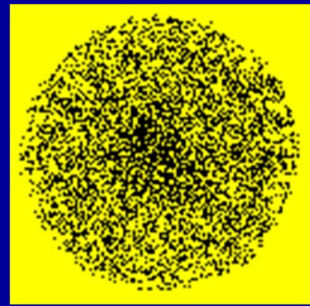
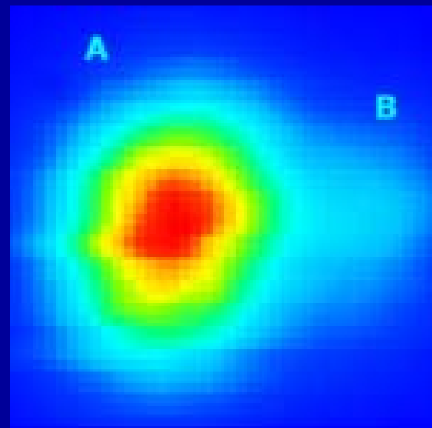
Elektronový obal atomu



Chemické vlastnosti atomů (a molekul) jsou určeny vlastnostmi elektronového obalu



Chceme znát:

- **energii** elektronů (jak pevně jsou vázány k jádru)
- **prostorové rozložení** elektronů kolem jádra

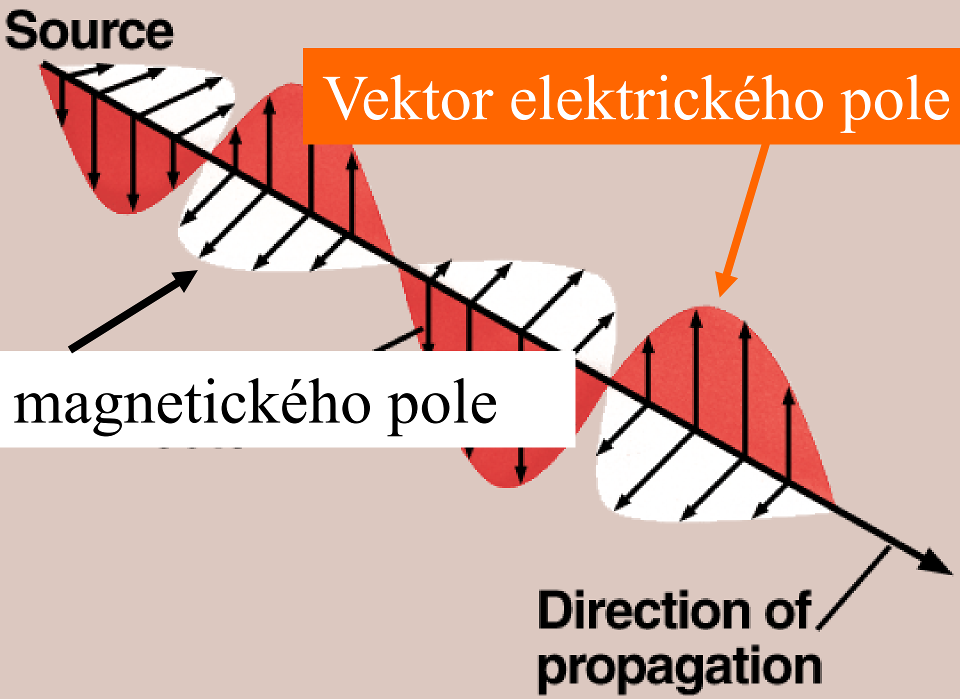
Znalosti o **elektronovém obalu** byly získány studiem elektromagnetického **záření** emitovaného excitovanými atomy

Vybuzení ze základního stavu do stavu excitovaného dodáním energie – tepelné, elektrické - jiskra, oblouk

Elektromagnetické záření

$c = 299\ 792\ 458 \times 10^{8}$ m s^{-1}

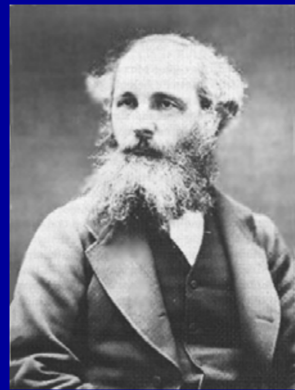
rychlost šíření světla ve vakuu



Vektor elektrického pole

Vektor magnetického pole

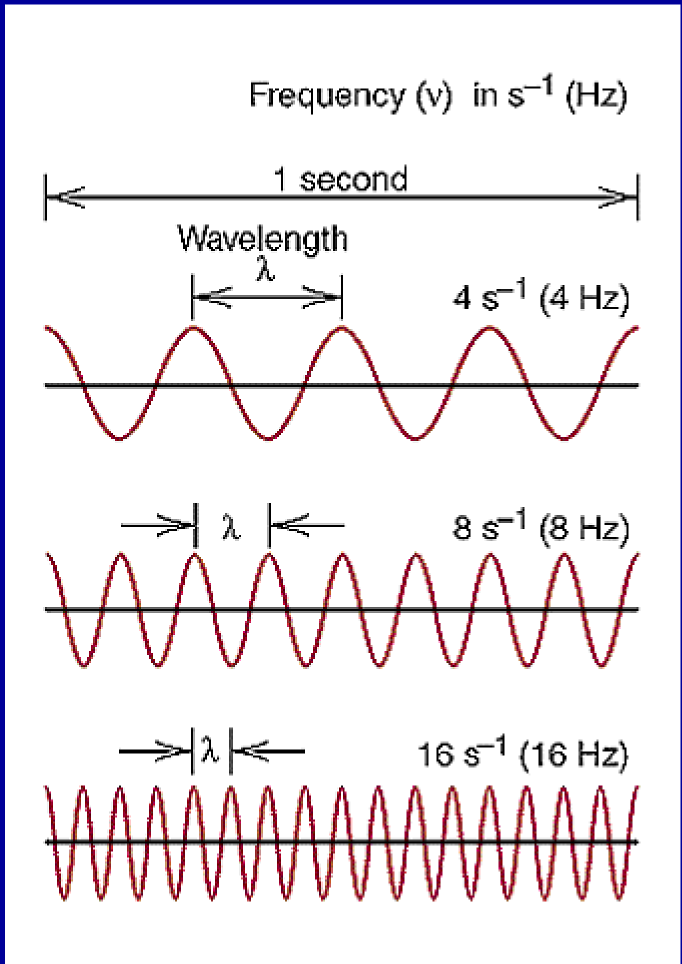
Elektromagnetické vlny =
oscilující elektrické a magnetické pole



James C. Maxwell
(1831 - 1879)

Heinrich Hertz
(1857 - 1894)

Vlnová délka λ, frekvence ν, vlnočet $\tilde{\nu}$ amplituda



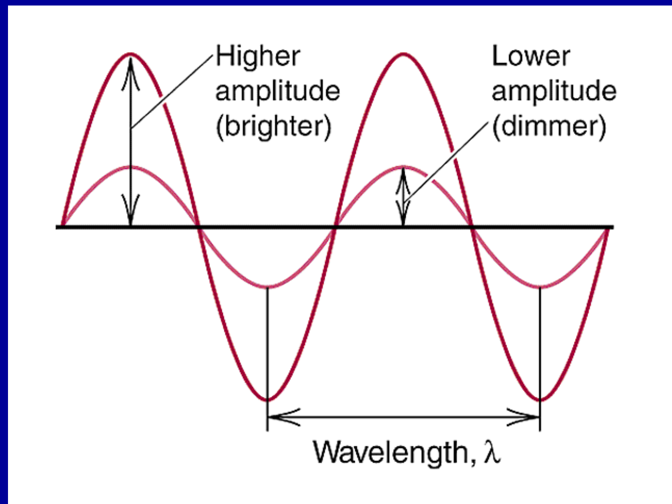
$$\nu \times \lambda = c$$

$$c = 299\ 792\ 458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$$

ν = frekvence [Hz = s^{-1}]

λ = vlnová délka [m]

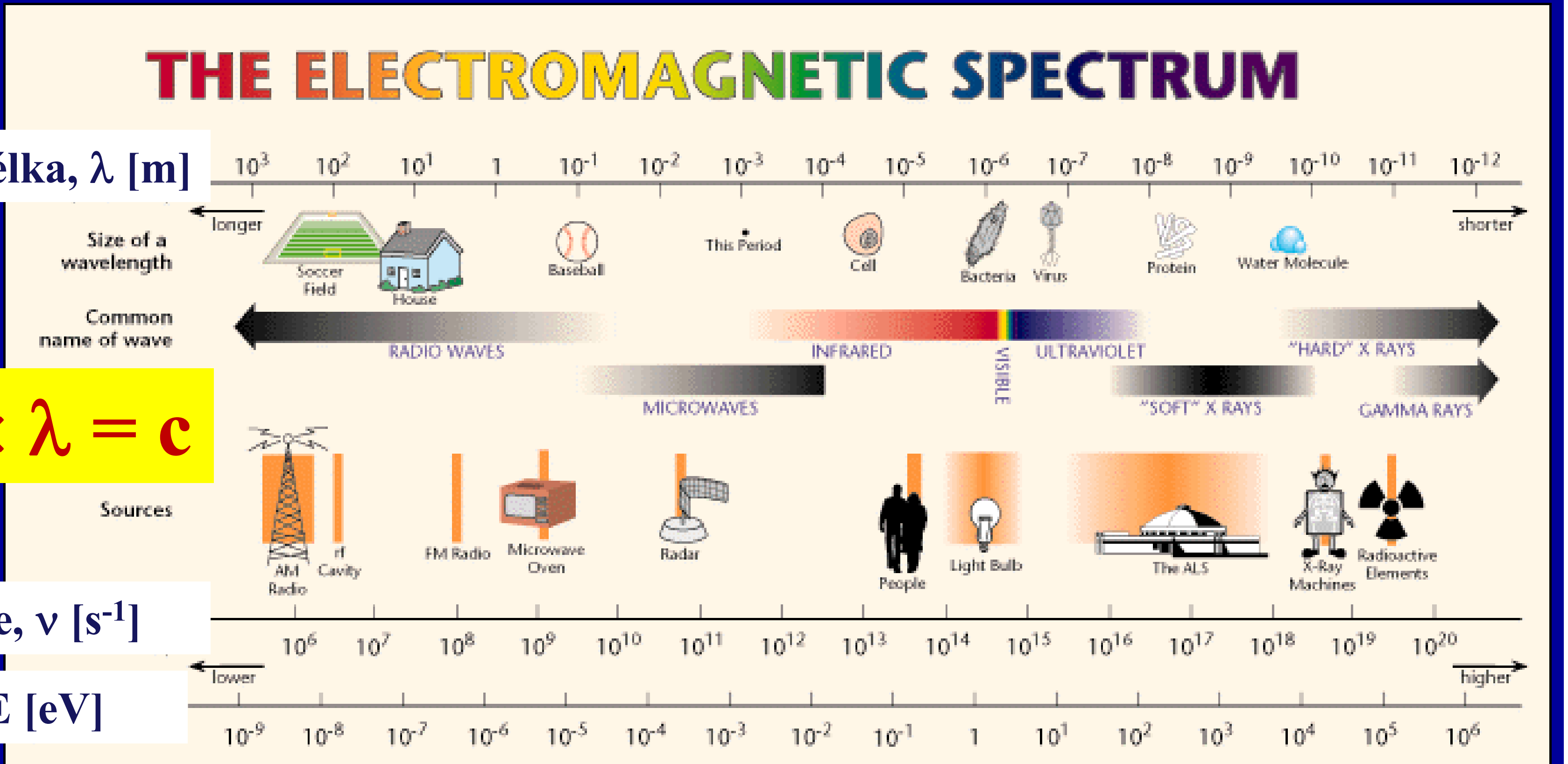
$\tilde{\nu}$ = 1/λ [m^{-1}, cm^{-1}]



Energie elektromagnetického záření

Vlnová délka, λ [m]

$$\nu \times \lambda = c$$



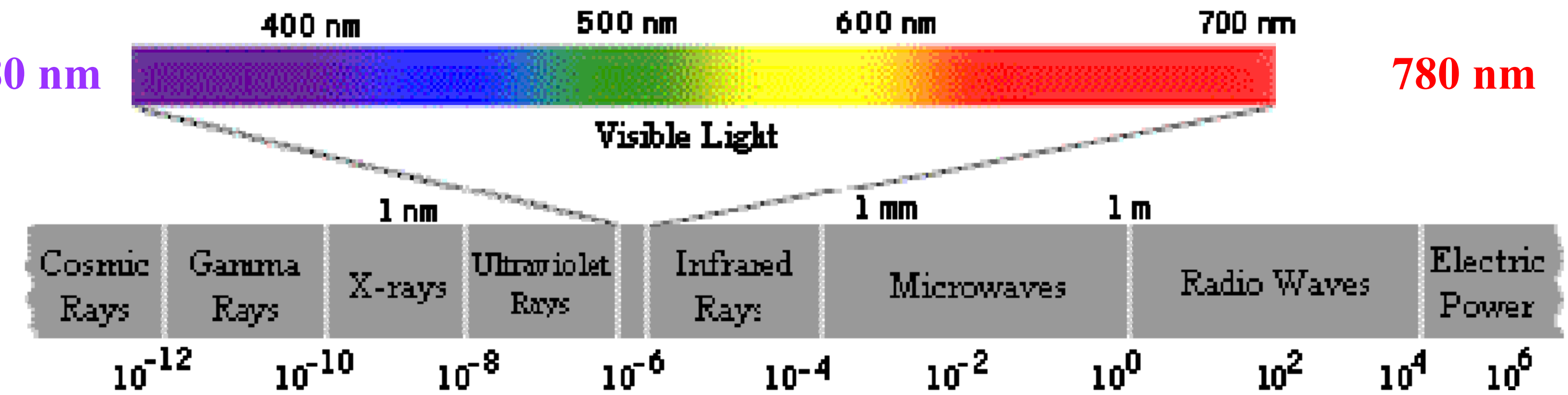
Frekvence, ν [s^{-1}]

Energie, E [eV]

$$E = h \times \nu$$

Elektromagnetické záření – viditelné světlo

380 nm



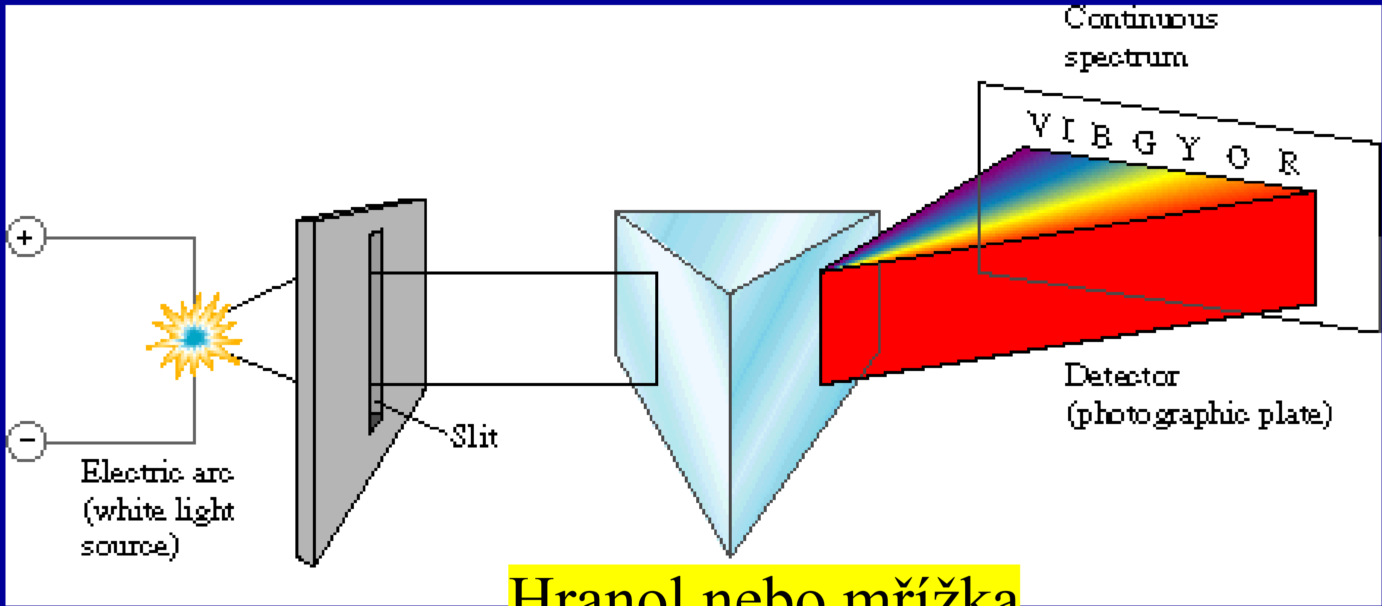
780 nm

Vlnová délka, λ [m]

