

Atom vodíku

Nejjednodušší soustava: p + e

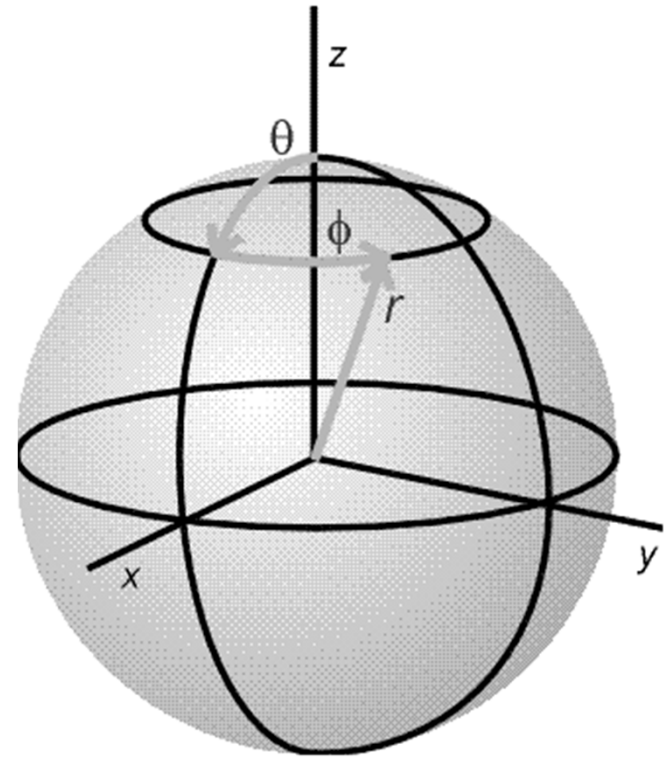
$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Schrödingerova rovnice je řešitelná exaktně

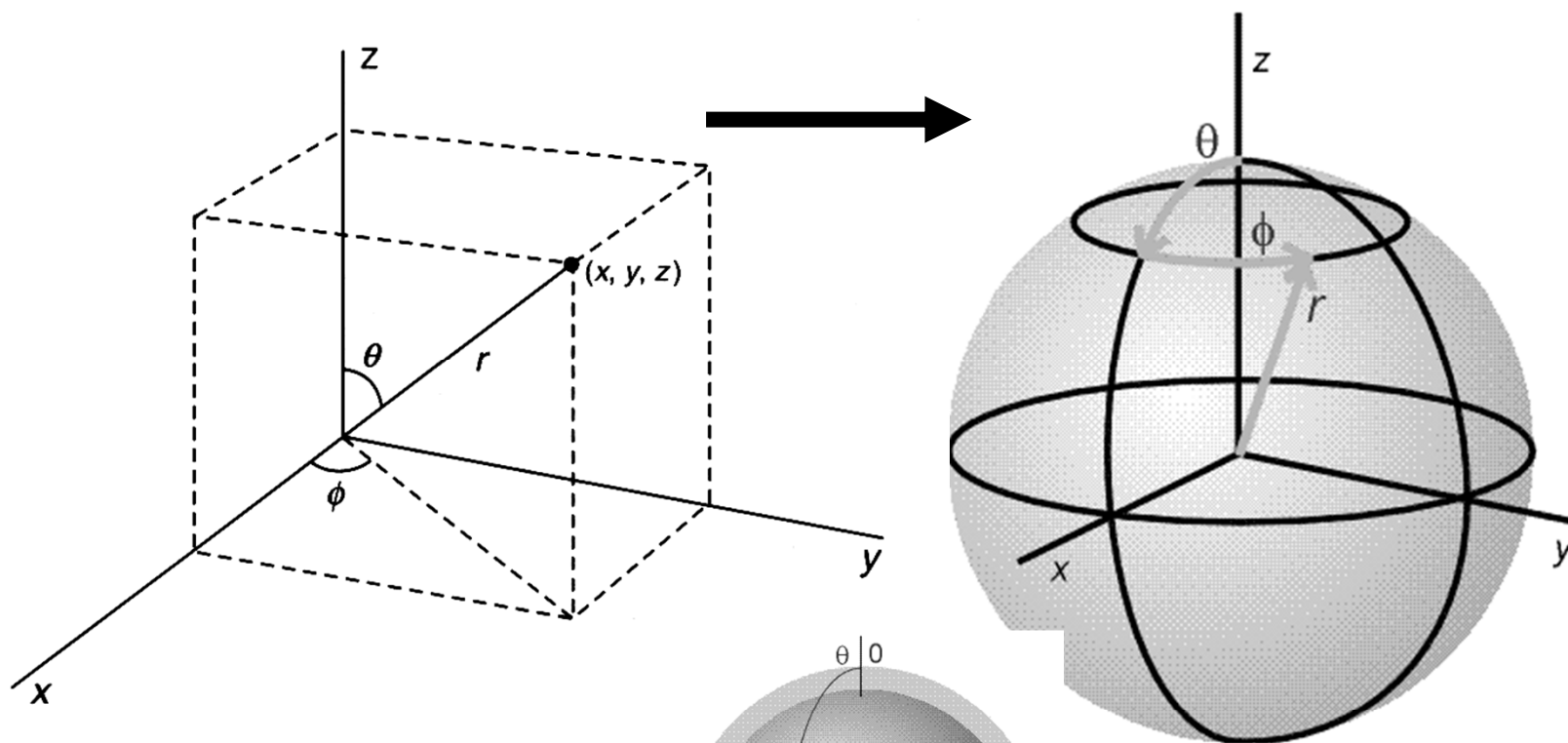
Kulová symetrie - výhoda

Potenciální energie mezi p + e

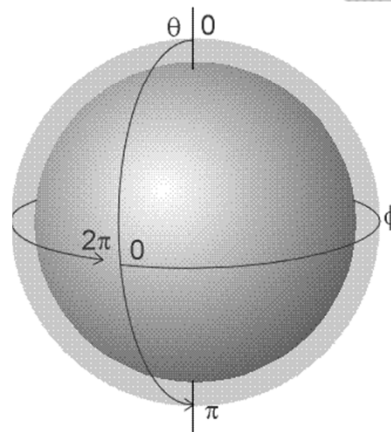
$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



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

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 rovnice

- komplexní funkce souřadnic x, y, z nebo lépe r, ϕ, θ

- nemají fyzikální význam

- mohou nabývat kladných i záporných hodnot (fáze!)

- $|\Psi|^2$ 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 E elektronu v atomu H typu

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

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!!

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

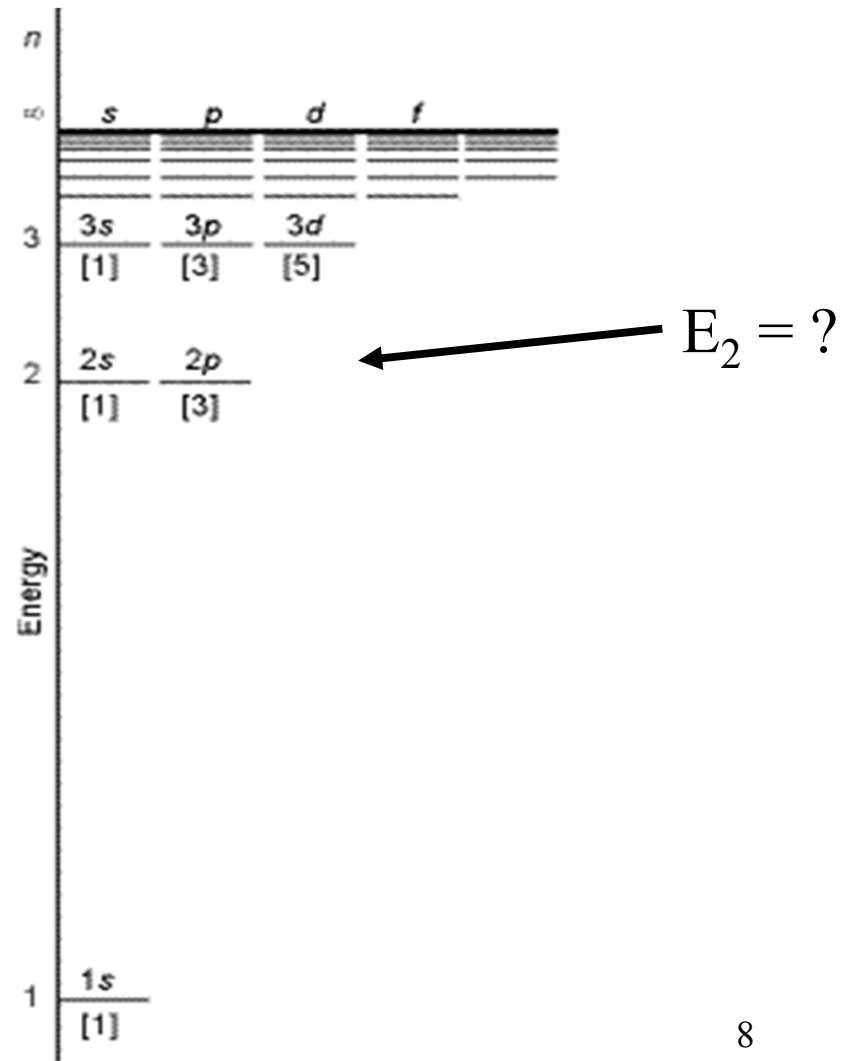
Vlastní hodnoty E elektronu v atomu H typu

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

Energie závisí jen na n

$$E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

$$(13,6 \text{ eV} = 1 \text{ Ry})$$



Hlavní kvantové číslo n

Určuje energii hladiny
vyšší n má vyšší energii - méně
stabilní

n stejné jako v Bohrově modelu

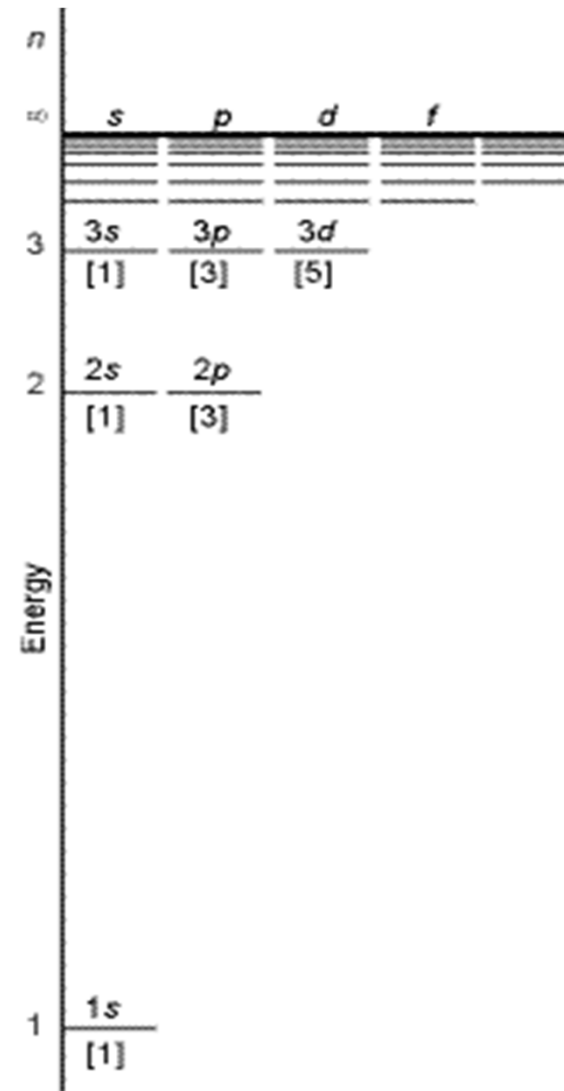
přípustné hodnoty 1 až ∞

Pro každé n existuje n^2
degenerovaných hladin

$$l = n - 1$$

$$\sum (2l + 1) = n^2$$

$$l = 0$$



Orbitální moment hybnosti

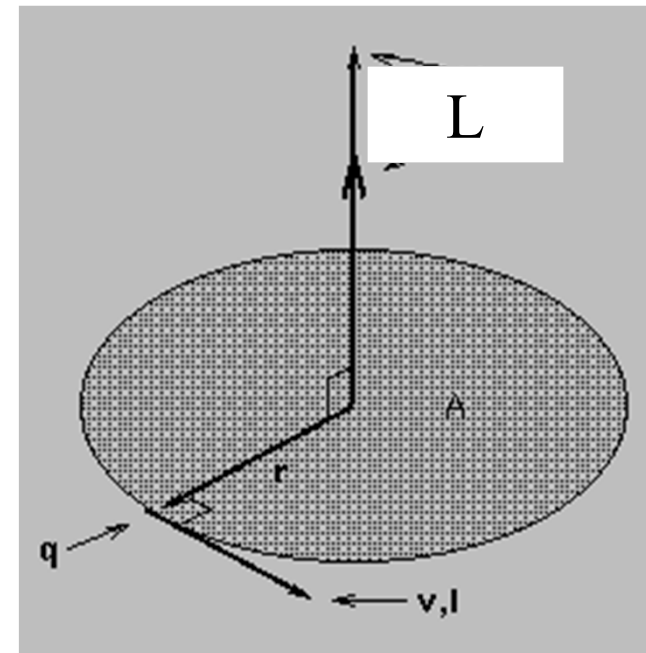
L = orbitální moment hybnosti (vektor)

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

Velikost L je kvantována

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

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

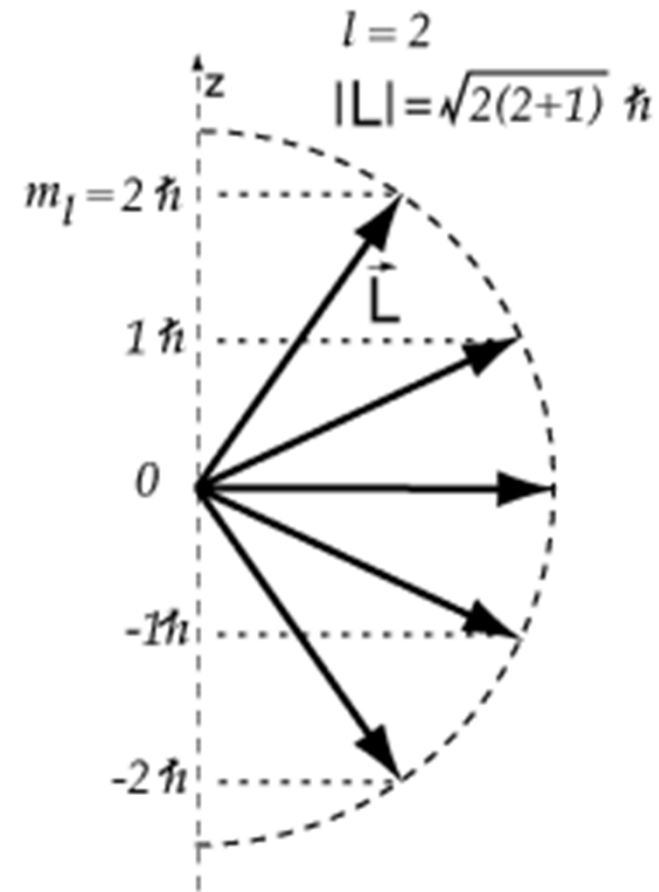
Kvantování orbitálního momentu hybnosti

Velikost L je kvantována číslem l

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

Velikost L_z je kvantována číslem m_l

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



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

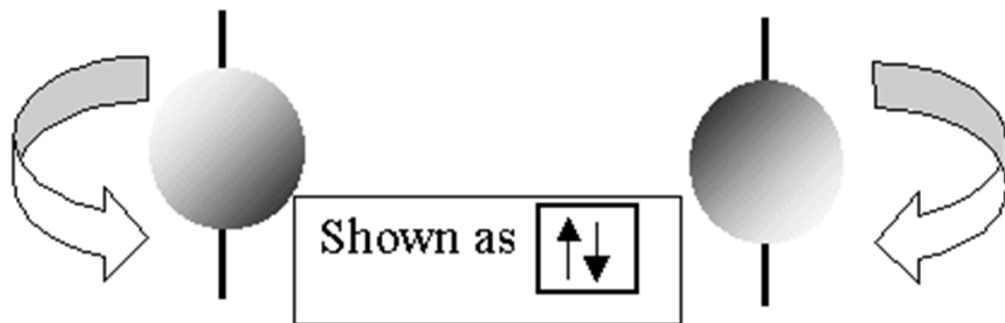
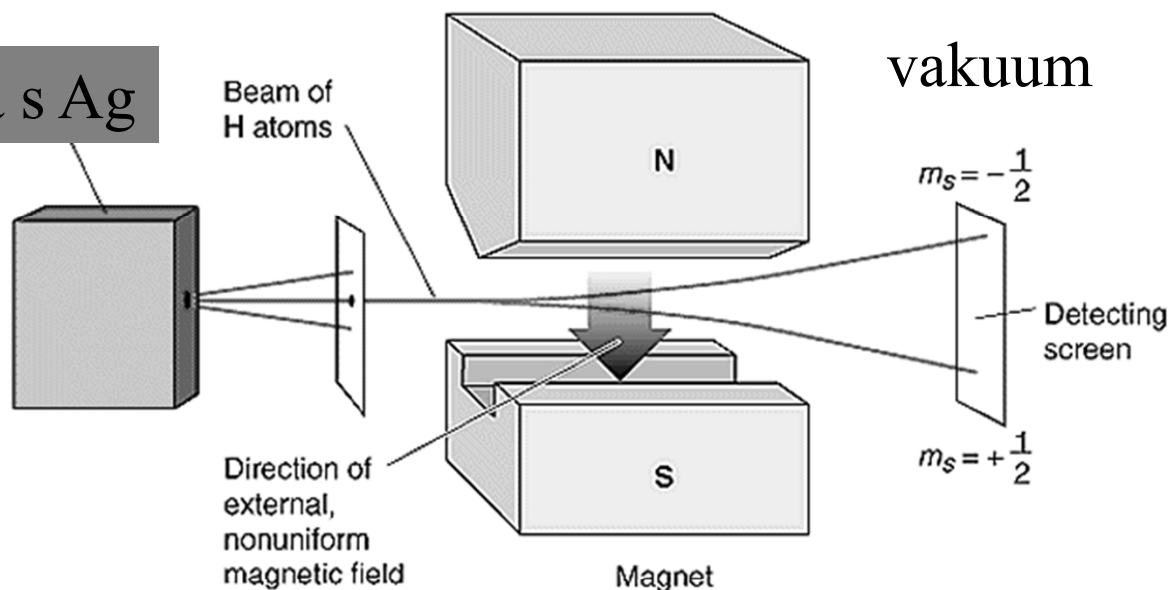
Nehomogenní magnetické pole

