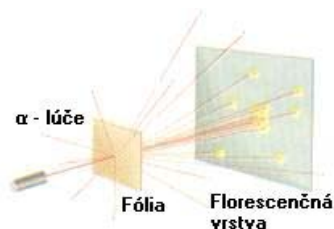


## 8 Atóm

### 8.1 Úvod

Thomson bol v roku 1898 prvým, kto prišiel s myšlienkou o štruktúre atómu, ktorá zahŕňala aj elektrický náboj. Tvrdil, že atóm je nepatrná guľa, bez zvláštnych znakov, ktorá nesie kladný elektrický náboj. Aby bol atóm navonok neutrálny, sú v ňom uložené elektróny (ako hrozienka v koláči), ktoré neutralizujú jeho kladný náboj. Túto predstavu možno pokladať za **prvý model atómu**. Po objavení prirodzenej rádioaktivity, Rutherford využil  $\alpha$  častice, ktoré sú mimoriadne ťažké, na skúmanie **vnútra atómu**. Prúd  $\alpha$  častíc nechal dopadať na



Obr. 8.1

tenkú zlatú fóliu (Obr. 8.1) a na fotografickej platni sledoval stopy častíc, ktoré prešli fóliou. Väčšina častíc prechádzala fóliou bez zmeny smeru, ale približne 1 z 8000 častíc sa odchýlila o 90 a viac stupňov. Teda niekde vo vnútri atómu (a zrejme iba v jeho veľmi malej časti) musí existovať koncentrácia hmotnosti oveľa väčšej ako je hmotnosť  $\alpha$  častice, s kladným nábojom, ktorá dokáže túto časticu odraziť späť. V roku 1911 ohlásil **Rutherford** riešenie - svoj model atómu: celý kladný náboj a skoro celá hmotnosť atómu sú sústredené v kompaktnom jadre v strede atómu zaberajúcom iba asi  $1/10^{12}$  z objemu atómu a elektróny obiehajú okolo neho po kruhových dráhach podobne ako planéty okolo Slnka (tzv. **planetárny model atómu**), kde namiesto gravitačnej sily pôsobí elektromagnetická príťažlivá sila medzi kladným jadrom a zápornými elektrónmi. Problém takéhoto popisu tkvel v tom, že známe zákony fyziky nedovoľovali existenciu takéhoto atómu, pretože obiehajúci elektrón by neustálym vyžarovaním elektromagnetického žiarenia strácal energiu, v dôsledku čoho by sa v zlomku sekundy zrútil do jadra.

## 8.2 Bohrov model vodíkového atómu

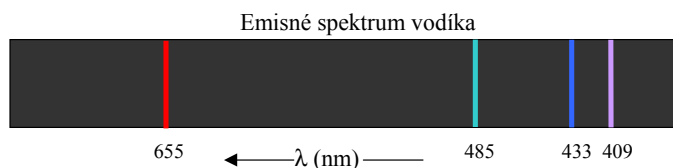
Opísať atóm pomocou klasických fyzikálnych predstáv sa nepodarilo. Tu neskôr zohrala úspešnú úlohu kvantová mechanika, i keď exaktne je možné riešiť iba najjednoduchší vodíkový atóm.

Vodíkový atóm hral vždy dôležitú úlohu pri preverovaní nových teórií o štruktúre atómov pretože:

- spektrum vodíka patrilo k najznámejším a boli nájdené niektoré jeho zákonitosti,
- keďže je to najjednoduchší atóm, možno ho najjednoduchšie matematicky opísať a následným porovnaním teoretických výsledkov s experimentom je hneď potvrdená alebo vyvrátená predložená teória (v tomto zmysle bola analýza atómu vodíka i preverkou kvantovej fyziky).

Atómy plynov pri excitácii (napr. zahriatím) vyžarujú elektromagnetické žiarenie iba určitých frekvencií - majú čiarové spektrum.

V roku 1885 Balmer analyzoval vodíkové spektrum (Obr. 8.2) a ukázal, že čiary



Obr. 8.2

tvoria sériu a že platí jednoduchý vzťah pre prevrátenú hodnotu ich vlnových dĺžok:

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

kde  $n = 3, 4, 5, \dots$  a  $R = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  je tzv. Rydbergova konštanta.

