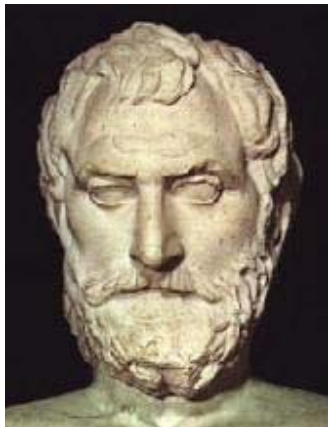


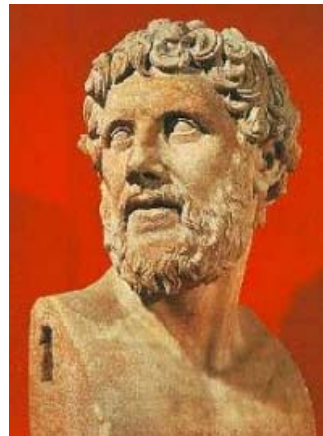
1. Vývoj představ o atomu

1. 1. Historie do objevu elektronu

- V. stol. př. K.



Leukippos (~460-370)

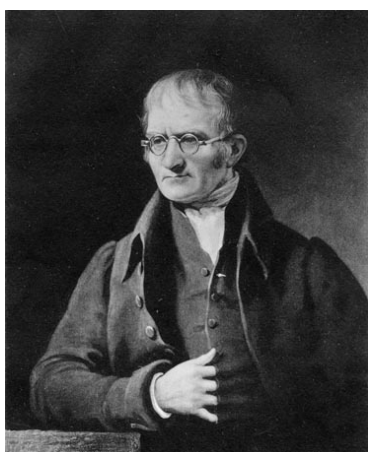


Demokritos (~470-371)

1. 1. Historie do objevu elektronu

- 1808 Dalton – zákon stálých poměrů slučovacíh
- 1811 Avogadro – molekula, Avogadrovo číslo

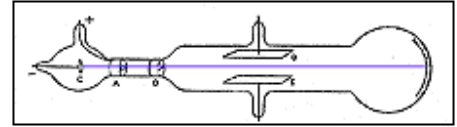
$$N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$



John Dalton (1766-1844) Amadeo Avogadro (1776-1856)

1. 1. Historie do objevu elektronu

- 1833 – Faradayovy zákony elektrolýzy
- 1859 – objev katodových paprsků



$$F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$$



Michael Faraday (1791-1867)



J. J. Thomson (1856-1940)

1. 1. Historie do objevu elektronu

- 1898 – objev elektronu
- 1900 – George Johnstone Stoney – název elektron



J. J. Thomson (1856-1940)

$$\frac{e}{m} = 1,759 \cdot 10^{11} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$$

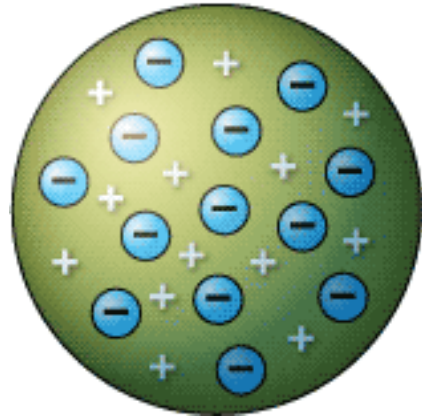


1. 2. První modely atomu

- 1898 – pudinkový model atomu: J. J. Thomson

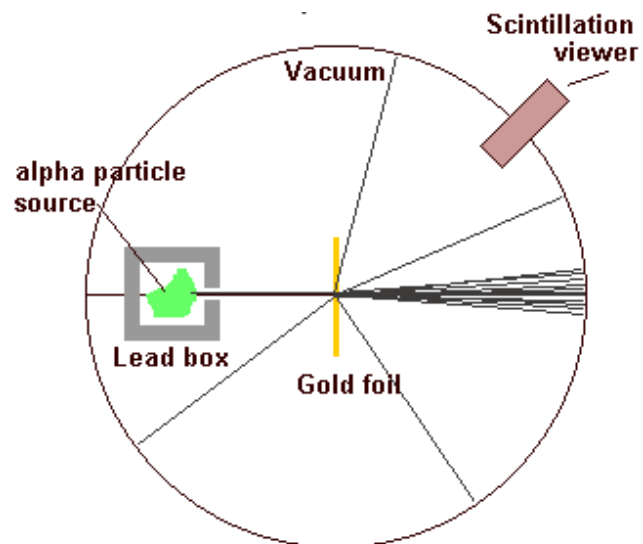


J. J. Thomson (1856-1940)

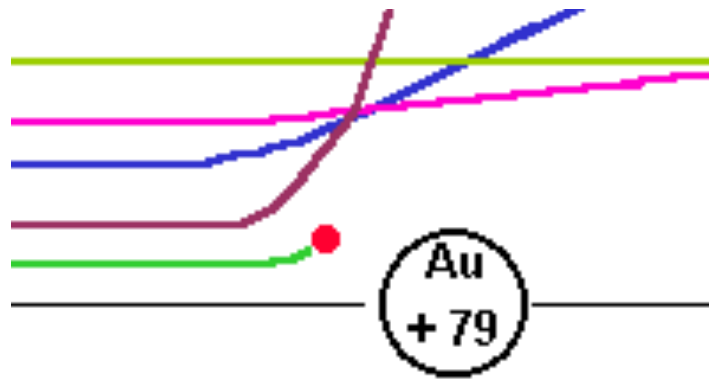


1. 2. První modely atomu

Rutherfordův experiment: 1910-1911



Vysvětlení Rutherfordova experimentu



©1999 Science Joy Wagon

Vysvětlení Rutherfordova experimentu

q - minimální vzdálenost částice α od jádra
 ε - excentricita hyperboly
 φ - úhel odchýlení α částice

$q = \varepsilon \cdot (1 + \cos \nu)$

$\sin \nu = \frac{b}{\varepsilon} \Rightarrow \varepsilon = \frac{b}{\sin \nu}$

$q = \frac{b}{\sin \nu} \cdot (1 + \cos \nu)$

zákon zachování energie

$$\frac{1}{2} Mv^2 = \frac{1}{2} Mv_0^2 + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{2Ze^2}{q}$$

$$1 = \frac{v_0^2}{v^2} + \frac{4Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 Mv^2} \cdot \frac{\sin \nu}{b(1 + \cos \nu)}$$

při označení $k = \frac{2Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 Mv^2}$

$$1 = \frac{v_0^2}{v^2} + \frac{2k}{b} \cdot \frac{\sin \nu}{(1 + \cos \nu)}$$

1. 2. První modely atomu

Vysvětlení Rutherfordova experimentu

Zákon zachování momentu hybnosti:

$$Mvb = Mv_0q \Rightarrow \frac{v}{v_0} = \frac{b}{q} = \frac{\sin \nu}{1 + \cos \nu}$$

dosazením do posledního vztahu na předchozí straně:

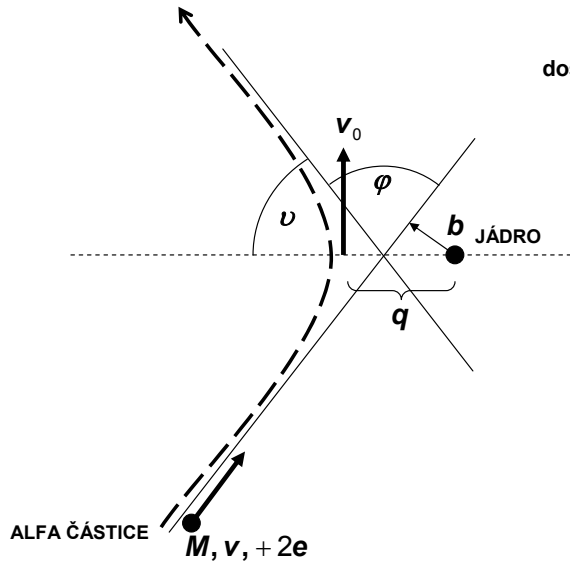
$$1 = \frac{\sin^2 \nu}{(1 + \cos \nu)^2} + \frac{2k}{b} \cdot \frac{\sin \nu}{(1 + \cos \nu)}$$

$$1 = \frac{1 - \cos^2 \nu}{(1 + \cos \nu)^2} + \frac{2k}{b} \cdot \frac{\sin \nu}{(1 + \cos \nu)}$$

$$1 = \frac{1 - \cos \nu}{1 + \cos \nu} + \frac{2k}{b} \cdot \frac{\sin \nu}{(1 + \cos \nu)}$$

$$1 + \cos \nu = 1 - \cos \nu + \frac{2k}{b} \cdot \sin \nu$$

$$2 \cos \nu = \frac{2k}{b} \cdot \sin \nu \Rightarrow \operatorname{tg} \nu = \frac{b}{k}$$

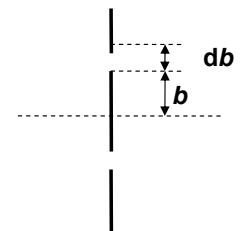
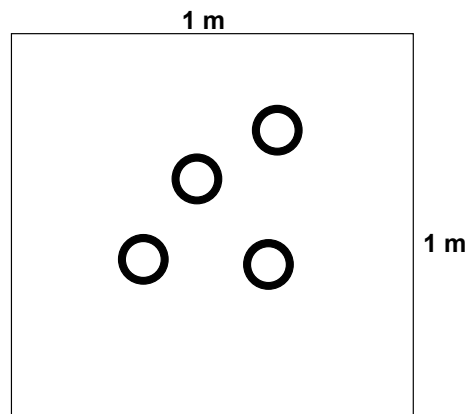


$$\varphi = \pi - 2\nu, \quad \nu = \frac{\pi}{2} - \frac{\varphi}{2} \Rightarrow \frac{b}{k} = \frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\varphi}{2}\right)}{\cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\varphi}{2}\right)} = \frac{\cos \frac{\varphi}{2}}{\sin \frac{\varphi}{2}} = \operatorname{cotg} \frac{\varphi}{2}$$

1. 2. První modely atomu

Vysvětlení Rutherfordova experimentu

Jaká je pravděpodobnost odchýlení částice alfa do úhlu $(\varphi, \varphi + d\varphi)$



Odchýlení o úhly $(\varphi, \varphi + d\varphi)$

odpovídá dopadu do mezikruží $(b, b + db)$

plocha tohoto mezikruží $2\pi b \cdot db$

celková plocha mezikruží $P \cdot 2\pi b \cdot db$

kde P je počet atomů Au na ploše 1 m^2 . Pravděpodobnost odchýlení je dána

$$\frac{P \cdot 2\pi b \cdot db}{1}, \text{ protože } b = k \cdot \operatorname{cotg} \frac{\varphi}{2},$$

$$db = -\frac{k}{2} \cdot \frac{1}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}} \cdot d\varphi,$$

$$dw = P \cdot \pi \left(\frac{Ze^2}{2\pi\epsilon_0 Mv^2} \right) \cdot \frac{\cos \frac{\varphi}{2}}{\sin^3 \frac{\varphi}{2}} \cdot d\varphi,$$

1. 2. První modely atomu

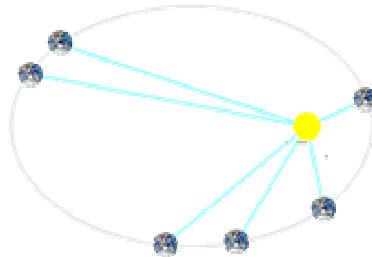
Rutherfordův model atomu (planetární)

z podobnosti Coulombova zákona a zákona gravitačního:

$$\vec{F}_C = -\frac{Ze^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \quad \vec{F}_G = -\kappa \frac{Mm}{r^2} \cdot \frac{\vec{r}}{r}$$

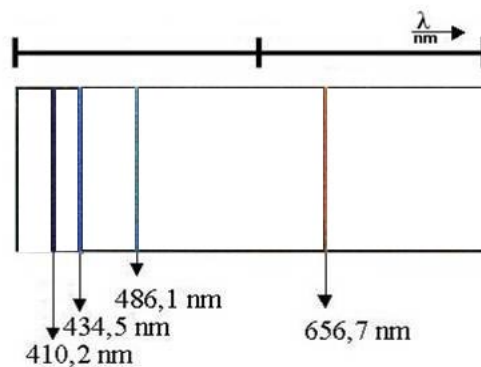
vyplývá, že atom se musí řídit Keplerovými zákony:

1. Elektrony se pohybují kolem jádra po elipsách, v jejichž společném ohnisku je jádro.
2. Průvodič elektronu opisuje ve stejných časových intervalech stejné plochy.
3. Platí $\frac{T^2}{a^3} = konst.$ kde T je oběžná doba, a je velká poloosa eliptické dráhy