S = spinový moment hybnosti

Píčka s Ag

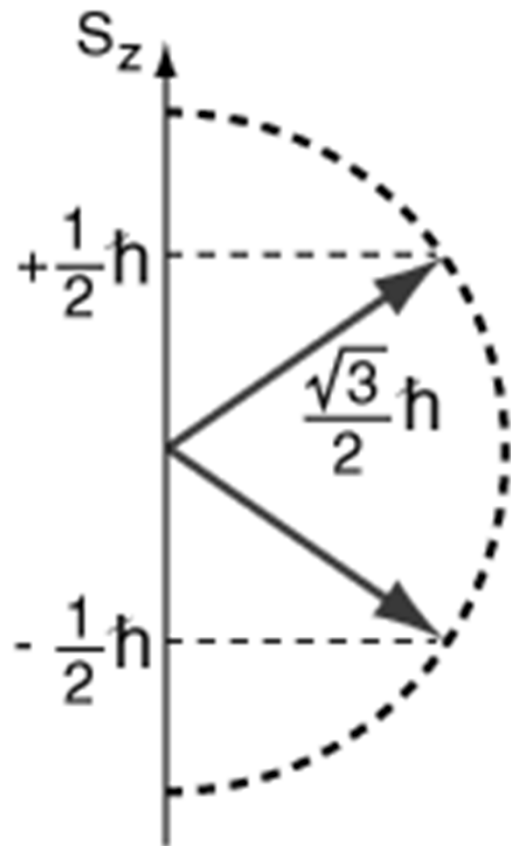
Beam of H atoms

vakuuum



Spin je kvantová vlastnost částic

Magnetické spinové kvantové číslo m_s

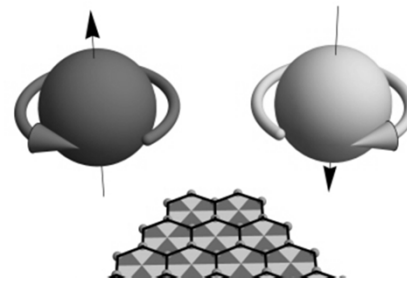
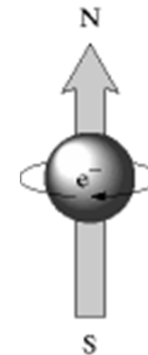


$$S = \hbar/2\pi [s(s+1)]^{1/2}$$

$$s = 1/2$$

$$S_z = m_s \hbar/2\pi$$

$$m_s = \pm 1/2$$

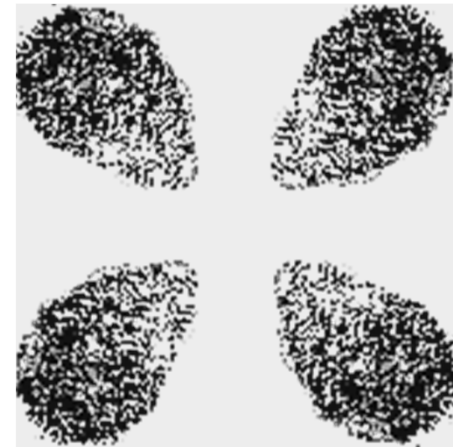
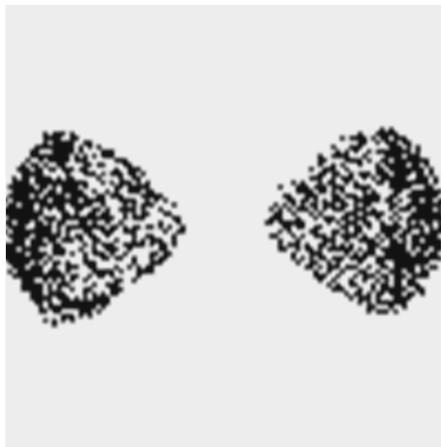


Orbital

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)

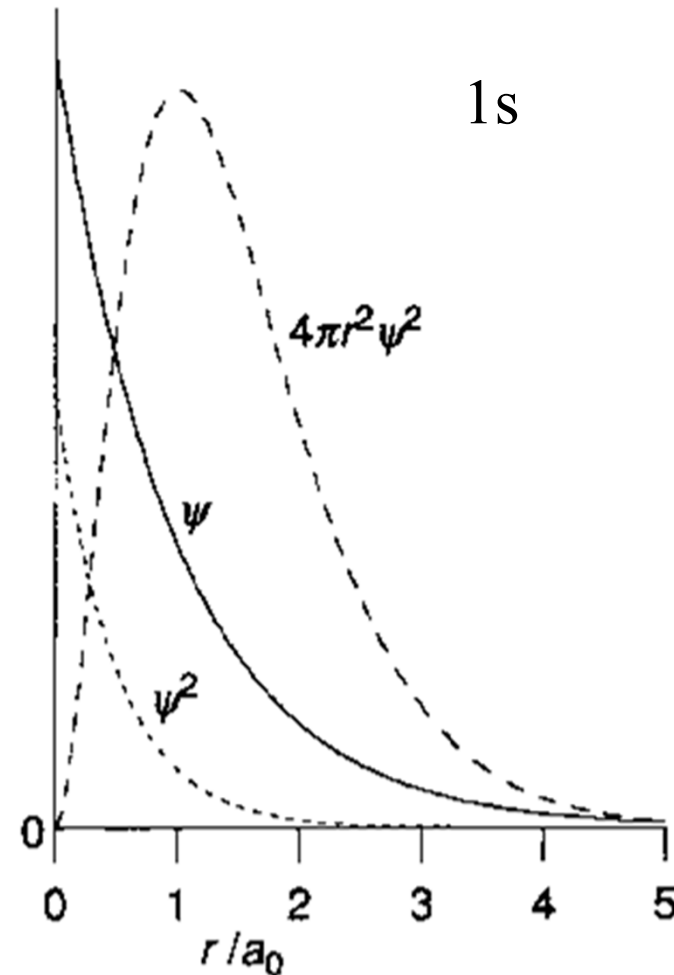


$\Psi =$ vlnová funkce

Vlnové funkce Ψ jsou řešením
Schrödingerovy rovnice

$|\Psi|^2 =$ hustota pravděpodobnosti
výskytu **elektronu**

$|\Psi|^2 dV =$ pravděpodobnost
výskytu **elektronu** v objemu dV
 $=$ rozložení elektronové hustoty



Pravděpodobnost výskytu elektronu

Polární souřadnice

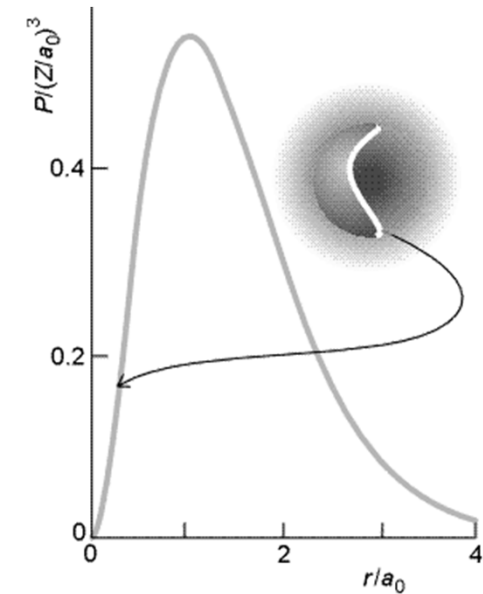
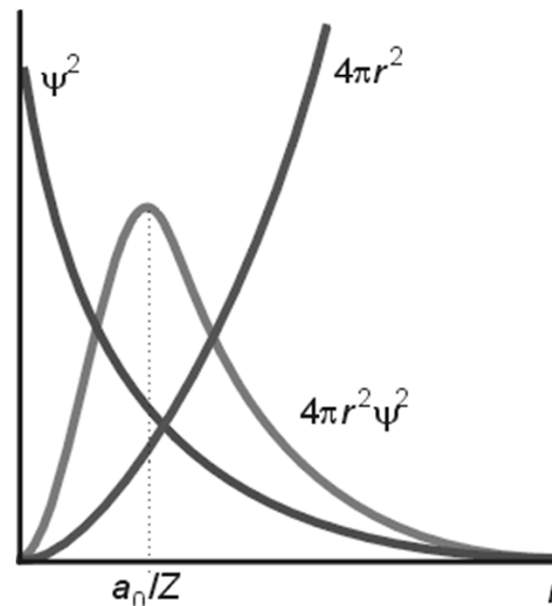
$R_{n,1}(r)$ radiální část vlnové funkce

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

Radiální distribuční funkce

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

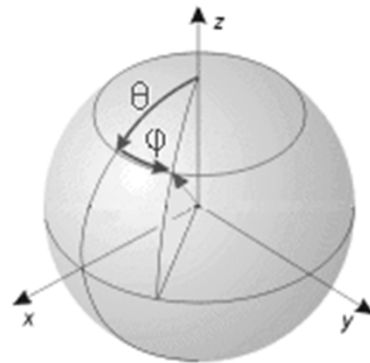
P = Pravděpodobnost výskytu elektronu v objemu tvaru kulové slupky tloušťky dr ve vzdálenosti r



s - orbitaly

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

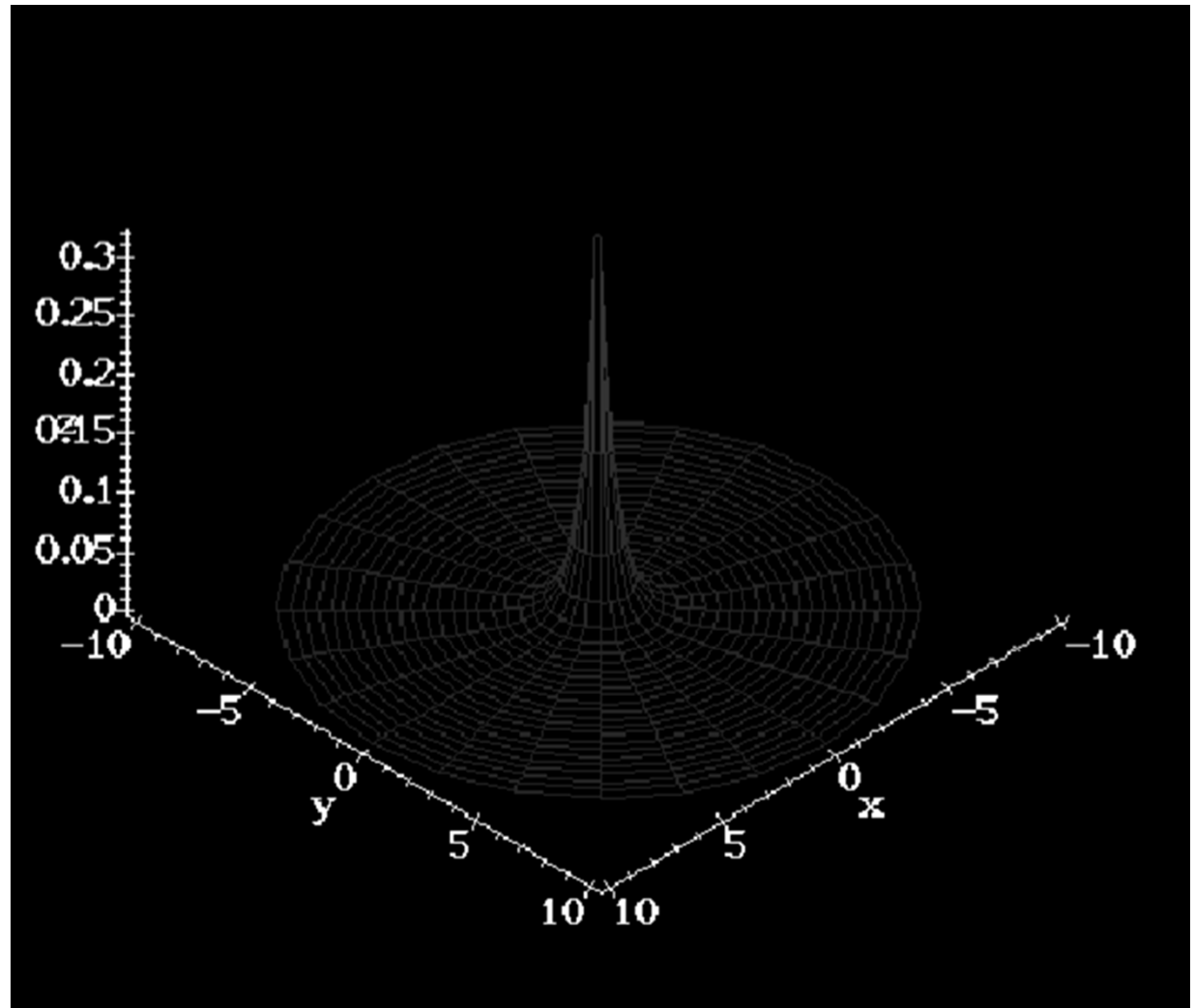
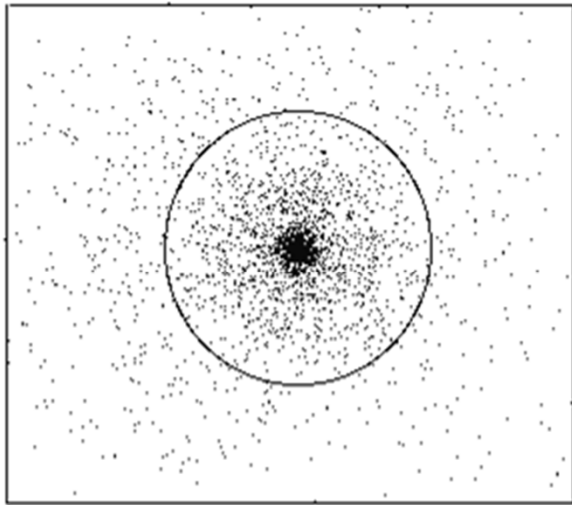
$\chi_{l,m}(\theta, \phi)$ = angulární (úhlová) část vlnové funkce, je **konstanta** pro s-orbitaly ($l = 0$) = KULOVÝ TVAR



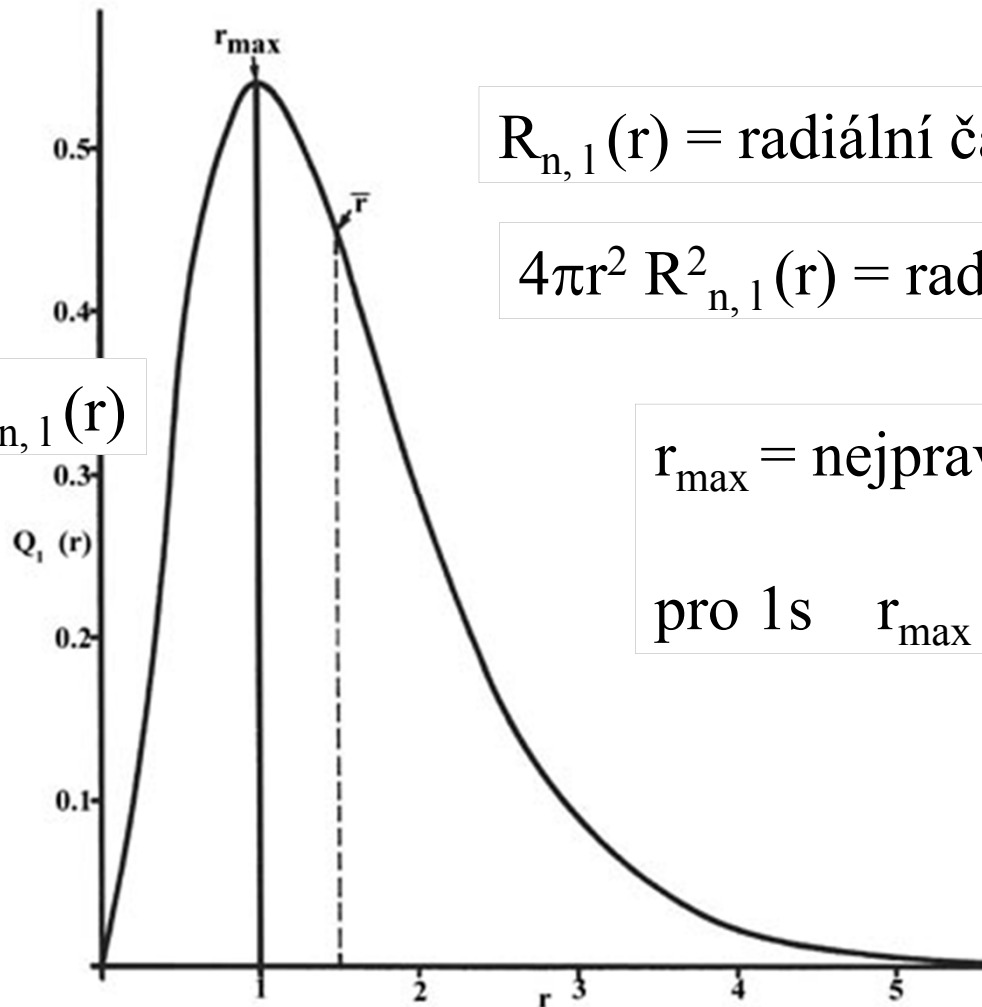
$$\psi_{0,0}^2$$

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

Atomový orbital 1s



Radiální distribuční funkce



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

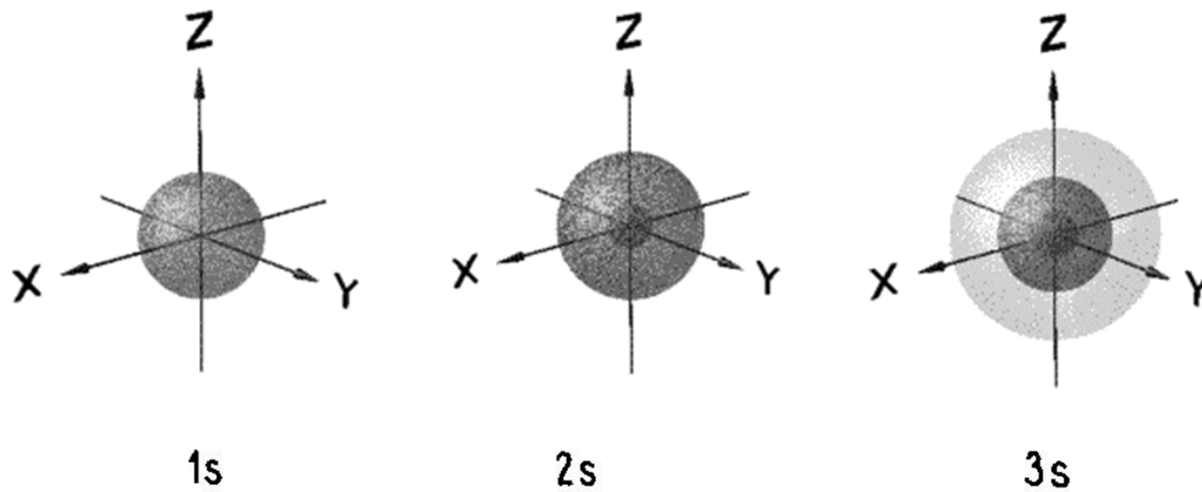
$R_{n,1}(r)$ = radiální část vlnové funkce atomu H

