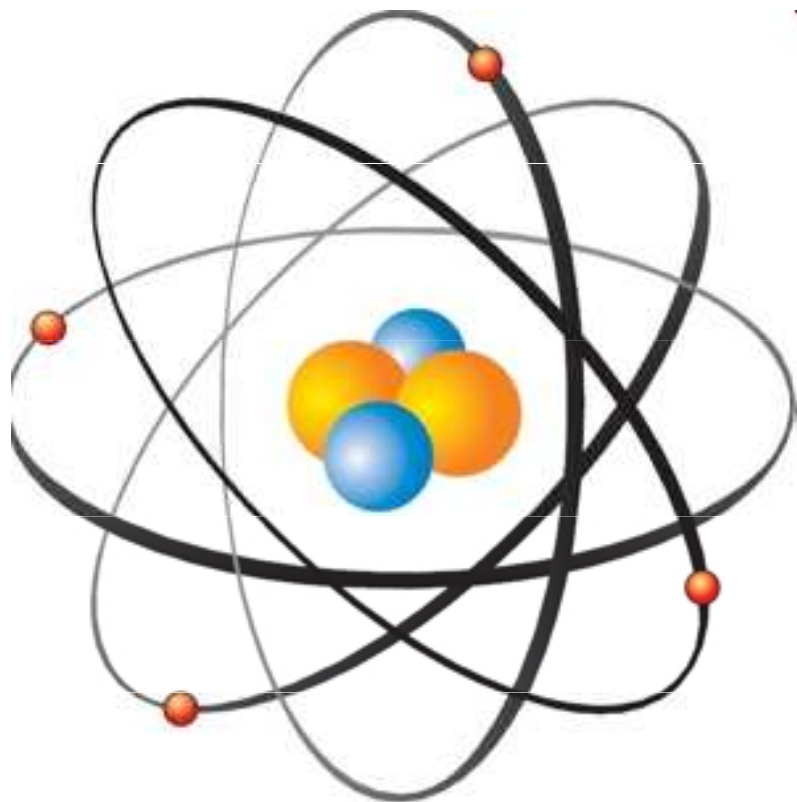


1. E. Rutherford (1911)

Malé kladné jádro ($r \sim 10^{-15}$ m, $V \sim 10^{-45}$ m³), kolem něj (jako v planetární soustavě) obíhají ve „velké“ vzdálenosti elektrony,

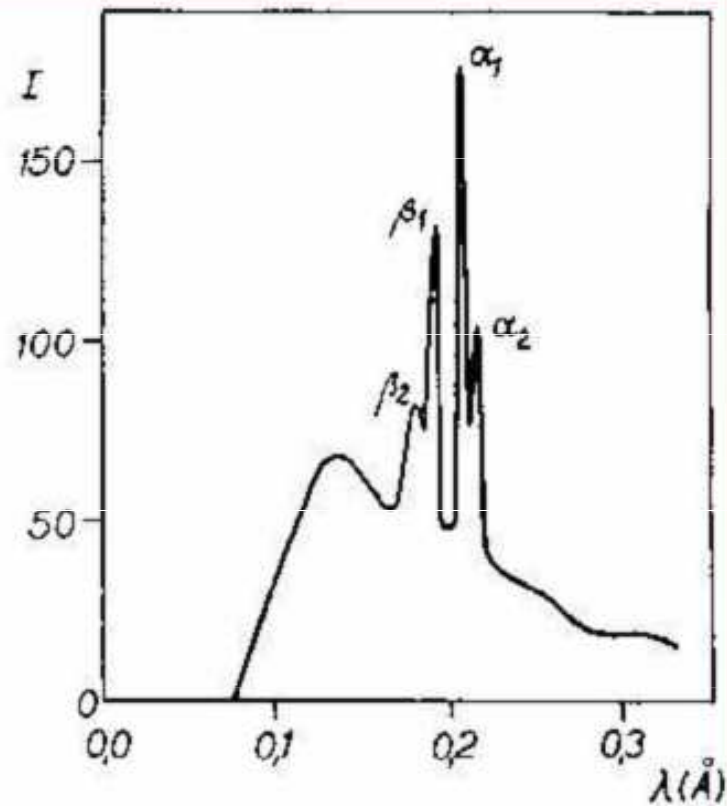
r (atomu) $\sim 10^{-10}$ m, $V \sim 10^{-30}$ m³,

$m_e:m_j = 1:7000 \rightarrow m_e:m_p = 1:1800$



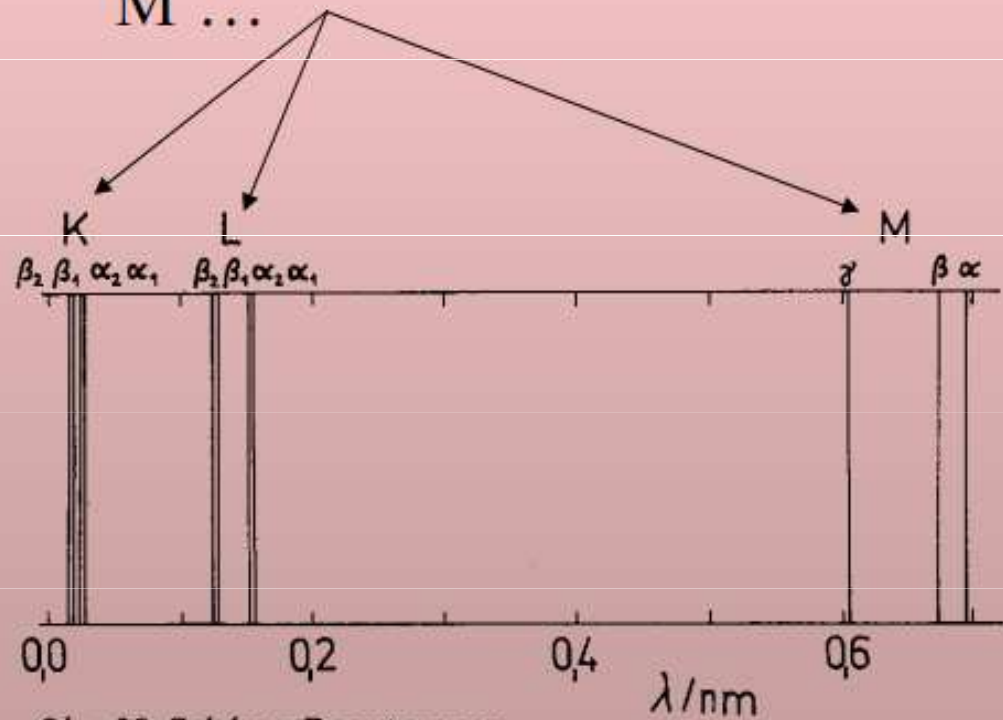
Není v měřítku

X - spektrum



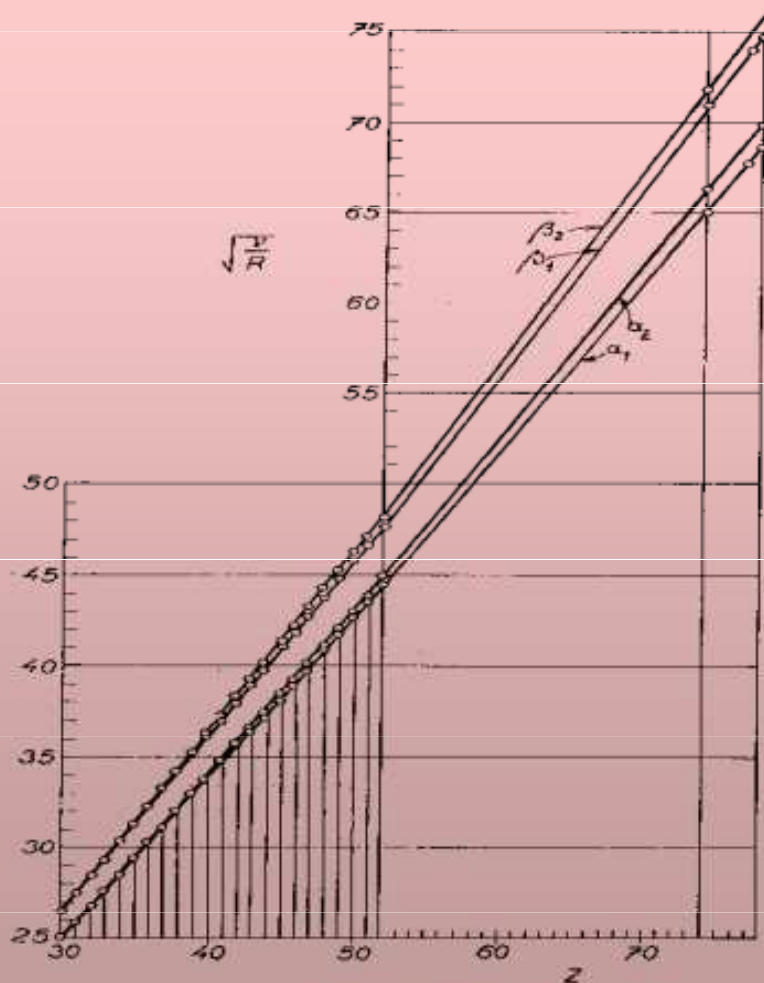
Obr. 7. Rozložení intenzity záření v rentgenovém spektru.

série a jejich další
jemná struktura, K, L,
M ...



Obr. 38. Schéma Roentgenova emisního spektra wolframu.

Moseleyho posunový zákon



Obr. 8. Moseleyho zákon.

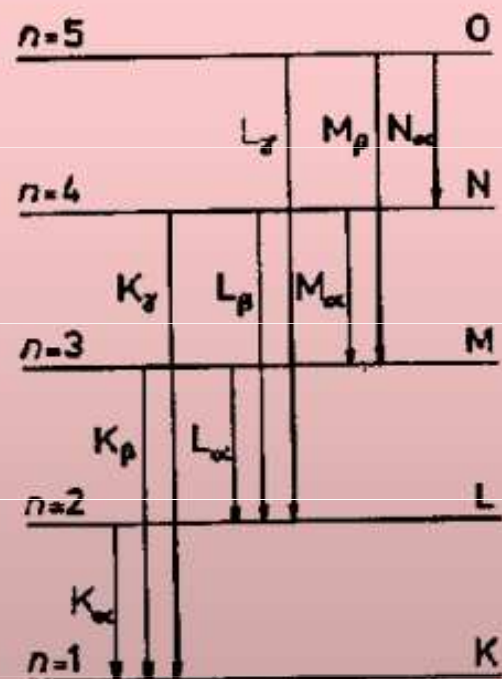
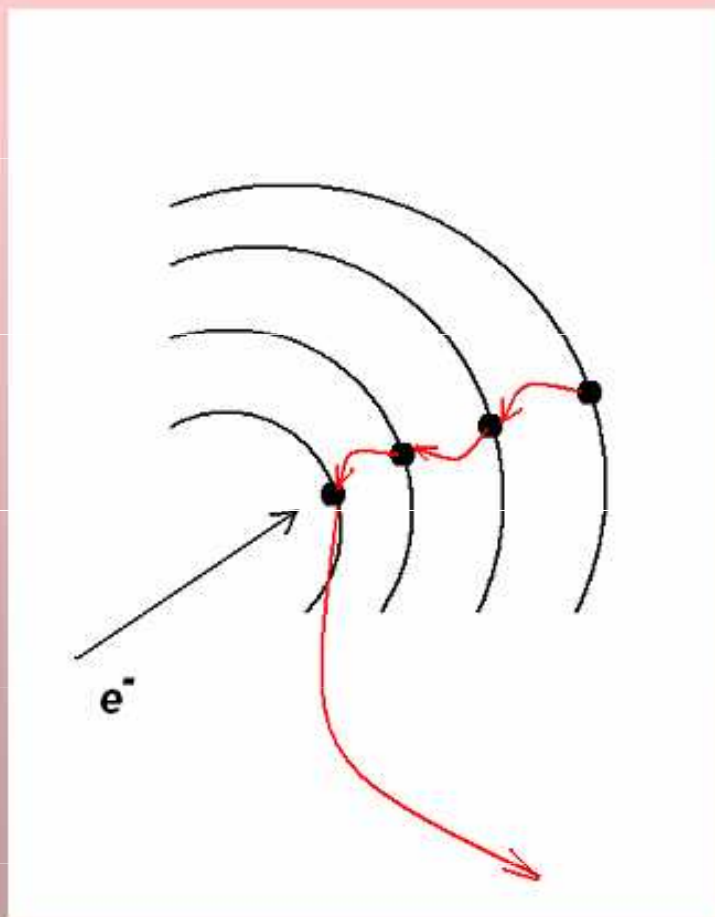
$$\sqrt{\nu} = a(Z - b)$$

a, b jsou charakteristické (materiálové) konstanty

Z je atomové číslo prvku

Bezvýhradná platnost M. zákona ukazuje na hlubší význam atomového čísla – včetně jednotkového kroku Z

Mechanismus vzniku



Obr. 39. Zjednodušené schéma termů sodíku při vzniku Roentgenova spektra.

Atomová spektra – historie spektroskopie

- 1666 – Isaac Newton studoval rozklad bílého světla na barevné spektrum – Newtonovy kroužky
- 1777 – Carl Scheele objevil UV záření – na základě fotoreakce chloridu rtuťného –
- 1800 – William Herschel prokázal existenci IČ záření
- 1814 - Joseph von Fraunhofer, studoval vznik barevných čar ve slunečním spektru a významně svými experimenty přispěl k jejich pozdějšímu vysvětlení



Atomové spektrum vodíku

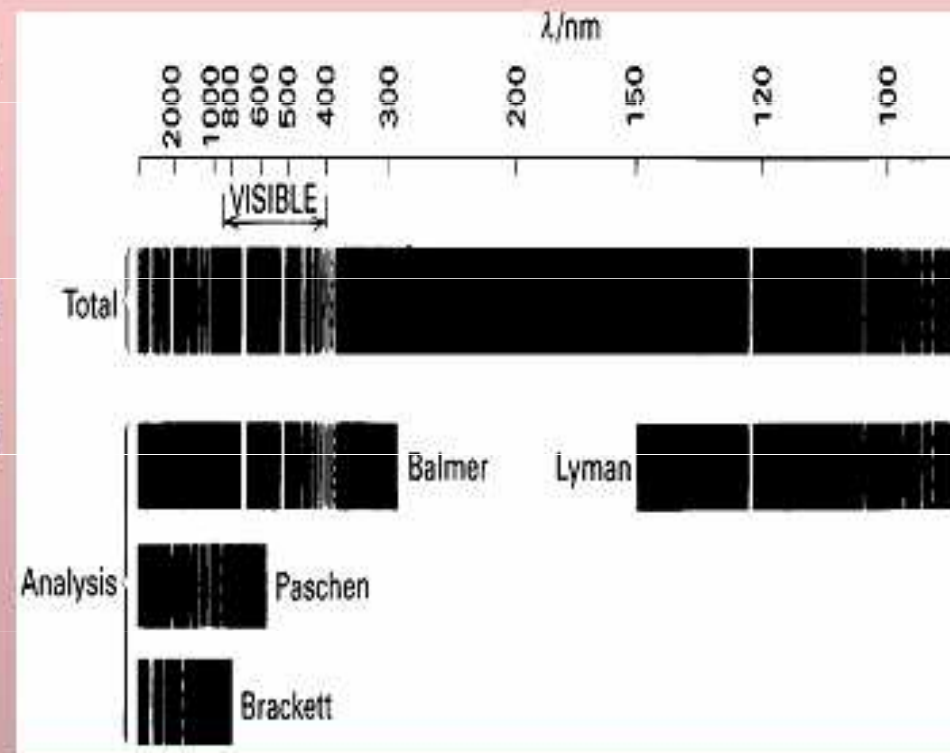
UV oblast Lymanova serie $n_1=1, n_2=2,3,4, \dots$

UV-VIS Balmerova serie $n_1=2$

↑
IČ Paschenova s. $n_1=3$

↓ Brackettova s. $n_1=4$

Pfundova s. $n_1=5$



spektrální čáry



hrana spektra

$n_2 \Rightarrow \infty$ pak nekvantové chování

Atomová spektra

Rozžhavené plyny či páry prvků vysílají záření pravidelně uspořádané ve formě spektrálních čar o určitých vlnových délkách

Balmer (1855) - vodík

$$\lambda = k \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

k je konstanta

n je celé kladné číslo, 3, 4, 5 atd.

