

Elektron v atomu z kvantového pohledu

Tvar řešení SR pro atom vodíku

$$\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

- **R je radiální část vlnové funkce**
- **Y je angulární (úhlová) část vlnové funkce.**
- Čísla n , l a m jsou tzv. ***kvantová čísla***, která číslují postupně dovolené hodnoty celkové energie , velikosti orbitálního momentu hybnosti a jeho z-ové složky

Atomový orbital

- Vlnová funkce atomu určená hodnotami kvantových čísel n , l a m se označuje jako **atomový orbital**.

$$\Psi_{nlm}$$

Kvantová čísla

- Popisují (určují) stav elektronu v atomu
- Mohou nabývat pouze určitých hodnot.
- K úplnému popisu jsou potřeba 4 kvantová čísla
 - **Hlavní kvantové číslo - n**
 - **Vedlejší kvantové číslo - l**
 - **Magnetické kvantové číslo - m**

Neplyne z obyčejné SchRce

- **Spinové kvantové číslo - m_s**

Hlavní kvantové číslo

- může nabývat hodnot 1, 2, 3, 4, ... (alternativní značení K, L, M, N, O, P, Q, ...)
- Určuje tzv. slupku atomu (všechny atomové orbitaly se stejným n patří do téže slupky).
- V elektrostatickém přiblížení čísluje **dovolené hodnoty energie**

$$E_n = E_0 \frac{1}{n^2}$$

Vedlejší kvantové číslo

- může nabývat hodnot 0, 1, 2, 3 až $n - 1$ (alternativní značení s, p, d, f, g, h,...), kde n je hlavní kvantové číslo.
- Určuje v chemii tzv. **podslupku** dané slupky. Všechny atomové orbitály dané slupky, tj. s určitým n , které mají určeno i l , patří do l -té podslupky, n -té slupky.

- Hodnota l určuje dovolené hodnoty **velikosti orbitálního momentu hybnosti**

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

- Hodnota energie složitějších atomů závisí i na kvantovém čísle l .

Magnetické kvantové číslo

- může nabývat pouze následujících hodnot:
 $-l, \dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots, l-1, +l$
(značení $\dots, -\delta, -\pi, \sigma, \pi, \delta, \varphi, \gamma, \iota, \kappa, \lambda, \dots$, odpovídá $m = 0$).

- Spolu s hlavním a vedlejším kvantovým číslem určuje **atomový orbital**. V l -té podslupce může být pouze $2l+1$ orbitalů

Hodnota m čísluje dovolené hodnoty z-ové složky momentu hybnosti: $l_z = m\hbar$

- Na magnetickém čísle závisí energie atomu v magnetickém poli
(viz **Zeeman. jev**).

Magnetické spinové číslo

- Pro elektron může m_s nabývat hodnot $+1/2$ a $-1/2$

- Určuje hodnotu z-ové komponenty tzv. spinu (vlastní moment hybnosti) elektronu

$$S_z = m_s \hbar$$

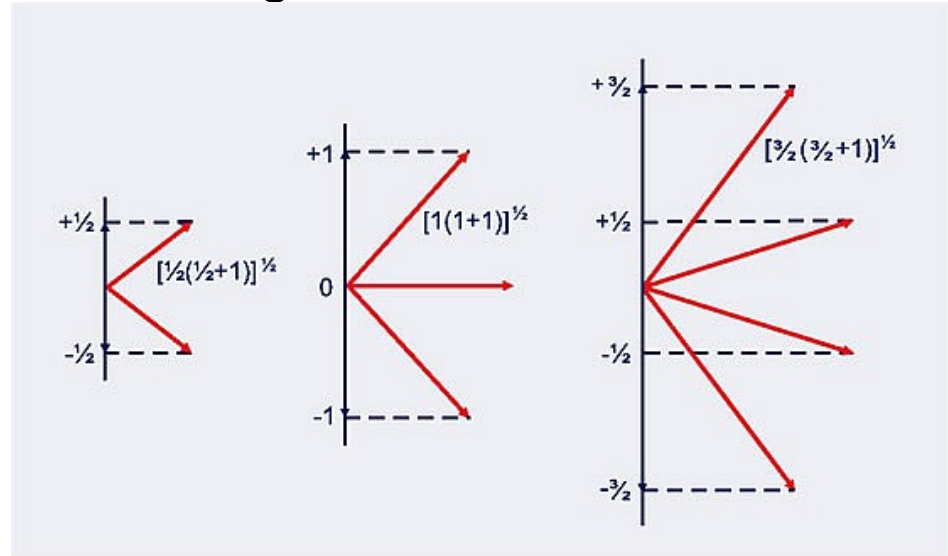
$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

- Velikost spinu souvisí s kv.č. s , které má pro elektron hodnotu $1/2$

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

$$|\vec{S}| = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

Magnetické spinové číslo m_s



- velikost spinu částice je určena

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

- hodnotu z – ové složky spinu určuje magnetické spinové číslo

$$s_z = m_s \hbar$$

- protože je pro danou částici hodnota spinu dána, pro určení stavu částice se uvádí pouze m_s

- magnetické spinové číslo se často označuje pouze jako spin, spinové číslo nebo hodnota spinu
- např. pro elektron platí, že