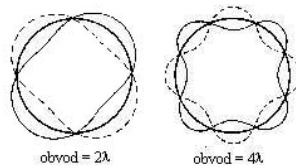
V rámci klasickej fyziky sa čiarové spektrum nepodarilo vysvetliť.

V roku 1913 predložil **N. Bohr** svoj poloklasický **model vodíkového atómu** založený na troch postulátoch, kde prvýkrát aplikoval na štruktúru atómu kvantové hľadiská. Keďže je založený na postulátoch, je to model, ale jeho výsledky

presne súhlasia s experimentom (popisujú vodíkové čiarové spektrum), ako aj s exaktnými kvantovomechanickými výpočtami, ktoré boli pre vodíkový atóm neskôr urobené, a keďže je veľmi jednoduchý a názorný, popíšeme ho.

Ak si predstavíme, že rozkmitáme drôtenú slučku tak, že jej obvod je celočíselným násobkom vlnovej dĺžky vlnenia, ktoré sa bude slučkou šíriť, všetky vlny budú na seba hladko nadväzovať a keby nebolo odporu prostredia, išlo by o netlmené stojaté vlnenie, ktoré by trvalo neobmedzene dlho (ak by obvod nebol celočíselným násobkom vlnovej dĺžky, došlo by k rušivej interferencii a vlnenie by zaniklo).

Analogicky si môžeme predstaviť, že ani elektrón v atóme nemôže obiehať okolo



Obr. 8.3

jadra po ľubovoľných dráhach, ale iba po takých kružniciach, ktorých obvod je rovný celočíselnému násobku de Broglieho vlnovej dĺžky elektrónu (Obr. 8.3):

$$2\pi r_n = n\lambda,$$

kde  $\lambda = \frac{h}{mv_n}$  a  $n$  je prirodzené číslo, a teda po dosadení máme:

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

kde  $m$  je hmotnosť elektrónu,  $r_n$  je polomer  $n$ -tej dráhy a  $v_n$  je rýchlosť elektrónu na tejto dráhe.

Môžeme formulovať **Bohrove postuláty**:

1. Elektrón môže trvalo krúžiť okolo jadra len po takých kruhových dráhach, kde veľkosť jeho momentu hybnosti je rovná celistvému násobku  $\frac{h}{2\pi} = \hbar$ :

$$mv_n r_n = n\hbar. \quad (8.1)$$

2. Kým elektrón obieha po takejto kvantovej dráhe, atóm nevyžaruje, jeho energia je stála.

3. Pri prechode elektrónu z dráhy, kde mal vyššiu energiu, na dráhu, kde má nižšiu energiu, vyžiari atóm fotón, ktorého energia je rovná rozdielu energií elektrónu:

$$hf = E_n - E_k, \quad n > k.$$

Opačný prechod je možný iba pri dodaní energie.

Elektrón sa pohybuje v elektrostatickom poli kladného jadra po kruhových dráhach konštantnou rýchlosťou, takže coulombovská sila je dostredivou silou. Podľa 2. Newtonovho zákona platí:

$$\begin{aligned} ma_n &= F_e, \\ \frac{mv_n^2}{r_n} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2}, \end{aligned} \quad (8.2)$$

kde  $e$  je náboj elektrónu (kladné jadro má náboj rovnakej veľkosti ako elektrón). Rovnice (8.1) a (8.2) tvoria sústavu dvoch rovníc pre dve neznáme  $r_n$  a  $v_n$  a ich riešením dostávame pre **polomery** prípustných dráh a príslušné **obvodové rýchlosti**:

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m} n^2, \quad v_n = \frac{e^2}{2\epsilon_0 h} \frac{1}{n}. \quad (8.3)$$

Ak do predchádzajúcich výrazov dosadíme  $n = 1$ , dostaneme polomer prvej dráhy elektrónu vo vodíkovom atóme a rýchlosť na nej:  $r_1 = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{m}$ ,  $v_1 = 2,188 \cdot 10^6 \text{m/s}$ .