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

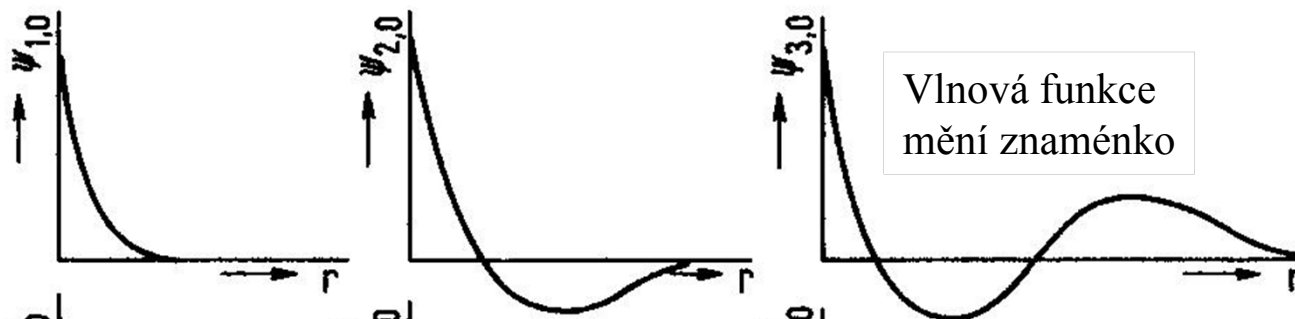
r_{\max} = nejpravděpodobnější poloměr

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

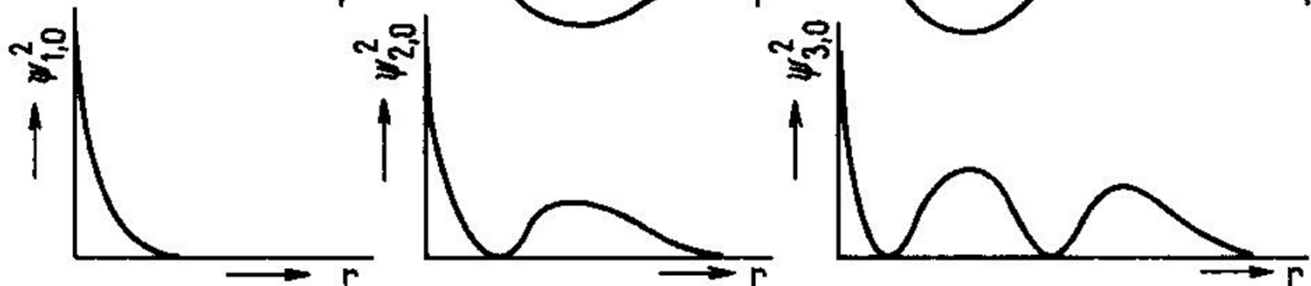
Orbital



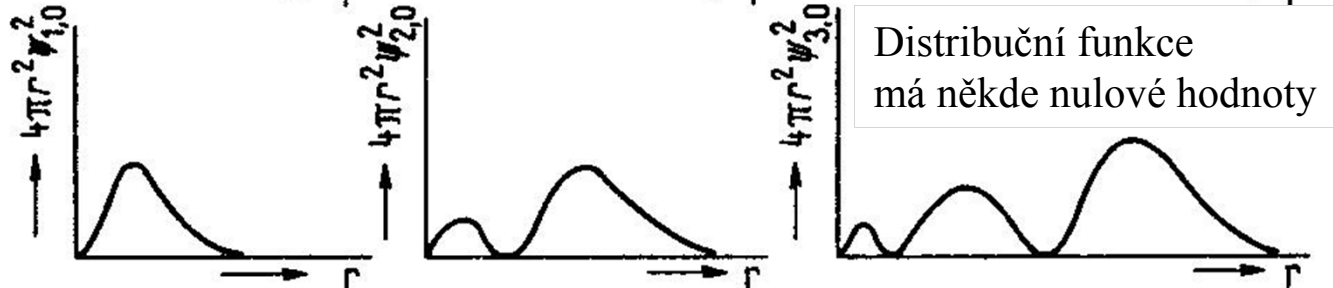
Vlnová funkce

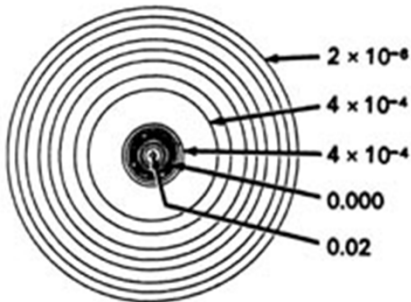
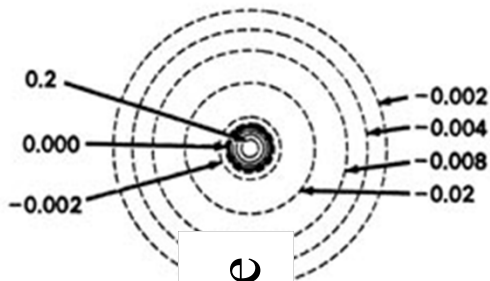


Hustota pravděpodobnosti



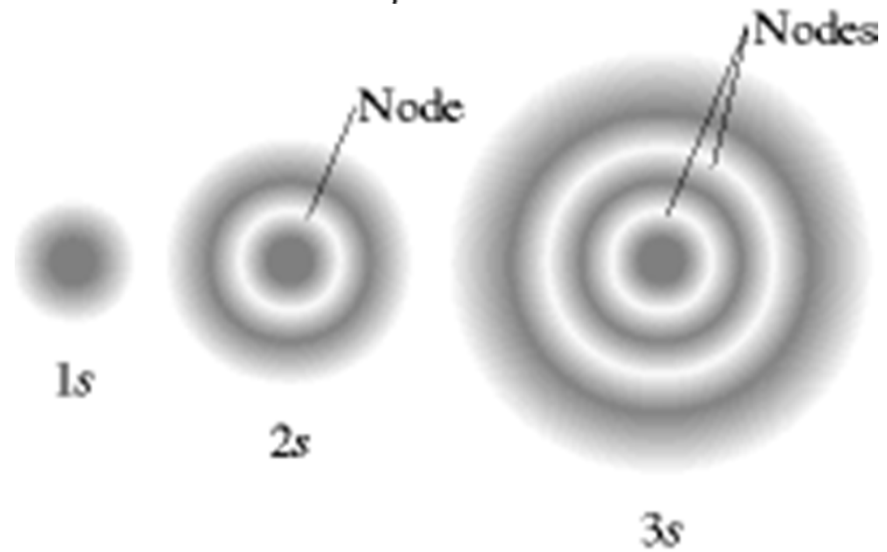
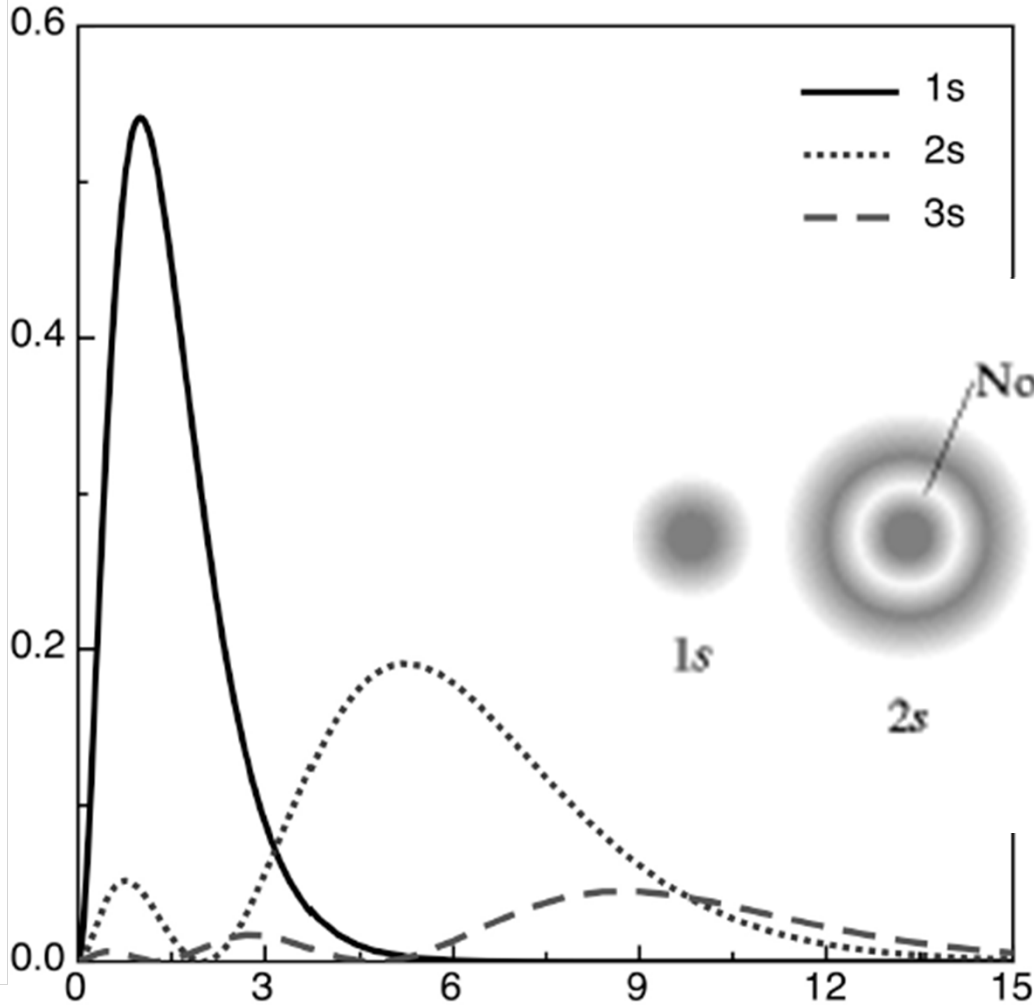
Radiální rozložení (distribuční fce)





2s

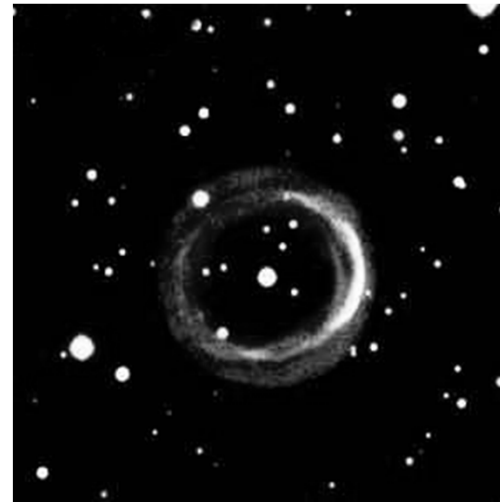
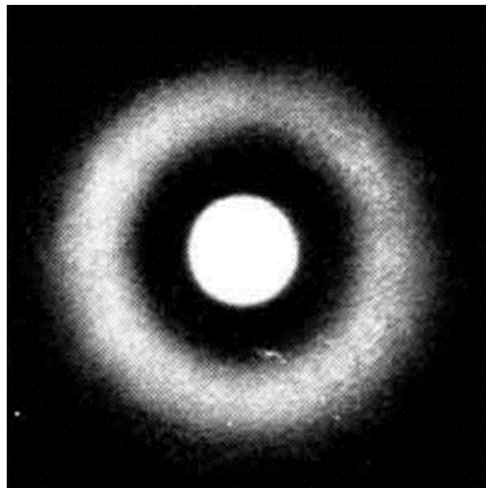
$4\pi r^2 R_{n,1}^2(r) = \text{radiální distribuční funkce}$



Uzlové (nodální) plochy v radiální distribuční funkci

Uzlová (nodální) plocha

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

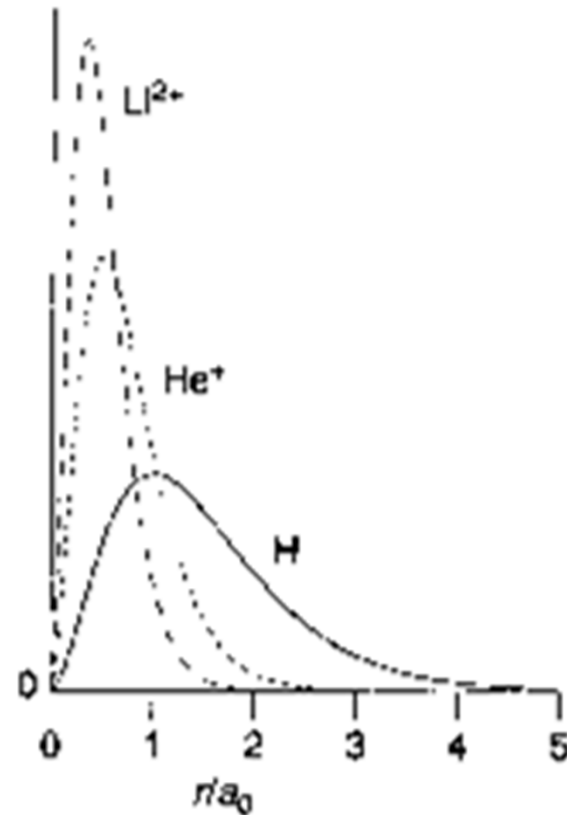


Počet kulových uzlových (nodálních) ploch = $n - l - 1$

Účinek Z na radiální část vlnové funkce s

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

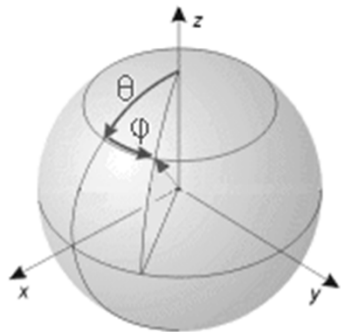
Radiální distribuční funkce $1s$



↗
S rostoucím nábojem jádra Z 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



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



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



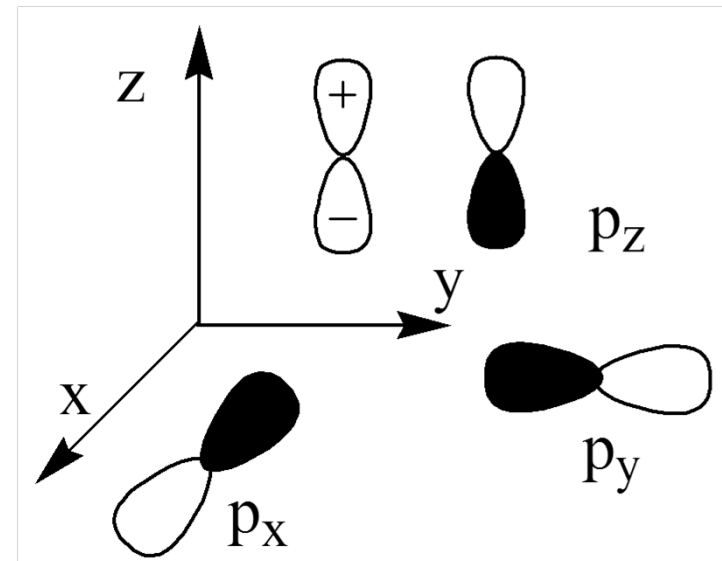
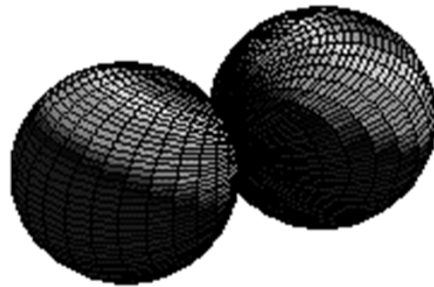
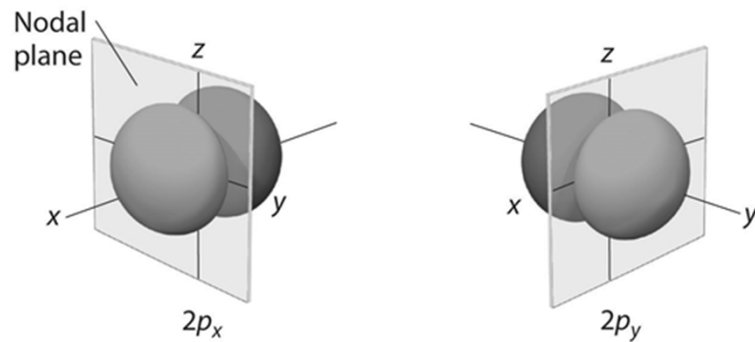
$$Y_{1,0} = (1/4\pi)^{1/2} 3^{1/2} \cos\theta$$

