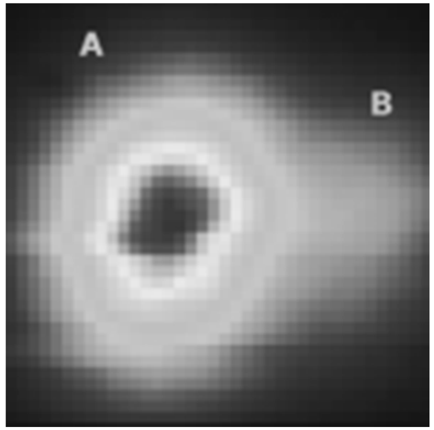
Nobel Prize in Chemistry 2016

The Nobel Prize in Chemistry 2016 was awarded to

Elektronový obal atomu

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

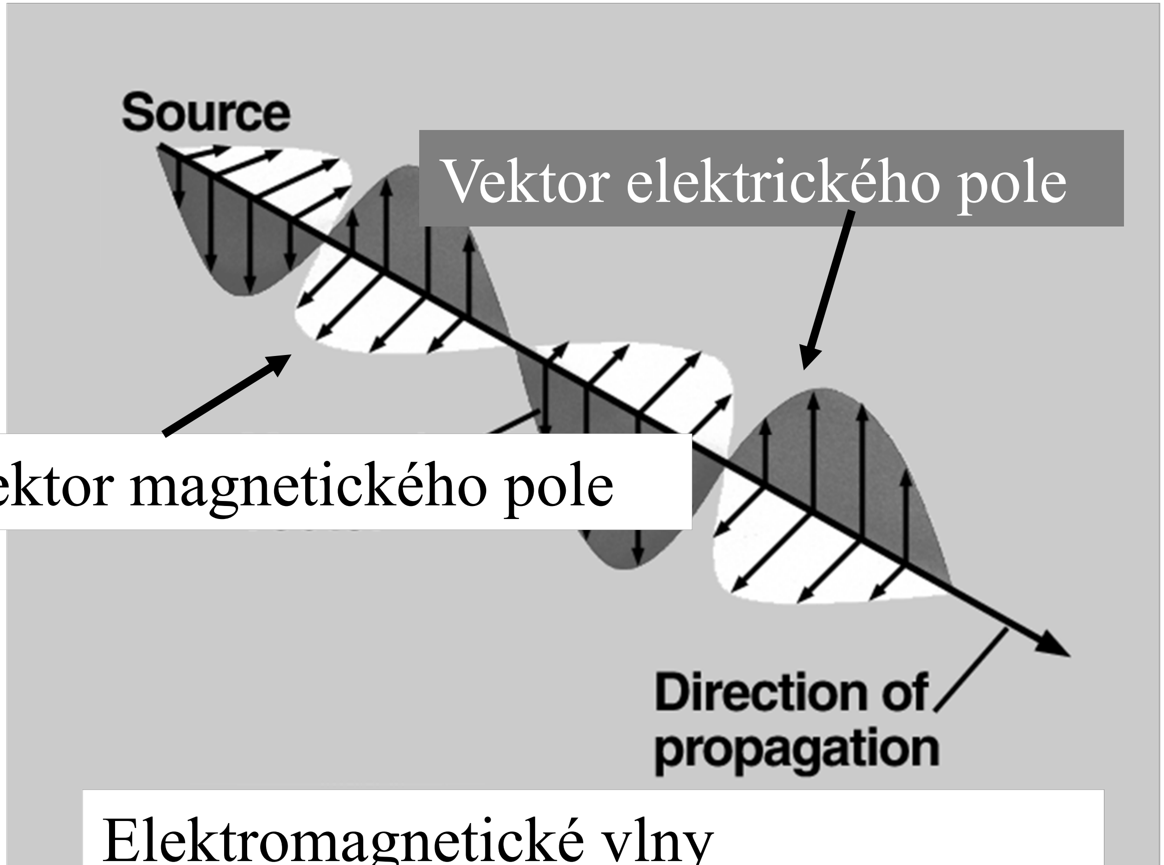


Chceme znát:
- **energii** elektronů
- **prostorové rozložení** elektronů

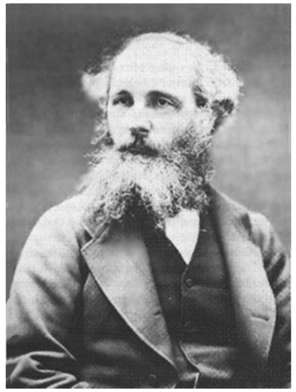
Znalosti o **elektronovém obalu** byly získány studiem **záření** emitovaného excitovanými atomy (vybuzení ze základního stavu do stavu excitovaného dodáním energie – tepelné, elektrické - jiskra, oblouk)

Elektromagnetické záření

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



Elektromagnetické vlny
oscilující elektrické a magnetické pole



James C. Maxwell
(1831 - 1879)

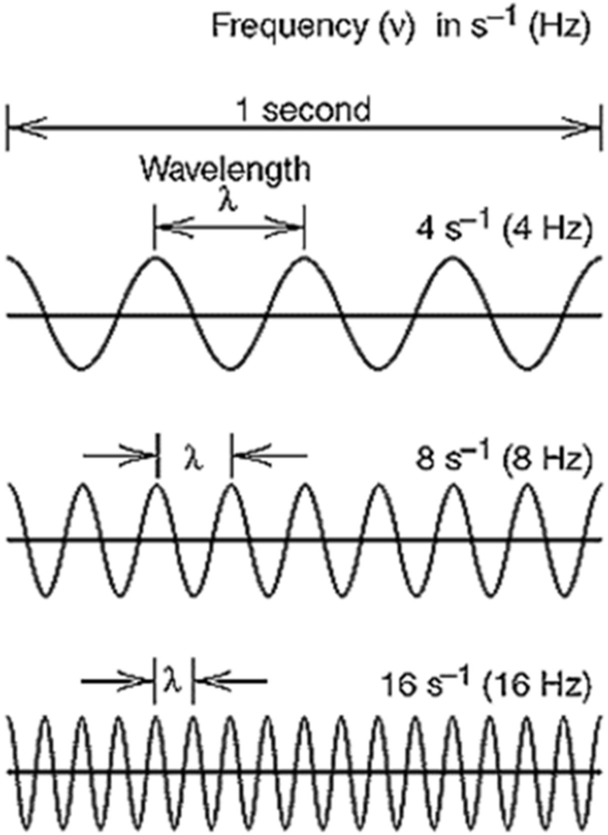
Heinrich Hertz
(1857 - 1894)

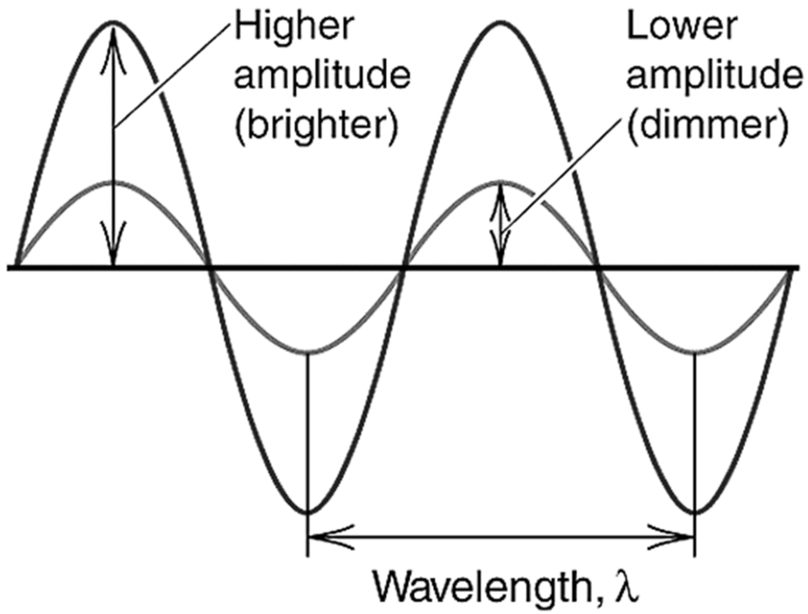
Vlnová délka λ, frekvence ν, vlnočet ΰ amplituda

ν λ = c

c = 2.998 10^8 m s^{-1}

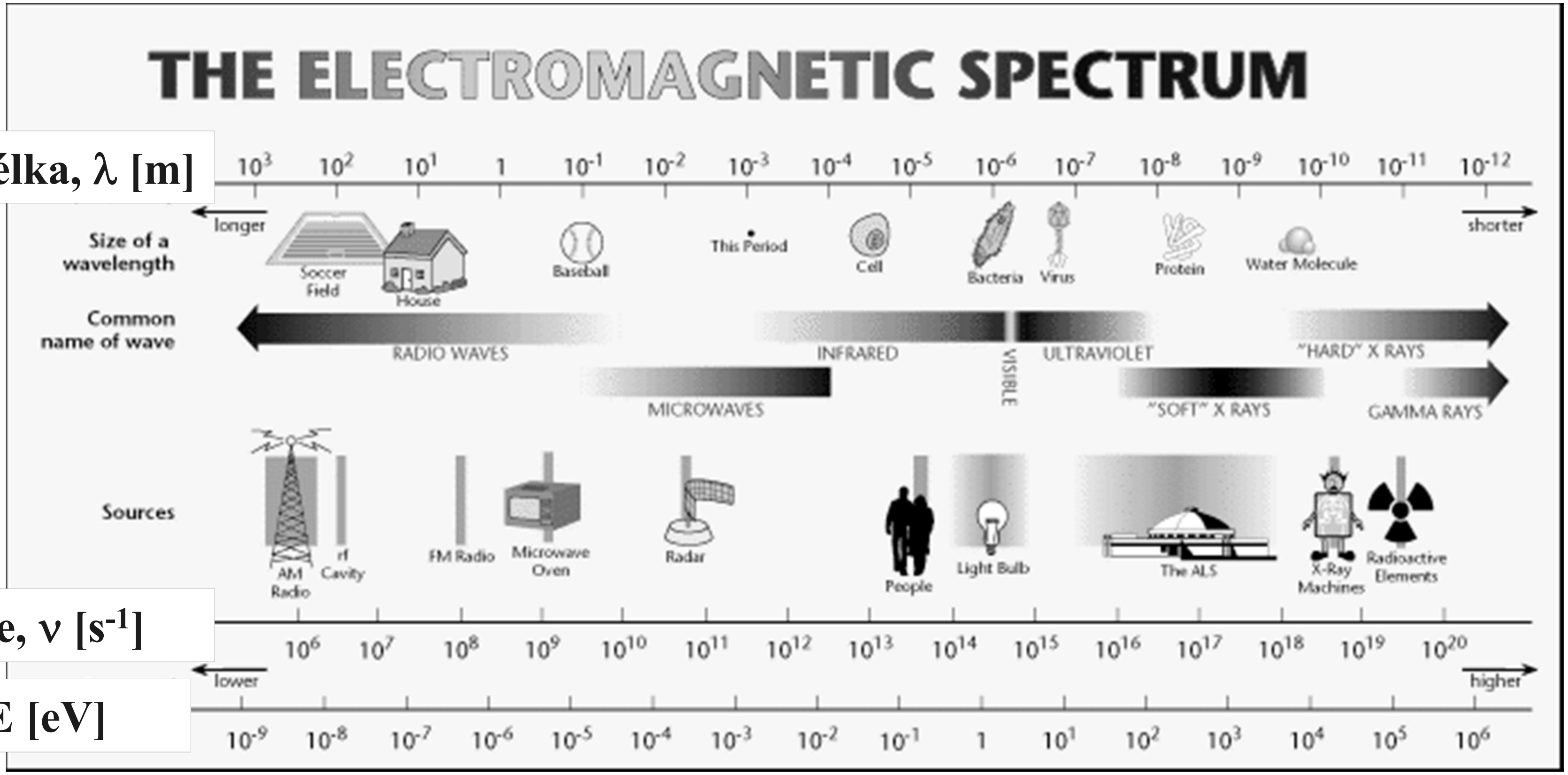
ΰ = 1/λ [cm^{-1}]





Elektromagnetické záření

Vlnová délka, λ [m]



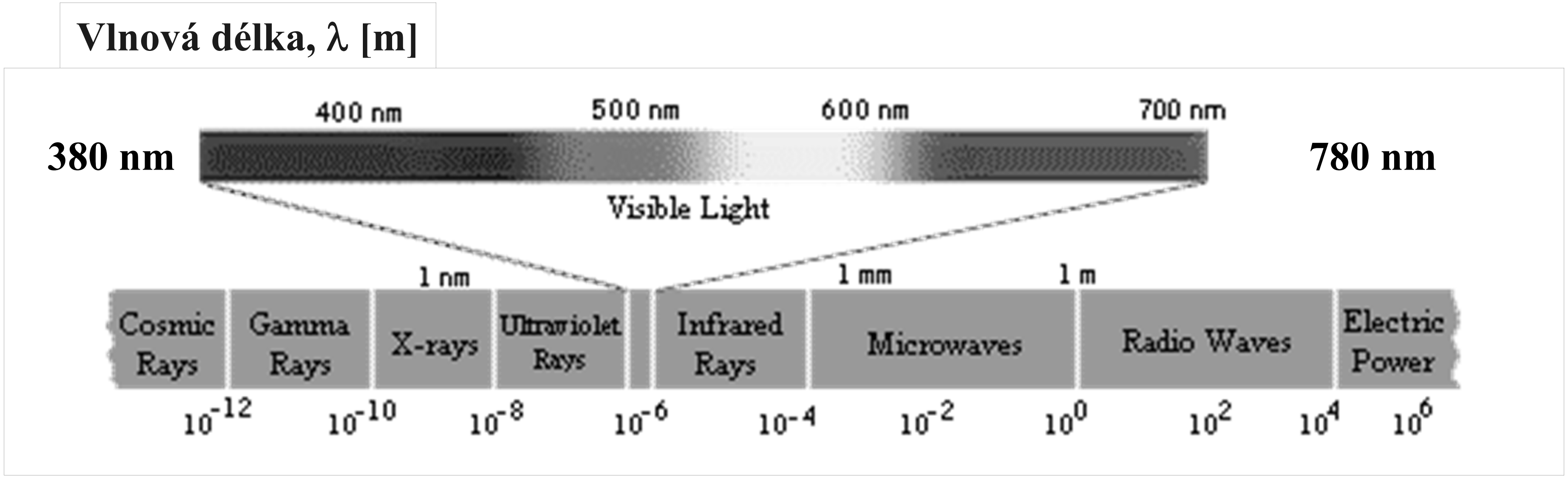
$$\nu \lambda = c$$

Frekvence, ν [s^{-1}]