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

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

$$|\vec{s}| = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

$$s_z = m_s \hbar$$

$$s_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

Experimentální důvody pro zavedení spinu

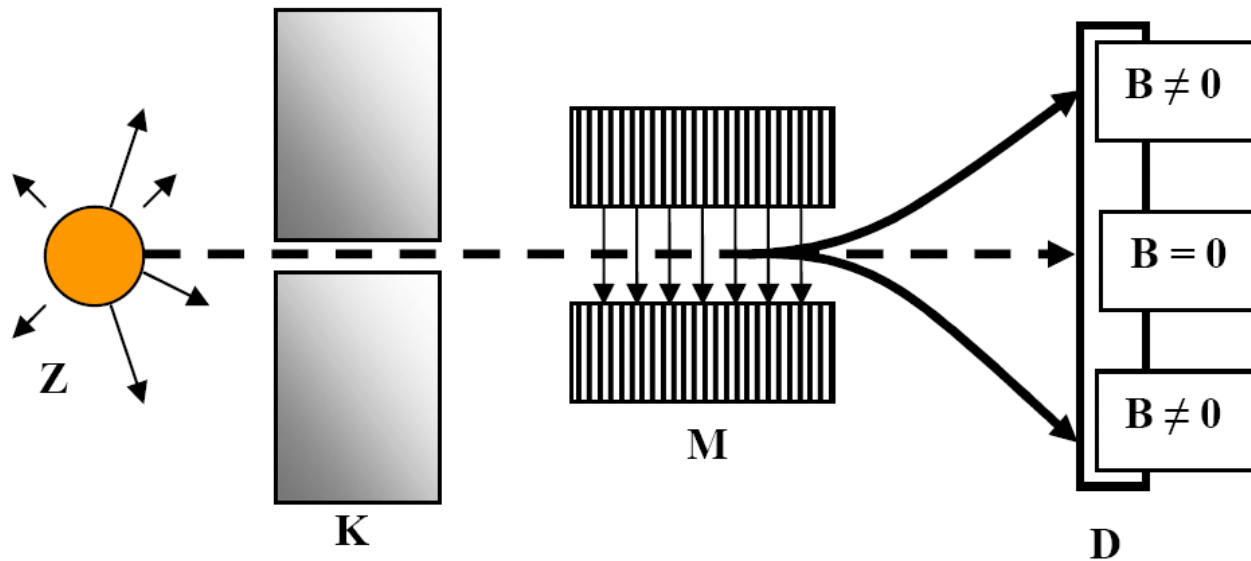
- V letech 1915 a 1921 byly provedeny dva experimenty, které jsou dnes známy pod označením
 - *Einsteinův – de Haasův pokus* a
 - *Sternův – Gerlachův pokus.*
- První byl zaměřen na studium **gyromagnetického poměru látek**, který určuje vztah mezi magnetickým momentem a momentem hybnosti,
- druhý pak na studium **magnetického momentu atomů.**
- Oba výše uvedené experimenty dnes považujeme za **důkaz existence spinu** (spinu elektronu).

Sternův – Gerlachův pokus

- Cílem experimentu bylo určení magnetického momentu atomů různých prvků (nejdříve Ag, později Au, Cu, Fe, Li, Na, K), přesněji jeho projekce do směru magnetické pole
- Pokud vektor indukce magnetického pole má směr osy z , představuje tato projekce z -ovou komponentu $\mu_{J,z}$ celkového magnetického momentu atomu

$$\vec{\mu}_J$$

Uspořádání S-G experimentu



Sternův-Gerlachův experiment

Z – zdroj atomů (píčka), K – kolimátor vymežující úzký svazek atomů, M – magnet vytvářející nehomogenní magnetické pole (při zapnutí vychyluje původní přímý svazek atomů), D – detektor zachycující stopy atomů.

Magnetický dipól v nehomogenním magnetickém poli

- **Potenciální energie** mag. dipólu

$$U(\vec{r}) = -\vec{\mu}_J \vec{B}(\vec{r}) = -\mu_{J,z} B(\vec{r})$$

- **Síla** působící na dipól

$$\vec{F} = -\nabla U(\vec{r}) = \mu_{J,z} \nabla B(\vec{r})$$

NEHOMOGENNÍ POLE PŮSOBÍ SILOU NA DIPÓL

Pozor pro homogenní pole – mag. indukce nezávisí na poloze – potenciál je konstantní – gradient konstanty je nula – nepůsobí síla.

Princip

- Působící síla je úměrná průmětu celkového magnetického momentu do směru pole (pro pole ve směru osy z uměrná to z-ová komponenta magnetického momentu).
- Každé hodnotě z-ové komponenty tedy odpovídá konkrétní místo dopadu - stopa

