

1.3.2 MATEMATICKÝ POPIS A NÁZVOSLOVÍ AD

- analogicky k atomu H : $\chi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) =$

$$= \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{RADIÁLNÍ ČÁST}} \cdot \underbrace{Y_{l,m}(\theta,\varphi)}_{\text{ANGULÁRNÍ ČÁST}}$$

SLOŽITĚJŠÍ
MEŽÍ u AT. H
(závislost na l)

STEJNĚ
JAKO u AT. H

NÁZVOSLOVÍ I VZTAHY MEZI KV. ČÍSLY
JAKO u ATOMU H.

1.3.3 Elektronový spin, elektronová konfigurace He, výměnná symetrie, antisymetrie

HISTORIE POCHOPENÍ SPINU

1) Chemické a spektrální vlastnosti kovů skupiny IAB

→ 1 nepárový elektron ve valenčním orbitálu

→ ostatní orbitály obsazeny páry e^- **PROČ?**

2) STERN-GERLACHŮV EXPERIMENT, 1922

Ag along

magn. pole

Goudsmit + Uhlenbeck 1925

HYPOTEZA SPINU - elektron má další, stupen
vnitřní moment

"hybnosti" = SPIK

P.A. DIRAC 1928

Kombinace QM a teorie relativity



jsou možné 2 spinové funkce α, β

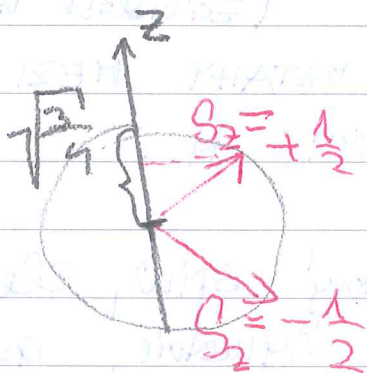
odpovídající přívratku tzv. spinu do osy z

Spin elektronu:

kv. číslo: $S = \frac{1}{2}$

velikost: $\sqrt{S(S+1)} =$

$$\sqrt{\frac{3}{4}}$$



tzv. vektorový

model spinu

1.3.3

1.3.4 El. konfigurace He, výměnná sym., A_S , E_S pin

2 Dostupné VF pro He: $1s(1), 1s(2), 1s(1)2s(2), 1s(1)2p(2), \dots$

1 pojem elektronová konfigurace = kombinace ~~elektronů~~ ~~elektronů~~ ~~elektronů~~ umístění elektronů do orbitálí

3 elektronová konfigurace He: $1s(1) \cdot 1s(2)$ pro základní stav $\Psi_{1s(1)1s(2)}$

$1s(1) \cdot 2s(2)$ pro 1. excitovaný stav... $v_1 = \frac{3}{4} a.u., v_2 = 3 a.u.$

V aproximaci H s výměnností $\frac{1}{r_{12}}$ by $(1s(1)2p_x(2))$ má vyšší energii než 1. excitovaný stav, protože uvažuje poč)

$1s(1)2p_x(2)$ má stejnou energii jako $1s(1)2s(2)$, ale v první aproximaci a vedle uvažujeme proton, vz. elektronů uí (druhá část 4.3.3)

jsvětlení toho, že VF musí být symetrická nebo antisymetrická vzhledem k výměně souřadnic (indexů) elektronů

Přičemž je hezkou, že ~~el. jsou~~ el. jsou neoddělitelné

ty mají stejnou vlastnost. Stejně funkce $1s(1)2s(2)$ ~~el. jsou~~

stejně mají el. 1 a 2 oddělitel. el. i ~~proste~~ hodnotu ved. 1. el. od j. je oddělitel. el. ved. od j. 2. el.

