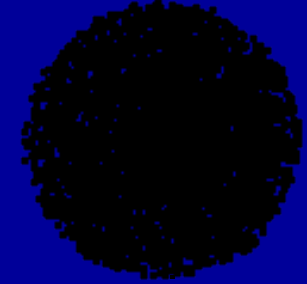


Elektronový obal atomu



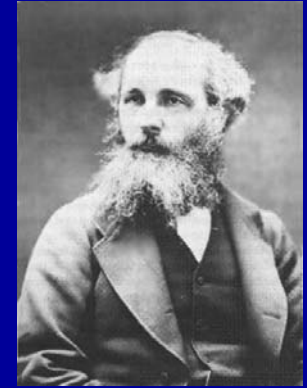
Chemické vlastnosti atomů (a molekul) jsou určeny vlastnostmi elektronového obalu.

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 – tepelné, elektrické - jiskra, oblouk)

Elektromagnetické záření

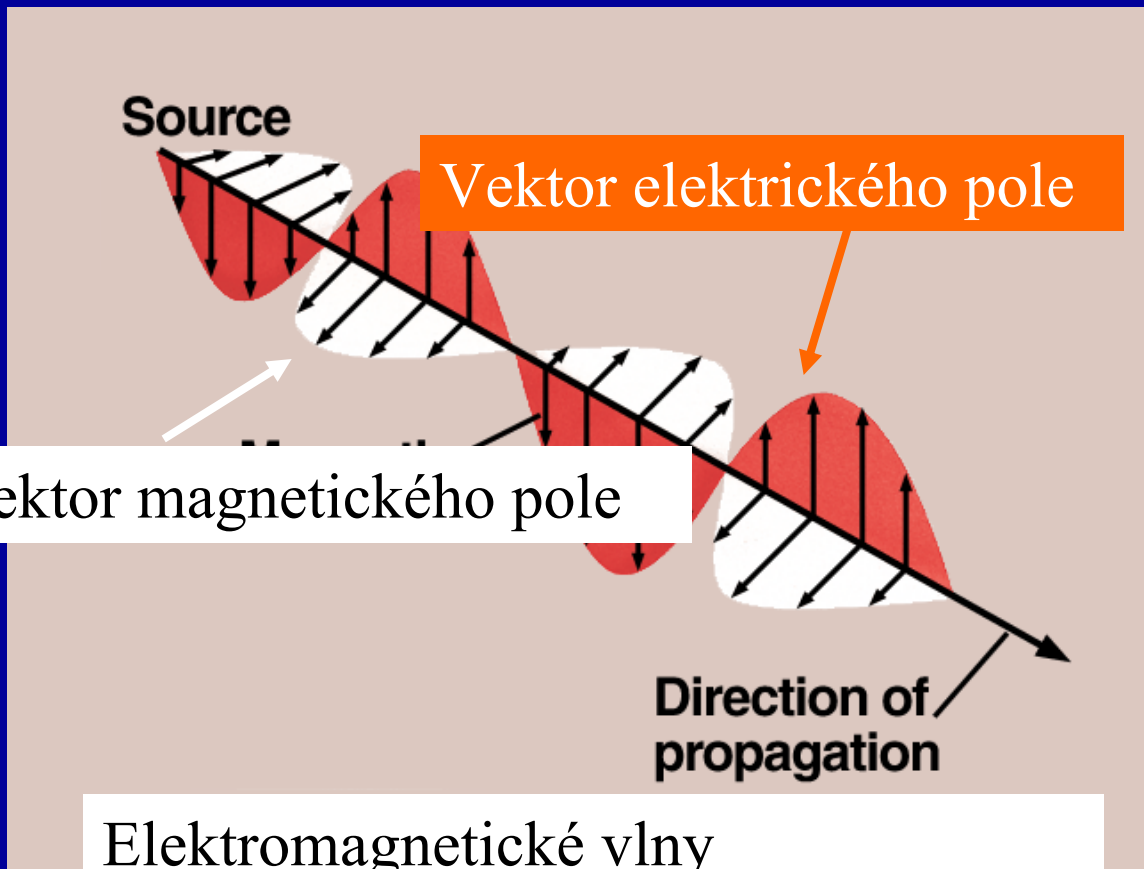
$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ rychlost šíření světla ve vakuu



James C. Maxwell
(1831-1879)



Heinrich Hertz
(1857 - 1894)



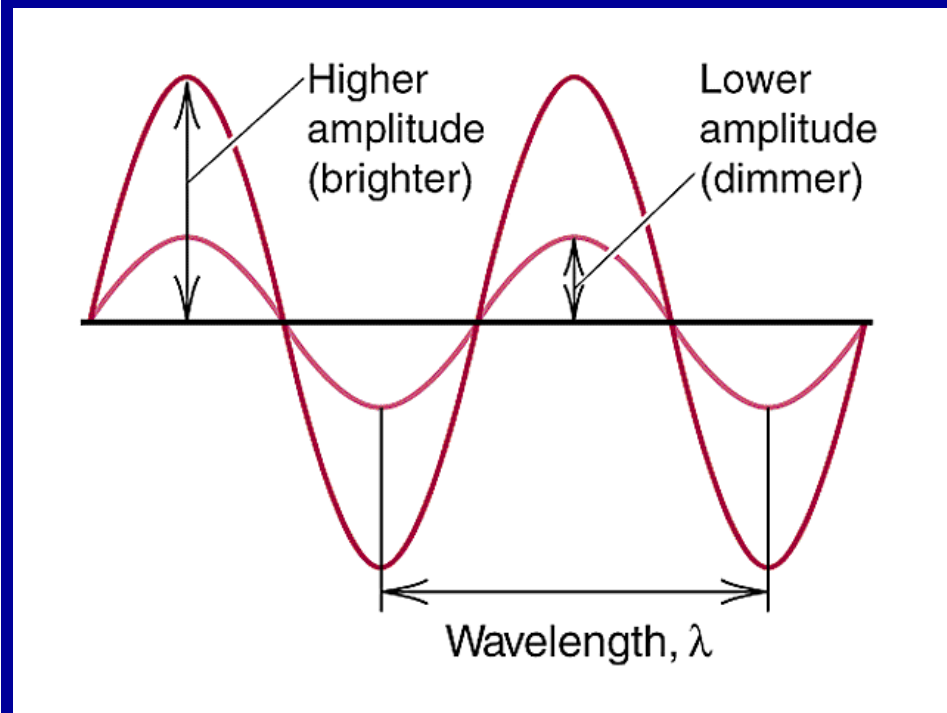
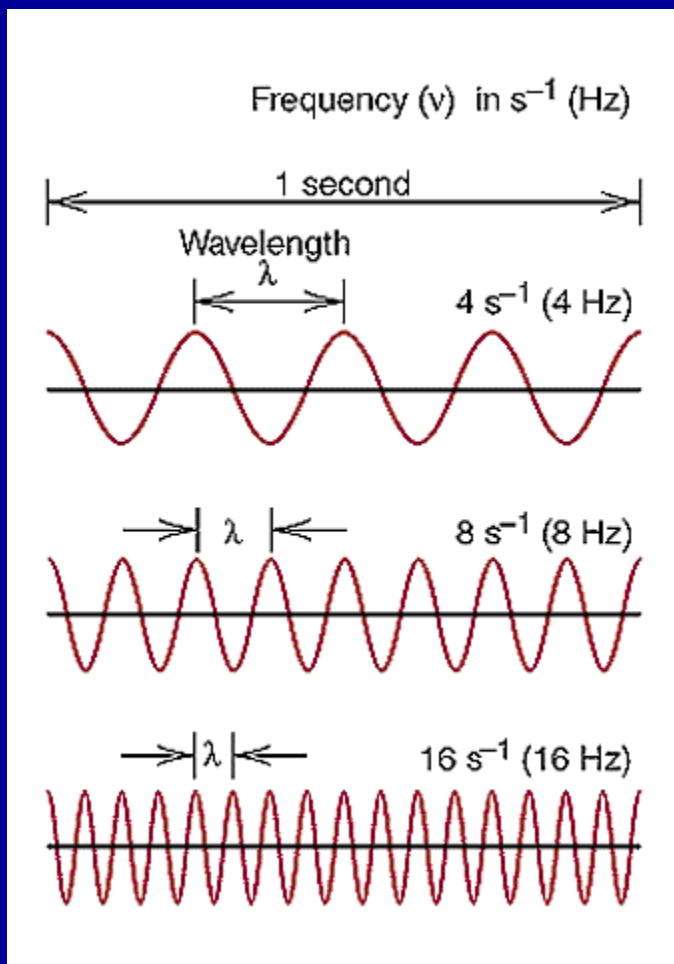
Elektromagnetické vlny
oscilující elektrické a magnetické pole

Vlnová délka λ , frekvence ν , vlnočet $\tilde{\nu}$ amplituda

$$\nu \lambda = c$$

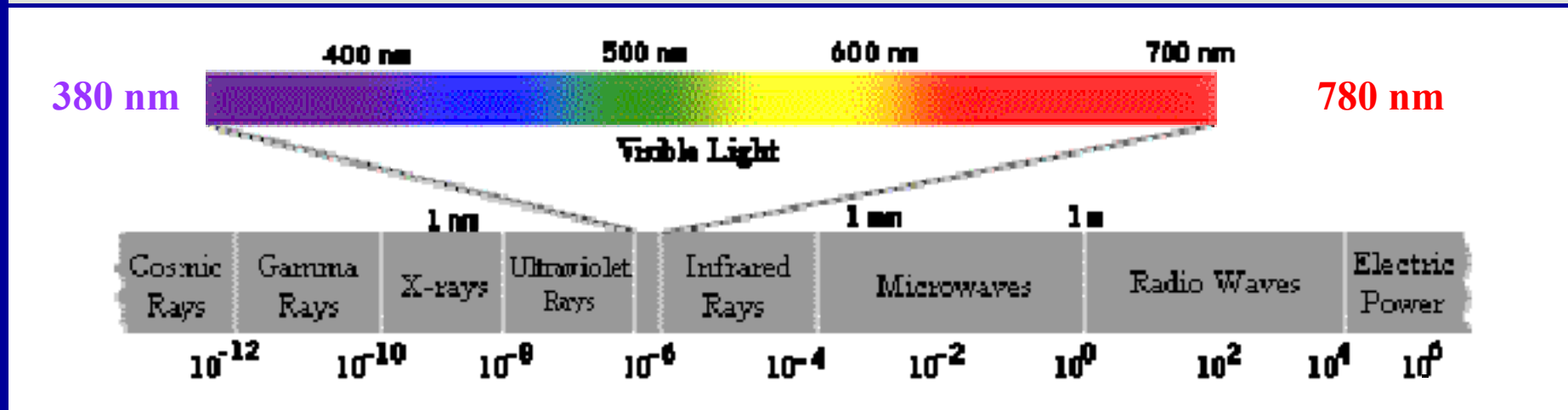
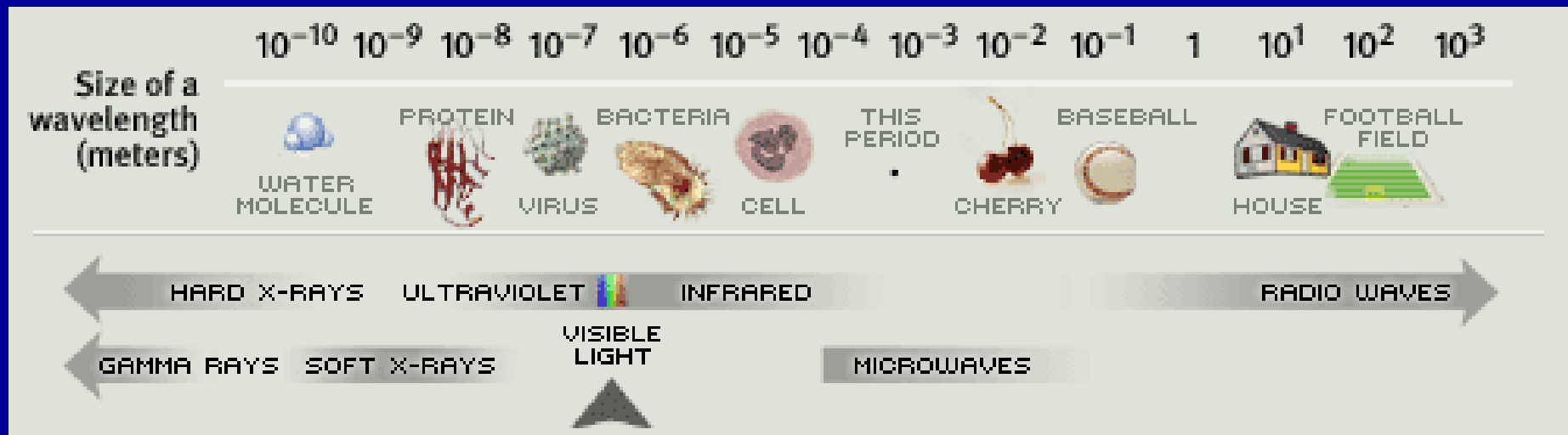
$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

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

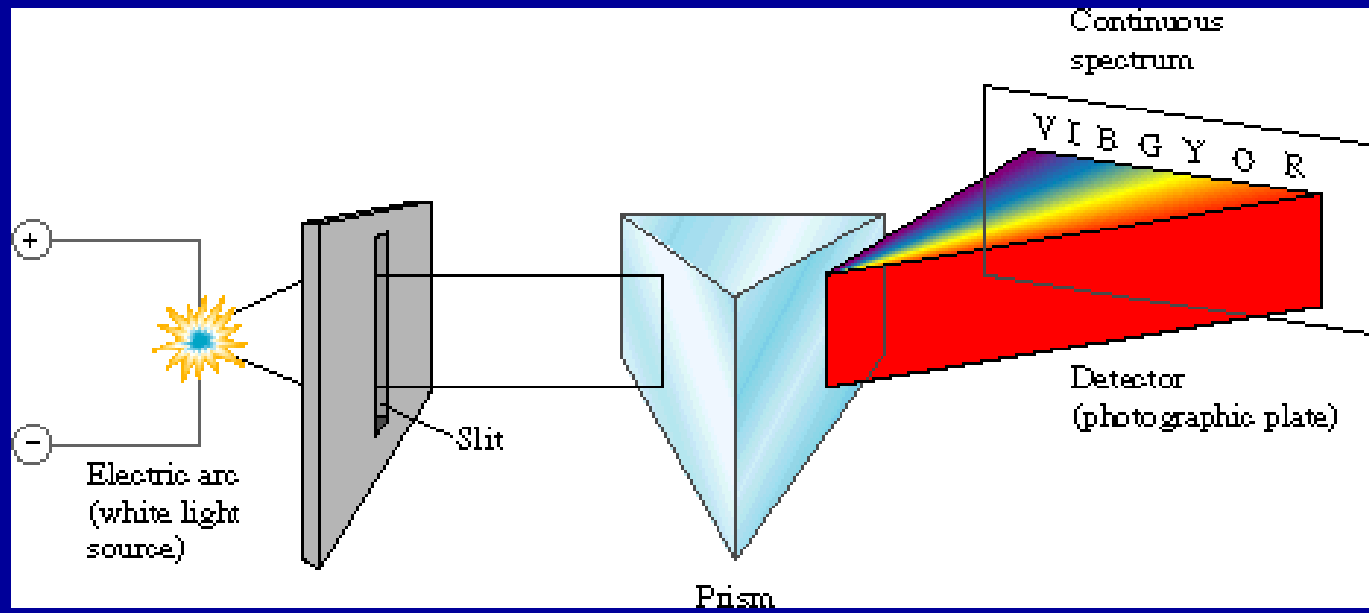


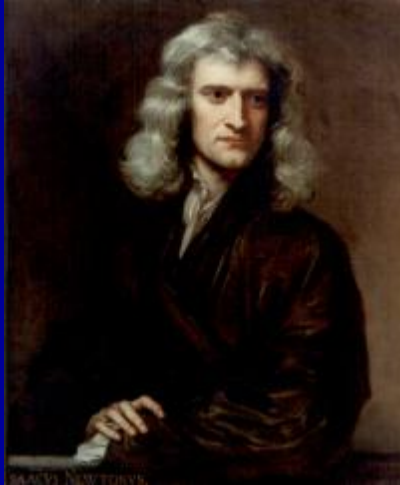
Elektromagnetické záření

Vlnová délka, λ [m]

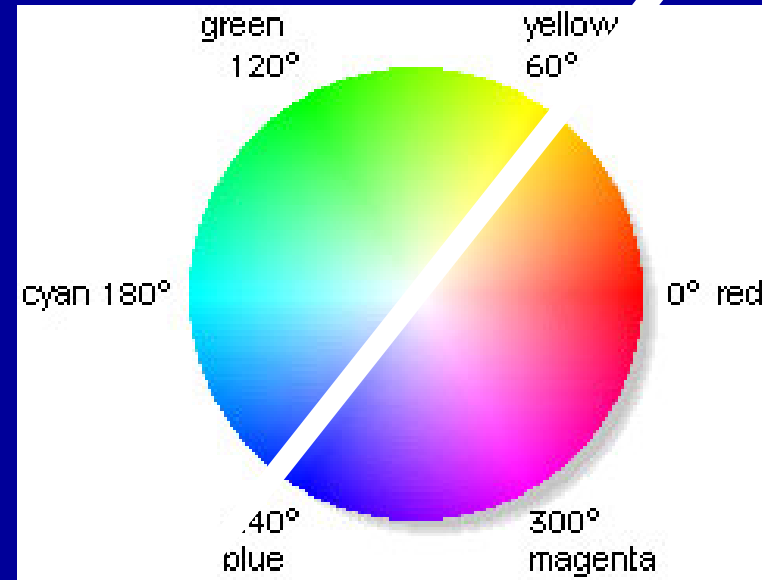


Spektrum záření





Newtonovo kolo

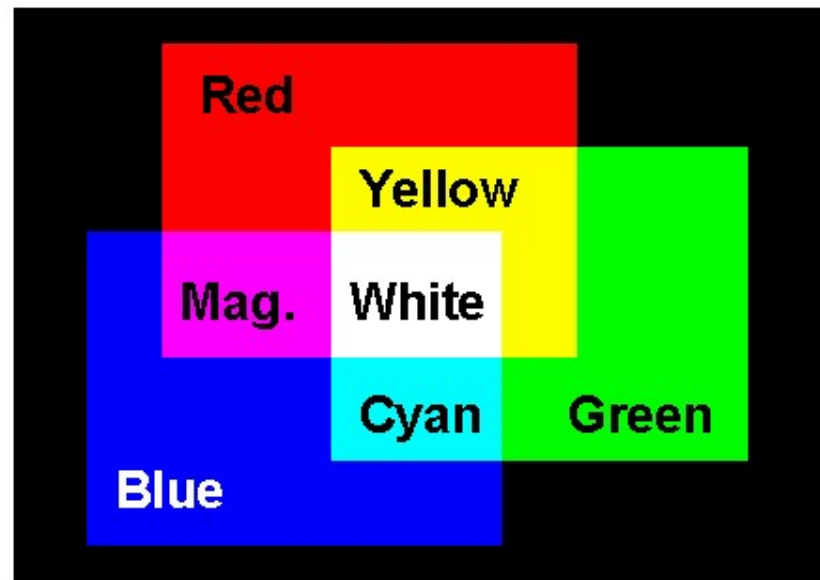


Světlo má charakter:

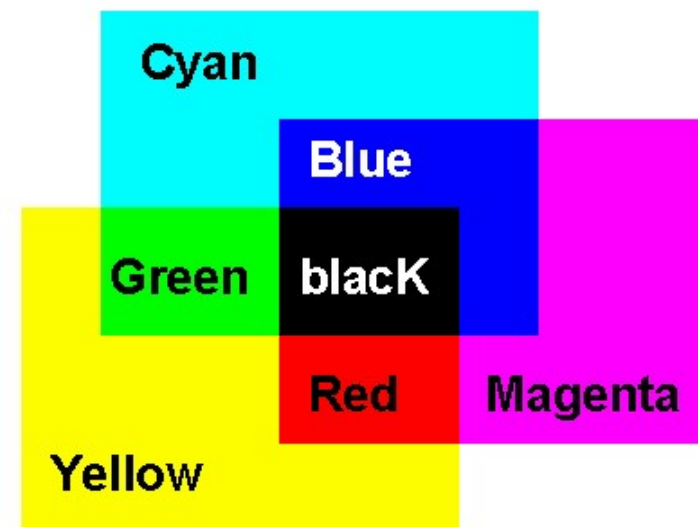
- vlnový (interference)
Huygens, Young
- částicový (pohyb po přímce, odraz)
Newton

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

Aditivní skládání barev (RGB)



Subtraktivní skládání barev (CMY)

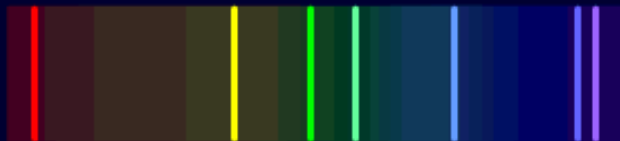


Spektrum záření

Spojité spektrum



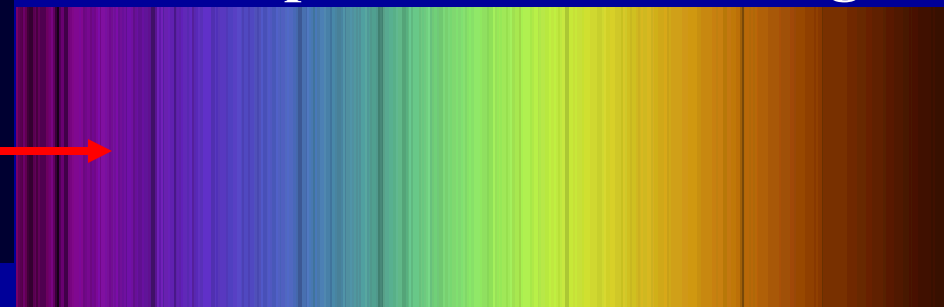
Emisní spektrum



Absorpční spektrum

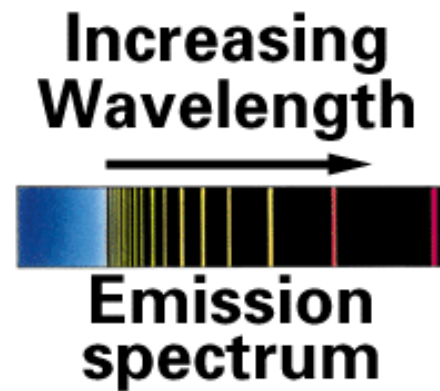
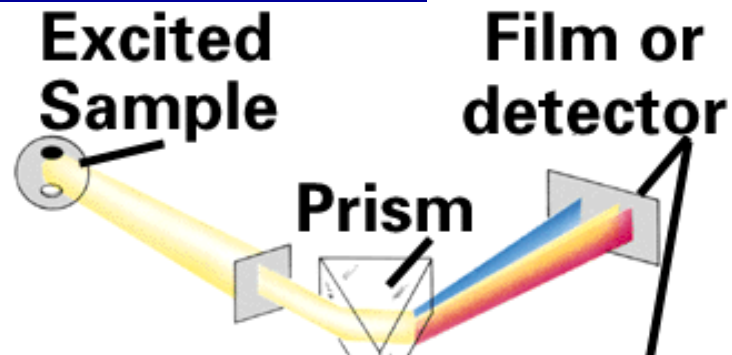


Sluneční spektrum: He, Fe, Mg,...

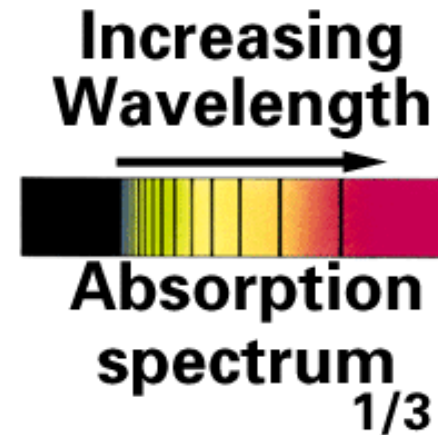
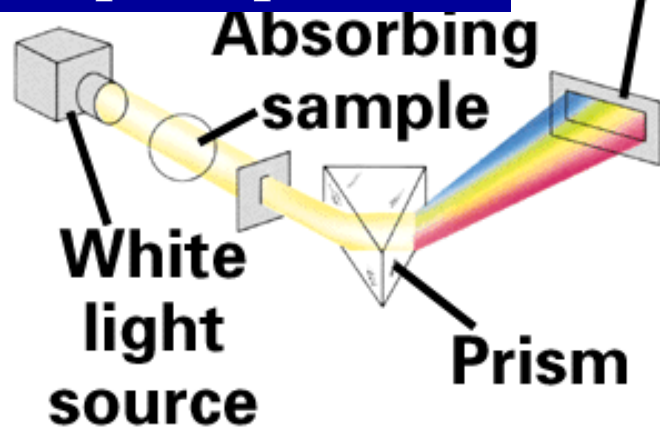


Čárová spektra prvků

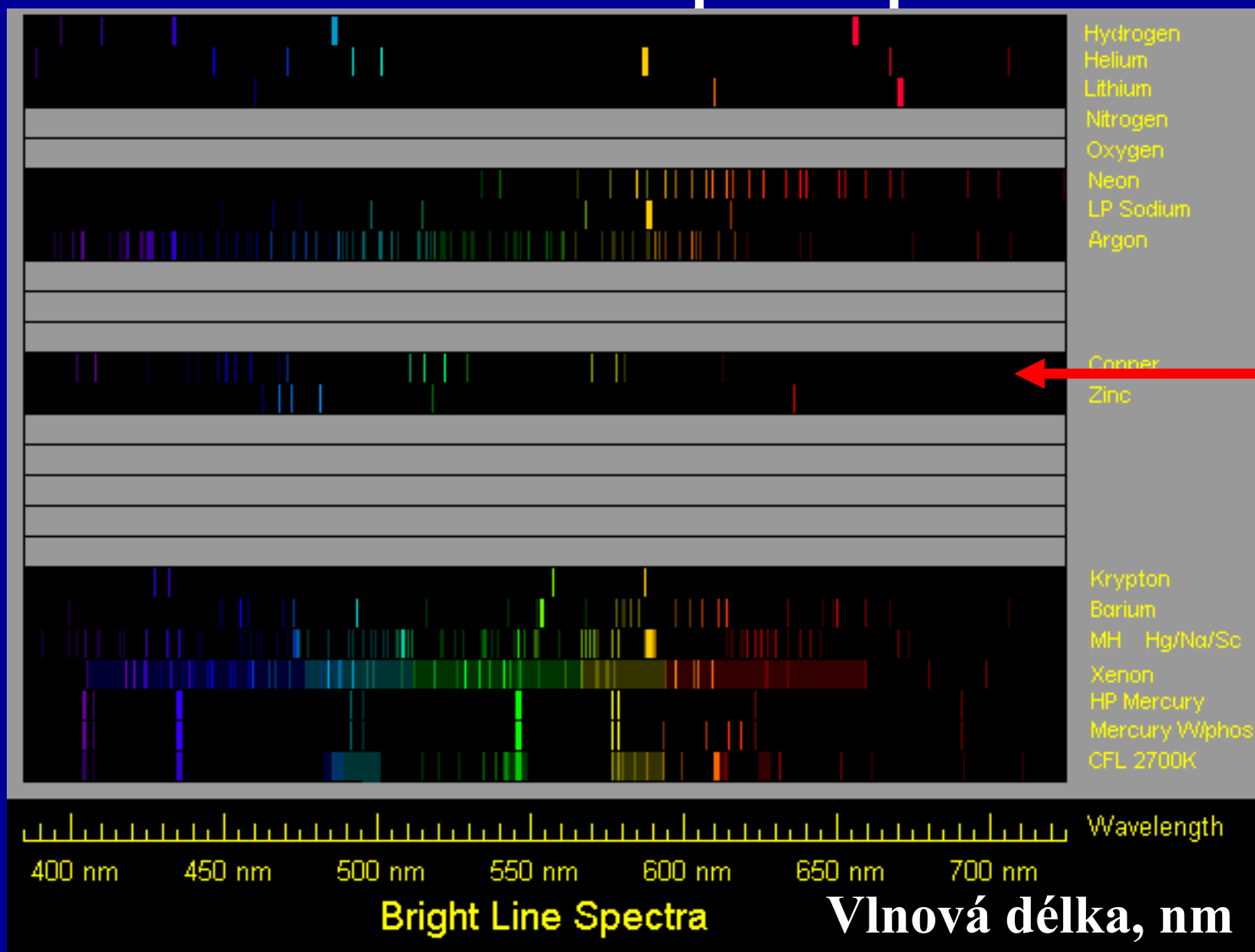
Emisní spektrum



Absorpční spektrum



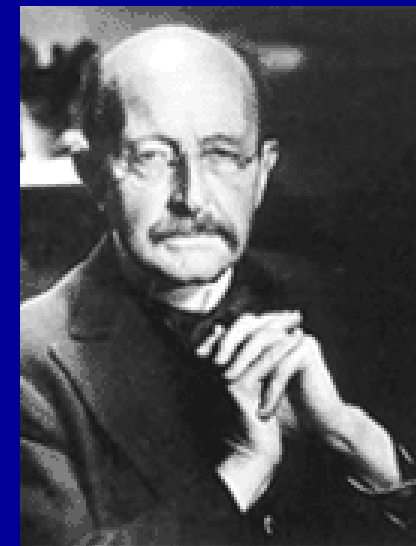
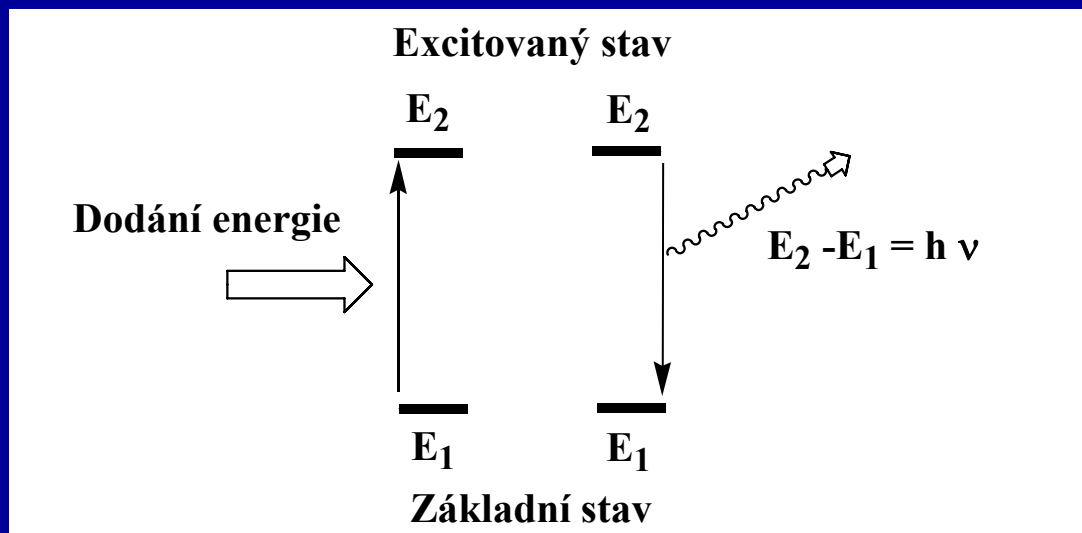
Emisní čárová spektra prvků



H
He
Li
Li
Cu
Zn

Kvantování energie

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



Světelná kvanta = fotony

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

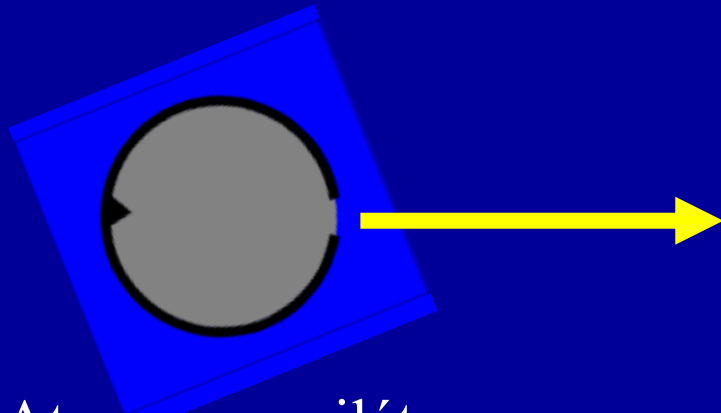
Planckova konstanta $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Max Planck
(1858 - 1947)

NP za fyziku 1918

Záření černého tělesa

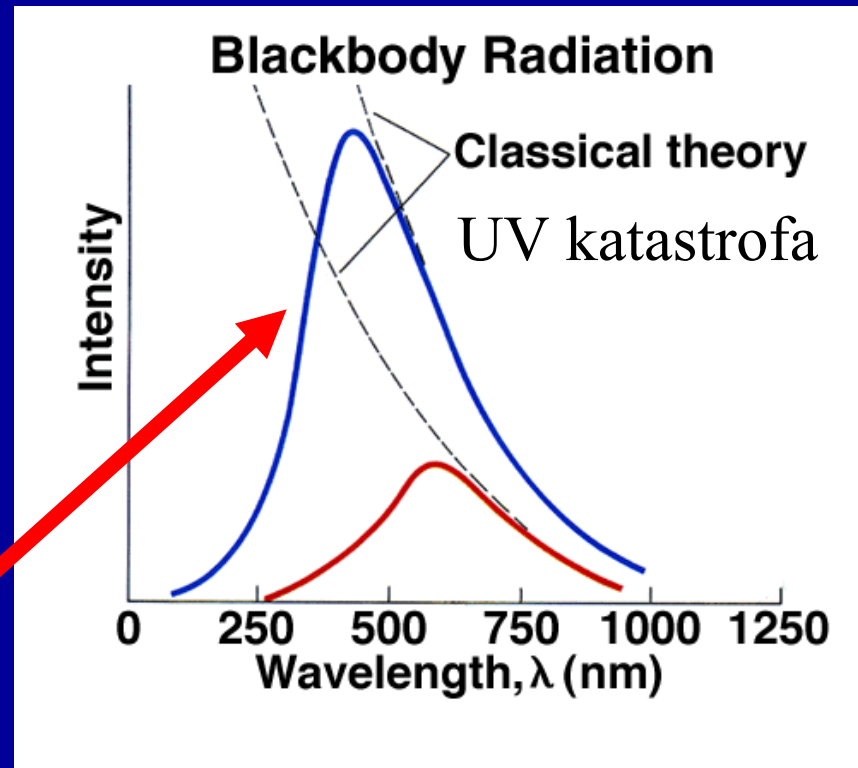
Černé těleso = dokonale absorbuje veškeré dopadající záření,
dokonale emituje všechny vlnové délky



