

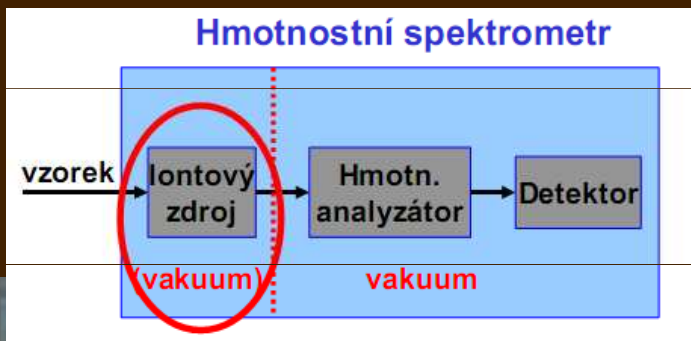
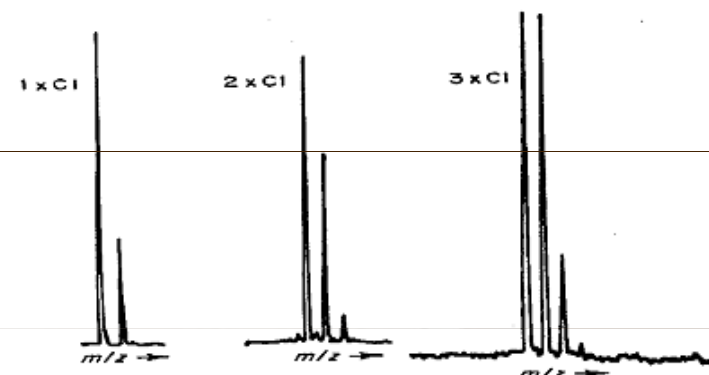
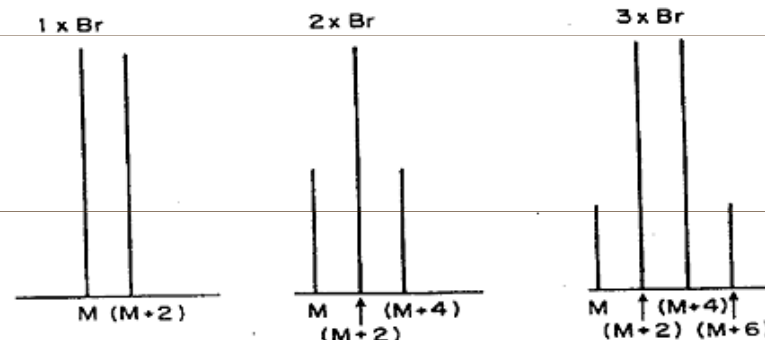
V magnetickém poli působí na ionty s nábojem  $Z$  radiální Lorentzova síla, ta vytváří zatačecí dostředivou sílu:

$$B \cdot Z \cdot v = m \cdot v^2 / r, \quad m \cdot v^2 / 2 = z \cdot U$$

Úpravou máme :

$$m/Z = B^2 \cdot r^2 / (2 \cdot U)$$

## Ukázka rozložení izotopických píků pro 1, 2 a 3 bromy nebo chlory



*Ionty o rozdílném poměru  $m/z$  opisují dráhy o různých poloměrech, dochází k prostorové disperzi iontů podle jejich hmotnosti*

## Vlnové vlastnosti částic



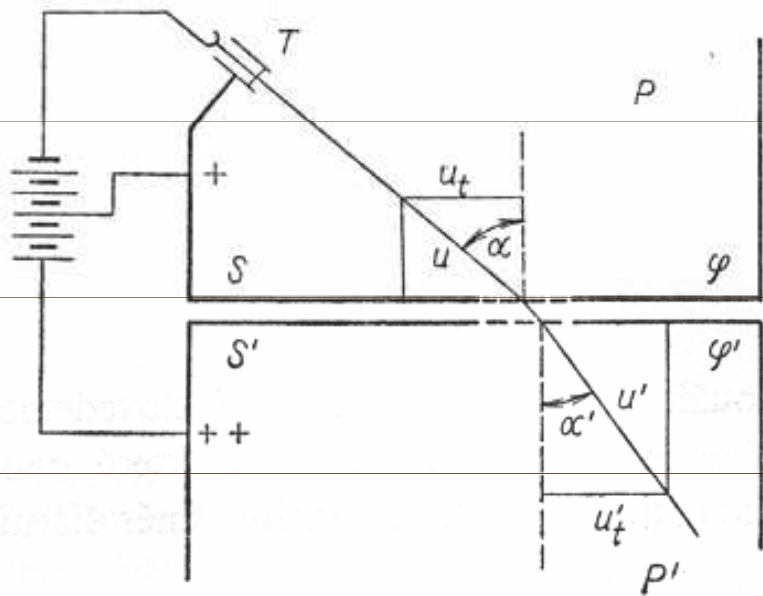
Louis Victor Pierre Raymond duc de Broglie  
(1892-1987)

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

de Broglieova vlnová délka částice

**dualismus vlna- částice**

Vlnová délka příslušející urychlenému elektronu (60kV) je přibližně 0,005nm (=stotísíckrát kratší než viditelné světlo).

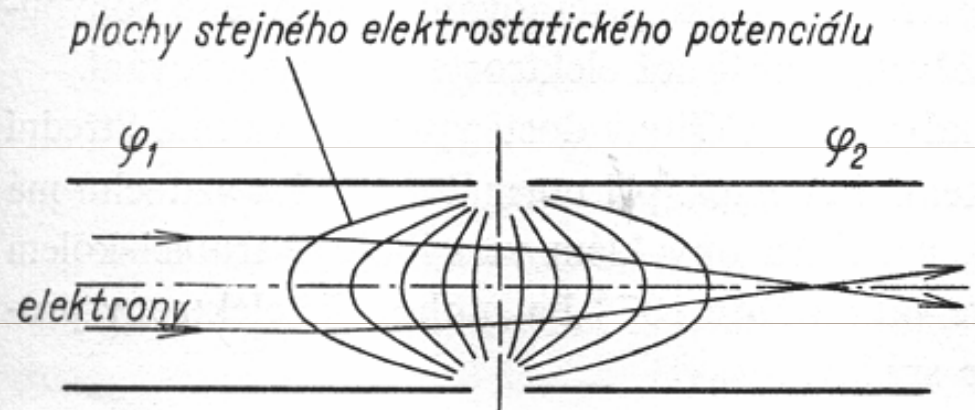


Lorentzova síla

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

Obr. (7.7) 1. Lom elektronového svazku na rozhraní dvou potenciálů

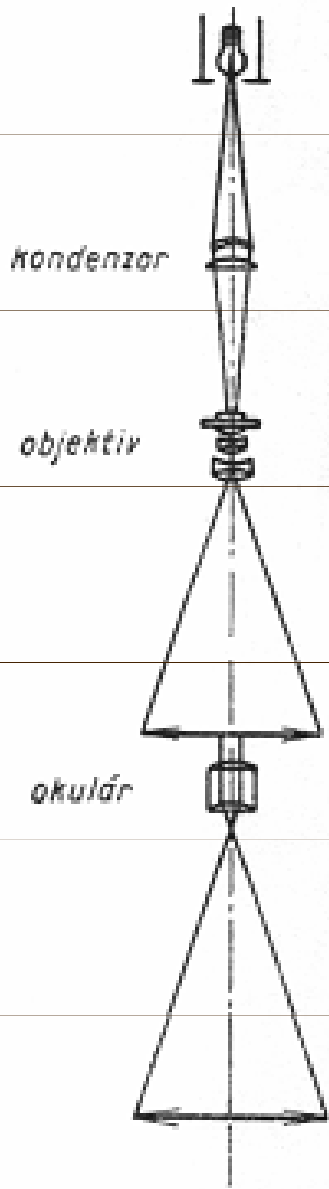
$$\frac{v_2}{v_1} = \sqrt{\frac{U_2}{U_1}} \rightarrow \frac{\sin \alpha}{\sin \alpha'} = \sqrt{\frac{U_2}{U_1}} = n$$



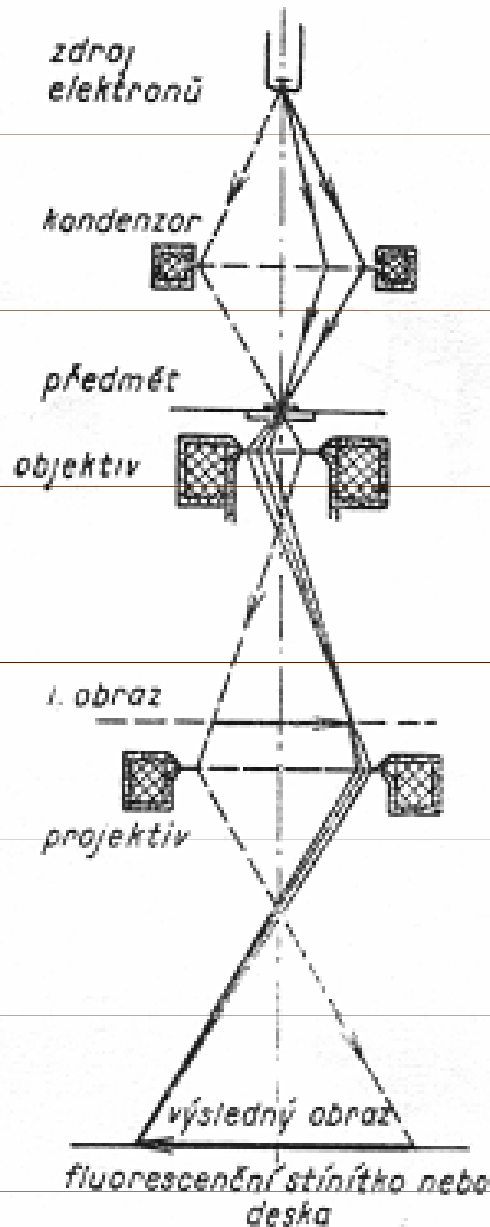
Obr. (7.7) 2. Elektrostatická čočka tvořená dvěma

Rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu je 0,5-0,7 nm, špičkově 0,25-0,3nm

optický mikroskop



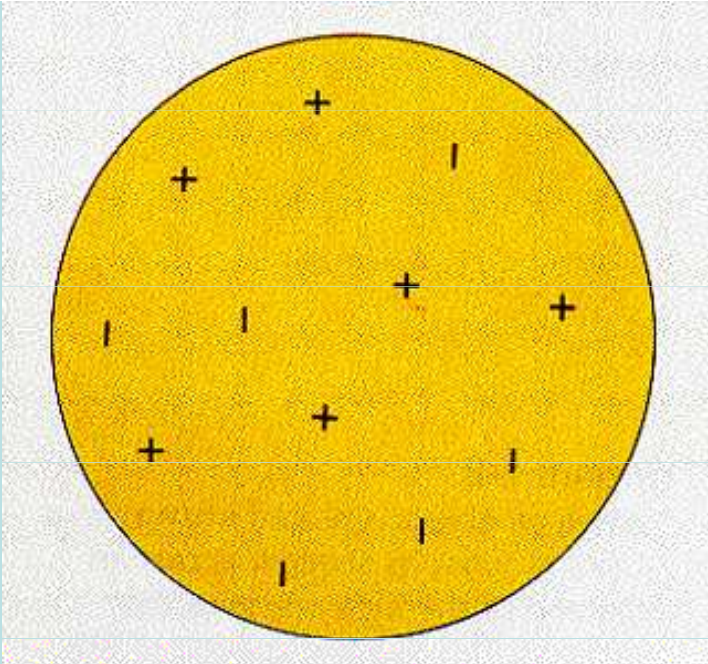
elektronový mikroskop



$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$$

Funkci **čoček** v elektronovém mikroskopu zastávají vhodně tvarovaná elmg pole. Pozorovaný předmět je ve vakuu a „prosvětlujeme“ ho svazkem elektronů, který se průchodem **rozptýlí a dopadne na stínitko**

Thomsonův atom byl téměř celý tvořen kladně nabitou hmotou (pudinkové těsto), v níž byly usazeny elektrony (jako rozinky na pudinku). Thomson se zabýval tím, jaké polohy musí elektrony v atomu zaujímat, aby byl celek stabilní.



Elektrony mohly být v atomu umístěny různě a vytvářet tak různé struktury. Elektrony se v oblaku kladného náboje mohly volně pohybovat, což značí, že se nejedná o statický, ale dynamický model atomu.

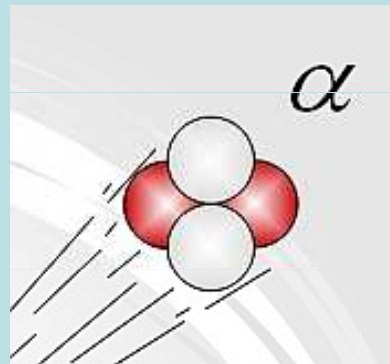
Předpokládalo se, že elektrony se pohybují po určitých orbitech, přičemž jsou stabilizovány přitažlivým působením **oblaku kladného elektrického** náboje a odpudivým působením ostatních elektronů v atomu.

Thomson se (neúspěšně) pokusil spojit jednotlivé orbity se spektrálními čarami různých prvků.

**Rutherfordův experiment** byl experiment provedený v roce 1911 na univerzitě v Manchesteru. Experiment provedli Hans Geiger a Ernest Marsden pod vedením Ernesta Rutherforda.

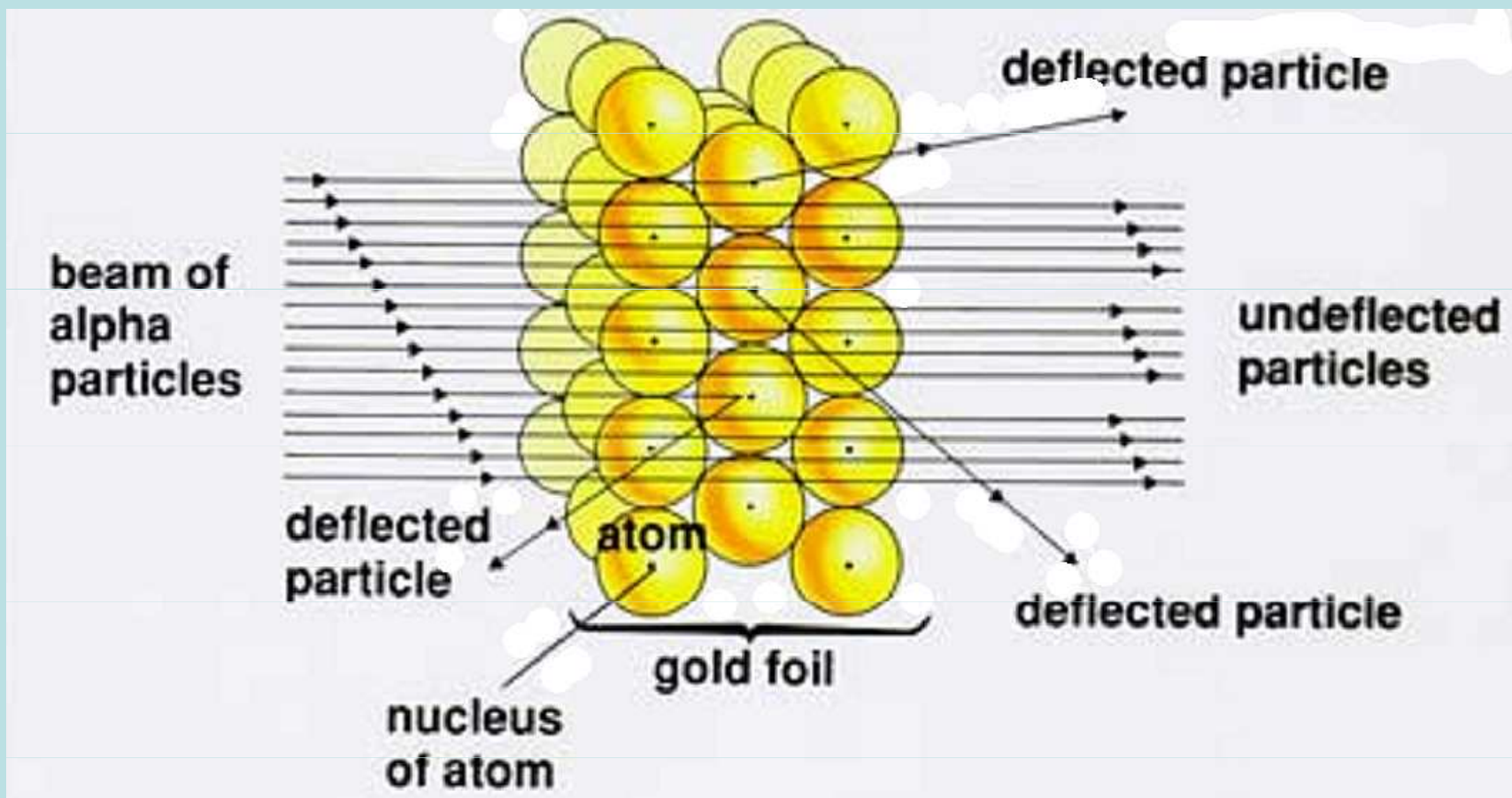
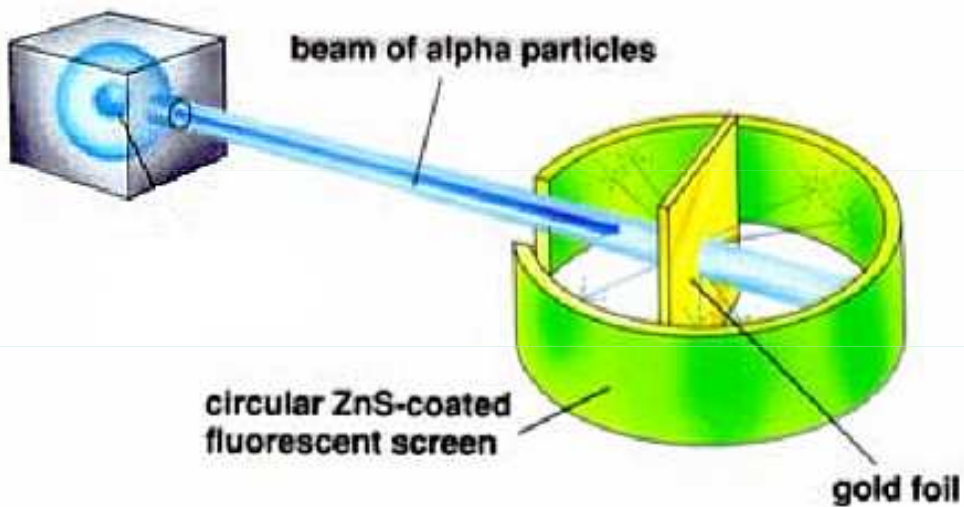
[http://phet.colorado.edu/new/simulations/sims.php?sim=Rutherford\\_Scattering](http://phet.colorado.edu/new/simulations/sims.php?sim=Rutherford_Scattering)

Při experimentu byly různé kovy bombardovány alfa částicemi, přičemž se měřila odchylka směru pohybu alfa částic po srážce vzhledem ke směru před srážkou.