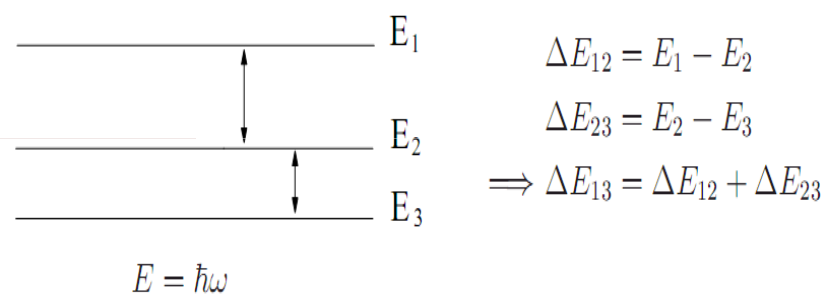
pro $n = 3$ 656,28 nm červená H_α čára

pro $n = 4$ 486,13 nm modrá H_β čára

Ritzův kombinační princip, 1908

Empirické pravidlo pro hledání čar ve spektrech

- Nové spektrální čáry jsou dány jako součet (rozdíl) frekvencí již známých čar!



$$\Rightarrow \omega_{13} = \omega_{12} + \omega_{23}$$

Výpočty

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e(Ze)}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad mvr = \frac{h}{2\pi} n = n\hbar$$

$$r = \frac{e(Ze)}{4\pi\epsilon_0 mv^2} = \frac{Ze^2 mr^2}{4\pi\epsilon_0 m^2 r^2 v^2} = \frac{Ze^2 mr^2}{4\pi\epsilon_0 \frac{h^2 n^2}{4\pi^2}} = \frac{\pi Ze^2 mr^2}{\epsilon_0 h^2 n^2}$$

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{Z\pi e^2 m}$$

Aplikace na atom vodíku, $Z=1$, $n=1$

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m} = a_0$$

$$a_0 = 5,29177 \cdot 10^{-11} \text{ m} \sim 0,0529 \text{ nm}$$

Bohrův poloměr

Rydbergova konstanta

při použití vlnočtu podle relace

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

dostaneme

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

obecně

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

R_H je Rydbergova konstanta

lze ji vypočítat i měřit

$R_H = 109\,677,576 \text{ cm}^{-1}$ experimentální hodnota

$R_H = 109\,737,3177 \text{ cm}^{-1}$ teoretická hodnota

Atkins: $109\,737,153 \text{ cm}^{-1}$

$$\tilde{\nu}_{\infty} = \frac{R_H}{n^2}$$

vlnčet hrany spektra

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = h\nu = \frac{Z^2 e^4 m}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

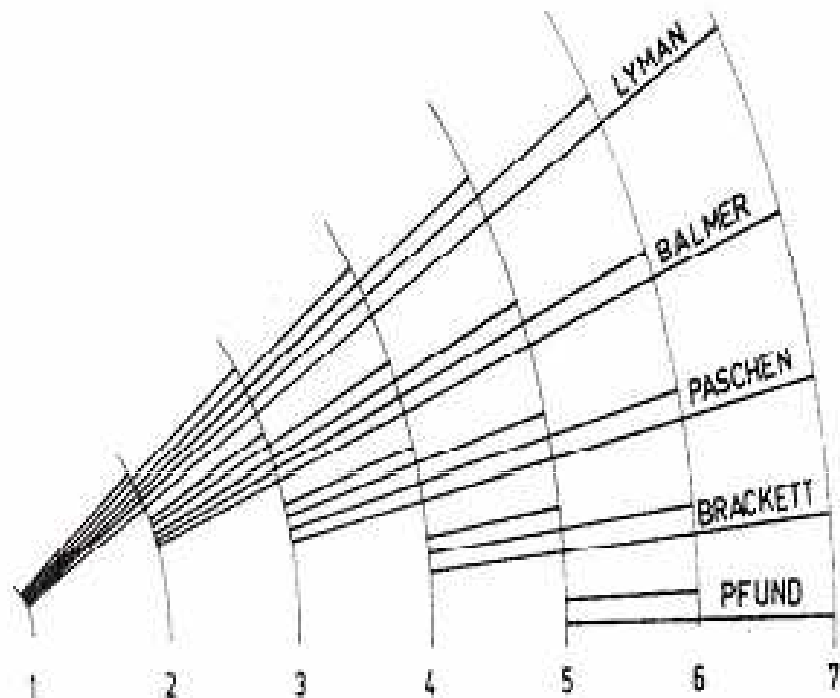


R_H – Rydbergova konstanta

ve shodě s experimentem

Schéma energetických termů

Grotrianův diagram



Kvantové dráhy elektronu ve vodíkovém atomu a vznik spektrálních čar (dole je udáno hlavní kvantové číslo).

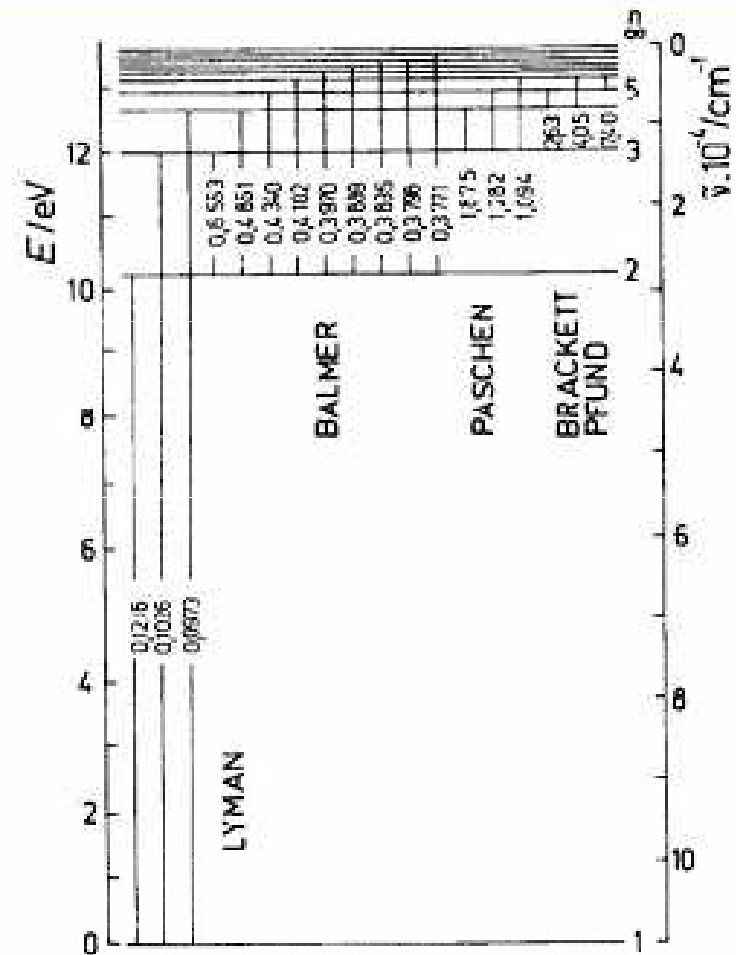
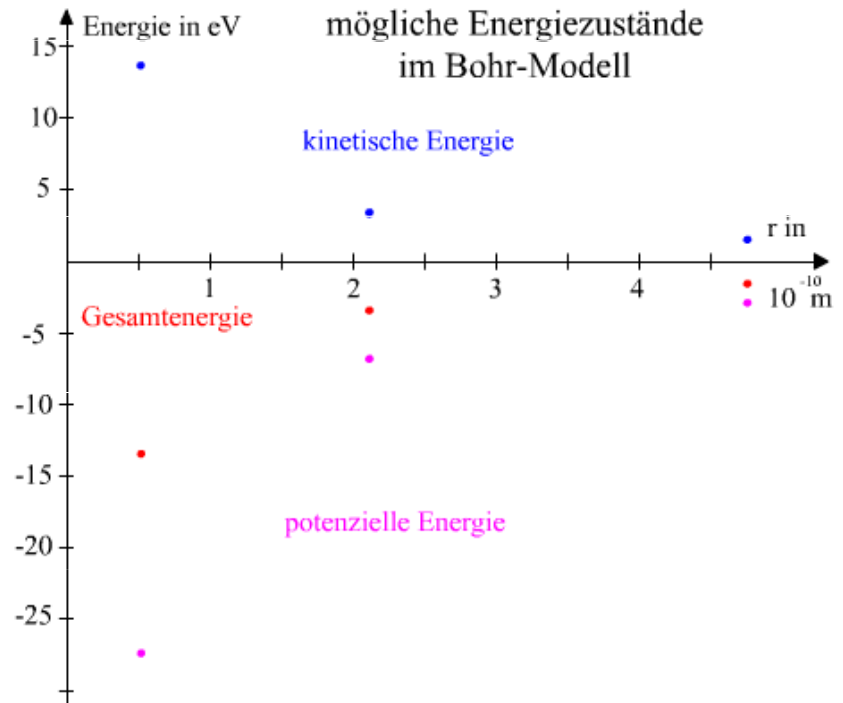
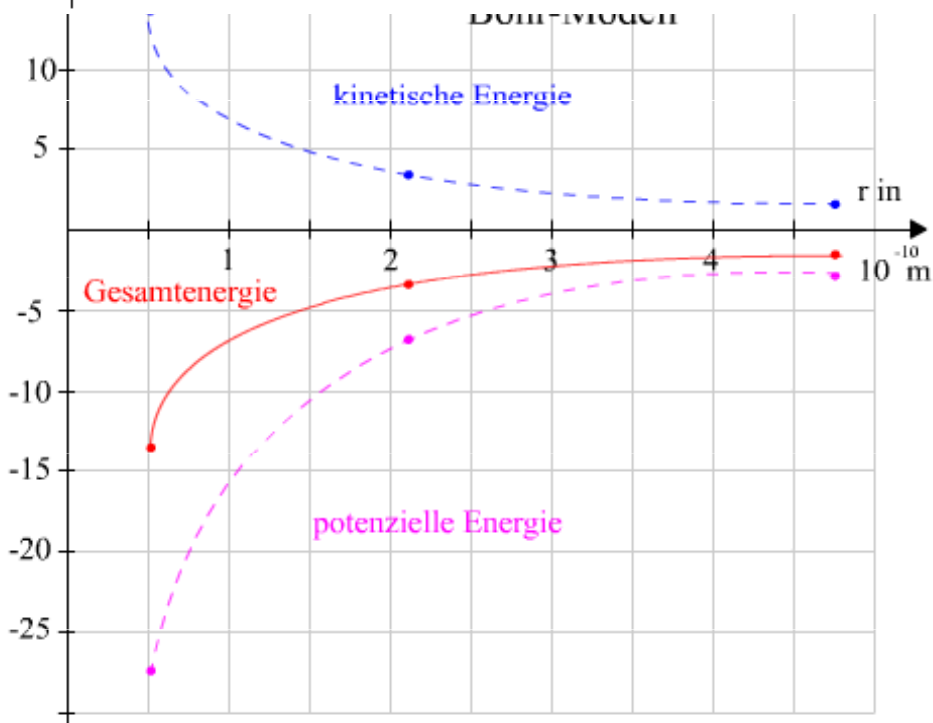
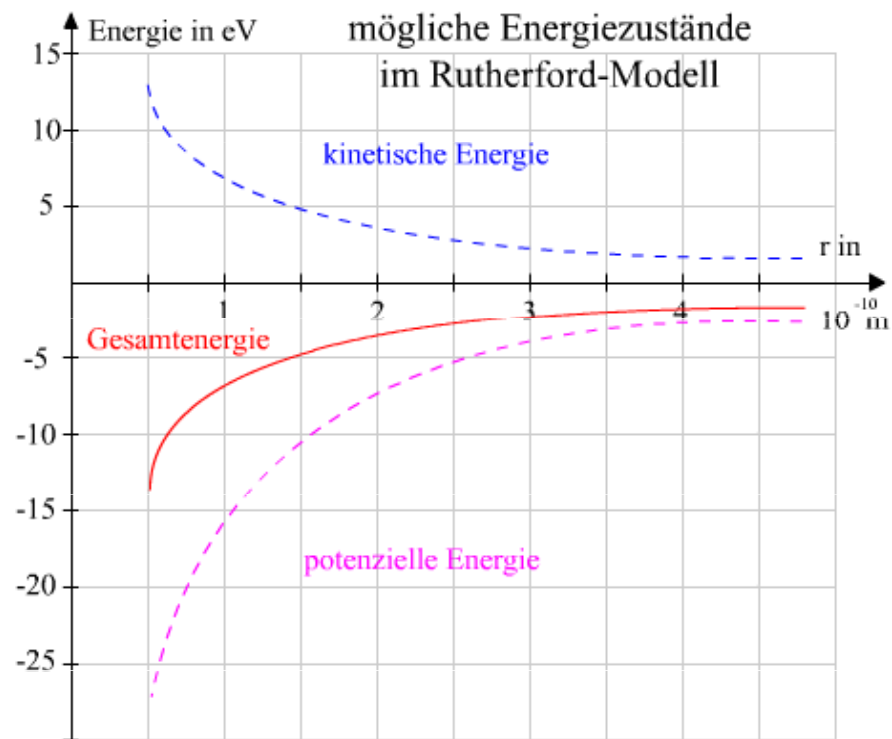


Schéma termů vodíkového atomu podle Grotriana (vlnové délky čar v μm).