Pro toto uvažujeme ~~nutno~~ ~~postup~~ ~~postup~~ ~~postup~~

Tedy $|\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2$

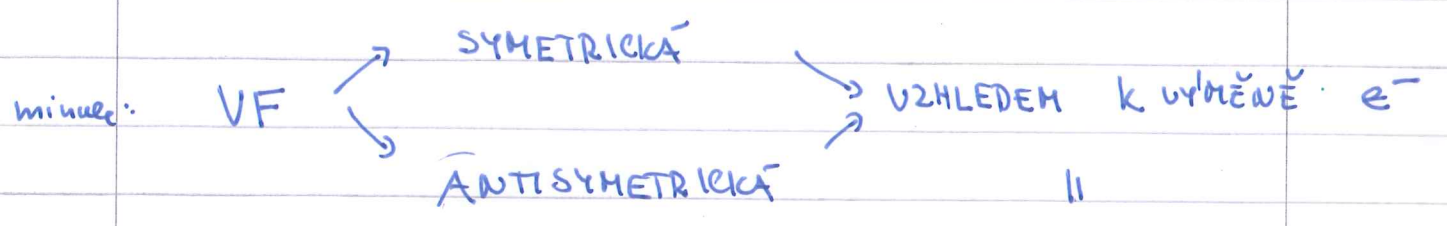
Je to je možné dovolit pouze tak, že je buď $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$ nebo $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$, pak \leftarrow

Pakli \Leftrightarrow , že neukončíme

W

1.3.3

ATOMY S VÍCE E: SYMETRIE VF



VZHLEDEM K UYĚNĚ
PROSTOROVĚH A SPIN. S.

2 Čeho to vyplývá? - 2 princip. independence Ψ
+ neovzávislosti částic.

Průvodce volí pro elektrony ANTISYMETRII \equiv PAULINO P. VYHLAČENOSTI

Jak to vidět?

Příklad: ZS at. He: $1s^2$ a navíc že platí P. Princip

4 možnosti posazení 2 elektronů:

$\alpha(1)\alpha(2)$	S
$\beta(1)\beta(2)$	S
$\alpha(1)\beta(2)$	$\Sigma^+ : S$
$\beta(1)\alpha(2)$	$\Sigma^- : AS$

Pokud by el. sučetný operátor 1 sym. VF, madau. ul. Hilbertova prostora jsou takové, že by měly na výkon i další 2 možnosti S kombinace: proto el. stav ($1s^2$) by byl alespoň 3x degenerovaný.

Exp. ZS není degenerovaný \Rightarrow příroda volí pro e⁻ ANTISYMETRII
 \Rightarrow na 1 kvantové max. 2 el. sep. spinem

ANTISYM. VF PRO VÍCE MEŠ 2 ely vyhláčieme pomocí tzv. SLATEKVA DETERMINANTY (19930)

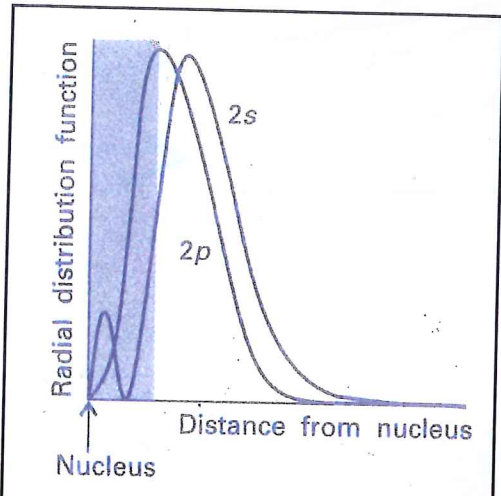
1.3.5 Elektronové konfigurace atomů &

~~Atom s více e⁻ : JAK PUSTY ENERGIE AO?~~

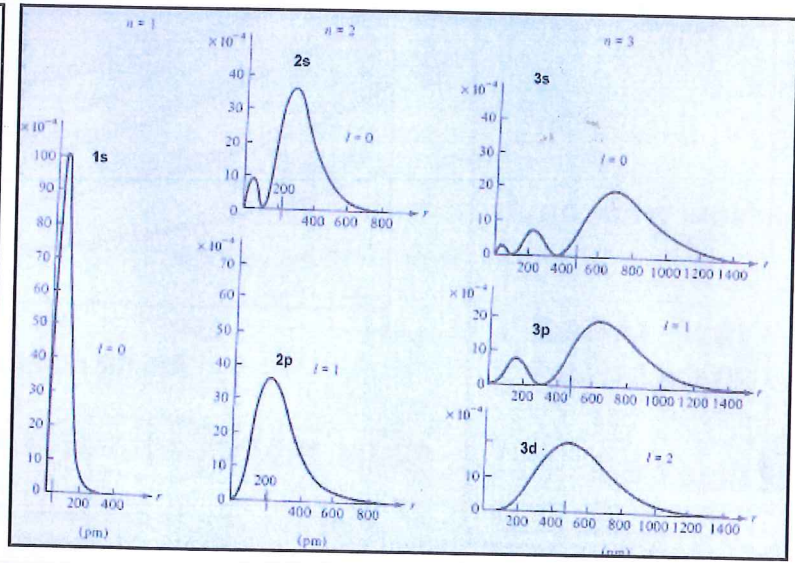
3

- Energie roste s w a l .
- Poč s w ? Rozumíme již od at. H. Poč s l ?
- VIM TO Z VÝPOČTU METODOU HF-SCF
- JAK TOMU ROZUMĚT? KONCEPT **Penetrace AO**