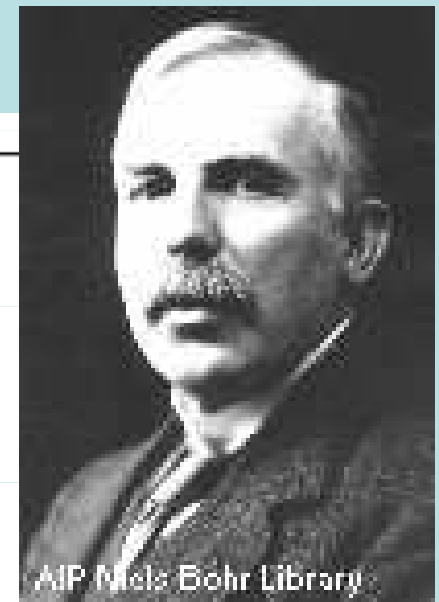
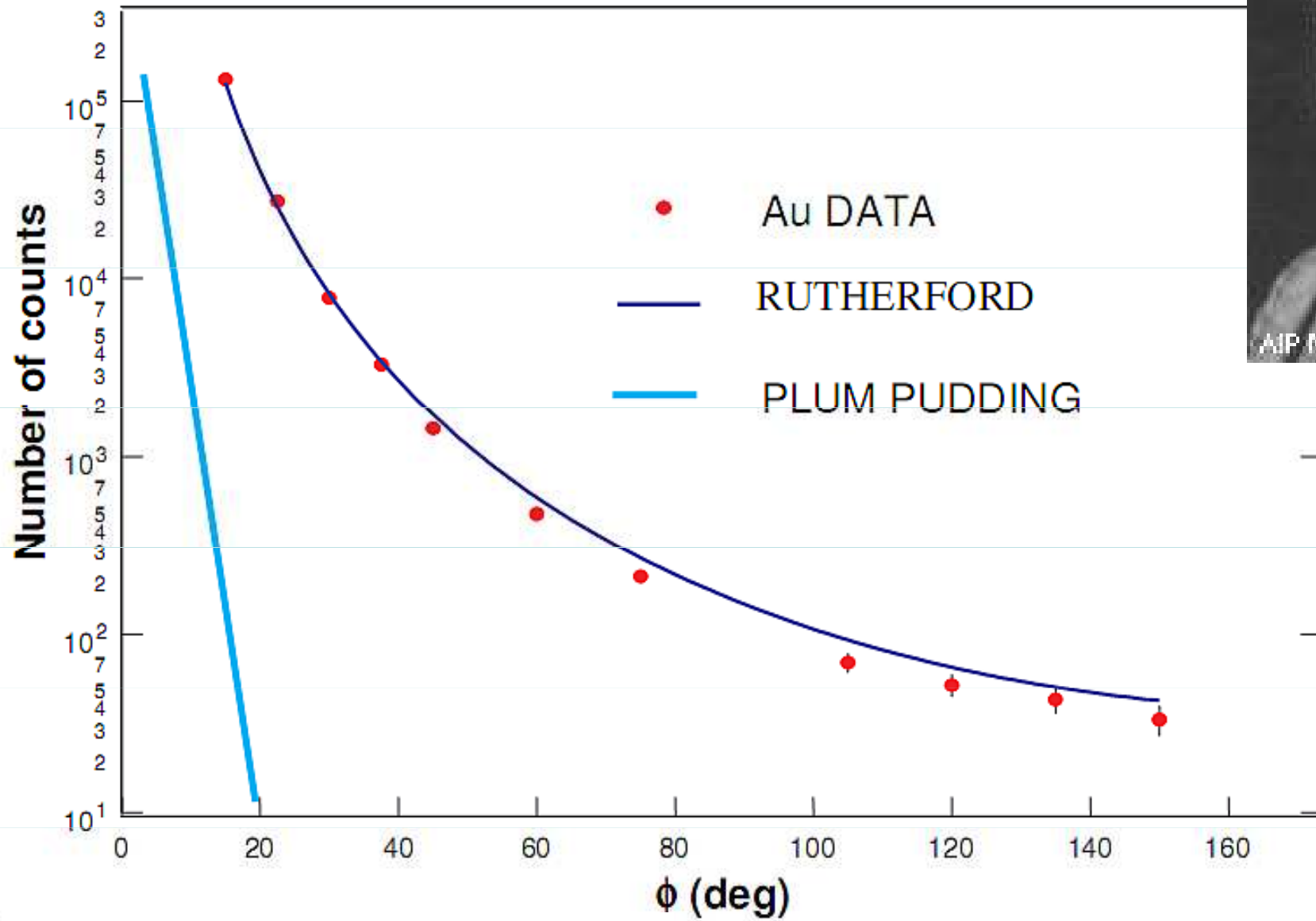
Tento experiment vedl k zamítnutí Thomsonova modelu atomu a jeho nahrazení modelem planetárním.

# Rutherfordův rozptyl $\alpha$ -částic na atomových jádrech





# GEIGER-MARSDEN DATA ( 1913 )



$$R \leq 2.9 \cdot 10^{-14} \text{ m}$$

Na základě této představy o stavbě atomu Ernest Rutherford vypočítal, jaká část svazku  $\alpha$ -částic dopadajícího na tenkou zlatou fólii by měla rozptýlena do libovolného úhlu  $\theta$  (např. [4]):

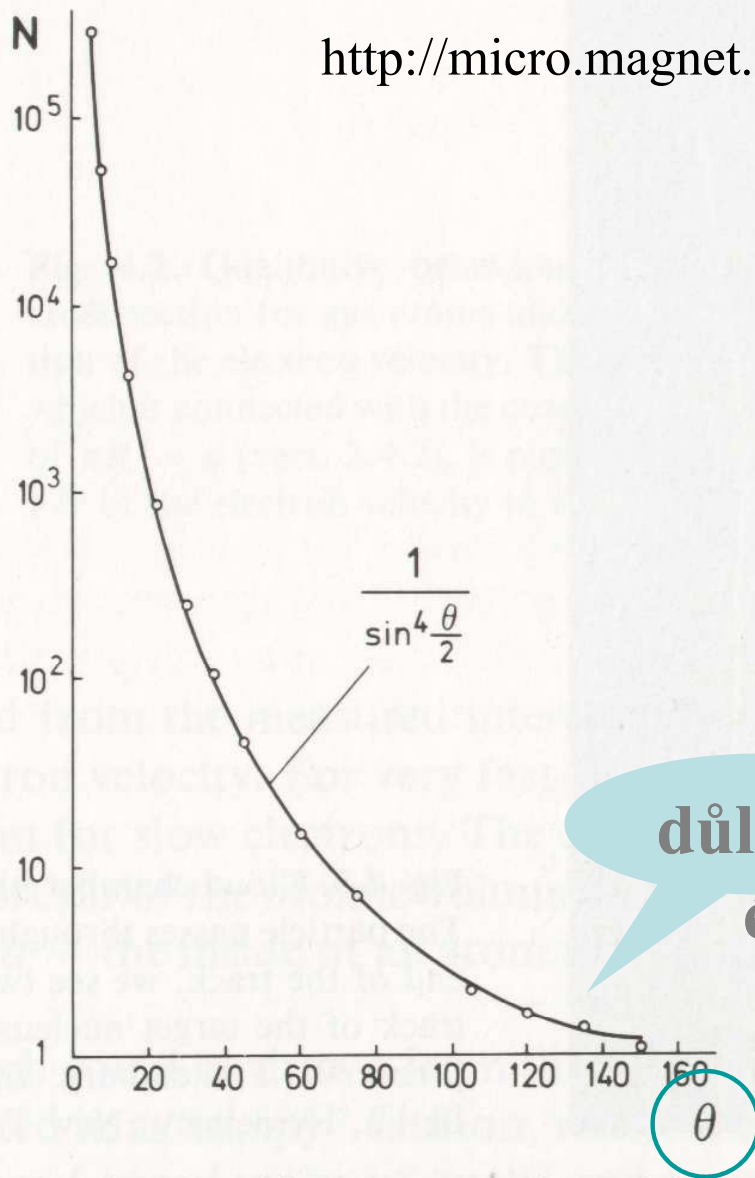
$$\frac{N(\theta)}{N} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{n d q_\alpha^2 q_{Au}^2}{16 L^2 T^2} \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

kde  $N$  je počet  $\alpha$ -částic dopadnuvších na fólii,

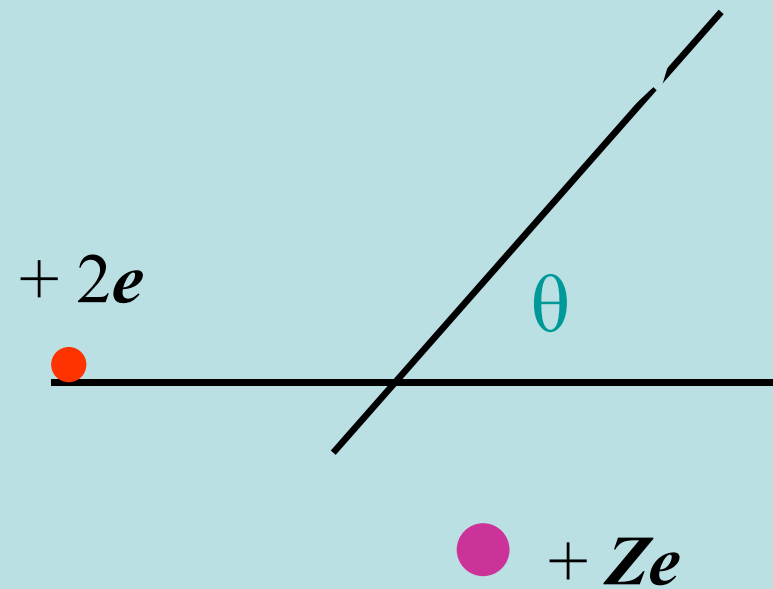
$N(\theta)$  je počet těchto částic zachycených jednotkovou plochou detektoru nacházejícího se ve směru  $\theta$  a vzdálenosti  $L$  od místa dopadu svazku na fólii,

$n$  je počet atomů zlata v objemové jednotce fólie.

[http://cs.wikipedia.org/wiki/Rutherford%C5%AFv\\_model\\_atomu](http://cs.wikipedia.org/wiki/Rutherford%C5%AFv_model_atomu)



**Fig. 4.5.** Graphical representation of the experimental results of *Geiger and Marsden* for the Rutherford scattering of alpha particles by a gold foil. The scattering rate  $N$  is plotted as a function of the scattering angle  $\theta$ . The solid curve represents the theoretical function for Coulomb scattering



$$I(\phi) = \text{const.} \cdot Z \cdot \left[ \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \right]^{-4}$$

## Nedostatky Rutherfordova modelu atomu

- Z modelu vyplývá spojité spektrum, zatímco v experimentu pozorujeme čárové spektrum atomů.

V Rutherfordově modelu atomu se může poloha elektronu  $\vec{r}$  i jeho rychlost  $\vec{v}$  měnit spojitě, bude se tedy podle tohoto modelu spojitě měnit i celková energie atomu, která je spojitou funkcí.