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

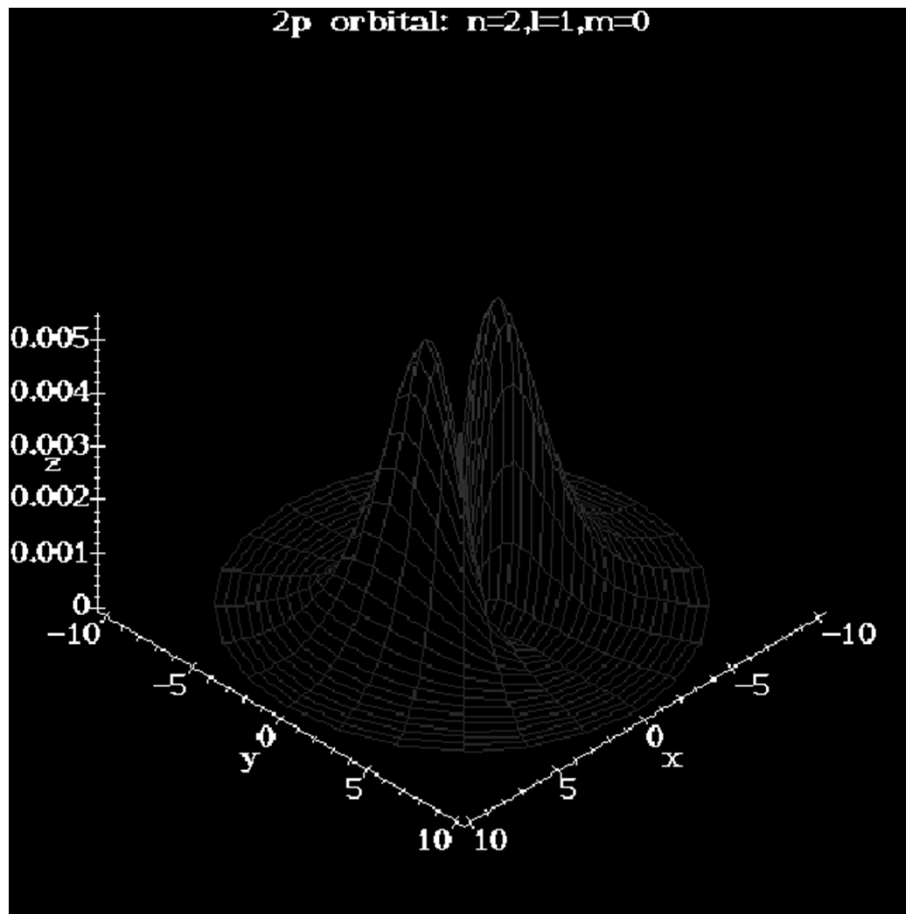
p - orbitals

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

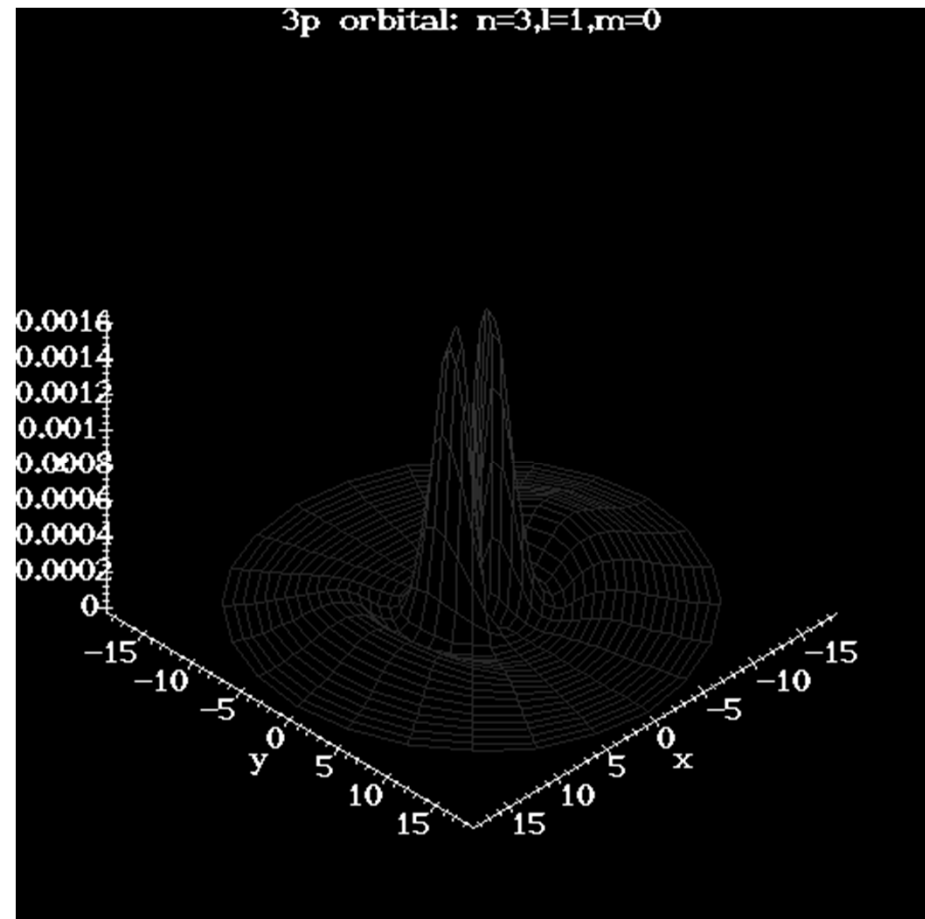
Angulární část vlnové funkce určuje tvar
Stejná pro všechny hodnoty n

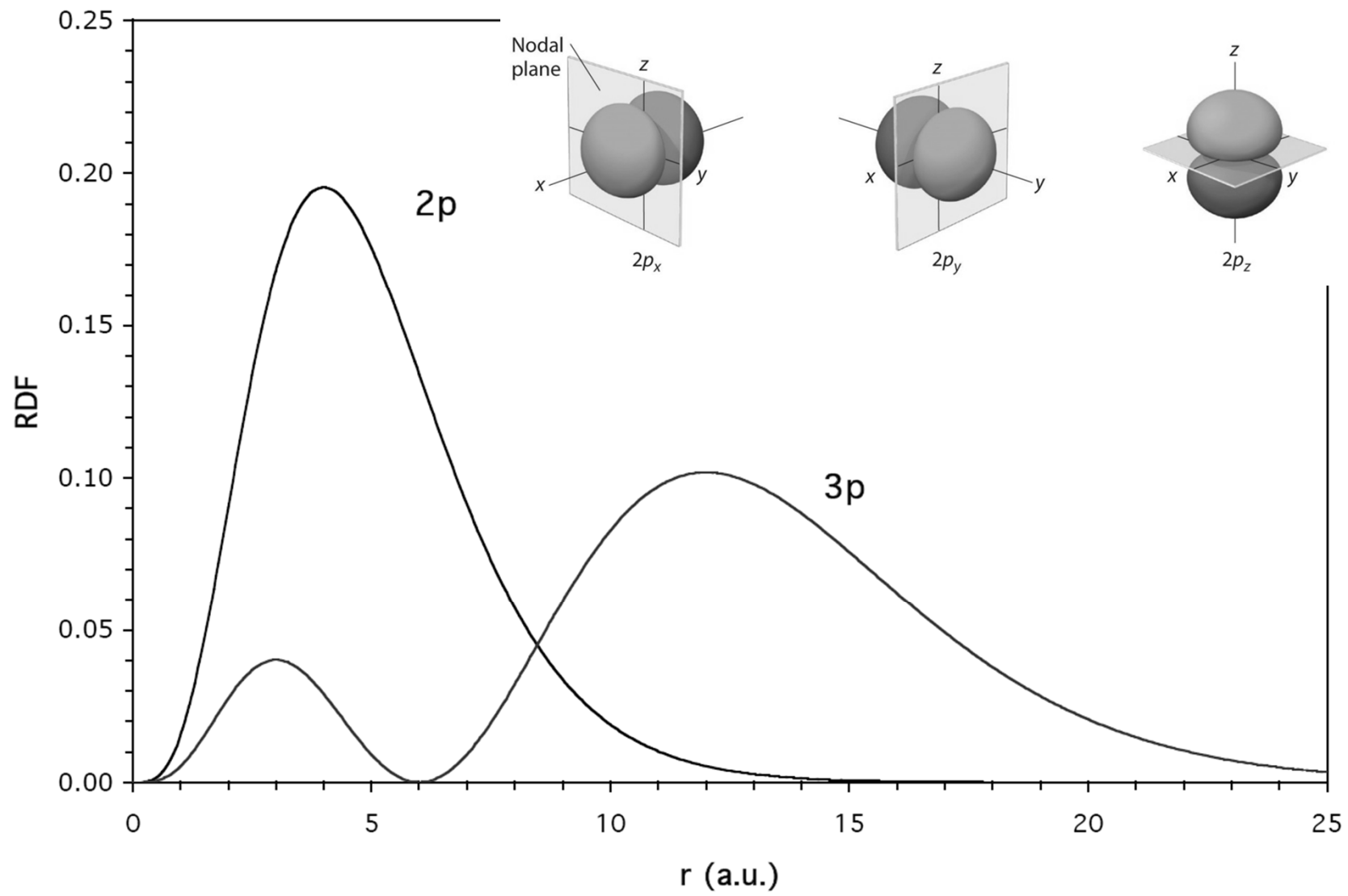


2p - orbitaly



3p - orbitaly

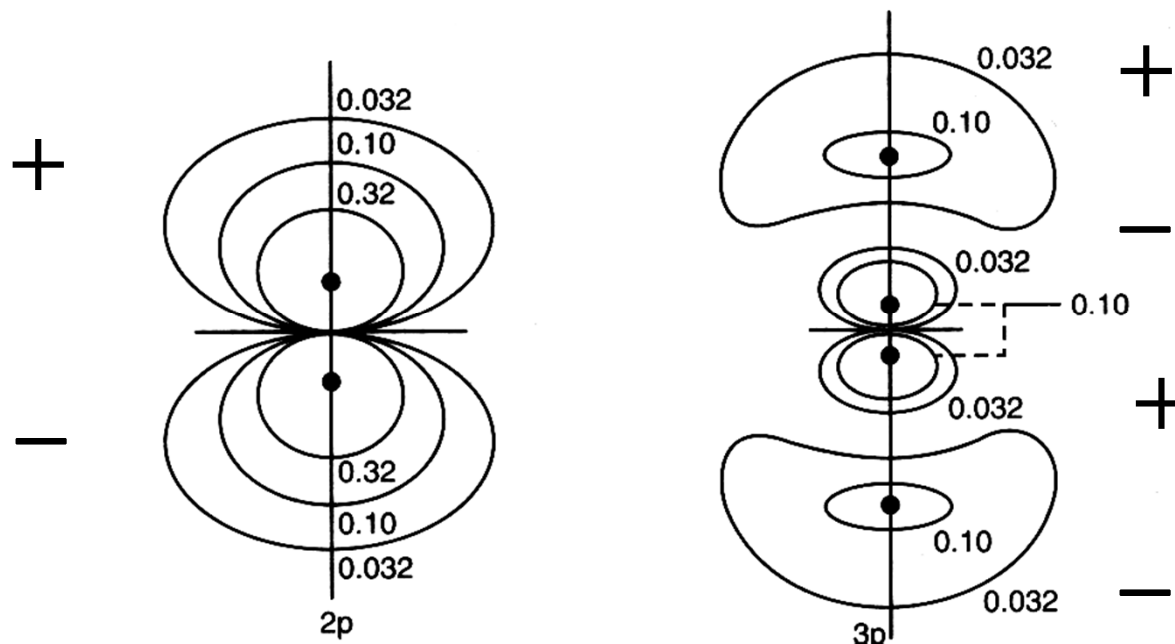




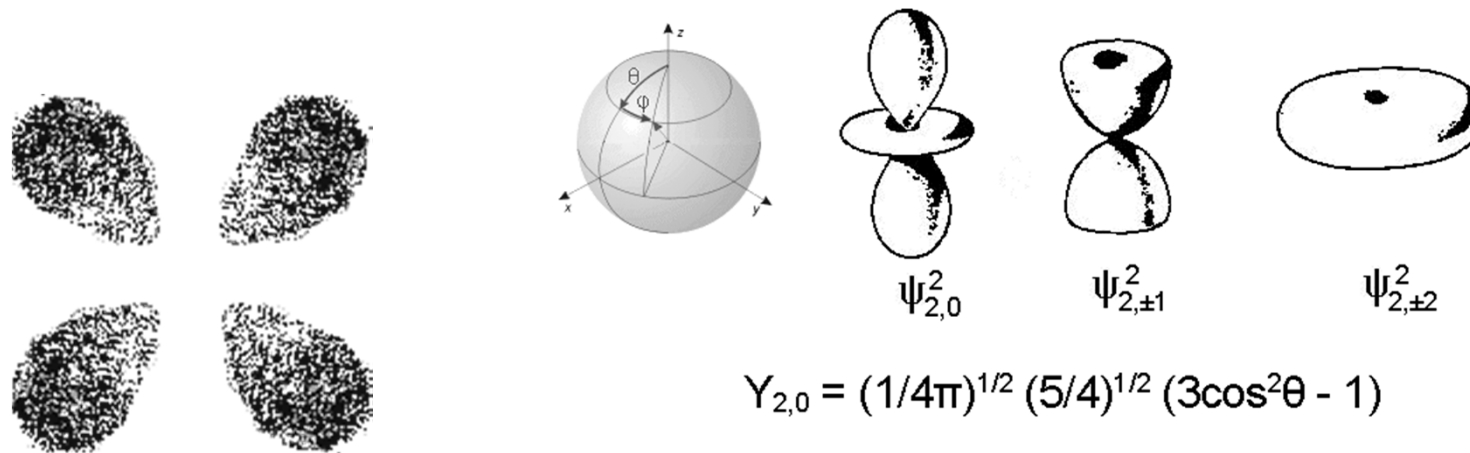
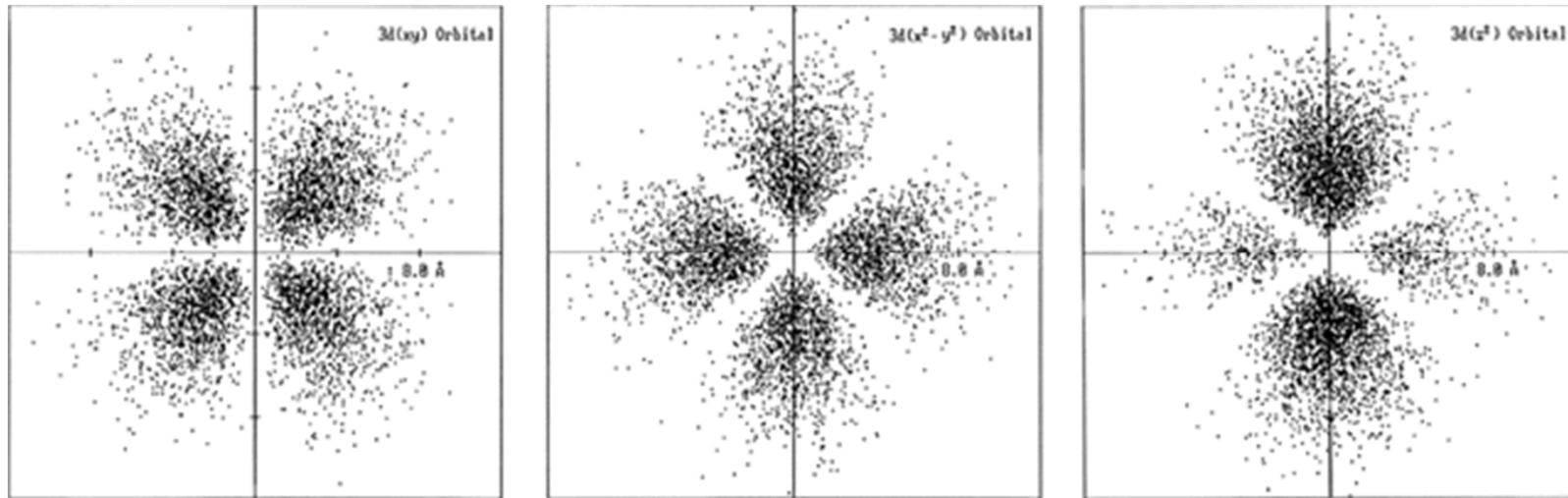
2p - orbitaly

3p - orbitaly

Vlnové funkce = Radiální × Angulární část



Angulární část vlnové funkce d orbitalů

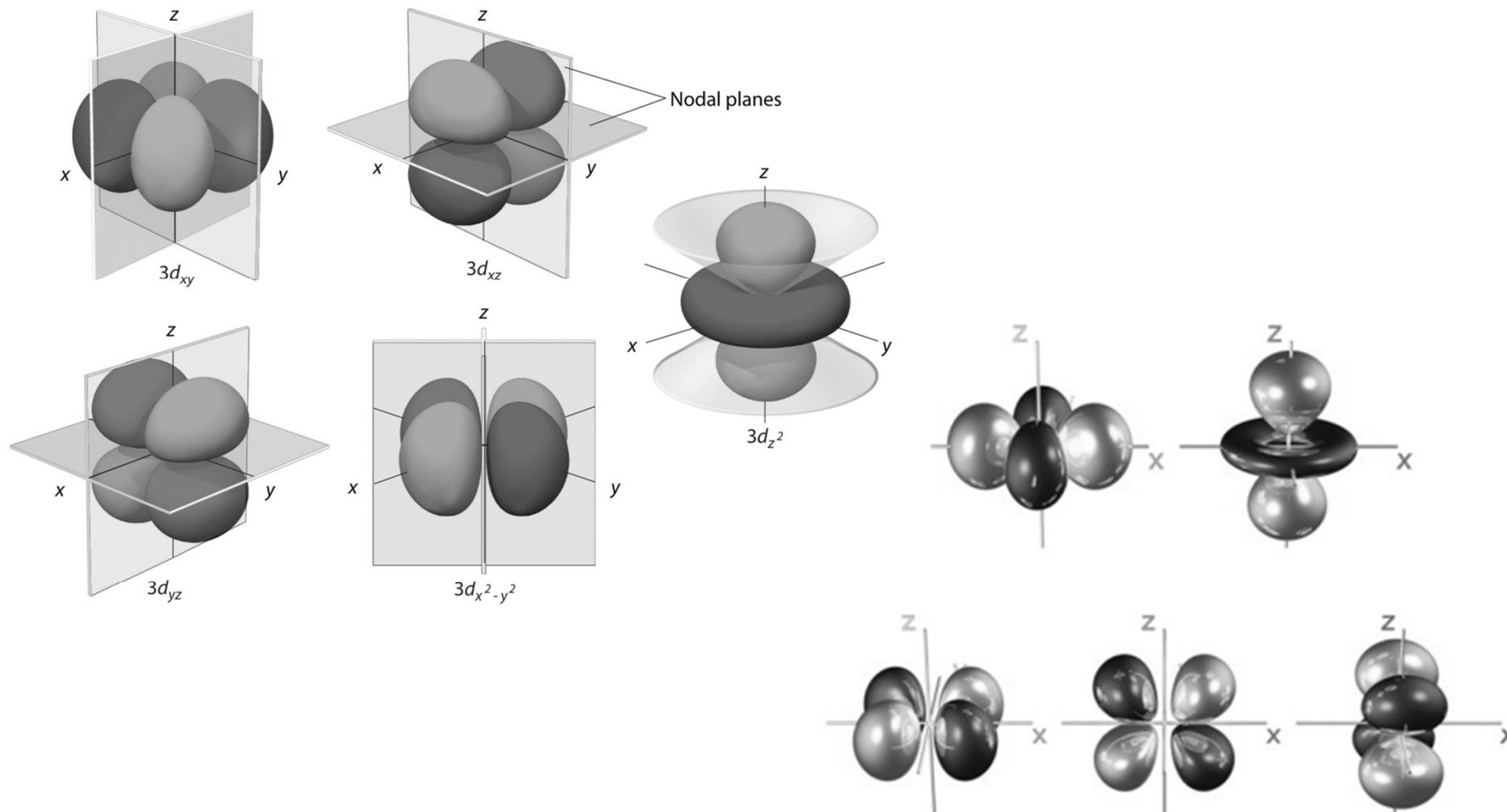


$$Y_{2,0} = (1/4\pi)^{1/2} (5/4)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