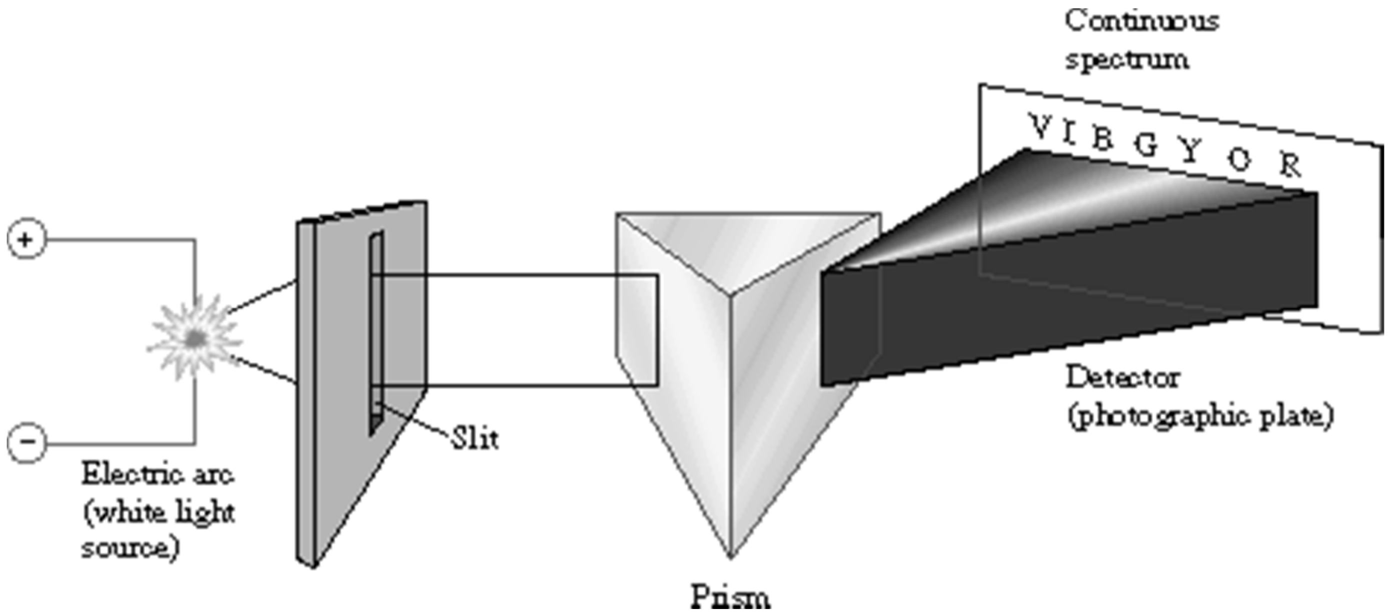
Energie, E [eV]

$$E = h \nu$$

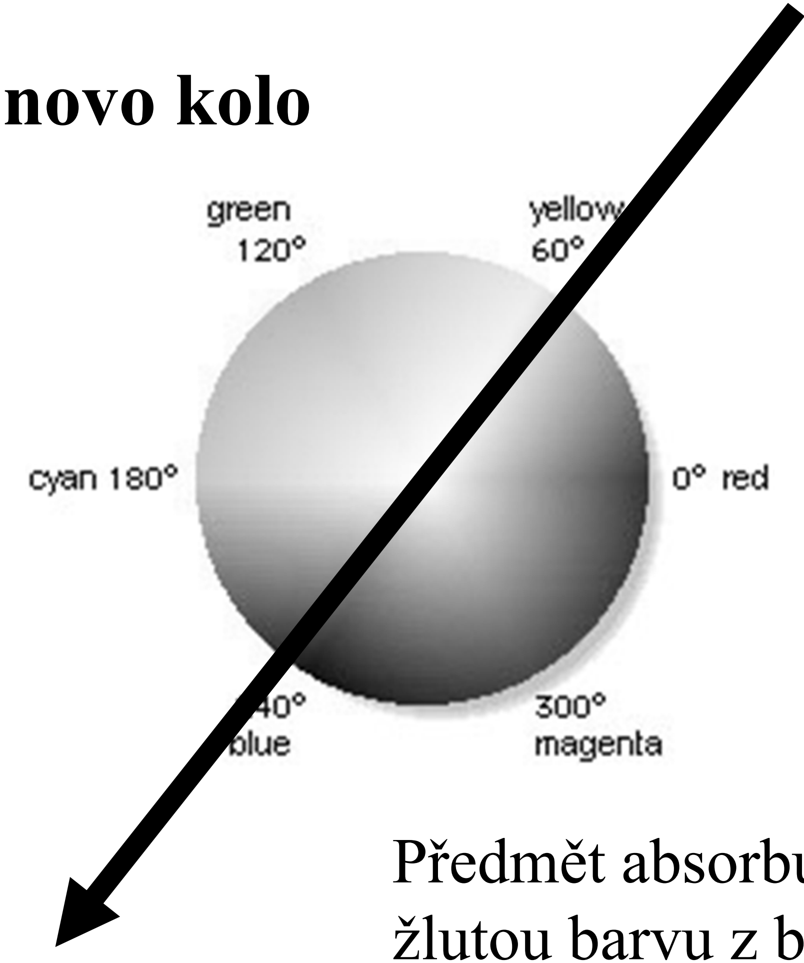
Elektromagnetické záření – viditelné světlo



Spektrum záření



Newtonovo kolo



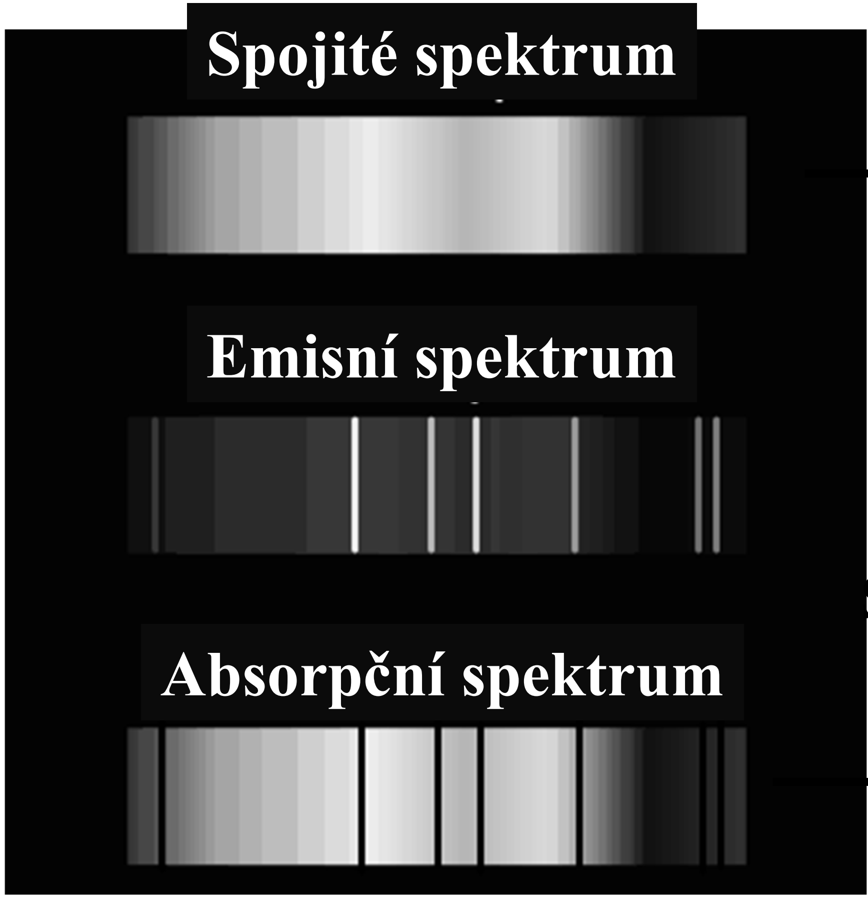
Světlo má charakter:

• vlnový (interference)
Huygens, Young

• částicový (pohyb po přímce, odraz)
Newton

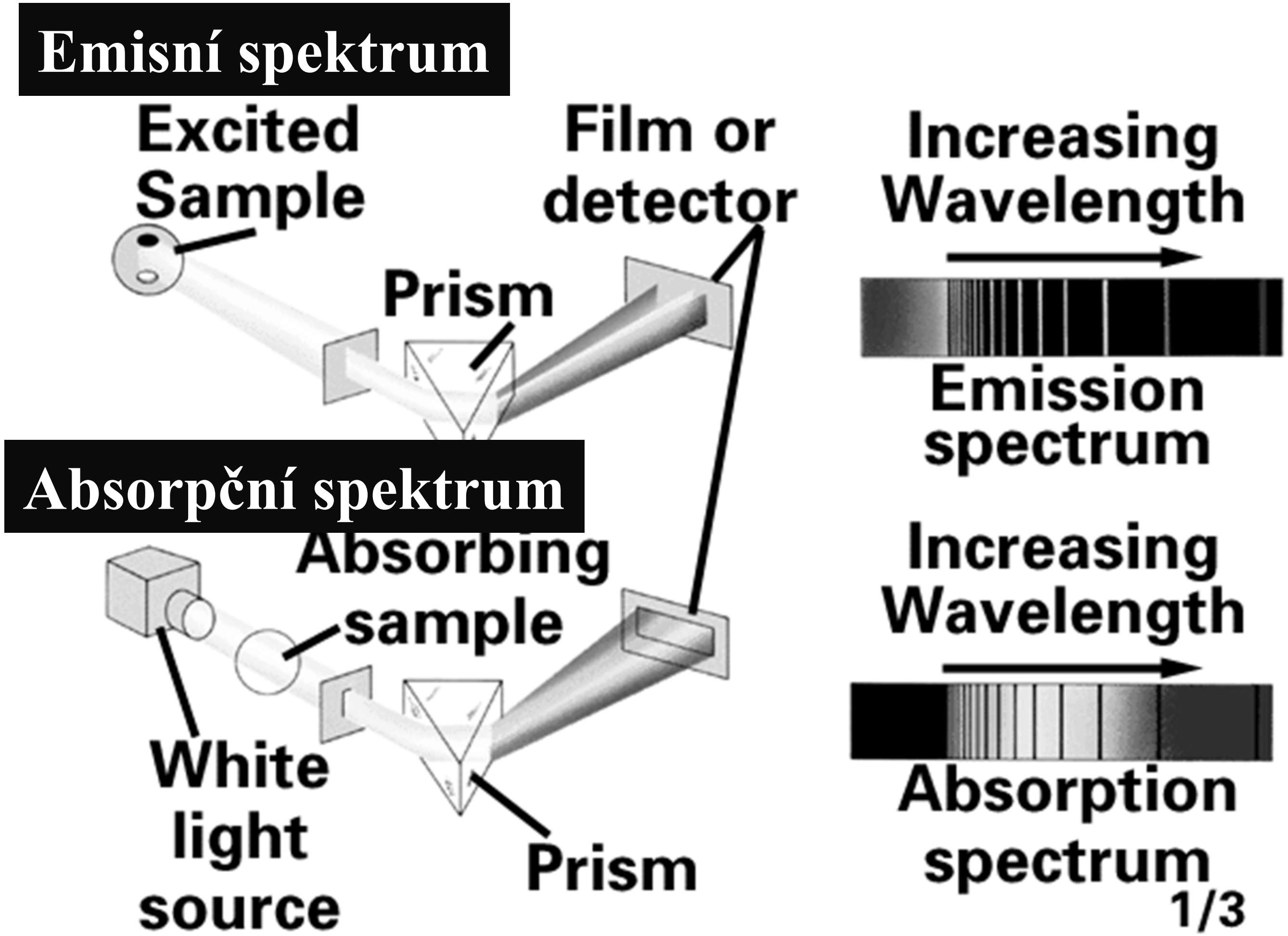
Předmět absorbuje žlutou barvu z bílého světla a jeví se jako modrý

Spektrum záření

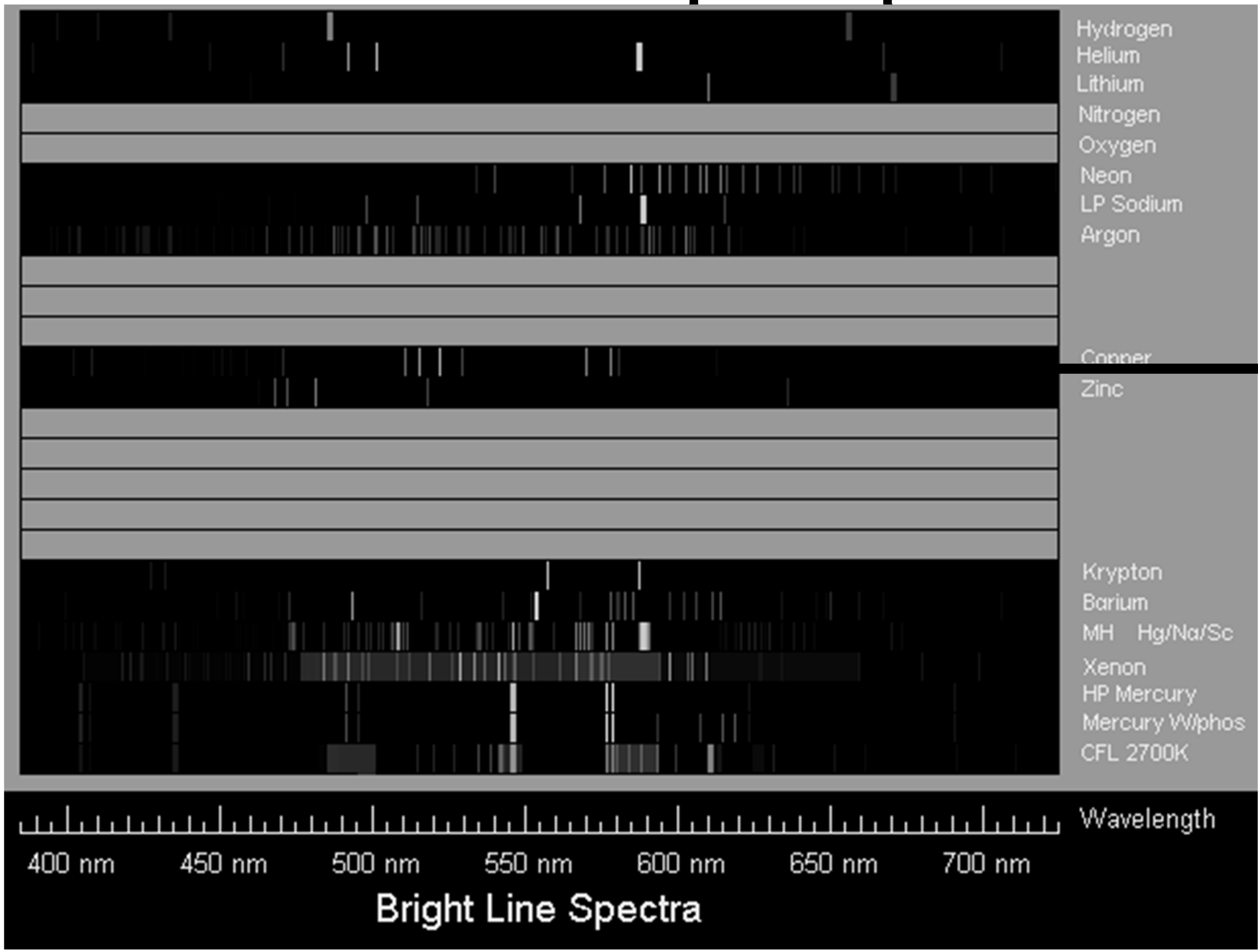


Sluneční spektrum: He, Fe, Mg,...