Jiné atomy - helium

Helium $Z=2$ po odtržení $1e \rightarrow \text{He}^+$, podobně Li^{2+} , Be^{3+}

$$\tilde{\nu} = 4R_{\text{He}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$n_1 = 1, n_2 = 2, 3 \dots$

$n_1 = 2, n_2 = 3, 4 \dots$

$n_1 = 3, n_2 = 4, 5 \dots$

$n_1 = 4, n_2 = 5, 6 \dots$

RYDBERG CONSTANTS AND FIRST MEMBERS OF LYMAN SERIES FOR HYDROGEN-LIKE IONS

Hydrogen-like Ion	$R \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{2,1} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{2,1 \text{ vac}} \text{ \AA}$
H	109,677.747	82,259.67	1215.663
He^+	109,722.43	329,189.1	303.777
* Li^{++}	109,728.89	740,780.4	134.993
Be^{+++}	109,730.79	1,317,118	75.923

* Referring to the isotope of mass 7.

Pozn.: Linie jsou cca o 0,2 nm kratkovlnější než vodíkové – vliv jádra

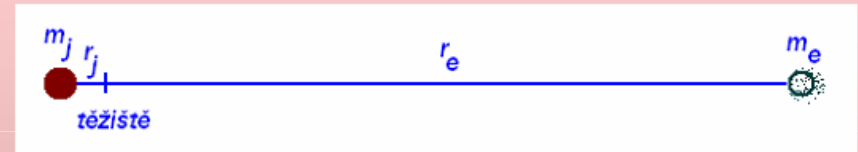
Jiné atomy

pro Li^{2+} platí

$$\tilde{\nu} = 9R_{\text{Li}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

podobnou strukturu mají atomová spektra alkalických kovů

Korekce na elipticitu



$$m_j \gg m_e \rightarrow r_j \ll r_e$$

redukovaná hmotnost μ

$$\mu = \frac{m m_p}{m + m_p}$$

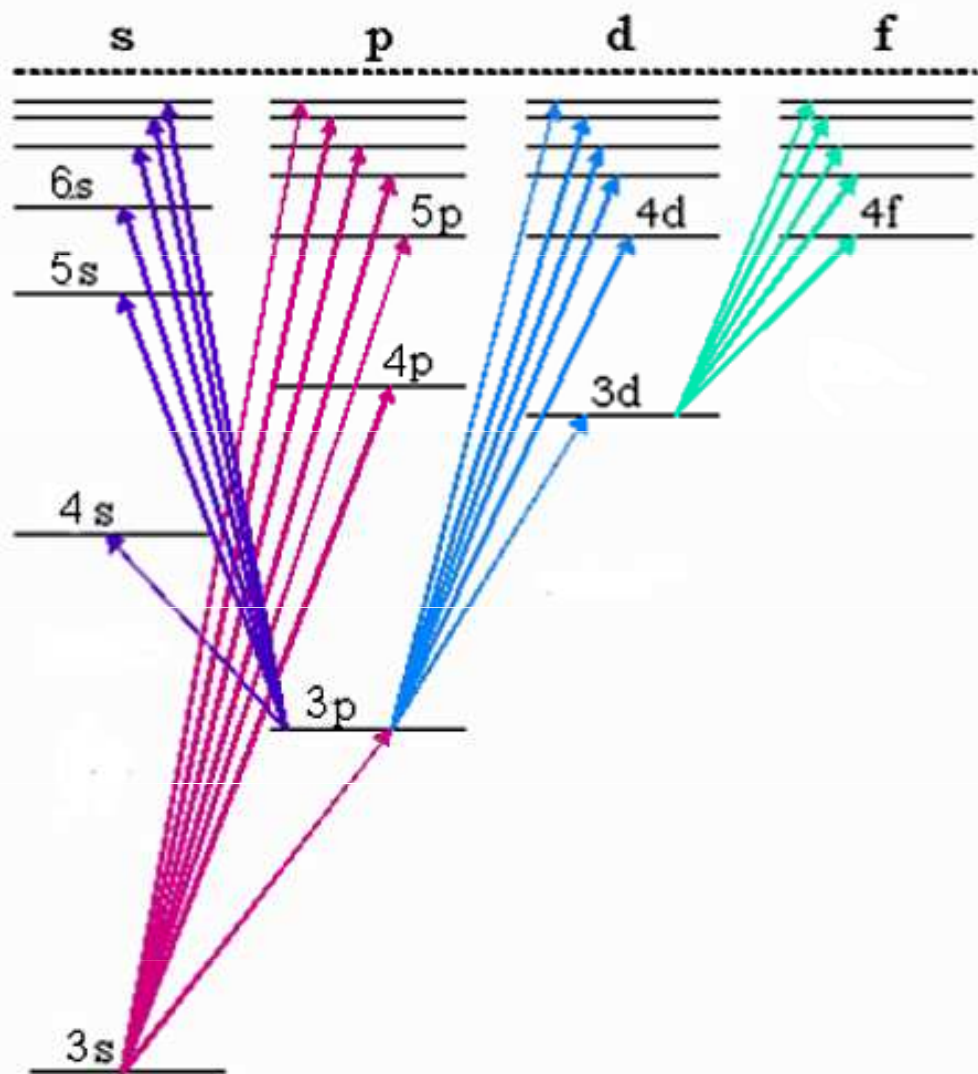
pro $m_p \gg m$

$$\mu \cong m$$

Sommerfeld

místo „kruhových“ drah zavedl eliptické dráhy – tím se zavedla dvě kvantová čísla n_r (radiální), k – azimutální č. součet $n_r + k = n$ (Bohrovo kv. číslo), $n_r/k = b/a$ (velká a malá poloosa)

- to umožňovalo vysvětlit část jemné struktury atomových spekter – štěpení čar K, L, M, N, O, P... na jemnou strukturu s, p, d, f, g, h ...
- zavedl „výběrová pravidla“ pro povolené a zakázané přechody



$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$
 s, p, d, f, g, h, ...

sharp principal diffuse fundamental

přeskoky - optická spektra:

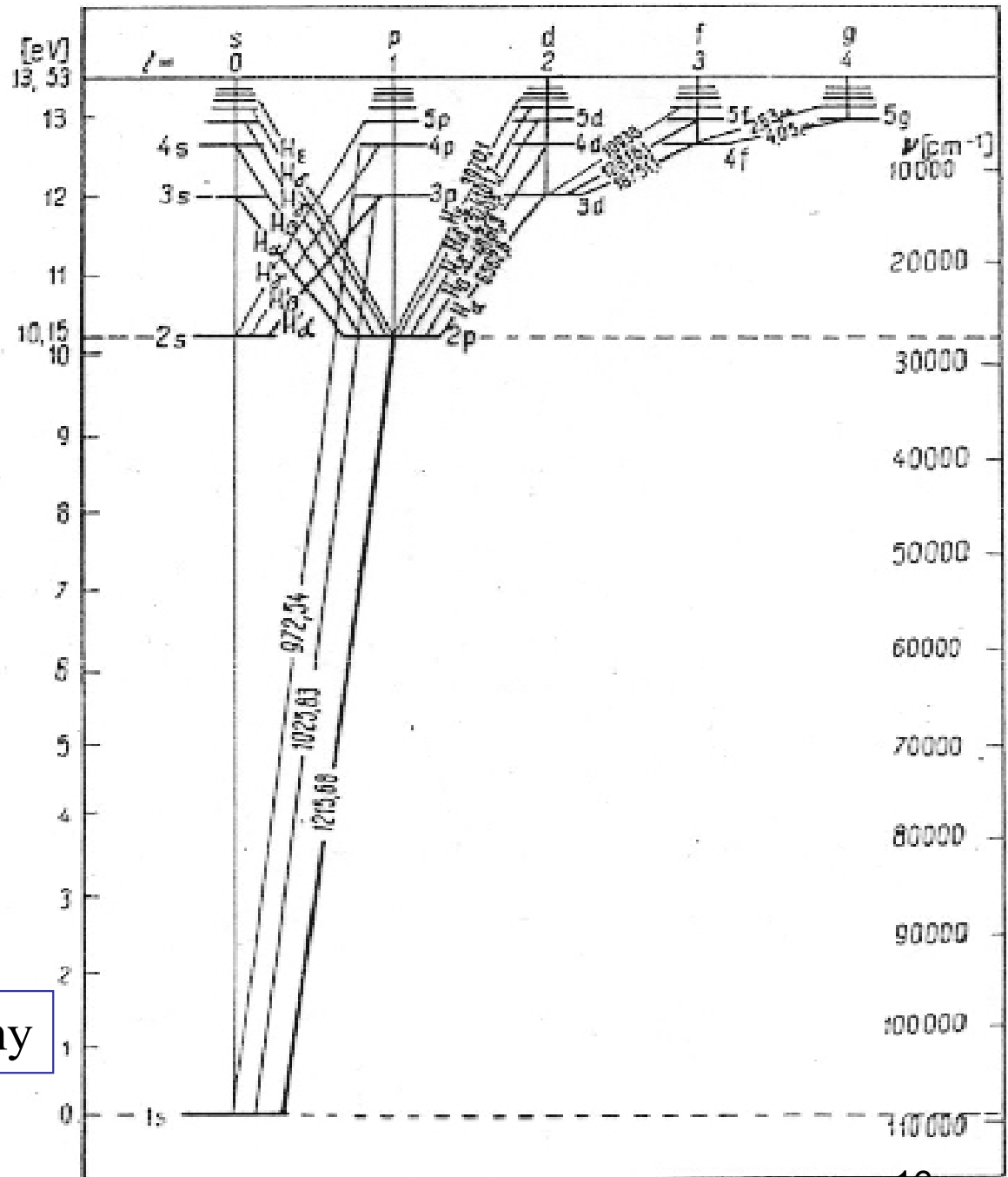
výběrová pravidla:

$n \rightarrow n'$ libovolně

$l \rightarrow l'$ $\Delta l = \pm 1$

$m \rightarrow m'$ $\Delta m = 0, \pm 1$

Grotrianovy diagramy



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

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).

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

Vlastnosti elektronu v atomovém obalu

stav elektronu je jednoznačně určen 4 kvantovými čísly:

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

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

l – vedlejší kvantové číslo – velikost orbitálního momentu hybnosti:

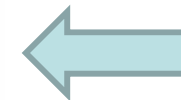
$$L = \sqrt{l \cdot (l + 1)} \cdot \hbar \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$$

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:

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



Postuláty kvantové mechaniky

- Fyzikální stav částice v čase t je co nejúplněji popsán komplexní vlnovou funkcí $\psi(x,t)$,

- vlnová funkce $\psi(x,t)$ i její první a druhá derivace $\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x}$, $\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2}$ musejí být spojité, konečné, jednoznačné a kvadraticky integrovatelné.

- Každá fyzikálně měřitelná veličina (pozorovatelná) může být v kvantové mechanice reprezentována **hermitovským** operátorem (jeho vlastní hodnota je reálné číslo).

- Přípustným výsledkem měření veličiny F reprezentované operátorem \hat{F} je kterákoliv z vlastních hodnot f_i veličiny F , pro niž platí

$$\hat{F} \psi_i = f_i \psi_i$$

- Střední (očekávaná) hodnota $\langle F \rangle$ libovolné měřitelné veličiny F odpovídající operátoru \hat{F} se vypočte podle

$$\langle F \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{F} \psi d\tau$$

vlnová funkce

ψ musí být normovaná

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau = 1$$

zajišťuje, že pravděpodobnost nalezení částice v reálném prostoru je jednotková

potřebné operátory se získají podle následujících principů

<u>proměnná</u>	<u>operátor</u>	<u>výraz pro operátor</u>	<u>operace</u>
x	x	x	násobení
p_x	p_x	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$	
E	E	$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}$	

Pro stacionární (časově nezávislé) systémy

$$\psi = \psi(x)$$

$$\psi \neq \psi(t)$$

výraz $\psi\psi^* dx$

je úměrný pravděpodobnosti
nalezení částice v intervalu od
x do $x+dx$ (Max Born)

STRATEGIE

principy kvantové mechaniky - postuláty



„jednoduché“ modely
potenciálová jáma 1D → 3D
tuhý rotor
harmonický oscilátor



atom vodíku



molekulový ion vodíku atom helia molekula vodíku

TAKTIKA

základní rovnice

analytické řešení

aproximace - zjednodušení

„nejlepší“ řešení – variační princip

SCHRÖDINGEROVA ROVNICE

základní rovnice kvantové mechaniky (postulát)

SPRÁVNOST - POTVRZENA EXPERIMENTY

diferenciální rovnice pro komplexní funkci $\Psi(\vec{r}, t)$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi - V(\vec{r}, t) \Psi, \quad \text{kde } \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \text{Planckova konstanta dělená } (2\pi)$$

i imaginární jednotka

$V(\vec{r}, t)$ potenciální energie

pokud potenciální energie není explicitní funkcí času, tj. $V(\vec{r}, t) = V(\vec{r})$

je výhodné vyjádřit funkci $\Psi(\vec{r}, t)$ ve tvaru $\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}) \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right)$

E celková energie

po dosazení - tzv. STACIONÁRNÍ (BEZČASOVÁ) SCHRÖDINGEROVA ROVNICE

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(\vec{r}, t)] \Psi = 0$$

fyzikální požadavky na řešení Schrödingerovy rovnice, resp. na vlastnosti funkce $\Psi(\vec{r}, t)$

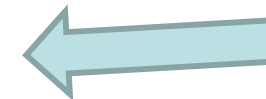
1) funkce Ψ je konečná $\int_{\text{prostor}} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1$, tj. $\lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} |\Psi| = 0$

2) funkce Ψ je spojitá a má spojitě i derivace

3) je funkce,
tj. přiřazuje každému bodu prostoru v každém okamžiku jedinou hodnotu

Řešení stacionární Schrödingerovy rovnice splňující uvedené fyzikální požadavky obecně existuje jen pro některé hodnoty energie.

soubor těchto hodnot energie = spektrum energie



Kvantování energie je v kvantové mechanice důsledek fyzikálních požadavků. Je to charakteristická vlastnost všech stabilních systémů.

Kromě energie jsou v kvantové mechanice kvantovány i některé další fyzikální veličiny, např. moment hybnosti.

Schrödingerovu rovnici lze snadno formulovat i pro složité systémy, stačí znát potenciální energii systému.

Přesné matematické řešení v řadě případů (zatím?) známo není, ví se jen, že principiálně existuje.

