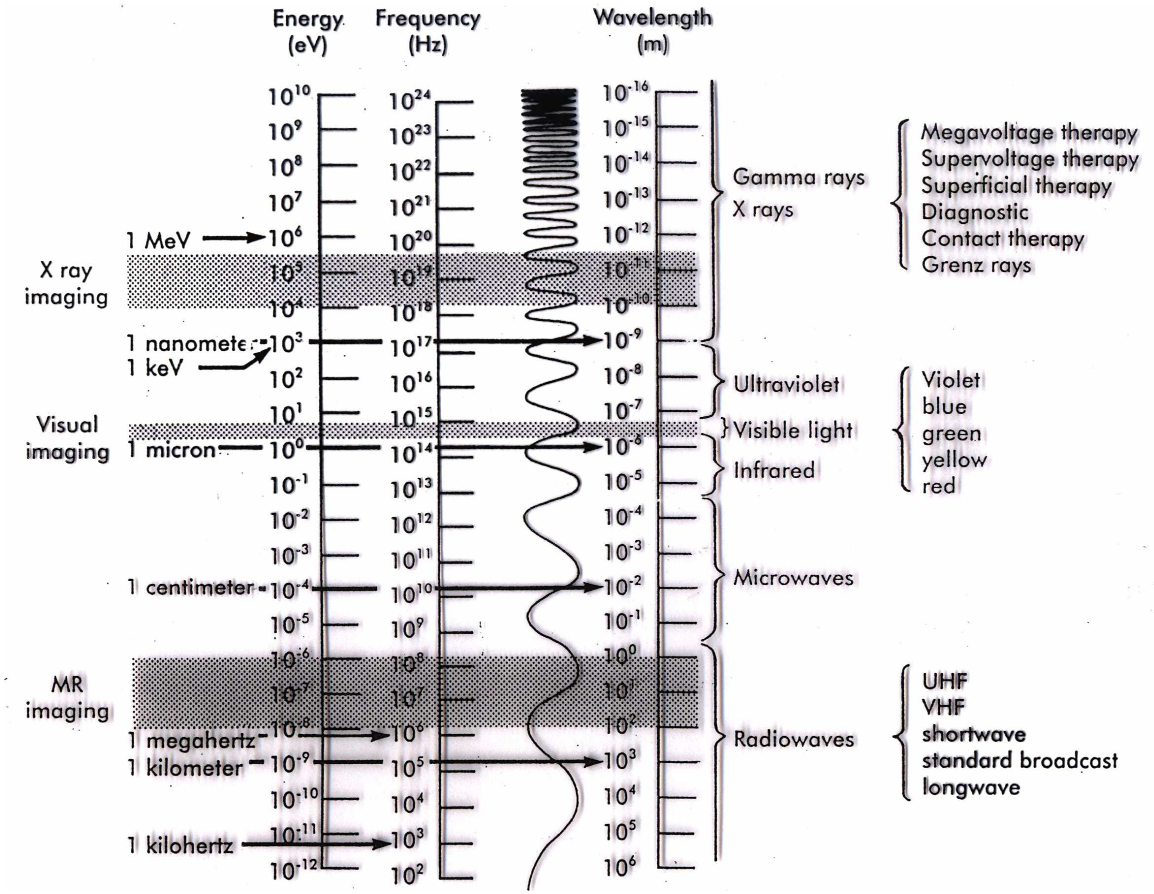
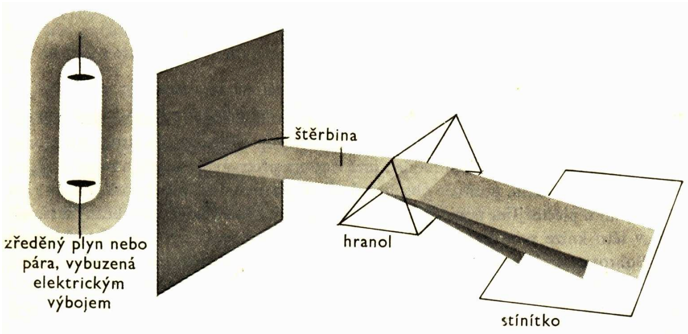
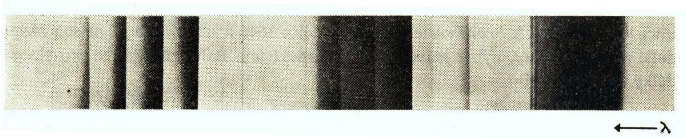
Popis stavu elektronu v atomu

