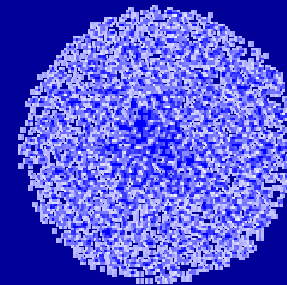


# Elektronový obal atomu

Chemické vlastnosti atomů (a molekul) jsou určeny vlastnostmi elektronového obalu.

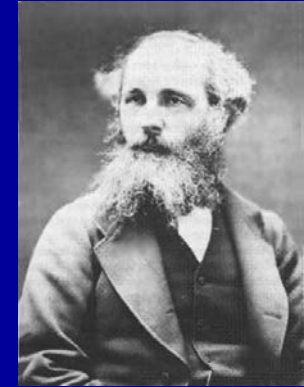
Chceme znát energii a prostorové rozložení elektronů

Znalosti o elektronovém obalu byly získány studiem záření emitovaného excitovanými atomy (vybuzení ze základního stavu do stavu excitovaného dodáním energie - tepelná, elektrická jiskra, oblouk)



# Elektromagnetické záření

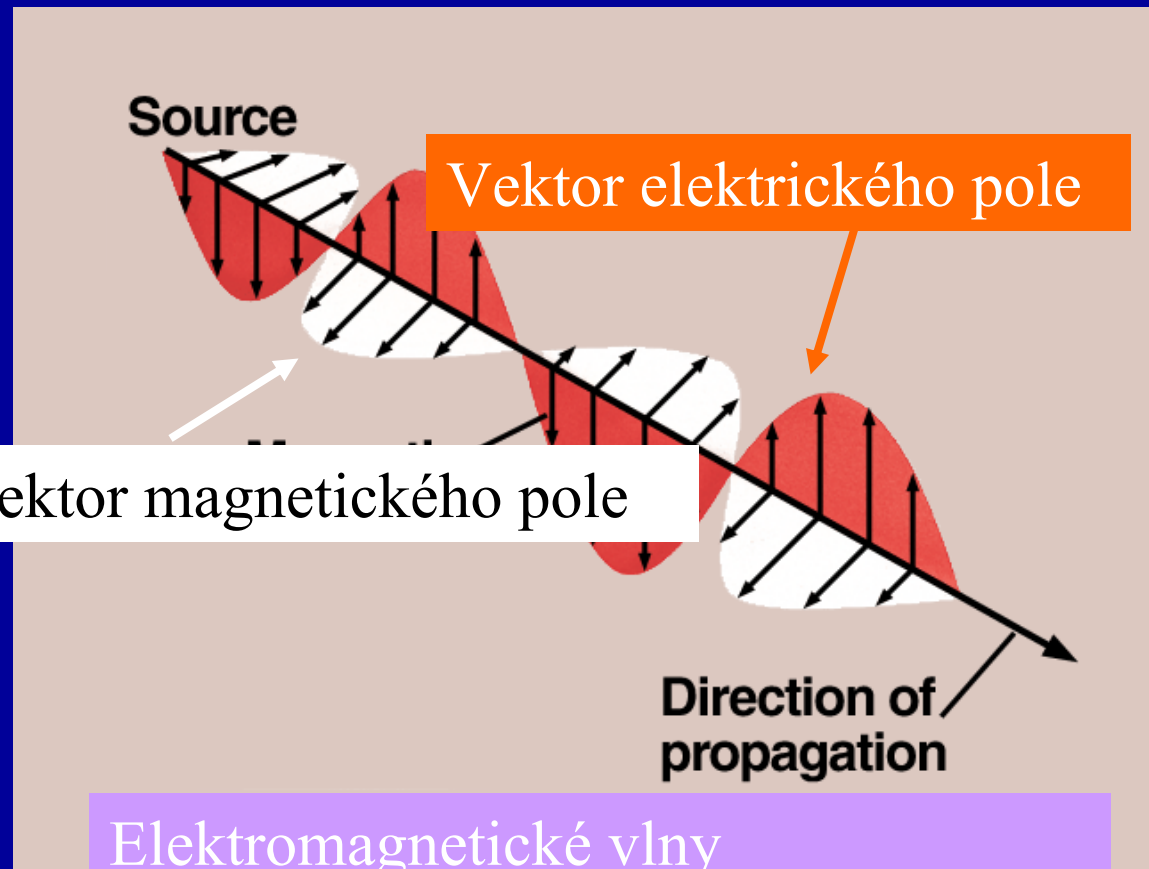
$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$  rychlost šíření světla ve vakuu



James C. Maxwell  
(1831-1879)



Heinrich Hertz  
(1857 - 1894)



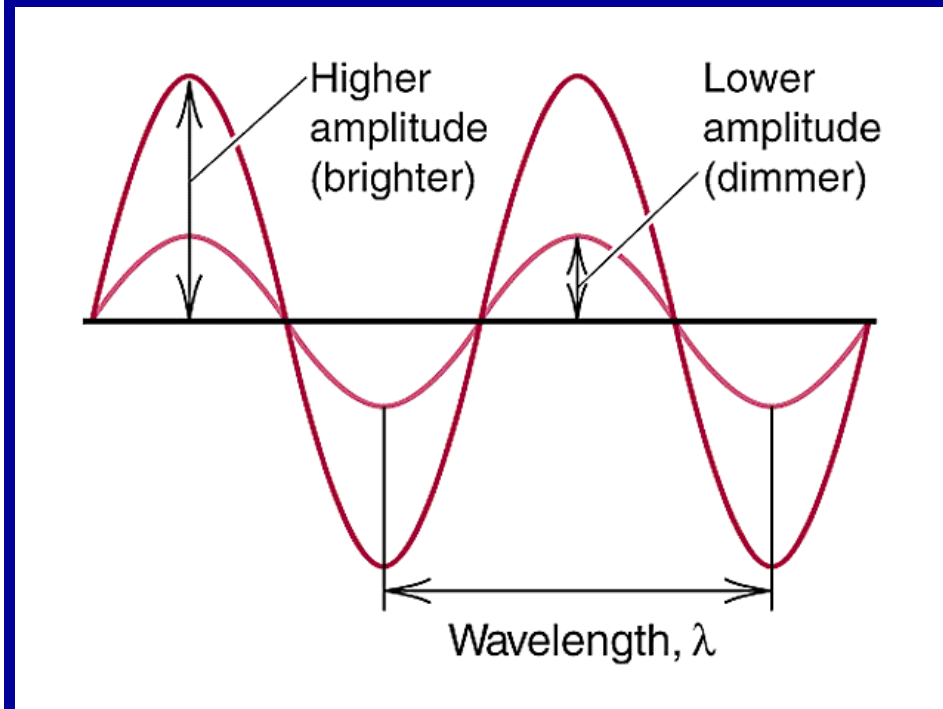
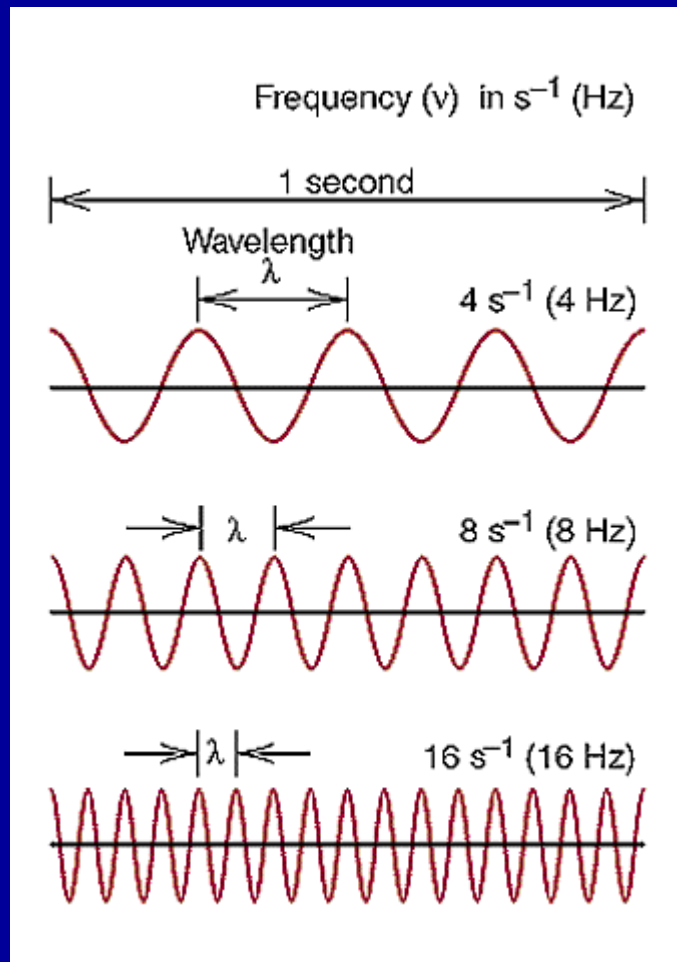
Elektromagnetické vlny  
oscilující elektrické a magnetické pole

# Vlnová délka $\lambda$ , frekvence $\nu$ , vlnčet $\tilde{\nu}$ amplituda

$$\nu \lambda = c$$

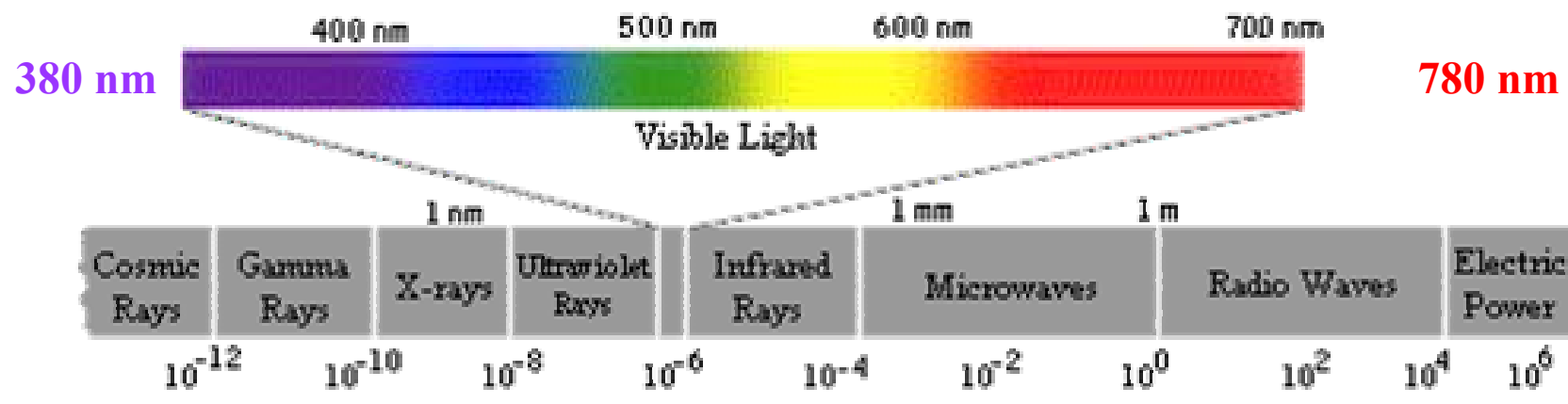
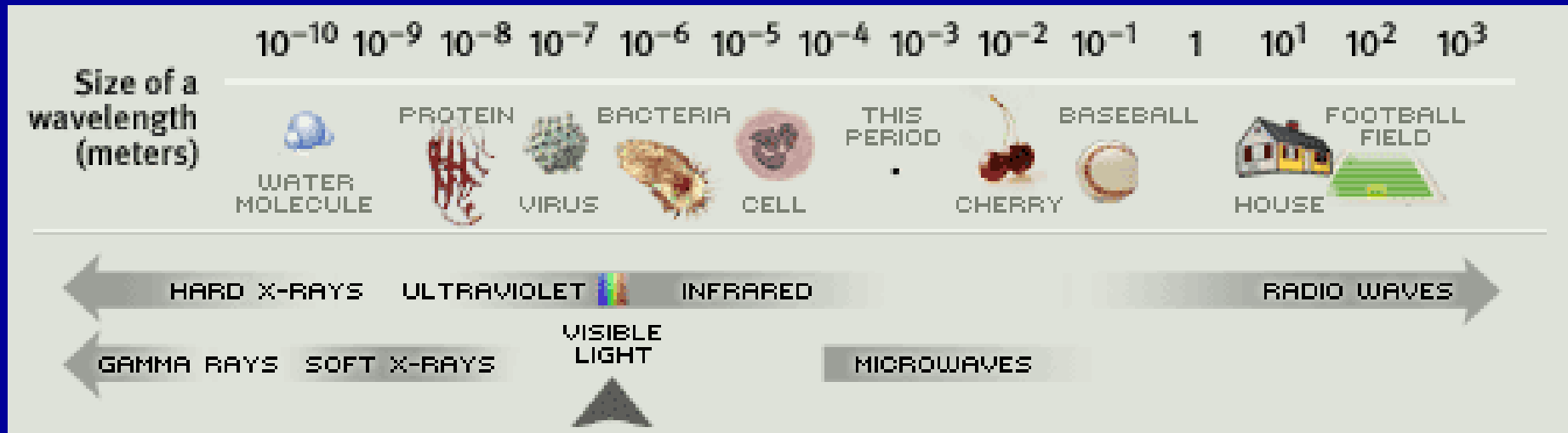
$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda [\text{cm}^{-1}]$$

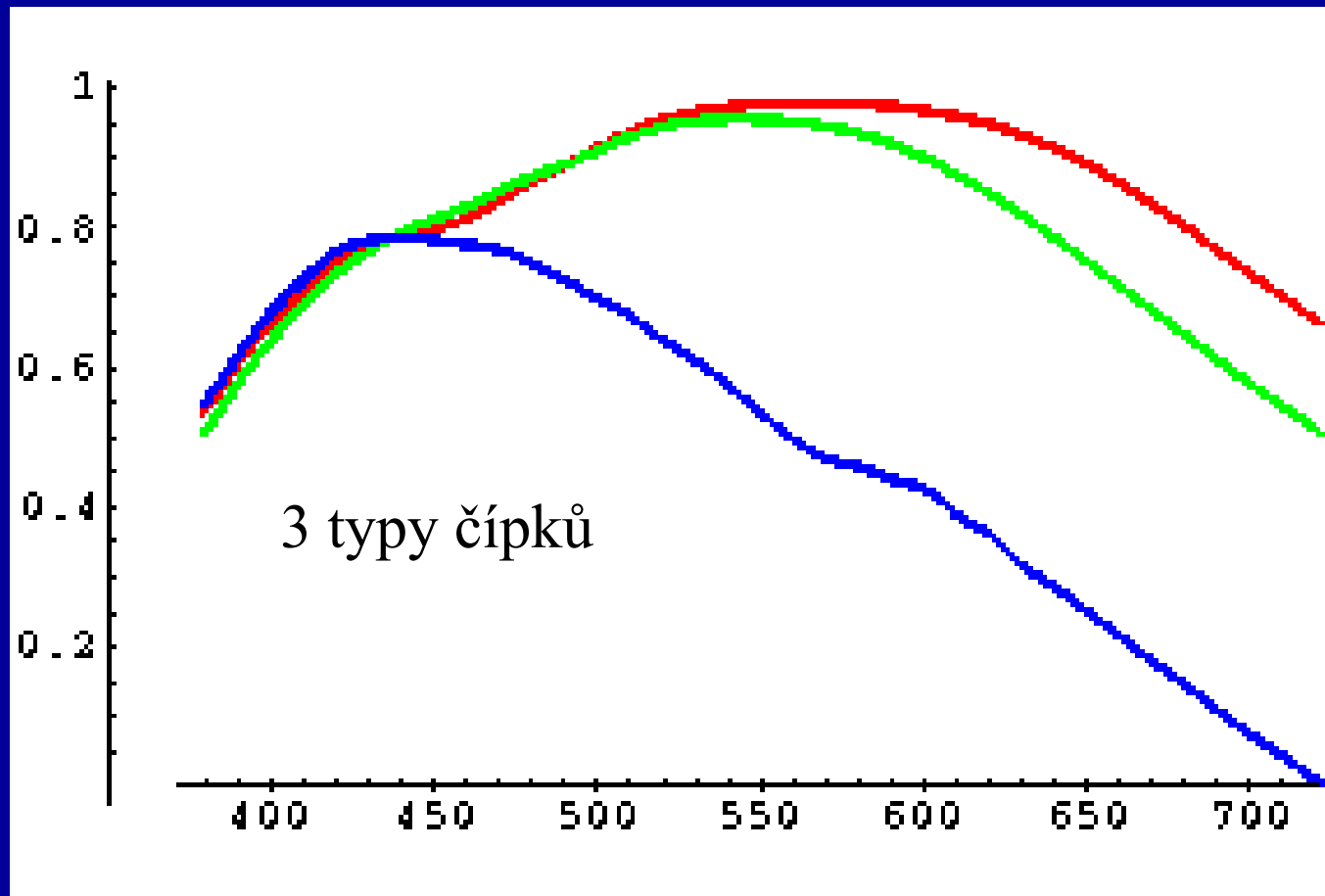


# Elektromagnetické záření

Vlnová délka,  $\lambda$  [m]

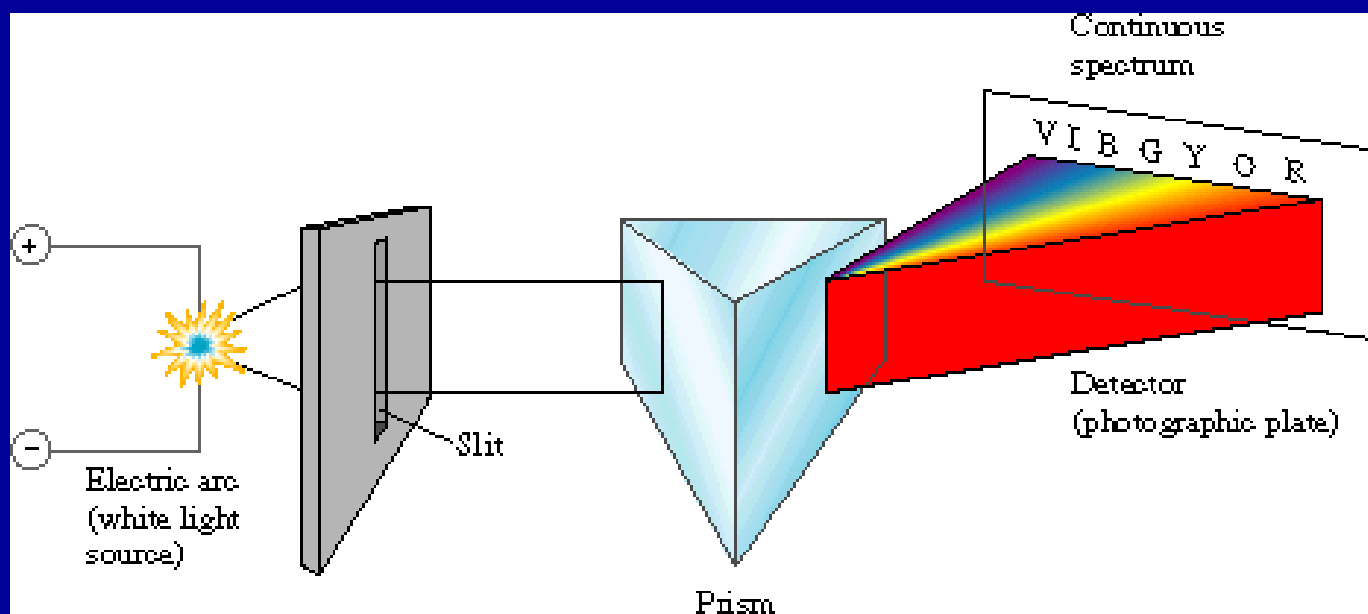


## Spektrální citlivost lidského oka

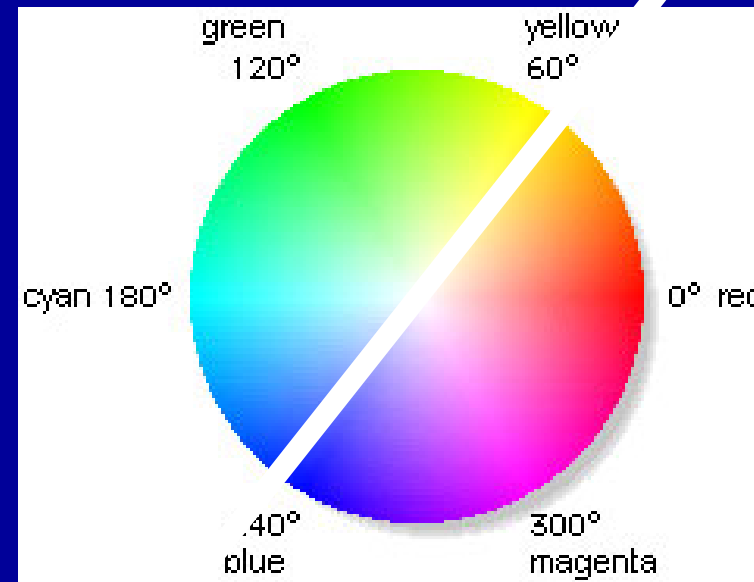


Vlnová délka, nm

# Spektrum záření



## Newtonovo kolo

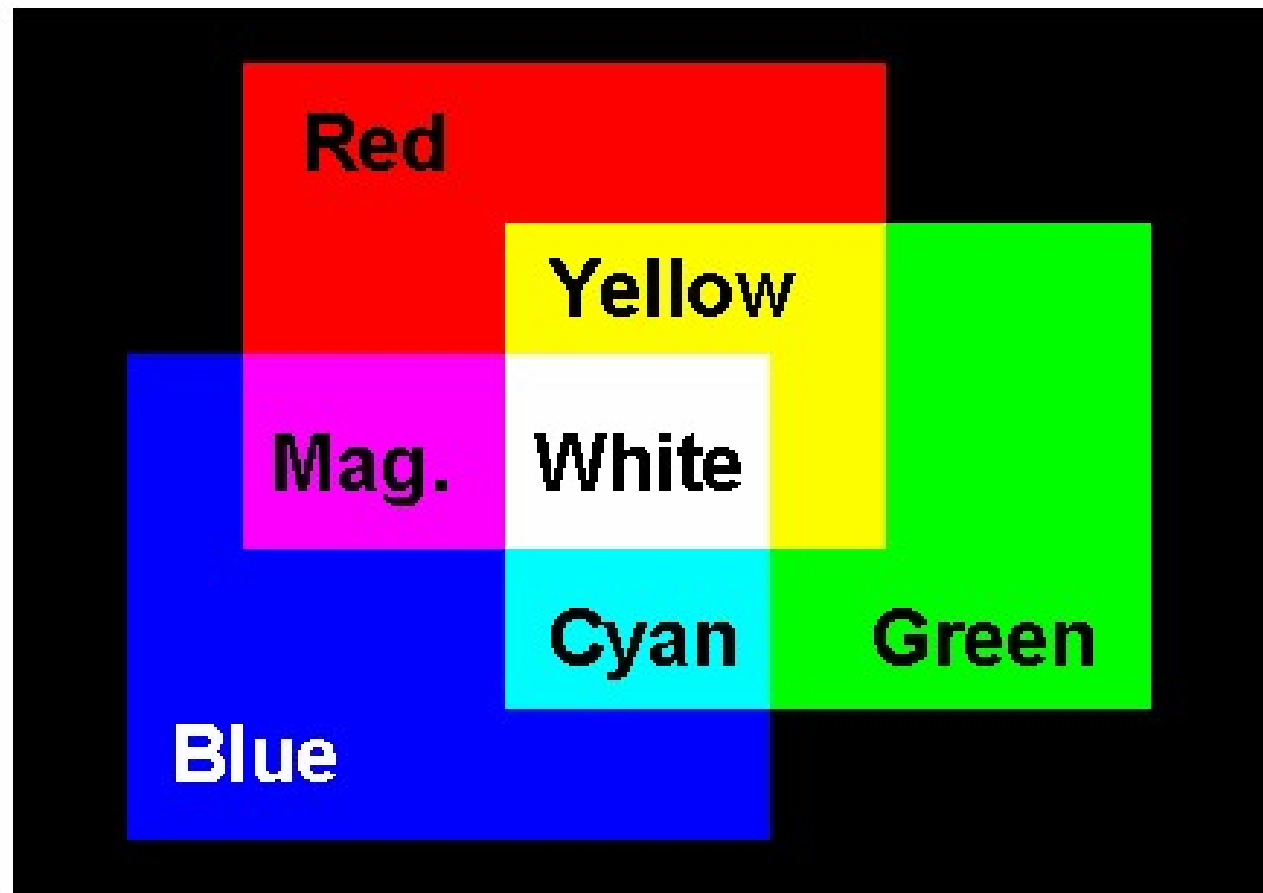


Světlo má charakter:

- vlnový (interference)
- částicový (pohyb po přímce)

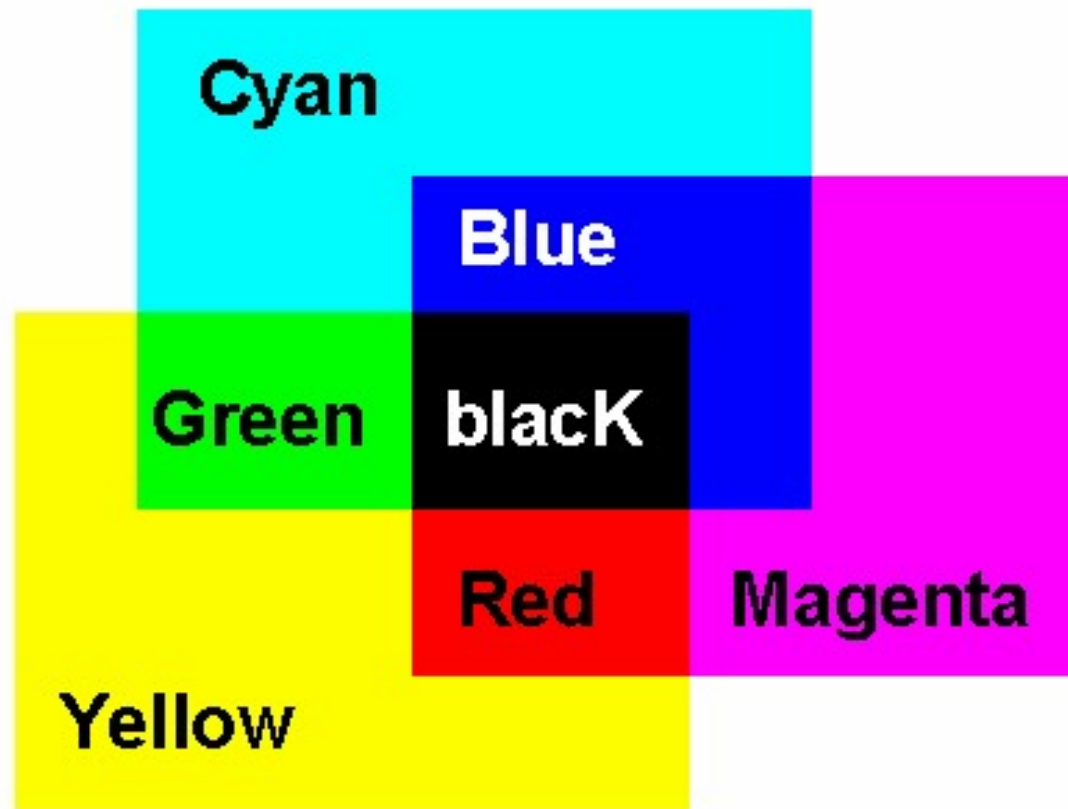
Předmět absorbuje žlutou barvu z bílého světla a jeví se jako modrý

## Aditivní skládání barev (RGB)





## Subtraktivní skládání barev (CMY)

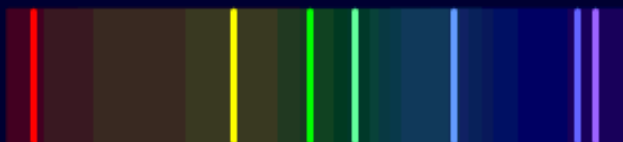


# Spektrum záření

Continuous Spectrum



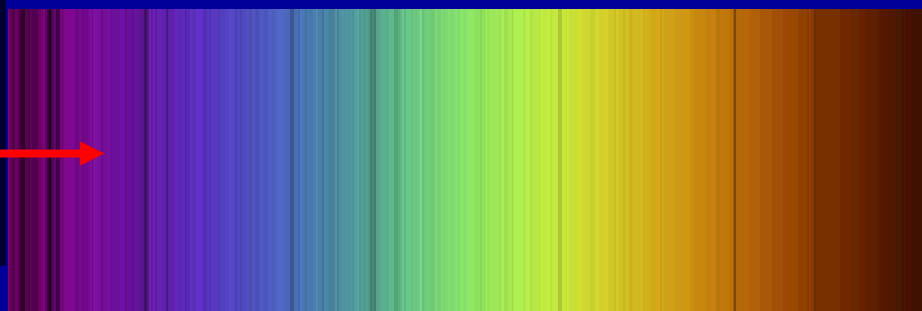
Emission Spectrum



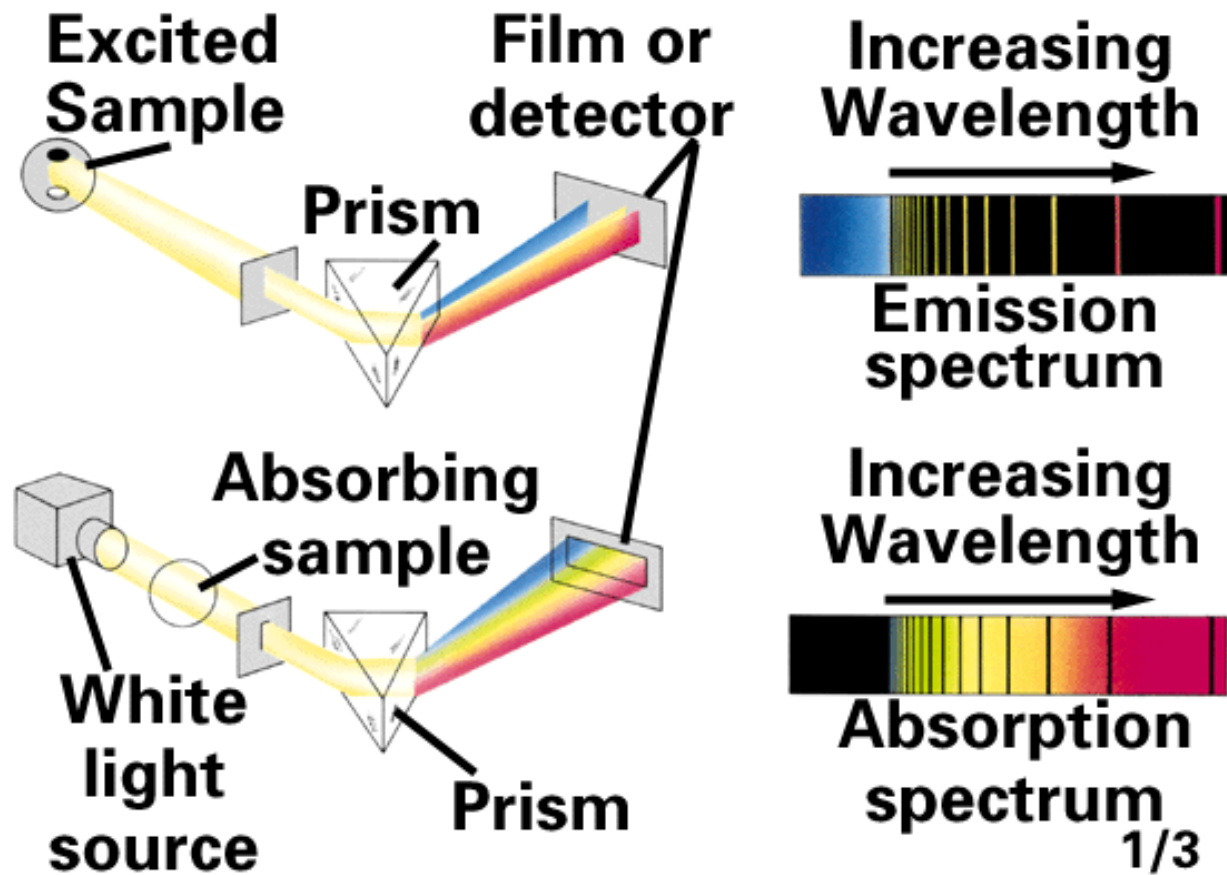
Absorption Spectrum



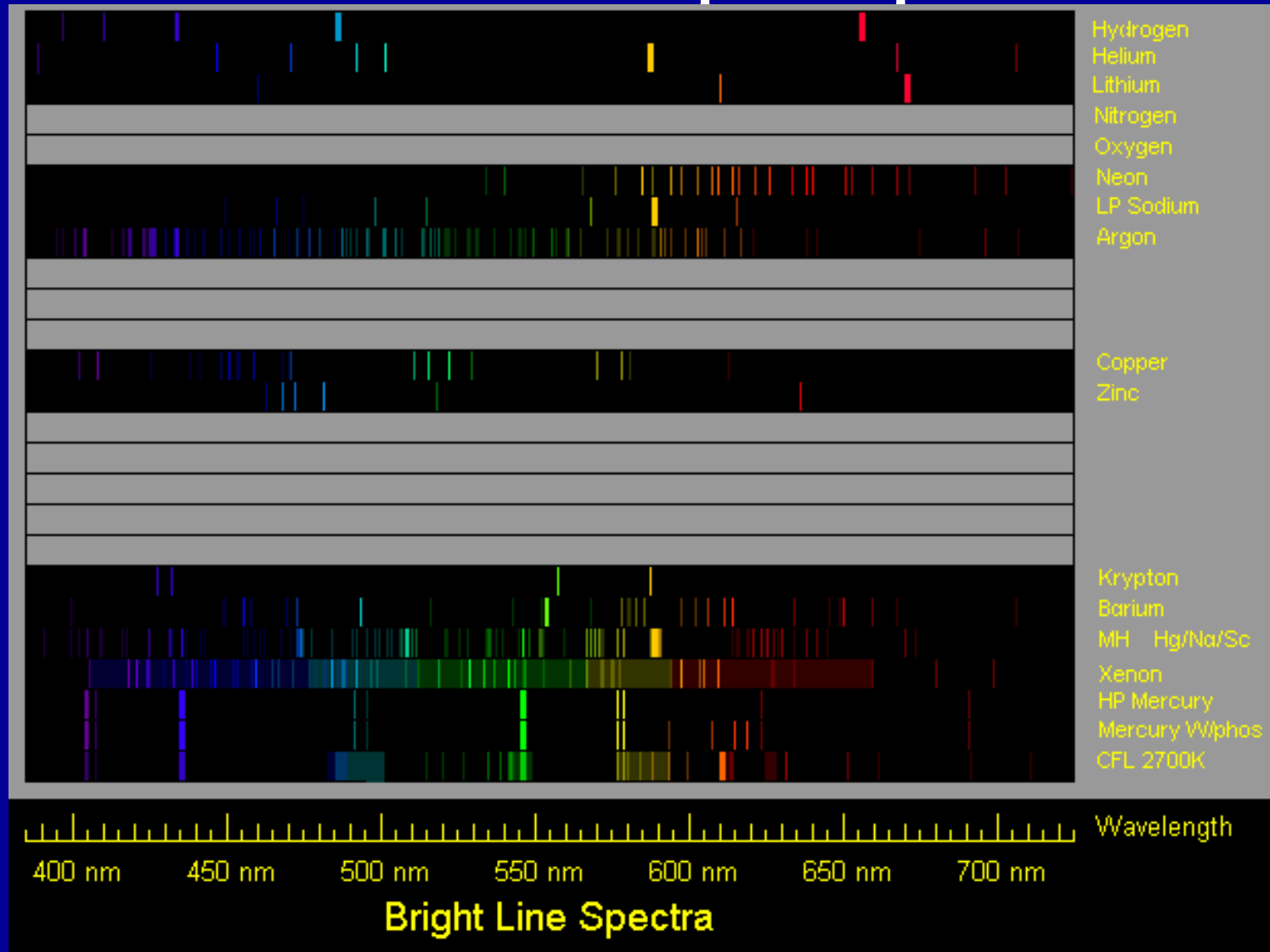
Sluneční spektrum: He, Fe, Mg,...