Aby sme mohli porovnať výsledky získané pomocou tohto modelu s experimentálnymi výsledkami, ktoré namerlal Balmer, spočítame energiu elektrónu na dovolených dráhach. Celková energia elektrónu je súčtom jeho kinetickej a potenciálnej energie (nerelativistickej, pretože rýchlosti, ktorými sa pohybuje, sú stále oveľa menšie ako rýchlosť svetla), kde:

$$E_{kn} = \frac{1}{2} m v_n^2 = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

je kinetická energia (za  $v_n$  sme dosadili z (8.3)) a potenciálnu energiu dostaneme ako záporne vzatú prácu síl elektrostatického poľa potrebnú na prenesenie elektrónu z nekonečna do vzdialenosti  $r_n$  od jadra:

$$E_{pn} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{m e^4}{4\epsilon_0^2 h^2 n^2},$$

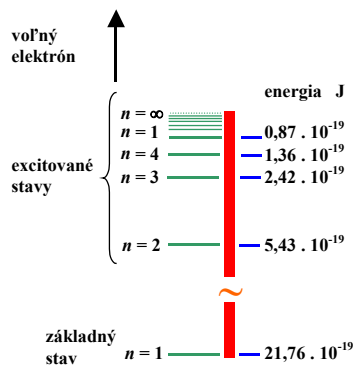
keď za  $r_n$  sme opäť dosadili z (8.3).

Pre **celkovú energiu** teda máme:

$$E_n = E_{kn} + E_{pn} = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}. \quad (8.4)$$

Energie dané vzťahom (8.4) sa nazývajú energetické hladiny vodíkového atómu a sú znázornené na obrázku 8.4.

Záporná hodnota energie znamená **viazaný stav elektrónu** v silovom poli



Obr. 8.4

jadra, teda elektrón je v atóme. S rastom  $n$  bude energia narastať, až pri  $n \rightarrow \infty$  energia sa bude blížiť k nule, elektrón prestane byť viazaný v atóme, stane sa voľným.

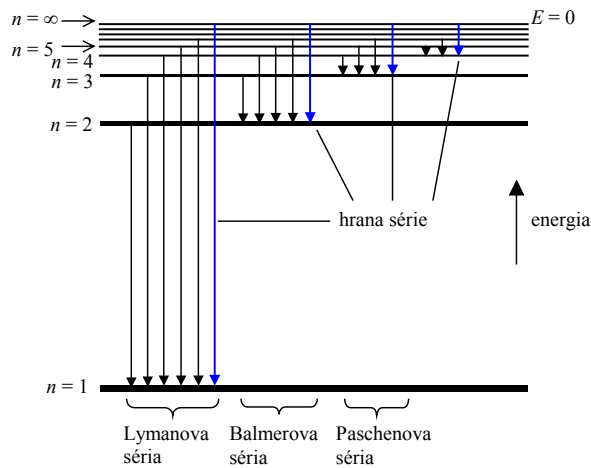
Teraz využijeme 3. postulát a vypočítame prevrátenú hodnotu vlnovej dĺžky fotónu, ktorý sa vyžiari pri preskoku elektrónu z vyššej energetickej hladiny  $n$  na nižšiu hladinu  $k$ .

$$hf = E_n - E_k, \quad f = \frac{c}{\lambda},$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (8.5)$$

Zlomok pred zátvorkou na pravej strane výrazu (8.5) je Rydbergova konštanta  $R$  a dostávame súhlas s výsledkom Balmerovho pozorovania ak za  $k$  dosadíme 2. Ide teda o preskoky elektrónov z 3., 4., 5., ... energetickej hladiny na druhú,

pri ktorých sa vyžarujú fotóny z viditeľnej oblasti elektromagnetického žiarenia, takže táto, tzv. Balmerova séria tvorí viditeľnú oblasť vodíkového spektra. Vodíkové spektrum obsahuje aj ďalšie série, ktoré vznikajú pri preskokoch elektrónov z vyšších energetických hladín na prvú ( $k = 1$ ) - Lymanova séria, na tretiu ( $k = 3$ ) - Paschenova séria, atď., ktoré ale spadajú do oblasti ultrafialového (Lymanova séria) alebo infračerveného žiarenia ( $k > 2$ ). Popísané série sú znázornené na obrázku 8.5.