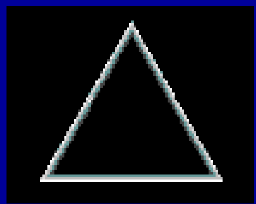
$$\nu \times \lambda = c$$

$$E = h \times \nu$$

Spektrum záření



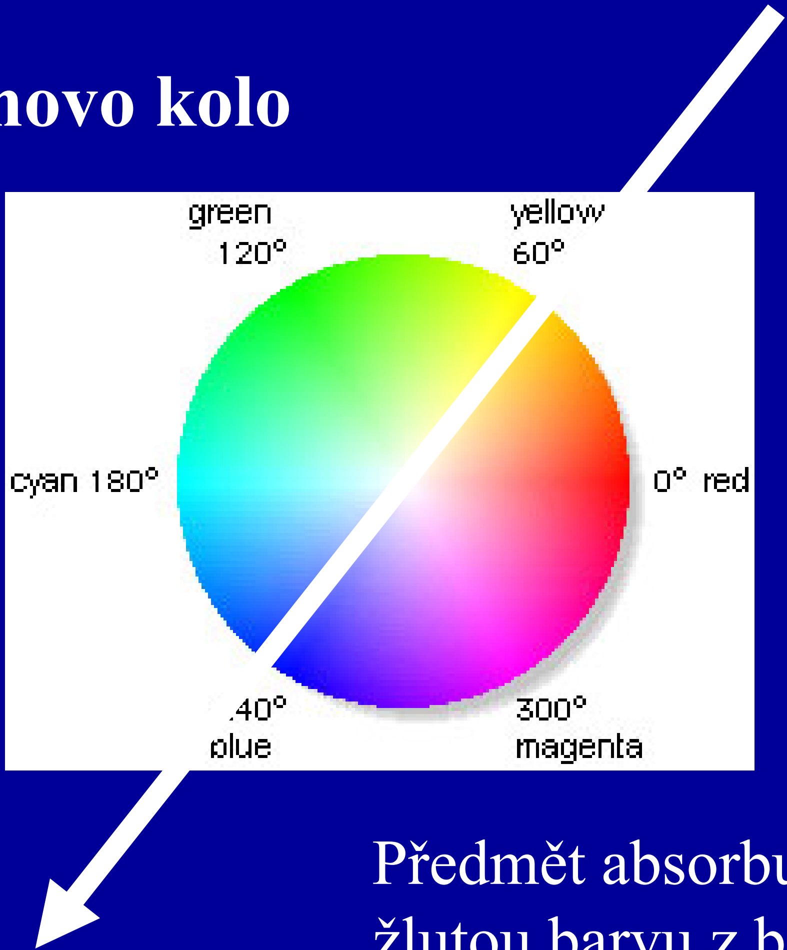
Hranol nebo mřížka



Od červené barvy k fialové roste frekvence světla a index lomu

Newtonovo kolo

Issac Newton
(1643 – 1727)



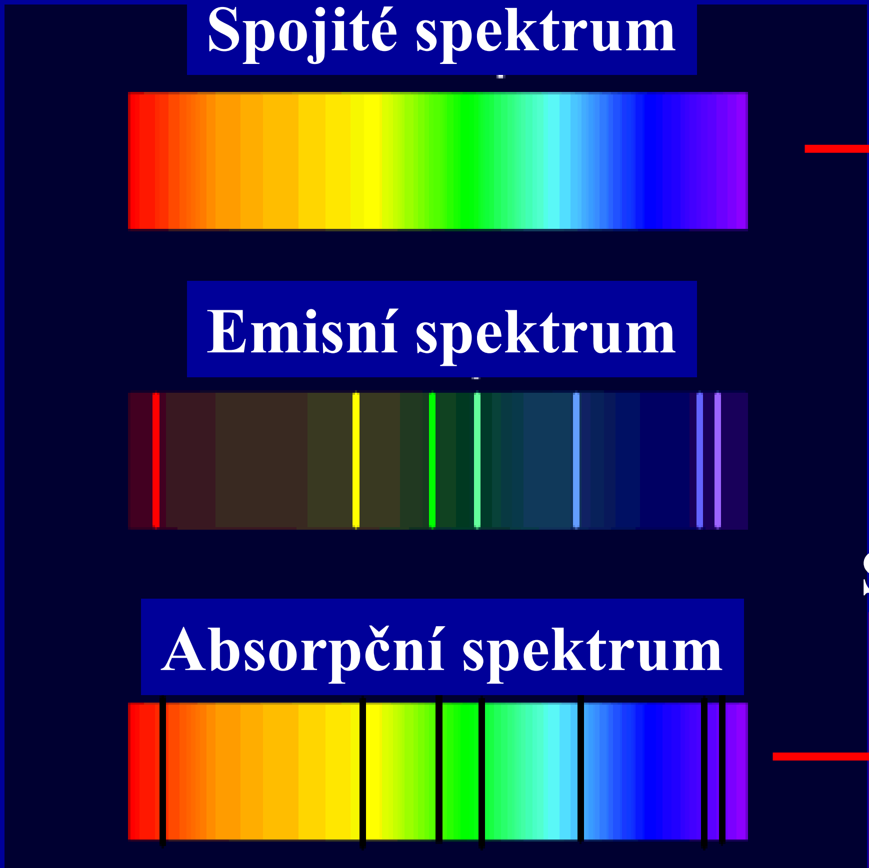
Světlo má charakter:

• vlnový (interference)
Huygens, Young

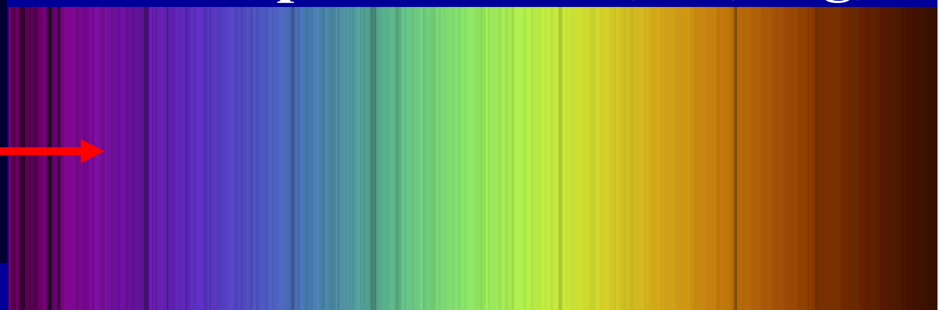
• částicový (pohyb po přímce, odraz)
Newton

Předmět absorbuje žlutou barvu z bílého světla a jeví se jako modrý

Spektrum záření

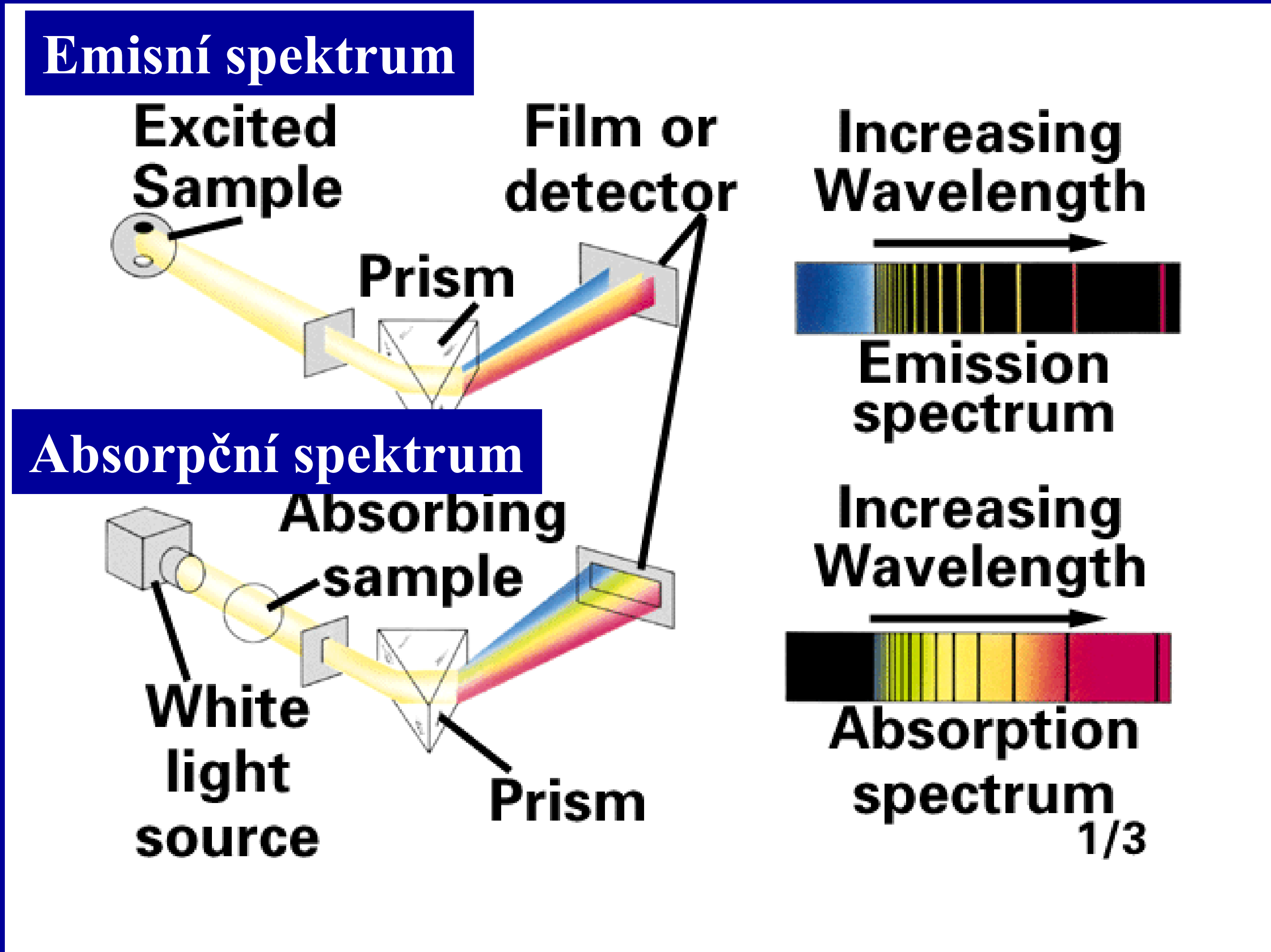


Sluneční spektrum: He, Fe, Mg,...

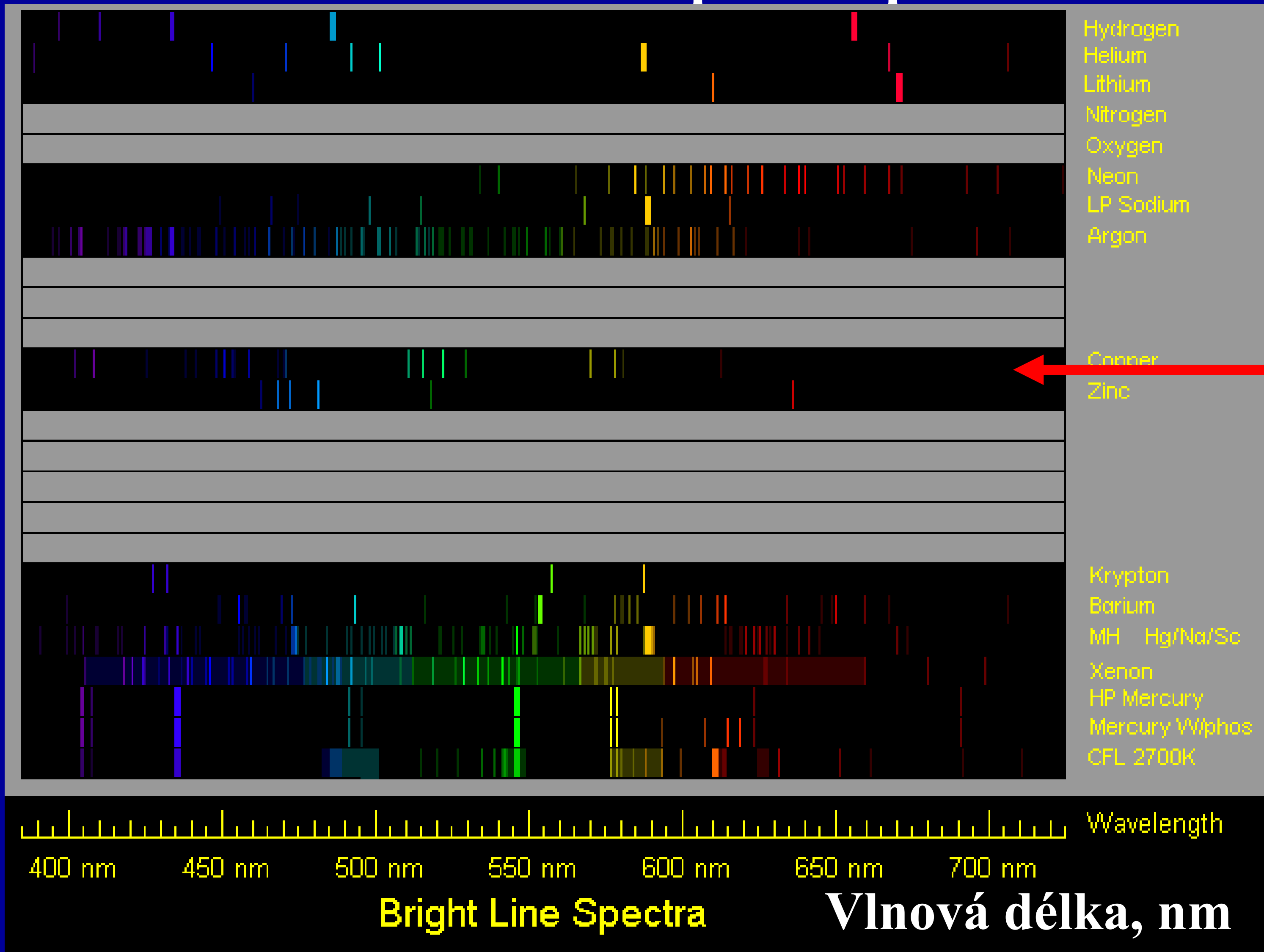


Objev He – 1868 spektrum sluneční korony

Čárová spektra prvků



Emisní čárová spektra prvků



H

He

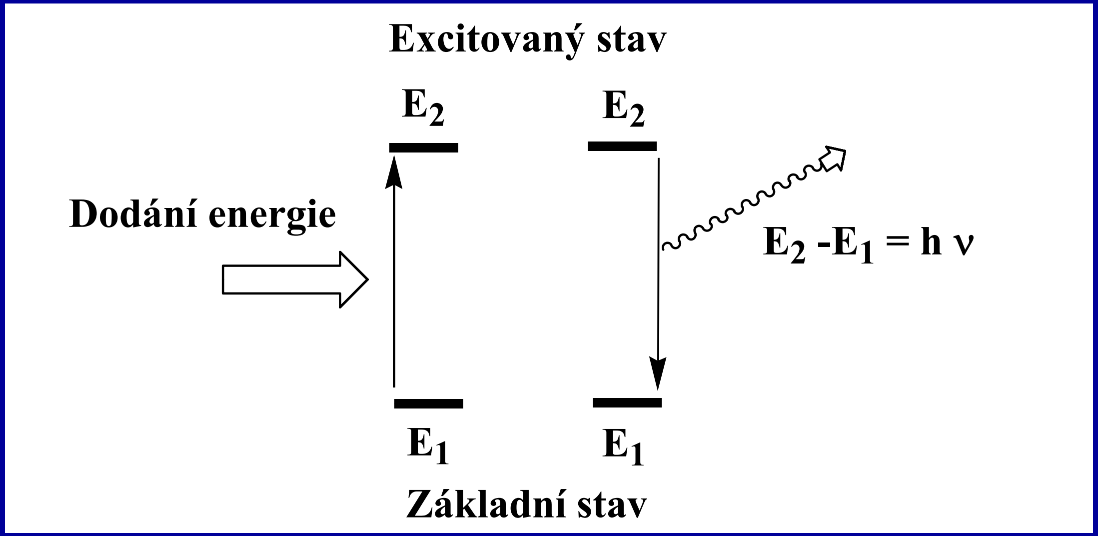
Li

Cu

Zn

Kvantování energie

1900 Energie záření o vlnové délce λ se může absorbovat nebo emitovat pouze po diskrétních množstvích = **kvantech**



Max Planck
(1858 - 1947)
NP za fyziku 1918

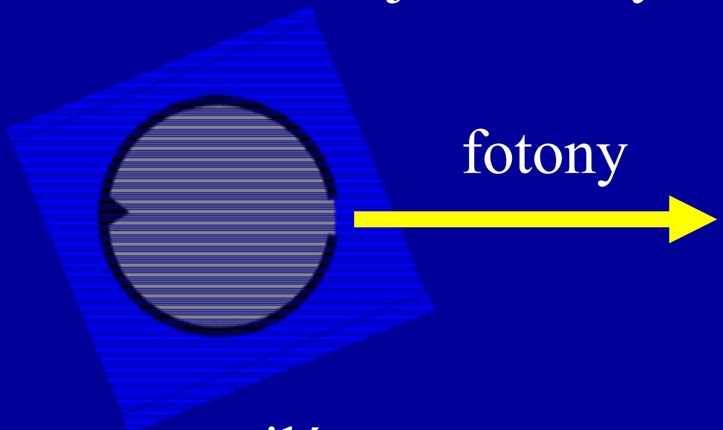
Světelná kvanta = **fotony**

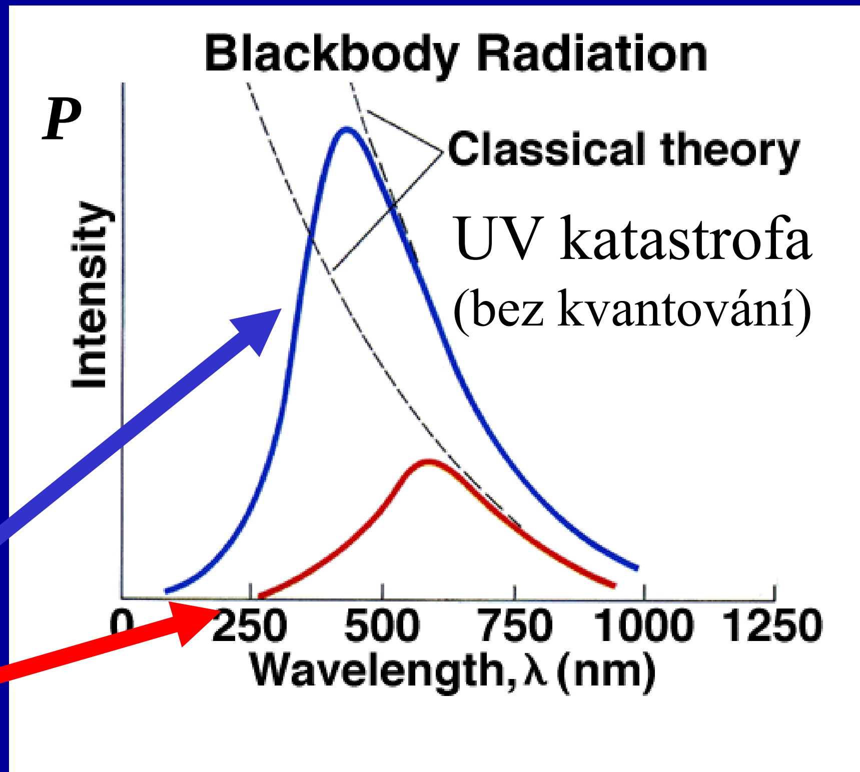
$$\Delta E = n\,h\,\nu = n\,h\,c\,/\,\lambda$$