$|\Psi|^2$ Hustota pravděpodobnosti

pravděpodobnost experimentálního nalezení částice popsané touto vlnovou funkcí v daném místě a čase

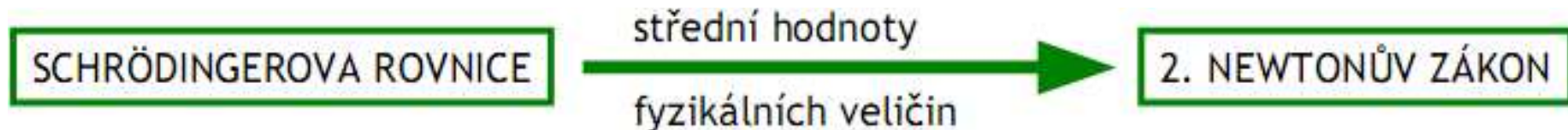
poznámka

- při detekci najdeme částici v určitém místě a čase buď celou nebo ji tam nenajdeme vůbec
je-li např. hodnota vlnové funkce elektronu v daném místě a čase $|\Psi|^2 = 0.2$, pak je pravděpodobnost nalezení elektronu v daném místě a čase 20% tvrzení, že „je tam 20% elektronu“ je velmi nesprávné !!!!!!!!
- zahrnuje-li experiment velký počet identických částic, jež jsou všechny popsané stejnou vlnovou funkcí Ψ , pak je $|\Psi|^2$ úměrná skutečné hustotě částic

OBLAST PLATNOSTI SCHRÖDINGEROVY ROVNICE

- uvedený tvar je pro nerelativistické problémy (není brána do úvahy závislost hmotnost na rychlosti)
- platí i v makrosvětě, ale kvantové efekty nejsou v makrosvětě pozorovatelné

Newtonovská mechanika platící pro tělesa složená z mnoha mikročástic je přibližnou verzí kvantové mechaniky



Bohr

klasické orbity

stacionární orbity

kvantování L

přeskoky $\hbar\omega_{nm} = E_n - E_m$

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/spin.html>

Schrödinger

- $H_{\text{klas.}} = \frac{p^2}{2m} + V(r)$

- kvantování $x_{\text{klas.}} \rightarrow x$ $p_{\text{klas.}} \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

$$H(x, p) \rightarrow H\left(x, -i\hbar \frac{d}{dx}\right)$$

$$H\psi = E\psi \quad E_n, \psi_{nlm}$$

- centrálně sym. problém $V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{|\vec{r}|}$

→ mohu separovat proměnné

$$r \mid \vartheta, \varphi$$

$$\psi = \mathfrak{R}(r) \cdot Y(\vartheta, \varphi)$$

- Zlaté pravidlo poruchového počtu

$$w_{nm}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{nm}|^2 \delta(\hbar\omega \pm (E_n - E_m))$$



energie: shoda s Bohrovým modelem

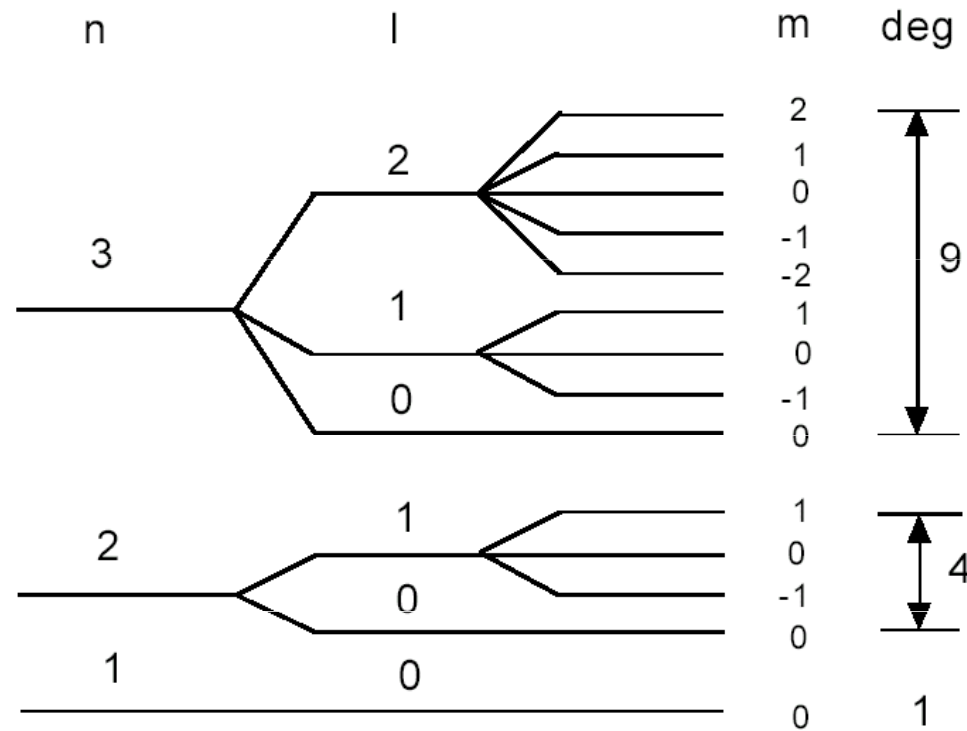
$$E_n = -\frac{R_y}{n^2}$$

$$n = n_r + l + 1 \quad n_r = 0, 1, \dots$$

pro dané n : $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

$$m = -l, \dots, l \quad 2l + 1$$

"náhodná" degenerace $\sum_0^{n-1} (2l + 1) = n^2$



orbitaly: $\mathcal{R}_{nl}(r) \quad |u_{nl}(r)|^2$... radiální hustota pravděpodobnosti (nalezení částice ve vzdálenosti r od počátku)

1 = 0, 1, 2, 3, 4, 5, ...
s, p, d, f, g, h, ...

sharp principal diffuse fundamental

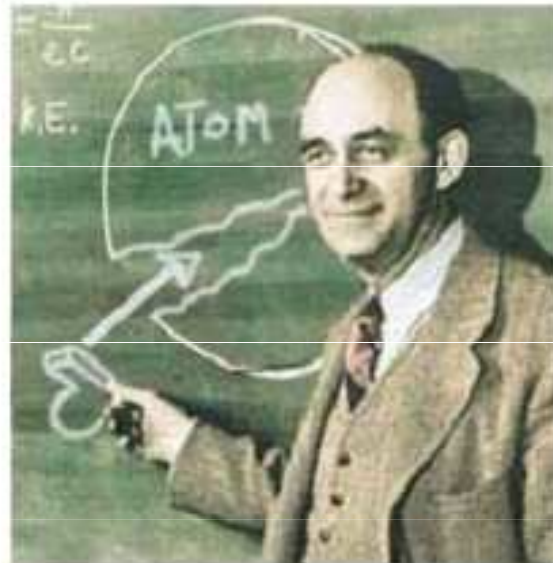
Pauliūv princip

pro fermiony platí **Pauliův vylučovací princip:**

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



Wolfgang Pauli (1900-1958)



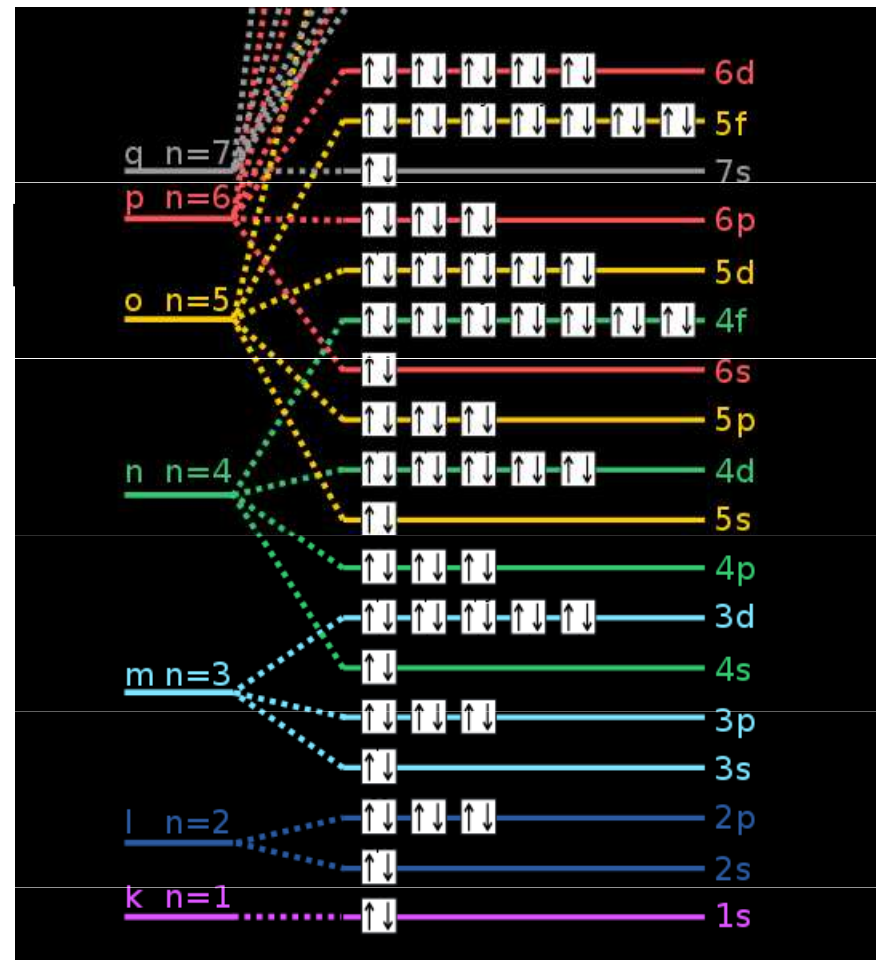
Enrico Fermi (1901-1954)



Paul Dirac (1902-1984)

pro fermiony platí **Pauliův vylučovací princip**:

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



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

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/atomic/grotrian.html>

Vlastnosti elektronu v atomovém obalu

stav elektronu je jednoznačně určen 4 kvantovými čísly:

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

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

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:

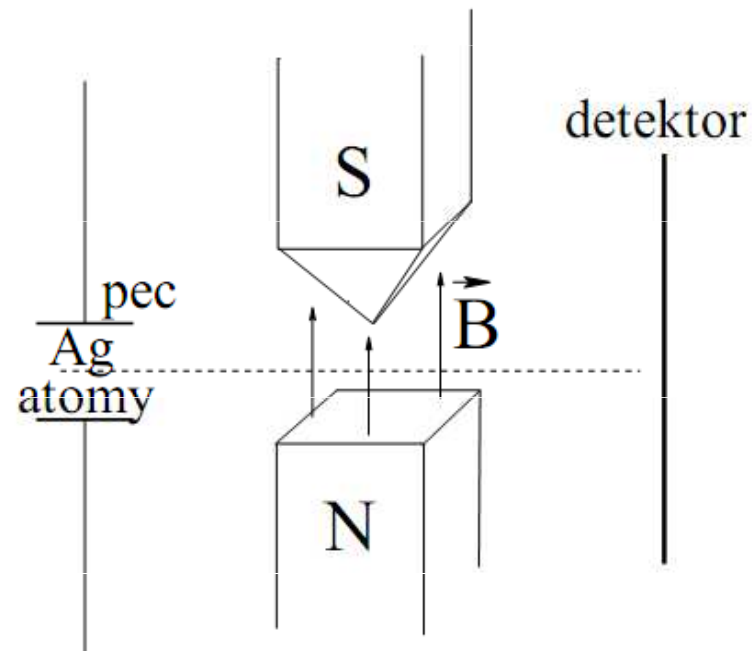
$$L_z = m \cdot \hbar \quad m = -l, -l + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l - 1, l$$

m_s – spinové kvantové číslo – složka vlastního momentu hybnosti:

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

Stern - Gerlach

1922



$$\vec{F} = -\text{grad}(-\vec{\mu} \cdot \vec{B})$$

$$F_z = \mu \cdot \frac{\partial B}{\partial z}$$

(interakční energie) $U = \frac{1}{2} \vec{H} \cdot \vec{B} ;$

$$B = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$$

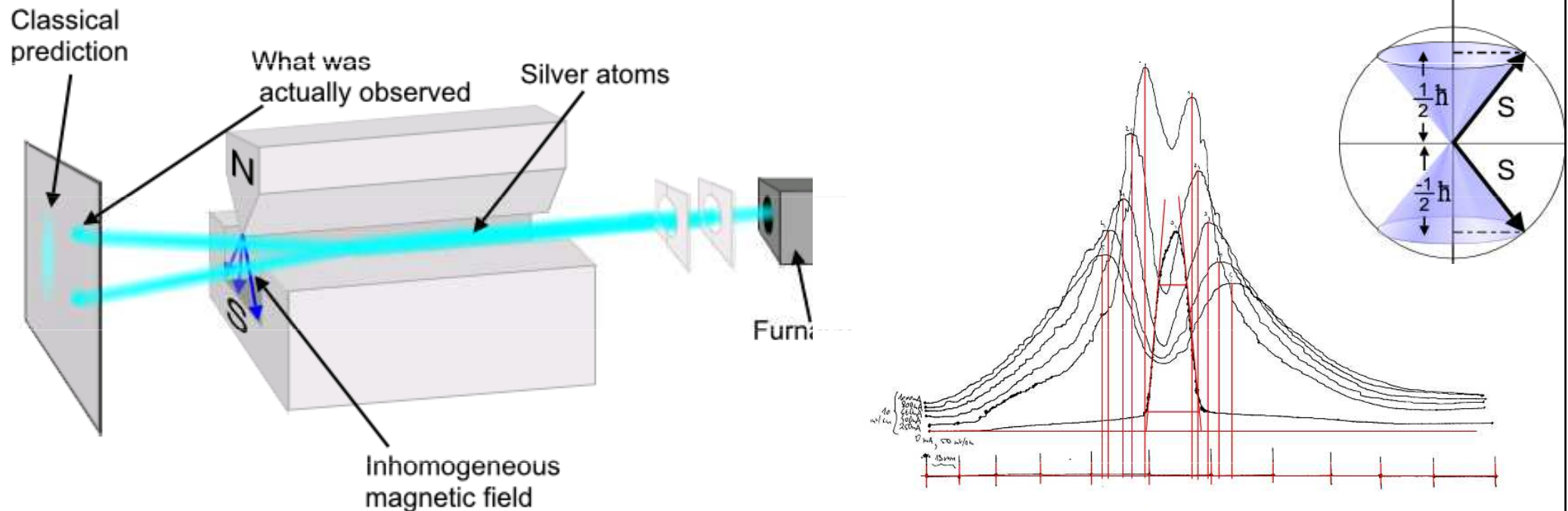
měření spinu → klasické očekávání: $S \in (-|\mu|, +|\mu|)$
kvantový výsledek: $\pm |\mu|$

Stern Gerlachův pokus

Atomy jistých prvků, např. draslíku mají v obalu nespárovaný elektron. KT předpovídá existenci vlastnosti - spinu elektronu a s ním souvisejícího magnet. momentu elektronu.

Pokud vyšleme svazek atomů K do nehomogenního magnet. pole, budeme fakticky pozorovat, jakoby polovina atomů měla magnet. moment ve směru pole a druhá opačně.