# Čárová spektra prvků

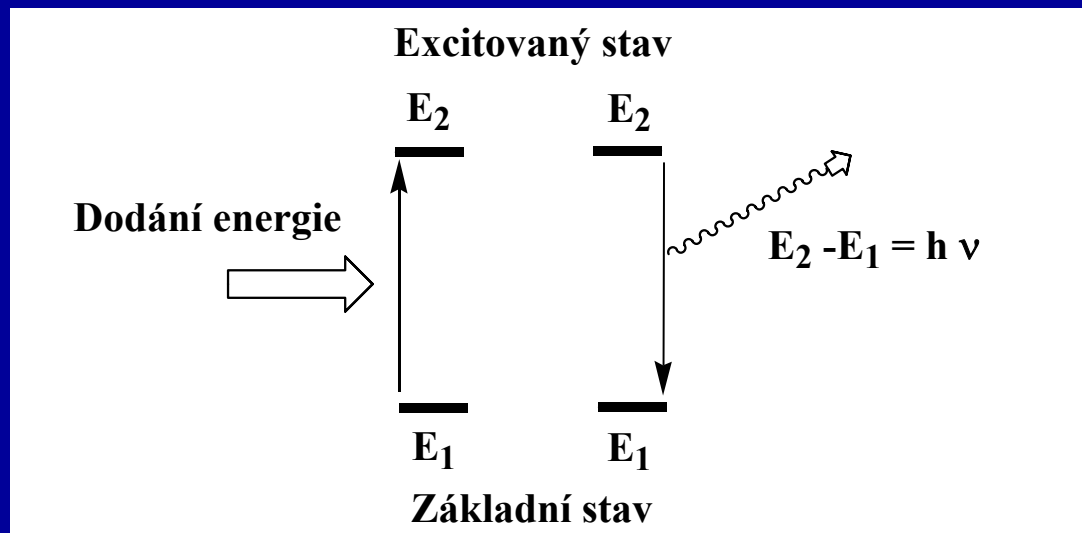


# Emisní čárová spektra prvků



# Kvantování energie

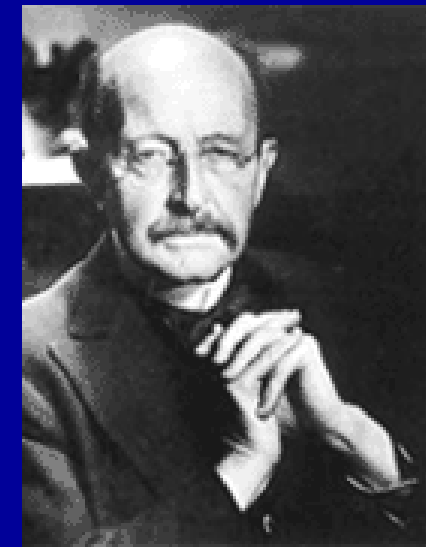
1900 Energie záření o vlnové délce  $\lambda$  se může absorbovat nebo emitovat po diskretních množstvích = kvantech



Světelná kvanta = fotony

$$\Delta E = n h \nu = n h c / \lambda$$

Planckova konstanta  $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$



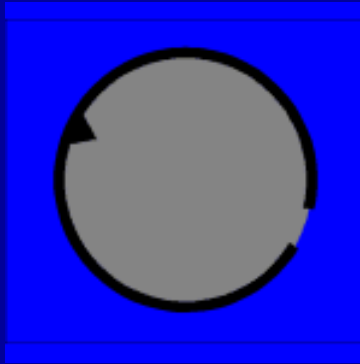
Max Planck

(1858 - 1947)

NP za fyziku 1918

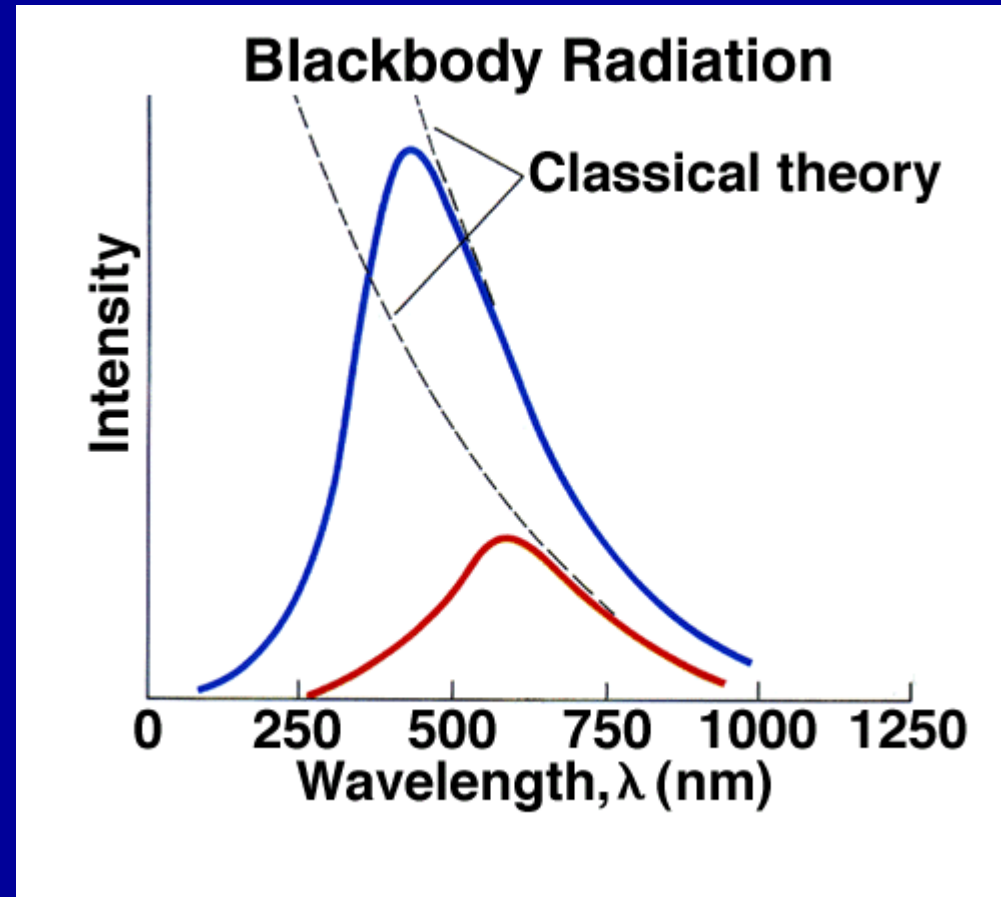
# Záření černého tělesa

černé těleso



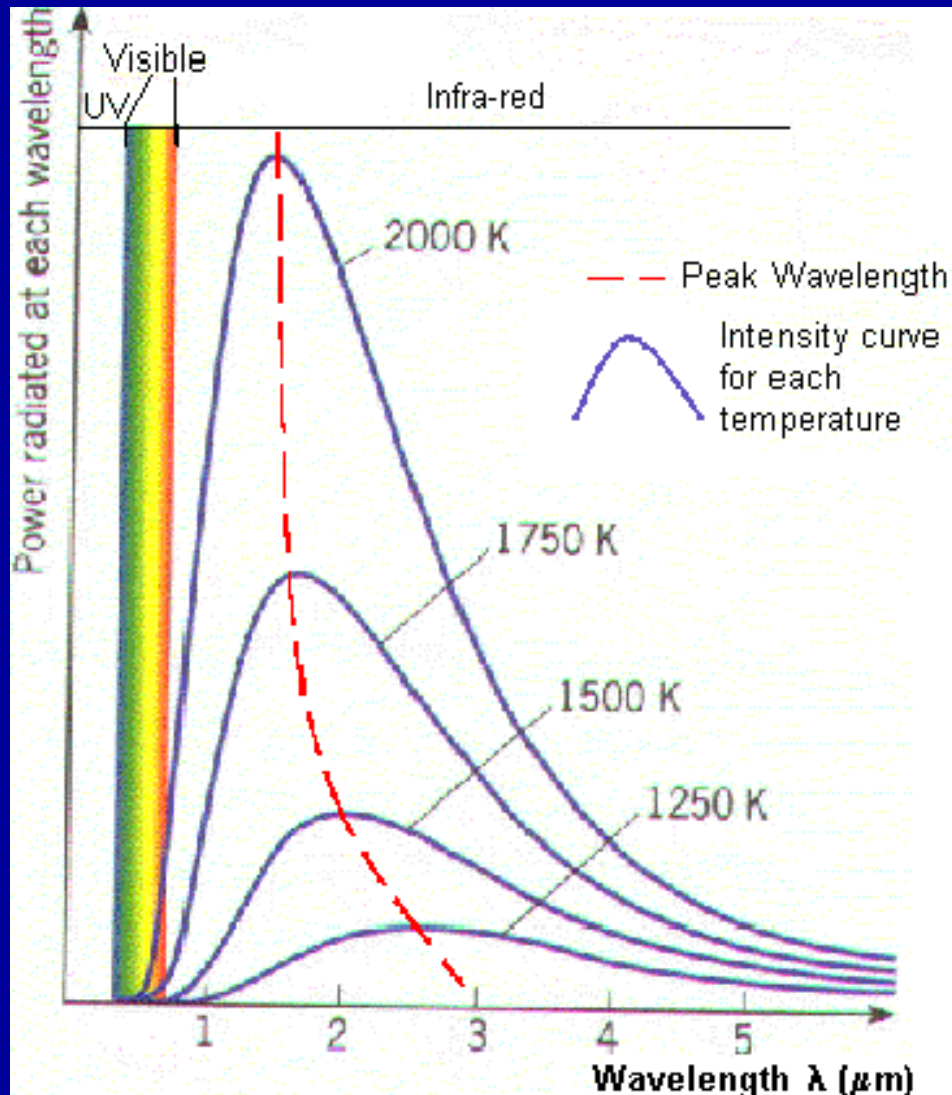
Atomy = oscilátory  
Kvantování energie  
 $E = h \nu$

$$P_{\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{(hc/\lambda kt)} - 1)}$$



Vyzářená energie je funkcí pouze teploty

# Záření černého tělesa



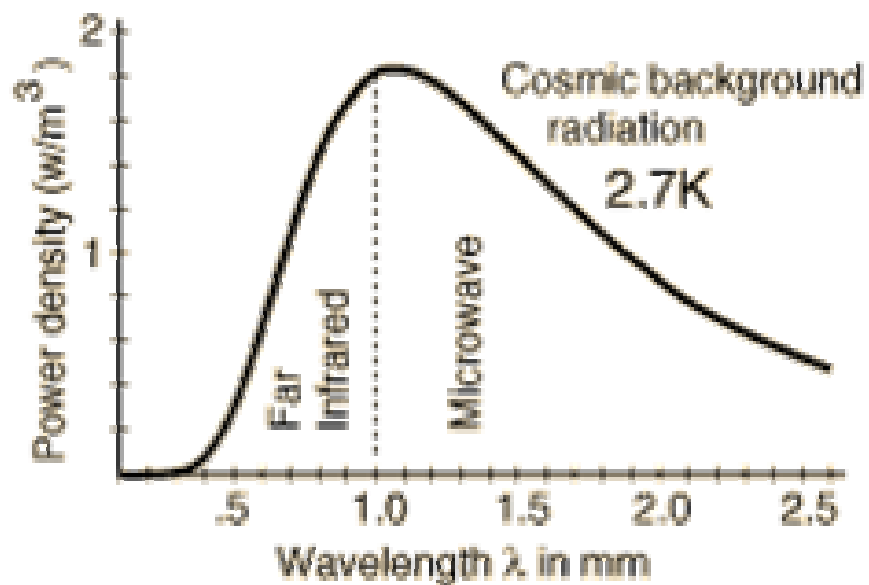
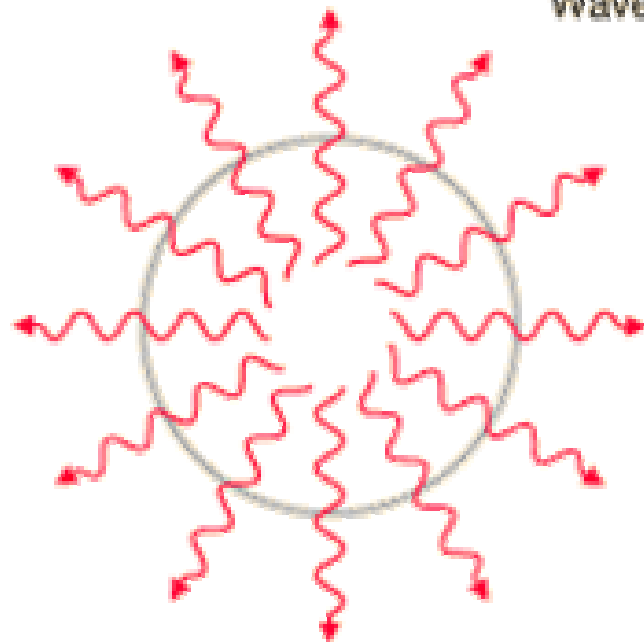
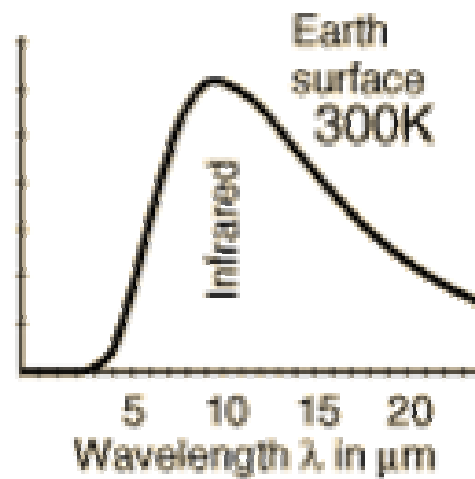
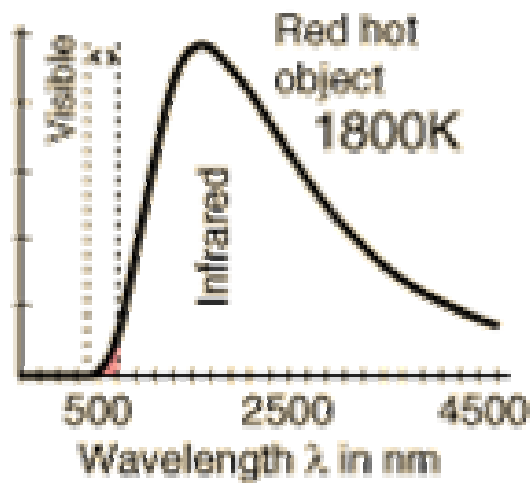
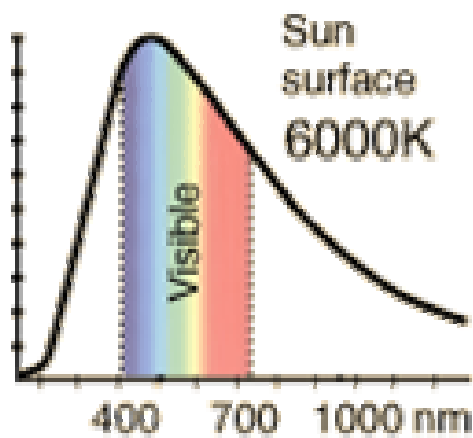
Wienův zákon

$$\lambda_{\max} T = \text{konst}$$

Stefan-Boltzmannův zákon

$$P = \sigma T^4$$

Teplota záření vesmíru  
2.73 K





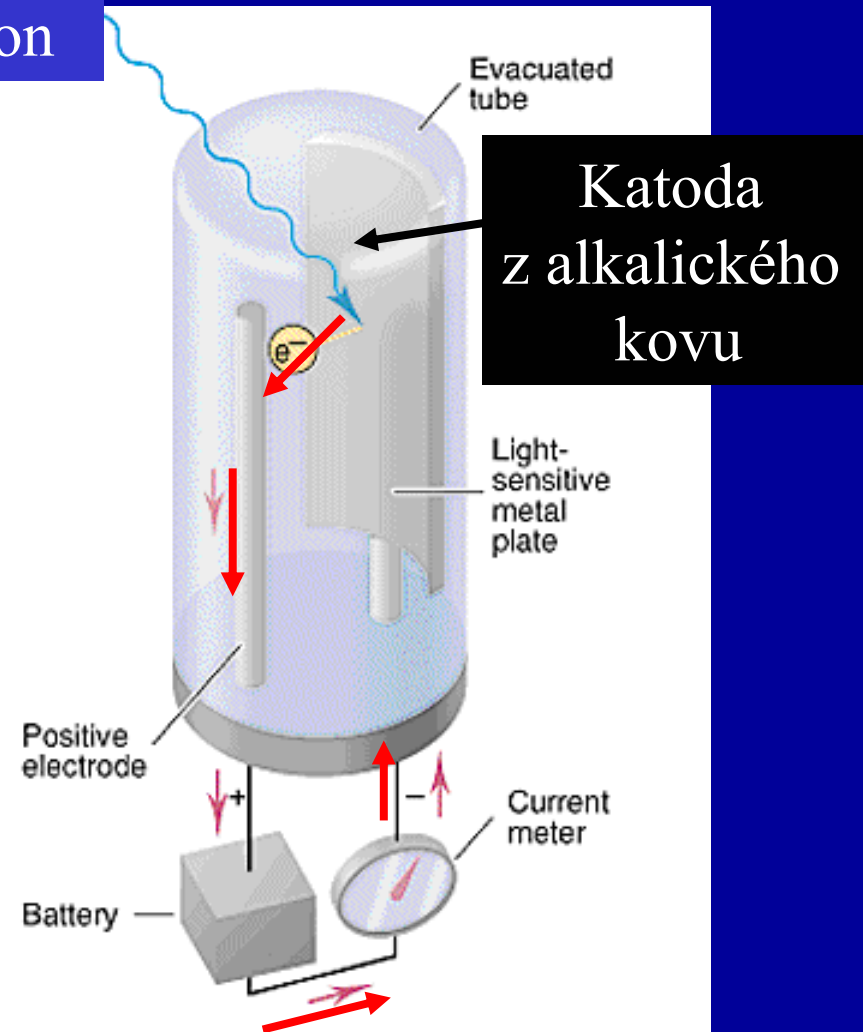
# Fotoelektrický jev

1887 Heinrich Hertz

1898 J. J. Thomson

- elektrony jsou emitovány z povrchu kovu při ozařování UV zářením
- existuje maximální  $\lambda$ , delší už nevyrazí elektrony
- kinetická energie fotoelektronů závisí na  $\lambda$

foton



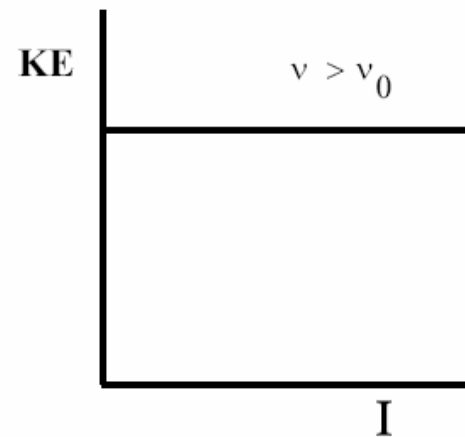
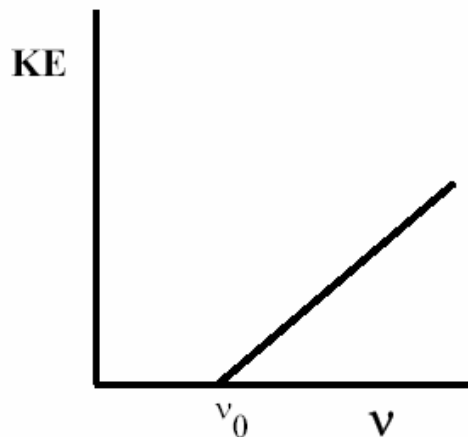
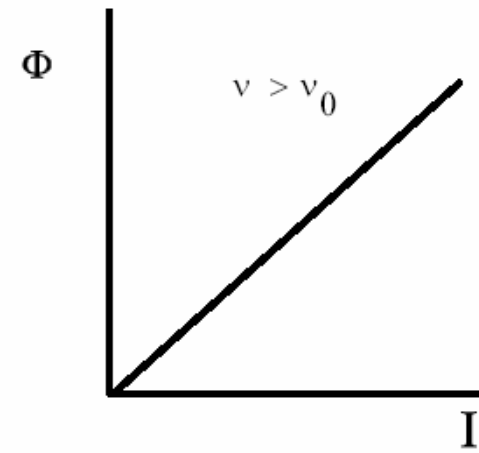
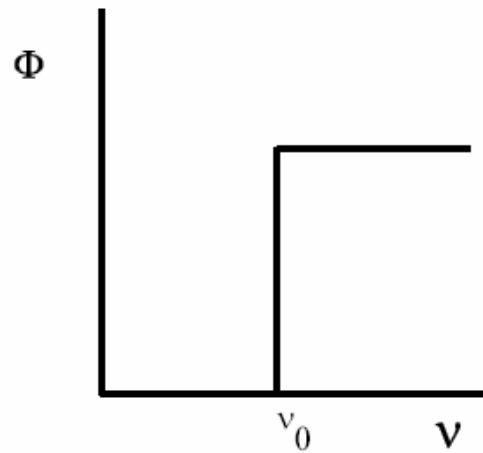
# Fotoelektrický jev

$\Phi$  = Tok fotoelektronů

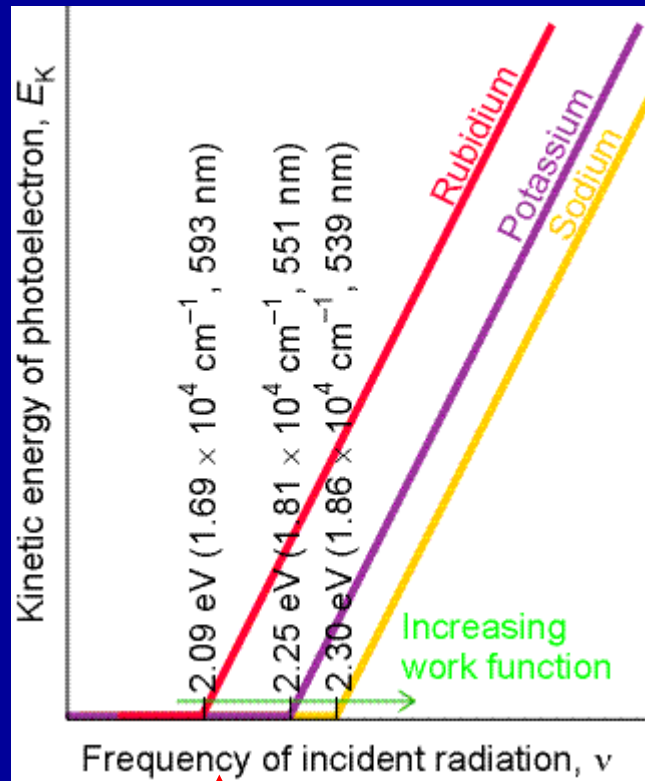
$h\nu_0$  = výstupní práce

$I$  =  
Intenzita  
světla

$KE$  =  
Kinetická  
energie



# Fotoelektrický jev



Pod  $\nu_0$  žádná emise  
bez ohledu na intenzitu světla!

1905

## Fotoelektrický jev

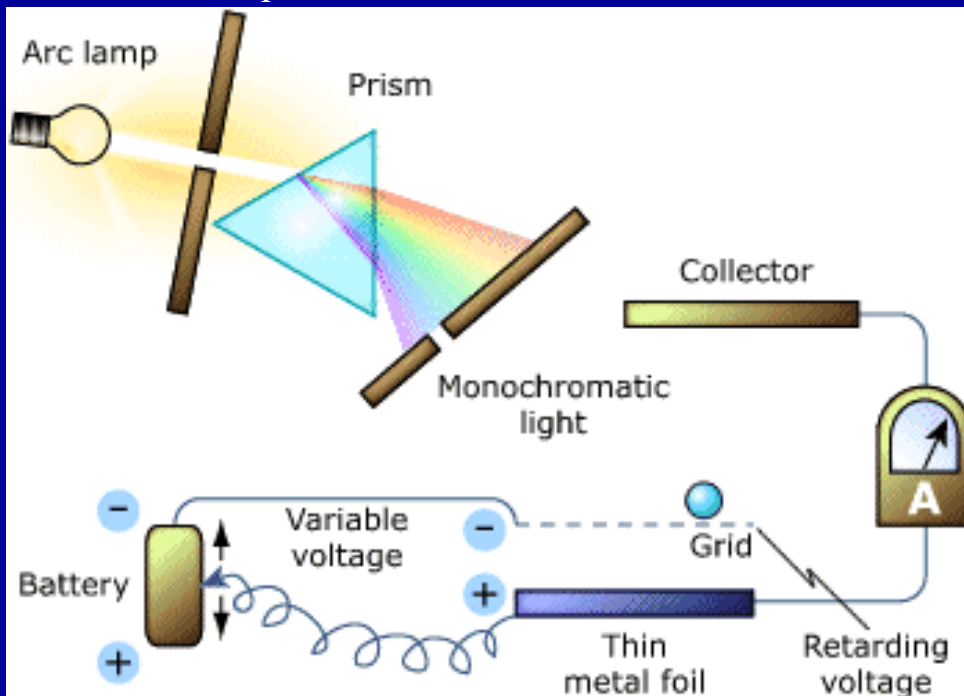
Částicový charakter elmag. záření

Světlo = fotony

energie fotonu  $E = h \nu$

energie vyletujícího elektronu  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2$

$$h \nu = E_i + \frac{1}{2} m v^2$$



Albert Einstein  
(1879-1955)

NP za fyziku 1921

$$E_{\text{kin}} = h (\nu - \nu_0)$$

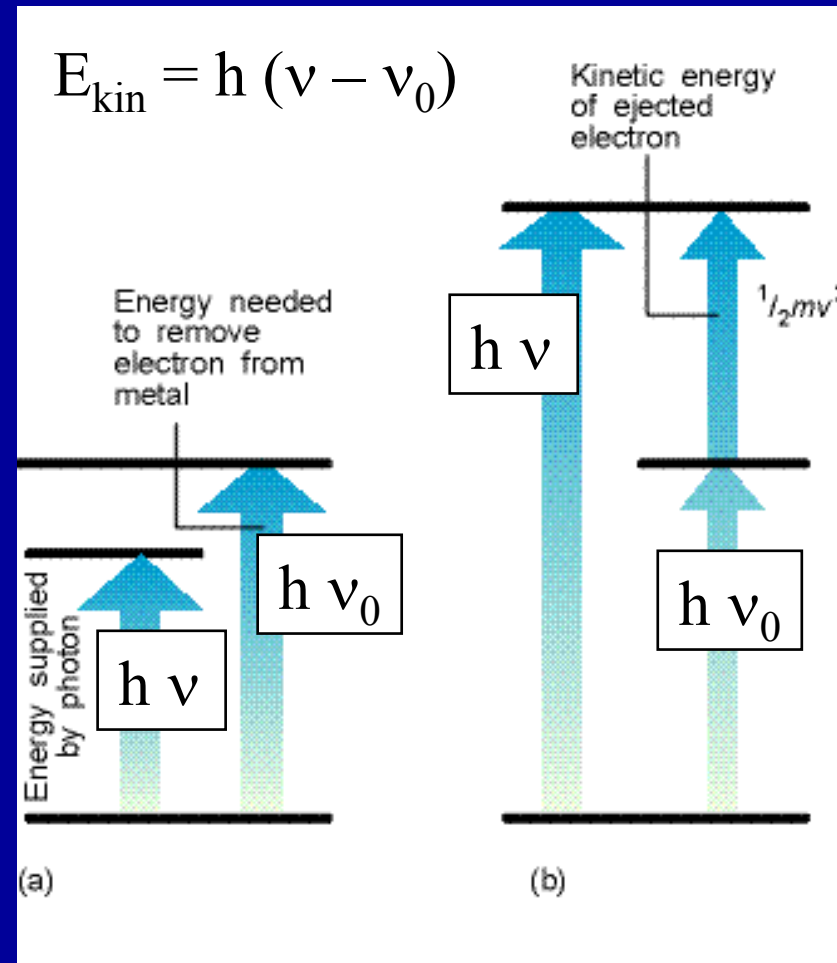
$\nu_0$  = konstanta kovu

$h$  = Planckova konstanta

$E_i = h \nu_0 =$  výstupní práce

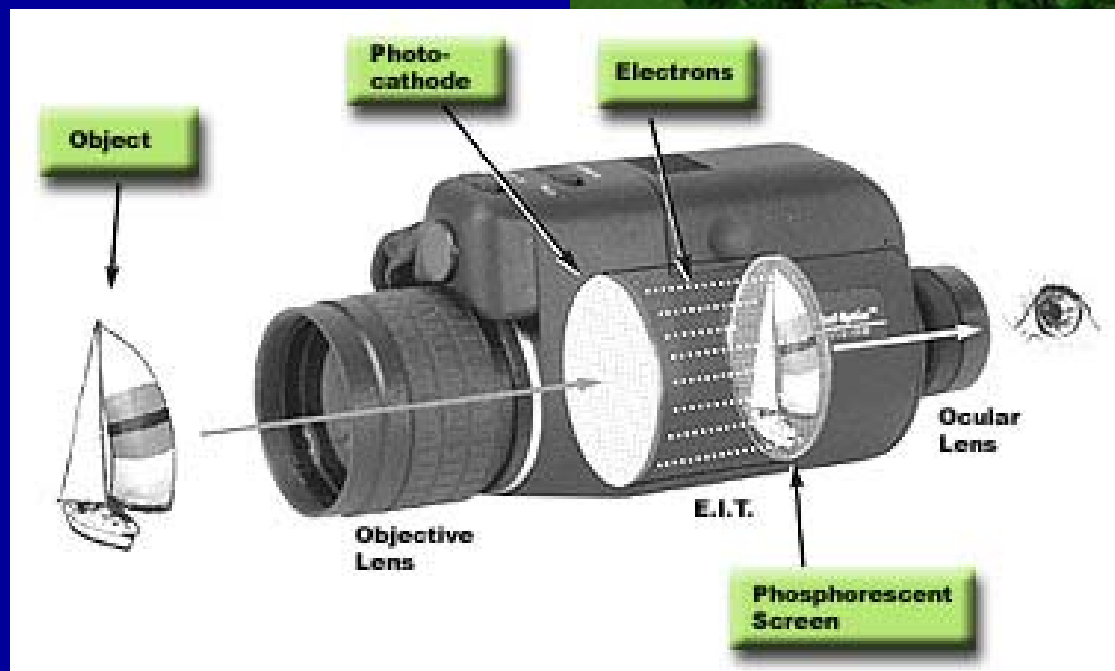
# Fotoelektrický jev

$$h \nu = E_i + \frac{1}{2} m v^2$$

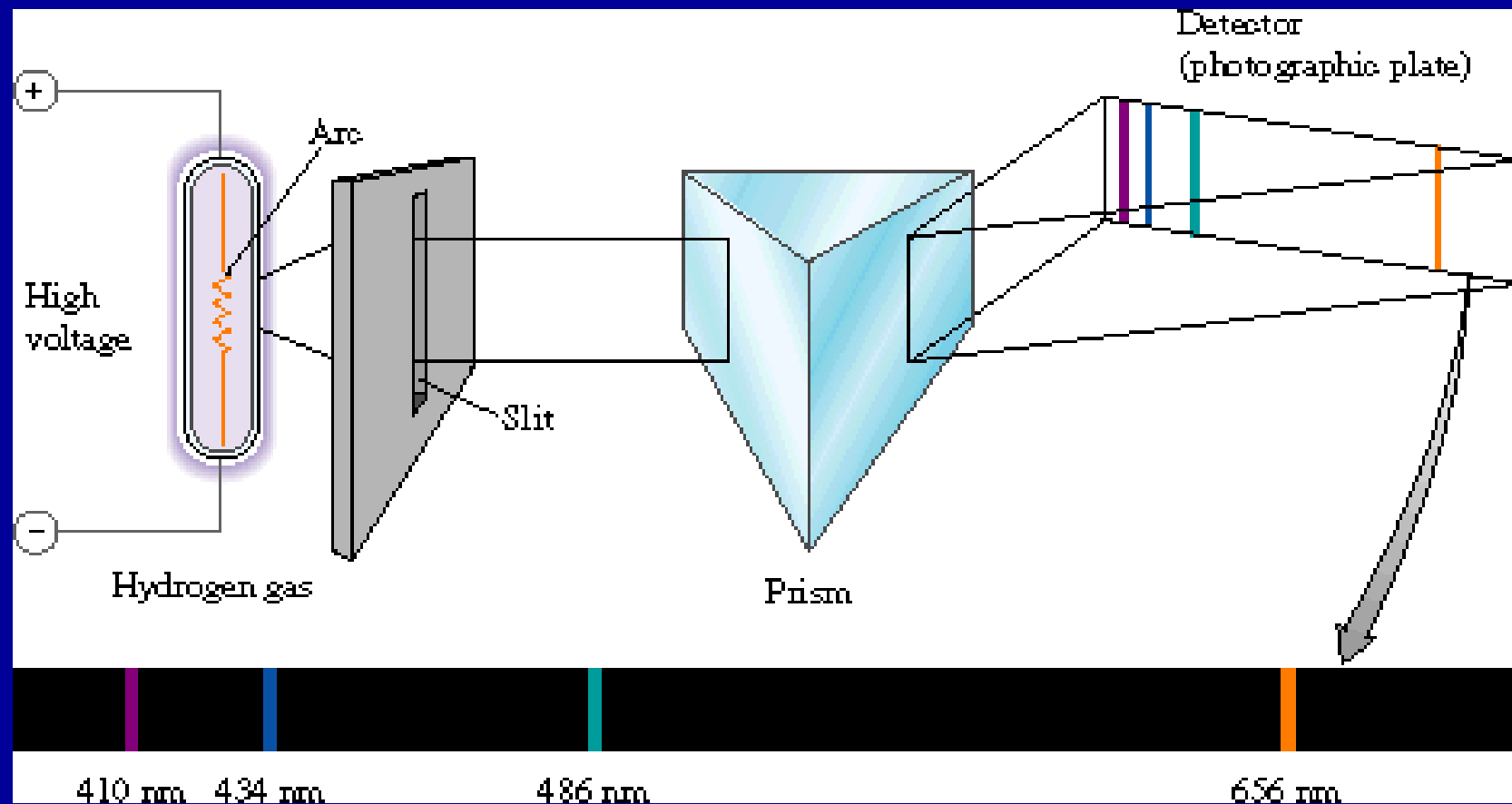


$$h\nu_0 = \text{výstupní práce}$$

# Aplikace fotoelektrického jevu - Night Vision



# Emisní spektrum vodíku



Spektrum světla emitovaného H atomy

## Rydbergova rovnice

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Experimentálně získaná rovnice ze spektrálních měření  
Rydbergova konstanta,  $R_{\infty} = 109678 \text{ cm}^{-1}$

$n, m$  celá čísla,

$n = 2, m = 3, 4, 5, 6, \dots$  Balmerova série, vis

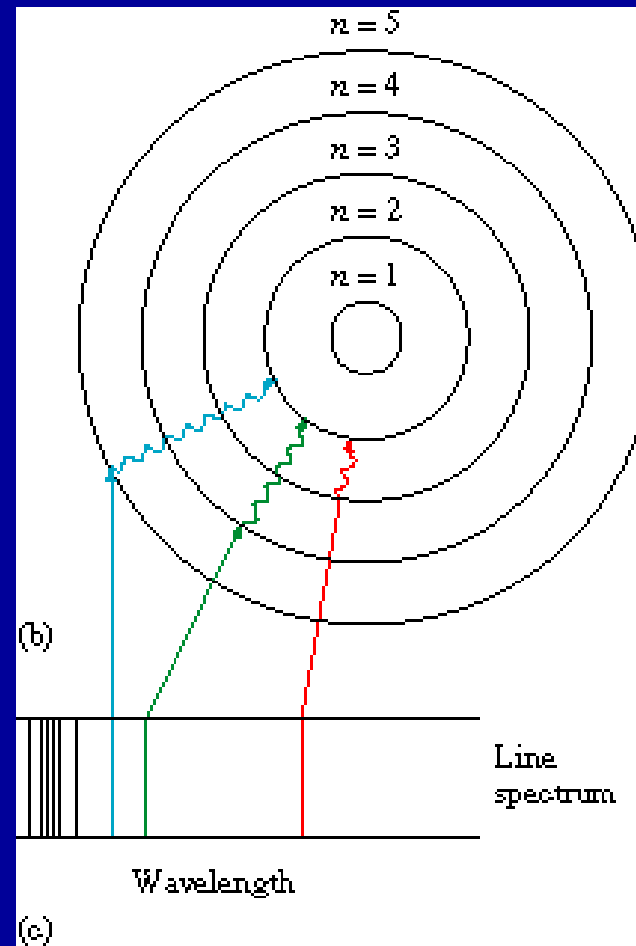
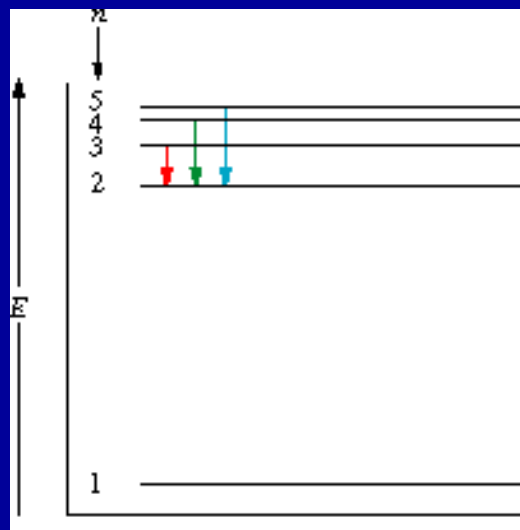
**Rydbergova rovnice platí pouze pro spektrum H**

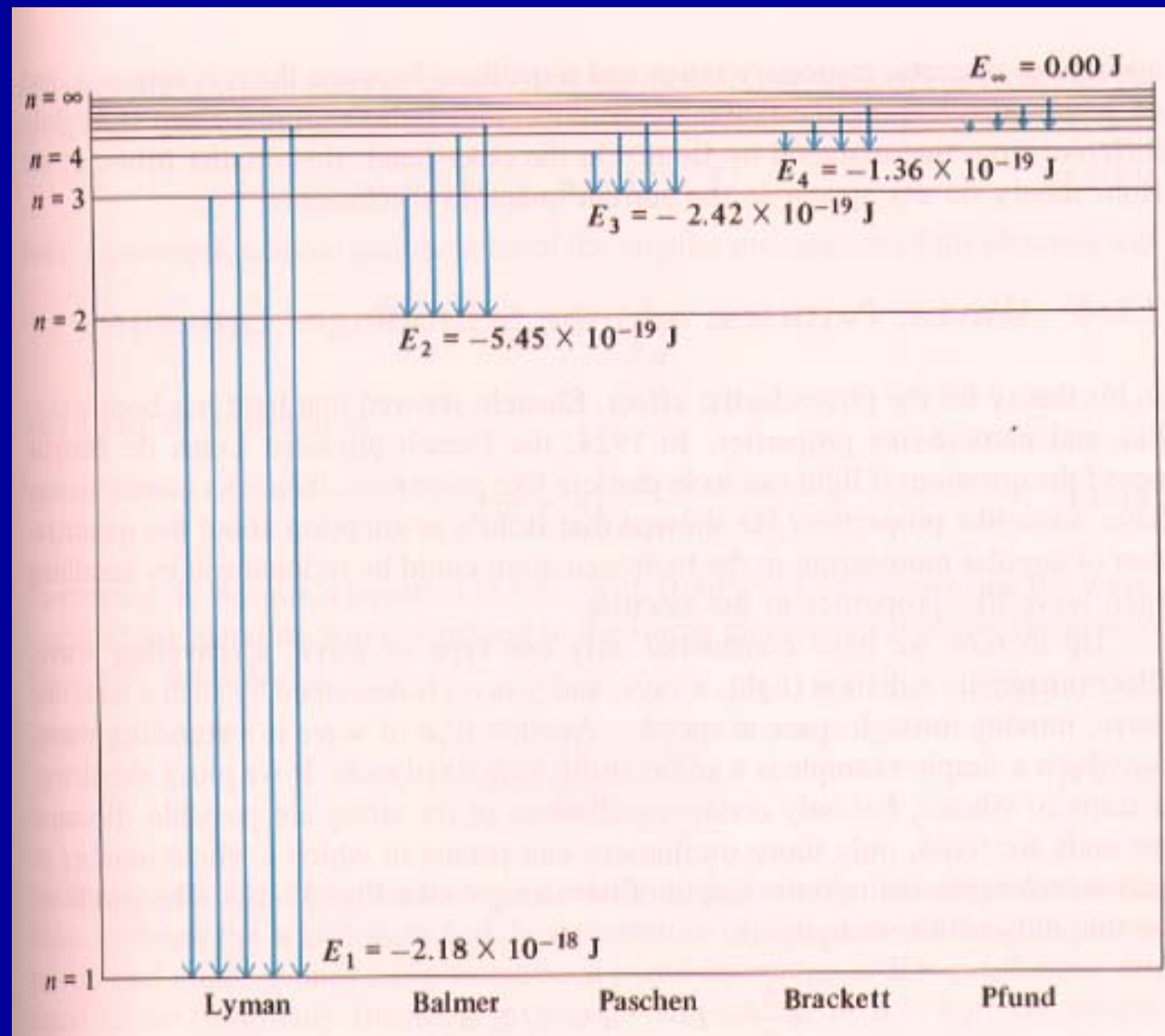


# Spektrum atomu vodíku

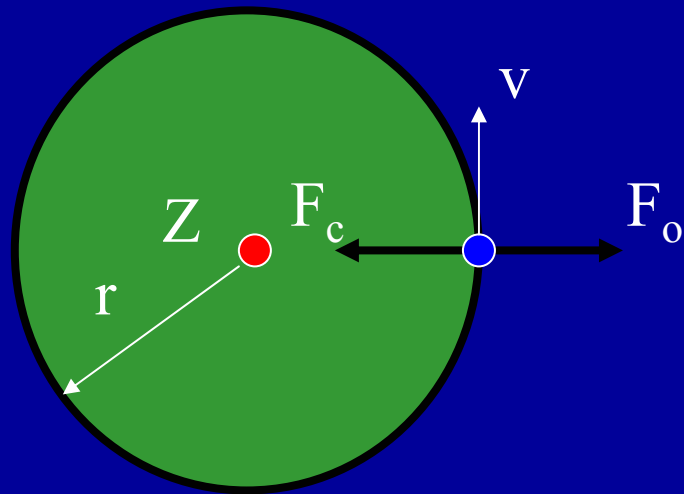
$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$m \rightarrow n$

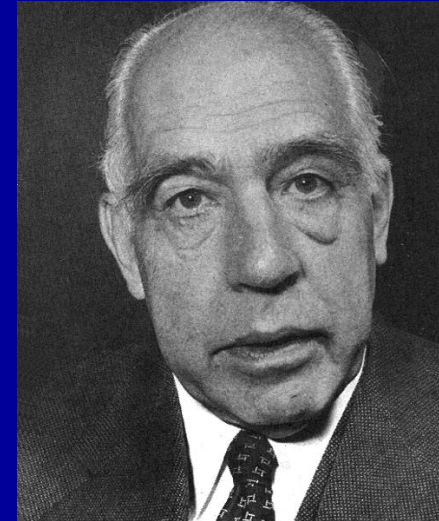




# Bohrův model atomu



1913



Niels Bohr  
(1885 - 1962)  
NP za fyziku 1922

Elektrony obíhají kolem jádra po kruhových drahách, rovnováha odstředivé a Coulombovské přitažlivé síly  
 $F_o = F_c$

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

## Bohrův model atomu

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

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} m v^2 - Z e^2 / 4 \pi \epsilon_0 r = - Z e^2 / 8 \pi \epsilon_0 r$$

Pokud je  $r$  libovolné, obíhající  $e$  ztrácí (vyzařuje) energii,  $r$  se snižuje,  $e$  se srazí s jádrem. Není to ve skutečnosti pravda. Tedy  $e$  musí obíhat jen po určitých drahách s danou  $E$  a  $r$ , na kterých nevyzařuje energii = stacionární stavy.

