ktorá vzniká pri prechode elektrónu z trojkvantovej dráhy na dvojkvantovú, by mala mať 6 zložiek, ako je to naznačené na *obr. 17.4* vľavo. Avšak Bohr na základe svojho korešpondenčného princípu odvodil tento dôležitý poznatok. Pri prechode elektrónu musí sa vedľajšie kvantové číslo meniť o jednotku, t. j. možné sú len také prechody elektrónu, pri ktorých $\Delta k = \pm 1$. Hlavné kvantové číslo môže sa pritom meniť o ľubovoľný počet jednotiek, nesmie však ostať nezmenené. Podľa toho Hα čiara môže vzniknúť len trojakým spôsobom, ako je to naznačené na *obr. 7.4* vpravo. V skutočnosti sa táto čiara javí len ako dvojitá, pričom rozdiel vlnopočtov $\Delta\varrho = 0{,}365\ \mathrm{cm}^{-1}$ je určený rozdielom energií na dvojkvantových dráhach, lebo rozdiely energií na trojkvantových dráhach sú také malé, že sa v spektre už neprejavujú.

17.5. Mechanický a magnetický moment elektrónu. Moment hybnosti elektrónu obiehajúceho okolo jadra vodíkového atómu, vzťahujúci sa na jadro atómu, ktoré v tomto článku budeme opäť považovať za nehybné, je $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{r} \times m\boldsymbol{v} = \boldsymbol{r} \times m(\dot{r}\boldsymbol{r}^0 + \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r}) = m\boldsymbol{r} \times (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r}) = mr^2\boldsymbol{\omega}$. Jeho absolútna hodnota G podľa druhého zo vzorcov (17 a, b) rovná sa teda zovšeobecnenej uhlovej hybnosti p_φ,

$$G = mr^2\omega = mr^2\dot{\varphi} = p_\varphi$$

ktorá, keďže ide o pohyb stredový, je konštanta. Podľa tohto vzťahu kvantová podmienka $\oint p_\varphi\, \mathrm{d}\varphi = n_\varphi h = kh$, t. j. $2\pi p_\varphi = kh$, alebo

$$G = p_\varphi = k\frac{h}{2\pi} \tag{1}$$

značí, že absolútna hodnota momentu hybnosti elektrónu obiehajúceho okolo atómového jadra je násobkom konštanty $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$ celým a kladným číslom.

Možno sa domnievať, že elektrón obiehajúci s veľmi vysokou frekvenciou okolo atómového jadra vytvára vo svojom okolí podobné magnetické pole ako v sebe uzavretý vodič elektrického prúdu, ktorého tvar je totožný s dráhou elektrónu a je v ňom prúd ekvivalentný s obiehajúcim elektrónom. Magnetický moment takéhoto prúdu určuje vzorec (pozri čl. 4.5)

$$\boldsymbol{M} = \mu_0 I \boldsymbol{S}$$

kde μ_0 je magnetická permeabilita vákua, I je prúd a $\boldsymbol{S}$ je príslušne orientovaný plošný vektor, priradený vodičom ohraničenej ploche. Pri frekvencii obiehania elektrónu okolo atómového jadra príslušný ekvivalentný prúd je zrejme $I = \nu e = e/T$. Pretože plošný obsah eliptickej dráhy elektrónu je πab, pre absolútnu hodnotu magnetického momentu elektrónu obiehajúceho okolo atómového jadra môžeme písať

$$M = \mu_0 \frac{e}{T} \pi ab = \mu_0 ep = \frac{1}{2} \mu_0 e \mid \mathbf{r} \times \mathbf{v} \mid \tag{2}$$

kde $p = \mid \mathbf{r} \times \mathbf{v} \mid /2$ je absolútna hodnota plošnej rýchlosti elektrónu. Keď si uvedomíme, že v dôsledku záporného náboja elektrónu jeho magnetický moment $\mathbf{M}$ je vektor s vektorom $\mathbf{r} \times \mathbf{v}$ nesúhlasne rovnobežný, môžeme písať tiež

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{2} \mu_0 e \mathbf{r} \times \mathbf{v} = -\frac{\mu_0 e}{2m} \mathbf{r} \times m\mathbf{v} = -\frac{\mu_0 e}{2m} \mathbf{G} \tag{3}$$

kde $\mathbf{G} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$ je moment hybnosti elektrónu.

Podľa tohoto výsledku a vzorca (1) absolútna hodnota magnetického momentu, charakterizujúceho okolo atómového jadra obiehajúci elektrón, je

$$M = \frac{\mu_0 eh}{4\pi m} k = k\beta \tag{4}$$

čo značí, že magnetický moment okolo atómového jadra obiehajúceho elektrónu je tiež kvantovaný a je určený vedľajším kvantovým číslom. Konštanta úmernosti

$$\beta = \frac{\mu_0 eh}{4\pi m} = 1{,}165 \,.\, 10^{-29} \,\mathrm{Vms}$$

predstavuje kvantovú jednotku magnetického momentu a volá sa *Bohrov magnetón.*

Doteraz sme pohyb elektrónu mali na mysli stále ako pohyb v dvojrozmernom priestore, v rovine, a používali sme polárne súradnice. V prípade vodíkového atómu, ktorý sa nenachodí v nijakom vonkajšom silovom poli, je to úplne postačujúce, lebo v takom prípade otázka, ako je uložená v priestore rovina pohybu jeho elektrónu, je bezvýznamná. Keď to však tak nie je, alebo ak neskoršie pôjde o atóm alebo ión s dvoma alebo väčším počtom elektrónov, treba pohyb považovať za pohyb v trojrozmernom priestore a používať sférické súradnice.

Pri používaní sférických súradníc, vzťahujúcich sa na systém so stredom v atómovom jadre, ktorého os Z je rovnobežná s nejakým smerom pre atóm alebo jeho okolie význačným, diferenciál polohového vektora elektrónu je

$$\mathrm{d}\mathbf{r} = \mathbf{r}^0 \,\mathrm{d}r + \boldsymbol{\vartheta}^0 r \,\mathrm{d}\vartheta + \boldsymbol{\psi}^0 r \sin\vartheta \,\mathrm{d}\psi$$

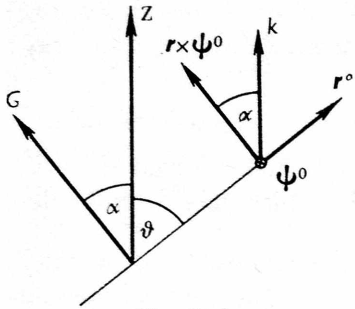
kde $\mathbf{r}^0$, $\boldsymbol{\vartheta}^0$ a $\boldsymbol{\psi}^0$ sú jednotkové vektory postupne rovnobežné s polohovým vektorom, poludníkom a rovnobežkou sférického súradnicového systému. Rýchlosť elektrónu je preto

$$\mathbf{v} = \mathbf{r}^0\dot{r} + \boldsymbol{\vartheta}^0 r\dot{\vartheta} + \boldsymbol{\psi}_0 r \sin\vartheta\dot{\psi}$$

a jeho kinetická energia

$$K = \frac{1}{2} m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2\vartheta\dot{\psi}^2)$$

Súradniciam r, ϑ a ψ zodpovedajúce zovšeobecnené hybnosti sú potom



Obr. 17.5.

$$p_r = m\dot{r}, \qquad p_\vartheta = mr^2\dot{\vartheta}, \qquad p_\psi = mr^2 \sin^2\vartheta\dot{\psi}$$

takže kvantové podmienky sú vyjadrené rovnicami

$$\begin{aligned} \oint m\dot{r}\,\mathrm{d}r &= n_r h \\ \oint mr^2\dot{\vartheta}\,\mathrm{d}\vartheta &= n_\vartheta h \\ \oint mr^2 \sin^2\vartheta\dot{\psi}\,\mathrm{d}\psi &= n_\psi h \end{aligned} \tag{5}$$

Budeme sa zaoberať najprv poslednou z nich. Za tým účelom nájdeme najprv veľkosť priemetu momentu hybnosti $\mathbf{G}$ na os Z podmienkami daného súradnicového systému:

$$\mathbf{G} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} = m\mathbf{r} \times (\boldsymbol{\vartheta}^0 r\dot{\vartheta} + \boldsymbol{\psi}^0 r \sin\vartheta\dot{\psi})$$

Hľadaný priemet je preto (*obr. 17.5*)

$$\begin{aligned} p_\varphi \cos\alpha = \mathbf{G} \,.\, \mathbf{k} = (m\mathbf{r} \times \boldsymbol{\psi}^0 r \sin\vartheta\dot{\psi}) \,.\, \mathbf{k} = mr^2 \sin\vartheta\dot{\psi}\,(\mathbf{r}^0 \times \boldsymbol{\psi}^0) \,.\, \mathbf{k} = \\ = mr^2 \sin^2\vartheta\dot{\psi} = p_\psi \end{aligned} \tag{6}$$

pričom, keďže p_φ je konštanta, je aj p_ψ konštanta, lebo α je konštantný uhol zovretý rovinou pohybu elektrónu a rovníkovou rovinou súradnicového systému. Tretia z rovníc (5) je preto tiež

$$p_\psi = n_\psi \frac{h}{2\pi} = m \frac{h}{2\pi} \tag{7}$$

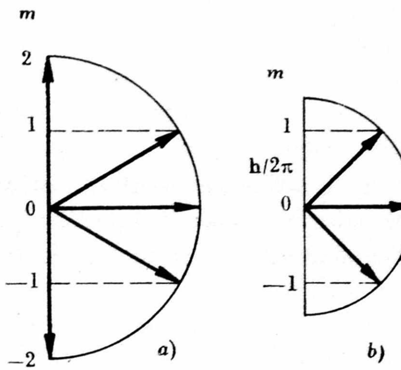
Spojením vzťahov (1), (6) a (7) dostávame

$$\cos\alpha = \frac{p_\psi}{p_\varphi} = \frac{m}{k} \tag{8}$$

kde m značí teraz celé číslo, nie teda — ako v predošlých vzorcoch — hmotnosť elektrónu.

Podľa tohto výsledku, keďže vždy je $-1 \leqq \cos\alpha \leqq 1$, musí byť tiež $-1 \leqq \dfrac{m}{k} \leqq 1$, alebo $-k \leqq m \leqq k$. Napríklad keď je $k = 2$, m môže mať len veľkosti -2, -1, 0, 1, 2. To však značí, že rovina pohybu elektrónu môže zvierať s rovníkovou rovinou význačného súradnicového systému len uhly dané vzorcom (8), ako je to podľa tejto teórie možnými polohami vektora **G** v prípade $k = 2$ znázornené na *obr. 17.6a.*

Treba ešte povedať niekoľko slov o prvých dvoch rovniciach (5). Prvá z nich predstavuje kvantovú podmienku pre radiálnu zovšeobecnenú hybnosť p_r a o druhej možno dokázať, že vo vhodnom spojení s treťou rovnicou (5) predstavuje kvantovú podmienku pre zovšeobecnenú uhlovú hybnosť p_φ v rovine dráhy elektrónu. Nepredstavujú teda nič nového.



Obr. 17.6.

Podľa takto upravenej, v podstate Bohrovej teórie vodíkového atómu dráha jeho elektrónu je určená troma kvantovými číslami: *hlavným kvantovým číslom n*, určujúcim hlavnú polos eliptickej dráhy elektrónu, *vedľajším kvantovým číslom k*, určujúcim (pri danom n) vedľajšiu polos a magnetický moment dráhy elektrónu, a *magnetickým kvantovým číslom m*, ktoré určuje uloženie roviny dráhy elektrónu obiehajúceho okolo atómového jadra v priestore. Experimentálne zistené skutočnosti nezhodujú sa však úplne s výsledkami práve vykonaných úvah a s ich zovšeobecnením pre zložitejšie atómy. Rozpory sa týkajú hlavne magnetických vlastností atómov. Z vplyvu vonkajšieho magnetického poľa (Zeemanov jav), v ktorom sa nachádza žiariaci atóm, na jemnú štruktúru spektrálnych čiar treba súdiť, že magnetický moment dráhy elektrónu je určený číslom vždy o jednotku menším, než je vedľajšie kvantové číslo k. Túto okolnosť teoreticky zdôvodnil až W. Heisenberg na základe vlnovej mechaniky. Podľa jeho návrhu používa sa preto ako vedľajšie kvantové číslo aj tzv. *Heisenbergovo kvantové číslo* $l = k - 1$. Podľa vzťahu $0 < k \leqq n$ pre Heisenbergovo kvantovo číslo platí: $0 \leqq l < n$. Treba však pripomenúť, že podľa vlnovej mechaniky dráhový moment hybnosti elektrónu nie je celistvým násobkom podielu $h/2\pi$, ako to žiada vzorec (1), ale je

$$G = \sqrt{l(l+1)}\,\frac{h}{2\pi} \tag{9}$$

pričom vzťah (3) ostáva zachovaný, takže absolútna hodnota magnetického momentu okolo atómového jadra obiehajúceho elektrónu je

$$M = \frac{\mu_0 e}{2m}\sqrt{l(l+1)}\,\frac{h}{2\pi} = \frac{\mu_0 e h}{4\pi m}\sqrt{l(l+1)} = \sqrt{l(l+1)}\,\beta \tag{10}$$

kde β je opäť Bohrov magneton.

Napriek tomu, že podľa vlnovej mechaniky dráhový moment hybnosti elektrónu je daný vzorcom (9), podľa tejto teórie veľkosť jeho priemetu napríklad do smeru vonkajšieho magnetického poľa je celočíselným násobkom konštanty $h/2\pi$. Najväčšia hodnota tohoto čísla — budeme ho opäť označovať m a aj rovnako nazývať — je zrejme l, lebo $\sqrt{l(l+1)}$ nie je celé číslo. Toto nové magnetické kvantové číslo splňuje teda nerovnosti $-l \leqq m \leqq l$. Podľa toho napríklad pre $k = 2$, teda $l = 1$ na rozdiel od Bohrovej teórie magnetické kvantové číslo m môže mať len veľkosti -1, 0, 1, ako je to znázornené na *obr. 17.6b.*

Prizerajúc ku všetkým pripomenutým úpravám Bohrovej teórie atómu s jediným okolo atómového jadra obiehajúcim elektrónom môžeme podať tento prehľad jeho možných dráh:

$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	1*s*
$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	2*s*
	$l = 1$	$m = -1, 0, 1$	2*p*
$n = 3$	$l = 0$	$m = 0$	3*s*
	$l = 1$	$m = -1, 0, 1$	3*p*
	$l = 2$	$m = 2, -1, 0, 1, 2$	3*d* atď.

Poznámka: V poslednom stĺpci tohto prehľadu sú uvedené označenia jednotlivých možných dráh elektrónu, používané v spektroskopickej praxi. V tomto označení vystupujúce číslo je hlavné kvantové číslo dráhy a písmená *s*, *p*, *d*, *f*, *g* atď. nahradzujú vedľajšie kvantové číslo $k = 1, 2, 3, 4, 5$ atď., resp. $l = 0, 1, 2, 3, 4$ atď.

Treba však ešte poznamenať, že niektoré úkazy, najmä chovanie sa atómov v silných magnetických poliach, nasvedčujú tomu, že aj elektrón sám má určitý magnetický moment. Vysvetľovalo sa to pomocou predstavy, že elektrón sa otáča vždy aj okolo svojej vlastnej osi, čo sa označuje slovom *spin*. Z meraní vyplýva, že vlastný (spinový) magnetický moment elektrónu rovná Bohrovmu magnetonu, $M = \beta = \dfrac{\mu_0 e h}{4\pi m}$.