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

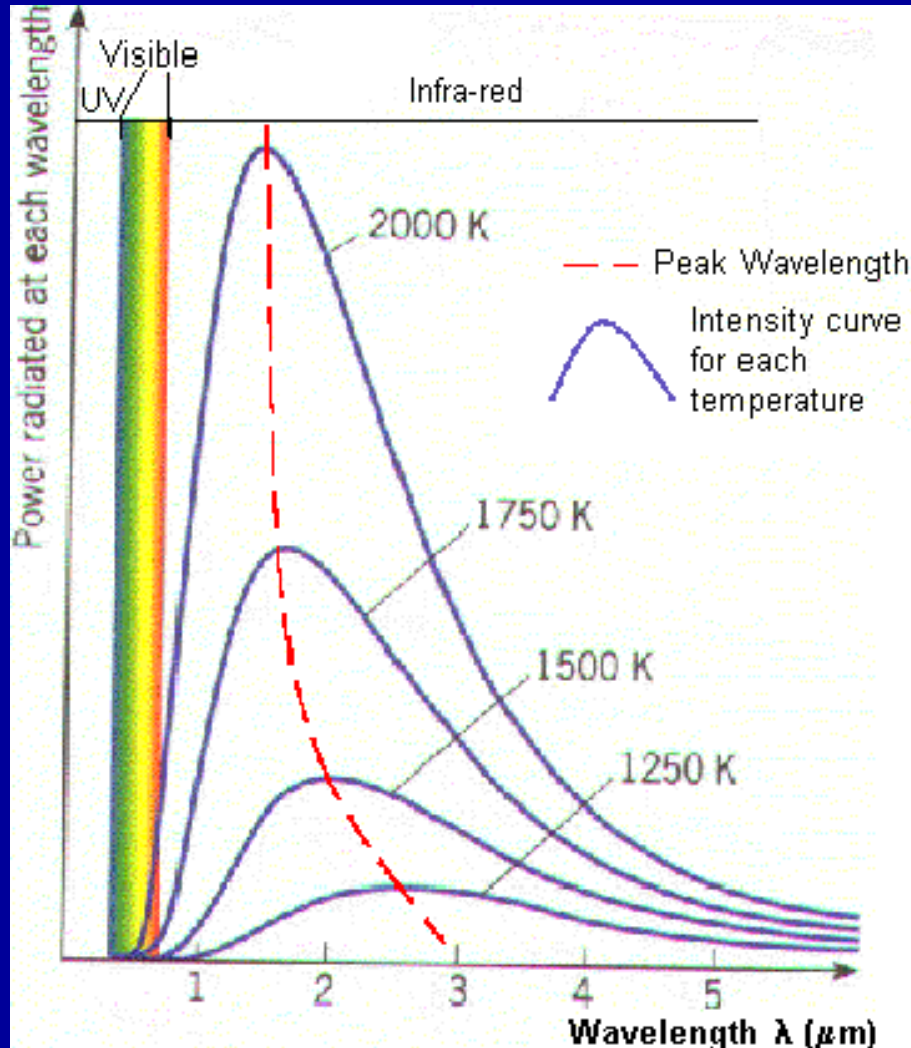
Max Planck odvodil

$$P_{\lambda} = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{\lambda k T}} - 1 \right)}$$



Vyzářená energie při vlnové délce λ
je funkcí pouze teploty

Záření černého tělesa



Wienův zákon

$$\lambda_{\max} = \frac{\textit{konst}}{T}$$

Stefan-Boltzmannův zákon

$$P = \sigma T^4$$

Energie vyzářená z
jednotkové plochy za čas

Záření černého tělesa

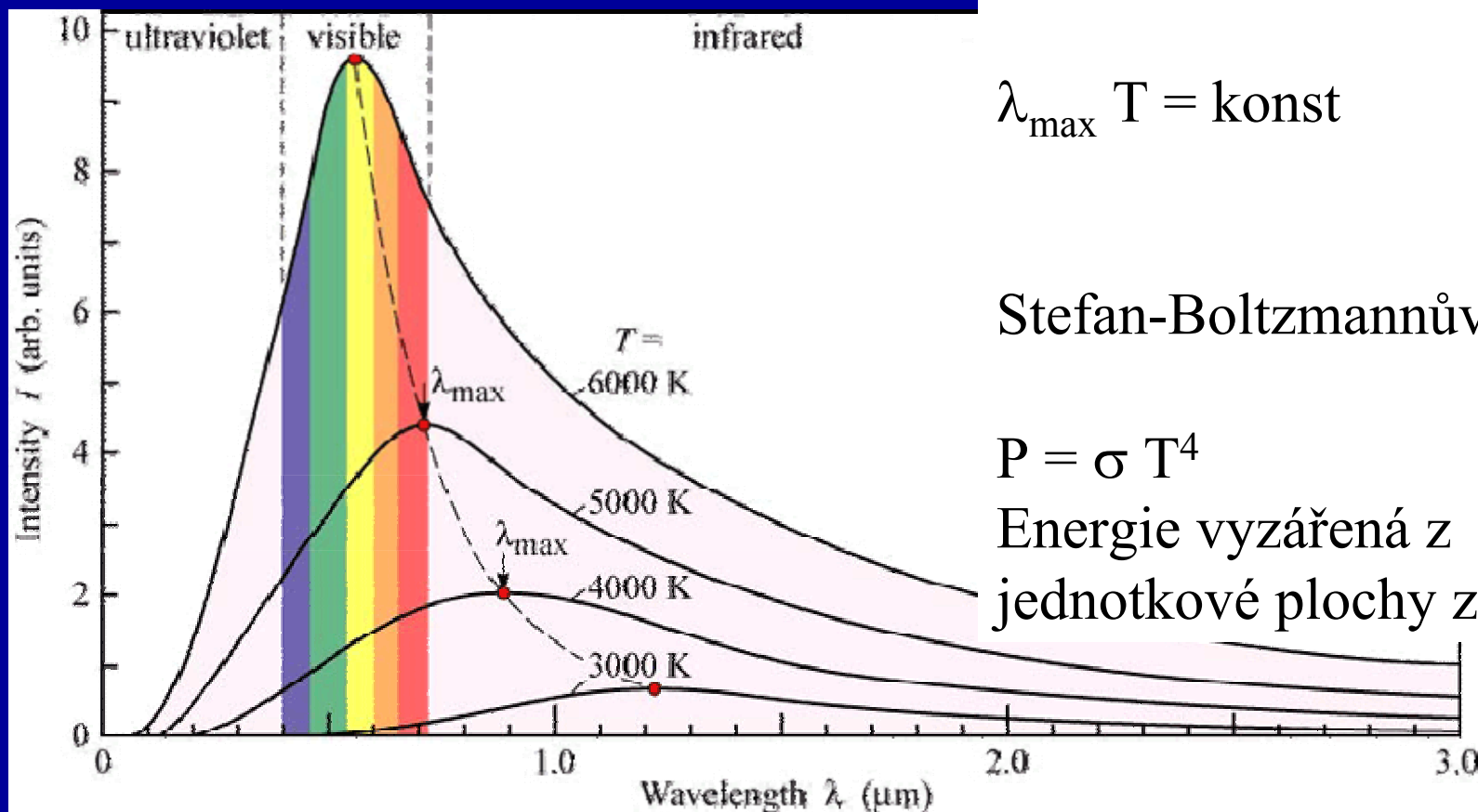
Wienův zákon

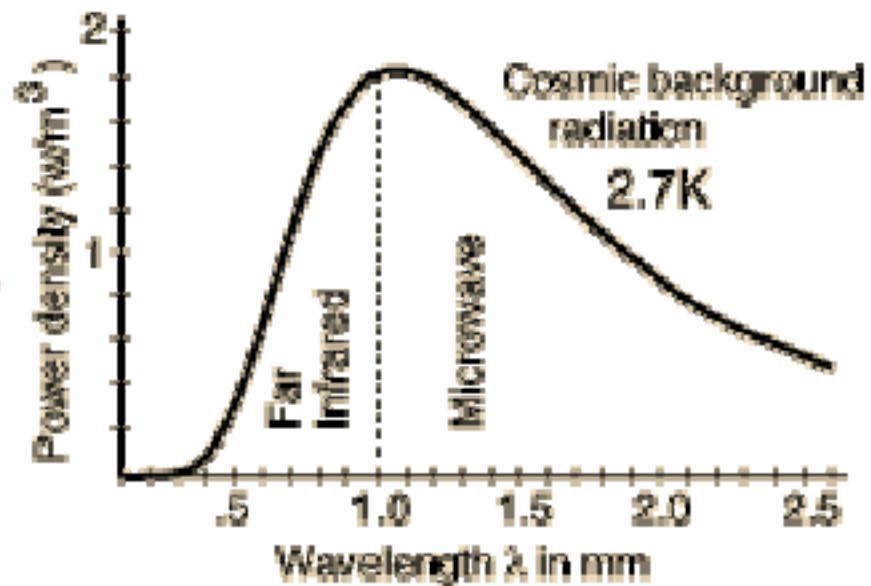
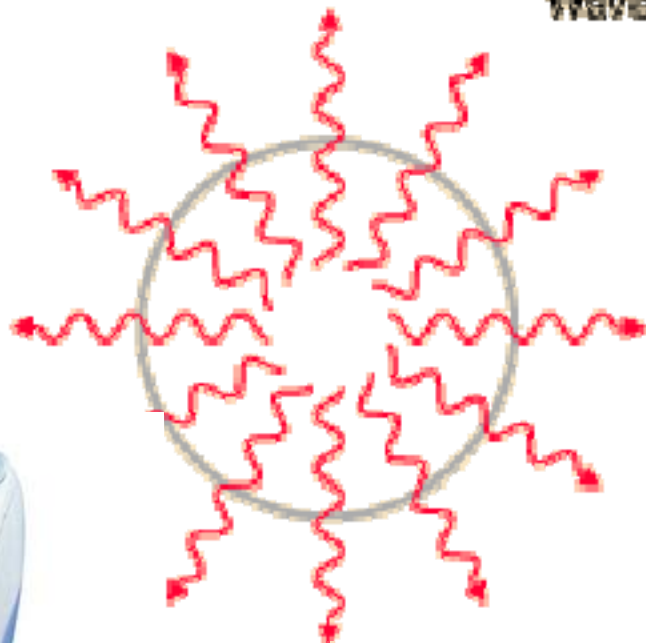
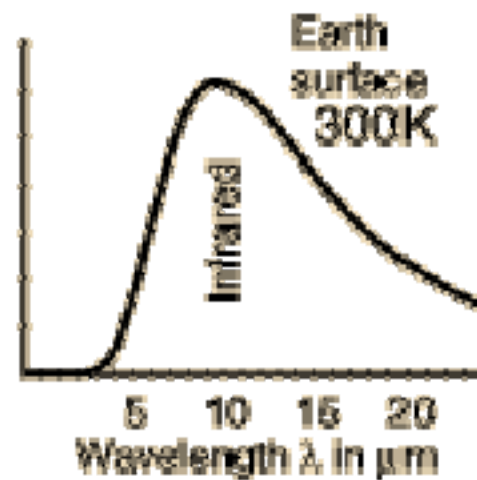
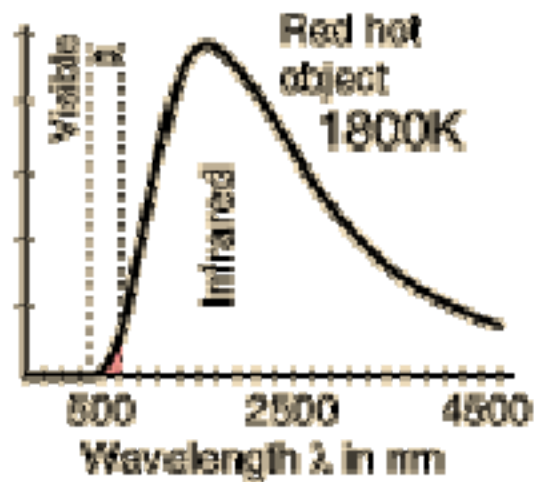
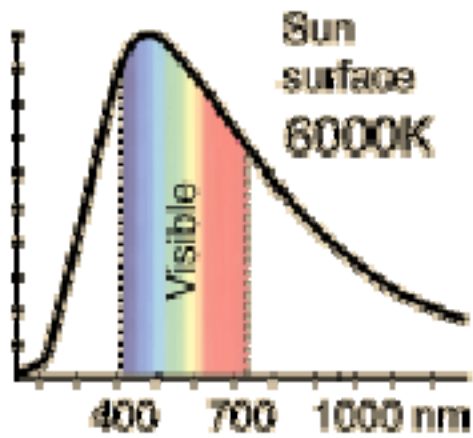
$$\lambda_{\max} T = \text{konst}$$

Stefan-Boltzmannův zákon

$$P = \sigma T^4$$

Energie vyzářená z
jednotkové plochy za čas



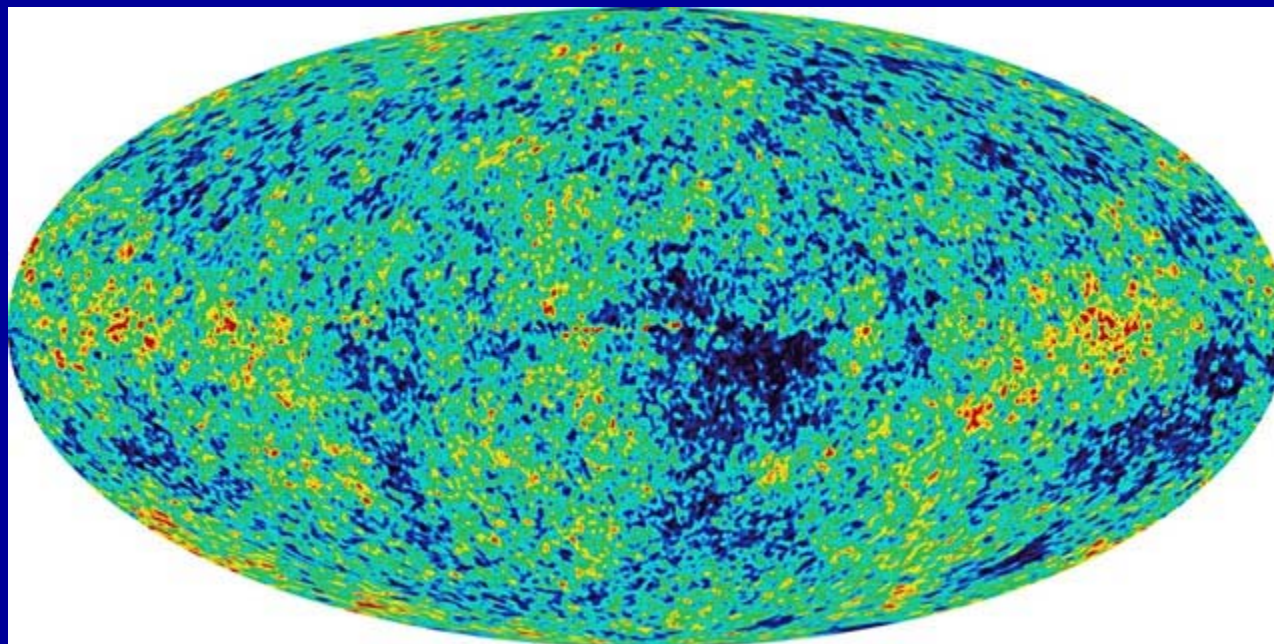


Teplota záření vesmíru
2.73 K

Kosmické záření

1964 Penzias a Wilson

Reliktní záření po Velkém třesku



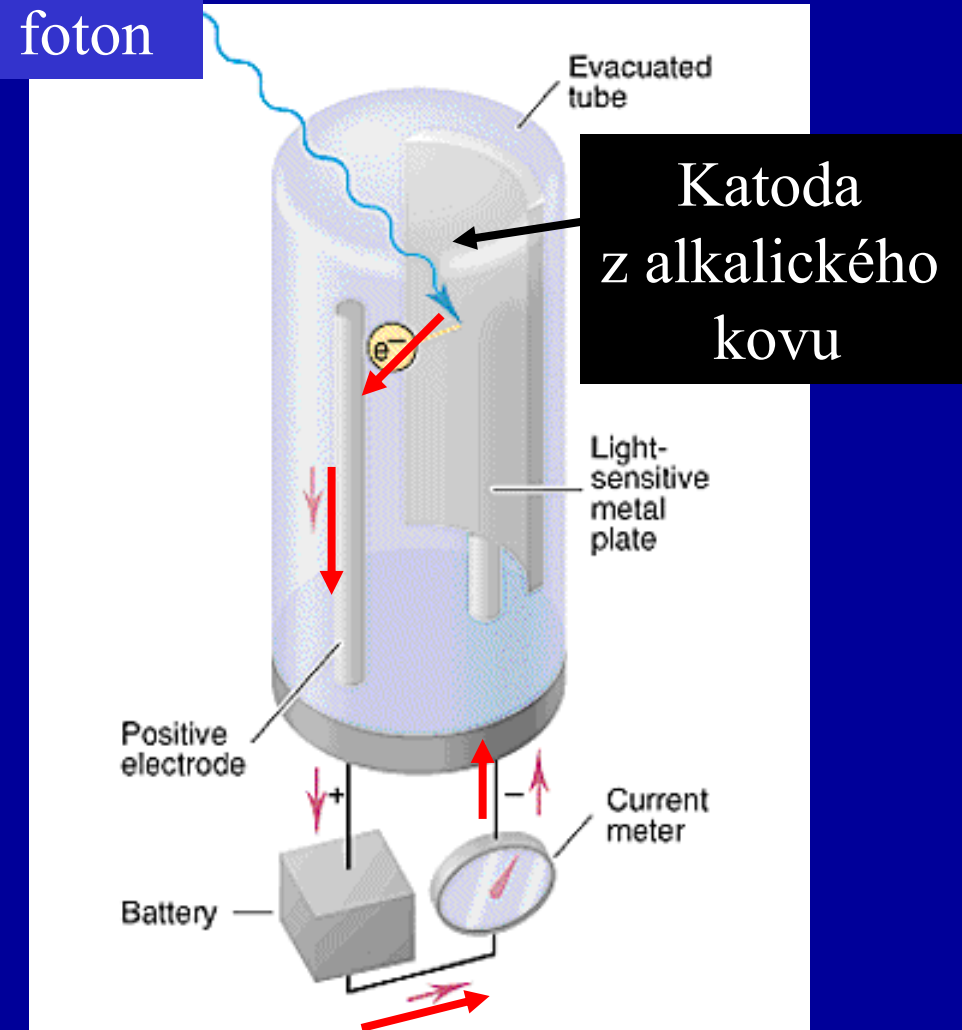
Teplota záření vesmíru 2.728 K

Fotoelektrický jev

1887 Heinrich Hertz

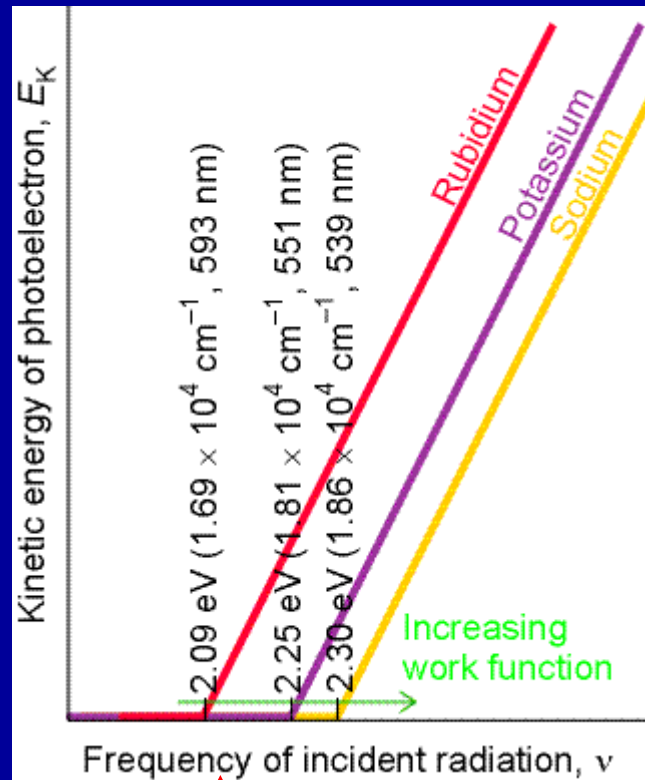
1898 J. J. Thomson

- elektrony jsou emitovány z povrchu kovu při ozařování UV zářením
- existuje minimální ν , fotony s nižší energií už nevyrazí elektrony
- kinetická energie fotoelektronů závisí na ν , roste s vyšší energií UV. Nezávisí na intenzitě UV.



Fotoelektrický jev

Kinetická energie fotoelektronů



Pod ν_0 žádná emise
bez ohledu na intenzitu světla!

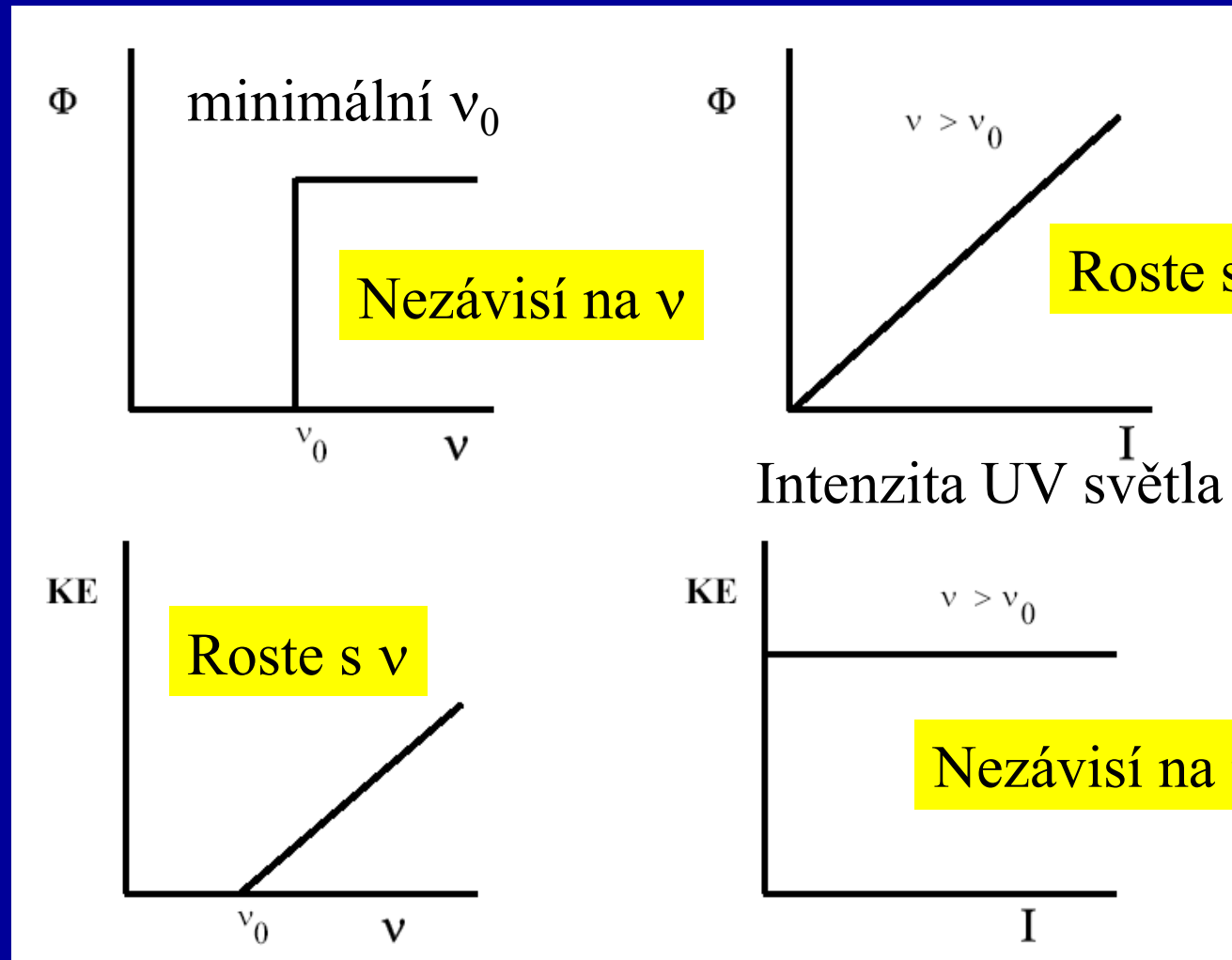
Fotoelektrický jev

Φ = Tok fotoelektronů

$h\nu_0$ = výstupní práce

I =
Intenzita
UV světla

KE =
Kinetická
energie



1905

Fotoelektrický jev

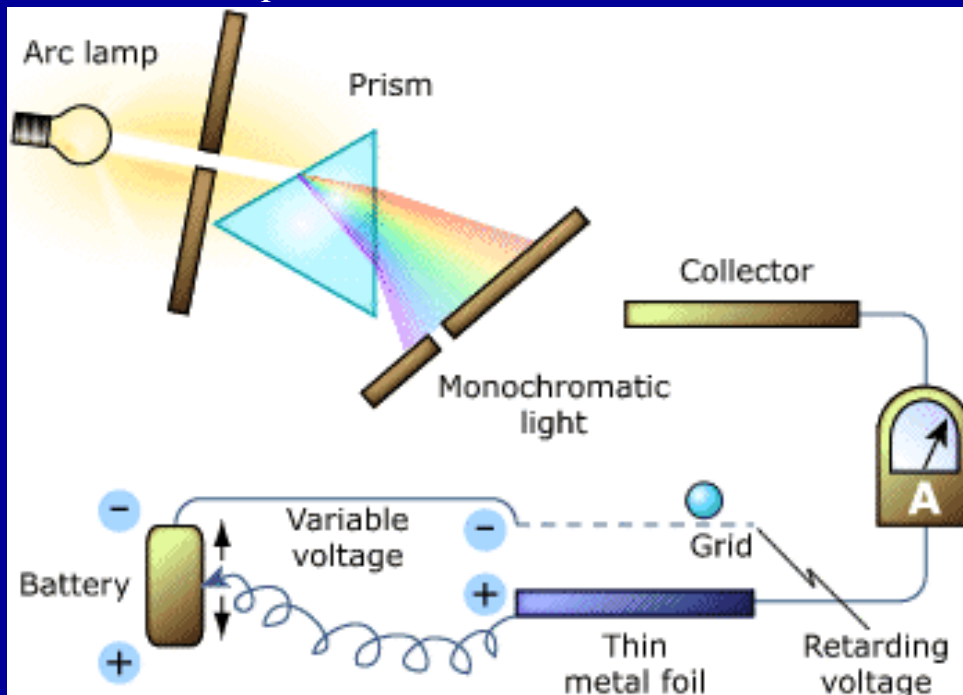
Částicový charakter elektromagnetického záření

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

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

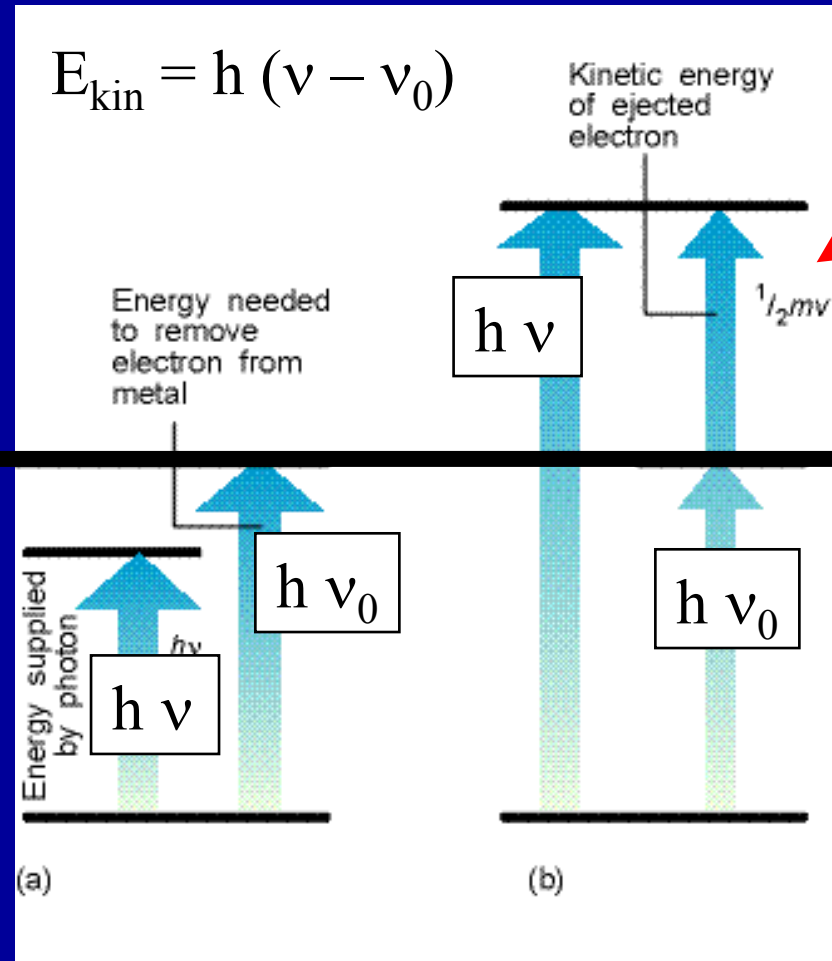
ν_0 = konstanta kovu

h = Planckova konstanta

$E_i = h \nu_0 =$ výstupní práce

Fotoelektrický jev

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

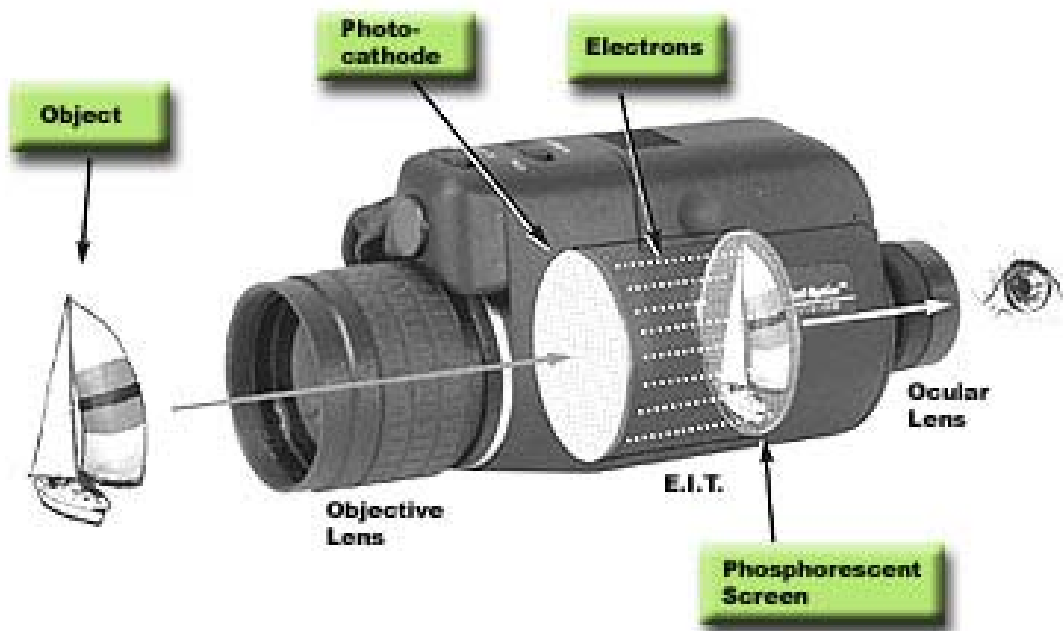


Energie vyletujícího elektronu E_{kin}

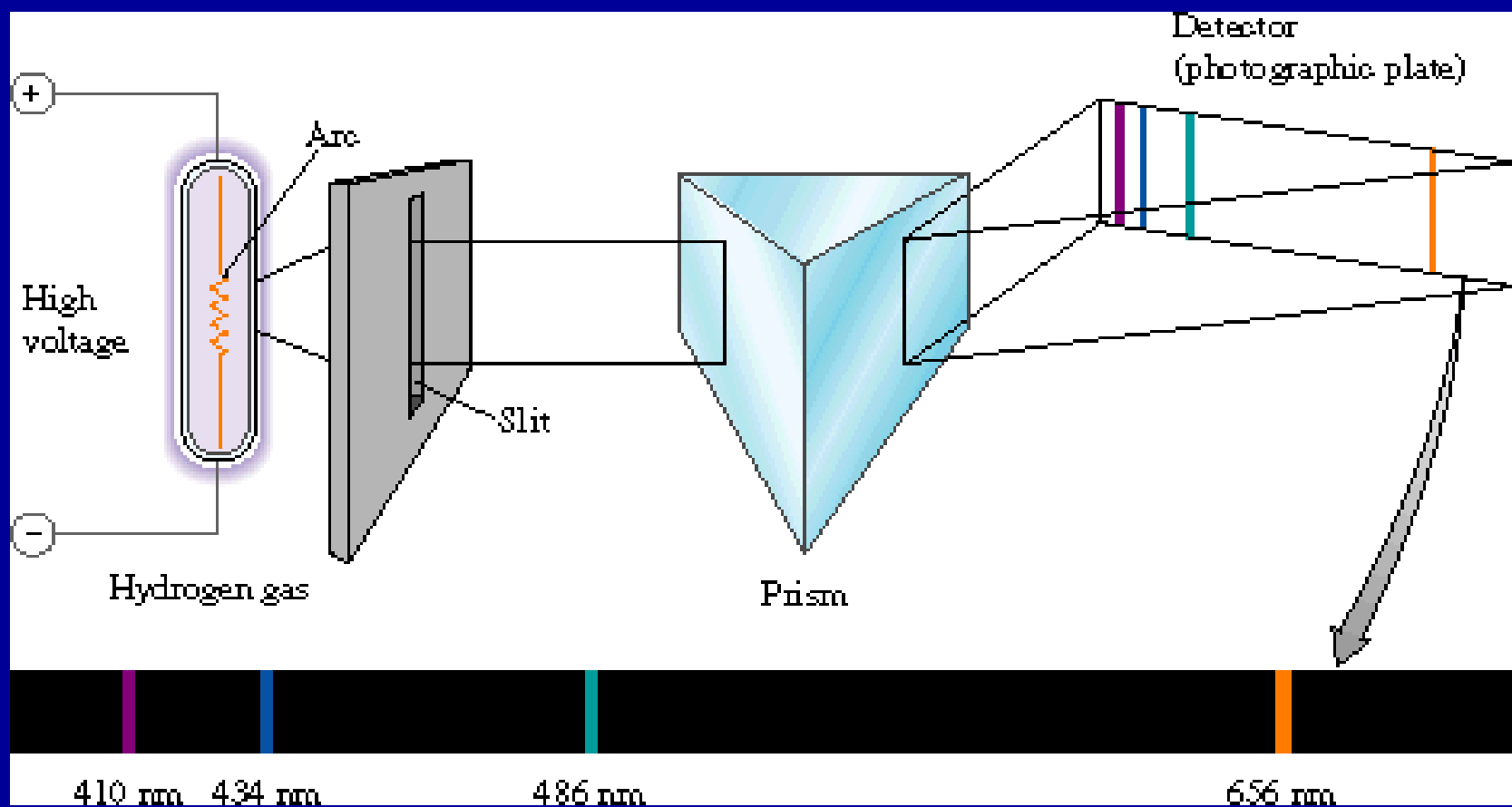
$E_i = h\nu_0$
výstupní práce

Energie UV fotonu
 $E = h\nu$

Aplikace fotoelektrického jevu - Night Vision



Emisní spektrum vodíku



Spektrum světla emitovaného H atomy = čárové spektrum
čáry mají vždy stejnou vlnovou délku

