

Atomová fyzika

February1999

1 Modely atomu

Bohrův model atomu může vyzařovat světlo, ale ne jakékoliv: především je-li elektron na dráze s nejnižší energií na té, pro niž $n=1$, pak hlouběji sestoupit nemůže, nemůže tedy ani dále vyzařovat, a to vysvětluje stabilitu atomu.

Je-li elektron na některé vyšší dráze, pak může přejít na některou dráhu nižší a přitom ve formě záření uvolnit energii obou drah, $\Delta E = E_2 - E_1$. Bohr předpokládal, že toto záření bude mít formu jednoho Bohrova kvanta, a bude proto mít frekvenci $\omega = \frac{\Delta E}{\hbar}$. Tato hypotéza velice přesně souhlasila s výsledky experimentů.

Už před Bohrovým modelem bylo ze zkušenosti známo, že pro kruhové frekvence spektrálních čar vodíku platí vztah $\omega = R \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$, kde n_1 a n_2 jsou celá čísla, číslo R je dnes nazývané *Rydbergova frekvence*, v Bohrově modelu nahradíme konstantu R na

$$R = \frac{e^4 m}{2\hbar(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}$$

Bohrova kvantová podmínka $mvr = n\hbar$, kde $n=1, 2, 3, \dots$

$M = mvr$, $p = mv$

$M \dots$ moment hybnosti, $p \dots$ hybnost

„odstředivá síla“ $F_{\text{out}} = \frac{mv^2}{r}$

přitažlivá síla $F_{\text{in}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ (Coulombův zákon)

$$F_{\text{in}} = F_{\text{out}}$$

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

z čehož vyplývá

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{e^2 m}$$

$$v = \frac{n\hbar}{mr} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 n\hbar}$$

R. 1915 Bohrův model zdokonalen Sommerfeldem. Na místo jedné kvantové podmínky tři:

1. Celistvými násobky Planckovy konstanty musí být celková velikost momentu hybnosti $n_\varphi \hbar$

2. průmět momentu hybnosti do osy z , mh
3. a nakonec určitá veličina, která udává, jak se mění vzdálenost r elektronu od jádra při jednom oběhu, $n_r h$.

m ... magnetické kvantové číslo

n ... hl. kvant. č.

$$n = n_r + n_\varphi$$

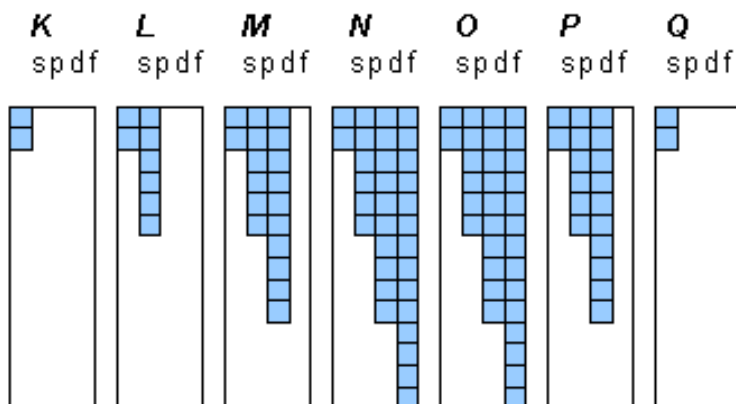
l ... vedlejší kv. č.

$$l = n_\varphi - 1$$

1.1 Elektronové vrstvy

Elektron může obíhat kolem jádra jen po určitých keplerovských drahách (a tedy nabývat pouze určitých hodnot eng. a impulsmomentu) a při přeskoku elektronu z orbity odpovídající energie E_n na orbitu s nižší energií E_m , vyšle atom elektromagnetické záření o frekvenci

$$\omega = \frac{E_n - E_m}{\hbar}$$



$$R = 1.2 \cdot 10^{-15} \sqrt[3]{Z}$$

1.1.1 Energie elektronu, vzdálenost od jádra

Potenciální energie elektronu v poli jádra je přímoúměrná náboji jádra a nepřímo úměrná vzdálenosti.