Díky nehomogenitě pole se svazek rozštěpí a na základě tohoto rozštěpení budeme schopni stanovit magnetický moment elektronu (Bohrův magneton)



Obrázek 1: Záznam měření

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	
	H 1 1.008																			He 2 4.003
1	Li 3 6.941	Be 4 9.012																		
2	Na 11 22.99	Mg 12 24.31																		
3	K 19 39.10	Ca 20 40.08	Sc 21 44.96	Ti 22 47.88	V 23 50.94	Cr 24 52.00	Mn 25 54.94	Fe 26 55.85	Co 27 58.93	Ni 28 58.69	Cu 29 63.55	Zn 30 65.39	Ga 31 69.72	Ge 32 72.61	As 33 74.92	Se 34 78.96	Br 35 79.90	Kr 36 83.80		
4	Rb 37 85.47	Sr 38 87.62	Y 39 88.91	Zr 40 91.22	Nb 41 92.91	Mo 42 95.94	Tc 43 98.91	Ru 44 101.1	Rh 45 102.9	Pd 46 106.4	Ag 47 107.9	Cd 48 112.4	In 49 114.8	Sn 50 118.7	Sb 51 121.8	Te 52 127.6	I 53 126.9	Xe 54 131.3		
5	Cs 55 132.9	Ba 56 137.3	Lu 71 175.0	Hf 72 178.5	Ta 73 180.9	W 74 183.8	Re 75 186.2	Os 76 190.2	Ir 77 192.2	Pt 78 195.1	Au 79 197.0	Hg 80 200.6	Tl 81 204.4	Pb 82 207.2	Bi 83 209.0	Po 84 209.0	At 85 210.0	Rn 86 222.0		
6	Fr 87 223.0	Ra 88 226.0	Lr 103 262.1	Rf 104 261.1	Db 105 262.1	Sg 106 263.1	Bh 107 264.1	Hs 108 265.1	Mt 109 268	Uun 110 269	Uuu 111 272	Uub 112 277	Uut 113 289	Uuq 114 289	Uup 115 289	Uuh 116 289	Uus 117 293	Uuo 118 293		
			6	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70			
				La 138.9	Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm 146.9	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0			
			7	Ac 227.0	Th 232.0	Pa 231.0	U 238.0	Np 237.0	Pu 244.1	Am 243.1	Cm 247.1	Bk 247.1	Cf 251.1	Es 252.0	Fm 257.1	Md 258.1	No 259.1			

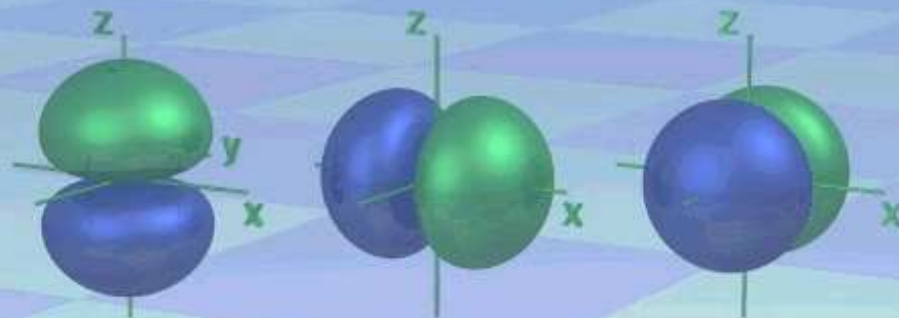
1s

The Orbitron



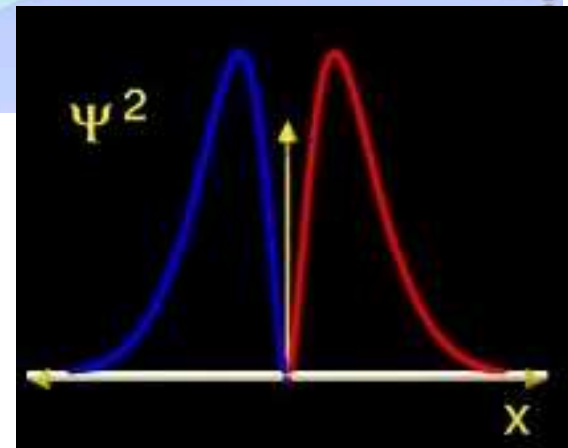
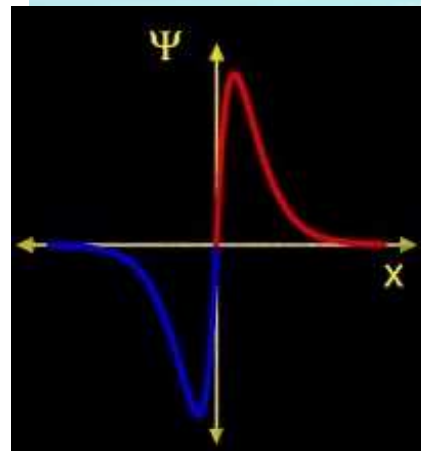
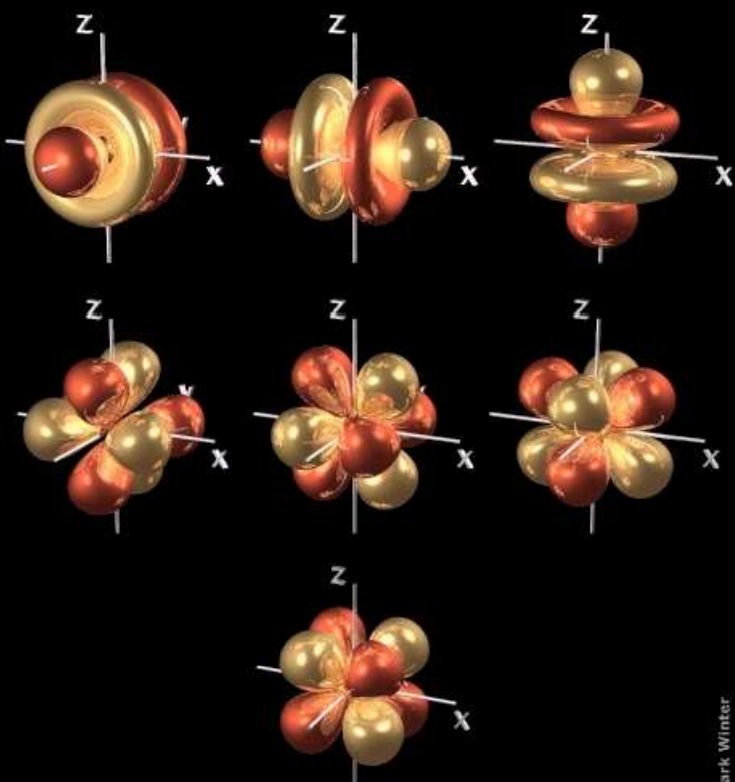
2p

The Orbitron

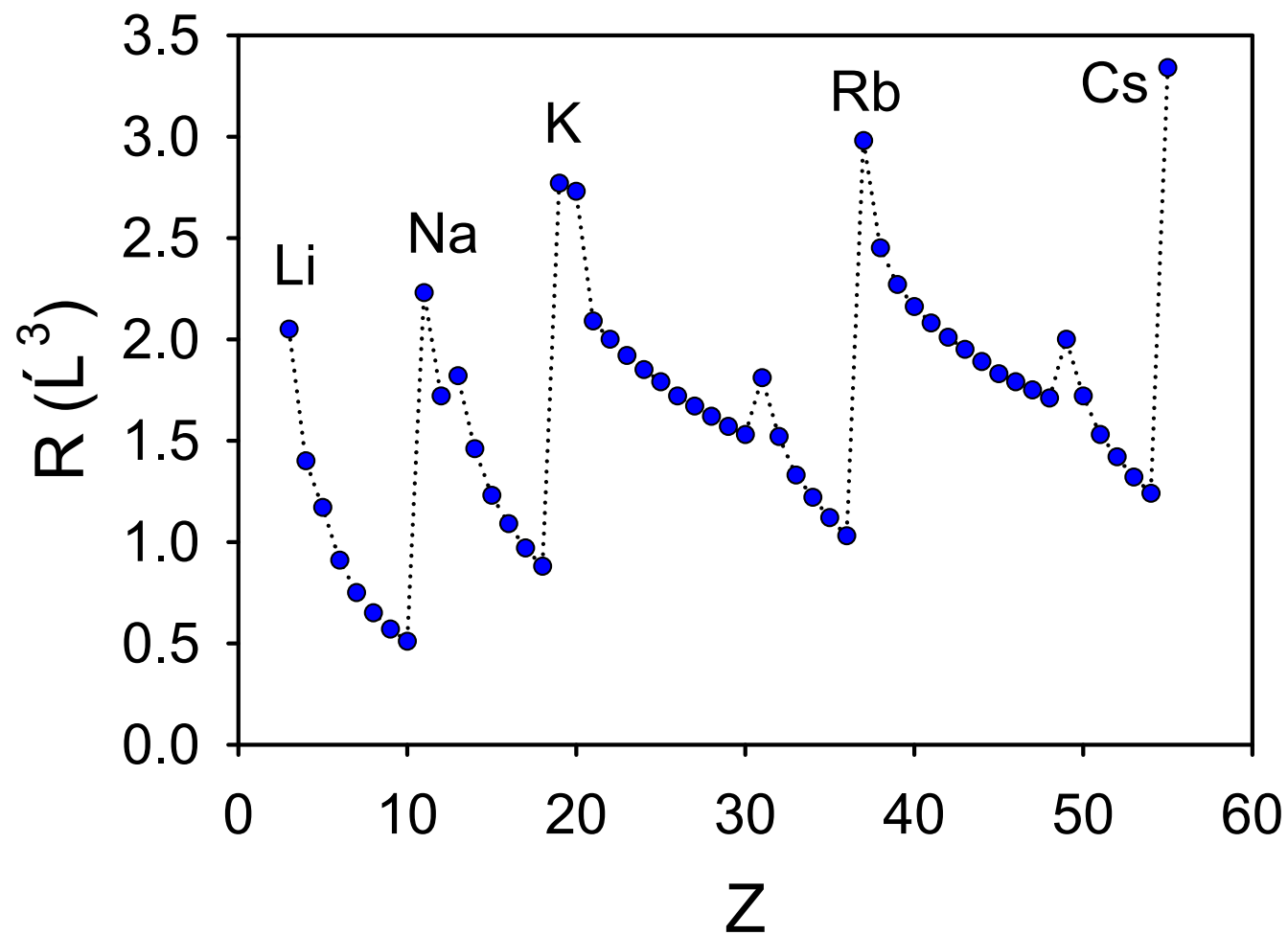


4f

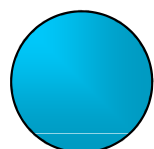
The Orbitron



atomový poloměr: (QM výpočet)



iontové poloměry:



Na



Na⁺



Cl



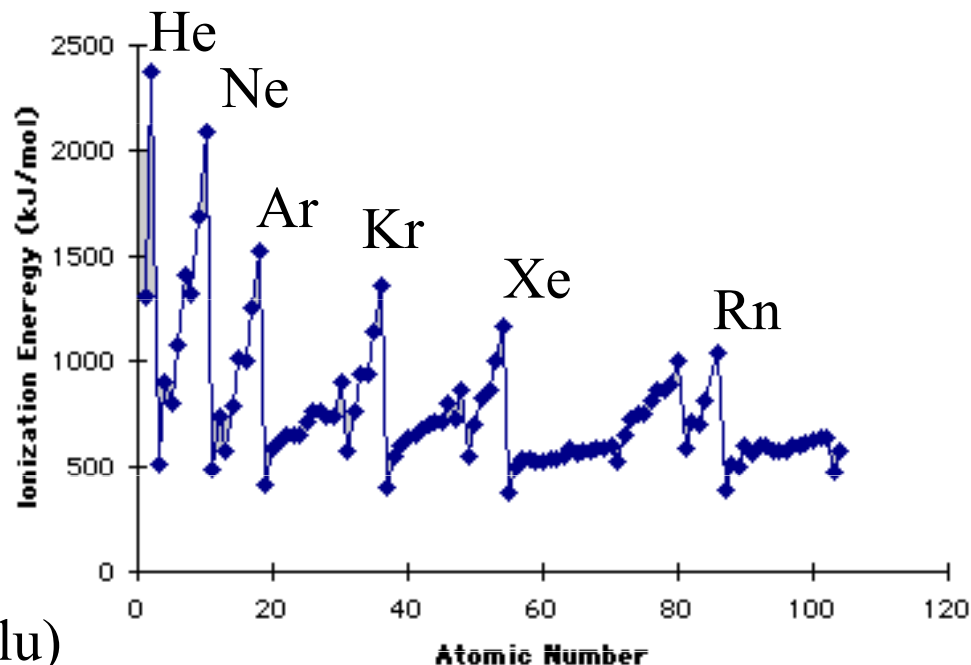
Cl⁻

ionizační potenciál (energie):