1. 3. Poznatky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

- elektron se pohybuje po kruhové dráze – podléhá zrychlení (dostředivému), podle klasické elektrodynamiky musí vyzařovat energii ve formě elektromagnetického záření
- pokud by elektron padal do jádra a v něm se energie obnovovala, muselo by mít emitované záření spojité spektrum – spor se skutečností: čárové spektrum
- atomy v základním stavu nezáří

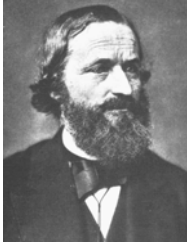


1. 3. Poznátky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 1. Záření absolutně černého tělesa

Kirchhoff: $\frac{E_\nu}{A_\nu} = f(\nu, T)$, E_ν spektrální zářivost tělesa

A_ν spektrální pohltivost tělesa, $A_\nu = 1 \Rightarrow$ absolutně černé těleso



Kirchhoff, G. (Gustav), 1824 - 1887



Wilhelm Karl Werner Wien (13.01.1864-30.08.1928)



John William Strutt alias Lord Rayleigh (12.11.1842-1919)

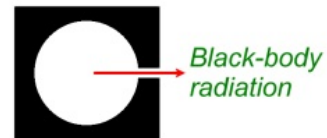
1. 3. Poznátky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 1. Záření absolutně černého tělesa

Rayleigh-Jeans: $f(\lambda, T) \cdot d\lambda = \frac{2\pi k T c}{\lambda^4} \cdot d\lambda$

$$f(\nu, T) \cdot d\nu = -\frac{2\pi k T}{c^2} \cdot \nu^2 \cdot d\nu$$

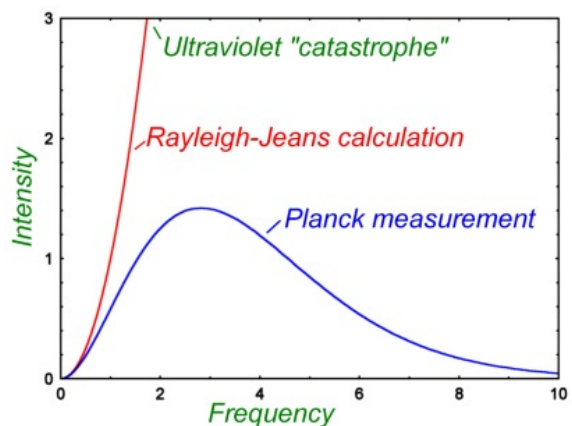
$$\int_0^\infty f(\nu, T) \cdot d\nu = -\frac{2\pi k T}{c^2} \cdot \int_0^\infty \nu^2 \cdot d\nu \rightarrow \infty$$



ultrafialová katastrofa



James Jeans (1877-1946)



1. 3. Poznatky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 1. Záření absolutně černého tělesa

Max Planck (1900): střední energie "oscilací" není kT , ale $\frac{h\nu}{e^{kT} - 1}$

$$\Rightarrow f(\nu, T) \cdot d\nu = - \frac{2\pi h}{c^2} \cdot \frac{\nu^3 \cdot d\nu}{e^{kT} - 1}$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

kvantová emise: energie se z atomů vyzařuje jen ve formě oddělených porcí – kvant – energie



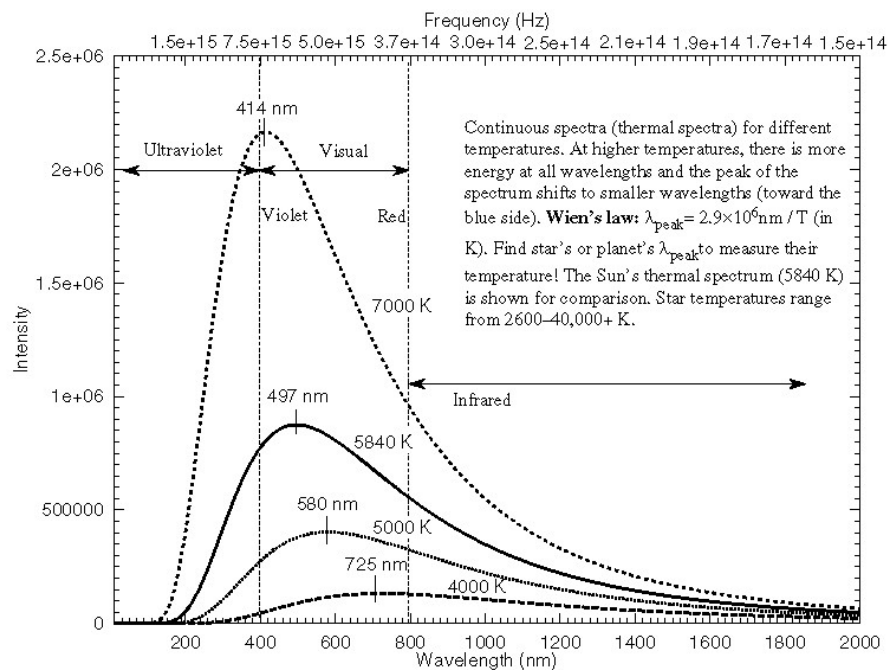
kvantum energie má velikost

$$h\nu$$

Max Karl Ernst Ludwig Planck (23.04.1858-04.10.1947)

1. 3. Poznatky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 1. Záření absolutně černého tělesa



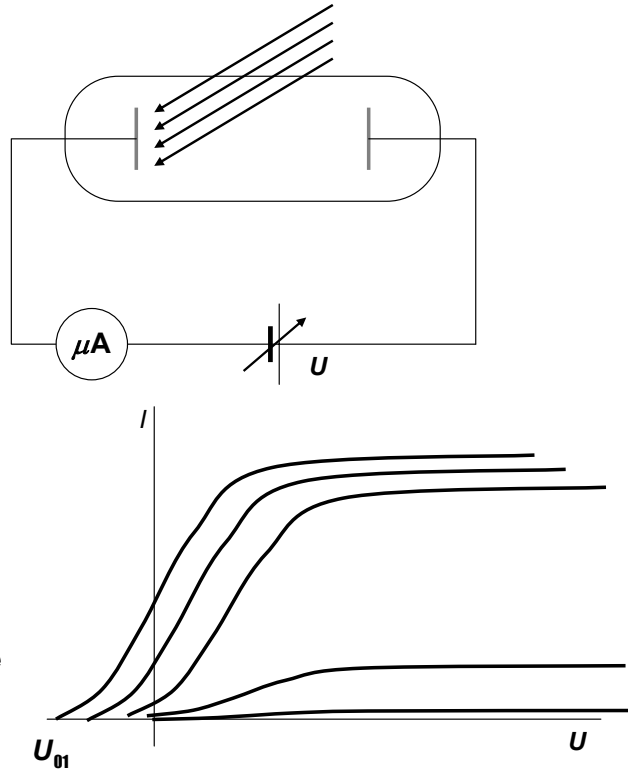
1. 3. Poznatky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 2. Fotoelektrický jev



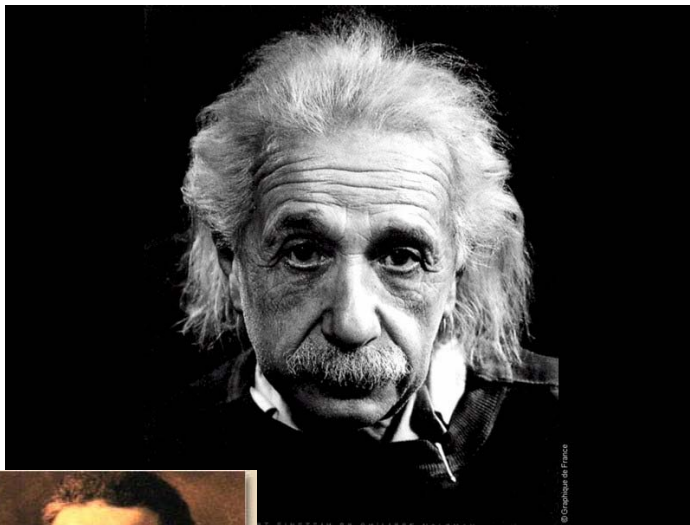
Philipp Lenard (1862–1947)

1898 Lenard a Thomson: při fotoelektrickém jevu jsou uvolňovány elektrony, jejich energie jsou úměrné frekvenci, ne intenzitě světla (jak odpovídalo klasické elektrodynamice)



1. 3. Poznatky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 2. Fotoelektrický jev



Albert Einstein (1879–1955)

1905 Einstein: světlo je v kvantech nejen uvolňováno, ale i absorbováno

$$h\nu = A + W_k$$

Energie kvanta se zčásti spotřebuje na výstupní práci elektronu z kovu (A), zbytek je kinetickou energií emitovaného elektronu.

Nobelova cena 1921

$$h\nu_{\min} = A \Rightarrow \nu_{\min} = \frac{A}{h}$$



kov	A / eV	kov	A / eV
Cs	1,81	Rb	2,16
K	2,22	Na	2,35
Pt	5,32		

1. 3. Poznatky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 2. Fotoelektrický jev

1905 Einstein: je-li světlo v kvantech volňováno i absorbováno, lze předpokládat, že se v kvantech i šíří: zavedení částice foton

foton má energii: $h\nu$

foton má klidovou hmotnost nulovou, protože se šíří rychlostí c

foton má hmotnost: $mc^2 = h\nu \Rightarrow m = \frac{h\nu}{c^2}$

foton má hybnost: $p = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$

1. 3. Poznatky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 3. Comptonův jev (rozptyl)

1922 Compton: dopadá-li na hmotu monoenergetické rentgenové záření, rozptyluje se. Rozptýlené záření má přitom větší vlnovou délku než záření dopadající. Úhel, o který se rentgenové záření rozptýlí, souvisí jednoznačně se vzrůstem vlnové délky.

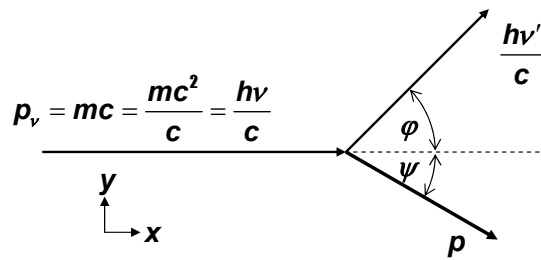
Význam děje: konečné potvrzení fotonu. Celý děj lze vysvětlit jako pružnou srážku fotonu a elektronu



Arhtur Holly Compton (1892-1962)

1. 3. Poznátky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 3. Comptonův jev (rozptyl)



Zákony zachování hybnosti:

$$0 = \frac{hv'}{c} \cdot \sin \psi - p \cdot \cos \varphi$$

$$\frac{hv}{c} = \frac{c}{c} \cdot \cos \psi + p \cdot \sin \varphi$$

po umocnění a sečtení:

$$p^2 = \left(\frac{hv}{c}\right)^2 + \left(\frac{hv'}{c}\right)^2 - 2 \frac{h^2 v v'}{c^2} \cdot \cos \varphi$$

stejnou veličinu vypočítáme ze zákona zachování energie:

$$hv + m_0 c^2 = hv' + mc^2 \Rightarrow m = m_0 + \frac{h}{c^2}(v - v')$$

z relativistického vztahu pro hmotnost určíme rychlost:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \Rightarrow v^2 = c^2 \left(1 - \frac{m_0^2}{m^2}\right) \quad p^2 = m^2 v^2 = m^2 \cdot c^2 \left(1 - \frac{m_0^2}{m^2}\right) = c^2 (m^2 - m_0^2)$$

$$p^2 = c^2 \left[\frac{h^2}{c^4} \cdot (v - v')^2 + \frac{2m_0 h}{c^2} (v - v') \right]$$

1. 3. Poznátky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 3. Comptonův jev (rozptyl)

porovnání pravých stran podtržených rovnic:

$$\frac{h^2}{c^2} \cdot (v - v')^2 + 2m_0 h (v - v') = \left(\frac{hv}{c}\right)^2 + \left(\frac{hv'}{c}\right)^2 - 2 \frac{h^2 v v'}{c^2} \cdot \cos \varphi$$

$$(v - v')^2 + \frac{2m_0 c^2}{h} (v - v') = v^2 + v'^2 - 2v v' \cdot \cos \varphi$$

$$-2v v' + \frac{2m_0 c^2}{h} (v - v') = -2v v' \cdot \cos \varphi$$

$$v = \frac{c}{\lambda}, v' = \frac{c}{\lambda'} \Rightarrow -2 \frac{c^2}{\lambda \lambda'} + \frac{2m_0 c^3}{h} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right) = -2 \frac{c^2}{\lambda \lambda'} \cdot \cos \varphi$$

$$-1 + m_0 c (\lambda' - \lambda) = -\cos \varphi$$

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \varphi)$$

$$1 - \cos 2 \frac{\varphi}{2} = 1 - \left(\cos^2 \frac{\varphi}{2} - \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right) = 2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}$$

$$\lambda' - \lambda = \frac{2h}{m_0 c} \sin^2 \frac{\varphi}{2}$$

$$\frac{h}{m_0 c} \quad \text{Comptonova vlnová délka elektronu}$$

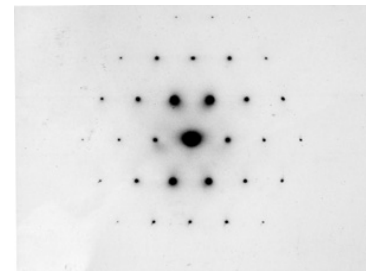
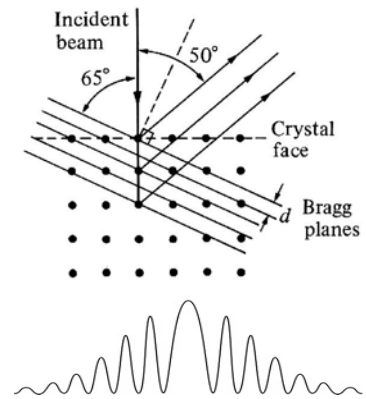
1. 3. Poznatky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 4. Vlnové vlastnosti částic