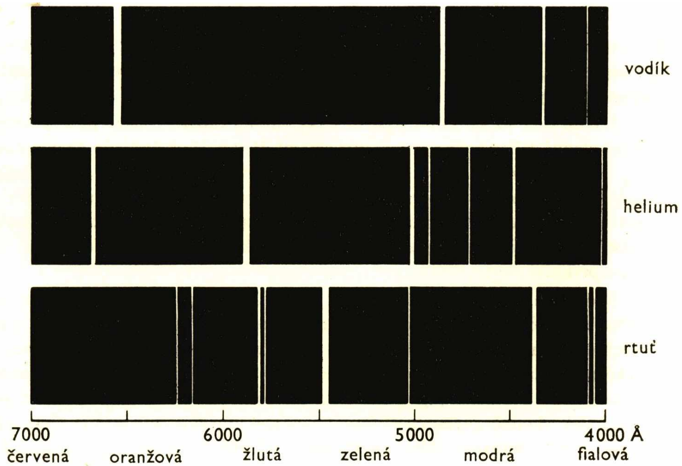
Atomy a jejich spektra



Atomy a jejich spektra







Atomy a jejich spektra

- Výzkum elektromagnetického záření atomů a molekul
- Absorpce, emise: UV, VIS, IR
- Spektroskopie: hranoly, mřížky, fotodetektory
- Druhy spekter: čárové – atomy

  pásové – molekuly

  spojitá – zahřátá tělesa
- Parametry spekter: λ (vlnová délka), 1/λ (vlnočet), υ (frekvence),

  E (energie fotonů)

Spektroskopie: každý prvek se vyznačuje jediným charakteristickým čárovým spektrem – analýza.

Atomová spektra vodíku

- Vlnové délky v atomových spektrech se řadí do skupin – spektrální série
- První objevena v roce 1885 J.J. Balmerem u vodíku ve viditelné oblasti

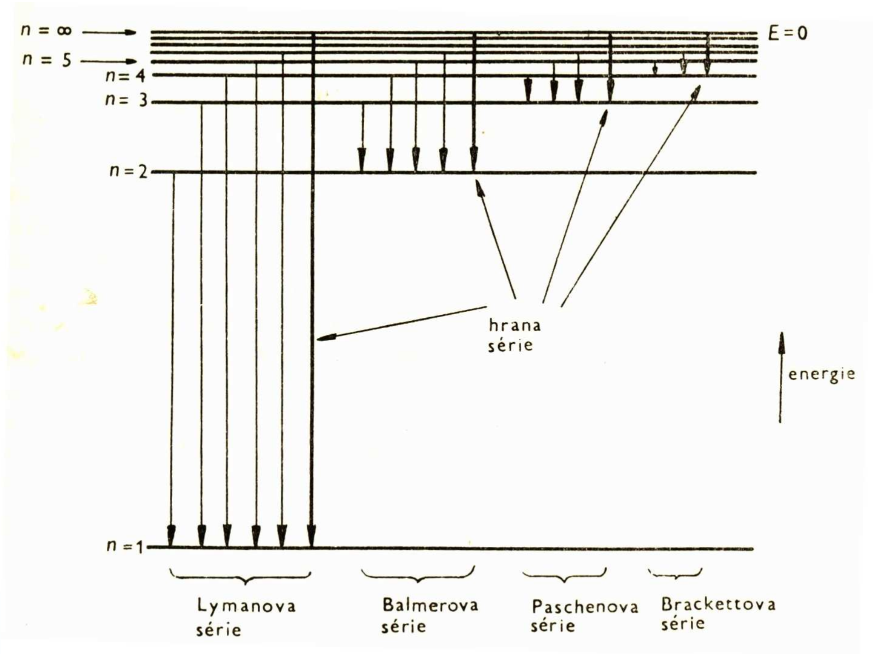
Rok	Objevitel	1.čára (nm)	Oblast	m	n
1906	Lyman	121,6	UV	1	2
1885	Balmer	656,3	VIS	2	3
1908	Paschen	1875,1	IR	3	4
1922	Brackett	4050,0	IR	4	5
1924	Pfund	7400,0	IR	5	6

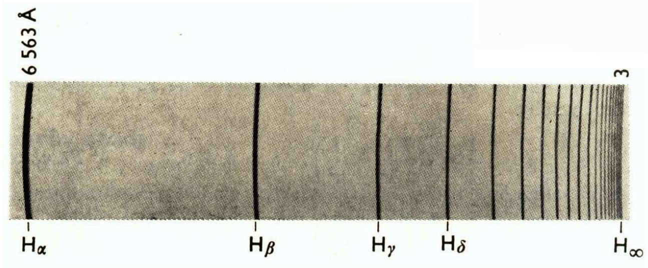
$R_H = 1{,}096775810 \cdot 10^7\ \mathrm{m}^{-1}$

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right), n\rangle m, n = 1,2,3,\ldots}$$

$$\boxed{\left(\frac{1}{\lambda}\right)_\infty = \frac{R_H}{m^2}, n \to \infty}$$

Atomová spektra vodíku





Bohrův model atomu vodíku

- 1913 Niels Bohr: postuláty stability (spekulativní)

Atomy se nacházejí ve stacionárních stavech energie, ve kterých neabsorbují ani neemitují záření. Energie odpovídající těmto stavům tvoří diskrétní posloupnost a řídí se kvantovými pravidly. Pro moment hybnosti elektronu na orbitu o poloměru r platí:

$m_e vr = n\hbar \qquad h = 2\pi\hbar \qquad n = 1,2,3,\ldots$

Atom emituje nebo absorbuje zážení po kvantech při přechodu z jednoho stacionárního stavu do druhého.

$h\upsilon = \hbar\omega = E_i - E_f$

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{13{,}6eV}{n^2}, n = 1,2,3,\ldots$$

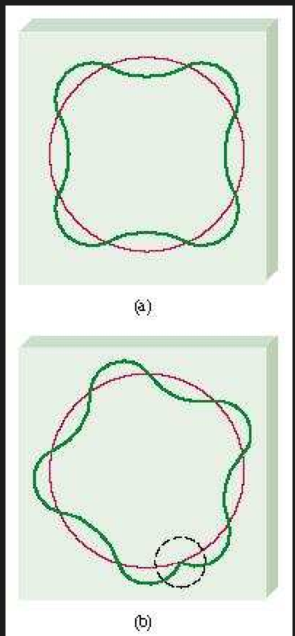
Bohrův model atomu

Častá interpretace 1. Bohrova postulátu:

$$2\pi m r v = n h, \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$ **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**

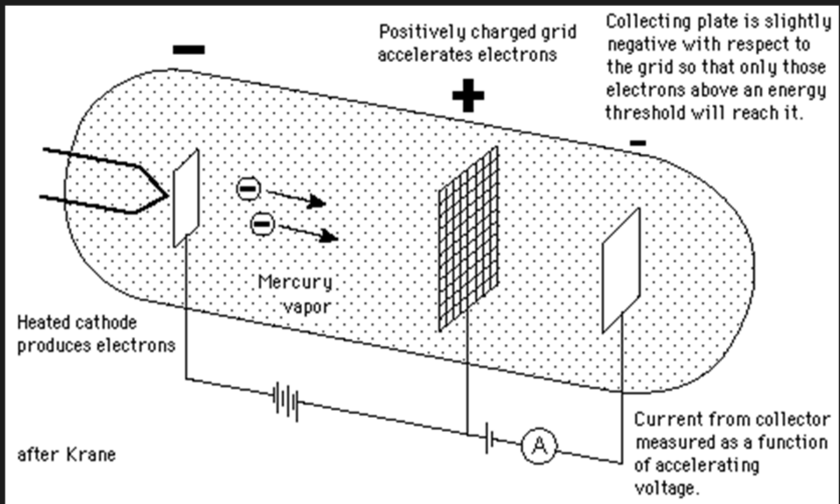


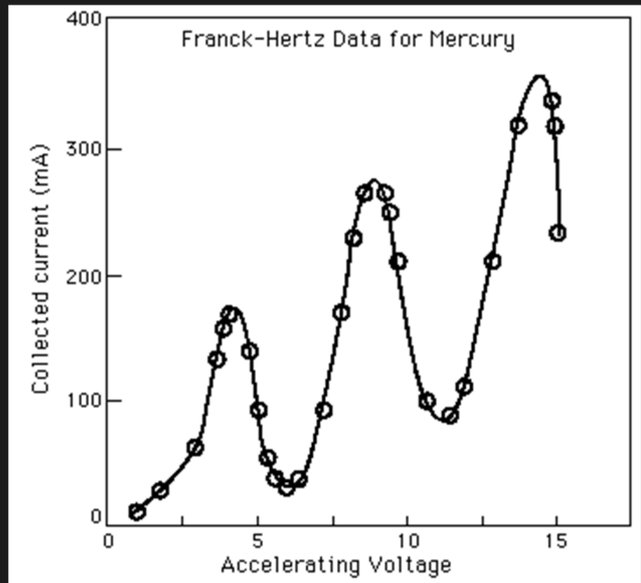
povolená (kvantová) dráha pro *n* = 4

nepovolená dráha

Bohrův model atomu

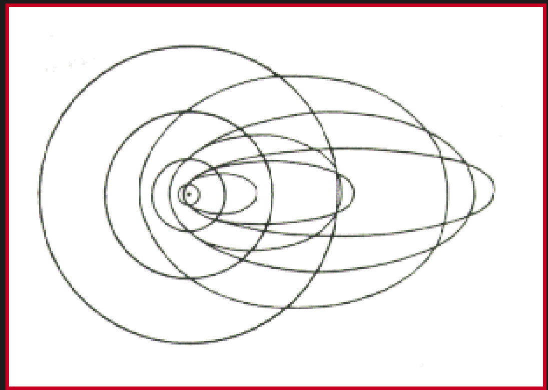
Důležitý experiment potvrzující hladinové uspořádání kvantovaných energií v elektronů v atomech: Franckův-Hertzův pokus – 1914 (James Franck, Gustav Hertz, Nobelova cena 1925)



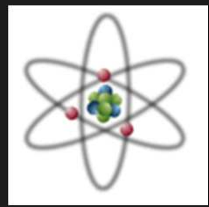


Nedostatky Bohrova modelu atomu

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

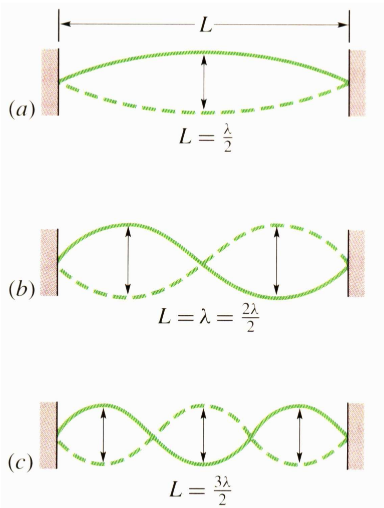
Bohrův model nedokáže

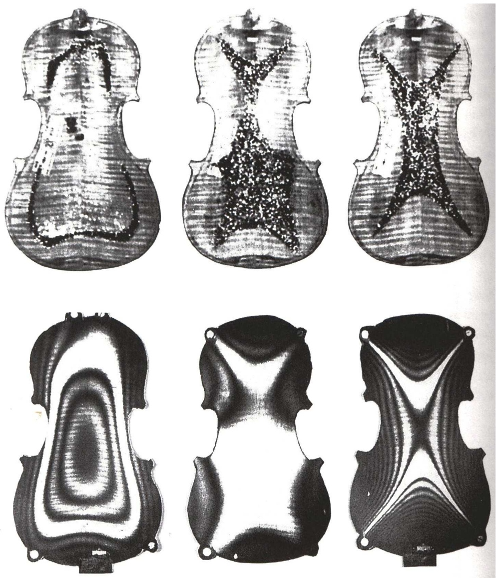
- **vysvětlit existenci molekuly H_2, O_2, …**
- **zdůvodnit jevy, nastávající v atomech, které jsou ve vnějším elektromagnetickém poli**
- **vysvětlit různé intenzity spektrálních čar**

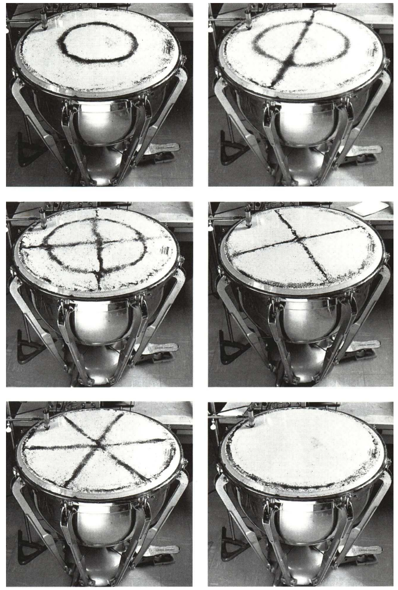
Stojaté vlny – vlastní kmity na struně

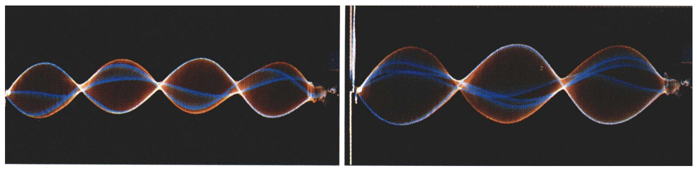
$$\lambda = \frac{2L}{n}, n = 1,2,3,...$$

$$y_n(t) = A\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), n = 1,2,3,...$$







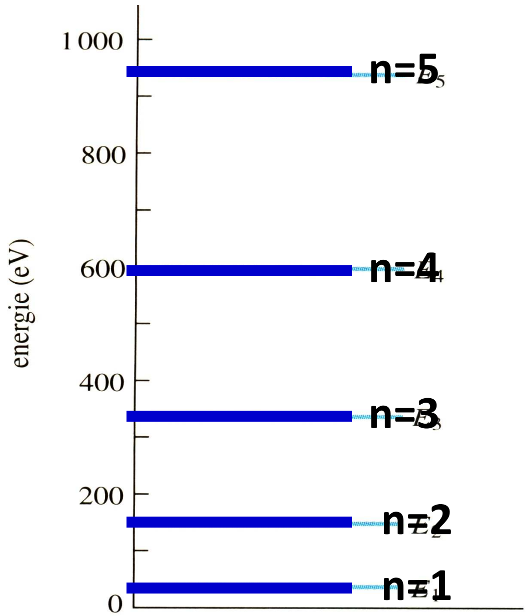


Elektron v jámě nekonečné hloubky vázané stavy

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad \upsilon = \frac{E}{h}$$

$$p = \sqrt{2mE}$$

$$E_n = \left(\frac{h^2}{8mL^2}\right) n^2, n = 1,2,3,\ldots$$



Nalezení vlnových funkcí
princip korespondence, energie základního stavu

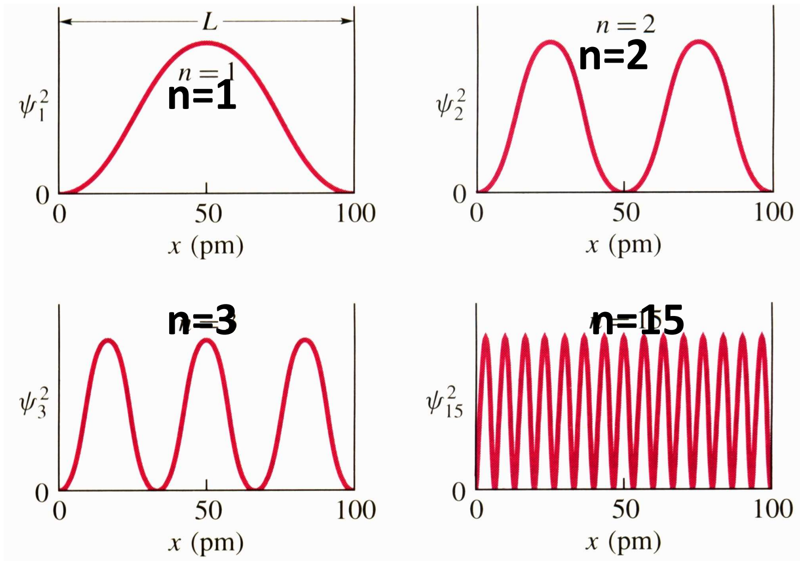
$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+k^2\psi=0$$

$$k=\frac{2\pi}{\lambda}$$

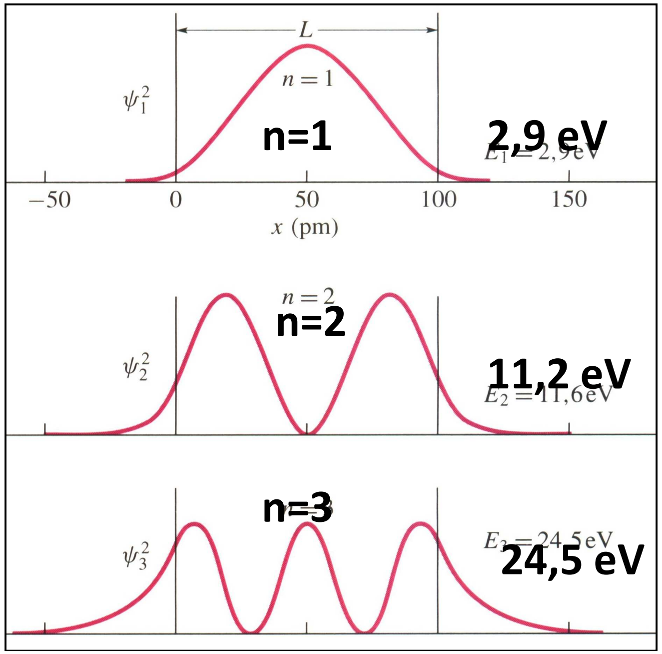
$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-E_p(x)\right]\psi=0$$

$$\psi_n(x)=\psi_0\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right),n=1,2,3,...$$

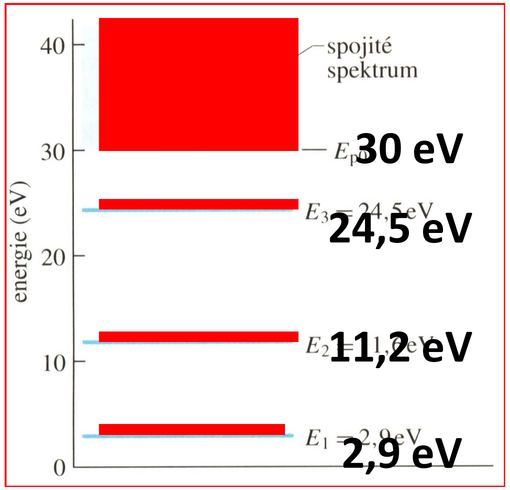
$$\psi_n^2(x)=\psi_0^2\sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right),n=1,2,3,...$$



Elektron v jámě konečné hloubky



$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - E_p(x)\right]\psi = 0$$



Základní představy, ze kterých vznikla kvantová mechanika

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

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

prostorová závislost periodická časová závislost

funkce musí vyhovovat vlnové rovnici: $$\boxed{\Delta\Psi = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}}$$

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

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

de Broglieova vlnová délka

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

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

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

Schrödingerova rovnice

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

Kvantově-mechanický popis atomového obalu

Základní pojmy a zákonitosti kvantové mechaniky

Vlnová funkce

postulát: <u>Časový vývoj stavu soustavy dokonale popisuje vlnová funkce</u>

n částic: $\Psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \ldots \vec{r}_n, t\right)$ Ψ je bez přímého fyzikálního významu, zpravidla je komplexní