Očekávání

Podle klasických představ

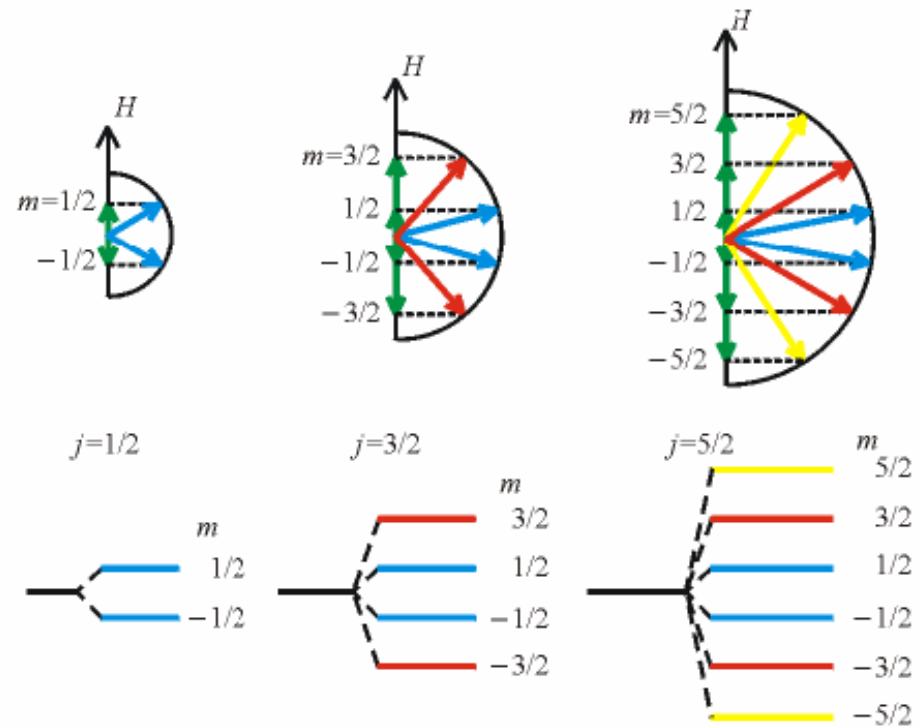
- Mag. dipól může mít **libovolnou orientaci** vzhledem ke směru mag. pole.
- Průmět tohoto momentu do směru pole (z-ová složka) může nabývat **spojitých hodnot** v intervalu $\langle -\mu_J, \mu_J \rangle$, kde μ_J je velikost mag. momentu atomu.
- Spojité hodnotě průmětu odpovídá **spojitá stopa**.
- Magnetický moment souvisí s **pohybem nabitých částic v prostoru**.
- Magnetický moment atomu je dán pouze orbitálním pohybem elektronů kolem jádra – **(celkový) orbitální magnetický moment atomu**.

Výsledky experimentu

- Při měření byl objeven magnetický moment u atomů, u nichž se předpokládalo, že bude nulový (celkový orbitální magnetický moment těchto atomů je nulový).
- Magnetické momenty atomů jsou kvantovány, projekce momentu do směru magnetického pole může nabývat pouze určitých hodnot.
- U některých atomů bylo zjištěno, že tyto projekce nabývají pouze dvou hodnot.

Prostorové kvantování magnetického momentu

- Kvantované hodnoty z-ové komponenty znamenají že vektor magnetického momentu může mířit jen vybranými směry v prostoru.



Prostorové kvantování:

Na obrázku jsou znázorněny dovolené "orientace" celkového momentu hybnosti (resp. celkového magnetického momentu) v magnetickém poli pro $j = 1/2, 3/2, 5/2$.

Vysvětlení výsledků S-G experimentu

Uhlenbeckova-Goudsmitova hypotéza

– spin elektronu

Elektron má vlastnost spinu

- vlastní moment hybnosti – **spin**
a s ním související
- **vlastní magnetický moment,**

jejichž z-ové komponenty mohou nabývat pouze dvou hodnot.

Vztah magnetického momentu a momentu hybnosti

Gyromagnetický poměr γ

poměr (velikostí nebo projekcí do stejného směru)

- **magnetického momentu**
- **momentu hybnosti**

stejného systému (látky, jediné částice)

Gyromagnetický poměr v klasické fyzice

- Klasická fyzika předpokládá, že moment hybnosti může vznikat pouze v důsledku pohybu částic v prostoru
 - **orbitální moment hybnosti.**
- Magnetický moment pak vzniká v důsledku pohybu nabitých částic.
- Tento klasický či **orbitální gyromagnetický poměr** se dá spočítat a má hodnotu, která se označuje jako **normální hodnota.**