Rydbergova rovnice

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

Experimentálně získaná rovnice z výsledků spektrálních měření (viditelná, infračervená, ultrafialová oblast)

Rydbergova konstanta, $R_{\infty} = 109678 \text{ cm}^{-1}$

n, m celá čísla,

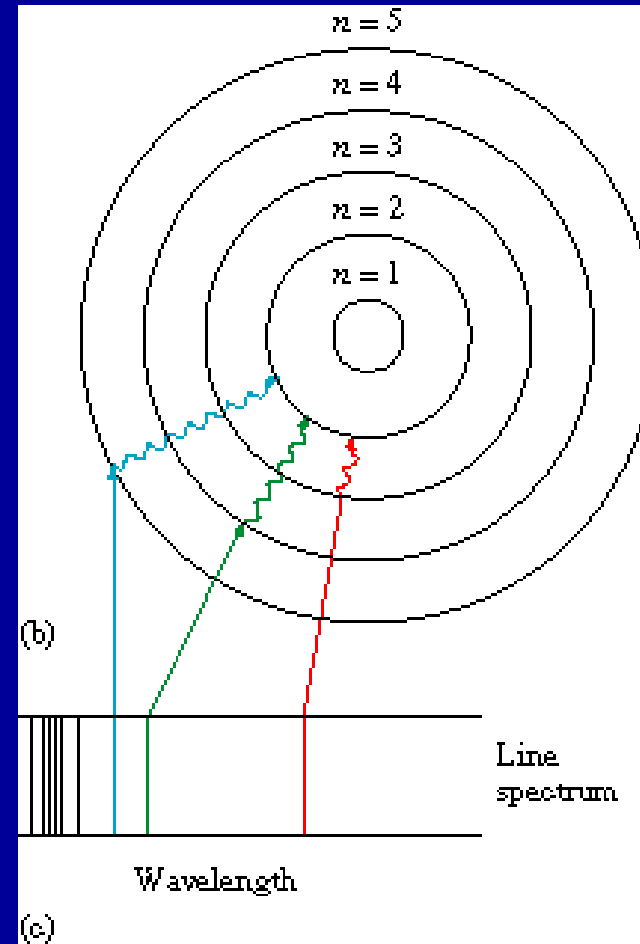
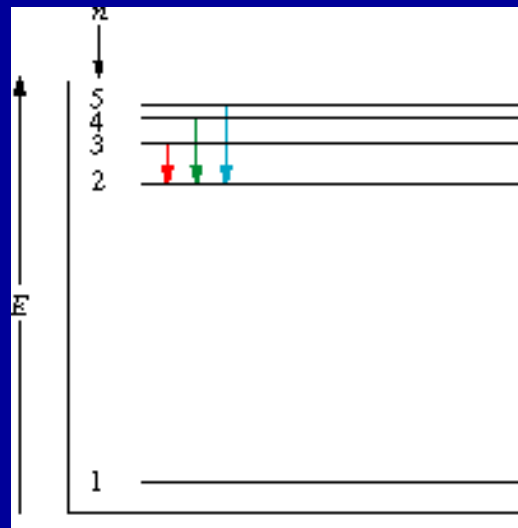
$n = 2, m = 3, 4, 5, 6, \dots$ Balmerova série, viditelná oblast

Rydbergova rovnice platí pouze pro spektrum H

Spektrum atomu vodíku

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

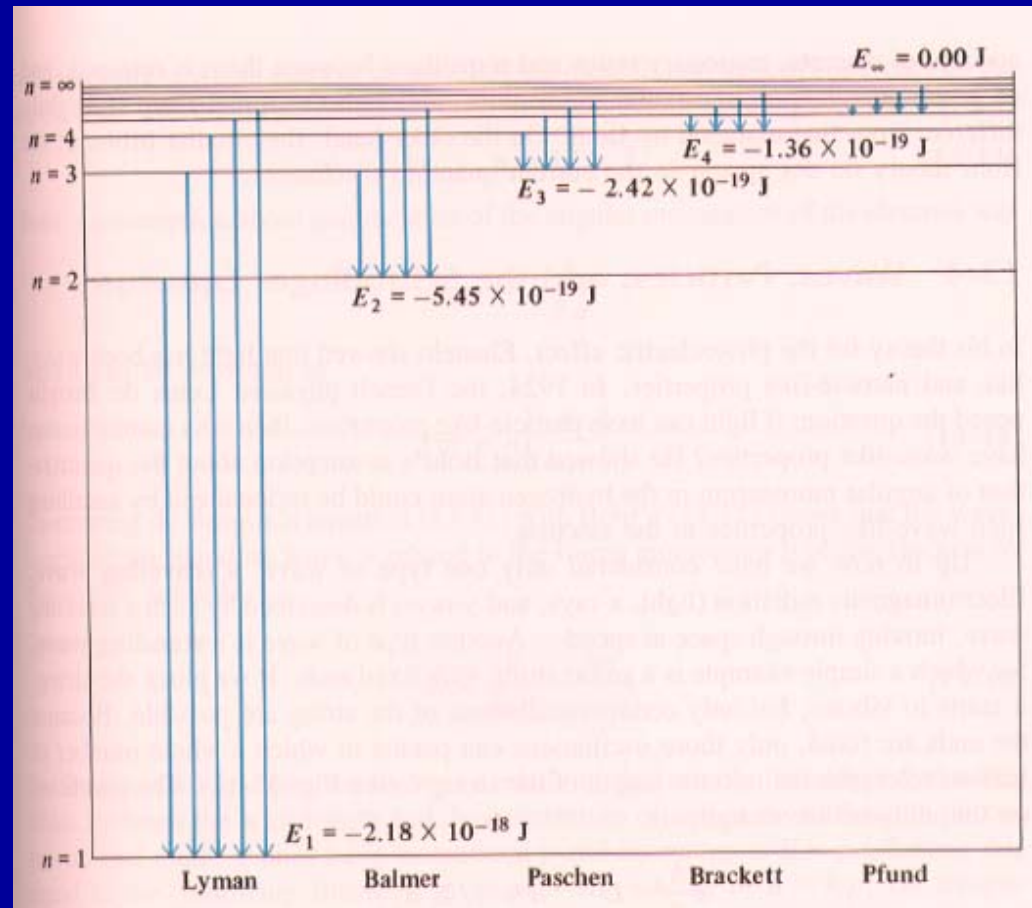
$m \rightarrow n$



Spektrální série

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

- $n = 1, m = 2, 3, \dots$ Lymanova
- $n = 2, m = 3, 4, \dots$ Balmerova
- $n = 3, m = 4, 5, \dots$ Paschenova
- $n = 4, m = 5, 6, \dots$ Bracketova
- $n = 5, m = 6, 7, \dots$ Pfundova



The Lyman-Alpha Mapping Project (LAMP)

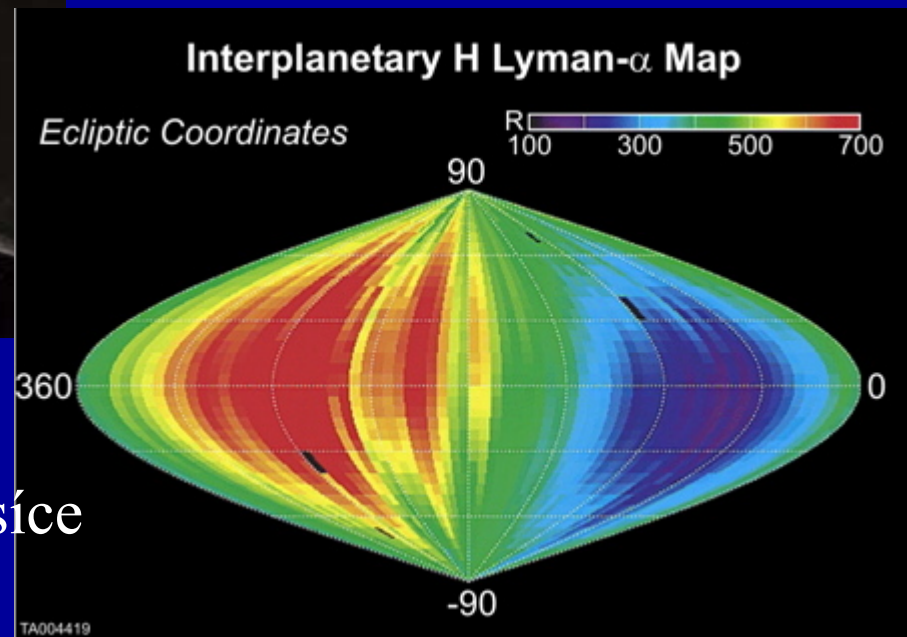
Seeing in the Dark



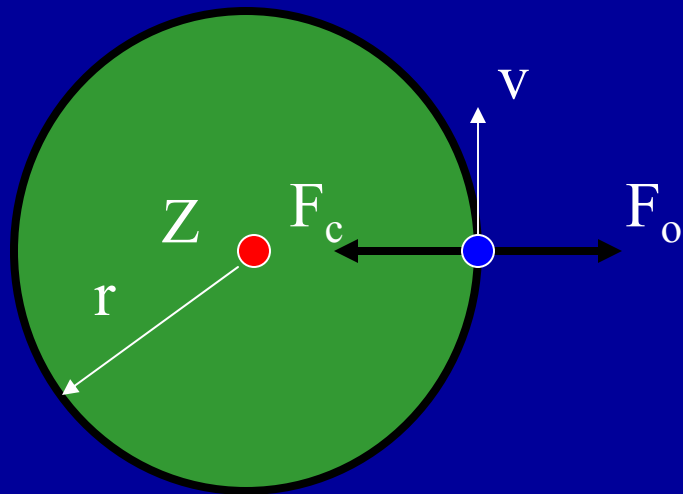
$$\lambda = 121.6 \text{ nm}$$

Světlo z hvězd

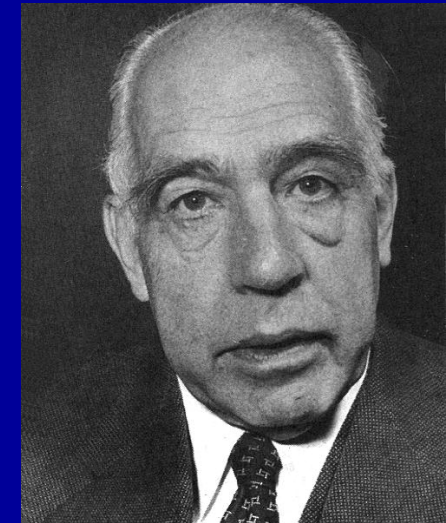
Mapování odvrácené strany Měsíce



Bohrův model atomu



1913



Elektrony obíhají kolem jádra po kruhových drahách, rovnováha odstředivé a Coulombovské přitažlivé síly

$$F_o = F_c$$

Niels Bohr
(1885 - 1962)
NP za fyziku 1922

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

Bohrův model atomu

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



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

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

Pokud je r libovolné, obíhající e ztrácí (vyzařuje) energii, r se snižuje, e se srazí s jádrem. Není to ve skutečnosti pravda.

Elektron tedy 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 energetického 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

Poloměr dráhy

$$r = n^2 \frac{a_0}{Z}$$

Rychlost elektronu

$$v = \frac{Ze^2}{2\varepsilon_0 nh}$$

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

dosadíme z $m v^2 = Z e^2 / 4 \pi \varepsilon_0 r$

pro $n = 1$ a $Z = 1$

$$a_0 = \varepsilon_0 h^2 / \pi m e^2$$

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

Bohrův model atomu

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

Energie
elektronu
na hladině n

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

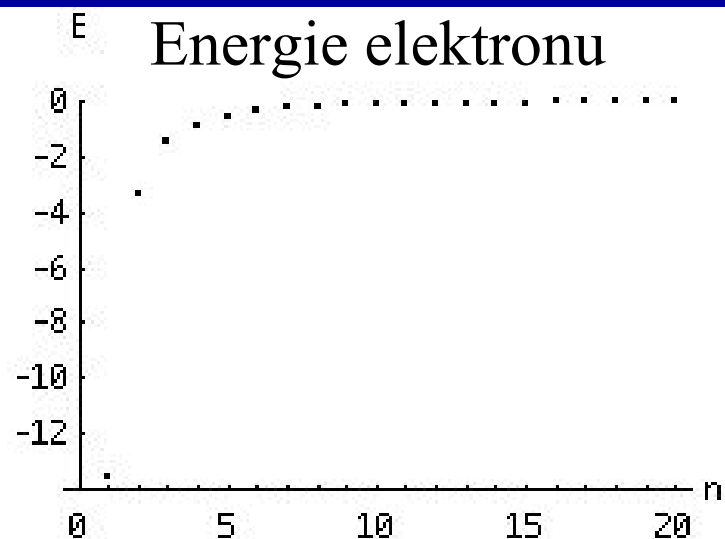
zavedením kvantování

$$E_0 (= m e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^2) = 2.18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

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

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

Ionizační potenciál
H atomu

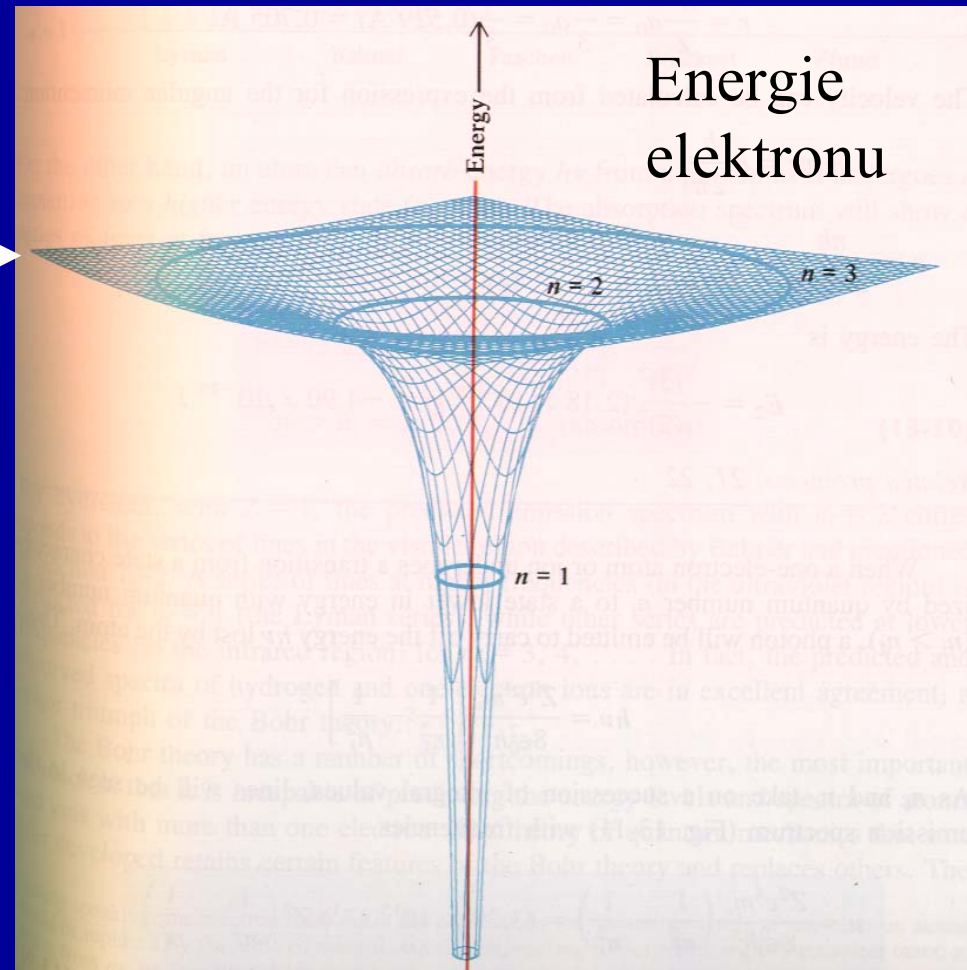


Bohrův model atomu

$$E = 0$$

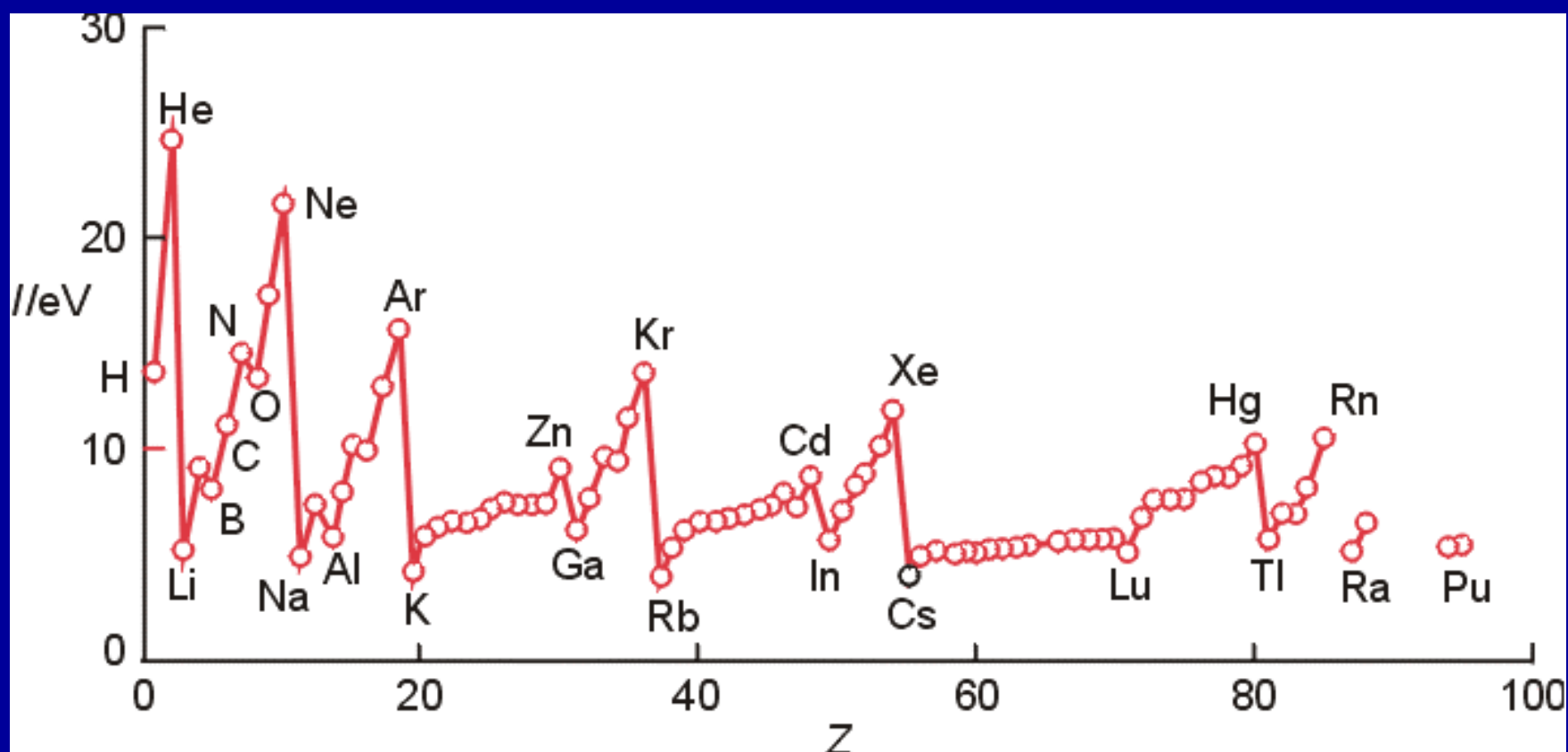


Čím je elektron pevněji vázán k jádru, tím je jeho energie negativnější, více energie se uvolní.



Ionizační energie

Energie potřebná na odtržení vázaného elektronu



Atomové číslo, Z

Bohrův model atomu

Energie
elektronu
na hladině n

$$E_n = -E_0 \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

Rozdíl energií mezi dvěma hladinami

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

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

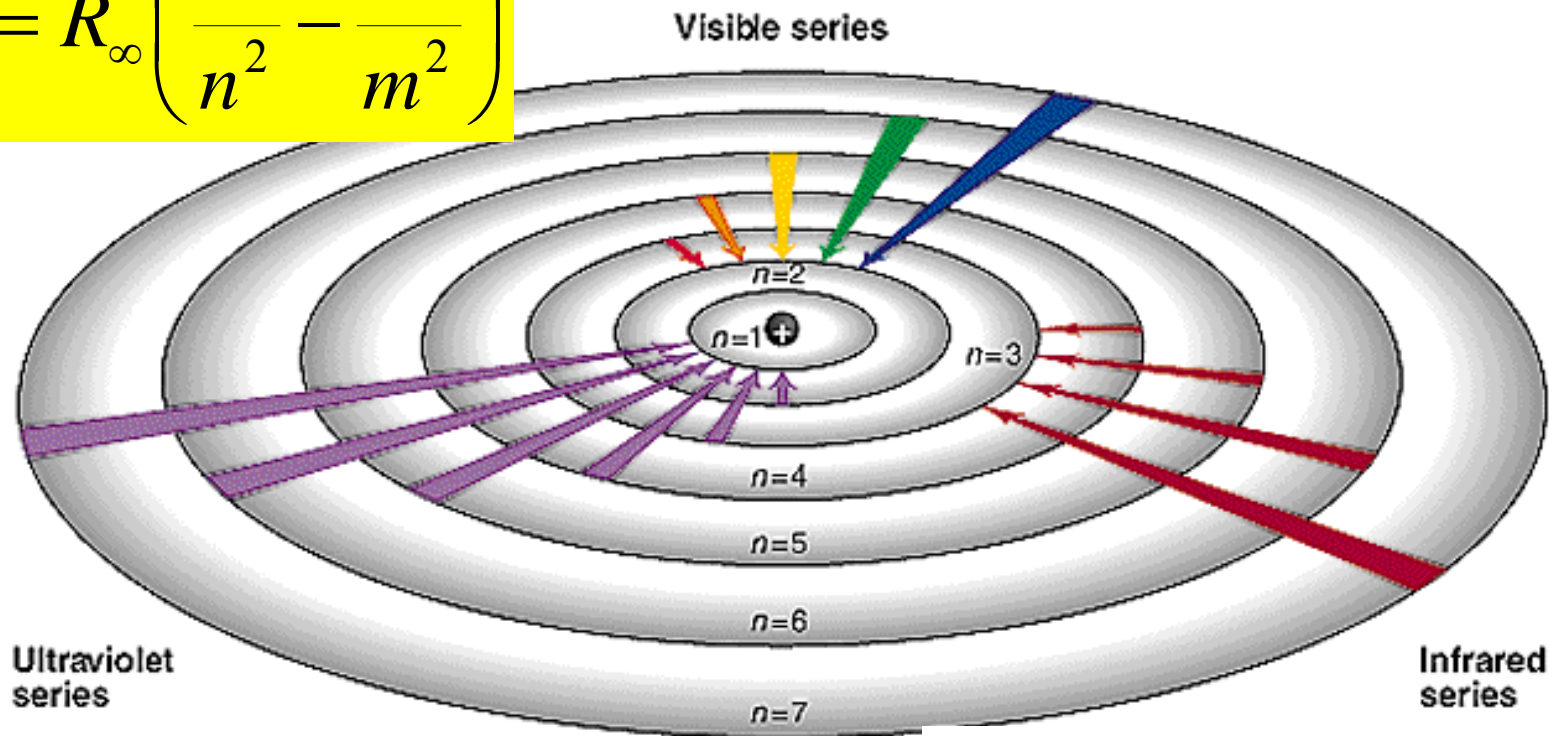
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Identická rovnice s Rydbergovou !!!

Spektrum atomu vodíku

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

$n = 2, m = 3, 4, \dots$ Balmerova

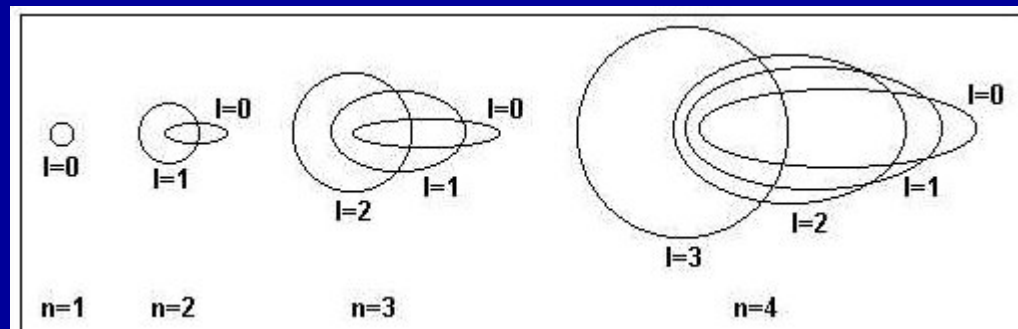
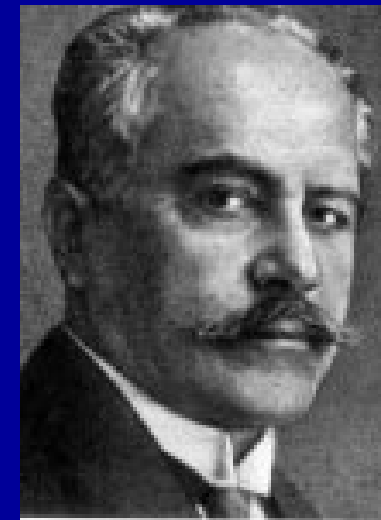


$n = 1, m = 2, 3, \dots$ Lymanova

$n = 3, m = 4, 5, \dots$ Paschenova

Sommerfeldův model atomu

Vylepšení Bohrova modelu
Eliptické dráhy
Další kvantová čísla
Vysvětlení jemné struktury čar H spektra



Arnold Sommerfeld
(1868-1951)

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 jen pro atomy “vodíkového typu”
(jádro = Z^+ , jediný elektron)

Fundamentálně nesprávný model
byl překonán kvantově-mechanickým modelem

Vlnový charakter světla

Rozptyl na mřížce, interference, difrakce, lom, polarizace

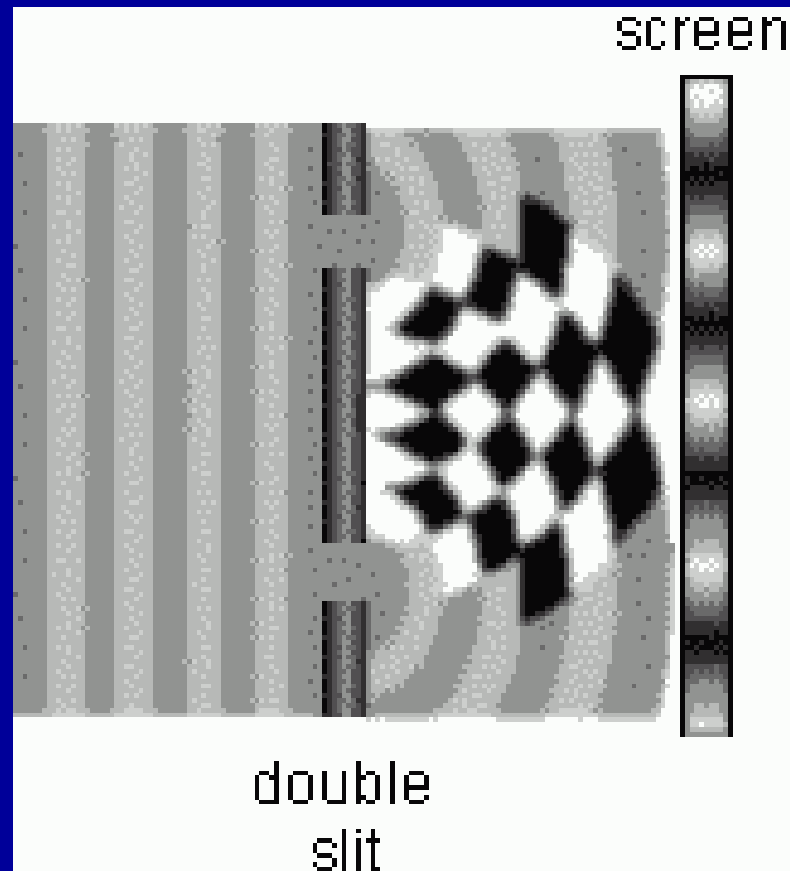
Christian Huygens

Augustin J. Fresnel

Thomas Young

James C. Maxwell

Heinrich Hertz



Částicový charakter světla

Záření černého tělesa, fotoelektrický jev, čárová spektra,
maximální vlnová délka rentgenova záření, Comptonův jev

Albert Einstein

Max Planck

Wilhelm K. Roentgen

Henry Moseley

Niels Bohr

Arthur Compton

Částicový charakter světla

Elektromagnetické záření = vlnění

$$E = h \nu$$

Elektromagnetické záření = částice – fotony

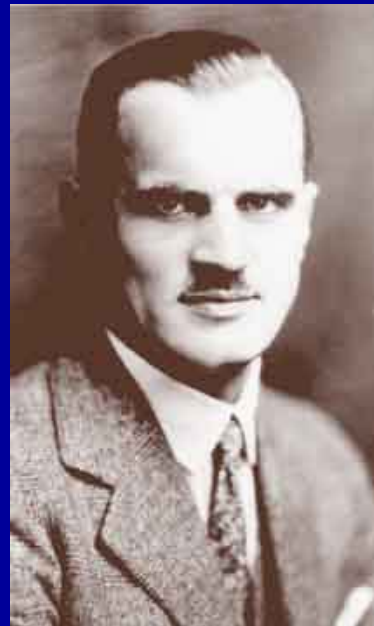
Comptonův jev 1922

Foton má hmotnost m_f

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

$$E = m_f c^2$$

$$m_f = h / \lambda c$$



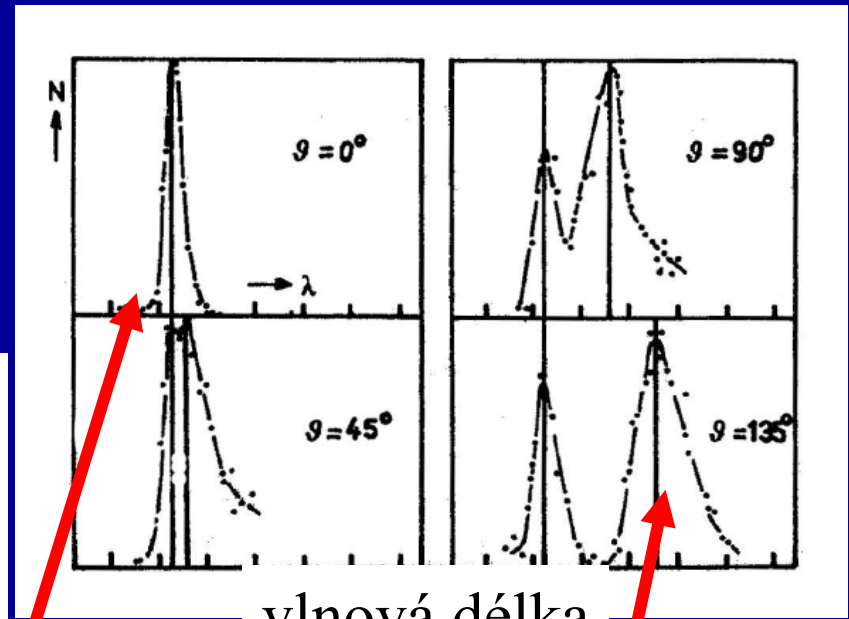
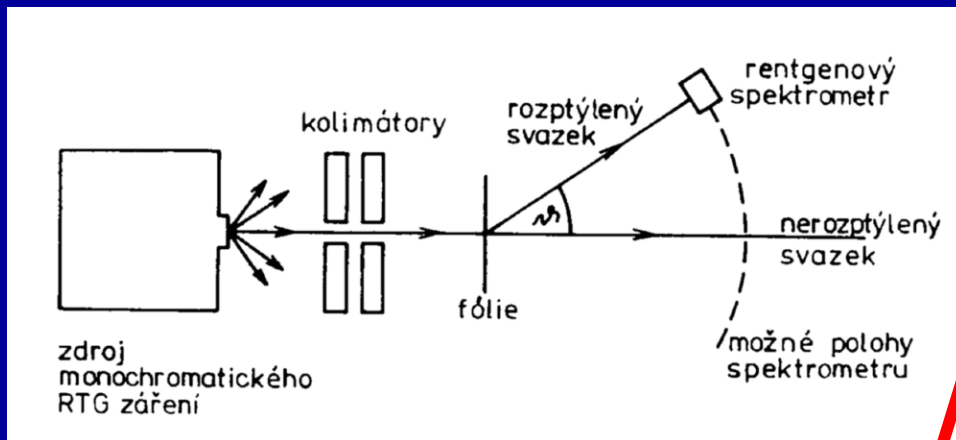
Arthur H. Compton
(1892 - 1962)

NP za fyziku 1927

Comptonův experiment

Rozptyl monochromatického RTG na uhlíku.