Planckova konstanta $h = 6{,}626\,070\,15 \times 10^{-34}$ J s

Záření černého tělesa

Černé těleso = dokonale absorbuje veškeré dopadající záření, dokonale emituje všechny vlnové délky





Atomy = oscilátory

Kvantování energie E = h × ν

Max Planck odvodil

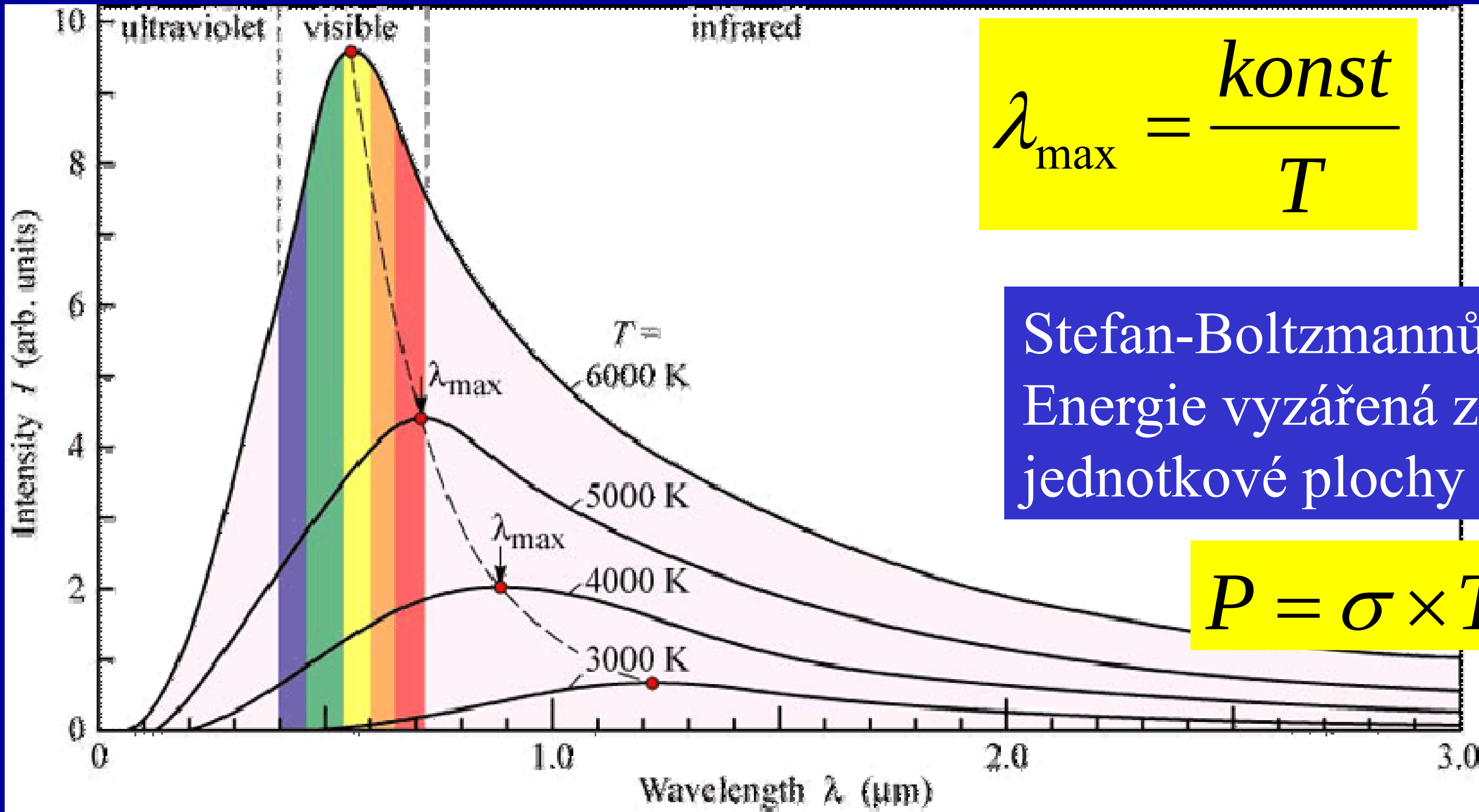
$$P_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5\left(e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1\right)}$$