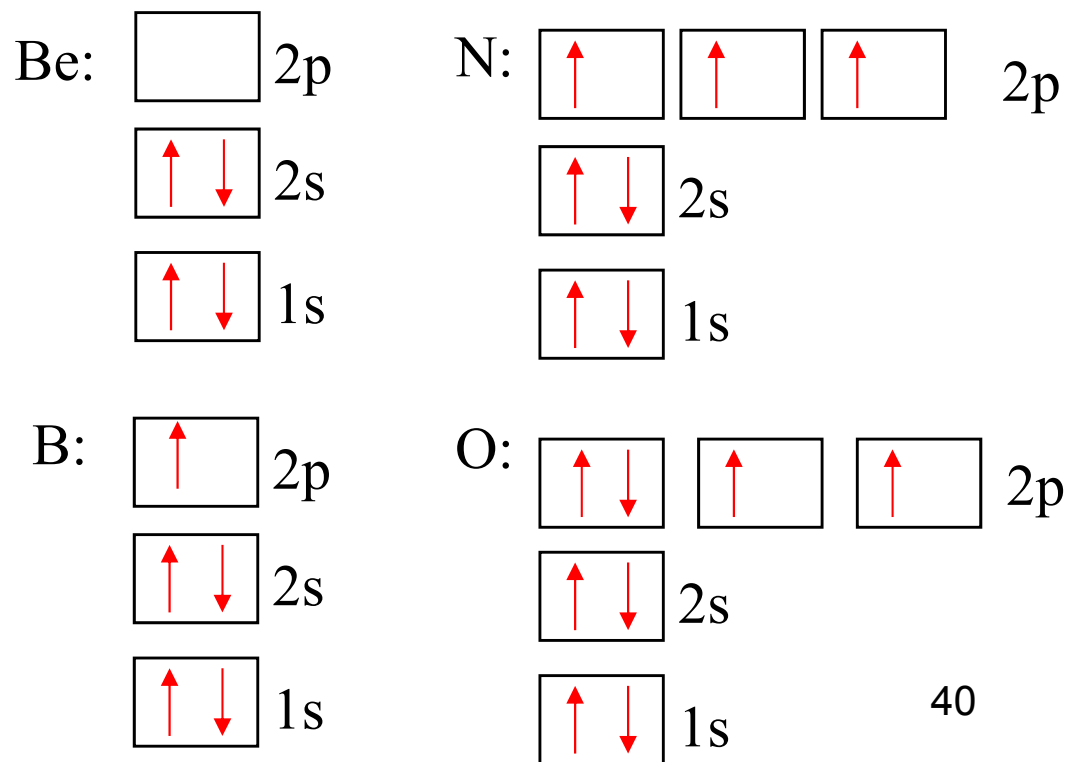
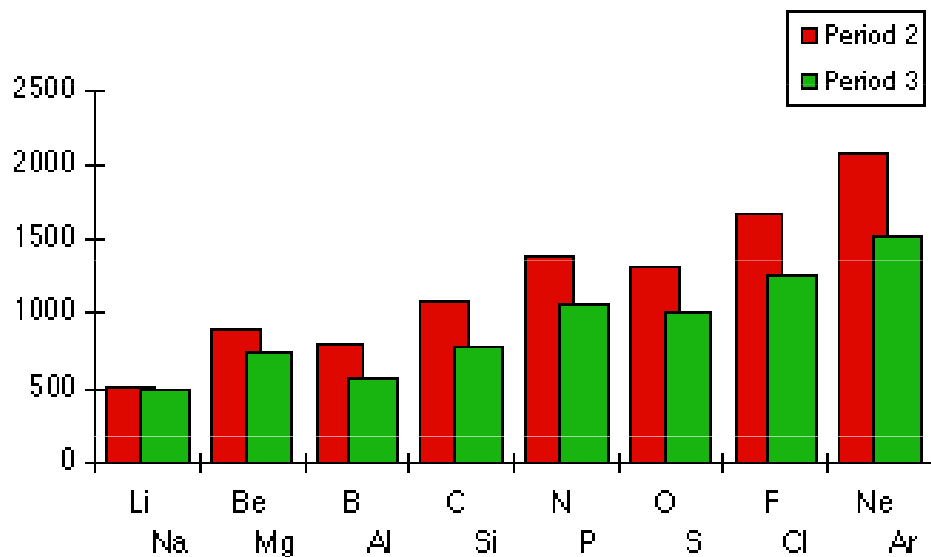


vliv:

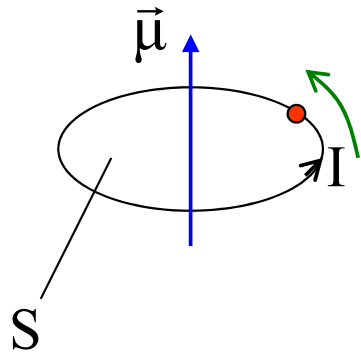
- náboj jádra
- vzdálenost elektronu od jádra
- ostatní elektrony blíže k jádru
- 1 nebo 2 elektrony u sebe (v jednom orbitálu)



First ionisation energies (kJ per mole)



magnetický moment:



1) orbitální magnetický moment

... (moment proudové smyčky)

$$L = m_e r v$$

$$\mu_l = IS = \frac{-ev}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{1}{2} -e r v = \frac{-e}{2m_e} m_e r v = \frac{-e}{2m_e} L = \gamma L$$

$$\gamma = \frac{\vec{\mu}}{\vec{L}} \quad \text{gyromagnetický poměr}$$

kvantování

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad L_z = \hbar m_l$$

$$\mu_l = \frac{-e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} \quad \mu_{lz} = \frac{-e\hbar}{2m_e} m_l = -\mu_B m_l$$

Bohrův magneton $\mu_B = 9.274 \text{ Am}^2 (\text{JT}^{-1})$

2) spinový magnetický moment

$$\vec{\mu}_s = \frac{-e}{m_e} \vec{s}$$

$$\gamma_s = \frac{-\mu_s}{s} = \frac{-e}{m_e}$$

$$\mu_s = \frac{-e\hbar}{m_e} \sqrt{l_s(l_s+1)}$$

$$\mu_{sz} = \frac{-e\hbar}{m_e} m_s = -2\mu_B m_s = \pm \mu_B$$

Zeemanův jev

= rozštěpení spektrálních čar v magnetickém poli (1896 Zeeman)



Pieter Zeeman
(1865 - 1943)

- “normální“ Zeemanův jev

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B$$

$$= m_l \mu_B B$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

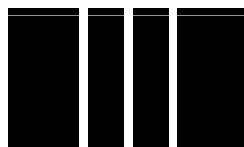
$$\Delta U = \Delta U_0$$

$$\Delta U_0 + \mu_B B$$

$$\Delta U_0 - \mu_B B$$

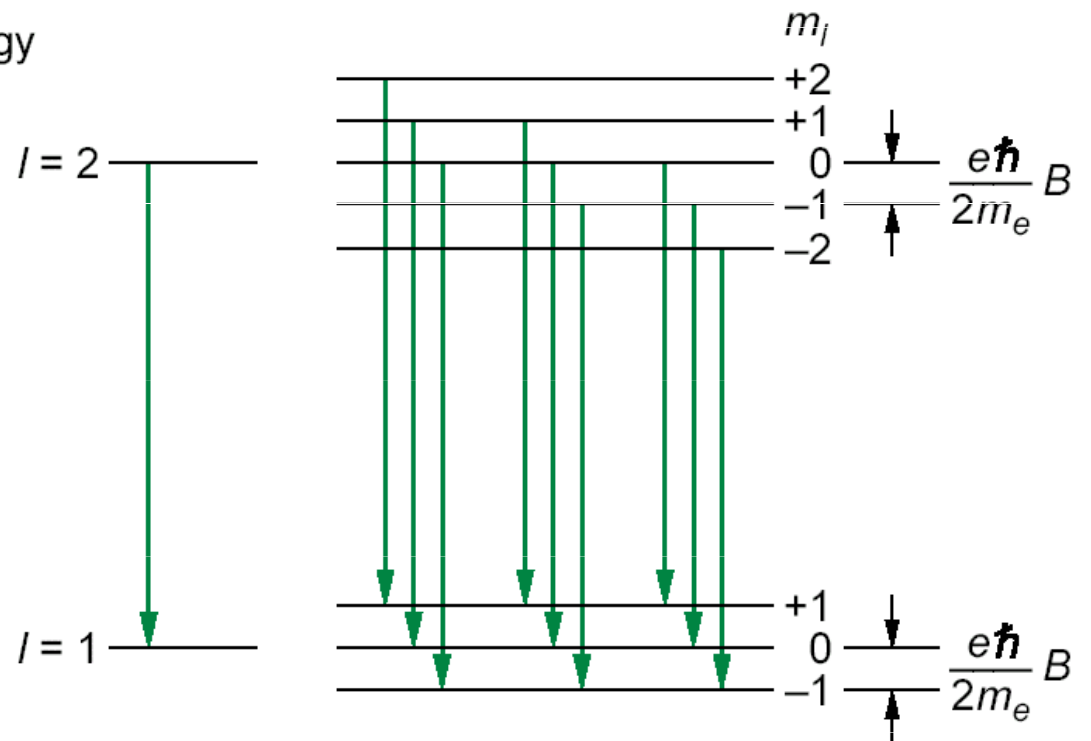


$B = 0$



$B \neq 0$

Energy



Stern-Gerlachův experiment (1921)

$$\mu_{lZ} = -\mu_B m_l$$

$$\mu_{sZ} = -2\mu_B m_s = \pm\mu_B$$

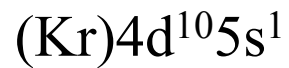
magnetický moment ve vnějším magn. poli:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

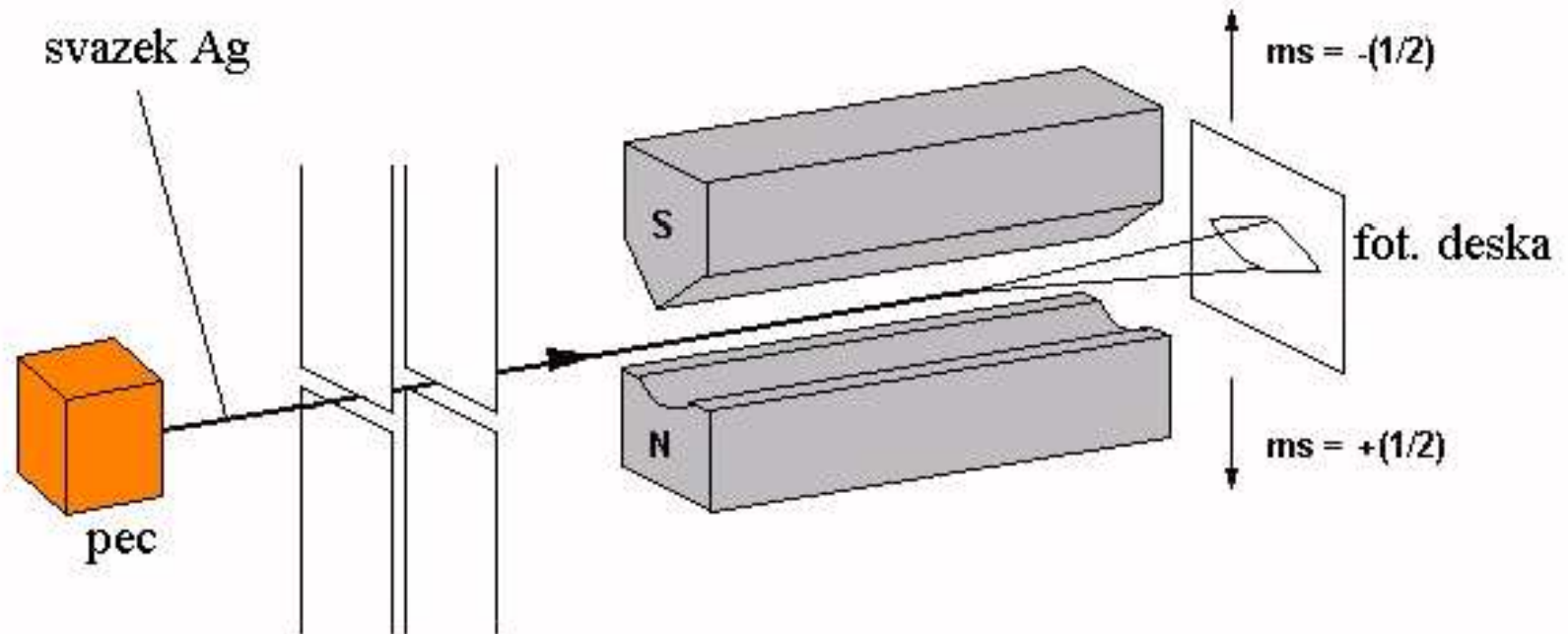
1dim: nehomogenní magnetické pole:

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

atomy Ag:



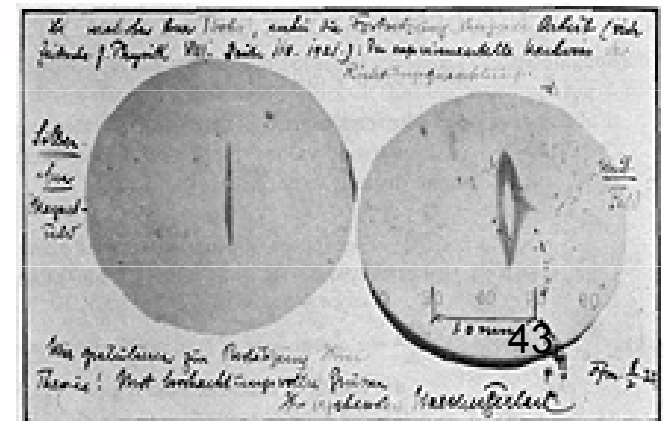
$$l = 0$$



odchylka:

$$z = \frac{1}{2} a t^2 = \frac{1}{2} \frac{F}{m} \left(\frac{L}{v} \right)^2 = \frac{1}{2} \frac{\mu_z}{m} \frac{\partial B_z}{\partial z} \left(\frac{L}{v} \right)^2$$

$$= \pm \frac{1}{2} \frac{\mu_B}{m} \frac{\partial B_z}{\partial z} \left(\frac{L}{v} \right)^2 \rightarrow m_l = \pm 1$$



skládání orbitálního a spinového momentu hybnosti:

bylo zjednodušení (1-el. aproximace)

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + \sum_{i=1}^N -\frac{Ze'^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e'^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \rightarrow \quad H_0 = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze'^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + U^{\text{el}}$$

$$H_{\text{kor}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e'^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i U^{\text{el}}$$

spin-orbitální interakce $H_{\text{so}} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$

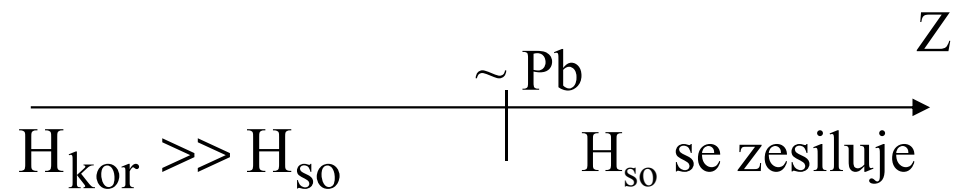
$$H = H_0 + H_{\text{kor}} + H_{\text{so}}$$

elektronová konfigurace

(Cu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s 3d^{10}$)

n-elektronů v neuzavřené slupce

$$\binom{4l+2}{n} \text{ degenerace}$$



Russel-Saundersova vazba

$H_{\text{kor}} \ll H_{\text{so}}$

j-j vazba

$H_{kor} \gg H_{so}$ (Russel-Saundersova vazba)

● 1) H_{kor}

1 elektron: \vec{l}, \vec{s}

slupka n elektronů: $\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i$ $\vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i$