Čárová spektra prvků



Emisní čárová spektra prvků



H

He

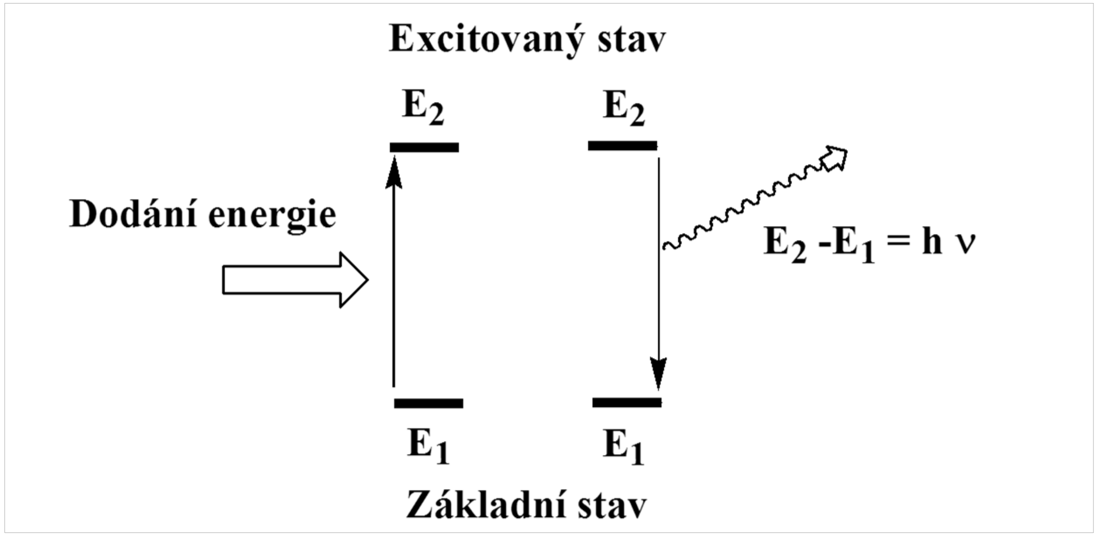
Li

Cu

Zn

Kvantování energie

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



Max Planck
(1858 - 1947)
NP za fyziku 1918

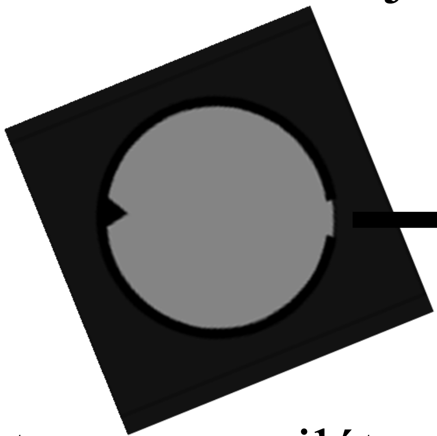
Světelná kvanta = **fotony**

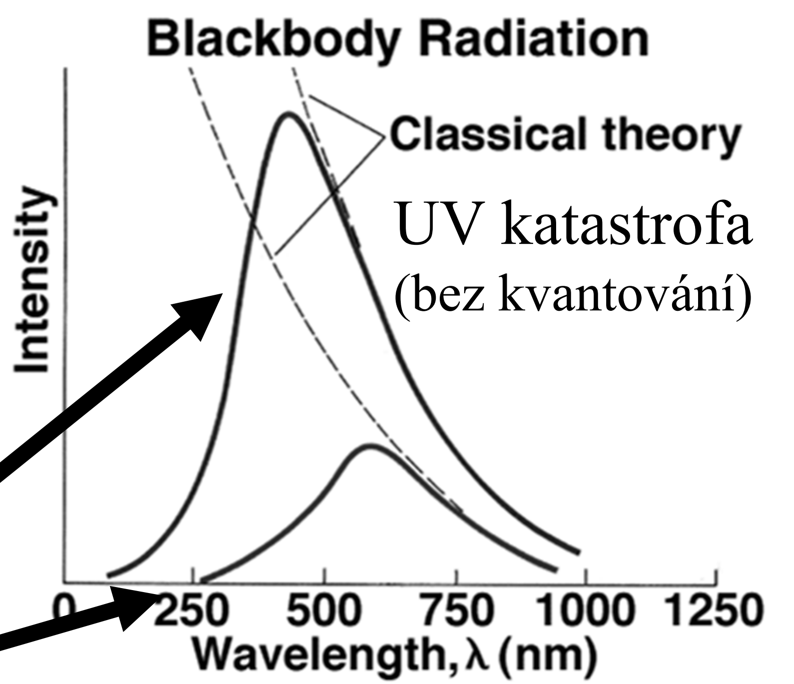
$$\Delta E = n\,h\,\nu = n\,h\,c\,/\,\lambda$$

