

Atom vodíku

Nejjednodušší soustava: proton + elektron

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

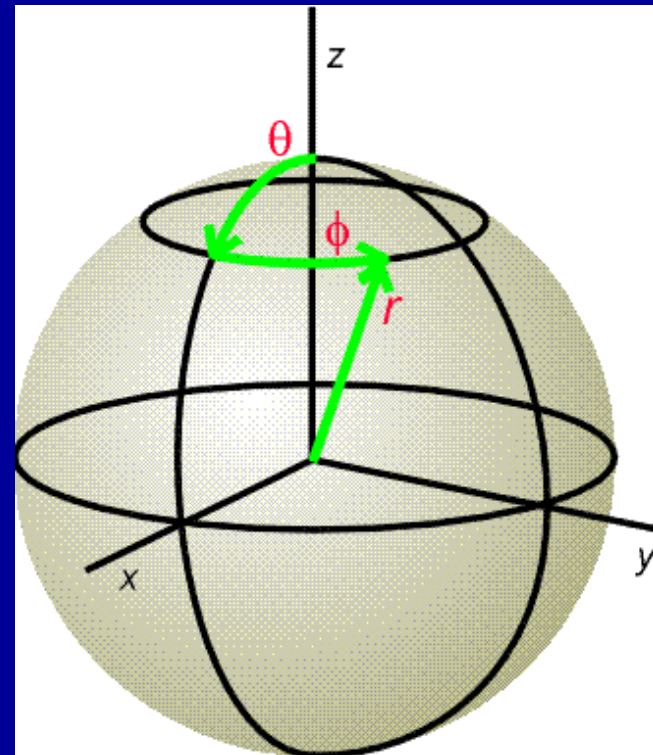
Schrödingerova rovnice je řešitelná exaktně pro atom H:

- Vlnové funkce Ψ
- Energie E

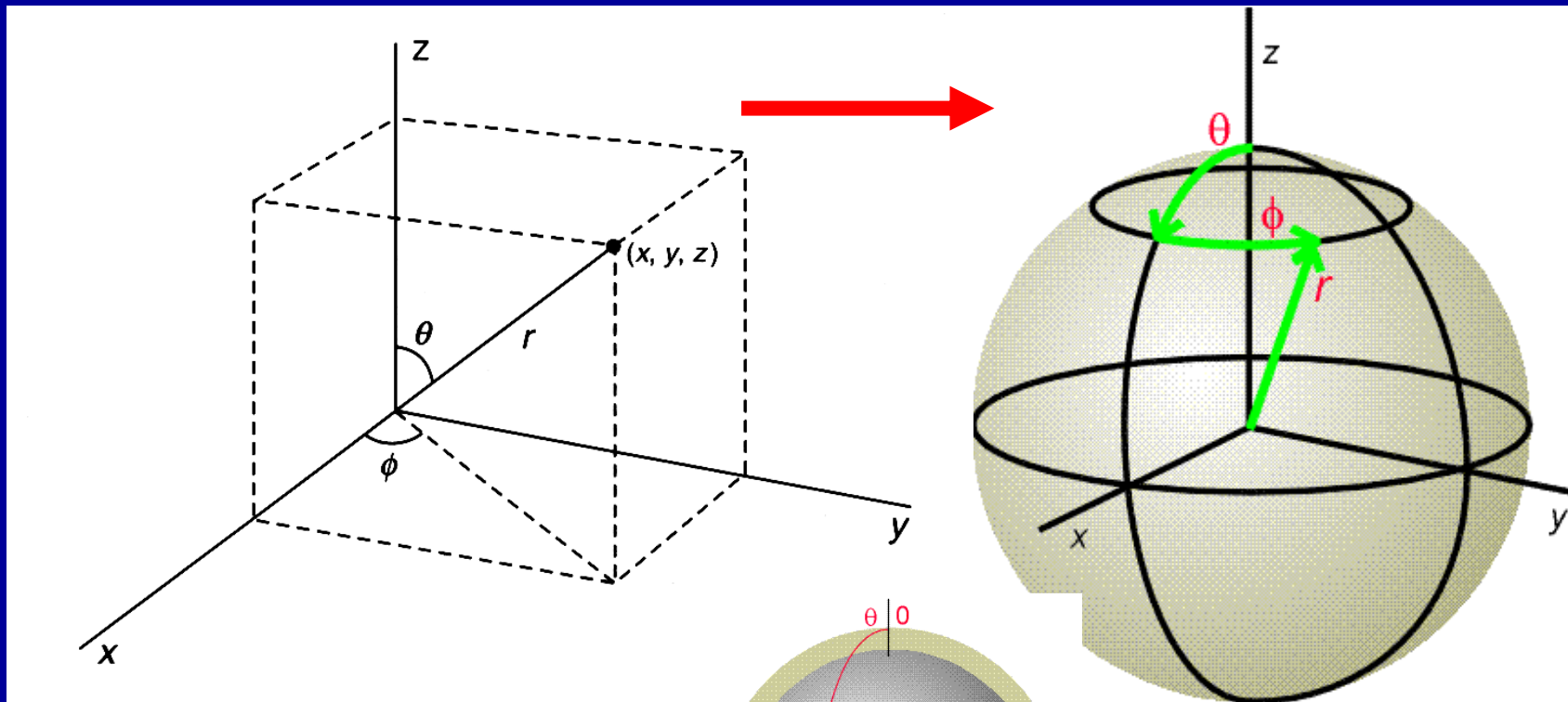
Kulová symetrie = výhoda

Potenciální energie mezi $p + e$

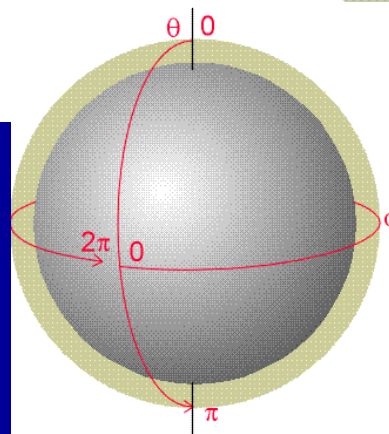
$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



Polární souřadnice – využití kulové symetrie atomu



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



$$\begin{aligned}x &= ? \\y &= ? \\z &= r \cos \theta\end{aligned}$$

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 , (pro dané n nabývá l hodnot 0 až $n - 1$)
 $l = 0$ (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), 4 (g), 5 (h),

Magnetické kvantové číslo m_l , (pro dané l nabývá m_l 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 $\Psi_{n, l, m}(r, \theta, \phi)$

$$\varphi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad \mathbf{n, l, m_l}$$

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

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

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

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

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

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

- Řešení Schrödingerovy rovnice pro atom H
- 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

Vlastní hodnoty energie E 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, tím nižší má energii, jednoelektronové ionty (He^+ , Li^{2+} ,)

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

Odpovídá Bohrově rovnici!!