1927 Davisson, Germer: interference elektronů po odrazu na krystalových rovinách se řídí stejným zákonem, jako při pokusu s rentgenovým zářením



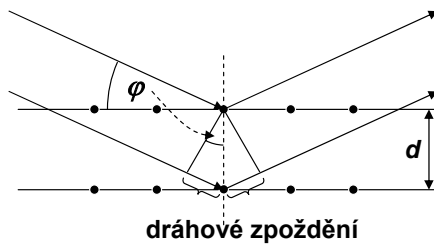
Clinton Davisson (1881-1958),
Lester Germer (1896-1971)



1. 3. Poznatky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 4. Vlnové vlastnosti částic

Vulfova-Braggova podmínka pro maximum interference s rentgenovým zářením:



$$n\lambda = 2d \sin\varphi \quad n \text{ pořadí maxima}$$

měření spekter:

- a) otáčení krystalu při konstantní energii elektronu
- b) změna energie elektronu při konstantním úhlu

zavedení vlnové délky pro částice:

$$E = h\nu = h\frac{v}{\lambda} \Rightarrow$$

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



Louis Victor Pierre Raymond duc de
Broglie (1892-1987)

de Broglieova vlnová délka částice

dualismus vlna- částice

1. 3. Poznatky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 5. Ohyb mikročastic na štěrbíně

stejnou ekvivalenci jako při odrazu na krystalu můžeme nalézt i při průchodu mikročastic štěrbínou:

$\delta p_x = p \sin \alpha_1$
 $\frac{\delta p_x}{p} = \frac{\lambda}{\delta x} \Rightarrow \delta p_x \cdot \delta x = \lambda \cdot p$
 $\lambda = \frac{h}{mv}$
 $\delta p_x \cdot \delta x = h$
 zavedeme-li střední kvadratické odchylky:
 $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$

1. Heisenbergova relace neurčitosti

1. 3. Poznatky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 5. Ohyb mikročastic na štěrbíně



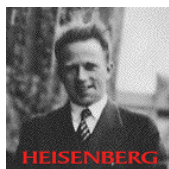
Werner Heisenberg (1901-1976)

$$E = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow \Delta E = \frac{\partial E}{\partial p} \cdot \Delta p = \frac{p}{m} \cdot \Delta p$$

$$\Delta E = \frac{p}{m} \cdot \Delta p = m \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{1}{m} \cdot \Delta p$$

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

2. Heisenbergova relace neurčitosti



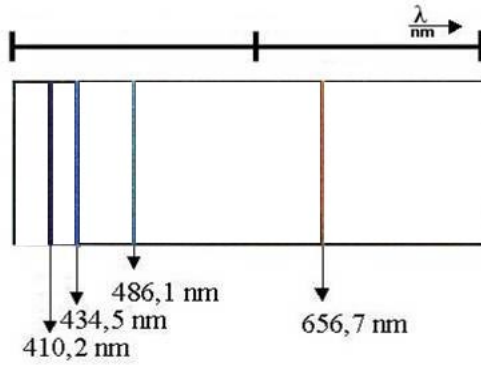
příklady:

dvojitý filosofický výklad

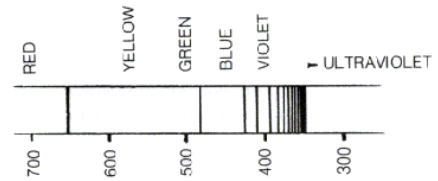
důsledky a projevy

1. 3. Poznatky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 6. Zákonitosti spektra atomu vodíku



1885: ve viditelné oblasti spektra 4 čáry
 později: v ultrafialové oblasti další čáry,
 které se zhušťují až k hraně série



Johann Jacob Balmer
 (1825-1898)

$$\lambda_H = \lambda_0 \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad n = 3, 4, 5, 6, \dots$$



P. A. (Per Axel) Rydberg (1860-1931)
 upravil vztah na:

$$\sigma_n = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \sigma_n = \frac{1}{\lambda_n} \text{ je vlnčet}$$

$R_H = 1,0967758 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ je Rydbergův vlnčet

1. 3. Poznatky a experimenty popírající klasickou mechaniku a elektrodynamiku

1. 3. 6. Zákonitosti spektra atomu vodíku

další zkoumání spektra v ultrafialové a infračervené oblasti:

- $k = 1$: Lymanova série UV
- $k = 2$: Balmerova série viditelné + UV
- $k = 3$: Paschenova série IR
- $k = 4$: Brackettova série IR
- $k = 5$: Pfundova série IR
- $k = 6$: Humphreyova série IR

$$\sigma_{kn} = R_H \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n > k$$

potvrzení Ritzova kombinačního principu:
 Vlnčet jakékoli spektrální čáry vodíku lze
 vyjádřit rozdílem vlnčetů jiných dvou čar.

term: $T_n = \frac{R_H}{n^2} \Rightarrow \sigma_{kn} = T_k - T_n$

$$\sigma_{kn} = \sigma_{kj} - \sigma_{jn}$$

1. 4. Bohrov model atomu

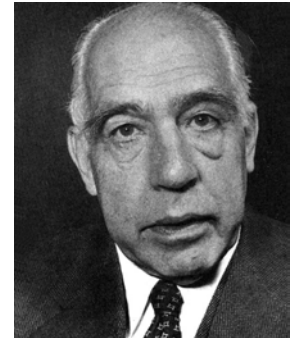
1913: 3 postuláty popírající částečně klasickou mechaniku a klasickou elektrodynamiku:

- I. Elektron může trvale kroužit kolem jádra atomu jen v takových kruhových drahách (kvantových), pro které 2π násobek momentu hybnosti elektronu vzhledem k jádru je celistvým násobkem Planckovy konstanty
- II. Pokud elektron obíhá v některé z kvantových drah, atom nezáří, jeho energie je stálá.
- III. Při přechodu elektronu na jinou kvantovou dráhu se vyzáří nebo pohltí foton, jehož energie je rovna změně energie elektronu:

$$2\pi mrv = nh, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{je hlavní kvantové číslo}$$

$$h\nu_{nm} = E_n - E_k$$

Niels Henrik David Bohr
(1885-1962)



1. 4. Bohrov model atomu

klasickými postupy je možné vypočítat poloměr kruhové dráhy, rychlost elektronu a jeho energii:

$$2\pi mrv = nh, \quad \text{podmínka kruhové dráhy:} \quad \frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \Rightarrow r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2}$$

Z je protonové číslo (pořadí v periodické soustavě)

$$v_n = \frac{Ze^2}{2\epsilon_0 h} \cdot \frac{1}{n} \Rightarrow r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m Ze^2} \cdot n^2 \quad r_1 = a_0 = 5,29167 \cdot 10^{-11} \text{ m je Bohrov poloměr}$$

$$E_n = T_n + W_p = \frac{1}{2} mv_n^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = \frac{mZ^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} - \frac{mZ^2 e^4}{4\epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

$$h\nu_{nm} = E_n - E_k \Rightarrow h \frac{c}{\lambda_{nm}} = E_n - E_k \Rightarrow \sigma_{nm} = \frac{mZ^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

porovnáním s Balmerovým vztahem $\sigma_{nm} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

dostáváme pro $Z = 1$ Rydbergův vlnčet: $R_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$

1. 4. Bohrov model atomu

později zpřesnění – vliv pohybu jádra – vedlo k náhradě:

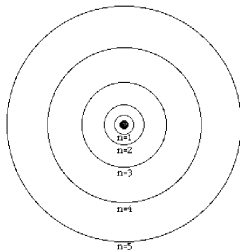
$$m \rightarrow \mu \quad \text{redukovaná hmotnost elektronu: } \mu = \frac{Mm_0}{M + m_0}$$

pak je možné pro $M \rightarrow \infty$: Rydbergova konstanta $R = \frac{m_0 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 1,0937309 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

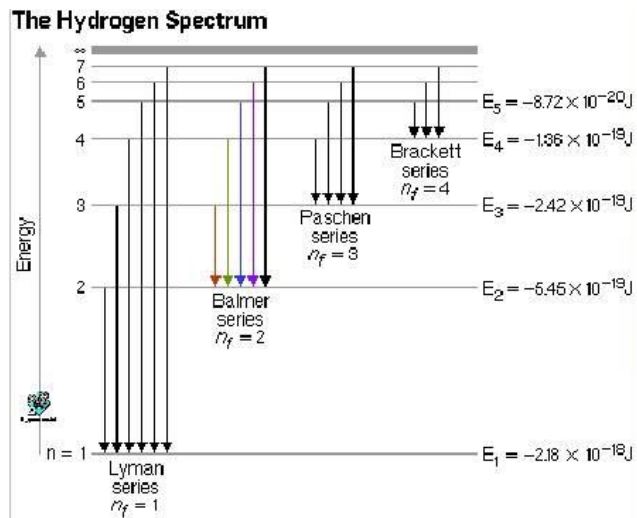
souhlas byl tak obrovský, že v roce 1932 Urey, Brickvedde a Murphy, když zjistili, že spektrální čáry vodíku jsou doprovázeny velmi blízkými slabými čarami s nepatrně vyšším vlnočtem, tak, jako by M bylo dvojnásobné, objevili první izotop vodíku: **deutérium**

1. 4. Bohrov model atomu

Bohrovy představy:



Grotrianův diagram:



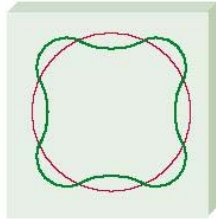
1. 4. Bohrov model atomu

Častá interpretace 1. Bohrova postulátu:

$$2\pi mrv = nh, \quad n = 1, 2, 3, \dots \text{ je hlavní kvantové číslo}$$

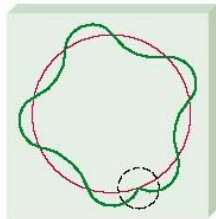
$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{de Broglieova vlnová délka částice}$$

$$2\pi r_n = n \cdot \lambda \quad \text{připustné dráhy jsou pouze ty, kde délka kruhové dráhy je celistvým násobkem de Broglieovy vlnové délky elektronu}$$



(a)

povolená (kvantová) dráha pro $n = 4$

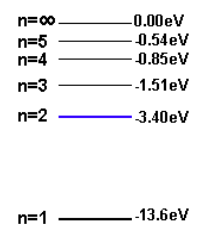
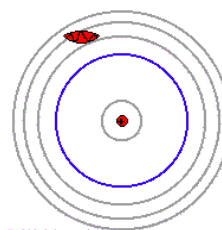
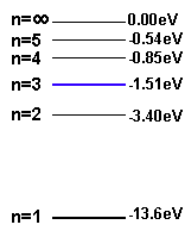
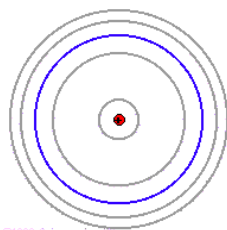
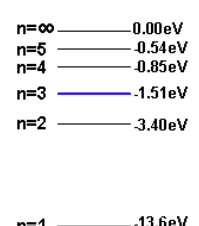
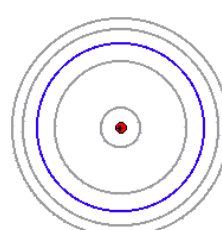
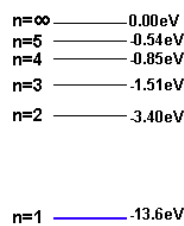
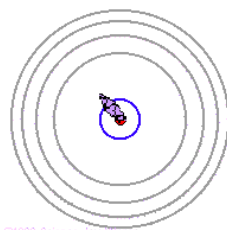
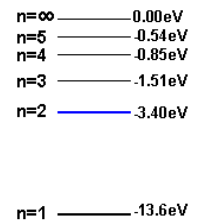
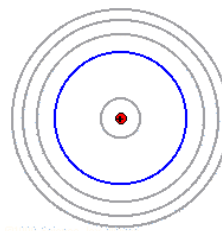
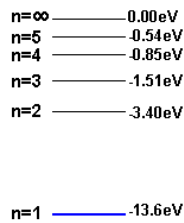
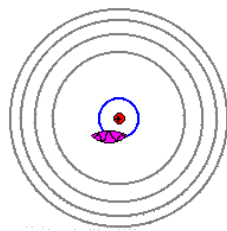