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

Záření černého tělesa

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





Atomy = oscilátory

Kvantování energie E = h ν

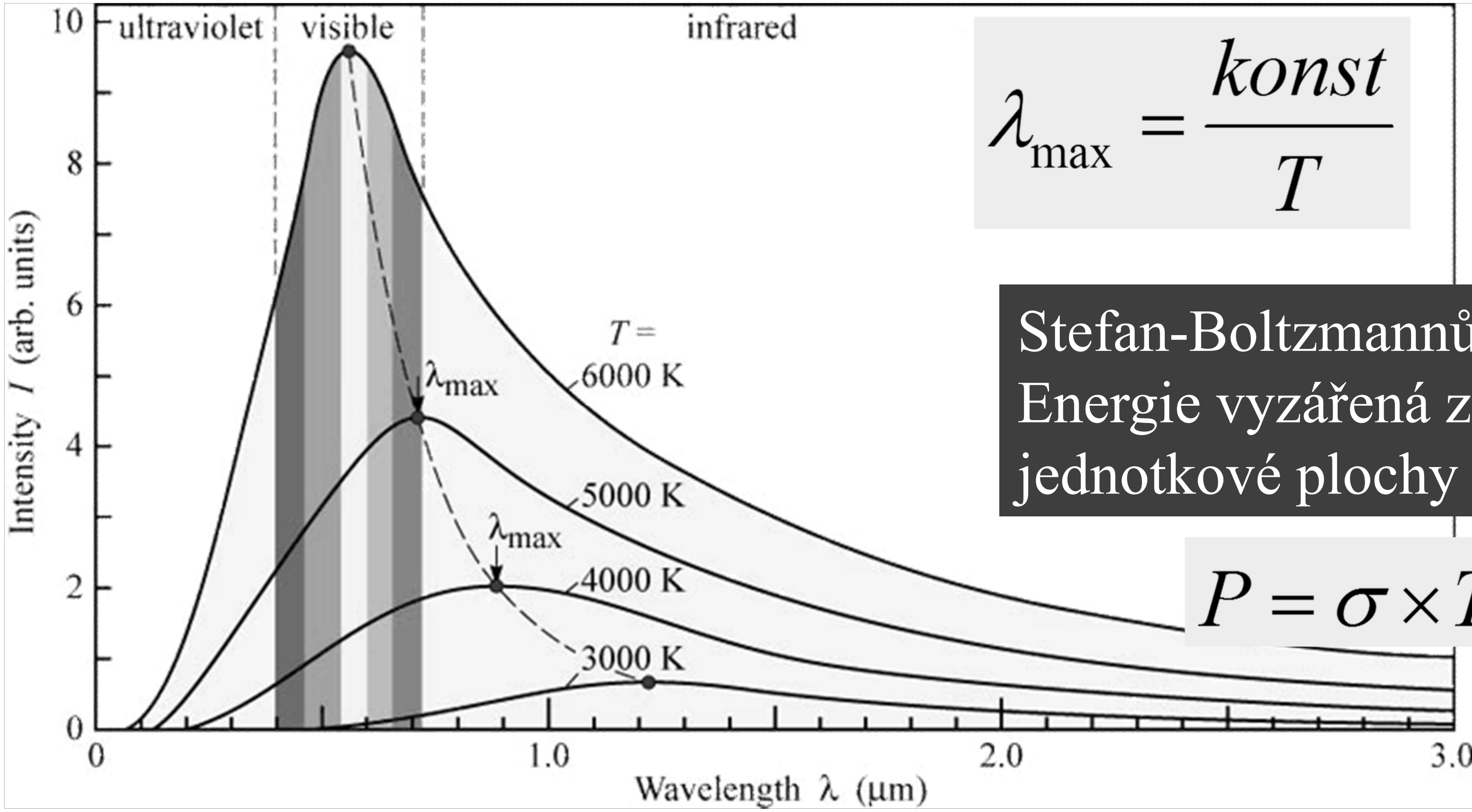
Max Planck odvodil

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

Vyzářená energie při vlnové délce λ je funkcí pouze teploty

Záření černého tělesa

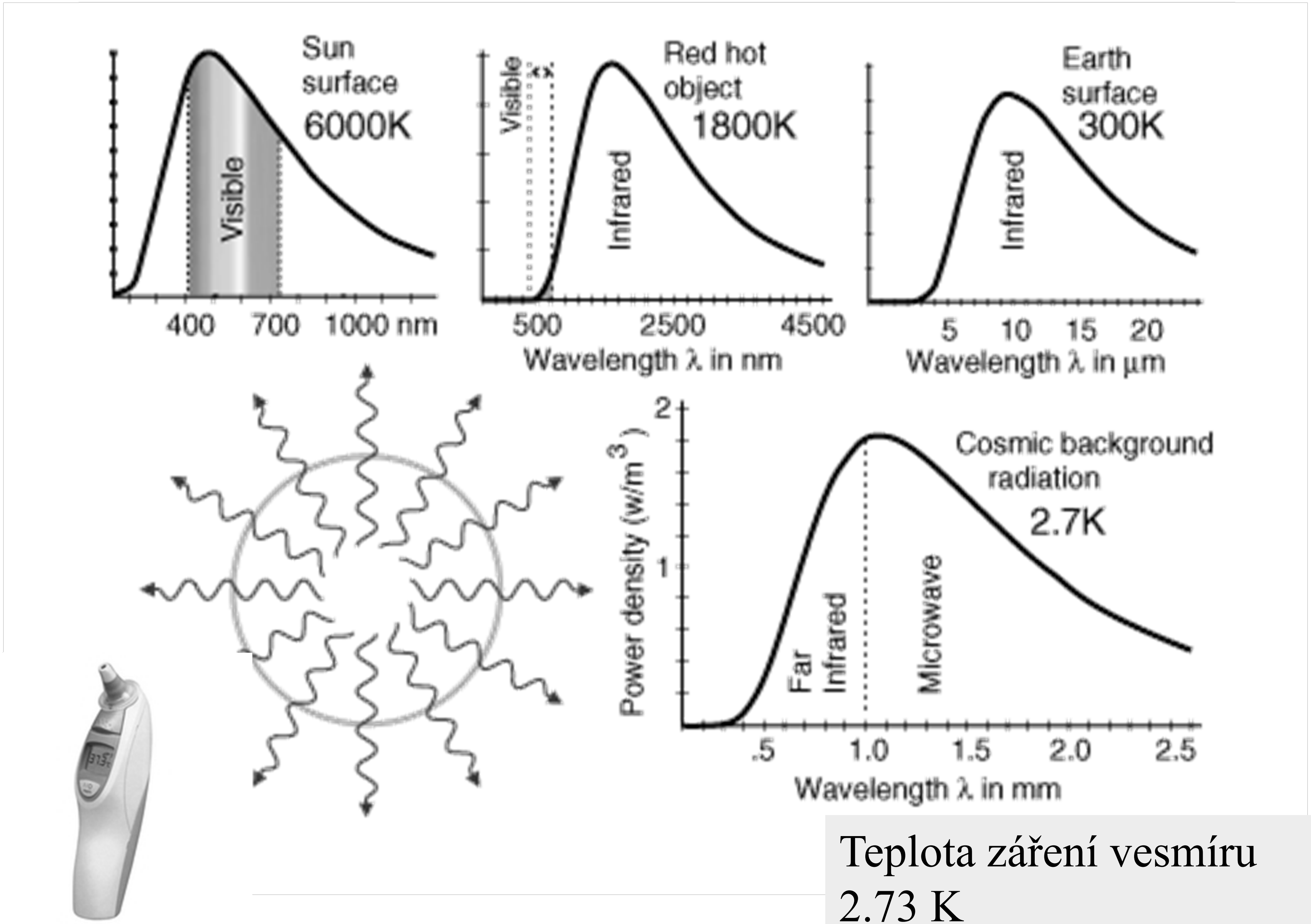
Wienův zákon



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

Stefan-Boltzmannův zákon
Energie vyzářená z jednotkové plochy za čas

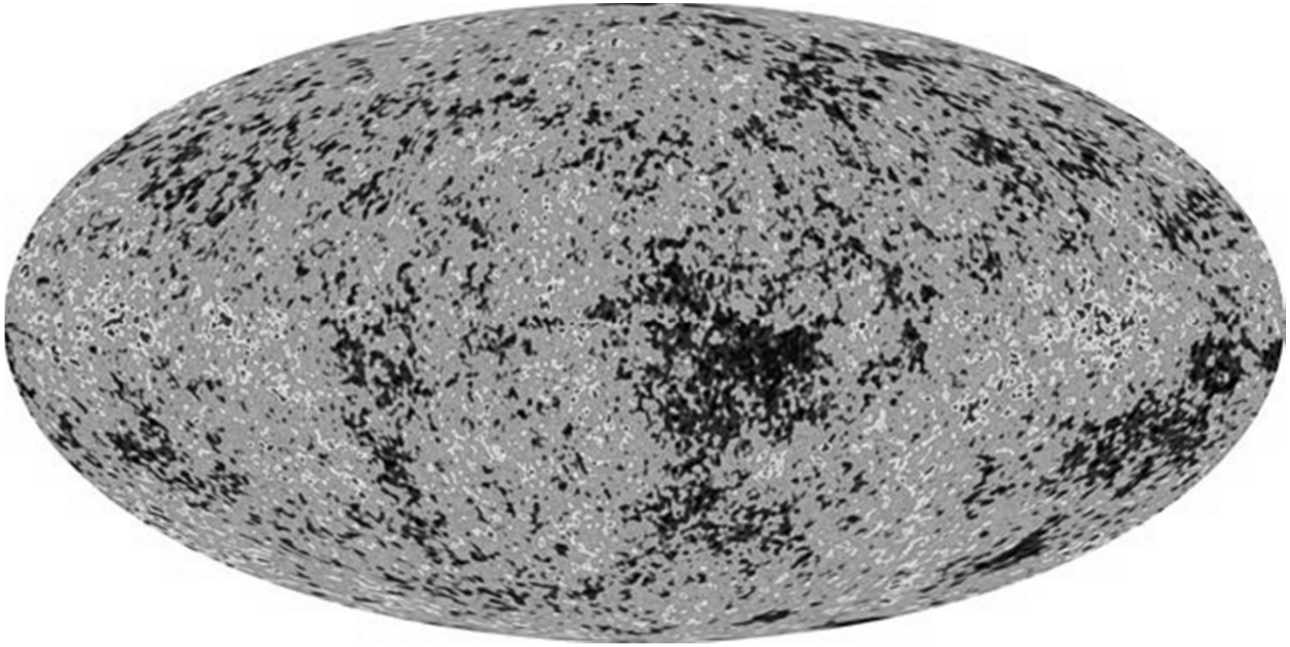
$$P = \sigma \times T^4$$



Teplota záření vesmíru
2.73 K

Kosmické záření

1964 Penzias a Wilson
Reliktní záření po Velkém třesku



Teplota záření vesmíru 2.728 K

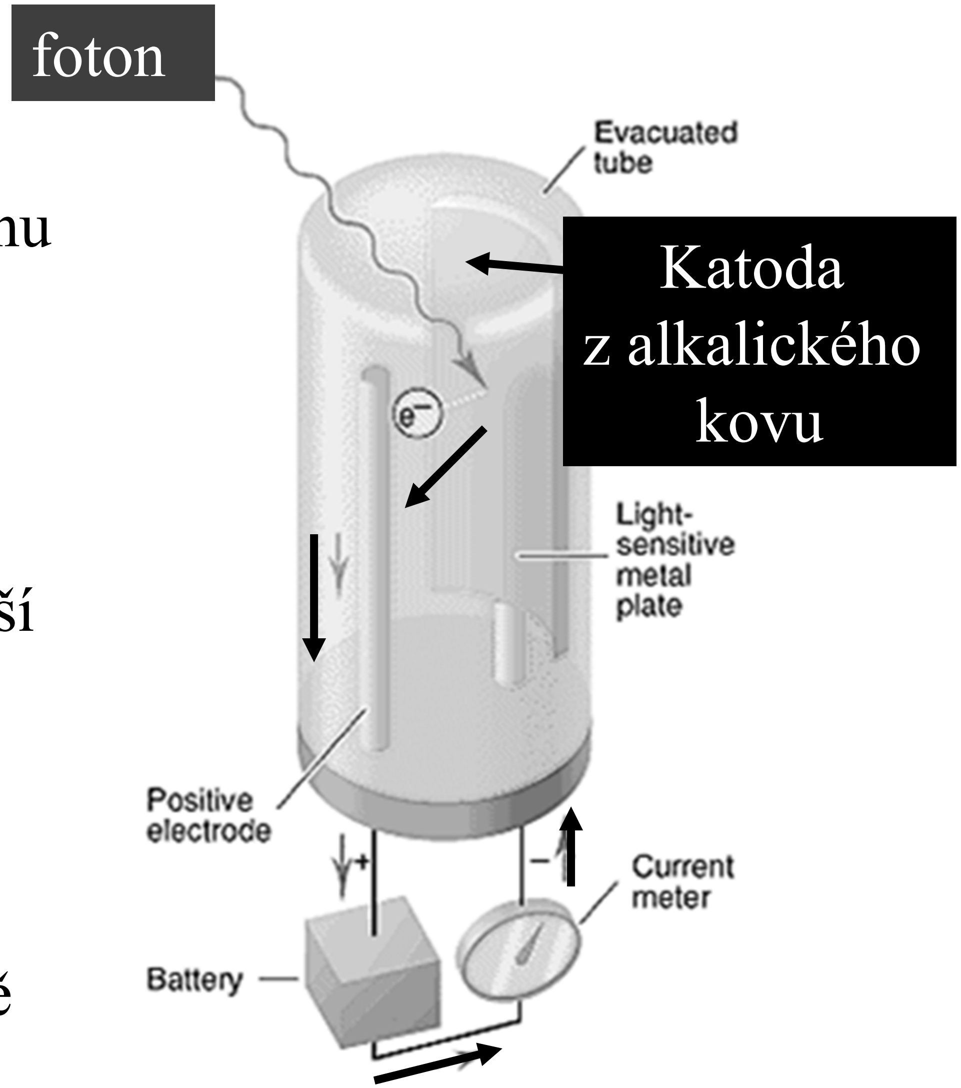
Fotoelektrický jev

1887 Heinrich Hertz
1898 J. J. Thomson

• elektrony jsou emitovány z povrchu kovu při ozařování
(UV zářením, alkalické kovy viditelným světlem)

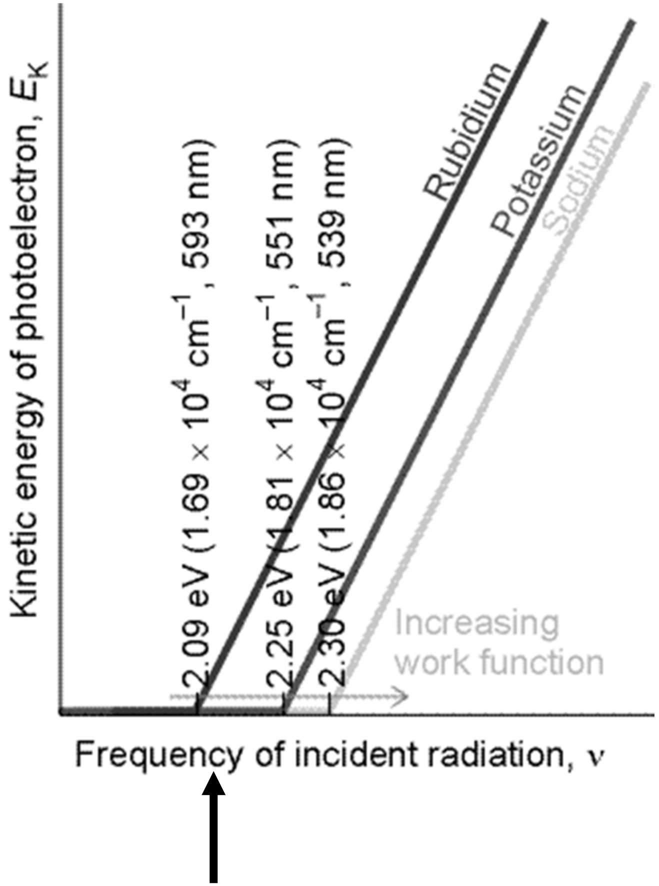
• existuje minimální ν, fotony s nižší energií už nevyrazí elektrony

• kinetická energie fotoelektronů závisí na ν, roste s vyšší energií světla, ale nezávisí na jeho intenzitě



Fotoelektrický jev

Kinetická energie fotoelektronů



kinetická energie fotoelektronů závisí na ν, roste s vyšší energií světla, ale nezávisí na jeho intenzitě

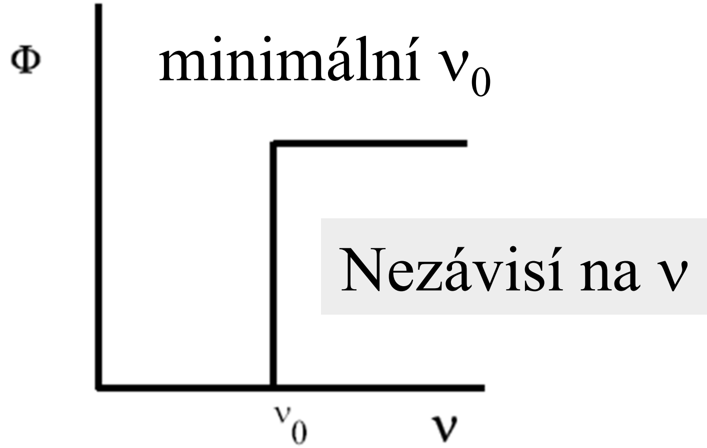
Pod ν_0 žádná emise
bez ohledu na intenzitu světla!

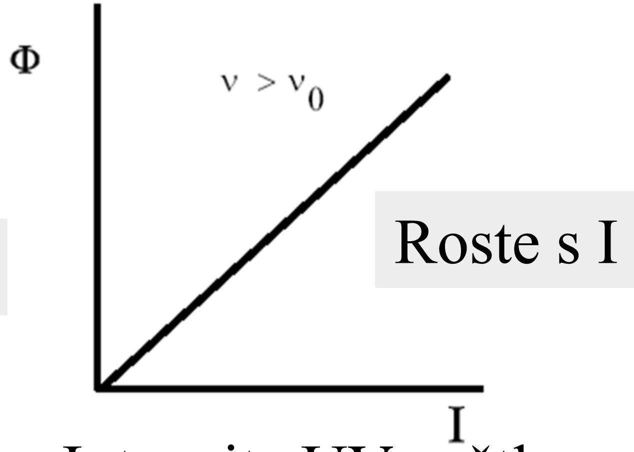
Fotoelektrický jev

Φ = Tok fotoelektronů

$h\nu_0$ = výstupní práce

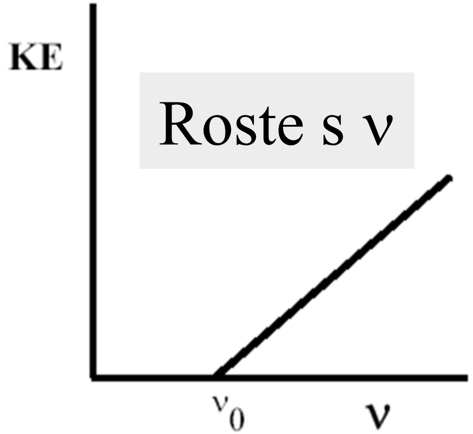
I = Intenzita UV světla

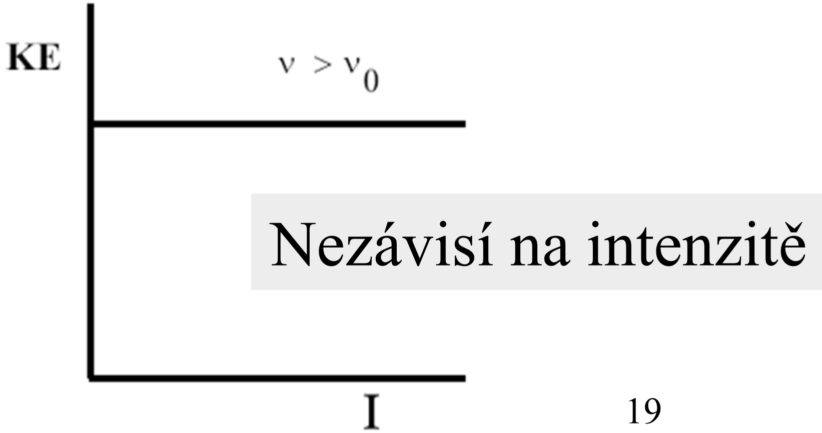




Intenzita UV světla

KE = Kinetická energie





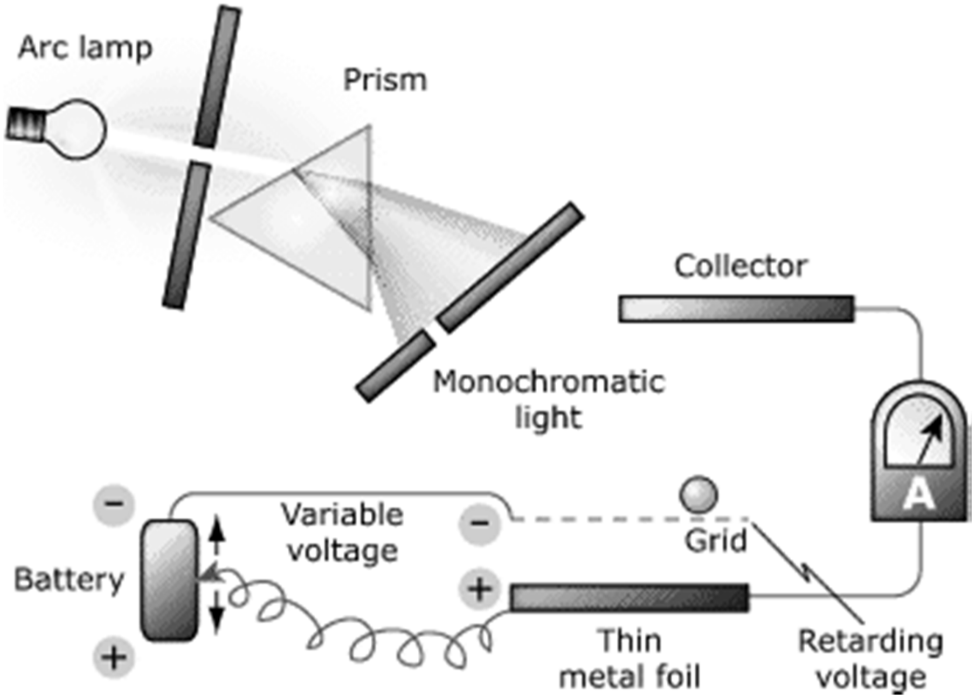
1905

Fotoelektrický jev

Částicový charakter elektromagnetického záření
Světlo = fotony
energie fotonu $E = h\nu$
energie vyletujícího elektronu $E_{kin} = \frac{1}{2} mv^2$

