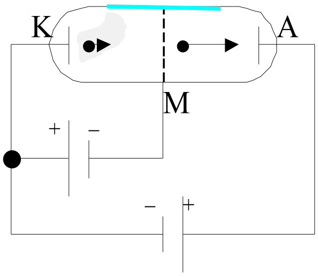
22 Základy kvantovej fyziky a elektrónový obal atómu

22.1 Planckova (kvantová) hypotéza

- energia žiarenia nie je v priestore rozložená spojito, ale sa skladá z konečného počtu v priestore lokalizovaných kvánt, ktoré môžu byť pohltené a vyžiarené len ako celky (energia sa nešíri spojito, ale v kvantách)
- svetelné kvantá sa nazývajú ***fotóny***

22.2 fotoelektrický jav



- dopadajúce elektromagnetické žiarenie uvoľňuje z povrchu niektorých látok (kovov) elektróny
- existuje ***vonkajší*** a ***vnútorný fotoelektrický jav***: pri vonkajšom fotoelektrickom jave sa elektróny uvoľňujú do prostredia; pri vnútornom sa neuvoľňujú do prostredia, ale do mriežky, čím sa mriežka stáva vodivou (využíva sa v polovodičoch)
- pre vonkajší fotoelektrický jav platia tieto závery:
  - pre každý kov existuje istá hraničný frekvencia f_0. Ak je frekvencia f dopadajúceho žiarenia menšia ako f_0, žiarenie nie je schopné uvoľniť elektróny z katódy. Žiarenie s frekvenciou f väčšou ako f_0 elektróny uvoľňuje. (To, či žiarenie je, alebo nie je schopné uvoľniť elektróny z kovu, závisí iba od frekvencie žiarenia, nie od jeho intenzity.)
  - pri $f > f_0$ je veľkosť prúdu úmerná intenzite dopadajúceho žiarenia. (Čím väčšia je intenzita dopadajúceho žiarenia, tým viac elektrónov sa uvoľňuje z povrchu.)
  - energia elektrónov uvoľnených z katódy sa zväčšuje so zväčšovaním frekvencie dopadajúceho žiarenia. Energia uvoľnených elektrónov nezávisí od intenzity dopadajúceho žiarenia.

22.2.1 Einsteinova rovnica fotoelektrického javu

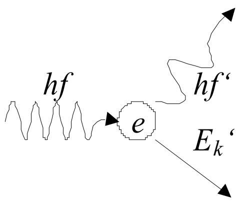
- podľa Einsteinovej teórie sa pri pohlcovaní a vyžarovaní správa rovinná elektromagnetická vlna s frekvenciou f ako súbor svetelných kvánt, z ktorých každé má energiu E a hybnosť $\vec{p}$
- svetelné kvantá sa nazývajú ***fotóny***. Fotón je objekt mikrosveta, ktorý má aj časticové, aj vlnové vlastnosti, ale nie je vlnou ani časticou.
- keď žiarenie má frekvenciu f, pre ***vlnovú dĺžku*** platí:
  - $\lambda = cT = \dfrac{c}{f}$, kde c je rýchlosť svetla
- ***energia E*** je daná vzťahom:
  - $E = hf$, kde h je ***Planckova konštanta*** ($h = 6{,}63 \,.\, 10^{-34}\ J.s$)
- pre ***hmotnosť*** fotónu platí:
  - $E = mc^2 = hf \Rightarrow m = \dfrac{hf}{c^2}$
- pre ***veľkosť hybnosti p*** platí:
  - $p = mc = \dfrac{hf}{c^2}c = \dfrac{hf}{c} = \dfrac{h}{\lambda}$
  - smer hybnosti svetelného kvanta je rovnaký ako smer, v ktorom sa šíri vlna
- pri fotoelektrickom jave každý fotón odovzdá celú svoju energiu jedinému elektrónu z povrchu kovu. Časť tejto energie sa spotrebuje na uvoľnenie elektrónu z kovu – to je tzv. ***výstupná práca W_v***, zvyšok ostane elektrónu ako kinetická energia. Zákon zachovania energie vedie k Einsteinovej rovnici:

- $hf = W_v + \frac{1}{2}mv^2$

- výstupná práca je daná vzťahom:
  - $W_v = hf_0$, kde f_0 je hraničná frekvencia, pričom pre ***medznú vlnovú dĺžku*** platí $\lambda_0 = \frac{c}{f_0}$
- fotoelektrický jav nastane, keď ja splnené:
  - $hf > W_v \Rightarrow hf > hf_0 \Rightarrow f > f_0$
- pre frekvenciách spĺňajúcich podmienku $hf < W_v$, je energia fotónu príliš malá na to, aby uvoľnila elektrón z katódy
- v atómovej fyzike sa energia udáva v jednotkách ***elektrónvolt*** (jeden *eV* je energia, ktorú získa častica s elementárnym nábojom pri prechode medzi miestami s potenciálovým rozdielom *1 V*)
  - $1\ eV = 1{,}602\ .\ 10^{-19}\ J$

22.3 Comptonov jav

- Comptonov jav nastáva pri zrážke fotónu s elektrónom
- pri zrážke odovzdá fotón časť svojej energie elektrónu (elektrón je na začiatku v pokoji); po zrážke sa fotón odchýli od pôvodného smeru o uhol ϑ. Energia fotónu pred zrážkou je hf, energia fotónu po zrážke bude hf'. Elektrón získa energiu E. Podľa zákona zachovania energie platí:
  - $hf = hf' + E$
- pre frekvenciu a vlnovú dĺžku fotónu pred a po zrážke platí:
  - $f > f' \Rightarrow \lambda < \lambda'$
- pre zmenu vlnovej dĺžky platí.
  - $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 2\frac{h}{mc}\sin^2\frac{\vartheta}{2}$



22.4 vlnové vlastnosti častíc

- francúzsky fyzik *Louis de Broglie* objavil, že s každou voľnou časticou s veľkosťou hybnosti p súvisí určitá rovinná vlna s vlnovou dĺžkou:
  - $p = \frac{E}{c} = \frac{hf}{c} = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p}$, tento vzťah sa nazýva ***de Broglieho vlna*** (je to pravdepodobnostná vlna)
- tento vzťah platí nielen pre fotóny s nulovou pokojovou hmotnosťou, ale aj pre častice, ako napr. elektrón, ktoré majú nenulovú pokojovú hmotnosť. Pre takúto časticu platí:
  - $\lambda = \frac{h}{mv}$, kde m je hmotnosť, v veľkosť rýchlosti častice
- vlnové vlastnosti elektrónových vĺn experimentálne potvrdili americkí fyzici *Davisson* a *Germer*:
  - vlnové vlastnosti sa prejavujú pri rozptyle elektrónov na povrchu monokryštálu. Vlna dopadajúca kolmo na povrch monokryštálu sa rozptyľuje na jednotlivých atómoch v povrchovej vrstve kryštálu, pričom sa pozorujú interferenčné maximá tak ako pri ohybe vlnenia.
- elektrón, fotón a ďalšie objekty mikrosveta majú časticové aj vlnové vlastnosti

22.5 elektrónový obal atómu

22.5.1 Rutherfordov model

- označuje sa ako *planetárny*
- Rutherford nechal dopadať α-častice na zlatú fóliu, pričom väčšina častíc prešla, menej častíc sa vychýlilo zo svojej dráhy a najmenej častíc sa odrazilo späť

- takto určil, že atóm sa skladá z jadra a obalu; určil priemer atómu (10^{-9}–10^{-10} m) a priemer jadra (10^{-14}–10^{-15} m)
- Rutherford predpokladal, že elektróny krúžia okolo jadra ako planéty okolo Slnka, no podľa zákonov klasickej fyziky pri pohybe elektrónu vznikne premenné elektromagnetické pole (elektrón obiehajúci okolo jadra by vyžaroval energiu na úkor kinetickej energie, takže by sa približoval k jadru, až by s ním splynul a atóm by zanikol)