(b)

nepovolená dráha

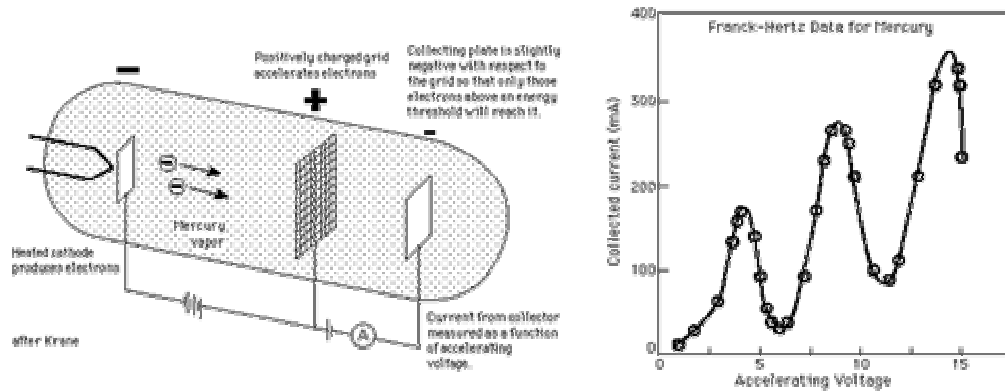
1. 4. Bohrov model atomu

představa 3. Bohrova postulátu:



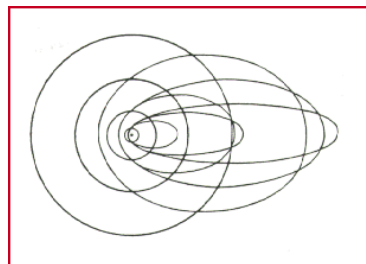
1. 4. Bohrov model atomu

Důležitý experiment potvrzující hladinové uspořádání kvantovaných energií v elektronech v atomech: **Franckův-Hertzův pokus – 1914 (James Franck, Gustav Hertz, Nobelova cena 1925)**



1. 5. Nedostatky Bohrova modelu atomu

1915 – Sommerfeld: spektrální čáry mají *jemnou strukturu*: každá čára se skládá z několika velmi blízkých čar. Domníval se, že je to způsobeno tím, že kromě povolených kruhových drah jsou možné i eliptické dráhy s různou excentricitou



Arnold Sommerfeld
(1868-1951)



Bohrův model je směsí klasických představ a postulátů, které jsou s klasickými představami ve sporu

Bohrův model nedokáže vysvětlit spektra jiných atomů než H, He⁺, Li²⁺, Be³⁺, B⁴⁺, ..., takzvaných izoelektronových atomů

Bohrův model nedokáže

- vysvětlit existenci molekuly H₂, O₂, ...
- zdůvodnit jevy, nastávající v atomech, které jsou ve vnějším elektromagnetickém poli
- vysvětlit různé intenzity spektrálních čar

1. 6. Základní představy, ze kterých vznikla kvantová mechanika

částice má vlnové vlastnosti = měla by být popsitelná stejně jako vlnění:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{i\omega t} \quad \text{popis stacionárního vlnění} \quad \omega = 2\pi f = 2\pi \frac{v}{\lambda}$$

prostorová závislost

periodická časová závislost

funkce musí vyhovovat vlnové rovnici:

$$\Delta\Psi = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2}$$

po dosazení: $e^{i\omega t} \Delta\psi = \frac{1}{v^2} \psi (-\omega^2) \cdot e^{i\omega t}$

$$\Delta\psi + \frac{\omega^2}{v^2} \psi = 0 \quad \frac{\omega}{v} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{h} = \frac{2\pi mv}{h} \quad \Delta\psi + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi = 0$$

de Broglieova vlnová délka

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{1}{2} mv^2 \right) \psi = 0$$

$$W_{kin} = E - U$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + U\psi = E\psi}$$

Schrödingerova rovnice

$\hat{H}\psi = E\psi$, \hat{H} je Hamiltonův operátor, operátor celkové energie

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 1. Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

2. 1. 1. Vlnová funkce Ψ

postulát: Časový vývoj stavu soustavy dokonale popisuje vlnová funkce

n částic: $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_1, t)$ Ψ je bez přímého fyzikálního významu, zpravidla je komplexní

Ψ je řešením časové Schrödingerovy rovnice:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi}$$

\hat{H} je Hamiltonův operátor (celkové energie)

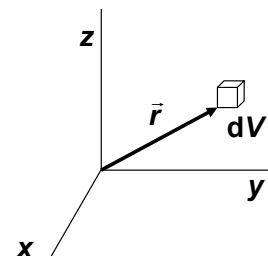
Ψ určuje stav jednoznačně, tj. lze z ní matematickými postupy získat veškeré dostupné informace o soustavě

$\Psi \cdot \bar{\Psi} = |\Psi|^2 = \rho$ je hustota pravděpodobnosti výskytu

$\rho \cdot dV$ je pro $n = 1$ pravděpodobnost toho, že v čase t je částice v objemu dV v místě popsaném průvodičem

$$\int |\Psi|^2 \cdot dV = 1 \quad (\text{integrace přes celý prostor})$$

normovací podmínka



2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 1. Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

2. 1. 1. Vlnová funkce

při stacionárních dějích (silové pole je časově nezávislé), platí:

$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{i\omega t}$ kde ψ je řešením tzv. bezčasové Schrödingerovy rovnice:

$\hat{H}\psi = E\psi$, \hat{H} je Hamiltonův operátor, operátor celkové energie

pro jednu částici má Hamiltonův operátor tvar: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U$.

každá vlnová funkce musí mít 4 následující vlastnosti:

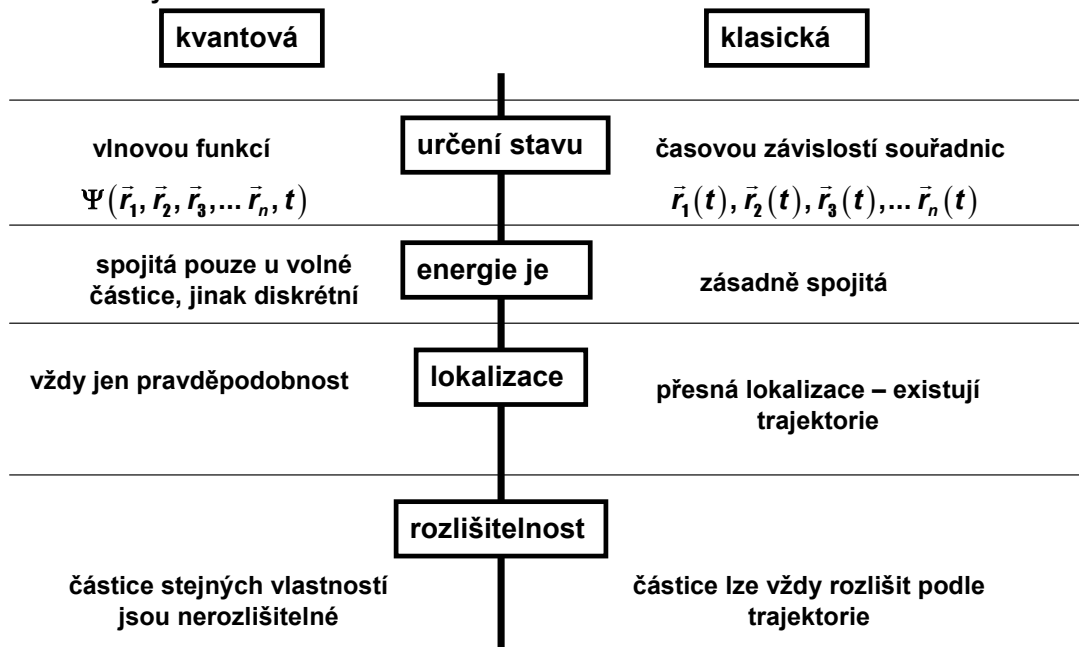
- jednoznačná
- spojitá
- konečná
- kvadraticky integrabilní

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 1. Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

2. 1. 1. Vlnová funkce

hlavní rozdíly mezi kvantovou a klasickou mechanikou:



2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 1. Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

2. 1. 2. Hodnoty fyzikálních veličin

Každé fyzikální veličině je v kvantové mechanice přiřazen operátor (postulát) dva operátory jsou postulovány: operátor souřadnice: $\hat{x} = x$.

a operátor složky hybnosti: $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

Operátory ostatních fyzikálních veličin se získávají tak, že se do klasického definičního vztahu dosadí postulované operátory. Příklad: operátor celkové energie

$$E = T + U = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \Rightarrow \hat{H} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - i\hbar \frac{\partial}{\partial y} - i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + U = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U$$

Hodnoty, kterých může nabývat fyzikální veličina D reprezentovaná operátorem \hat{D} jsou charakteristickými hodnotami tohoto operátoru, získané řešením charakteristické rovnice:

$$\hat{D}f = \mathcal{D}f$$

f jsou charakteristické funkce, které slouží k výpočtu pravděpodobnosti příslušné hodnoty v daném stavu, musí být **jednoznačné** a **kvadraticky integrovatelné**

množina všech charakteristických hodnot se nazývá spektrum veličiny D

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 1. Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

2. 1. 2. Hodnoty fyzikálních veličin

Spektrum může být: **spojité** (hybnost, souřadnice, čas, elektrický proud, ...)
diskrétní (moment hybnosti, elektrický náboj, ...)

Je-li f_i charakteristická funkce příslušná charakteristické hodnotě \mathcal{D}_i , je pravděpodobnost této hodnoty dána vztahem:

$$\sigma_i = \left| \int f_i^* \psi d\tau \right|^2 \quad \text{kde } f_i^* \text{ je komplexně sdružená funkce k } f_i, \psi \text{ je vlnová funkce popisující daný stav, } d\tau \text{ je element všech proměnných, integruje se přes celý uvažovaný objem a symbol } | \cdot | \text{ značí modul komplexního čísla}$$

Příklad: nalezení všech možných hodnot složky momenty hybnosti: $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$

$$-i\hbar \frac{\partial f}{\partial \varphi} = \mathcal{L}_z f \quad \frac{df}{f} = \frac{\mathcal{L}_z}{-i\hbar} d\varphi \quad \frac{df}{f} = i \cdot \frac{\mathcal{L}_z}{\hbar} d\varphi \quad \ln f = i \cdot \frac{\mathcal{L}_z}{\hbar} \varphi + C \quad f = C \cdot e^{i \frac{\mathcal{L}_z}{\hbar} \varphi}$$

$$\text{jednoznačnost: } C \cdot e^{i \frac{\mathcal{L}_z}{\hbar} \varphi} = C \cdot e^{i \frac{\mathcal{L}_z}{\hbar} (\varphi + 2\pi)} = C \cdot \left[\cos\left(\frac{\mathcal{L}_z}{\hbar}(\varphi + 2\pi)\right) + i \sin\left(\frac{\mathcal{L}_z}{\hbar}(\varphi + 2\pi)\right) \right]$$

$$\mathcal{L}_z = m \cdot \hbar \quad \text{kde } m \text{ je celé číslo; tento vztah je 1. Bohrovým postulátem}$$