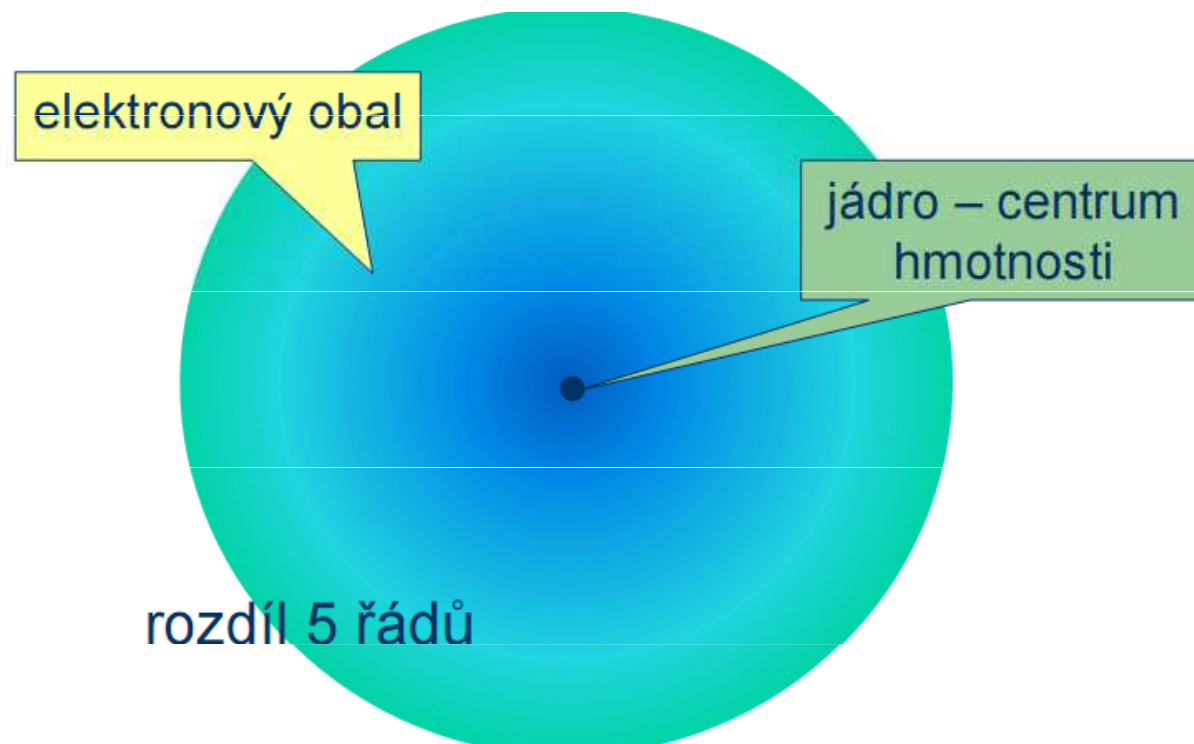
- Elektron v Rutherfordově modelu atomu by ztrácel energii a pohyboval by se po spirále směrem k jádru, s nímž by se nakonec spojil. Atom by tedy zanikl. Z výpočtu plyne, že by se tak stalo v čase řádově  $10^{-10}$  s.

Protože elektrony, které obíhají kolem jádra (např. v nejjednodušším případě po kruhové dráze) se pohybují se zrychlením (u pohybu po kružnici to je dostředivé zrychlení), musí jako částice s elektrickým nábojem vyzařovat energii ve formě elektromagnetického záření.

Rutherfordův model je vzhledem k uvedeným nedostatkům nesprávný jakožto model popisující dynamiku atomu, jako model vnitřní struktury atomu (elektrony obíhající kolem jádra s kladným nábojem, velkou hmotností a velmi malým rozměrem) zůstává v platnosti.

## Závěry:

Atom se skládá z malého, kladně nabitého jádra, ve kterém je soustředěna téměř veškerá hmotnost atomu, zabírá však minimální zlomek jeho celkového objemu.



- elektron obíhající po kruhové dráze vykonává zrychlený pohyb a musí vyzařovat! ... ztrácí tak rychlost a padá po spirále k jádru

<http://video.google.com/videoplay?docid=8626511815835030759>

*mv*

Od roku 1911 – **Rutherfordův experiment** ( $\alpha$  částice pronikající  $10^{-6}$  m tenkou kovovou fólií se jen málo odchýlí od původního směru) prokázal vnitřní strukturu atomu.

- Těžká a kladně nabitá jádro atomu je v atomu koncentrováno v malém prostoru o průměru přibližně  $10^{-15}$  m.
- Elektrony tvoří obal atomu s průměrem  $10^{-10}$  m a zajišťují elektrickou neutralitu atomu.

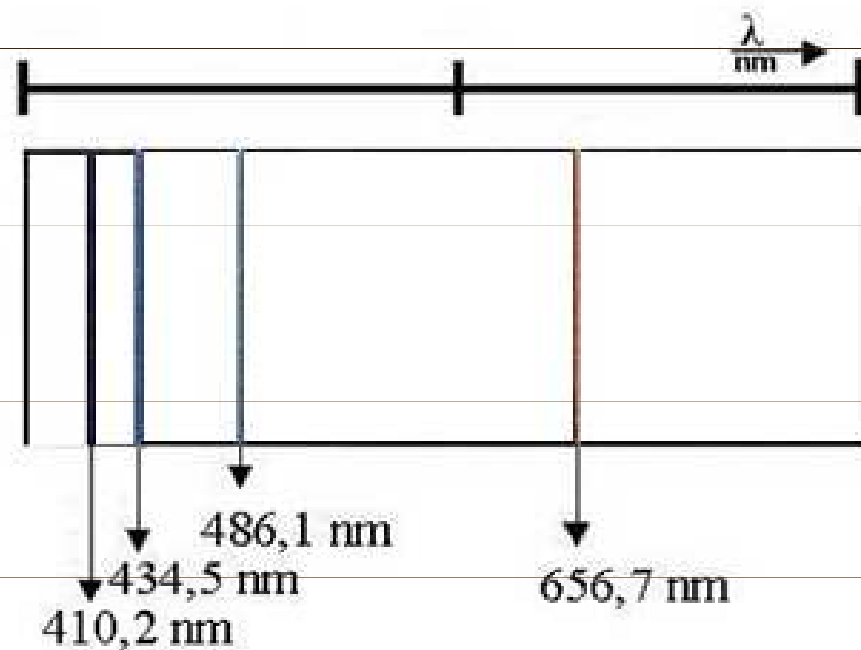
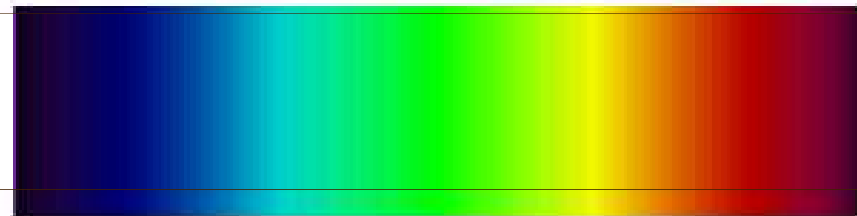
**Pohled klasické mechaniky** – podobnost stavby atomu s planetárním modelem  $\Rightarrow$  elektrony musí obíhat kolem jádra po eliptických drahách v počtu, zajišťujícím neutralitu atomu navenek.

**Rozpor!** – elektron obíhající kolem jádra vzbuzuje periodicky proměnné elektromagnetické pole, jehož změny se šíří prostorem jako elektromagnetické záření.

Nestabilita atomu – snižování energie elektronu  $\Rightarrow$  přibližování elektronu k jádru  $\Rightarrow$  pád do jádra

## 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



## Představa Nielse Bohra (1913)

Atom nevysílá záření, pokud se nalézá v některém z diskrétních stacionárních stavů o energii  $E_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

Atom vyzařuje jen při přechodu z jednoho z těchto stavů do druhého

## 2. Bohrov model atomu vodíku

Složení atomu H: 1 proton v jádru ( $m_p, +e$ ), 1 elektron v obalu ( $m_e, -e$ ).

Přitažlivá Coulombovská síla realizuje při oběhu elektronu kolem protonu dostředivou sílu

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2},$$

odtud pro poloměr vychází

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e v^2}.$$



## 1. Bohrův postulát

Elektron obíhá kolem jádra jen v určitých *kvantových drahách*

$$2\pi m_e r v = n \cdot h \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Na kruhové dráze musí být celistvý počet vlnových délek de Broglieho vln elektronu

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

Dosazením  $\lambda = \frac{h}{m_e v}$  dostaneme předchozí rovnici.

Rovnicemi jsou určeny *kvantové dráhy* elektronů (pro daná  $n$  můžeme určit  $r$  a  $v$ )

$$v = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 h n}, r = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2},$$

$n$  – *hlavní kvantové číslo* – určuje pořadí dovolené kvantové dráhy i energii elektronu v dané dráze.

## 2. Bohrův postulát

Pokud elektron obíhá po kvantové dráze, nevydává atom energii (elektron nevyzařuje energii)  
– *energie atomu je stálá.*

### 3. Bohrův postulát

Při přechodu elektronu z kvantové dráhy na jinou kvantovou dráhu o nižší energii vyzáří atom foton o energii rovné úbytku energie elektronu.

$$hf = E_n - E_m.$$

Opačný pochod (přechod elektronu z dráhy  $m$  na dráhu  $n$ ), představující zvýšení energie elektronu, je možný pohlcením fotonu (*absorpce fotonu*) nebo nárazem hmotné částice (atomu, molekuly, elektronu, iontu) na atom.

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

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

Niels Henrik David Bohr  
(1885-1962)



energie:

volná částice může mít spojitou energii, v ostatních případech je energie kvantována

### *Kinetická energie elektronu*

$$E_k = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}.$$

### *Potenciální energie elektronu*

$$E_p = -e\varphi,$$

kde  $\varphi$  je potenciál v místě dráhy

$$\varphi = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r}$$

tedy pro potenciální energii platí

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

### *Celková energie elektronu*

$$E = E_k + E_p = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}.$$

Dosazením poloměru  $r$  z prvního postulátu dostaneme energii elektronu na kvantové dráze určené hlavním kvantovým číslem  $n$

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

Celková energie elektronu na kvantové dráze je určena hlavním kvantovým číslem a *může nabývat jen diskrétních hodnot.*

Poznámka:

záporná hodnota celkové energie znamená, že kinetická energie elektronu na kvantové dráze nestačí k tomu, aby se elektron vyprostil z přitažlivosti jádra.

# Bohrův 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, pro které  $2\pi$  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:**

v mikrosvětě jsou hodnoty všech veličin malé a ukazuje se, že některé jsou zásadně nespojitě

- elektrický náboj:

Náboj akumulátoru v automobilu je 55 Ah, tj.

198 000 C, ve skutečnosti je to celistvý násobek elementárního náboje, který je velký

$e = 0,000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 160\ 2\ \text{C}$ . Tento násobek může být  $1\ 235\ 955\ 152\ 489\ 654\ 125\ 852\ 582\ e = 1,236 \cdot 10^{24}\ e = 198\ 000\ \text{C}$ .