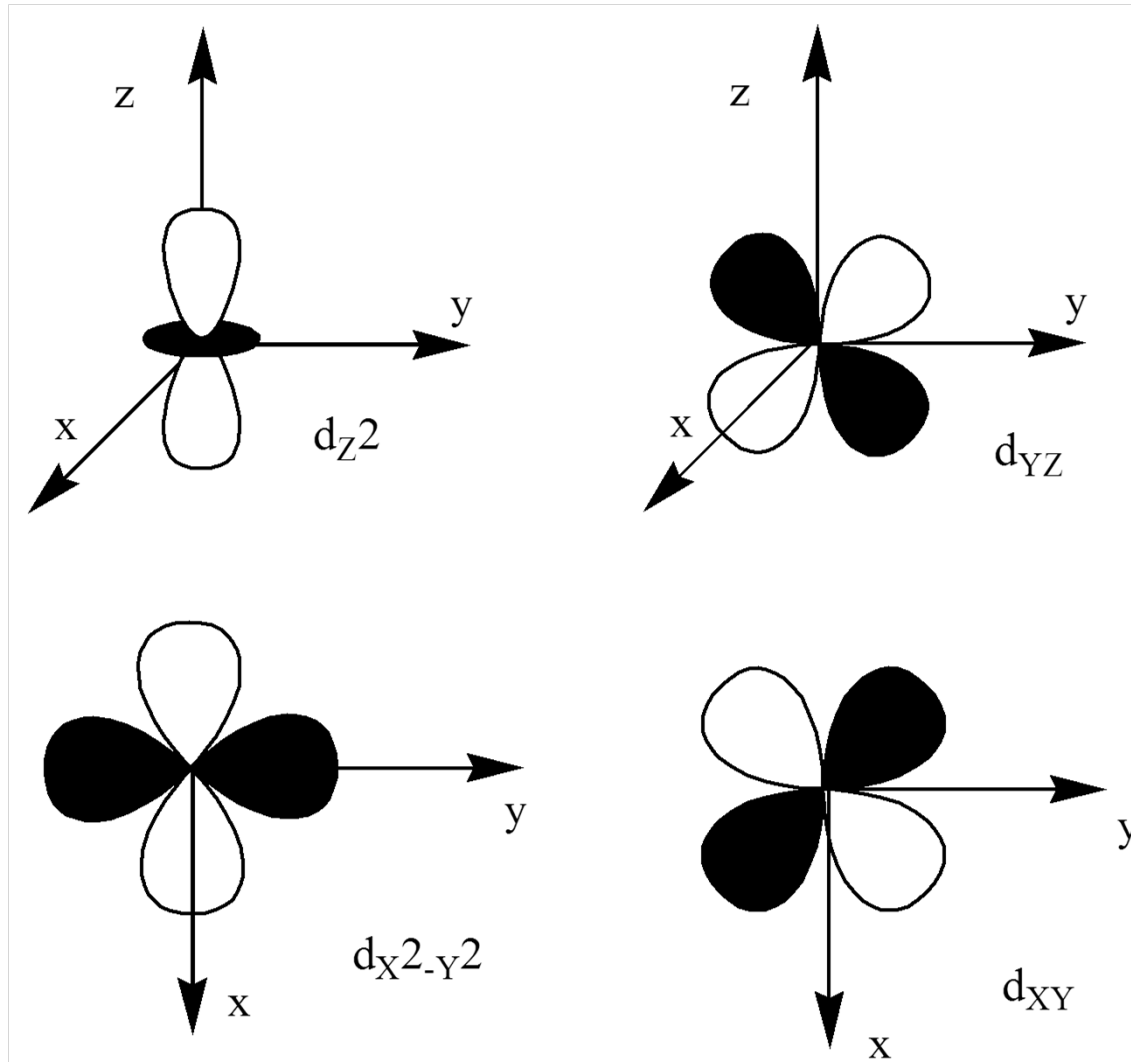
$$Y_{2,\pm 1} = (1/4\pi)^{1/2} (\mp 15/4)^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

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

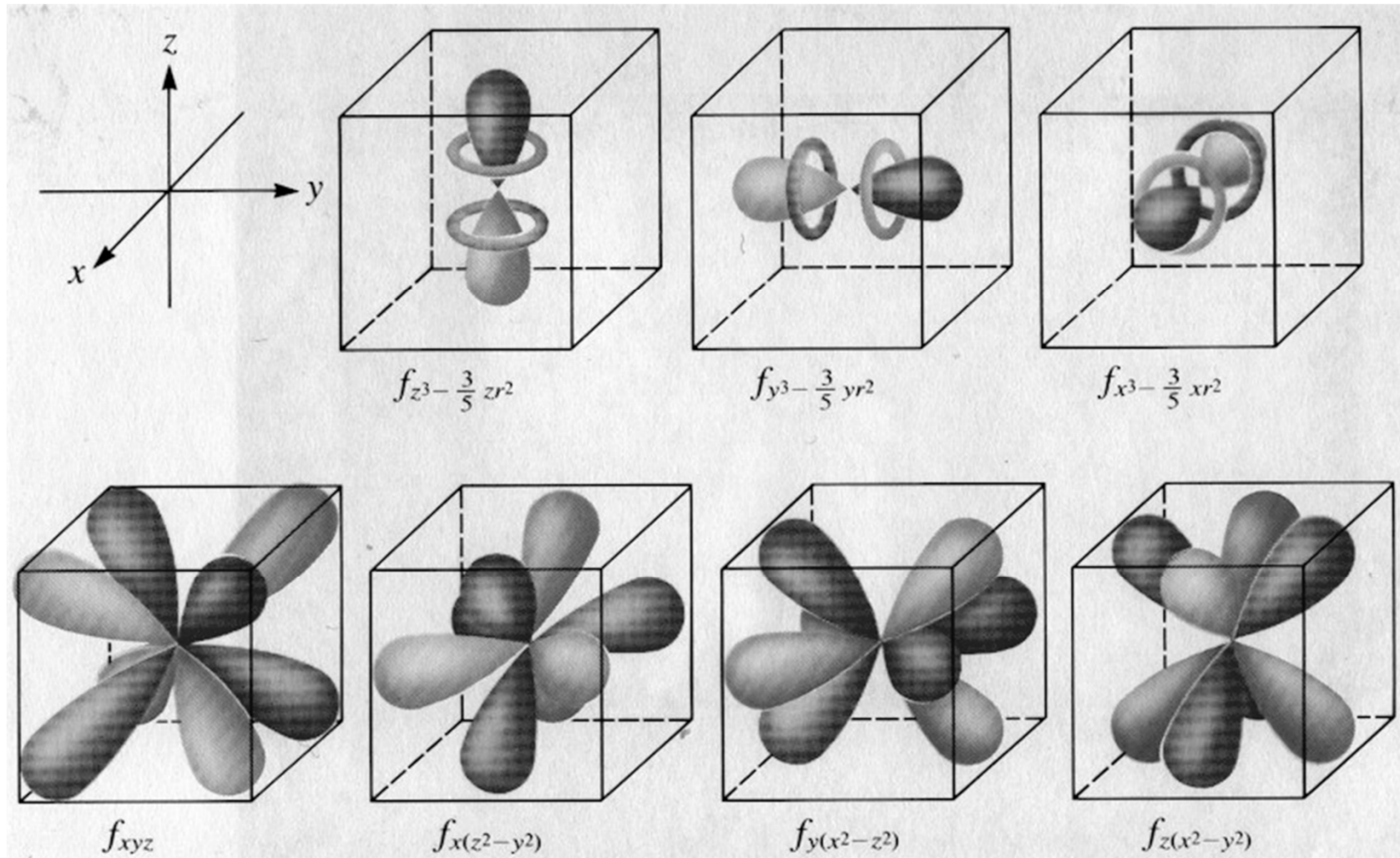
d - orbitaly



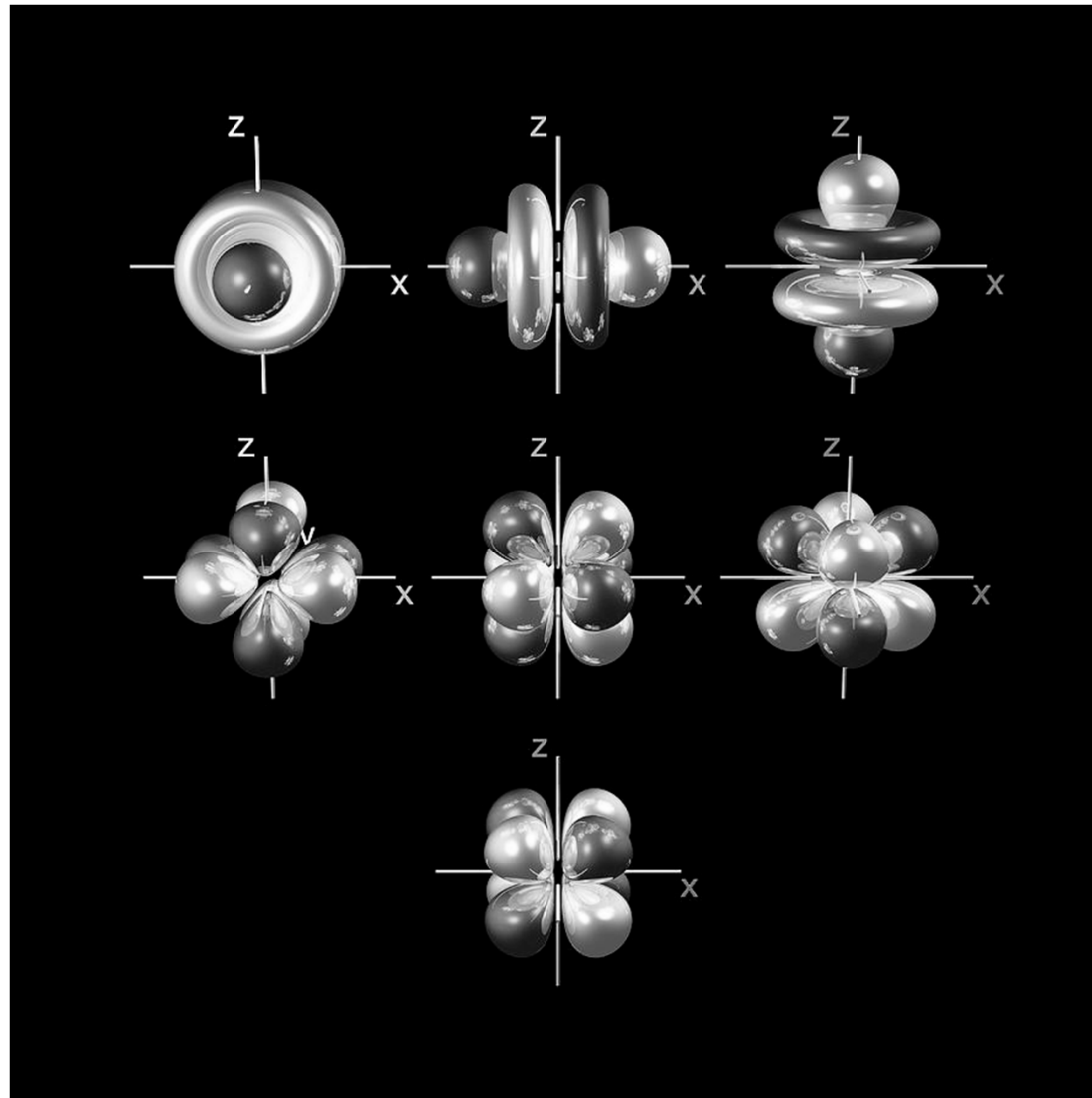
d - orbitaly



f - orbitaly



f - orbital

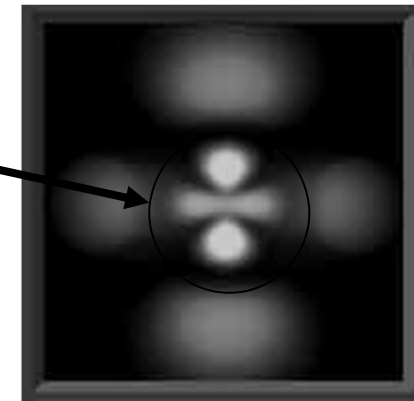


Uzlové (nodální) plochy a roviny

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

Platí pro s, p, d, f,....

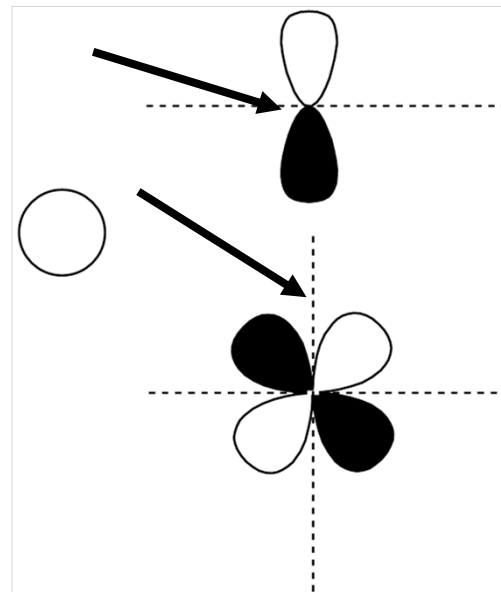
radiální (n, l) část vlnové funkce



Uzlové (nodálních) roviny

angulární (l, m_l) části vlnové funkce :

| Orbital | Počet |
|---------|-------|
| s | 0 |
| p | 1 |
| d | 2 |
| f | 3 |
| . | . |
| . | . |



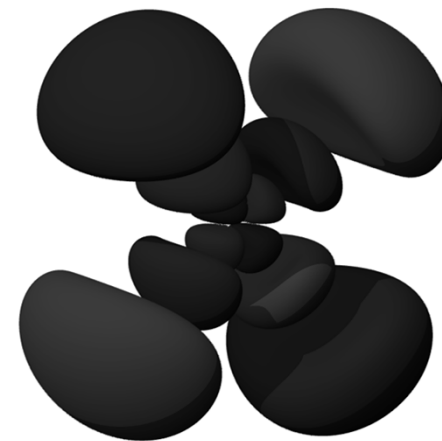
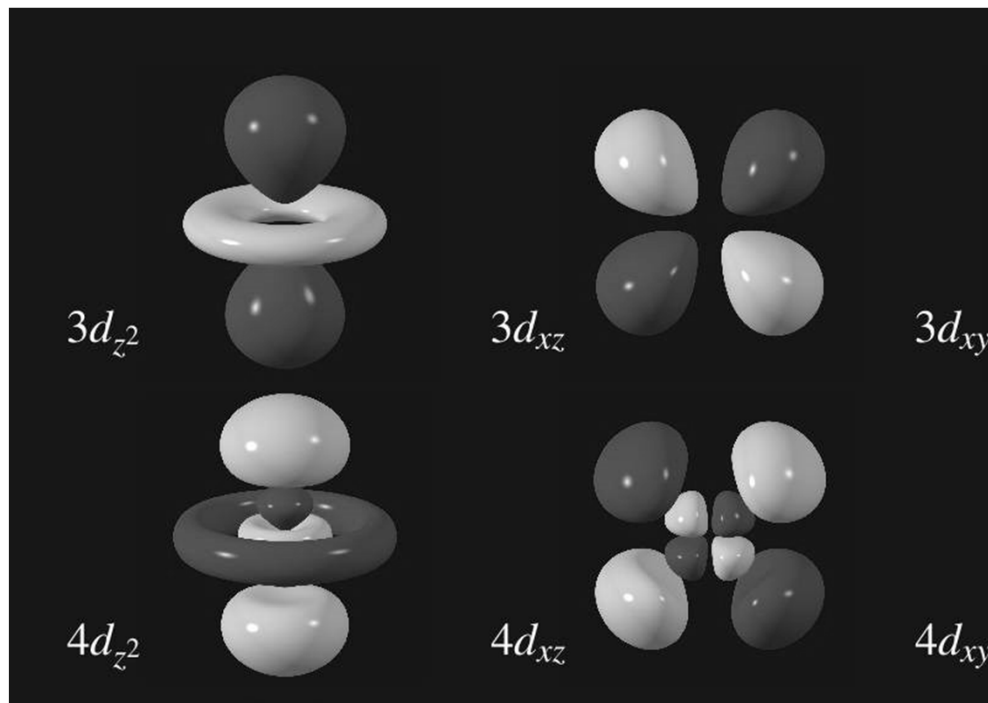
Pouze s-orbitaly mají nenulovou hodnotu vlnové funkce na jádře