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

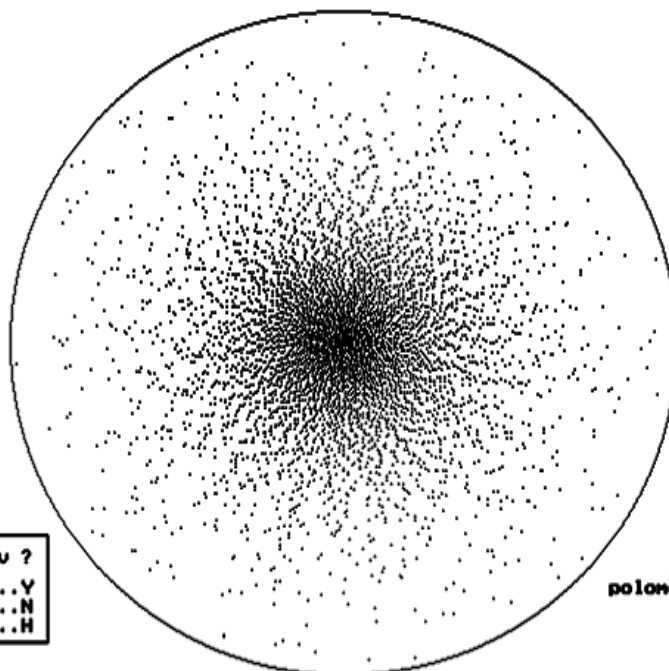
2. 1. Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

atom vodíku v základním stavu

$$\psi_{100} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

0.982

n=1
l=0
m=0



další stav ?
ano.....Y
ne.....N
rad.hust...H

poloměr je 3.0 a

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

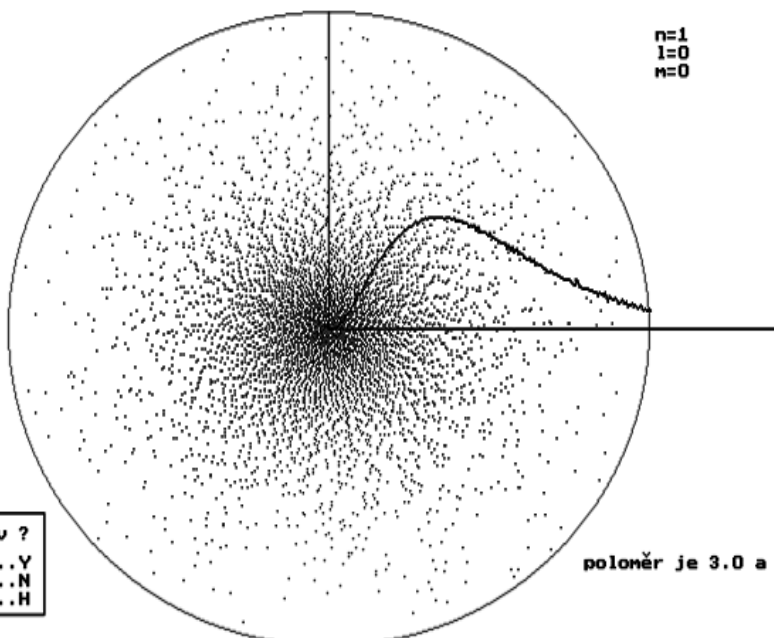
2. 1. Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

radiální hustota pravděpodobnosti výskytu

$$P(r) = \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{2r}{a_0}} \cdot r^2 \cdot \sin \nu \cdot d\nu d\varphi$$

0.982

n=1
l=0
m=0



další stav ?
ano.....Y
ne.....N
rad.hust...H

poloměr je 3.0 a

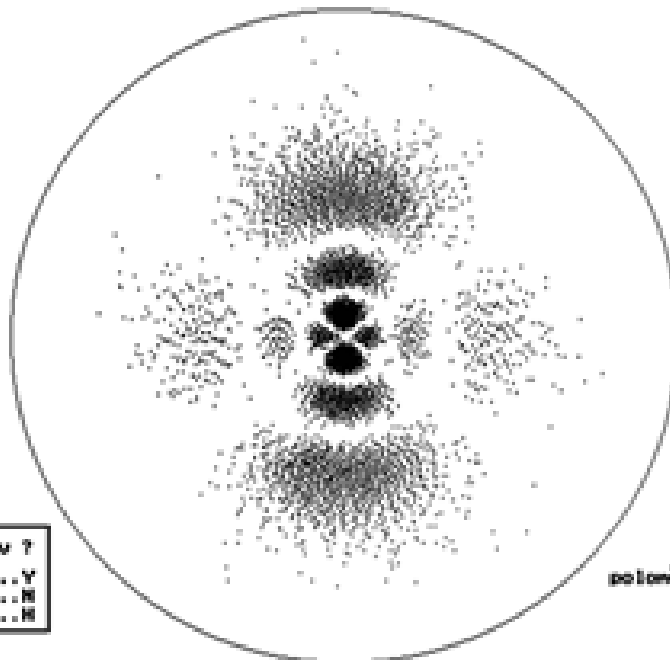
2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 1. Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

excitovaný stav atomu vodíku
$$\psi_{520} = \sqrt{\frac{56}{78125}} \cdot \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \cdot \left[1 - \frac{2}{15} \cdot \frac{r}{a_0} + \frac{2}{525} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right] e^{-\frac{r}{5a_0}} \cdot \frac{2}{\sqrt{11\pi}} (3\cos^2\vartheta - 1)$$

1.021

rad
1e2
rad



další stav ?
ano.....Y
ne.....N
rad. Post...H

poloměr je 10.0 a

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 1. Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

2. 1. 2. Hodnoty fyzikálních veličin

souměřitelnost: V kvantové mechanice existují dvojice fyzikálních veličin, které nejsou současně měřitelné s libovolnou přesností (relace neurčitosti)

$$x, p_x \quad L_x, L_y \quad L_x, L_z \quad L_z, L_y$$

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 1. Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

2. 1. 3. Princip totožnosti a Pauliův vylučovací princip

Částice se stejnými fyzikálními vlastnostmi jsou navzájem nerozlišitelné.

nelze zjistit výměny dvou částic, tj. nesmí se změnit rozložení hustoty pravděpodobnosti výskytu:

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = |\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|^2$$

existují dvě možnosti, jak tento vztah splnit:

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ částice, které se řídí tímto vztahem jsou **bosony**

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ částice, které se řídí tímto vztahem jsou **fermiony**

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 1. Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

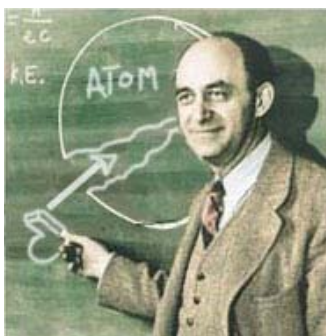
2. 1. 3. Princip totožnosti a Pauliův vylučovací princip

pro fermiony platí **Pauliův vylučovací princip**:

V soustavě stejných fermionů nemohou existovat 2 fermiony v totožném stavu.



Wolfgang Pauli (1900-1958)



Enrico Fermi (1901-1954)



Paul Dirac (1902-1984)

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 1. Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

2. 1. 4. Spektra fyzikálních veličin

energie E : $\hat{H}\psi = E\psi$, liší se podle U (silového pole)

E — spojitá (volná částice)
 — diskrétní (kvantovaná)

elektron v poli jádra: $E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$

jednorozměrná potenciálová jáma: $E_n = -\frac{h^2}{8ma^2} n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots$

lineární harmonický oscilátor: $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$

poslední dva případy: $E > 0$

hybnost p : spojitá ve všech složkách, všechny složky souměřitelné

moment hybnosti L : složky i velikost kvantovány, složky vzájemně nesouměřitelné

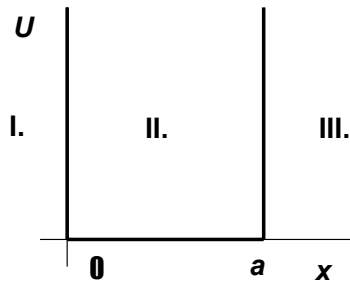
$$L = \sqrt{l \cdot (l + 1)} \cdot \hbar \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, l$$

$$L_z = m\hbar \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 1. Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

2. 1. 5. Částice v jednorozměrné potenciálové jámě



$$U = \infty \quad x < 0 \quad \wedge \quad x > a$$

$$U = 0 \quad x \in \langle 0, a \rangle$$

$$\text{I. + III.} \quad \psi = 0$$

$$\text{II.} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi$$

$$\psi = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} \quad \text{kde } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$\text{spojitost v } 0: \quad 0 = C_1 + C_2 \quad \text{spojitost v } a: \quad 0 = C_1 e^{ika} + C_2 e^{-ika}$$

$$C_1 = -C_2 \Rightarrow 0 = e^{ika} - e^{-ika} \Rightarrow 0 = 2i \sin ka \Rightarrow k_n = \frac{n\pi}{a} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$$\psi = C_1 e^{ikx} - C_1 e^{-ikx} = 2iC_1 \cdot \sin kx = C \cdot \sin kx = C \cdot \sin \frac{n\pi}{a} x \Rightarrow n \neq 0$$

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 1. Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

2. 1. 5. Částice v jednorozměrné potenciálové jámě

$$\frac{n\pi}{a} = \frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar} \Rightarrow E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \cdot n^2 \quad \boxed{E_n = \frac{h^2}{8ma^2} \cdot n^2}$$

určení konstanty ve vlnové funkci $\psi = C \cdot \sin \frac{n\pi}{a} x$

podmínkou normování: $\int_0^a |\psi|^2 dx = \int_0^a \psi \cdot \psi^* dx = 1$

$$|C|^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x \cdot dx = |C|^2 \left(\frac{a}{2} - \frac{1}{2} \int_0^a \cos \frac{2n\pi}{a} x \cdot dx \right) = |C|^2 \left(\frac{a}{2} - \underbrace{\frac{1}{2} \left[\frac{a}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi}{a} x \right]_0^a}_0 \right) = 1$$

$$C = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

konečná podoba vlnové funkce:

$$\boxed{\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin \frac{n\pi}{a} x}$$

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 2. Vlastnosti elektronu v atomovém obalu

stav elektronu je jednoznačně určen 4 kvantovými čísly:

n – hlavní kvantové číslo – určuje energii elektronu v poli jádra:

$$\boxed{E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots}$$

l – vedlejší kvantové číslo – velikost orbitálního momentu hybnosti:

$$\boxed{L = \sqrt{l \cdot (l + 1)} \cdot \hbar \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1}$$

m – magnetické kvantové číslo – složka orbitálního momentu hybnosti:

$$\boxed{L_z = m \cdot \hbar \quad m = -l, -l + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l - 1, l}$$

m_s – spinové kvantové číslo – složka vlastního momentu hybnosti:

$$\boxed{S_z = m_s \cdot \hbar \quad m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$$

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 2. Vlastnosti elektronu v atomovém obalu

poznámky a komentář:

Spin – souhrnné označení vlastností mikročástic, které souvisejí s existencí vlastního momentu hybnosti. U klasických objektů vzniká vlastní moment hybnosti rotací kolem osy procházející těžištěm. U mikročástic je tato vlastnost postulována (spory s teorií relativity).

Proč není kvantována velikost spinového momentu hybnosti?

U každého momentu hybnosti může složka nabývat $2s + 1$ hodnot, kde s je kvantové číslo určující velikost momentu hybnosti. Protože v případě spinového momentu hybnosti je $2s + 1 = 2$, platí:

$$s = \frac{1}{2} \Rightarrow S = \sqrt{s \cdot (s + 1)} \cdot \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \hbar$$

Podle velikosti n se elektrony dělí do slupek: K, L, M, N, ...

Podle velikosti l se elektrony dělí do orbitů (drah): s, p, d, f, ...

Nejznámější projevy spinu: dublety ve spektru (Na 589,0 nm + 589,6 nm), Sternův-Gerlachův pokus

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 2. Vlastnosti elektronu v atomovém obalu

Pauliův vylučovací princip pro elektrony v atomovém obalu:

V elektronovém obalu atomu nemohou existovat dva elektrony, které by měly všechna 4 kvantová čísla stejná.

slupka	n	l	m	m_s
K	1	0	0	$\frac{1}{2}$
K	1	0	0	$-\frac{1}{2}$
L	2	0	0	$\frac{1}{2}$
L	2	0	0	$-\frac{1}{2}$
L	2	1	-1	$\frac{1}{2}$
L	2	1	-1	$-\frac{1}{2}$
L	2	1	0	$\frac{1}{2}$
L	2	1	0	$-\frac{1}{2}$
L	2	1	1	$\frac{1}{2}$
L	2	1	1	$-\frac{1}{2}$

Výpočet maximálního počtu elektronů v n -té slupce:

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

počet možných m_s

počet možných l

počet možných m

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 3 Orbitální a spinový magnetický moment

Elektron s $l \neq 0$ má orbitální moment hybnosti (v klasické fyzice je to spojeno s křivočarým pohybem), má náboj (-e), z toho plyne, že se chová jako závit protékaný stejnosměrným elektrickým proudem, proto má i **orbitální magnetický moment**.

