

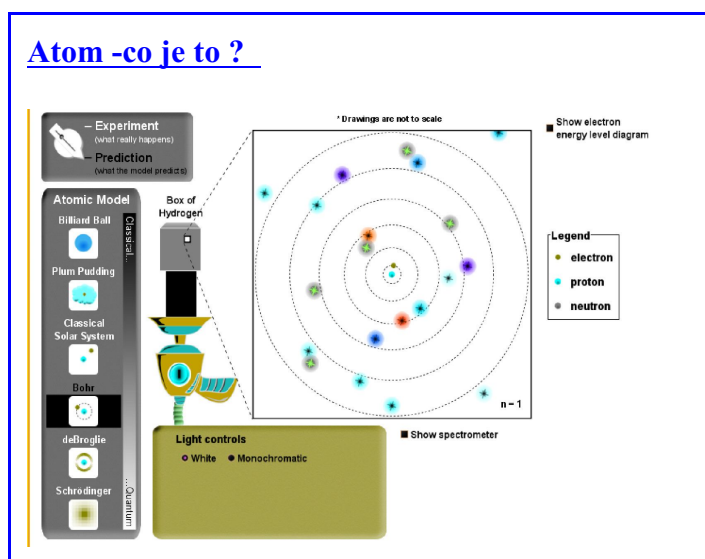
34 ATOM - ELEKTRONOVÝ OBAL

Bohrovy postuláty z hlediska kvantové mechaniky

Vodíkový (a vodíku podobný) atom a jeho spektrální série

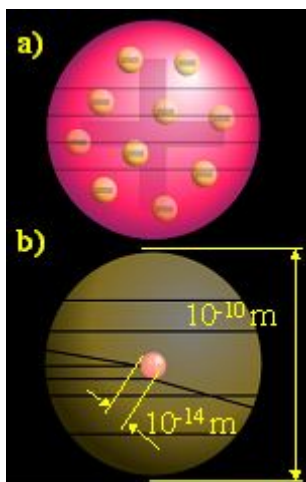
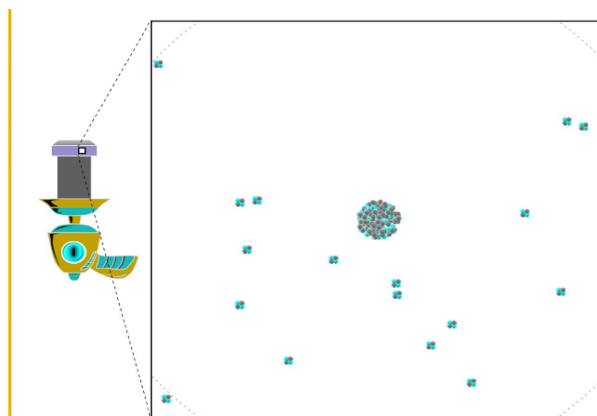
Kvantová čísla, mechanické a magnetické momenty elektronů

Složitější atomy - Mendělejevova periodická soustava prvků



Z historie objevování atomu

1. J.J. Thomson (Nobelova cena 1906 - objev elektronu) 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 . Rozměry takového atomu měly být řádu 10^{-8} cm .

Představa o atomu**a) J.J. Thomsona****b) E. Rutherforda****Jak je velké jádro atomu? Rutherfordův pokus**

2. E. Rutherford (Nobelova cena za chemi 1908) 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 $r \doteq 10^{-15} \text{ m}$.

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 uvažíme, 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 vyzářila 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.

3. Niels Bohr (Nobelova cena 1922 -za model atomu a záření) v dalším

34.1 Bohrovy postuláty z hlediska kvantové mechaniky

Nils 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** (viz experiment v praktiku) svými známými pokusy s absorpcí elektronů v ionizovaných parách rtuti.

Postuláty o stavbě atomu

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.