Uzlové (nodální) plochy a roviny

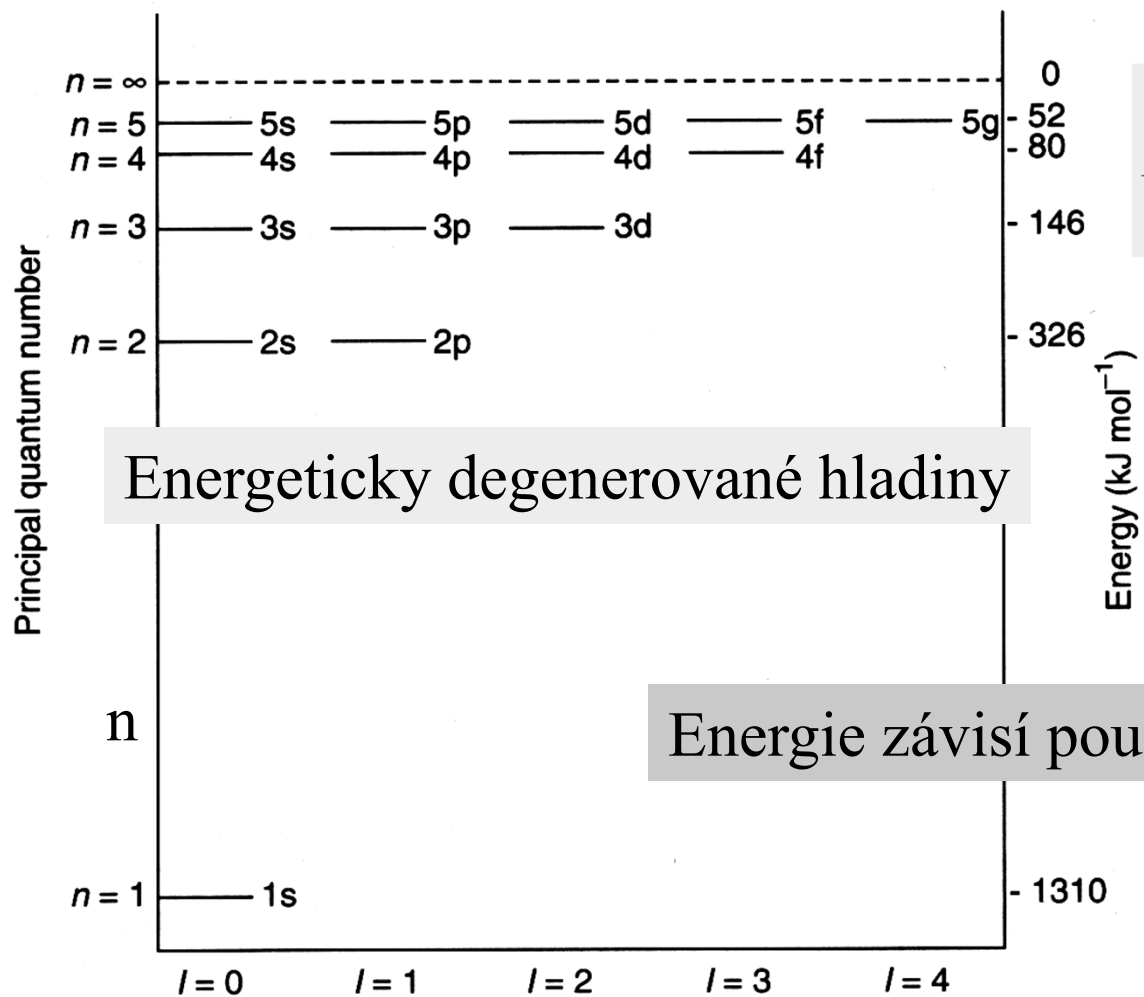
Kulové uzlové (nodálních) plochy = $n - l - 1$

Platí pro s, p, d, f,....

radiální část vlnové funkce



Energie orbitalů v H atomu

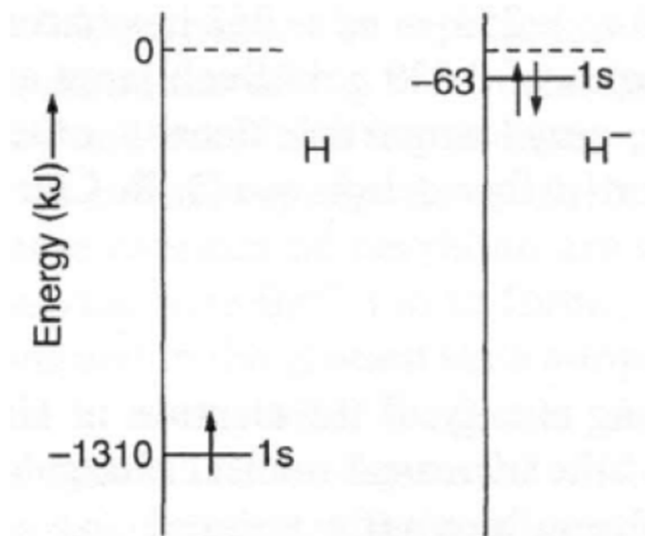


$$E_n = -\frac{N_A \mu e^4 Z^2}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Energeticky degenerované hladiny

Energie závisí pouze na *n*

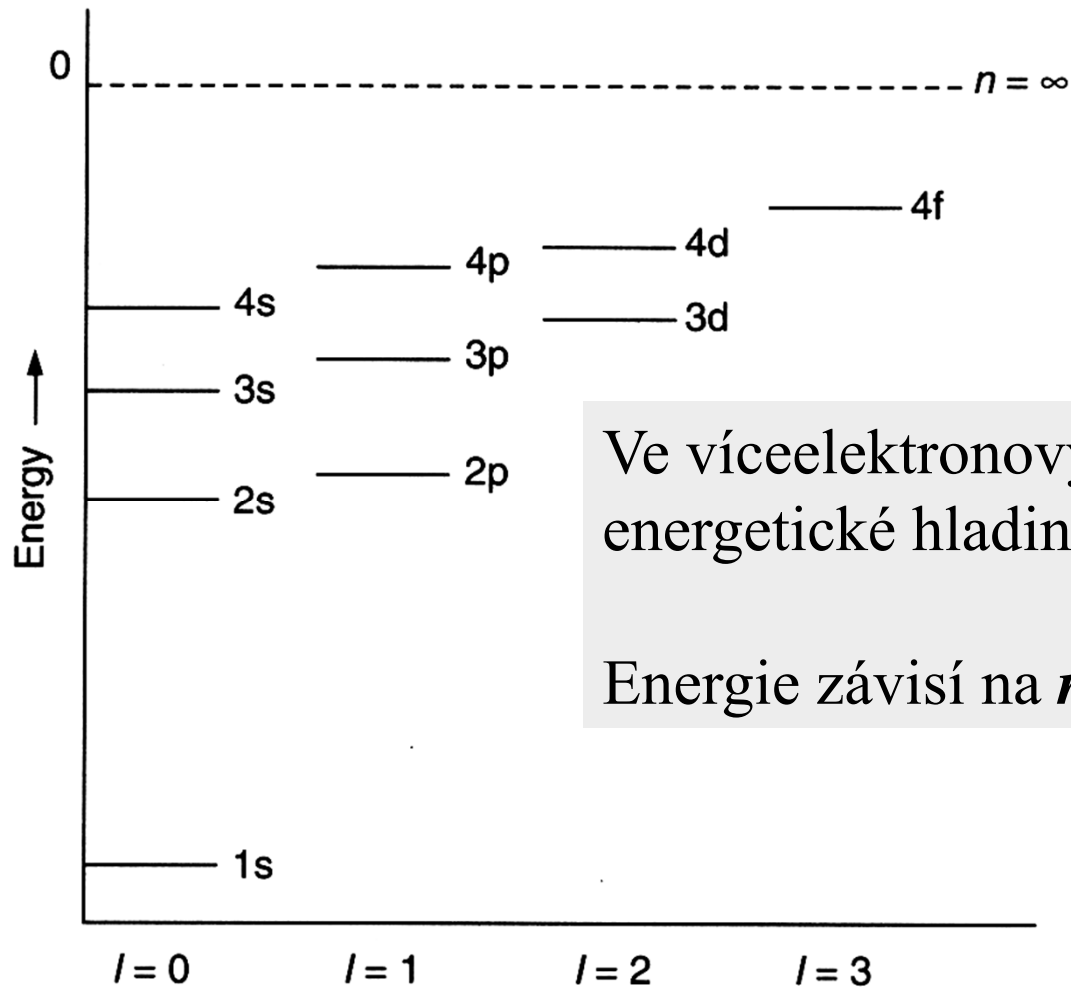
Odpuzování elektronů



Poloměr atomu H 0.53 Å

Poloměr hydridového aniontu: 1.5 Å

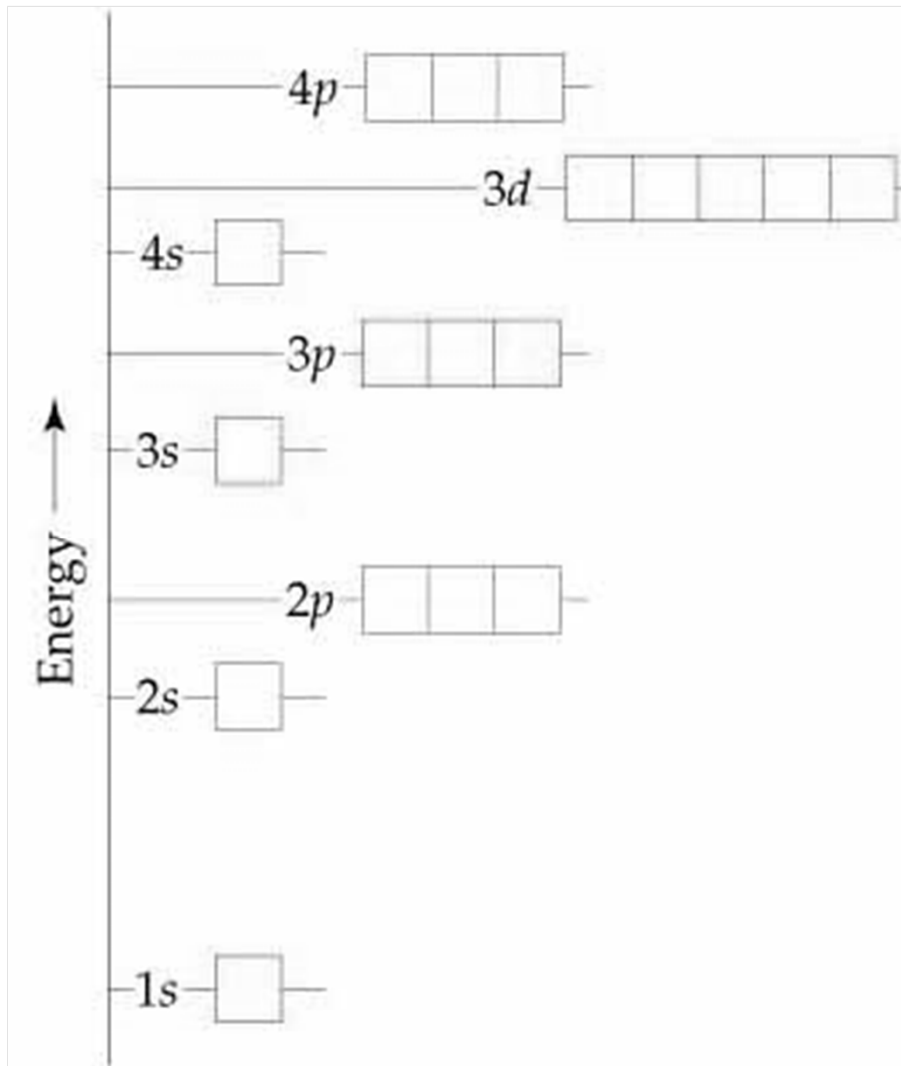
Energie orbitalů ve víceelektronových atomech



Ve víceelektronových atomech nejsou energetické hladiny degenerované

Energie závisí na n a l

Energie orbitalů ve víceelektronových atomech



Stabilnější orbital
(nižší energie)

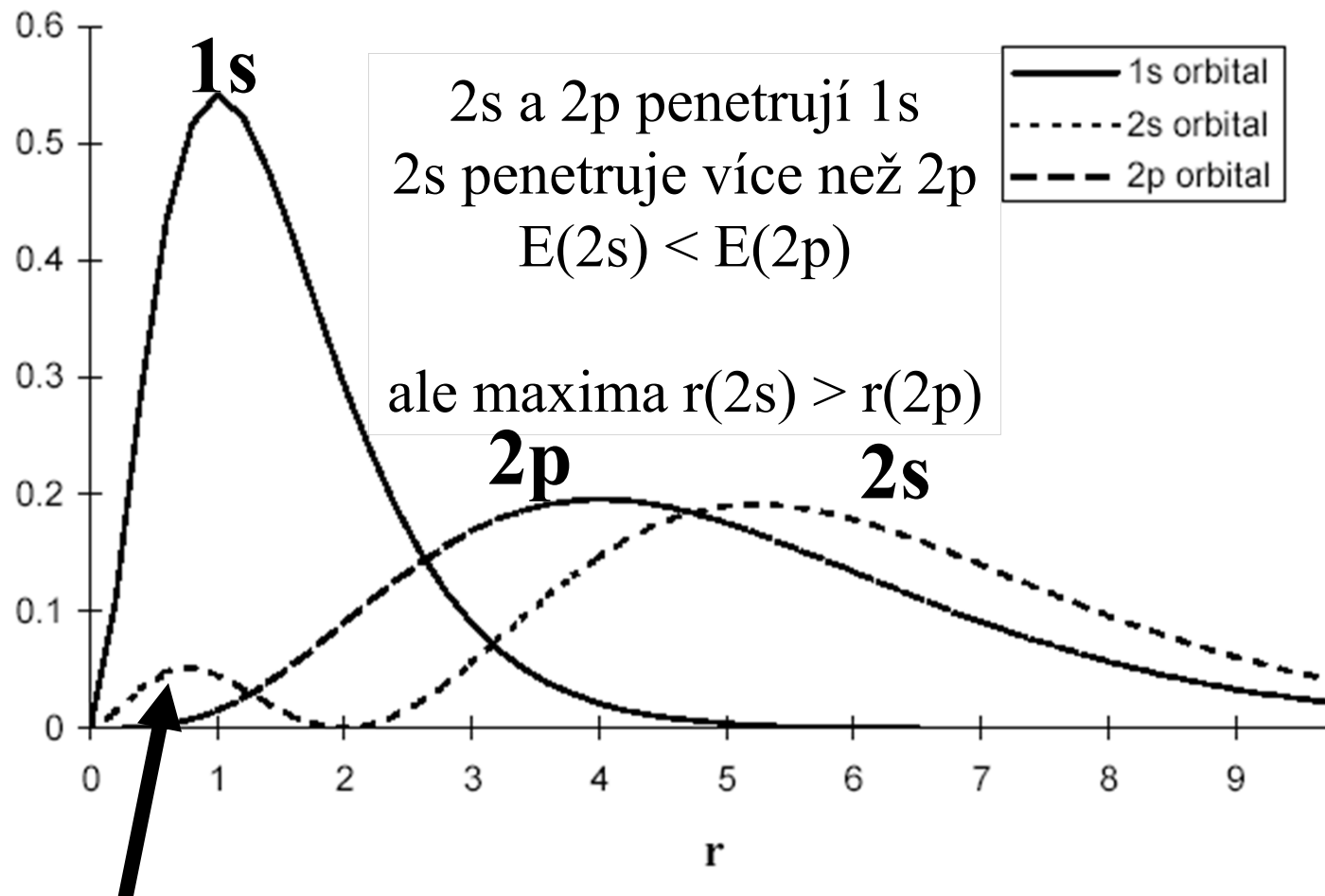
Madelungovo pravidlo
(platí po Ca)

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

3p 4s

4p 3d

Víceelektronové atomy – Penetrace a stínění

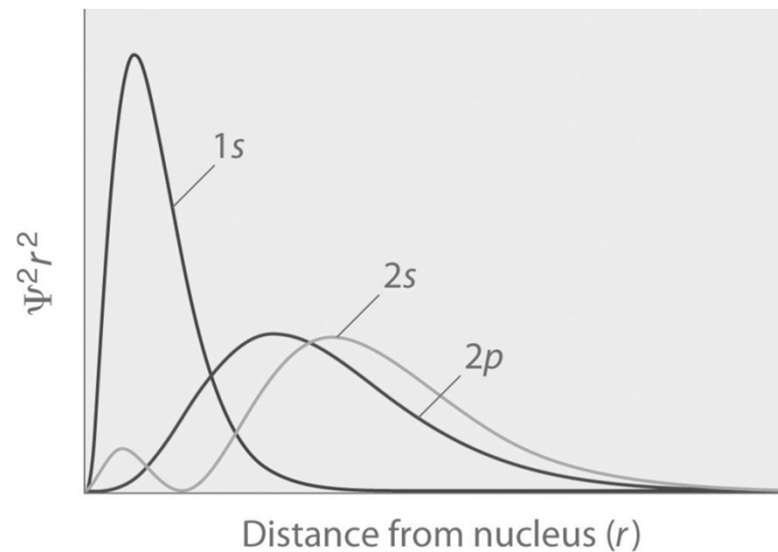


Víceelektronové atomy – Penetrace a stínění

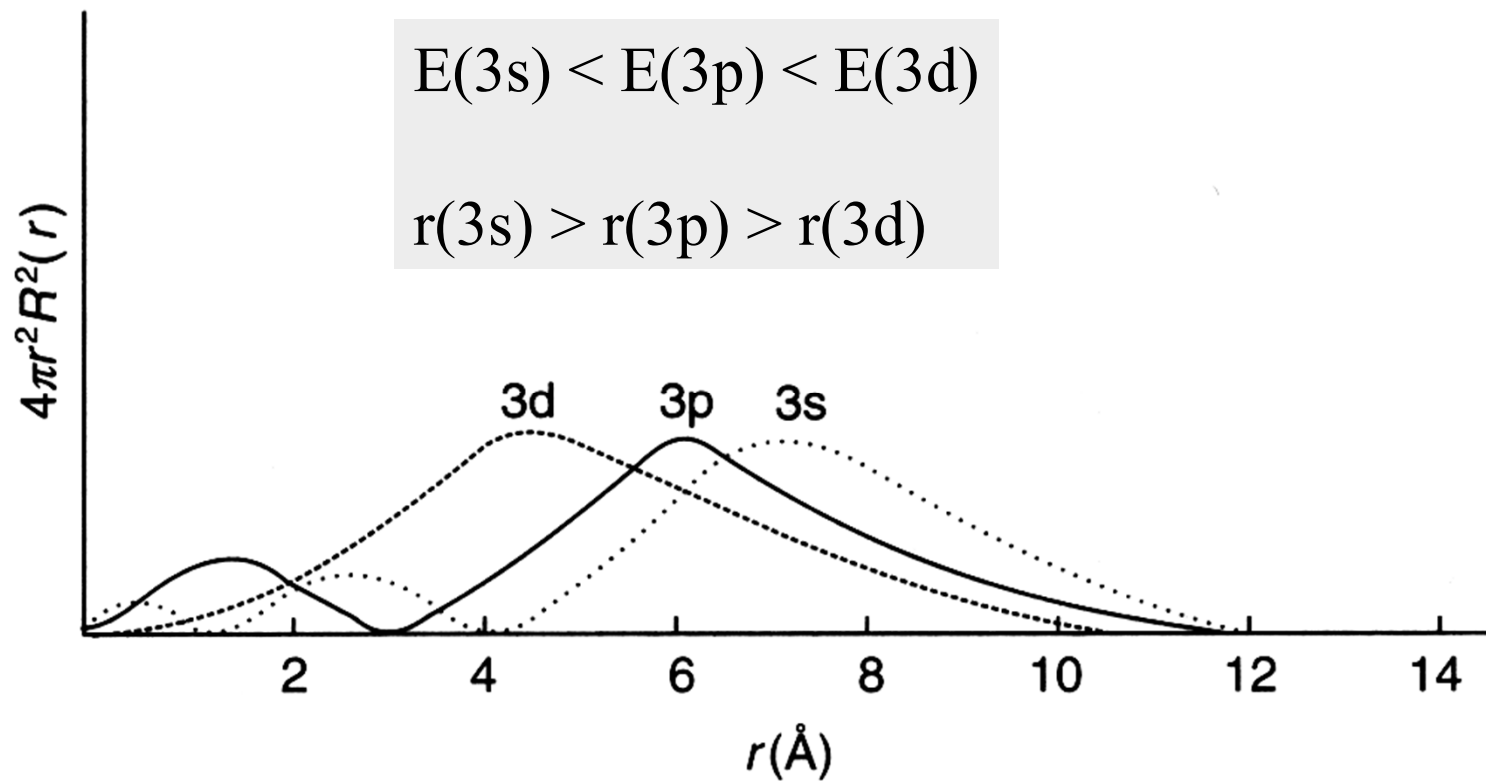
Čím se elektron **průměrně** nachází blíže k jádru, tím je pevněji vázán a má nižší energii

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

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



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 (nemá nodální plochy):

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

Z^* = efektivní náboj jádra, N = normalizační konstanta

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

$$E_i = -N (Z^*_i / n_i)^2 \quad N = 1313 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Efektivní náboj jádra, Z^*

Z^* = efektivní náboj jádra = náboj působící na zkoumaný elektron
= náboj jádra (Z^+) – náboj ostatních el.