Vyzářená energie při dané vlnové délce λ je funkcí pouze teploty

Záření černého tělesa

Wienův zákon

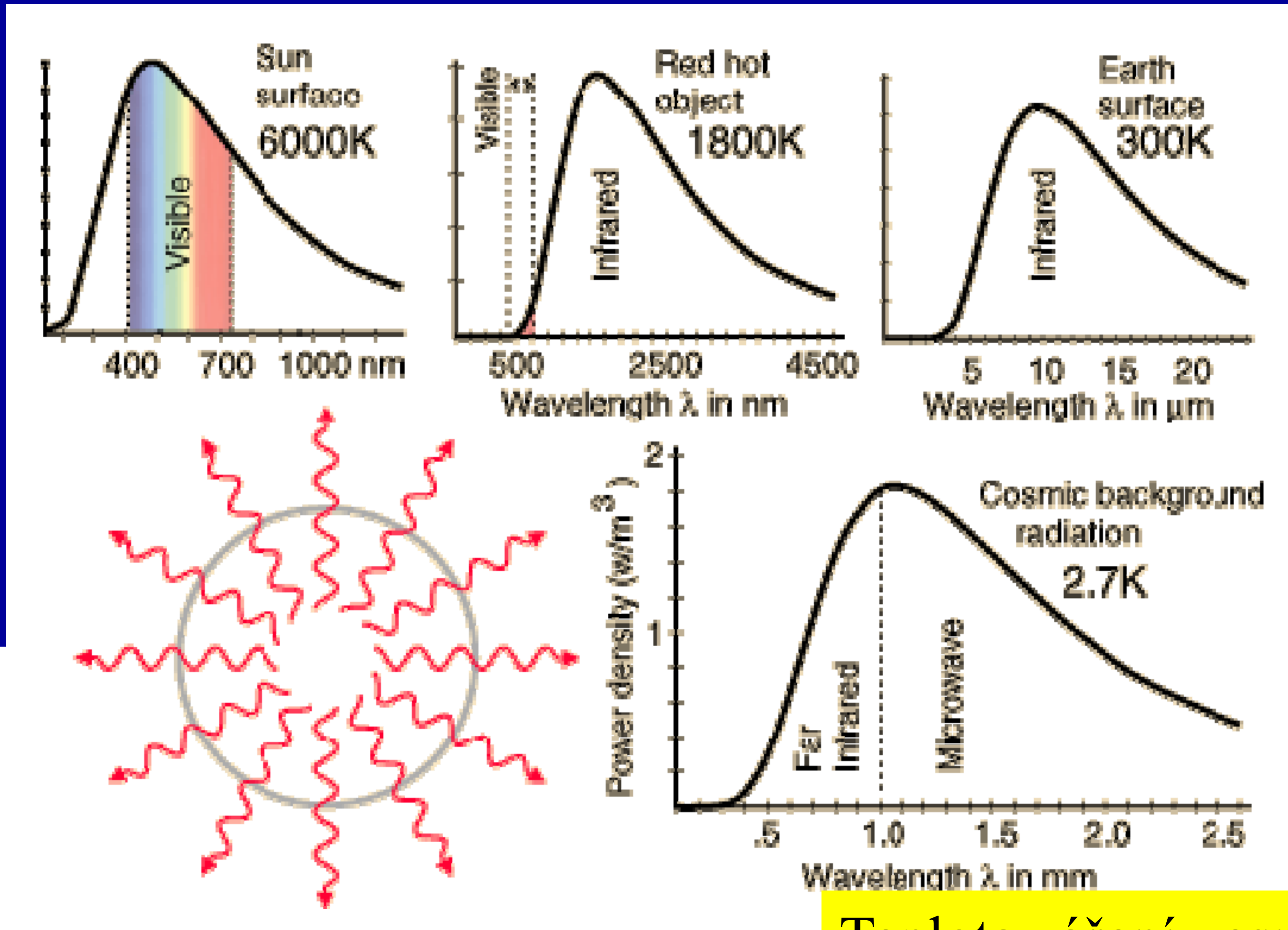
$$\lambda_{max} = \frac{konst}{T}$$



Stefan-Boltzmannův zákon
Energie vyzářená z jednotkové plochy za čas

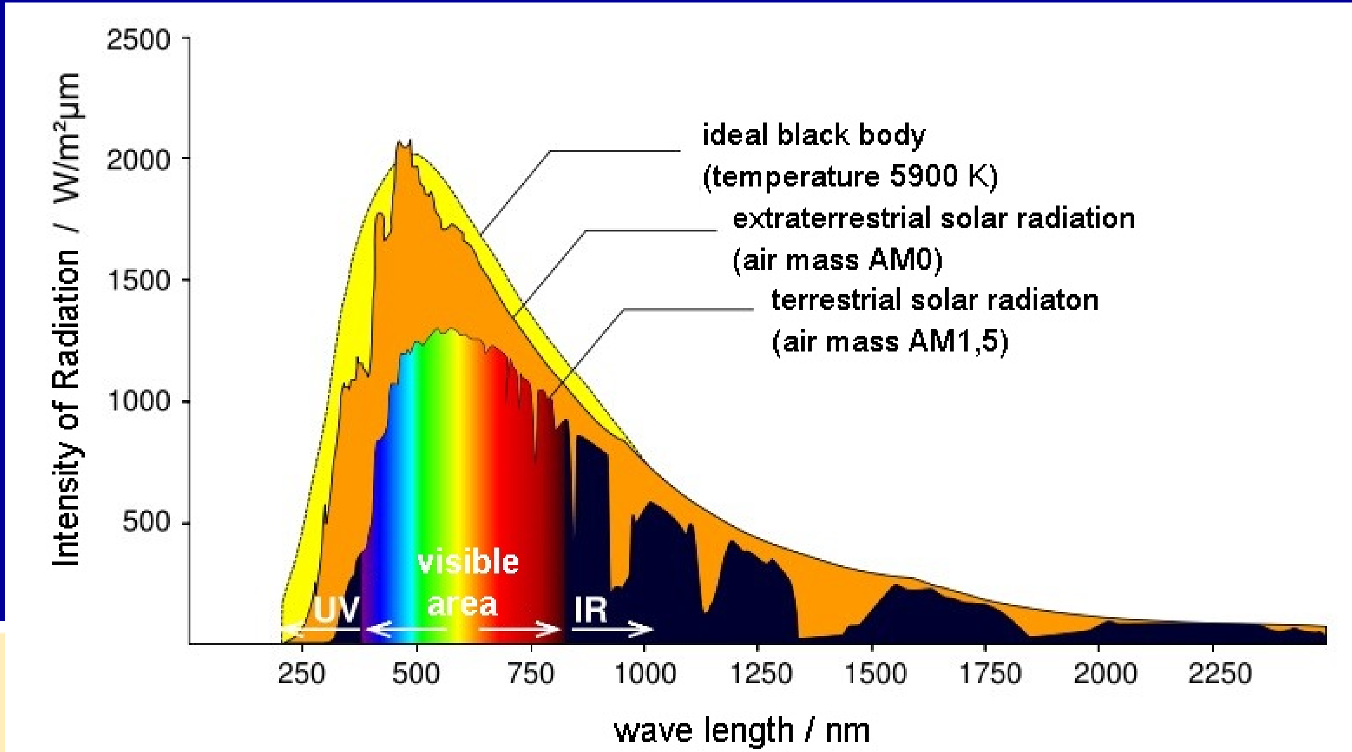
$$P = \sigma \times T^4$$

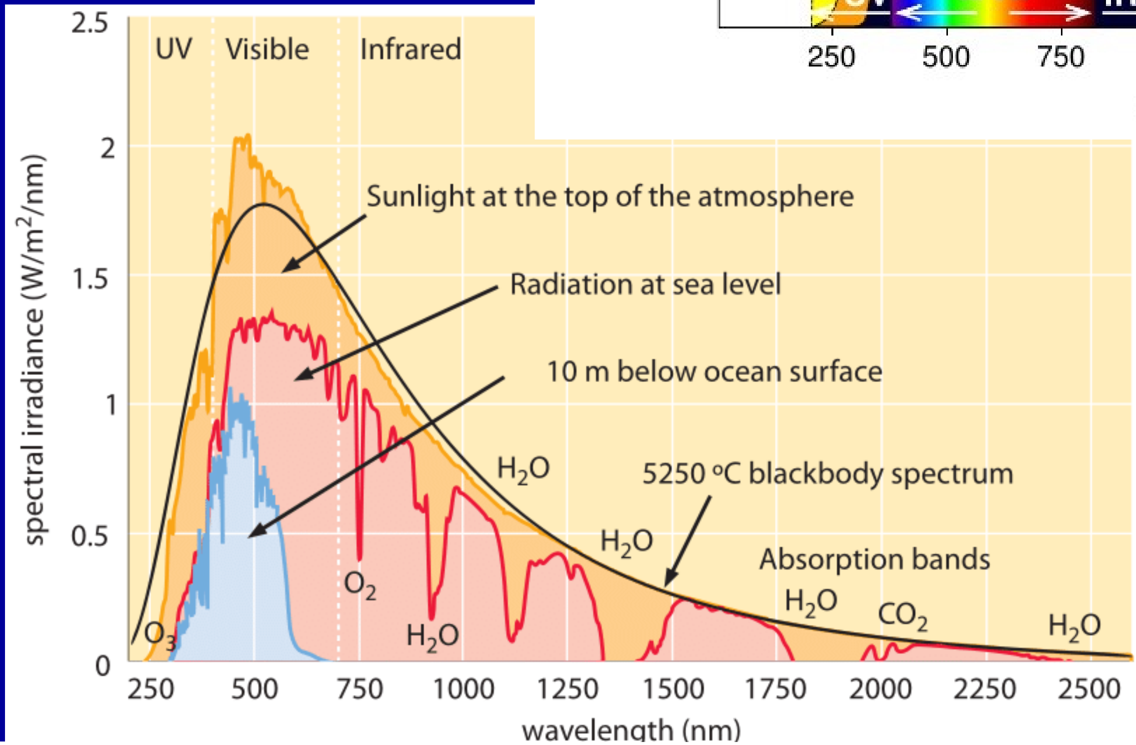
Záření černého tělesa

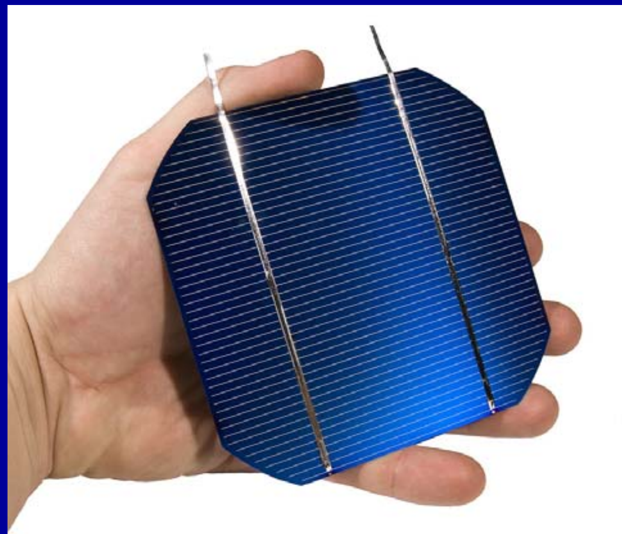


Teplota záření vesmíru
2,73 K

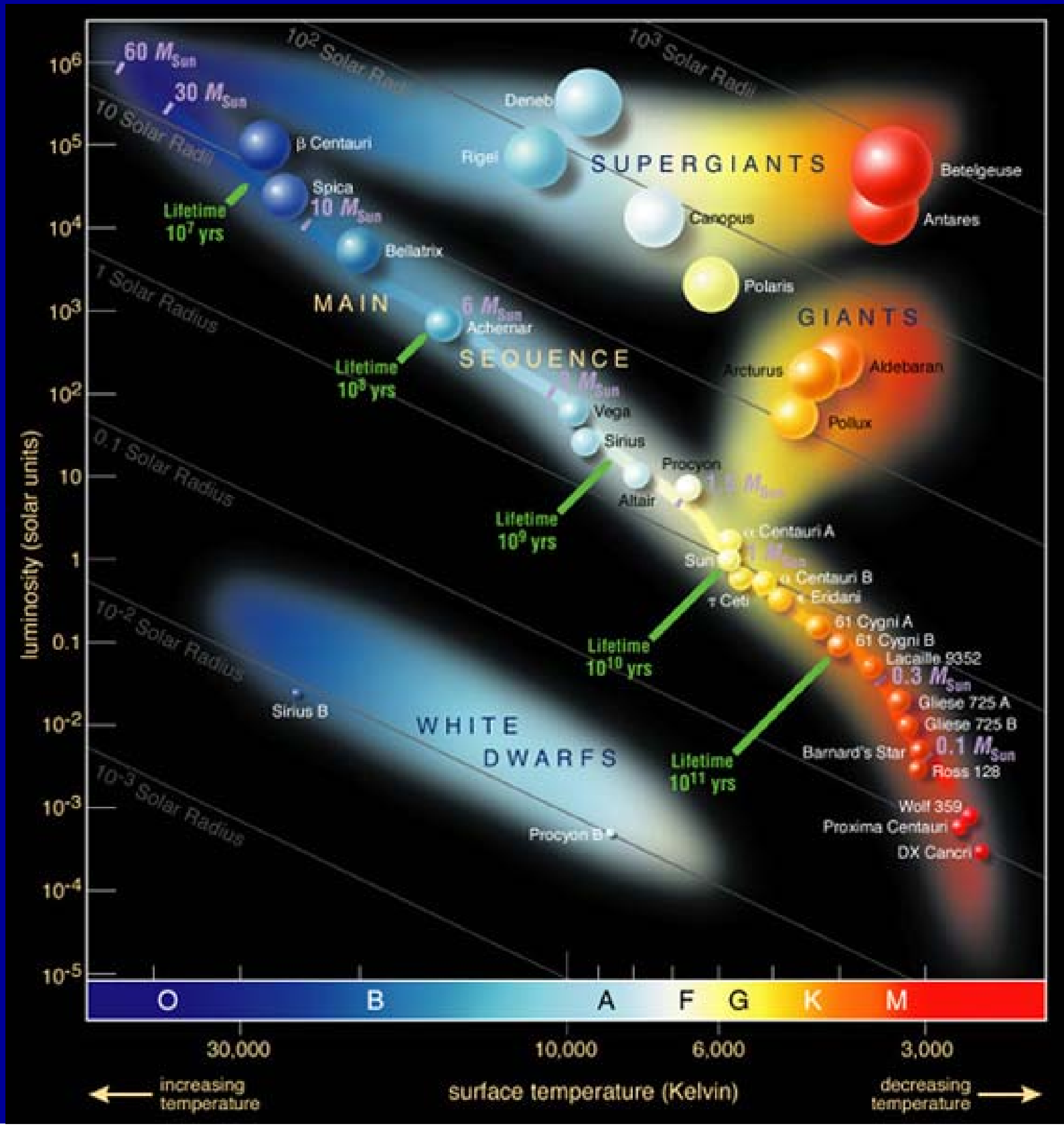
Sluneční záření
1 kW m^{-2}





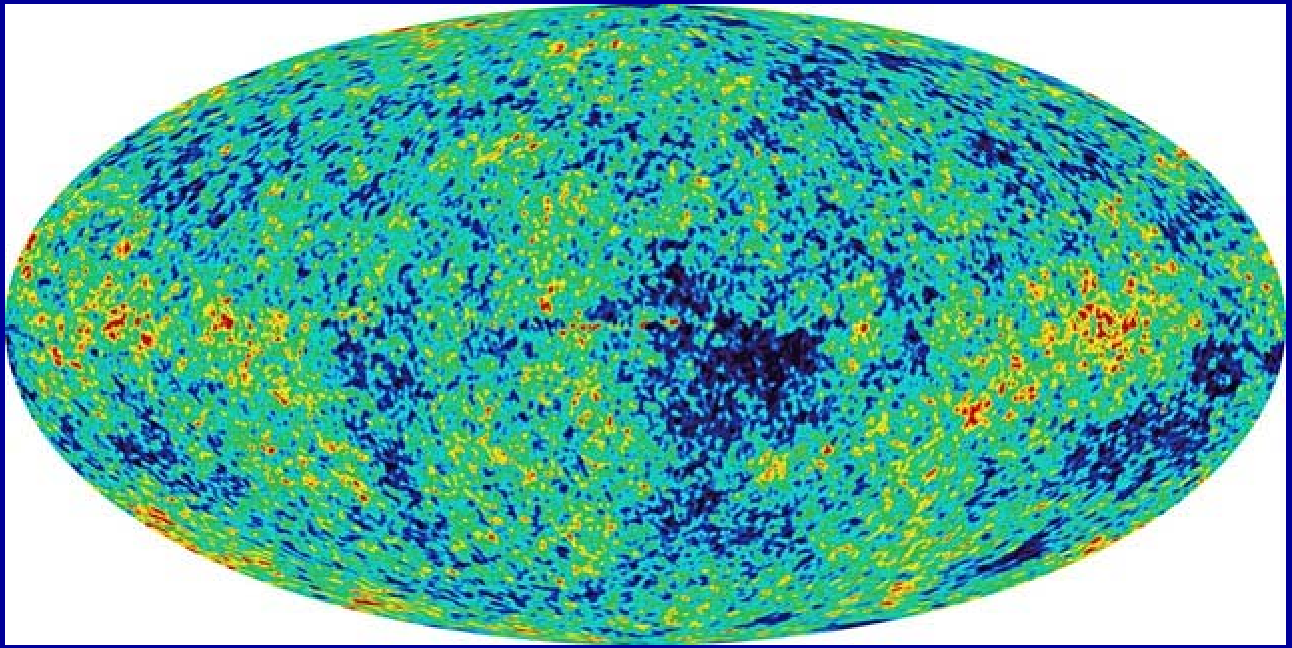


Teplota hvězd



Kosmické záření

1964 Penzias a Wilson
Reliktní záření po Velkém třesku



Teplota záření vesmíru 2,728 K

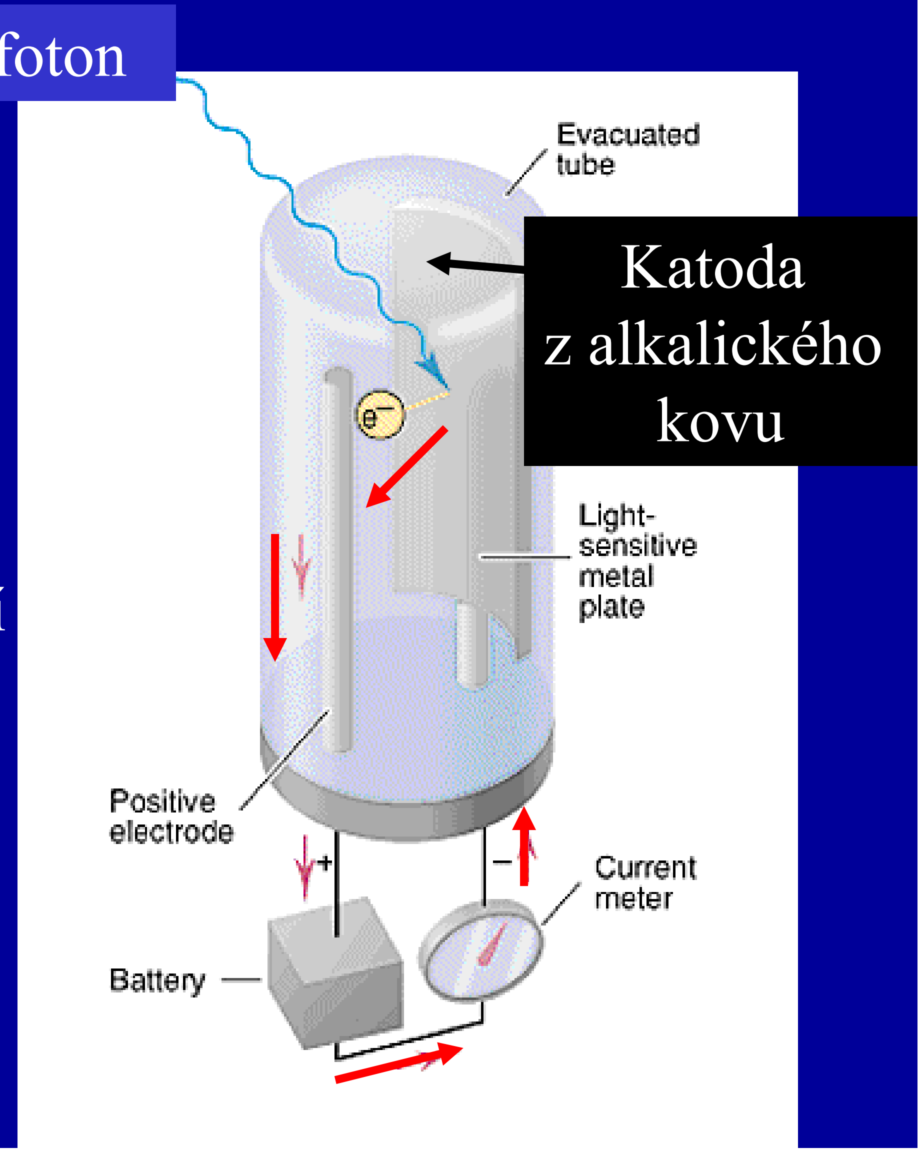
Fotoelektrický jev

1887 Heinrich Hertz
1898 J. J. Thomson

- Elektrony jsou emitovány z povrchu kovu při ozařování (UV zářením, alkalické kovy viditelným světlem)

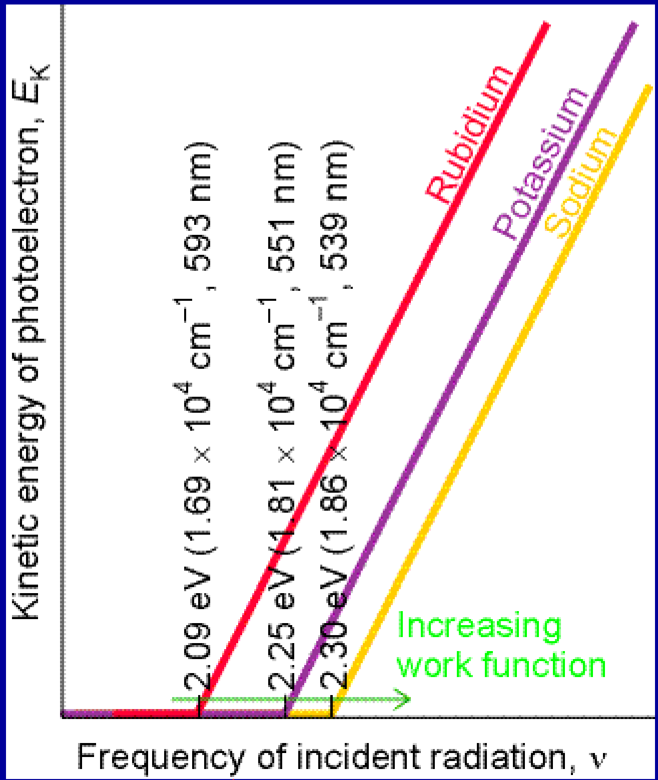
- Existuje minimální ν, fotony s nižší energií už nevyrazí elektrony

- Kinetická energie fotoelektronů závisí na ν, roste s vyšší energií světla, ale nezávisí na jeho intenzitě



Fotoelektrický jev

Kinetická energie fotoelektronů



- Kinetická energie fotoelektronů závisí na ν
- Roste s vyšší energií světla E = hν
- Nezávisí na jeho intenzitě

Pod ν_0 žádná emise
bez ohledu na intenzitu světla!