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times n_e \vec{v}$$

Pro elektron

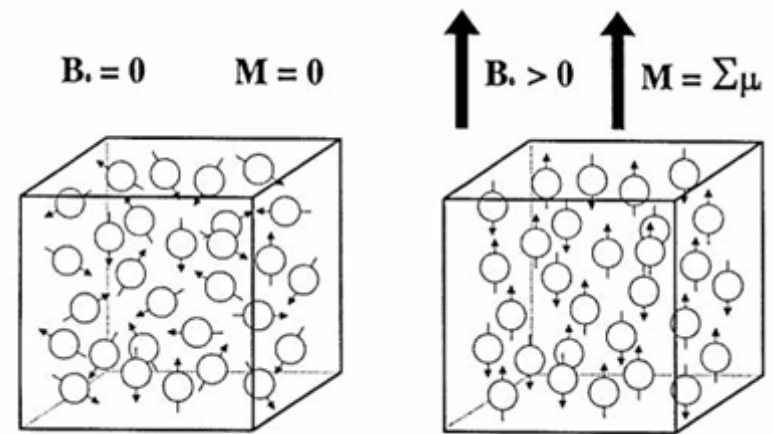
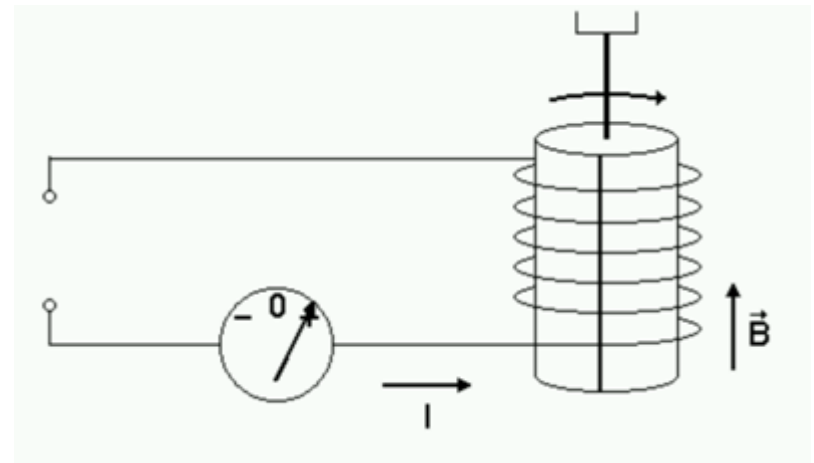
$$\gamma_l = \frac{e}{2m_e}$$

Einsteinův - de Haasův pokus

- Měření *gyromagnetického poměru* vzorků různých látek (feromagnetika a paramagnetika).
- Přemagnetováním vzorku dochází spolu se změnou jeho magnetického momentu docházelo současně ke změně momentu hybnosti.

Uspořádání

- **Váleček z feromagnetické nebo paramagnetické látky** umístěný v cívce je zavěšen v podélné ose z na torzní niti.
- Pokud pustíme elektrický proud do cívky, vzniklé magnetické pole způsobí **zmagnetování vzorku v jednom směru**
- Po provedení komutace (změna směru) elektrického proudu cívkou se přemagnetuje – z velikosti proudu se určí **změna magnetického momentu.**
- Současně dojde k **potočení válečku** o určitý úhel oproti stavu před komutací
- z úhlu se určí **změna momentu hybnosti.**



Výsledky Einstein-Haas. pokusu

- Magnetický moment měly i vzorky látek, u jejichž atomů se předpokládal celkový magnetický moment rovný nule (protože měly nulový orbitální magnetický moment).
- Pro tyto látky nenabýval gyromagnetický poměr tzv. normální hodnoty, která vyplývá z klasické teorie, ale **dvojnásobku** normální hodnoty, tzv. **anomální hodnoty**
- Pro některé další látky, resp. jejich atomy, nabýval gyromagnetický poměr hodnot mezi normální a anomální hodnotou.

$$\gamma_s = \frac{e}{m_e}$$

Závěry

- Za dodatečný magnetický moment atomů jsou odpovědné **vlastní magnetické momenty elektronů** (potvrzené v S-G pokusu).
- Vlastní mag. moment elektronu je vázán se **spinem (vlastním momentem hybnosti) elektronu**.
- **Gyromagnetický poměr** pro tyto vlastní momenty nabývá **anomální hodnoty**.

Landého faktor bezrozměrový faktor

g

- Bezrozměrový faktor spin-orbitální interakce pro elektron g
- Jeho vynásobením podílem **Bohrův magneton**

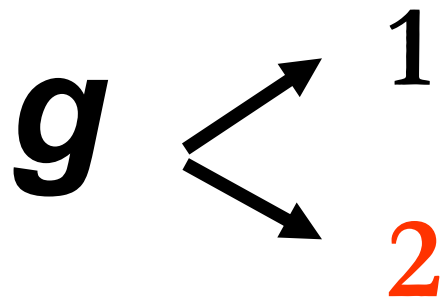
$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

Planckova konstanta

obdržíme
gyromagnetický poměr.

$$\gamma = g \cdot \frac{\mu_B}{\hbar}$$

Hodnoty Landého faktoru



normální hodnota
orbitální momenty

anomální hodnota
vlastní momenty

Magnetické momenty elektronu

- **Orbitální** $|\vec{\mu}_l| = \sqrt{l(l+1)}\mu_B$ $\mu_{l,z} = m\mu_B$

- **Vlastní (resp. spinový)**

$$|\vec{\mu}_s| = 2\sqrt{s(s+1)}\mu_B$$

$$|\vec{\mu}_s| = \sqrt{3}\mu_B$$

Víceelektronové atomy

- V případě atomů s více elektrony narážíme na problémy, které jsou ve fyzice (klasické i kvantové) obvyklé v případě řešení systémů tří a více interagujících částic.
- Pokud interakční energie částic nemá vhodný tvar, který by umožňoval přímo rozdělit systém n částic na n jednočásticových systémů, je nutno využít některou z metod, kterou je možno dosáhnout separace rovnice popisující n částic na n rovnic pro jednu částici.
- Ve většině případů je nutno použít určité přiblížení, které zanedbává některé „malé“ vlivy.