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

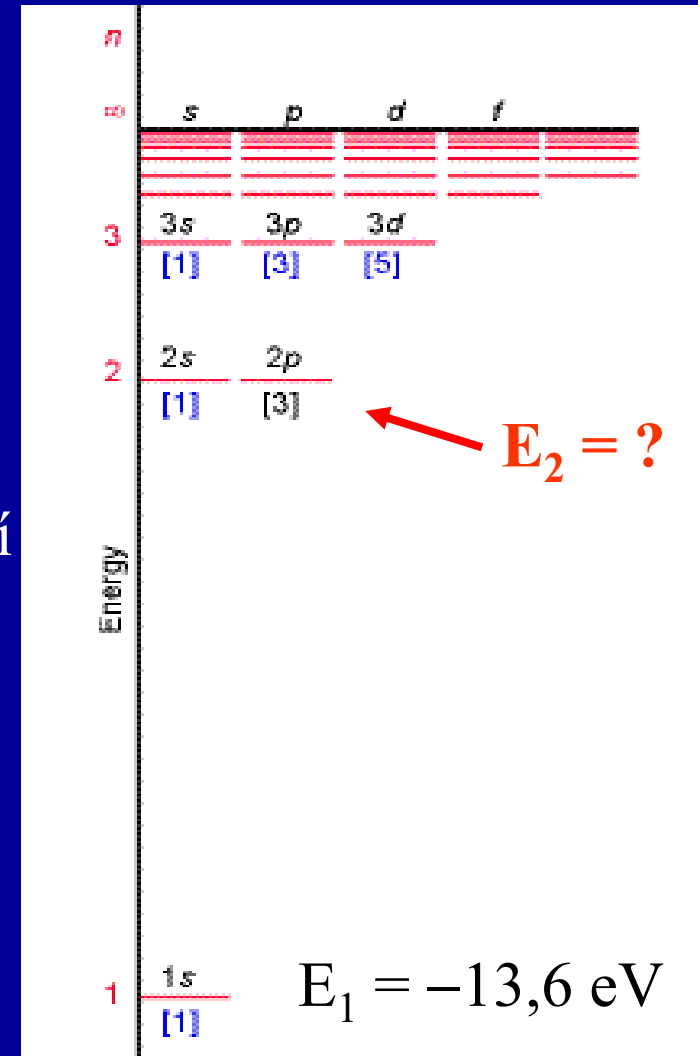
Vlastní hodnoty E elektronu v atomu H typu

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

- Hlavní kvantové číslo n
- Energie hladiny závisí jen na n
- Vyšší n má vyšší energii - méně stabilní
- n stejné jako v Bohrově modelu
- Přípustné hodnoty $n = 1$ až ∞

Pro každé n existuje n^2
degenerovaných hladin

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



Orbitální moment hybnosti

Popisuje pohyb elektronů v orbitalech

L = orbitální moment hybnosti (vektor)

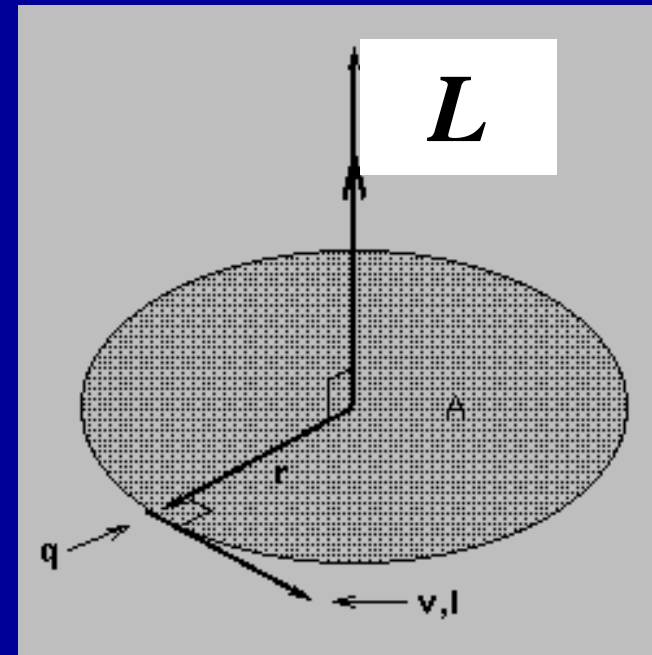
$$L = m \times v \times r = p \times r$$