Albert Einstein
(1879 - 1955)
NP za fyziku 1921

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

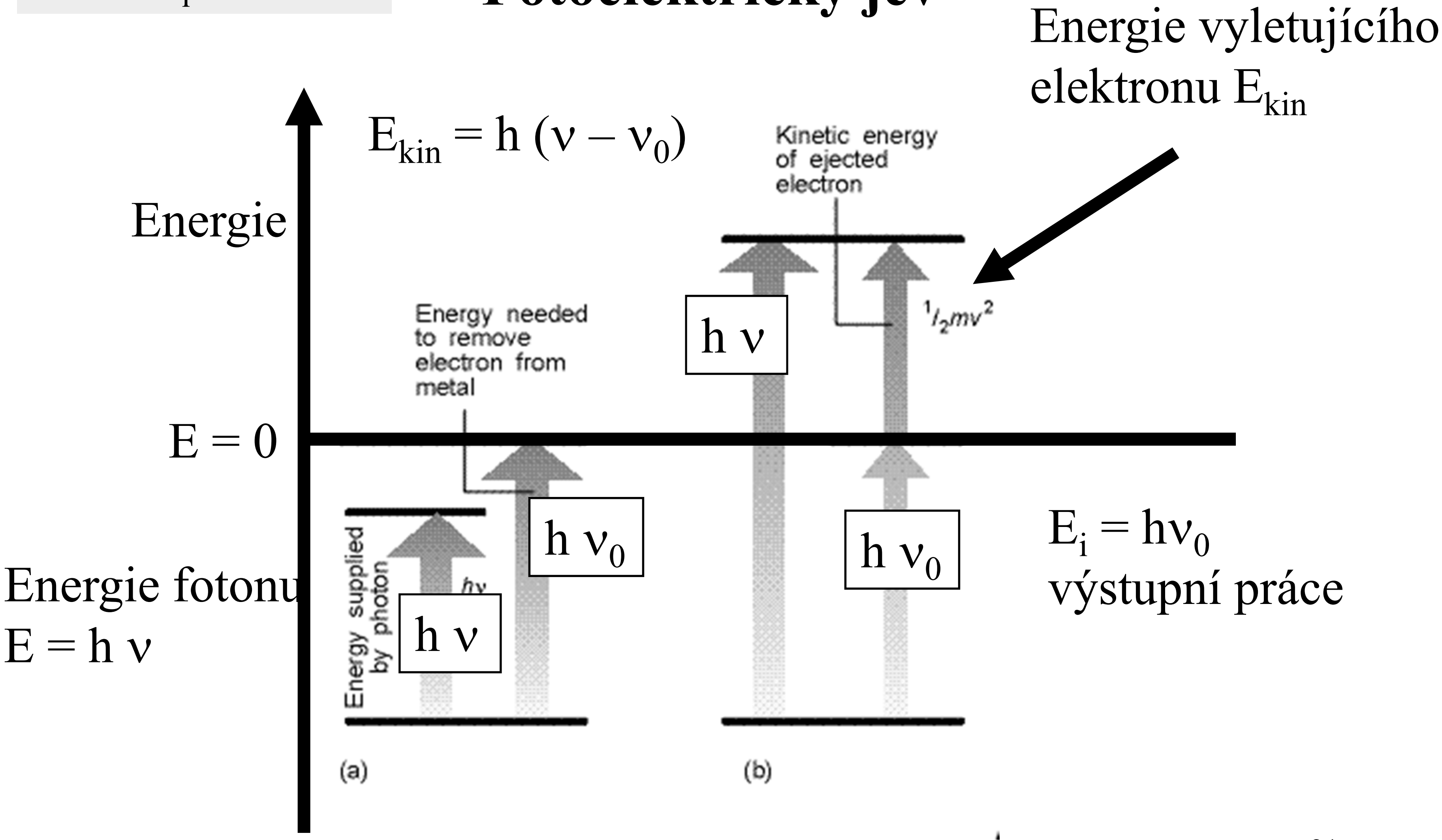


$E_{kin} = h(\nu - \nu_0)$

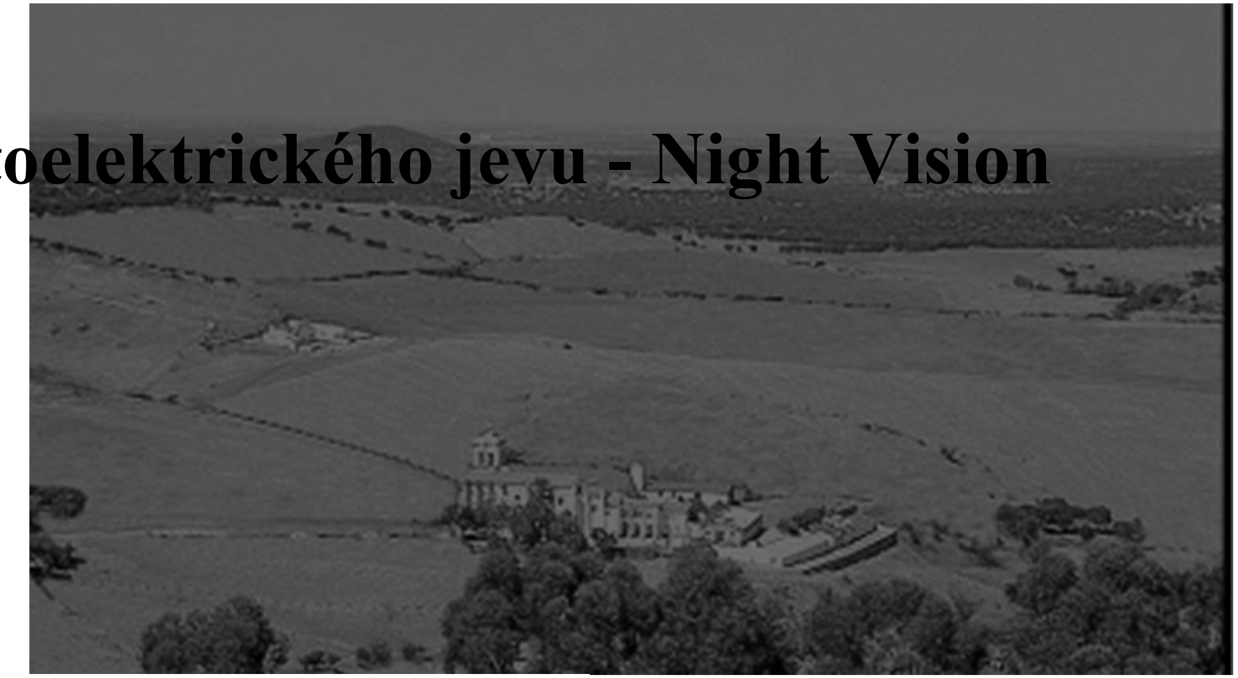
ν_0 = konstanta kovu
h = Planckova konstanta
$E_i = h\nu_0$ = výstupní práce

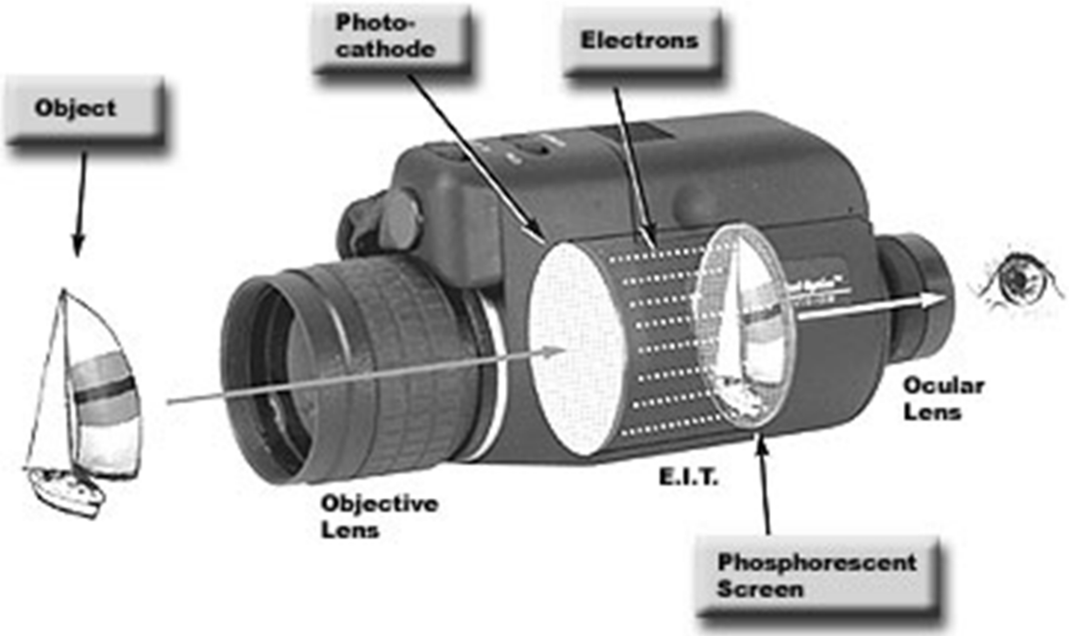
$h\nu = E_i + \frac{1}{2} mv^2$

Fotoelektrický jev

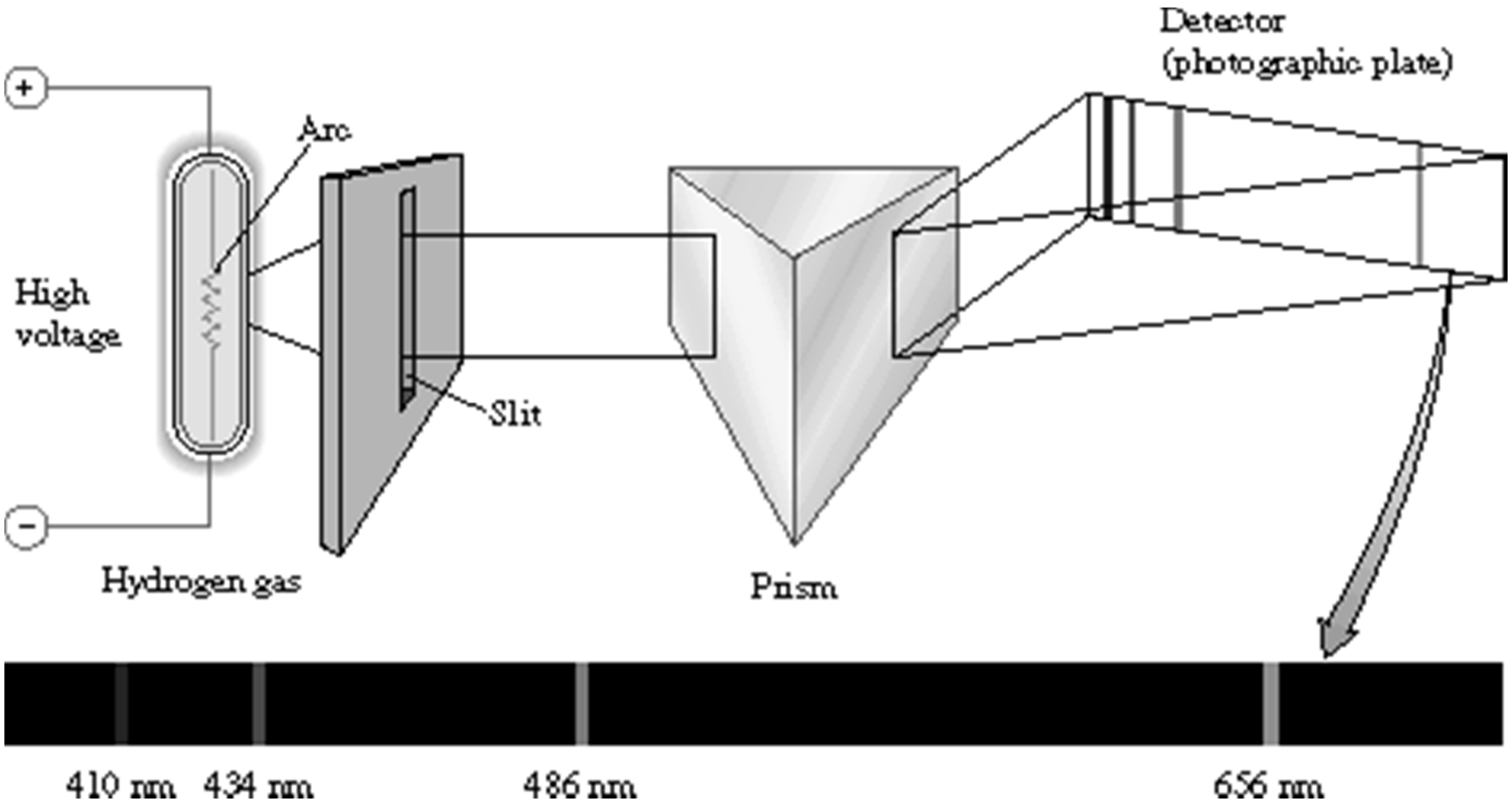


Aplikace fotoelektrického jevu - Night Vision





Emisní spektrum vodíku



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

Rydbergova rovnice

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

1890 Johannes Rydberg
Universita v Lundu

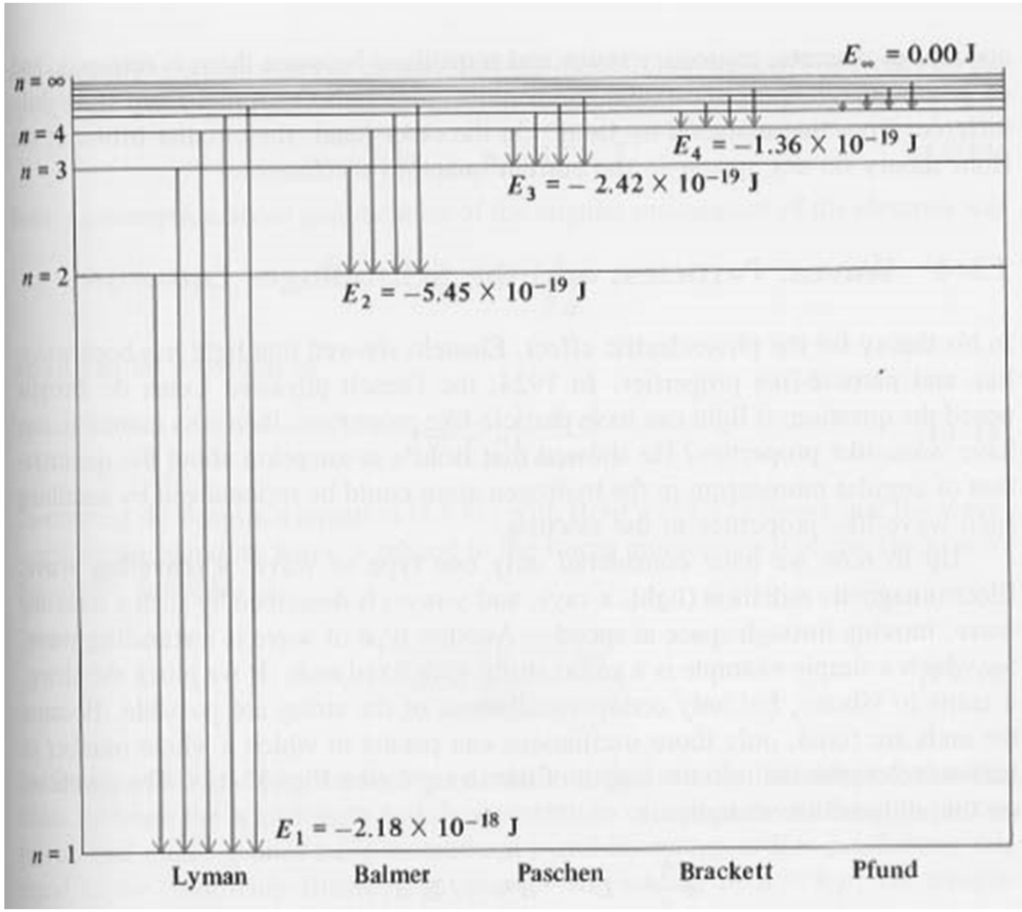
Experimentálně získaná rovnice z výsledků spektrálních měření (viditelná, infračervená, ultrafialová oblast)

Rydbergova konstanta, $R_\infty = 109678\ \mathrm{cm}^{-1}$
n, m celá čísla,
n = 2, m = 3, 4, 5, 6,.... Balmerova série ve viditelné oblasti

Spektrální série

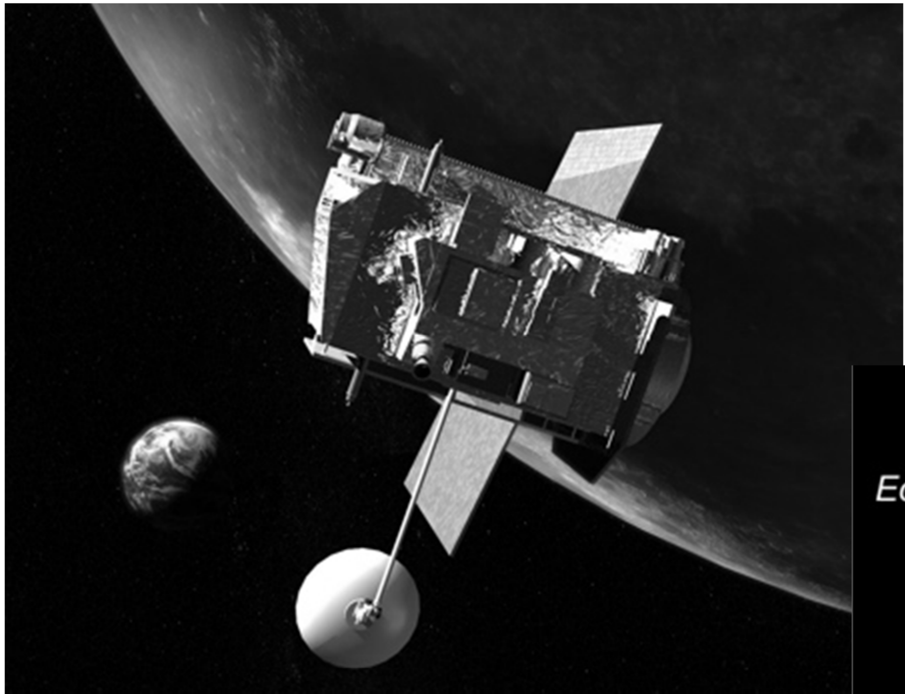
$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

n = 1, m = 2, 3,.... Lymanova
n = 2, m = 3, 4,.... Balmerova
n = 3, m = 4, 5,.... Paschenova
n = 4, m = 5, 6,.... Bracketova
n = 5, m = 6, 7,.... Pfundova



The Lyman-Alpha Mapping Project (LAMP)