N = počet detekovaných fotonů v závislosti na vlnové délce



vlnová délka

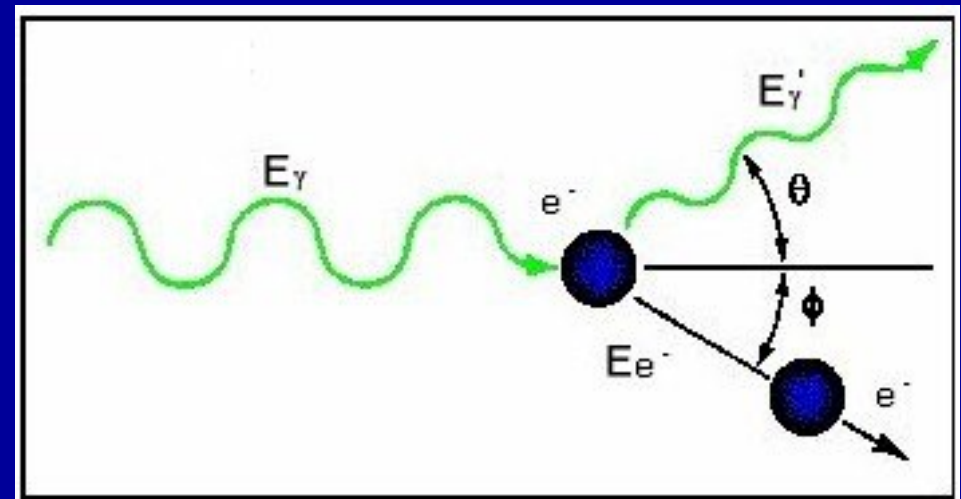
Fotony rozptýlené na jádrech (velmi hmotná, nedojde ke změně vlnové délky).

Fotony rozptýlené na statických elektronech, vzrůst vlnové délky. Část energie předána.

Duální charakter světla

Vlnová délka fotonu se prodlužuje po kolizi s elektronem = předání energie
Čím větší úhel θ , tím předal foton více energie elektronu, vlnová délka klesla

Fotony elektromagnetického záření = **částice**



$$\lambda' = \frac{\lambda}{1 - \cos\theta} \frac{E_\gamma}{m_0 c^2}$$

Vlnový charakter elektronu

1923 de Broglieho rovnice

Elektronu přísluší vlnová délka

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Planck + Einstein
 $E = h \nu = h v/\lambda$ $E = m v^2$



částice

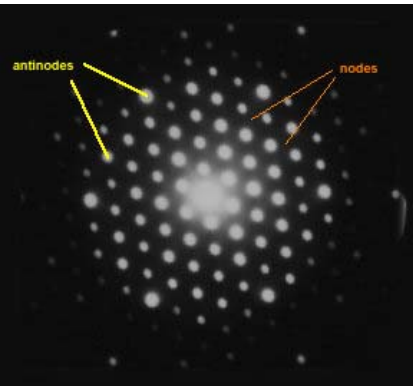


$mv = \text{hybnost}$

vlna

vlnová délka λ

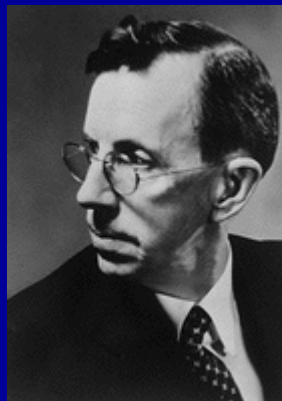
Louis de Broglie
(1892 - 1987)
NP za fyziku 1929



Rozptyl elektronů na krystalu Ni

1927

C. J. Davisson
(1881-1958)

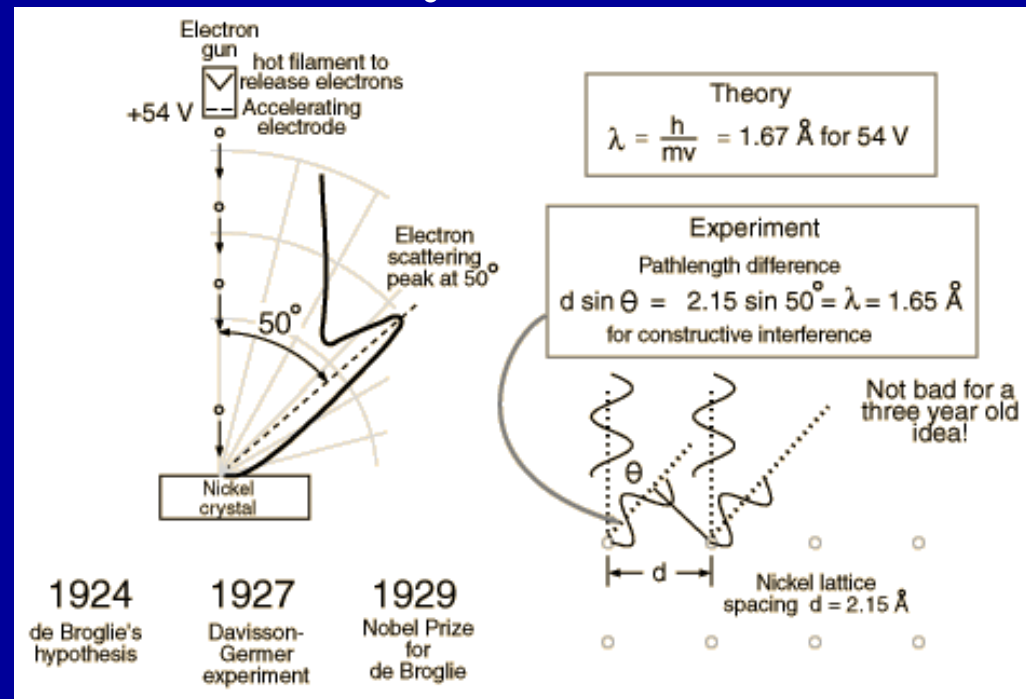


L. Germer



G. P. Thomson
(1892-1975)

NP za fyziku 1937

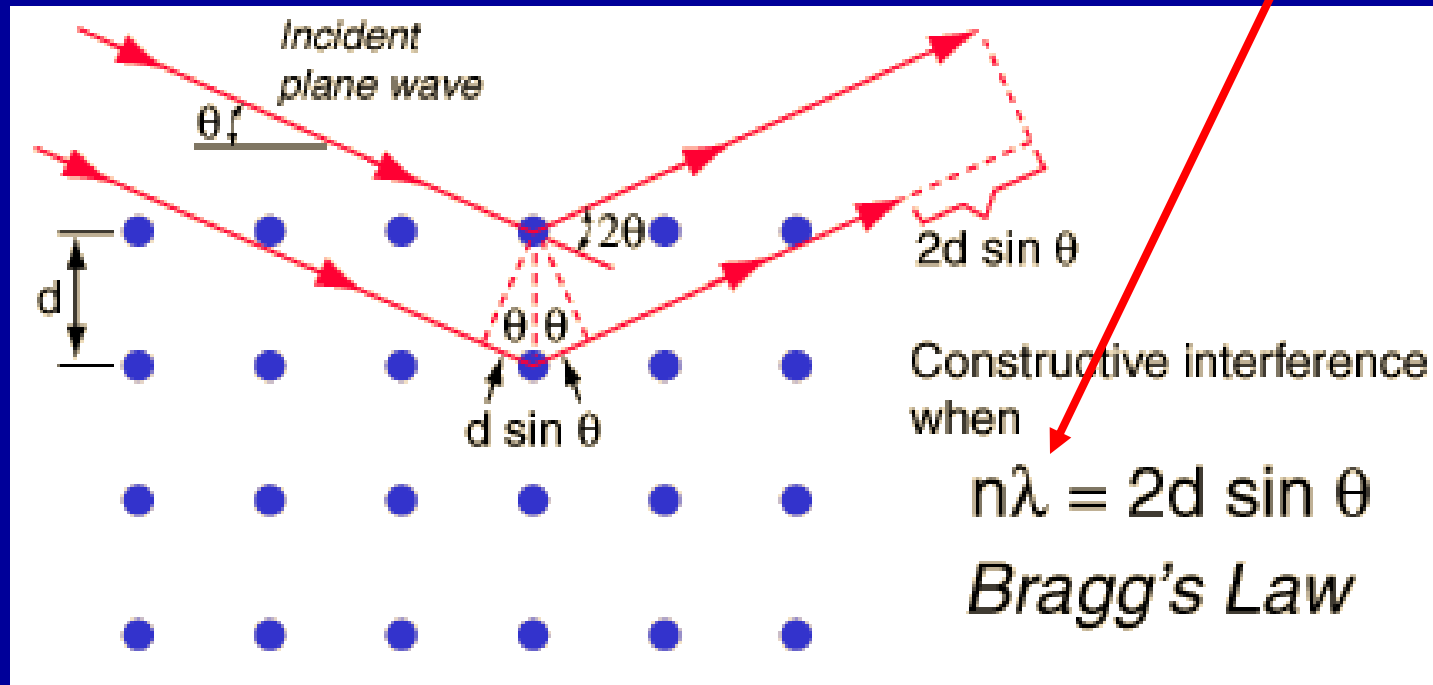


$$E = e V = \frac{1}{2} m v^2$$

Experimentální důkaz vlnového charakteru elektronu. Částice by se rozptylovaly do všech směrů stejně. ⁴⁴

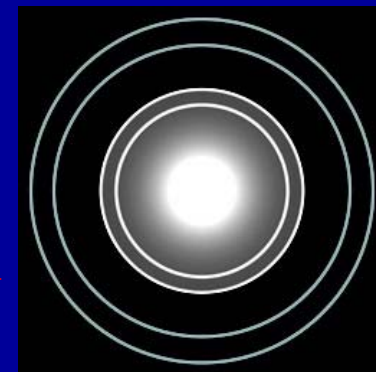
Braggova rovnice

de Broglieho
vlnová délka
elektronu λ



← Rentgenovo záření

Elektrony →



Elektron jako stojaté vlnění

Elektron = vlna
de Broglieho rovnice

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

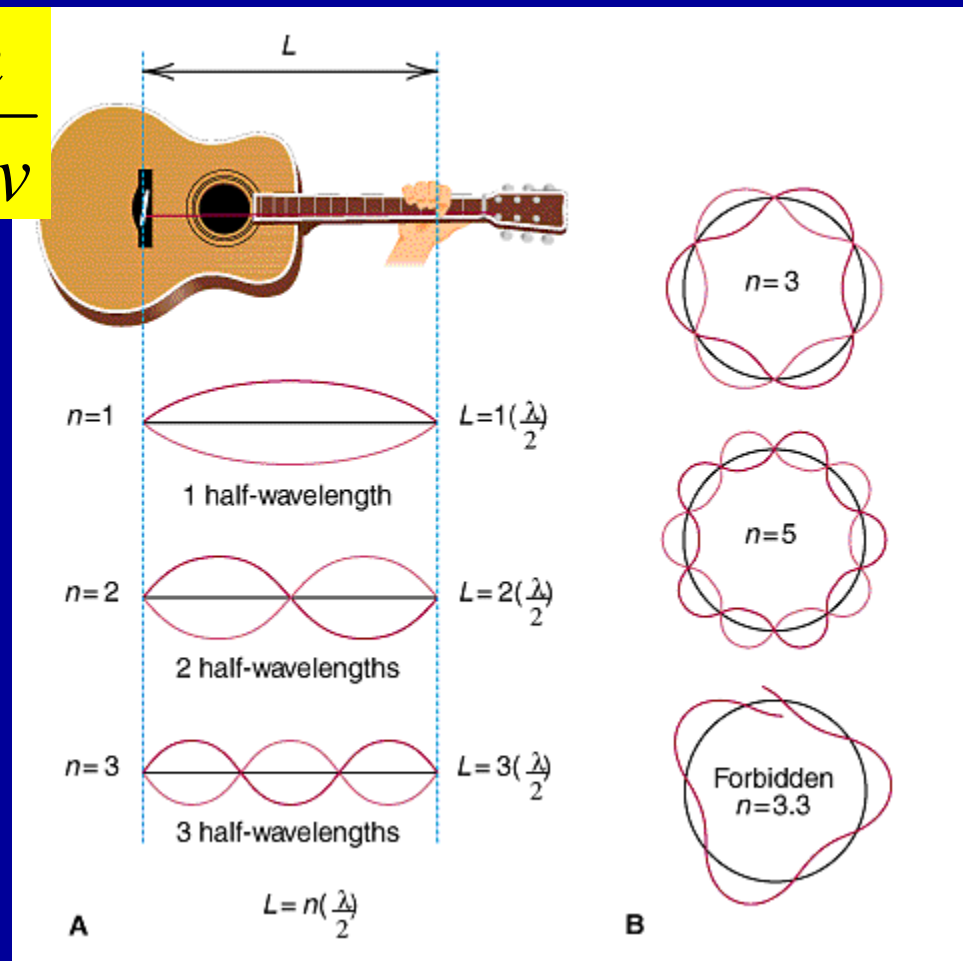
Stojaté vlnění na kružnici
o poloměru r

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

spojením rovnic dostaneme

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

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

^4He 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

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

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

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 (Δt doba měření)

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

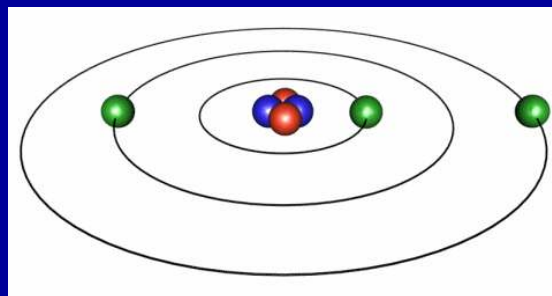
$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Důsledek Heisenbergova principu neurčitosti

Energie elektronu je známa velmi přesně (emisní spektra)

Poloha elektronu tedy nemůže být určena přesně ($a_0 = 0.053 \text{ nm}$)

Kruhové dráhy elektronů kolem jádra s určitým poloměrem jsou nesmysl



Stav elektronu je nutno popsat pomocí kvantové mechaniky
 $a_0 = 0.053 \text{ nm}$ je nejpravděpodobnější poloměr dráhy elektronu

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

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

Parciální diferenciální rovnice druhého řádu

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

přibližná řešení pro víceelektronové atomy (He ,...)

řešením diferenciální rovnice jsou:

- Vlastní **vlnové funkce**, Ψ - 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 - $\Psi(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})$

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

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

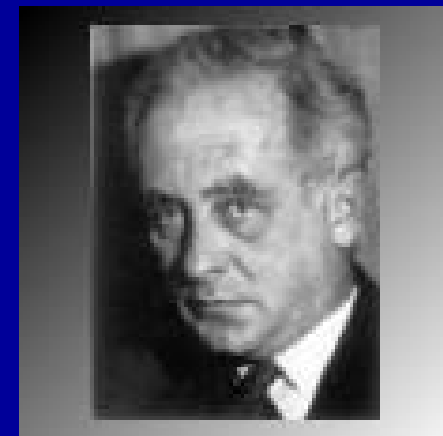
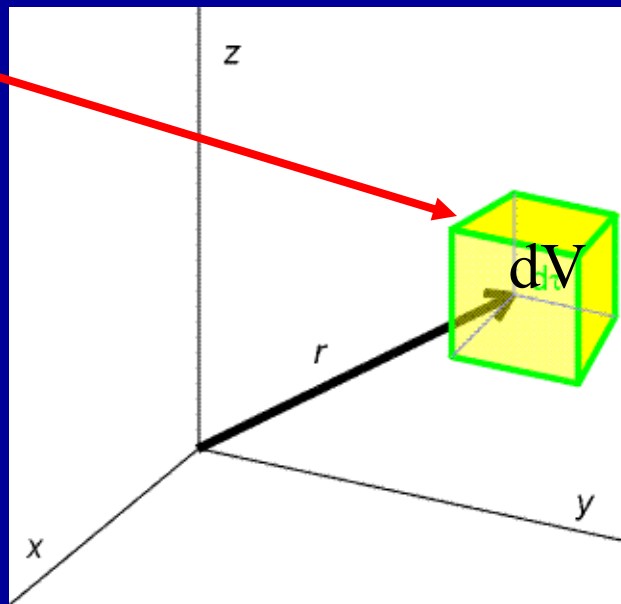
Ψ závisí na kvantových číslech (celá čísla)

Bornova interpretace vlnové funkce

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

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

($dV = dx dy dz$)



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

- **Heisenbergův princip neurčitosti** - dvojice konjugovaných proměnných (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** - druhá mocnina absolutní hodnoty vlnové funkce odpovídá pravděpodobnosti toho, že se systém nachází ve stavu popsaném danou vlnovou funkcí.
- **Bohrův princip komplementarity** - Heisenbergův princip neurčitosti je vnitřní vlastnost přírody a nikoliv problém měření. Pozorovatel, jeho měřicí přístroj a měřený systém tvoří celek, který nelze rozdělit.
- **Heisenbergova interpretace znalosti** - 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** - nemá smysl diskuse o aspektech reality, které leží za formalismem kvantové mechaniky, neboť diskutované veličiny nebo fyzikální entity lze měřit experimentálně.

“I think I can safely say that nobody understands Quantum Mechanics”

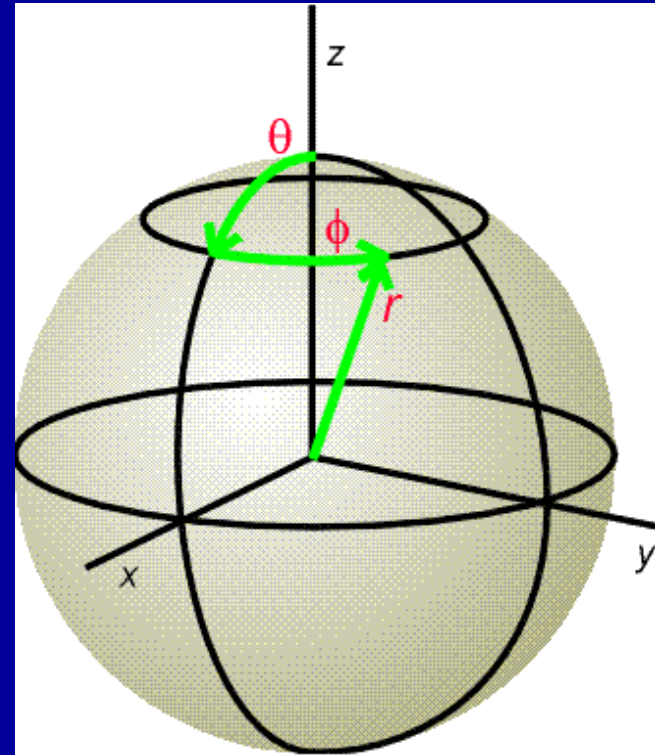
Atom vodíku

Nejjednodušší soustava: p + e
Řešitelná exaktně

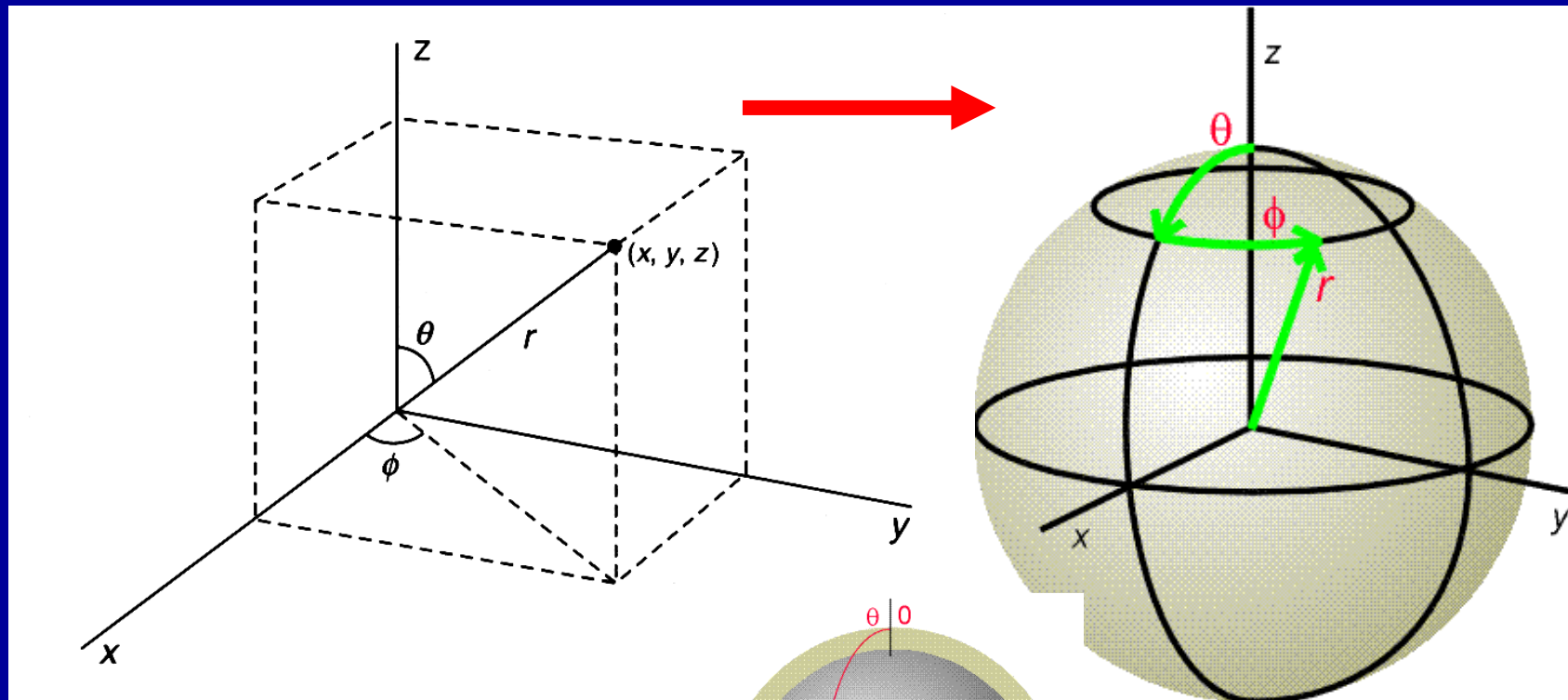
Kulová symetrie

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 θ, ϕ

N = normalizační konstanta

$$\text{aby platilo } \int |\Psi|^2 dV = +1$$

normalizační podmínka, elektron určitě někde je,
pravděpodobnost = 1

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 , (nabývá hodnot 1 až ∞)

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

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

Magnetické kvantové číslo m_l , (nabývá hodnot $+l, \dots, 0, \dots, -l$)

Pro každé l je $(2l + 1)$ hodnot m_l

Spinové kvantové číslo m_s (nabývá hodnot $\pm 1/2$)

Vlnové funkce atomu H

$$\varphi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

$$\varphi_{2,0,0} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

$$\varphi_{2,1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$$

$$\varphi_{2,1,1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$\varphi_{3,0,0} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{3\pi a_0^3}} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right] e^{-r/3a_0}$$

$$\varphi_{3,1,m} = \frac{4}{27} \sqrt{\frac{2}{3a_0^3}} \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0} Y_{1,m}(\theta, \phi)$$

$$\varphi_{3,2,m} = \frac{2}{81} \sqrt{\frac{2}{15a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} Y_{2,m}(\theta, \phi)$$

Radiální část vlnové funkce atomu H

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)	± 1	$2/\sqrt{3} (Z/2a_0)^{3/2} (Zr/2a_0) \exp(-Zr/2a_0)$

Vlastní hodnoty energie elektronu v atomu H typu

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

μ = redukovaná hmotnost systému jádro-elektron
 e = elementární náboj, ε_0 = permitivita vakua

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

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

Odpovídá Bohrově rovnici!!

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

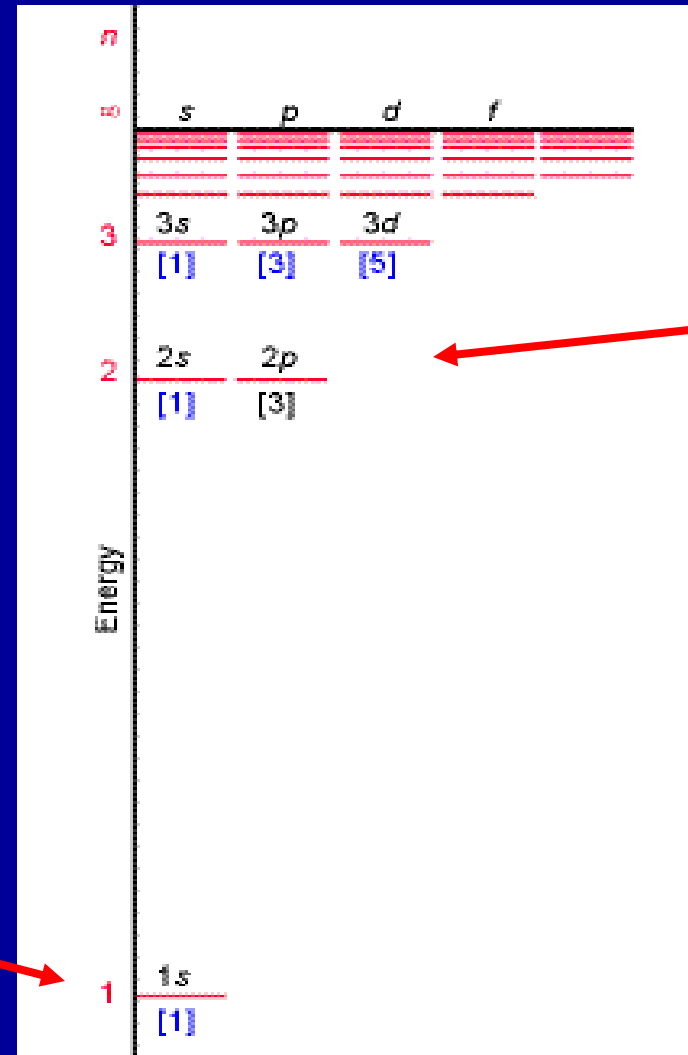
Vlastní hodnoty E elektronu v atomu H typu

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

Energie závisí jen na n

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

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



$E_2 = ?$

Hlavní kvantové číslo n

Určuje energii hladiny
vyšší n má vyšší energii - méně stabilní

n stejné jako v Bohrově modelu

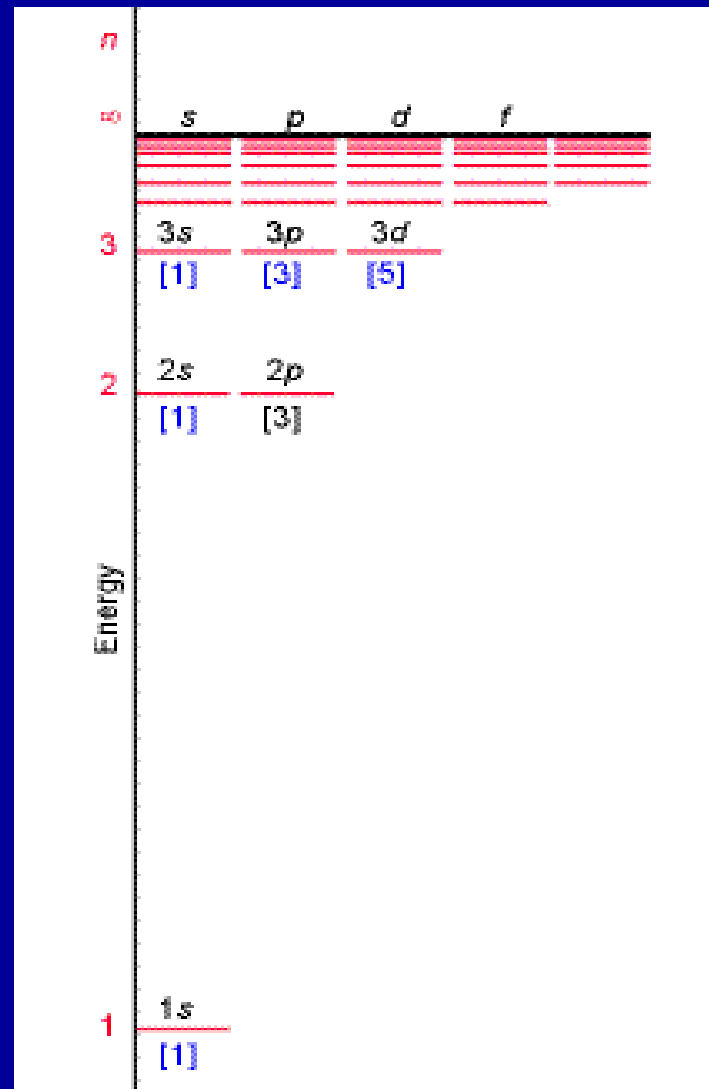
přípustné hodnoty 1 až ∞

Pro každé n existuje n^2
degenerovaných hladin

$$l = n - 1$$

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

$$l = 0$$



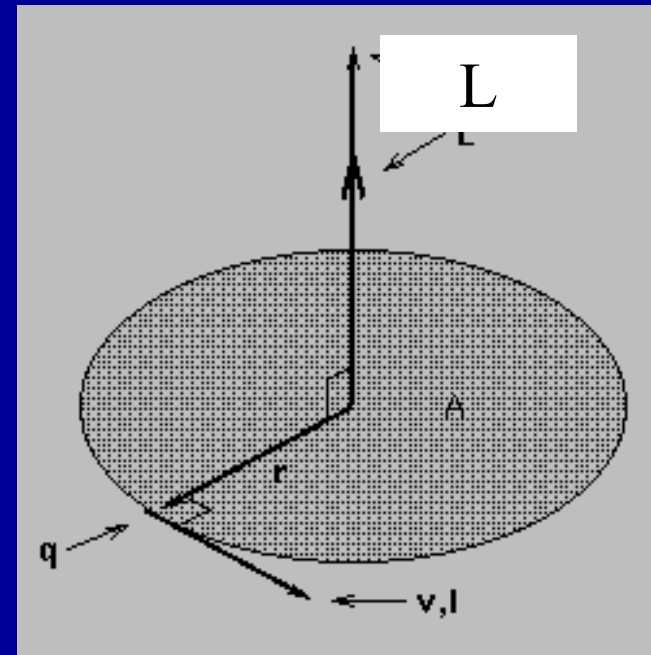
Orbitální moment hybnosti

L = orbitální moment hybnosti (vektor)

$$L = m \times v \times r = p \times r$$

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

Popisuje pohyb elektronů v orbitalech



Vedlejší kvantové číslo l

Určuje typ orbitalu, (0 až $n - 1$)

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

L = orbitální moment hybnosti

$$L = m \times v \times r$$

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

tyto orbitaly **nejsou** zaplněny
elektrony u atomů v
základním stavu

Magnetické kvantové číslo m_l

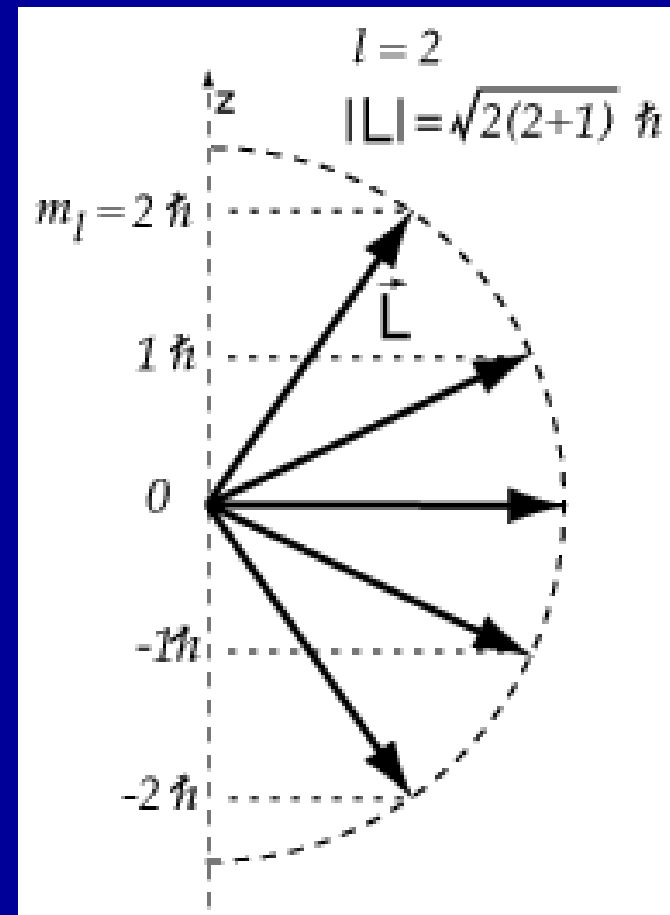
l	orbital	m_l
0	s	0
1	p	1, 0, -1
2	d	2, 1, 0, -1, -2
3	f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3
4	g	nejsou zaplněny
5	h	elektrony u atomů v
6	i	základním stavu