Protože přitažlivost jádra He^{+1} je dvakrát větší než jádra H, bude v základním stavu elektronový obal He^+ dvakrát blíže jádru. [?, 283] (viz poloměry orbital).

Kinetická energie elektronu v atomu je vždy úměrná jeho energii potenciální (**virialová věta**).

1.1.2 Poloměry orbital (K, L, M, N....)

$$R_n = n^2 \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2}$$

n \equiv hl. kvantové číslo

m \equiv hmotnost el.

e \equiv el. náboj

1.1.3 Energie stavů (nlms)

$$E_n = \frac{-e^4 m}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} \frac{1}{n^2}$$

¹ pozn.: He^+ znamená kladný iont helia

1.1.4 Pravidla o zaplňování orbitalů

1. Výstavbový princip: Orbitály s nižší energií se zaplňují elektrony dříve než orbitály s energií vyšší. Seřazení orbitalů podle rostoucí energie: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 5d, 4f, 6p$, atd.
2. Pauliho vylučovací princip: V orbitalu mohou být maximálně dva elektrony s opačným spinem.
3. Hundovo pravidlo: Orbitály se stejnou energií (mají stejné kvantové číslo hlavní a vedlejší) se zaplňují nejdříve jedním elektronem se stejným spinem, potom vznikají elektronové páry.
4. Pravidlo $n+1$: Nejdříve se zaplňují orbitály, které mají menší součet hodnot hlavního a vedlejšího kvantového čísla, je-li $n+1$ stejné, rozhoduje nižší hodnota n .

Atomy s plným počtem elektronů mohou existovat jen za nízkých teplot a hustot.

1.1.5 Kvantová čísla

n - hlavní kvantové číslo - energie elektronu;

hodnota hl. kvantového č.: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7

název slupky podle Bohra: K, L, M, N, O, P, Q

l - vedlejší kvantové číslo - energie; typ (tvar) orbitalu; velikost momentu hybnosti;

hodnota vedlejšího kvantového č.: 0, 1, 2, 3, ..., (n-1)

název podslupky (typ orbitalu): s, p, d, f, g, h, i,

m - magnetické kvantové číslo - poloha orbitalu v prostoru (prostorové natočení);

nabývá hodnot $-l, \dots, -1, 0, 1, \dots, +l$, tj. celkem $2l + 1$, což je počet orbitalů v podslupce). Orbital lze vypočítat ze Schrödingerovy rovnice.

s - spinové číslo - spin („rotace“ kolem vlastní osy);

nabývá hodnot $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

1.1.6 Bohrov magneton

$$\mu_z = \frac{q\hbar}{2m} l_z$$

V případě kdy $q = e$ a $m = m_e$ $e \dots$ elementární náboj, $m_e \dots$ hmotnost elektronu je výraz

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

nazýván *Bohrův magneton*, což je vlastně kvantum magnetického momentu elektronu

1.1.7 Pauliho princip, bosony a fermiony

Při přibližování dvou atomů nebo molekul k sobě, pocítíme náhle odpor, když se jejich elektronové obaly začnou překrývat.

W. Pauli r. 1925, krátce po objevení spinu, z uspořádání spektrálních čar odvodil, že čtveřice kvantových čísel dvou elektronů v atomu nemohou být stejné, alespoň v jednom čísle se musí lišit.

Kdyby tento princip neplatil, všechny elektrony by se natěsaly blízko jádra do stavu s nejnižší energií, atomy by byly mnohem menší a chemické vlastnosti prvků by byly velmi podobné.

R. 1926 E. Fermi Pauliho princip zobecnil: nejen v atomu, ale všude v přírodě musí být každé dva elektrony v různých stavech, tj. stav *klasické částice* je určen polohou \vec{x} a hybností \vec{p} . Stavys jsou různé, když se liší buď v hybnosti nebo v poloze.