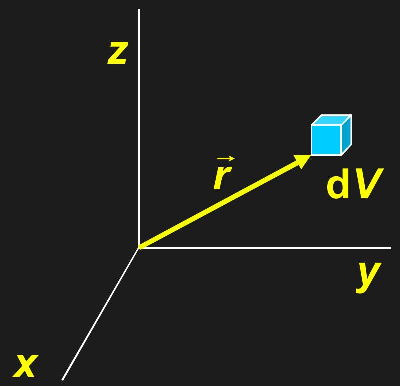
Ψ je řešením časové Schrödingerovy rovnice: $$\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi}$$

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

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

$\Psi \cdot \Psi^* = |\Psi|^2 = \rho$ je hustota pravděpodobnosti výskytu

$\rho \cdot \mathrm{d}V$ je pro *n* = 1 pravděpodobnost toho, že v čase *t* je částice v objemu d*V* v místě popsaném průvodičem



$\int |\Psi|^2 \cdot \mathrm{d}V = 1$ (integrace přes celý prostor)

normovací podmínka

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

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

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

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

každá vlnová funkce musí mít 4 následující vlastnosti:

- jednoznačná
- spojitá
- konečná
- kvadraticky integrabilní

hlavní rozdíly mezi kvantovou a klasickou mechanikou:

kvantová		klasická
vlnovou funkcí $\Psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \ldots \vec{r}_n, t\right)$	**určení stavu**	časovou závislostí souřadnic $\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \vec{r}_3(t), \ldots \vec{r}_n(t)$
spojitá pouze u volné částice, jinak diskrétní	**energie je**	zásadně spojitá
vždy jen pravděpodobnost	**lokalizace**	přesná lokalizace – existují trajektorie
částice stejných vlastností jsou nerozlišitelné	**rozlišitelnost**	částice lze vždy rozlišit podle trajektorie

Hodnoty fyzikálních veličin

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

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

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

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

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

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

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

množina všech charakteristických hodnot se nazývá spektrum veličiny *D*

Kvantová čísla

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0$$

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right]\Theta = 0$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \left[\frac{2m_e}{\hbar^2}(E-U) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R = 0$$

Kvantová čísla

$$\Phi(\varphi) \qquad \Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi} \qquad Ae^{im\varphi} = Ae^{im(\varphi+2\pi)}$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$$

$\Theta(\vartheta)$ Legendrovy polynomy

$$l \geq |m|$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots. \pm l$$

$R(r)$ Laguerovy polynomy

$$n \geq l + 1$$

$$l = 0, 1, 2, \ldots.(n-1)$$

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2}$$

E>0

Kvantová čísla

$$n = 1,2,3,....$$

Hlavní kvantové číslo

$$l = 0,1,2,....(n-1)$$

Orbitální kvantové číslo

$$m = 0,\pm 1,\pm 2,.... \pm l$$

Magnetické kvantové číslo

$$\psi = R_{n,l}\Theta_{l,m}\Phi_{m}$$

Orbitální kvantové číslo

$$E = T_{rad} + T_{orb} + U$$

$$\boxed{L = \sqrt{l(l+1)}\hbar}$$

$$T_{orb} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \qquad T_{orb} = \frac{L^2}{2m_e r^2}$$

l = 0 1 2 3 4 5 6 … **stavy momentu hybnosti**
s p d f g h i …

	s	**p**	**d**	**f**	**g**	**h**
	l=0	**l=1**	**l=2**	**l=3**	**l=4**	**l=5**
n=1	**1s**					
n=2	**2s**	**2p**				
n=3	**3s**	**3p**	**3d**			
n=4	**4s**	**4p**	**4d**	**4f**		
n=5	**5s**	**5p**	**5d**	**5f**	**5g**	
n=6	**6s**	**6p**	**6d**	**6f**	**6g**	**6h**