Obr. 8.5

### 8.3 Výsledky kvantovomechanického popisu vodíkového atómu

Vodíkový atóm ako atóm najjednoduchší sa dá riešiť exaktne - riešením trojrozmernej časovo nezávislej Schrödingerovej rovnice, ktorá má tvar:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + V\Psi = E\Psi,$$

kde  $V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ .

Riešenie tejto rovnice je matematicky náročné a preto uvedieme iba najdôležitejšie výsledky.

**Kvantovanie energie a momentu hybnosti.**

Pre energetické hladiny dostávame zhodný výsledok s výsledkom Bohrovho modelu

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

kde  $n$  je **hlavné kvantové číslo**.

S pohybom po kružnici je spojený mechanický moment hybnosti, ktorý podobne ako energia, je tiež kvantovaný. Keďže moment hybnosti je vektor, je kvantovaná jeho veľkosť i smer. **Veľkosť momentu hybnosti** je kvantovaná:

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar,$$

kde  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$  je tzv. **vedľajšie kvantové číslo**.

Kvantovanie smeru vektora momentu hybnosti sa prejaví, ak je atóm uložený v magnetickom poli. Vektor momentu hybnosti môže mať len určité smery v priestore, teda jeho priemet do smeru magnetického poľa je kvantovaný:

$$L \cos \vartheta = m_l \hbar,$$

$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  je **magnetické kvantové číslo** a uhol  $\vartheta$  je uhol medzi vektorom momentu hybnosti a vektorom indukcie magnetického poľa.

Kvantovanie momentu hybnosti spôsobí, že každá hlavná energetická hladina sa rozštiepi na niekoľko blízkych podhladin podľa vedľajšieho a magnetického kvantového čísla (tzv. **šupky**: s ( $l = 0$ ), p ( $l = 1$ ), d ( $l = 2$ ),...), čo sa experimentálne pozoruje ako rozštiepenie spektrálnych čiar v emisnom spektre vodíka.

**Spin elektrónu.**

V emisnom spektre vodíka sa však pozorovalo ďalšie štiepenie čiar, čo v roku 1925 viedlo Goudsmita a Uhlenbecka k vysloveniu hypotézy, podľa ktorej má elektrón aj vlastný, vnútorný moment hybnosti - tzv. spin, nezávislý na jeho prípadnom orbitálnom momente hybnosti, a určitý magnetický moment s ním spojený. Mali tým na mysli klasický obraz elektrónu ako nabitej guľôčky rotujúcej okolo svojej geometrickej osi a s touto rotáciou spojený vlastný moment hybnosti (spin) a magnetický moment so spinom spojený. Predstava elektrónu ako rotujúcej nabitej guľôčky je ale sotva v súlade s kvantovou fyzikou. V roku 1928 sa Diracovi v rámci relativistickej kvantovej mechaniky podarilo ukázať, že častica s nábojom a hmotnosťou elektrónu musí mať práve taký vlastný moment hybnosti a magnetický moment ako jej pripísali Goudsmit a Uhlenbeck.

K popisu spinového momentu hybnosti elektrónu sa užíva spinové kvantové číslo  $s$ , ktoré ako vyplýva z Diracovej teórie, môže nadobúdať jedinú hodnotu  $s = 1/2$ . Tento záver je v súlade aj so spektrálnymi pozorovaniami. Podobne ako súvisí orbitálny moment hybnosti  $L$  s vedľajším kvantovým číslom  $l$ , súvisí aj spinový moment hybnosti  $S$  so spinovým kvantovým číslom  $s$ :