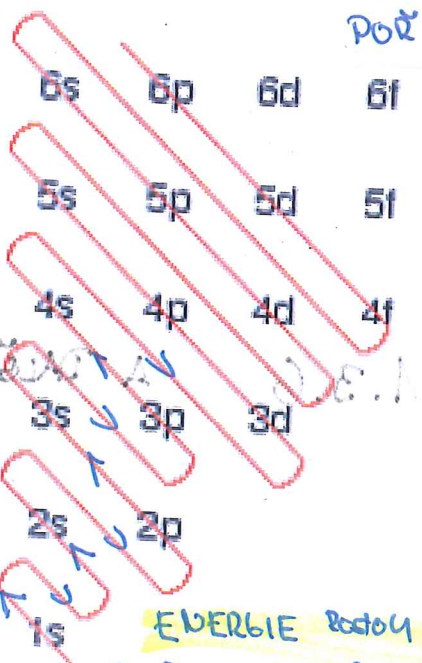
Penetration of orbitals



1.18 The penetration of a 2s electron through the inner core is greater than that of a 2p electron because the latter vanishes at the nucleus. Therefore, the 2s electrons are less shielded than the 2p electrons.

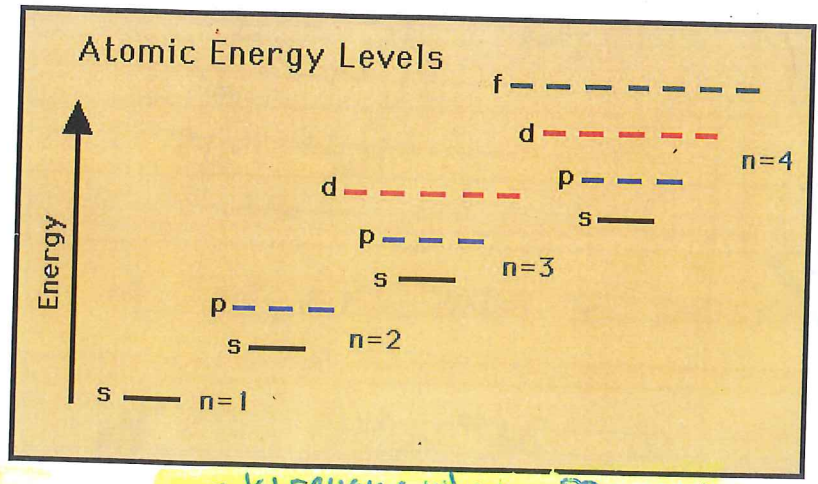


The penetration potential of an orbital varies as:
 $ns > np > nd > nf$
 The energy of the orbitals for a given n varies as:
 $ns < np < nd < nf$