Velikost L je kvantována

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

Velikost L_z je kvantována číslem m_l

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



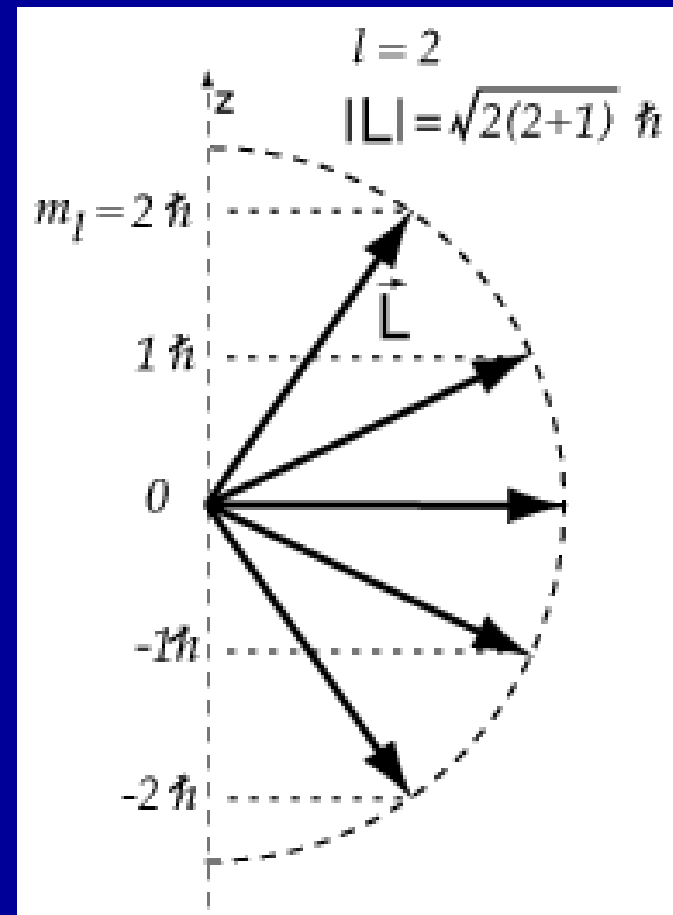
Kvantování orbitálního momentu hybnosti

Velikost L je kvantována číslem l

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

Velikost L_z je kvantována číslem m_l

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



Vedlejší kvantové číslo l

Určuje typ orbitalu, nabývá hodnot 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

(nabývá hodnot $+l, \dots, 0, \dots, -l$)

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

Kvantová čísla

Pro každé n existuje n^2 degenerovaných hladin

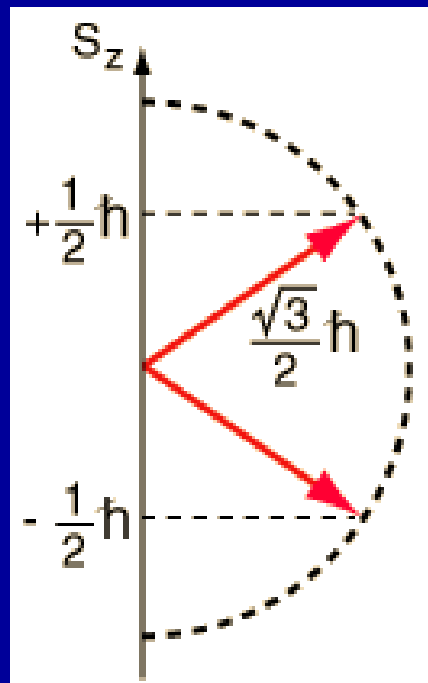
	s	p	d	f	g	h
$l =$	0	1	2	3	4	5
$n = 1$	1s					
$n = 2$	2s	2p				
$n = 3$	3s	3p	3d			
$n = 4$	4s	4p	4d	4f		
$n = 5$	5s	5p	5d	5f	5g	
$n = 6$	6s	6p	6d	6f	6g	6h