Poměr složek orbitálního magnetického momentu a orbitálního momentu hybnosti je konstantní:

$$\frac{M_z}{L_z} = -\frac{e}{2m_0} \Rightarrow M_z = -m \cdot \frac{e\hbar}{2m_0} \quad \boxed{M_z = -m\mu_B, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0}}$$

$$\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \quad \text{Bohrův magneton}$$

Mikročástice mají vlastní moment hybnosti a vlastní magnetický moment (jako postulát, později vyplynulo z relativistické kvantové teorie Diraca).

$$\boxed{\frac{M_{sz}}{S_z} = -\frac{e}{m_0} \Rightarrow M_{sz} = -m_s \cdot \frac{e\hbar}{m_0} = -2m_s \cdot \mu_B}$$

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 4. Energie elektronu v atomovém obalu

Základním vztahem pro energii je energie elektronu v poli jádra:

$$\boxed{E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots}$$

I když je v obalu jediný elektron, není uvedená energie jediným příspěvkem k celkové energii. Pokud má elektron nenulové vedlejší kvantové číslo, má i nenulový orbitální magnetický moment. Protože má zároveň i spinový magnetický moment, vzniká interakcí těchto momentů (které mohou být různě velké a různě orientované, přídavná energie, která může nabývat $2l + 1$ různých hodnot - spin-orbitální interakce – vysvětlení jemné struktury spektrálních čar. Z toho vyplývá, že energie elektronu závisí i na vedlejším, magnetickém a spinovém kvantovém čísle:

$$E = E_n + \Delta E_{ls}$$

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 4. Energie elektronu v atomovém obalu

V obalu je více elektronů: k předchozí energii přispívají další přidavné energie, které vznikají interakcí elektronů mezi sebou:

- Coulombovská interakce elektronů mezi sebou
- interakce orbitálních magnetických momentů $I_i \leftrightarrow I_j$
- interakce orbitálních a spinových magnetických momentů $I_i \leftrightarrow s_j$
- výměnné interakce
- interakce $l_i \leftrightarrow s_i$
- interakce $s_i \leftrightarrow s_j$

- interakce orbitálních a spinových magnetických momentů elektronů s magnetickým momentem jádra

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 5. Periodická soustava prvků

1869 Mendělejev



Prvky vypsál spolu s atomovými „vahami“ na papírky, seřazoval je do řádek. Když narazil na skokovou změnu v chemických a fyzikálních vlastnostech (F-Na, Cl-K), začal novou řádku. Hlavním úspěchem tohoto uspořádání byla předpověď nových prvků: ekaaluminium – gallium
ekabór – scandium
ekasalicium – germanium

Dimitrij Ivanovič
Mendělejev (1834-1907)

		Atomic number																																																			
		Symbol																																																			
		Atomic weight																																																			
		Metal																																																			
		Semimetal																																																			
		Nonmetal																																																			
1	H	1.008	2	He	4.003																																																
2	Li	6.941	3	Be	9.012	4	B	10.81	5	C	12.01	6	N	14.01	7	O	16.00	8	F	19.00	9	Ne	20.18																														
3	Na	22.99	10	Mg	24.31	11	Al	26.98	12	Si	28.09	13	P	30.97	14	S	32.07	15	Cl	35.45	16	Ar	39.95																														
4	K	39.10	19	Ca	40.08	20	Sc	44.96	21	Ti	47.88	22	V	50.94	23	Cr	52.00	24	Mn	54.94	25	Fe	55.85	26	Co	58.93	27	Ni	58.69	28	Cu	63.55	29	Zn	65.39	30	Ga	69.72	31	Ge	72.61	32	As	74.92	33	Se	78.96	34	Br	79.90	35	Kr	83.80
5	Rb	85.47	37	Sr	87.62	38	Y	88.91	39	Zr	91.22	40	Nb	92.91	41	Mo	95.94	42	Tc	98.91	43	Ru	101.1	44	Rh	102.9	45	Pd	106.4	46	Ag	107.9	47	Cd	112.4	48	In	114.8	49	Sn	118.7	50	Sb	121.8	51	Te	127.6	52	I	126.9	53	Xe	131.3
6	Cs	132.9	55	Ba	137.3	56	Lu	175.0	57	Hf	178.5	58	Ta	180.9	59	W	183.8	60	Re	186.2	61	Os	190.2	62	Ir	192.2	63	Pt	195.1	64	Au	197.0	65	Hg	200.6	66	Tl	204.4	67	Pb	207.2	68	Bi	209.0	69	Po	210.0	70	Rn	222.0			
7	Fr	87	88	Ra	226.0	89	Lr	262.1	90	Rf	261.1	91	Db	262.1	92	Sg	265.1	93	Bh	264.1	94	Hs	265.1	95	Mt	268	96	Uun	269	97	Uuq	272	98	Uub	277	99	Uut	289	100	Uuq	289	101	Uuh	289	102	Uus	289	103	Uuo	289			
8	La	138.9	57	Ce	140.1	58	Pr	140.9	59	Nd	144.2	60	Pm	144.9	61	Sm	150.4	62	Eu	151.9	63	Gd	157.3	64	Tb	158.9	65	Dy	162.5	66	Ho	164.9	67	Er	167.3	68	Tm	168.9	69	Yb	173.0	70											
9	Ac	89	90	Th	232.0	91	Pa	231.0	92	U	238.0	93	Np	237.0	94	Pu	244.1	95	Am	243.1	96	Cm	247.1	97	Bk	247.1	98	Cf	251.1	99	Es	252.0	100	Fm	257.1	101	Md	259.1	102														

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 5. Periodická soustava prvků

Hundova pravidla: pořadí zaplňování stavů se řídí součtem $n + l$, jsou-li 2 kombinace rovny, přednost má kombinace s menším n ; pokud je to možné, zaujímají elektrony stavy se stejným m_s

1s		1		
2s		2		
2p	3s	3		
3p	4s	4		
3d	4p	5s	5	
4d	5p	6s	6	
4f	5d	6p	7s	7
5f	6d	7p	8s	8

1s	2
2s, 2p	$2 + 6 = 8$
3s, 3p	$2 + 6 = 8$
4s, 3d, 4p	$2 + 10 + 6 = 18$
5s, 4d, 5p	$2 + 10 + 6 = 18$
6s, 4f, 5d, 6p	$2 + 14 + 10 + 6 = 32$
7s, 5f, 6d, 7p	$2 + 14 + 10 + 6 = 32$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1,008	2 He 4,003	3 Li 6,941	4 Be 9,012	5 B 10,811	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 18,99	10 Ne 20,18	11 Na 22,99	12 Mg 24,31	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,61	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 98,91	44 Ru 101,1	45 Rh 101,1	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La 138,9	58 Ce 140,9	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 146,9	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 174,9	72 Hf 178,5
73 Fr 223,0	74 Ra 226,0	75 Ac 227,0	76 Th 232,0	77 Pa 231,0	78 U 238,0	79 Np 237,0	80 Pu 244,1	81 Am 243,1	82 Cm 247,1	83 Bk 247,1	84 Cf 251,1	85 Es 252,0	86 Fm 257,1	87 Md 258,1	88 No 259,1	89 Lr 260,1	90 Rf 261,1

valenční sféra, valenční elektrony:
chemické vlastnosti

elektronový oktet sp: netečné plyny
alkalické kovy

halogeny

lanthanoidy $_{57}\text{La} \rightarrow _{71}\text{Lu}$

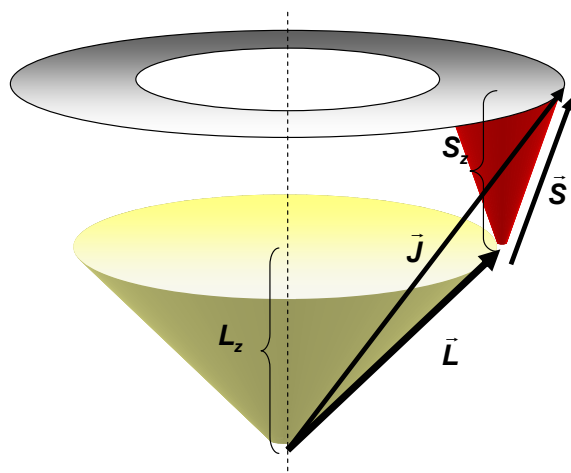
aktinoidy $_{89}\text{Ac} \rightarrow _{103}\text{Lw}$

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 6. Vektorový model atomu

zabývá se energií elektronového obalu pro atomy s více elektrony bez ohledu na velikosti jednotlivých kvantových čísel elektronů

Základní myšlenka: 1 elektron má 2 momenty hybnosti, které nejsou dokonale poznatelné, můžeme určit jen velikost a jednu složku. Součet těchto vektorů by byl „rozmazán“ daleko více než kterýkoli z původních vektorů.



2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 6. Vektorový model atomu

Celkový (úhrnný) moment hybnosti musí být kvantován jako každý jiný moment hybnosti:

$$J = \sqrt{j \cdot (j + 1)} \cdot \hbar \quad J_z = m_j \hbar$$

Velikost orbitálního momentu hybnosti je dána kvantovým číslem l , spinový může vůči němu zaujímat dva různé směry. Kvantové číslo j proto nabývá nejvýše dvou hodnot:

$$j = l + \frac{1}{2}, \left| l - \frac{1}{2} \right| \quad \left(\text{při } l = 0 \text{ je pouze } j = \frac{1}{2} \right)$$

Kvantové číslo m_j pak může nabývat $2j + 1$ hodnot:

$$m_j = -j, -j + 1, \dots, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \dots, j - 1, j$$

Pro N elektronů je zavedení celkového momentu hybnosti všech elektronů ještě významnější, protože změna energie elektronového obalu závisí na změnách celého obalu. Při určování celkového momentu hybnosti elektronového obalu je vzhledem k neurčitosti možné použít dvou postupů:

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 6. Vektorový model atomu

Pro lehčí atomy je vhodnější způsob označovaný LS:

$$\vec{L} = \sum \vec{L}_i \quad \vec{S} = \sum \vec{S}_i \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Pro těžší atomy je vhodnější způsob označovaný jj:

$$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i \quad \vec{J} = \sum \vec{J}_i$$

Kvantování všech 3 momentů hybnosti elektronového obalu:

$$\mathcal{L} = \sqrt{L \cdot (L + 1)} \cdot \hbar \quad \mathcal{L}_z = m_L \hbar \quad L = 0, 1, 2, \dots, \sum l_i \quad m_L = -L, \dots, -1, 0, 1, \dots, +L$$

$$\mathcal{S} = \sqrt{S \cdot (S + 1)} \cdot \hbar \quad \mathcal{S}_z = m_S \hbar \quad \begin{array}{l} \text{pro } n \text{ sudé: } S = 0, 1, 2, \dots, \frac{n}{2} \quad m_S = -S, \dots, -1, 0, 1, \dots, +S \\ \text{pro } n \text{ liché: } S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, \frac{n}{2} \quad m_S = -S, \dots, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, +S \end{array}$$

$$\mathcal{J} = \sqrt{J \cdot (J + 1)} \cdot \hbar \quad \mathcal{J}_z = m_J \hbar \quad J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad m_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$$

$2S + 1$ hodnot pro $L > S$, $2L + 1$ hodnot pro $S > L$

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 6. Vektorový model atomu

Stavy s různými čísly L, S, J mají různé energie.

Plně obsazené orbity k, L, S, J nepřispívají (opačné orientace se odečtou).

Označení energetické hladiny: term $(n) 2S+1L_J$
 multiplicita
 značí se písmeny S, P, D, \dots

Ne všechny kombinace trojic LSJ jsou možné (Puliův vylučovací princip).

Příklad:

2 elektrony na orbitě p ($l = 1$)

teoreticky: $L = 0, 1, 2$
 $S = 0, 1$
 $J = 0, 1, 2, 3$ } 24 stavů

ve skutečnosti: $m = 1, m_s = \pm \frac{1}{2}$
 $m = 0, m_s = \pm \frac{1}{2}$
 $m = -1, m_s = \pm \frac{1}{2}$ } $\frac{6 \cdot 5}{2} = 15$ stavů

Kolika různých energií mohou tyto stavy nabývat?

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 6. Vektorový model atomu

Kolika různých energií mohou tyto stavy nabývat?

m_1	m_2	m_{s1}	m_{s2}	L	S	J	term
1	1	↑	↓	2	0	2	1D_2
1	0	↑	↑	1	1	2	3P_2
1	0	↓	↓	1	1	0	3P_0
1	0	↑	↓	1	0	1	1P_1
1	0	↓	↑	1	0	1	1P_1
1	-1	↑	↑	0	1	1	3S_1
1	-1	↓	↓	0	1	1	3S_1
1	-1	↑	↓	0	0	0	1S_0
1	-1	↓	↑	0	0	0	1S_0
0	0	↑	↓	0	0	0	1S_0
-1	0	↑	↑	1	1	0	3P_0
-1	0	↓	↓	1	1	2	3P_2
-1	0	↑	↓	1	0	1	1P_1
-1	0	↓	↑	1	0	1	1P_1
-1	-1	↑	↓	2	0	2	1D_2

základní term
(s minimální energií)

2. Kvantově-mechanický popis atomového obalu

2. 6. Vektorový model atomu

Pořadí příspěvků k energii od vzájemných interakcí:

Pro lehčí atomy LS:

1. výměnná energie
2. Coulombovské odpuzování
3. spin-orbitální interakce

Pro těžší atomy jj:

1. spin-orbitální interakce
2. Coulombovské odpuzování
3. výměnná energie

3. spektra atomů

3. 1. Optická spektra

Vznikají přechody valenčních elektronů.

Intenzity čar jsou dány pravděpodobností přechodů, které závisejí na způsobu excitace. Přesné výpočty umožňuje kvantová elektrodynamika využívající časového poruchového počtu.