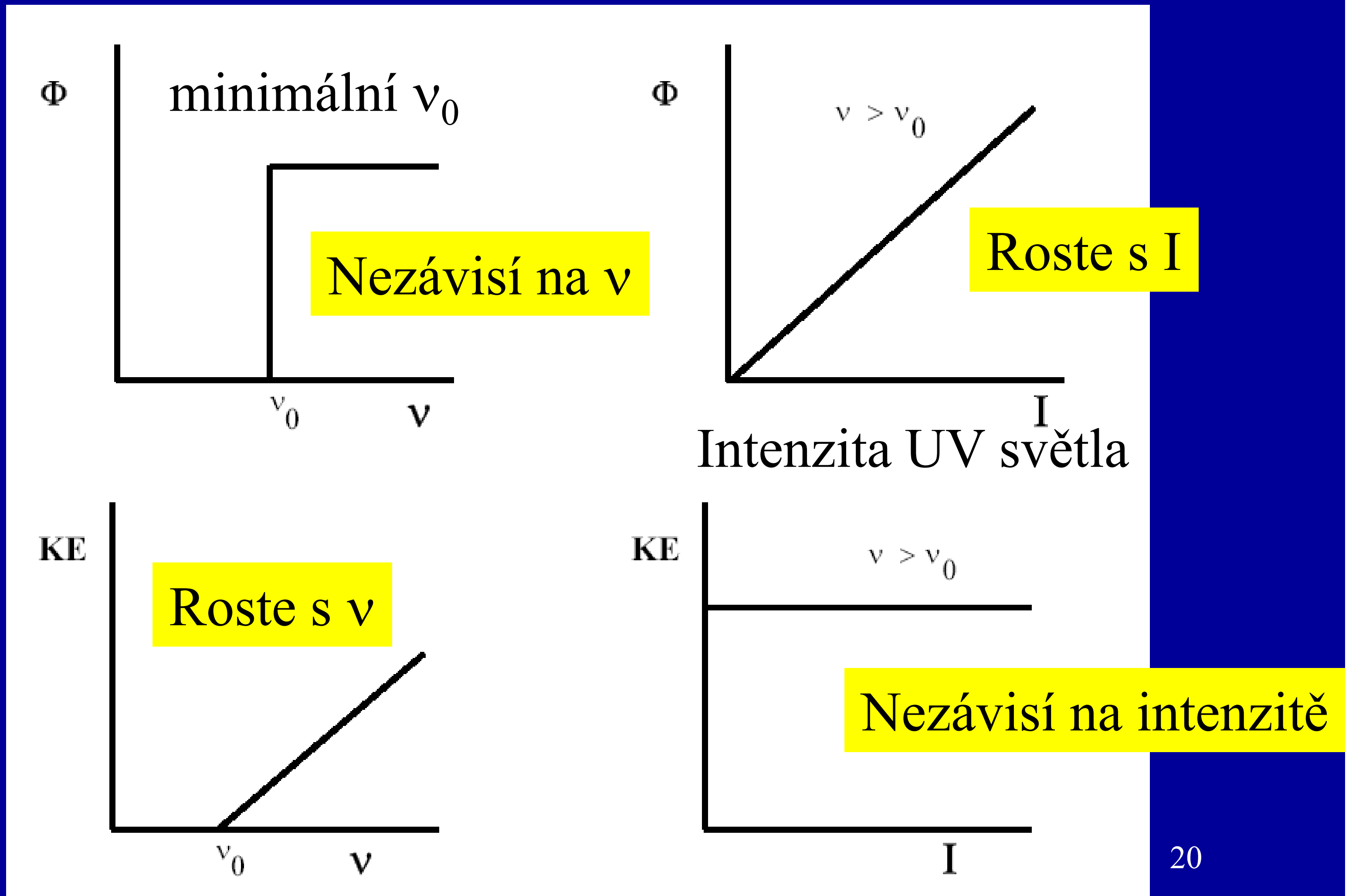
Fotoelektrický jev

Φ = Tok fotoelektronů

$h\nu_0$ = výstupní práce

I = Intenzita UV světla

KE = Kinetická energie



1905

Fotoelektrický jev

Částicový charakter elektromagnetického záření

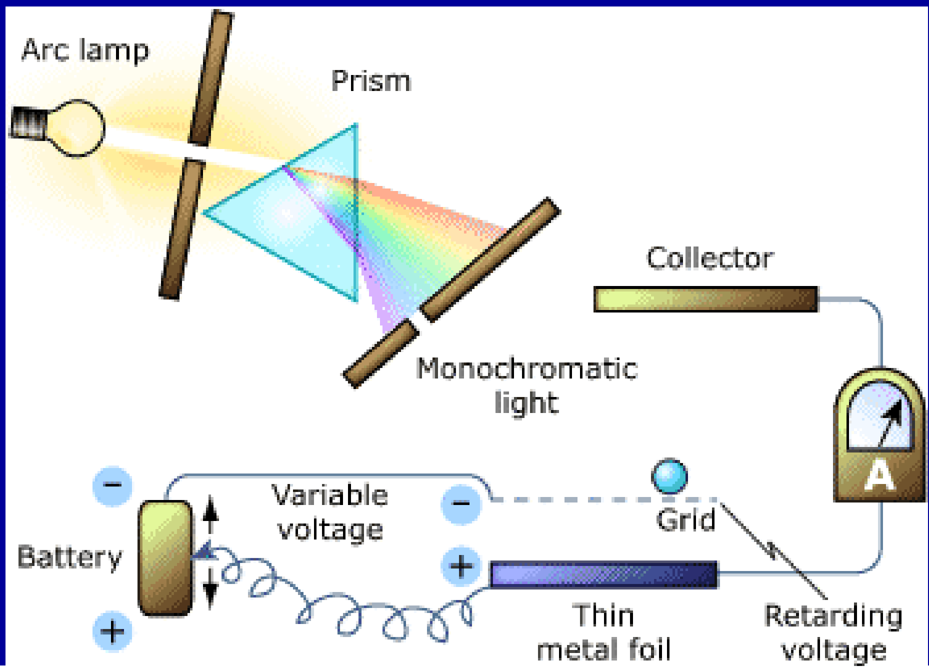
Světlo = fotony

Energie fotonu: $\mathbf{E = h\,\nu}$

Energie vyletujícího elektronu $E_{kin} = \frac{1}{2}\,mv^2$

$\mathbf{h\,\nu = E_i + \frac{1}{2}\,mv^2}$ - Zákon zachování energie

Albert Einstein
(1879 - 1955)
NP za fyziku 1921



$$E_{kin} = h\,(\nu - \nu_0) = \frac{1}{2}\,mv^2$$

ν_0 = konstanta kovu

h = Planckova konstanta

$E_i = h\nu_0$ = výstupní práce

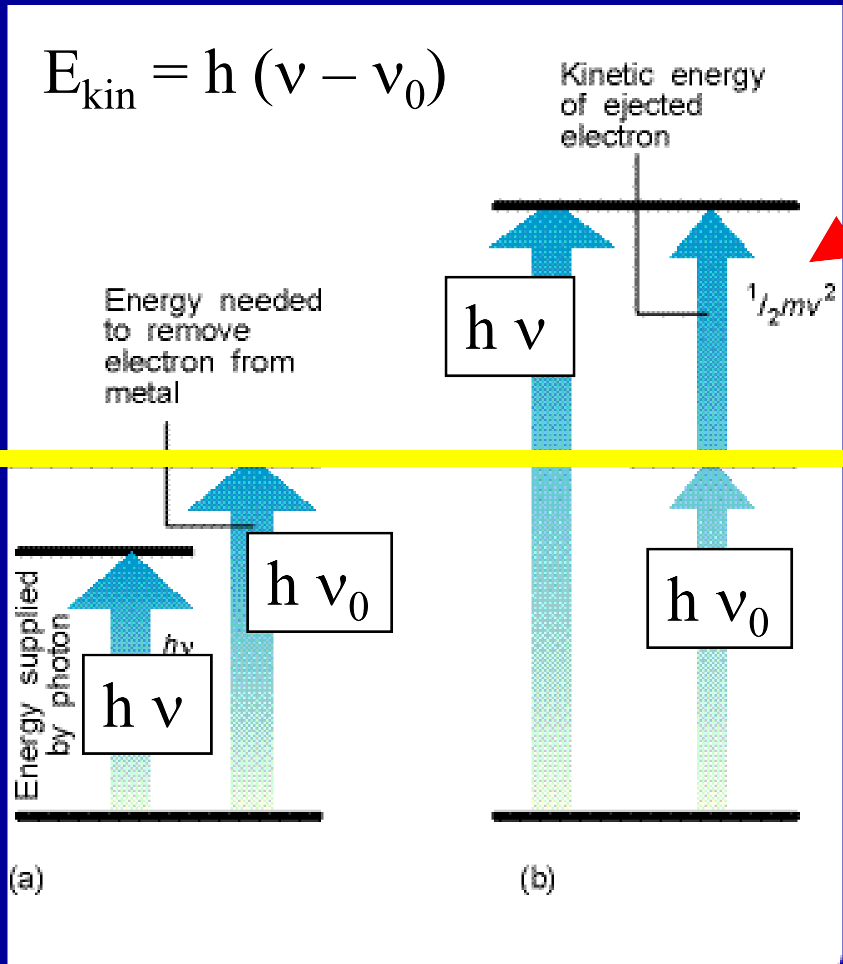
Fotoelektrický jev

$h\,\nu = E_i + \frac{1}{2} mv^2$

Energie

E = 0

Energie fotonu
$E = h\,\nu$

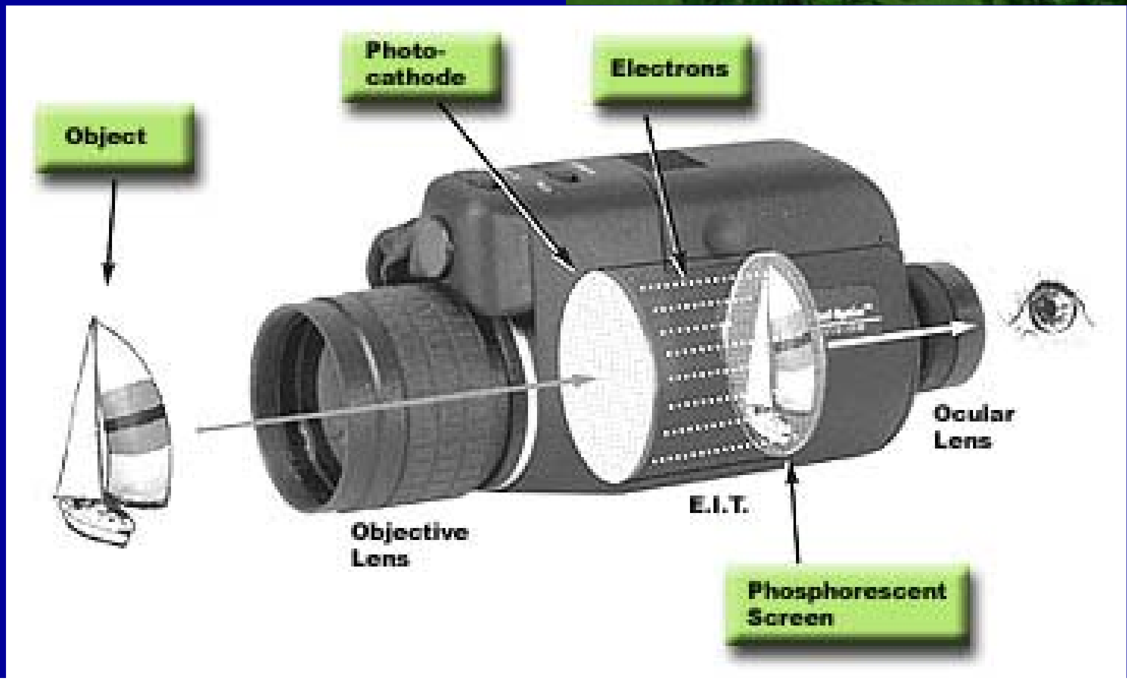


Energie vyletujícího elektronu E_{kin}

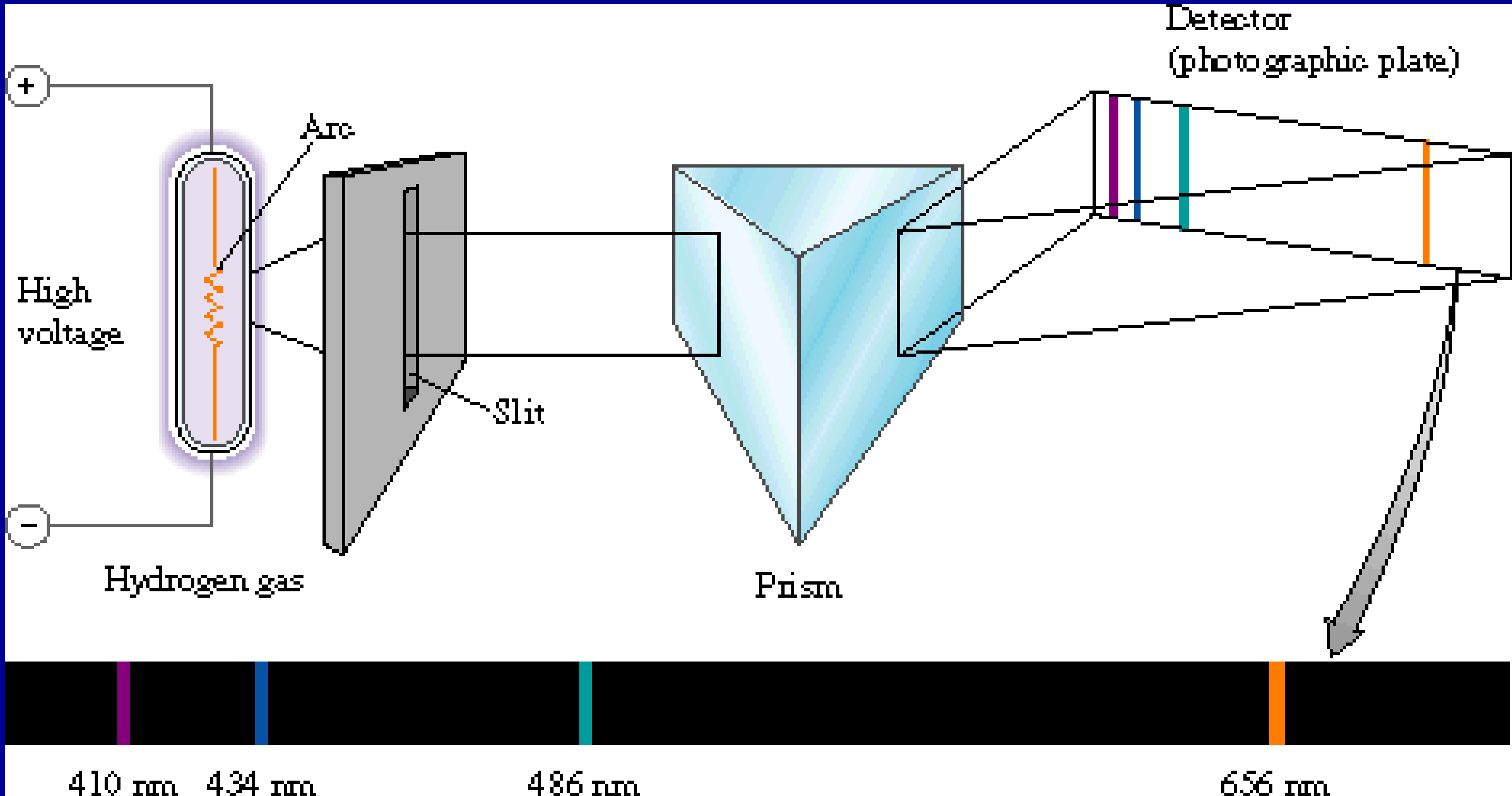
Energie volného elektronu ve vakuu

$E_i = h\nu_0$
výstupní práce
(vazebná energie)

Aplikace fotoelektrického jevu - Night Vision



Emisní spektrum vodíku



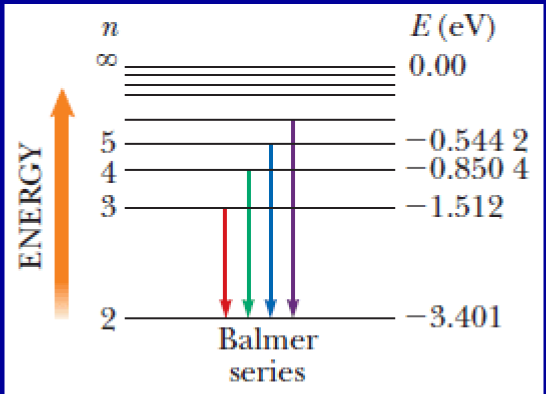
Spektrum světla emitovaného H atomy není spojité
= **čárové spektrum -** čáry mají vždy stejnou vlnovou délku

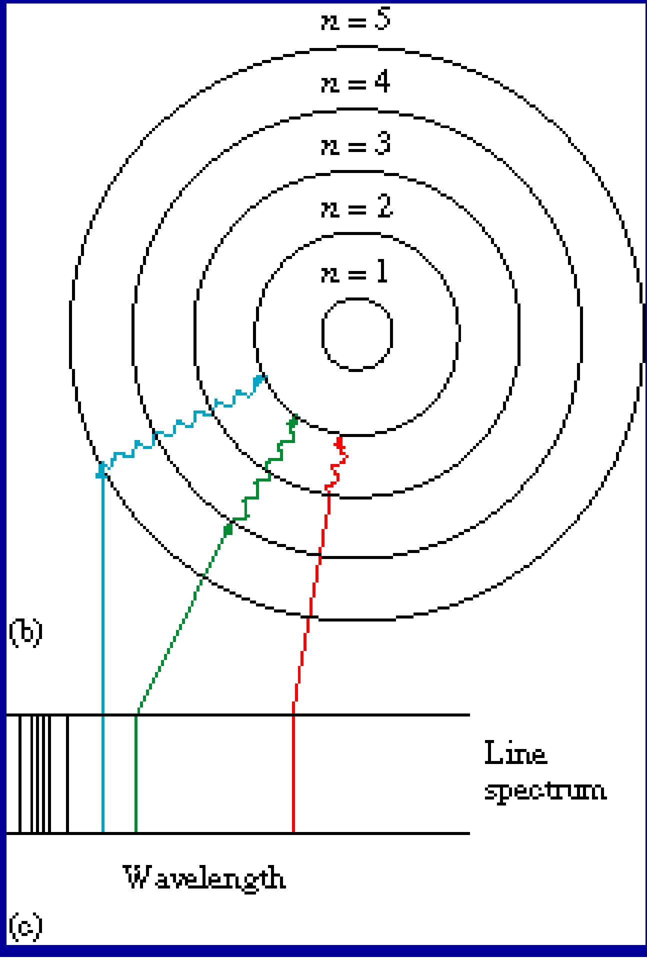
Spektrum atomu vodíku – Balmerova série

1885 – viditelná oblast

$$\frac{1}{\lambda} = konst\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

$m = 3, 4, 5, 6$





Johann Balmer
(1825 - 1898)

1890

Rydbergova rovnice

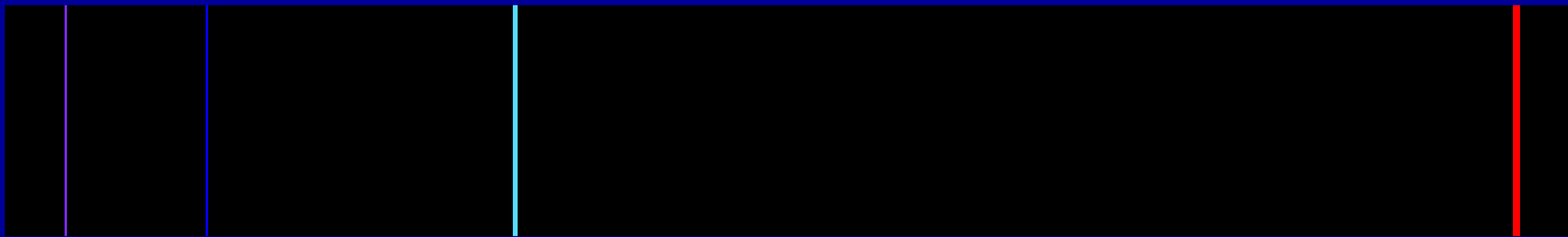
$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

Johannes Rydberg
(1854 – 1919)

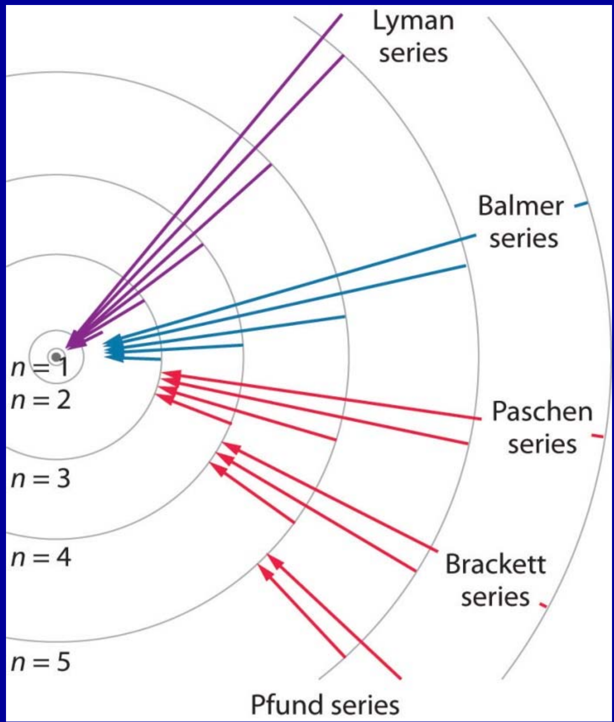
Zobecnění Balmerovy série z viditelné oblasti na další čáry
Experimentálně získaná rovnice z výsledků spektrálních měření (viditelná, infračervená, ultrafialová oblast)

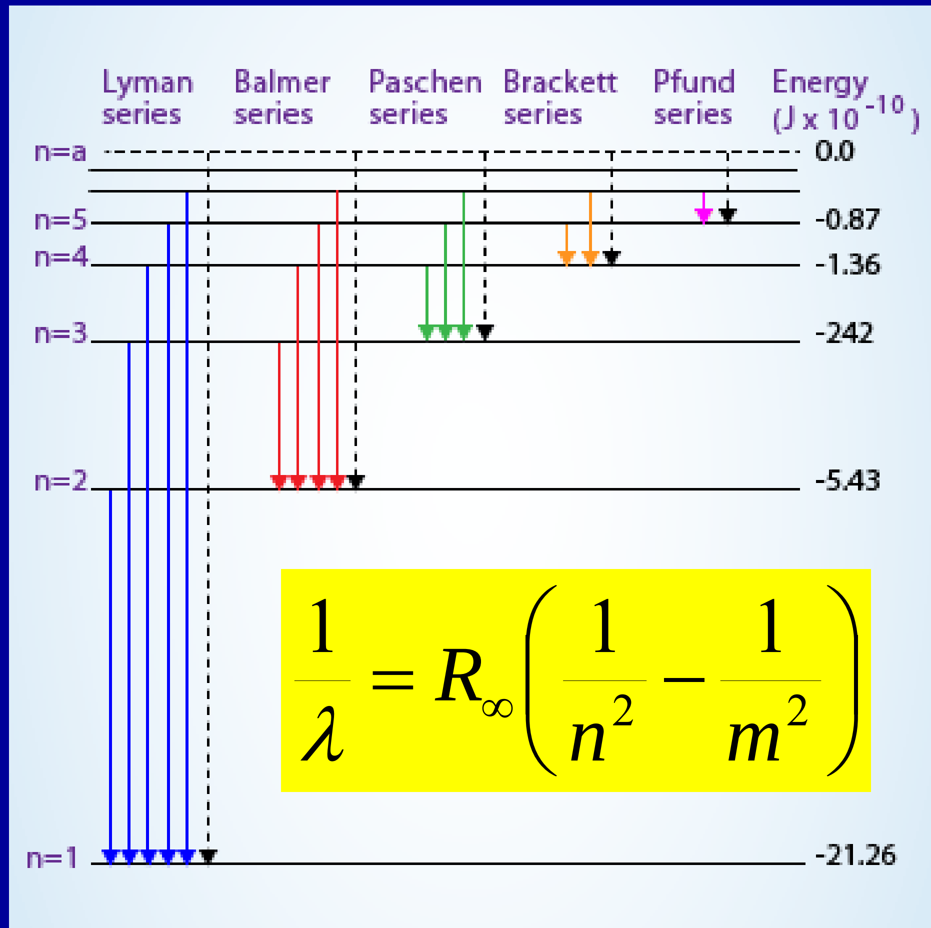
Rydbergova konstanta, $R_{\infty} = 109678\ \mathrm{cm}^{-1}$
n, m celá čísla