$Z^* = Z - \sigma$ σ = stínící konstanta, součet pro všechny elektrony

Slaterova pravidla:

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

Elektrony napravo od zkoumaného elektronu nestíní, nepřispívají k σ

Uvnitř skupiny stíní 0.35 (1s jen 0.30)

Zkoumaný elektron typu s nebo p :

Elektrony v $n - 1$ vrstvě stíní 0.85

Elektrony v $n - 2$ vrstvě a nižších stíní 1.00

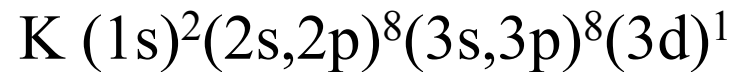
Zkoumaný elektron v d nebo f : vše nalevo stíní 1.00

Efektivní náboj jádra

Z^* = efektivní náboj jádra

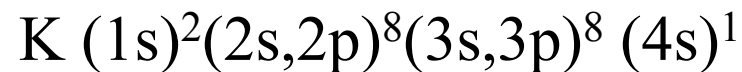
$$Z^* = Z - \sigma$$

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



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

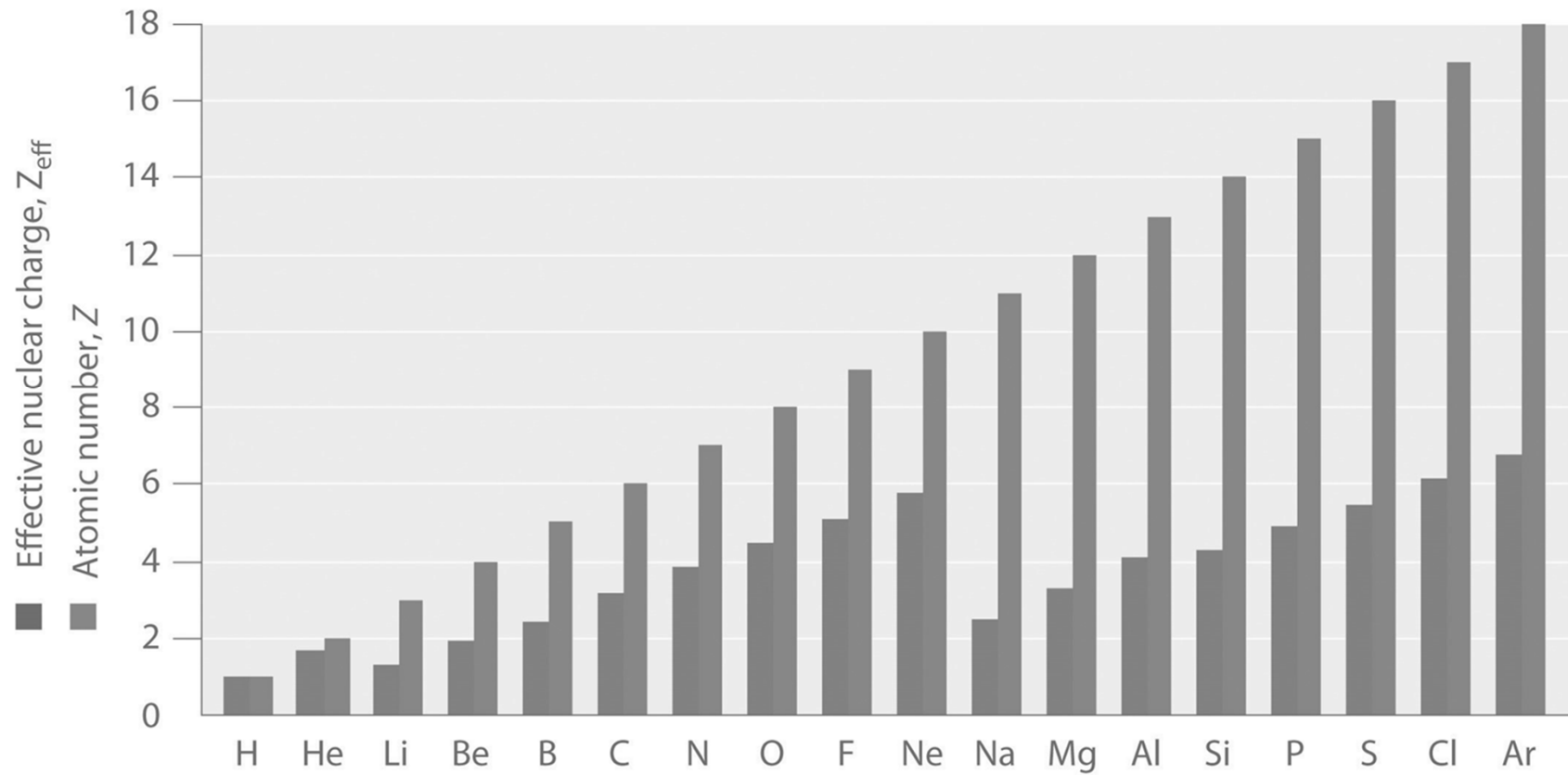
$$Z^* = 19 - 18 = 1$$



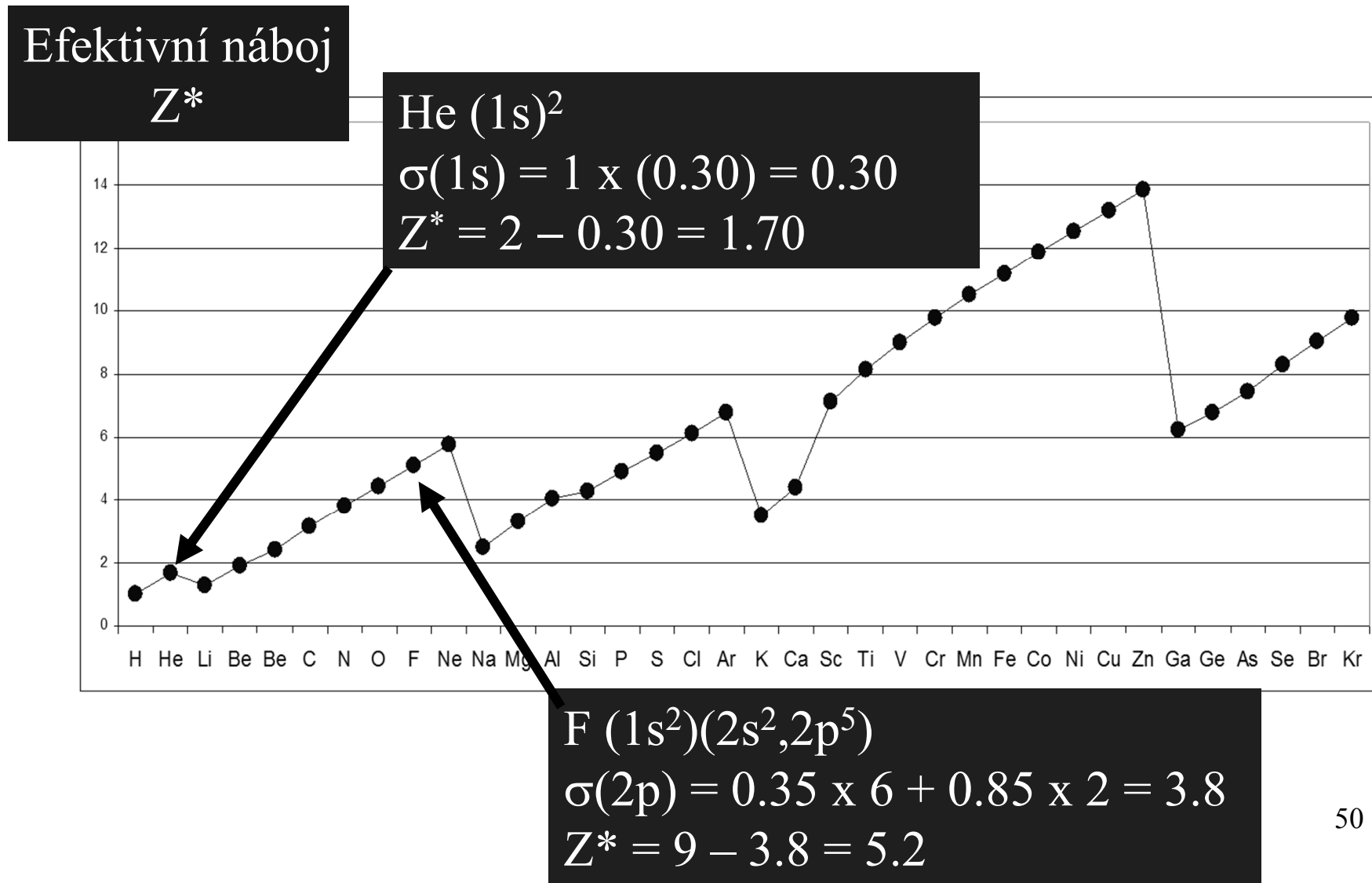
$$\sigma(4s) = 0 \times (0.35) + 8 \times 0.85 + 10 \times 1.00 = 16.8$$

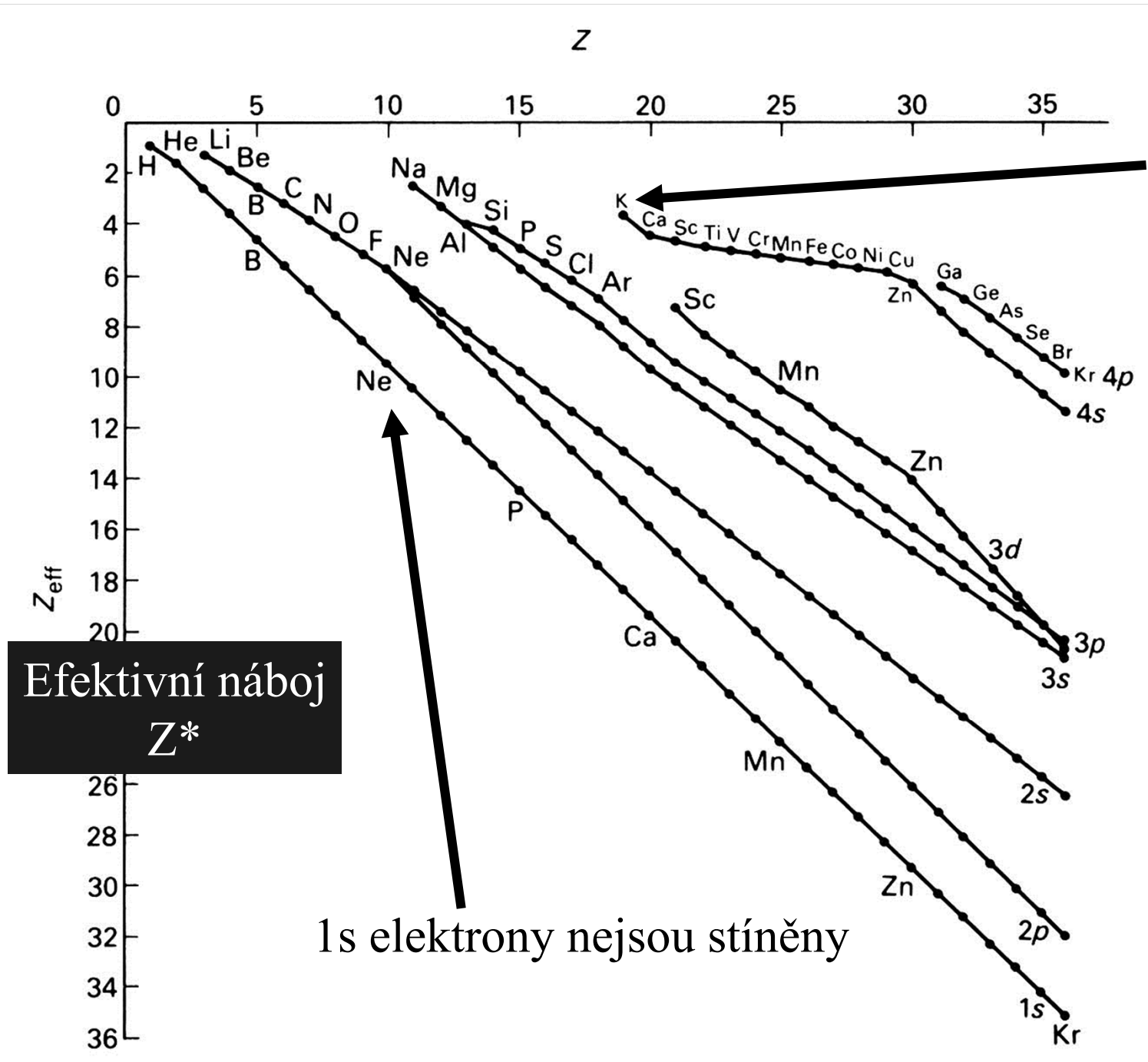
$$Z^* = 19 - 16.8 = 2.2$$

Efektivní náboj jádra



Efektivní náboj působící na valenční elektrony



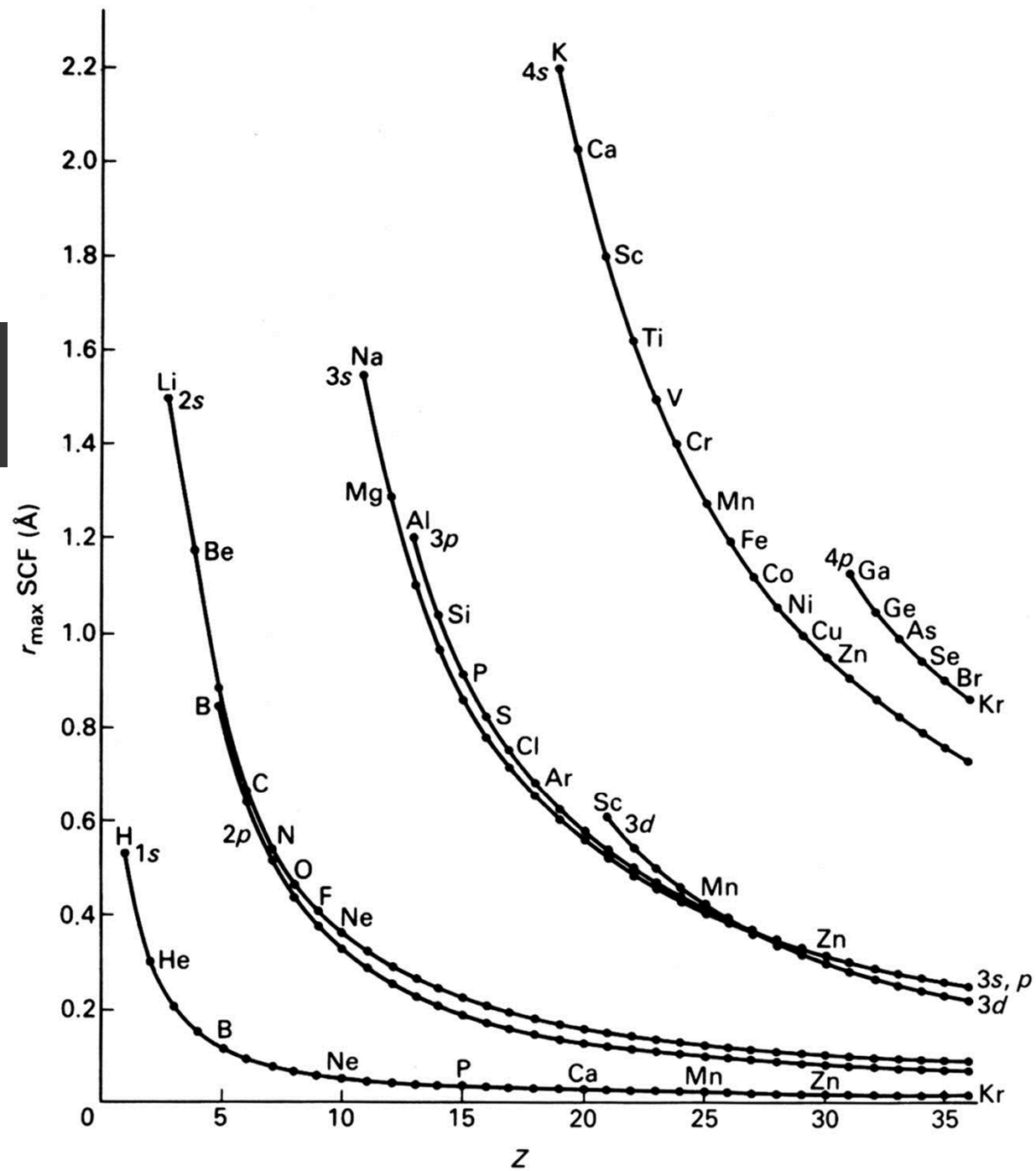


Ostatní elektrony ve vyšších orbitalech jsou stíněny

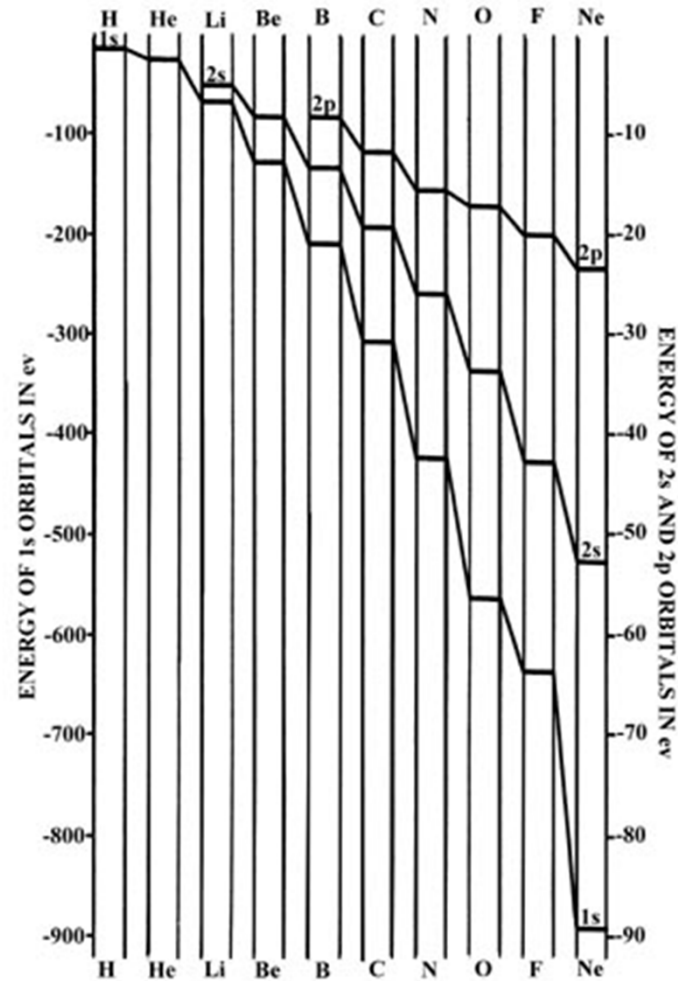
Poloměr maximální elektronové hustoty

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

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

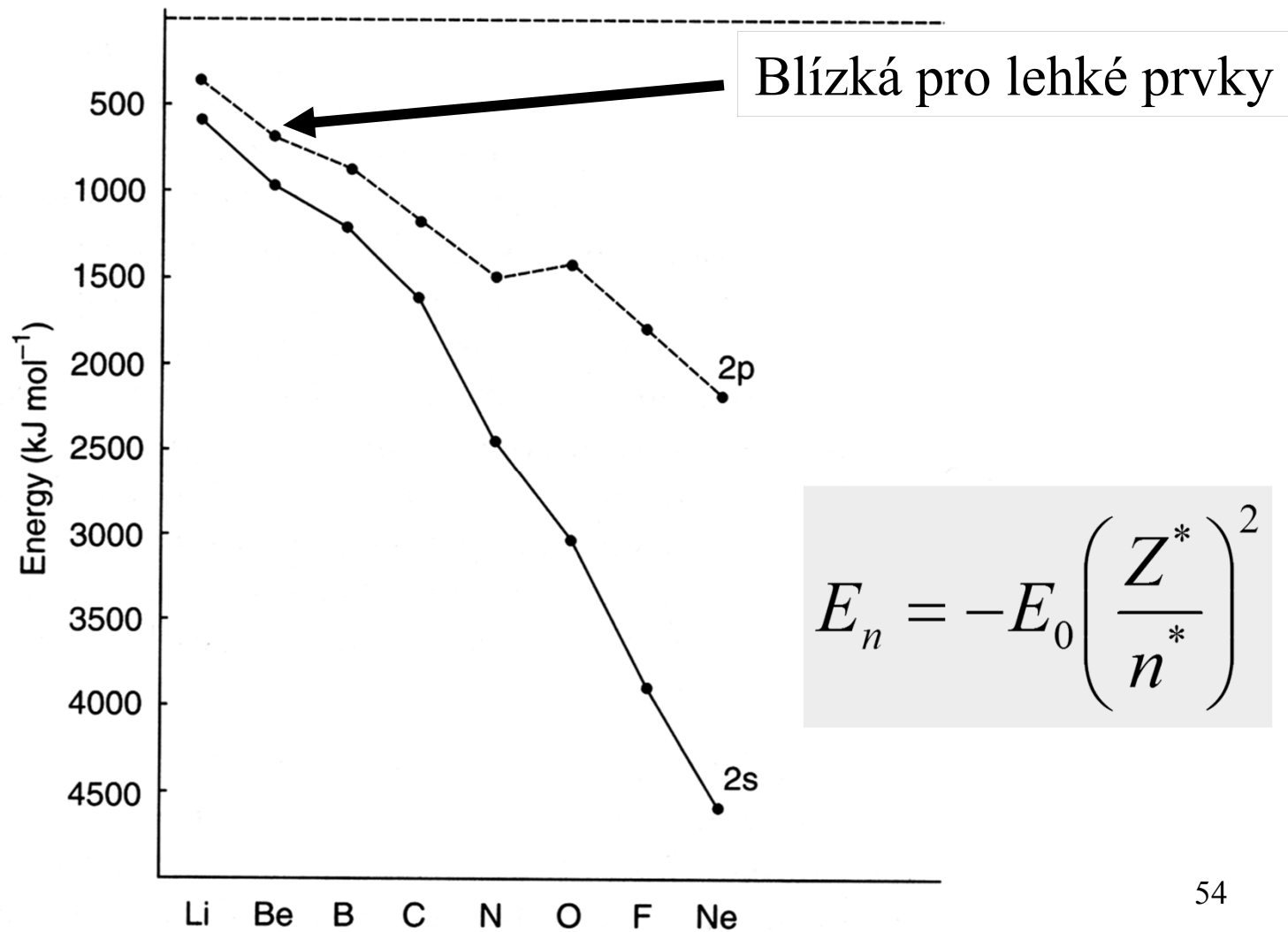


Energie orbitalu 1s, 2s a 2p



$$E_n = -E_0 \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2$$

Energie orbitalů 2s a 2p

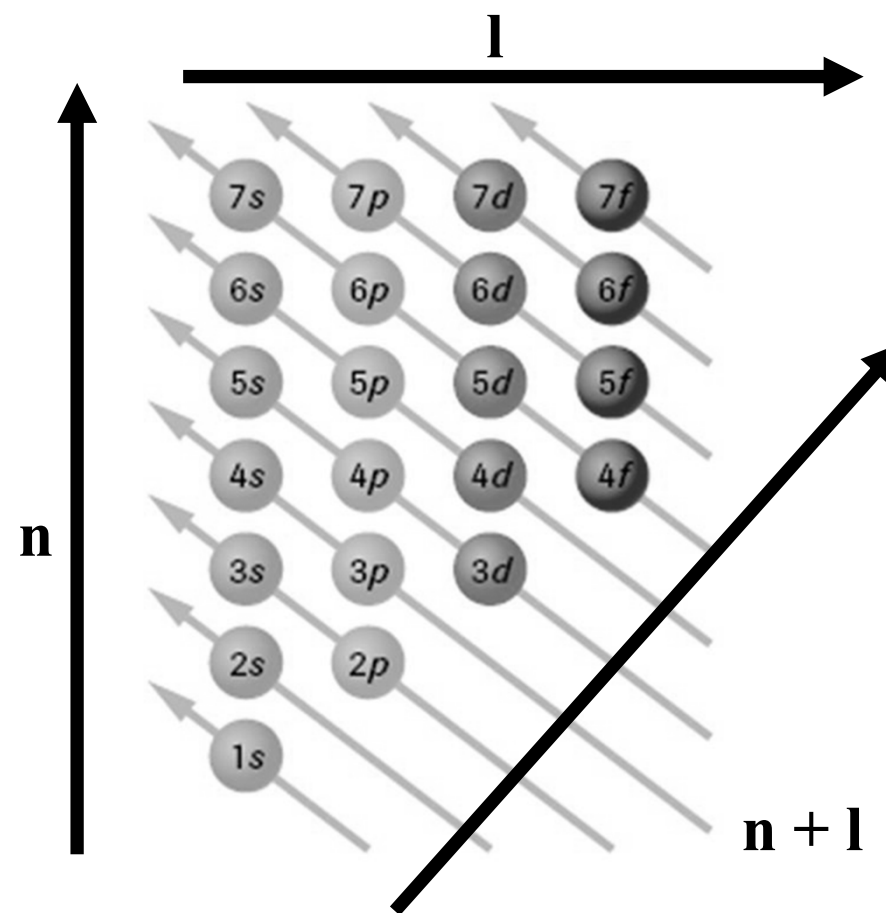


Elektronová konfigurace atomu v základním stavu

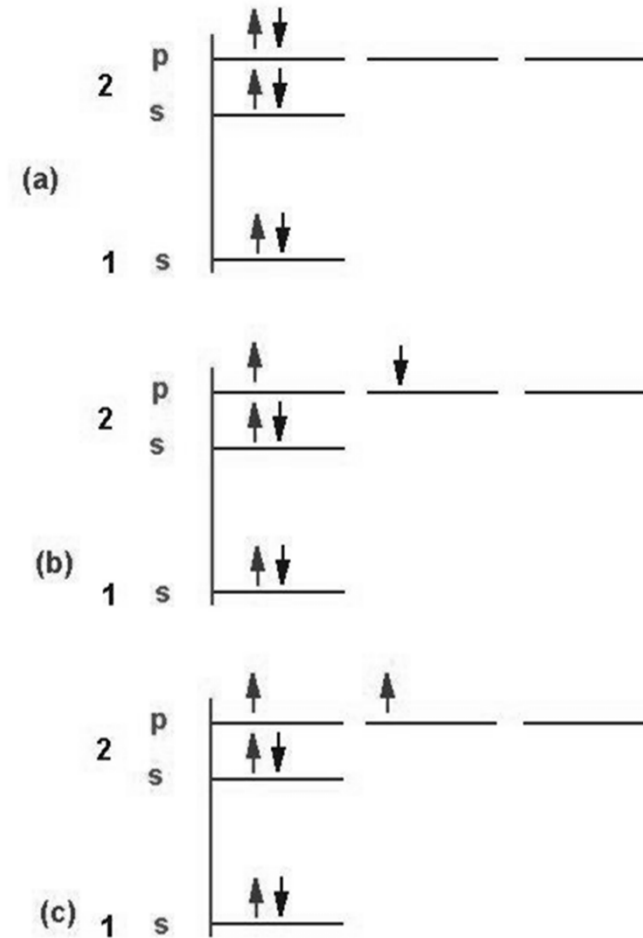
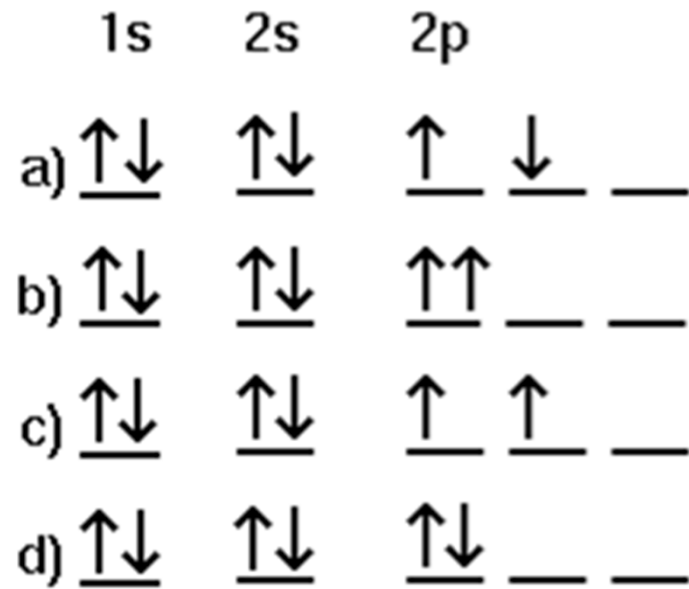
Aufbau (výstavbový) princip:
Elektronové hladiny se zaplňují elektrony v pořadí rostoucí energie tak, aby měl atom co nejnižší **celkovou energii**

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.



Elektronová konfigurace C



Elektronová konfigurace atomu v základním stavu

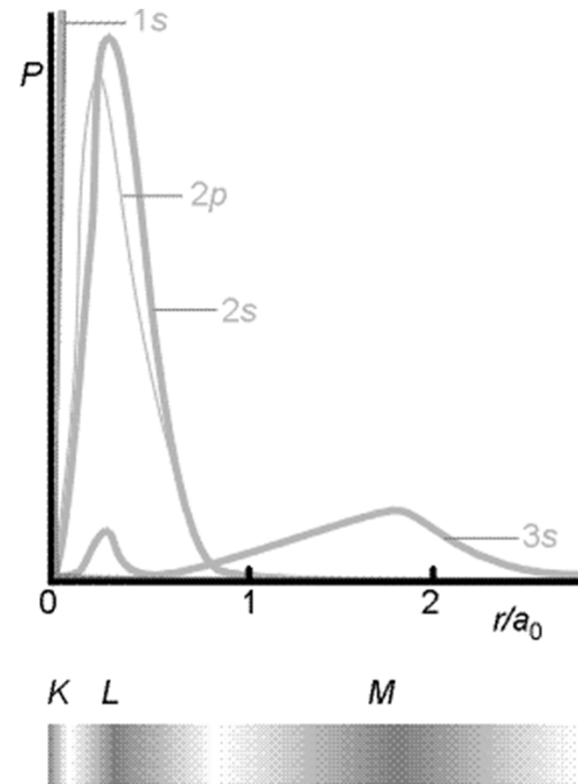
Electron Configuration Table

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----------|----------|---|---|----|----|----|--|--|--|--|--|
| H 1s | | | | | | | | | | | | | | | | | | | He 1s | | | | | | | | | | |
| Li 2s | Be | | | | | | | | | | | | | | | | | B 2p | C | N | O | F | Ne | | | | | | |
| Na 3s | Mg | | | | | | | | | | | | | | | | | Al 3p | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | |
| K 4s | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | | | | |
| Rb 5s | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | | | | |
| Cs 6s | Ba | La* | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | | | | | |
| Fr 7s | Ra | +Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | 10 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ce 4f | | | | | | Tb | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Pr | | | | | | Dy | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Nd | | | | | | Ho | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Pm | | | | | | Er | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Sm | | | | | | Tm | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Eu | | | | | | Yb | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Gd | | | | | | Lu | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Th 5f | | | | | | Bk | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Pa | | | | | | Cf | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | U | | | | | | Es | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Np | | | | | | Fm | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Pu | | | | | | Md | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Am | | | | | | No | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Cm | | | | | | Lr | | | | | |

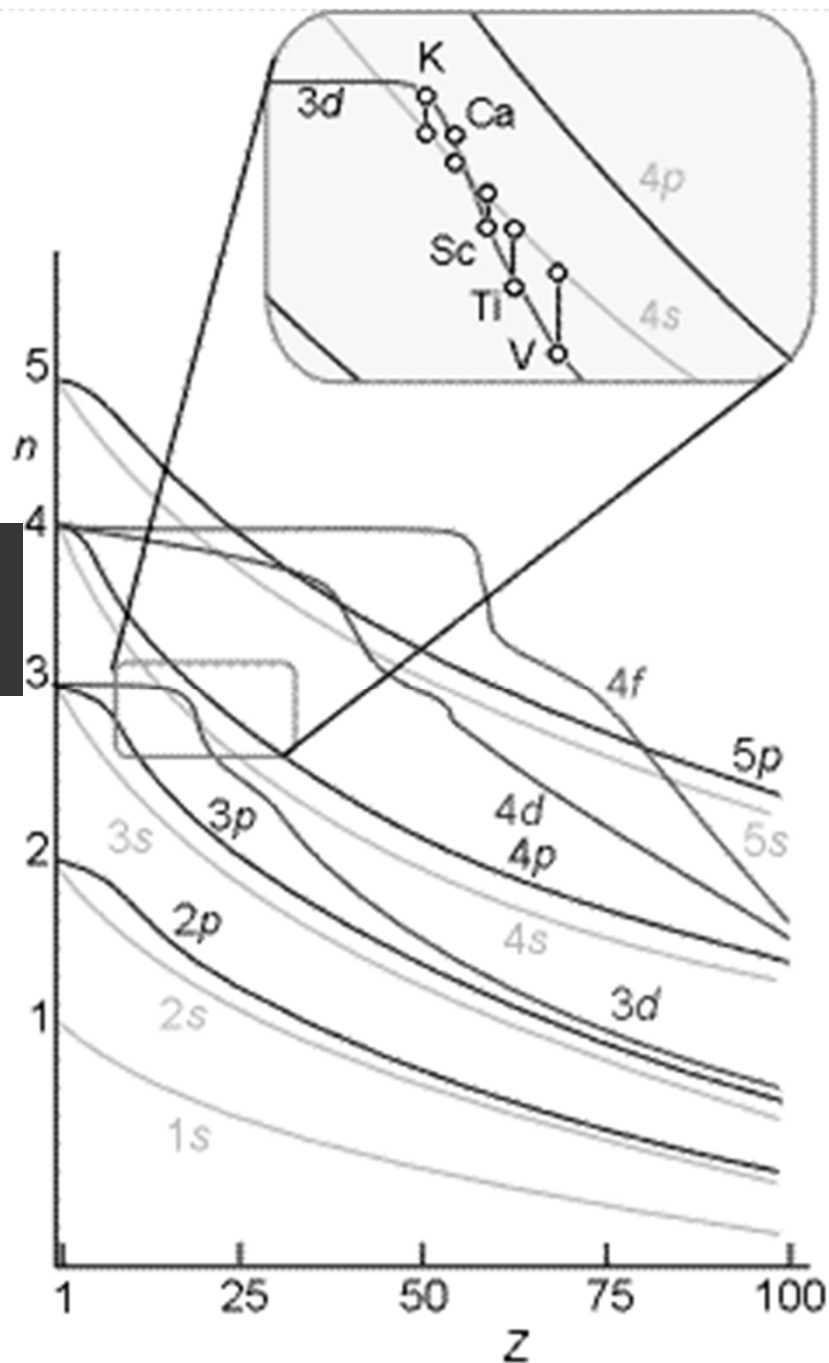
Elektronová konfigurace valenční slupky

(Ne)

| | 3s | 3p |
|----|-----------------------|---|
| Na | \uparrow | $\square \square \square$ |
| Mg | $\uparrow \downarrow$ | $\square \square \square$ |
| Al | $\uparrow \downarrow$ | $\uparrow \square \square$ |
| Si | $\uparrow \downarrow$ | $\uparrow \uparrow \square$ |
| 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
energií než 4s

Elektronová konfigurace valenční slupky