- některé veličiny zůstávají spojité i v mikrosvětě: souřadnice (poloha), hmotnost, čas

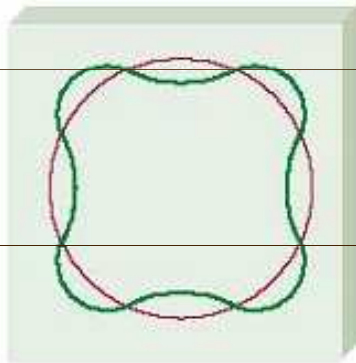
- jiné jsou zásadně diskrétní (nespojité, kvantované): elektrický náboj, moment hybnosti (veličina popisující rotační pohyb)

Častá interpretace 1. Bohrova postulátu:

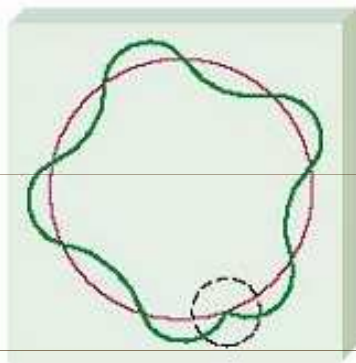
$2\pi mrv = nh$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$  je hlavní kvantové číslo

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

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



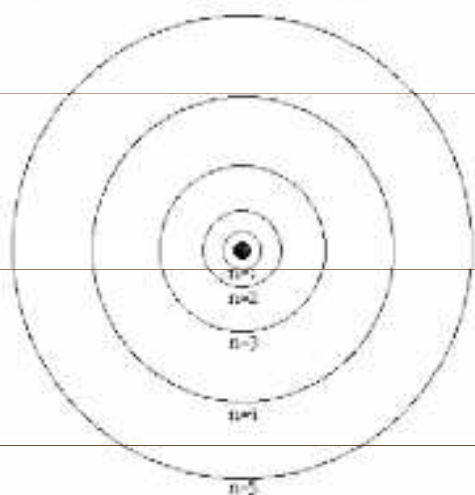
povolená (kvantová) dráha pro  $n = 4$



nepovolená dráha

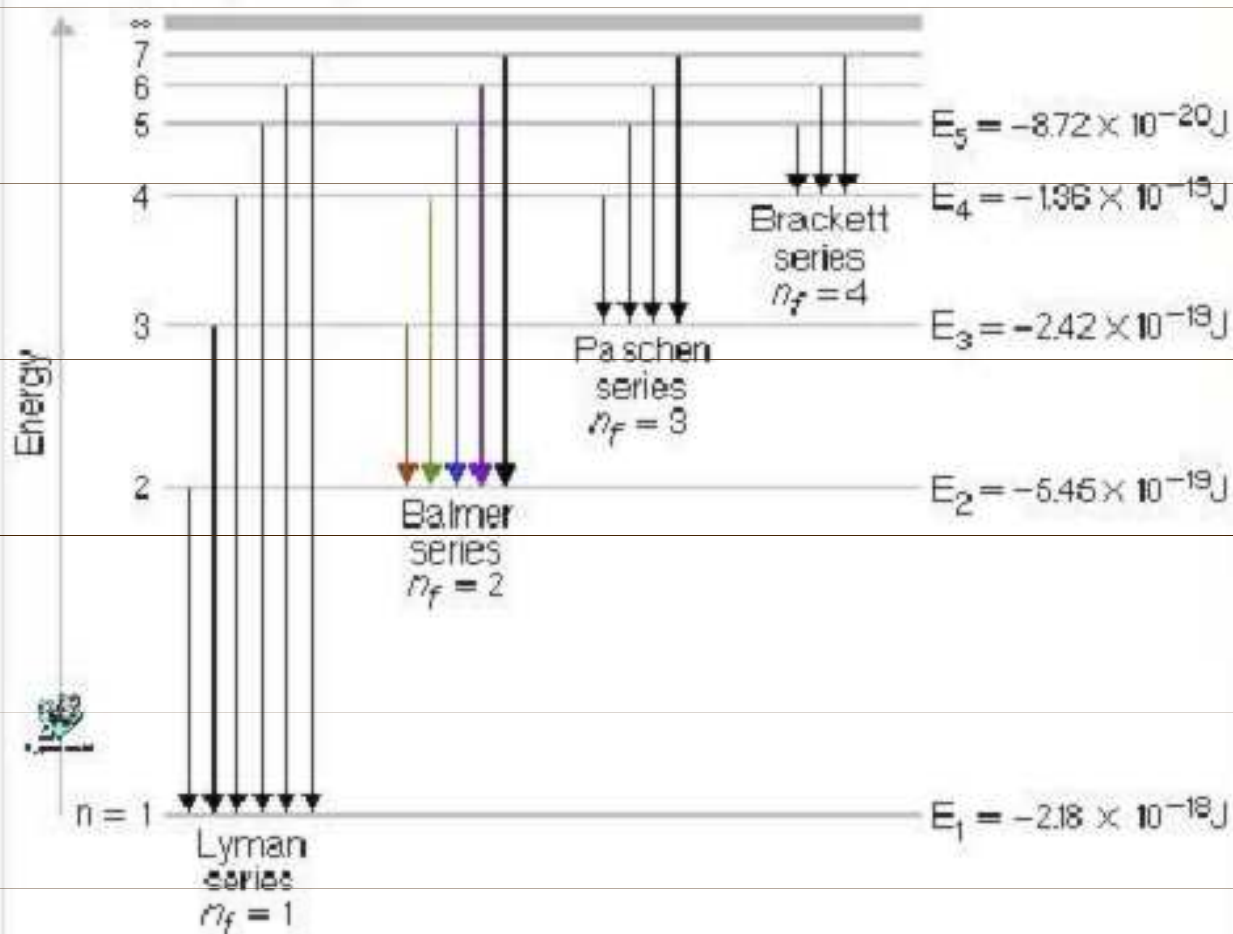
# Bohrův model atomu

Bohrovy představy:

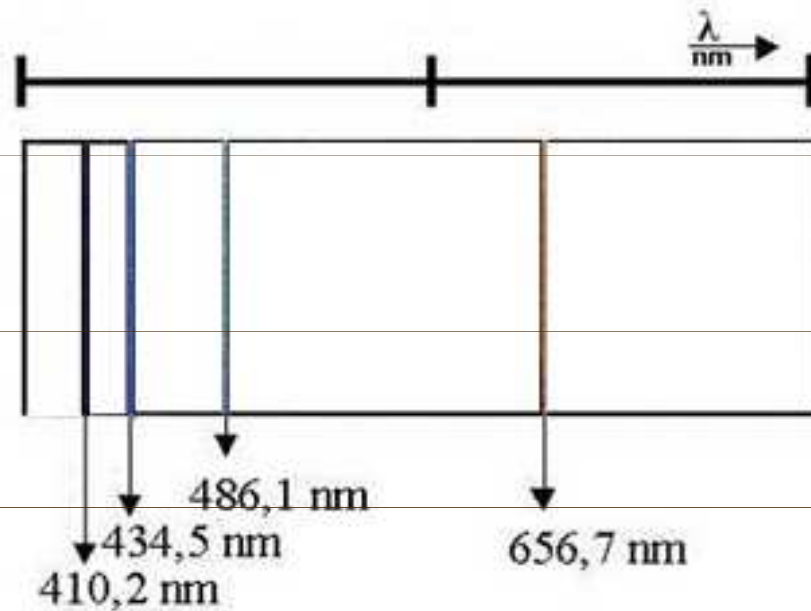


Grotrianův diagram:

## The Hydrogen Spectrum



# 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:

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

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



# 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:

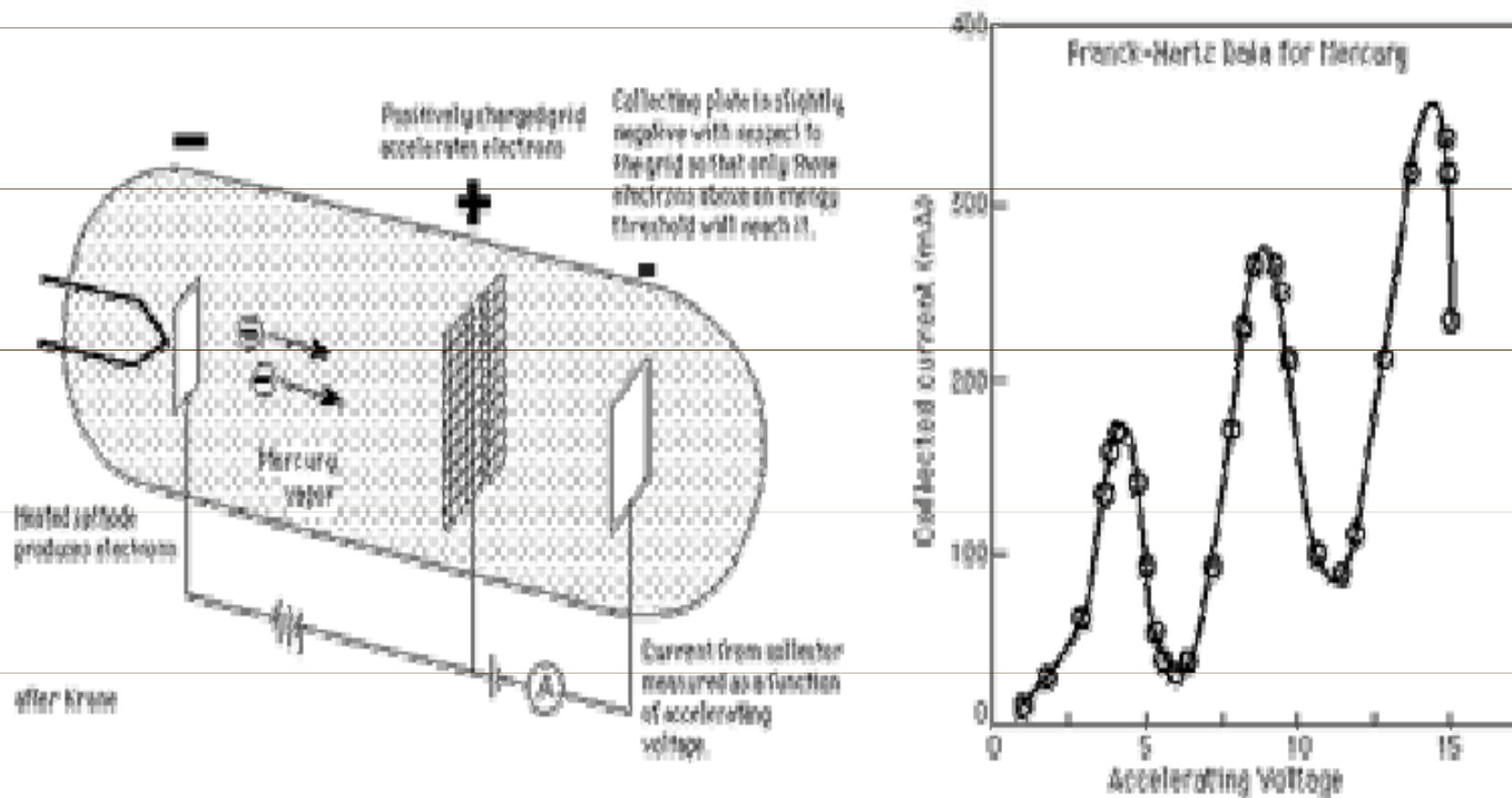
Vlnočet jakékoli spektrální čáry vodíku lze vyjádřit rozdílem vlnočtů jiných dvou čar.