Rydbergova rovnice platí pouze pro spektrum H



Spektrální série





$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

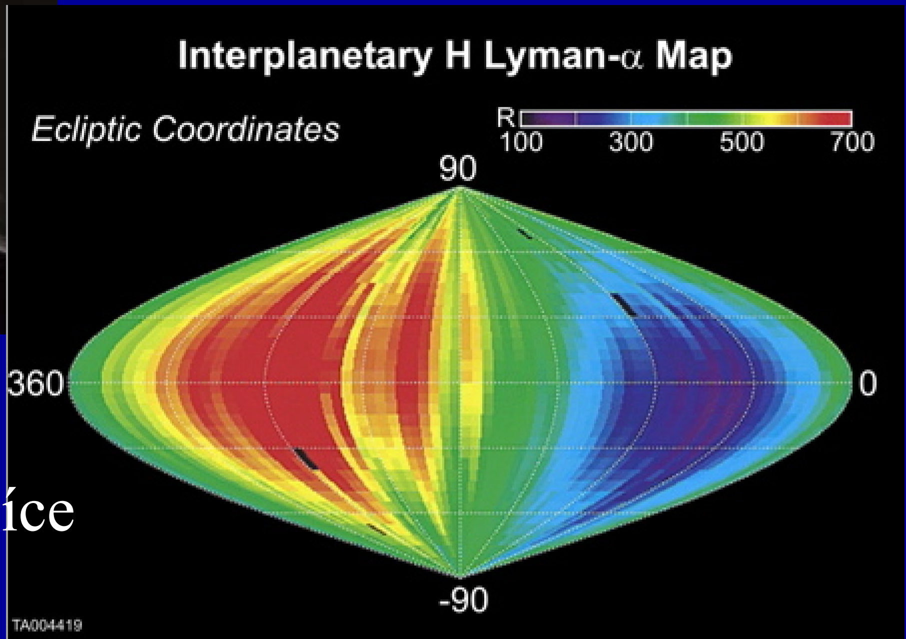
n = 1, m = 2, 3,.... Lymanova
n = 2, m = 3, 4,.... Balmerova
n = 3, m = 4, 5,.... Paschenova
n = 4, m = 5, 6,.... Bracketova
n = 5, m = 6, 7,.... Pfundova

The Lyman-Alpha Mapping Project (LAMP)

Seeing in the Dark

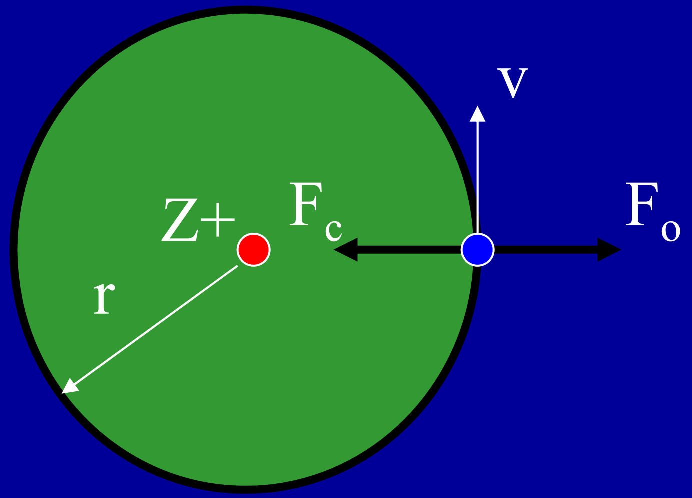
Vodík λ = 121,6 nm

UV světlo z hvězd

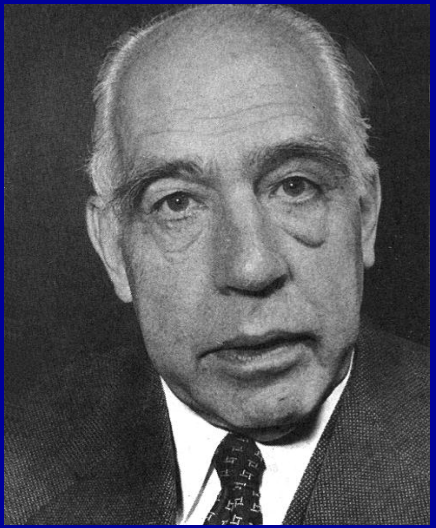


Mapování odvrácené strany Měsíce

Bohrův model atomu



1913



Niels Bohr
(1885 - 1962)
NP za fyziku 1922

Elektrony obíhají kolem jádra po kruhových drahách, rovnováha odstředivé a Coulombovské přitažlivé síly

$F_O = F_C$

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

Bohrův model atomu

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \longrightarrow r = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 mv^2}$$

$$E = E_{kin} + E_{pot} = {}^1/_2\, m\, v^2 - Z\, e^2 / 4\, \pi\, \varepsilon_0\, r = -Z\, e^2 / 8\, \pi\, \varepsilon_0\, r$$

Pokud je r libovolné, obíhající e ztrácí (vyzařuje) energii, r se snižuje, e se srazí s jádrem - není to ve skutečnosti pravda

Elektron tedy musí obíhat jen po určitých drahách s danou E a r, na kterých nevyzařuje energii = **dovolené stacionární stavy**

Nejnižší energetický stav = nejstabilnější = základní stav

Vyšší stavy = excitované stavy

Změna energetického stavu kvantována $E_2 - E_1 = h\nu$

Vznik čáry ve spektru

Bohrův model atomu

Bohrův postulát: Moment hybnosti elektronu je celočíselným násobkem Planckova kvanta $h/2\pi$

n = kvantové číslo

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

Poloměr dráhy

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

dosadíme z rovnice

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

$a_0 = \varepsilon_0 h^2 / \pi m e^2$

Rychlost elektronu

$$v = \frac{Ze^2}{2\varepsilon_0 nh}$$

pro n = 1 a Z = 1

$r = a_0 = 0{,}529$ Å

Bohrův poloměr atomu H

Bohrův model atomu

$E = E_{kin} + E_{pot} = {}^1/_2\, m\, v^2 - Z\, e^2 / 4\, \pi\, \varepsilon_0\, r$

zavedením kvantování

Energie elektronu na hladině *n*

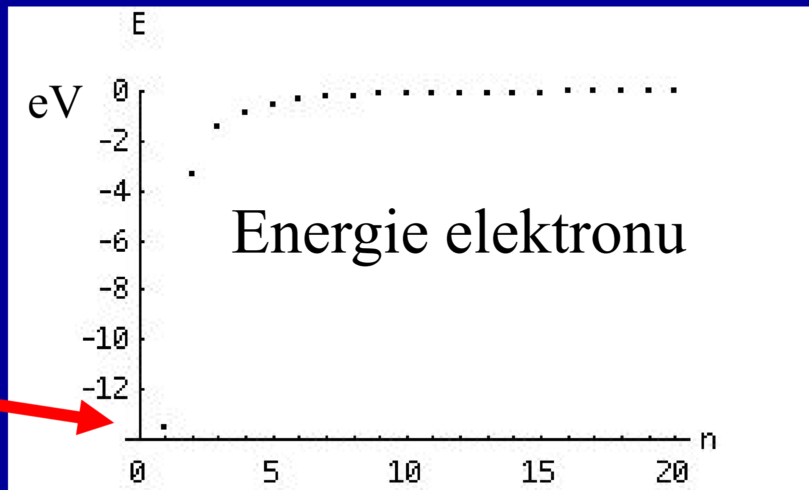
$$E_n = -E_0 \frac{Z^2}{n^2}$$

E_0 $(= m\, e^4 / 8\, \varepsilon_0^2\, h^2) = 2{,}18\ 10^{-18}$ J

(1 eV = $1{,}6\ 10^{-19}$ J)

$E_{n=1} = -13{,}6$ eV

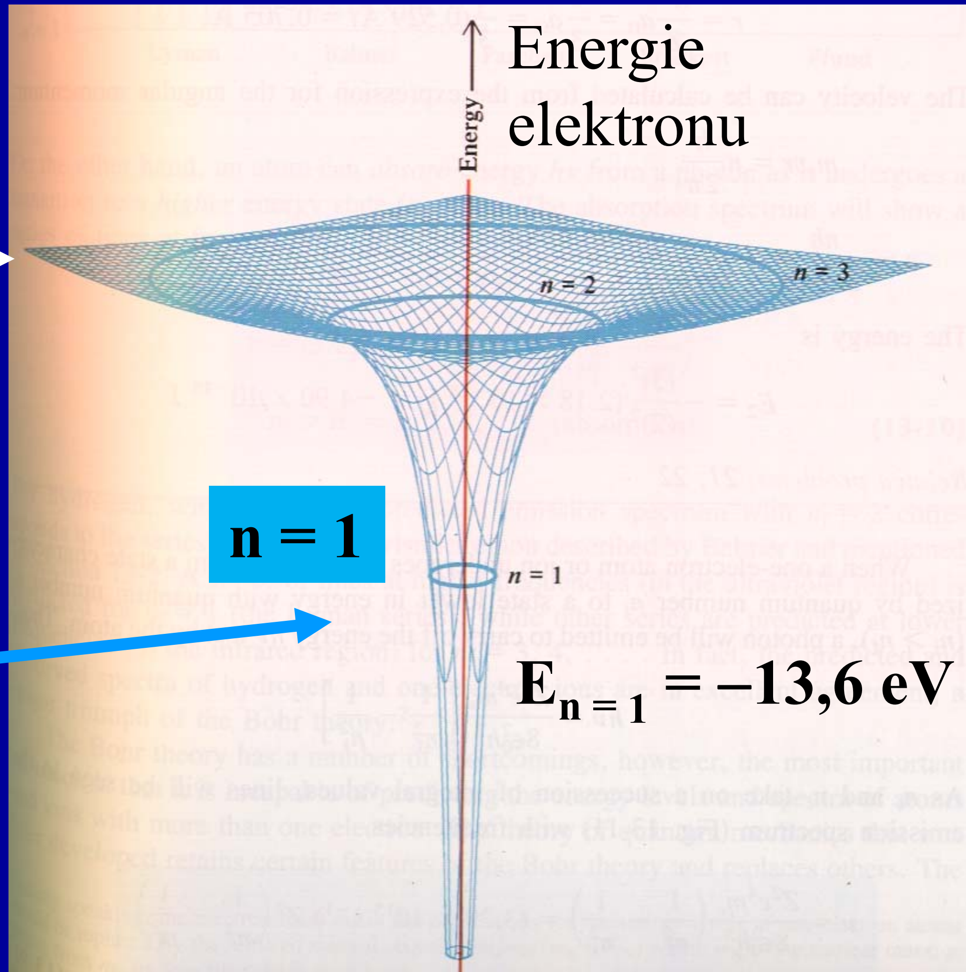
Ionizační potenciál H atomu n = 1



Bohrův model atomu

Energie volného elektronu ve vakuu

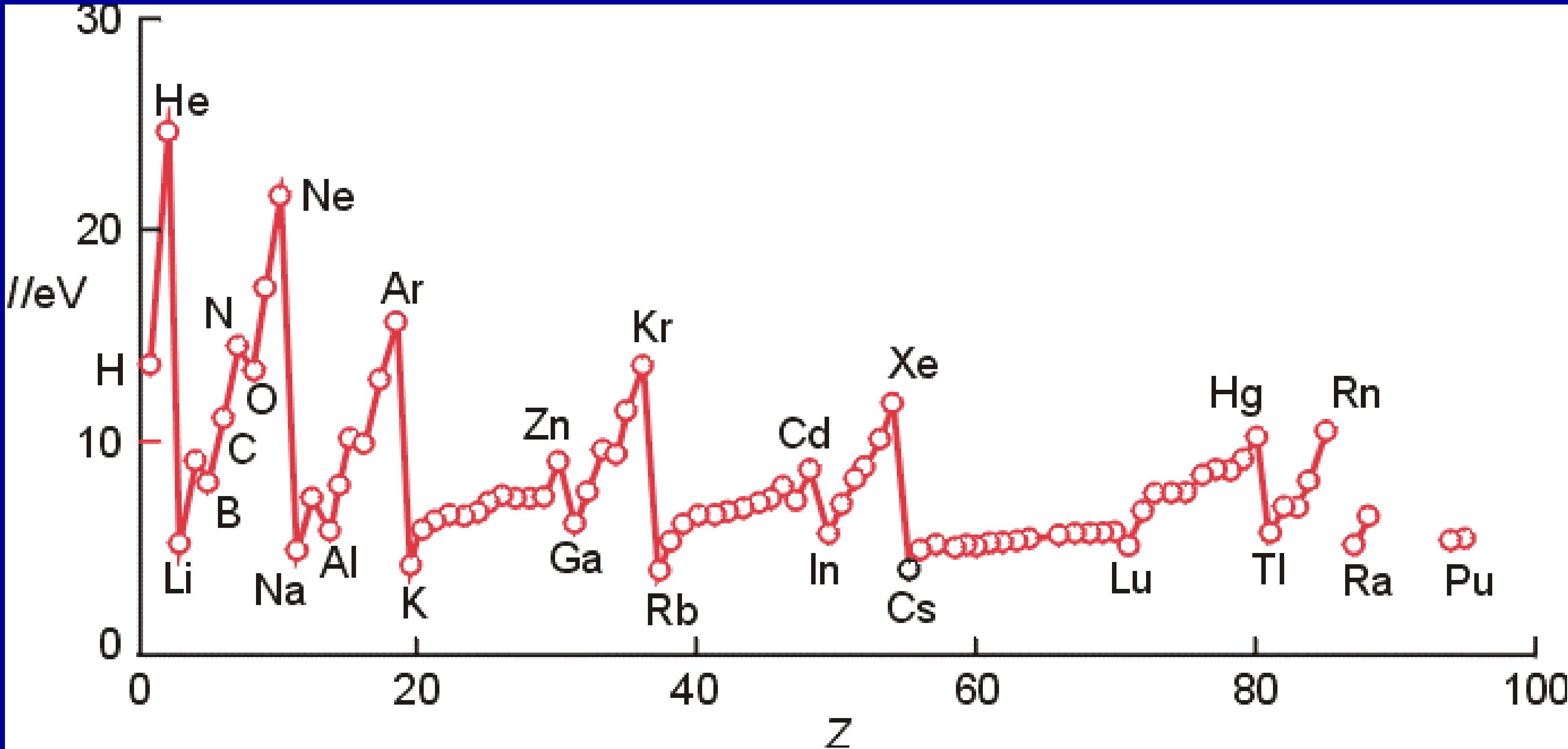
E = 0



Čím je elektron pevněji vázán k jádru, tím je jeho energie negativnější, více energie se uvolní

Ionizační energie

Energie potřebná na odtržení vázaného elektronu



Atomové číslo, Z

Bohrův model atomu

Energie elektronu na hladině *n*

$$E_n = -E_0 \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

Rozdíl energií mezi dvěma hladinami

$E_2 - E_1 = (-E_0 Z^2 / n_2^2) - (-E_0 Z^2 / n_1^2)$

$\Delta E = h \times \nu = h c / \lambda$

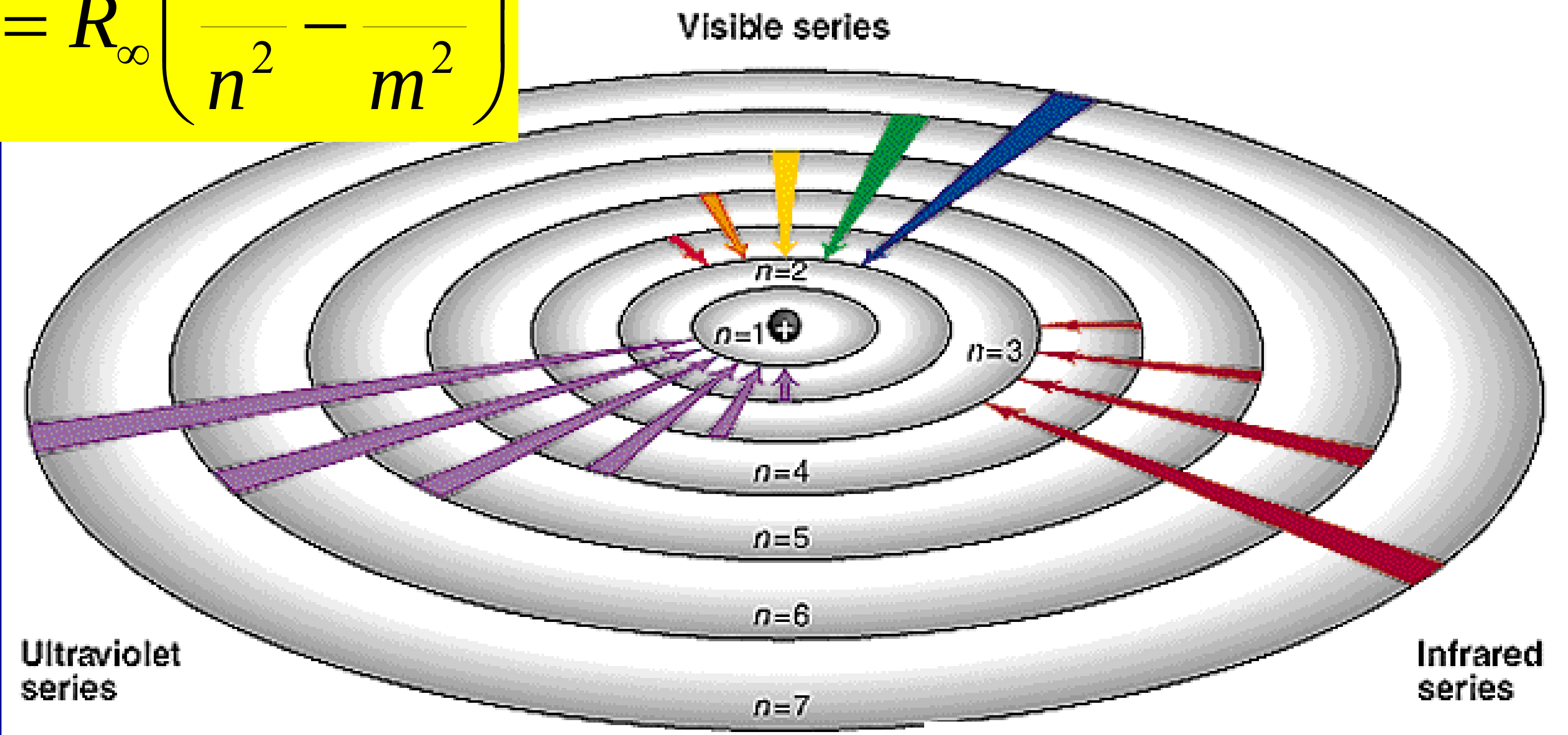
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

Identická rovnice s **Rydbergovou** !!!