poř. **Aufbau princip: elektronový zplnění**
 hřazení v pořadí rostoucí energie

1



ENERGIE ROSTOU
 s rost. w a l . PŘI STEJNĚM w a l JE ENERGIÍ PO URČITĚ n
 = **KLECHOWS EHO PRAVIDLO**

2

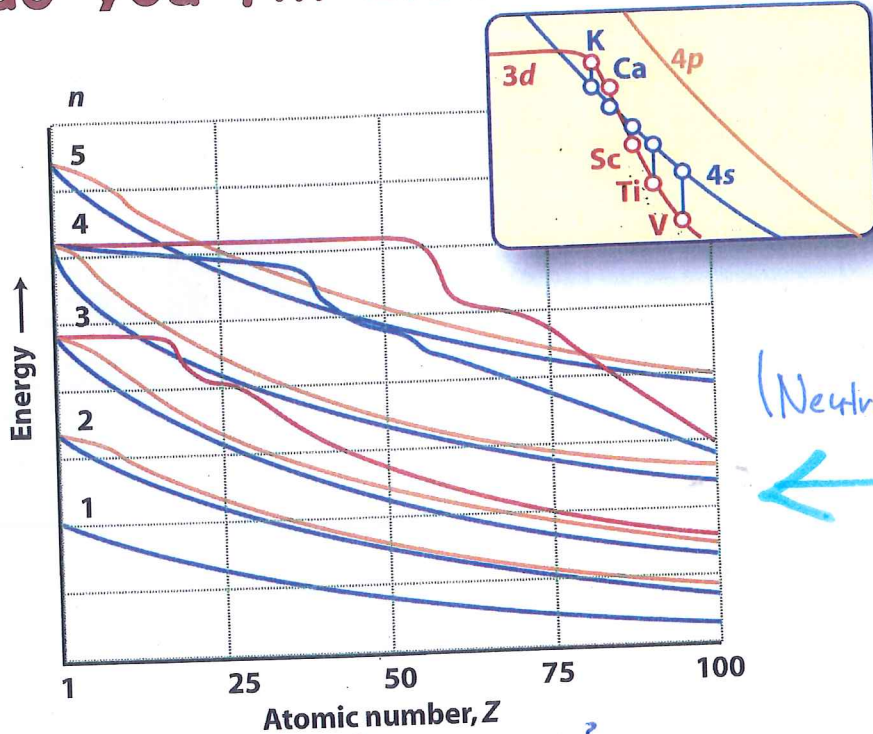
4

Klebowského pravidlo nepřítí vždy!

How do you fill electrons?

Založit na počtu e!

Komplikace nastávají pro 3d vs. 4s



(Nevěřit čto ←)

19 K [Ar]4s¹
 20 Ca [Ar]4s²
 then? Sc

Sc (at. No. 21) [Ar]3d³4s⁰ or [Ar]3d²4s¹ - Is this correct?
 NO; Why?

Sc³⁺: [Ar]

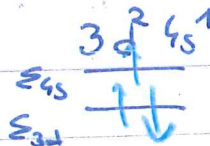
Sc²⁺: [Ar]3d¹

Sc⁺: [Ar]3d¹4s¹

Sc⁰: [Ar]3d²4s²

viz minule

3d¹ 4s²

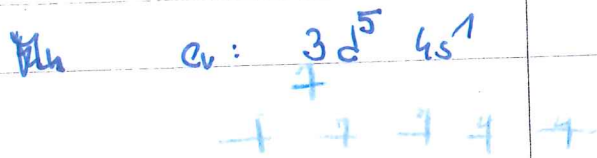
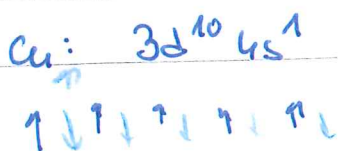


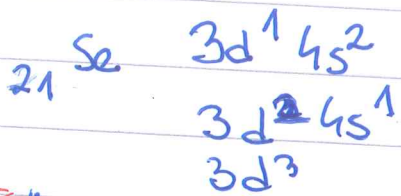
problém ve 3d slupce je větší nepřesnost.

U iontů jinak: Ti³⁺: d¹
 V⁴⁺: d¹
 Mn²⁺: d⁵
 atd.

1.3.6 A DALŠÍ VÝJIMKY

VÝJIMKY Z POŘADÍ 4s, 3d při obsaz: HUNDHOV PRAVIDLO MAXIMÁLNÍ MULTIPLICITY



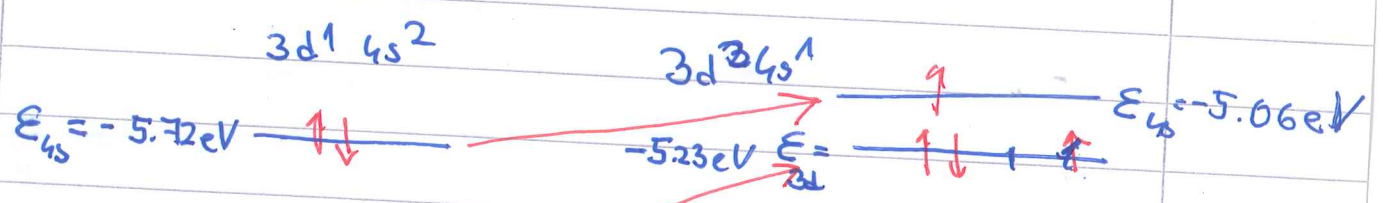


zákl. stav	$4s$ —
	$3d$ —
exc. stav	$4s$ —
	$3d$ —
exc. stav	$4s$ —
	$3d$ —



repulze: $(4s, 4s) < (4s, 3d) < (3d, 3d)$

menší difúzní, větší mezíel. repulze než ve 4s



$E_{4s} = -5.72 \text{ eV}$ (two electrons)
 $E_{3d} = -9.35 \text{ eV}$ (one electron)
 $\Sigma = -9.35 \text{ eV} + 2 \cdot (-5.72 \text{ eV}) = -20.79 \text{ eV}$
 $\Sigma = 2 \cdot (-5.23 \text{ eV}) + (-5.06 \text{ eV}) = -15.52 \text{ eV}$

Energie orbitalů vzájemně působí pouze na prům. vzděl. e od jádra
 repulze (na tom je lépe 3d když je větší)
 ale i na mezíel. repulzích.

Přm. celková (včetně e. v. v. součtem orbitalů, je třeba 1x od. repulze)

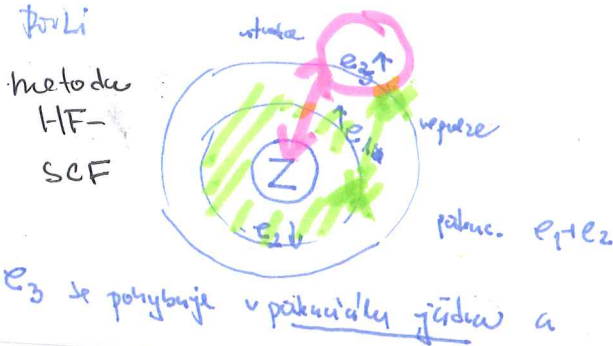
CELKOVÁ E ≠ SOUČET ORBITÁLNÍCH E =

1.3.4 + 1.3.8

VÍSTĚNÍ A VAL. \bar{e} , STĚNĚNÍ, Slaterovy pravidla

Dobrá aproximace:

APROXIMACE PEZAB. EL. V PRAXI



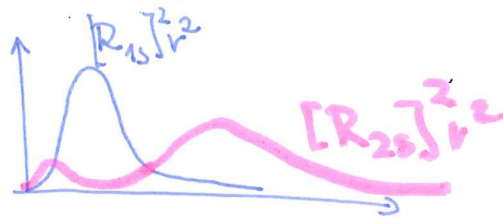
Slaterovy orbitaly (STO):

$$R(n, Z^*) = r^{n-1} e^{-\frac{Z^* r}{n}}$$

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

$e_1 + e_2$ část náboje jádra ODSTĚNÍ

2. Jak změnit započítání $\frac{1}{r_{12}}$ v čas. přechodu orbitaly 1s, 2s pro Li?



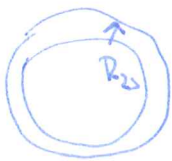
KONCEPT STĚNĚNÍ

$Z^* = Z - \sigma$

\downarrow elektron. prot. \downarrow stěna

část náboje \downarrow část náboje

kvalitativně: - elektrony v R_{1s} odstění náboj Z podstatně (jsou blízko jádra), R_{2s} vně náboj menší náboj a stane se difúznější



- el. v R_{2s} odstění náboj Z méně (jsou vně elektronů 1s)

STĚNĚNÍ

EXAKTNÍ ZP.

ZAPOČÍTÁNÍ:

zv. Hartreeho SCF metoda

metoda HF-SCF

PŘEBLIŽNĚ

||-

zv. Slaterova pravidla

Slabkové pravidlo a orb. poloměry: $C_{\text{vítat}}$

1.3.8 (e) Orb. poloměry a velikost atomu

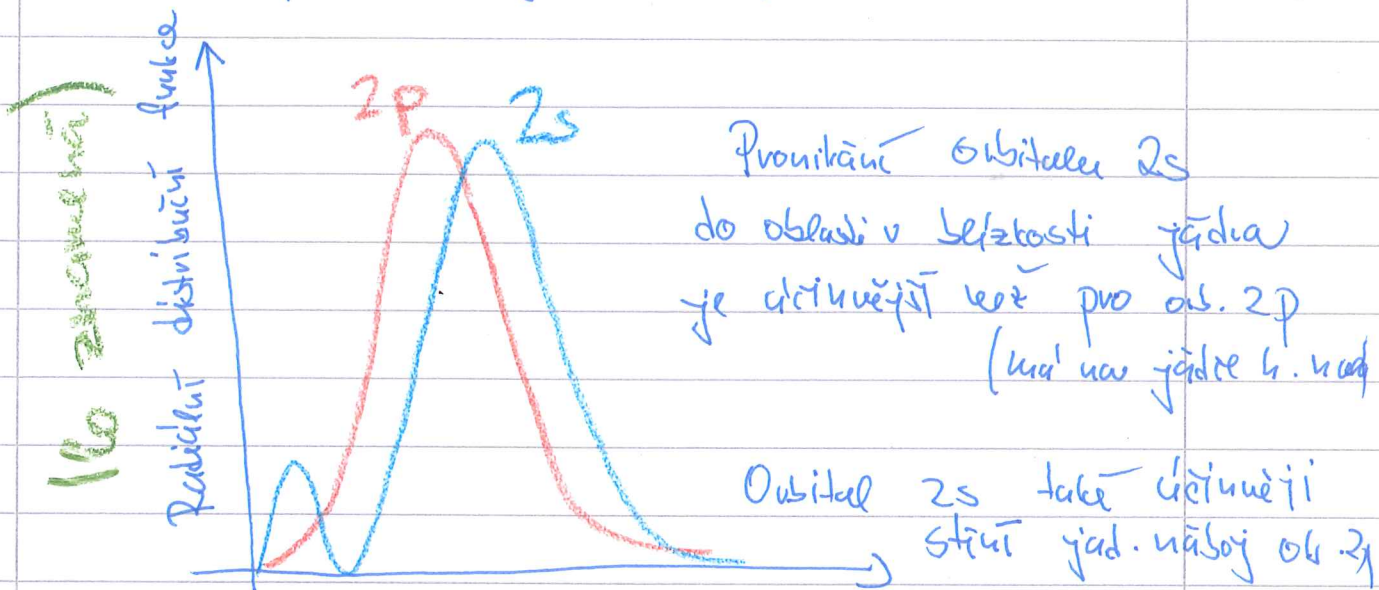
1.3.9. Vývoj atomových vlastností v PT

1.3.8 Elektronové parametry mnohuel. atomů:

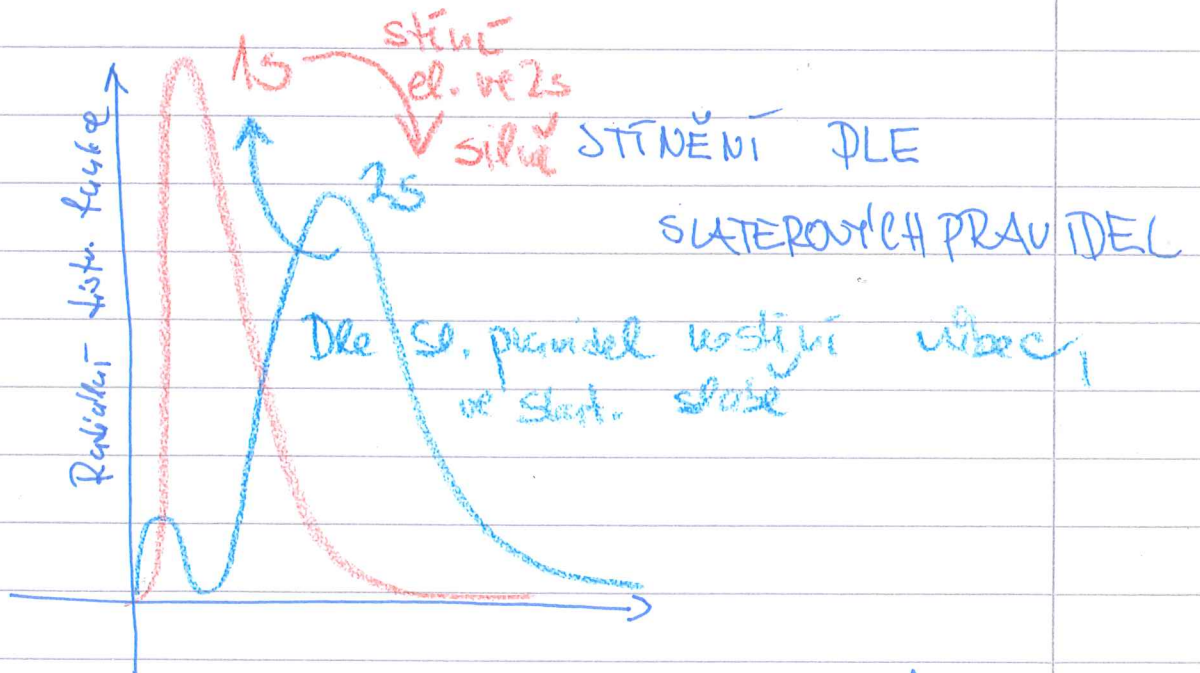
Stínění a **Pronikání**
(neurodano v sylabě)