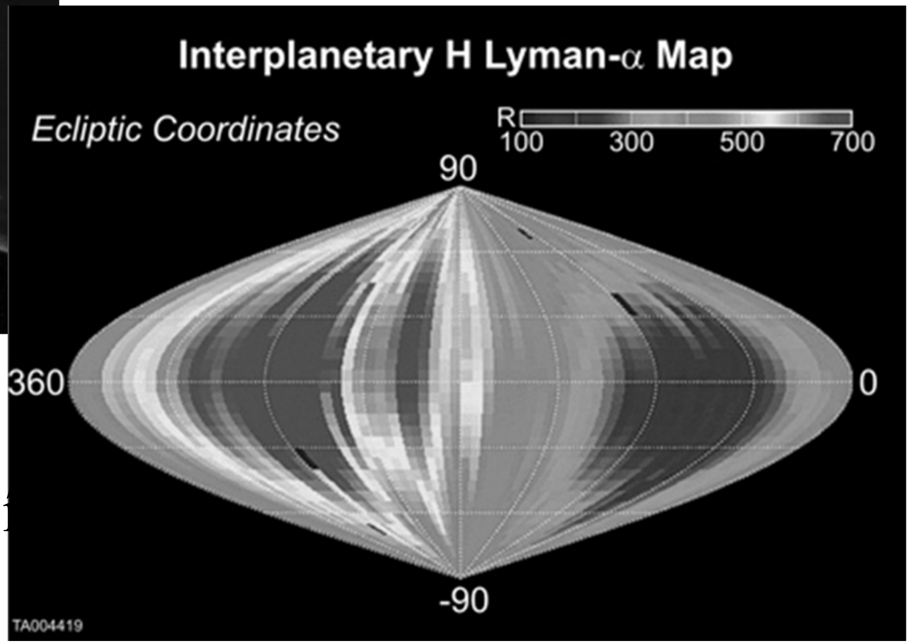
Seeing in the Dark



Vodík λ = 121.6 nm

UV světlo z hvězd

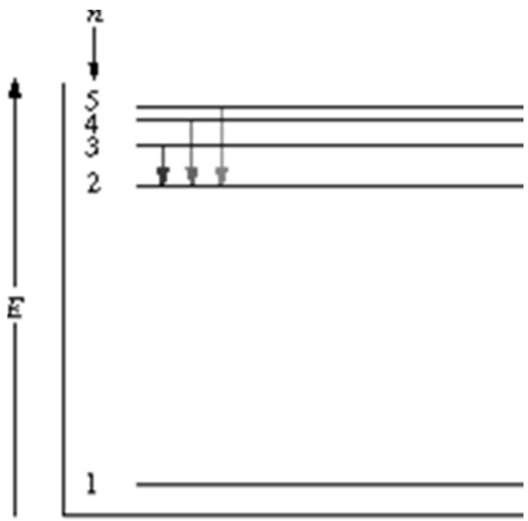
Mapování odvrácené strany Měsí

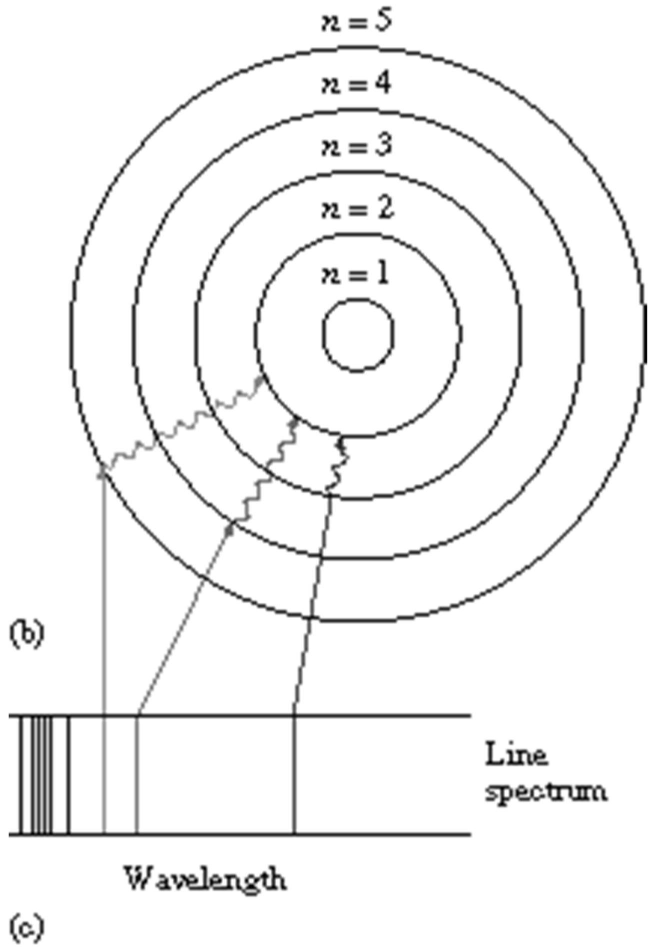


Spektrum atomu vodíku

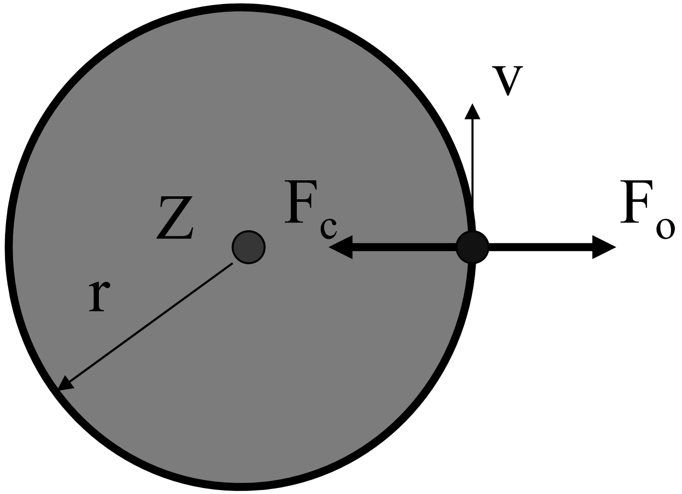
$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$m \rightarrow n$

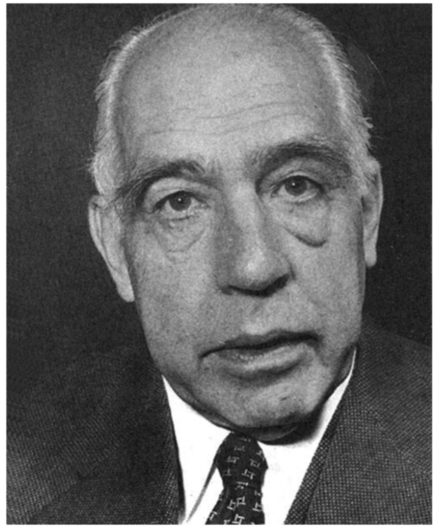




Bohrův model atomu



1913



Niels Bohr
(1885 - 1962)
NP za fyziku 1922

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

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

Bohrův model atomu

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \longrightarrow r = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 m v^2}$$

$E = E_{kin} + E_{pot} = {}^1/_2\, m\, v^2 - Z\, e^2 / 4\, \pi\, \varepsilon_0\, r = -Z\, e^2 / 8\, \pi\, \varepsilon_0\, r$

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 = **dovolené stacionární stavy**.
Nejnižší energetický stav = nejstabilnější = základní stav
Vyšší stavy = excitované stavy
Změna energetického stavu kvantována $E_2 - E_1 = h\nu$
Vznik čáry ve spektru

Bohrův model atomu

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

n = kvantové číslo

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

Poloměr dráhy

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

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 Å Bohrův poloměr atomu H

Rychlost elektronu

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

Bohrův model atomu

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

zavedením kvantování

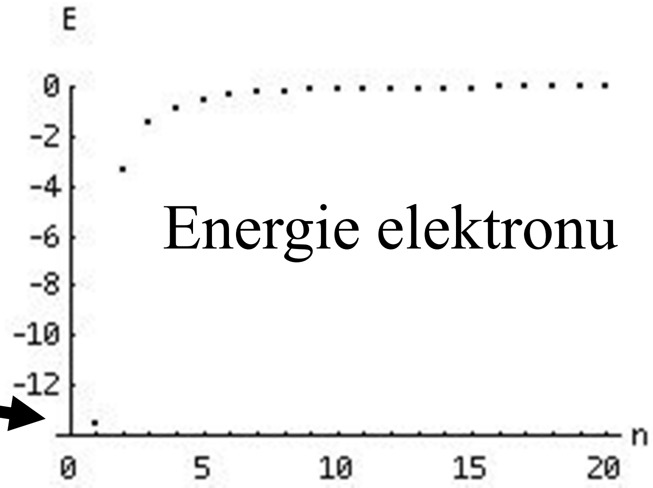
Energie elektronu na hladině n

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

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

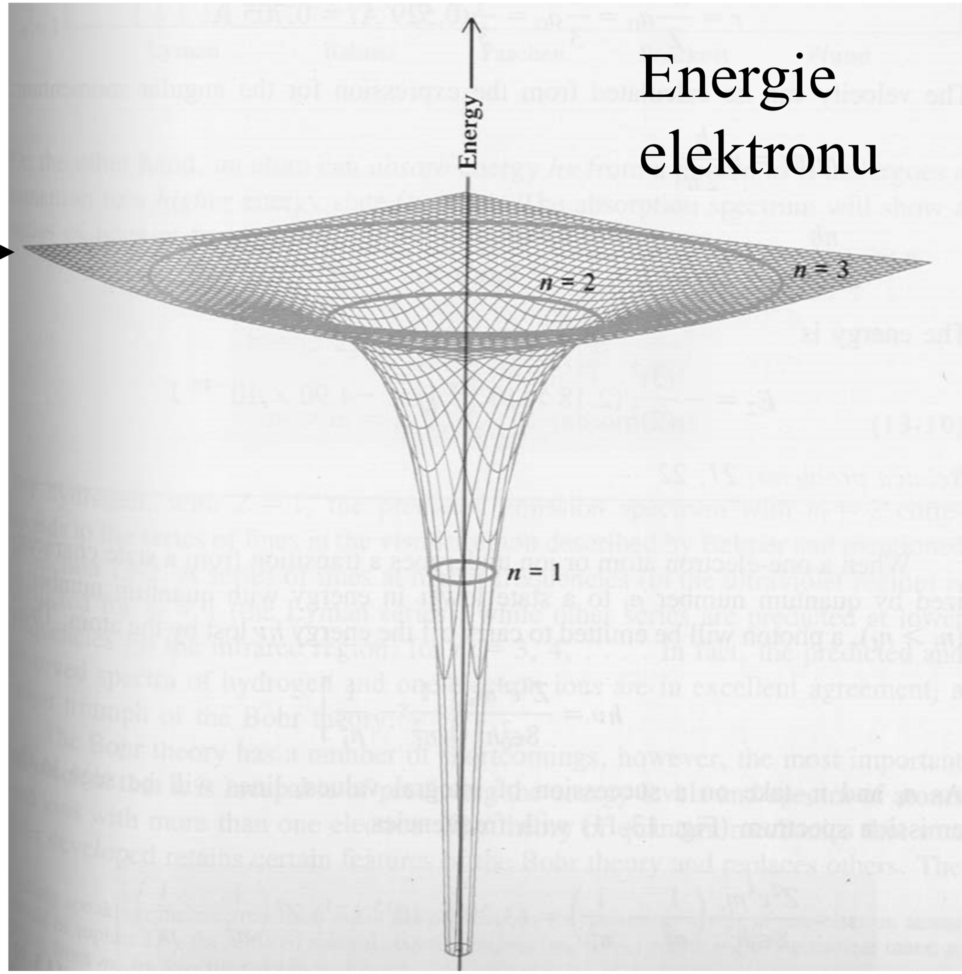
(1 eV = 1.6 10^{-19} J)