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

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

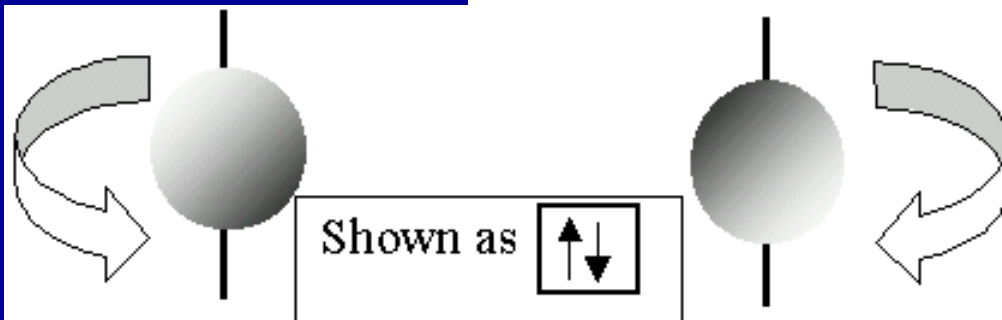
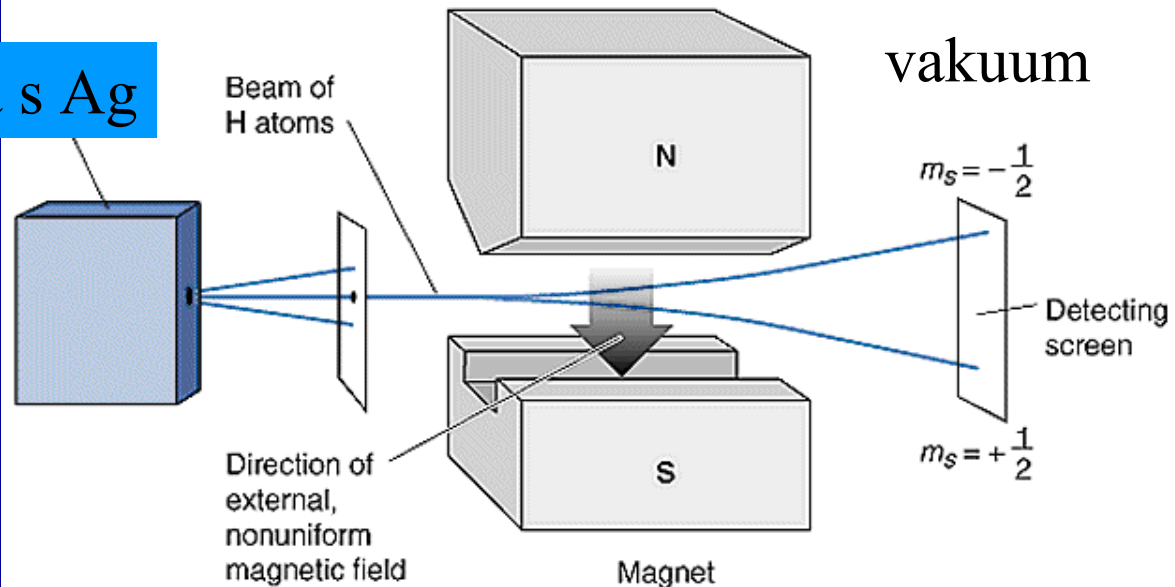
Magnetické spinové kvantové číslo m_s

Stern-Gerlachův experiment

Nehomogenní magnetické pole

S = spinový moment hybnosti

Píčka s Ag

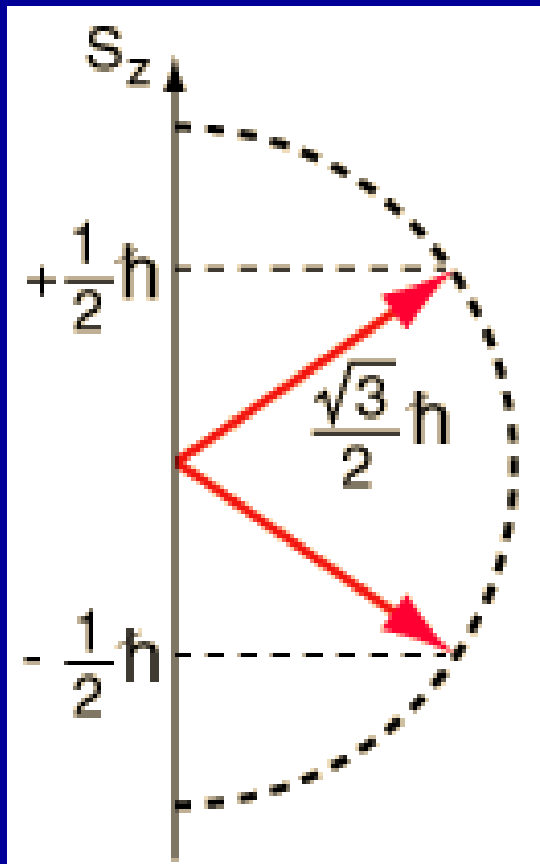


$$S = \frac{h}{2\pi} [s(s+1)]^{1/2}$$

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

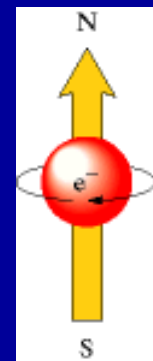
$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi}$$

Magnetické spinové kvantové číslo m_s



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

$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi}$$
$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

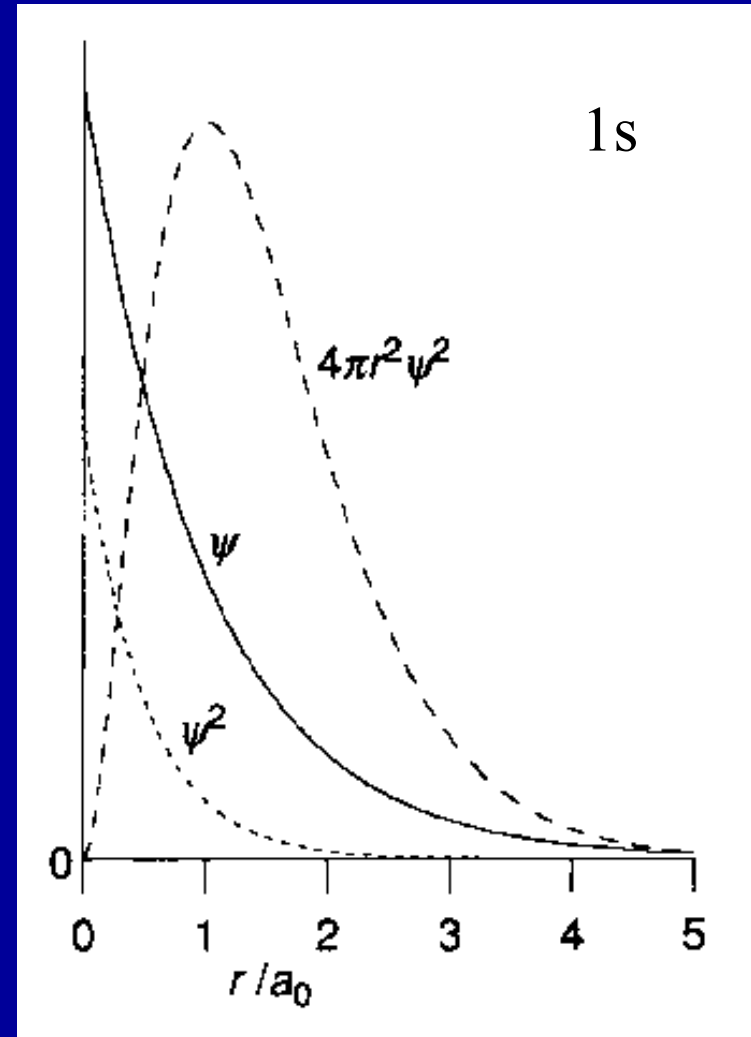


$\Psi =$ vlnová funkce

Vlnové funkce Ψ 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

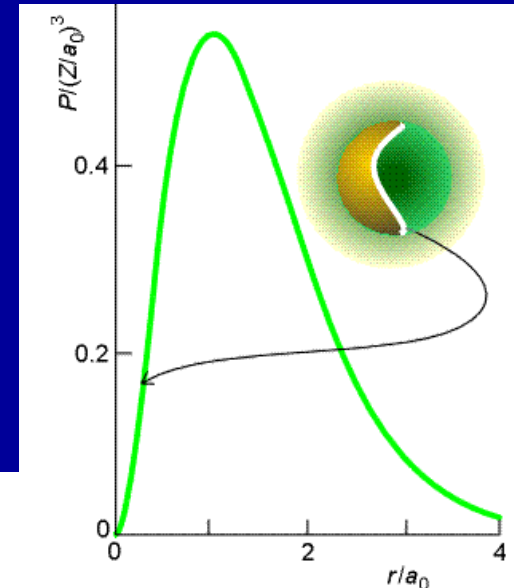
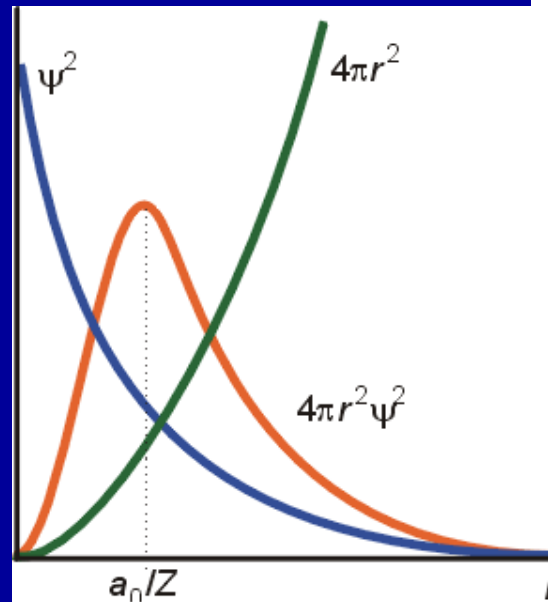
$R_{n,1}(r)$ radiální část vlnové funkce

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

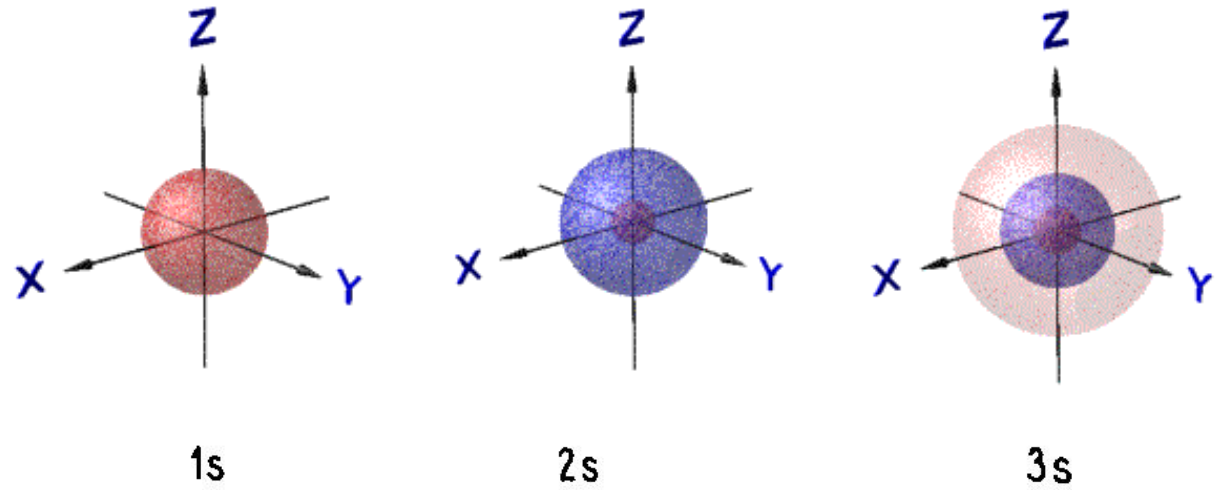
Radiální distribuční funkce

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

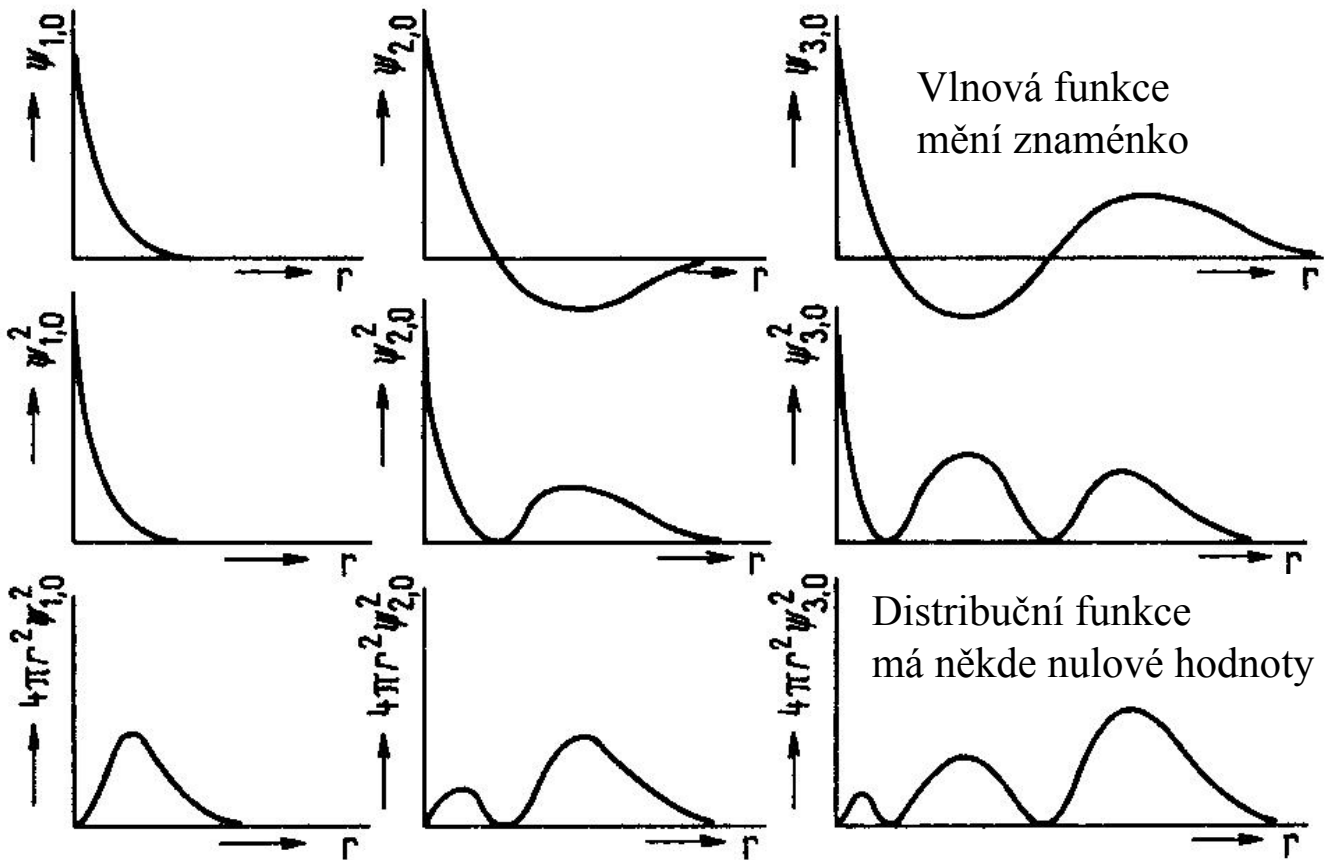
P = Pravděpodobnost výskytu e v objemu tvaru kulové slupky tloušťky dr ve vzdálenosti r



Orbital



Vlnová funkce



Hustota pravděpodobnosti

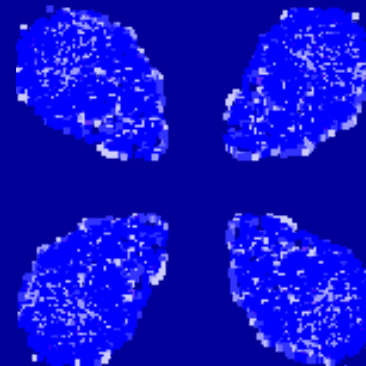
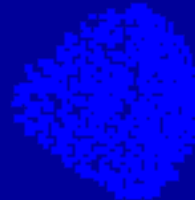
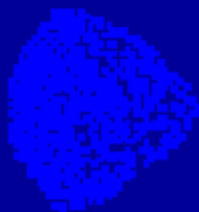
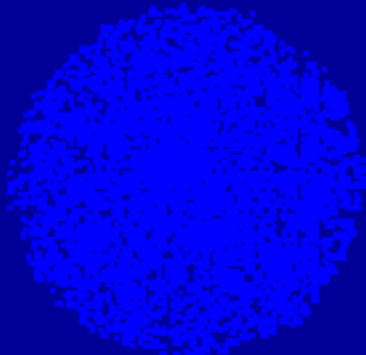
Radiální rozložení (distribuční fce)

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

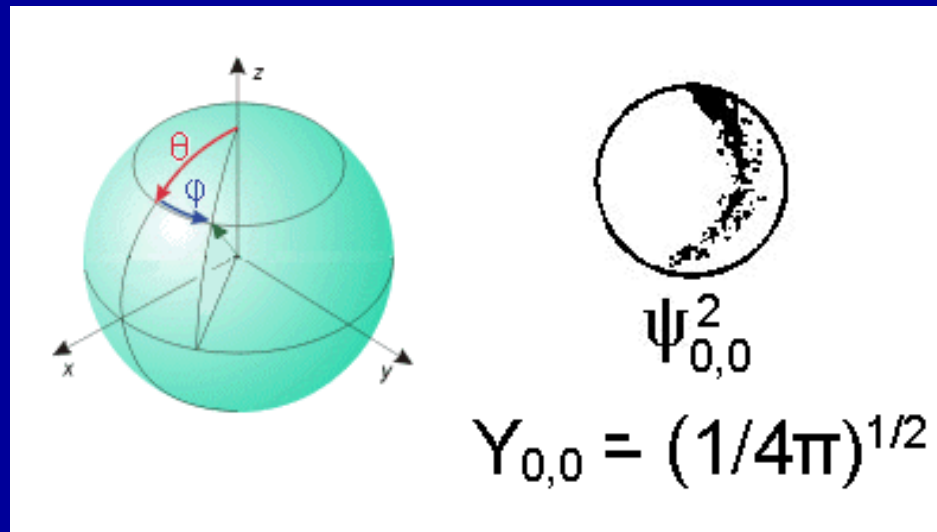
Vysoká kinetická energie pro elektron v malém orbitalu

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

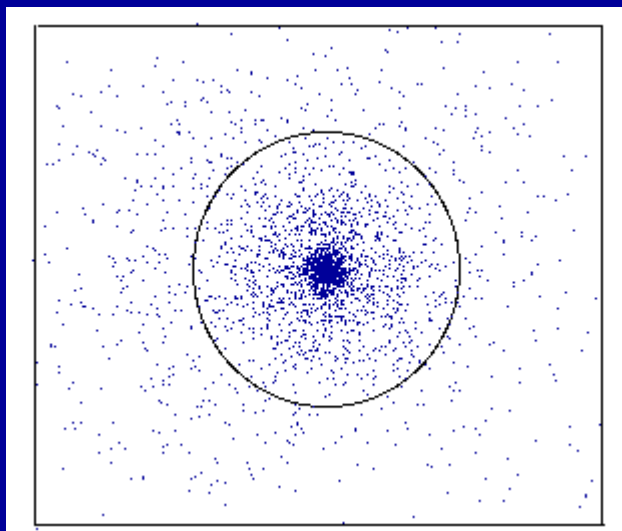
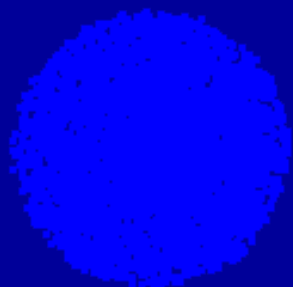
s - orbitaly

$R_{n,l}(r)$ = 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



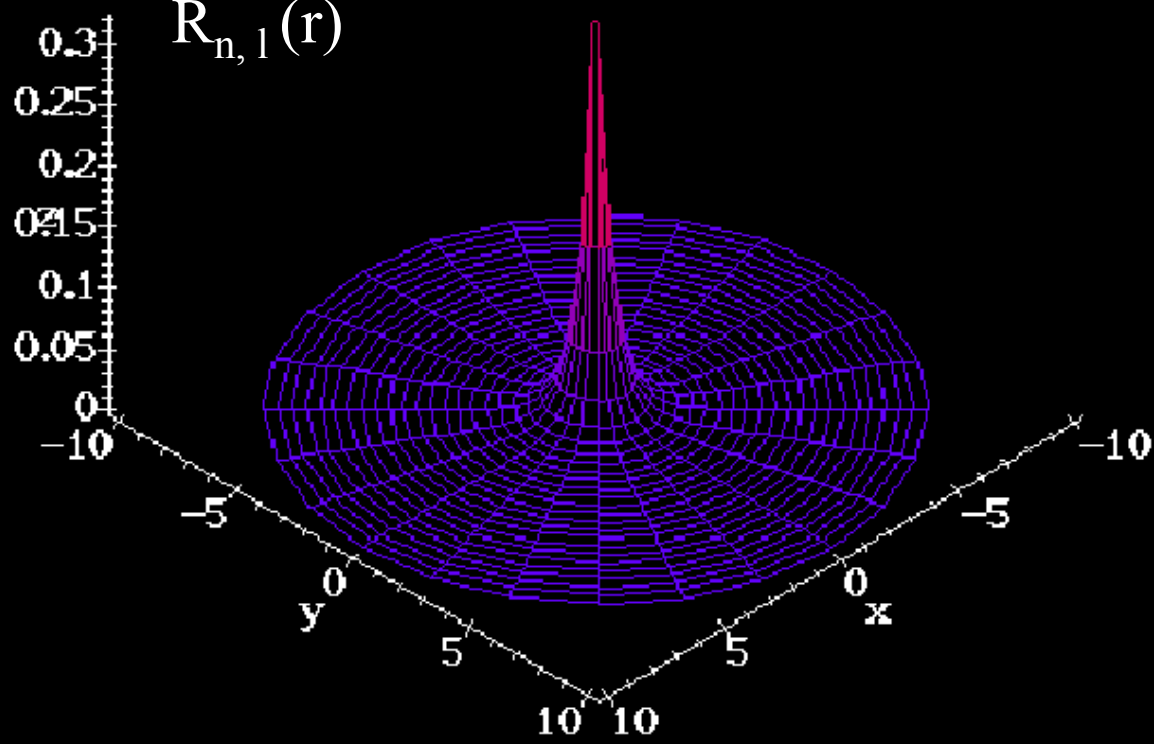
Atomový orbital 1s



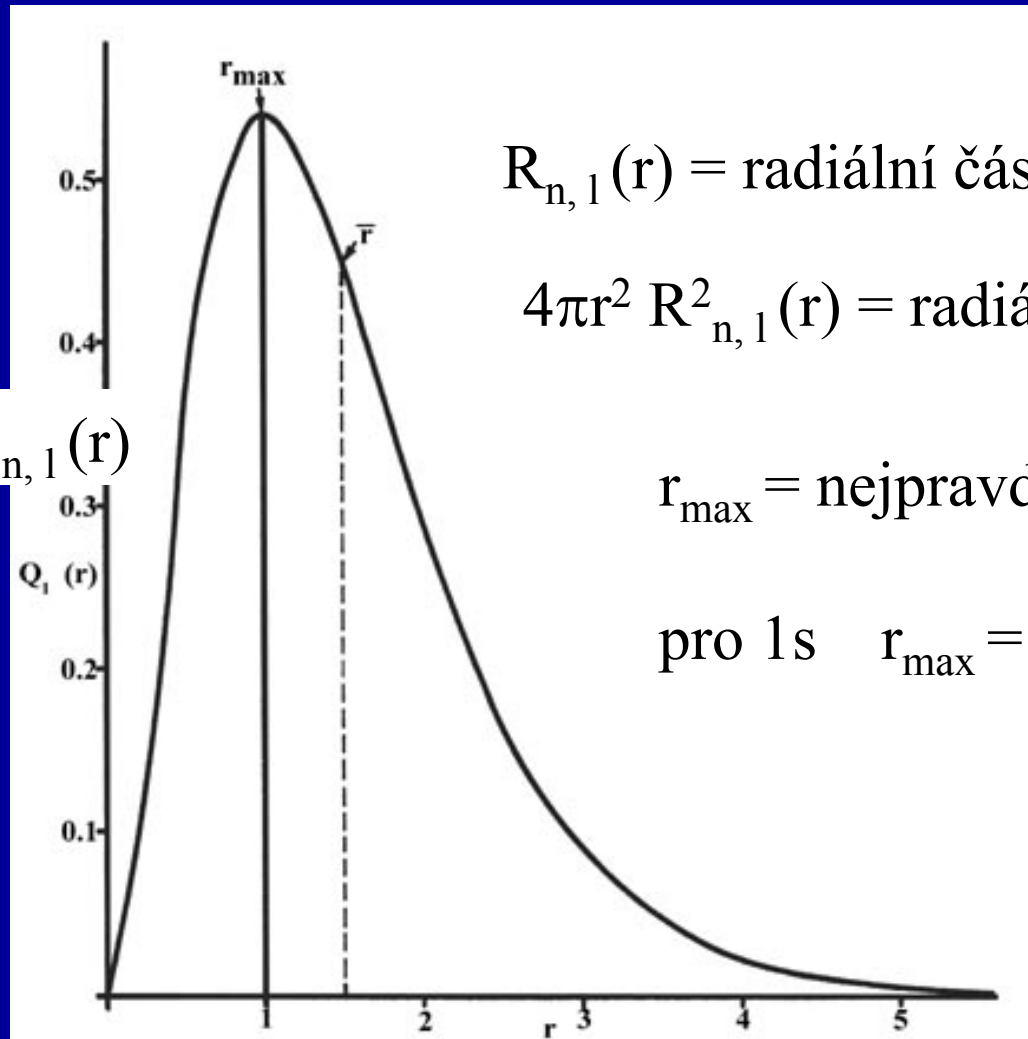
Vlnová funkce 1s

$$n = 1, l = 0$$

$$R_{n,l}(r)$$



Radiální distribuční funkce



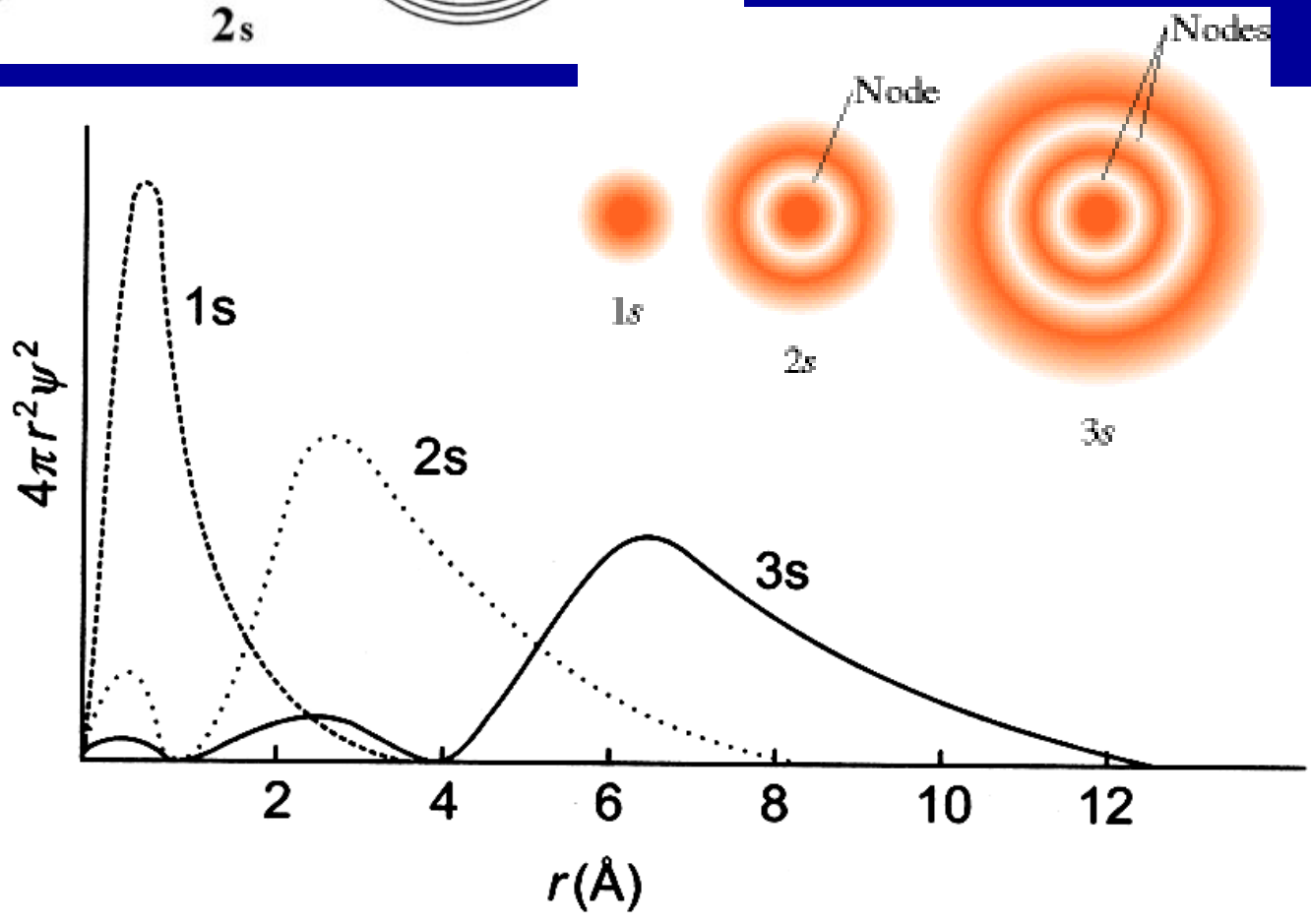
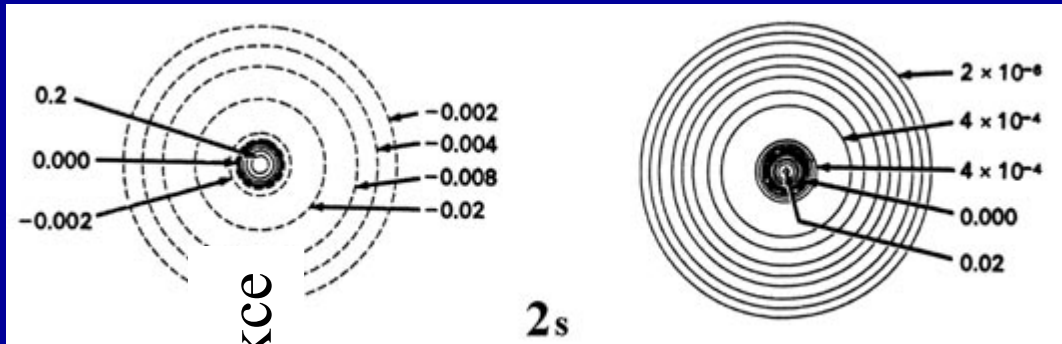
$R_{n,1}(r)$ = radiální část vlnové funkce atomu H

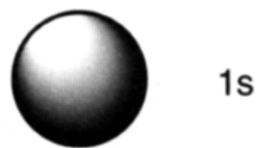
$4\pi r^2 R_{n,1}^2(r)$ = radiální distribuční funkce

r_{\max} = nejpravděpodobnější poloměr

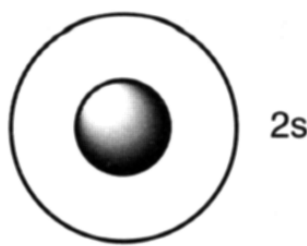
pro 1s $r_{\max} = a_0$ Bohrův poloměr

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

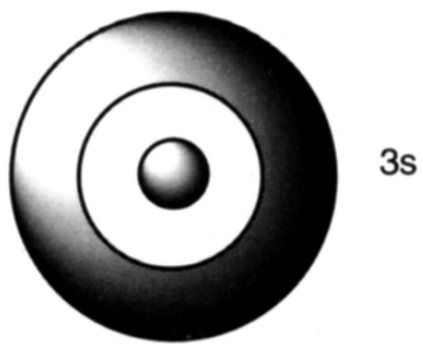




1s



2s

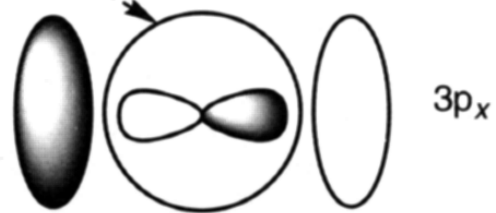


3s

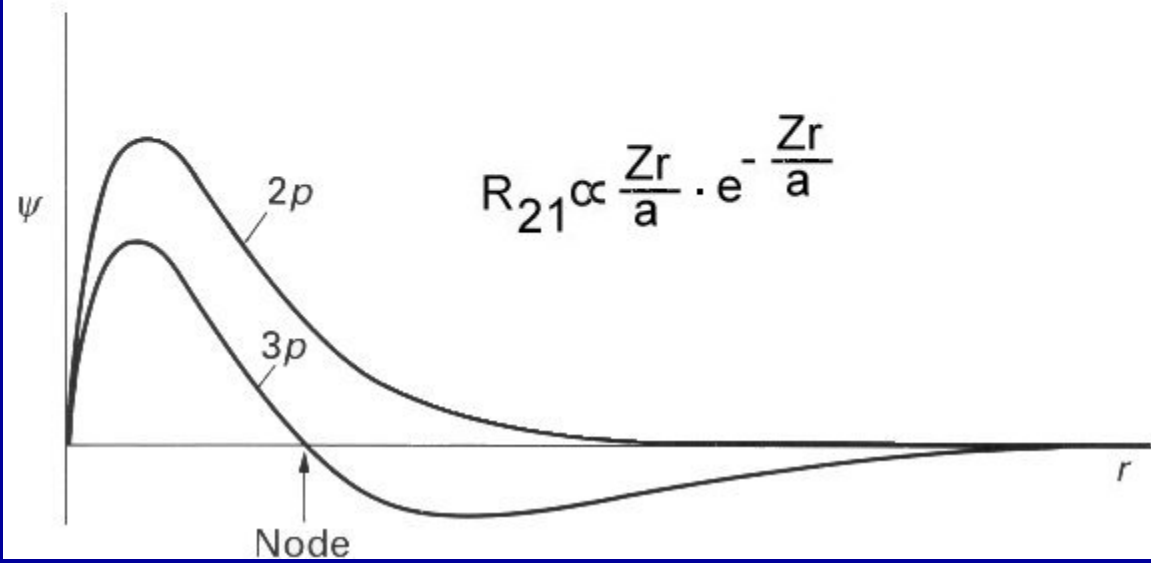
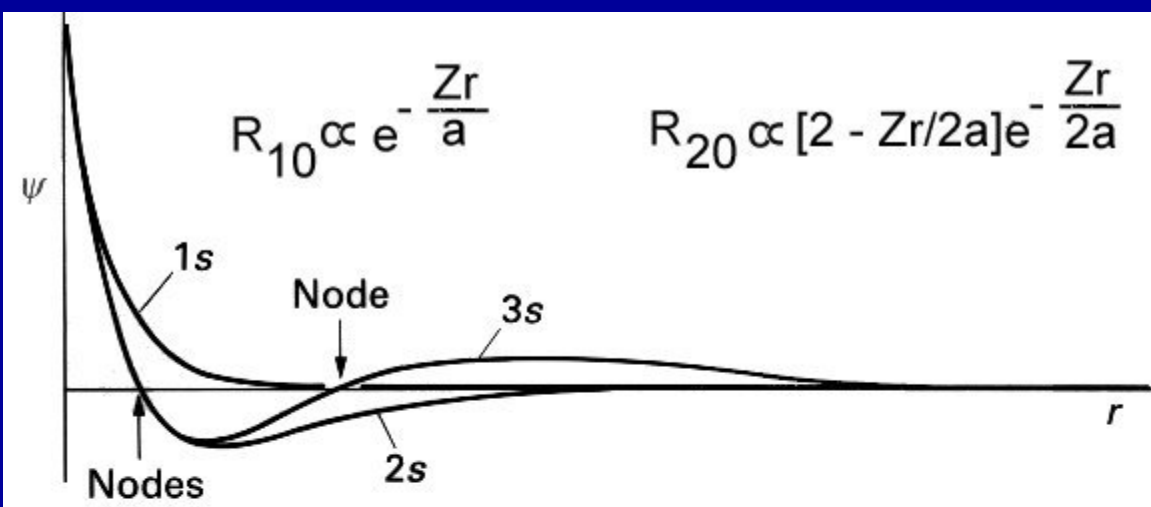