Spektrum atomu vodíku

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

n = 2, m = 3, 4,.... Balmerova



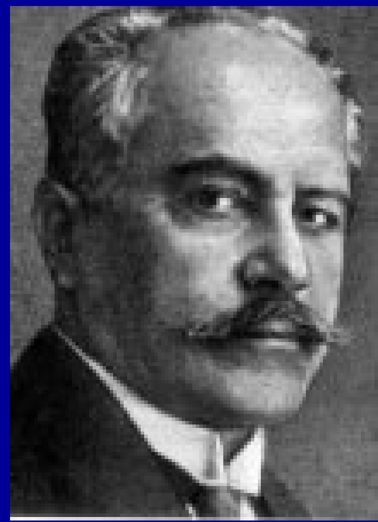
n = 3, m = 4, 5,.... Paschenova

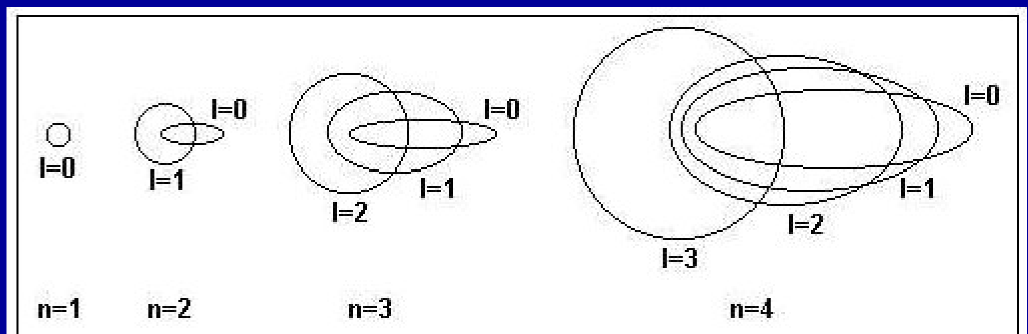
n = 1, m = 2, 3,.... Lymanova

Sommerfeldův model atomu

Vylepšení Bohrova modelu:

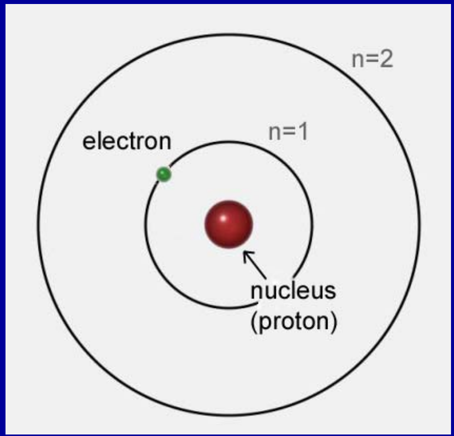
- Eliptické dráhy
- Dvě kvantová čísla
- Výběrová pravidla pro přechody
- Vysvětlení jemné struktury čar H spektra (v magnetickém poli)





Arnold Sommerfeld
(1868 - 1951)

Vzestup a pád Bohrova modelu atomu



Bohrův (planetární) model atomu:

- Jednoduchý a snadno srozumitelný
- Vysvětlil dokonale linie ve vodíkovém spektru
- Vysvětlil kvantování energie v atomu
- Nevysvětloval spektra víceelektronových atomů
- Použitelný jen pro atomy "vodíkového typu" (jádro = Z^+, jediný elektron)

Fundamentálně nesprávný model
byl překonán kvantově-mechanickým modelem

Vlnový charakter světla

Rozptyl na mřížce, interference, difrakce, lom, polarizace

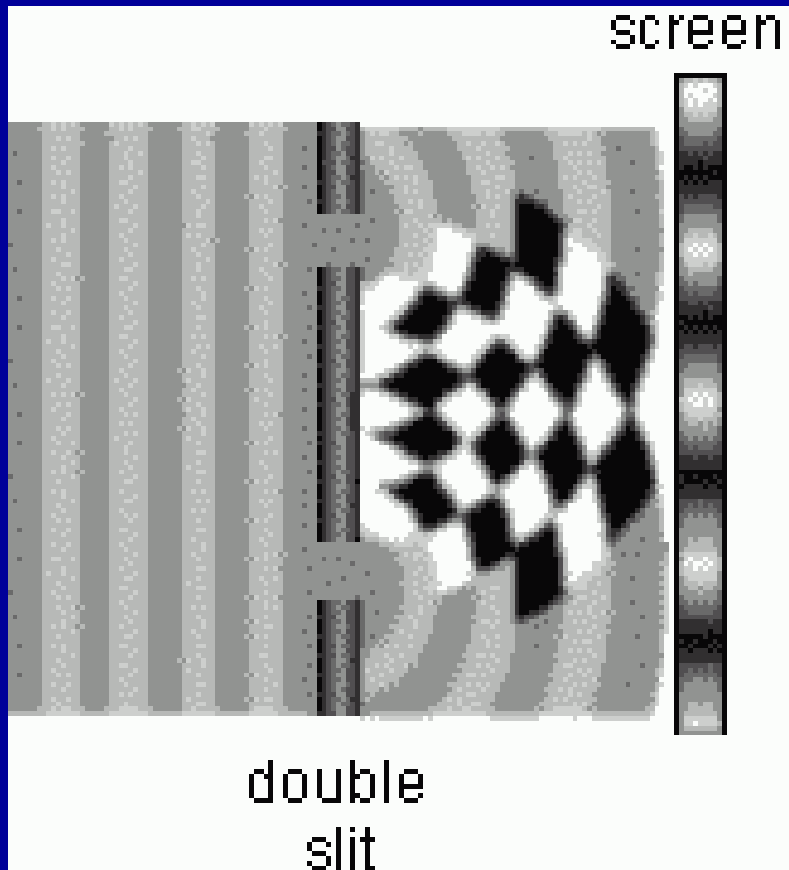
Christian Huygens

Augustin J. Fresnel

Thomas Young

James C. Maxwell

Heinrich Hertz



Částicový charakter světla

Záření černého tělesa, fotoelektrický jev, čárová spektra, maximální vlnová délka rentgenova záření, Comptonův jev

Albert Einstein

Max Planck

Wilhelm K. Roentgen

Henry Moseley

Niels Bohr

Arthur Compton

Částicový charakter světla

Elektromagnetické záření = **vlnění**

$E = h \times \nu$

nebo

Elektromagnetické záření = **částice** – fotony

Comptonův jev 1922

Foton má hmotnost m_f

Planck $E = h \times \nu = h\,c / \lambda$

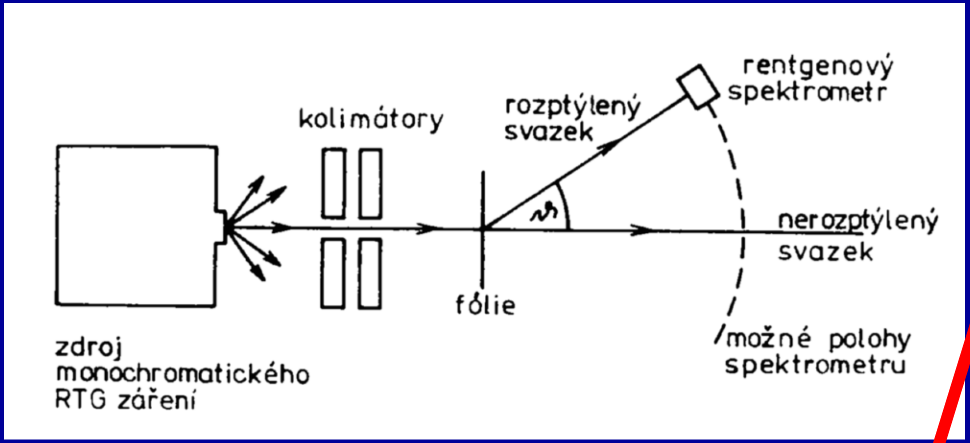
Einstein $E = m_f\,c^2$

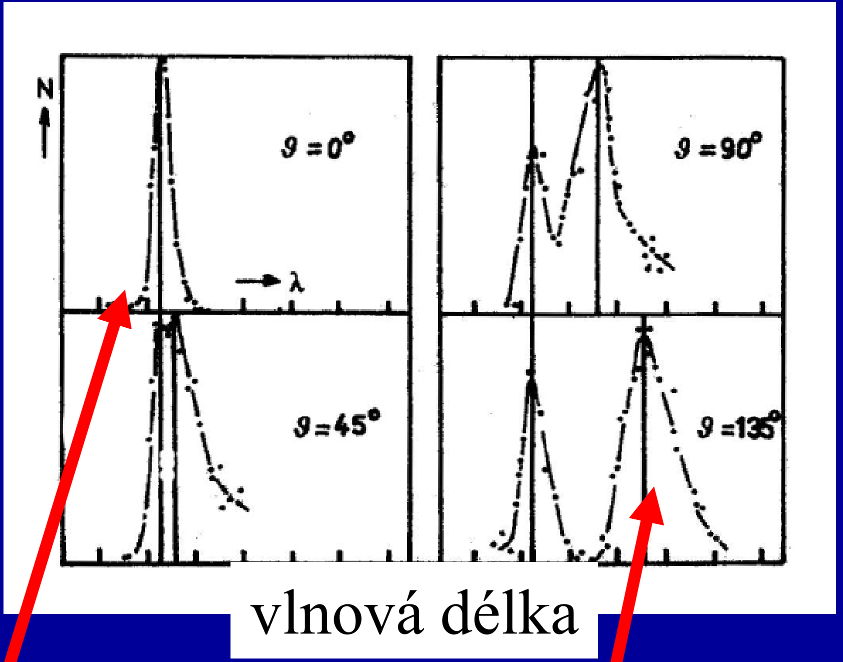
$$m_f = \frac{h}{\lambda c}$$

Arthur H. Compton
(1892 - 1962)
NP za fyziku 1927

Comptonův experiment

Rozptyl monochromatického RTG na uhlíku
N = počet detekovaných fotonů v závislosti na vlnové délce





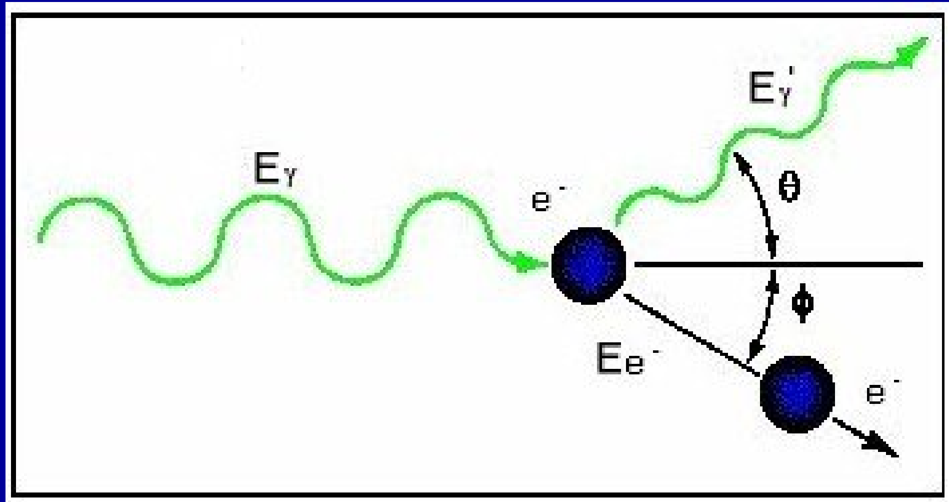
Fotony rozptýlené na jádrech (velmi hmotná, nedojde ke změně vlnové délky)

Fotony rozptýlené na statických elektronech, změna směru, vzrůst vlnové délky = část energie předána

Duální charakter světla

Vlnová délka fotonu se prodlužuje po kolizi s elektronem = **předání energie**

Čím větší úhel θ, tím předal foton více energie elektronu, **vlnová délka klesla**



Fotony elektromagnetického záření = **částice**

$$E'_\gamma = \frac{E_r}{1+(1-\cos\theta)\frac{E_r}{mc^2}}$$

Vlnový charakter elektronu

1923 de Broglieho rovnice

Elektronu přísluší vlnová délka

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Louis de Broglie
(1892 - 1987)
NP za fyziku 1929

Planck + Einstein

$E = h \times f = h \ v/\lambda$ $\qquad E = m\,v^2$

částice

v = rychlost elektronu
mv = p = hybnost elektronu

Vlnový charakter elektronu - elektronová mikroskopie

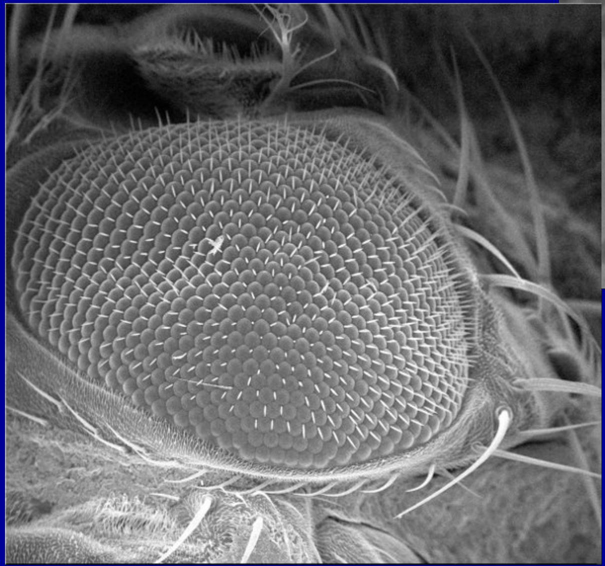
Joseph John Thomson

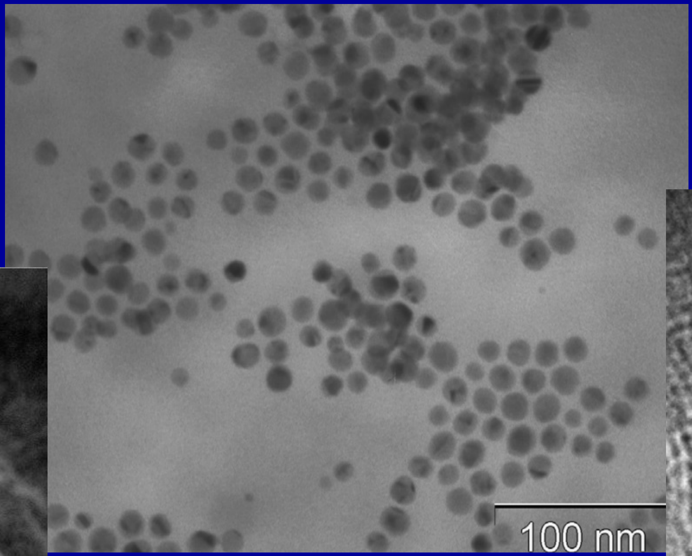
Katodové paprsky, 1898 - 1903

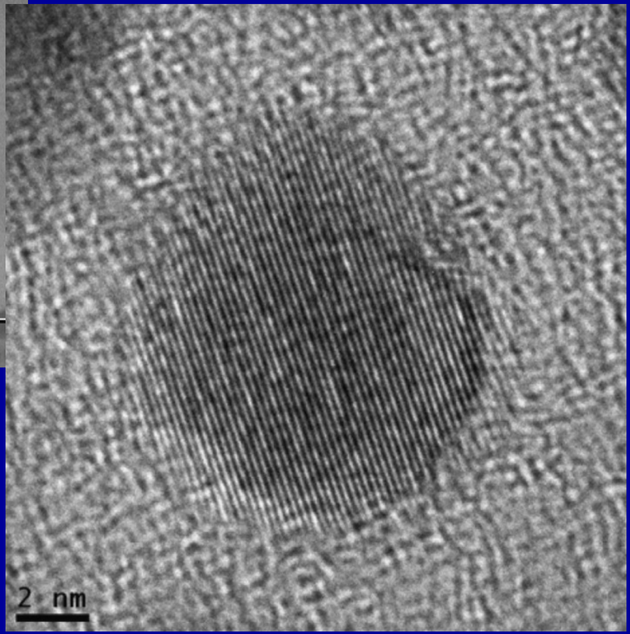
Experimentální potvrzení existence elektronu

TEM

SEM







Elektronová mikroskopie

Vlnový charakter elektronu

Elektronu přísluší vlnová délka

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

v = rychlost elektronu

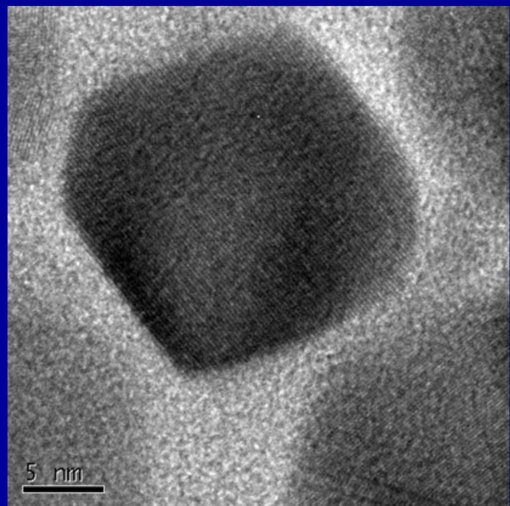
mv = p = hybnost elektronu

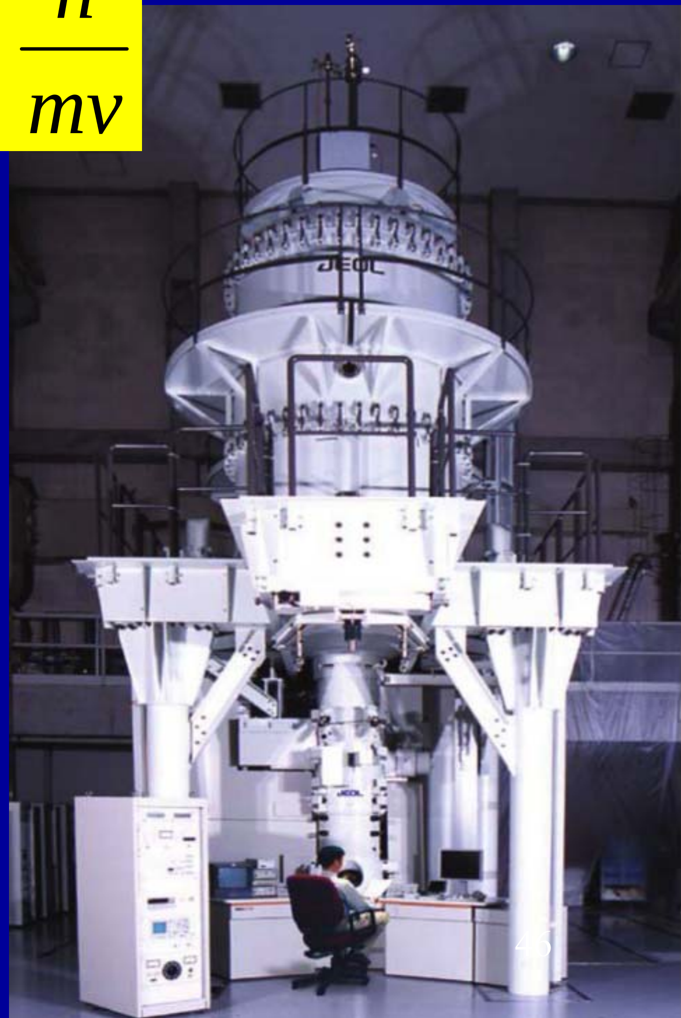
Čím rychlejší e, tím kratší vlnová délka