Stav elektronu v atomu

- Řešení **jednočásticové rovnice** je **jednoelektronová vlnová funkce – atomový orbital (AO)**.
- **Atomový orbital** ve **víceelektronovém atomu** je určen stejnými **kvantovými čísly** jako v atomu vodíku.
- Elektronový obal tohoto atomu tak můžeme popsat jako soubor atomových orbitalů.
- Rozdělení elektronů do orbitalů je model (v rámci jednočásticového popisu).
- Ve skutečnosti jsou elektrony v atomovém obalu nerozlišitelné a rovnocenné, nelze tedy říci, který elektron patří do vybraného AO.

Výstavba elektronového obalu

Pravidla výstavby atomového obalu

- **Princip minima energie**
- **Pauliho vylučovací princip**
- **Hundovo pravidlo maximální multiplicity**
- **Madelungovo pravidlo $n + l$**

Princip minima energie

- Libovolný systém (v daném případě atom) nepodléhající vnějšímu působení přechází samovolnými procesy do stavu s nejnižší možnou energií.

Pauliho vylučovací princip

- Dva fermiony (v případě atomu dva elektrony) se nemohou nacházet ve stejném stavu,
- jejich stavy se musí lišit alespoň v jednom kvantovém čísle.

Hundovo pravidlo maximální multiplicity

- Součet magnetických spinových čísel m_s všech elektronů v podslupce, resp. multiplicita musí být maximální.

- Multiplicita

$$2 \sum_{\text{podslupka}} m_s + 1$$

Madelungovo pravidlo $n + l$

- Ze dvou elektronů má větší energii elektron v podslupce s větším součtem $n + l$,
- pokud je tento součet stejný, má větší energii elektron v podslupce s vyšší hodnotou čísla n .

Výstavbový trojúhelník

- Mnemotechnická pomůcka pro určení pořadí podslupek podle jejich energie, tj. dle pravidla $n+l$
- čteme hodnoty n po řádcích zprava doleva a ze shora dolů a přepisujeme k nim odpovídající hodnoty l uvedené v prvním řádku

$l \rightarrow$ n	s	p	d	f	
↓	1				
↓	2				
↓	3	2			
↓	4	3			
↓	5	4	3		
↓	6	5	4		
↓	7	6	5	4	
↓	8	7	6	5	
	↓	↓	↓	↓	→

Pořadí podslupek

- Podslupky podle rostoucí energie.

1s	2s 2p	3s 3p	4s 3d 4p	5s 4d 5p	6s 4f 5d 6p	7s 5f 6d 7p
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	← perioda
H	Typické Prvky	Primární Doplnění		Sekundární Doplnění			← cyklus

- Podslupky lze členit do **period** a **cyklů**.
- Konfiguraci elektroneutrálního atomu se Z elektrony získáme tak, že postupně formálně zaplňujeme podslupky od té z nejnižší energií až do vyčerpání dostupných elektronů.

Obsazení podslupek

- Podslupka je určena $l = 0, 1, 2, 3 \dots$ (resp. s, p, d, f...)
- Podslupka obsahuje tolik orbitalů kolik je různých hodnot kv. čísla m , tj. **$2l+1$ hodnot.**
- Dle Pauliho vylučovacího principu mohou být jednomu AO **pouze 2 elektrony** s různými hodnotami kv. čísla m_s .

Slupka	Vedlejší kv.č. l	Počet AO $2l+1$	Počet elektronů $2(2l+1)$
s	0	1	2
p	1	3	6
d	2	5	10
f	3	7	14

Mendělejevův periodický systém prvků

- V řádcích **PERIODY**
- Pod sebou prvky podobných chemických vlastností = **stejná elektronová konfigurace**

1	I.A H 1	II.A He 2																
2	Li 3	Be 4											III.A B 5	IV.A C 6	V.A N 7	VI.A O 8	VII.A F 9	VIII.A Ne 10
3	Na 11	Mg 12	III.B	IV.B	V.B	VI.B	VII.B	VIII.B		IX.B	X.B	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Uub 112	Uut 113	Uuq 114	Uup 115	Uuh 116	Uus 117	Uuo 118

6	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
7	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

Periodická tabulka na webu

Interaktivní tabulka na adrese

<http://www.tabulka.cz>

Zde si můžete prohlédnout periodický systém, zjistit konfiguraci atomů, jejich vlastnosti a další informace o daném prvku