Nejnižší energetický stav = nejstabilnější = základní stav  
vyšší = excitované stavy

Změna stavu kvantována  $E_2 - E_1 = h\nu$

## Bohrův model atomu

Bohrův postulát: moment hybnosti elektronu je celočíselným násobkem Planckova kvanta  $h/2\pi$

$n$  = kvantové číslo

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

dosadíme z  $m v^2 = Z e^2 / 4 \pi \epsilon_0 r$

$$r_n = n^2 (a_0 / Z)$$

$$a_0 = \epsilon_0 h^2 / \pi m e^2$$

$a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  Bohrův poloměr atomu H

$$v_n = Z e^2 / 2 \epsilon_0 n h$$

## Bohrův model atomu

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} m v^2 - Z e^2 / 4 \pi \varepsilon_0 r$$

$$E_n = -E_0 \frac{Z^2}{n^2}$$

zavedením kvantování

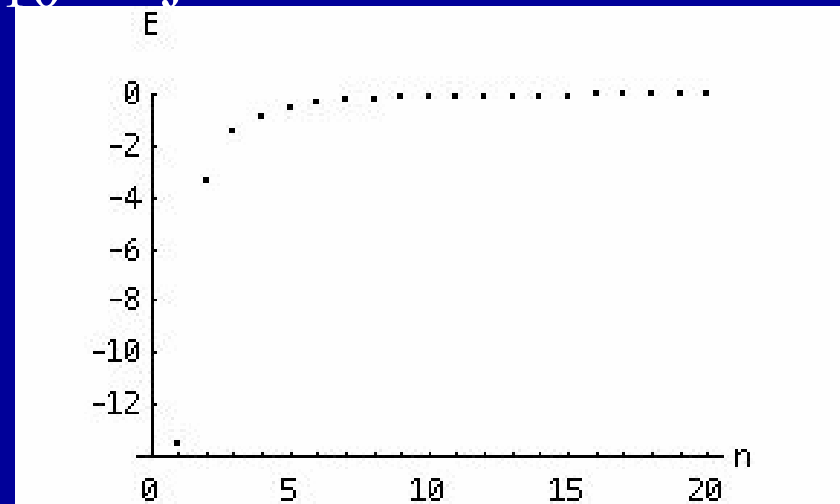
$$E_0 (= m e^4 / 8 \varepsilon_0^2 h^2) = 2.18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$(1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J})$$

$$E_0 = 13.6 \text{ eV}$$

Ionizační potenciál

H atomu

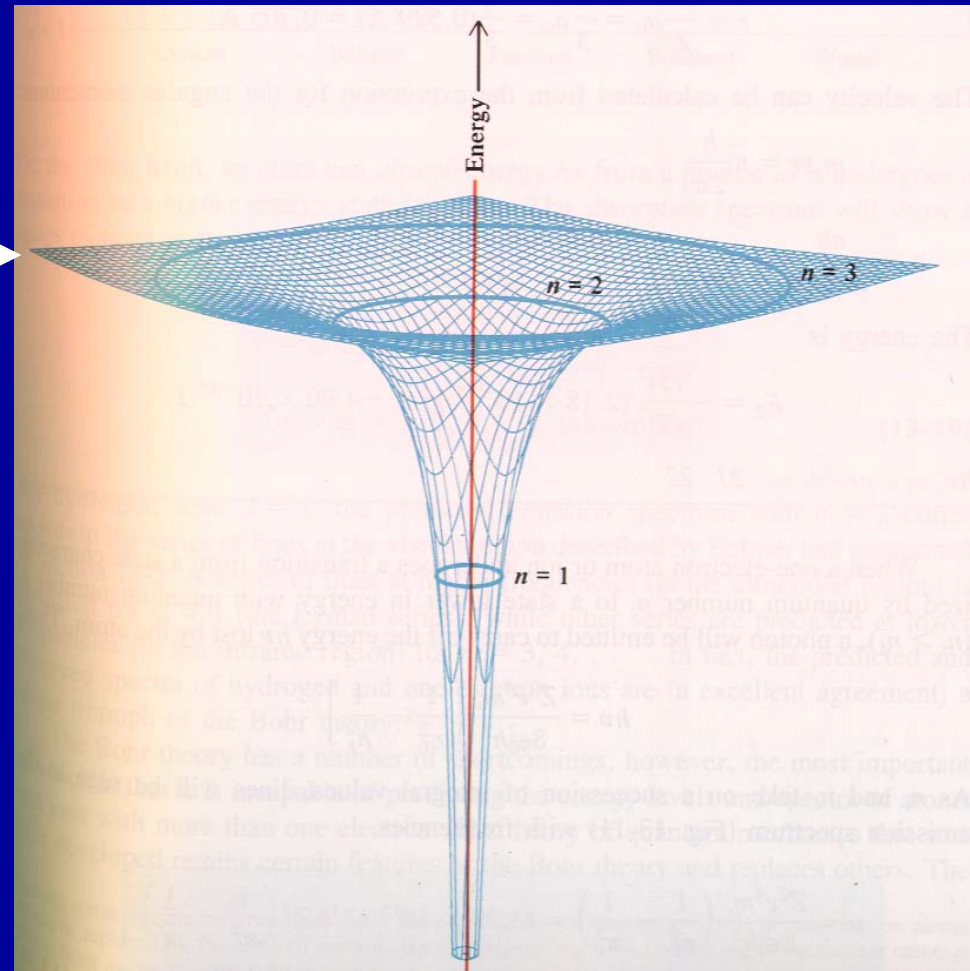


# Bohrův model atomu

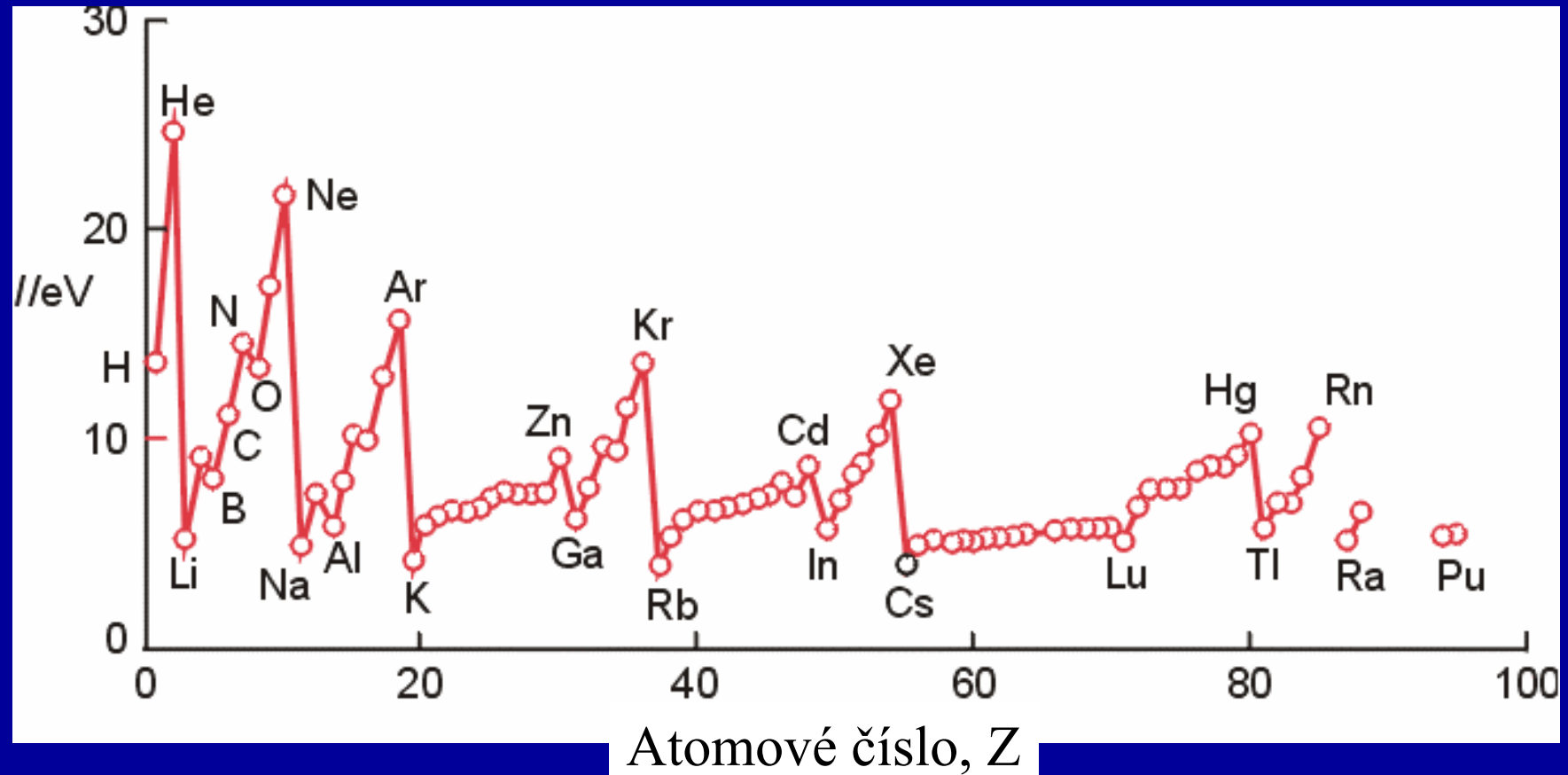
$$E = 0$$



Čím je elektron pevněji vázán k jádru, tím je jeho energie negativnější, více energie se uvolní.



# Ionizační energie





## Bohrův model atomu

$$E_n = - E_0 Z^2 / n^2 = -(m e^4 / 8 \varepsilon_0^2 h^2) Z^2 / n^2$$

Rozdíl energií mezi dvěma hladinami

$$E_2 - E_1 = (- E_0 Z^2 / n_2^2) - (- E_0 Z^2 / n_1^2)$$

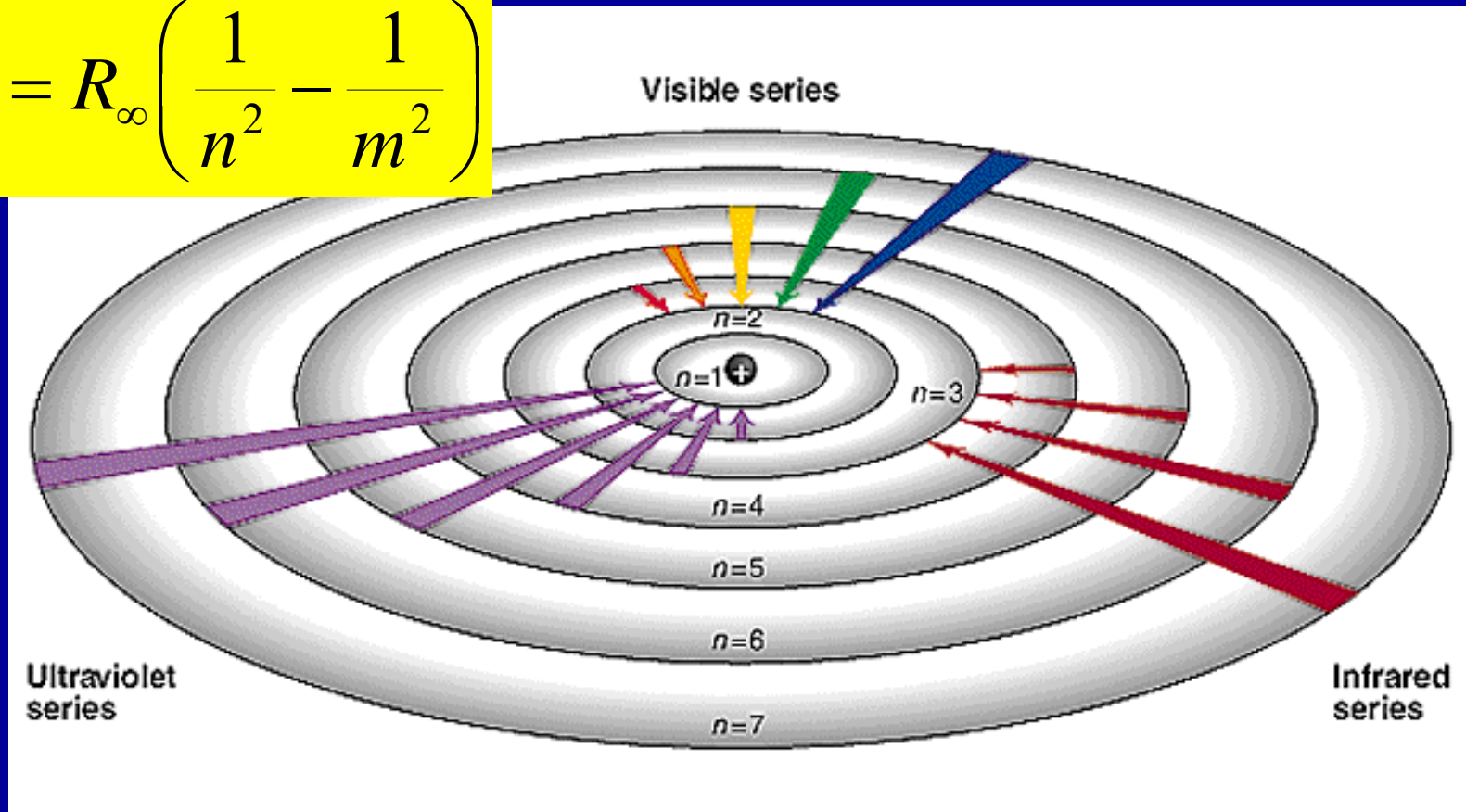
$$\Delta E = h \nu = h c / \lambda$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Identická rovnice s Rydbergovou !!!

# Spektrum atomu vodíku

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$



# Vzestup a pád Bohrova modelu atomu

Bohrův (planetární) model atomu:

- jednoduchý a snadno srozumitelný
- vysvětlil dokonale linie ve vodíkovém spektru
- vysvětlil kvantování energie v atomu
- nevysvětloval spektra víceelektronových atomů
- použitelný pro atomy “vodíkového typu”  
(jádro =  $Z^+$ , jediný elektron)

fundamentálně nesprávný model

byl překonán kvantově-mechanickým modelem

# Vlnový charakter světla

Rozptyl na mřížce, interference, difrakce

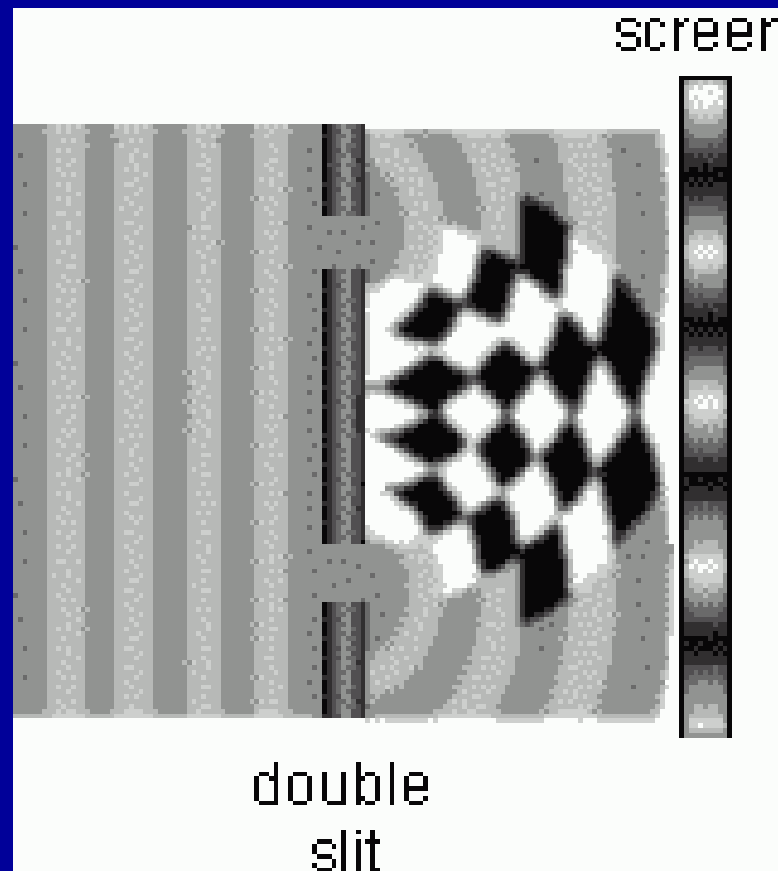
Christian Huygens

Augustin J. Fresnel

Thomas Young

James C. Maxwell

Heinrich Hertz



## Duální charakter světla

Elektromagnetické záření = vlnění

$$E = h \nu$$

Elektromagnetické záření = částice – fotony

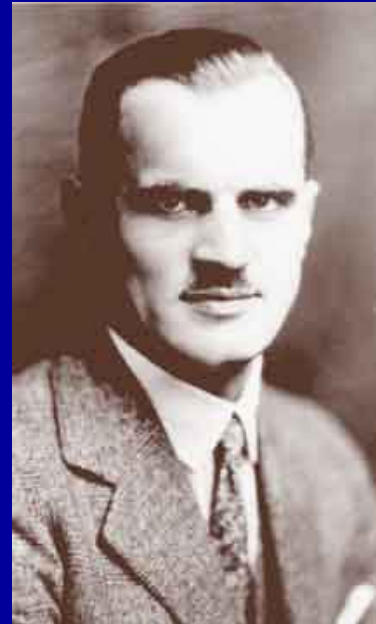
Compton 1922

Foton má hmotnost  $m_f$

$$E = h \nu = h c / \lambda$$

$$E = m_f c^2$$

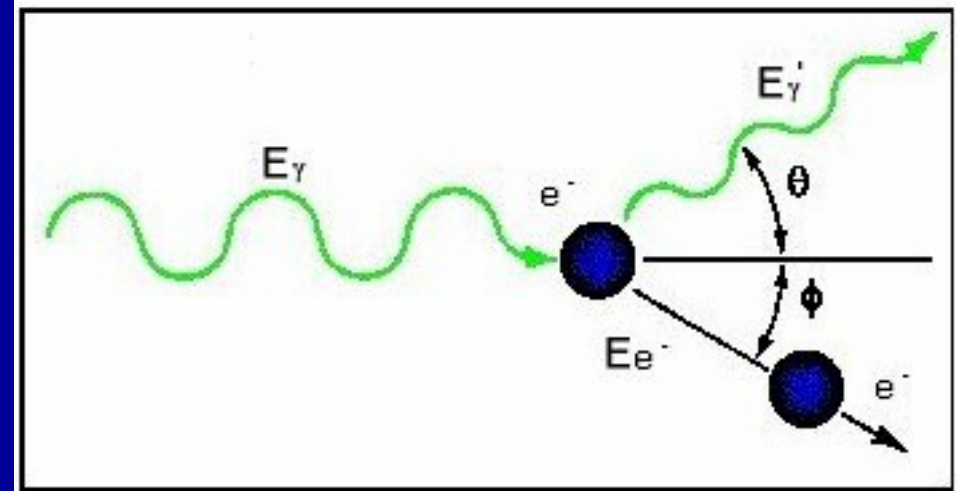
$$m_f = h / \lambda c$$



Arthur H. Compton  
(1892 - 1962)

## Duální charakter světla

Vlnová délka fotonu se prodlužuje po kolizi s elektronem = předání energie



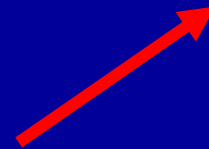
$$\lambda_{\gamma}' = \frac{\lambda_{\gamma}}{1 + (1 - \cos\theta) \frac{E_{\gamma}}{m_0 c^2}}$$

# Vlnový charakter elektronu

1923 de Broglieho rovnice

Elektronu přísluší vlnová délka  $\lambda = h / mv$

Planck + Einstein  
 $E = h \nu = h \frac{v}{\lambda}$      $E = m v^2$



částice



$mv =$  hybnost

vlna

vlnová délka  $\lambda$

Louis de Broglie  
(1892 - 1987)  
NP za fyziku 1929

# Rozptyl elektronů na krystalu Ni

1925

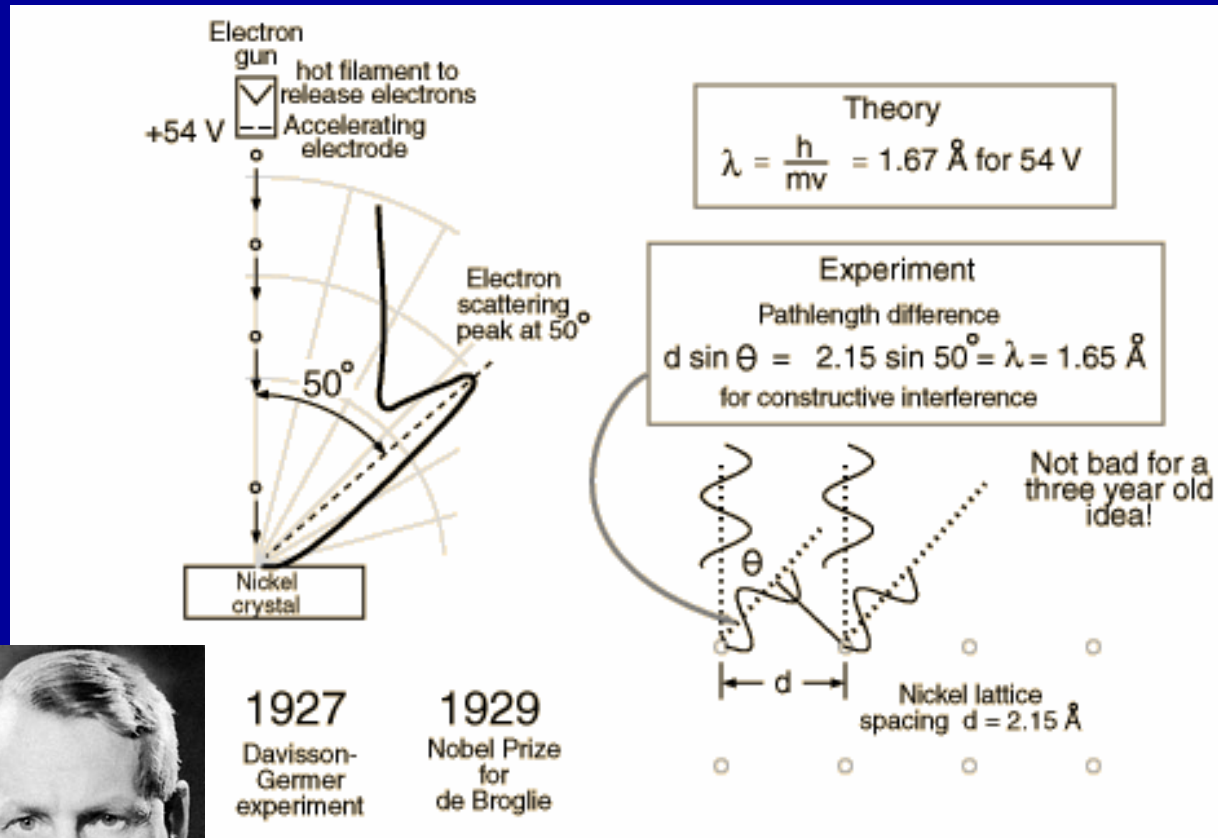


C. J. Davisson  
(1881-1958)

L. Germer

G. P. Thomson  
(1892-1975)

NP za fyziku 1937

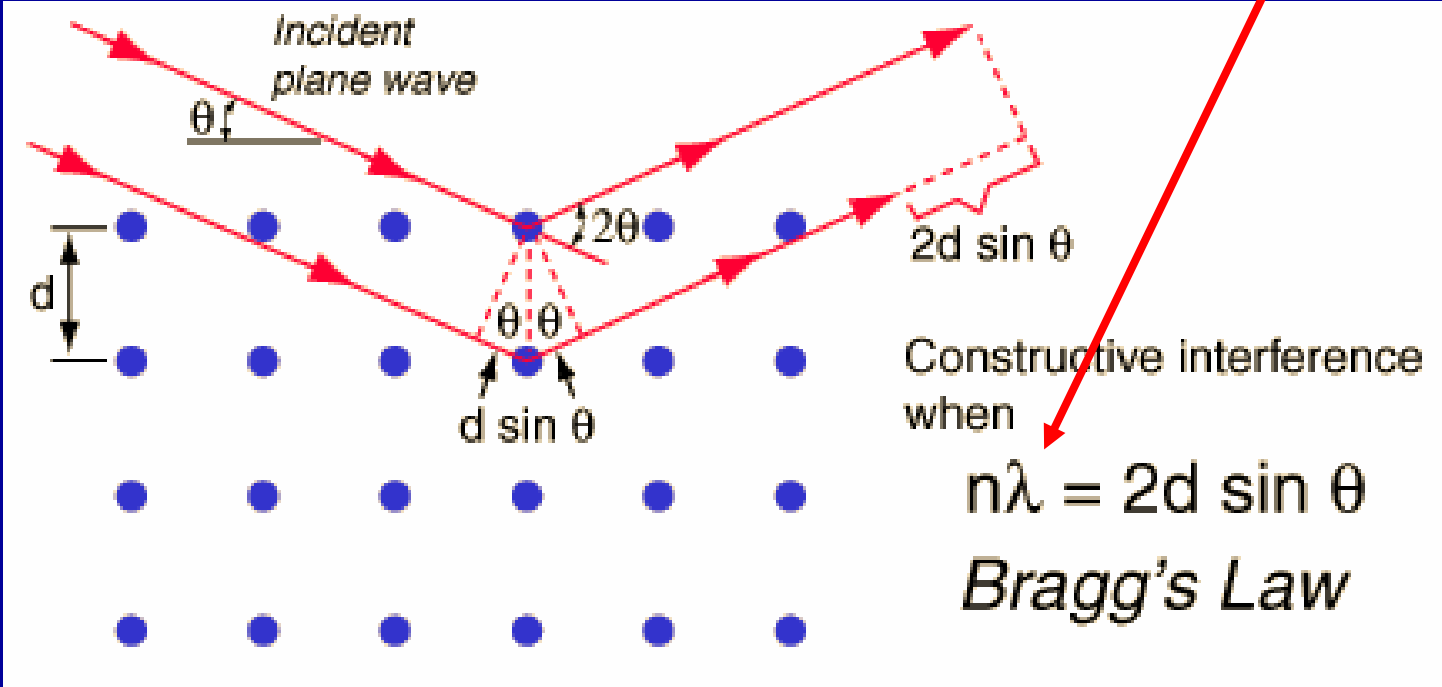


$$E = e V = \frac{1}{2} m v^2$$



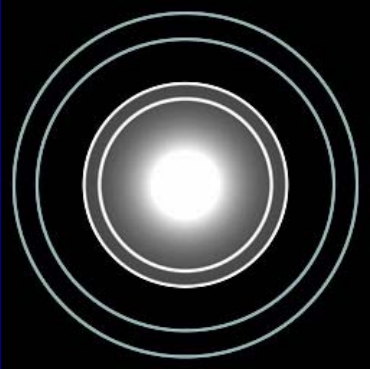
# Braggova rovnice

de Broglieho  
vlnová délka  
elektronu  $\lambda$



Rentgenovo záření

Elektrony



# Elektron jako stojaté vlnění

Elektron = vlna

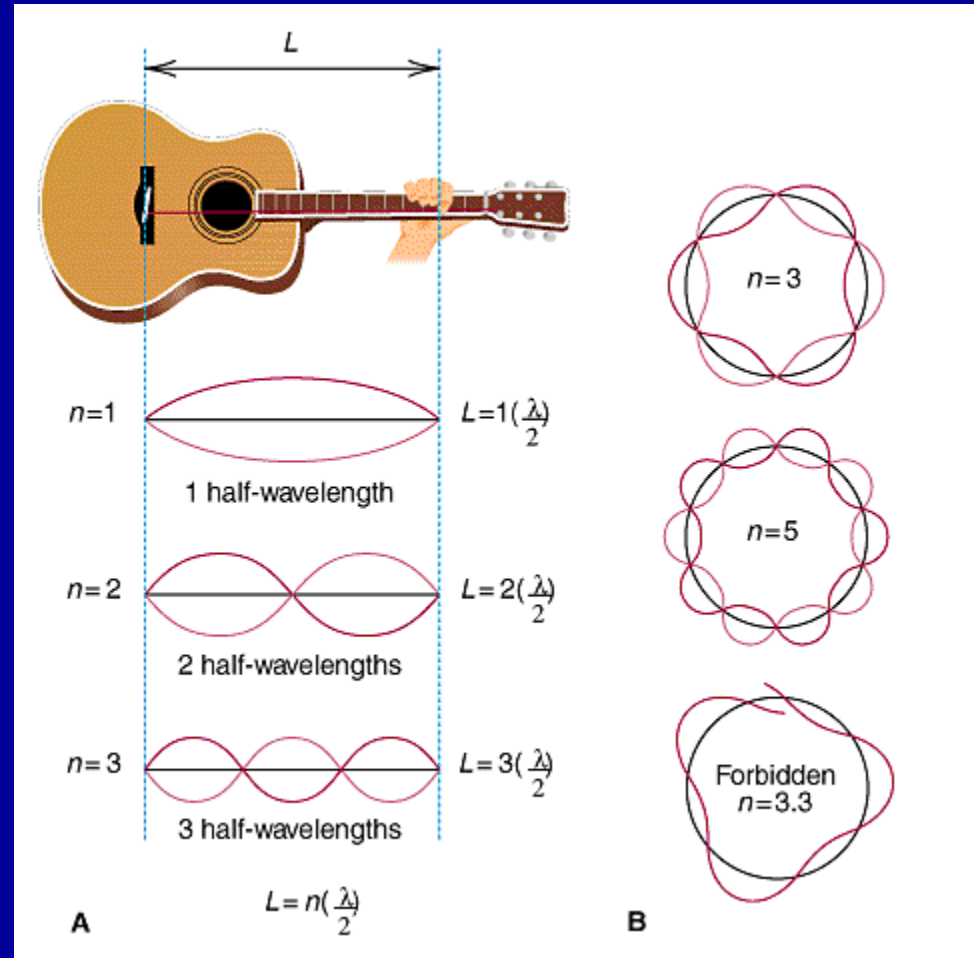
$$\lambda = h / m v$$

Stojaté vlnění na kružnici  
o poloměru  $r$

$$n \lambda = 2 \pi r$$

spojením rovnic dostaneme  
 $n h / 2 \pi = m v r$

Toto je ale Bohrův postulát !



## Vlnový charakter částic

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} kT$$

$$\lambda = h/(3kTm)^{1/2}$$

S klesající teplotou roste vlnová délka částice

Ochlazení plynu – malá rychlost, překryv vlnových funkcí

Kvantový plyn – Bose-Einsteinův kondenzát

$^4\text{He}$  pod 2.17 K kvantová kapalina = ztráta viskozity, superfluidita

## **Klasická teorie:**

Hmota je částicová, má hmotnost

Energie je kontinuální, vlnový charakter

Černé těleso, Planck, energie záření kvantována

Fotoelektrický jev, Einstein, světlo je částicové, fotony

Atomová spektra, Bohr, energie atomů kvantována

Difrakce elektronů na krystalu Ni, Davisson

de Broglie, hmota má vlnový charakter, energie atomů je kvantována, protože elektrony se chovají jako vlny

Vlnová délka fotonu se prodlužuje po kolizi s elektronem, Compton

## **Kvantová teorie:**

Hmota a energie jsou ekvivalentní, mají hmotnost, jsou částicové, mají vlnový charakter

# Heisenbergův princip neurčitosti

1927

Není možné určit zároveň přesně polohu ( $x$ ) a hybnost ( $p = m v$ ) elektronu

$$\Delta x \Delta p = h/2\pi \quad h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

elektron v atomu H v základním stavu

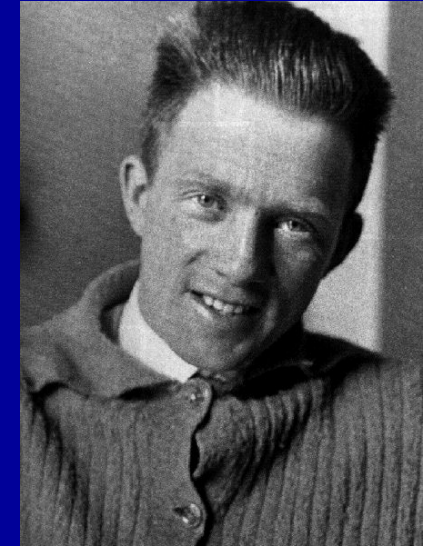
$$v = 2.18 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$$

přesnost 1%,  $\Delta v = 10^4 \text{ m s}^{-1}$

$$\Delta x = 0.7 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 70 \text{ nm}$$

$$a_0 = 0.053 \text{ nm}$$

Nelze určit přesnou polohu elektronu v atomu



Werner Heisenberg  
(1901 - 1976)

NP za fyziku 1932

# Heisenbergův princip neurčitosti

Není možné určit zároveň přesně energii elektronu v daném časovém intervalu ( $\Delta t$  doba měření)

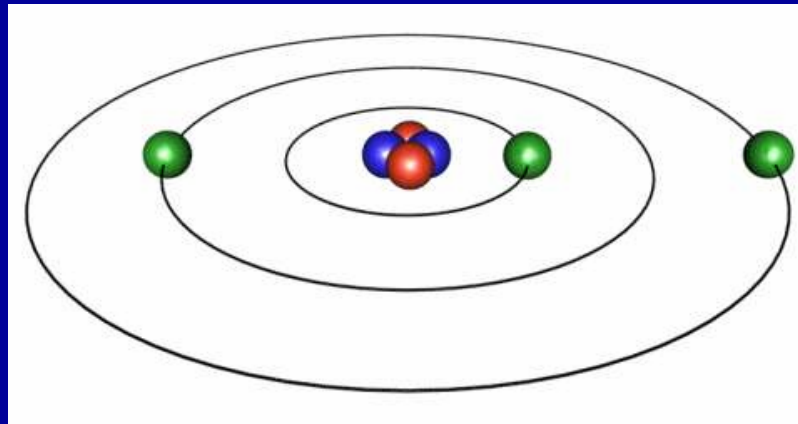
$$\Delta E \Delta t = h/2\pi \quad h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

## Důsledek Heisenbergova principu neurčitosti

Energie elektronu je známa velmi přesně (emisní spektra)

Poloha elektronu tedy nemůže být určena přesně

Kruhové dráhy elektronů kolem jádra s určitým poloměrem jsou nesmysl

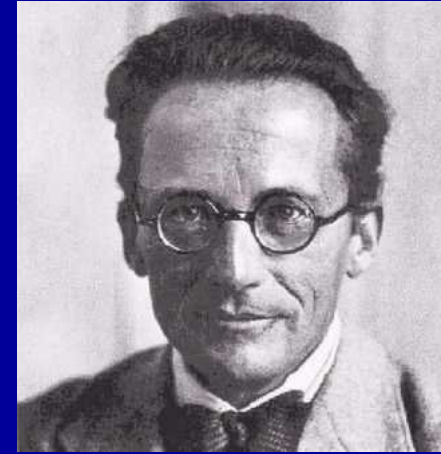


Stav elektronu je nutno popsat pomocí kvantové mechaniky

# Schrödingerova rovnice

1926 Schrödingerova rovnice = postulát

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$



Erwin Schrödinger  
(1887 - 1961)  
NP za fyziku 1933

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

$\hat{H}$  = Hamiltonův operátor celkové energie (E),  
kinetická a potenciální (V) energie



# Schrödingerova rovnice

Parciální diferenciální rovnice druhého řádu

exaktní řešení jen pro H a jednoelektronové systémy ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,....)

přibližná řešení pro víceelektronové atomy ( $\text{He}$ ,...)