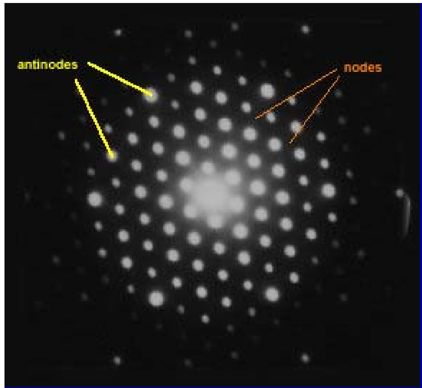
Rozlišení odpovídá vlnové délce

Nejlepší mikroskopy

Rozlišení pod 0,1 nm







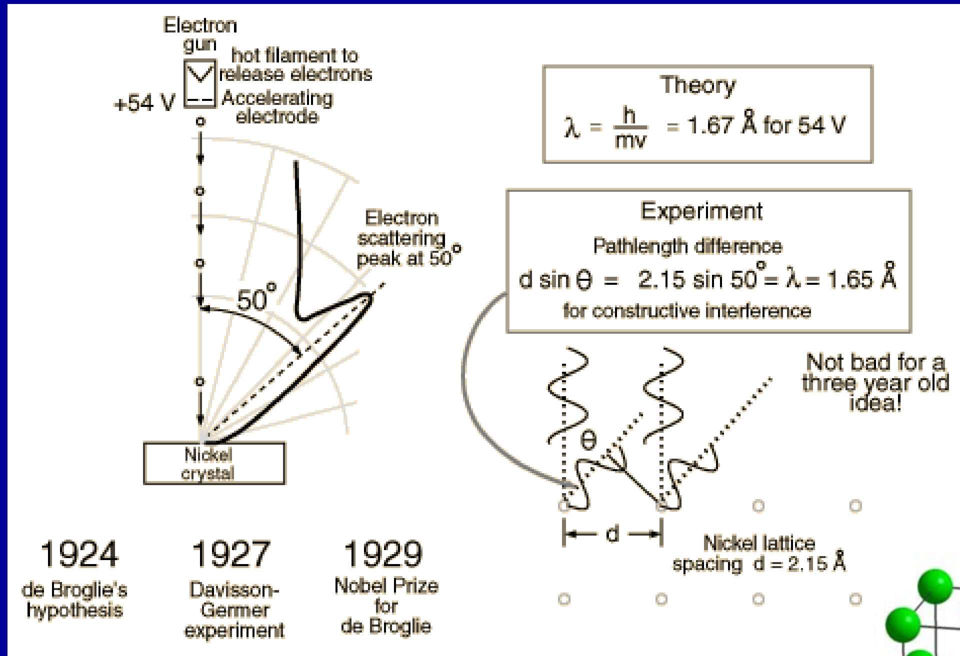
Rozptyl elektronů na krystalu Ni

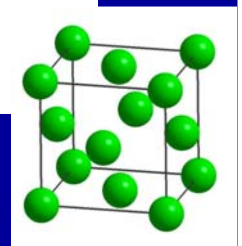
1927

C. J. Davisson
(1881-1958)
L. H. Germer
(1896-1971)

G. P. Thomson
(1892-1975)

NP za fyziku 1937





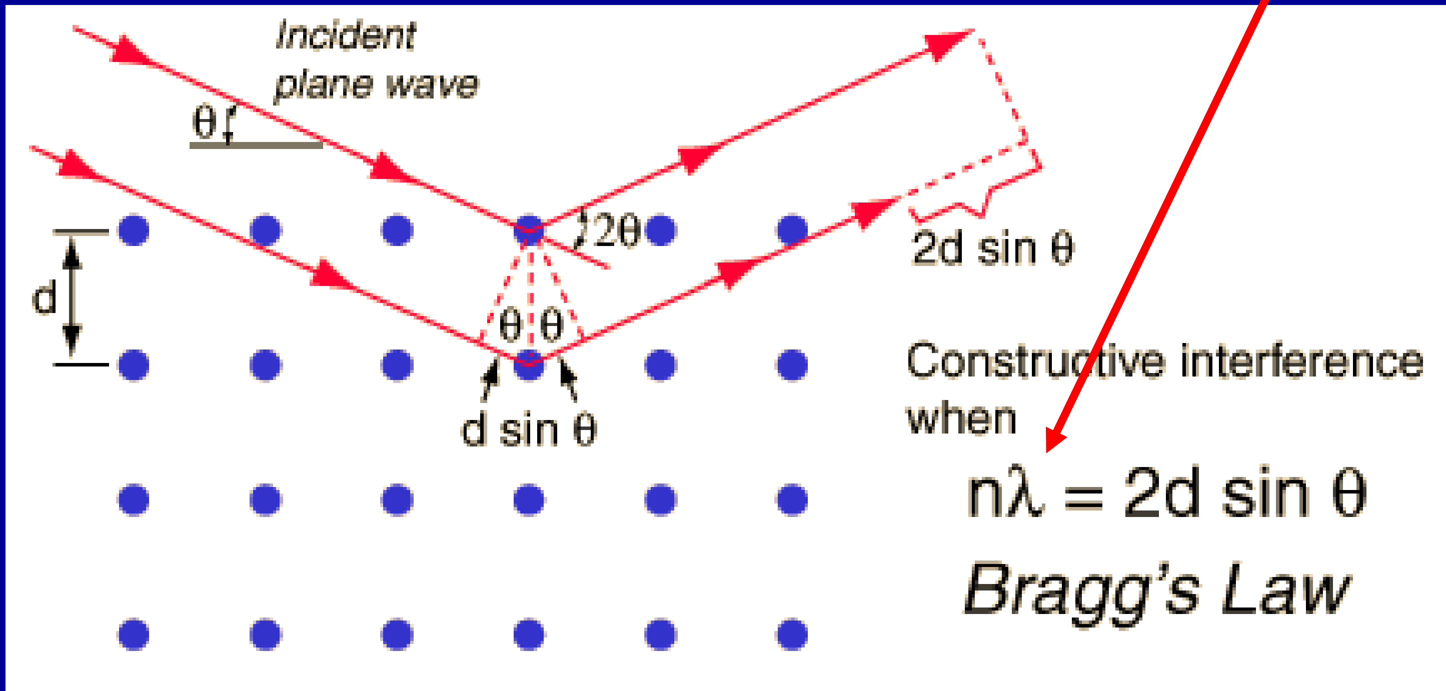
$$E = e \times V = \tfrac{1}{2} m v^2$$

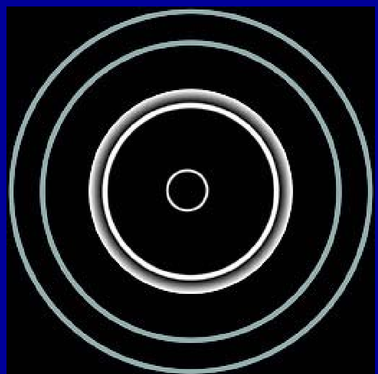
Experimentální důkaz vlnového charakteru elektronu

Částice by se rozptylovaly do všech směrů stejně

de Broglieho
vlnová délka
elektronu λ

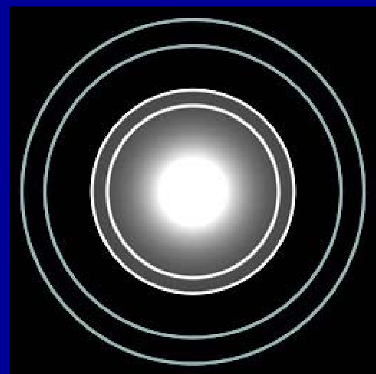
Braggova rovnice





Rentgenovo záření

Elektrony



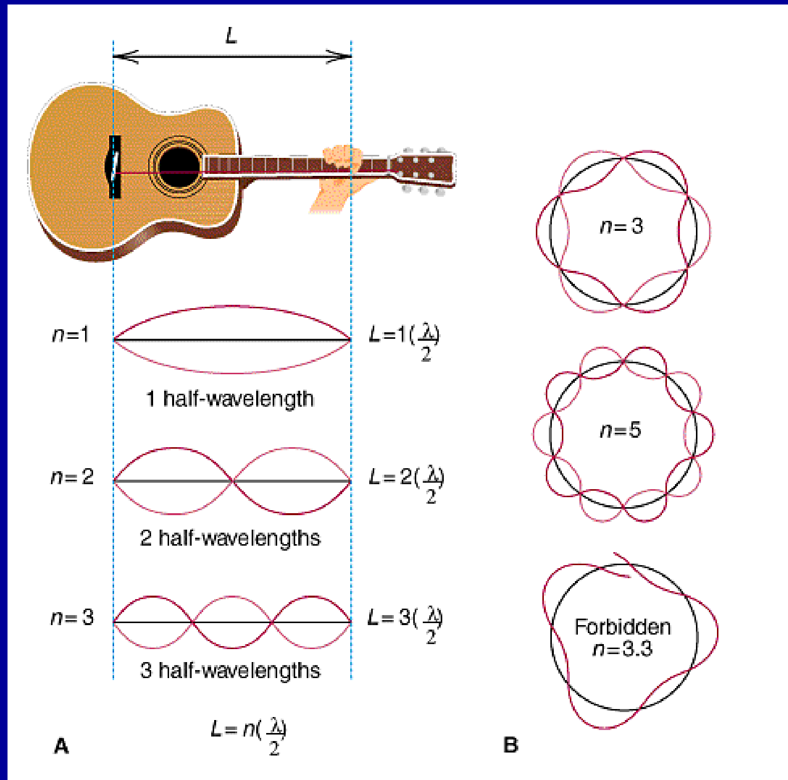
Elektron jako stojaté vlnění

Elektron = vlna
de Broglieho rovnice $\boxed{\lambda = \frac{h}{mv}}$

Každý bod má stálou amplitudu, uzly a vrcholy vlnění zůstávají na stejném místě

Stojaté vlnění na kružnici
o poloměru r

n λ = 2 π r



Spojením rovnic dostaneme

$$\boxed{n\frac{h}{2\pi} = mvr}$$

Toto je ale geniální Bohrův postulát !

Klasická teorie:

Hmota je částicová, má hmotnost

Energie je kontinuální, vlnový charakter

Černé těleso, Planck, energie záření kvantována

Fotoelektrický jev, Einstein, **světlo je částicové**, fotony

Atomová spektra, Bohr, energie atomů kvantována

Difrakce elektronů na krystalu Ni, Davisson

de Broglie, **hmota má vlnový charakter**, energie atomů je kvantována, protože elektrony se chovají jako vlny

Vlnová délka fotonu se prodlužuje po kolizi s elektronem, Compton

Kvantová teorie:

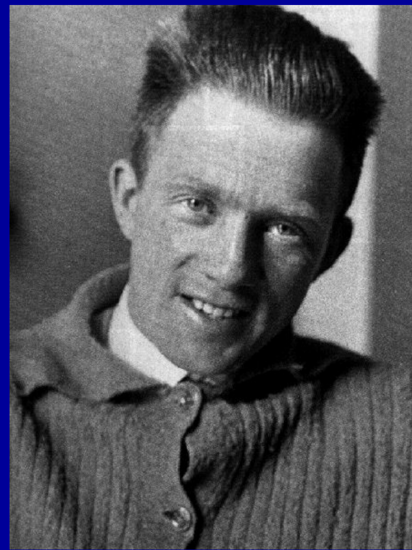
Hmota a energie jsou ekvivalentní, mají hmotnost, jsou částicové, mají vlnový charakter

Heisenbergův princip neurčitosti

1927 Není možné určit zároveň přesně polohu (x) a hybnost (p = m v) elektronu

$$\boxed{\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}}$$

h = 6,626 070 15 × 10^{-34} kg m^2 s^{-1} (= J s)



Werner Heisenberg
(1901 - 1976)
NP za fyziku 1932

Elektron v atomu H v základním stavu
v = 2,18 × 10^{6} m s^{-1}
přesnost 1%, Δv = 10^{4} m s^{-1}

Δx = 0,7 × 10^{-7} m = 70 nm

a_0 = 0,0529 nm **Nelze určit přesnou polohu elektronu v atomu**

Heisenbergův princip neurčitosti

Není možné určit zároveň přesně energii elektronu v daném časovém intervalu (Δt doba měření)

$$\boxed{\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}}$$

h = 6,626 070 15 × 10^{-34} kg m^2 s^{-1} = J s

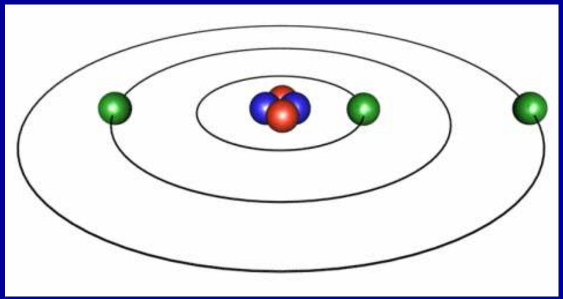
Spektroskopie: šířka čáry ~ doba života excitovaného stavu

Důsledek Heisenbergova principu neurčitosti

Energie elektronu je známa velmi přesně (emisní spektra)

Poloha elektronu tedy nemůže být určena přesně (a_0 = 0,0529 nm)

Kruhové dráhy elektronů kolem jádra s určitým poloměrem jsou nesmysl



Stav elektronu je nutno popsat pomocí **kvantové mechaniky**

a_0 = 0,0529 nm je nejpravděpodobnější poloměr dráhy elektronu

Schrödingerova rovnice

1926 stacionární Schrödingerova rovnice
= postulát, nelze odvodit

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

Erwin Schrödinger
(1887 - 1961)
NP za fyziku 1933

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\,\Psi = 0$$

$\hat{H}$ = Hamiltonův operátor celkové energie (E),
kinetická a potenciální (V) energie

Schrödingerova rovnice

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

Ψ = vlnová funkce – kde je elektron
E = energie – jak pevně je vázán

Schrödingerova rovnice

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

Parciální diferenciální rovnice druhého řádu

- exaktní řešení jen pro **atom H** a jednoelektronové systémy

  (H, He^{+}, Li^{2+},....)

- přibližná řešení pro víceelektronové **atomy** (He,...) a **molekuly**

Řešením diferenciální rovnice jsou dvojice (**E**, **Ψ**):

• Vlastní **vlnové funkce**, **Ψ** - orbitaly | **Ψ** $|^2$ - prostorové rozložení e

• Vlastní hodnoty **energie** elektronu v orbitalech, **E**, jedné vlastní hodnotě E může příslušet více vlnových funkcí (degenerované)

Vlastní vlnové funkce

Ψ(x,y,z) je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice

Stacionární = nezávislá na čase

Jen některé stavy elektronu jsou povoleny - Ψ(x,y,z)

Ψ je komplexní funkce souřadnic x, y, z, nemá fyzikální význam, může nabývat kladných i záporných hodnot

$|\Psi|^2$ má význam **hustoty pravděpodobnosti** výskytu elektronu

Ψ závisí na kvantových číslech (celá čísla): n, l, m_l, m_s

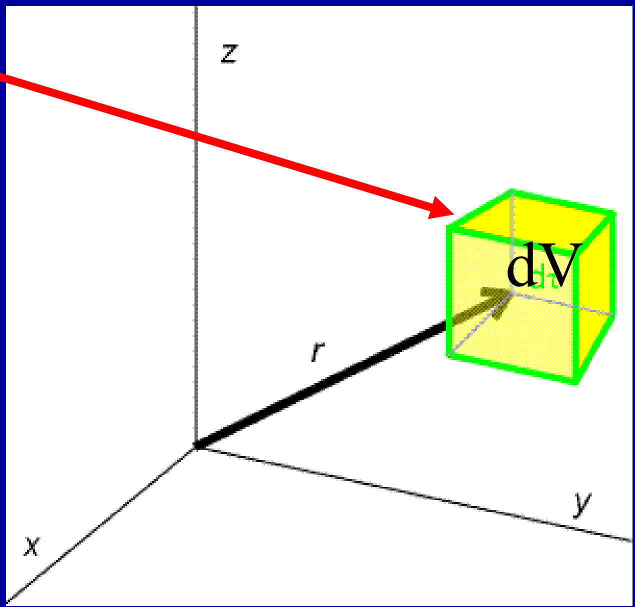
Bornova interpretace vlnové funkce

Ψ(x, y, z) je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice,

(Ψ nemá fyzikální význam)

$|\Psi|^2\,dV$ pravděpodobnost výskytu elektronu v objemu dV v místě **r**

(dV= dx dy dz)



Max Born
(1882 - 1970)
NP za fyziku 1954