Magnetické spinové kvantové číslo m_s

Diracova rovnice
Zahrnul relativitu

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

Vlastní moment hybnosti = spin

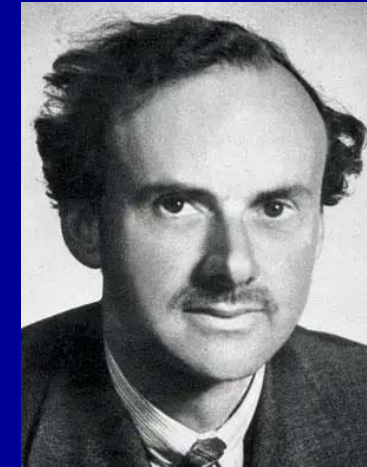


$$S = h/2\pi [s(s+1)]^{1/2}$$

$$s = 1/2$$

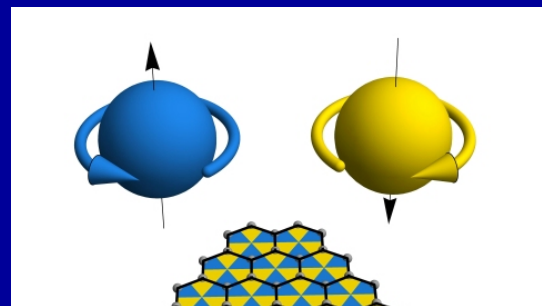
$$S_z = m_s h/2\pi$$

$$m_s = \pm 1/2$$



Paul Dirac
1902 – 1984

NP za fyziku 1933
Předpověď antihmoty



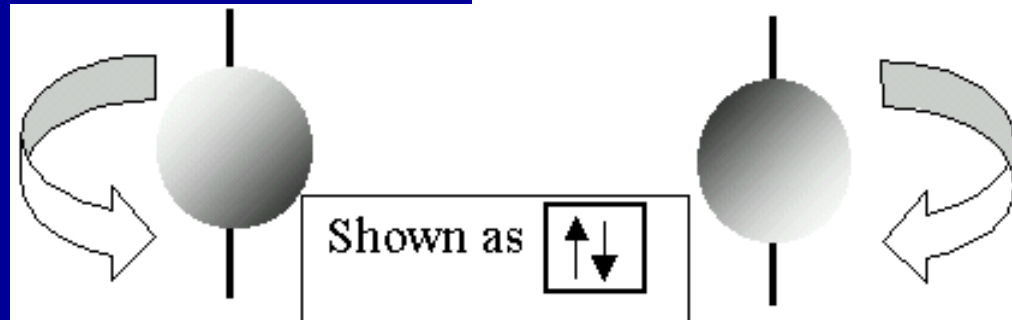
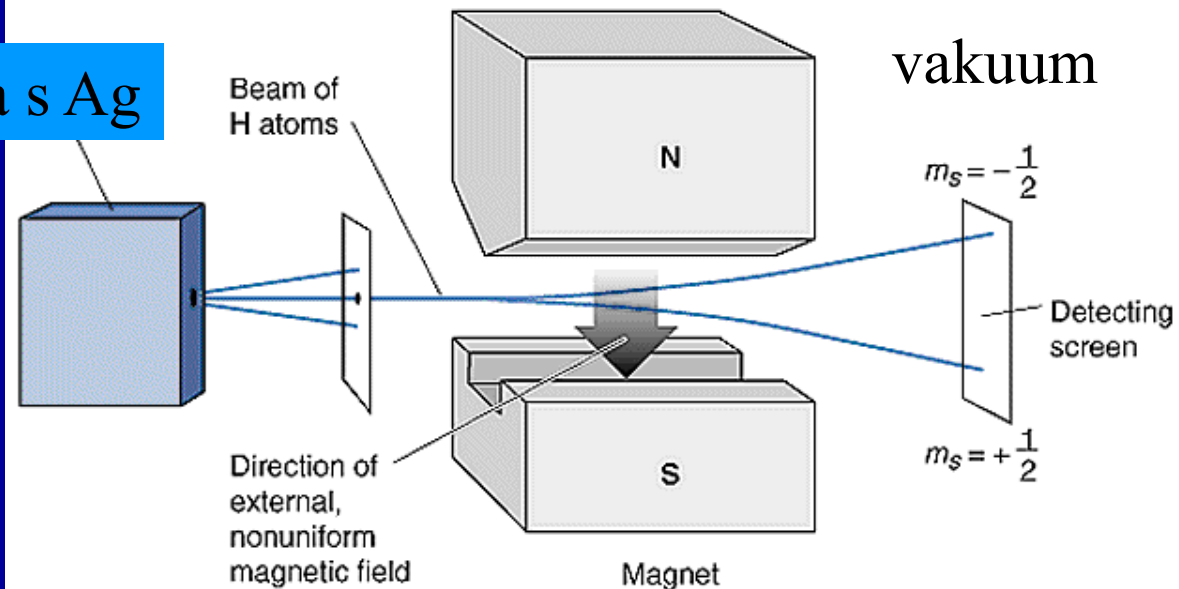
Magnetické spinové kvantové číslo m_s