3. 1. 1. Výběrová pravidla

Podle výpočtů kvantové mechaniky jsou pravděpodobnosti některých přechodů nulové - takovým přechodům se říká zakázané přechody.

$$\Delta l = \pm 1$$
$$\Delta m = 0, \pm 1$$
$$\Delta m_s = 0$$

pro stav s více elektrony:

$$\Delta S = 0$$
$$\Delta L = 0, \pm 1$$
$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ s výjimkou } J = 0 \rightarrow J = 0$$

3. Spektra atomů

3. 1. 1. Výběrová pravidla

Příklad na použití výběrových pravidel:

Kolik čar má jemná struktura čáry H_{α} ?

Jde o přechod z $n = 3$ na hladinu $n = 2$, u jednoho elektronu jsou velká kvantová čísla totožná s malými

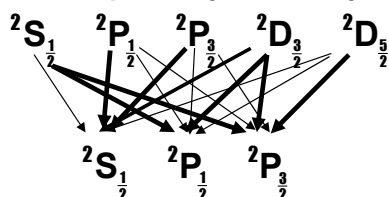
jeden elektron na $n = 3$ může být ve stavech daných kvantovými čísly:

$$L = 0, 1, 2; \quad S = \frac{1}{2}; \quad J = \left| L \pm \frac{1}{2} \right|$$

na $n = 2$ může být ve stavech daných kvantovými čísly:

$$L = 0, 1; \quad S = \frac{1}{2}; \quad J = \left| L \pm \frac{1}{2} \right|$$

povolené přechody mezi termy:



$$\Delta l = \pm 1 \Rightarrow S \rightarrow P, P \rightarrow S, D \rightarrow P$$

přechody zakázané podle: $\Delta J \leq 1 \Rightarrow \frac{5}{2} \times \frac{3}{2}$

přechody zakázané podle: $\Delta l \neq 0$

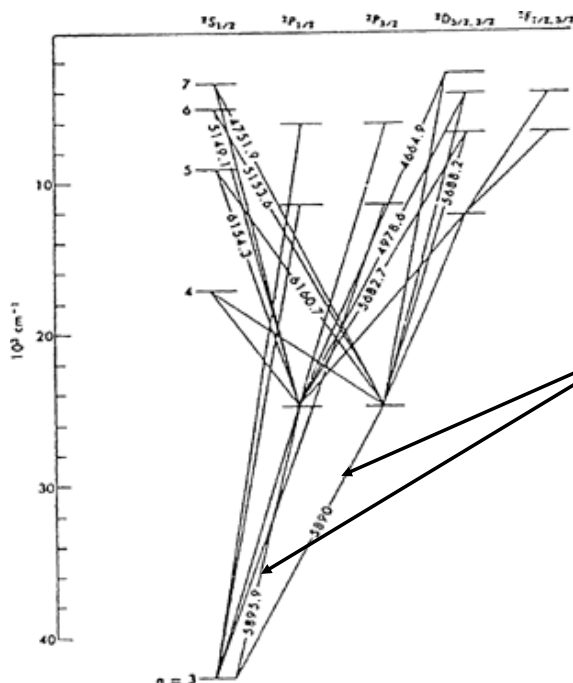
přechod zakázaný podle: $\Delta l \neq 2$

Sledovaná čára se skládá ze 7 čar jemné struktury: Lambův posuv.

3. Spektra atomů

3. 1. 1. Výběrová pravidla

Schéma energetických hladin a povolených přechodů pro valenční elektron sodíku. Ve sloupcích jsou řazeny energetické hladiny podle hlavního kvantového čísla, sloupce odpovídají jednotlivým termům.



Sodíkový dublet: dvě žluté čáry stejné intenzity s velmi blízkou vlnovou délkou. Nepatrná odlišnost energie termů $^2P_{1/2}$ a $^2P_{3/2}$ je důsledkem rozdílné interakce mezi spinovým a orbitálním momentem (projev spinu).

3. Spektra atomů

3. 1. 2. Výměnné síly

Spektrum hélia:

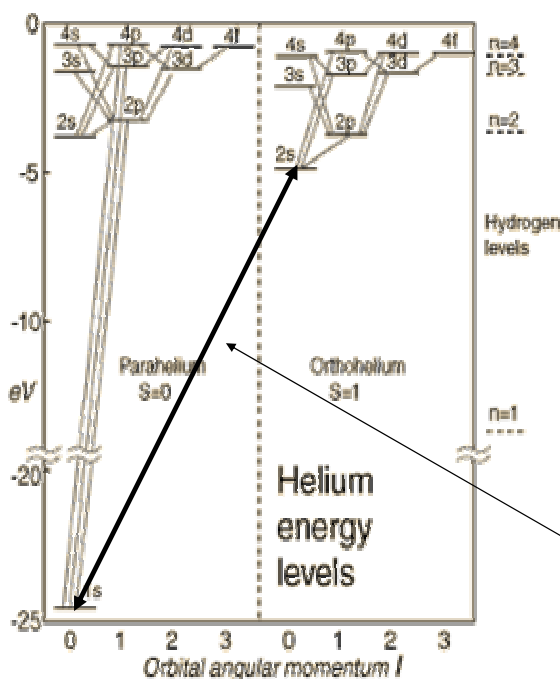


Schéma energetických hladin a povolených přechodů pro helium. Je nutné oddělit stavy s $S = 0$ (parahelium) a stavy s $S = 1$ (orthohelium). Vzhledem k výběrovému pravidlu pro S nejsou mezi nimi povolené přechody.

Coulombovské síly mezi elektrony jsou v obou případech stejné, rozdíly v energiích jsou tedy dány odlišnými interakcemi mezi stavy s paralelními spiny: $\uparrow\uparrow$ nebo $\downarrow\downarrow$ a spiny antiparalelními $\downarrow\uparrow$. Interakce spinových magnetických momentů jsou přitom slabší než rozdíly energií. Jediné vysvětlení: výměnné síly.

Toto je zakázaný přechod, který se může uskutečnit jen při srážce dvou atomů, při které dojde k výměně elektronů.

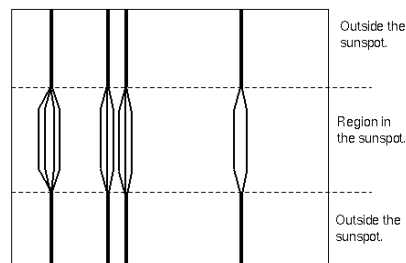
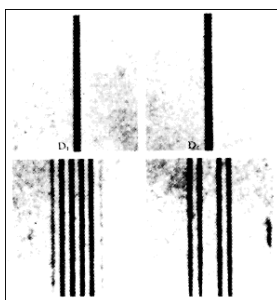
3. Spektra atomů

3. 1. 3. Magnetooptické jevy

Zeemanův jev (1896): štěpení spektrálních čar v magnetickém poli



Pieter Zeeman (1865-1943)



The Zeeman effect: a strong magnetic field splits the spectral lines into two or more components. The strength of the magnetic field can be measured from the amount of separation of the components. Sunspots are regions of strong magnetic fields.

V magnetickém poli interagují oba magnetické momenty elektronu s vnějším magnetickým polem. Má-li vnější magnetostatické pole změru osy z:

$$\Delta E = M_z B + M_{sz} B$$

$$\Delta E = m \mu_B B + 2m_s \mu_B B = \mu_B B (m + 2m_s)$$

3. Spektra atomů

3. 1. 3. Magnetooptické jevy

$$\Delta E = m\mu_B B + 2m_s\mu_B B = \mu_B B(m + 2m_s) \quad \Delta \nu = \frac{\mu_B B}{h}(\Delta m + 2\Delta m_s)$$

při zářivém přechodu

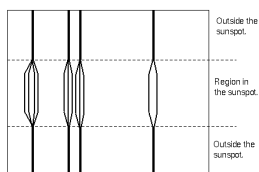
$$\nu = \nu_0 + \frac{\mu_B B}{h}(\Delta m + 2\Delta m_s) \quad \text{Protože platí výběrová pravidla} \quad \Delta m = 0, \pm 1$$

$$\Delta m_s = 0$$

budou frekvence odpovídající dovoleným přechodům:

$$\nu_1 = \nu_0 \quad \nu_2 = \nu_0 + \frac{\mu_B B}{h} \quad \nu_3 = \nu_0 - \frac{\mu_B B}{h}$$

Původní spektrální čára se rozštěpí na 3 čáry, z nichž jedna bude na původním místě, dvě budou symetricky odchýleny.



The Zeeman effect: a strong magnetic field splits the spectral lines into two or more components. The strength of the magnetic field can be measured from the amount of separation of the components. Sunspots are regions of strong magnetic fields.

Normální Zeemanův jev

3. Spektra atomů

3. 1. 3. Magnetooptické jevy

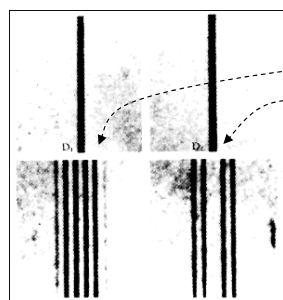
rozštěpení na jiný počet čar: magnetické momenty se skládají jinak než momenty hybnosti (poměr magnetických momentů je proti mechanickým dvojnásobný), proto

$\vec{\mu}$ není rovnoběžný s \vec{J}

Příspěvek k energii $\Delta E = g \cdot m_J \mu_B B$

g je Landeeho faktor $g = g(L, S, J)$

Každý energetický stav se v magnetickém poli štěpí na $2J + 1$ podstavů



sodíkový dublet ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ $4 + 2, 8$ kombinací – 2 (zakázané přechody) = 6 čar

${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ $2 + 2, 4$ kombinace = 4 čáry

Anomální Zeemanův jev

3. Spektra atomů

3. 1. 4. Spontánní a vynucené přechody

emisní přechod $\downarrow \begin{matrix} k \\ i \end{matrix}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{spontánní, pravděpodobnost } A_{ki} \\ \text{doba života excit. stavu } 10^{-8} \text{ s} \\ \text{vynucený (indukovaná emise), vzniká dopadem} \\ \text{fotonu s energií } h\nu = E_k - E_i \\ \text{pravděpodobnost přechodu } u(\nu) \cdot B_{ki} \end{array} \right.$

celková pravděpodobnost emisního přechodu: $A_{ki} + u(\nu) \cdot B_{ki}$

absorpční přechod $\uparrow \begin{matrix} k \\ i \end{matrix}$ pouze vynucený, pravděpodobnost $u(\nu) \cdot B_{ik}$

A_{ki}, B_{ki}, B_{ik} Einsteinovy koeficienty

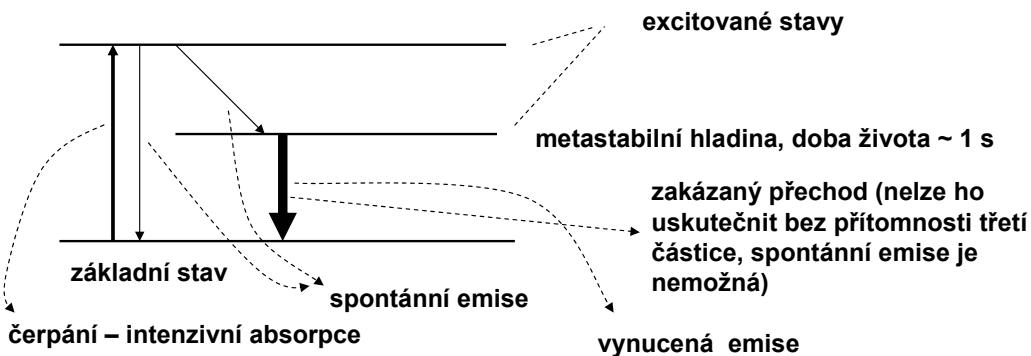
platí: $B_{ki} = B_{ik}$

Pravděpodobnost emise je vždy větší než pravděpodobnost absorpce.

3. Spektra atomů

3. 1. 4. Spontánní a vynucené přechody

Předchozí tvrzení platí pro libovolné 2 hladiny, v tříhadinovém systému je možné dosáhnout inverzního stavu.