Stav *kvantové částice*, např. elektronu však určité hodnoty p_x a x nemá, tyto veličiny mají své neurčitosti Δx a Δp_x , kde $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq 2\pi\hbar$. Kvantový stav na diagramu bude zobrazen ploškou obsahu $2\pi\hbar$. Nebo v 3-D: x, y, z, p_x, p_y, p_z a kvantový stav je v něm zobrazen šestirozměrným kvádrem objemu $(2\pi\hbar)^3$. Podle Pauliho principu mohou v tomto stavu být nejvýše dva elektrony, každý s jiným spinem s_z .

Důsledky Pauliho principu

Elektrony se pohybují a při teplotě T je střední kinet. energie jejich pohybu v jednom rozměru $\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{1}{2}kT$. Při poklesu teploty se sníží jejich E_{kin} a tím i hybnost. Při velmi malé hybnosti by byla také velmi malá její neurčitost Δp_x a aby se vešla do obsahu alespoň $2\pi\hbar$, vzrostla by neurčitost polohy Δx . Obdélníčky v grafu by museli být hodně široké, aby měly obsah $2\pi\hbar$ a začaly by se vzájemně dotýkat, dva takové obdélníčky s opačným spinem.

Snížili-li se E_{kin} (a hybnost) elektronů na tolik, že všechny obdélníčky se „slijí“, dál už se snižovat nemůže. Nastala tím *degenerace elektronového plynu*.

p_F ... Fermiho hybnost

E_F ... Fermiho energie

T_d ... teplota degenerace

v 1-D $p_F = \frac{1}{2}n\pi\hbar$ při hustotě n elektronů na objemovou jednotku

v 3-D $p_F \approx \hbar n^{\frac{1}{3}}$

Fermiho hybnost

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m_e} \approx \frac{\hbar^2 n^{\frac{2}{3}}}{2m_e}$$

teplota degenerace je tedy

$$T_d \approx \frac{E_F}{k} \approx \frac{\hbar^2 n^{\frac{2}{3}}}{2m_e k}$$

Všechny tyto jednotky ovšem závisí na hustotě (n elektronů na délkovou jednotku).

Protože \hbar je velice malé, je při běžných hustotách plynu i teplota degenerace velice nízká, mnohem nižší než běžné teploty, a proto plyny běžných hustot za normálních teplot degenerovány nejsou.

V kovech je však hustota elektronů velmi vysoká a proto je vysoká i teplota degenerace: např. Cu má $T_d = 1e + 5$ K. V kovech v pevném skupenství se tedy s jiným než degenerovaným „elektronovým plynem“ vůbec nesetkáme. Roli „pístu“ tam hraje elektrická přitažlivost kladně nabitých jader, která nedovolí elektronům uniknout za hranice kovového krystalu.

Elektronový obal každého atomu nebo molekuly je vlastně také degenerovaný elektronový plyn, i když se skládá z poměrně malého počtu - nejvýše několika desítek - částic. I zde drží el. přitažlivost jádra elektrony tak těsně u sebe, že se jejich „stavové plošky“ ve fázovém diagramu slévají.

Ve vesmíru je degenerovaný plyn v bílých trpaslicích, elektrony jsou v malém objemu udržovány gravitačními silami.

Pauliho princip však platí i pro protony a neutrony. Jejich hmotnost je větší než elektrony při stejné hybnosti p_F je jejich energie $E_F = \frac{p_F^2}{2m}$ taktéž větší a totéž platí i pro jejich teplotu degenerace T_d . Přesto ve vesmíru existují i objekty složené z degenerovaného neutronového plynu - extrémně husté neutronové hvězdy - pulsary.