řešením diferenciální rovnice jsou:

Vlastní vlnové funkce,  $\Psi$  - orbitaly - prostorové rozložení e

Vlastní hodnoty energie elektronu v orbitalech,  $E$ , jedné vlastní hodnotě  $E$  může příslušet více vlnových funkcí (degenerované)

## Vlastní vlnové funkce

$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice

Jen některé stavy  $e$  jsou povoleny

$\Psi$  je komplexní funkce souřadnic  $x, y, z$ , nemá fyzikální význam, může nabývat kladných i záporných hodnot

$|\Psi|^2$  má význam **hustoty pravděpodobnosti** výskytu  $e$

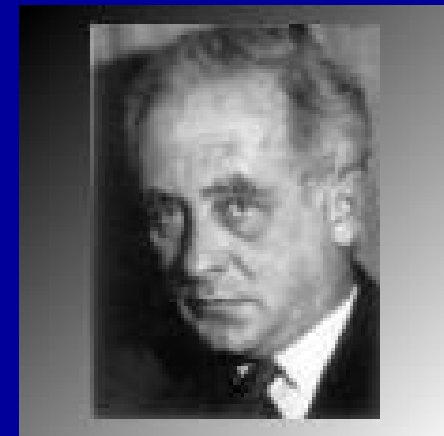
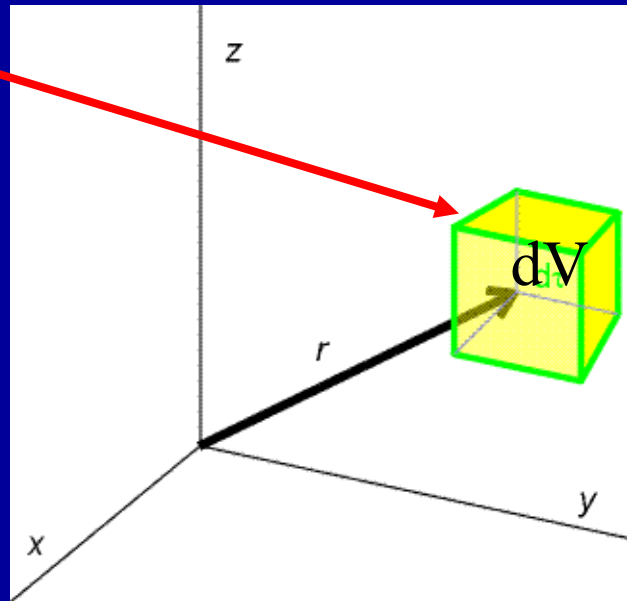
$\Psi$  závisí na kvantových číslech (celá čísla)

## Bornova interpretace vlnové funkce

$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice,  
( $\Psi$  nemá fyzikální význam)

$|\Psi|^2 dV$  pravděpodobnost výskytu elektronu v objemu  $dV$   
v místě  $\mathbf{r}$

( $dV = dx dy dz$ )



Max Born  
(1882 - 1970)  
NP za fyziku, 1954

•**Heisenbergův princip neurčitosti.** Podle principu neurčitosti dvojice "konjugovaných" proměnných (jako je poloha a hybnost nebo energie a čas) nelze měřit se stejnou přesností ve stejný okamžik, neboť nemají v daný okamžik stejně definované hodnoty.

•**Bornův zákon pravděpodobnosti.** Podle tohoto zákona druhá mocnina absolutní hodnoty vlnové funkce odpovídá pravděpodobnosti toho, že se systém nachází ve stavu popsaném danou vlnovou funkcí.

•**Bohrův princip komplementarity.** Podle tohoto principu je Heisenbergův princip neurčitosti vnitřní vlastnost přírody a nikoliv problém měření. Pozorovatel, jeho měřící přístroj a měřený systém tvoří celek, který nelze rozdělit.

•**Heisenbergova interpretace znalosti.** Podle této interpretace vlnová funkce není fyzickou vlnou, která se pohybuje prostorem ani není přímým popisem fyzikálního systému, ale matematickým popisem znalosti pozorovatele, kterou získal měřením systému.

•**Heisenbergův pozitivismus.** Podle tohoto principu nemá smysl diskuse o aspektech reality, které leží za formalismem kvantové mechaniky, neboť diskutované veličiny nebo fyzikální entity lze měřit experimentálně.

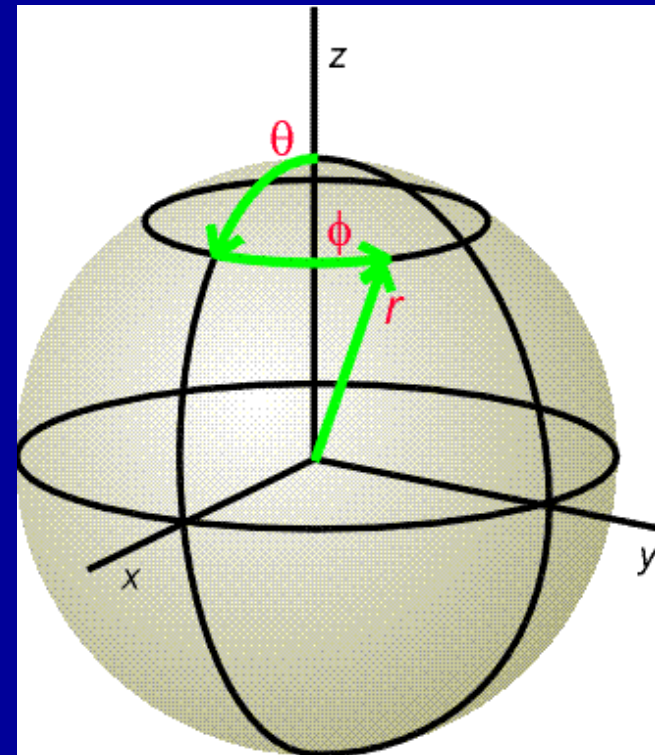
# Atom vodíku

Nejjednodušší soustava: p + e  
Řešitelná exaktně

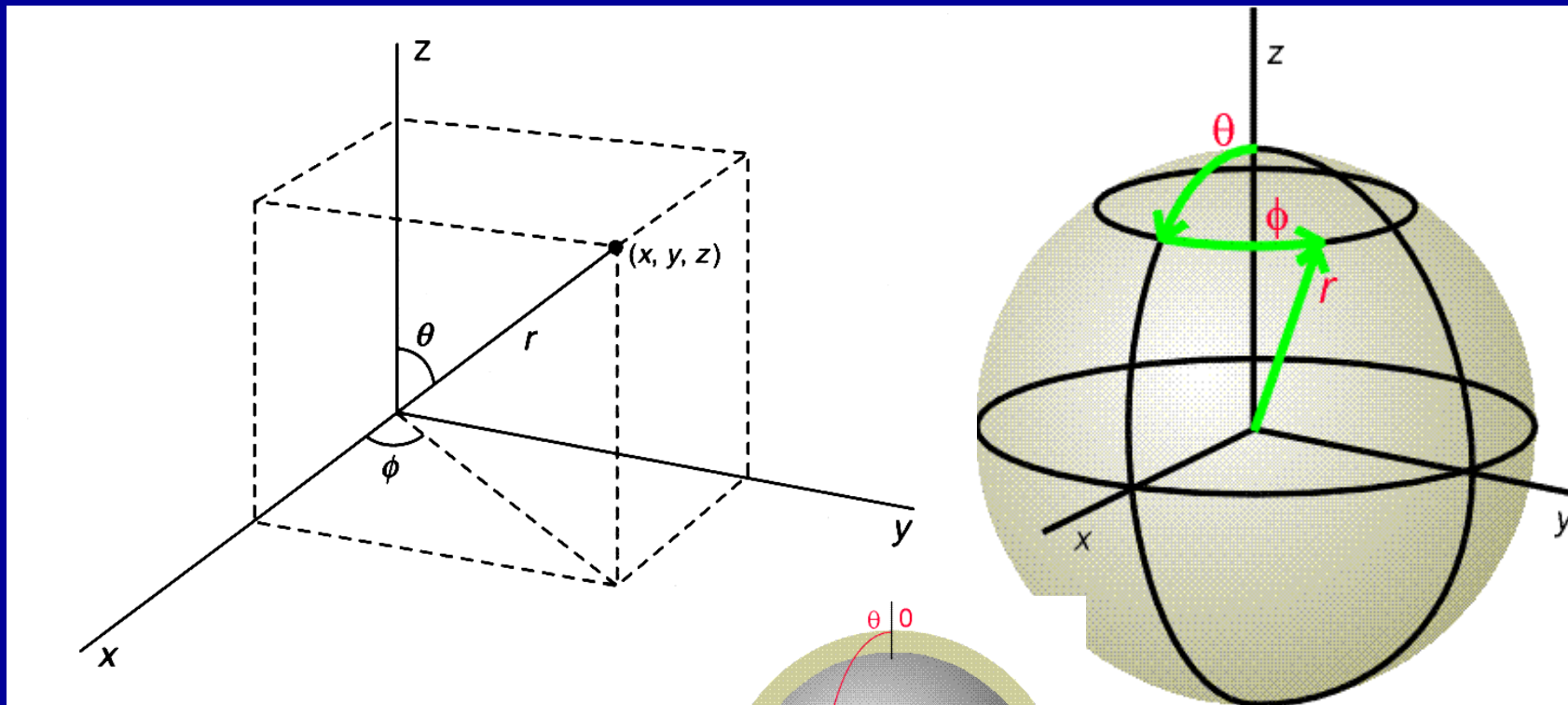
Kulová symetrie

Potenciální energie mezi p + e

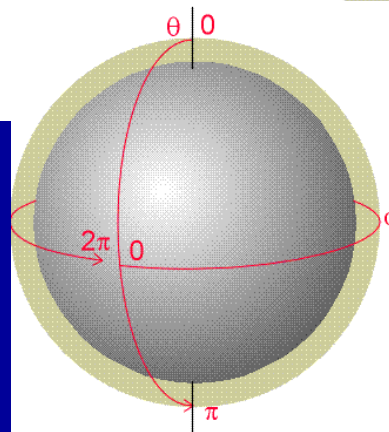
$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



# Polární souřadnice – využití kulové symetrie atomu



$$\Psi(x,y,z) \rightarrow \Psi(r,\theta, \phi)$$



$$x = ?$$

$$y = ?$$

$$z = r \cos \theta$$

## Rozklad vlnové funkce na radiální a angulární část

$$\Psi_{n, l, m}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = N \times R_{n, l}(\mathbf{r}) \times \chi_{l, m}(\theta, \phi)$$

Separace proměnných

$R_{n, l}(\mathbf{r})$  = radiální část vlnové funkce, závisí jen na vzdálenosti  $r$  od jádra

$\chi_{l, m}(\theta, \phi)$  = angulární (úhlová) část vlnové funkce závisí na směru  $\theta, \phi$

$N$  = normalizační konstanta

$$\int |\Psi|^2 dV = +1$$

normalizační podmínka, elektron určitě někde je

$R_{n, l}(\mathbf{r})$  závisí na kvantových číslech  $n$  a  $l$

$\chi_{l, m}(\theta, \phi)$  závisí na kvantových číslech  $l$  a  $m_l$

## Kvantová čísla

$R_{n, l}(\mathbf{r})$  závisí na kvantových číslech  $n$  a  $l$

$\chi_{l, m}(\theta, \phi)$  závisí na kvantových číslech  $l$  a  $m_l$

Hlavní kvantové číslo  $n$ , (1 až  $\infty$ )

Vedlejší kvantové číslo  $l$ , (0 až  $n - 1$ )

$l = 0$  (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), 4 (g), 5 (h), .....

Magnetické kvantové číslo  $m_l$ , (+  $l$ , .....0, .....  $-l$ )

Pro každé  $l$  je  $(2l + 1)$  hodnot  $m_l$

Spinové kvantové číslo  $m_s : \pm 1/2$



## Vlastní hodnoty E elektronu v atomu H typu

$$E_n = - \frac{N_A \mu e^4 Z^2}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

$\mu$  = redukovaná hmotnost systému jádro-elektron

$e$  = elementární náboj,  $\varepsilon_0$  = permitivita vakua

$Z$  – čím vyšší náboj jádra tím silněji je elektron vázán, nižší energie, jednoelektronové ionty ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,....)

$n$  – s rostoucím hlavním kvantovým číslem se  $e$  stává méně stabilní

Odpovídá Bohrově rovnici!!

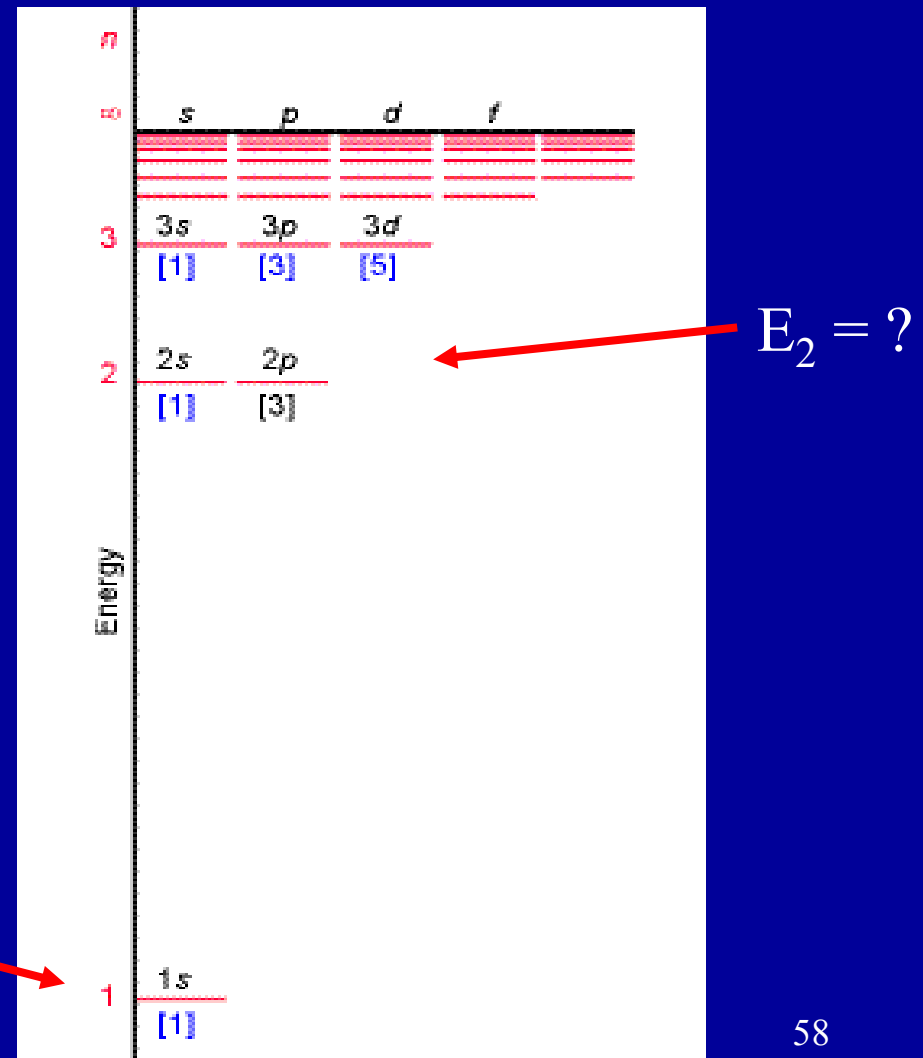
## Vlastní hodnoty E elektronu v atomu H typu

$$E_n = -\frac{N_A \mu e^4 Z^2}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Energie závisí jen na  $n$

$$E_1 = -13.6 \text{ eV}$$

$$(13.6 \text{ eV} = 1 \text{ Ry})$$



# Hlavní kvantové číslo $n$

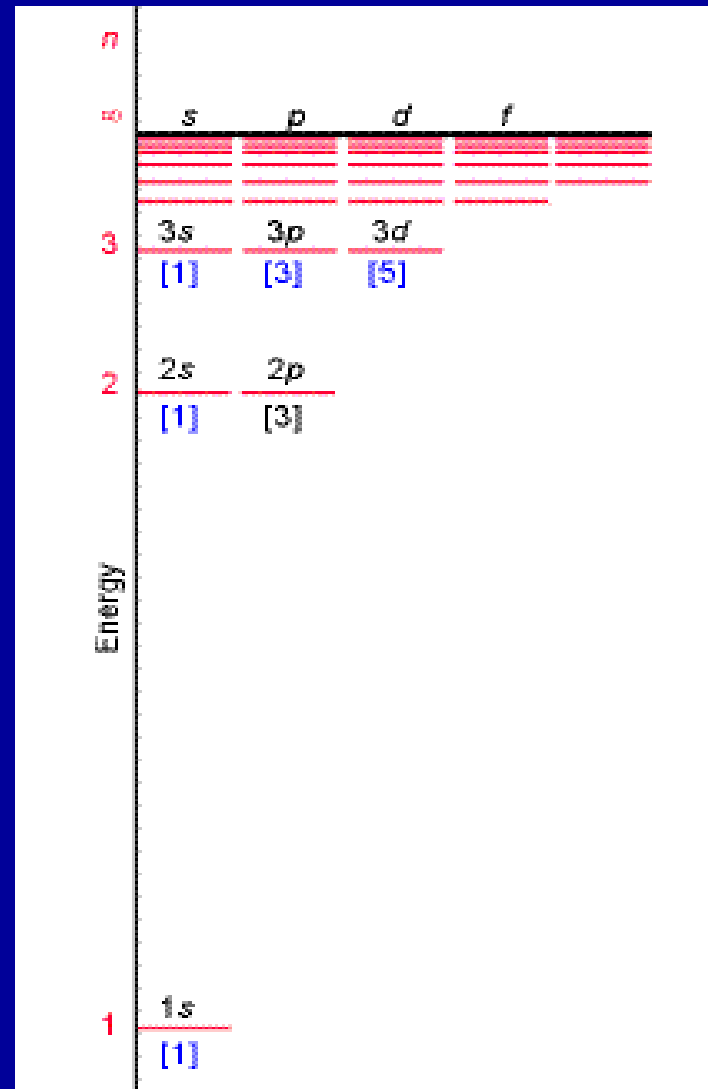
Určuje energii hladiny, vyšší  $n$  má vyšší energii, méně stabilní, stejné jako v Bohrově modelu, přípustné hodnoty 1 až  $\infty$

Pro každé  $n$  existuje  $n^2$  degenerovaných hladin

$$l = n - 1$$

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$$

$$l = 0$$

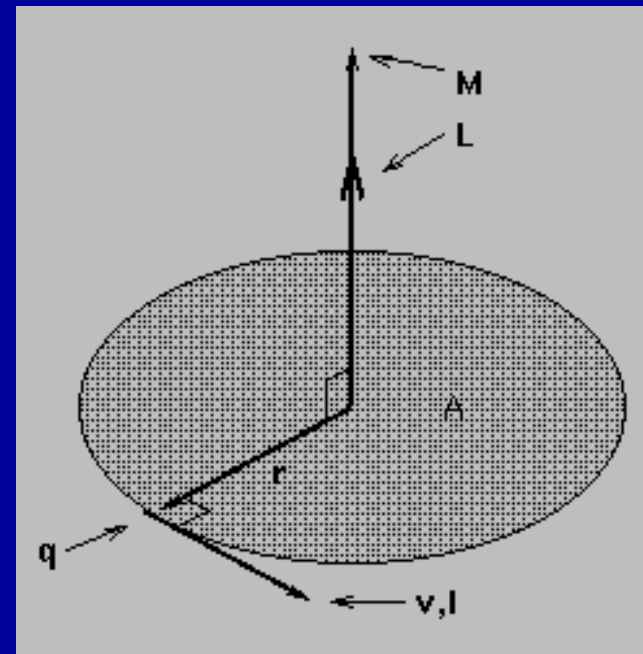


# Orbitální moment hybnosti

$L$  = orbitální moment hybnosti

$L = m v r$

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



# Vedlejší kvantové číslo $l$

Určuje typ orbitalu, (0 až  $n - 1$ )

1	orbital
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g
5	h
6	i
7	j
8	k

$L$  = orbitální moment hybnosti

$L = m v r$

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

tyto orbitaly nejsou zaplněny  
elektrony u atomů v  
základním stavu

## Magnetické kvantové číslo $m_l$

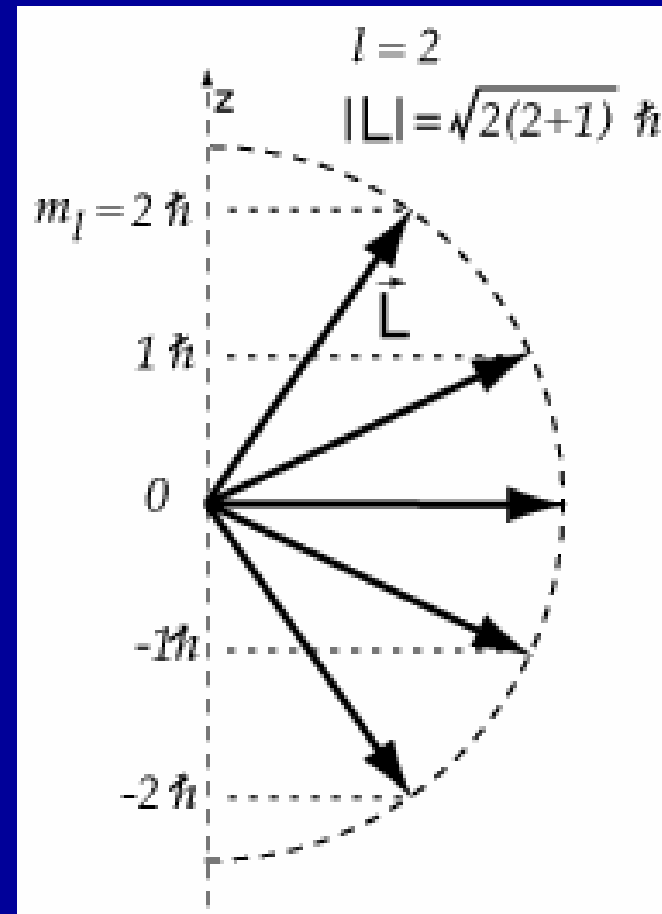
$l$	orbital	$m_l$
0	s	0
1	p	1, 0, -1
2	d	2, 1, 0, -1, -2
3	f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3
4	g	nejsou zaplněny
5	h	elektrony u atomů v
6	i	základním stavu

$$L_z = m_l \hbar = m_l \frac{h}{2\pi}$$

## Kvantování orbitálního momentu hybnosti

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

$$L_z = m_l \hbar = m_l \frac{h}{2\pi}$$



	s	p	d	f	g	h
$l =$	0	1	2	3	4	5
$n = 1$	1s					
$n = 2$	2s	2p				
$n = 3$	3s	3p	3d			
$n = 4$	4s	4p	4d	4f		
$n = 5$	5s	5p	5d	5f	5g	
$n = 6$	6s	6p	6d	6f	6g	6h



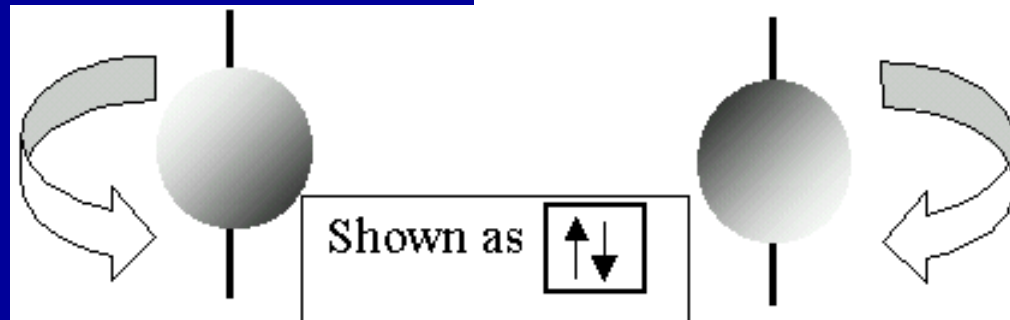
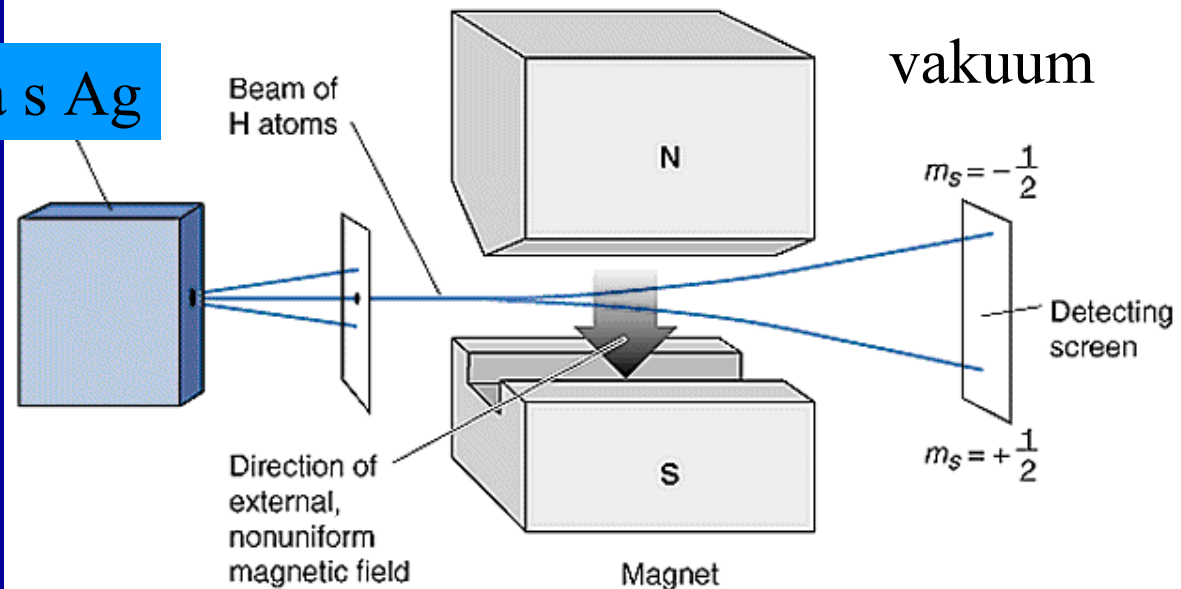
# Magnetické spinové kvantové číslo $m_s$

Stern-Gerlachův experiment

Nehomogenní magnetické pole

$S$  = spinový moment hybnosti

Píčka s Ag

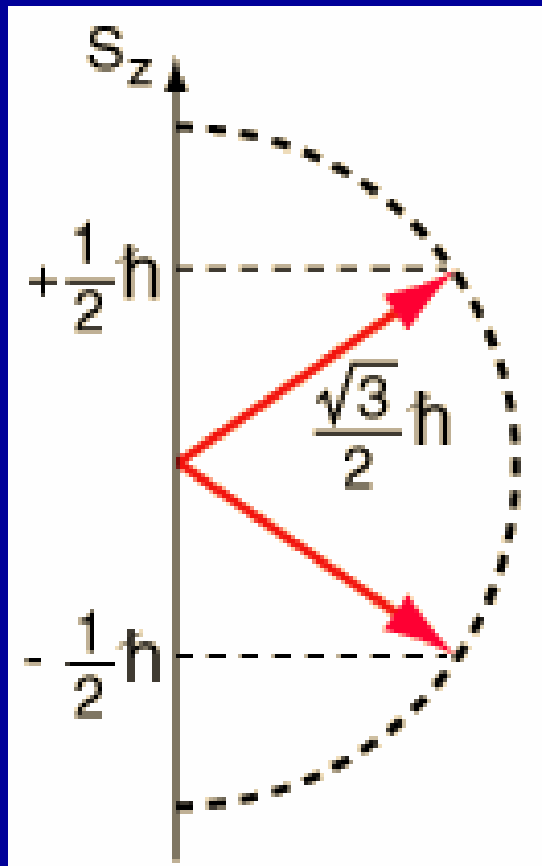


$$S = h/2\pi [s (s + 1)]^{1/2}$$

$$s = 1/2$$

$$S_z = m_s h/2\pi$$

## Magnetické spinové kvantové číslo $m_s$



$$S = \frac{h}{2\pi} [s(s+1)]^{1/2}$$

$$s = \frac{1}{2}$$

$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi}$$

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

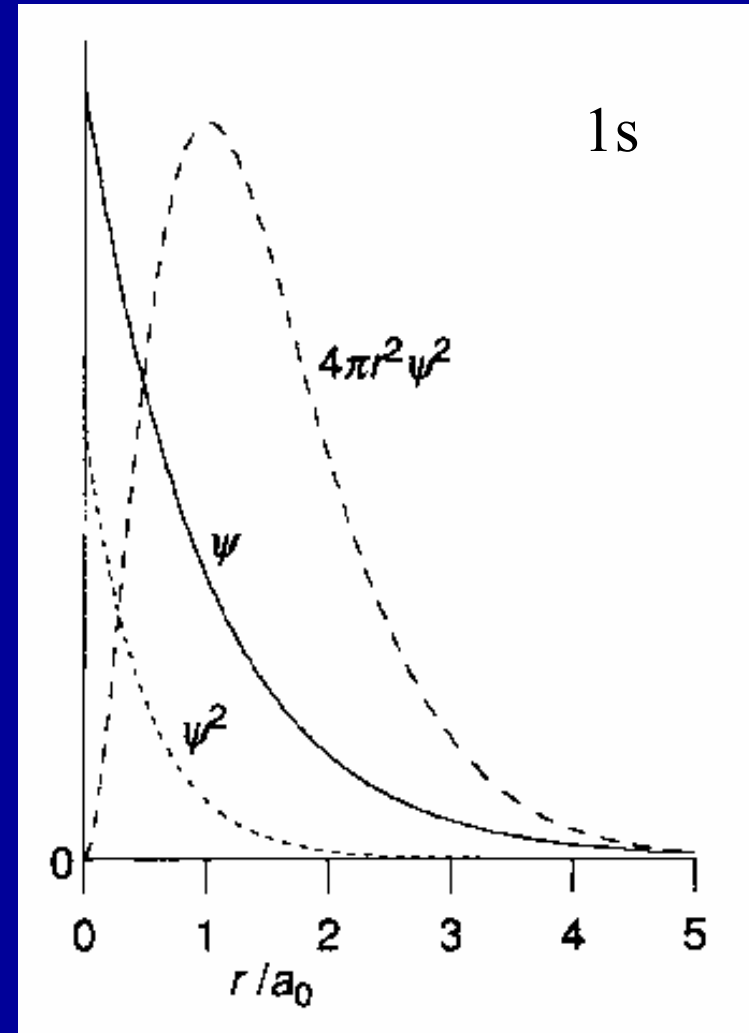


## $\Psi =$ vlnová funkce

Vlnové funkce  $\Psi$  jsou řešením Schrödingerovy rovnice

$|\Psi|^2 =$  hustota  
pravděpodobnosti výskytu e

$|\Psi|^2 dV =$  pravděpodobnost  
výskytu e v objemu  $dV$ ,  
rozložení elektronové hustoty



# Pravděpodobnost výskytu elektronu

Polární souřadnice

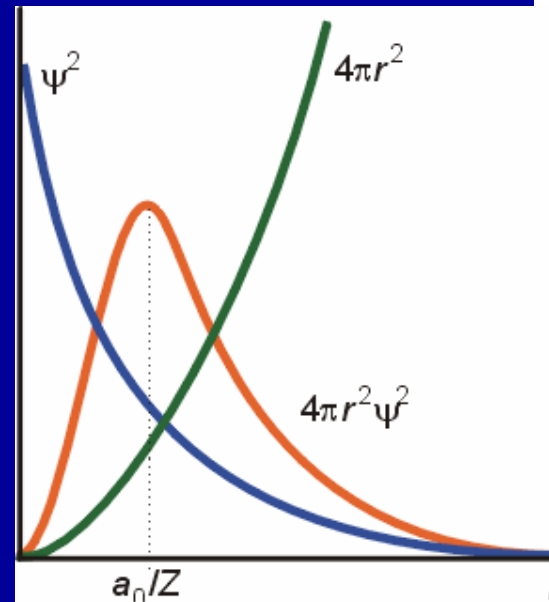
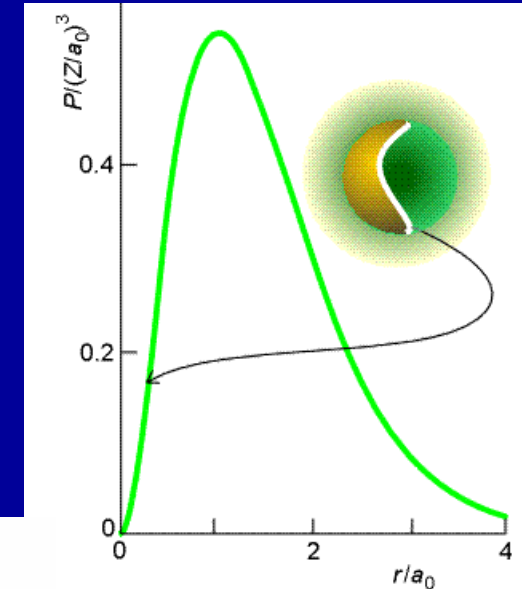
$R_{n,1}(r)$  radiální část vlnové funkce

$dV = 4\pi r^2 dr$  (kulová slupka tloušťky  $dr$ )

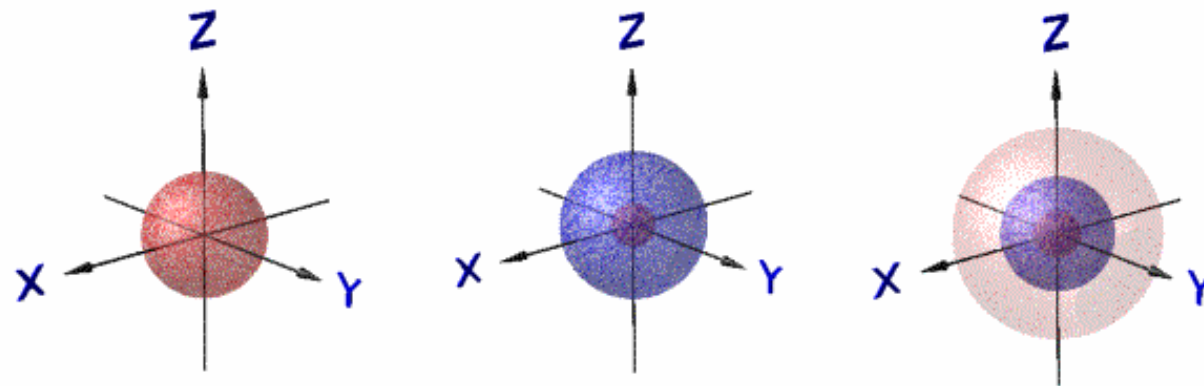
radiální distribuční funkce

$$P = 4\pi r^2 |\Psi|^2 dr = 4\pi r^2 R_{n,1}^2(r) dr$$

$P$  = Pravděpodobnost výskytu  $e$  v objemu tvaru kulové slupky tloušťky  $dr$  ve vzdálenosti  $r$



Orbital

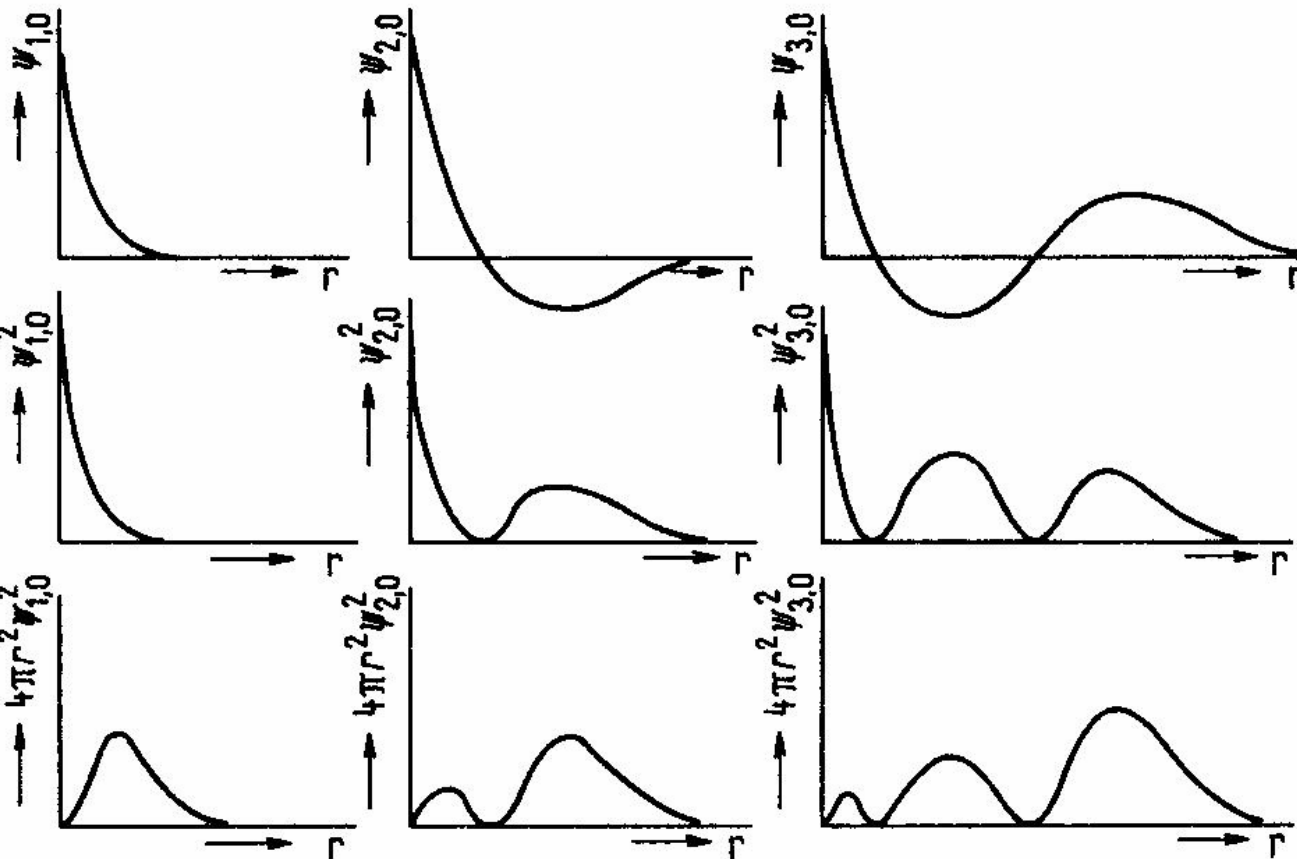


1s

2s

3s

Vlnová funkce



Hustota  
pravděpodobnosti

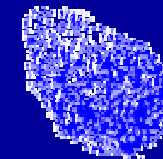
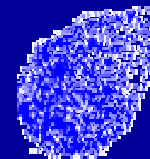
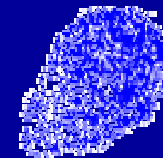
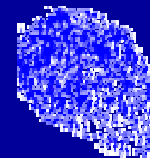
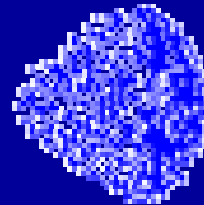
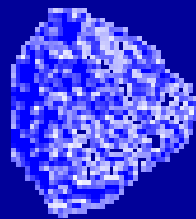
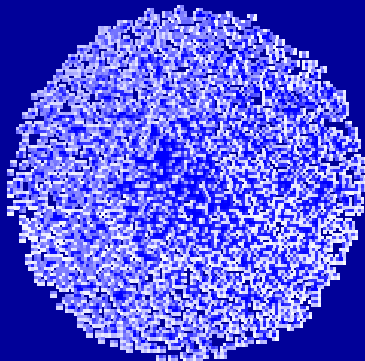
Radiální rozložení  
(distribuční fce)