Záření produkované vynucenou emisí je :

monochromatické

koherentní

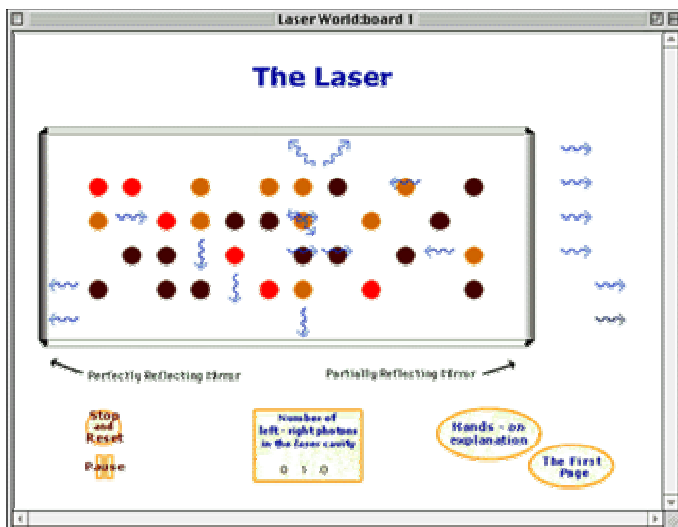
kolimované

3. Spektra atomů

3. 1. 4. Spontánní a vynucené přechody

laser Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

maser Microwave

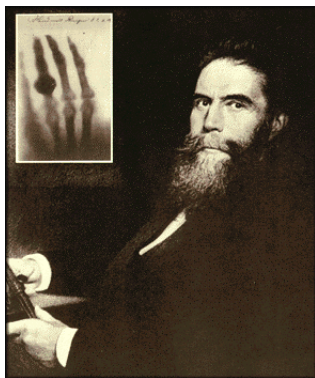


vhodná prostředí: rubín, CO₂, neodymové sklo, He+Ne, GaAs (polovodičové lasery)

3. Spektra atomů

3. 2. Rentgenová spektra

1895 – Roentgen: elektromagnetické záření s kratšími vlnovými délkami než ultrafialové: 10 až 0,01 nm

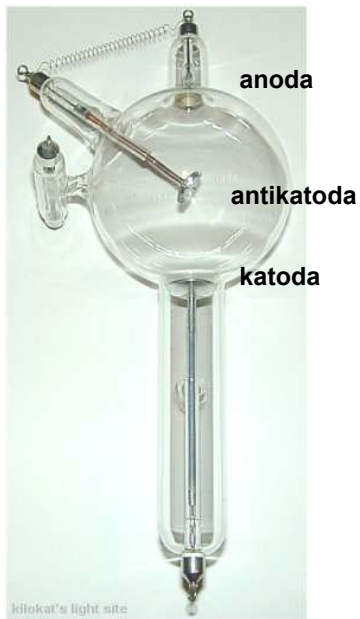


Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923)

ruka poraněná brokovnicí

3. Spektra atomů

3. 2. Rentgenová spektra



uspořádání podle Coolidge

3. Spektra atomů

3. 2. Rentgenová spektra

a) brzdné záření: spojité spektrum, nezávisí na materiálu antikatody

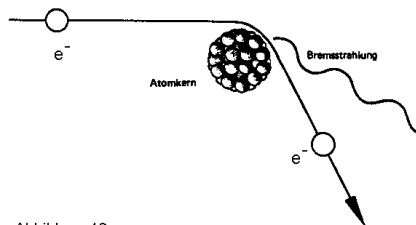
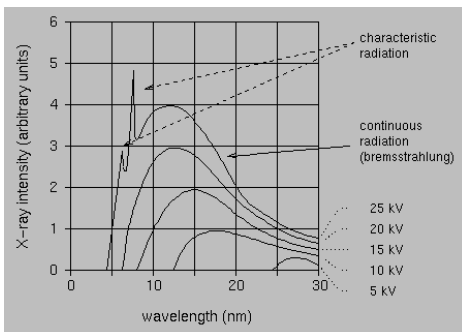


Abbildung 13:
Zur Bremsstrahlung
In der Nähe eines positiv geladenen Atomkerns
wird ein Elektron abgebremst. Dabei verliert es
Energie, die es in Form von Bremsstrahlung abgibt.



$$eU = h\nu \Rightarrow \lambda_{\min} = \frac{hc}{eU}$$

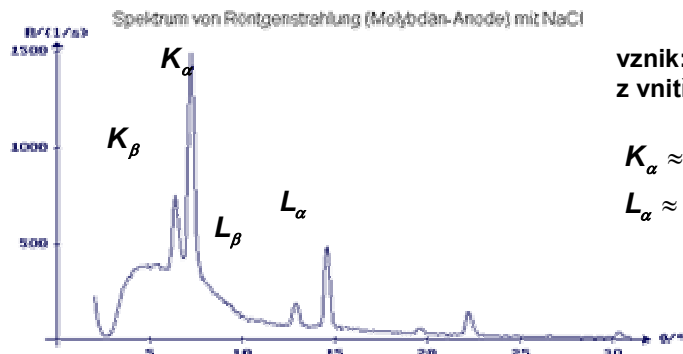
krátkovlnná hranice

$$U = 25 \text{ kV} \Rightarrow \lambda_{\min} = 0,05 \text{ nm}$$

3. Spektra atomů

3. 2. Rentgenová spektra

b) charakteristické záření: čárové spektrum, závisí na materiálu antikatody



vznik: excitace elektronu v atomu z vnitřních vrstev: série



frekvence čar charakteristického Roentgenova spektra popsal Moseley:

$$\sqrt{\nu} = C \cdot (Z - \rho)$$

konstanta čáry ↓
 vyjadřuje odstínění slupky, ze které elektron přechází od jádra

vztah je ve shodě se vztahem Balmerovým:

$$\sigma = \frac{\nu}{c} = \Delta \frac{(Z - \rho_i)^2}{n_i^2}$$

3. Spektra atomů

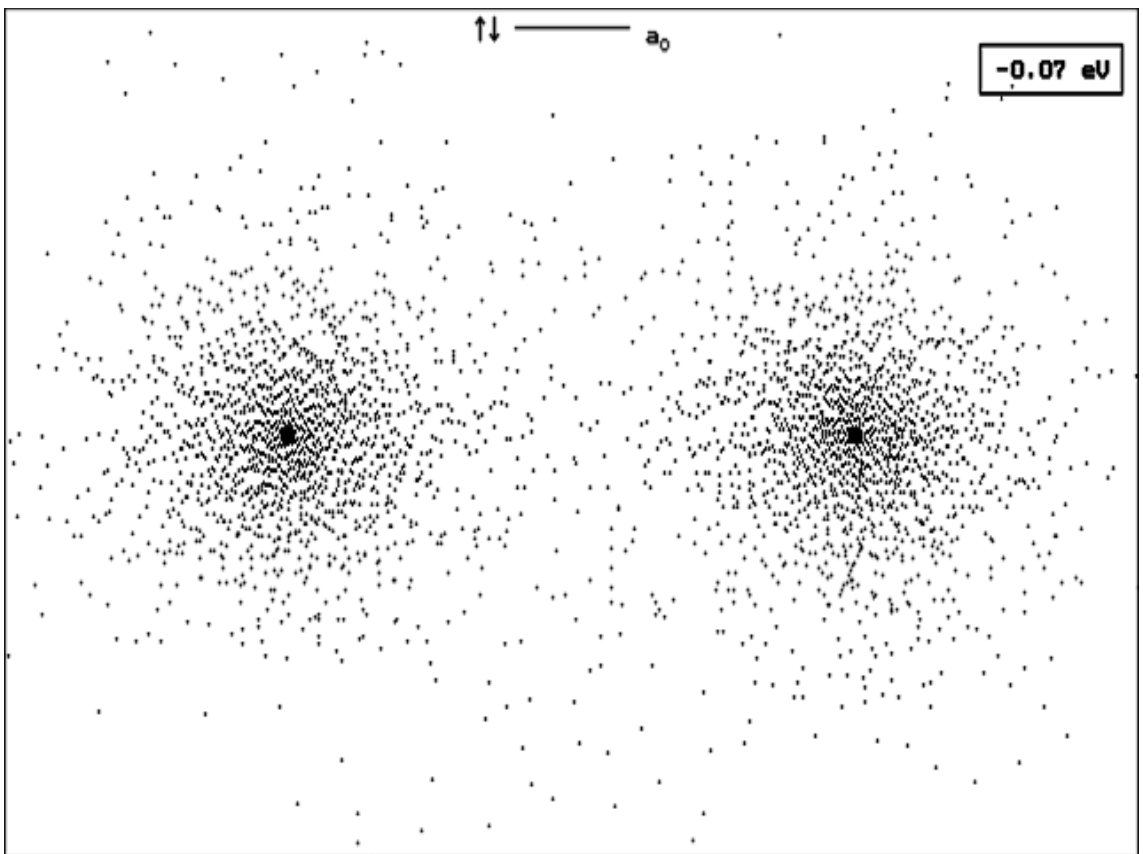
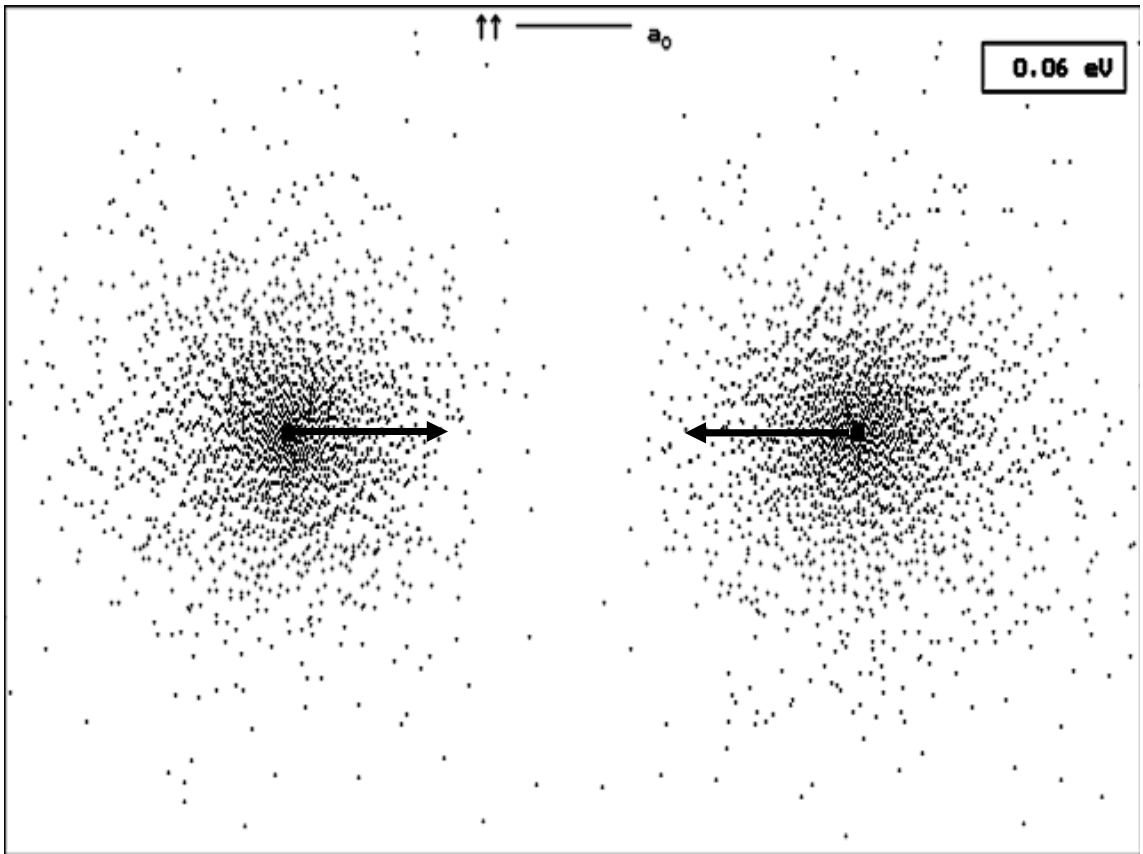
3. 3. Molekuly – stavba a spektrum

3. 3. 1. Stavba molekul

vazba: interakce elektronů ve valenční („vnější“) slupce

- 2 krajní případy vazeb: 1) iontová (heteropolární) - NaCl
 2) kovalentní (homeopolární) – H₂

soustava 2 atomů vodíku s elektrony, jejich spiny jsou paralelní a antiparalelní



3. Spektra atomů

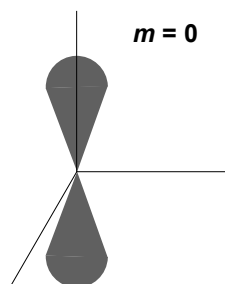
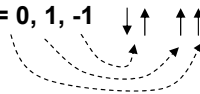
3. 3. Molekuly – stavba a spektrum

3. 3. 1. Stavba molekul

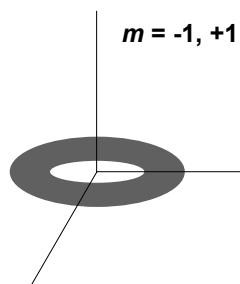
stavba složitějších molekul – H₂O

O – ve valenční slupce 6 elektronů: 2 ve stavu s (vykompenzovány, vazby se neúčastní)

4 ve stavu p: $m = 0, 1, -1$



$m = 0$



$m = -1, +1$

pro sdílení elektronů nevhodnější

3. Spektra atomů

3. 3. Molekuly – stavba a spektrum

3. 3. 1. Stavba molekul

Stavy všech 4 p elektronů jsou různé, mají však prakticky stejnou energii. Kvantová mechanika pak umožňuje sestavit další vlnové funkce lineární kombinací všech 6 možných stavů. Hustoty pravděpodobnosti těchto 6 možných stavů pak mají tvar symetrický podle jednotlivých os:

