

4. Atomové orbitaly

Atomy s jedním elektronem (atomy vodíkového typu)

Atomový orbital je vlnová funkce pro jeden elektron v atomu. Atom (ion) s jedním elektronem nazýváme atomem vodíkového typu. Každý vodíkový atomový orbital je definován třemi kvantovými čísly: n , l a m_l . Je-li elektron popsán jednou z těchto vlnových funkcí, říkáme, že „obsazuje“ orbital.

Kvantové číslo n ($n \in \mathbb{N}$) je **hlavní kvantové číslo** a určuje energii orbitalu/elektronu. Hlavní kvantové číslo někdy značíme velkými písmeny: 1 = K, 2 = L, 3 = M, 4 = N, 5 = O, 6 = P, 7 = Q atd.

Kvantové číslo l ($l \in \mathbb{Z}, n > l \geq 0$) se nazývá **vedlejší kvantové číslo**. Elektron v orbitalu s vedlejším kvantovým číslem l má moment hybnosti o velikosti $\sqrt{l(l+1)}\hbar$. Vedlejší kvantové číslo obvykle značíme malými písmeny: 0 = s, 1 = p, 2 = d, 3 = f atd.

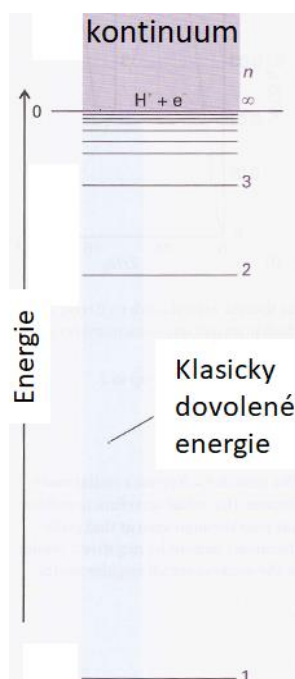
Kvantové číslo m_l ($m_l \in \mathbb{Z}, +l \geq m_l \geq -l$) se nazývá **magnetické kvantové číslo**. Elektron v orbitalu s magnetickým kvantovým číslem m_l má z-ovou složku momentu hybnosti o velikosti $m_l\hbar$.

K úplnému popisu stavu elektronu potřebujeme definovat také jeho vnitřní moment hybnosti zvaný spin. Spin je popsán kvantovými čísly s a m_s . Kvantové číslo s má vždy hodnotu $\frac{1}{2}$, zatímco kvantové číslo m_s má buď hodnotu $+\frac{1}{2}$, nebo $-\frac{1}{2}$. K úplnému popisu stavu elektronu tedy potřebujeme znát čtyři kvantová čísla: n , l , m_l a m_s .

Orbital/elektron s hlavním kvantovým číslem n bude mít energii

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

kde $Ry = 13,6 \text{ eV}$ je **Rydbergova konstanta** a Z je protonové (atomové) číslo prvku atomu. Ze vztahu vyplývá, že energie nezávisí na vedlejším kvantovém čísle. Všechny orbitaly se stejným hlavním kvantovým číslem tedy mají stejnou energii a tvoří jednu **energetickou hladinu (slupku)**:

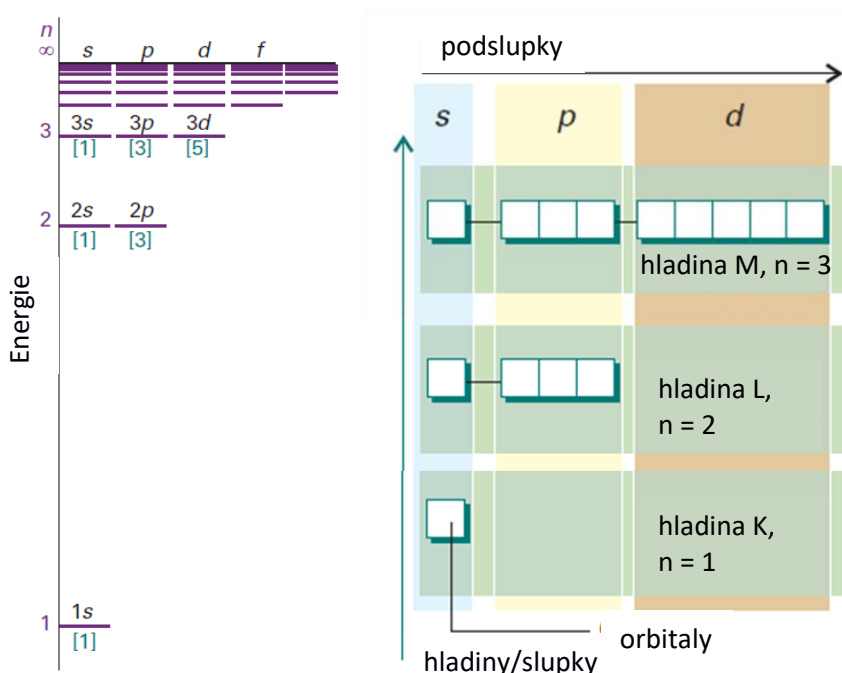


Nejnižší energetickou hladinu, tj. energetickou hladinu s hlavním kvantovým číslem rovným 1, nazýváme **základním** stavem. Vyšší energetické hladiny nazýváme **excitované** stavy.

Energie, kterou musíme elektronu dodat, aby se dostal z nižší energetické hladiny do hladiny vyšší, je rovna rozdílu energií těchto energetických hladin (vyšší energetická hladina minus nižší energetická hladina). Volnému elektronu přísluší hlavní kvantové číslo $n = \infty$. Z uvedeného vztahu vyplývá, že energie tohoto stavu je nulová. Proto energie, kterou musíme dodat elektronu, aby se z něj stal volný elektron, tj. aby došlo k ionizaci, je rovna kladné hodnotě energie energetické hladiny, ve které se elektron nachází, a nazýváme ji ionizační energie nebo **ionizační potenciál**:

$$IP = E_{\infty} - E_n = \frac{-RyZ^2}{\infty^2} - \left(\frac{-RyZ^2}{n^2} \right) = RyZ^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = RyZ^2 \left(\frac{1}{n^2} - 0 \right) = \frac{RyZ^2}{n^2}$$

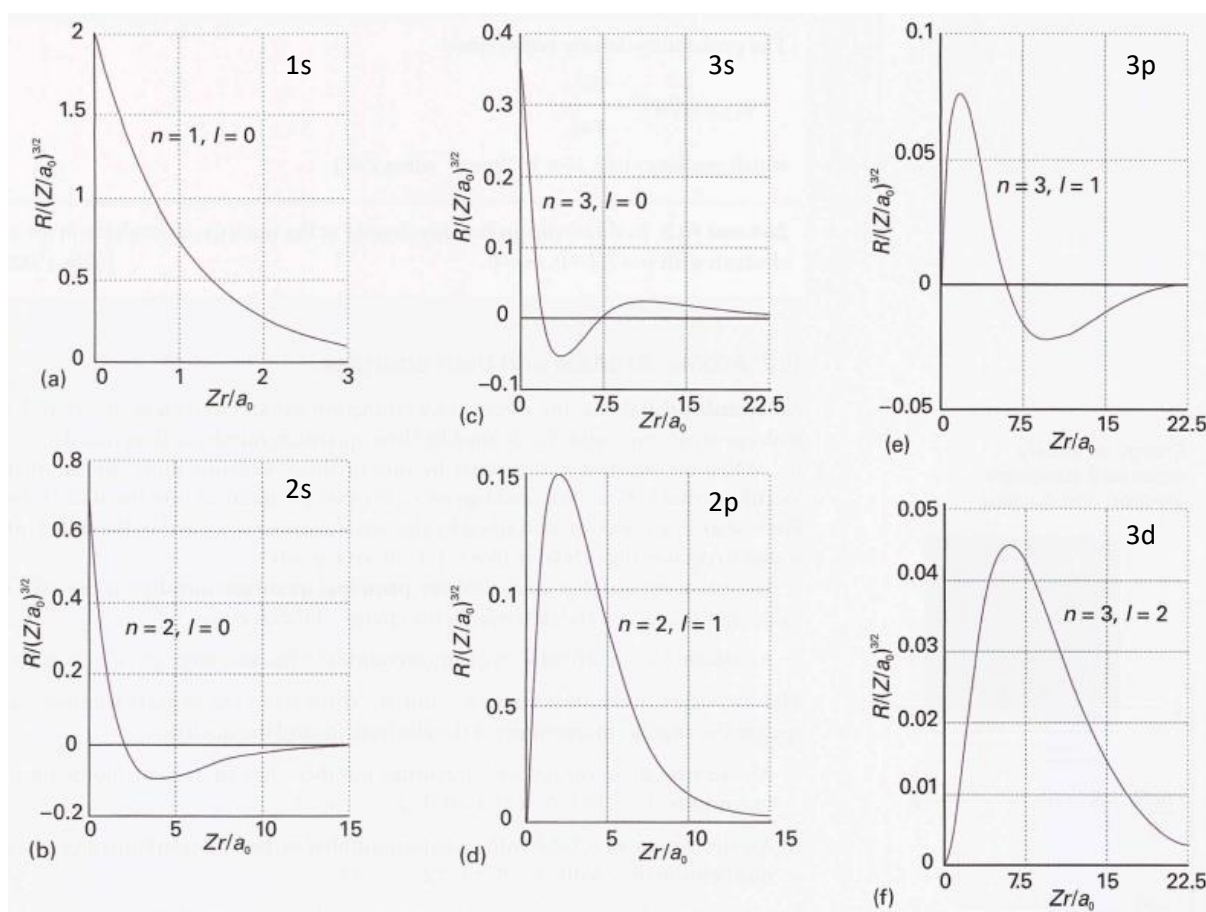
Orbitaly se stejným hlavním a různým vedlejším kvantovým číslem tvoří tzv. **podslupky**. Hlavnímu kvantovému číslu 1 přísluší jen vedlejší kvantové číslo 0 = s a tomu přísluší jen magnetické kvantové číslo 0. Základní energetická hladina má tedy pouze jednu podslupku, která obsahuje jen jeden orbital: 1s. Hlavnímu kvantovému číslu 2 přísluší dvě vedlejší kvantová čísla: 0 a 1. Vedlejšímu kvantovému číslu 1 = p přísluší tři magnetická kvantová čísla: -1, 0 a 1. Hlavnímu kvantovému číslu 2 tedy přísluší 2 podslupky, které obsahují celkem čtyři orbitaly: jeden s a tři p. Hlavnímu kvantovému číslu 3 přísluší tři vedlejší kvantová čísla: 0, 1 a 2. Vedlejšímu kvantovému číslu 2 = d přísluší tři magnetická kvantová čísla: -2, -1, 0, 1 a 2. Hlavnímu kvantovému číslu 3 tedy přísluší tři podslupky, které obsahují celkem devět orbitalů: jeden s, tři p a pět d. Vyšší energetické hladiny tedy obsahují více orbitalů. Tento jev nazýváme **degenerací** energetické hladiny. Velikost degenerace je rovna počtu orbitalů v příslušné energetické hladině. Obecně platí, že hlavnímu kvantovému číslu n přísluší n podslupek a příslušná energetická hladina je n^2 -krát degenerovaná.



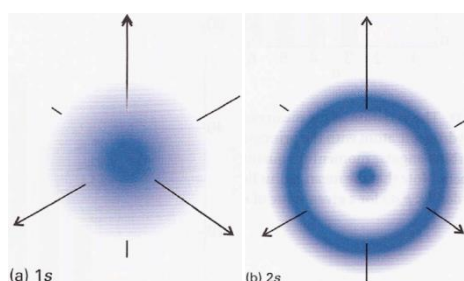
Ve sférických souřadnicích mají orbitály atomů vodíkového typu tvar

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

kde $R(r)$ je radiální část a $Y(\theta, \varphi)$ angulární část vlnové funkce. Grafy radiálních částí vlnové funkce pro orbitály prvních tří hladin jsou na následujícím obrázku:

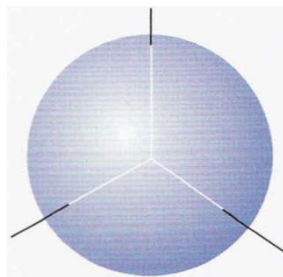


Radiální část vlnové funkce je však jen jednou z mnoha možných reprezentací atomových orbitalů. V chemii nás často zajímá rozložení elektronové hustoty kolem jádra. Z Bornovy pravděpodobnostní interpretace (viz předchozí kapitola) vyplývá, že hustota pravděpodobnosti nalezení elektronu v určité oblasti se rovná druhé mocnině jeho vlnové funkce $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$. Grafy $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$ pro orbitály 1s a 2s jsou na následujícím obrázku:

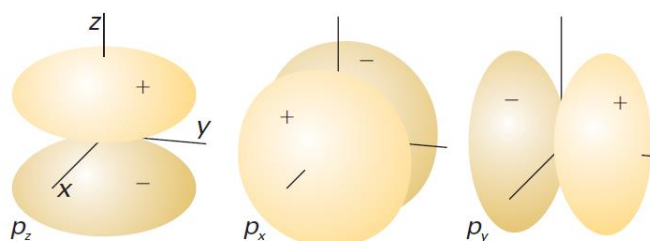


Jednodušší je však ukázat pouze tzv. **izoplochu** $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$, tj. plochu, která ohraničuje prostor s 90 % pravděpodobností výskytu elektronu. Izoplochy $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$ jsou nejnámější a nejvíce

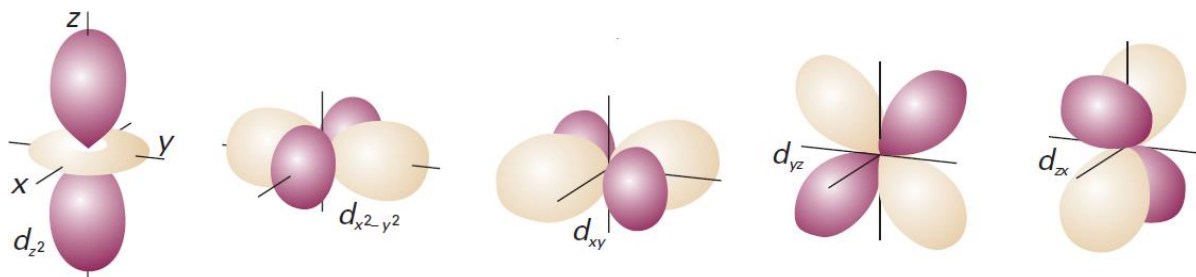
používanou reprezentací atomových orbitalů. V případě s-orbitalů má izoplocha $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$ tvar kulové plochy se středem v jádře atomu:



V případě p-orbitalů má izoplocha $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$ tvar dvou laloků vzájemně středově symetricky vybíhajících od jádra atomu do směru vybrané souřadné osy. Rovina, ve které leží zbylé dvě osy, nazýváme **nodální (uzlovou) rovinou**. Na nodální rovině vlnová funkce mění znaménko:



V případě d-orbitalů má izoplocha $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$ složitý tvar členěný do více laloků vzájemně středově symetricky vybíhajících od jádra atomu oddělených nodálními rovinami procházejícími jádrem atomu:



Atomy s více elektrony

Vlnová funkce pro atomy s více elektrony je funkce souřadnic všech elektronů:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$$

kde \mathbf{r}_i je vektor směřující z jádra k i-tému elektronu. Přesná vlnová funkce pro atomy s více elektrony má velice komplikovaný tvar. Budeme-li však uvažovat, že každý elektron interaguje pouze s časově zprůměrovanou hustotou ostatních elektronů a jádra (tj. nikoli se všemi jednotlivými elektrony) a obsazuje svůj vlastní orbital, můžeme psát přibližnou vlnovou funkci atomu s více elektrony jako součin jednotlivých orbitalů:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \Psi(\mathbf{r}_1)\Psi(\mathbf{r}_2) \dots$$

Tato aproximace se nazývá **orbitální aproximace**.

Orbitaly s nižší energií se zaplňují elektrony dříve než orbitaly s vyšší energií. Toto pravidlo se nazývá **výstavbový (Aufbau) princip**. V praxi platí tzv. **Klechkovského pravidlo**, které říká, že dříve se zaplňují atomové orbitaly s nižším součtem $n + l$, kde n je hlavní kvantové číslo (číslo řádku, na kterém se prvek nachází v periodické tabulce) a l je vedlejší kvantové číslo. Pokud je součet $n + l$ pro dva orbitaly stejný, například pro orbitaly 2p a 3s je součet $n + l$ v obou případech 3, rozhoduje o pořadí orbitalů nižší hlavní kvantové číslo, tj. orbital 2p se zaplňuje dříve než 3s. Toto pravidlo však bývá porušeno v případě některých přechodných kovů, kdy se d-orbitaly s větším součtem $n + l$ někdy zaplňují dříve než s-orbitaly s menším součtem $n + l$. Příkladem je platina, kde se orbital 4d zaplňuje dříve než orbital 5s. Dále platí, že prázdný orbital nd má vyšší energii než orbital $(n + 1)s$, zatímco obsazený orbital nd má energii nižší než orbital $(n + 1)s$. Proto při ionizaci elektrony opouštějí orbital $(n + 1)s$ dříve než orbital nd .

Při obsazování degenerovaných podslupek se realizuje maximální spinová multiplicita. Toto pravidlo se nazývá **Hundovo pravidlo**. V praxi to znamená, že orbitaly p, d a f ležící ve stejné podslupce se zaplňují všechny nejdříve jedním elektronem se stejným spinem a teprve potom se v těchto orbitalech začnou tvořit páry dvou elektronů s opačným spinem.

V jednom orbitalu mohou být nejvýše dva elektrony s opačným spinem. Toto pravidlo se nazývá **Pauliho vylučovací princip (Pauliho princip výlučnosti)**. Pauliho vylučovací princip je však pouze chemická interpretace obecného **Pauliho principu**, který říká, že

„Vlnová funkce dvou stejných fermionů je antisymetrická vzhledem k výměně jejich prostorových a spinových souřadnic. Vlnová funkce dvou stejných bosonů je symetrická vzhledem k výměně jejich prostorových a spinových souřadnic.“

To znamená, že zaměníme-li prostorové a spinové souřadnice dvou elektronů (které patří mezi fermiony), vlnová funkce změní znaménko:

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

Seznam obsazených orbitalů a pořadí, v jakém se zaplňují, nazýváme **elektronová konfigurace**. Toto pořadí se řídí výše uvedenými pravidly. Při psaní elektronové konfigurace se za hlavním a vedlejším kvantovým číslem se dále formou horního indexu uvádí počet elektronů v podslupce. Zde je třeba si pamatovat, že jelikož rozeznáváme tři různé p-orbitaly (p_x , p_y , p_z), pět různých d-orbitalů a sedm různých f-orbitalů, zápis np reprezentuje celkem tři orbitaly, zápis nd pět orbitalů a zápis nf sedm orbitalů, a proto horní index za zápisem np může nabývat až hodnoty 6, horní index za zápisem nd může nabývat až hodnoty 10 a horní index za zápisem nf může nabývat až hodnoty 14. Správná elektronová konfigurace pro gallium je proto: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$

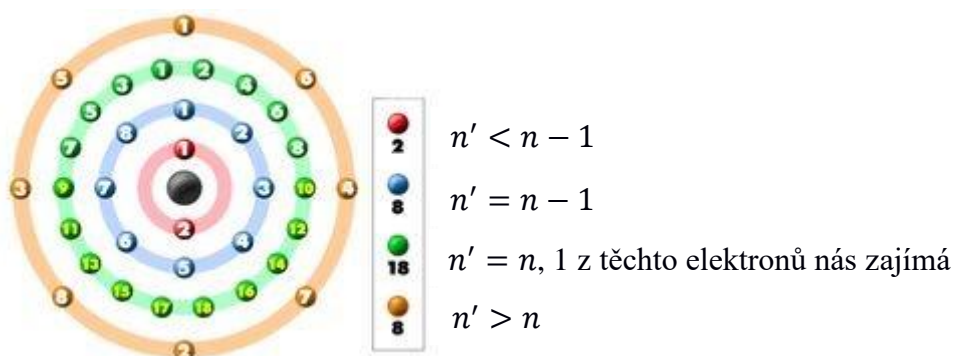
Přítomnost jiných elektronů způsobuje, že elektrony nevnímají skutečný náboj jádra. Ostatní elektrony totiž tento náboj zeslabují. Říkáme, že ostatní elektrony jádro „stíní“. Náboj Z^* , který elektrony skutečně vnímají, nazýváme **efektivní náboj** a vypočítáme jej pomocí vztahu

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

kde Z je protonové (atomové) číslo a σ je tzv. **stínící konstanta**.

Stínící konstanta je číslo vyjadřující, jak moc je náboj jádra zeslaben. Její výsledná hodnota je dána součtem příspěvků od všech *ostatních* elektronů. To znamená, že elektron, pro který chceme stínící konstantu nebo efektivní náboj spočítat, ke stínící konstantě nepřispívá. Ne každý elektron však stíní stejně, příspěvky jednotlivých elektronů ke stínící konstantě jsou proto různé a řídí se tzv. **Slaterovými pravidly**. Pokud počítáme stínící konstantu pro elektron v orbitalu 1s, ke stínící konstantě přispívá pouze druhý elektron v tomto orbitalu (pokud v orbitalu druhý elektron je) a to hodnotou 0,30. Elektrony ve vyšších energetických hladinách ke stínící konstantě přispívají hodnotou 0, jinými slovy nepřispívají a nemusí nás zajímat. Velikost stínící konstanty je tedy 0,30 (nebo 0, pokud se jedná o atom vodíku). Pro elektrony ve vyšších energetických hladinách je situace složitější. Pokud počítáme stínící konstantu pro elektron v orbitalu ns nebo np , kde n je hlavní kvantové číslo větší než 1, všechny ostatní elektrony na stejné energetické hladině, tj. všechny elektrony ve všech orbitalech se stejným hlavním kvantovým číslem n , přispívají ke stínící konstantě hodnotou 0,35. Mluvíme o **slabém stínění**. Všechny elektrony v nejbližší nižší energetické hladině, tj. v energetické hladině s hlavním kvantovým číslem $n' = n - 1$, přispívají ke stínící konstantě hodnotou 0,85. Mluvíme o **silném stínění**. Všechny elektrony ve všech nižších energetických hladinách, tj. ve všech energetických hladinách s hlavním kvantovým číslem $n' < n - 1$, přispívají ke stínící konstantě hodnotou 1. Mluvíme o **úplném stínění**. Elektrony ve vyšších energetických hladinách ke stínící konstantě opět přispívají hodnotou 0. Tato pravidla jsou shrnuta v následující tabulce:

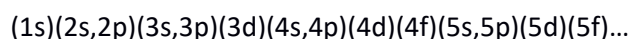
Nachází-li se elektron v orbitalu ostatní elektrony z orbitalů s hlavním kvantovým číslem n' přispívají k jeho stínění konstantou ...			
	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n$	$n' > n$
1s	–	–	0,30	0
ns, np	1	0,85	0,35	0



Tato pravidla se dají alespoň částečně zapamatovat díky své analogii v běžném životě. Představte si, že stojíte na nějakém prostranství, na kterém se právě něco děje, například na Staroměstském

náměstí v Praze těsně před tím, než se spustí orloj. Kolem této atrakce se shromáždila spousta lidí (jako elektrony kolem jádra), přes které vy nevidíte (tito lidé tuto atrakci stíní podobně jako elektrony jádro). Sami sobě si nezavazíte (elektron, který nás zajímá, nepřispívá ke stínící konstantě). Ani lidé za vámi vám nezavazí (elektrony s hlavním kvantovým číslem větším, než má elektron, který nás zajímá, nepřispívají ke stínící konstantě). Lidé, kteří stojí vedle vás (ostatní elektrony se stejným hlavním kvantovým číslem), vám zavazí jen v okamžiku, kdy vám před očima zamávají rukou, zavazí Vám tedy málo (slabé stínění). Lidé stojící těsně před vámi (elektrony s hlavním kvantovým číslem menším o 1) vám zavazí hodně, ale stále jste schopni vidět jim přes rameno (silné stínění). Lidé stojící ještě více vpředu (elektrony s hlavním kvantovým číslem menším o více než 1) vám zavazí nejvíce, přes ně už prakticky nic nevidíte (úplné stínění).

Slaterova pravidla pro elektron v orbitalu nd nebo nf jsou trochu jiná. Orbitaly tvoří tzv. Slaterovy skupiny, jejichž pořadí je následovné (závorky představují jednu Slaterovu skupinu):



Nachází-li se elektron B ve stejné Slaterově skupině jako elektron A, který nás zajímá, přispívá elektron B k celkovému stínění elektronu A hodnotou 0,35. Nachází-li se elektron B ve Slaterově skupině vlevo od Slaterovy skupiny, v níž se nachází elektron A, přispívá elektron B k celkovému stínění elektronu A hodnotou 1. A konečně, nachází-li se elektron B ve Slaterově skupině vlevo od Slaterovy skupiny, v níž se nachází elektron A, přispívá elektron B k celkovému stínění elektronu A hodnotou 0. Tato pravidla jsou shrnuta v následující tabulce:

Nachází-li se elektron ve Slaterově skupině vlevo stejné vpravo ...
... přispívá ke stínění elektronu v d- nebo f-orbitalu konstantou ...	1	0,35	0

V praxi je efektivní náboj důležitý například pro výpočet tzv. **Slaterova orbitálního poloměru** ρ . Ten vypočítáme pomocí vztahu

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

kde n je hlavní kvantové číslo, $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA}$ je Bohrov poloměr a Z^* je efektivní náboj. Pokud však tento vztah použijeme k výpočtu Slaterova orbitálního poloměru s hlavním kvantovým číslem větším než 3, musíme místo hlavního kvantového čísla použít efektivní hlavní kvantové číslo:

perioda	4.	5.	6.
n^*	3,7	4,0	4,2