Odvození energetických hladin atomu vodíku z I Bohrova postulátu

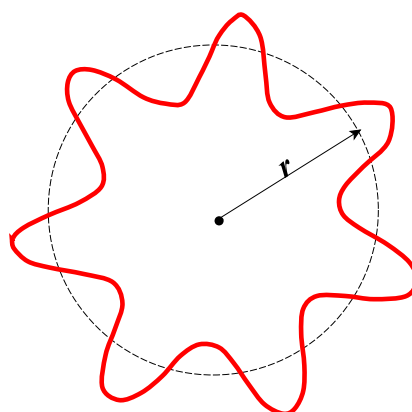
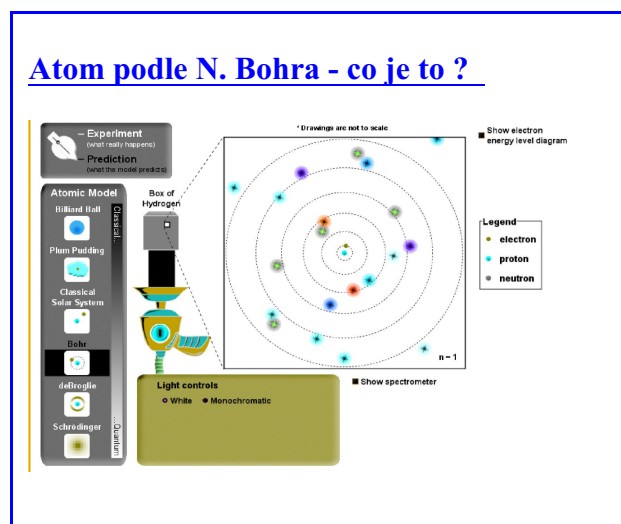
V Bohrově klasickém pojetí elektron se pohybuje kolem jádra tak, že přitažlivá síla od jádra je rovna součinu hmotnosti a zrychlení

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

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).



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

Přesné řešení pomocí teorie kvantové fyziky

34.2

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

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

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

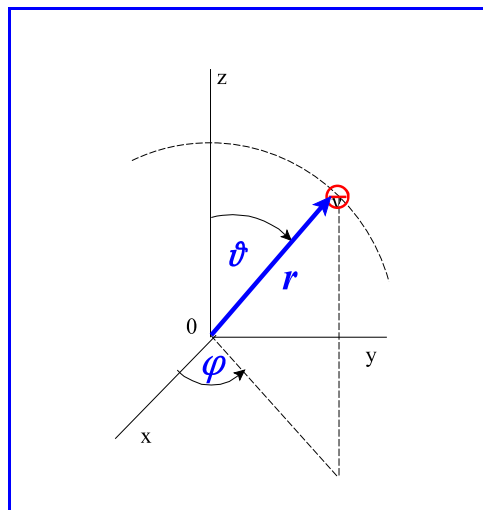
$$W_n = - \frac{m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_o^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (34.3)$$

kde $n = 1, 2, 3, \dots$ je **HLAVNÍ KVANTOVÉ ČÍSLO** kvantující energii kvantového stavu

Přesné odvození atomu vodíku - pro zájemce

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, ϑ, φ , v (obr. 34.1), protože v této souřadné soustavě je problém elektronových drah nejjednodušeji řešitelný. Vzhledem k uvedeným skutečnostem napíšeme výchozí rovnici

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



Öbr. 34.1 Sférická souřadná soustav pro řešení atomu vodíku

ve tvaru

I

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

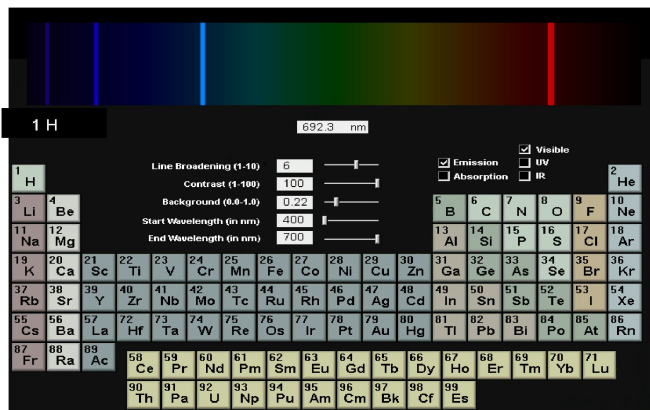
kde proměnné jsou nyní r, φ a ϑ (obr. 34.1)

I když 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 rovnici (34.4) redukovat jen na tuto jedinou proměnnou. Předpokládejme, že řešení $\psi(r, \varphi, \vartheta)$ můžeme vyjádřit ve tvaru

$$\psi(r, \varphi, \vartheta) = \psi_r(r) Z_a(\varphi, \vartheta). \quad (34.5)$$

Jestliže toto řešení dosadíme do Schrödingerovy rovnice (34.4) vynásobené r^2 , a potom celou rovnici vydělíme řešením (34.5) dostaneme rovnici, která vede k řešení radiálních funkcí (34.2) a příslušných energií (34.3.).