22.5.2 Bohrov model

- Bohrov model vychádzal z dvoch postulátov:
- ***1. postulát:***
  - elektróny môžu byť len v istých stacionárnych stavoch, v ktorých nevyžarujú energiu. Každý z týchto stavov má presne určenú hodnotu energie.
  - energie stacionárnych stavov tvoria diskrétny rad hodnôt: $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$
  - každej hodnote energie $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ zodpovedá istý polomer kružnice $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$, po ktorých sa pohybujú elektróny
  - platí ***Bohrova kvantová podmienka***:
    - $mvr = n\dfrac{h}{2\pi}$, kde m je hmotnosť elektrónu; v rýchlosť, ktorou sa elektrón pohybuje; r polomer dráhy elektrónu (súčin mvr je moment hybnosti elektrónu); n je hlavné kvantové číslo
- ***2. postulát:***
  - ak elektrón prechádza do vyššej hladiny, tak pohltí určitú energiu, ak prechádza do nižšej hladiny, tak vyžiari určitú energiu
    - $E_n - E_s = hf_{ns}$
- pri pohybe elektrónu v určitej hladine platí rovnosť odstredivej a elektrickej sily; ak do tejto rovnosti dosadíme Bohrovu kvantovú podmienku, dostaneme vzťah pre ***polomer dráhy elektrónu***:

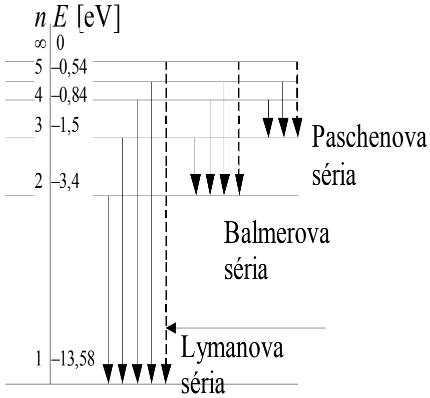
$$F_d = F_e \Rightarrow \frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r^2} \wedge mvr = n\frac{h}{2\pi} \Rightarrow v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

  - $\dfrac{m}{r}\dfrac{n^2h^2}{4\pi^2m^2r^2} = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{r^2} \Rightarrow \dfrac{n^2h^2}{\pi rm} = \dfrac{e^2}{\varepsilon_0}$, pričom $r_1 = 5{,}3 \,.\, 10^{-11}\ m$

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi e^2 m}n^2 = r_1 n^2$$

- pre ***rýchlosť elektrónu*** platí:
  - $v = \dfrac{nh}{2\pi mr} = \dfrac{nh}{2\pi m}\dfrac{\pi e^2 m}{\varepsilon_0 h^2 n^2} \Rightarrow v = \dfrac{e^2}{2\varepsilon_0 h}\dfrac{1}{n} = v_1\dfrac{1}{n}$, pričom $v_1 = 2{,}2 \,.\, 10^6\ m.s^{-1}$
- elektrón má ***potenciálnu energiu***, ktorá sa rovná práci, ktorú vykonáme pri presune elektrónu do nulovej hladiny potenciálnej energie:
  - $E_p = W = Q\varphi$, pričom $Q = -e \wedge \varphi = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e}{r}$
  - $E_p = W = -e\varphi = -\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{r}$
- pre ***kinetickú energiu*** elektrónu platí:
  - $E_k = \dfrac{1}{2}mv^2 = \dfrac{1}{2}\overbrace{\dfrac{mv^2}{r}}^{F_d}r = \dfrac{1}{2}\overbrace{\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{r^2}}^{F_e}r = \dfrac{1}{8}\dfrac{e^2}{\pi\varepsilon_0 r} = \dfrac{1}{2}\left|E_p\right|$
- ***celková energia*** je daná súčtom potenciálnej a kinetickej energie:

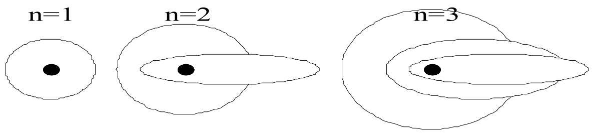
- $E = E_p + E_k = -\frac{1}{4}\frac{e^2}{\pi\varepsilon_0 r} + \frac{1}{8}\frac{e^2}{\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{1}{8}\frac{e^2}{\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\frac{\pi e^2 m}{\varepsilon_0 h^2 n^2}$
  $E = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2} = E_1 \frac{1}{n^2}$, pričom $E_1 = -13{,}6\ eV$



- energie sú záporné; je to spôsobené tým, že za nulovú energiu je zvolená energia systému protón-elektrón, keď sú obidva v pokoji a veľmi ďaleko od seba. Stav atómu s najnižšou hodnotou energie nazývame ***základný stav***, stavy s vyššími hodnotami energie nazývame ***excitované stavy***
- pri prechode elektrónu z vyššej hladiny do nižšej sa vyžiari fotón s určitou frekvenciou; pri prechode fotónov cez optický hranol nastáva rozklad, pozorujeme ***spektrálne čiary***

22.5.3Sommerfeldov model

- je to rovinný model; Sommerfeld predpokladal, že elektróny sa pohybujú po kružnicovej a eliptickej trajektórii



-

22.5.4Schrödingerov a Diracov model

- zo *Schrödingerovej rovnice* dostaneme funkcie, z ktorých určíme:
  - ***vlnovú funkciu*** $\Psi_{nlm}(x, y, z, t)$
    - výraz $|\Psi(x, y, z, t)|^2 dV$ je ***hustota pravdepodobnosti*** výskytu elektrónu v okolí istého bodu
    - nevieme presne určiť polohu častice, ale vieme určiť iba pravdepodobnosť výskytu častice
  - ***hodnoty energie*** $E_1, E_2, E_3, \ldots$
    - vieme určiť hodnoty energie častíc – povolené hodnoty
- všeobecnejší popis udáva *Diracova rovnica*, z ktorej vyjdú funkcie aj so spinovým kvantovým číslom

22.5.5kvantovomechanický model atómu, kvantové čísla

- ***n – hlavné kvantové číslo***
  - *n ∈ {1, 2, 3,…}*
  - súvisí s veľkosťou orbitalu
- ***l – vedľajšie kvantové číslo***
  - *l ∈ {0, 1, 2, 3,…, n-1}*
  - určuje tvar orbitalu
- ***m – magnetické kvantové číslo***
  - *m ∈ {-(n-1),…1, 2, 3,…n-1}*
  - určuje orientáciu orbilalu v priestore, počet hodnôt udáva počet príslušných orbitalov
- ***s – spinové kvantové číslo***

- $s = \pm\frac{1}{2}$
- charakterizuje magnetický moment elektrónu

- orbitaly sa označujú písmenami *s, p, d, f*
- ***Pauliho princíp:***
  - v určitom stacionárnom stave atómu opísanom kvantovými číslami *n, l, m* sa môžu nachádzať nanajvýš dva elektróny (v atóme nemôžu byť dva elektróny, ktoré by mali všetky štyri kvantové čísla rovnaké)

n	*l*	*orbital*	*označenie dráh*	*dráha elektrónu (Sommerfeld)*	*m*	*počet dráh*	*s*	*počet elektrónov*	
								v orbitali	celkový počet
1	0	s	1s	kružnica	0	1	$\pm\frac{1}{2}$	2	$2.1^2=2$
2	0	s	2s	elipsa	0	1	$\pm\frac{1}{2}$	2	$2.2^2=8$
	1	p	2p	kružnica	-1,0, 1	3	$\pm\frac{1}{2}$	6	
3	0	s	3s	elipsa	0	1	$\pm\frac{1}{2}$	2	$2.2^3=18$
	1	p	3p	elipsa	-1,0,1	3	$\pm\frac{1}{2}$	6	
	2	d	3d	kružnica	-2,-1,0,1,2	5	$\pm\frac{1}{2}$	10	

22.5.6kvantové stavy ako stojaté elektrónové vlny

- typické vlastnosti kvantových stavov sú:
  - kým elektrón neprejde z dané kvantového stavu do iného, jeho stav sa nemení. Hovoríme, že elektrón je v stacionárnom stave.
  - každému kvantovému stavu prislúcha presne určená hodnota energie
- keď si elektrón predstavíme ako vlnový dej, tak kvantovým stavom budú zodpovedať vlnové deje, ktoré, spĺňajú dve podmienky:
  - ich charakter sa s časom nemení
  - majú presne určenú frekvenciu
- tieto podmienky spĺňa ***stojatá vlna***; pre vlnovú dĺžku *n*-tej stojatej vlny platí:
  - $\lambda = \frac{2L}{n}$, kde *L* je dĺžka úsečky, na ktorú je viazaný elektrón; *n* je hlavné kvantové číslo
- pre kinetickú energiu voľného elektrónu platí:
  - $E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{m^2v^2}{m} = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m} = \frac{1}{2m}\left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{2m}h^2\frac{n^2}{4L^2} = \frac{h^2}{8mL^2}n^2$
- kvantovanie energie je spôsobené tým, že na úsečke s dĺžkou *L* môžu existovať iba stojaté vlny s istými vlnovými dĺžkami