Stern-Gerlachův experiment

Nehomogenní magnetické pole

S = spinový moment hybnosti

Píčka s Ag

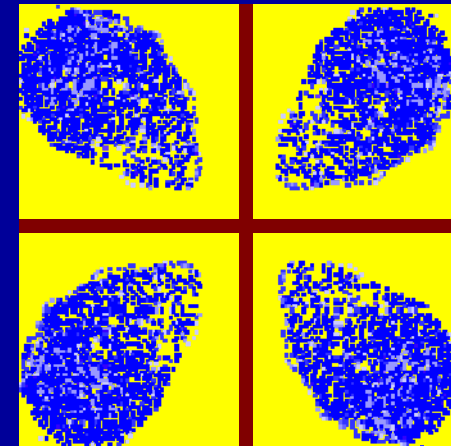
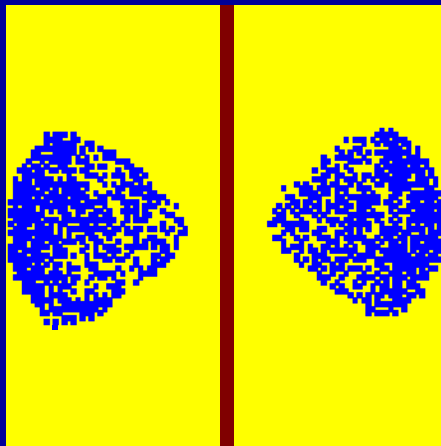
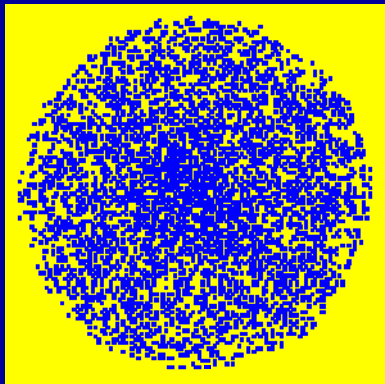


Spin je kvantová vlastnost částic – nemá mechanickou obdobu

Orbital

Polohu elektronu nelze určit přesně – Heisenbergův princip
Lze 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)