Podívej se na atomární spektra všech atomů



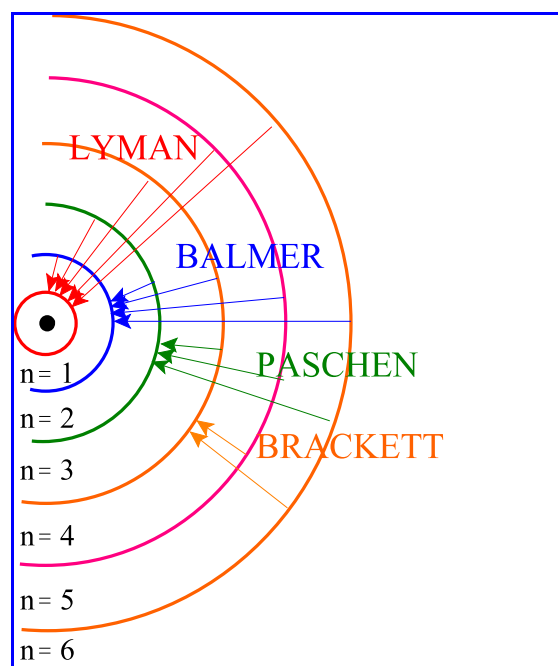
34.5

Spektrální serie vodíkového atomu jsou definovány vztahy

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (34.21)$$

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

kde $R = me^4 / 8 \epsilon_0 ch^3$ je tzv. Rydbergova konstanta. Hodnota $n_o=1$ určuje Lymanovu, $n_o=2$ Balmerovu, $n_o=4$ Bracketovu a $n_o=5$ Pfundovu serii.



Obr. 34.5 Spektrální série vodíkového atomu

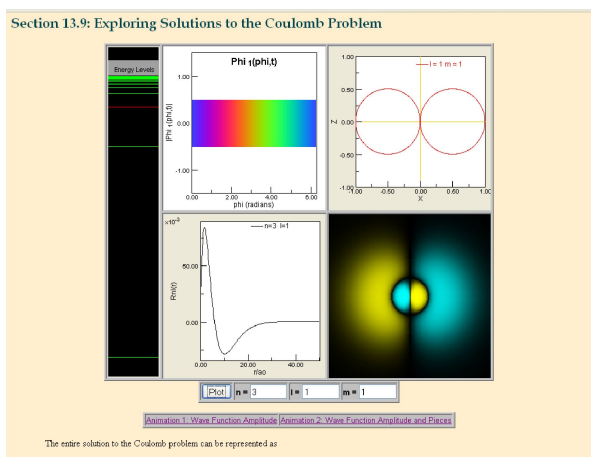
Odvození

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

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

což je vztah (34.21).

Zatím známe jedno - hlavní - kvantové číslo n. Situace je ale složitější . Jaká jsou další kvantová čísla?



34.3 Kvantová čísla, mechanické a magnetické momenty atomů

Zatím máme jen jedno kvantové číslo $n = 1, 2, 3, \dots$ je **HLAVNÍ KVANTOVÉ ČÍSLO kvantující energii kvantového stavu** a vyplývající z řešení první (tzv. radiální) části $\psi_r(r)$ rovnice (34.5).

Schrödingerova rovnice pro elektron v potenciálovém poli jádra (34.5)

$$\psi(r, \varphi, \vartheta) = \psi_r(r) Z_a(\varphi, \vartheta). \quad (34.5)$$

ale poskytuje podstatně více informací než jsme získali řešením první (tzv. radiální) části $\psi_r(r)$. 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 ϑ). Můžeme tedy očekávat, se objeví v řešení další dvě kvantová čísla (l a m_l) jako řešení druhé části rovnice (34.5) $Z_a(\varphi, \vartheta)$, která spolu s hlavním 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 orbitu je však určen pouze vedlejším orbitálním kvantovým číslem l (obr. 34.6).