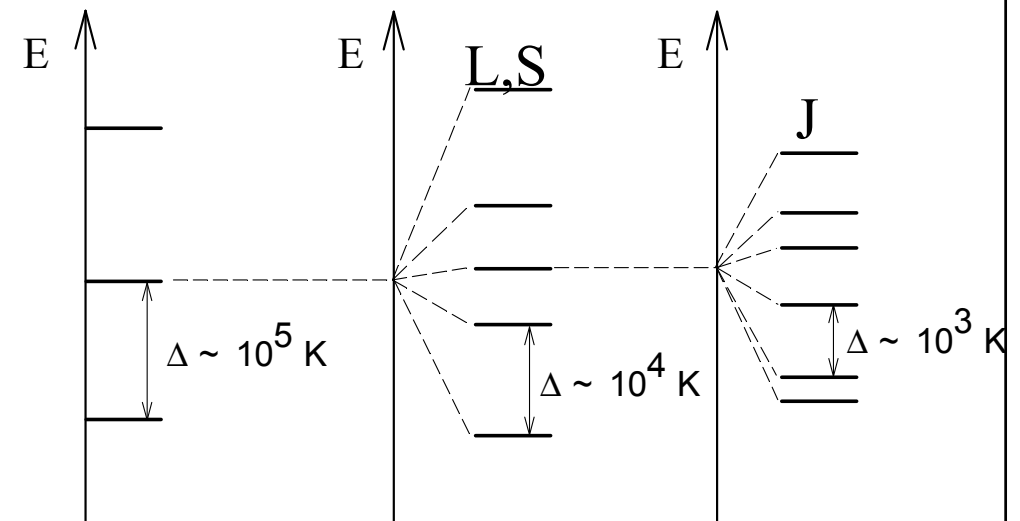
zcela zaplněná slupka: $\vec{L} = 0, \vec{S} = 0$

částečně zaplněná slupka podstatná

● 2) H_{so}

celkový moment hybnosti:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad J_z = \hbar M_J$$



elektronová konfigurace

$$H_0$$

$$\binom{4l+2}{n}$$

termy H_{kor}

$$|LSL_z S_z\rangle$$

$$(2L+1)(2S+1)$$

multiplety H_{so}

$$|LSJ J_z\rangle$$

$$(2J+1)$$

j-j vazba

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \quad \vec{J} = \sum_{i=1}^n \vec{j}_i$$

jemná struktura

postup obsazení částečně zaplněné slupky:

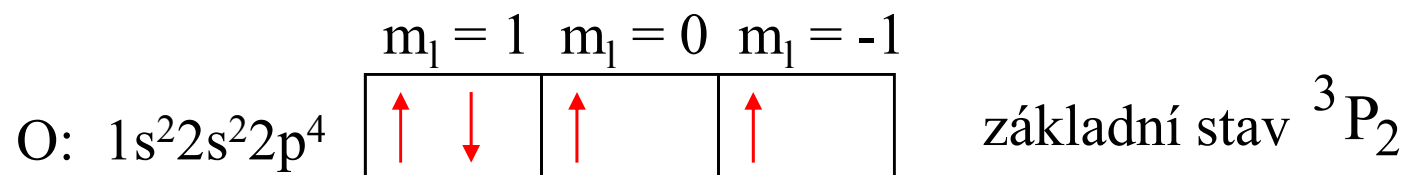
Hundova pravidla

- 1) S je maximální
- 2) L je maximální, při daném S $(J = |L - S|, \dots, L+S)$
- 3) slupka zaplněná více než z poloviny $J = L + S$
méně $J = |L - S|$

označení: $2S+1 X_J$

$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$

$X = S, P, D, F, G, H, I$



spin

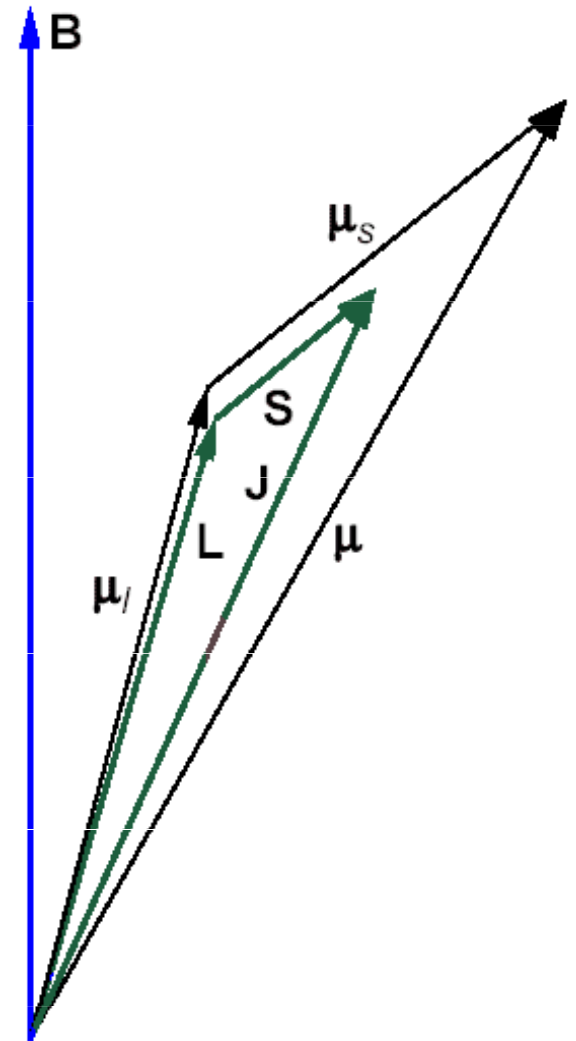
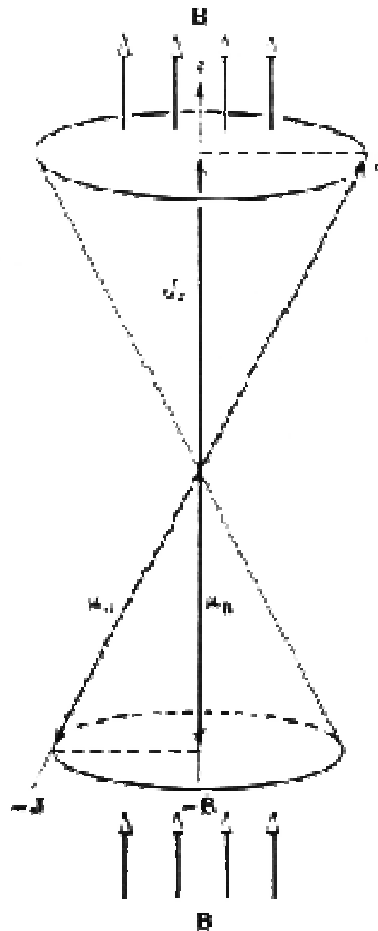
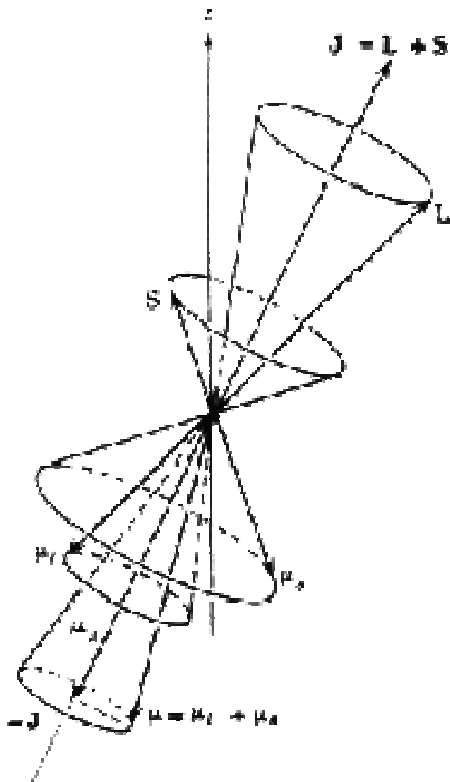
“anomální“ Zeemanův jev

g-faktor (faktor spektroskopického rozštěpení)

$$g\mu_B = -\gamma\hbar \quad g_l = 1 \quad g_s = 2 \quad \text{přesněji } g_s = 2.0023$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = \frac{-e}{2m_e} \vec{L} + \frac{-e}{m_e} \vec{S} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S})$$



$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B$$

$$\mu_J = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{J}}{J} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\vec{L} + 2\vec{S})(\vec{L} + \vec{S})}{J}$$

$$\mu_z = \mu_J \frac{\vec{J} \cdot \vec{B}}{JB} = \mu_J \frac{J_z}{J} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\vec{L} + 2\vec{S})(\vec{L} + \vec{S})}{J^2} J_z$$

$$\mu_z = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_J J_z$$

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

Landéův faktor

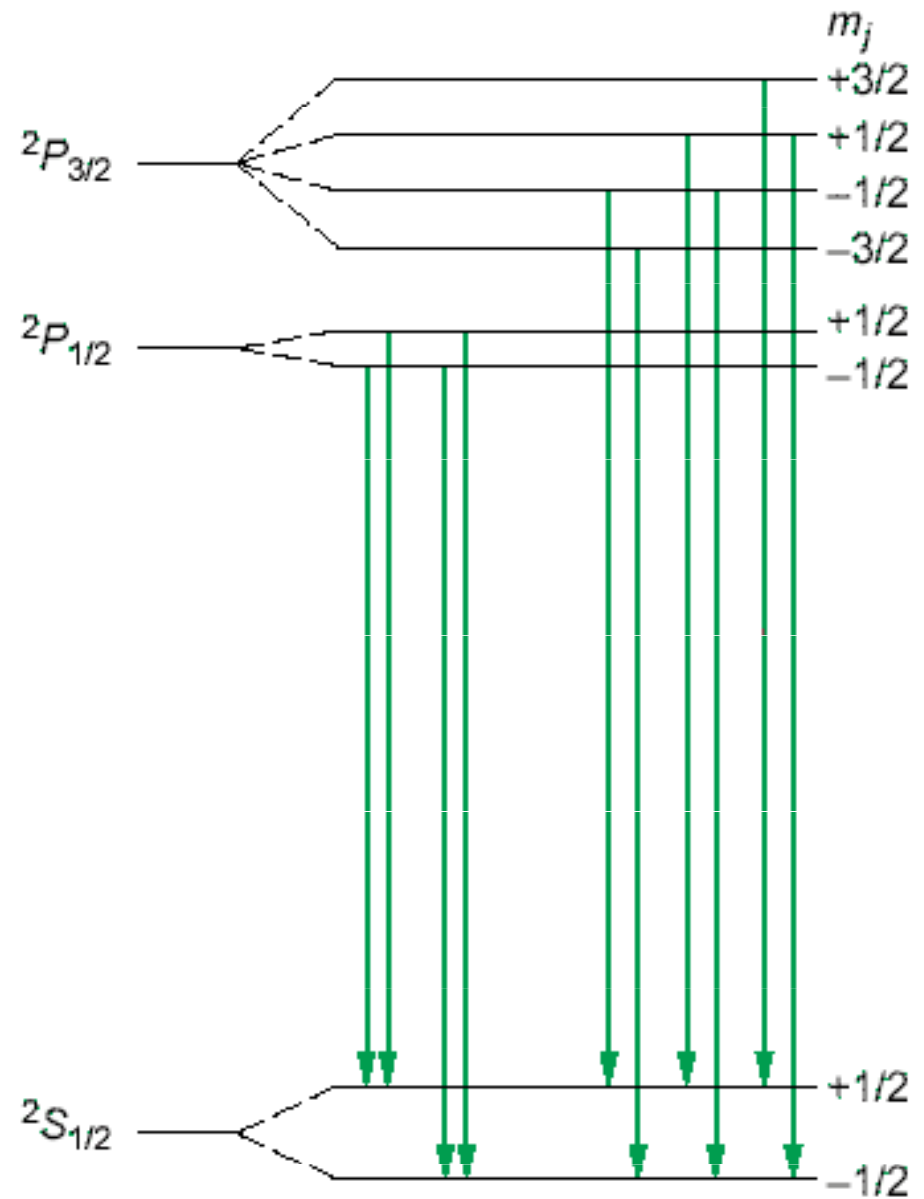
$$E_{\alpha LSJ J_z} = E_{\alpha LSJ} + \mu_B g_J m_J B$$

$$\Delta m_J = 0, \pm 1$$

sodíkový dublet



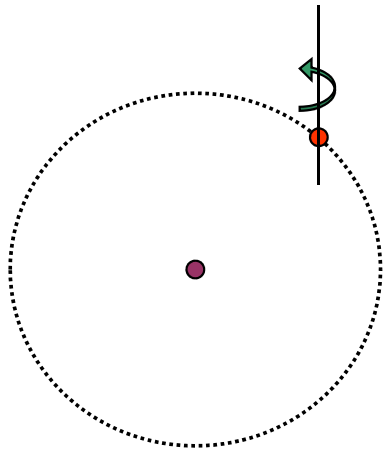
[Photo from H. E. White, Introduction to Atomic Spectra, New York: McGraw-Hill Book Company, 1934]



např. magn. pole Slunce

spin elektronu

(1925 Uhlenbeck, Goudsmit)



elektron má vlastní moment hybnosti neorbitálního původu - *spin*, jehož složky splňují komutační relace momentu hybnosti

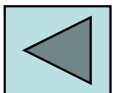
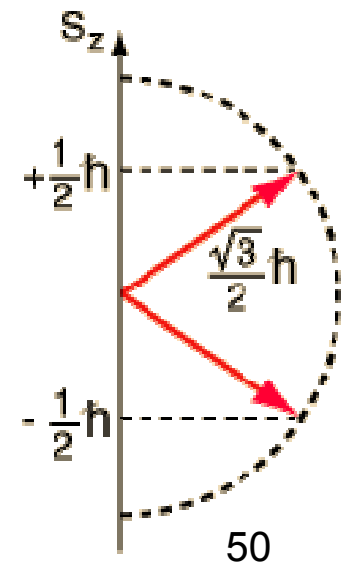
$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z$$

spin elektronu je kolmý k rovině oběžné dráhy a má vždy stejnou velikost $\hbar/2$

$$\hat{s}^2 = \hbar^2 l_s(l_s + 1) \quad l_s = \frac{1}{2}$$

$$\hat{s}_z = \hbar m_s = \pm \frac{\hbar}{2} \quad \uparrow \quad \downarrow$$

je spojen s magnetickým momentem $\vec{\mu}_s = \frac{-e}{m_e} \vec{s}$



Ž v roce 1888 **Rydberg** ukázal, že spektrální čáry vodíku vykazují pravidelnost popsanou vztahem:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{m^2} \right)$$

Kvantitativně (avšak nikoliv důvodně) to vysvětlil **Niels Bohr** 1913:

Schrödingerova kvantová mechanika 1925 spolu s Pauliho vylučovacím principem 1924

(empiricky odvozený ze **Zeemanova jevu** = štěpení spektrálních čar v mag.poli)

umožnila popsat chování v mikrosvětě.