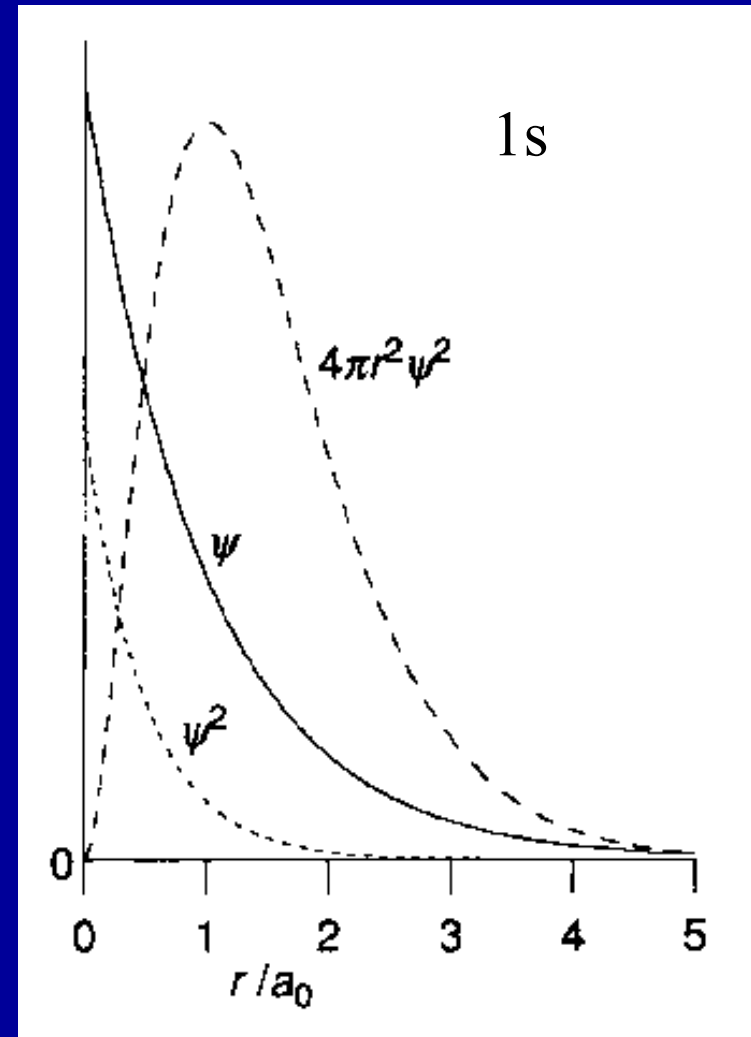


$\Psi =$ Vlnová funkce

Vlnové funkce Ψ jsou řešením Schrödingerovy rovnice
nemají fyzikální význam

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

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



Pravděpodobnost výskytu elektronu

Polární souřadnice

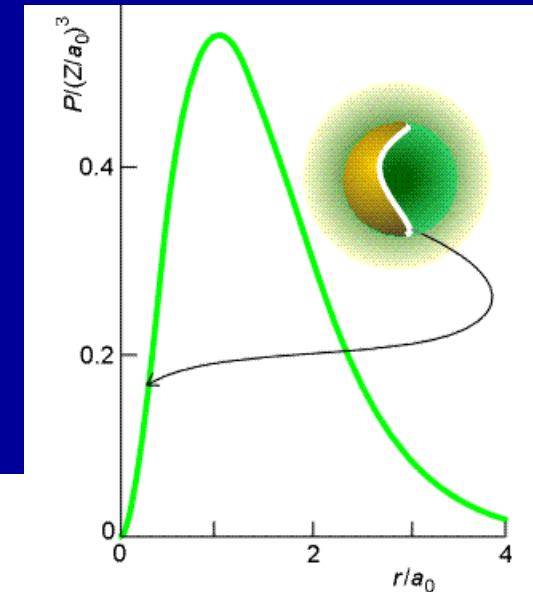
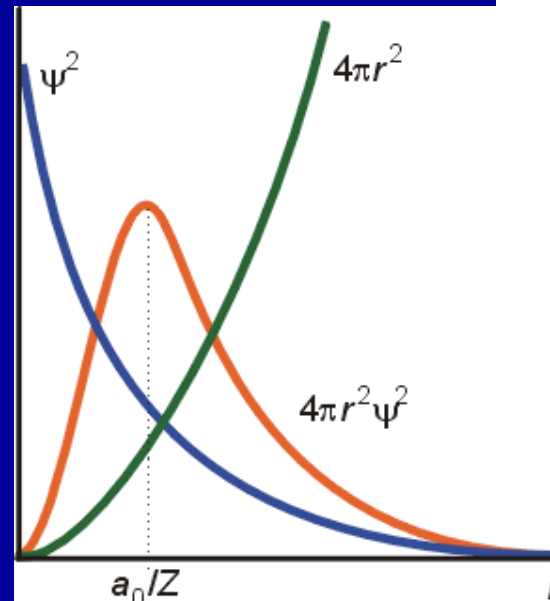
$R_{n,1}(r)$ radiální část vlnové funkce