E_0 = 13.6 eV
Ionizační potenciál
H atomu n = 1



Bohrův model atomu

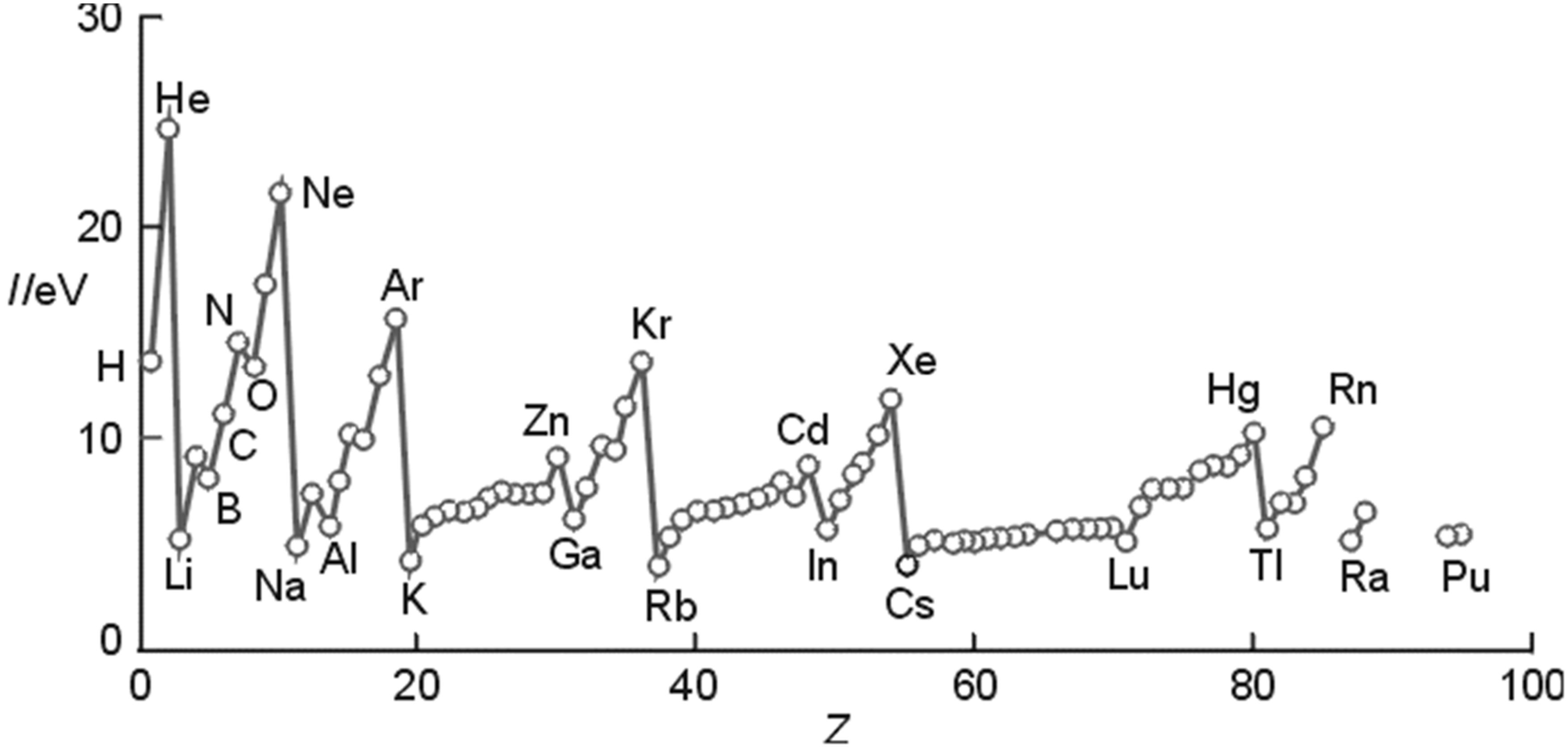
E = 0



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

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

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

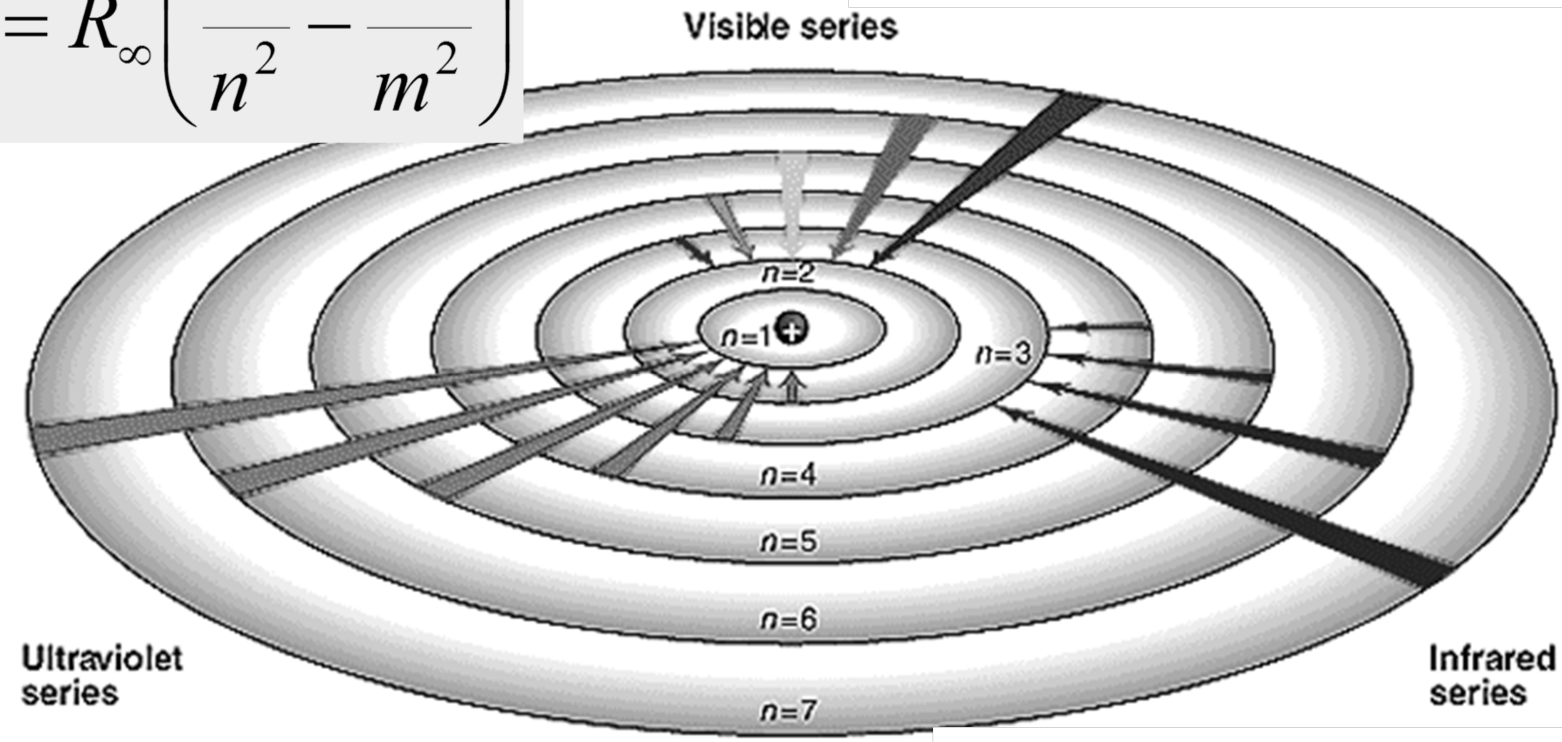
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

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,.... Balmerova



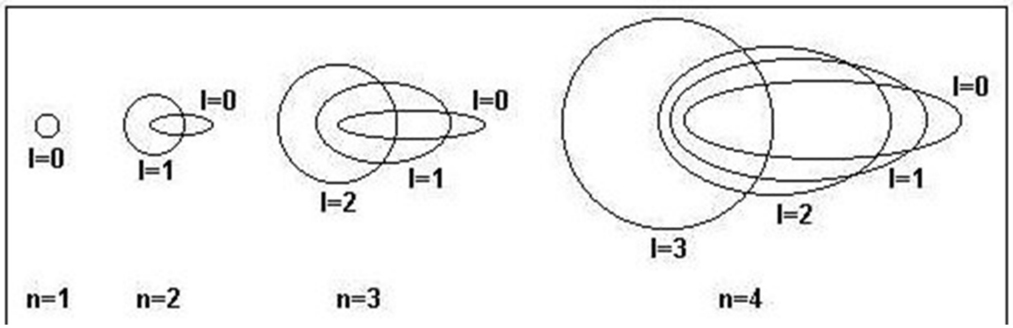
n = 1, m = 2, 3,.... Lymanova

n = 3, m = 4, 5,.... Paschenova

Sommerfeldův model atomu

Vylepšení Bohrova modelu:

- Eliptické dráhy
- Dvě kvantová čísla
- Výběrová pravidla pro přechody
- Vysvětlení jemné struktury čar H spektra (v magnetickém poli)



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

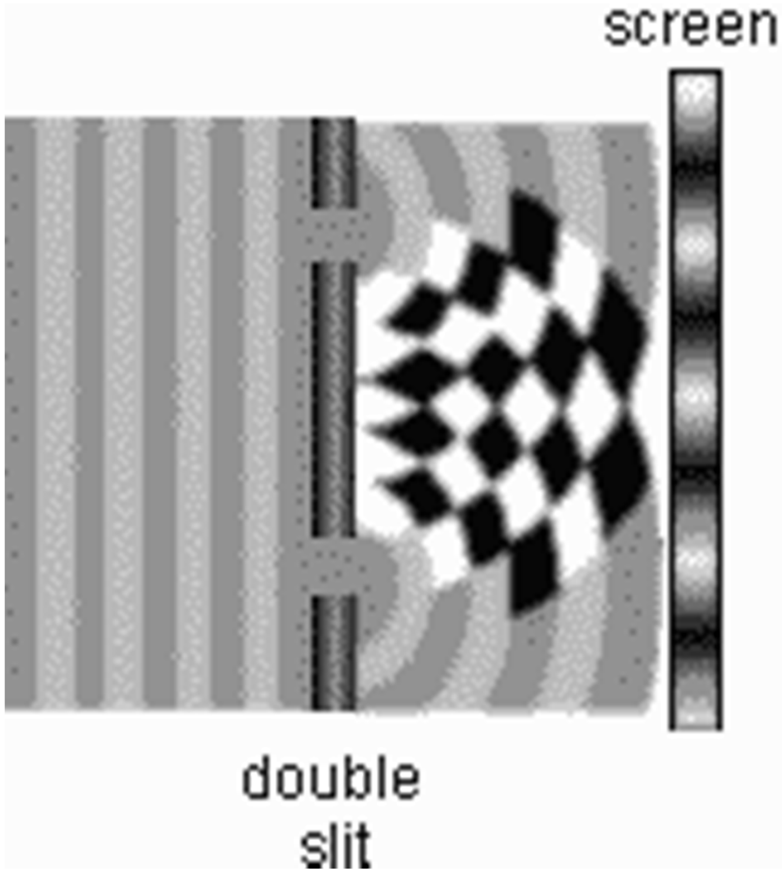
Christian Huygens

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

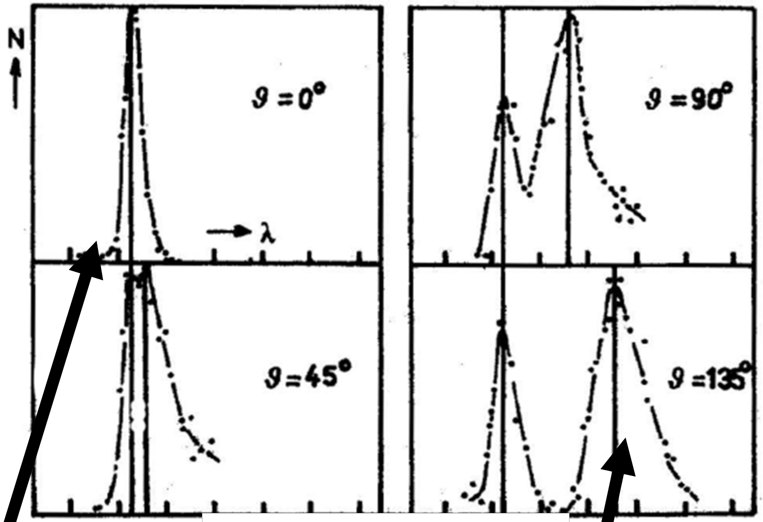
$E = h\,\nu = h\,c\,/\,\lambda$
$E = m_f\,c^2$

$$m_f = \frac{h}{\lambda c}$$

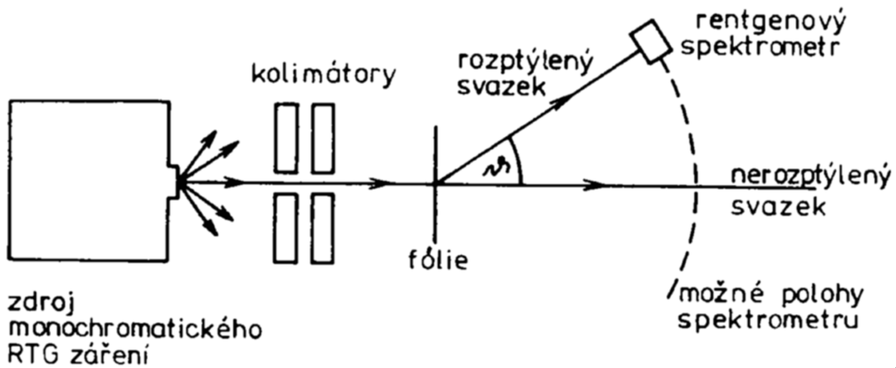
Arthur H. Compton
(1892 - 1962)
NP za fyziku 1927

Comptonův experiment

Rozptyl monochromatického RTG na uhlíku.
N = počet detekovaných fotonů v závislosti na vlnové délce



vlnová délka

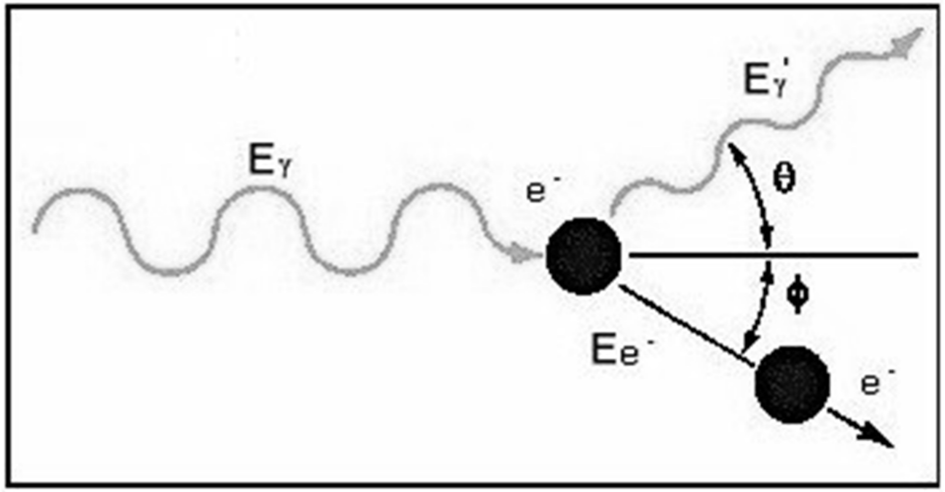


Fotony rozptýlené na statických elektronech, vzrůst vlnové délky. Část energie předána.

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

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**

$$E'_\gamma = \frac{E_r}{1+(1-\cos\theta)\frac{E_r}{mc^2}}$$

Vlnový charakter elektronu

1923 de Broglieho rovnice

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

Elektronu přísluší vlnová délka

Planck + Einstein

$E = h\,f = h\;v/\lambda$ $\qquad$ $E = m\,v^2$

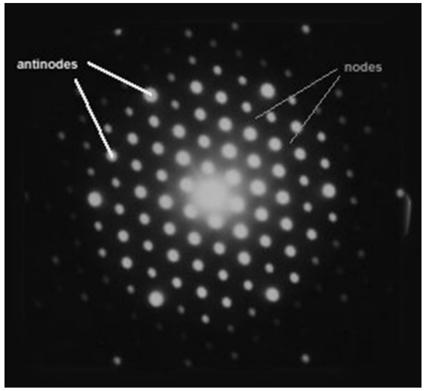
Louis de Broglie
(1892 - 1987)
NP za fyziku 1929