2p_x

nodal surface



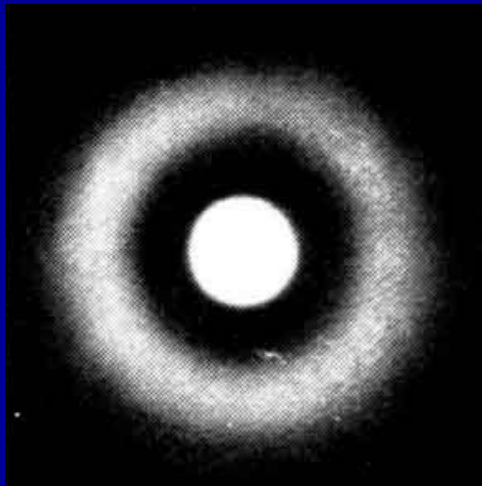
3p_x



Uzlové (nodální) plochy v radiální distribuční funkci

Uzlová (nodální) plocha

- Vlnová funkce mění znaménko
- Radiální distribuční funkce nabývá nulové hodnoty

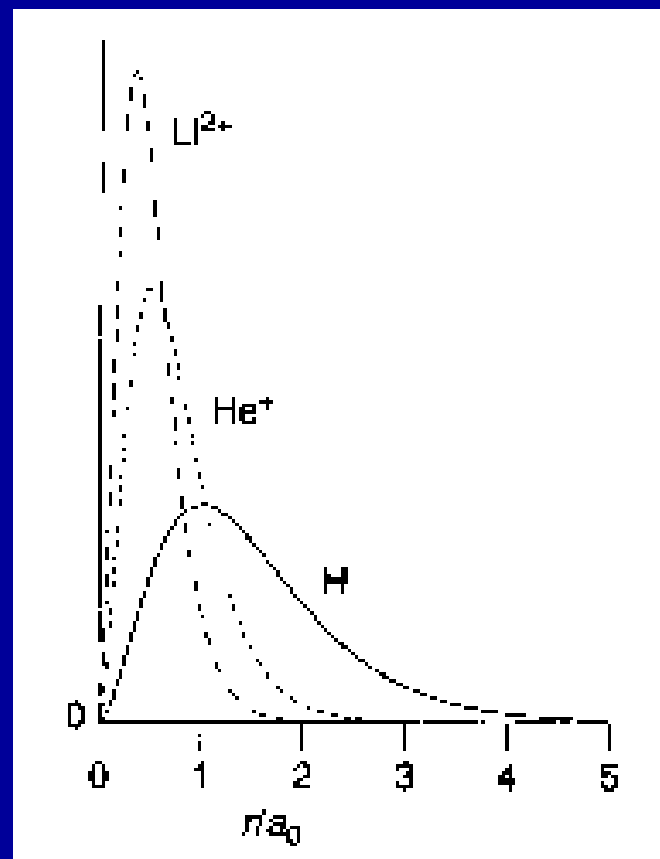


Počet kulových uzlových (nodálních) ploch = $n - l - 1$

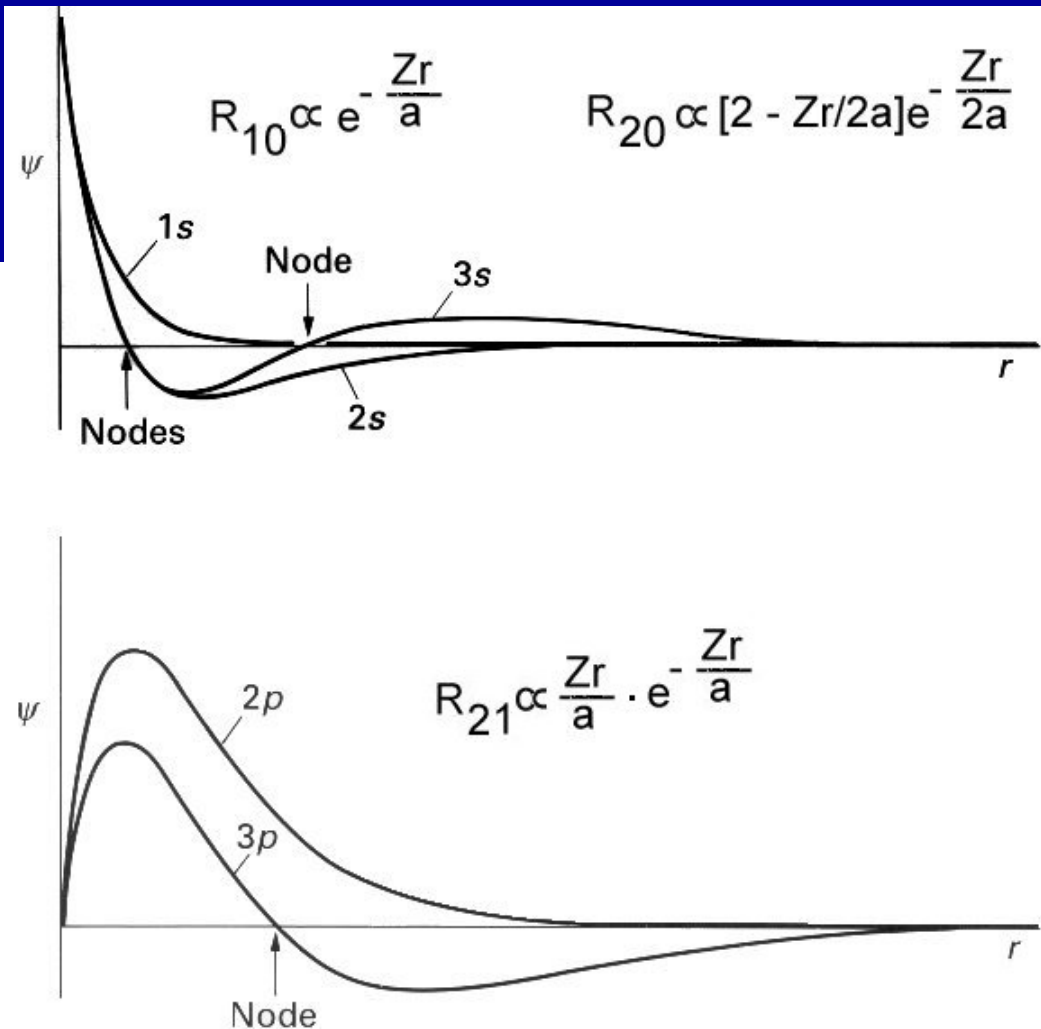
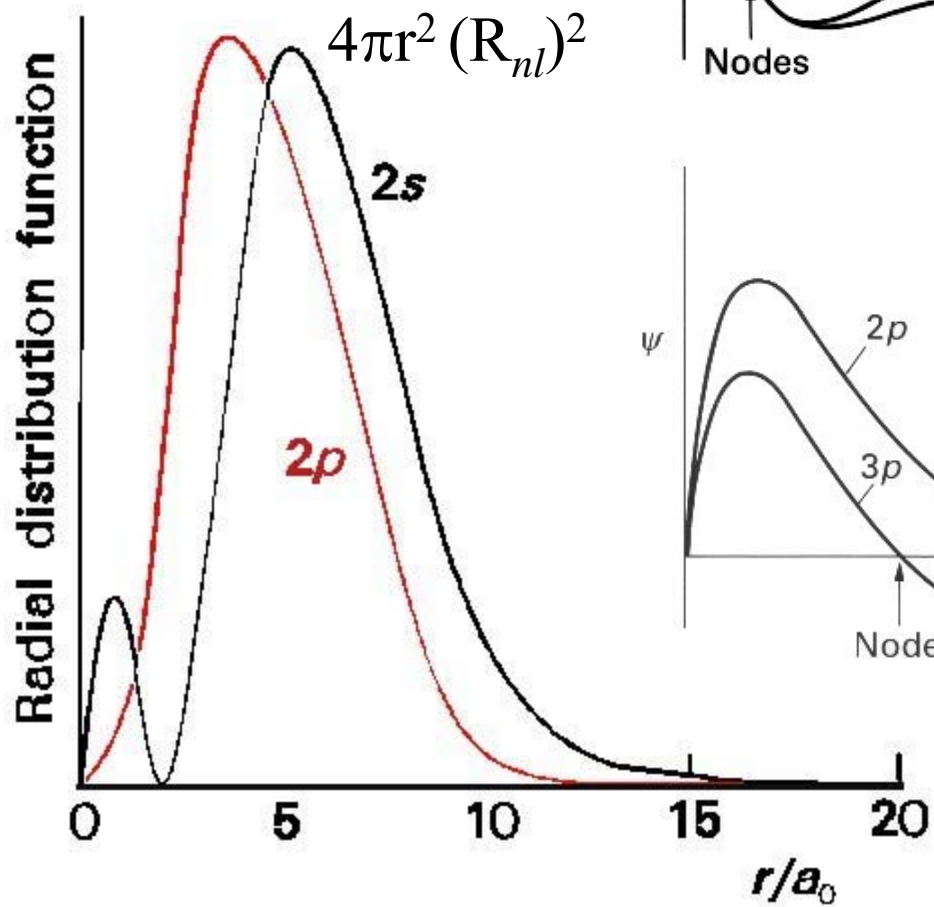
Účinek Z na radiální část vlnové funkce s

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

Radiální distribuční funkce $1s$

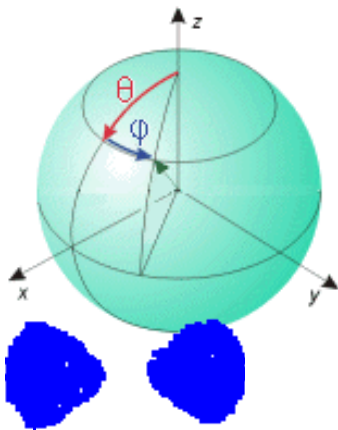


S rostoucím nábojem jádra se poloha maxima pravděpodobnosti výskytu e přibližuje k jádru



Angulární část vlnové funkce p orbitalů

Angulární část vlnové funkce určuje tvar orbitalu
Stejná pro všechny hodnoty n



$$\psi_{1,0}^2$$



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

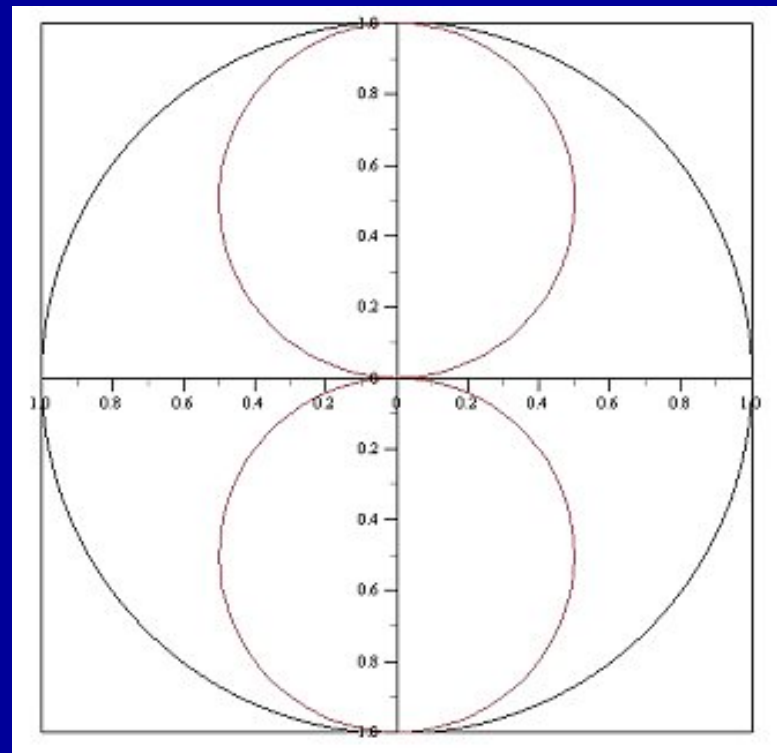
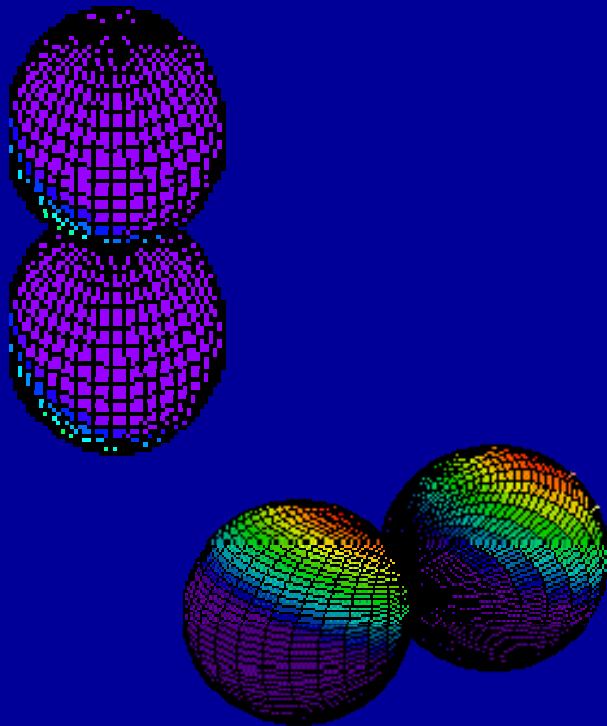
$$Y_{1,0} = (1/4\pi)^{1/2} 3^{1/2} \cos\theta$$

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

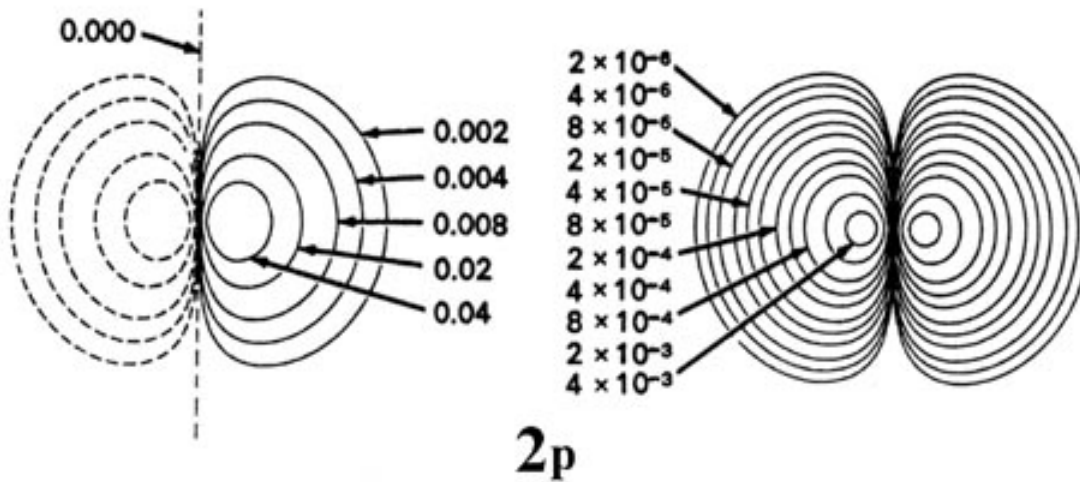
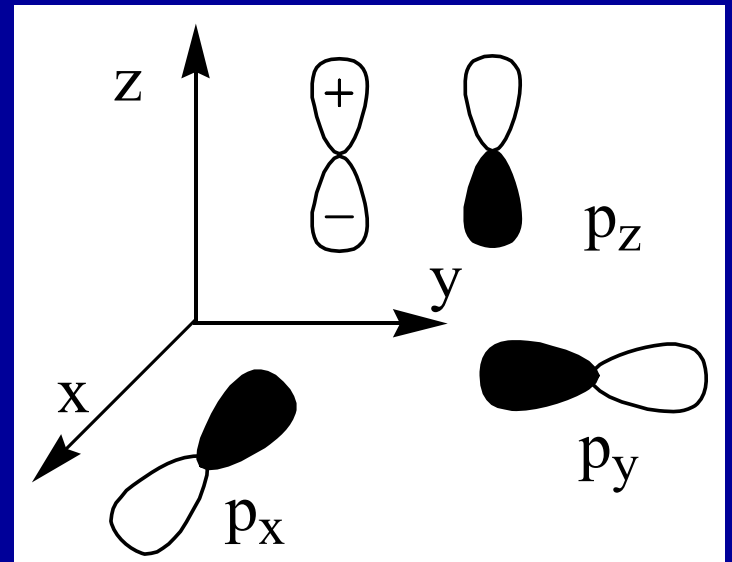
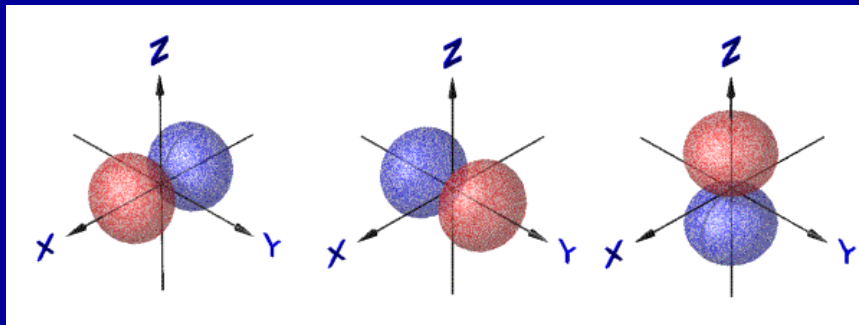
p - orbitaly

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

Angulární část vlnové funkce určuje tvar
Stejná pro všechny hodnoty n



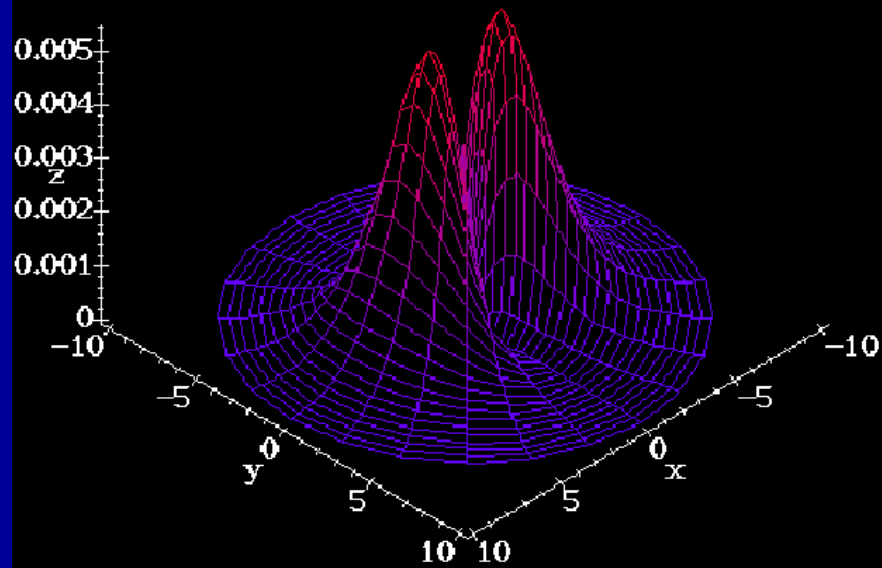
p - orbital



2p - orbitaly

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

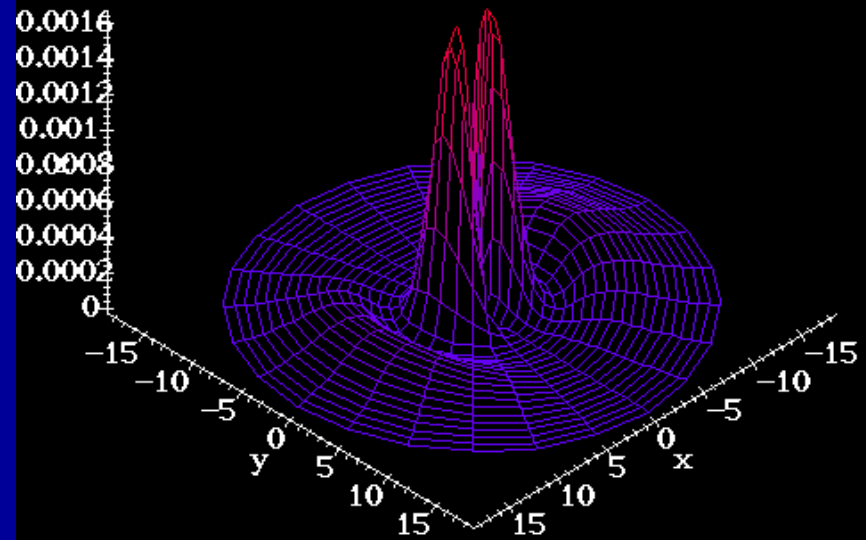
$$n = 2, l = 1, m = 0$$

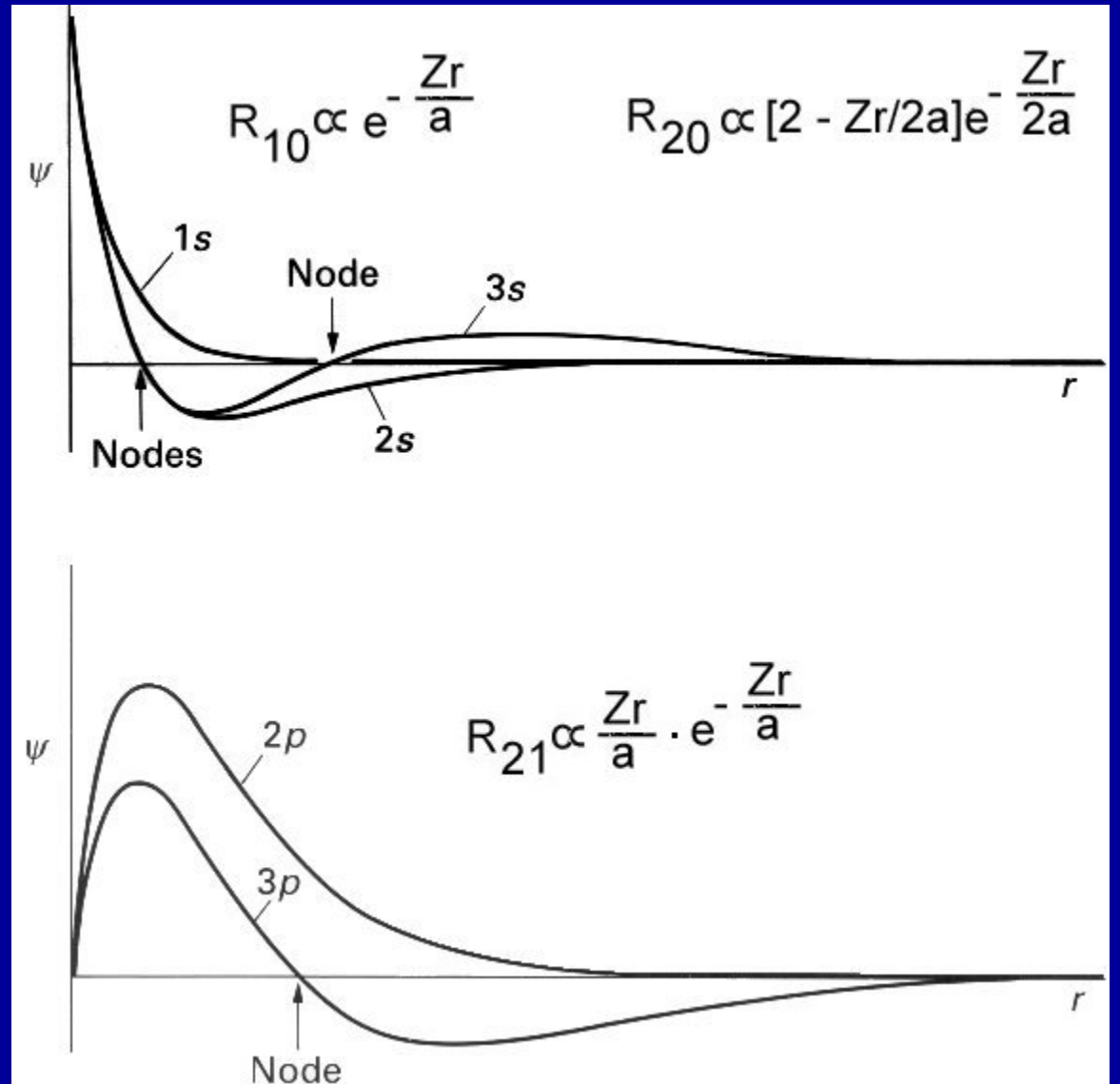
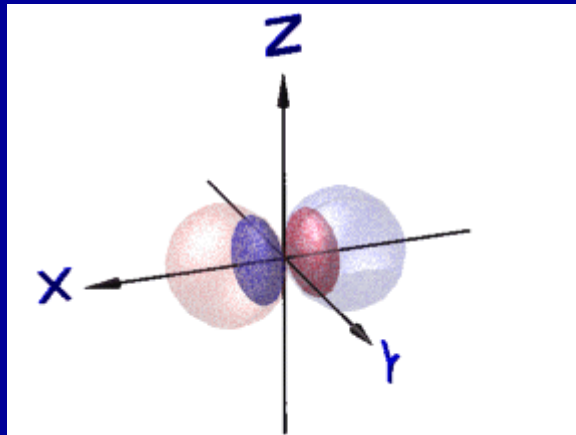


3p - orbitaly

3p orbital: $n=3, l=1, m=0$

$$n = 3, l = 1, m = 0$$

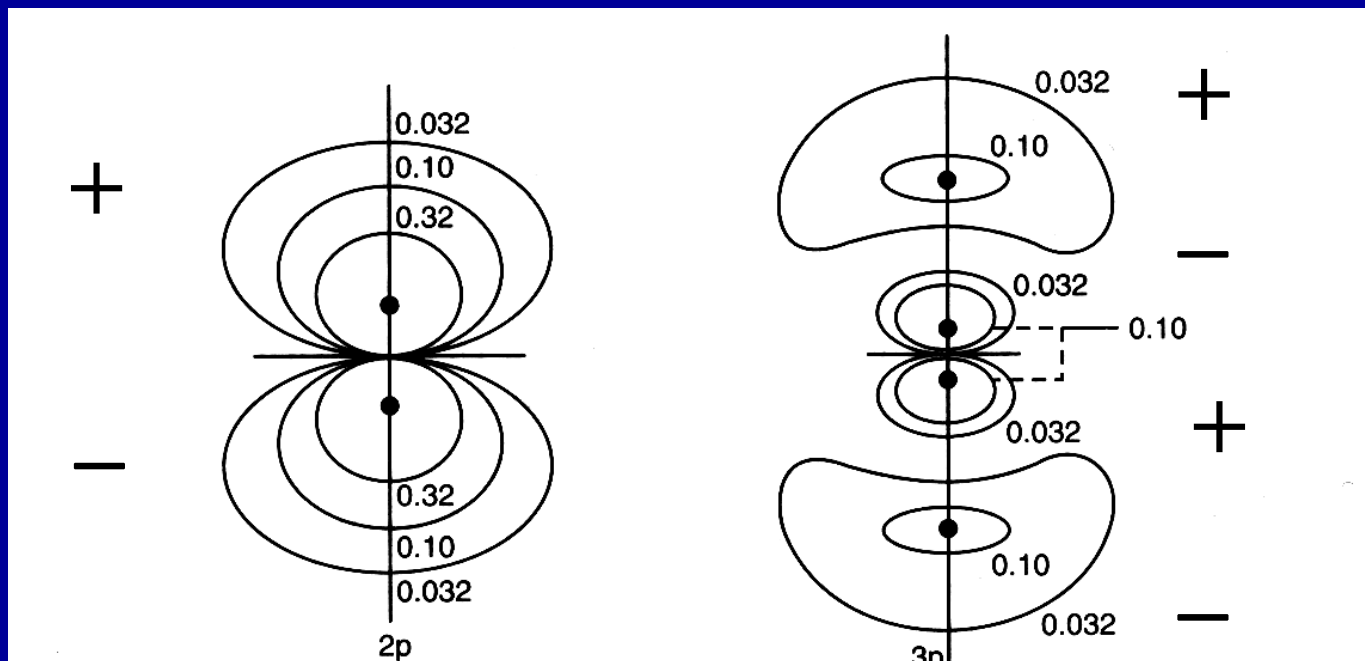




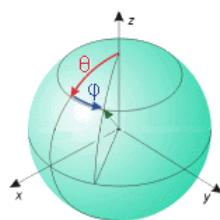
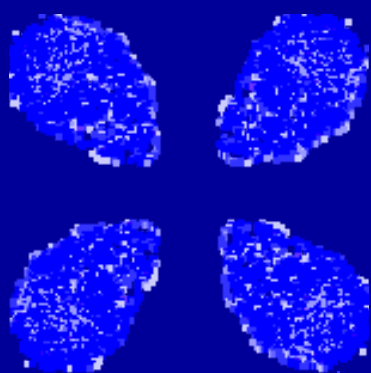
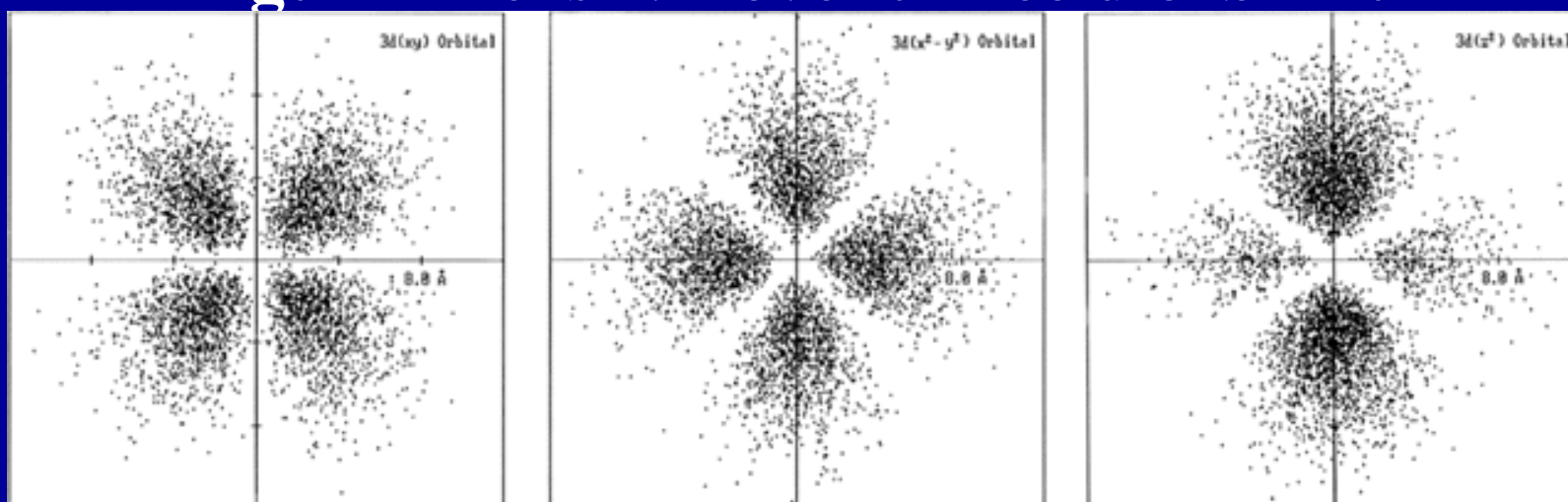
2p - orbitaly