# Orbital

Polohu elektronu nelze určit přesně – Heisenbergův princip lze ale stanovit pravděpodobnost výskytu elektronu

Radiální část vlnové funkce určuje pravděpodobnost výskytu e směrem od jádra (do  $r = \infty$ ) a počet nodálních ploch

Angulární část vlnové funkce určuje tvar orbitalu (počet nodálních rovin)



# Orbital

Každému orbitalu (vlnové funkci) přísluší hodnota energie  $E_n$

$$E_n = KE + V$$

Nízká potenciální energie, když je elektron blízko jádra

Vysoká kinetická energie pro elektron v malém orbitalu

$\Delta x \Delta p \approx h$  malé  $\Delta x$ , velké  $\Delta p$ , velká  $v$ , velká KE

## Radiální část vlnové funkce

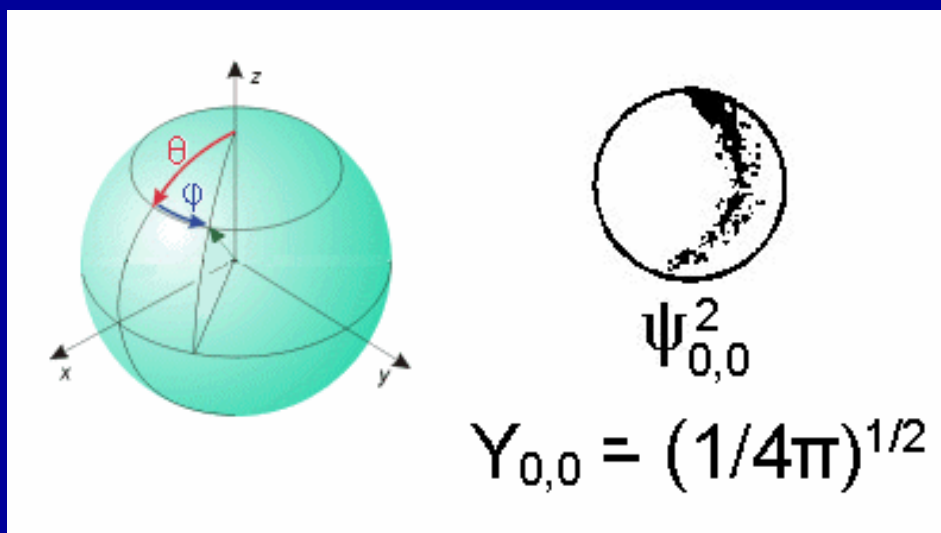
$n$	$l$	$m_l$	$R_{n,l}(r)$
1 (K)	0 (s)	0	$2 (Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$
2 (L)	1 (p)	0	$2 (Z/2a_0)^{3/2} (1 - Zr/2a_0) \exp(-Zr/2a_0)$
2 (L)	1 (p)	$\pm 1$	$2/\sqrt{3} (Z/2a_0)^{3/2} (Zr/2a_0) \exp(-Zr/2a_0)$



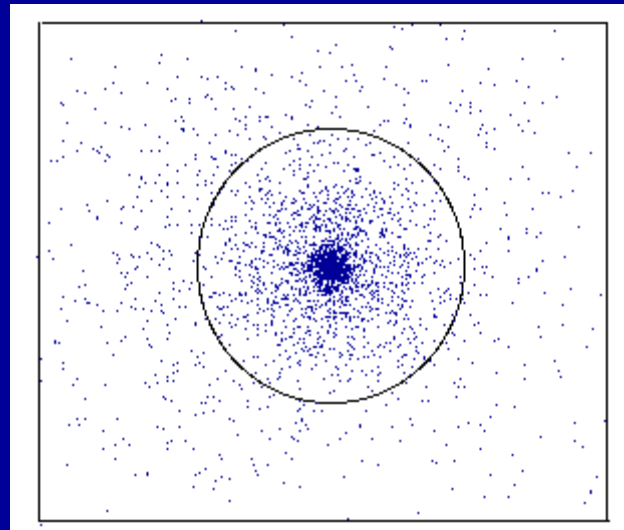
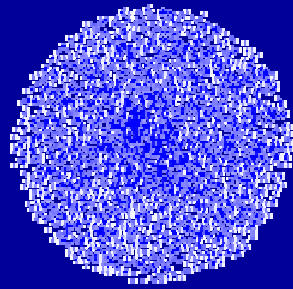
## s - orbitaly

$R_{n,l}(r)$  = radiální část vlnové funkce, závisí jen na vzdálenosti od jádra  $r$

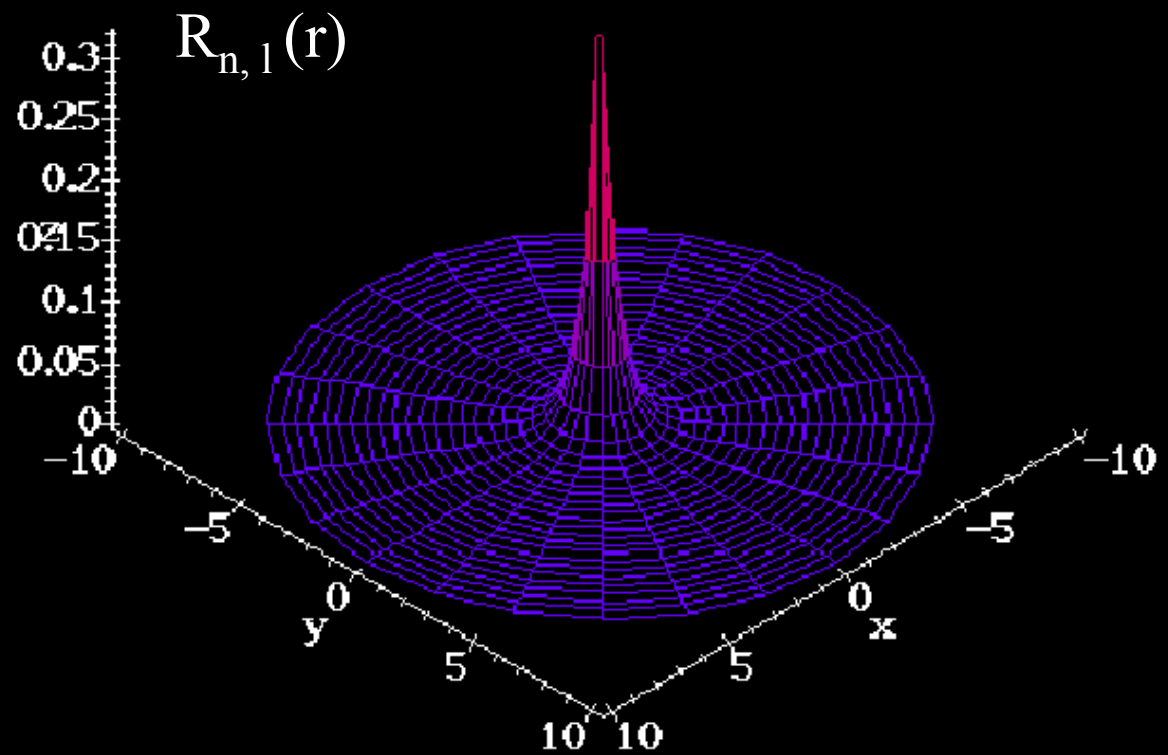
$\chi_{l,m}(\theta, \phi)$  = angulární (úhlová) část vlnové funkce, je konstanta pro s-orbitaly ( $l = 0$ ) = KULOVÝ TVAR

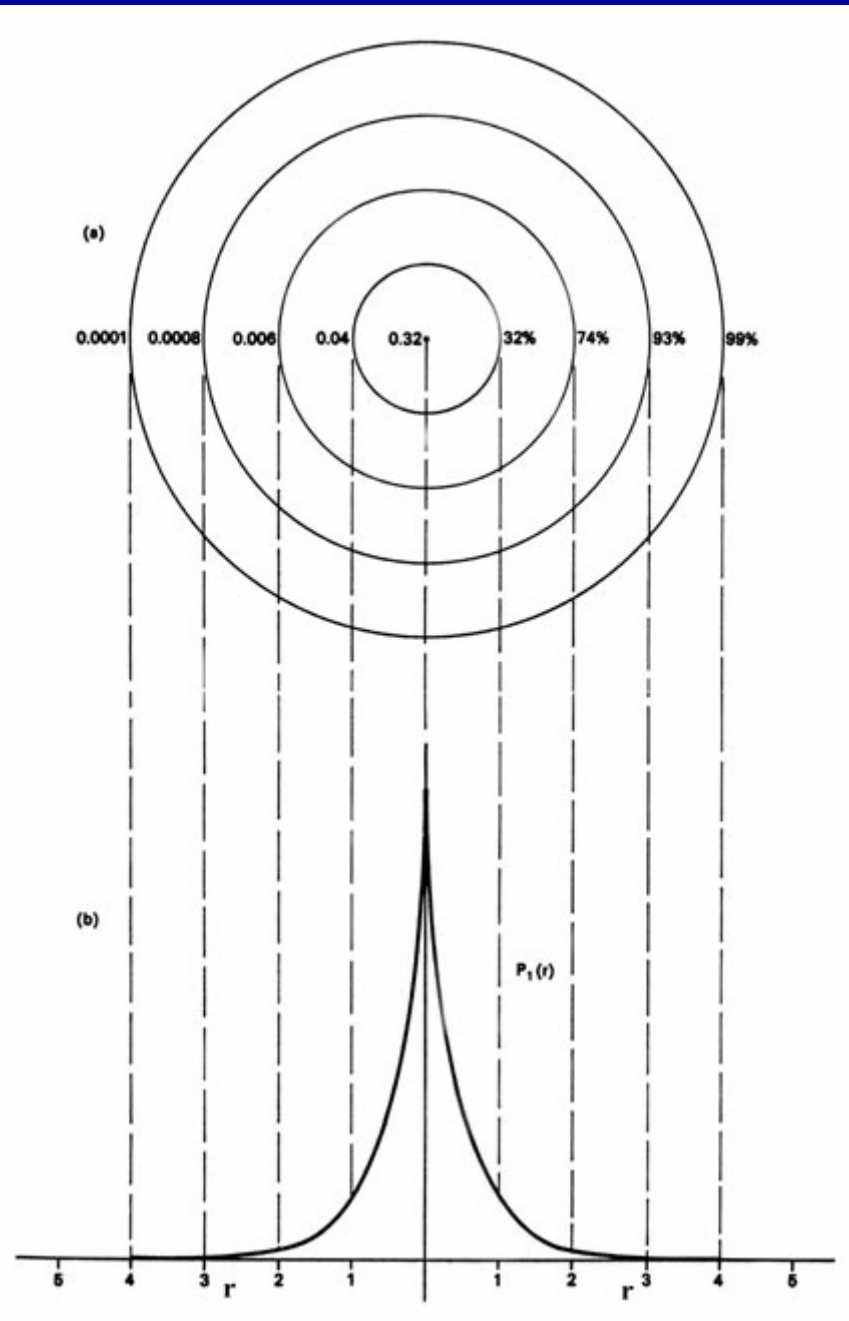


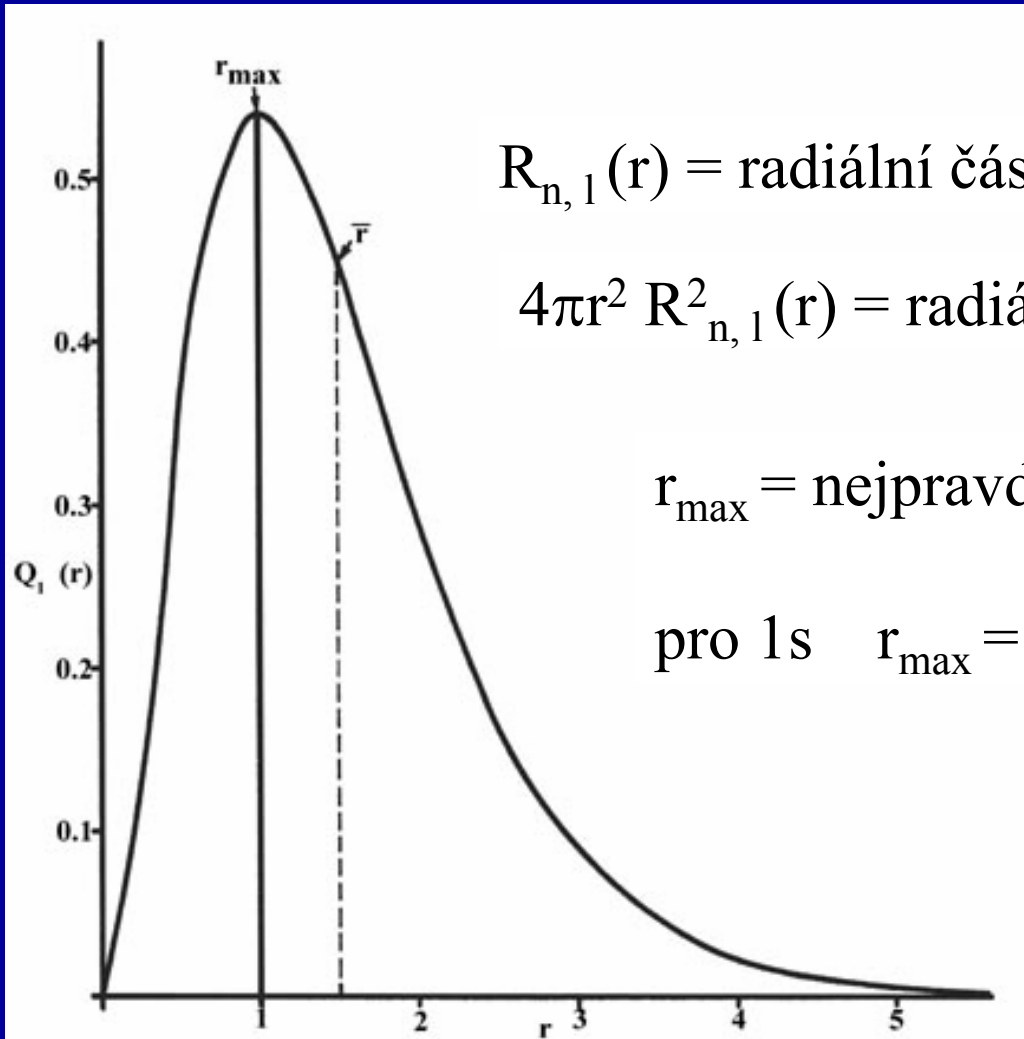
# Atomový orbital 1s



$n = 1, l = 0$





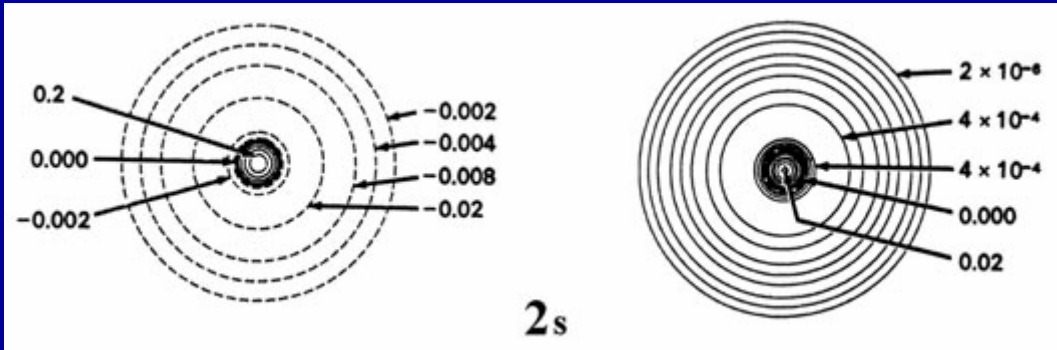


$R_{n,1}(r)$  = radiální část vlnové funkce atomu H

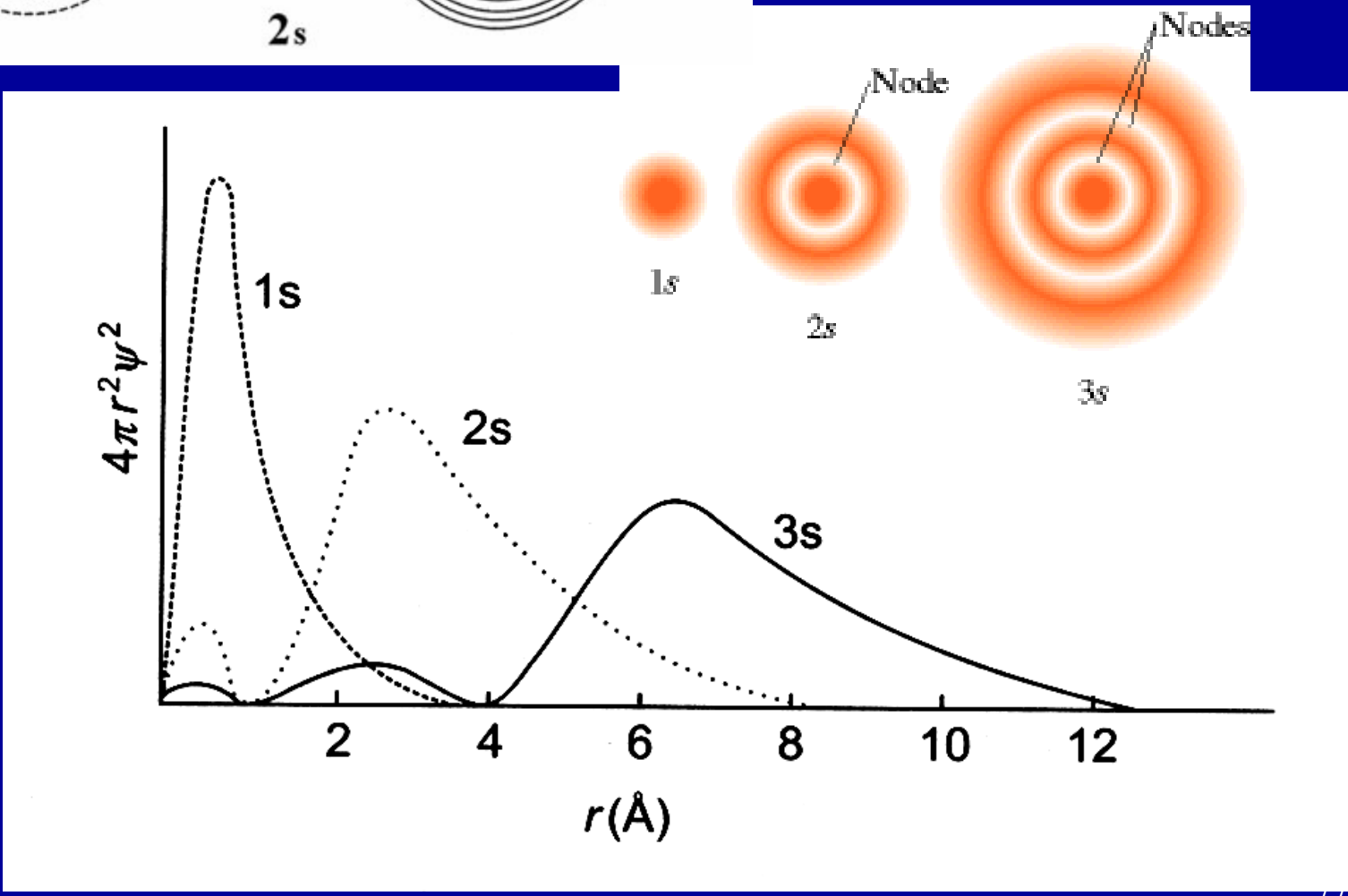
$4\pi r^2 R_{n,1}^2(r)$  = radiální distribuční funkce

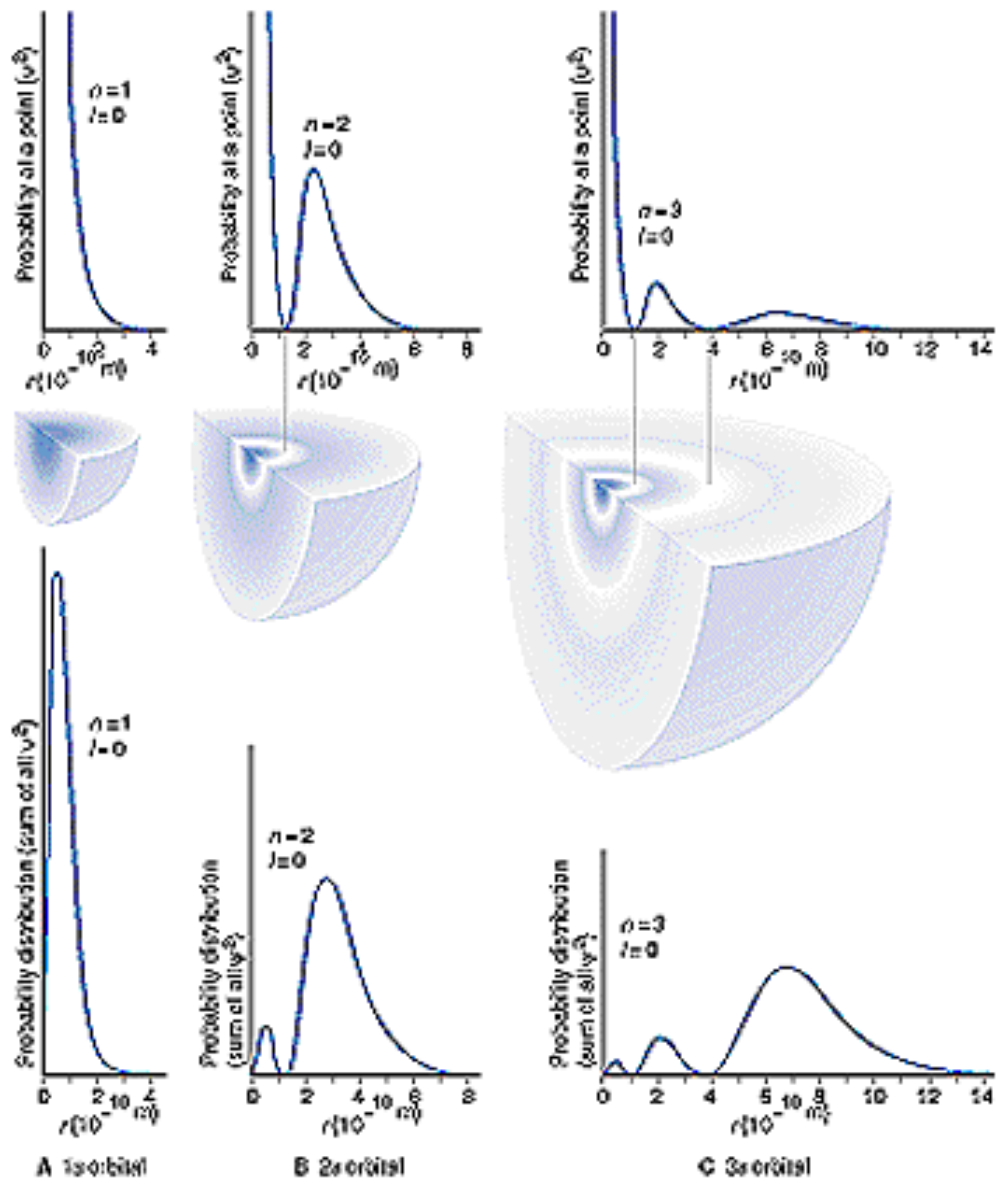
$r_{\max}$  = nejpravděpodobnější poloměr

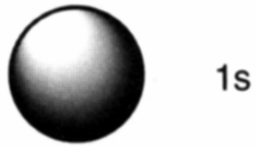
pro 1s  $r_{\max} = a_0$  Bohrův poloměr



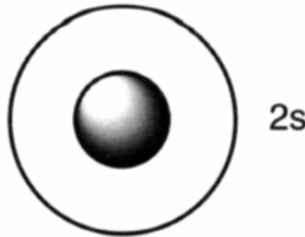
2s



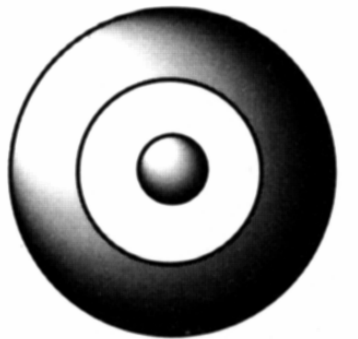




1s



2s



3s

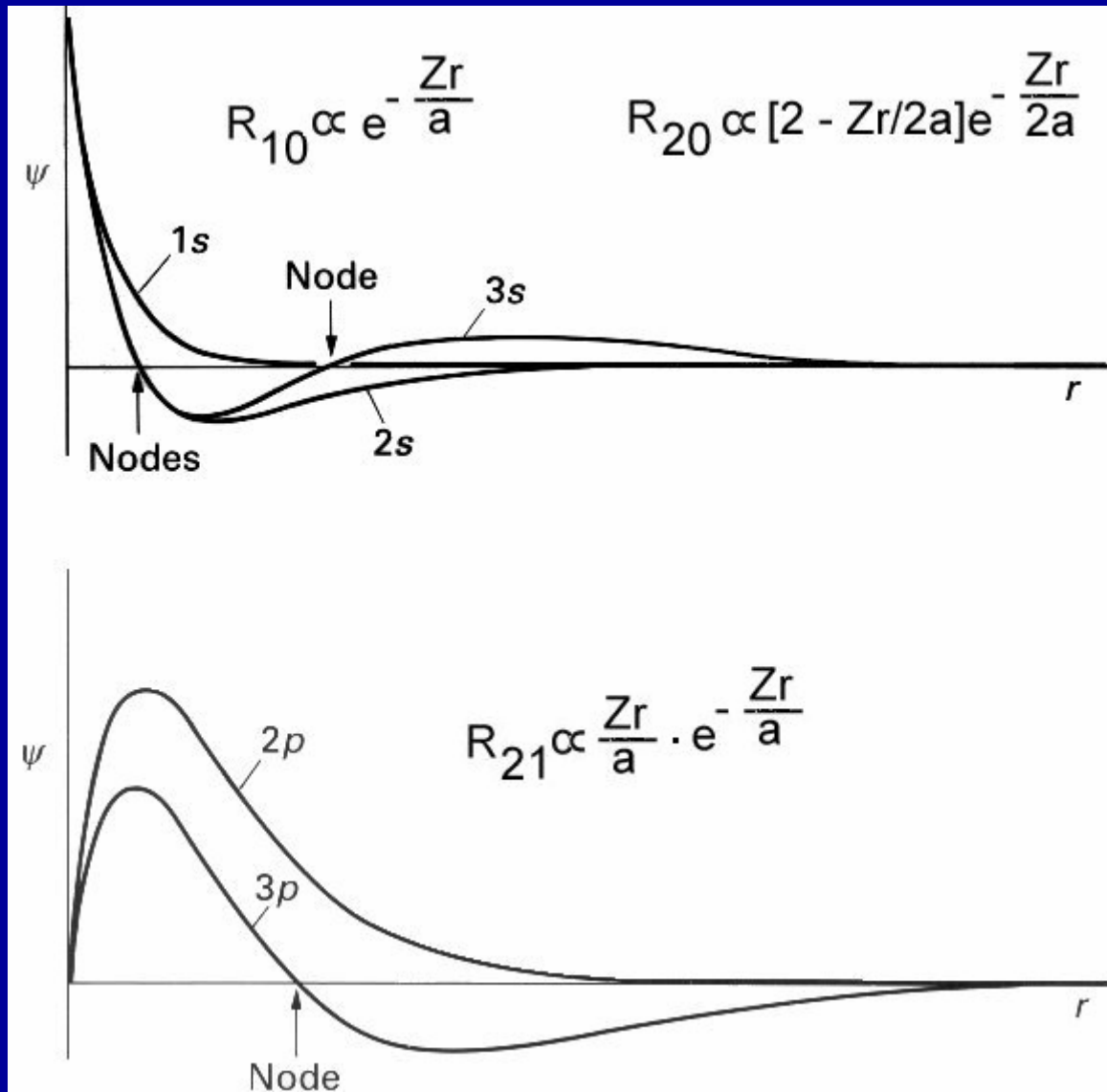


2p<sub>x</sub>

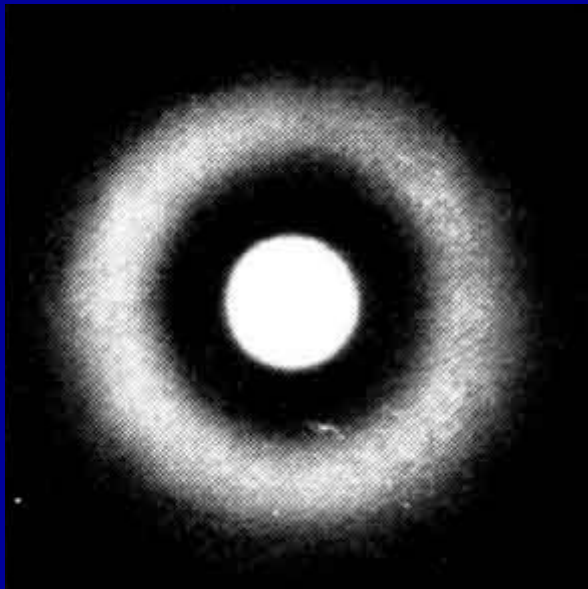
nodal surface



3p<sub>x</sub>



## Uzlové (nodální) plochy

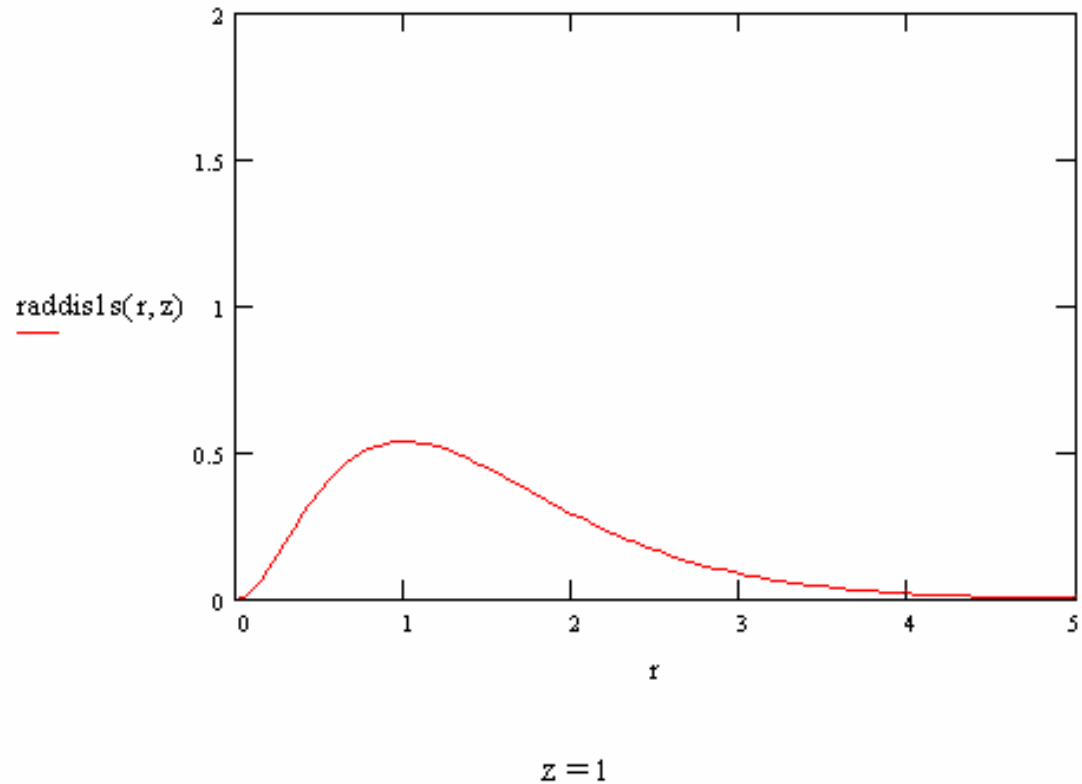


Počet kulových uzlových (nodálních) ploch =  $n - l - 1$



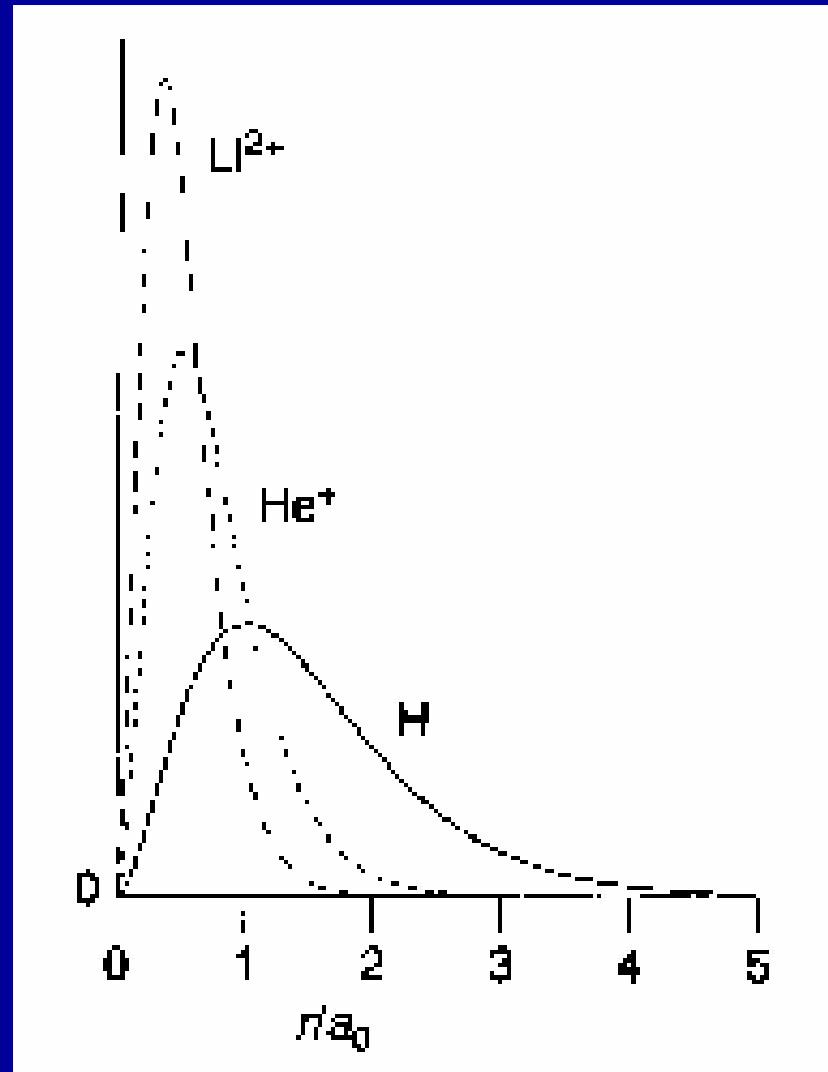
## Účinek $Z$ na radiální část vlnové funkce $s$

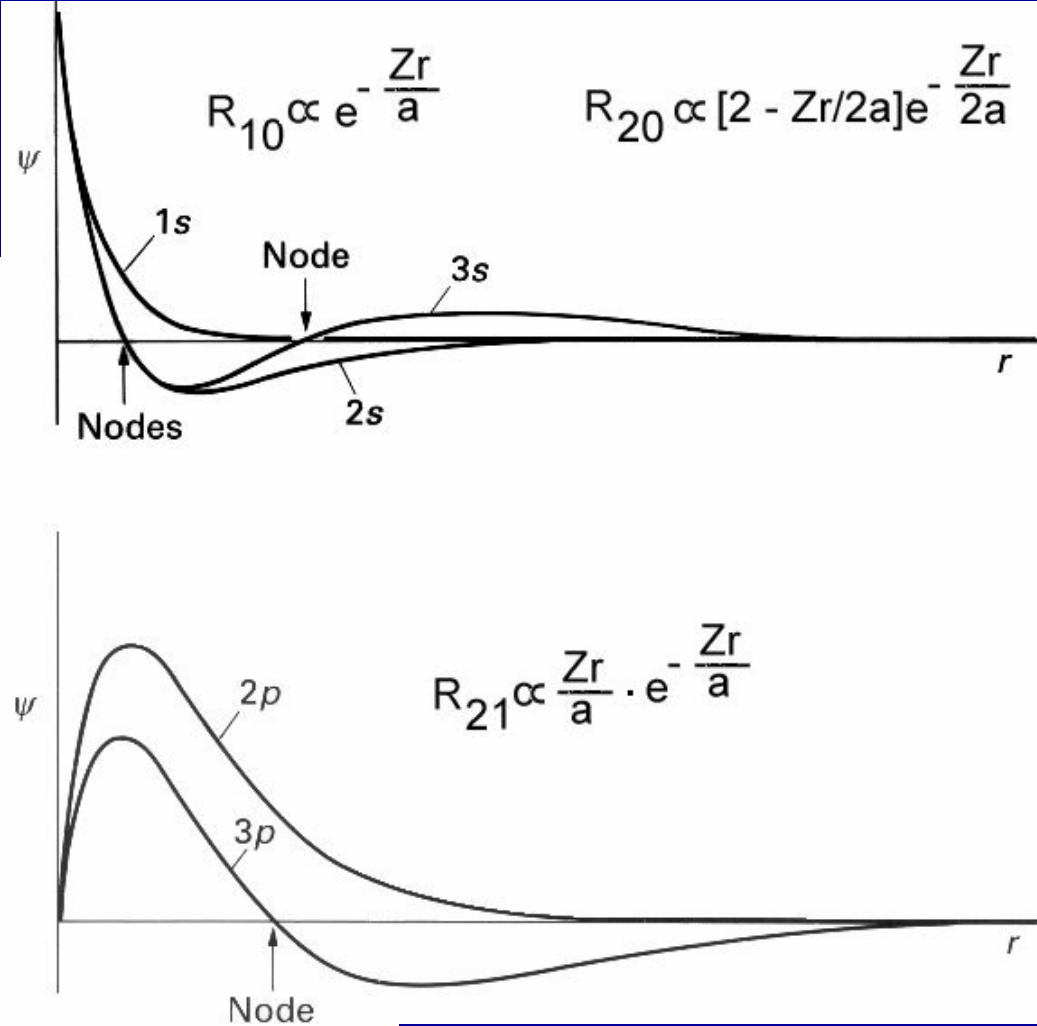
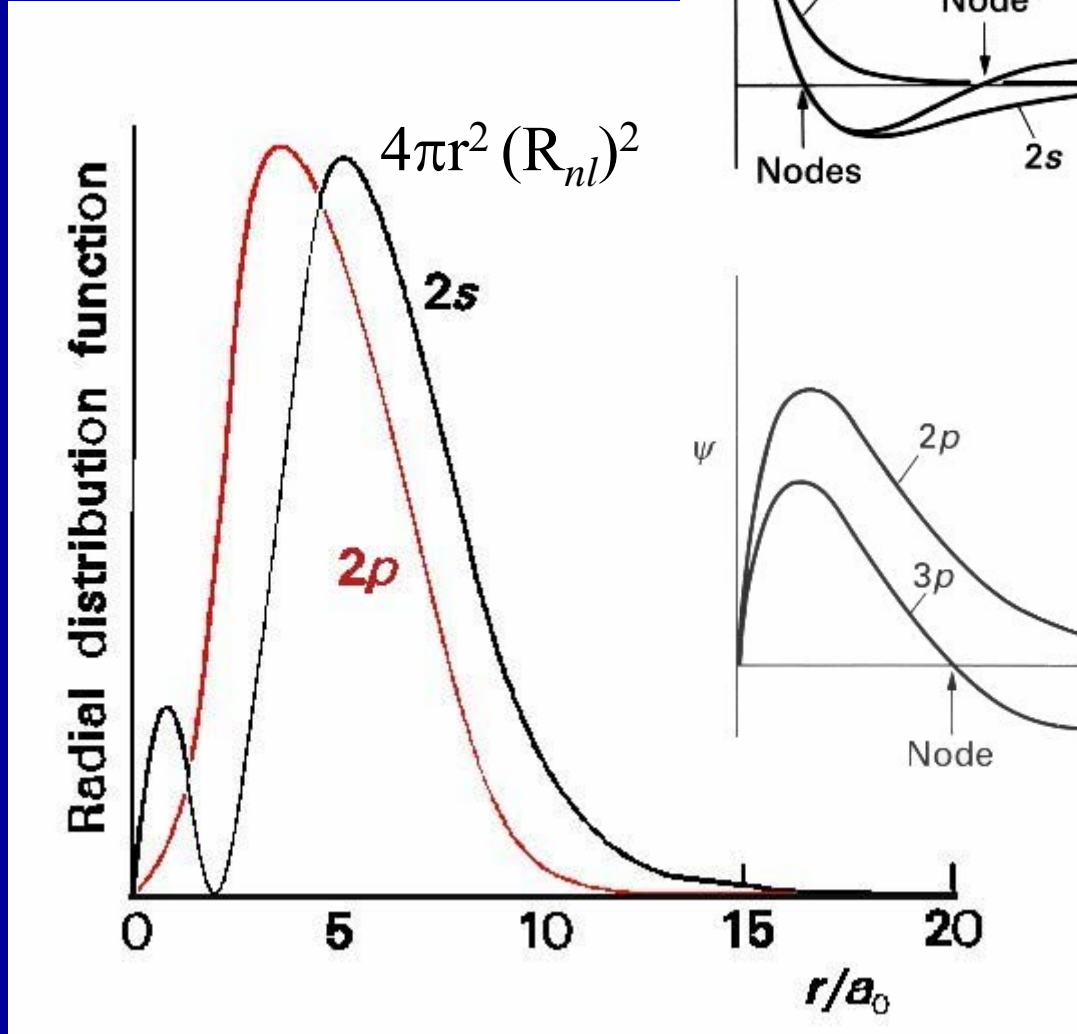
$$R_{n,1}(r) = 2\sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$