vlna

částice

vlnová délka λ

v = rychlost elektronu
mv = p = hybnost elektronu



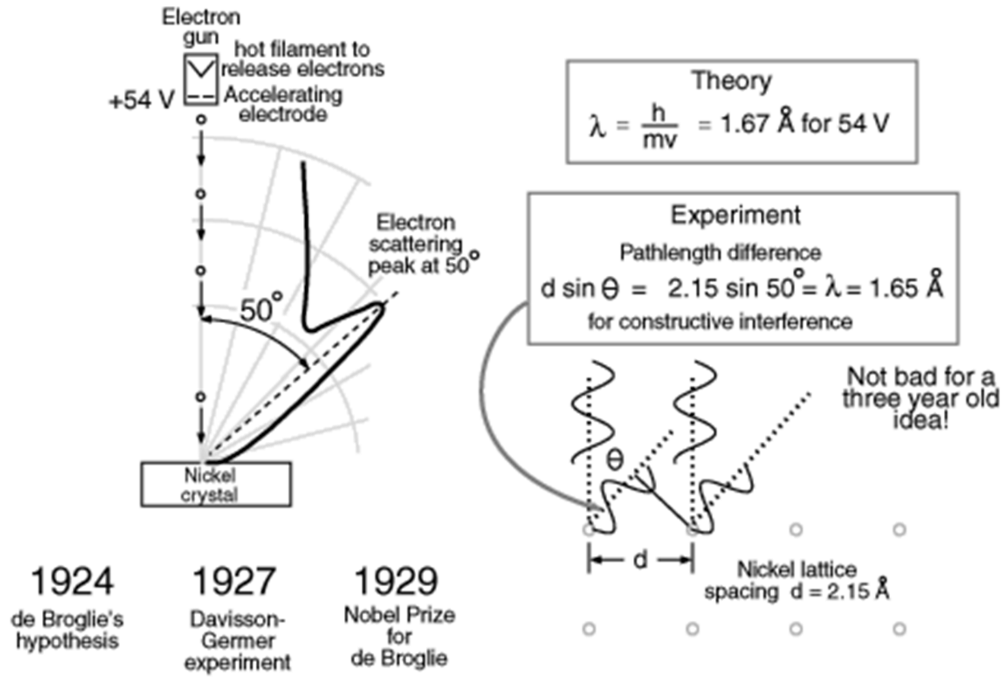
Rozptyl elektronů na krystalu Ni

1927

C. J. Davisson
(1881-1958)
L. H. Germer
(1896-1971)

G. P. Thomson
(1892-1975)

NP za fyziku 1937

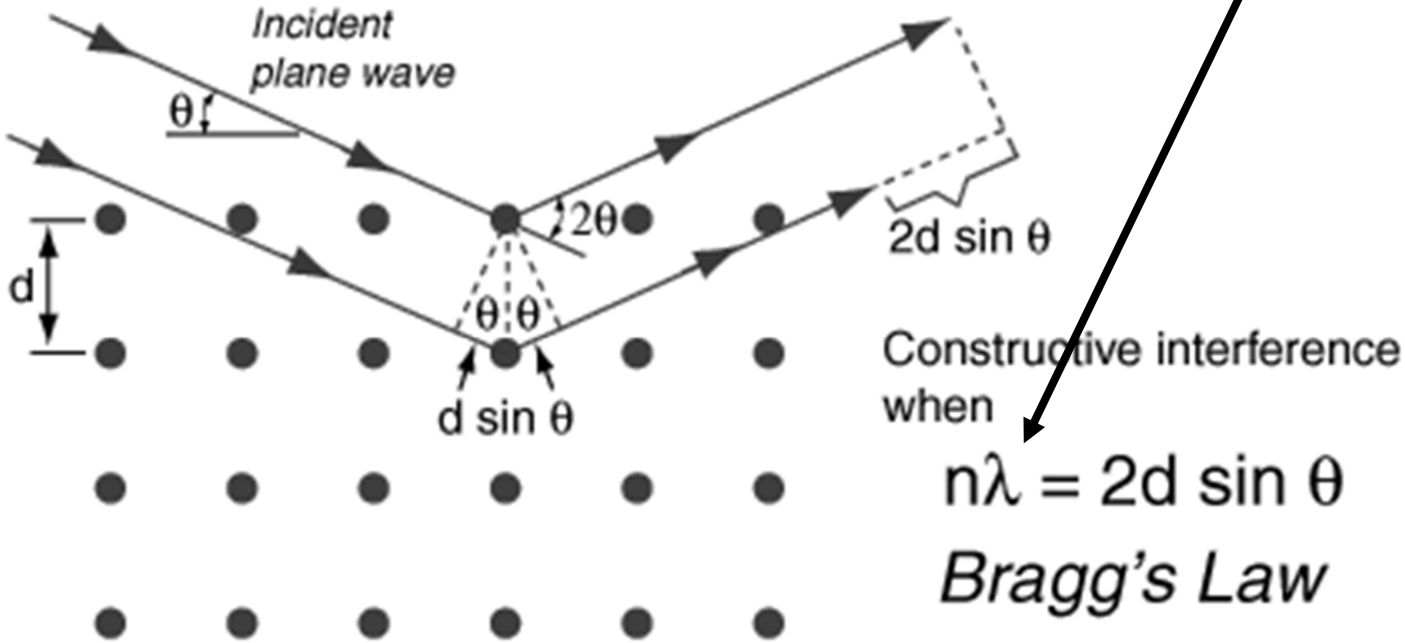


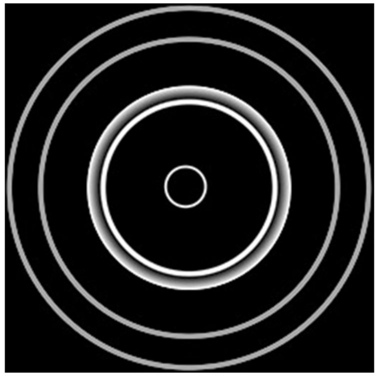
$$E = e\,V = \tfrac{1}{2}\, m\, v^2$$

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

de Broglieho vlnová délka elektronu λ

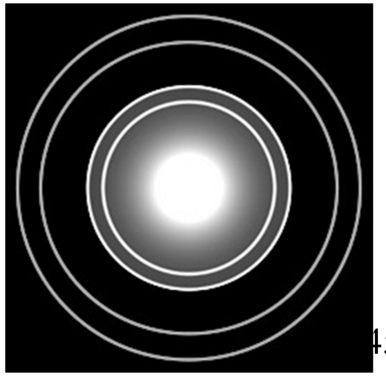
Braggova rovnice





Rentgenovo záření

Elektrony

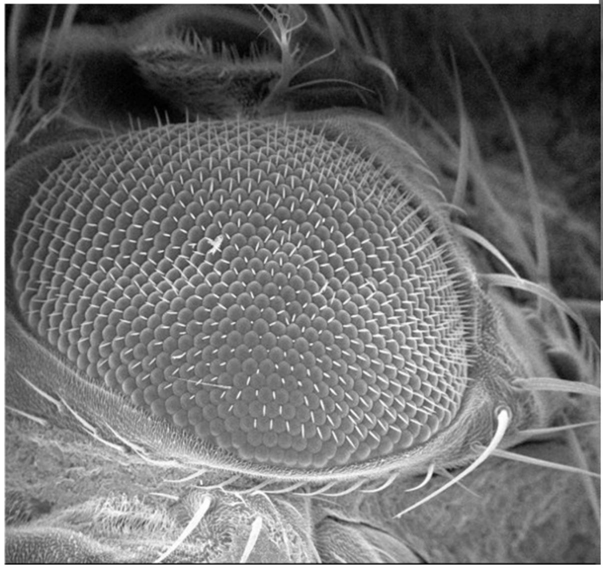


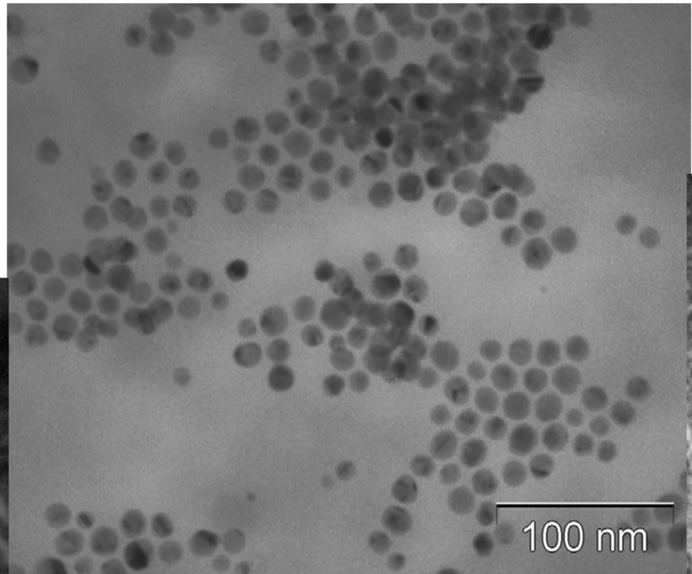
Vlnový charakter elektronu - elektronová mikroskopie

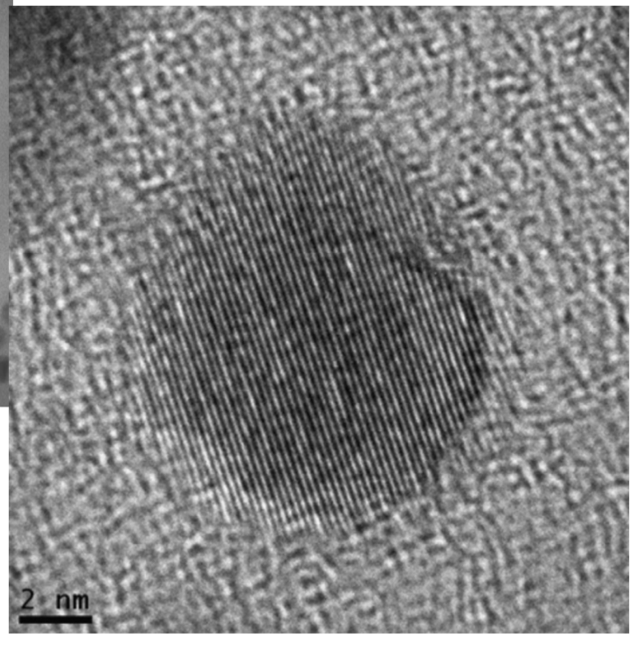
Joseph John Thomson

Katodové paprsky, 1898 - 1903

experimentální potvrzení existence elektronu







Elektron jako stojaté vlnění

Elektron = vlna

de Broglieho rovnice $\lambda = \dfrac{h}{mv}$

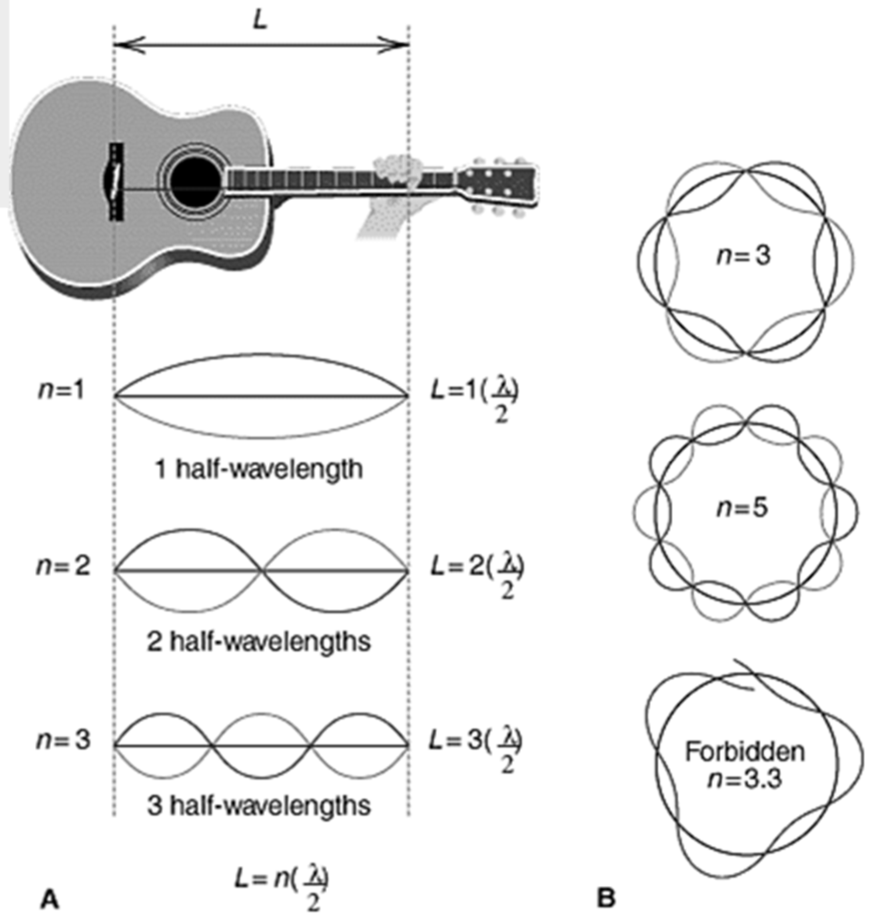
Stojaté vlnění na kružnici o poloměru r

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

spojením rovnic dostaneme

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

Toto je ale Bohrův postulát !



Vlnový charakter částic

$^1/_2\, mv^2 = {}^3/_2\, kT$

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

S klesající teplotou roste vlnová délka částice

Ochlazení plynu – malá rychlost, překryv vlnových funkcí

Kvantový plyn – Bose-Einsteinův kondenzát

^{4}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

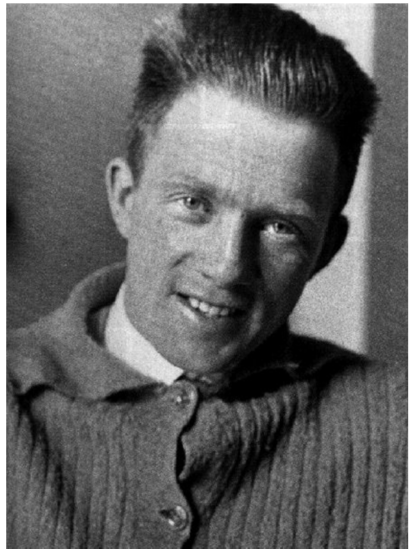
Vlnová délka fotonu se prodlužuje po kolizi s elektronem, Compton

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



Werner Heisenberg
(1901 - 1976)
NP za fyziku 1932

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

h = 6.626 10^{-34} J s

Elektron v atomu H v základním stavu

v = 2.18 10^{6} m s^{-1}

přesnost 1%, Δv = 10^{4} m s^{-1}

Δx = 0.7 10^{-7} m = 70 nm

a_0 = 0.053 nm

Nelze určit přesnou polohu elektronu v atomu

Heisenbergův princip neurčitosti

Není možné určit zároveň přesně energii elektronu v daném časovém intervalu (Δt doba měření)

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

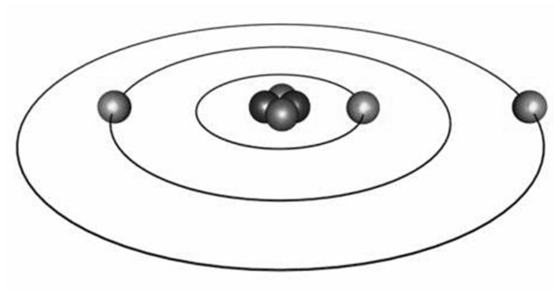
$h = 6.626\ 10^{-34}$ J s

Důsledek Heisenbergova principu neurčitosti

Energie elektronu je známa velmi přesně (emisní spektra)

Poloha elektronu tedy nemůže být určena přesně (a_0 = 0.053 nm)

Kruhové dráhy elektronů kolem jádra s určitým poloměrem jsou nesmysl



Stav elektronu je nutno popsat pomocí kvantové mechaniky
a_0 = 0.053 nm je nejpravděpodobnější poloměr dráhy elektronu

Schrödingerova rovnice

1926 Schrödingerova rovnice
= postulát, nelze odvodit

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

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

Ψ = vlnová funkce

Schrödingerova rovnice $\hat{\mathbf{H}}\, \mathbf{\Psi} = \mathbf{E}\, \mathbf{\Psi}$

Parciální diferenciální rovnice druhého řádu

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

přibližná řešení pro víceelektronové **atomy** (He,...) a **molekuly**

řešením diferenciální rovnice jsou dvojice (**E**, **Ψ**):

• Vlastní **vlnové funkce**, **Ψ** - orbitaly $|\, \mathbf{\Psi}\, |^2$ - prostorové rozložení e

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

Vlastní vlnové funkce

Ψ(x,y,z) je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice

Jen některé stavy elektronu jsou povoleny - Ψ(x,y,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

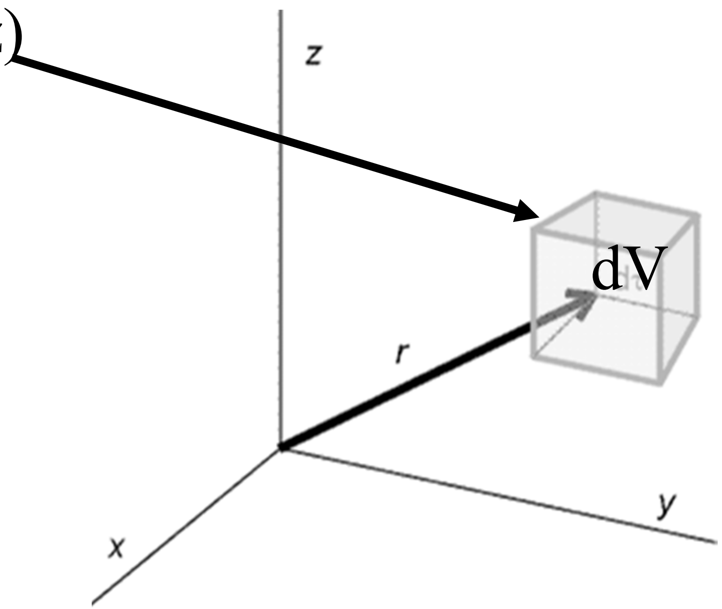
Ψ(x,y,z) je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice,

(**Ψ** nemá fyzikální význam)

| **Ψ** |^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 měřící 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 positivismus -** 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”