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

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

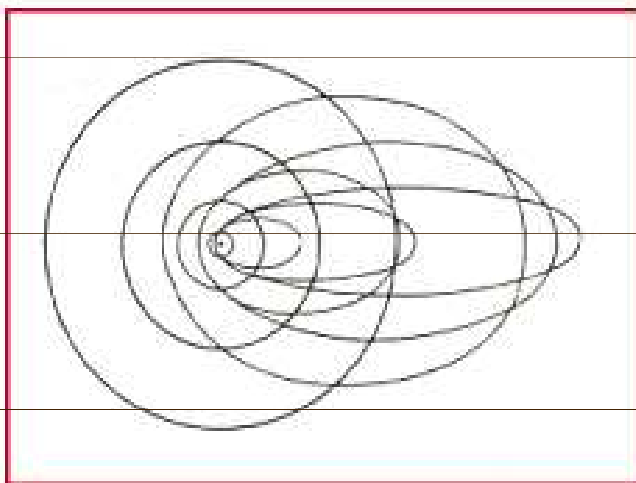
## Bohrův model atomu

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

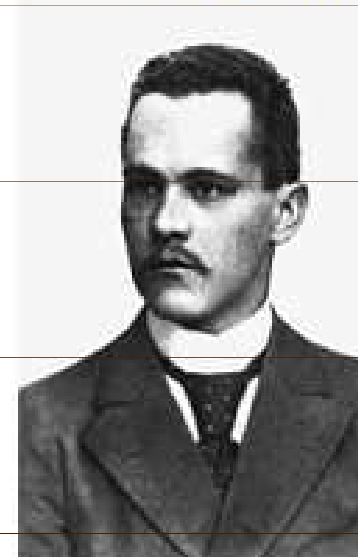
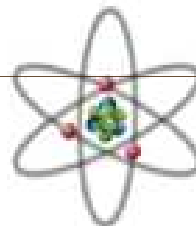


# Nedostatky Bohrova modelu atomu

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  $H$ ,  $He^+$ ,  $Li^{2+}$ ,  $Be^{3+}$ ,  $B^{4+}$ , ..., takzvaných izoelektronových atomů

**Bohrův model nedokáže**

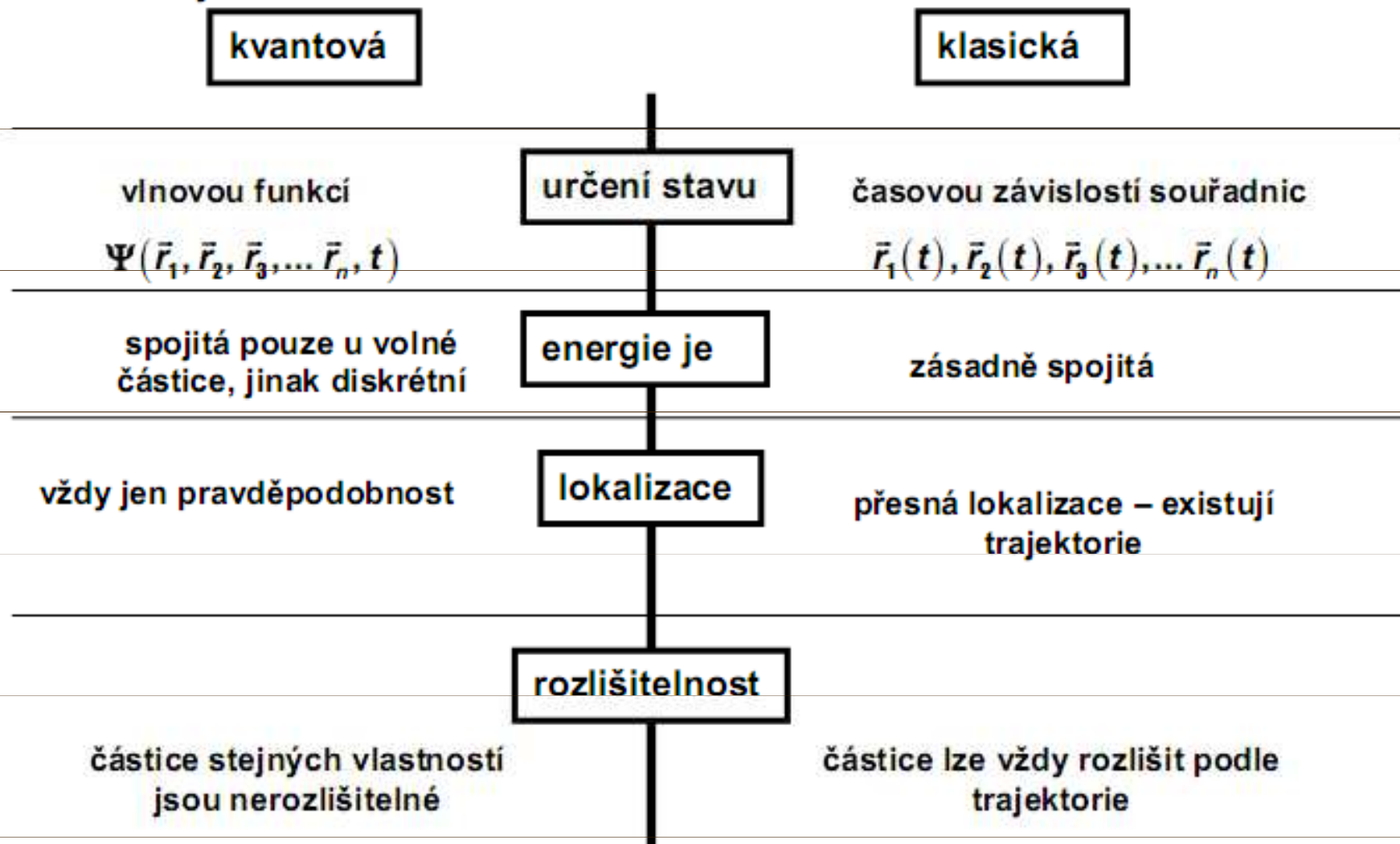
- vysvětlit existenci molekuly  $H_2$ ,  $O_2$ , ...
- zdůvodnit jevy, nastávající v atomech, které jsou ve vnějším elektromagnetickém poli
- vysvětlit různé intenzity spektrálních čar

# Kvantově-mechanický popis atomového obalu

## Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

### Vlnová funkce

hlavní rozdíly mezi kvantovou a klasickou mechanikou:



## Vlastnosti elektronu v atomovém obalu

stav elektronu je jednoznačně určen 4 kvantovými čísly:

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

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

$l$  – vedlejší kvantové číslo – velikost orbitálního momentu hybnosti:

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

$m$  – magnetické kvantové číslo – složka orbitálního momentu hybnosti:

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

$m_s$  – spinové kvantové číslo – složka vlastního momentu hybnosti:

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

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, ...

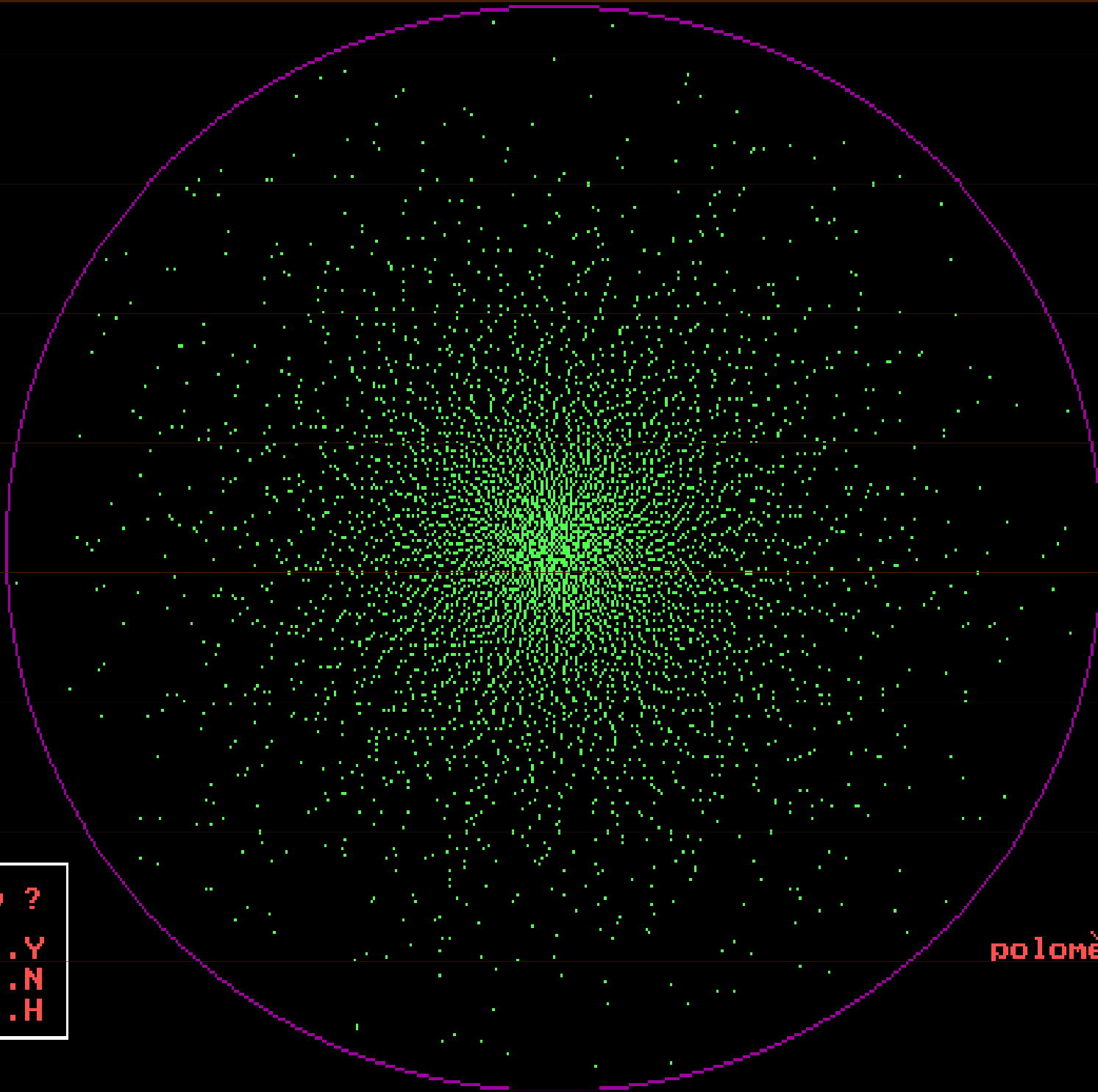
Nejznámější projevy spinu: dublety ve spektru (Na 589,0 nm + 589,6 nm), Sternův-Gerlachův pokus

pravděpodobnostní charakter

# atom vodíku v základním stavu

0.982

$n=1$   
 $l=0$   
 $m=0$



další stav ?