Atom v elektrickém poli

Starkův jev

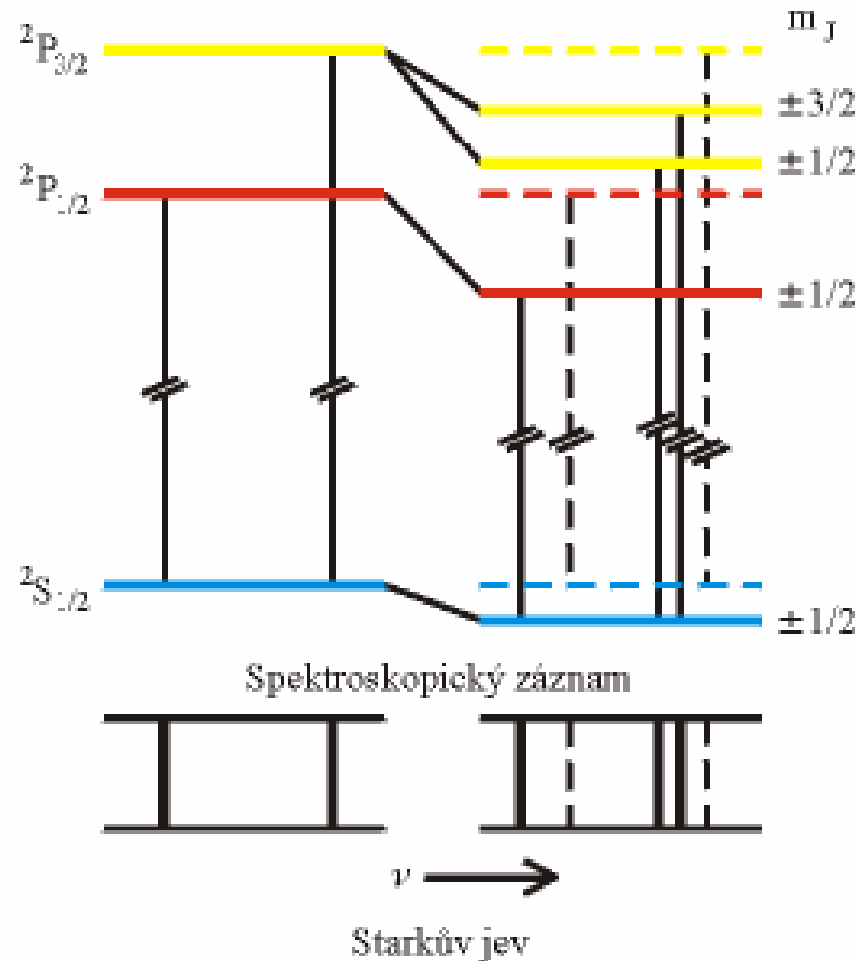
- Pokud se atom nachází v elektrickém poli s intenzitou dochází k jeho polarizaci, tj. vzniku indukovaného elektrického dipólového momentu.
- V tomto případě musíme při výpočtu spektra atomu počítat s dodatečnou interakční energií.
- Ve spektru atomu pozorujeme posuny a rozštěpení spektrálních čar.

$$\vec{d} = \alpha \vec{E}$$

$$E_{\text{el}} = -\alpha E^2$$

$$E_{\text{el}} = -\vec{d} \cdot \vec{E}$$

Starkův jev



Rozštěpení a posun čar vlivem elektrického pole ve spektru sodíku.
Vlevo je původní spektrum, vpravo pak spektrum v elektrickém poli.

Atom v magnetickém poli

Zeemanův jev

- Pokud se atom s permanentním magnetickým momentem nachází ve vnějším magnetickém poli,

$$E_{\text{mag}} = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B}$$

$$E_{\text{mag}} = -\mu_{J,z} B$$

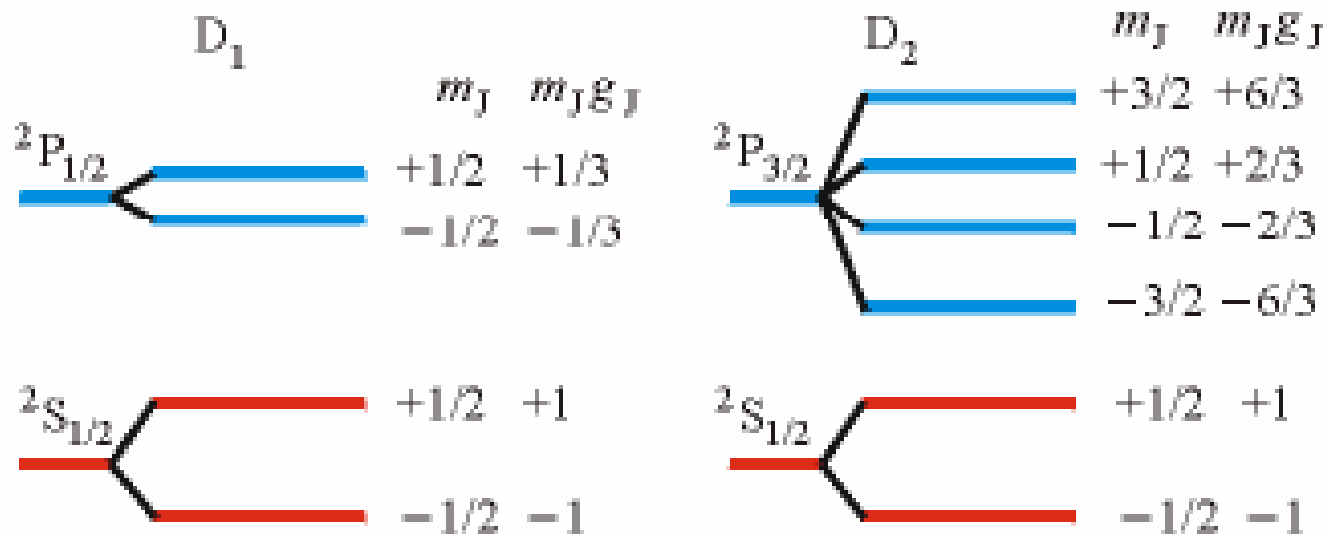
- je při výpočtu spektra atomu nutno počítat s dodatečnou interakční energií.

$$\mu_{J,z} = g_J M_J \mu_B$$

- V elektromagnetickém spektru atomu pozorujeme rozštěpení spektrálních čar

$$E_{\text{mag}} = -g_J M_J \mu_B B$$

Zeemanův jev



Zeemanův jev

Rozštěpení a posun čar vlivem magnetického pole ve spektru sodíku.
Vlevo je původní spektrum, vpravo pak spektrum v magnetickém poli.