ILUSTRACE

1) elektron v krabici o velikosti 0.1 nm

$$E_n = 38 \text{ eV}; 152 \text{ eV}; 342 \text{ eV}; 648 \text{ eV}; \dots$$

pokud by taková krabice existovala, byly by kvantové efekty měřitelné

2) kulička o hmotnosti 10 g v krabici o velikosti 10 cm

$$E_n = 5.5 \cdot 10^{-64} n^2 \text{ J}$$

nejnižší možná energie je $E_n = 5.5 \cdot 10^{-64} \text{ J}$

tomu odpovídá rychlost kuličky $3.3 \cdot 10^{-31} \text{ m s}^{-1}$ - nelze rozeznat od kuličky v klidu

rychlosti kuličky 0.33 m s^{-1} odpovídá kvantové číslo $n = 10^{30}$

přechodu mezi dvěma sousedními energetickými hladinami n a $(n+1)$

odpovídá změna energie $\Delta E_n = 5.5 \cdot 10^{-64} [(10^{30}+1)^2 - (10^{30})^2] \approx 10^{-63} \text{ J}$

nelze experimentálně zjistit

3) lze použít i pro pohyb planet, ale kvantová čísla jsou opět tak obrovská, že vzdálenost sousedních energetických hladin je hluboko pod hranicí rozlišitelnosti

KVANTOVĚ MECHANICKÁ TEORIE ATOMŮ

Experimentální základ

absorpce, emise a rozptyl elektromagnetického záření atomy
a vliv magnetického pole na tyto jevy

Teoretický základ

řešení Schrödingerovy rovnice pro elektrostatickou potenciální energii v elektrostatickém poli kladně nabitého jádra a v elektrostatickém poli ostatních elektronů

výsledek: soubor (E_n, Ψ_n)

E_n energie elektronu

$|\Psi_n|^2$ pravděpodobnost výskytu elektronu v jednotlivých místech v okolí atomového jádra

vodíkový atom - přesné analytické řešení

složitější atomy - přibližná řešení za zjednodušujících předpokladech

ORBITAL - vlnová funkce elektronu

vymezuje existenční oblast elektronu

$$\int_{\text{exist.oblast}} |\Psi|^2 dV = \text{konst}$$

ŘEŠENÍ RELAT. SCHR. RCE PRO ATOM \rightarrow

$$\text{(DIRAC (1929)) } E = \frac{p^2}{2m} \rightarrow E = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4}$$

\rightarrow 4 KVANT. ČÍSLA CHARAKTERIZUJÍCÍ STAV ELEKTRONU

n HLAVNÍ KVANT. ČÍSLO $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$

URČUJE ENERGIÍ ELEKTRONU

SOUVISÍ S VELIKOSTÍ EXIST. OBLASTI

l VEDLEJŠÍ KVANT. Č. $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

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

JE CHARAKTERISTICKÉ PRO TVAR EX.OBLASTI

m_l MAGNETICKÉ KVANT. Č. $m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l$

URČUJE Z-SLOŽKU MOMENTU HYBNOSTI $L_z = m_l \cdot \hbar$

VYSTIHUJE ORIENTACI EX.OBLASTI V PROSTORU

m_s MAGNET. SPINOVÉ KVANT. Č. $m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

URČUJE Z-SLOŽKU SPINOVÉHO MOMENTU HYBNOSTI

SPIN - VNITŘNÍ MOMENT HYBNOSTI ELEKTRONU

EXP. POTVRZENÍ JEHO EXISTENCE:

• JEMNÁ STRUKTURA SPEKTRÁL. ČAR

• ANOMÁLNÍ ZEEEMANŮV JEJ

(ČTĚPENÍ SPEKTRÁL. ČAR V MG. POLI)

POZN.

GOUDSMIT, UHLENBECK (1925) - PŘEDPOKLÁDALI EXISTENCI

SPINU NA ZÁKLADĚ EXP. DAT

Pravidla obsazování energetických hladin atomu elektrony

1) Pauliho vylučovací princip

V atomu nemohou být současně dva elektrony, jejichž stav by byl charakterizován stejnou čtveřicí kvantových čísel

2) Výstavbový princip

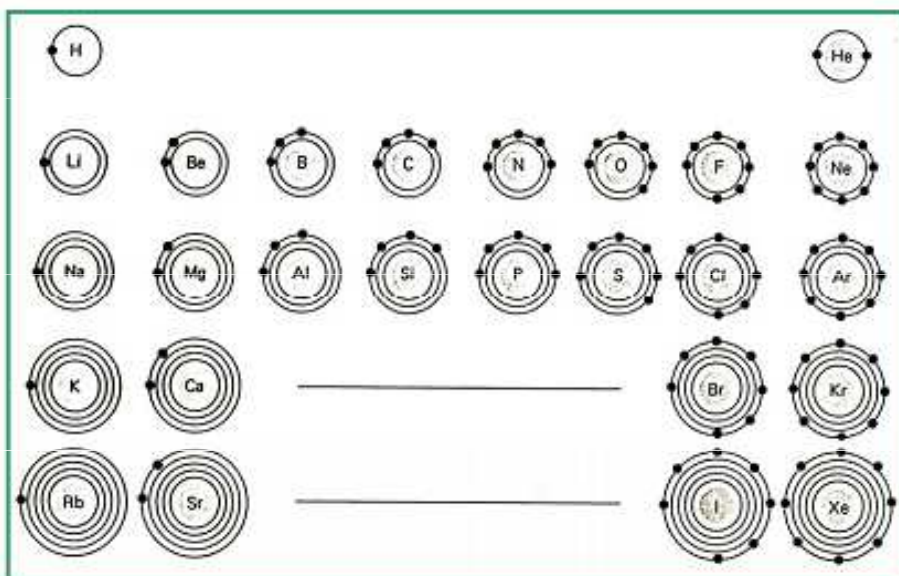
S rostoucím počtem elektronů v atomovém obalu jsou energetické hladiny zaplňovány postupně podle rostoucí energie

Elektrony v atomech mají v rovnovážném stavu nejnižší možnou energii, tzv. základní stav (ostatní stavy - excitované)

3) Hundovo pravidlo

Kdykoli je to energeticky možné, zůstávají elektrony v atomovém obalu nespárované, tj. mají rovnoběžné spiny (resp. stejné magnetické spinové číslo)

fyzikální důvod - vzájemné odpuzování elektronů



Mendělejev (FENOMENOLOGICKY!)

Chemické vlastnosti prvků jsou periodickou funkcí jejich atomových čísel

kvantová mechanika

Chemické vlastnosti prvků závisí na uspořádání (konfiguraci) elektronů v jejich atomech, a toto uspořádání je periodickou funkcí počtu elektronů v atomech těchto prvků, který je dán jejich atomovým číslem

PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IX B	X B	XI B	XII B	IIIA	IIVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1,0079 1 H	9,0122 4 Be											10,811 5 B	12,011 6 C	14,007 7 N	15,999 8 O	18,998 9 F	20,179 10 Ne
6,941 3 Li	9,0122 4 Be											10,811 5 B	12,011 6 C	14,007 7 N	15,999 8 O	18,998 9 F	20,179 10 Ne
22,98977 11 Na	24,305 12 Mg											26,98154 13 Al	28,0855 14 Si	30,97376 15 P	32,06 16 S	35,453 17 Cl	39,948 18 Ar
39,0983 19 K	40,08 20 Ca	44,9559 21 Sc	47,88 22 Ti	50,9414 23 V	51,996 24 Cr	54,9380 25 Mn	55,845 26 Fe	58,9332 27 Co	58,71 28 Ni	63,546 29 Cu	65,38 30 Zn	69,72 31 Ga	72,59 32 Ge	74,9216 33 As	78,96 34 Se	79,904 35 Br	83,80 36 Kr
85,4678 37 Rb	87,62 38 Sr	88,9059 39 Y	91,22 40 Zr	92,9064 41 Nb	95,94 42 Mo	101,07 43 Tc	101,07 44 Ru	102,9055 45 Rh	106,4 46 Pd	107,868 47 Ag	112,4 48 Cd	114,82 49 In	118,69 50 Sn	121,75 51 Sb	127,60 52 Te	126,9043 53 I	131,3 54 Xe
132,9054 55 Cs	137,33 56 Ba	138,9053 57 La	178,49 58 Ce	180,9479 59 Pr	183,85 60 Nd	186,207 61 Pm	190,2 62 Sm	192,22 63 Eu	195,09 64 Gd	194,963 65 Tb	200,3 66 Dy	204,37 67 Ho	207,2 68 Er	208,9804 69 Tm	(209) 70 Yb	(210) 71 Lu	(222) 72 Rn
223,019 87 Fr	226,0254 88 Ra	227,0271 89 Ac															

14,0067 → relativní atomová hmotnost *
 * (z=0 křivka v zářivém, je to měřená tíha izotopu
 s největším podílem rozpadu)
 7 → protonové číslo
 N → značka (symbol) prvku
 3,1 → elektronegativita
 Zr → český název

s: l=0
 p: l=1
 d: l=2
 f: l=3

140,12 59 Ce	140,9077 60 Pr	144,24 61 Nd	(145) 62 Pm	150,4 63 Sm	151,96 64 Eu	157,25 65 Gd	158,9254 66 Tb	162,50 67 Dy	164,9304 68 Ho	167,26 69 Er	168,9342 70 Tm	173,04 71 Yb	174,97 72 Lu
232,0377 84 Po	231,0369 85 At	238,0289 86 Rn	237,0482 87 Fr	(244) 88 Ra	(244) 89 Ac	(247) 90 Th	(247) 91 Pa	(247) 92 U	(247) 93 Np	(247) 94 Pu	(247) 95 Am	(247) 96 Cm	(247) 97 Bk

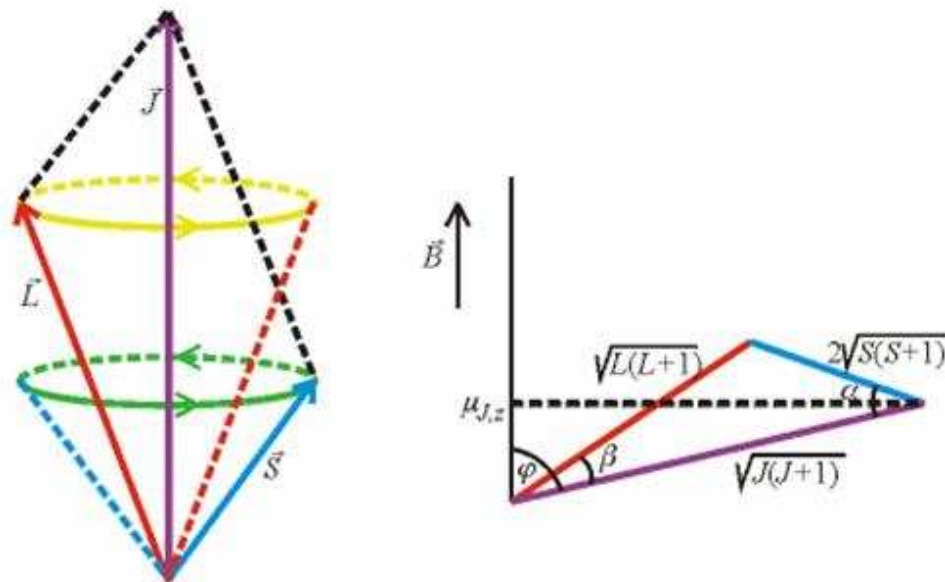
3.3.2 VEKTOROVÝ MODEL ATOMU

Na základě výsledků [metody slabé vazby](#) se stav víceelektronového atomu často znázorňuje vykreslením vektorů momentů hybnosti (značí postupně: celkový, orbitální a vlastní moment hybnosti atomu).

\vec{J} , \vec{L} a \vec{S}

Protože v kvantové mechanice není možno současně měřit jednotlivé složky momentu hybnosti, ale lze současně určit např. jeho z-obou komponentu a velikost, musíme možné polohy vektorů znázornit ve formě kuželů (v analogii s klasickou mechanikou označovaných často jako precesní kužely). Takové znázornění bývá zvykem nazývat vektorový model atomu.

Dovolené hodnoty velikosti a z-ové složky celkového momentu hybnosti atomu se získají v kvantové mechanice na základě [pravidel o skládání momentu hybnosti](#).



$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Vektorový model atomu:

Vlevo je znázorněno skládání momentů hybnosti, tj. $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, a "precesní" 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. $\mu_{J,z}$.

Spin je vnitřní, relativistickou vlastností elektronu. Spin mají také další částic, např. proton, neutron a mnoho atomových jader. Spin nemá klasickou analogii ani interpretaci. Nejde o rotaci elektronu; název je historický, z doby, kdy fyzici o rotaci uvažovali. Fyzikálně je spin popsán jakožto vektor (vlastního nebo vnitřního) momentu hybnosti s jasnými a nepochybnými pravidly chování, včetně pravidel kvantování. Přestože chování spinu umíme popsat kvantitativně přesně v souladu s experimentem, pro většinu z nás je spin obestřen lehkým pocitem tajemnosti. Při vysvětlení mikroskopického i makroskopického chování všech vesmírných objektů nelze však spin pominout.

Spin je vektorová veličina.

Vektorová veličina je určena třemi složkami.

Spin však dodržuje zákony kvantové mechaniky: všechny tři jeho složky nelze současně zjistit s neomezenou přesností. Je to tím, že mezi složkami momentu hybnosti v kvantové mechanice platí relace neurčitosti. To vede k tomu, že fyzici kvantovaný moment hybnosti popisují jeho velikostí (délka vektoru) a jednou složkou vektoru (konvenčně ve směru osy z).

Spin má tedy dvě charakteristiky, dvě kvantová čísla:

- 1.kvantové číslo velikosti spinu S a
- 2.kvantové číslo jedné složky m_z .

Pro elektron je vždy $S = 1/2$ a velikost vektoru spinu je dána vztahem:

Kvantové číslo složky spinu m_z může nabývat jen dvou hodnot:

Pro složku spinu pak platí:

Když v chemii říkáme, že elektron má spin $+1/2$ nebo $-1/2$, máme na mysli kvantové číslo složky spinu (tedy orientaci spinu). Jsou možné právě dvě orientace spinu, jehož velikost je určena kvantovým číslem $S = 1/2$. Říkáme, že spin $1/2$ má **multiplicitu** 2. Multiplicita se dá snadno spočítat z S jako:

Všimněte si, že vektor spinu je delší než jeho složka. To je dáno tím, že zbývající dvě složky spinu jsou neurčité a současně to znamená, že princip neurčitosti nedovoluje spinu uplatnit se v nějakém směru celou svou velikostí.

Pauliho princip nezná výjimku. Jde o jeden z nejobecnějších zákonů Vesmíru. Jeho (původní, klasická) formulace pro vodíkový atom (výrok o kvantových číslech) je pro molekuly nepoužitelná a pro atomy s více elektrony jen přibližná.

Pauliho princip vede k tomu, že v chemii obsazujeme*) **elektrony do orbitalů maximálně po dvou**. Přesněji řečeno: orbital může být obsazen nejvíce dvěma elektrony a je-li obsazen dvěma, pak musí tyto elektrony mít opačnou orientaci spinu.

Obecná formulace Pauliho principu zní: vlastní funkce elektronů musí být **antisymetrická** vůči záměně libovolných dvou z nich. Antisymetrie tu znamená, že při záměně souřadnic dvou elektronů musí vlastní funkce změnit znaménko. Pauliho princip není ve Schrödingerově rovnici obsažen, v řešení se respektuje *ad hoc*, předpokladem o antisymetričnosti vlastní funkce.