ano.....Y

ne.....N

rad.hust...H

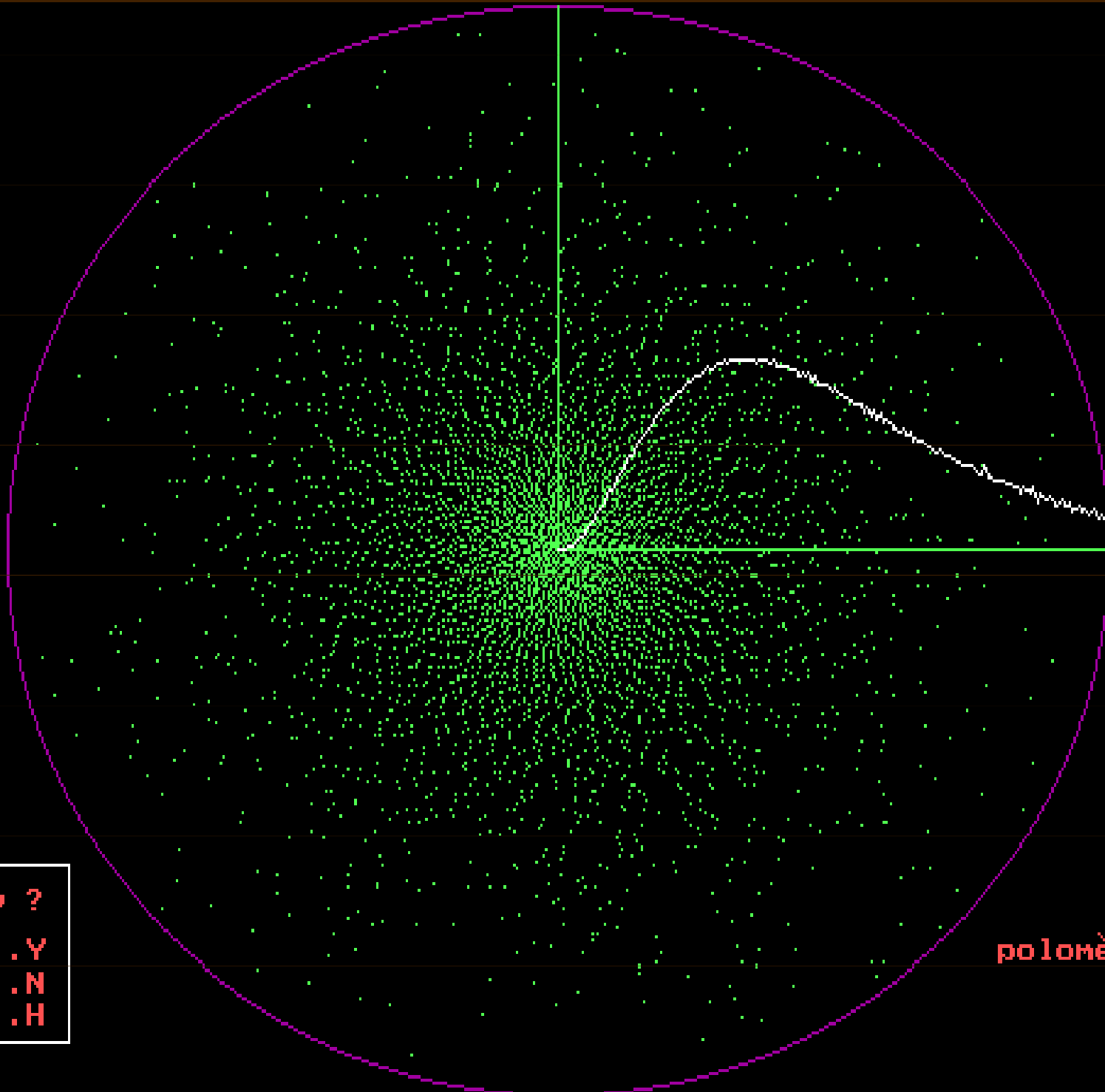
poloměr je 3.0 a



# nejpravděpodobnější vzdálenost elektronu od jádra

0.982

$n=1$   
 $l=0$   
 $m=0$



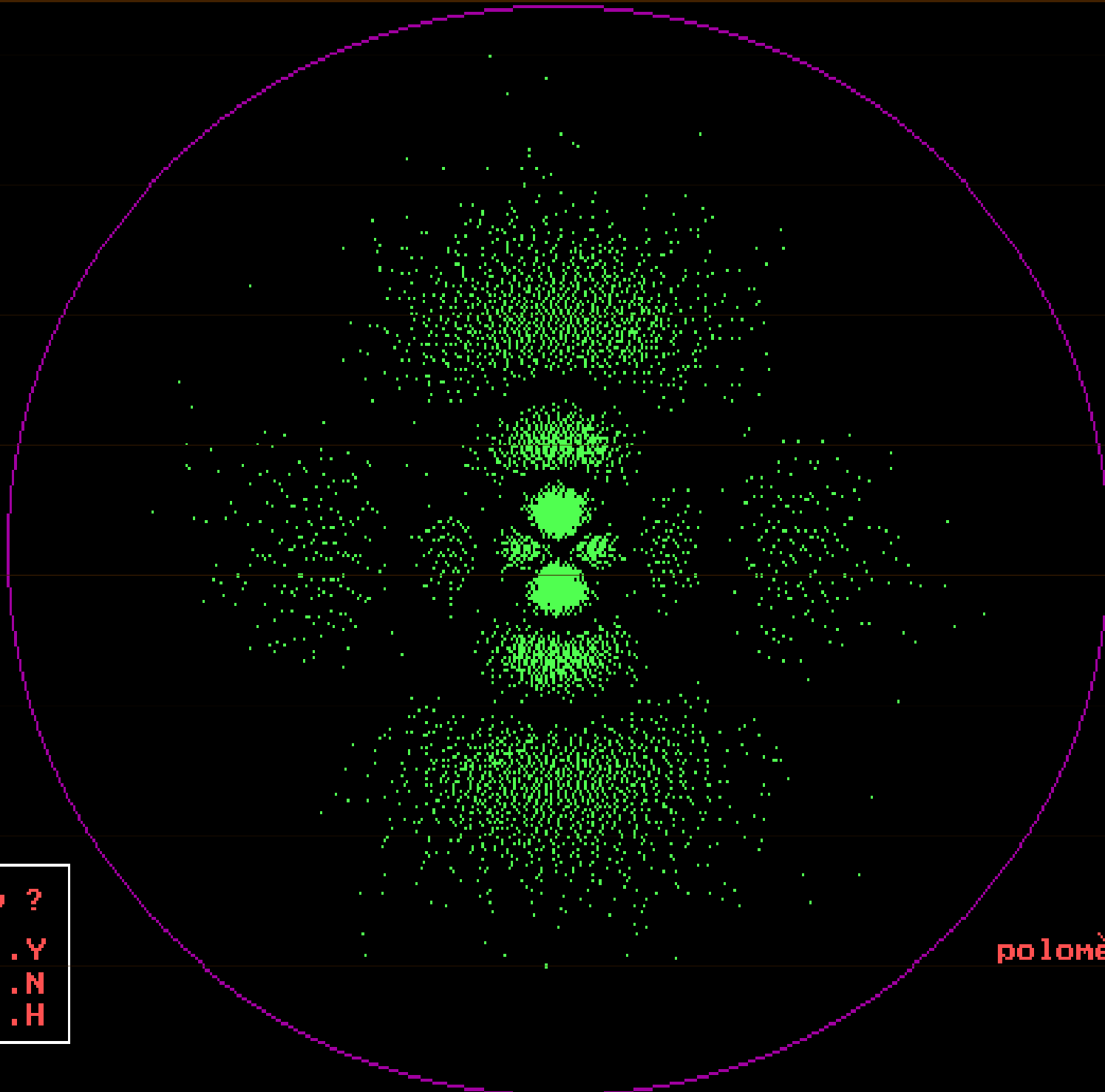
další stav ?  
ano.....Y  
ne.....N  
rad.hust...H

poloměr je 3.0 a

# atom vodíku v excitovaném stavu

1.021

$n=5$   
 $l=2$   
 $m=0$



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

poloměr je 80.0 a

relace neurcivosti  
v.



$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

1. Heisenbergova relace neurčitosti

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

2. Heisenbergova relace neurčitosti

Werner Heisenberg (1901-1976)



příklady:

dvojí filosofický výklad

důsledky a projevy

princip tototožnosti



Částice se stejnými fyzikálními vlastnostmi jsou navzájem nerozlišitelné.