Symbolické značení stavů atomu vodíku

Magnetické kvantové číslo

$$\mu = iA \qquad \mu = -ef\pi r^2 \qquad v = 2\pi fr$$

$$L = m_e vr = 2\pi m_e fr^2$$

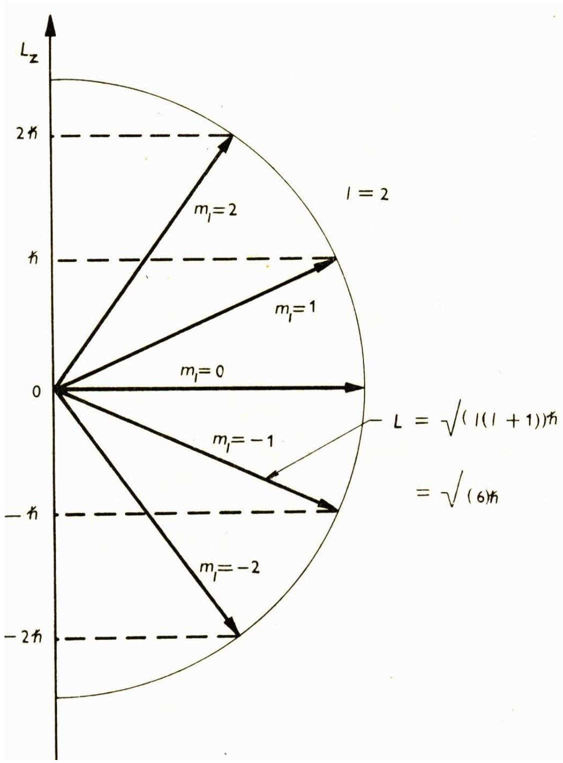
$$\boxed{\vec{\mu} = -\left(\frac{e}{2m_e}\right)\vec{L}}$$

gyromagnetický poměr

$$\boxed{L = \sqrt{l(l+1)}\hbar}$$

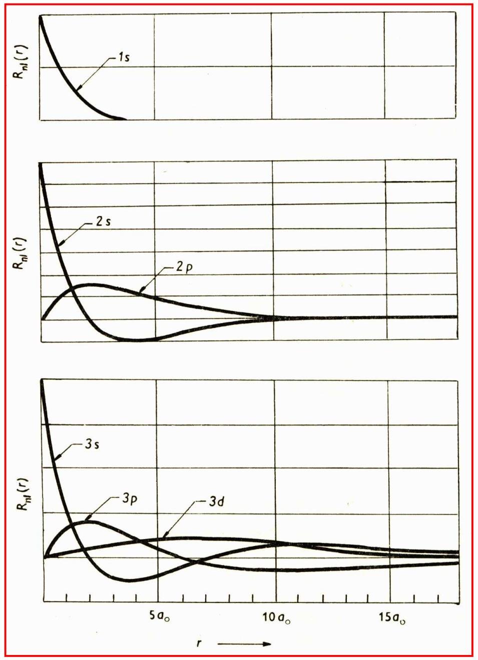
$$\boxed{L_z = m\hbar}$$ prostorové kvantování

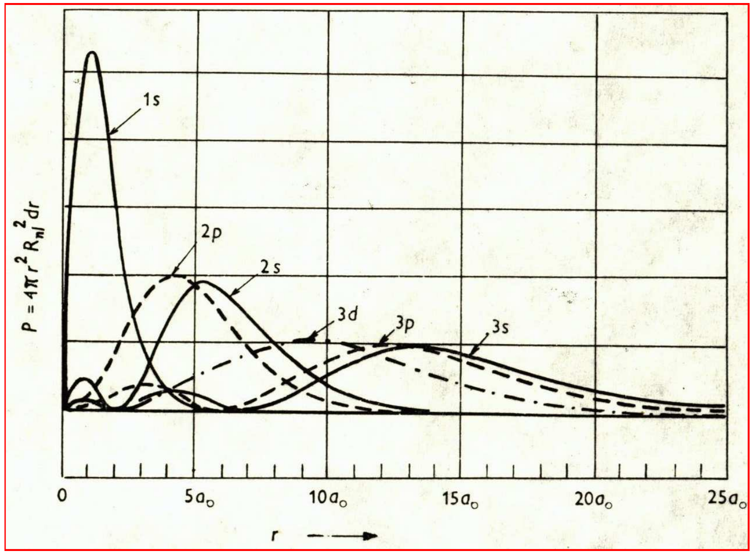
Magnetické kvantové číslo



Hustota pravděpodobnosti výskytu elektronu

$$\psi = R\Theta\Phi \qquad |\psi|^2 = |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2$$





Hustota pravděpodobnosti výskytu elektronu