34.9

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

$$b = [l(l+1)]^{\frac{1}{2}} \cdot \hbar \quad (34.25)$$

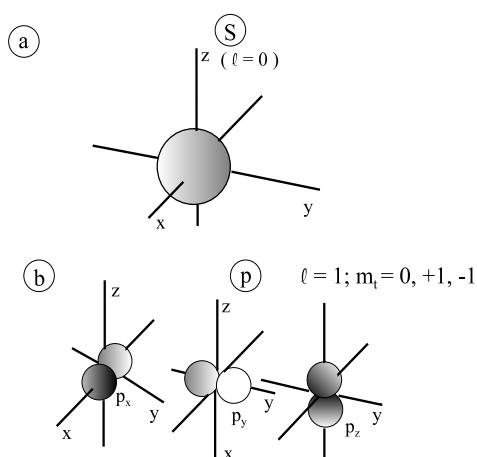
l nabývá hodnoty $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$. Vedlejší kvantové číslo určuje tvar orbitu.

Komentář k vedlejšímu kvantovému číslu l

Vedlejší kvantové číslo l kvantuje moment hybnosti $b = r \times mv$ a současně tvar orbitu (podívej se na aplet nahoře!). Tvar orbitálů (podívej se na obr. 34.6) je velmi zásadní pro tvorbu chemických vazeb při vytváření molekul a sloučenin.

Pro orbitály lišící se vedlejším kvantovým číslem se vžil označení z tabulky

$l =$	0	1	2	3
označení	s	p	d	f



Obr. 34.6 Prostorové tvary některých orbitů (vyjádřených rozložením hustoty pravděpodobnosti) a) orbit s ($l=0$), b) orbity p ($l=1, m=0, +1, -1$)

34.10

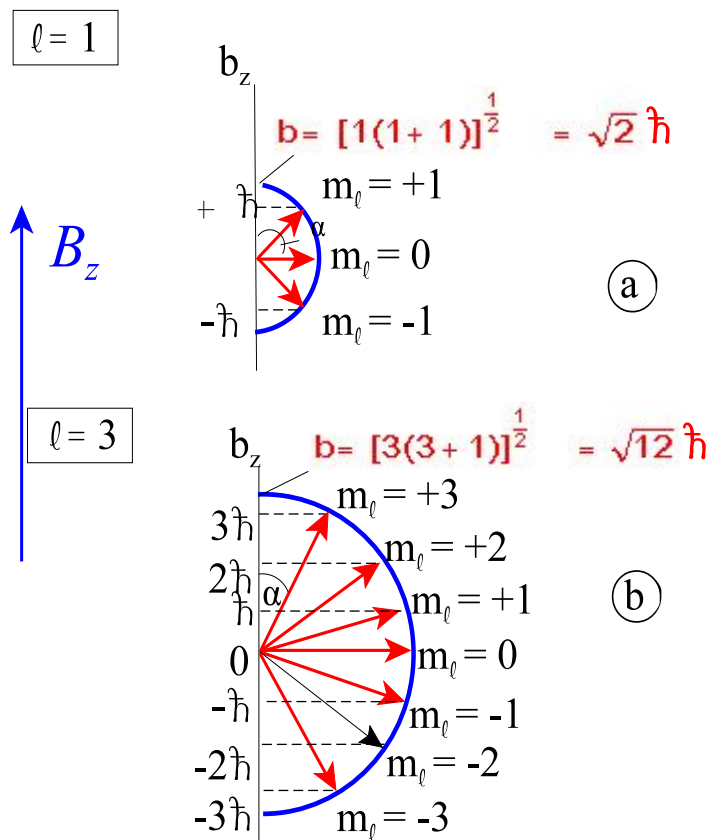
Magnetické (orbitální) kvantové číslo m_l určuje velikost průmětu vektoru momentu hybnosti b do význačného vnějšího směru, vytvořeného např. magnetickým polem (pro jednoduchost ztotožněným např. s osou z)

$$b_z = m_l \hbar, \quad (34.26)$$

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

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

kde M_o je tzv. Bohrov magneton.