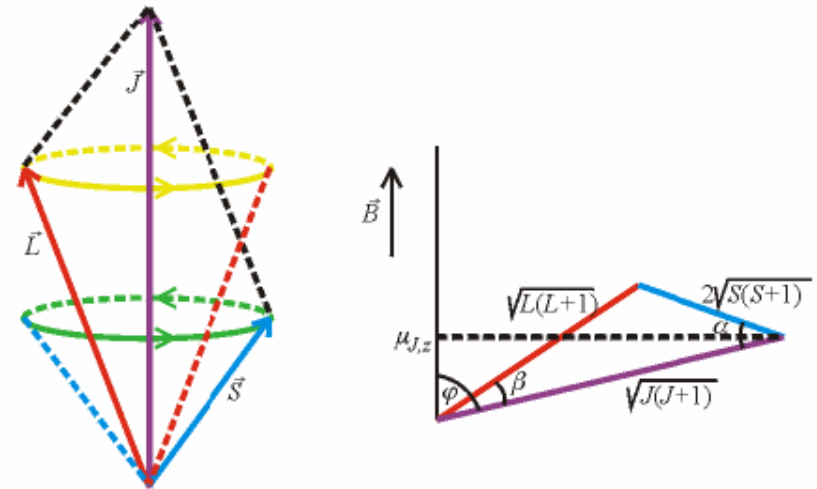
Magnetický moment atomu

- Z-ová komponenta magnetického momentu

$$\mu_{J,z} = g_J M_J \mu_B$$

- Landého faktor pro atom

$$g_J = -\frac{1}{2} \left(3 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right)$$



Vektorový model atomu:

Vlevo je znázorněno skládání momentů hybnosti, tj. $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, a "precesi" kužely. Vpravo je naznačeno skládání odpovídajících magnetických momentů. Na vodorovné ose (odpovídá směru magnetické indukce \vec{B}) je vyznačena projekce (z-ová složka) celkového magnetického momentu atomu, tj. $\mu_{J,z}$.

Zpřesnění popisu spekter atomů

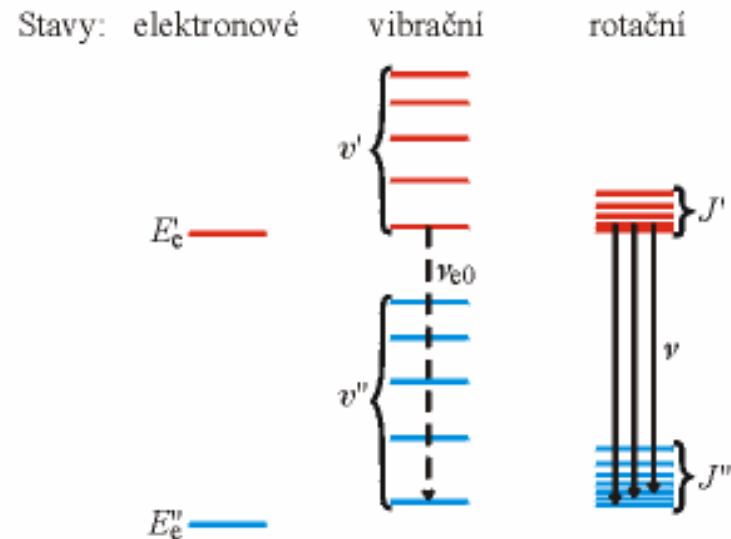
- **Zbytková interakce**, též korelační interakce, podstatná pro víceelektronové atomy.
- **Relativistické korekce**, jednočásticové kvantově-relativistické korekce na bázi Diracovy teorie.
- **Relativistické korelační korekce**, další kvantově-relativistické korekce ve víceelektronových atomech.
- **Korekce ovlivněné vlastnostmi atomového jádra**, v atomech je nutné uvážit kromě dominantní elektrostatické interakce elektronů s jádrem atomu též další korekce spojené s přítomností jádra.
- **Korekce kvantové teorie pole**, přesný kvantově-relativistický popis založen na kvantové teorii polí.

Interakce mezi atomy

- Je zprostředkována **elektromagnetickou interakcí** (jedna ze čtyř základních fyzikálních interakcí).
- Ve většině případů hraje významnější roli elektrická interakce, resp. **elektrostatická interakce** (slabší magnetické síly lze zanedbat).
- Vysvětlit působení mezi atomy není obecně možné pouze na základě klasického pohledu na elektrostatickou interakci (Coulombův zákon), systém musíme **popisovat kvantově**.
- Mezi atomy může vznikat velmi pevná vazba – interakce mezi atomy je silná (velké síly)
– tzv. **chemická vazba** (velké vazebné energie) – vznikají **molekuly**
- Mezi atomy nebo molekulami působí také slabší síly
– tzv. **slabé mezimolekulové interakce** (malé vazebné energie)– mohou vznikat např. shluky atomů či molekul = klastry