Jak se degenerace projevuje? Klesne-li teplota pod T_d , nemůže se energie elektronů dále snižovat. To obráceně znamená, že zvyšujeme-li teplotu (ale zůstáváme-li přítom pod teplotou degenerace), energie elektronů neroste, a jejich měrné teplo je tudíž nulové. Podle klasické mechaniky by

každý elektron měl mít při teplotě T střední kinetickou energii $\frac{3}{2}kT$, a přenášet tepelnou kapacitu $\frac{3}{2}k$. Ve skutečnosti, díky tomu, že elektrony tvoří v krystalech kovů degenerovaný plyn, je jejich tepelná kapacita zanedbatelná. Totéž platí o elektronech vázaných v jednotlivých atomech jiných látek než kovů, např. v krystalech nevodivců.

Při běžných teplotách se jejich energie nemění a jejich tepelná kapacita je prakticky nulová. Až když zvýšíme teplotu natolik, že se atomy nebo molekuly vybudí ze základního stavu (stavu s nejnižší energií) do stavu vyššího, začne se energie ukládat nejen do pohybu celých atomů, ale také do pohybu elektronů uvnitř atomu a měrné teplo se zvýší.

Dalším projevem degenerace jsou síly, které elektrony od sebe odpuzují (a navíc se odpuzují ještě kvůli potenciální energii) při stlačování. Když stlačujeme degenerovaný plyn, můžeme ho dál stlačovat do menšího objemu jen za tu cenu, že zvýšíme neurčitost Δp jeho částic, a tím i kinetickou energii. Na toto zvýšení energie musíme vynaložit práci, degenerovaný plyn tedy do menšího objemu stlačíme jen působením síly.

A to právě vysvětluje proč se látky brání stlačování: chceme-li k sobě přiblížit dva atomy nebo dvě molekuly tak, aby se jejich elektronové obaly prolínaly, musíme na to vydat tolik energie, aby se hybnost elektronů mohla podstatně zvýšit, protože elektrony, které zaujímají tentýž objem, se podle Pauliho principu musí lišit v hybnosti.

Základní rozdíl mezi stlačováním částic, pro něž platí Pauliho princip, je v tom, že v prvním případě se práce, kterou na stlačení vynakládáme, mění v energii potenciální a ve druhém kinetickou.

Pro částice s **celočíslným spinem** (0,1,2 ...) **Pauliho princip neplatí**, avšak protože princip totožnosti dvou stavů lišících se jen zámenou částic platí stále, je možných a vzájemně různých stavů méně než v klasické mechanice.

Pauliho princip vlastně také omezuje energie elektronu, takže mohou nabývat jen určitých diskrétních hodnot.

1.1.8 Ionizace

Iontem vodíku je holý proton. *Ionizační potenciál vodíku* je rozdíl mezi nulovou (energií právě odtrženého elektronu) a energií základního stavu, tedy

$$0 - \frac{-me^4}{2(\pi\epsilon_0\hbar)^2} \doteq 2,18e - 18 [J] \doteq 13,6 [eV]$$

$$E[eV] = U * e$$

Zatímco energie vázaných stavů elektronů jsou kvantované, energie volných stavů může být libovolná (ovšem kladná²).

Energie vázaných stavů může nabývat jen určitých hodnot - jejich spektrum je diskrétní. Energie volných stavů naproti tomu kvantovaná není, spektrum je spojité.[?, 281] (viz. také relace neurčitosti, kvantové stavy a neurčitost, která je úměrná hmotnosti[?])

1.1.9 Energie atomu

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$$

kde

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2$$

²záporná energie by znamenala antičástice (viz. Diracova rce)

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

přičemž dovolené poloměry jsou ty, které dostaneme dosazením za $n=1, 2, 3, 4 \dots$ do odvozených vzorců.

$$E = \frac{-\frac{1}{2}e^4 m}{(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} \frac{1}{n}$$

Celková energie vodíkového atomu je záporná, neboť elektron nemá dost energie k tomu, aby se od jádra odpoutal a odletěl daleko.