3p - orbitaly

Vlnové funkce = Radiální \times Angulární část



Angulární část vlnové funkce d orbitalů



$$\Psi_{2,0}^2$$



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



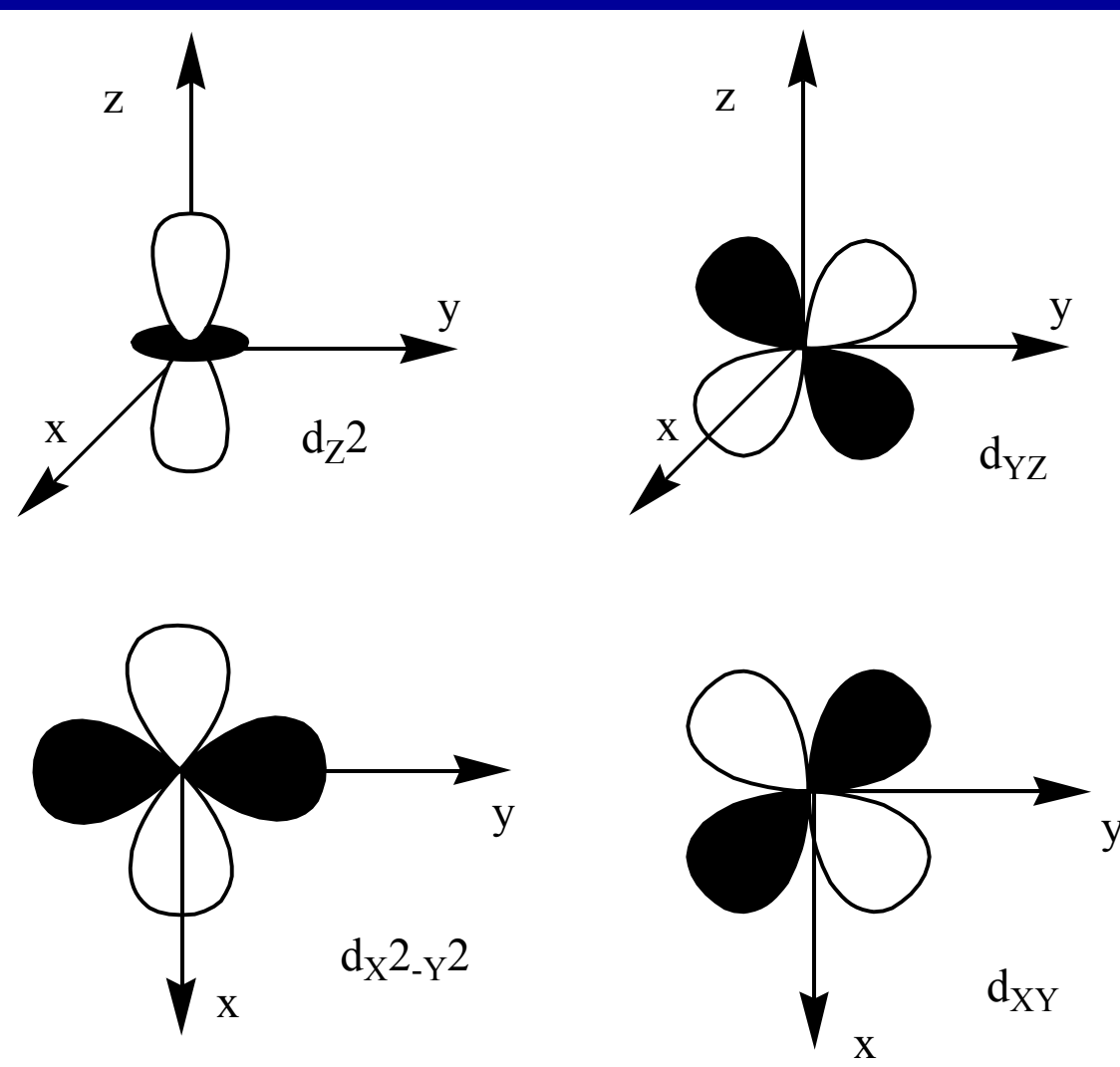
$$\Psi_{2,\pm 2}^2$$

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

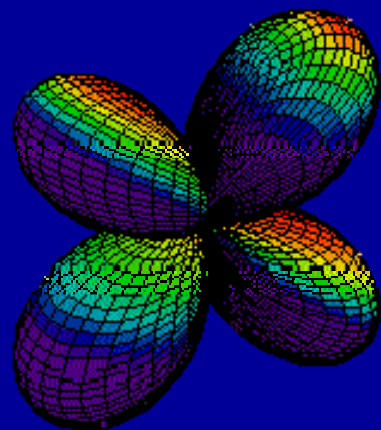
$$Y_{2,\pm 1} = (1/4\pi)^{1/2} (\mp 15/4)^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

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

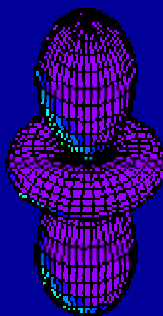
d - orbital



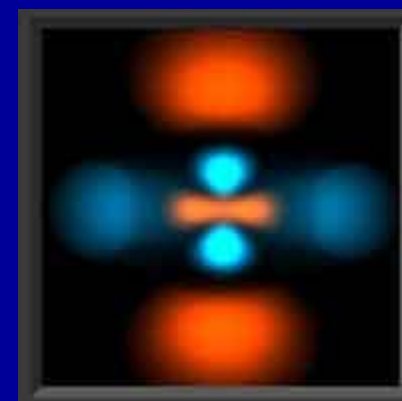
d - orbital



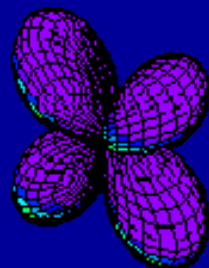
d_{z^2}



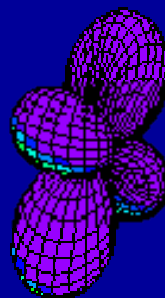
$d_{x^2-y^2}$



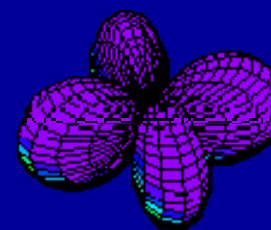
d_{yz}



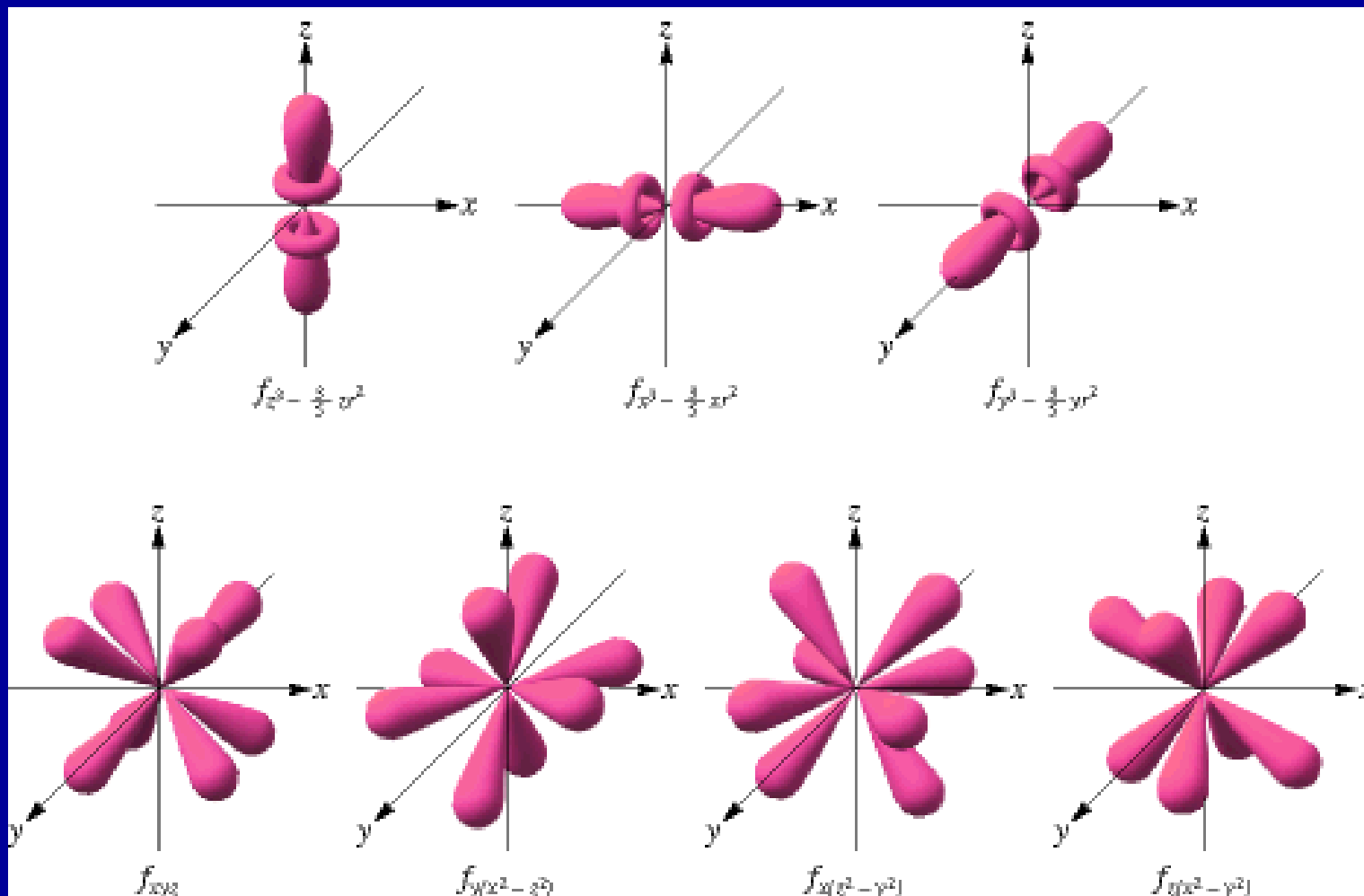
d_{xz}



d_{xy}



f - orbitaly

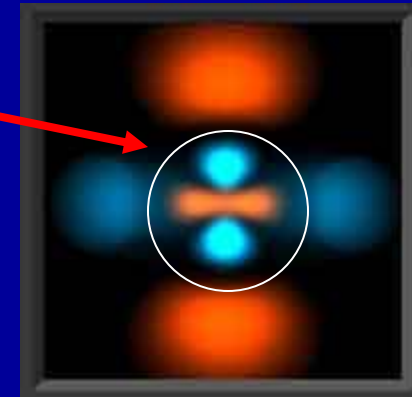


Uzlové (nodální) plochy a roviny

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

Platí pro s, p, d, f,....

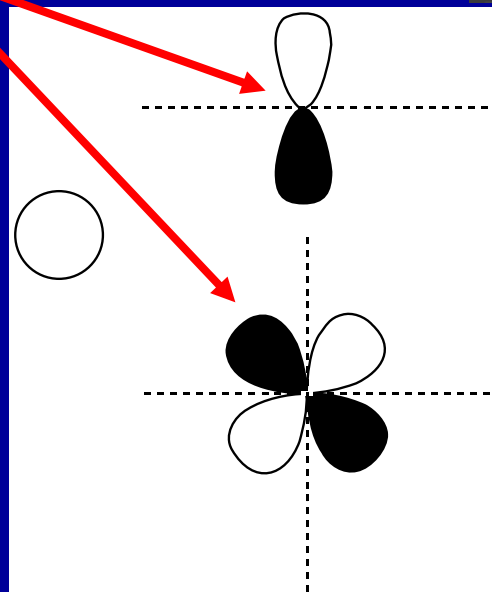
radiální část vlnové funkce



Uzlové (nodálních) roviny

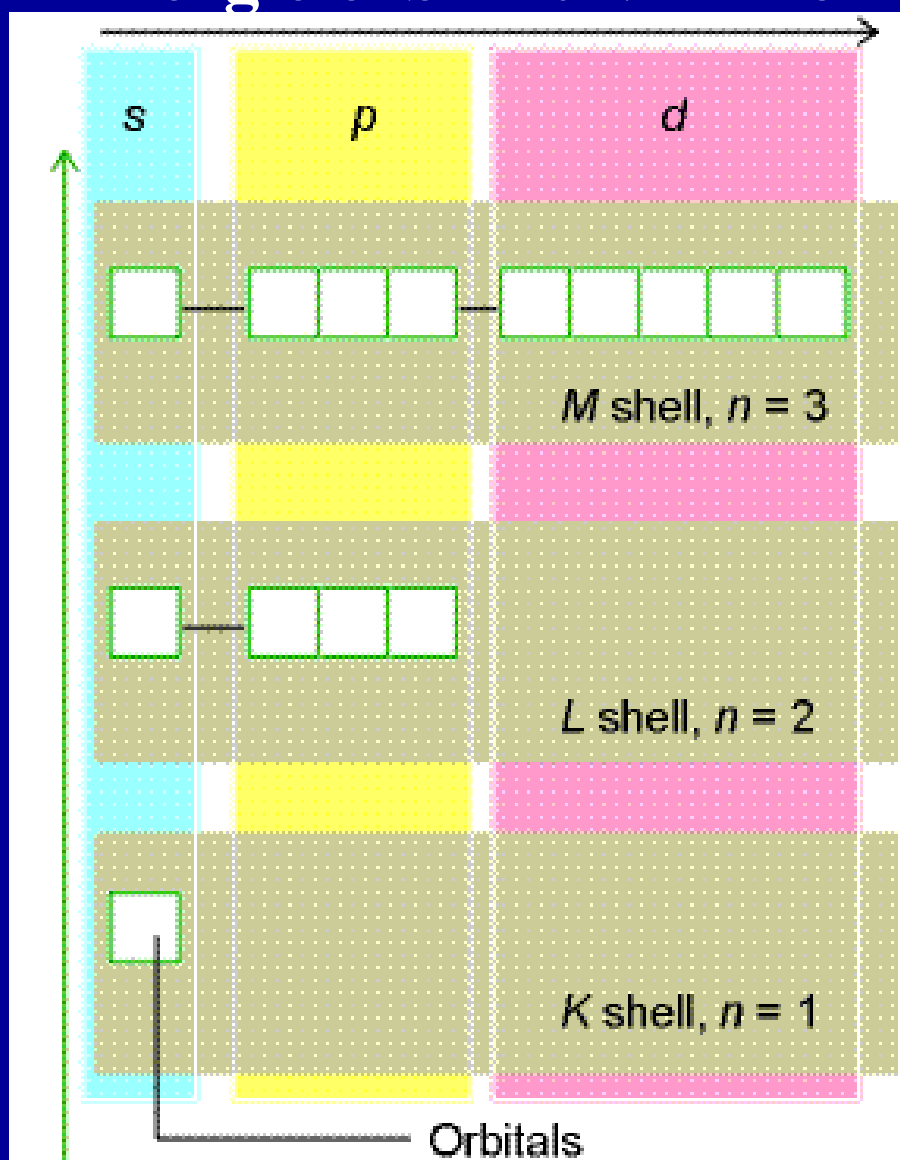
angulární části vlnové funkce :

Orbital	Počet
s	0
p	1
d	2
f	3
.	.
.	.

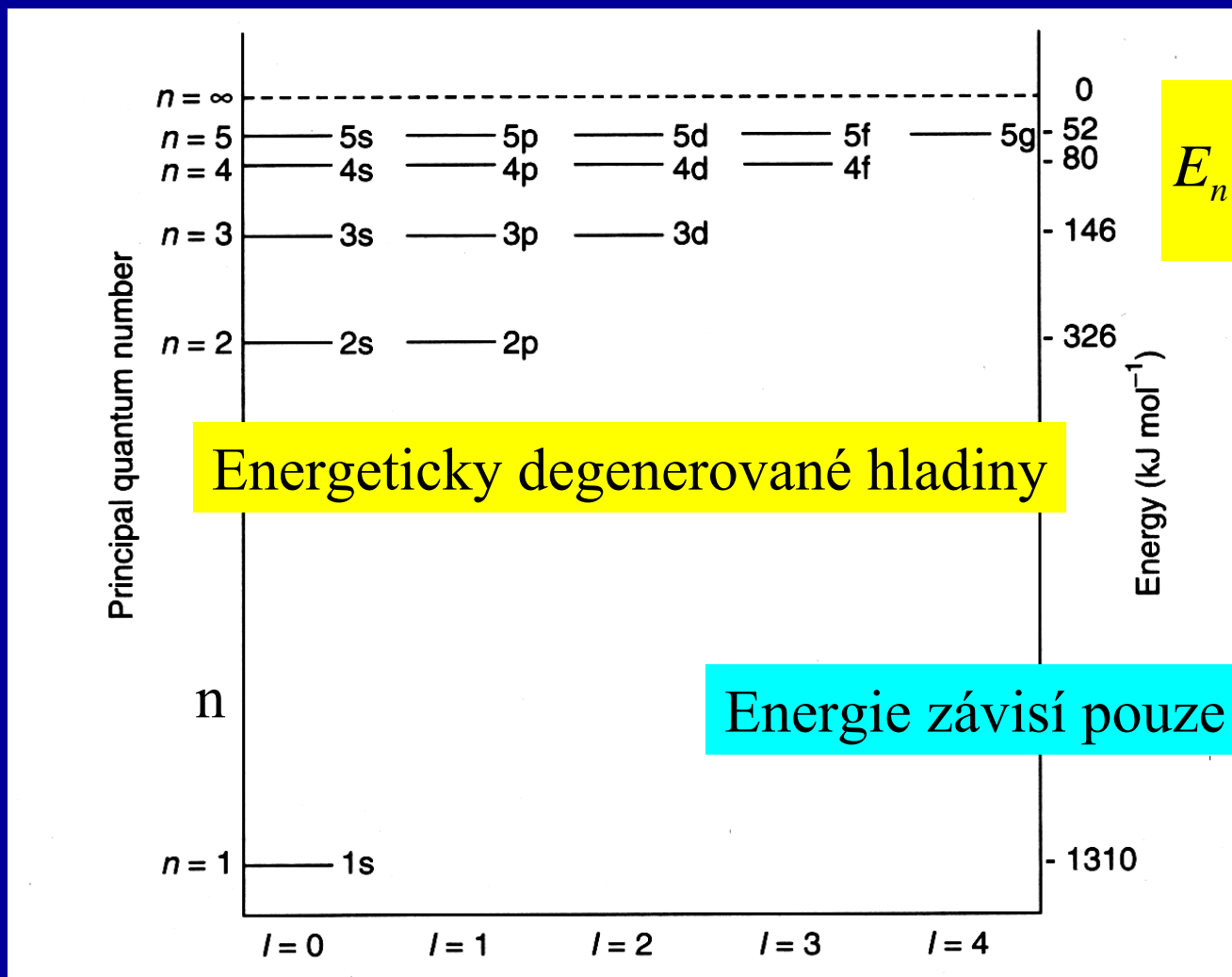


Pouze s-orbitaly mají nenulovou hodnotu vlnové funkce na jádře

Energie orbitalů v H atomu



Energie orbitalů v H atomu



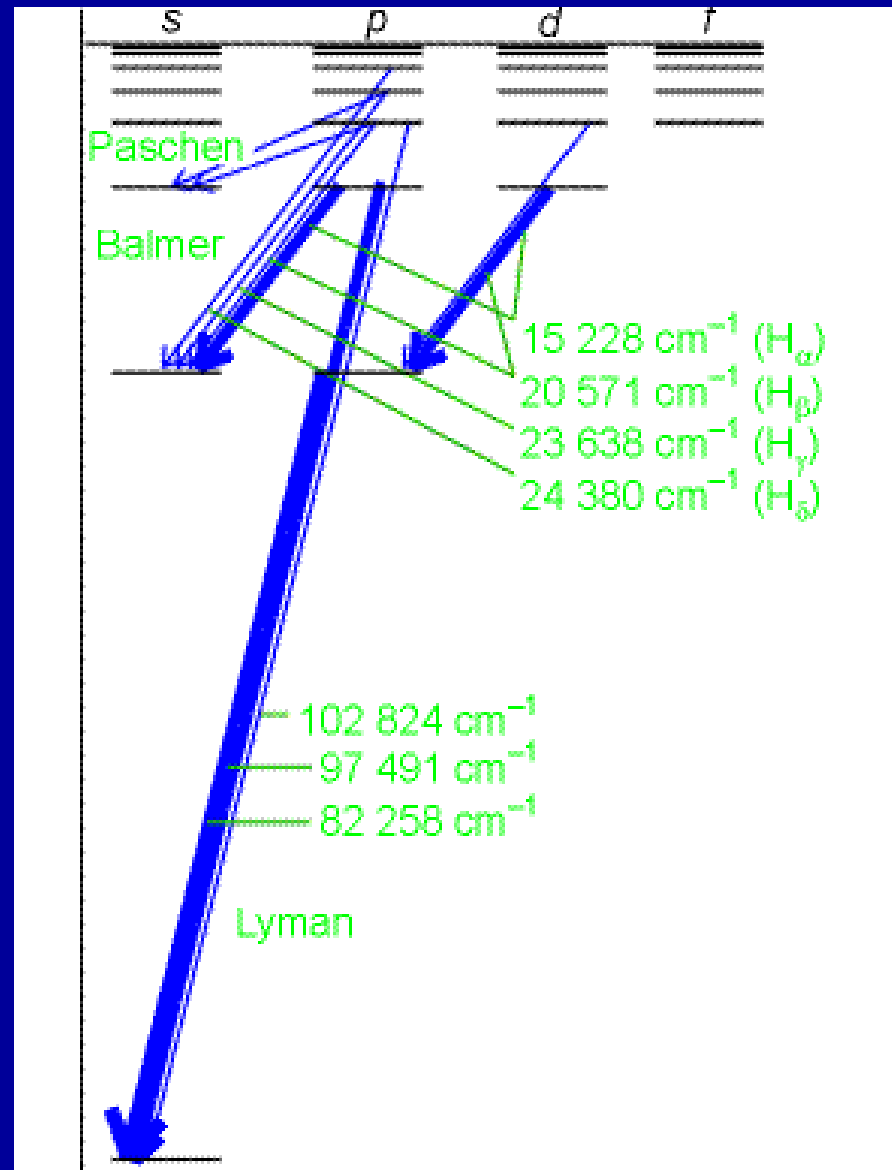
$$E_n = -\frac{N_A \mu e^4 Z^2}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Energeticky degenerované hladiny

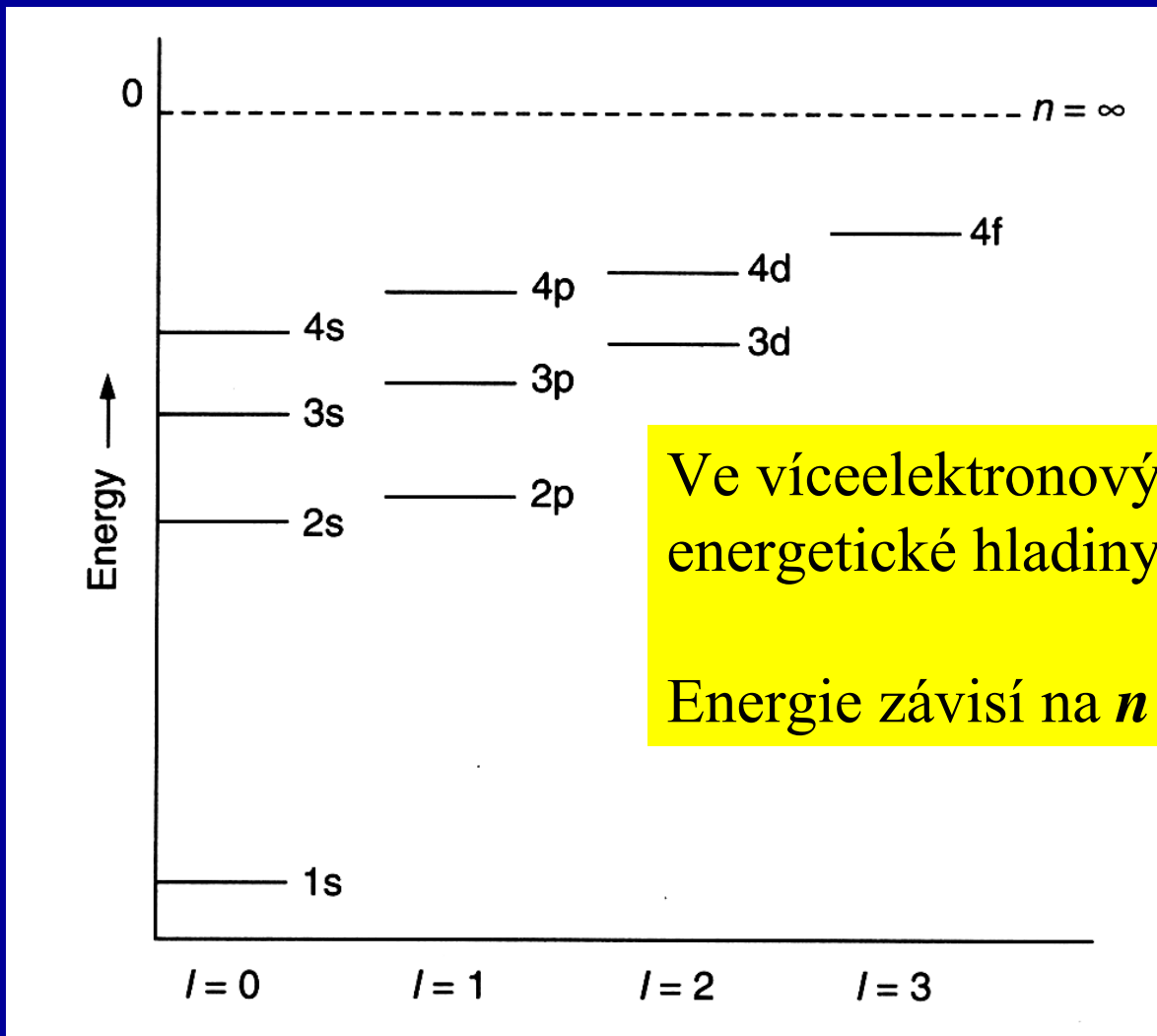
Energie závisí pouze na n

Emisní spektra atomů H

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



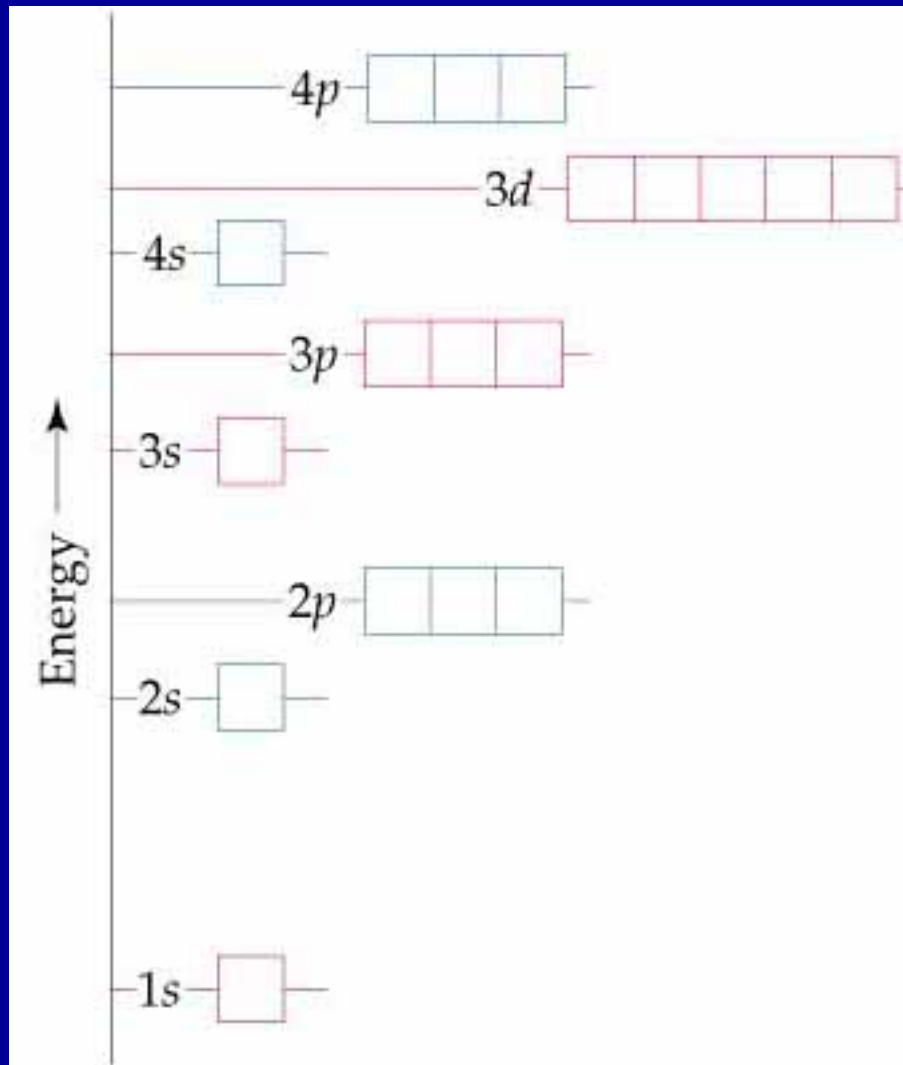
Energie orbitalů ve víceelektronových atomech



Ve víceelektronových atomech nejsou energetické hladiny degenerované

Energie závisí na n a l

Energie orbitalů ve víceelektronových atomech



Stabilnější orbital
(nižší energie)

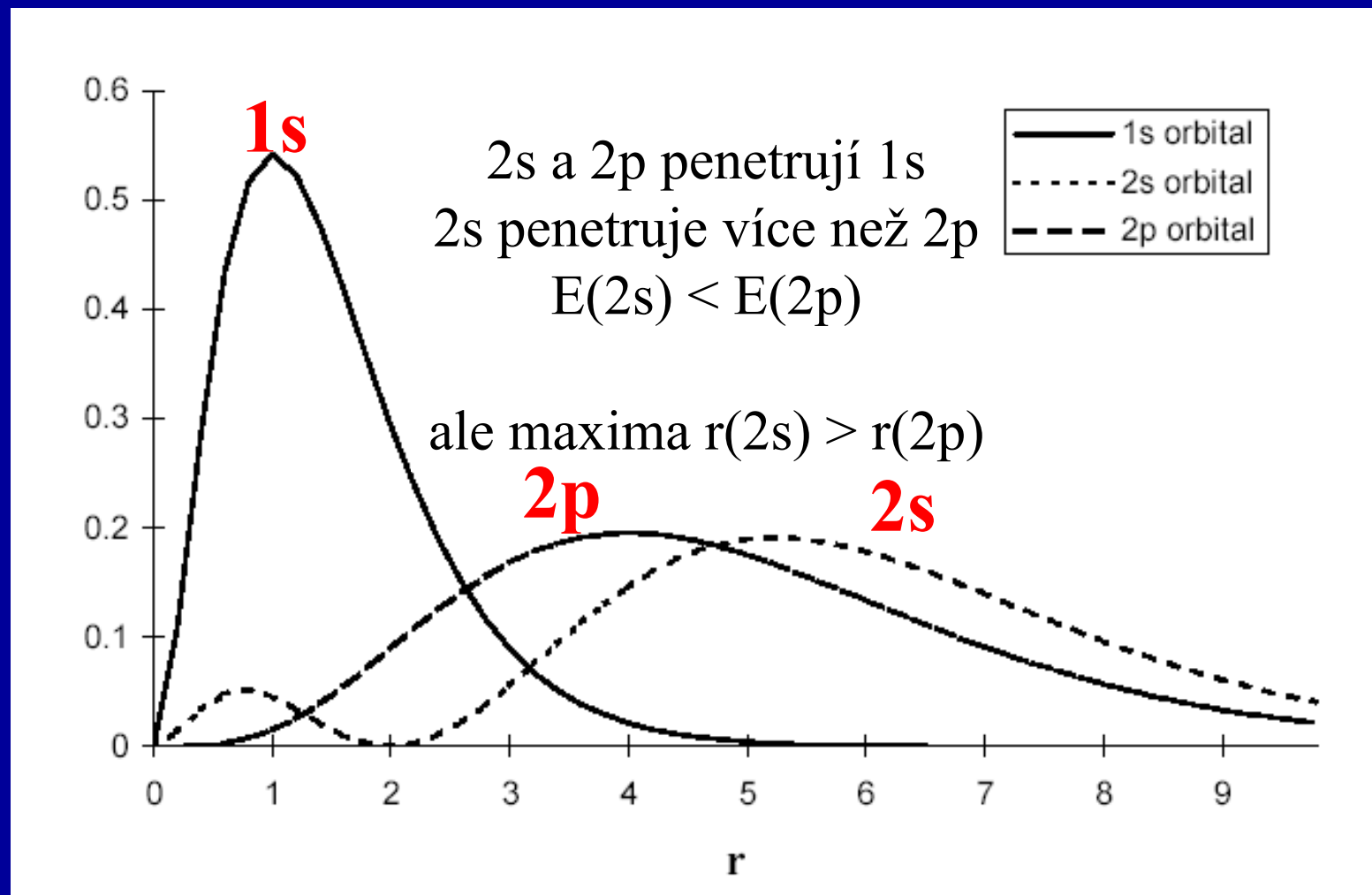
1. Nižší $(n + l)$

2. Při rovnosti $n + l$
nižší n

3p 4s

4p 3d

Víceelektronové atomy – Penetrace a stínění



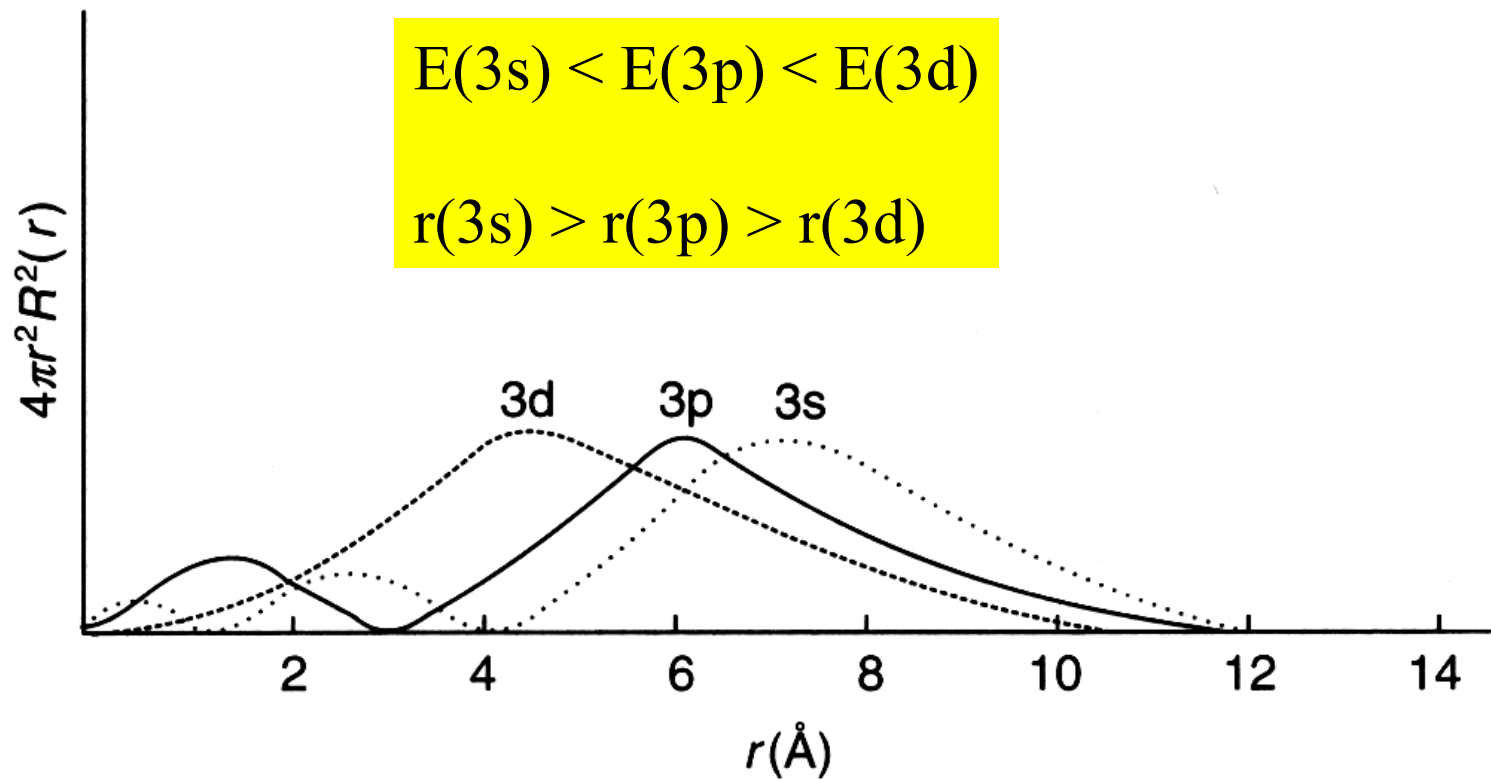
Víceelektronové atomy – Penetrace a stínění

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 - přibližné

- 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

Náboj působící na elektron = náboj jádra (Z^+) – náboj ostatních el.

n^* = efektivní kvant. číslo (pro K, L, M = n)

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

Efektivní náboj jádra

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

σ = 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 σ

Uvnitř skupiny stíní 0.35 (1s jen 0.30)

$n - 1$ (s,p) stíní 0.85

$n - 2$ a nižší stíní 1.00

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

Efektivní náboj jádra

Z^* = efektivní náboj jádra

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

Náboj působící na elektron = náboj jádra (Z^+) – náboj ostatních elektronů



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

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



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

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

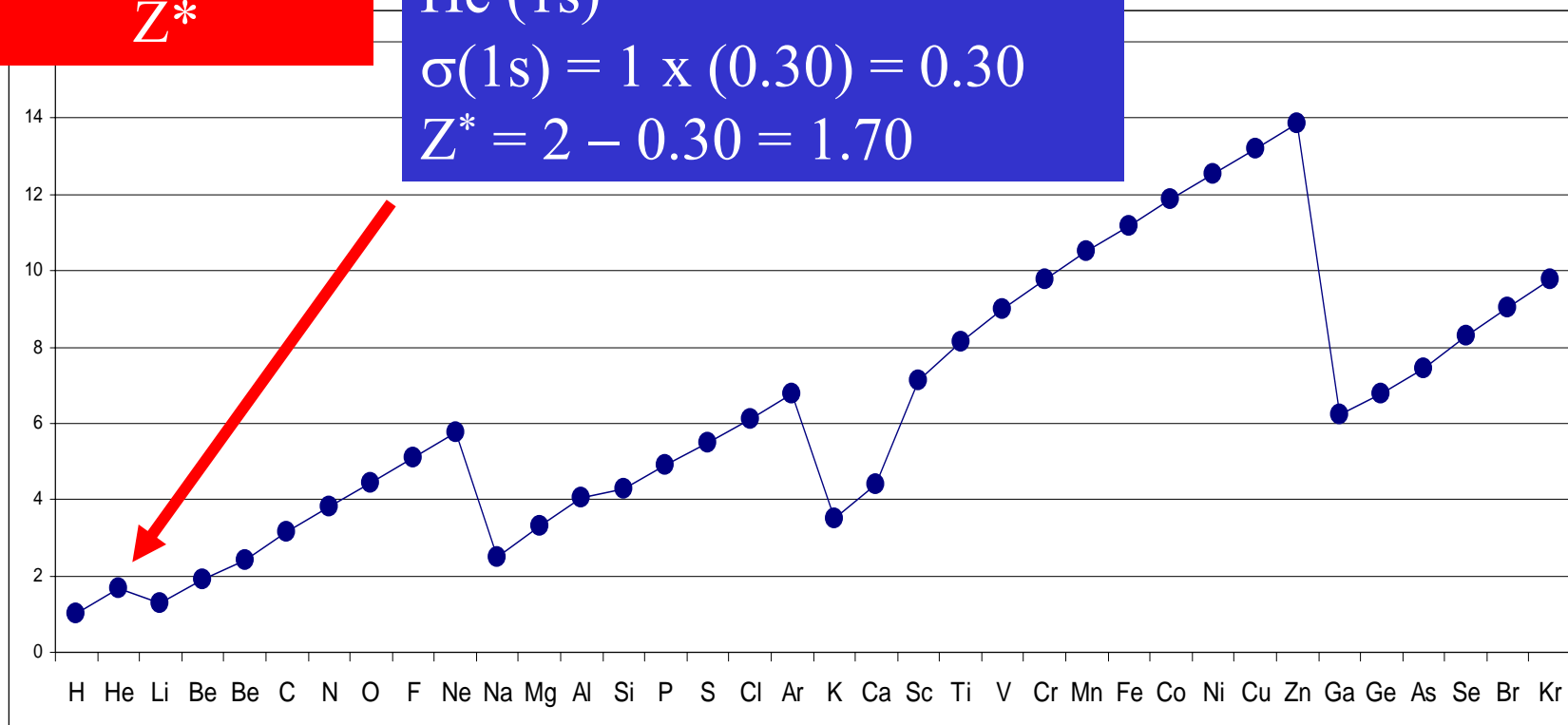
Efektivní náboj jádra

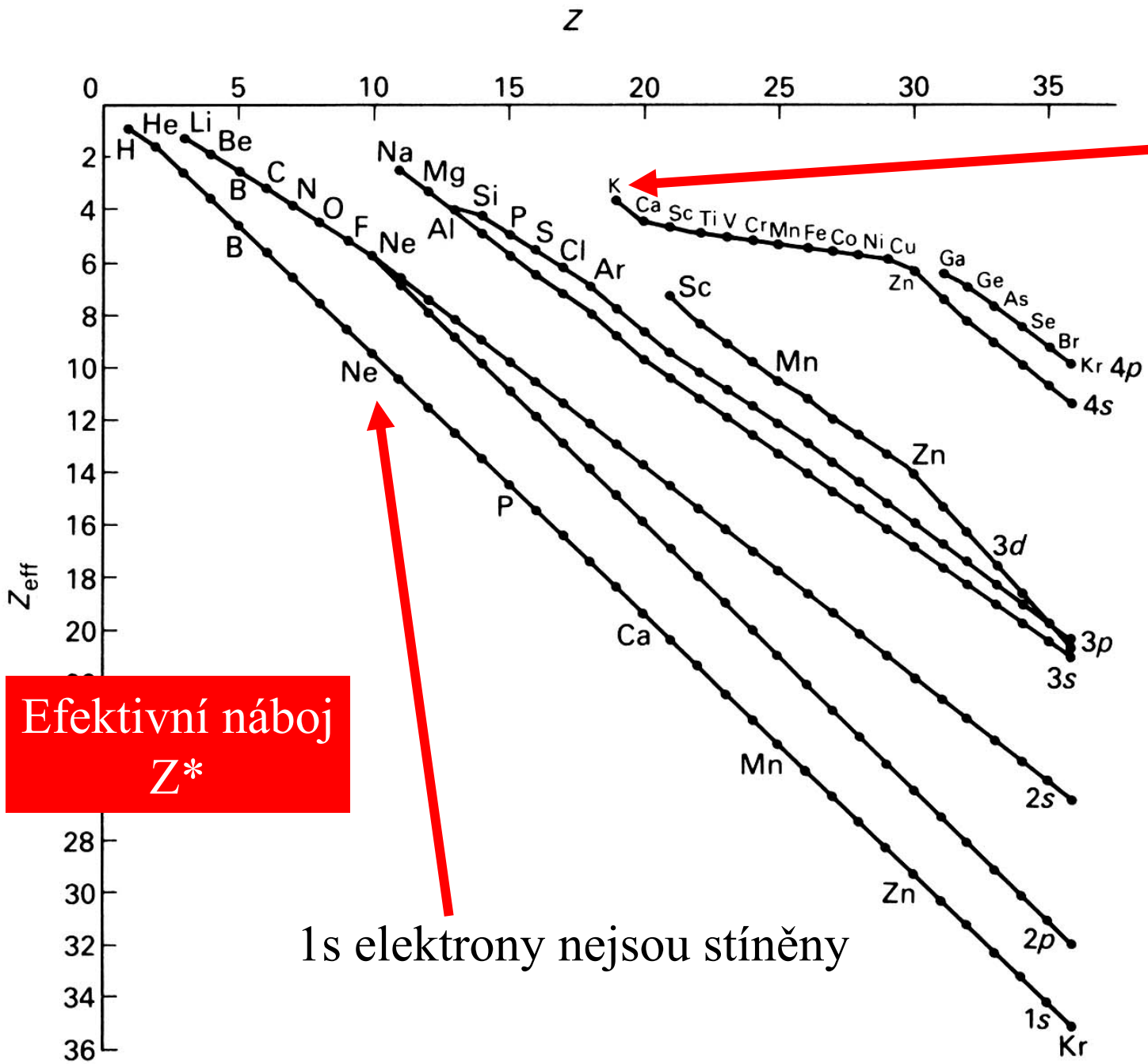
Efektivní náboj
 Z^*

He $(1s)^2$

$\sigma(1s) = 1 \times (0.30) = 0.30$

$Z^* = 2 - 0.30 = 1.70$



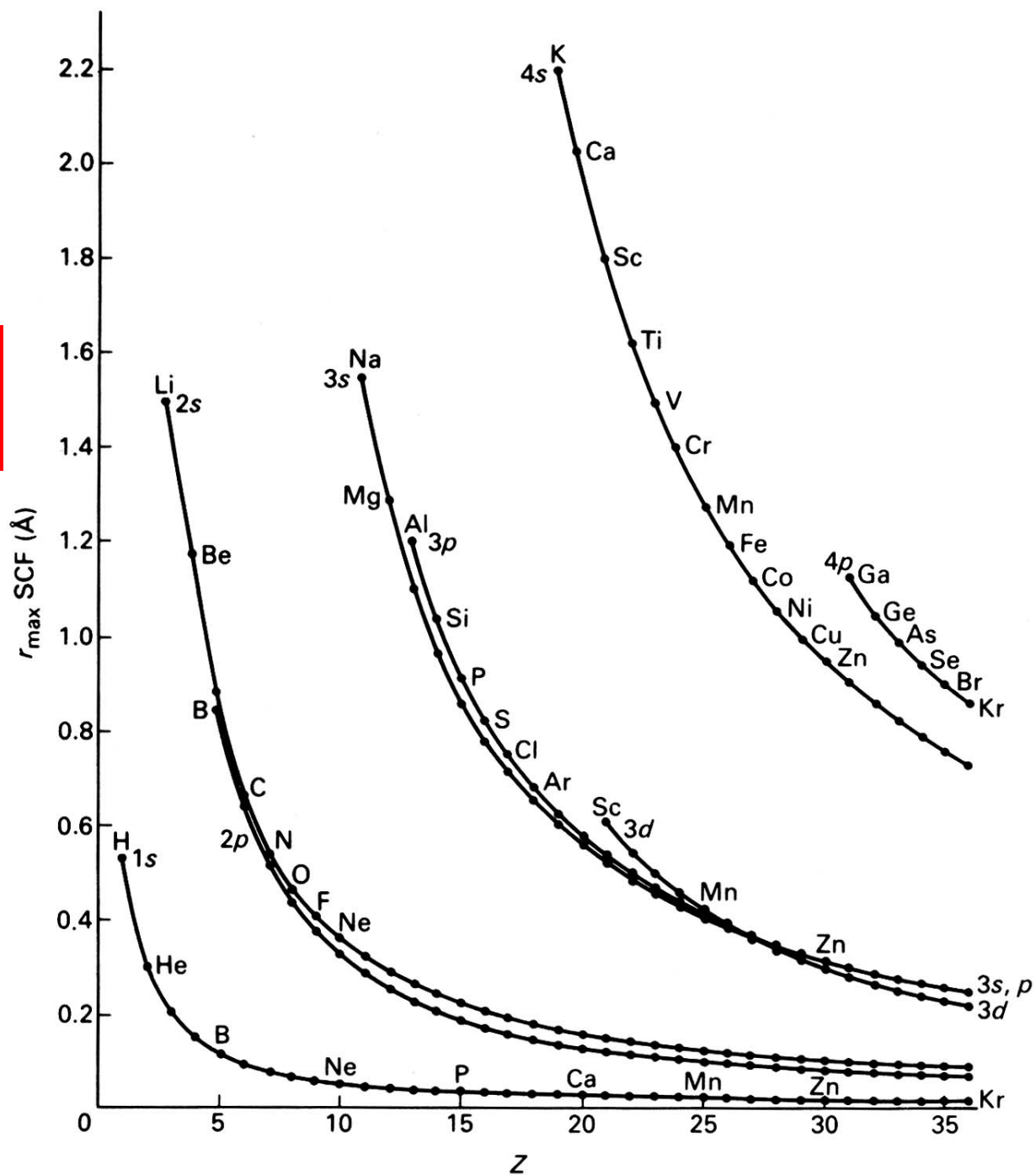


Ostatní elektrony ve vyšších orbitalech jsou stíněny

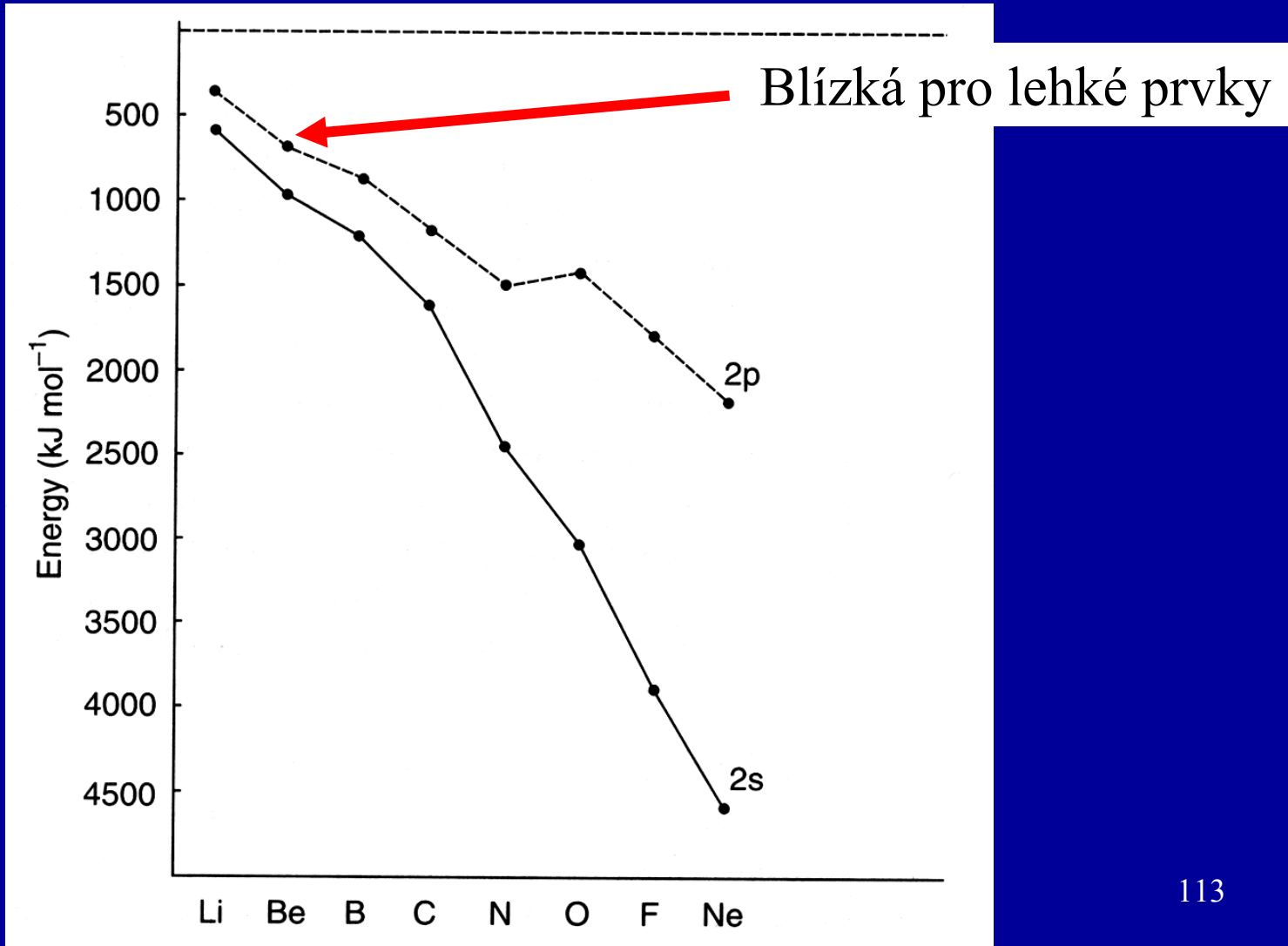
Poloměr maximální elektronové hustoty

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

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



Energie orbitalů 2s a 2p

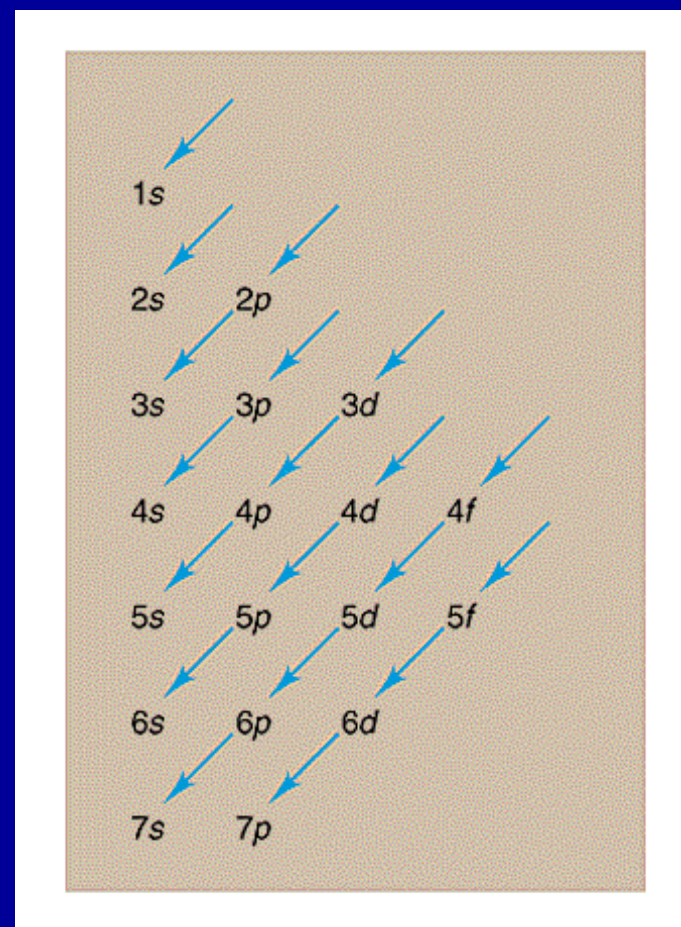


Elektronová konfigurace atomu v základním stavu

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 všechna 4 kvantová čísla stejná.

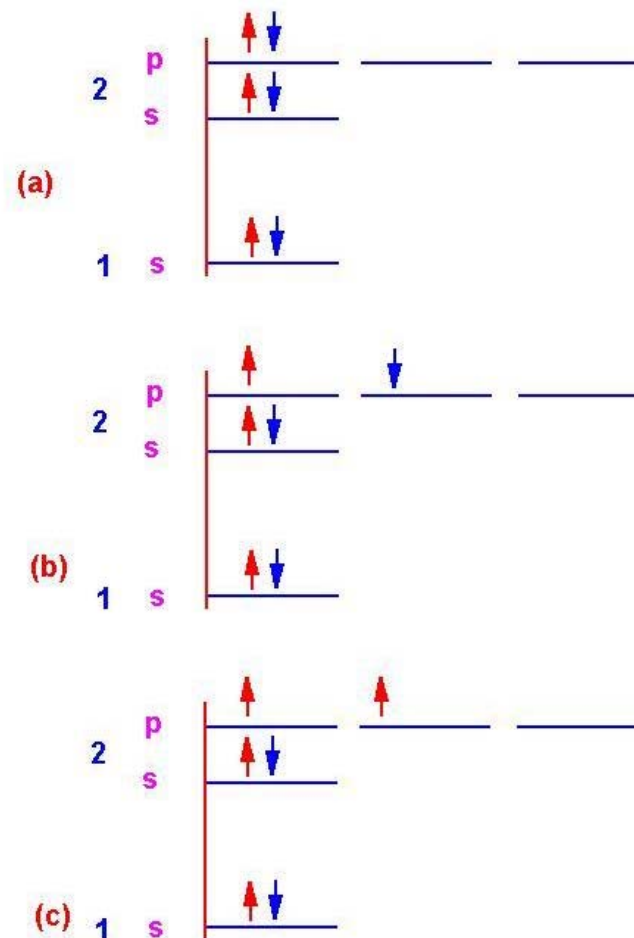
Hundovo pravidlo:
V degenerovaných orbitalech je stav s max. počtem nepárových spinů nejstabilnější.



1												18					
1 H 1.0079	2											13	14	15	16	17	2 He 4.0026
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.96	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 *	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 #	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (270)	109 Mt (268)	110 Ds (281)	111 Rg (272)	112 Uub (285)	113 Uut (284)	114 Uuq (289)	115 Uup (288)	116 Uuh (291)		118 Uuo (294)
* Lanthanide series			57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
# Actinide series			89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

Elektronová konfigurace C

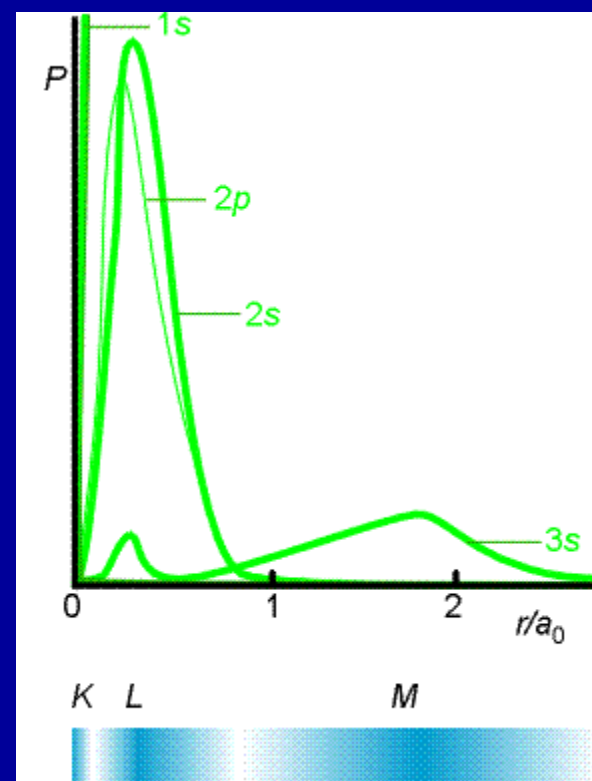
	1s	2s	2p		
a)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow	—
b)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	—	—
c)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	—
d)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—



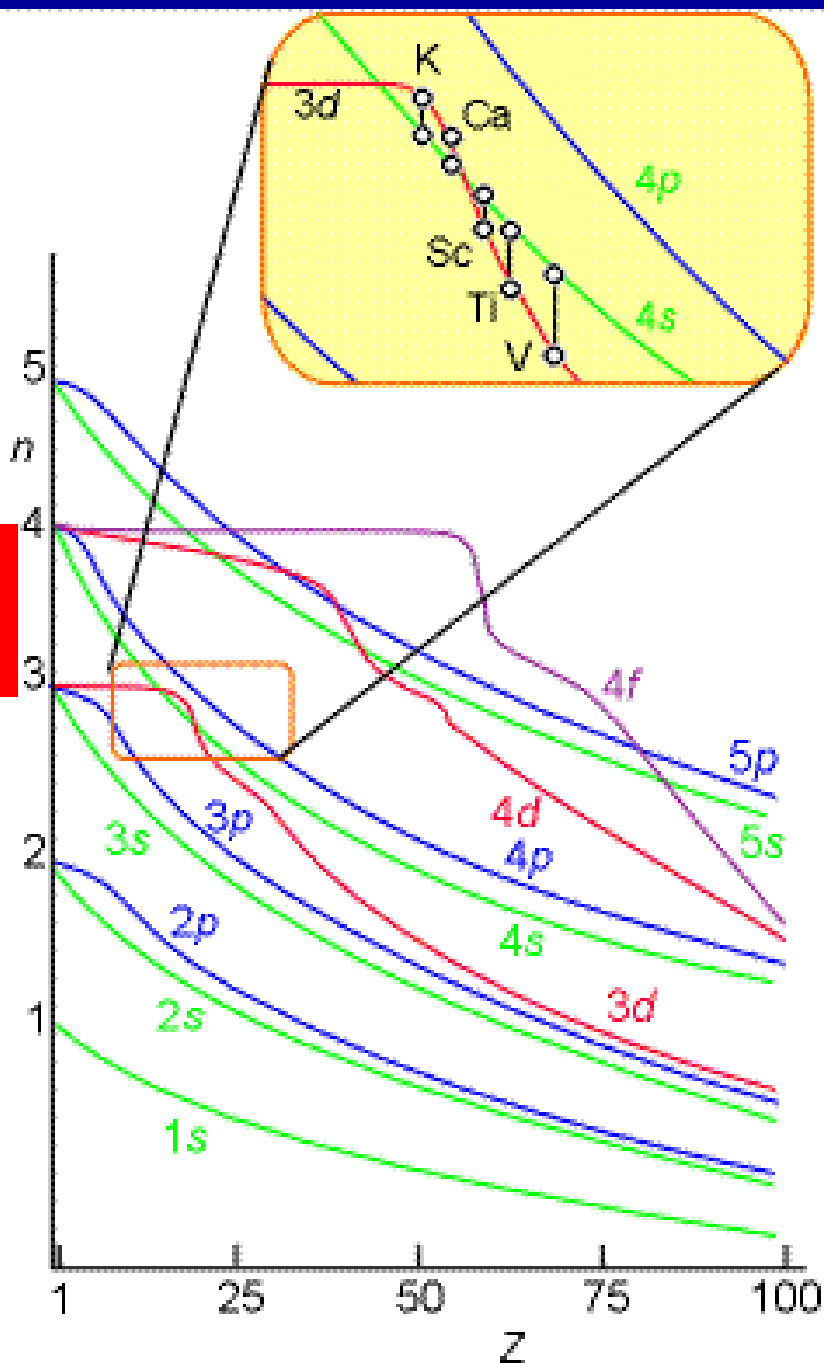
Elektronová konfigurace valenční slupky

(Ne)

	3s	3p
Na	\uparrow	
Mg	$\uparrow\downarrow$	
Al	$\uparrow\downarrow$	\uparrow
Si	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$
P	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$
S	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$
Cl	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$
Ar	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$

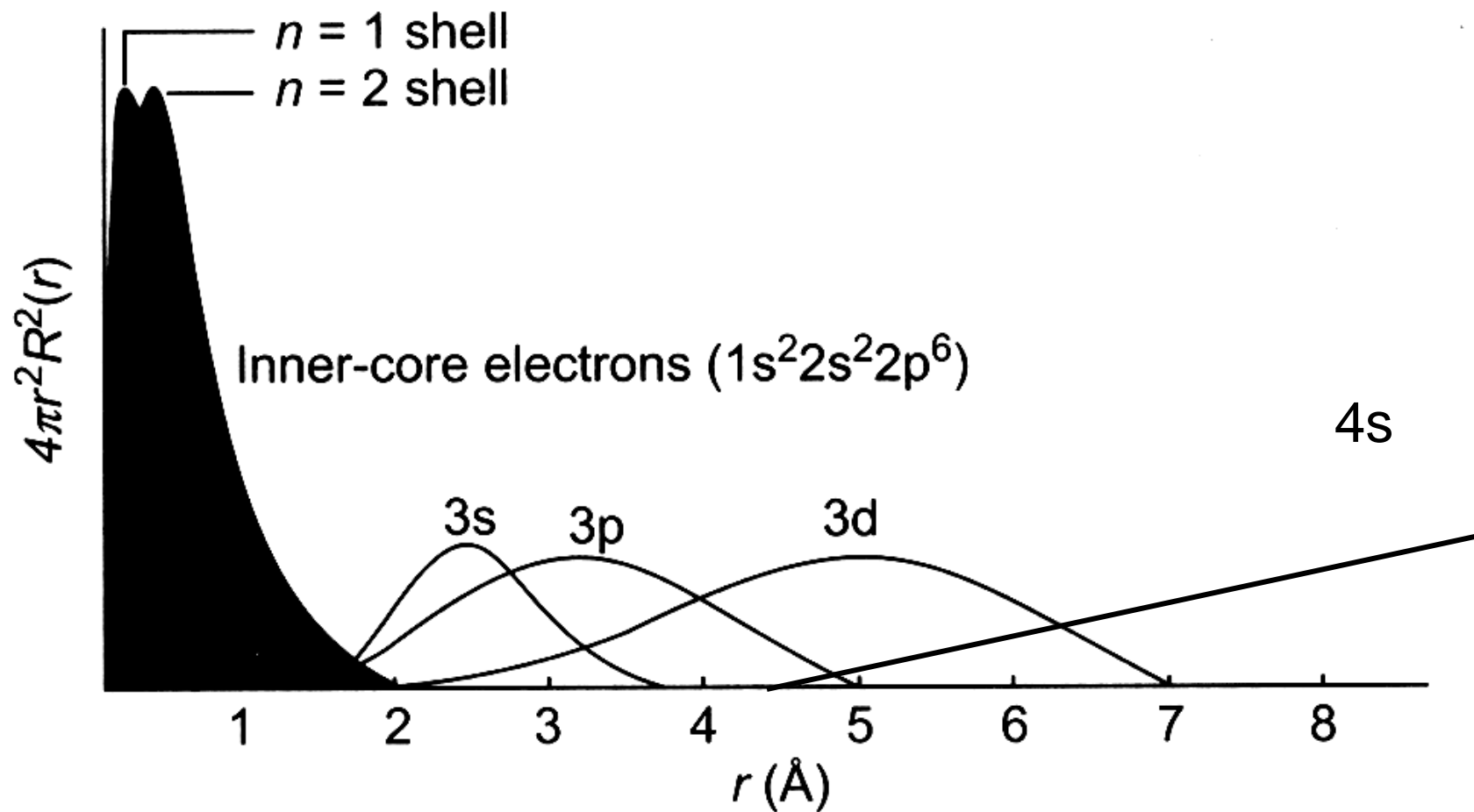


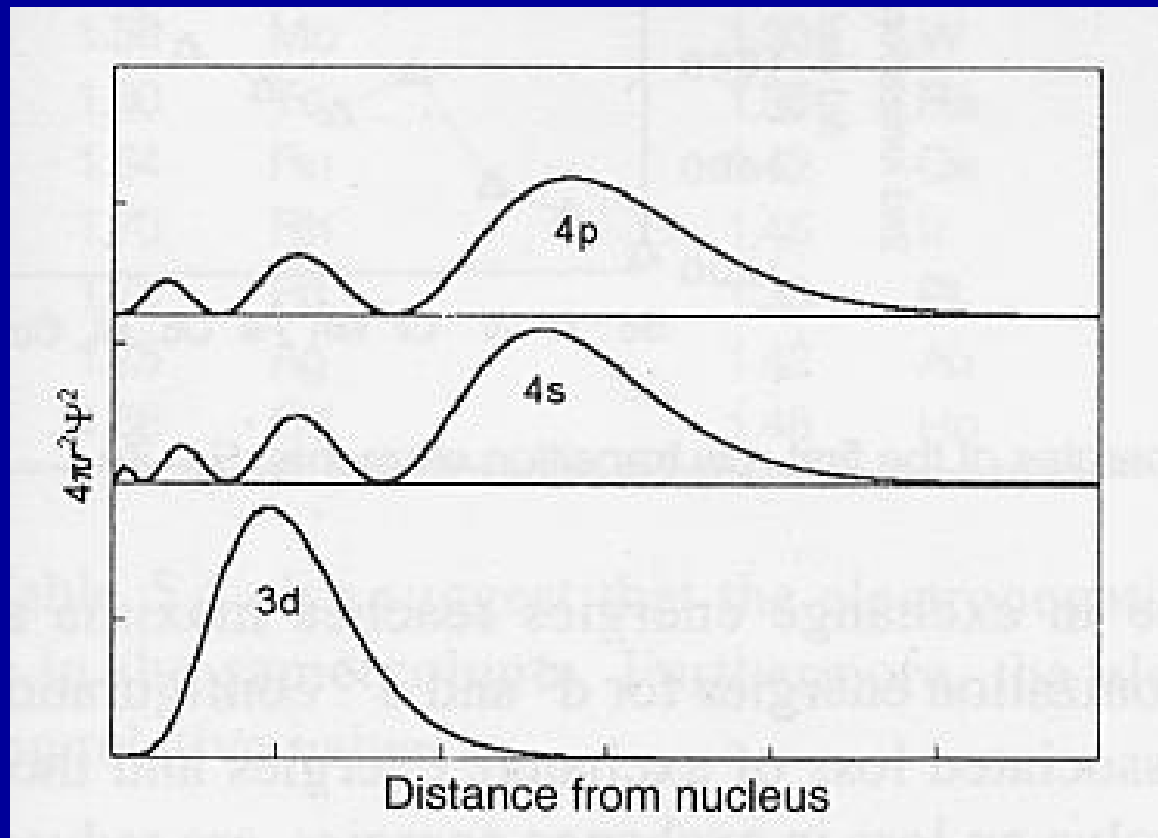
Energie
orbitalu



Obsazení orbitalů
elektrony může
změnit pořadí energií

Počínaje Sc, 3d
orbitaly mají nižší
energii než 4s





Elektronová konfigurace valenční slupky

(Ar)

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



Ionizační energie

