ukázalo shodné s uspořádáním atomů podle protonového čísla. Vědecký přínos Mendělejeva je obecně znám a vysoce hodnocen. Méně známy jsou jeho mimořádné zásluhy za rozvoj chemického a hutnického průmyslu carského Ruska.