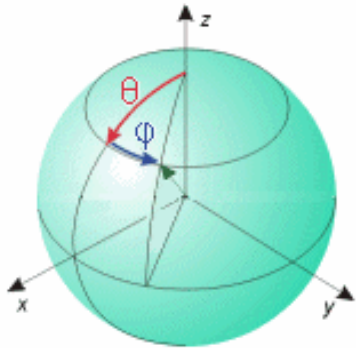
S rostoucím nábojem jádra se poloha maxima pravděpodobnosti výskytu  $e$  přibližuje k jádru

## Radiální distribuční funkce 1s





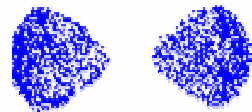
# Angulární část vlnové funkce p orbitalů



$\psi_{1,0}^2$



$\psi_{1,\pm 1}^2$

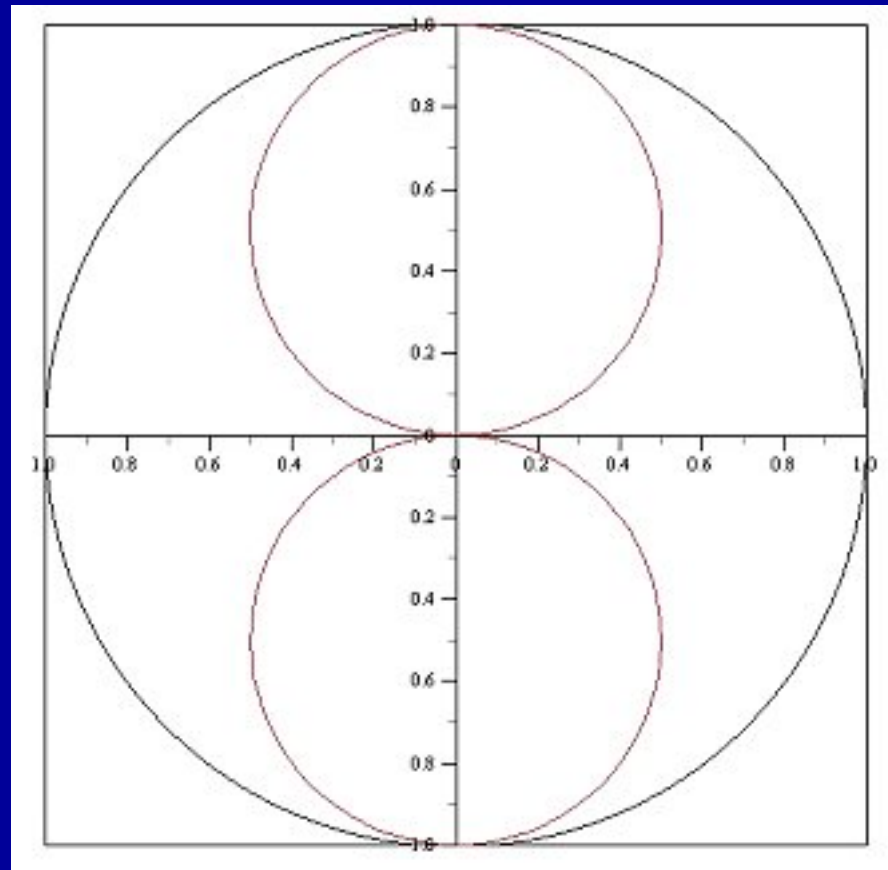
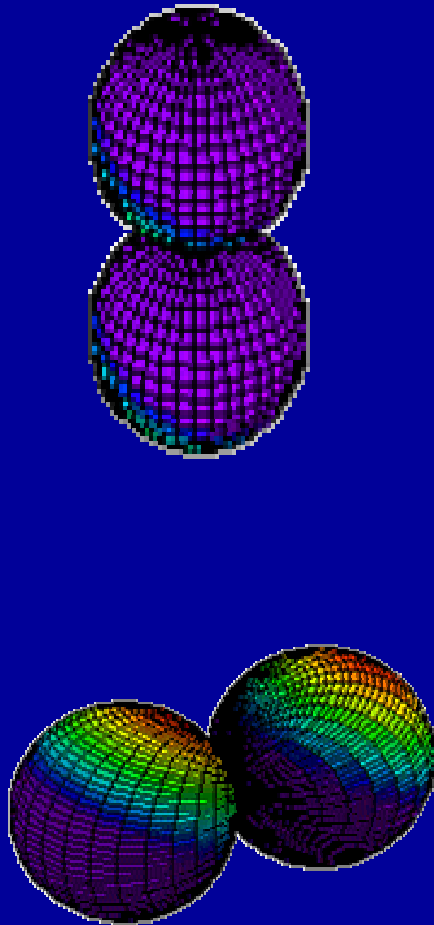


$$Y_{1,0} = (1/4\pi)^{1/2} 3^{1/2} \cos\theta$$

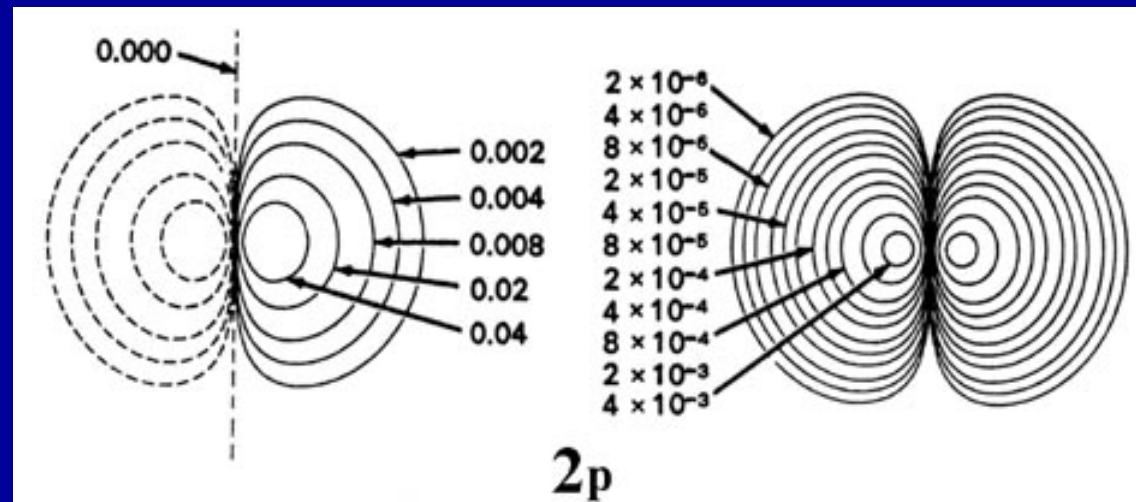
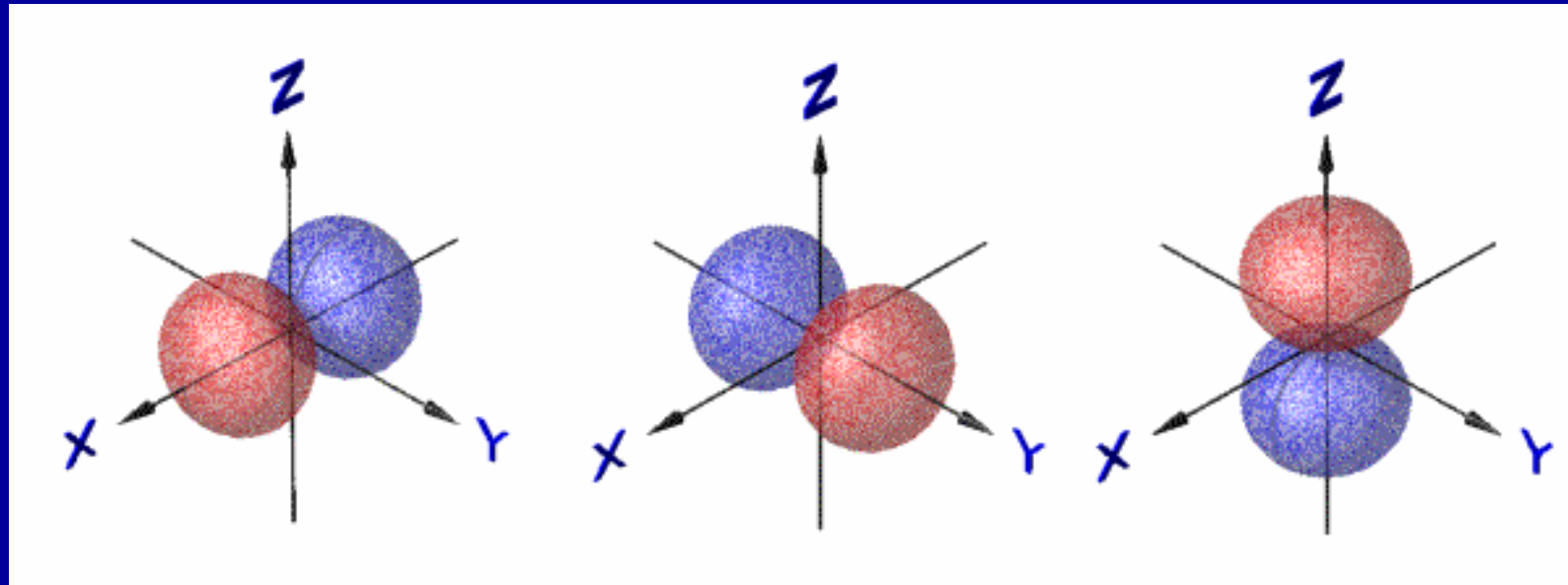
$$Y_{1,\pm 1} = (1/4\pi)^{1/2} (\mp 3/2)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

# p - orbital

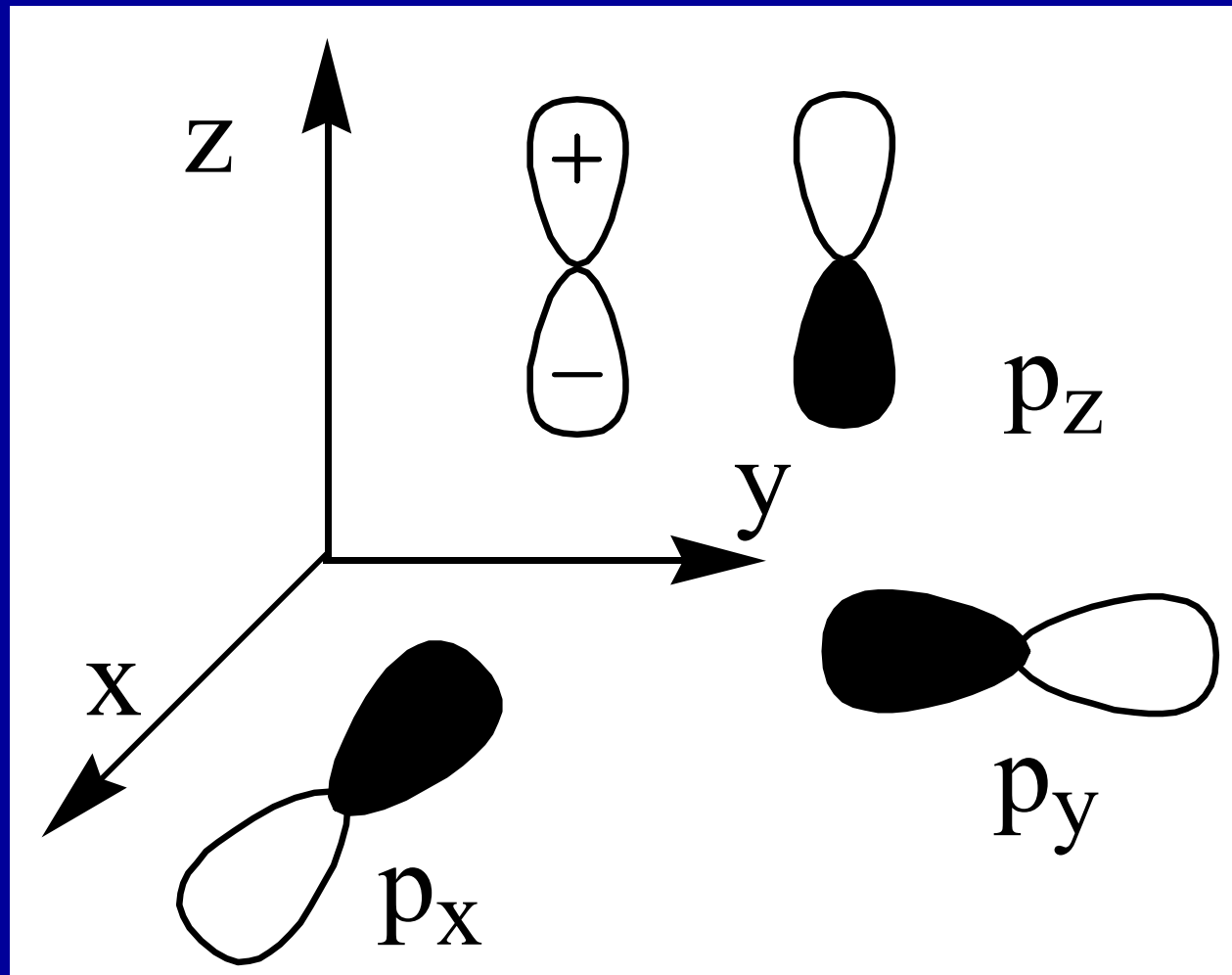
$$n = 2, l = 1, m = 1, 0, -1$$



# p - orbital



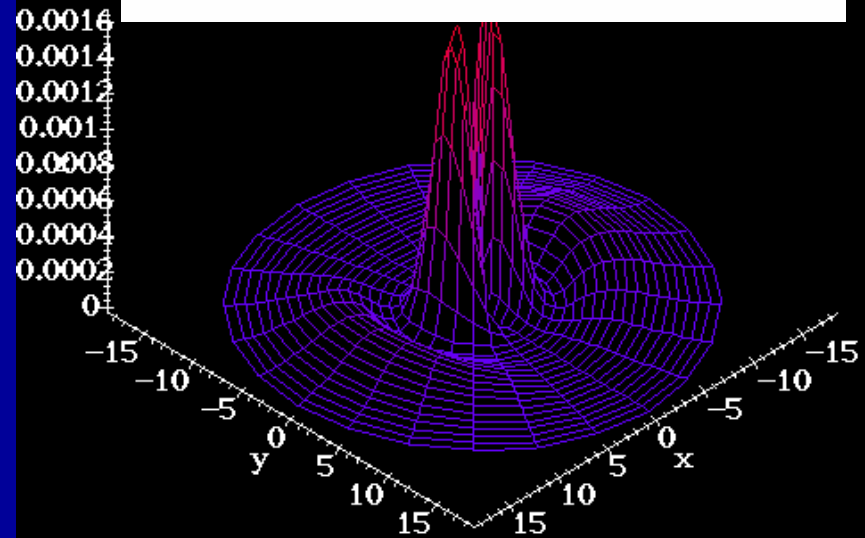
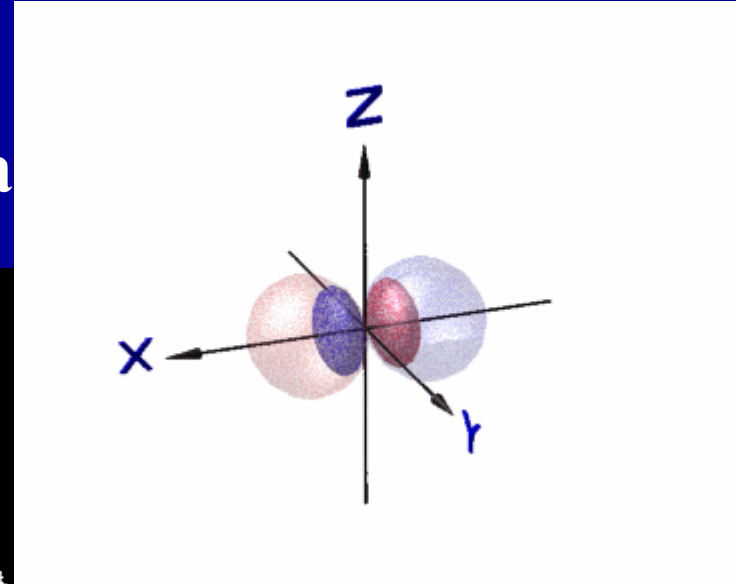
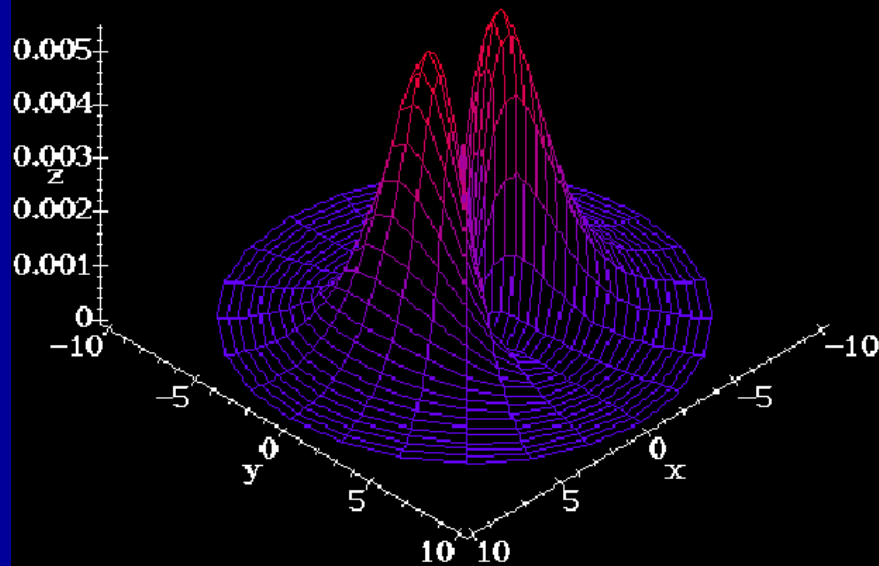
# p - orbital



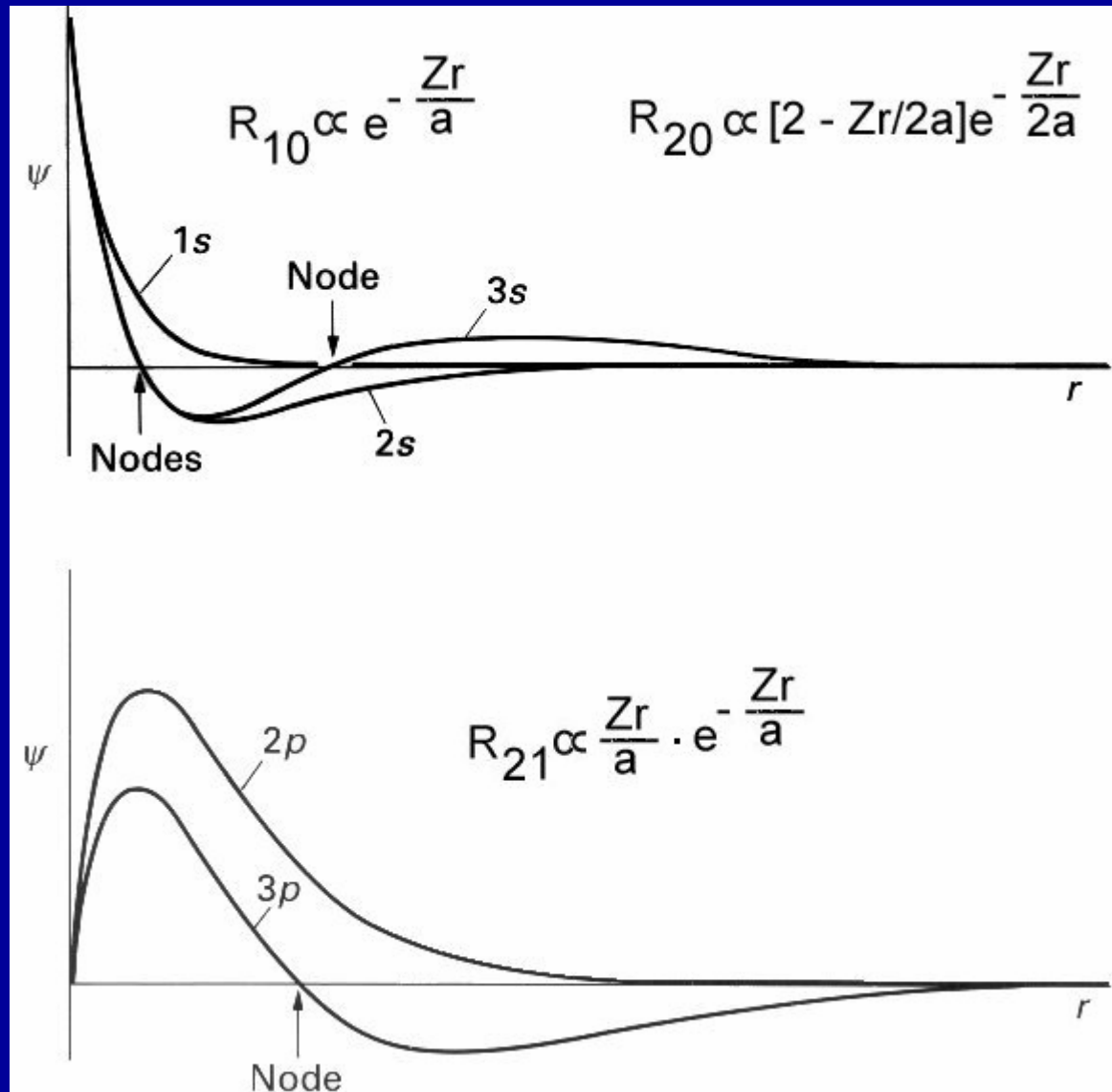
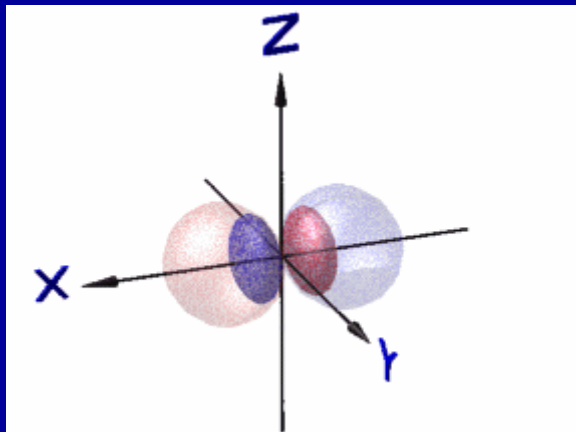
# p - orbital

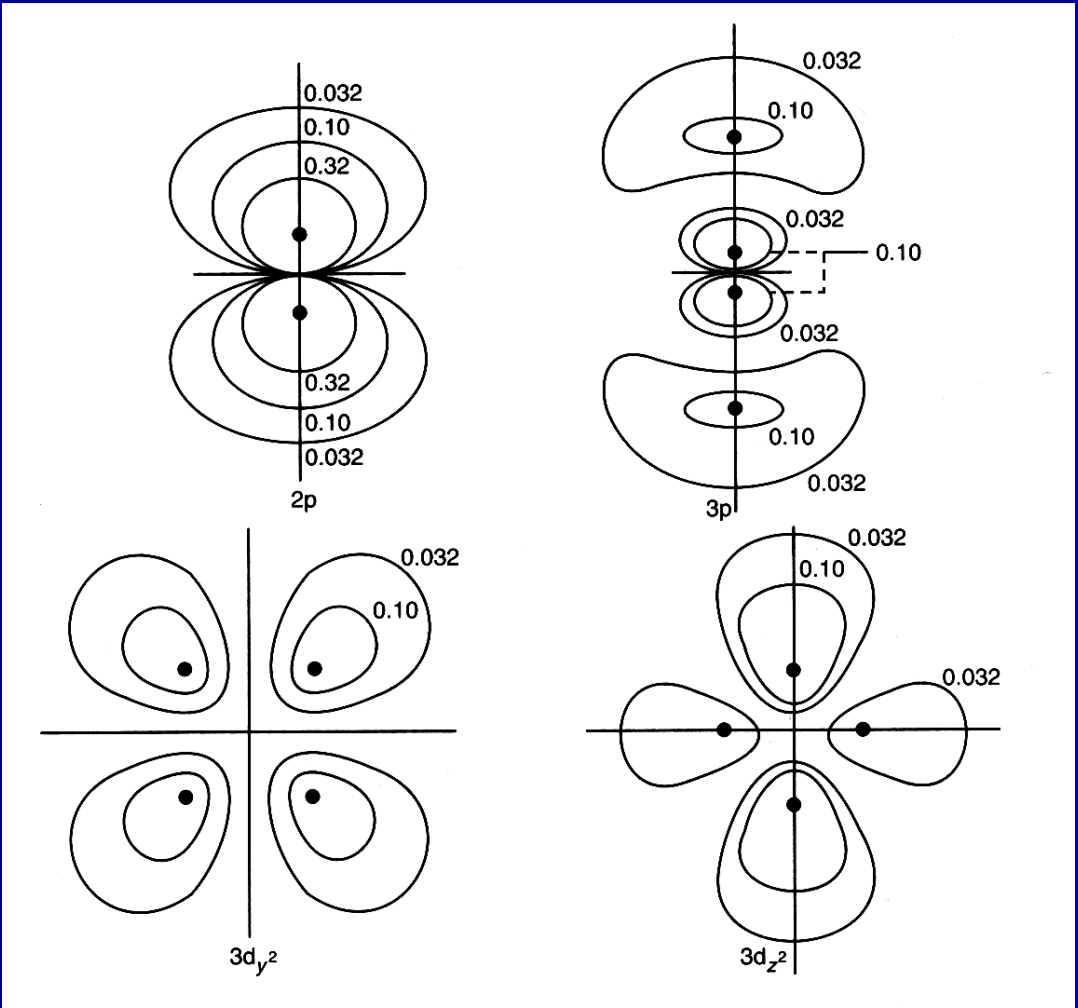
2p orbital:  $n=2, l=1, m=0$

$$n = 2, l = 1, m = 0$$

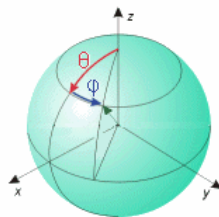
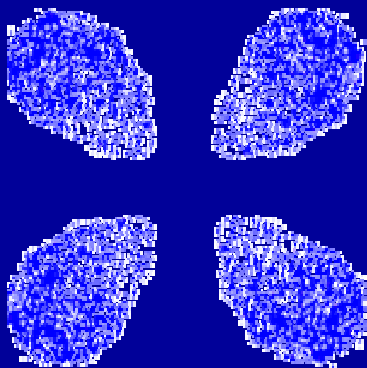
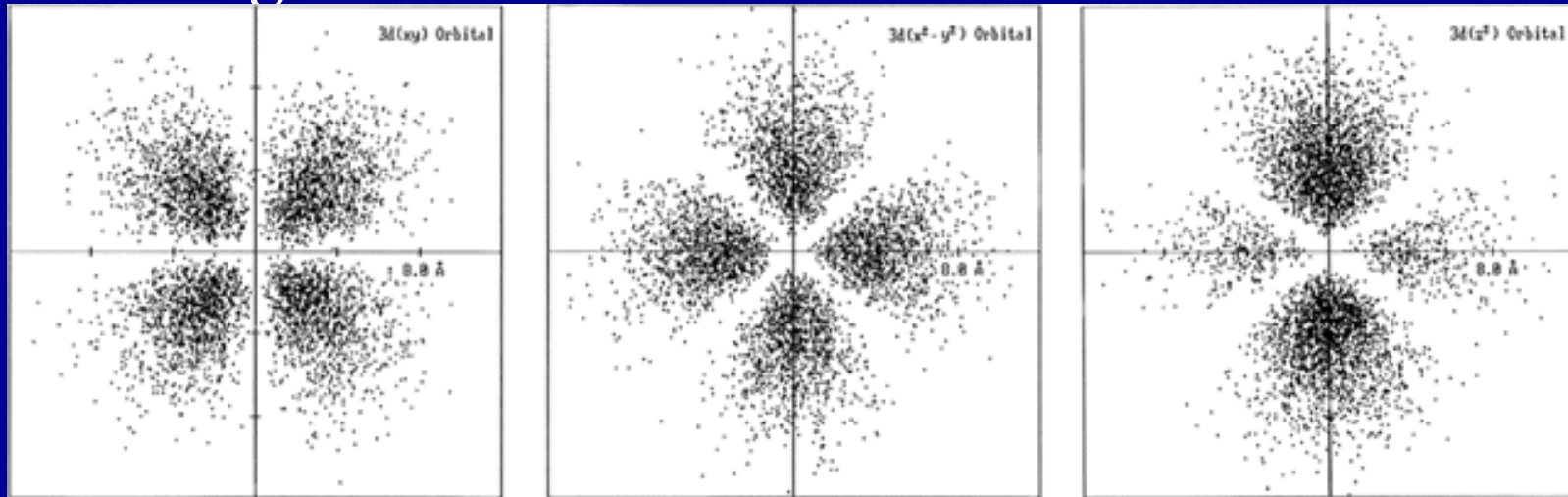








# Angulární část vlnové funkce d orbitalů



$\Psi_{2,0}^2$



$\Psi_{2,\pm 1}^2$



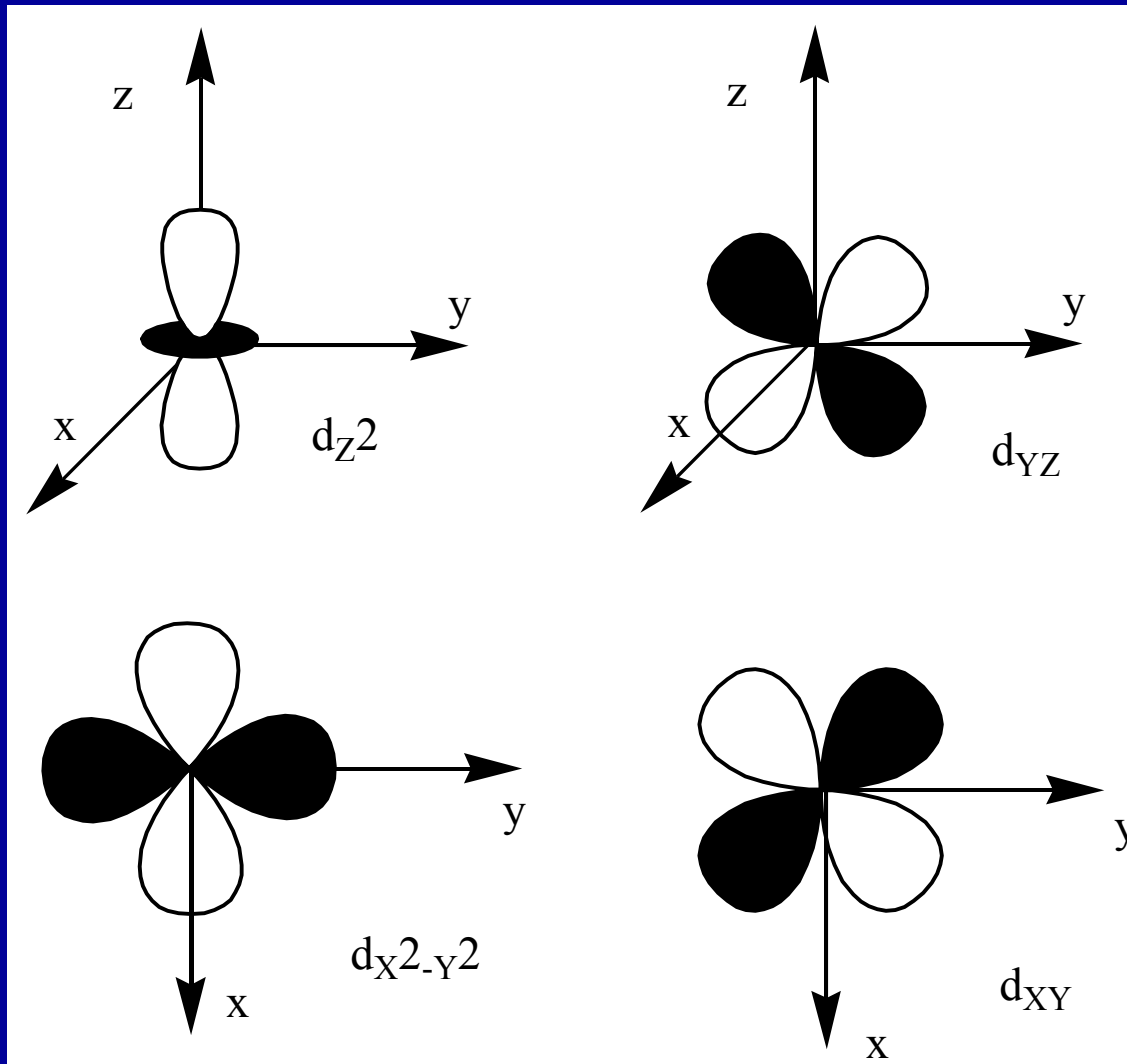
$\Psi_{2,\pm 2}^2$

$$Y_{2,0} = (1/4\pi)^{1/2} (5/4)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

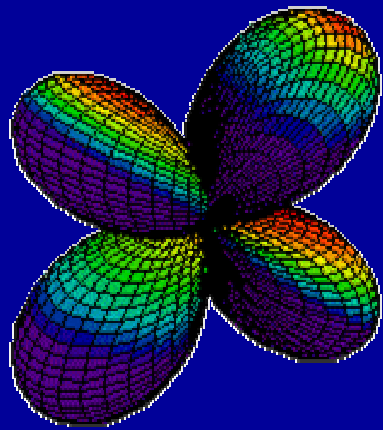
$$Y_{2,\pm 1} = (1/4\pi)^{1/2} (\mp 15/4)^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_{2,\pm 2} = (1/4\pi)^{1/2} (15/8)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$$

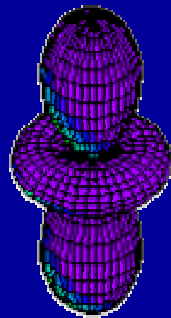
# d - orbitaly



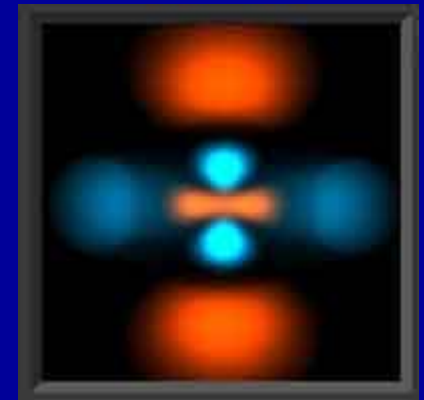
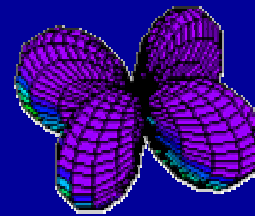
# d - orbitaly