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar.$$

Rovnako ako vektor orbitálneho momentu hybnosti môže mať v magnetickom poli  $2l+1$  orientácií od  $-l$  do  $+l$ , môže mať i vektor spinového momentu hybnosti  $2s+1 = 2$  orientácií popísaných hodnotami  $m_s = 1/2$ . Práve  $2s+1 = 2$  možných orientácií spinu je v súlade s experimentálnymi pozorovaniami spektier, kde sa ukázalo, že pôvodne predpokladaný jediný stav je v skutočnosti dvojicou stavov (priestorové kvantovanie spinu elektrónu). Potom  $z$ -ová zložka spinového momentu hybnosti je určená spinovým magnetickým kvantovým číslom  $m_s$ :

$$S_z = m_s\hbar,$$

kde  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

## 8.4 Viacelektrónové atómy

Základná konfigurácia vodíkového atómu znamená, že elektrón je vo svojom najnižšom kvantovom stave. Aké sú ale základné konfigurácie zložitejších atómov? Sú snáď všetky elektróny natlačené v najnižšom kvantovom stave? O nepravdepodobnosti takejto hypotézy svedčí napríklad veľký rozdiel chemických vlastností prvkov, ktorých atómová štruktúra sa líši iba o jediný elektrón. V roku 1925 z pozorovaní atómových spektier objavil **Pauli** základný princíp, ktorý spĺňajú viacelektrónové konfigurácie - tzv. vylučovací princíp. Tento princíp hovorí, že v atóme nemôžu existovať dva elektróny, ktoré by mali všetky štyri kvantové čísla  $(n, l, m_l, m_s)$  rovnaké, teda musia sa líšiť aspoň jedným kvantovým číslom.

Elektrónové konfigurácie mnohoelektrónových atómov sú určené dvomi základnými pravidlami:

1. Systém častíc je stabilný, ak je celková **energia minimálna**.
2. Platí **Pauliho vylučovací princíp** - v každom jednotlivom kvantovom stave môže v atóme existovať iba jeden elektrón.



**Atómové vrstvy** sú energetické hladiny obsadené elektrónmi s rovnakým hlavným kvantovým číslom  $n$ . Označujú sa veľkými písmenami abecedy počínajúc K:

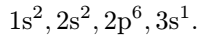
$n =$	1	2	3	4	5	...
	K	L	M	N	O	...

Energie elektrónov v danej vrstve sa mierne líšia, lebo závisia od ďalších kvantových čísel  $l$ ,  $m_l$  a  $m_s$ . S rastúcim kvantovým číslom  $l$  energie elektrónov rastú, závislosť energie od  $m_l$  a  $m_s$  je pomerne slabá.

Elektróny, ktoré majú v danej vrstve totožné vedľajšie kvantové číslo  $l$ , tvoria jednu podvrstvu - orbitál, ktorá sa označuje malým písmenom abecedy:

$l =$	0	1	2	3	...
	s	p	d	f	...

Zápis elektrónovej konfigurácie (napr. pre sodík) potom bude:



Každá podvrstva je daná svojím hlavným kvantovým číslom ( $n = 1, 2, 3$ ), za ním nasleduje písmeno odpovedajúce orbitálnemu kvantovému číslu podvrstvy. Horný index za písmenom udáva počet elektrónov v danej podvrstve. Napr., atóm sodíka teda obsahuje v podvrstvách  $1s$  ( $n = 1, l = 0$ ) a  $2s$  ( $n = 2, l = 0$ ) po dva elektróny, v podvrstve  $2p$  ( $n = 2, l = 1$ ) šesť elektrónov a v podvrstve  $3s$  ( $n = 3, l = 0$ ) jeden elektrón.

Dôsledkom Pauliho vylučovacieho princípu je obmedzenie počtu elektrónov v atómovej vrstve. Pre vrstvu s hlavným kvantovým číslom  $n$ :

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad m_s = \pm \frac{1}{2}.$$

**Maximálny počet elektrónov** v tejto vrstve potom bude:

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} 2 \cdot (2l + 1) = \sum_{l=0}^{n-1} 4l + 2 = \frac{n}{2} (4(n - 1) + 2 + 4 \cdot 0 + 2) = 2n^2.$$

Ak napíšeme chemické prvky v poradí podľa ich atómového čísla (počet elektrónov), opakujú sa prvky s podobnými chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami v pravidelných intervaloch, pretože závisia od periodicky sa opakujúceho počtu elektrónov vo vonkajšej vrstve (1 - 8). Toto empirické zistenie, známe ako **periodický zákon**, prvýkrát formuloval **Mendelejev** v roku 1869.