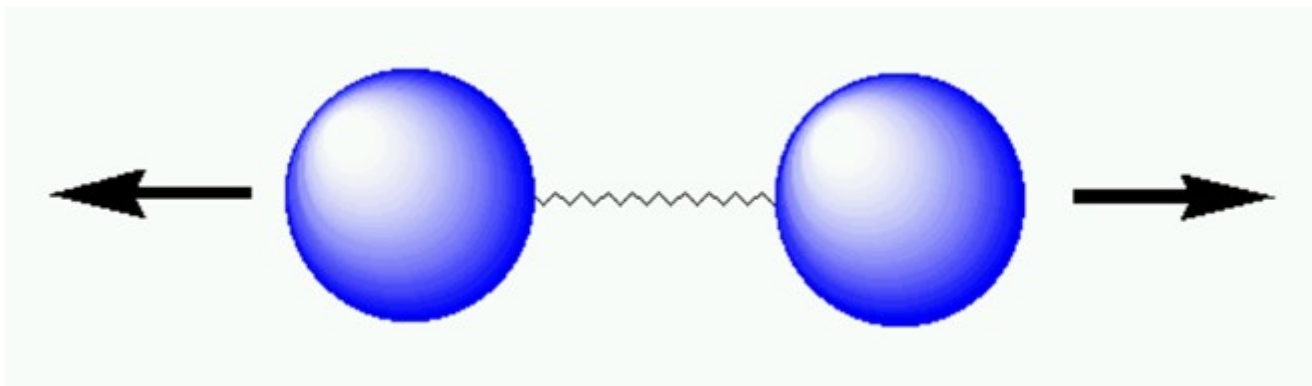
Spektra molekul

- Jádra molekul nespočívají nehybně v rovnovážných polohách, ale vykonávají **rotační a vibrační pohyby**.
- Energie molekuly je součtem **energie elektronového systému a vibrační a rotační energie molekuly**.
- Výsledné spektrum je kombinací **elektronového, rotačního a vibračního spektra**.



Spektrum molekuly (elektronové, vibrační a rotační):
Vlevo jsou uvedeny dvě elektronové hladiny dvouatomové molekuly, uprostřed je znázorněno jejich rozštěpení vlivem vibrací molekuly na vibrační hladiny a vpravo je naznačeno štěpení vybraných vibračních hladin vlivem rotace molekuly na rotační hladiny.

Vibrace dvouatomové molekuly



Úhlová
frekvence
vibrací

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{M'}}$$

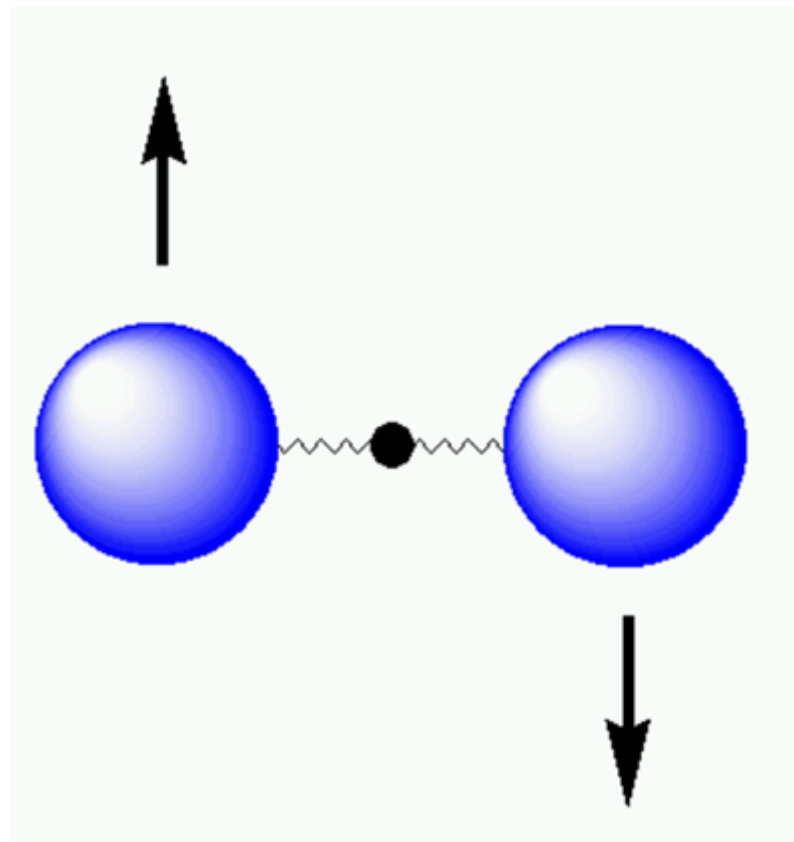
Konstanta mezi-
atomových sil

Redukovaná
hmotnost

$$E_v = \hbar \sqrt{\frac{2}{M} \left. \frac{d^2U}{dR^2} \right|_{R=R_0}} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Vibrační
energie

Rotace dvouatomové molekuly



$$E_r = \frac{\vec{J}^2}{2I}$$

Moment
hybnosti

Moment
setrvačnosti

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

Rotační
energie

$$E_r = \frac{\hbar^2}{MR_0^2} J(J+1)$$