S vlastným magnetickým momentom elektrónu súvisí jeho mechanický moment hybnosti. Podľa rovnice (1) mohli by sme vlastne očakávať, že spinový moment hybnosti bude celistvým násobkom kvantovej jednotky momentu hybnosti $h/2\pi$. Z diamagnetických vlastností látok však vyplýva, že tento moment je iný, jeho projekcia do smeru vonkajšieho poľa je

$$G_s = \pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} = \frac{h}{2\pi} \cdot m_s \tag{11}$$

kde $m_s = \pm \frac{1}{2}$ je tzv. *spinové kvantové číslo*. S ohľadom na vždy jestvujúci spin elektrónu každá jeho dráha pri obiehaní okolo atómového jadra je teda určená až štyrmi kvantovými číslami: n, l, m a m_s, ktoré splňujú podmienky $0 < n$, $0 \leqq l < n$, $-l \leqq m \leqq l$, $m_s = \pm 1/2$.

17.6. Stavba zložitejších atómov. V predchádzajúcich článkoch sme sa zaoberali len atómom vodíka a iónmi, ktoré sa skladali z jadra s nábojom Ze a z jediného obiehajúceho elektrónu. Keď okolo atómového jadra obiehajú dva elektróny, máme pred sebou známy mechanický problém súčasného pohybu troch telies, ktorý jednoduchými metódami nie je už riešiteľný. Takýmto útvarom je atóm hélia. Pri väčšom počte elektrónov úloha je ešte zložitejšia. Pri používaní fyzikálnych zákonov, predstáv a metód, s ktorými sme sa doteraz oboznámili, nemožno teda deduktívne odvodzovať zloženie elektrónového obalu a vlastnosti zložitejších atómov. Takéto úlohy možno s pozoruhodným úspechom riešiť len na základe princípov a pomocou metód tzv. *vlnovej mechaniky*. Pre túto príčinu v prípade zložitejších atómov obmedzíme sa len na kvalitatívny opis zloženia ich elektrónového obalu, o čom poskytujú cenné informácie najmä chemické vlastnosti prvkov, ďalej ich optické spektrá a v prípade prvkov s väčšími atómovými hmotnosťami aj ich spektrá Röntgenove.

Z periodičnosti chemických vlastností prvkov usúdil Kossel r. 1916, že v atómoch s väčším počtom elektrónov obiehajúcich okolo jadra vždy len ich určitý maximálny počet môže sa pohybovať po dráhach s daným hlavným kvantovým číslom, pričom keď atóm je vo svojom normálnom stave, jeho elektróny sa pohybujú po dráhach, pri ktorých energia atómu ako celku je minimálna. Súbor všetkých elektrónov pohybujúcich sa po jednokvantových dráhach bol nazvaný K-sférou, po dvojkvantových dráhach L-sférou, po trojkvantových dráhach M-sférou atď. Kossel vyslovil tiež predpoklad, že elektrónmi plne obsadená sféra je pevne viazaná na jadro, takže je aj veľmi stabilná. Z toho vyplýva, že prvky, ktorých atómy sa skladajú z jadra a z elektrónov tvoriacich plne obsadené sféry, budú chemicky málo účinné, prípadne nebudú ani schopné sa zlučovať s inými prvkami. Pretože takýmito prvkami sú tzv. *vzácne plyny* He, Ne, Ar, Kr, X a Rn, ktorých atómové čísla sú 2, 10, 18, 36, 54 a 86, Kossel sa domnieval, že maximálne obsadenie jednotlivých sfér, totožné s počtom prvkov v jednotlivých periódach periodickej sústavy prvkov, je dané číslami

$$K\ 2,\ L\ 8,\ M\ 8,\ N\ 18,\ O\ 18,\ P\ 32.$$

Ukázalo sa však, že tieto čísla správne udávajú plné obsadenie len sfér K a L;