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

34.11

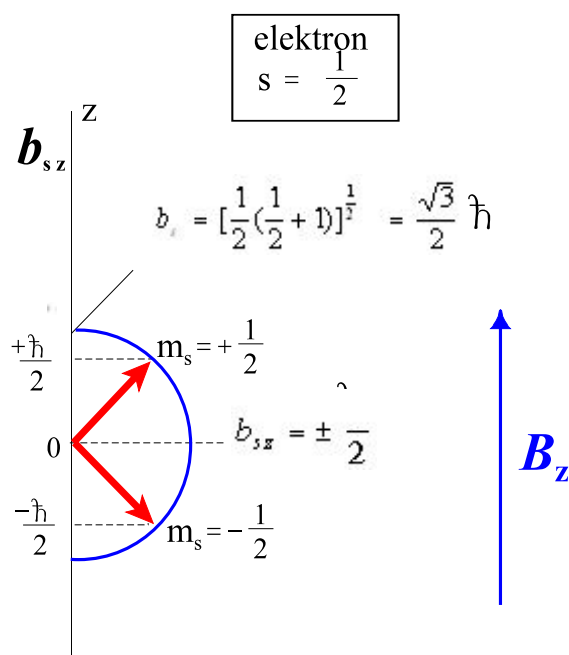
Magnetické spinové kvantové číslo m_s určuje velikost průmětu spinu b_s do význačného vnějšího směru vytvořeného např. magnetickým polem (obr. 34.9)

(nezaměňuj se spinovým kvantovým číslem s ; $b_s = [s(s+1)]^{1/2} \hbar$, $s=1/2$ - článek 32.1)

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

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

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



Obr.34.9 Průměty spinového momentu hybnosti do význačného směru

DŮLEŽITÉ SHRUTÍ KVANTOVÝCH ČÍSEL ELEKTRONU

Název	Kvantuje	Označení	Velikost
Hlavní kvantové číslo	energii	n	$n = 1, 2, 3, 4, \dots$
Vedlejší kvantové číslo	energii, moment hybnosti orbitálu	l	$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
Magnetické kvantové číslo	průmět momentu hybnosti orbitálu	m_l	$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, l$
Magnetické spinové kvantové číslo	průmět spinového momentu hybnosti	m_s	$m_s = \pm \frac{1}{2} \hbar$

Jak postavit atom ? - Periodická soustava Mendělejeva

Structure of the periodic table

[edit]

Group #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	(117) Uus	118 Uuo
* Lanthanoids			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
** Actinoids			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

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**, ukázala, že vlastnosti atomů nejsou nahodilé, ale že vykazují pozoruhodnou pravidelnost a periodicitu..V principu lze vysvětlit toto uspořádání atomů pomocí Pauliova vylučovacího principu .

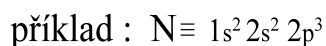
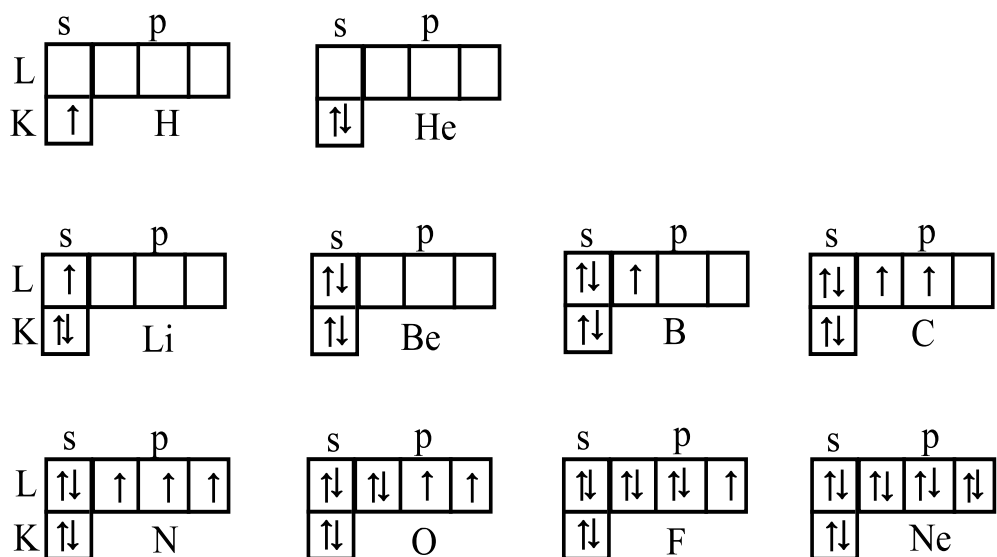
33.8

Pauliův vylučovací princip:

v určitém kvantovém stavu (popsaném čtyřmi kvantovými čísly n, l, m_l, m_s)se může nacházet

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 ($l=0, 1, 2, 3$). Na obr. 34.10 je toto pravidlo uplatněno k tvorbě prvků Mendělejevovy soustavy prvků

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



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