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

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**

Třídy částic mají názvy podle statistických rozdělení, kterými se skupiny částic daného typu řídí: Boseho-Einsteinovo a Fermiho-Diracovo

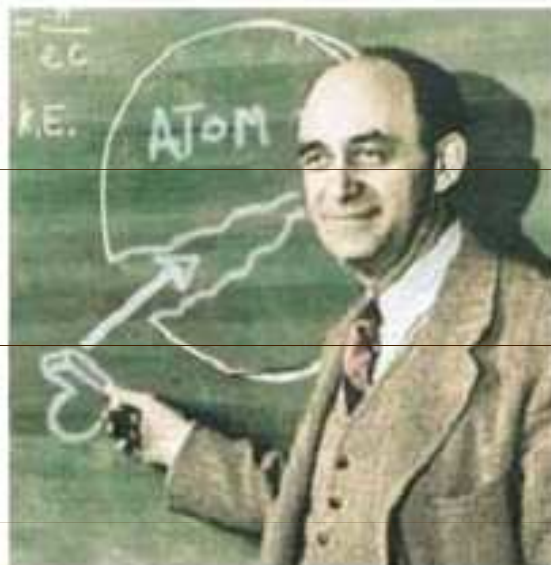
Pauliūv princip

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)



pro fermiony platí **Pauliův vylučovací princip:**

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



**Wolfgang Pauli (1900-1958)**

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  $m$

## 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:

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

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

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

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

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

Základním vztahem pro energii je energie elektronu v poli jádra:

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

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:

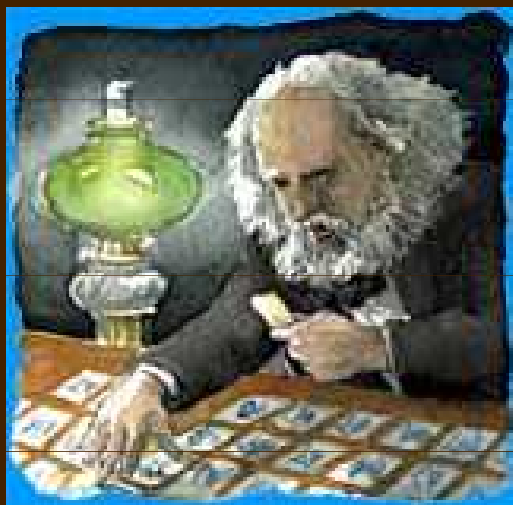
$$E = E_n + \Delta E_{ls}$$

V obalu je více elektronů: k předchozí energii přispívají další přídavné 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  $I_i \leftrightarrow S_i$
- interakce  $S_i \leftrightarrow S_j$
  
- interakce orbitálních a spinových magnetických momentů elektronů s magnetickým momentem jádra

# Periodická soustava prvků

1869 Mendělejev



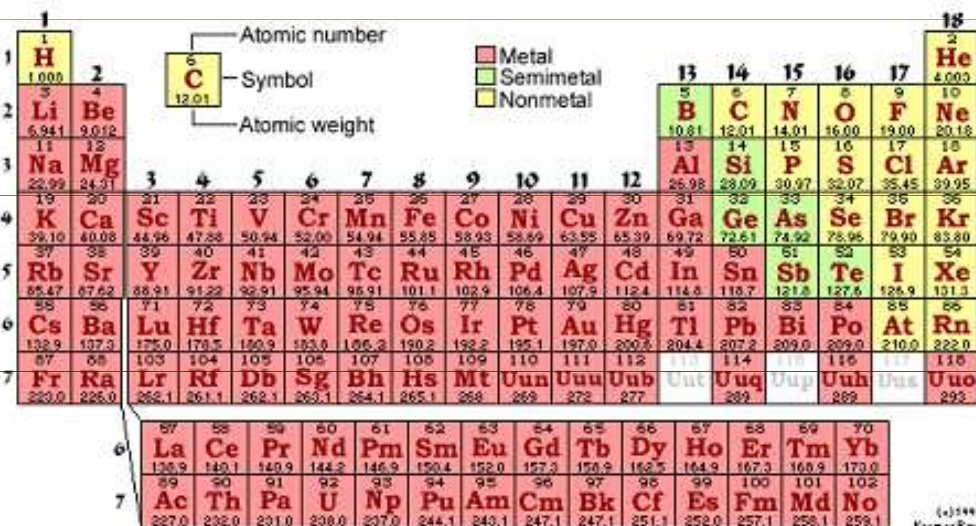
Prvky vypsal spolu s atomovými „vahami“ na papírky, seřazoval je do řádek. Když narazil na skokovou změnu v chemických a fyzikálních vlastnostech (F-Na, Cl-K), začal novou řádku. Hlavním úspěchem tohoto uspořádání byla předpověď nových prvků:  
 ekaaluminium – gallium  
 ekabór – scandium  
 ekasalicium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

Dimitrij Ivanovič  
 Mendělejev (1834-1907)

1												18						
1	<b>H</b> 1.008											<b>He</b> 4.003						
2	<b>Li</b> 6.941	<b>Be</b> 9.012											<b>Ne</b> 20.18					
3	<b>Na</b> 22.99	<b>Mg</b> 24.31											<b>Ar</b> 39.95					
4	<b>K</b> 39.10	<b>Ca</b> 40.08	<b>Sc</b> 44.96	<b>Ti</b> 47.88	<b>V</b> 50.94	<b>Cr</b> 52.00	<b>Mn</b> 54.94	<b>Fe</b> 55.85	<b>Co</b> 58.93	<b>Ni</b> 58.69	<b>Cu</b> 63.55	<b>Zn</b> 65.39	<b>Ga</b> 69.72	<b>Ge</b> 72.61	<b>As</b> 74.92	<b>Se</b> 78.96	<b>Br</b> 79.90	<b>Kr</b> 83.80
5	<b>Rb</b> 85.47	<b>Sr</b> 87.62	<b>Y</b> 88.91	<b>Zr</b> 91.22	<b>Nb</b> 92.91	<b>Mo</b> 95.94	<b>Tc</b> 98.91	<b>Ru</b> 101.1	<b>Rh</b> 102.9	<b>Pd</b> 106.4	<b>Ag</b> 107.9	<b>Cd</b> 112.4	<b>In</b> 114.8	<b>Sn</b> 118.7	<b>Sb</b> 121.8	<b>Te</b> 127.6	<b>I</b> 126.9	<b>Xe</b> 131.3
6	<b>Cs</b> 132.9	<b>Ba</b> 137.3	<b>Lu</b> 175.0	<b>Hf</b> 178.5	<b>Ta</b> 180.9	<b>W</b> 183.8	<b>Re</b> 186.2	<b>Os</b> 190.2	<b>Ir</b> 192.2	<b>Pt</b> 195.1	<b>Au</b> 197.0	<b>Hg</b> 200.6	<b>Tl</b> 204.4	<b>Pb</b> 207.2	<b>Bi</b> 209.0	<b>Po</b> 209.0	<b>At</b> 210.0	<b>Rn</b> 222.0
7	<b>Fr</b> 223.0	<b>Ra</b> 226.0	<b>Lr</b> 262.1	<b>Rf</b> 261.1	<b>Db</b> 262.1	<b>Sg</b> 263.1	<b>Bh</b> 264.1	<b>Hs</b> 265.1	<b>Mt</b> 268	<b>Uun</b> 269	<b>Uuu</b> 272	<b>Uub</b> 277	<b>Uut</b> 289	<b>Uuq</b> 289	<b>Uup</b> 289	<b>Uuh</b> 289	<b>Uus</b> 293	<b>Uuo</b> 293
6			<b>La</b> 138.9	<b>Ce</b> 140.1	<b>Pr</b> 140.9	<b>Nd</b> 144.2	<b>Pm</b> 146.9	<b>Sm</b> 150.4	<b>Eu</b> 152.0	<b>Gd</b> 157.3	<b>Tb</b> 158.9	<b>Dy</b> 162.5	<b>Ho</b> 164.9	<b>Er</b> 167.3	<b>Tm</b> 168.9	<b>Yb</b> 173.0		
7			<b>Ac</b> 227.0	<b>Th</b> 232.0	<b>Pa</b> 231.0	<b>U</b> 238.0	<b>Np</b> 237.0	<b>Pu</b> 244.1	<b>Am</b> 243.1	<b>Cm</b> 247.1	<b>Bk</b> 247.1	<b>Cf</b> 251.1	<b>Es</b> 252.0	<b>Fm</b> 257.1	<b>Md</b> 258.1	<b>No</b> 259.1		

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	$2 + 14 + 10 + 6 = 32$



valenční sféra, valenční elektrony:  
chemické vlastnosti

elektronový oktet sp: netečné plyny  
alkalické kovy

halogeny

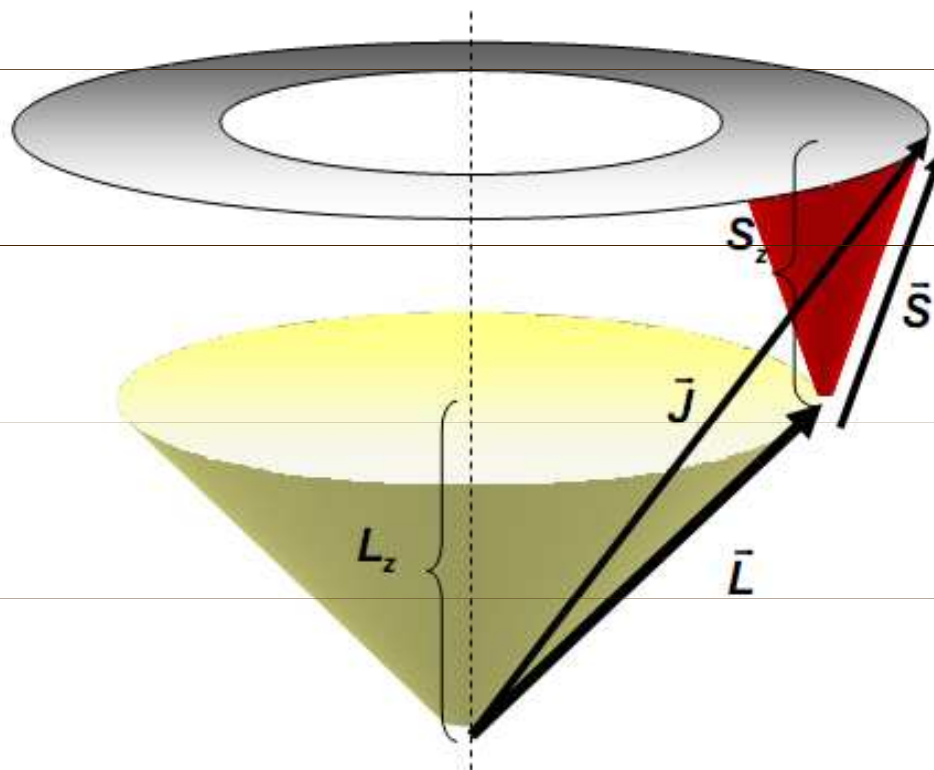
lanthanoidy  $_{57}\text{La} \rightarrow _{71}\text{Lu}$

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

## 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.



## 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:



Pro lehčí atomy je vhodnější způsob označovaný **LS**:

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

Pro těžší atomy je vhodnější způsob označovaný **jj**:

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

Kvantování všech 3 momentů hybnosti elektronového obalu:

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

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

$$\text{pro } n \text{ liché: } S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, \frac{n}{2} \quad m_S = -S, \dots, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, +S$$

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

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

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

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  $(n)^{2S+1}L_J$

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?

$m_1$	$m_2$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$L$	$S$	$J$	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)