2

= Užitečné koncepty sloužící k pochopení toho, proč energie AO pro dané n l



1



pronikání ve křes $1s > 2p > 3d > 4f$
energie vstb $1s < 2p < 3d < 4f$

60 INTRODUCTION TO ATOMIC AND MOLECULAR STRUCTURE

Table 2.4: Valence orbital energies expressed in eV.

1s	H	-13.6																	He	-24.6
2s	Li	-5.4	Be	-9.4	B	-14.7	C	-19.4	N	-25.6	O	-32.4	F	-40.1	Ne	-48.4				
	2p	Na	—	Mg	—	Al	-5.7	Si	-10.7	P	-12.9	S	-15.9	Cl	-18.6					
3s	Na	-5.2	Mg	-7.6	Al	-11.3	Si	-15.0	P	-18.4	S	-20.9	Cl	-25.3	Ar	-29.2				
	3p	K	—	Ca	—	Ga	-6.0	Ge	-7.8	As	-9.8	Se	-11.7	Br	-13.7					
4s	K	-4.4	Ca	-6.1	Ga	-12.6	Ge	-15.6	As	-17.7	Se	-20.9	Br	-24.5	Kr	-27.2				
	4p	Rb	—	Sr	—	In	-6.0	Sn	-7.5	Sb	-9.2	Te	-10.9	I	-12.6					

62 INTRODUCTION TO ATOMIC AND MOLECULAR STRUCTURE

Table 2.5: Ionization potentials expressed in eV.

1	H	13.6	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	Li	5.4	Be	9.3	B	8.3	C	11.3	N	14.5	O	13.6	F	17.4	Ne	21.6	Ar	15.8	Kr	14.0
	Na	5.1	Mg	7.6	Al	6.0	Si	8.2	P	10.5	S	10.4	Cl	13.0	Ar	15.8	Kr	14.0	Xe	12.1
	K	4.3	Ca	6.1	Ga	6.0	Ge	7.9	As	9.8	Se	9.8	Br	11.8	I	10.5	Te	9.0	Xe	12.1
	Rb	4.2	Sr	5.7	In	5.8	Sn	7.3	Sb	8.6	Te	9.0	I	10.5	Xe	12.1	Xe	12.1	Xe	12.1

... charge (Z) felt by the valence electrons for the elements of the first five rows.

H	1.0																	He	1.70
Li	1.30	Be	1.95	B	2.60	C	3.25	N	3.90	O	4.55	F	5.20	Ne	5.85				
Na	2.20	Mg	2.85	Al	3.50	Si	4.15	P	4.80	S	5.45	Cl	6.10	Ar	6.75				
K	2.20	Ca	2.85	Ga	5.00	Ge	5.65	As	6.30	Se	6.95	Br	7.60	Kr	8.25				
Rb	2.20	Sr	2.85	In	5.00	Sn	5.65	Sb	6.30	Te	6.95	I	7.60	Xe	8.25				

Table 2.3: Atomic radii (in pm) calculated using equation (41).

H	53																	He	31
Li	163	Be	109	B	82	C	65	N	55	O	47	F	41	Ne	36				
Na	217	Mg	168	Al	137	Si	115	P	100	S	88	Cl	78	Ar	71				
K	332	Ca	256	Ga	146	Ge	129	As	116	Se	105	Br	96	Kr	88				
Rb	386	Sr	300	In	171	Sn	151	Sb	135	Te	122	I	112	Xe	103				

$$r = \frac{n^2 a_0}{Z^*}$$