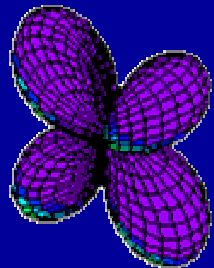
$d_{z^2}$



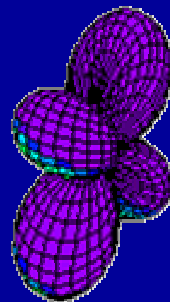
$d_{x^2-y^2}$



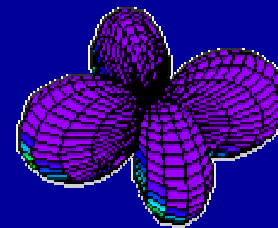
$d_{yz}$

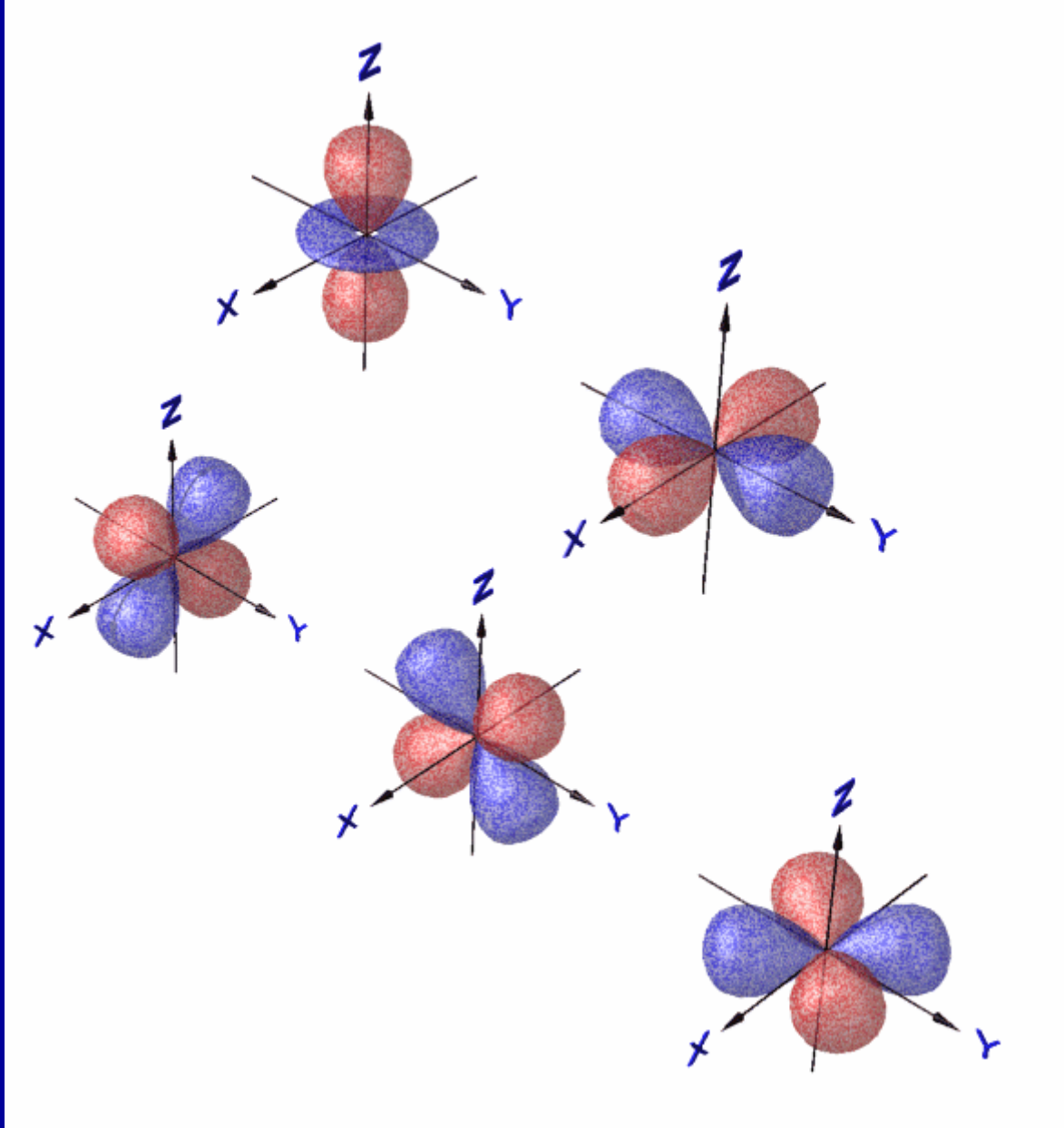


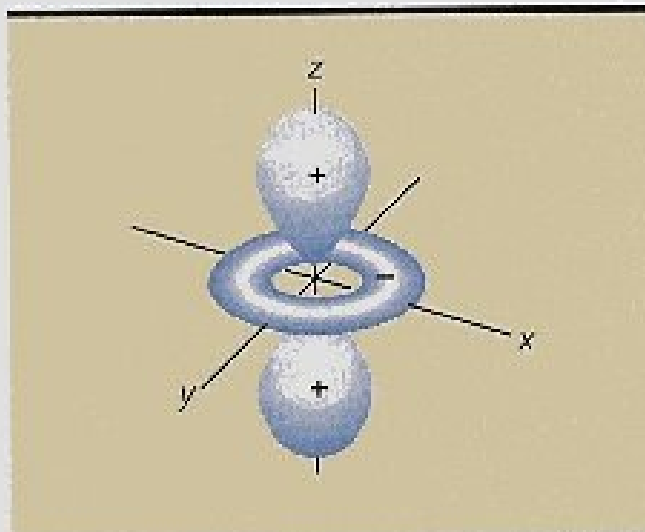
$d_{xz}$



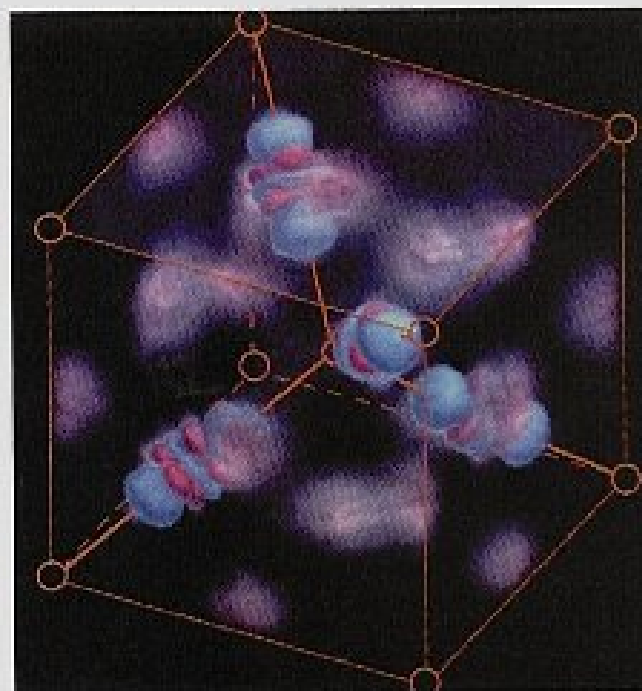
$d_{xy}$





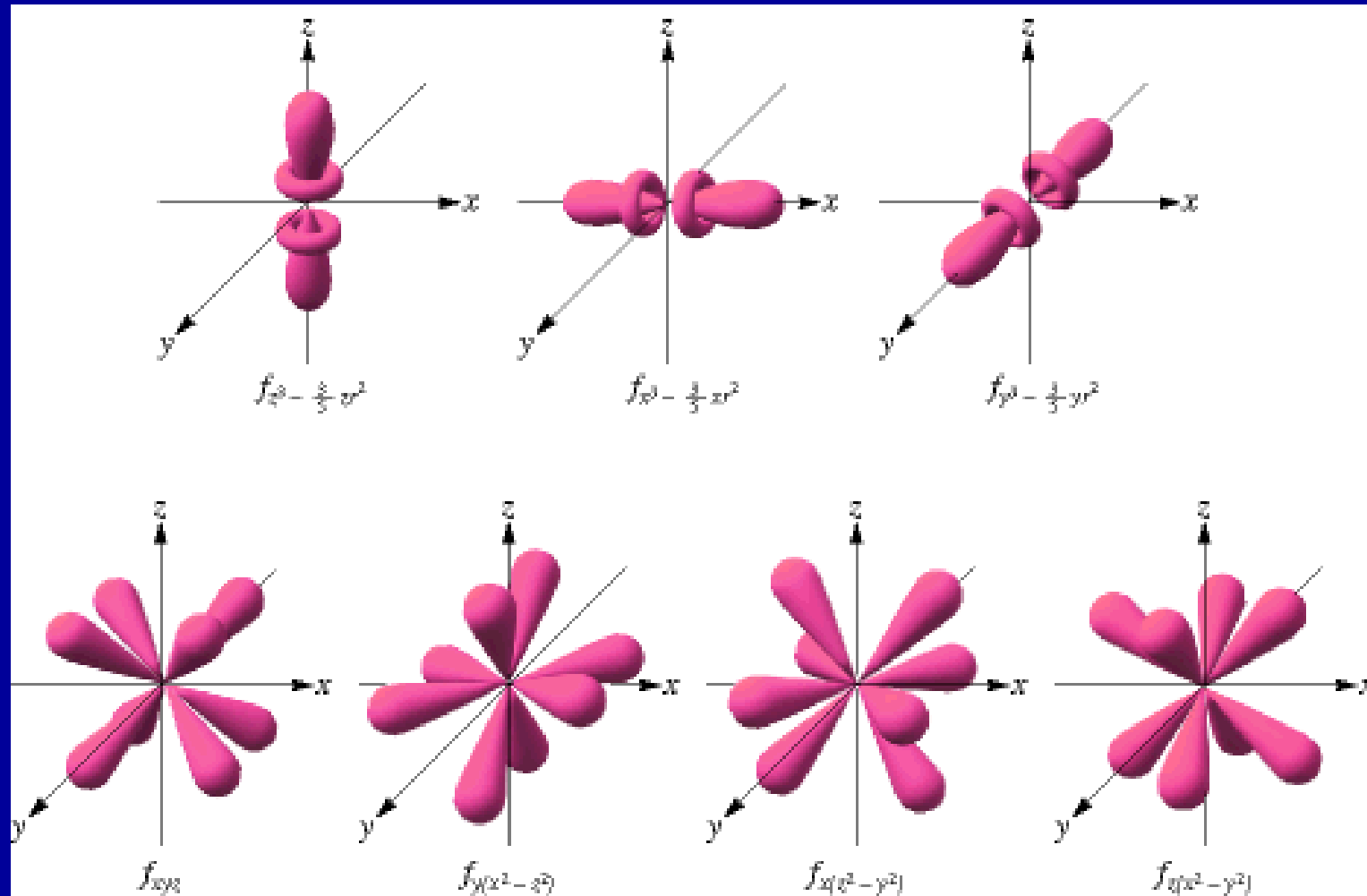


*Obtained by subtracting a calculated electron density distribution from a measured distribution,  $\text{Cu}_2\text{O}$  density difference map (right) plotted by Arizona State researchers shows that regions of depleted density (blue) appear on copper atoms and strongly resemble textbook drawings of  $d_z^2$  orbitals (above), and regions of enhanced density (pink) appear between copper atoms, indicating Cu–Cu covalent bonding.*



**8** SEPTEMBER 6, 1999 C&EN

# f - orbitaly

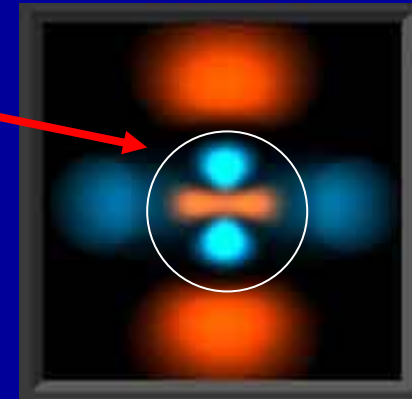




# Uzlové (nodální) plochy a roviny

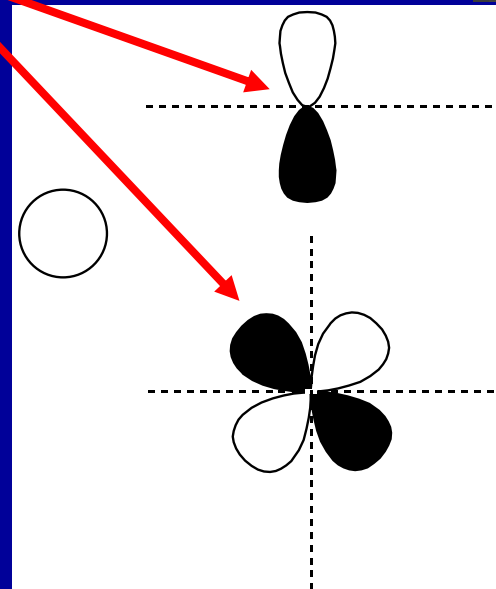
Kulové uzlové (nodálních) plochy =  $n - l - 1$

Platí pro s, p, d, f,....



Uzlové (nodálních) roviny:

Orbital	Počet
s	0
p	1
d	2
f	3
.	.
.	.



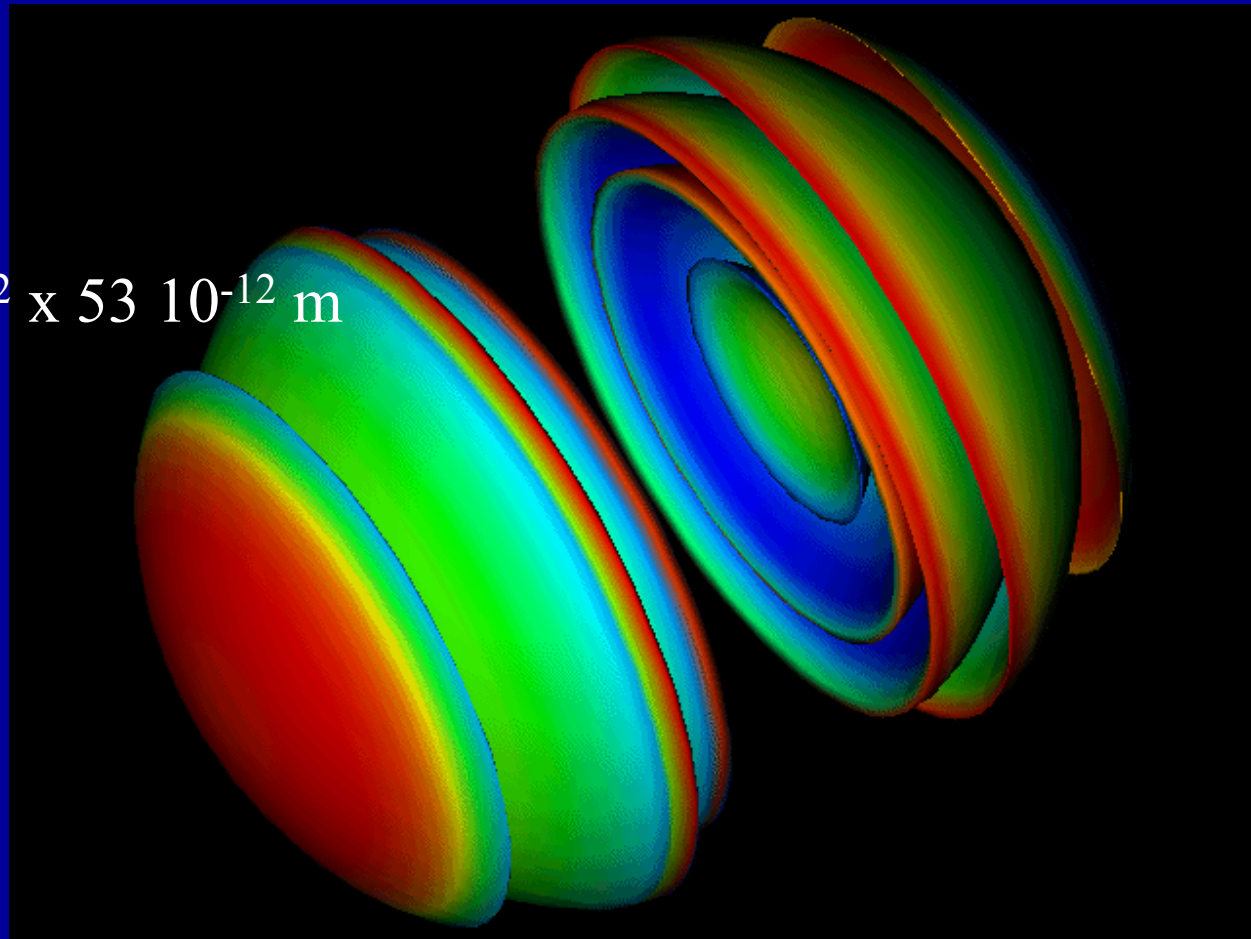
Pouze s-orbitaly mají nenulovou hodnotu vlnové funkce na jádře

# Rydbergovy elektrony

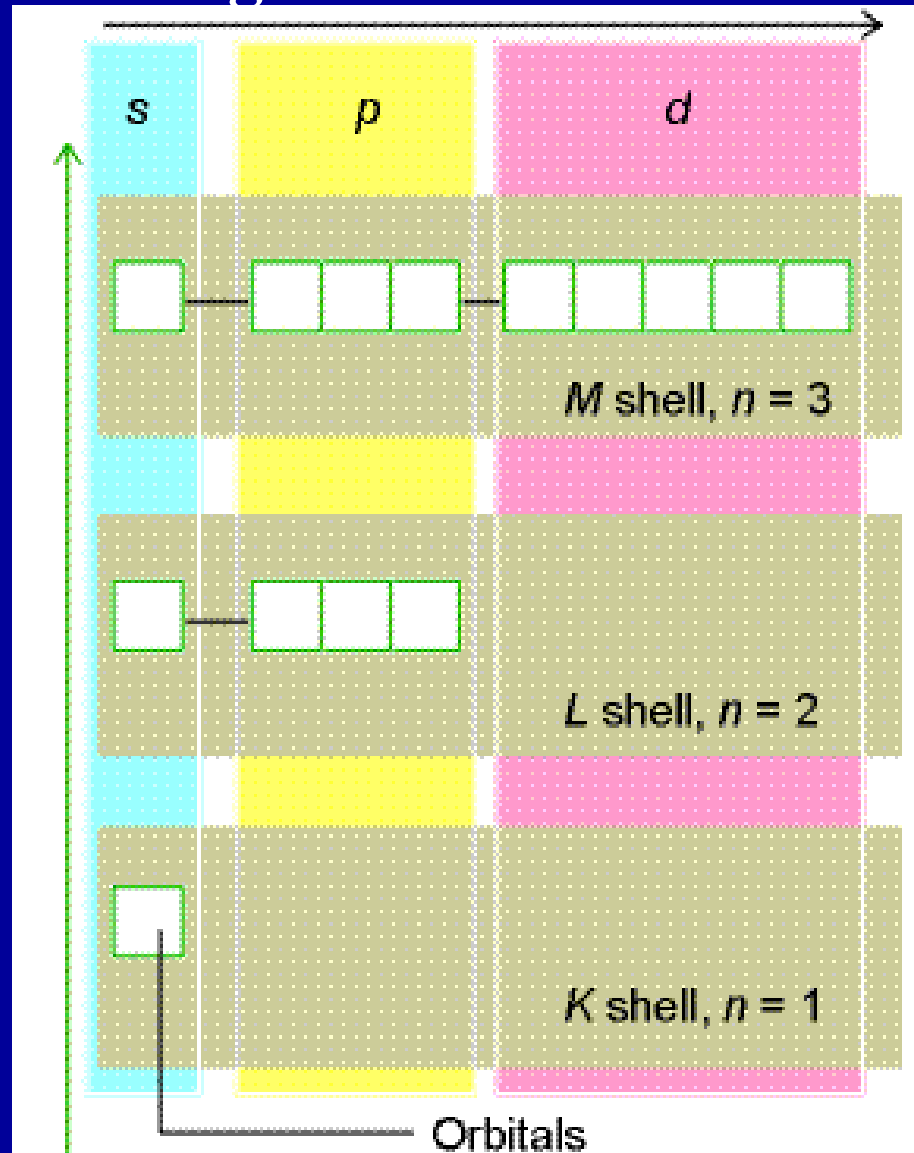
$$r = n^2 a_0 / Z$$
$$a_0 = 53 \text{ pm}$$

$$1 \text{ } 10^{-6} \text{ m} = n^2 \times 53 \text{ } 10^{-12} \text{ m}$$

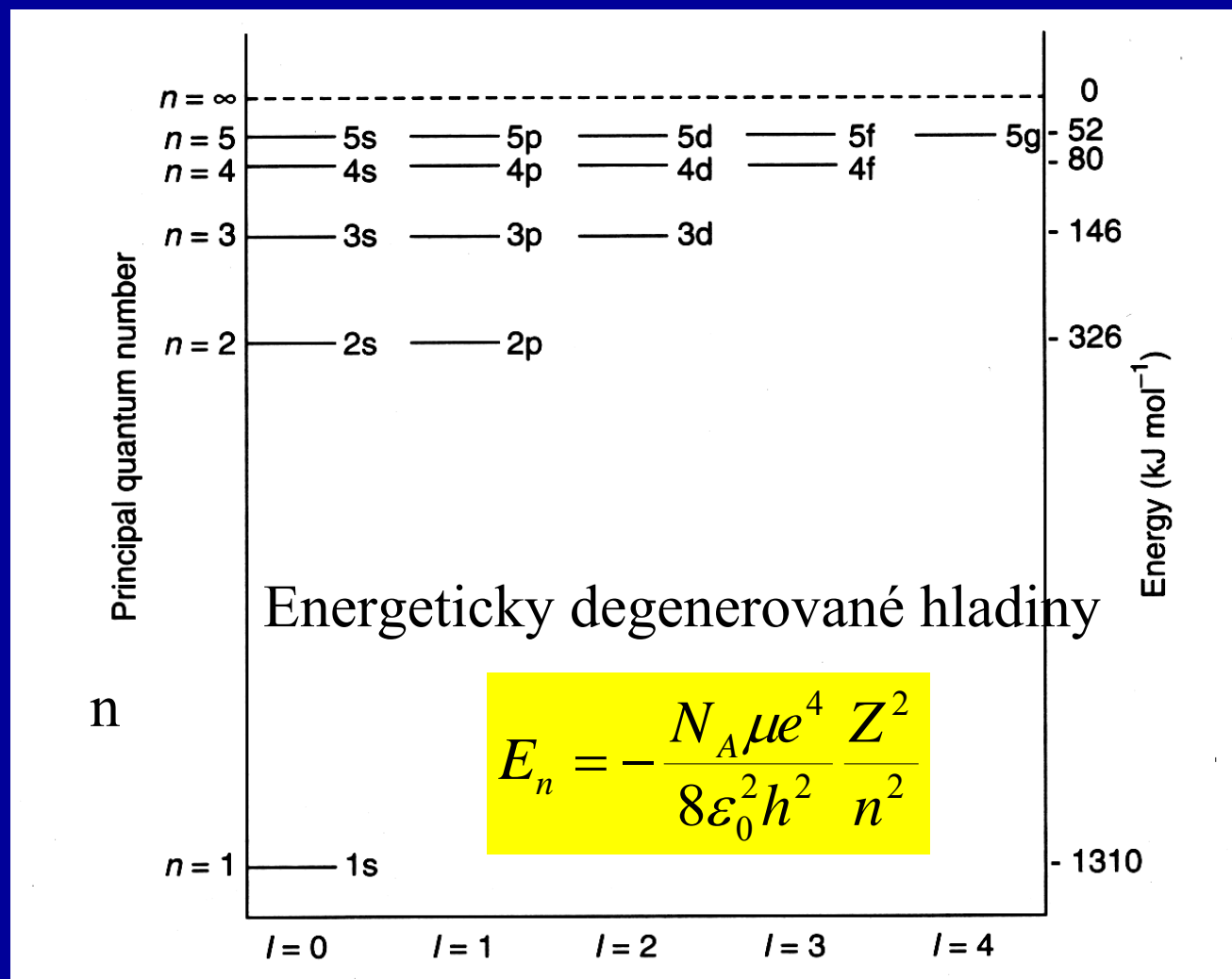
$$n = 138$$



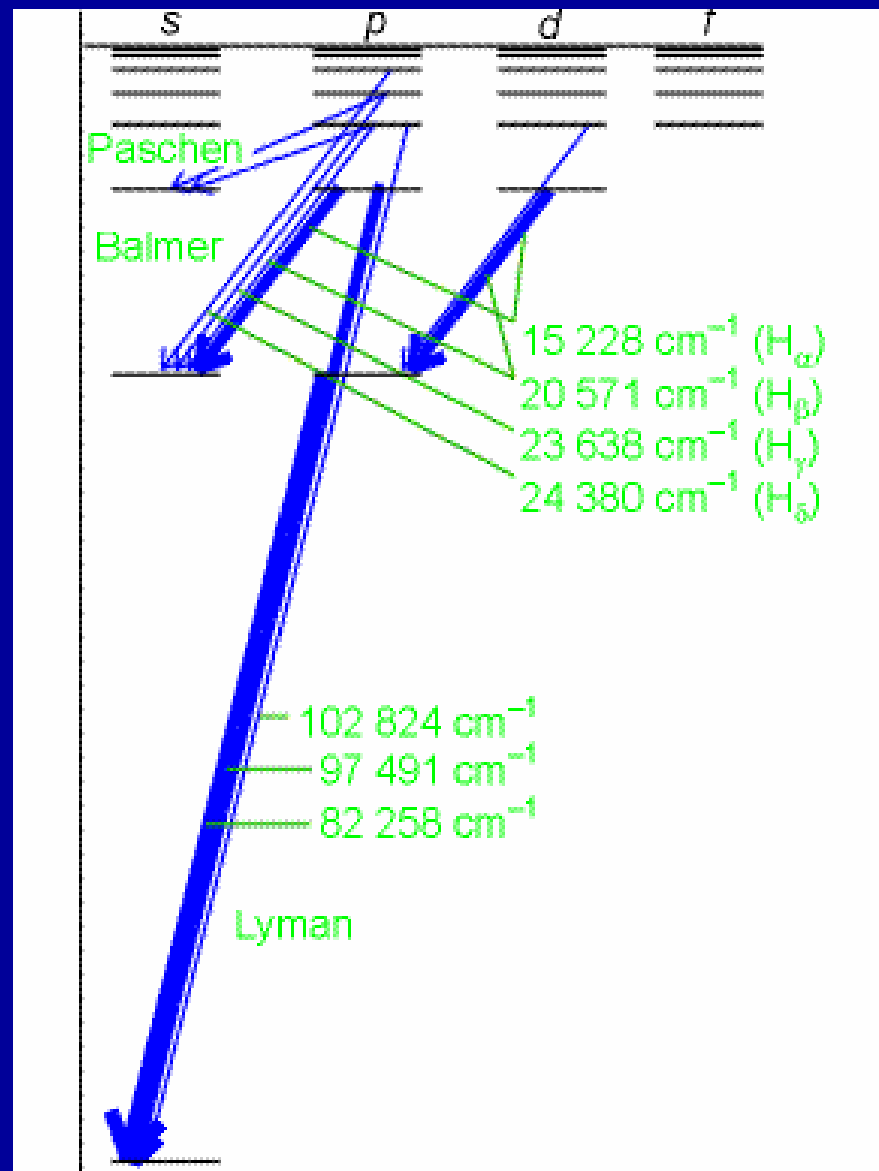
# Energie orbitalů v H atomu



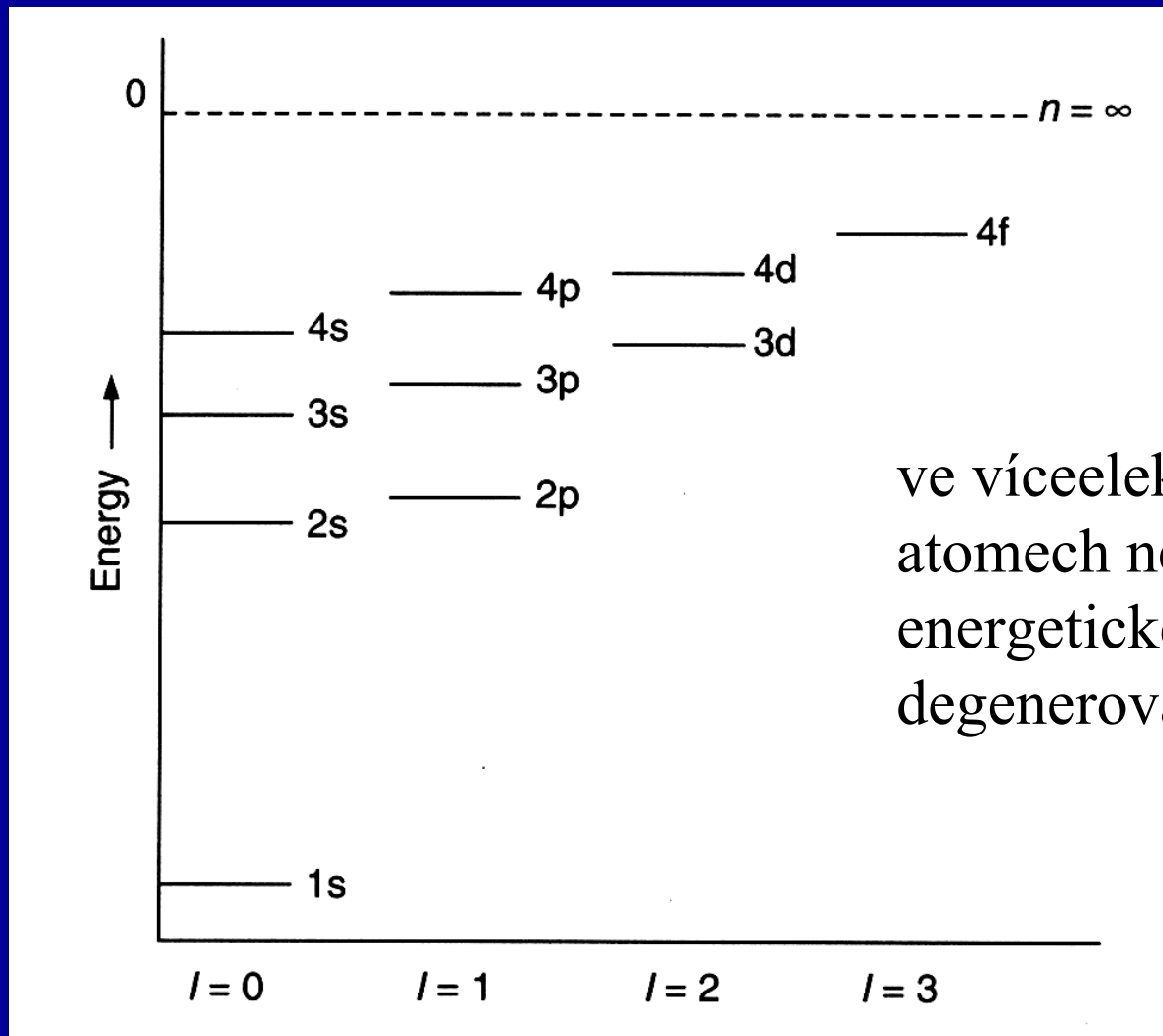
# Energie orbitalů v H atomu



Degenerované hladiny –  
Neštěpené čáry ve spektru H  
 $3p \rightarrow 2s = 3d \rightarrow 2p$

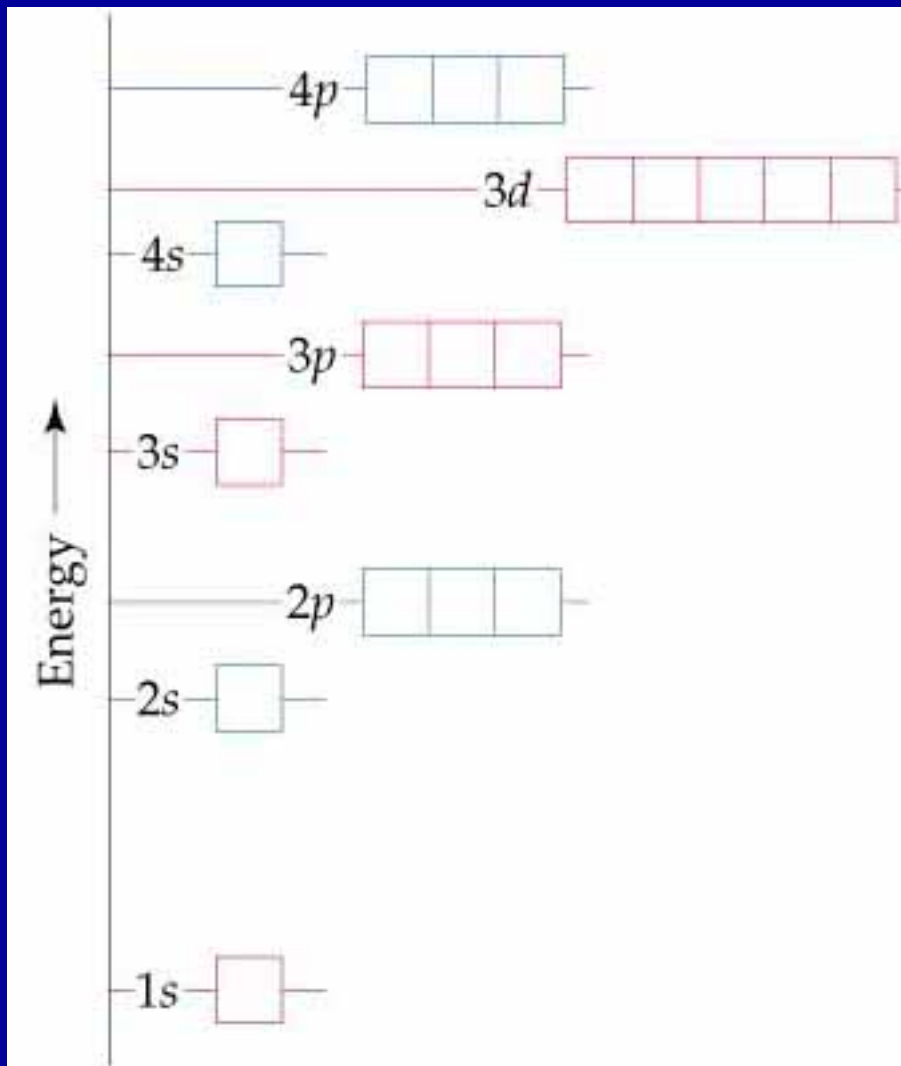


# Energie orbitalů ve víceelektronových atomech



ve víceelektronových atomech nejsou energetické hladiny degenerované

# Energie orbitalů ve víceelektronových atomech

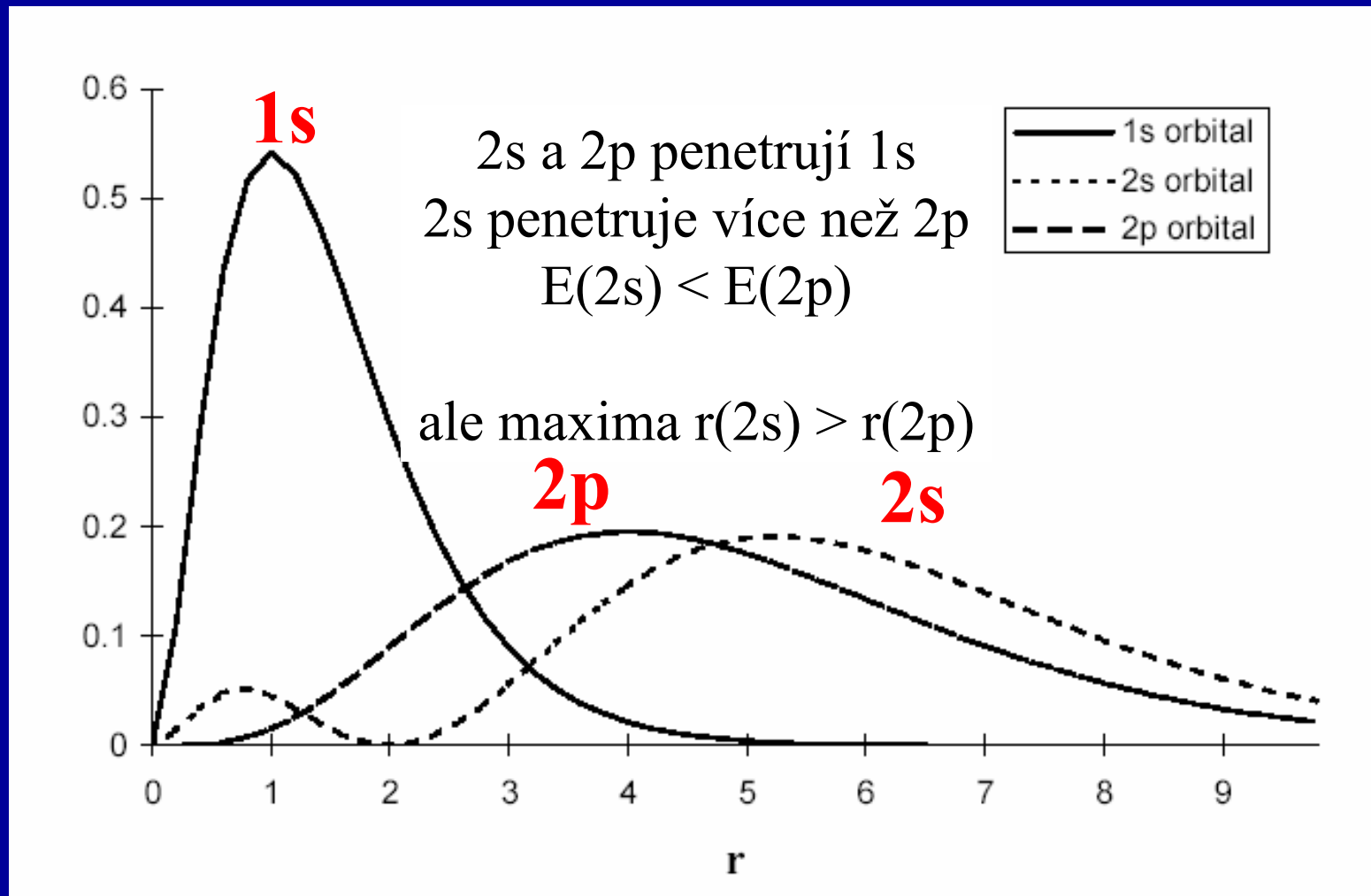


Stabilnější orbital  
(nižší energie)

Nižší ( $n + l$ )

Při rovnosti  $n + l$   
nižší  $n$

## Víceelektronové atomy – Penetrace a stínění





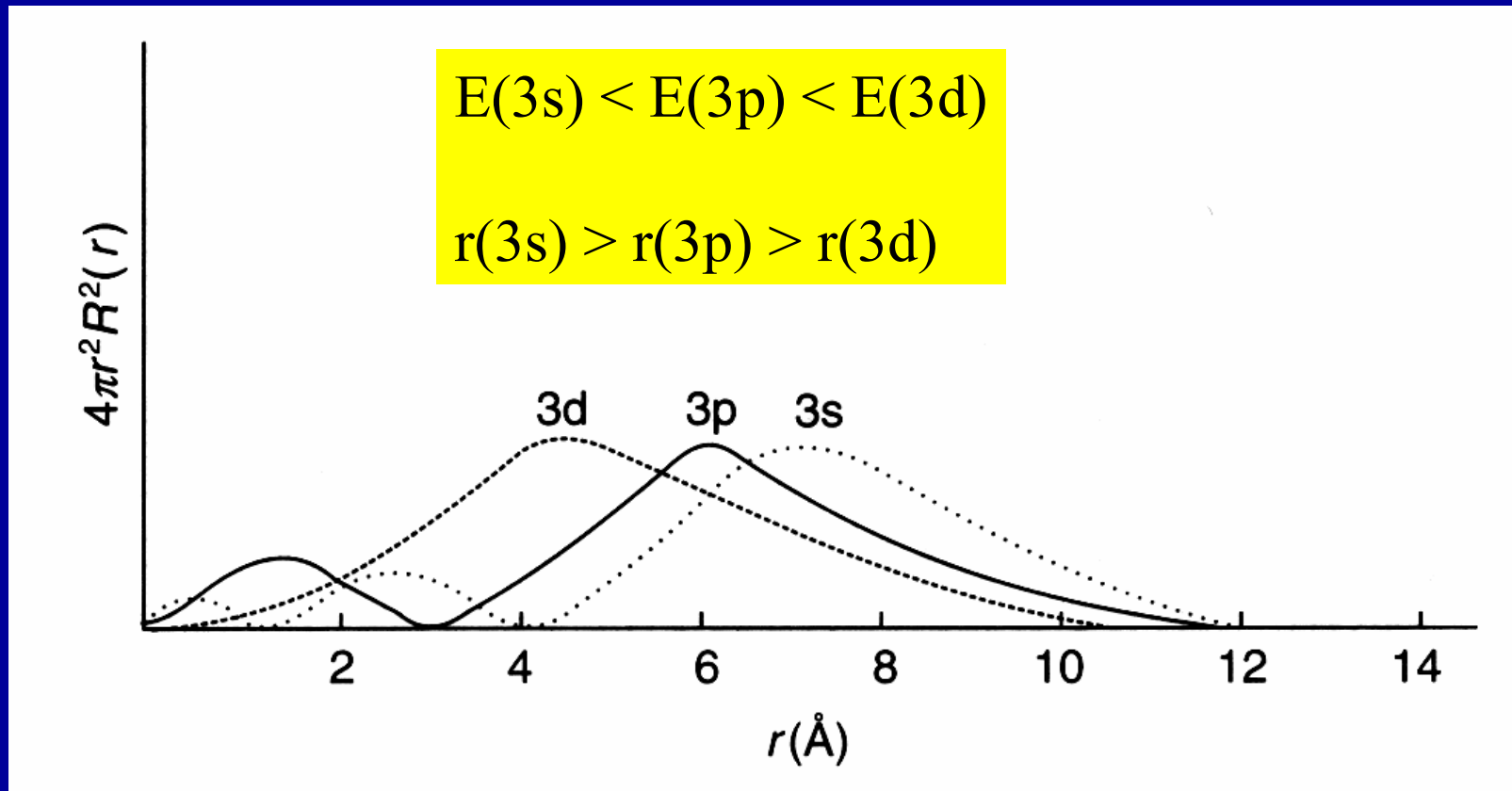
## Víceelektronové atomy – Penetrace a stínění

Čím se elektron průměrně nachází blíže k jádru, tím je pevněji vázán a má nižší energii

$$E(2s) < E(2p)$$

$$r(2s) > r(2p)$$

## Relativní energie orbitalů s, p, d



# Slaterovy orbitaly

Orbitaly pro víceelektronové atomy

- orbitaly (vlnové funkce) vodíkového typu
- azimutální část: stejná jako u H
- radiální část:

$$R(r) = N r^{n^*-1} \exp(-Z^* r/n^*)$$

$Z^*$  = efektivní náboj jádra

$$E_i = -N (Z_i^*/n_i) \quad N = 1313 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## Efektivní náboj jádra

$$Z^* = Z - \sigma$$

$\sigma$  = stínící konstanta, součet pro všechny elektrony

(1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)(5s,5p)(5d)(5f)...

