

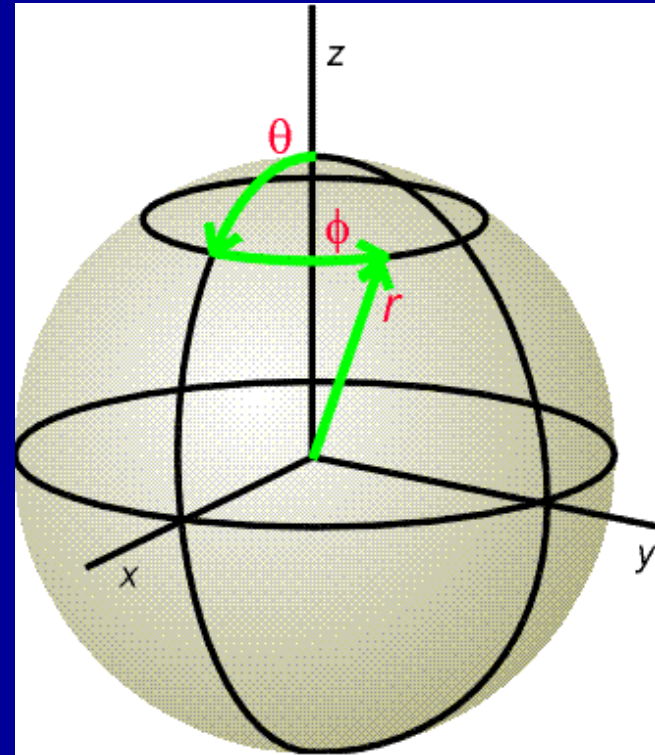
Atom vodíku

Nejjednodušší soustava: p + e
Řešitelná exaktně

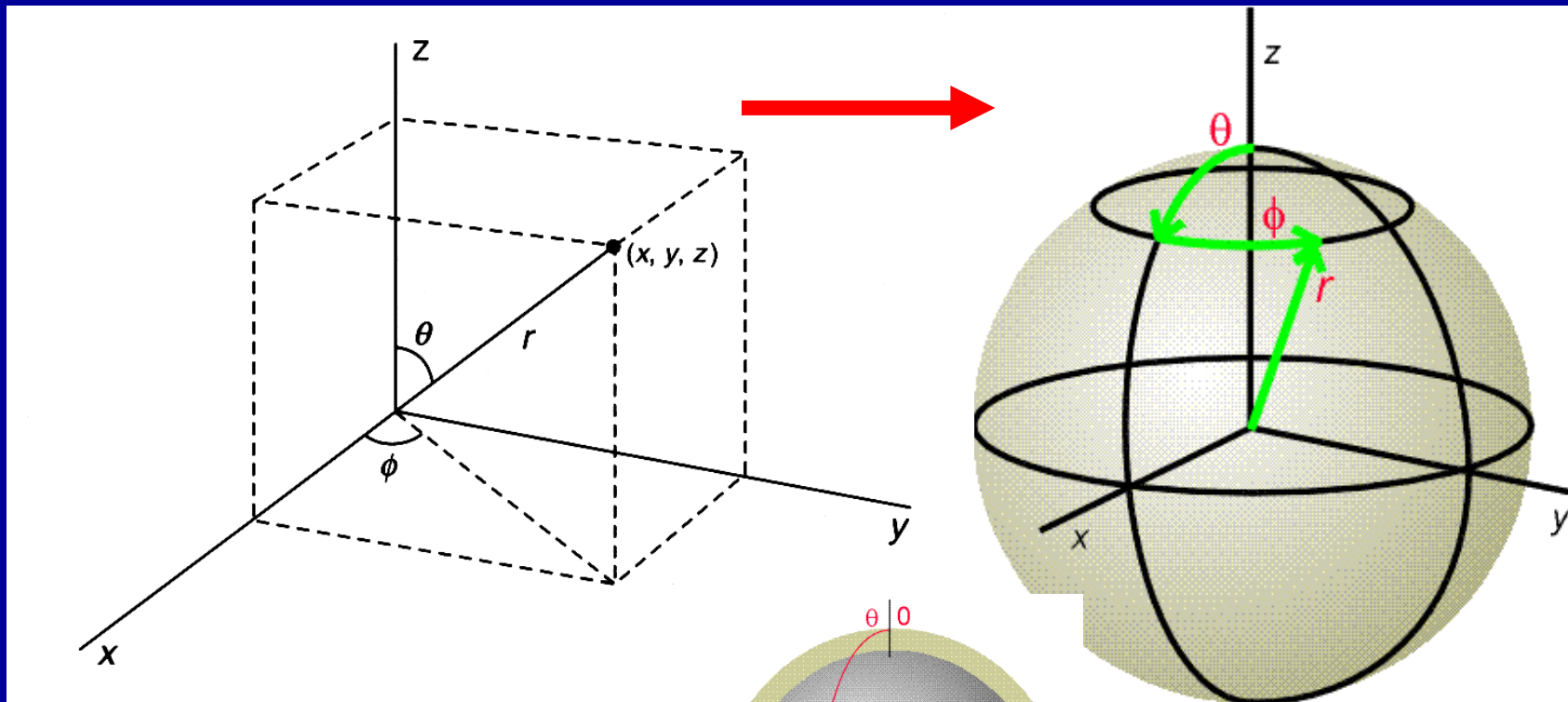
Kulová symetrie

Potenciální energie mezi p + e

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



Polární souřadnice – využití kulové symetrie atomu



$$\Psi(x,y,z) \rightarrow \Psi(r,\theta, \phi)$$

$$x = ?$$

$$y = ?$$

$$z = r \cos \theta$$

Rozklad vlnové funkce na radiální a angulární část

$$\Psi_{n, l, m}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = N \times R_{n, l}(\mathbf{r}) \times \chi_{l, m}(\theta, \phi)$$

Separace proměnných

$R_{n, l}(\mathbf{r})$ = radiální část vlnové funkce, závisí jen na vzdálenosti r od jádra

$\chi_{l, m}(\theta, \phi)$ = angulární (úhlová) část vlnové funkce závisí na směru θ, ϕ

N = normalizační konstanta

$$\text{aby platilo } \int |\Psi|^2 dV = +1$$

normalizační podmínka, elektron určitě někde je,
pravděpodobnost = 1

Kvantová čísla

$R_{n, l}(\mathbf{r})$ závisí na kvantových číslech n a l

$\chi_{l, m}(\theta, \phi)$ závisí na kvantových číslech l a m_l

Hlavní kvantové číslo n , (nabývá hodnot 1 až ∞)

Vedlejší kvantové číslo l , (nabývá hodnot 0 až $n - 1$)

$l = 0$ (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), 4 (g), 5 (h),

Magnetické kvantové číslo m_l , (nabývá hodnot $+l, \dots, 0, \dots, -l$)

Pro každé l je $(2l + 1)$ hodnot m_l

Spinové kvantové číslo m_s (nabývá hodnot $\pm 1/2$)

Vlastní vlnové funkce atomu H

$$\varphi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

$$\varphi_{2,0,0} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

$$\varphi_{2,1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$$

$$\varphi_{2,1,1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$\varphi_{3,0,0} = \frac{1}{3\sqrt{3\pi a_0^3}} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right] e^{-r/3a_0}$$

$$\varphi_{3,1,m} = \frac{4}{27\sqrt{3\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0} Y_{1,m}(\theta, \phi)$$

$$\varphi_{3,2,m} = \frac{2}{81\sqrt{15\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} Y_{2,m}(\theta, \phi)$$

- řešení Schrödingerovy rce
- komplexní funkce souřadnic x, y, z nebo lépe r, ϕ, θ
- nemají fyzikální význam
- mohou nabývat kladných i záporných hodnot
- $|\Psi|^2$ má význam **hustoty pravděpodobnosti výskytu e**

Radiální část vlnové funkce atomu H

n	l	m_l	$R_{n,l}(r)$
1 (K)	0 (s)	0	$2 (Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$
2 (L)	1 (p)	0	$2 (Z/2a_0)^{3/2} (1 - Zr/2a_0) \exp(-Zr/2a_0)$
2 (L)	1 (p)	± 1	$2/\sqrt{3} (Z/2a_0)^{3/2} (Zr/2a_0) \exp(-Zr/2a_0)$

Vlastní hodnoty energie elektronu v atomu H typu

$$E_n = - \frac{N_A \mu e^4 Z^2}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

μ = redukovaná hmotnost systému jádro-elektron
 e = elementární náboj, ε_0 = permitivita vakua

Z – čím vyšší náboj jádra tím silněji je elektron vázán, nižší energie, jednoelektronové ionty (He^+ , Li^{2+} ,....)

n – s rostoucím hlavním kvantovým číslem se e stává méně stabilní

Odpovídá Bohrově rovnici!!

$$E_n = -E_0 \frac{Z^2}{n^2}$$

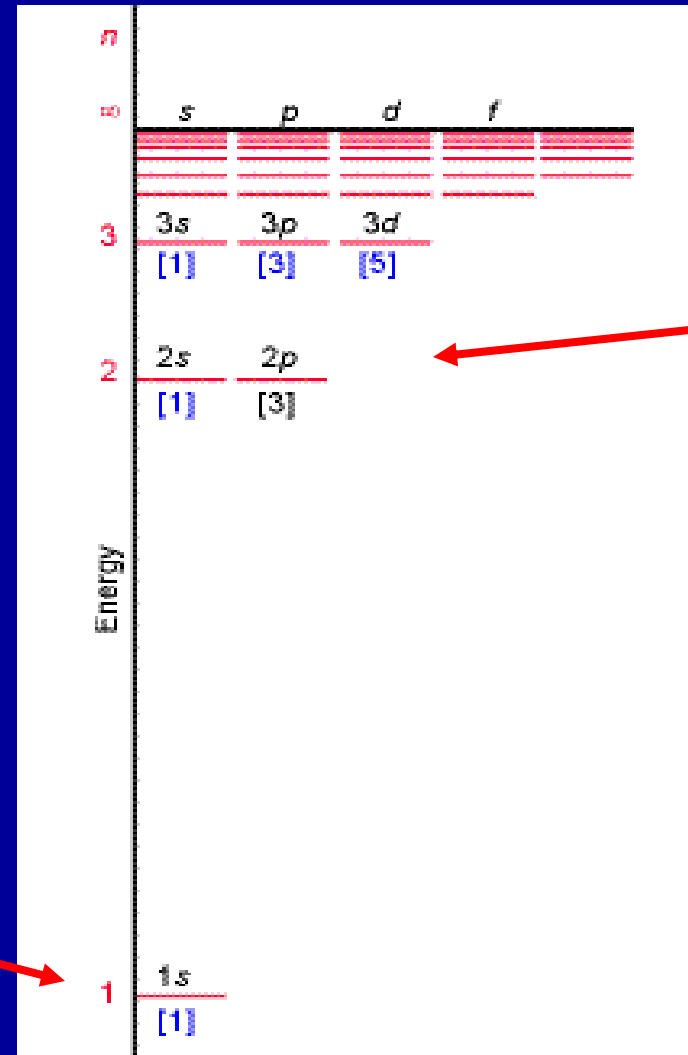
Vlastní hodnoty E elektronu v atomu H typu

$$E_n = -\frac{N_A \mu e^4 Z^2}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Energie závisí jen na n

$$E_1 = -13.6 \text{ eV}$$

$$(13.6 \text{ eV} = 1 \text{ Ry})$$



$E_2 = ?$

Hlavní kvantové číslo n

Určuje energii hladiny
vyšší n má vyšší energii - méně stabilní

n stejné jako v Bohrově modelu

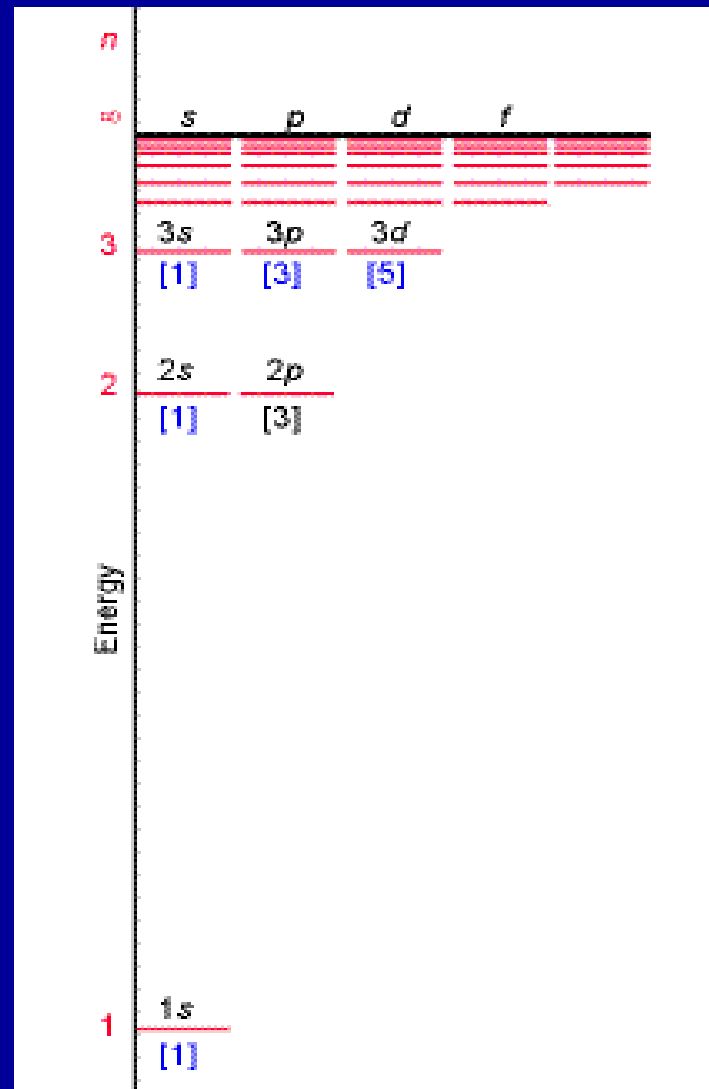
přípustné hodnoty 1 až ∞

Pro každé n existuje n^2
degenerovaných hladin

$$l = n - 1$$

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

$$l = 0$$



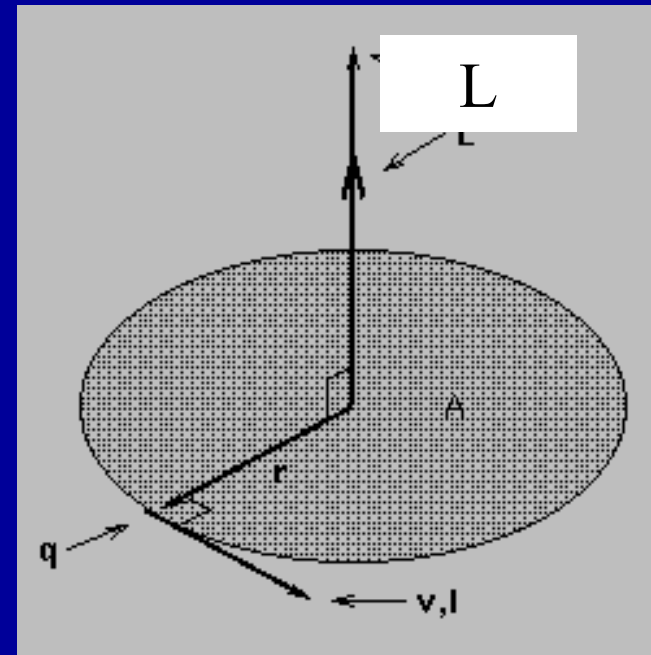
Orbitální moment hybnosti

L = orbitální moment hybnosti (vektor)

$$L = m \times v \times r = p \times r$$

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

Popisuje pohyb elektronů v orbitalech



Vedlejší kvantové číslo l

Určuje typ orbitalu, (0 až $n - 1$)

l	orbital
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g
5	h
6	i
7	j
8	k

L = orbitální moment hybnosti

$$L = m \times v \times r$$

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

tyto orbitaly **nejsou** zaplněny
elektrony u atomů v
základním stavu

Magnetické kvantové číslo m_l

l	orbital	m_l
0	s	0
1	p	1, 0, -1
2	d	2, 1, 0, -1, -2
3	f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3
4	g	nejsou zaplněny
5	h	elektrony u atomů v
6	i	základním stavu

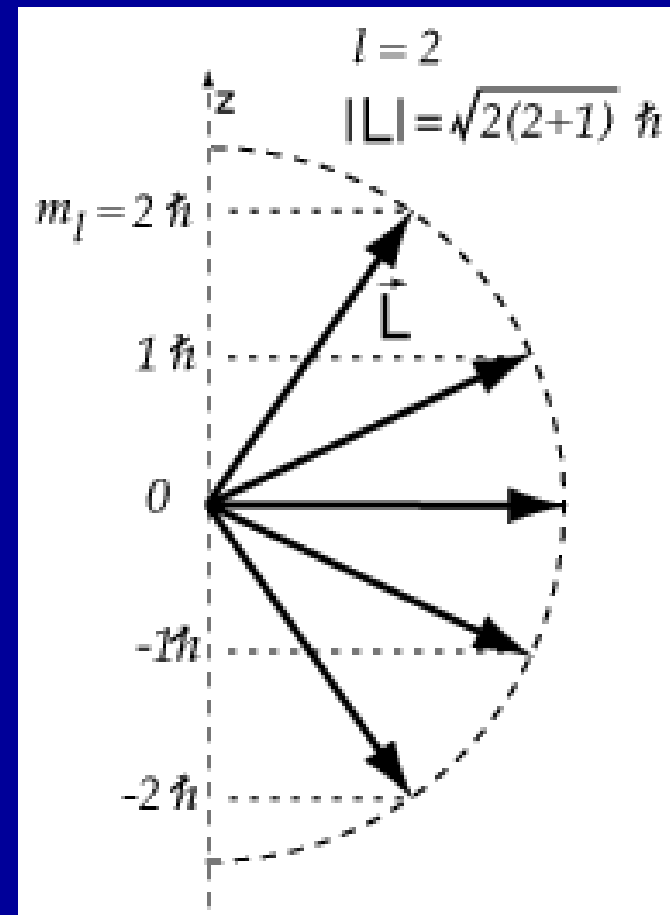
$$L_z = m_l \hbar = m_l \frac{h}{2\pi}$$

Pro každé n existuje n^2
degenerovaných hladin

Kvantování orbitálního momentu hybnosti

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

$$L_z = m_l \hbar = m_l \frac{h}{2\pi}$$



Pro každé n existuje n^2 degenerovaných hladin

	s	p	d	f	g	h
$l =$	0	1	2	3	4	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

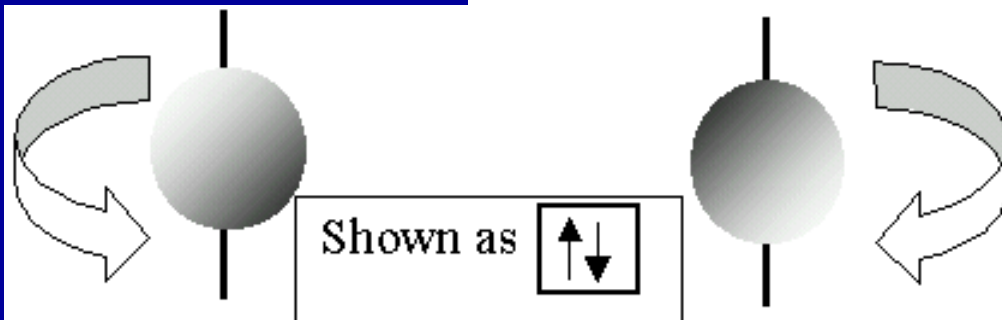
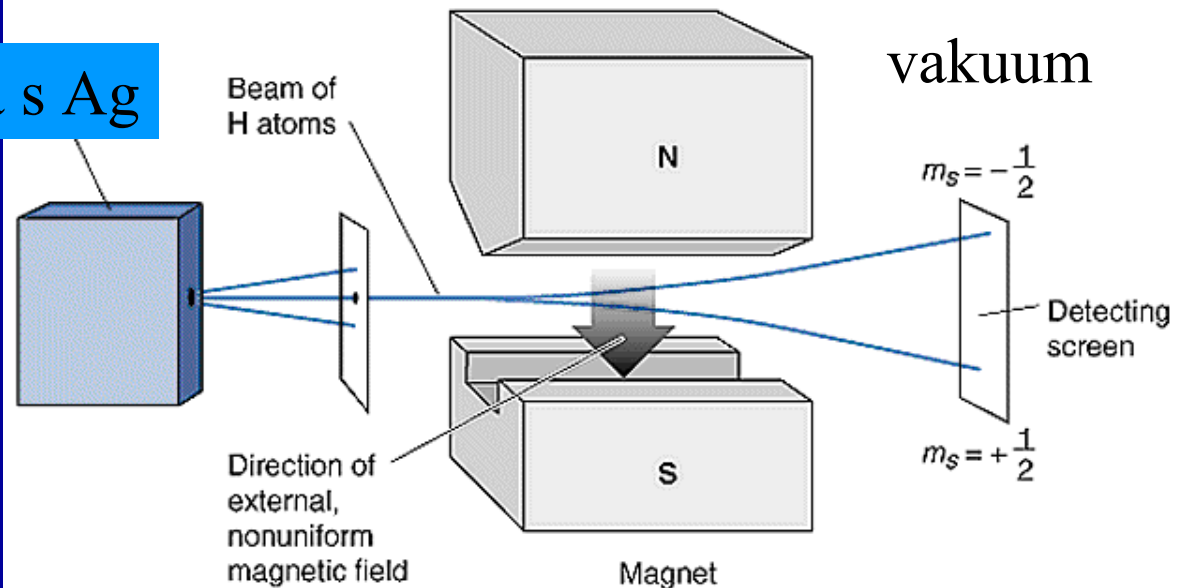
Magnetické spinové kvantové číslo m_s

Stern-Gerlachův experiment

Nehomogenní magnetické pole

S = spinový moment hybnosti

Píčka s Ag

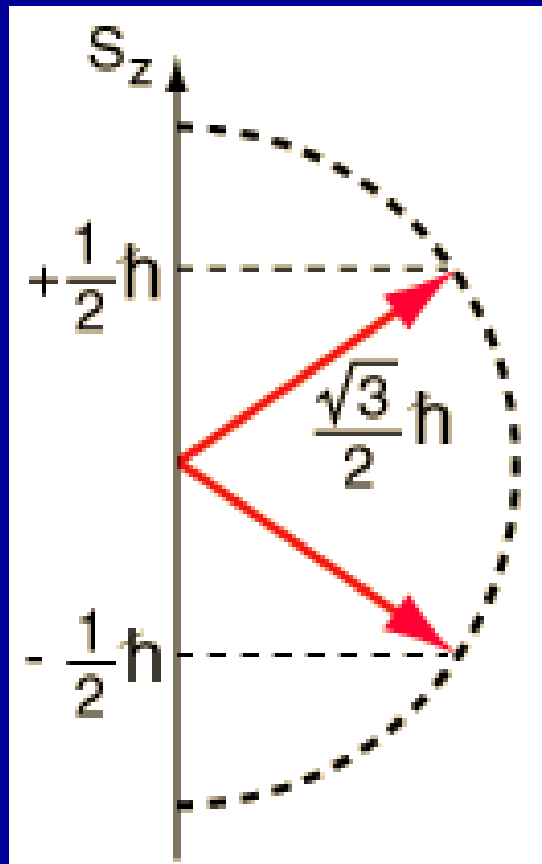


$$S = \frac{h}{2\pi} [s(s+1)]^{1/2}$$

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

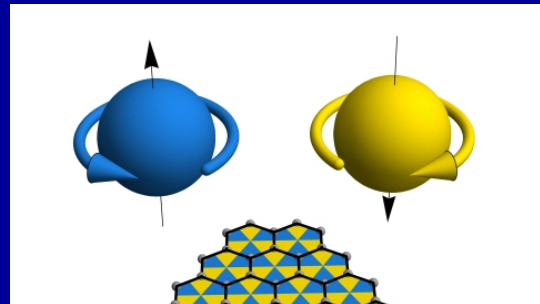
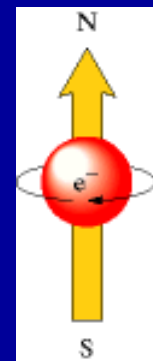
$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi}$$

Magnetické spinové kvantové číslo m_s



$$S = \frac{h}{2\pi} [s(s+1)]^{1/2}$$
$$s = \frac{1}{2}$$

$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi}$$
$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

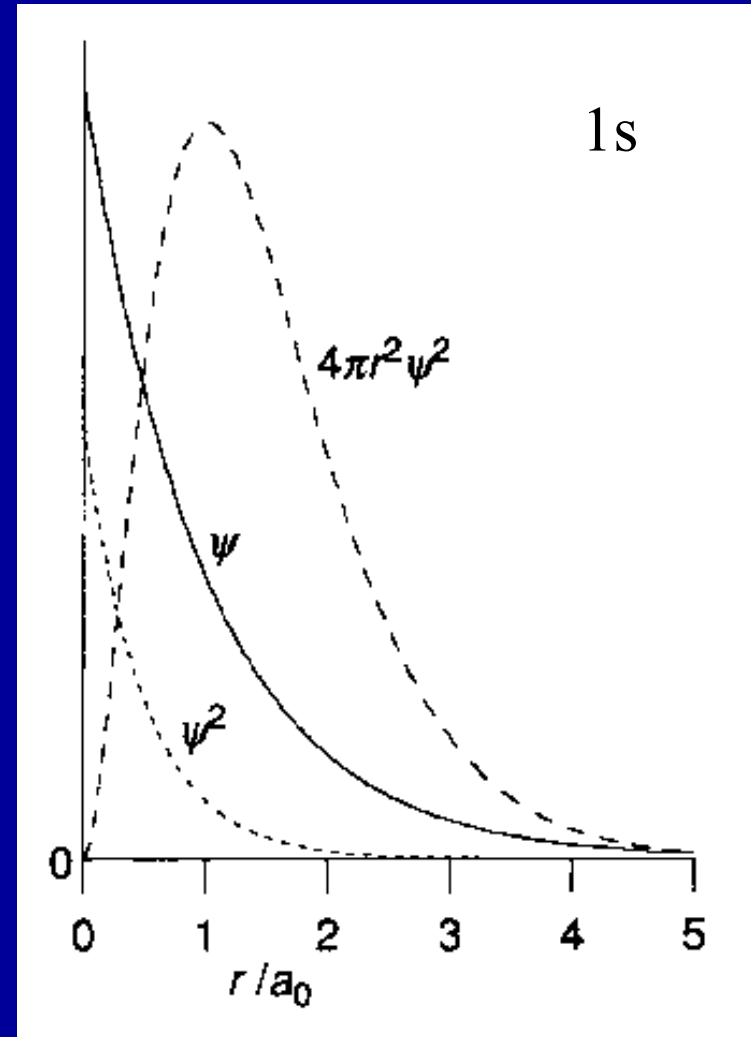


$\Psi =$ vlnová funkce

Vlnové funkce Ψ jsou řešením Schrödingerovy rovnice

$|\Psi|^2 =$ hustota
pravděpodobnosti výskytu e

$|\Psi|^2 dV =$ pravděpodobnost
výskytu e v objemu dV ,
rozložení elektronové hustoty



Pravděpodobnost výskytu elektronu

Polární souřadnice

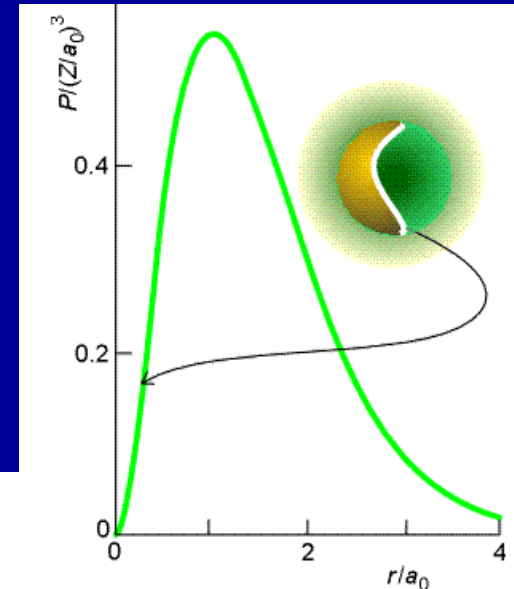
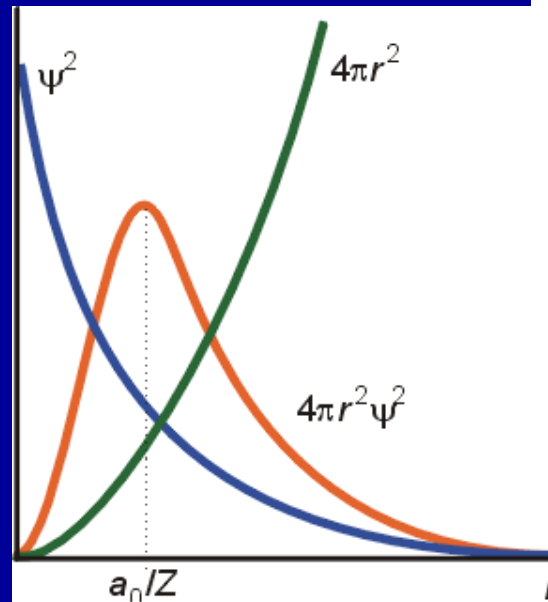
$R_{n,1}(r)$ radiální část vlnové funkce

$dV = 4\pi r^2 dr$ (kulová slupka tloušťky dr)

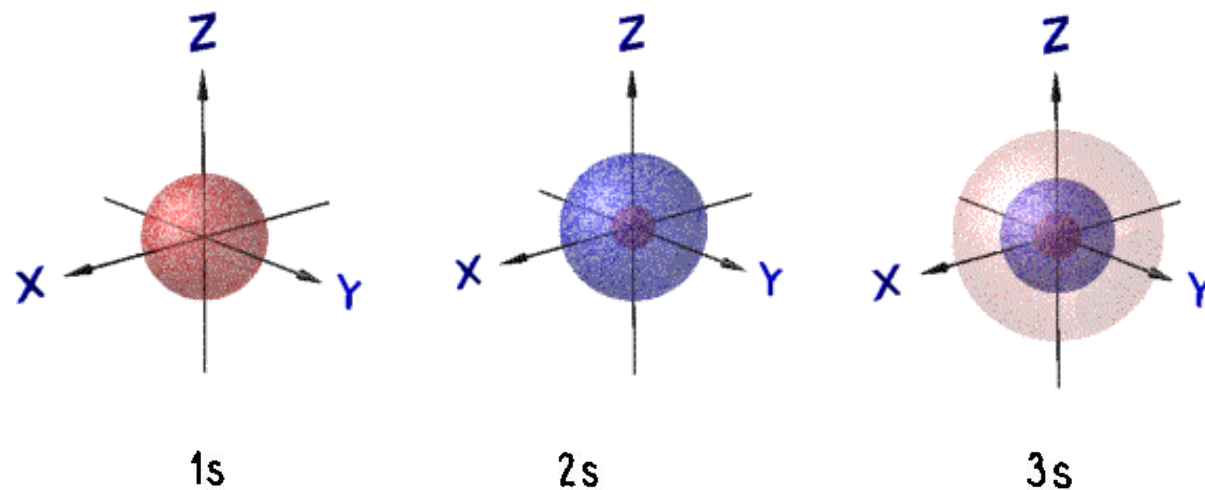
Radiální distribuční funkce

$$P = 4\pi r^2 |\Psi|^2 dr = 4\pi r^2 R_{n,1}^2(r) dr$$

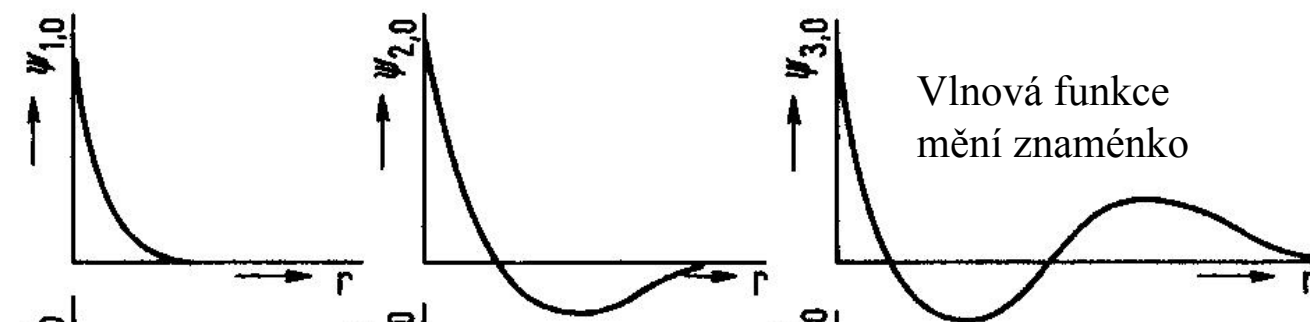
P = Pravděpodobnost výskytu e v objemu tvaru kulové slupky tloušťky dr ve vzdálenosti r



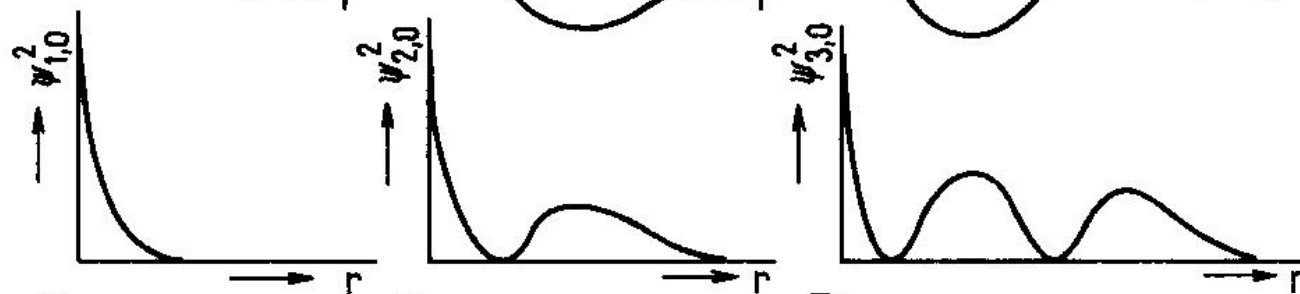
Orbital



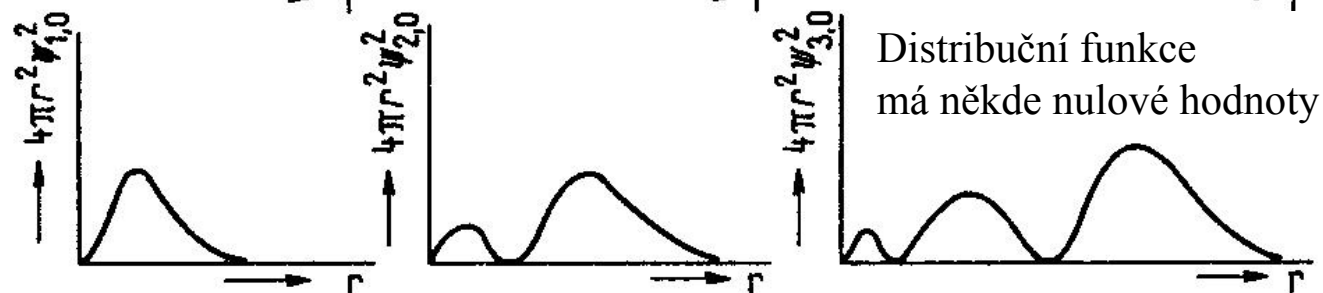
Vlnová funkce



Hustota pravděpodobnosti



Radiální rozložení (distribuční fce)

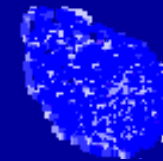
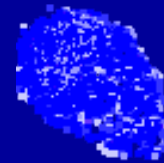
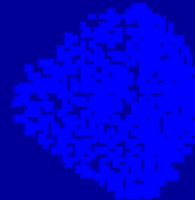
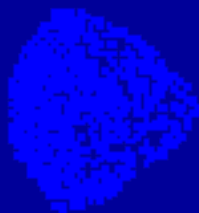
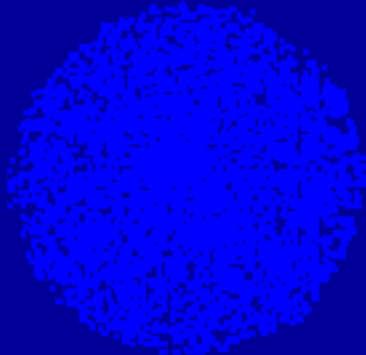


Orbital

Polohu elektronu nelze určit přesně – Heisenbergův princip
lze ale stanovit pravděpodobnost výskytu elektronu

Radiální část vlnové funkce určuje pravděpodobnost výskytu e
směrem od jádra (do $r = \infty$) a počet nodálních ploch = místa
nulové hodnoty distribuční funkce

Angulární část vlnové funkce určuje tvar orbitalu (počet
nodálních rovin)



Orbital

Každému orbitalu (vlnové funkci) přísluší hodnota energie E_n

$$E_n = KE + V$$

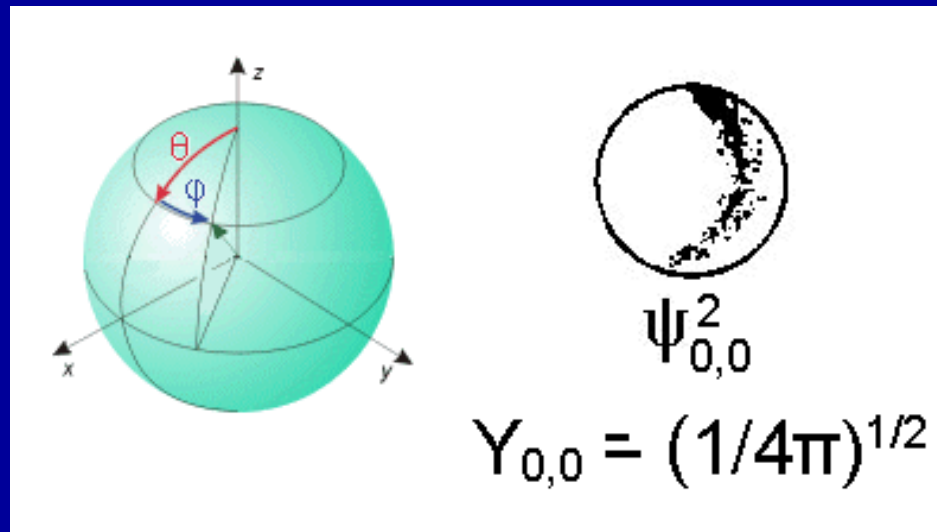
Nízká potenciální energie, když je elektron blízko jádra

Vysoká kinetická energie pro elektron v malém orbitalu
 $\Delta x \Delta p \approx h$ malé Δx , velké Δp , velká v , velká KE

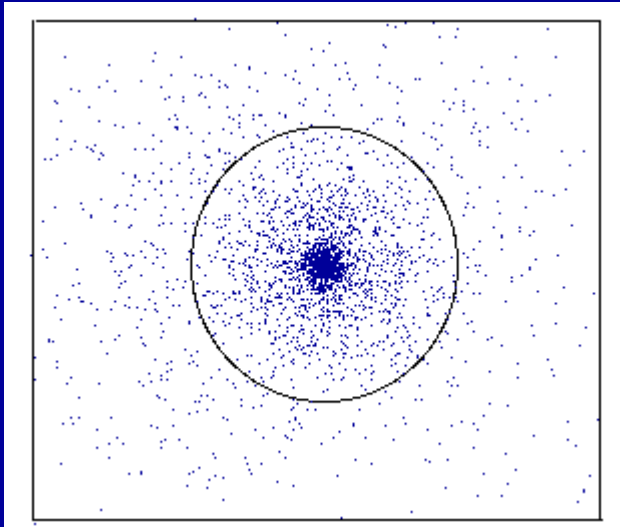
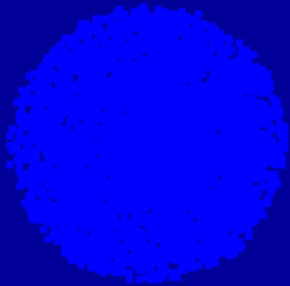
s - orbitaly

$R_{n,l}(r)$ = radiální část vlnové funkce, závisí jen na vzdálenosti od jádra r

$\chi_{l,m}(\theta, \phi)$ = angulární (úhlová) část vlnové funkce, je **konstanta** pro s-orbitaly ($l = 0$) = KULOVÝ TVAR



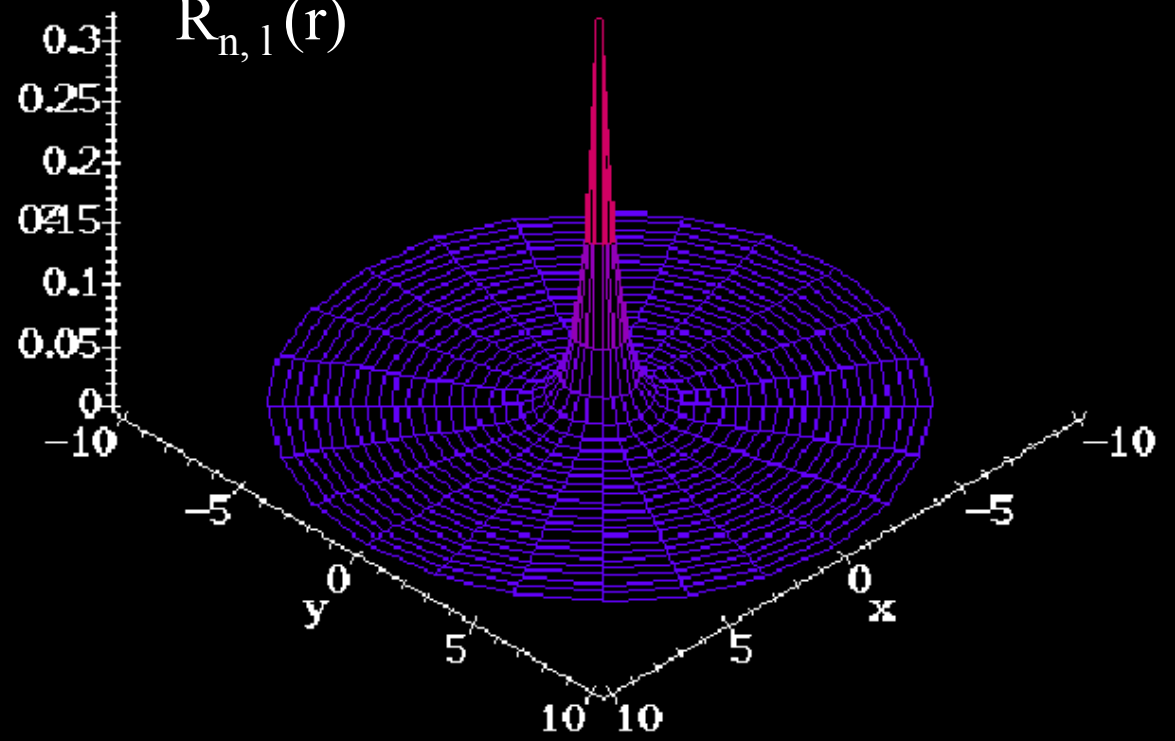
Atomový orbital 1s



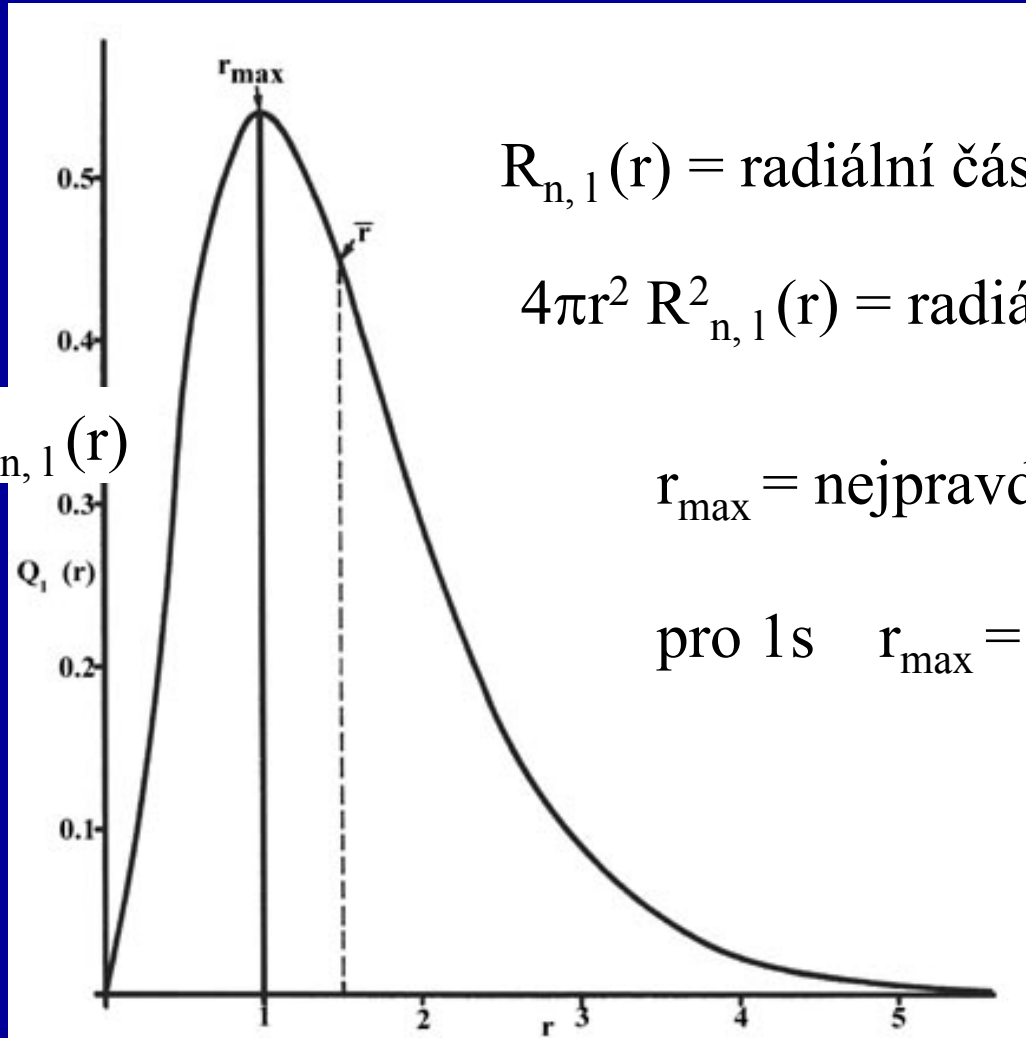
Vlnová funkce 1s

$$n = 1, l = 0$$

$$R_{n,l}(r)$$



Radiální distribuční funkce



$$4\pi r^2 R_{n,1}^2(r)$$

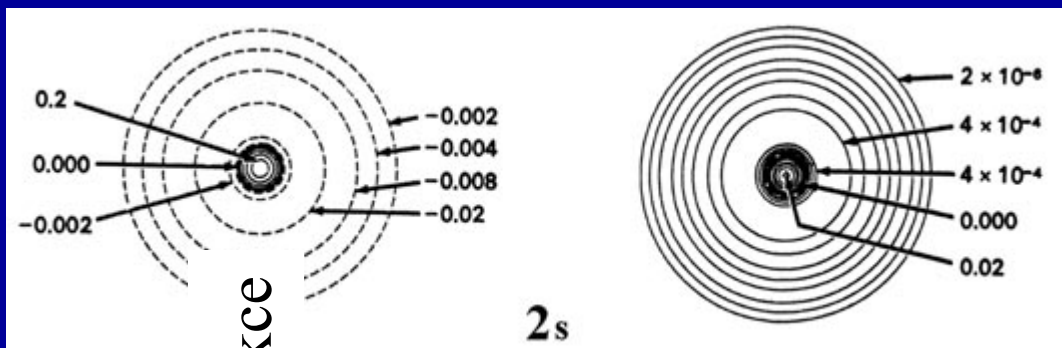
$R_{n,1}(r)$ = radiální část vlnové funkce atomu H

$4\pi r^2 R_{n,1}^2(r)$ = radiální distribuční funkce

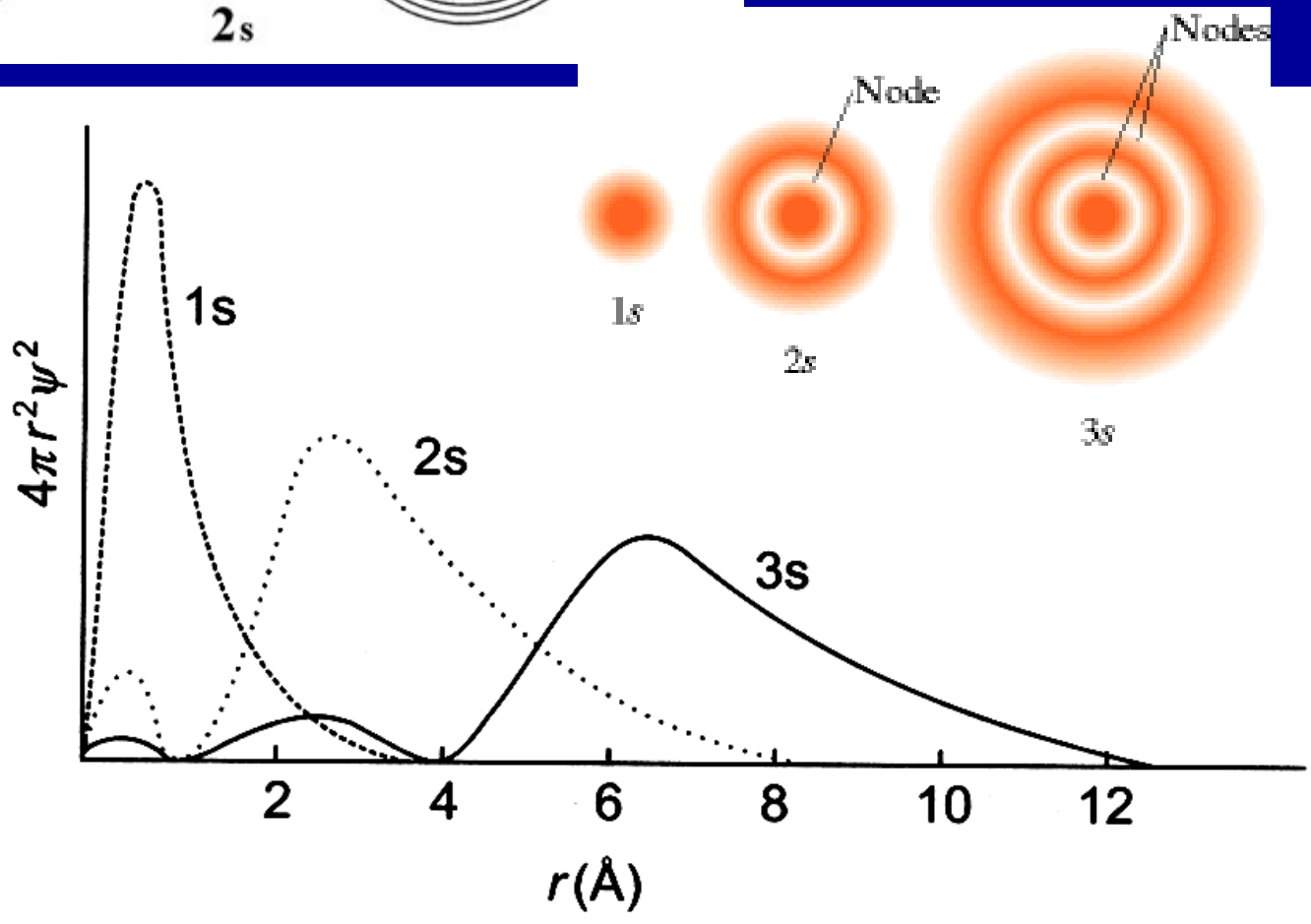
r_{\max} = nejpravděpodobnější poloměr

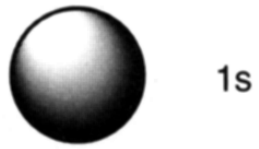
pro 1s $r_{\max} = a_0$ Bohrův poloměr

$4\pi r^2 R_{n,1}^2(r)$ = radiální distribuční funkce

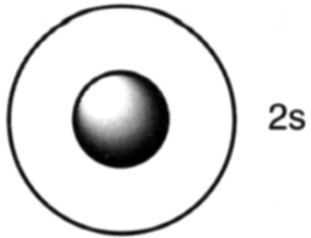


2s

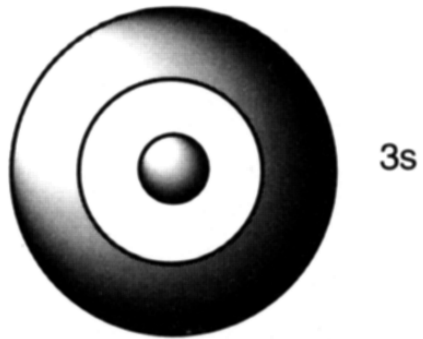




1s



2s

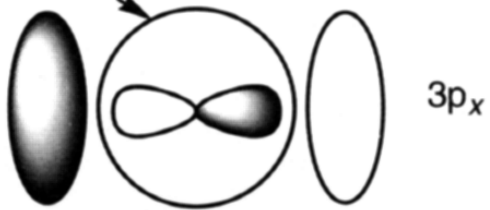


3s

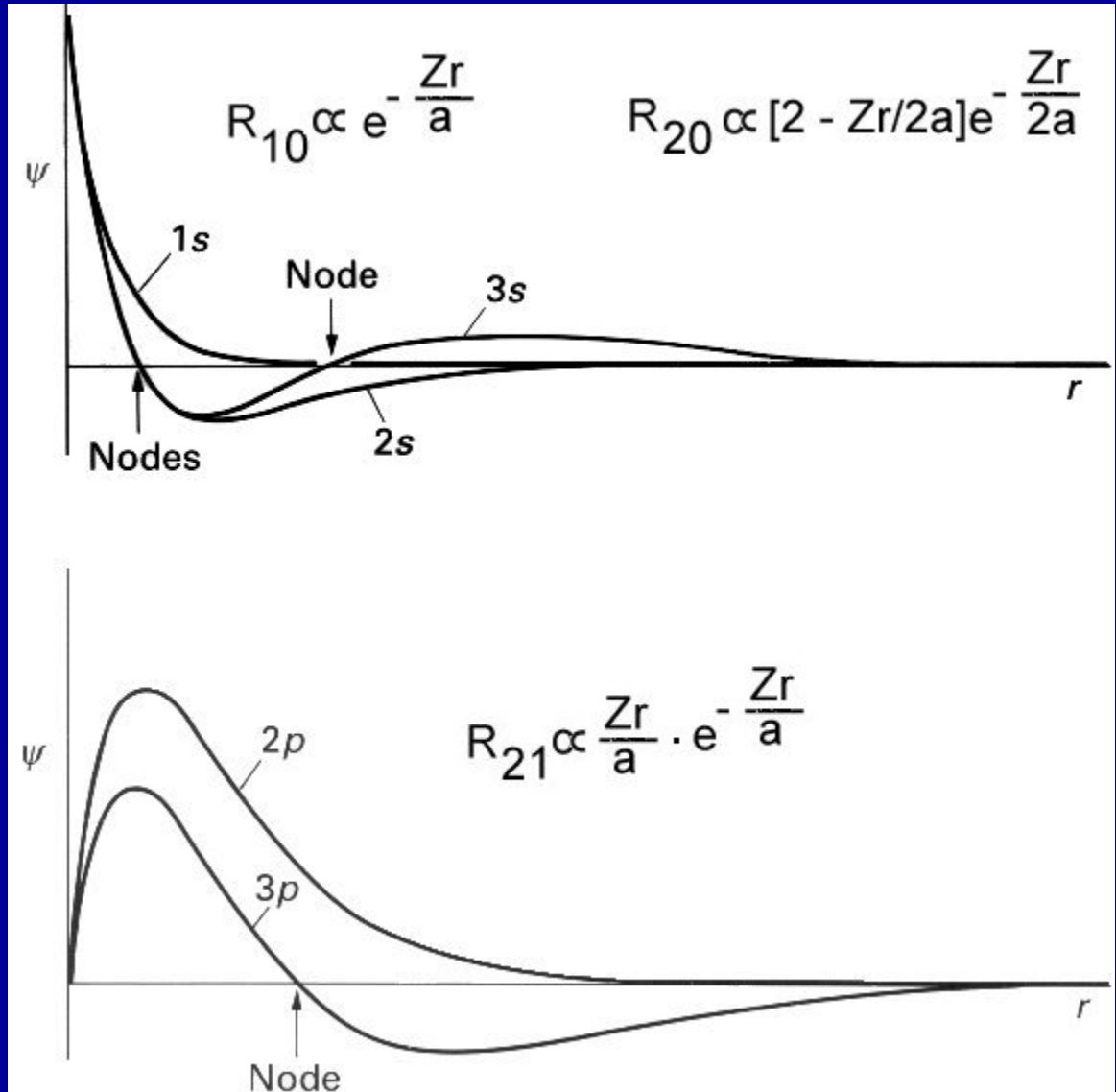


2p_x

nodal surface



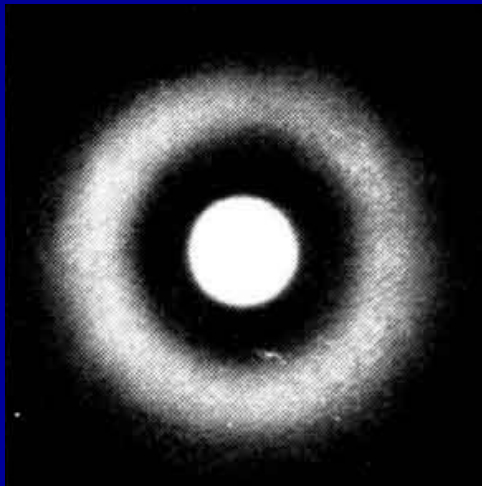
3p_x



Uzlové (nodální) plochy v radiální distribuční funkci

Uzlová (nodální) plocha

- Vlnová funkce mění znaménko
- Radiální distribuční funkce nabývá nulové hodnoty

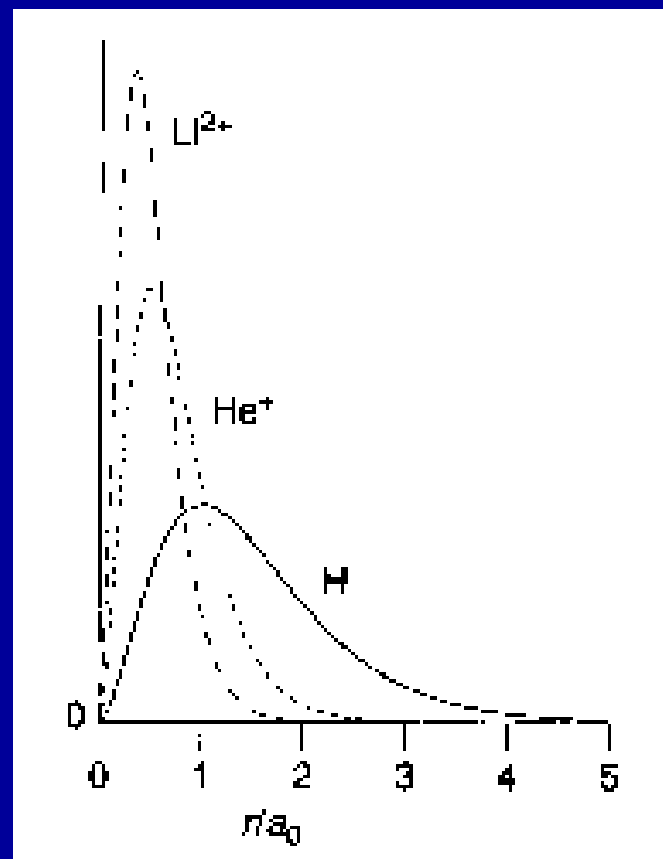


Počet kulových uzlových (nodálních) ploch = $n - l - 1$

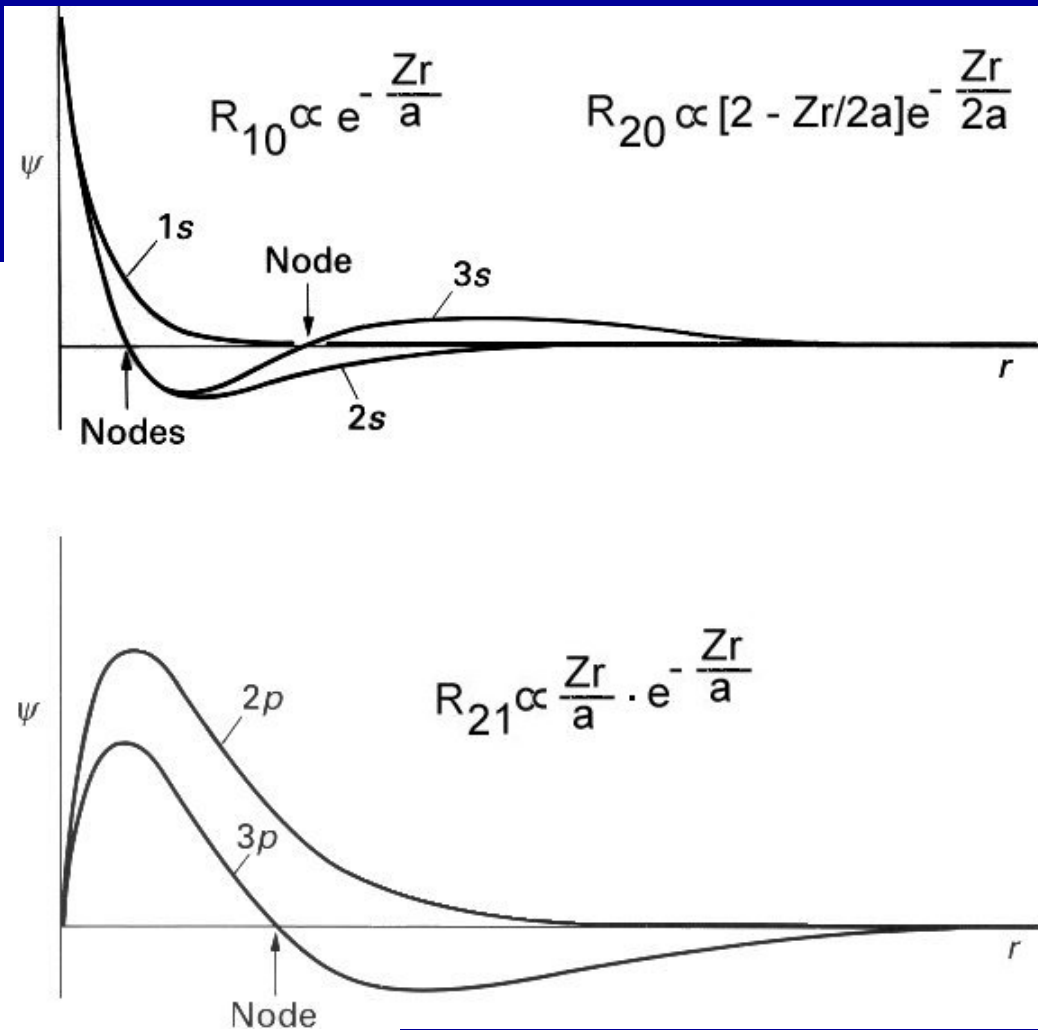
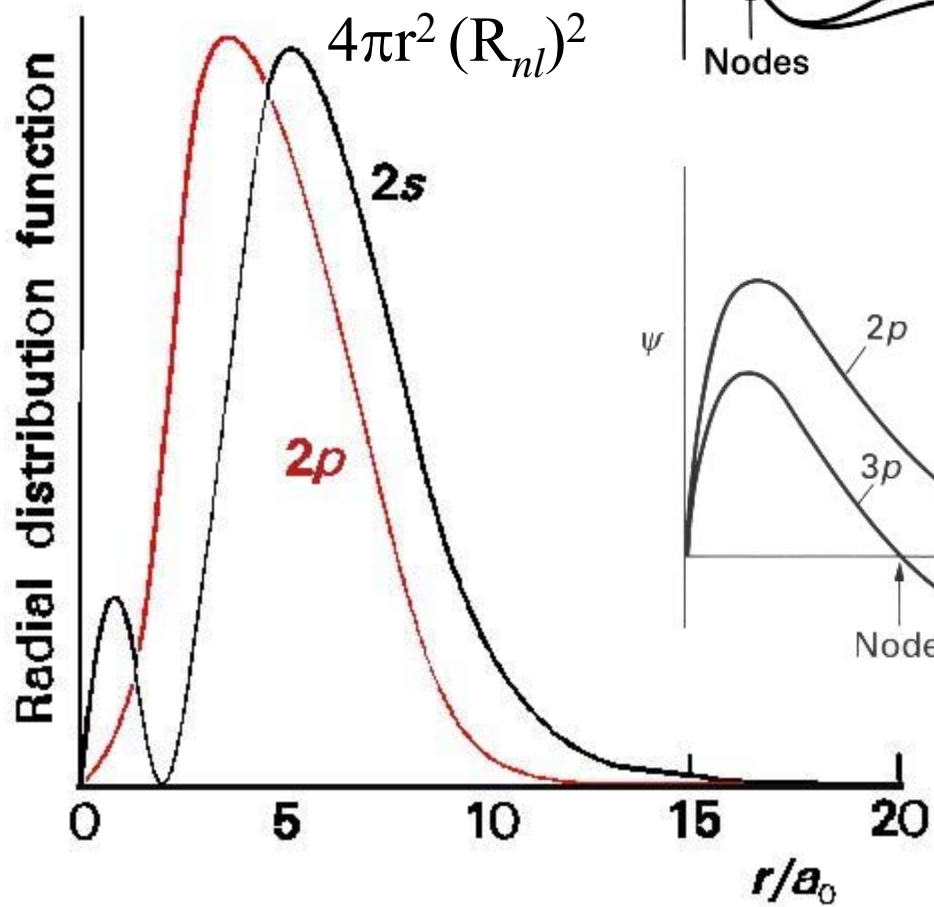
Účinek Z na radiální část vlnové funkce s

$$R_{n,1}(r) = 2\sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

Radiální distribuční funkce $1s$

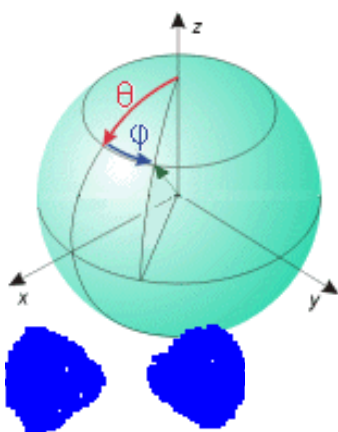


S rostoucím nábojem jádra se poloha maxima pravděpodobnosti výskytu e přibližuje k jádru



Angulární část vlnové funkce p orbitalů

Angulární část vlnové funkce určuje tvar orbitalu
Stejná pro všechny hodnoty n



$$\psi_{1,0}^2$$



$$\psi_{1,\pm 1}^2$$

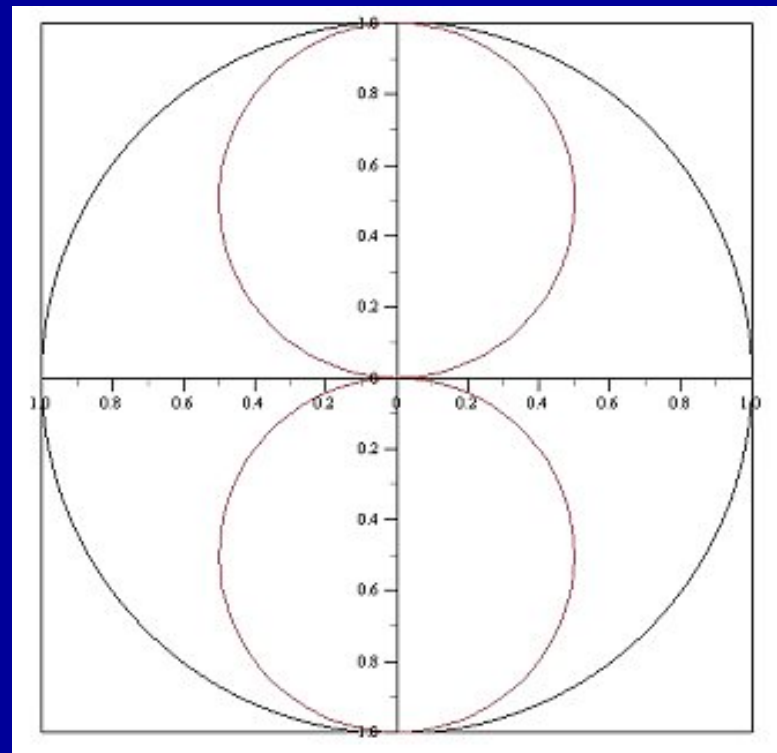
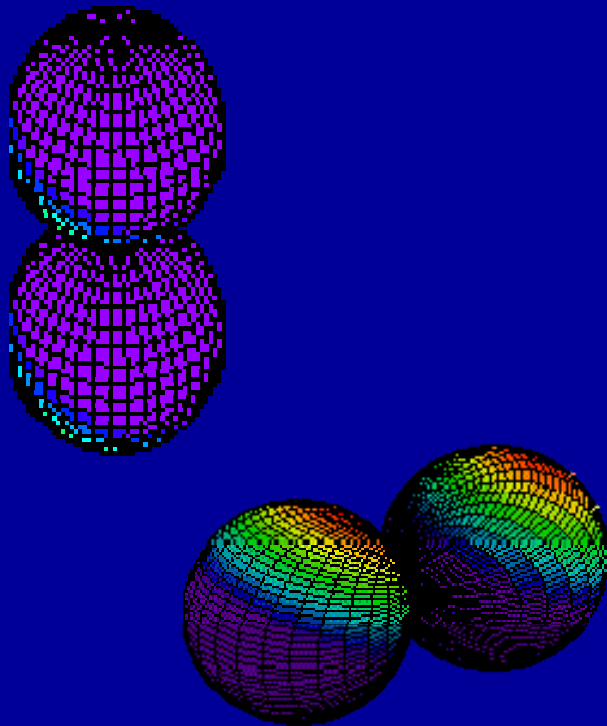
$$Y_{1,0} = (1/4\pi)^{1/2} 3^{1/2} \cos\theta$$

$$Y_{1,\pm 1} = (1/4\pi)^{1/2} (\mp 3/2)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

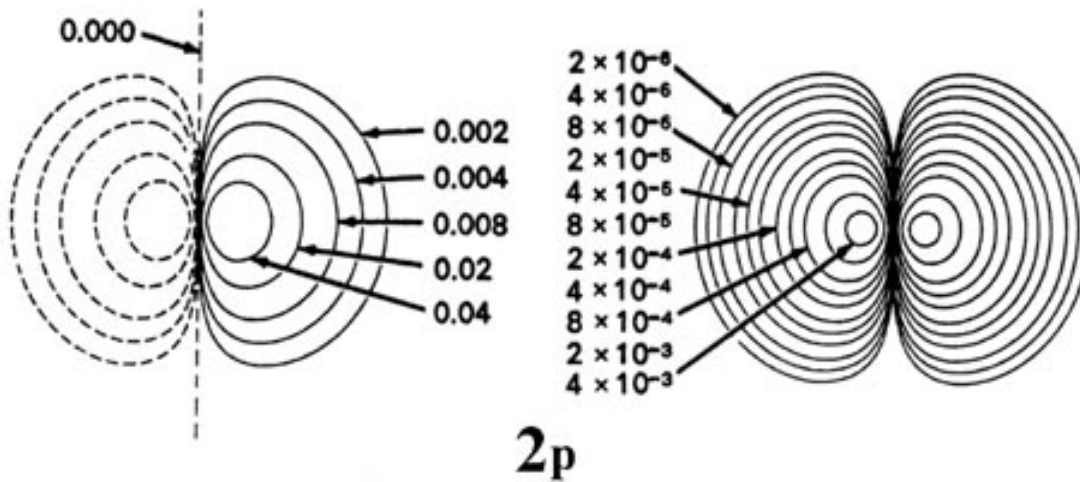
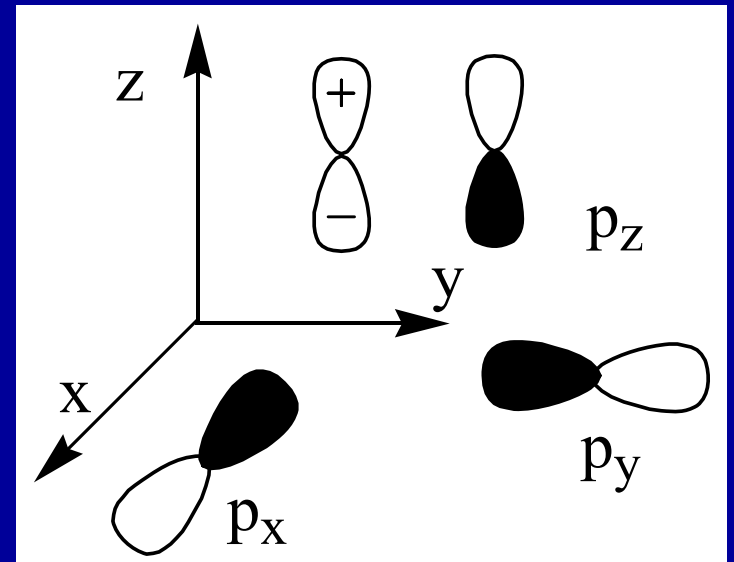
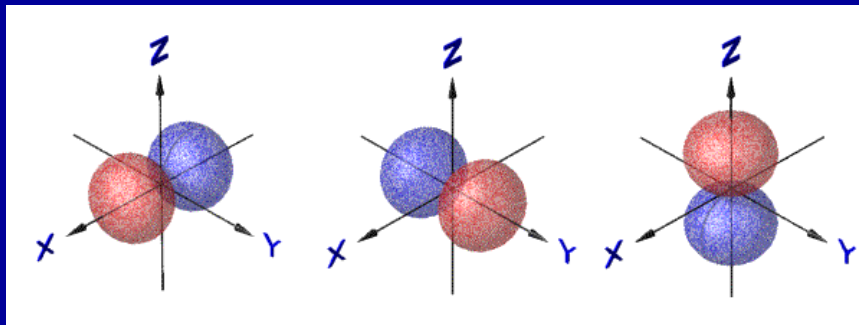
p - orbitaly

$$n = 2, l = 1, m = 1, 0, -1$$

Angulární část vlnové funkce určuje tvar
Stejná pro všechny hodnoty n



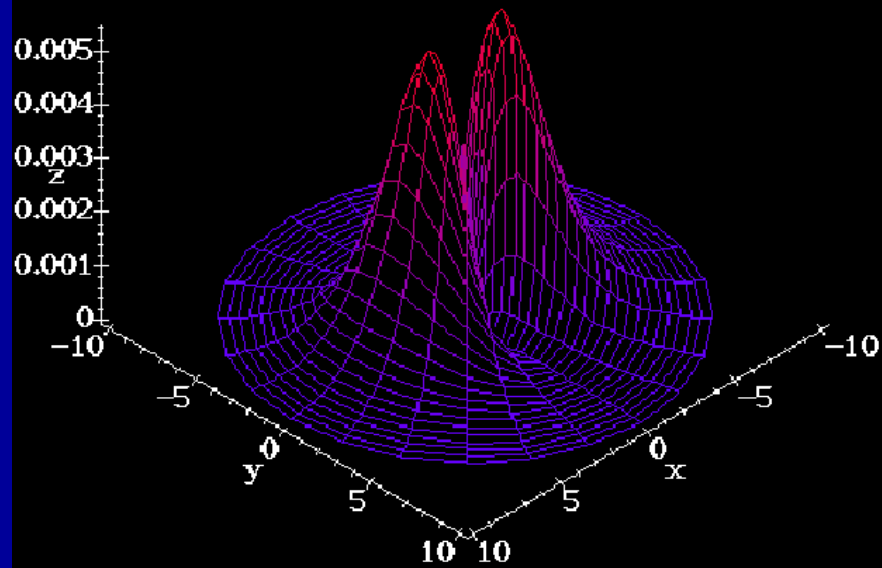
p - orbital



2p - orbitaly

2p orbital: $n=2, l=1, m=0$

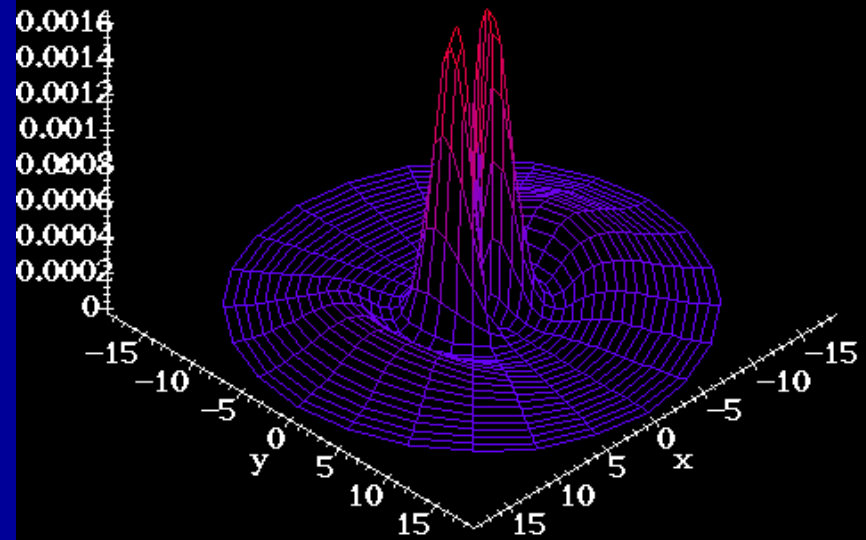
$$n = 2, l = 1, m = 0$$

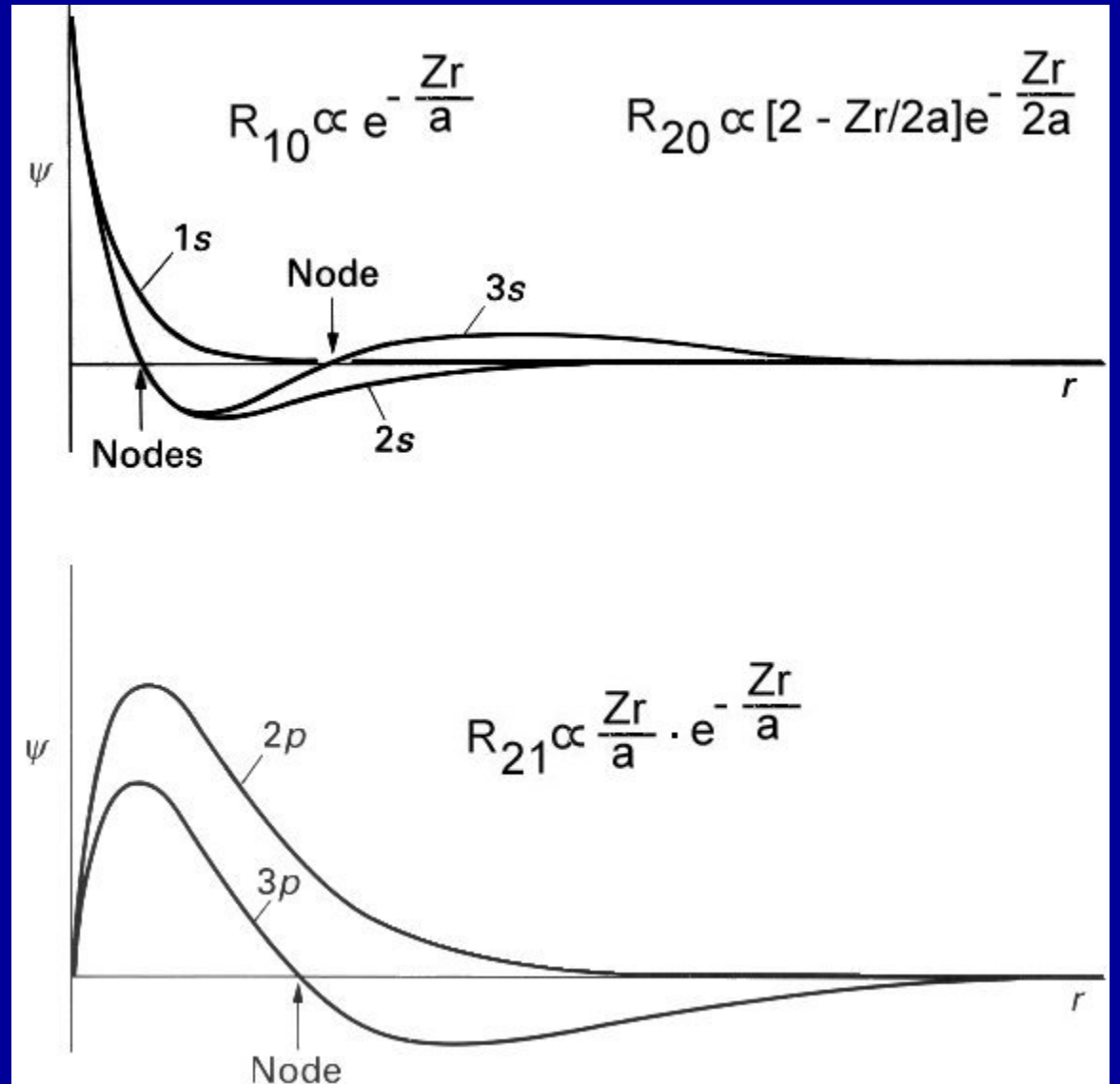
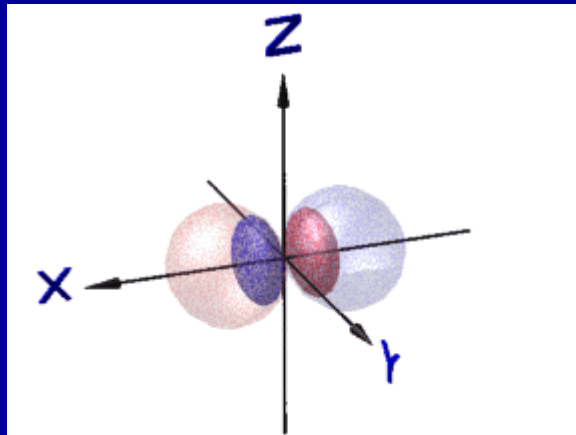


3p - orbitaly

3p orbital: $n=3, l=1, m=0$

$$n = 3, l = 1, m = 0$$

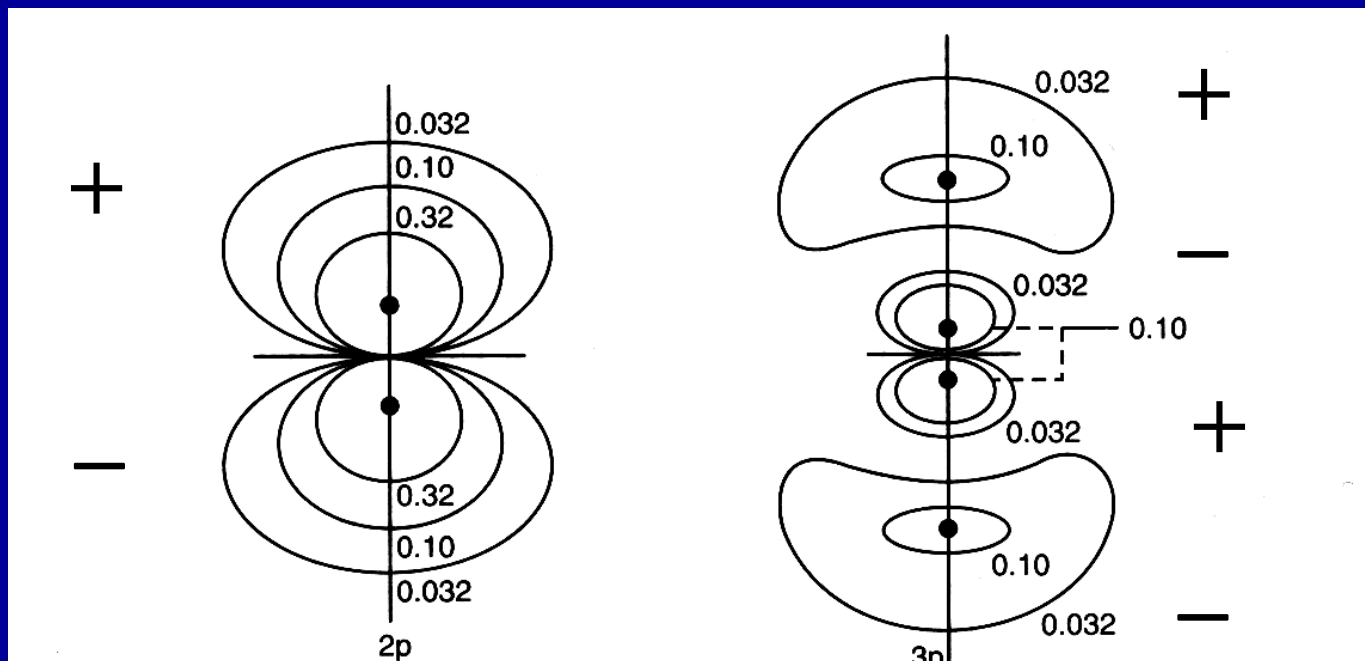




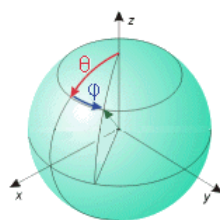
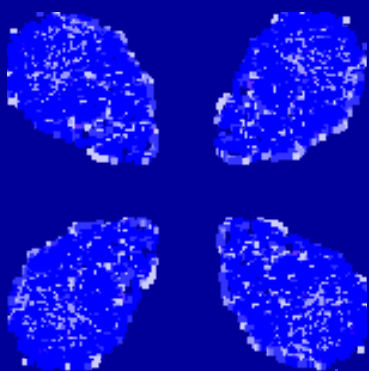
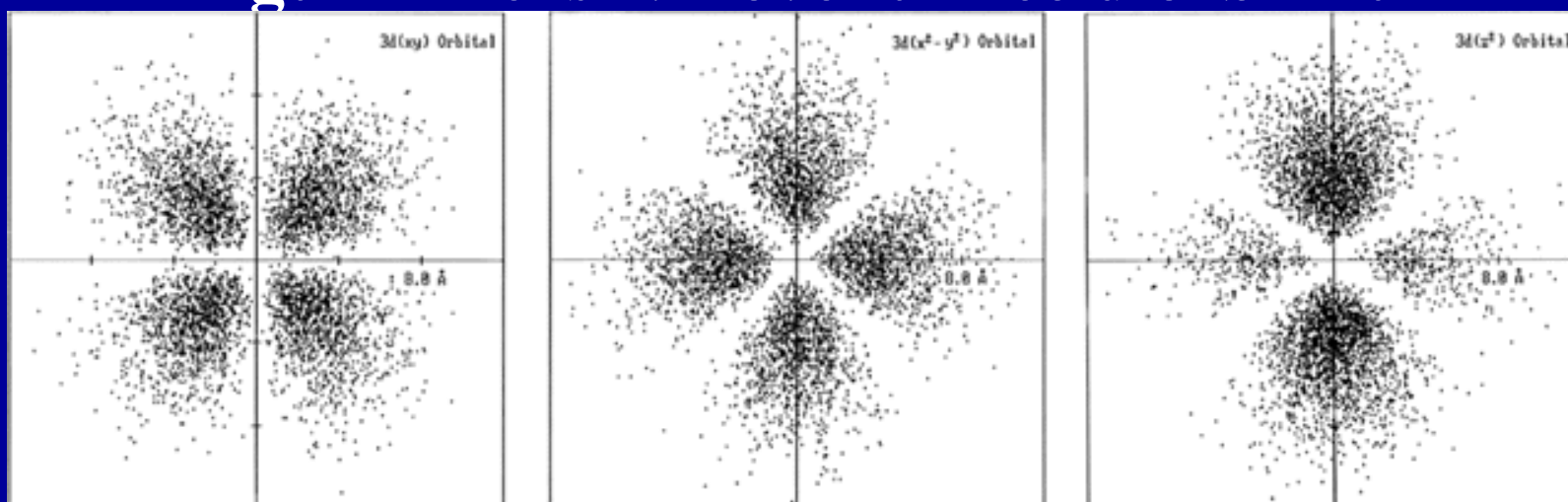
2p - orbitaly

3p - orbitaly

Vlnové funkce = Radiální \times Angulární část



Angulární část vlnové funkce d orbitalů



$$\Psi_{2,0}^2$$



$$\Psi_{2,\pm 1}^2$$



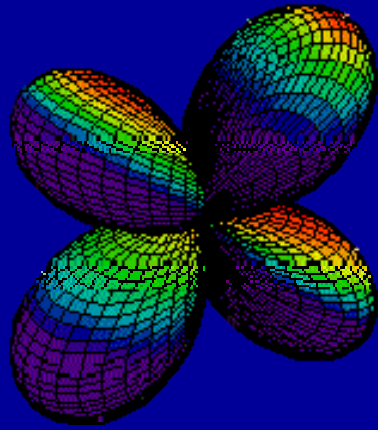
$$\Psi_{2,\pm 2}^2$$

$$Y_{2,0} = (1/4\pi)^{1/2} (5/4)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

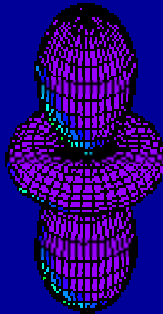
$$Y_{2,\pm 1} = (1/4\pi)^{1/2} (\mp 15/4)^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm 2} = (1/4\pi)^{1/2} (15/8)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$$

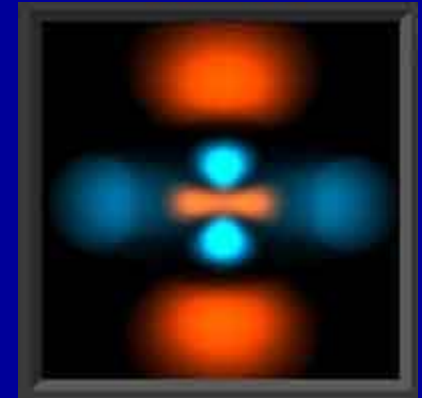
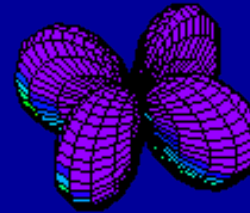
d - orbital



d_{z^2}



$d_{x^2-y^2}$



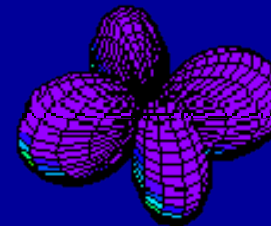
d_{yz}



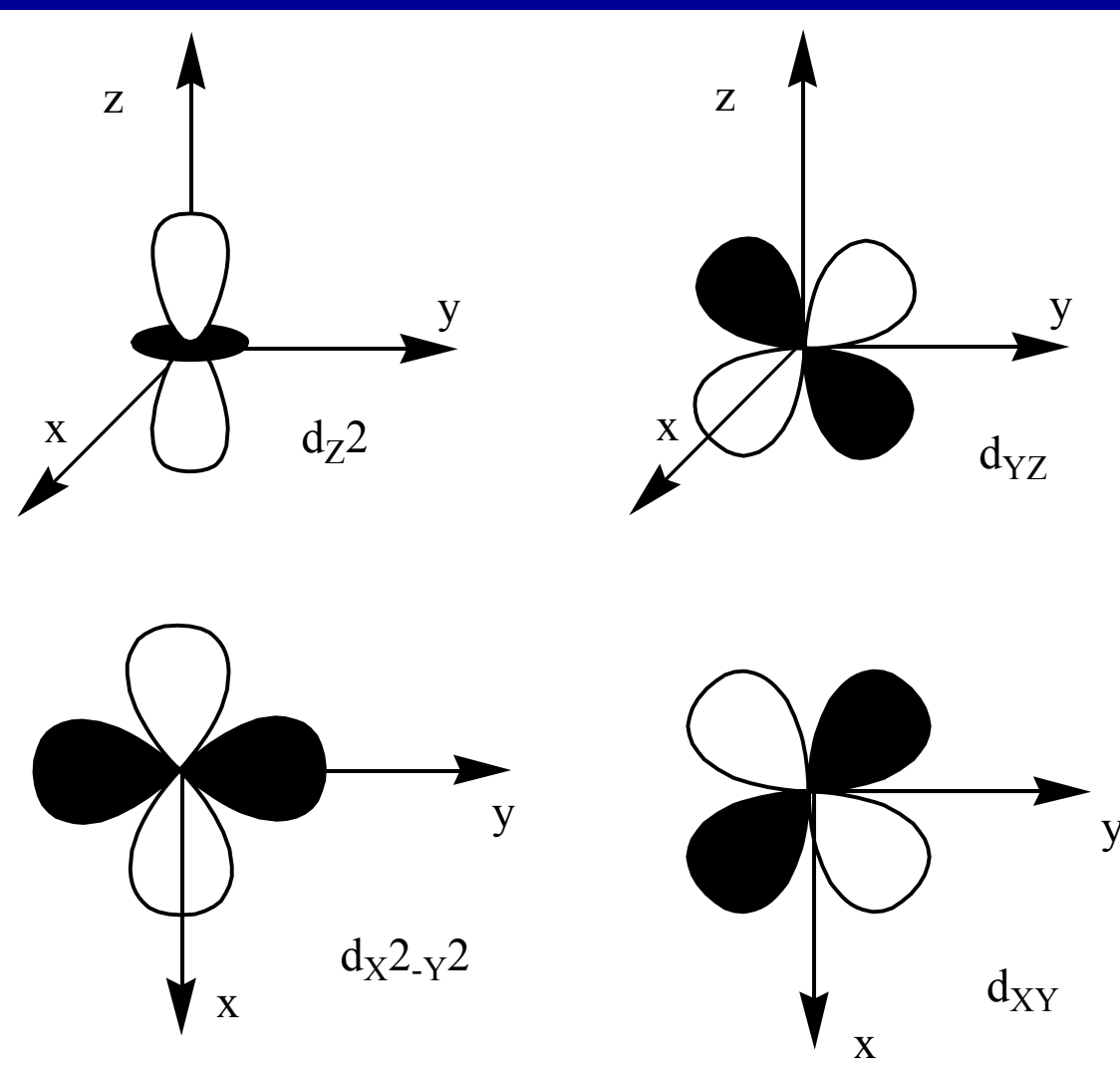
d_{xz}



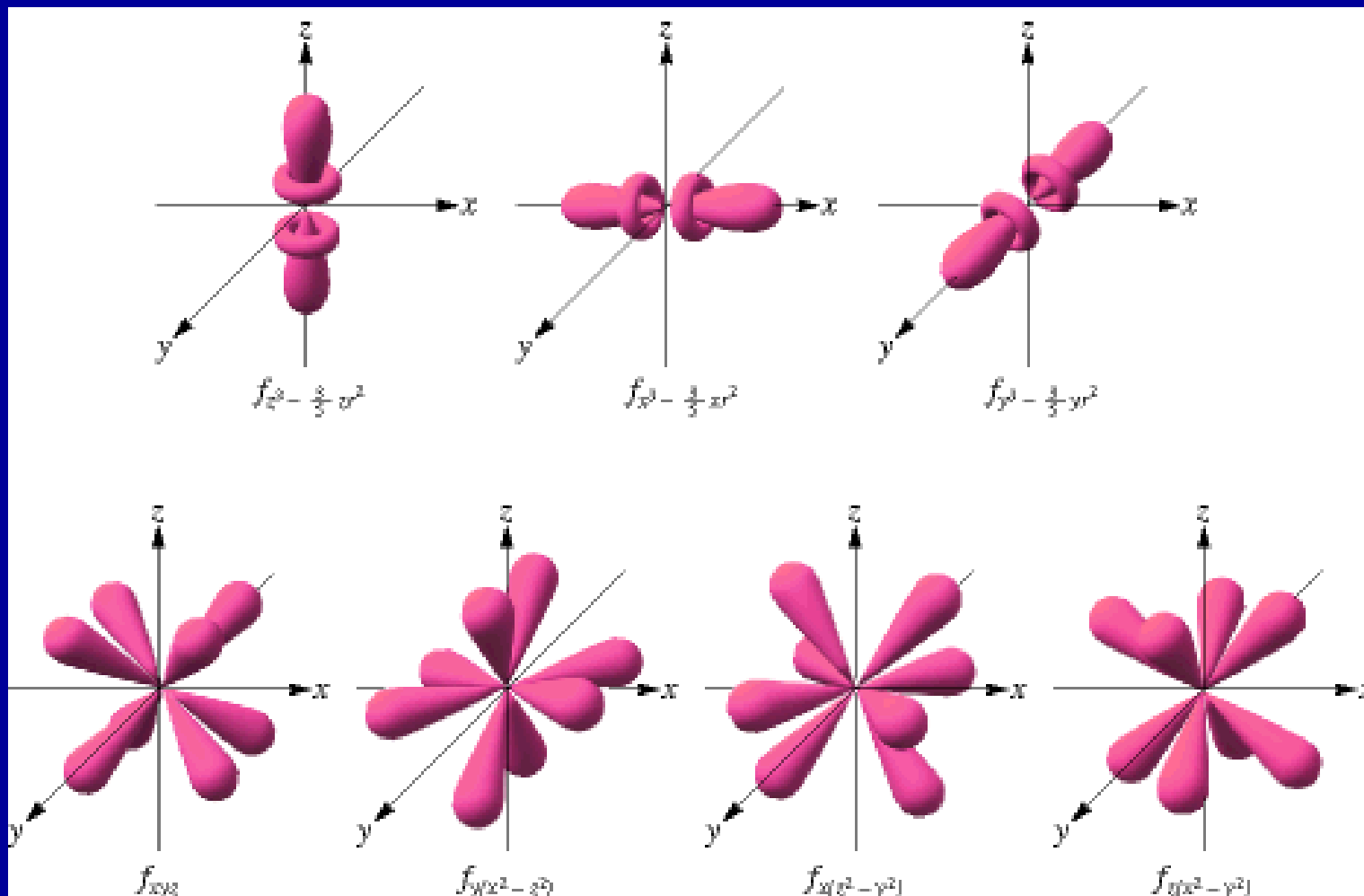
d_{xy}



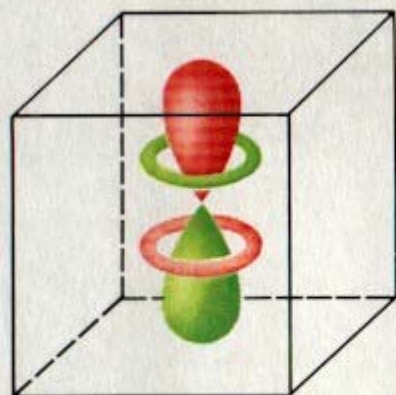
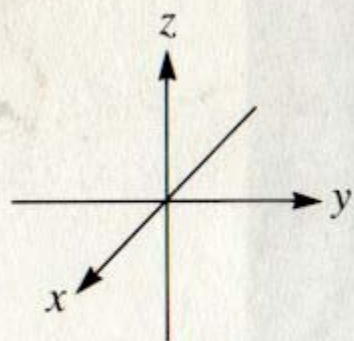
d - orbital



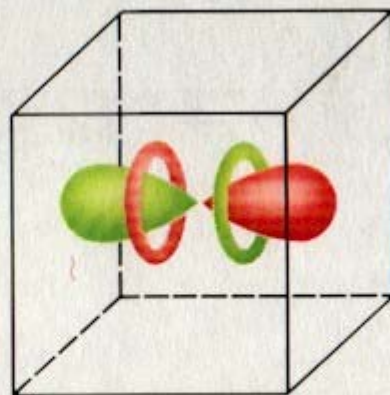
f - orbitaly



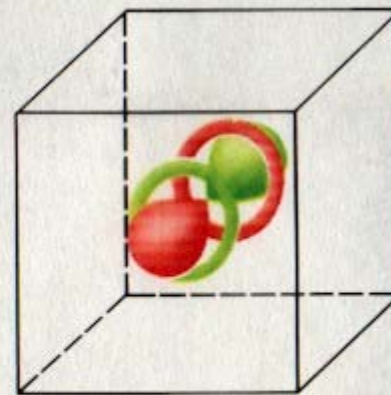
f - orbitaly



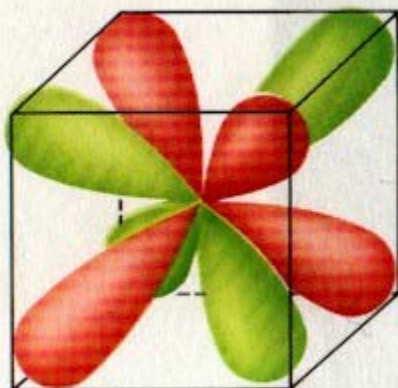
$$f_{z^3 - \frac{3}{5} z r^2}$$



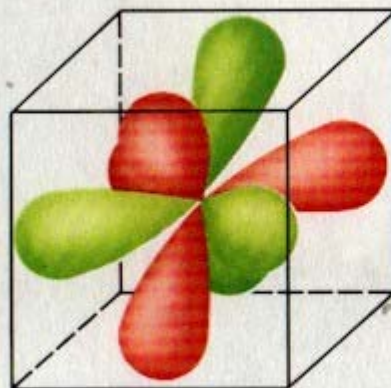
$$f_{y^3 - \frac{3}{5} y r^2}$$



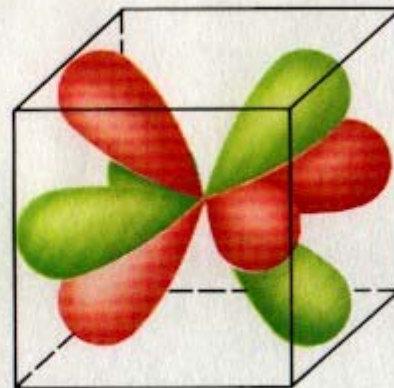
$$f_{x^3 - \frac{3}{5} x r^2}$$



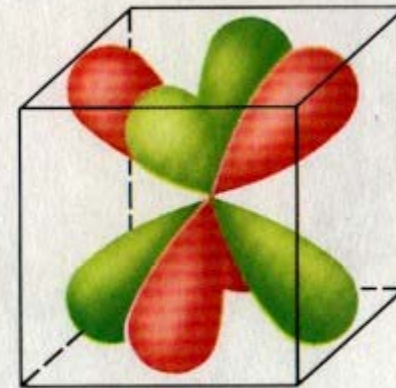
$$f_{xyz}$$



$$f_{x(z^2 - y^2)}$$



$$f_{y(x^2 - z^2)}$$



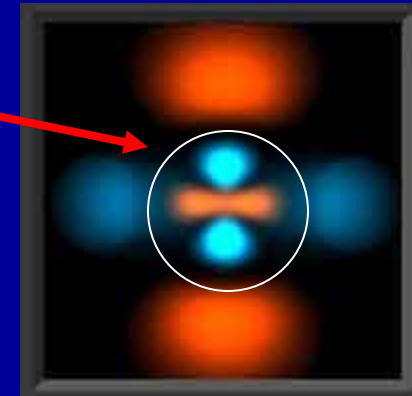
$$f_{z(x^2 - y^2)}$$

Uzlové (nodální) plochy a roviny

Kulové uzlové (nodálních) plochy = $n - l - 1$

Platí pro s, p, d, f,....

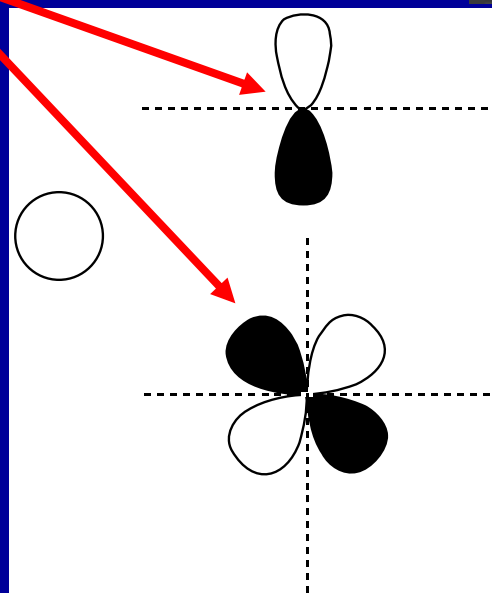
radiální část vlnové funkce



Uzlové (nodálních) roviny

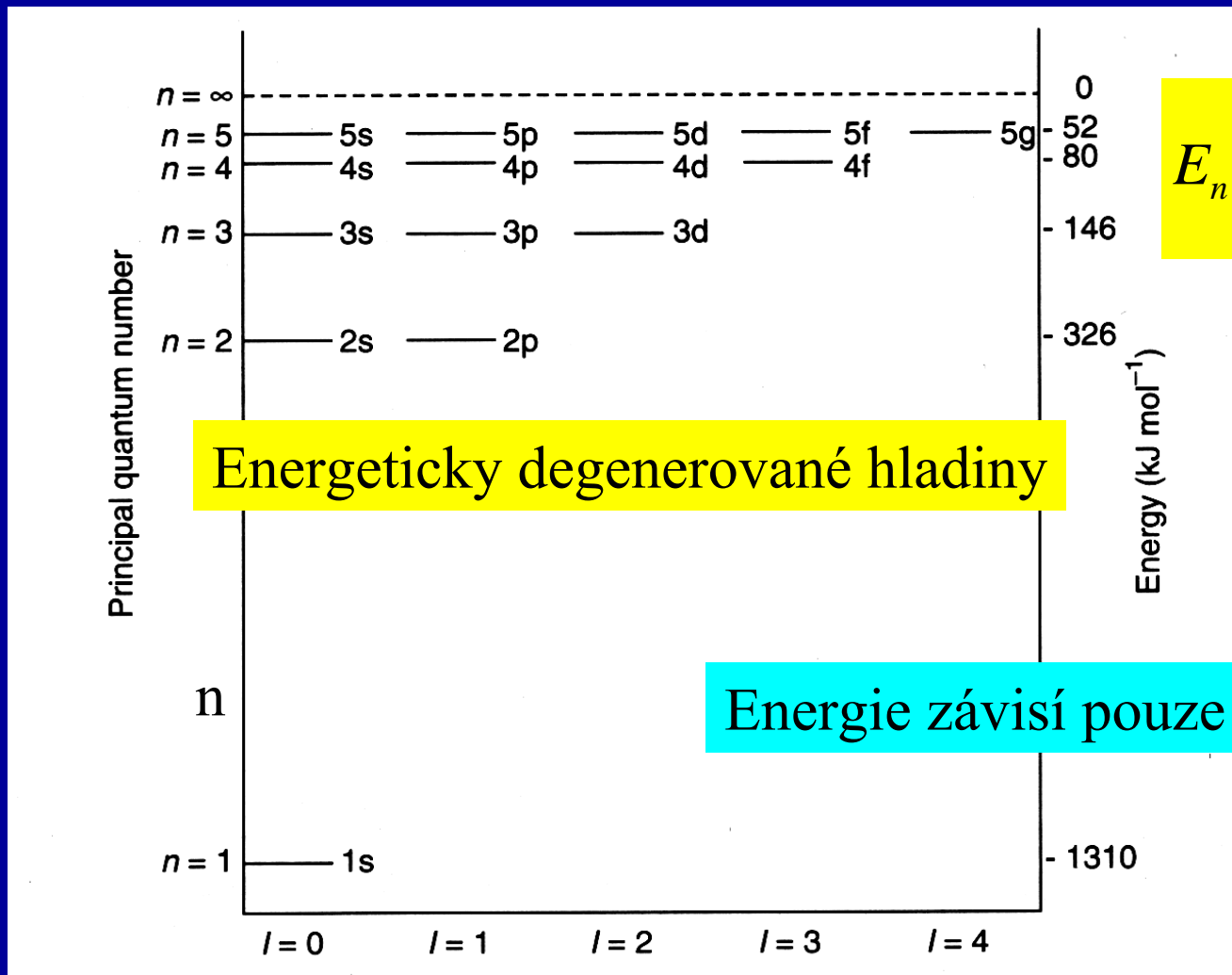
angulární části vlnové funkce :

Orbital	Počet
s	0
p	1
d	2
f	3
.	.
.	.



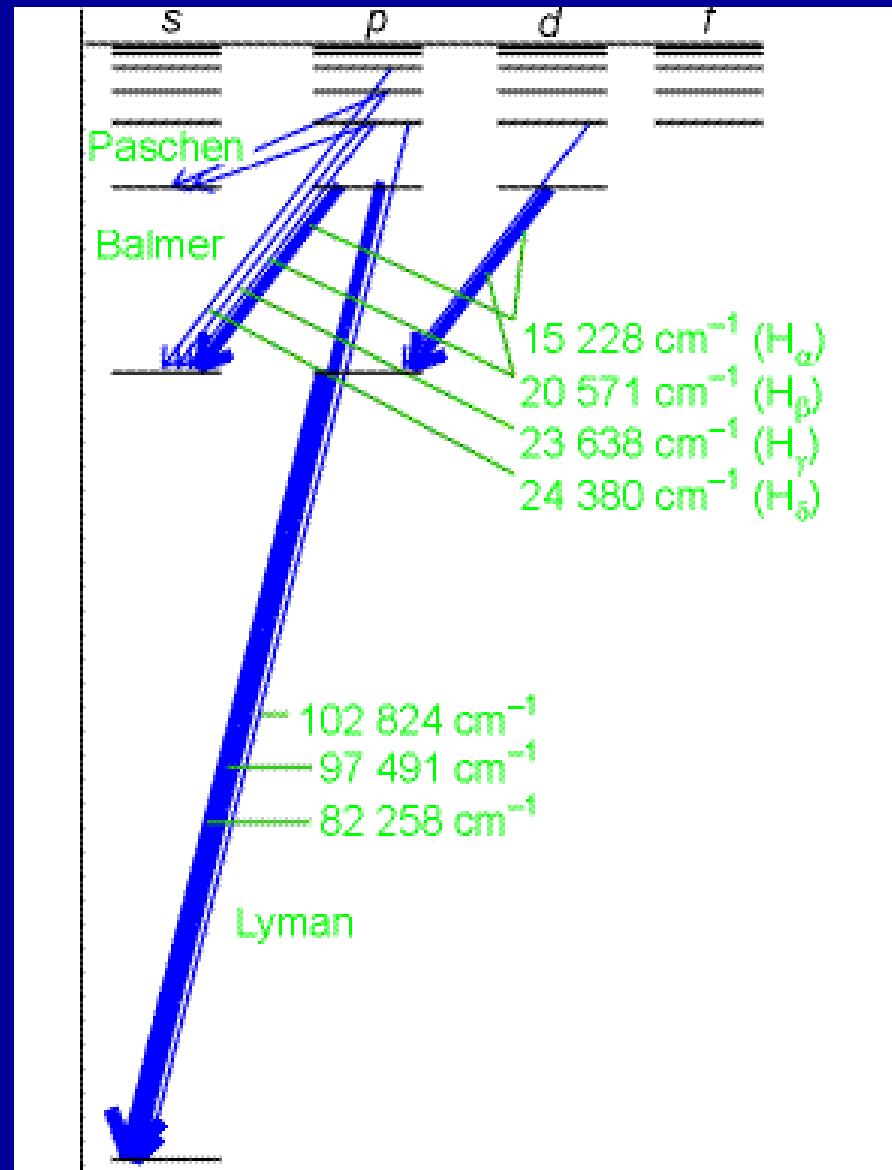
Pouze s-orbitaly mají nenulovou hodnotu vlnové funkce na jádře

Energie orbitalů v H atomu

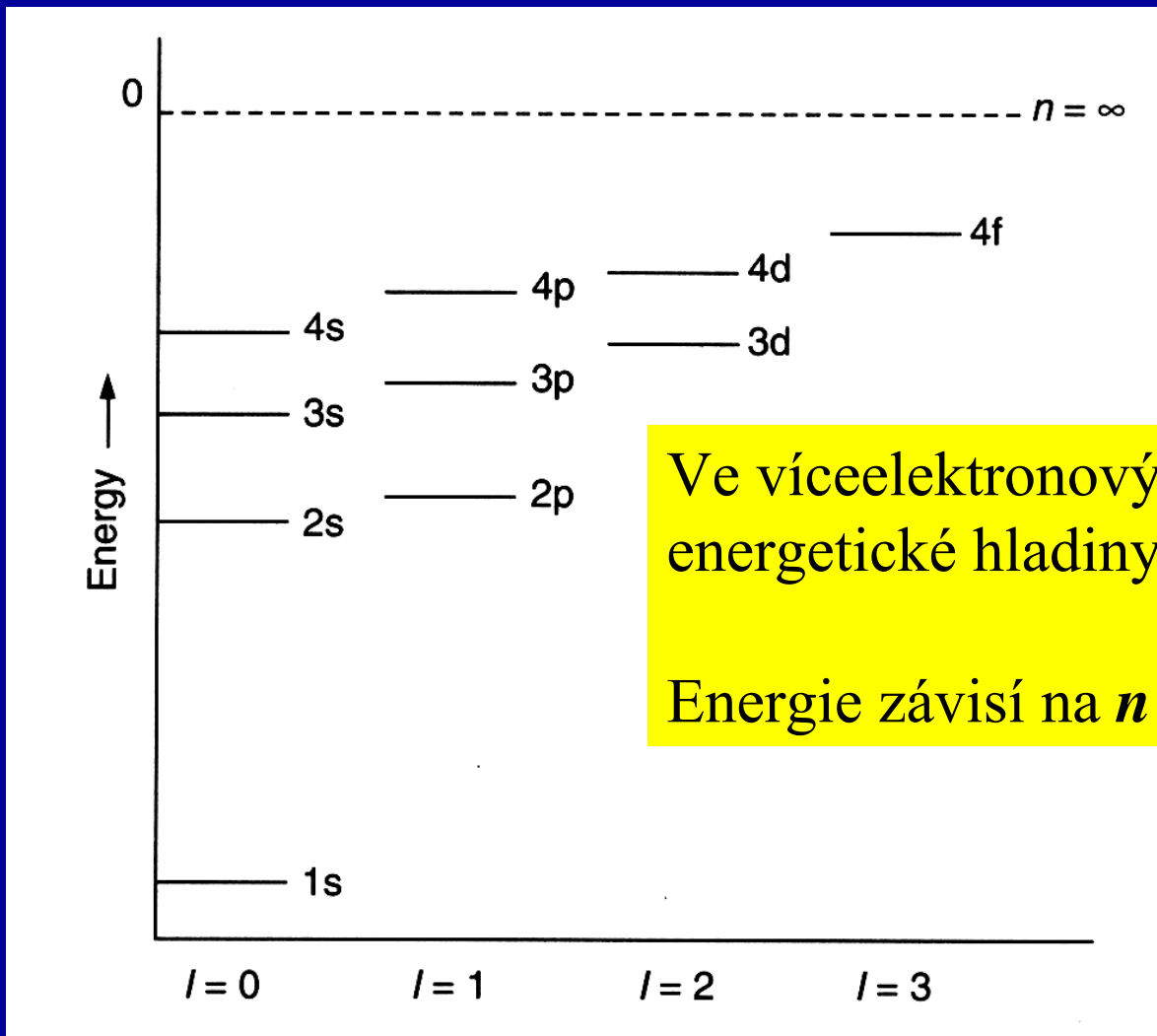


Emisní spektra atomů H

Degenerované hladiny –
Neštěpené čáry ve spektru H
 $3p \rightarrow 2s = 3d \rightarrow 2p$



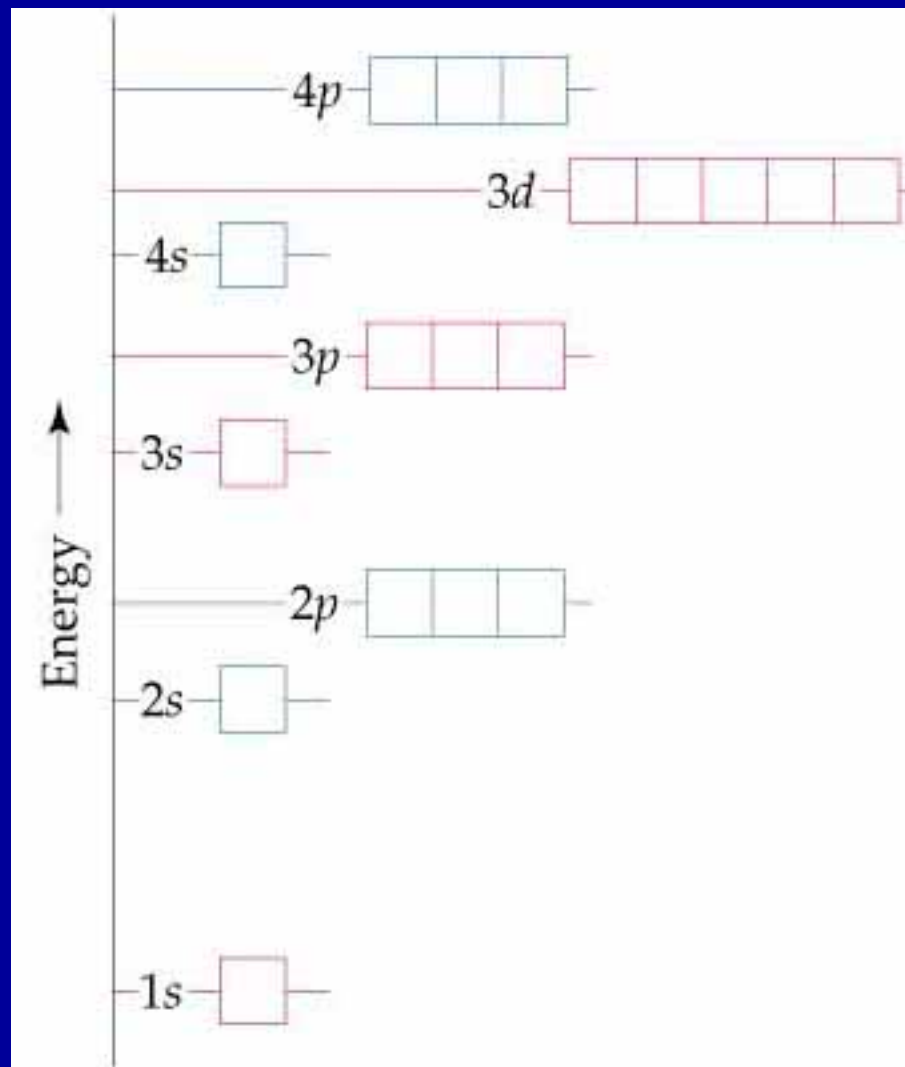
Energie orbitalů ve víceelektronových atomech



Ve víceelektronových atomech nejsou energetické hladiny degenerované

Energie závisí na n a l

Energie orbitalů ve víceelektronových atomech



Stabilnější orbital
(nižší energie)

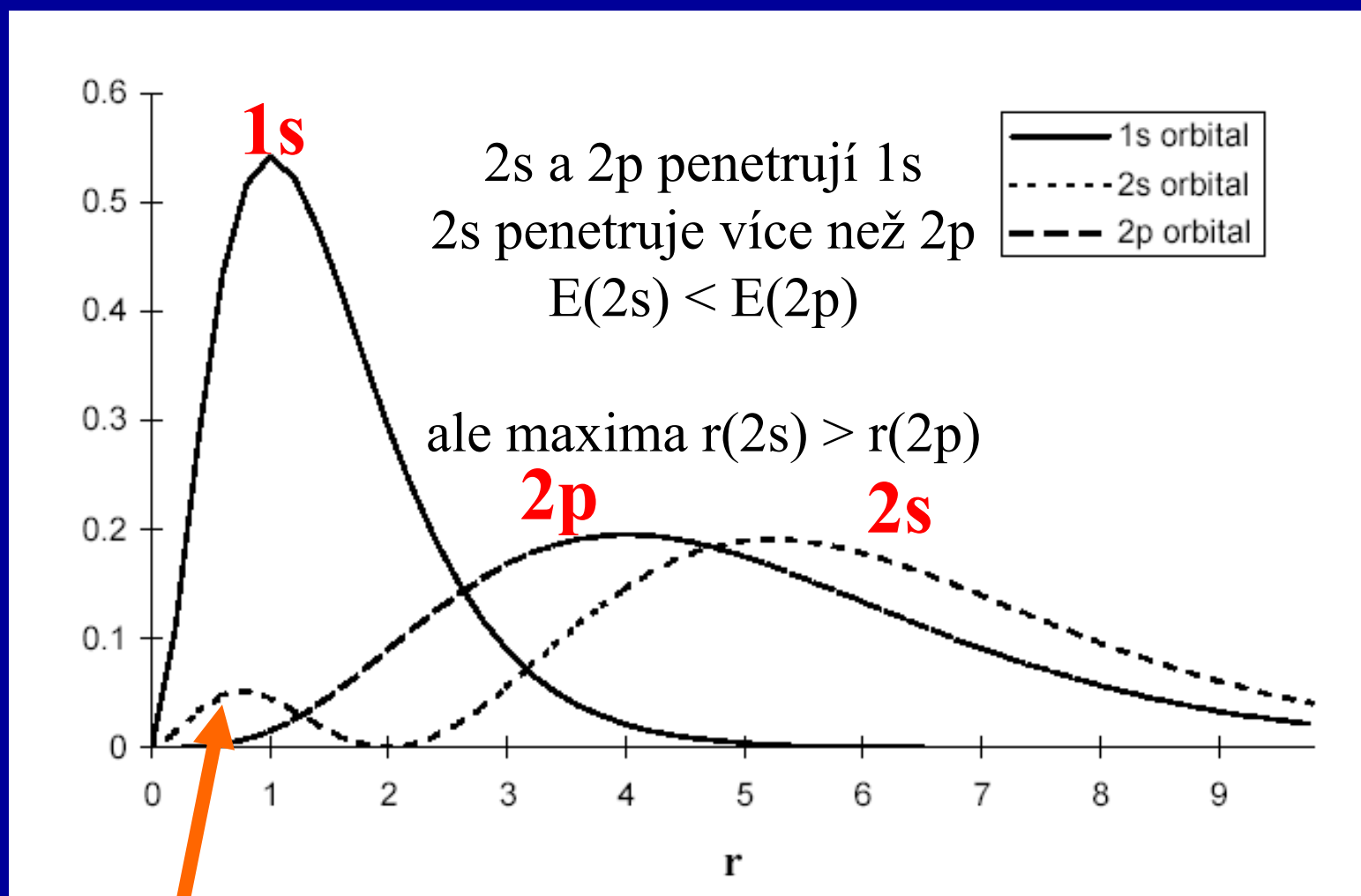
Madelungovo pravidlo
(platí po Ca)

1. Nižší $(n + l)$
2. Při rovnosti $n + l$
nižší n

3p 4s

4p 3d

Víceelektronové atomy – Penetrace a stínění



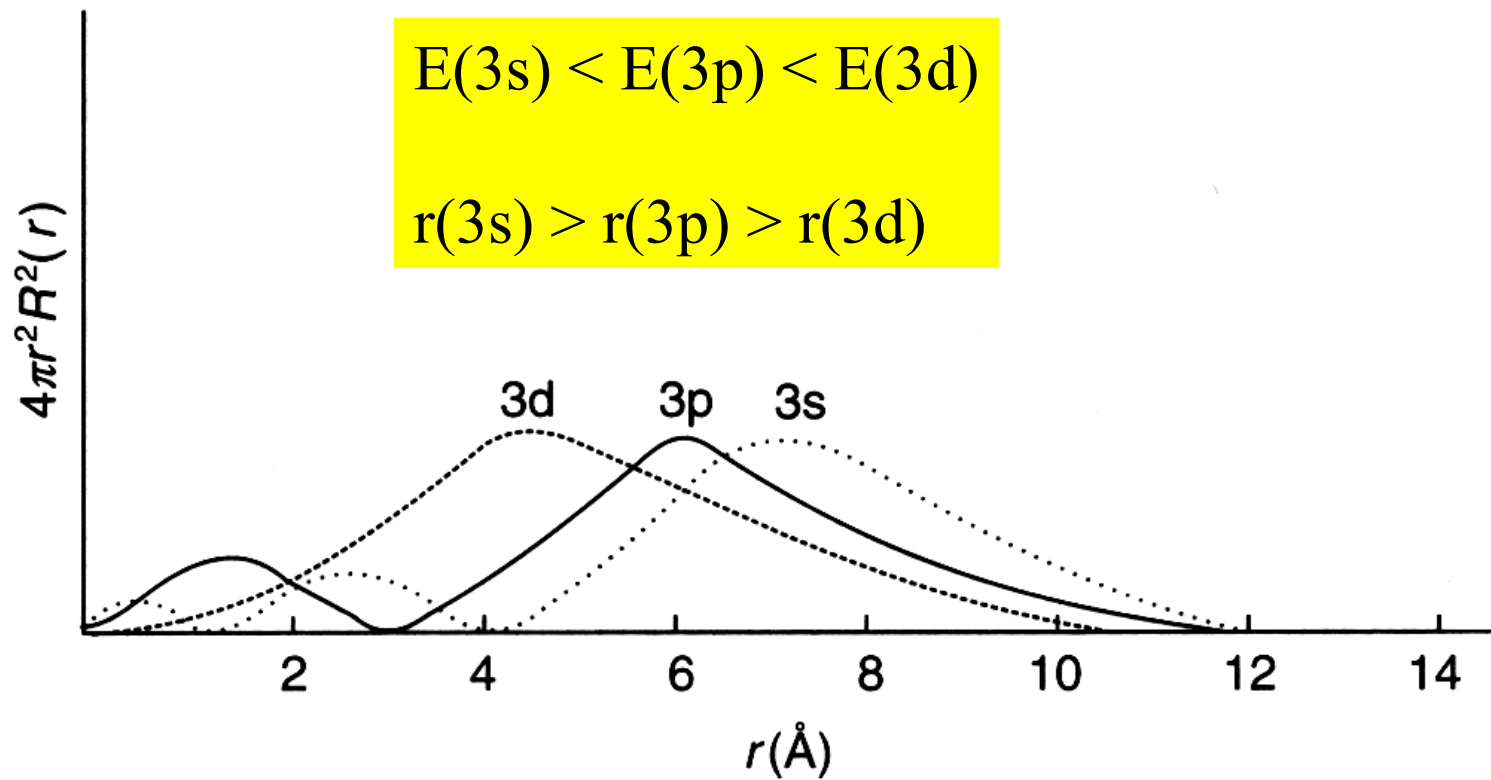
Víceelektronové atomy – Penetrace a stínění

Čím se elektron **průměrně** nachází blíže k jádru, tím je pevněji vázán a má nižší energii

$$E(2s) < E(2p)$$

$$r(2s) > r(2p)$$

Relativní energie orbitalů s, p, d



Slaterovy orbitaly

Orbitaly pro víceelektronové atomy - přibližné

- orbitaly (vlnové funkce) vodíkového typu
- azimutální část: stejná jako u H
- radiální část:

$$R(r) = N r^{n^*-1} \exp(-Z^* r/n^*)$$

Z^* = efektivní náboj jádra

Náboj působící na elektron = náboj jádra (Z^+) – náboj ostatních el.

n^* = efektivní kvant. číslo (pro K, L, M = n)

$$E_i = -N (Z_i^*/n_i) \quad N = 1313 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Efektivní náboj jádra

$$Z^* = Z - \sigma$$

σ = stínící konstanta, součet pro všechny elektrony

(1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)(5s,5p)(5d)(5f)...

Slaterova pravidla:

e napravo nestíní, nepřispívá k σ

Uvnitř skupiny stíní 0.35 (1s jen 0.30)

$n - 1$ (s,p) stíní 0.85

$n - 2$ a nižší stíní 1.00

Pokud je elektron v d nebo f, vše nalevo stíní 1.00

Efektivní náboj jádra

Z^* = efektivní náboj jádra

$$Z^* = Z - \sigma$$

Náboj působící na elektron = náboj jádra (Z^+) – náboj ostatních elektronů



$$\sigma(3d) = 0 \times (0.35) + 8 \times 1.00 + 10 \times 1.00 = 18$$

$$Z^* = 19 - 18 = 1$$



$$\sigma(4s) = 0 \times (0.35) + 8 \times 0.85 + 10 \times 1.00 = 16.8$$

$$Z^* = 19 - 16.8 = 2.2$$

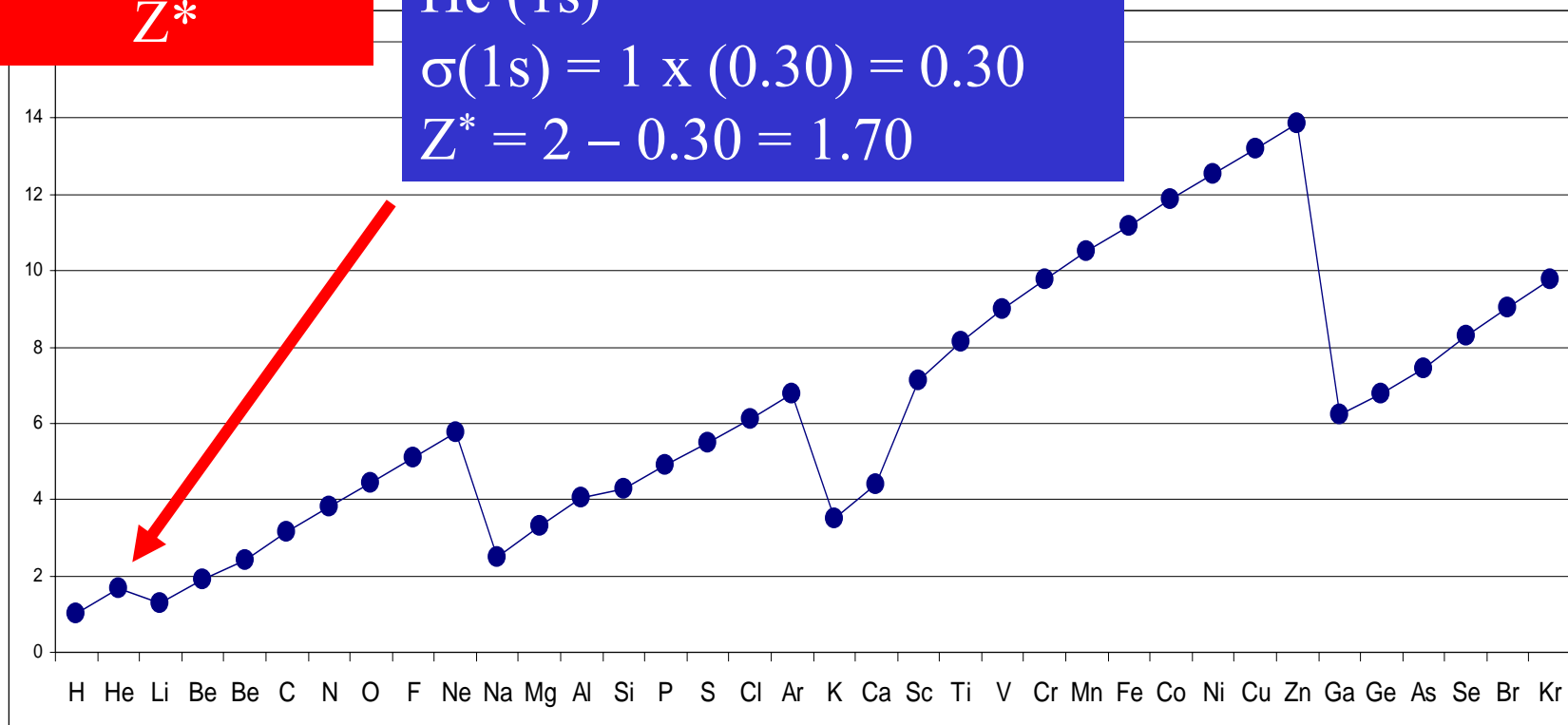
Efektivní náboj jádra

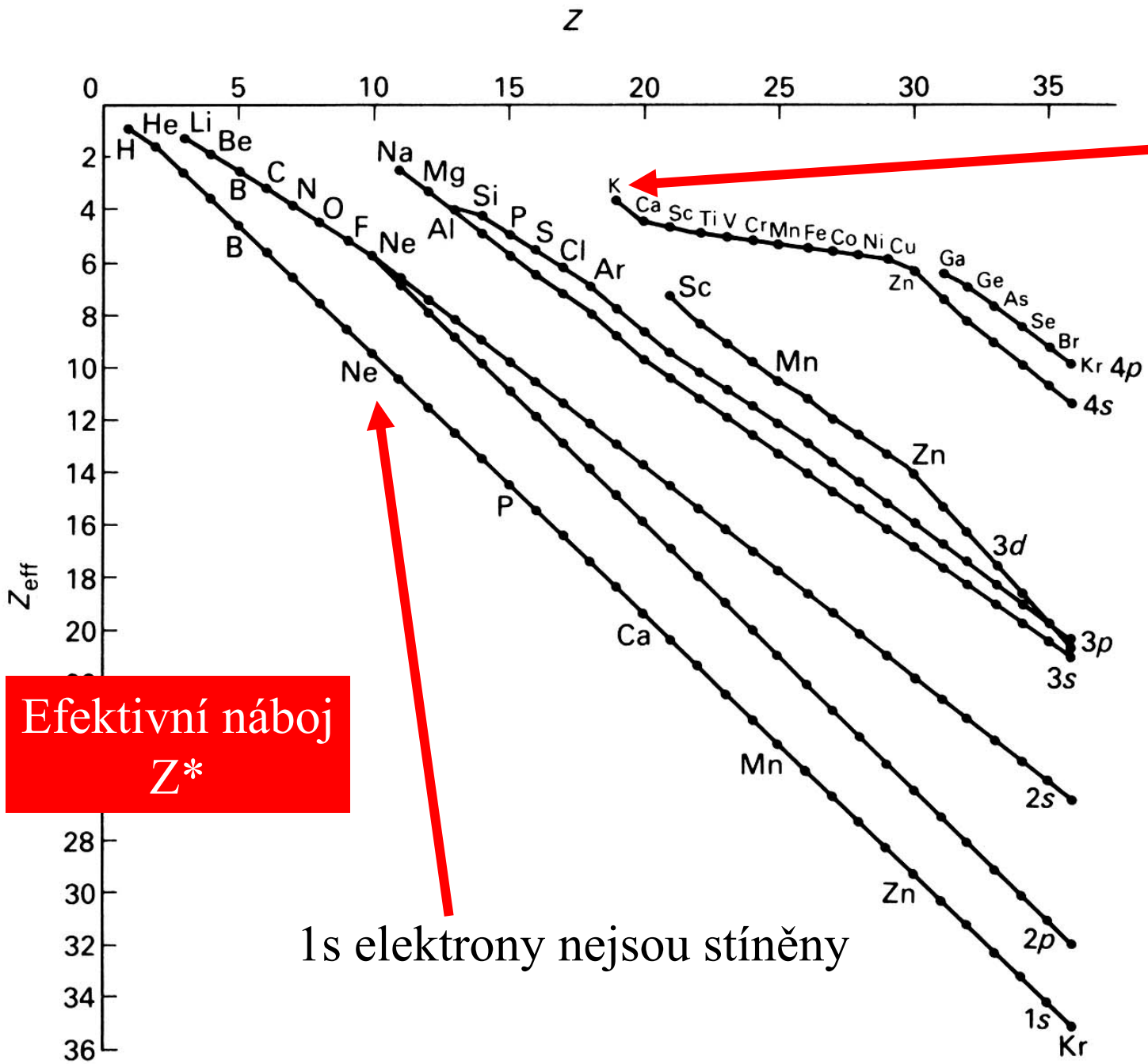
Efektivní náboj
 Z^*

He $(1s)^2$

$\sigma(1s) = 1 \times (0.30) = 0.30$

$Z^* = 2 - 0.30 = 1.70$



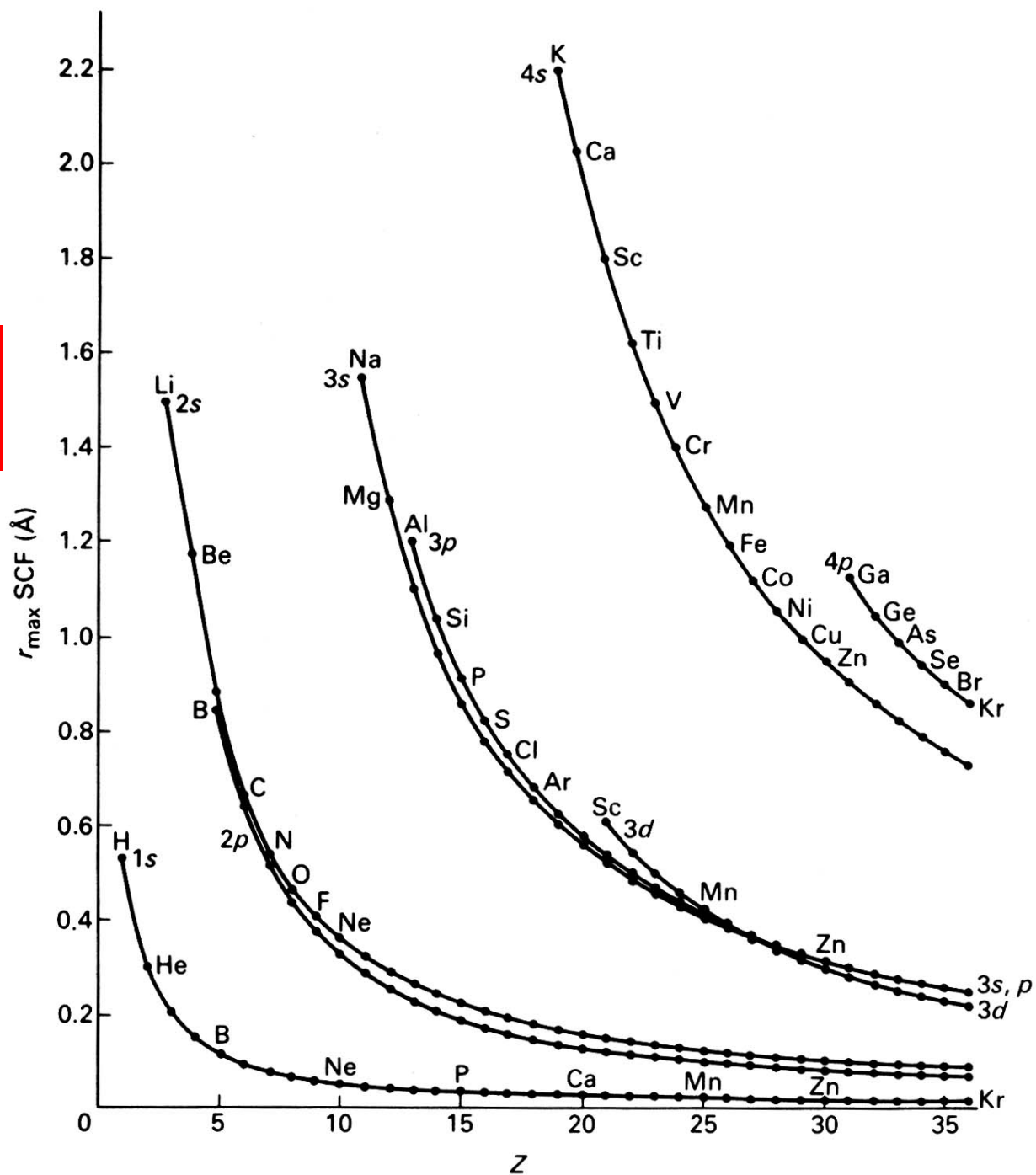


Ostatní elektrony ve vyšších orbitalech jsou stíněny

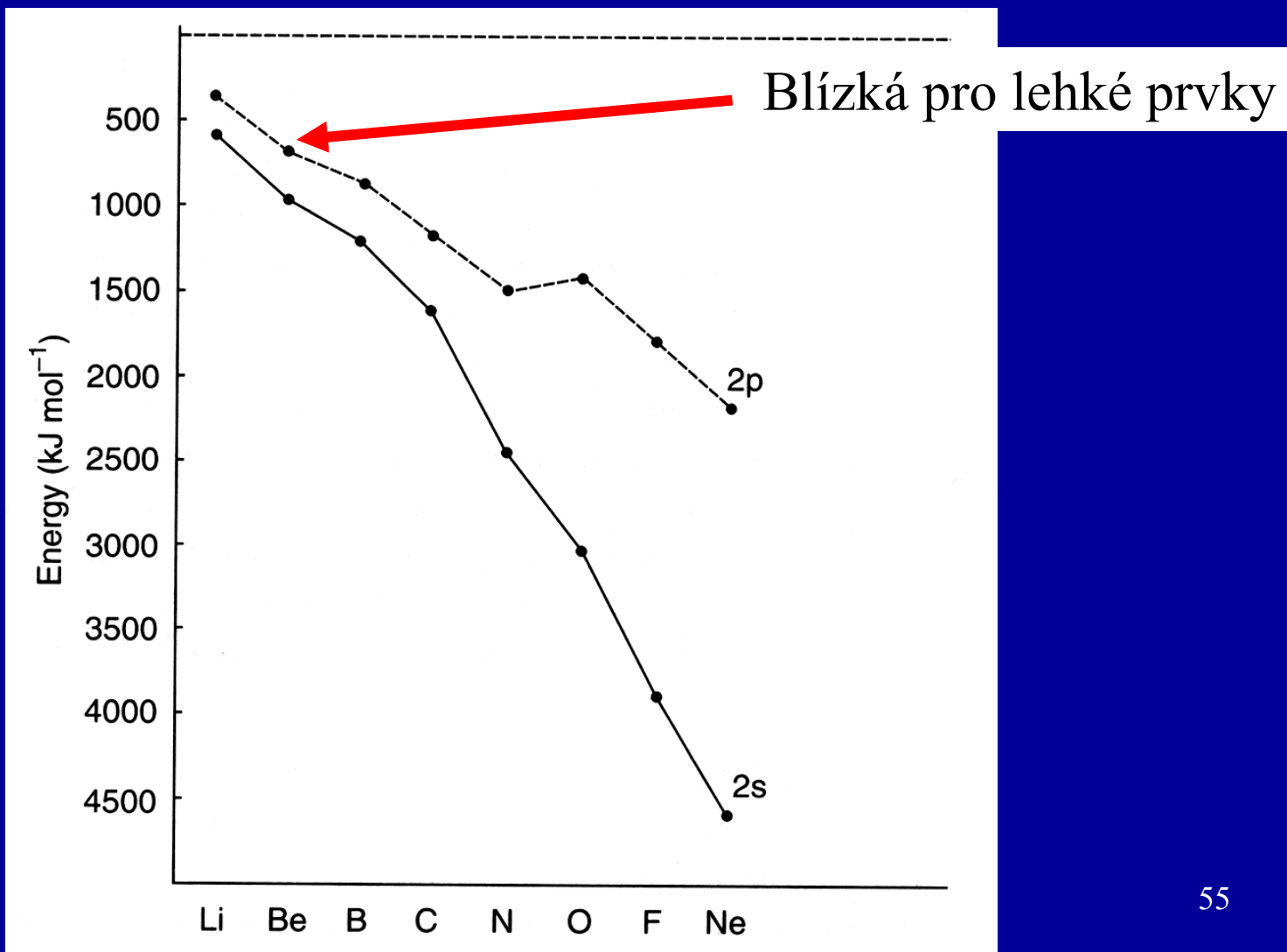
Poloměr maximální elektronové hustoty

$$r(2s) > r(2p)$$

$$r(3s) \sim r(3p)$$



Energie orbitalů 2s a 2p

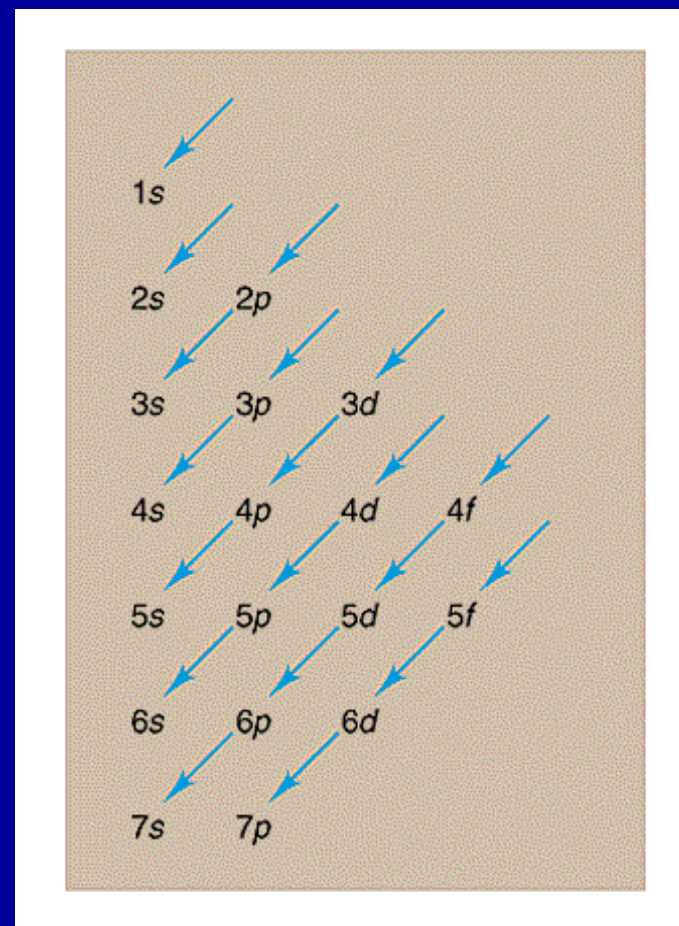


Elektronová konfigurace atomu v základním stavu

Aufbau (výstavbový) princip:
Elektronové hladiny se zaplňují elektrony v pořadí rostoucí energie tak, aby měl atom co nejnižší celkovou energii

Pauliho princip:
Žádné dva elektrony nemohou mít všechna 4 kvantová čísla stejná.

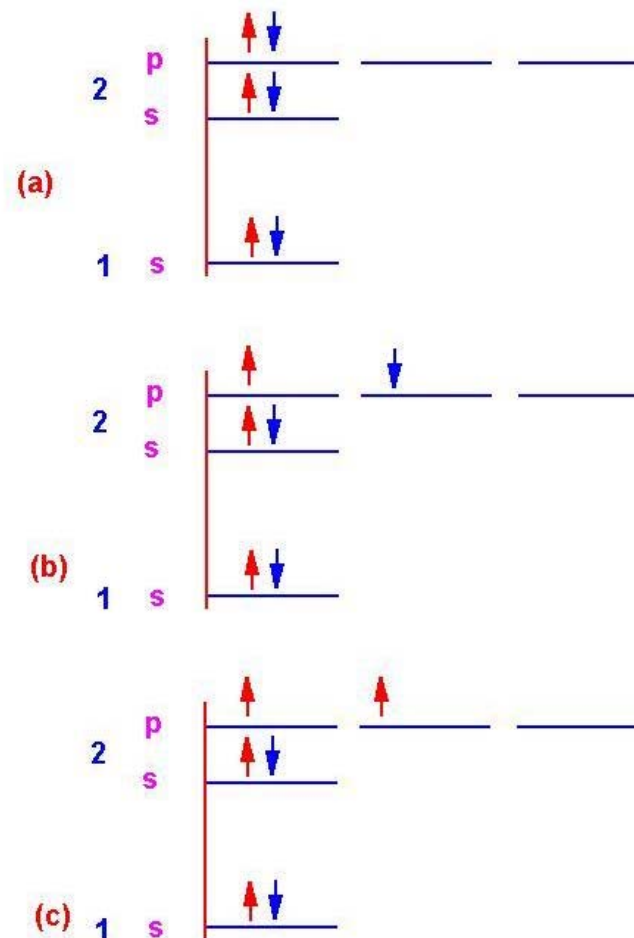
Hundovo pravidlo:
V degenerovaných orbitalech je stav s max. počtem nepárových spinů nejstabilnější.



1												18					
1 H 1.0079	2											13	14	15	16	17	2 He 4.0026
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.96	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 *	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 #	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (270)	109 Mt (268)	110 Ds (281)	111 Rg (272)	112 Uub (285)	113 Uut (284)	114 Uuq (289)	115 Uup (288)	116 Uuh (291)		118 Uuo (294)
* Lanthanide series			57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
# Actinide series			89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

Elektronová konfigurace C

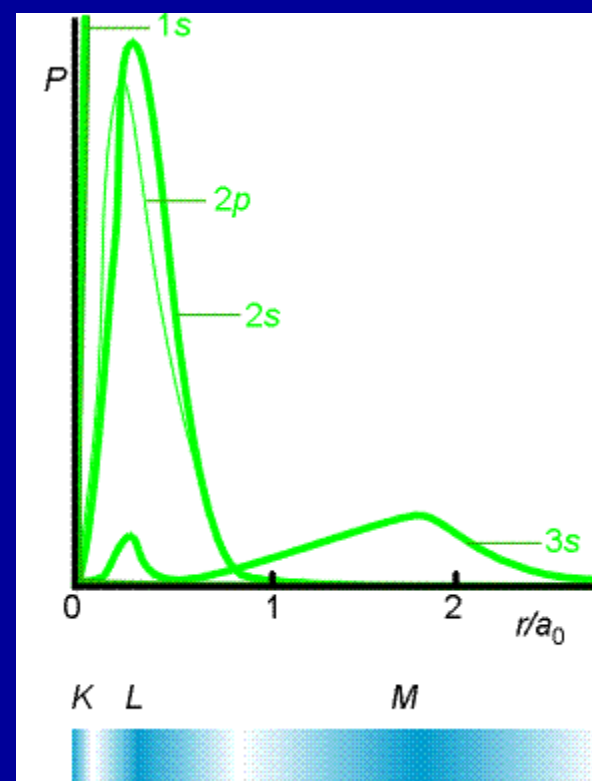
	1s	2s	2p		
a)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow	—
b)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	—	—
c)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	—
d)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—



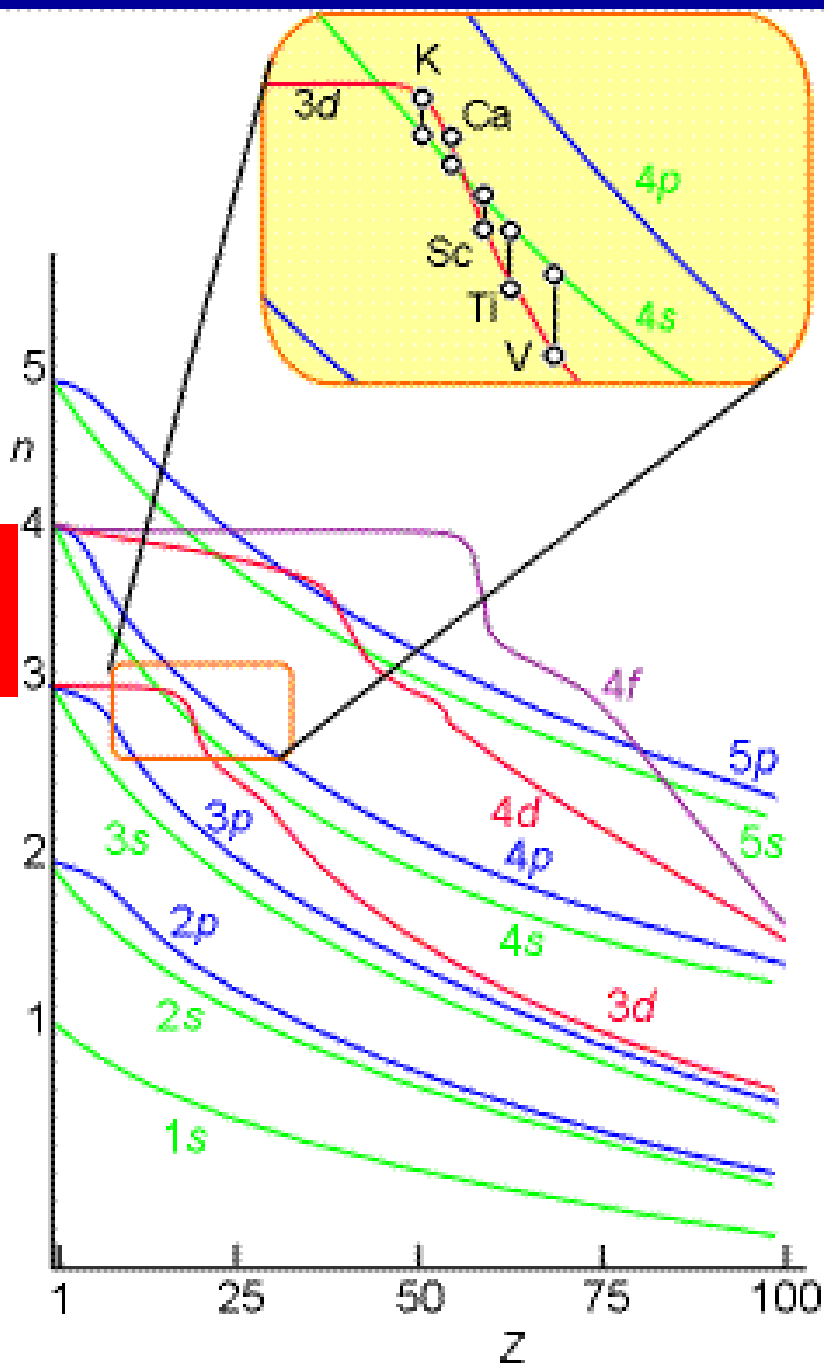
Elektronová konfigurace valenční slupky

(Ne)

	3s	3p
Na	\uparrow	
Mg	$\uparrow\downarrow$	
Al	$\uparrow\downarrow$	\uparrow
Si	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$
P	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$
S	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$
Cl	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$
Ar	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$

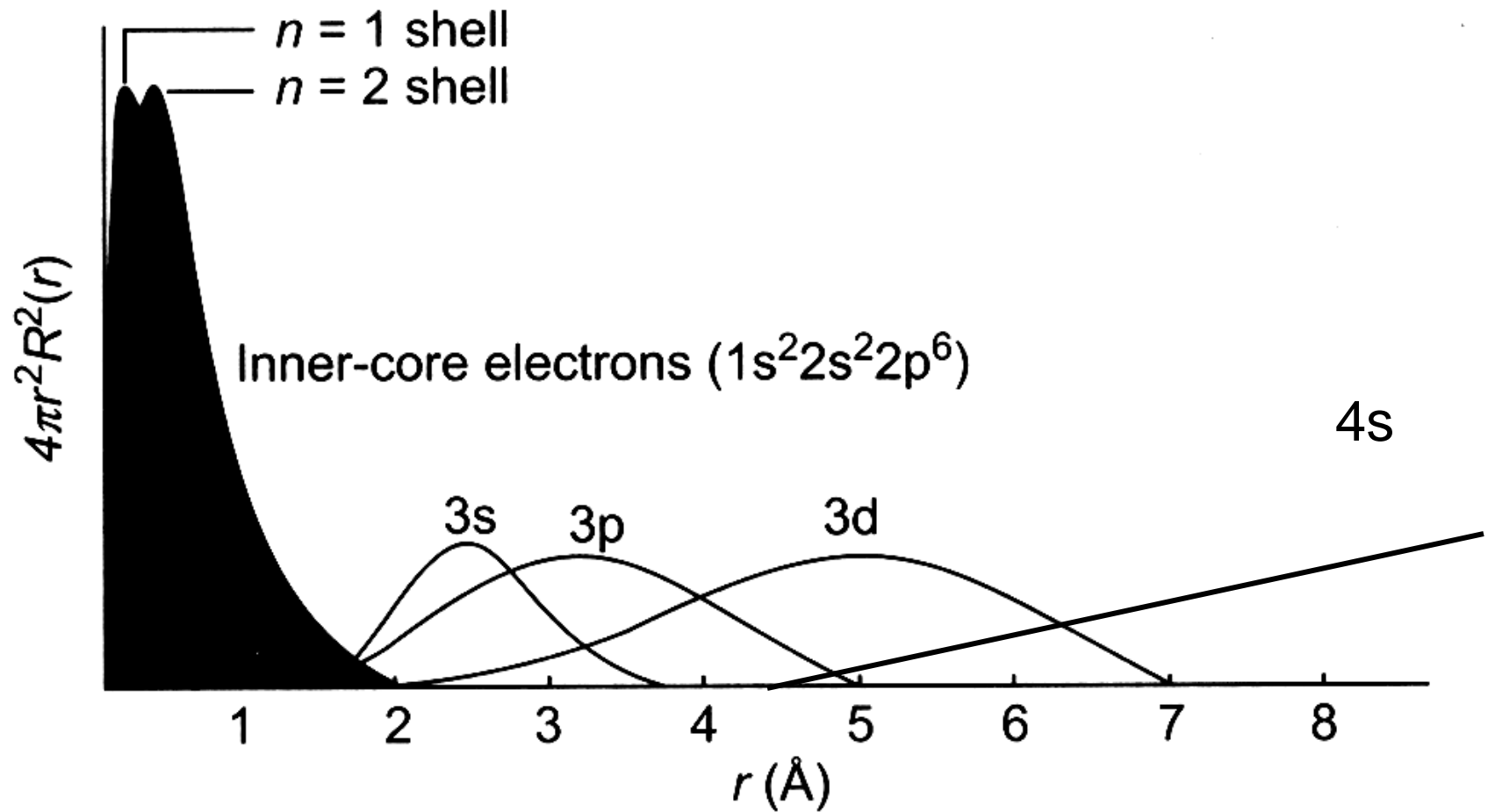


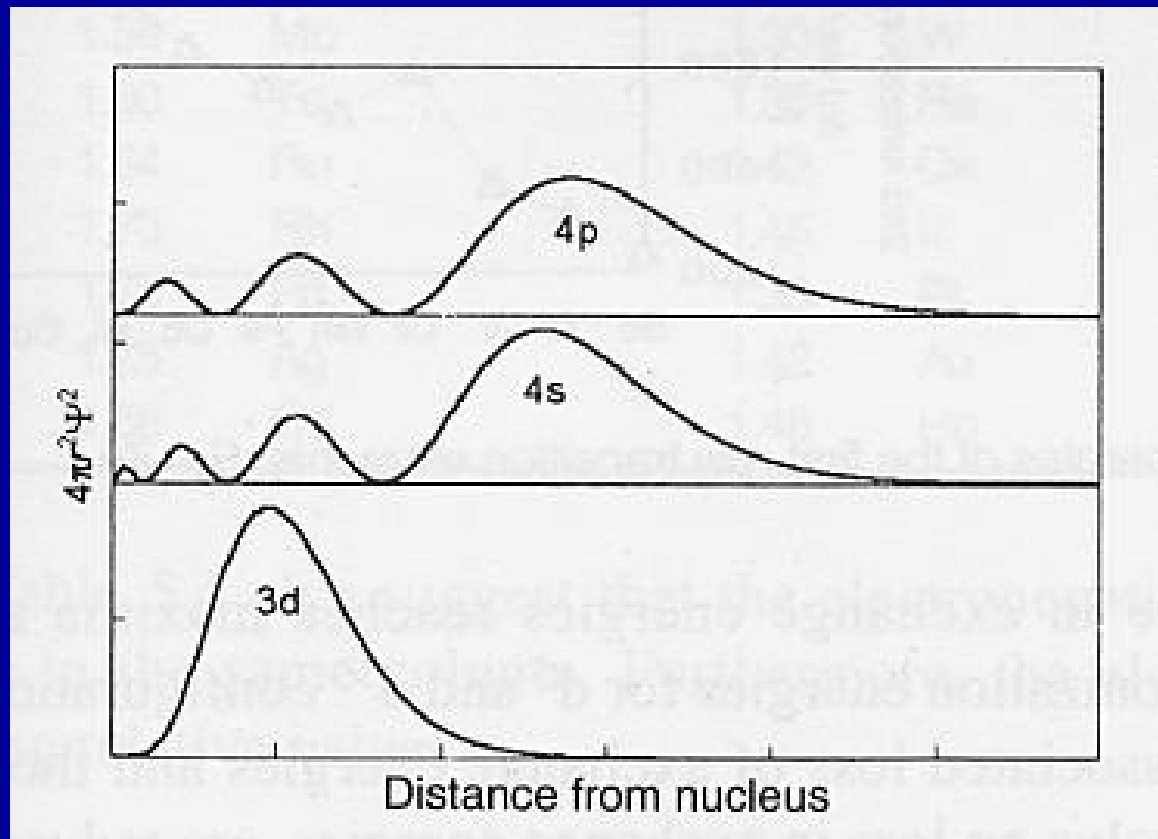
Energie
orbitalu



Obsazení orbitalů
elektrony může
změnit pořadí energií

Počínaje Sc,
3d orbitaly mají nižší
energii než 4s





Elektronová konfigurace valenční slupky

(Ar)

	3d	4s
Sc		
Ti		
V		
Cr		
Mn		
Fe		
Co		
Ni		
Cu		
Zn		



Ionizační energie