Slaterova pravidla:

e napravo nestíní, nepřispívá k  $\sigma$

Uvnitř skupiny stíní 0.35 (1s jen 0.30)

$n - 1$  (s,p) stíní 0.85

$n - 2$  stíní 1.00

Pokud je elektron v d nebo f, vše nalevo stíní 1.00

## Efektivní náboj jádra



$$\sigma(3d) = 0 \times (0.35) + 8 \times 1.00 + 10 \times 1.00 = 18$$

$$Z^* = 19 - 18 = 1$$

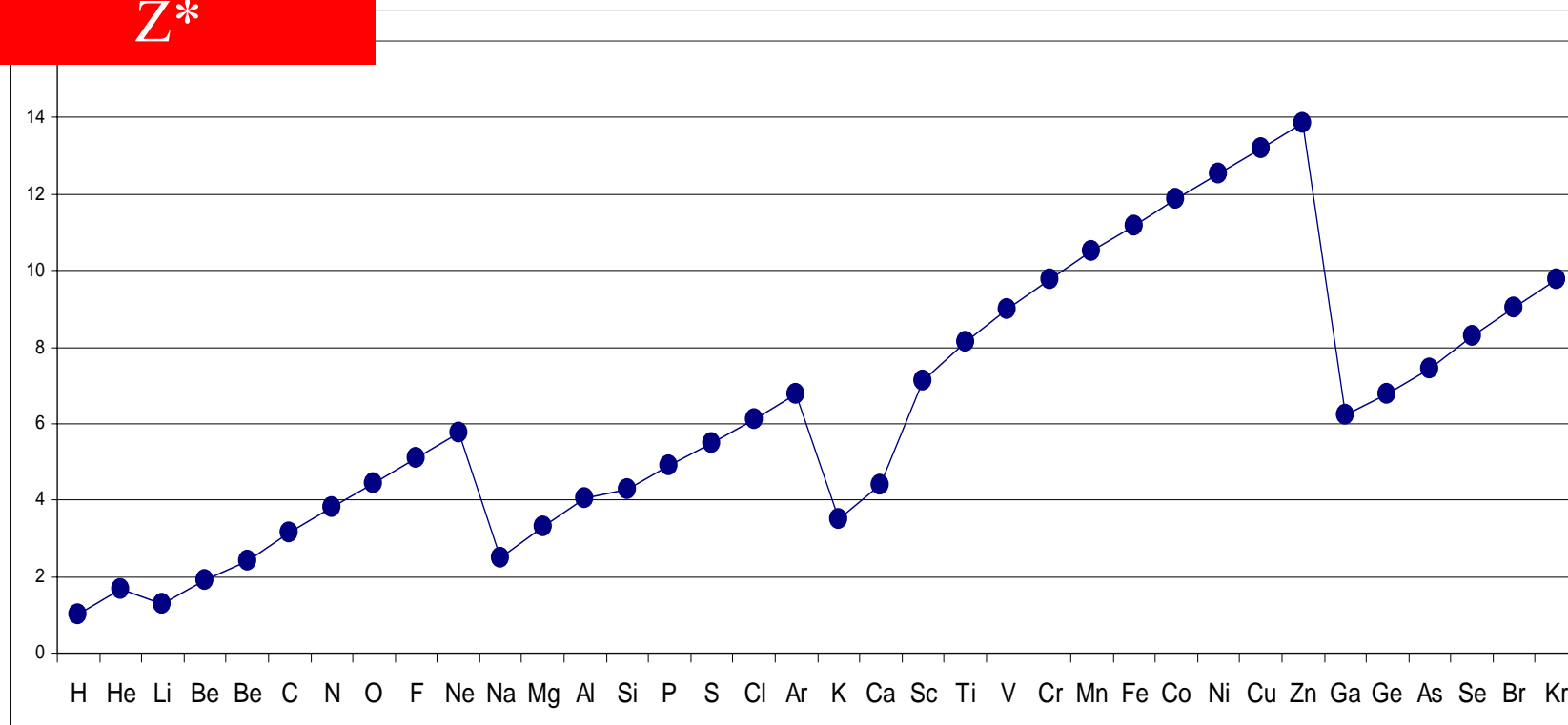


$$\sigma(4s) = 0 \times (0.35) + 8 \times 0.85 + 10 \times 1.00 = 16.8$$

$$Z^* = 19 - 16.8 = 2.2$$

# Efektivní náboj jádra

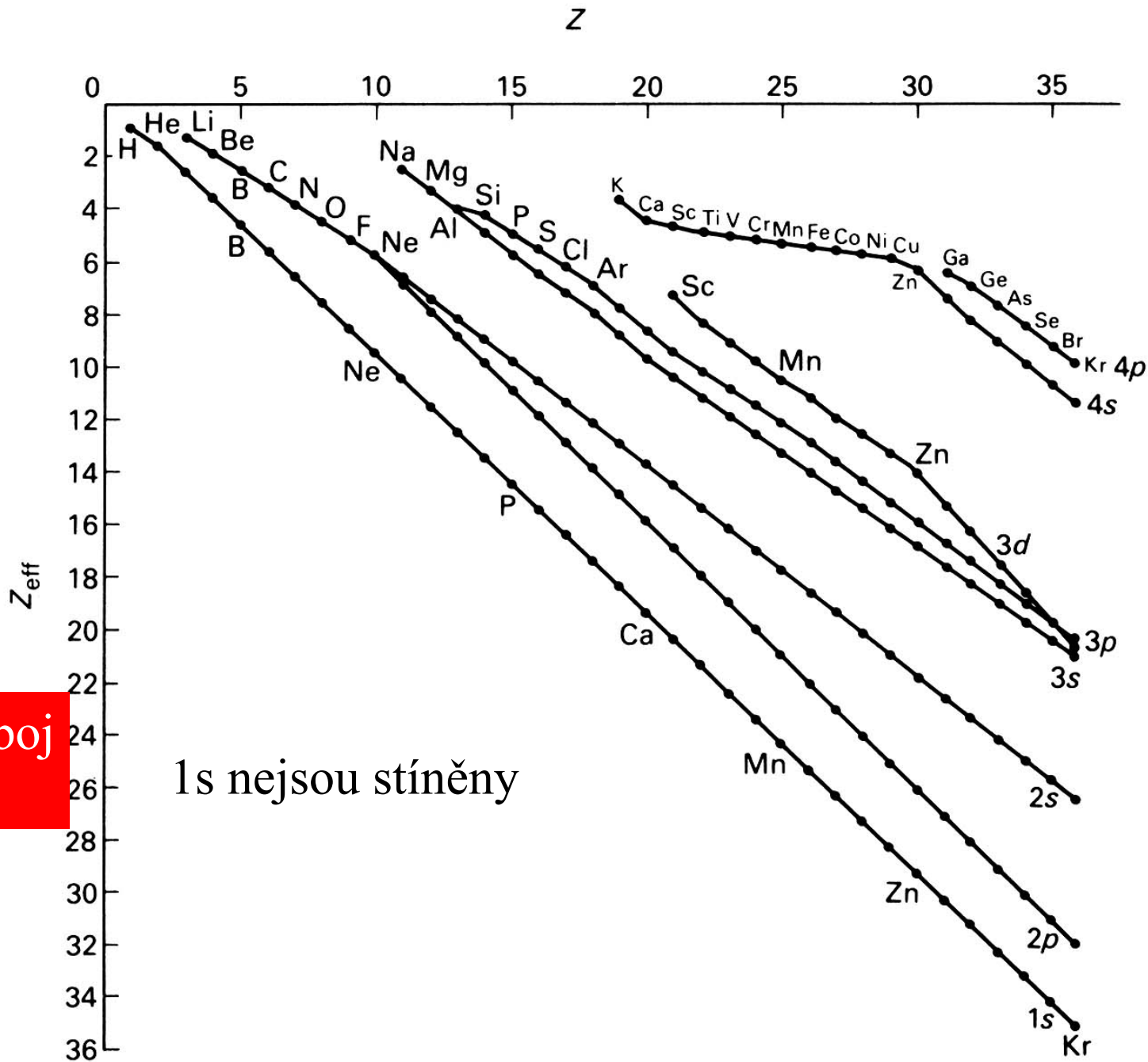
Efektivní náboj  
 $Z^*$



Efektivní náboj

$Z^*$

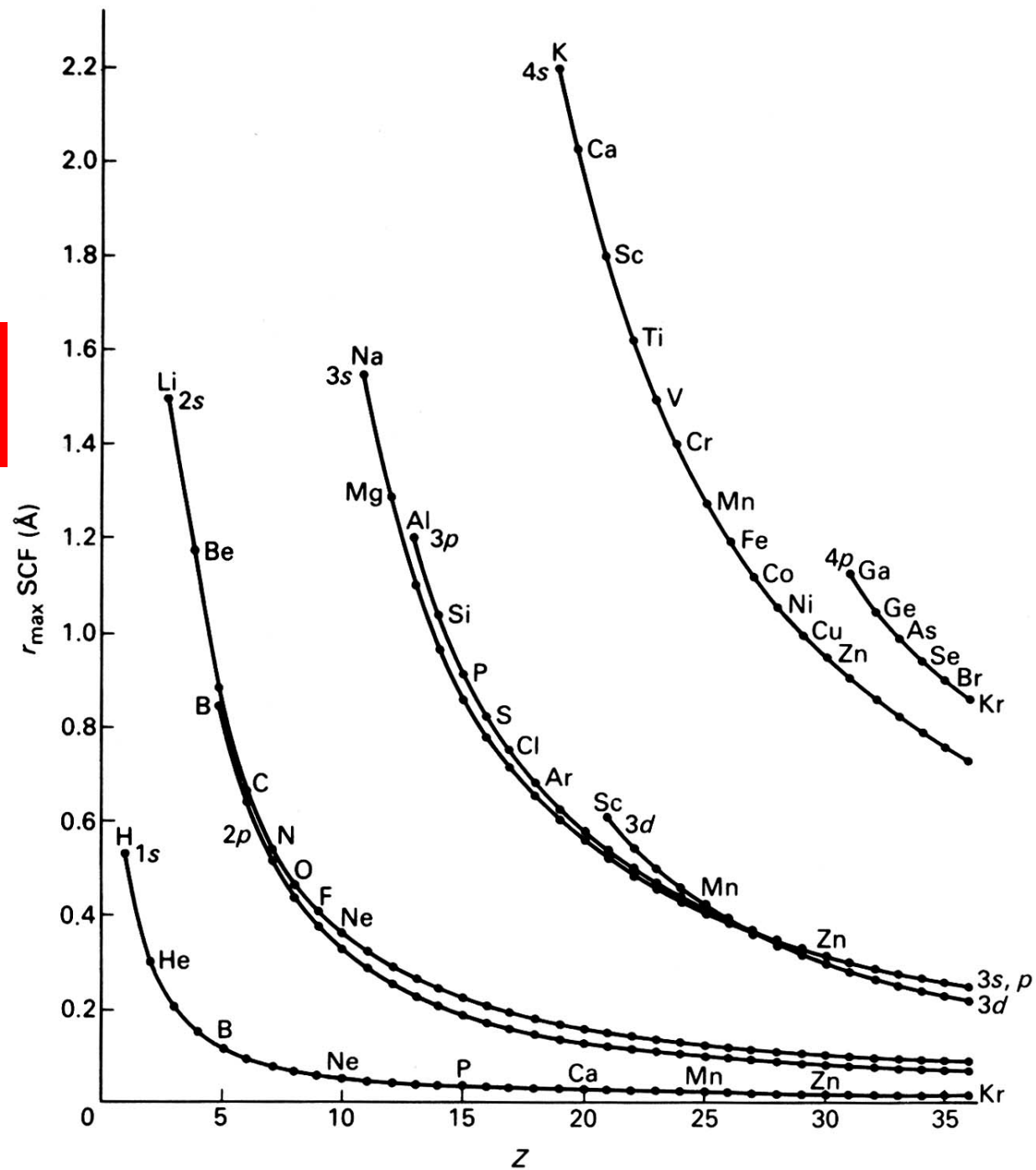
1s nejsou stíněny



# Poloměr maximální elektronové hustoty

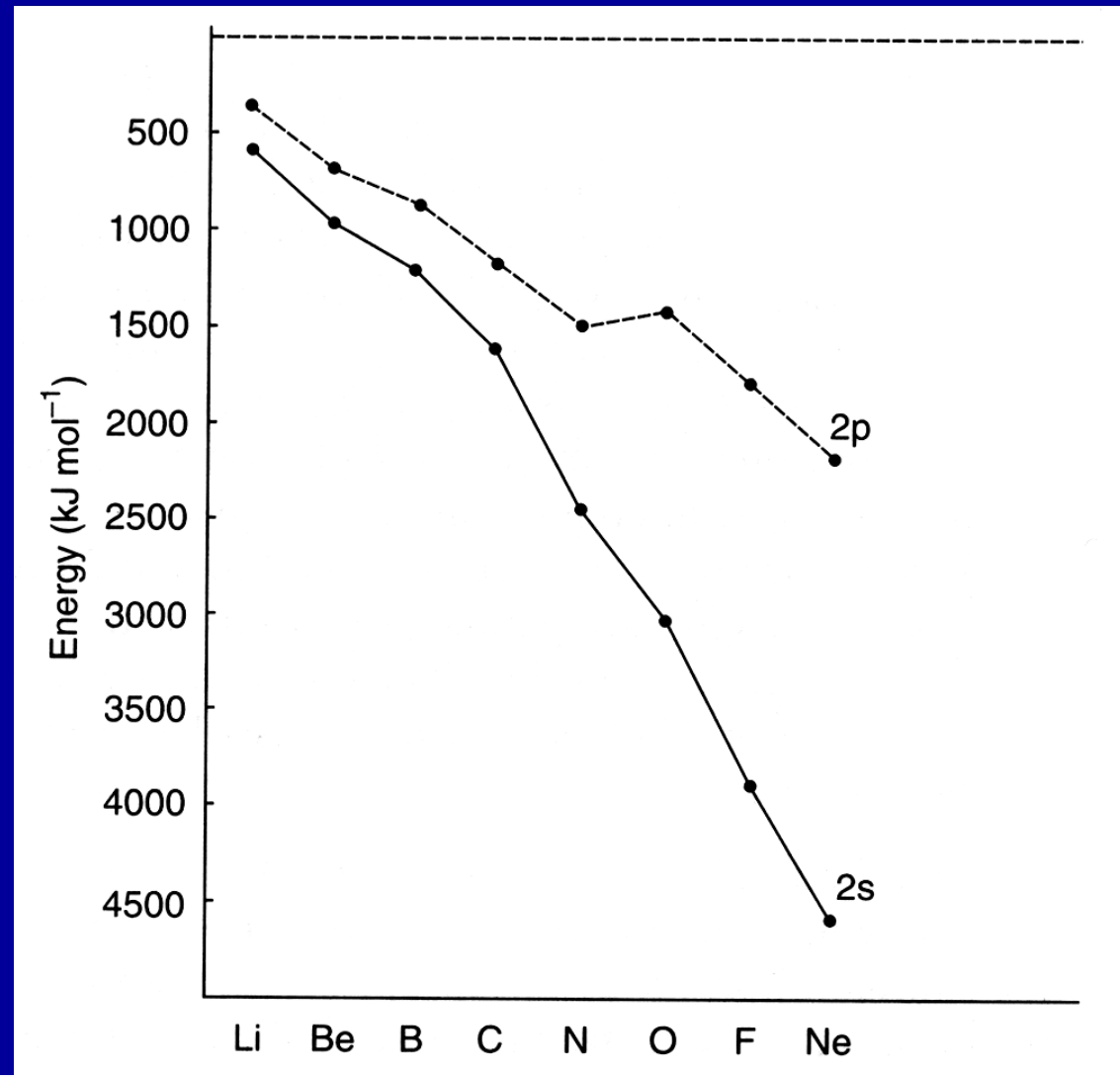
$$r(2s) > r(2p)$$

$$r(3s) \sim r(3p)$$





# Energie orbitalů

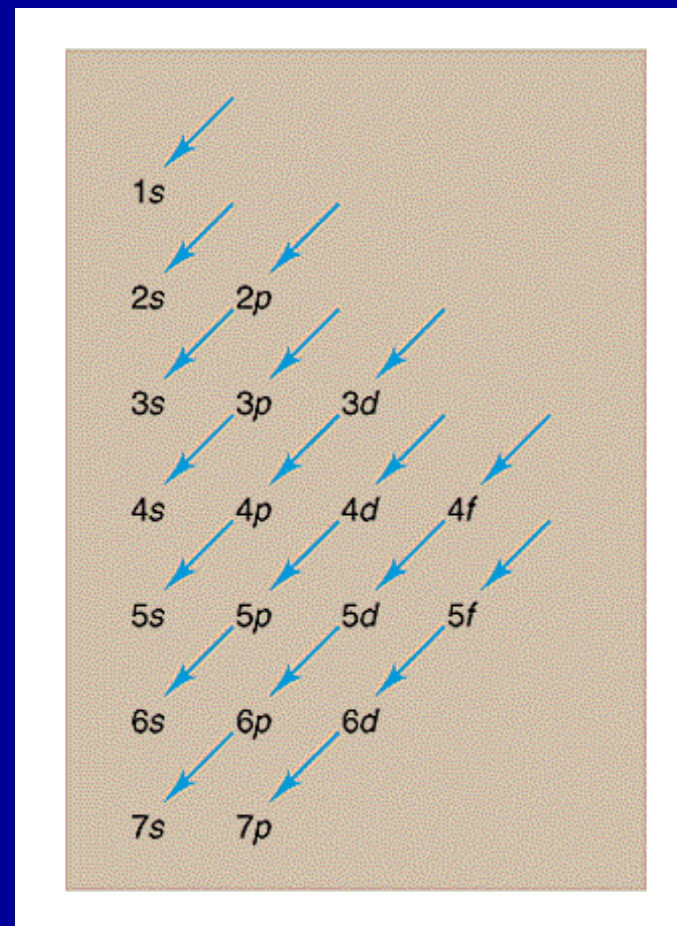


# Elektronová konfigurace atomu v základním stavu

Aufbau (výstavbový) princip:  
Elektronové hladiny se zaplňují elektrony v pořadí rostoucí energie tak, aby měl atom co nejnižší celkovou energii

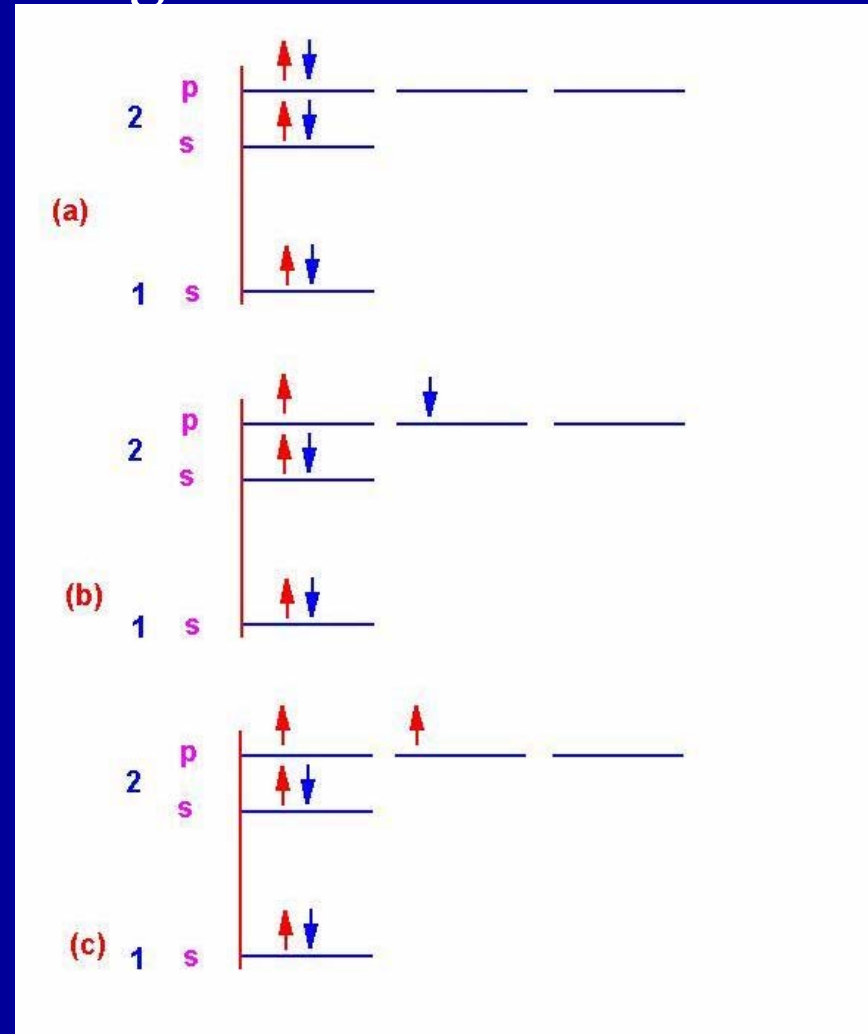
Pauliho princip:  
Žádné dva elektrony nemohou mít všechny 4 kvantová čísla stejná.

Hundovo pravidlo:  
V degenerovaných orbitalech je stav s max. počtem nepárových spinů nejstabilnější.



# Elektronová konfigurace C

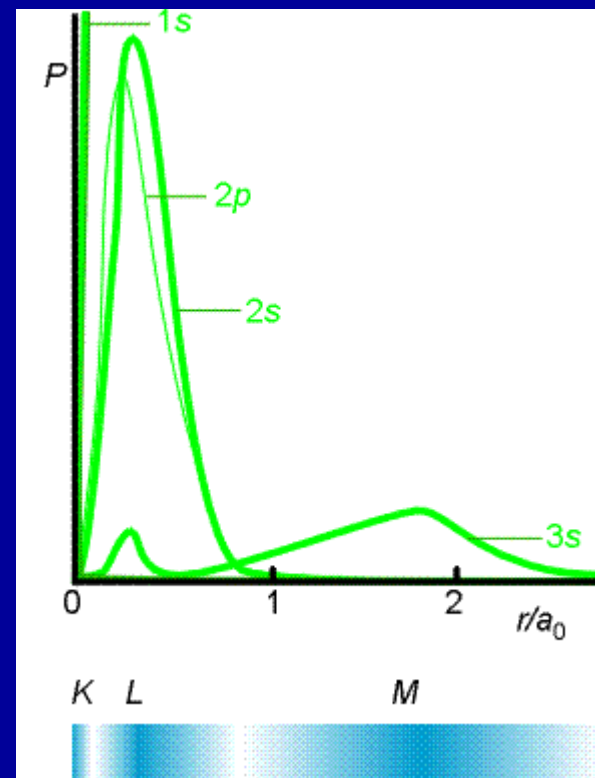
	1s	2s	2p		
a)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	—
b)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	—	—
c)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	—
d)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—



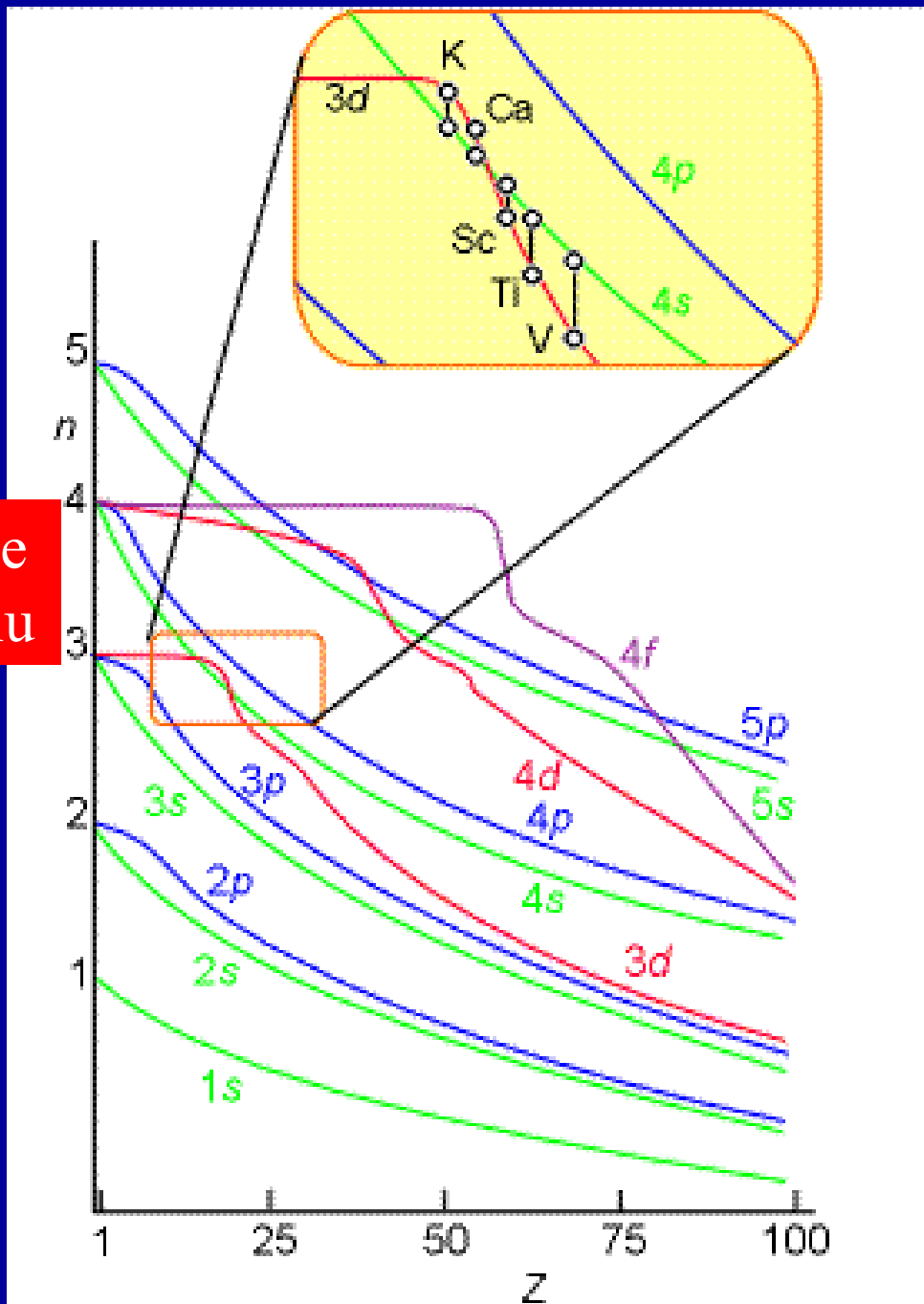
# Elektronová konfigurace valenční slupky

(Ne)

	3s	3p
Na	↑	
Mg	↑↓	
Al	↑↓	↑
Si	↑↓	↑↑
P	↑↓	↑↑↑
S	↑↓	↑↓↑↑
Cl	↑↓	↑↓↑↑↑
Ar	↑↓	↑↓↑↓↑↓



Energie orbitalu

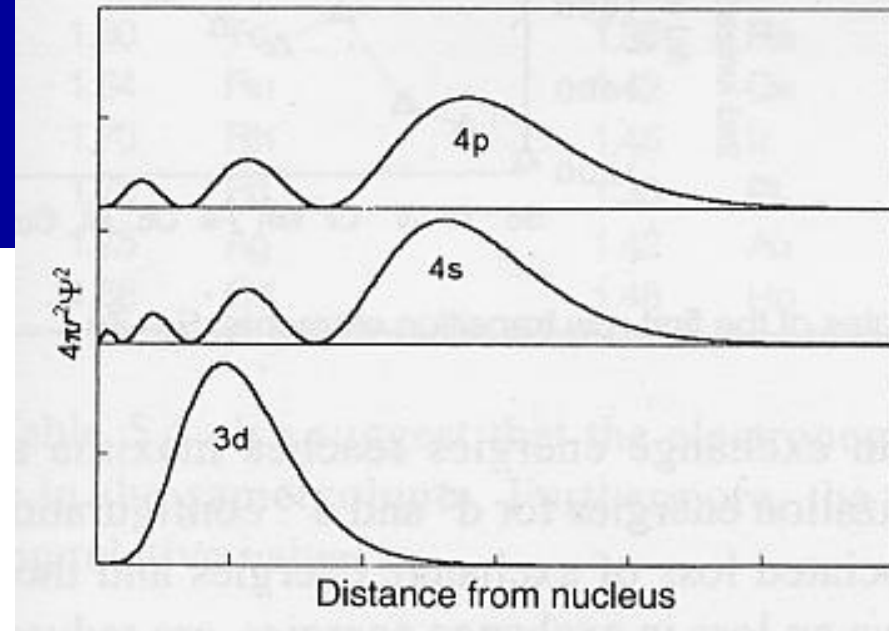
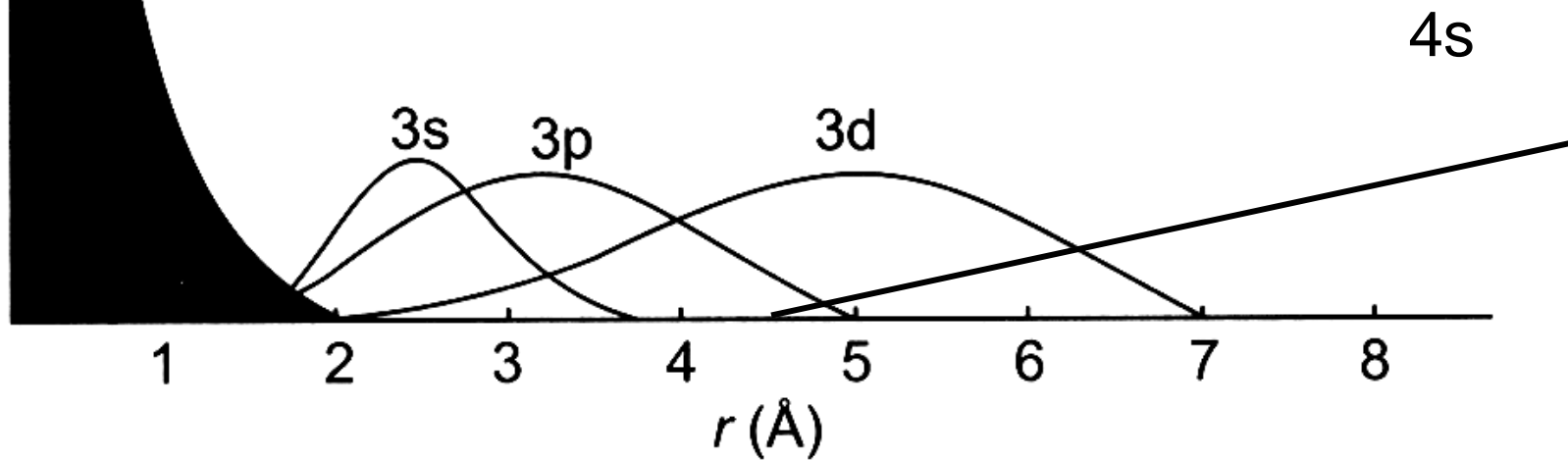


Obsazení orbitalů elektrony může změnit pořadí energií

$n = 1$  shell  
 $n = 2$  shell

$4\pi r^2 R^2(r)$

Inner-core electrons ( $1s^2 2s^2 2p^6$ )



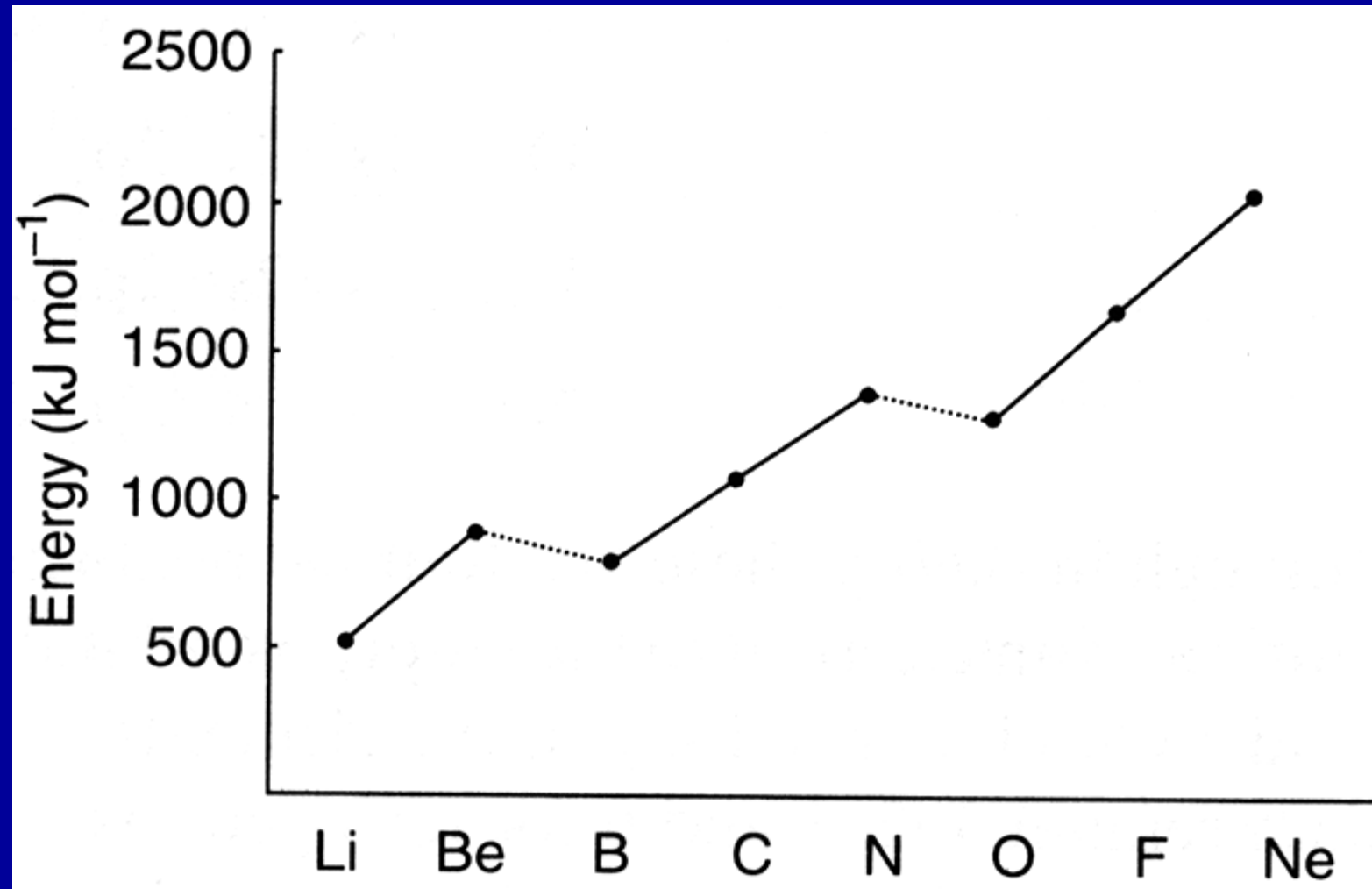
# Elektronová konfigurace valenční slupky

(Ar)

	3d	4s
Sc		
Ti		
V		
Cr		
Mn		
Fe		
Co		
Ni		
Cu		
Zn		



# Ionizační Energie





# Fotoelektronová spektroskopie

Element Ionizační Energie (MJ mol<sup>-1</sup>)

H	1.31					
He	2.37					
Li	6.26	0.52				
Be	11.5	0.90				
B	19.3	1.36	0.80			
C	28.6	1.72	1.09			
N	39.6	2.45	1.40			
O	52.6	3.12	1.31			
F	67.2	3.88	1.68			
Ne	84.0	4.68	2.08			
Na	104	6.84	3.67	0.50		
Mg	126	9.07	5.31	0.74		
Al	151	12.1	7.79	1.09	0.58	
Si	178	15.1	10.3	1.46	0.79	
P	208	18.7	13.5	1.95	1.01	
S	239	22.7	16.5	2.05	1.00	
Cl	273	26.8	20.2	2.44	1.25	
Ar	309	31.5	24.1	2.82	1.52	
K	347	37.1	29.1	3.93	2.38	0.42
Ca	390	42.7	34.0	4.65	2.9	0.59