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

Radiální distribuční funkce

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

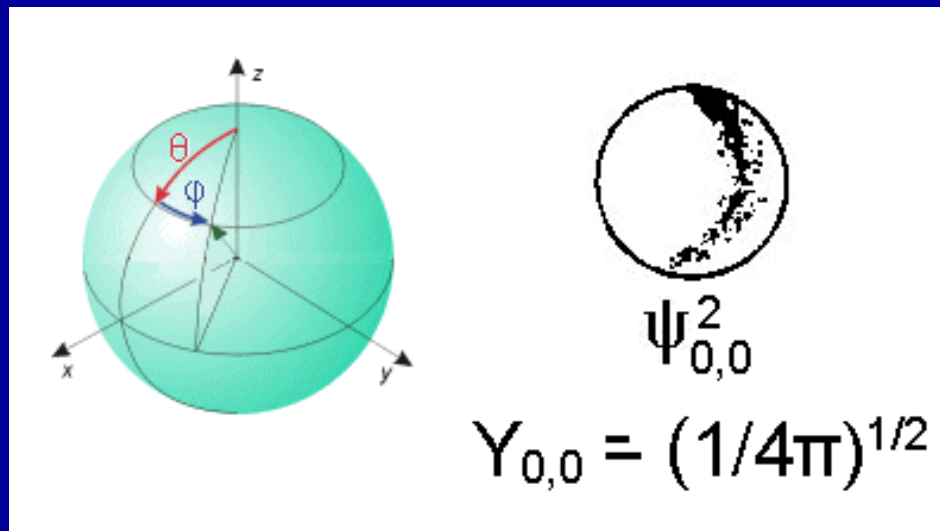
P = Pravděpodobnost výskytu elektronu v objemu tvaru kulové slupky tloušťky dr ve vzdálenosti r



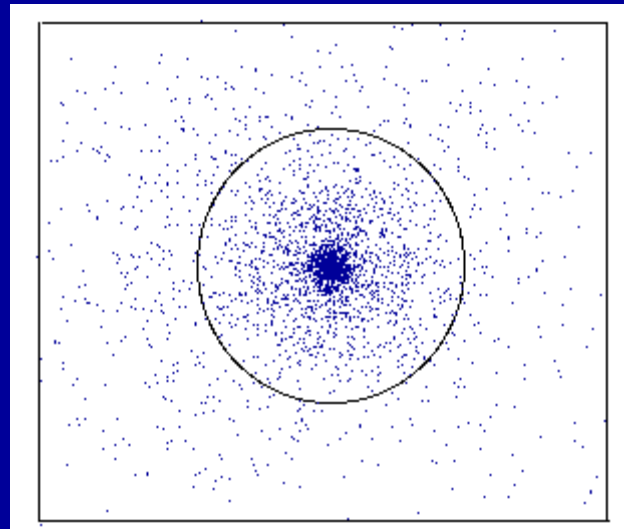
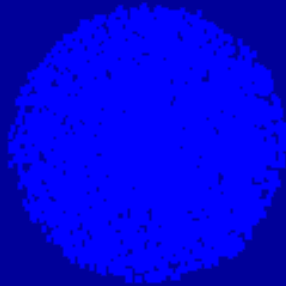
Vlnové funkce s-orbitalů

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

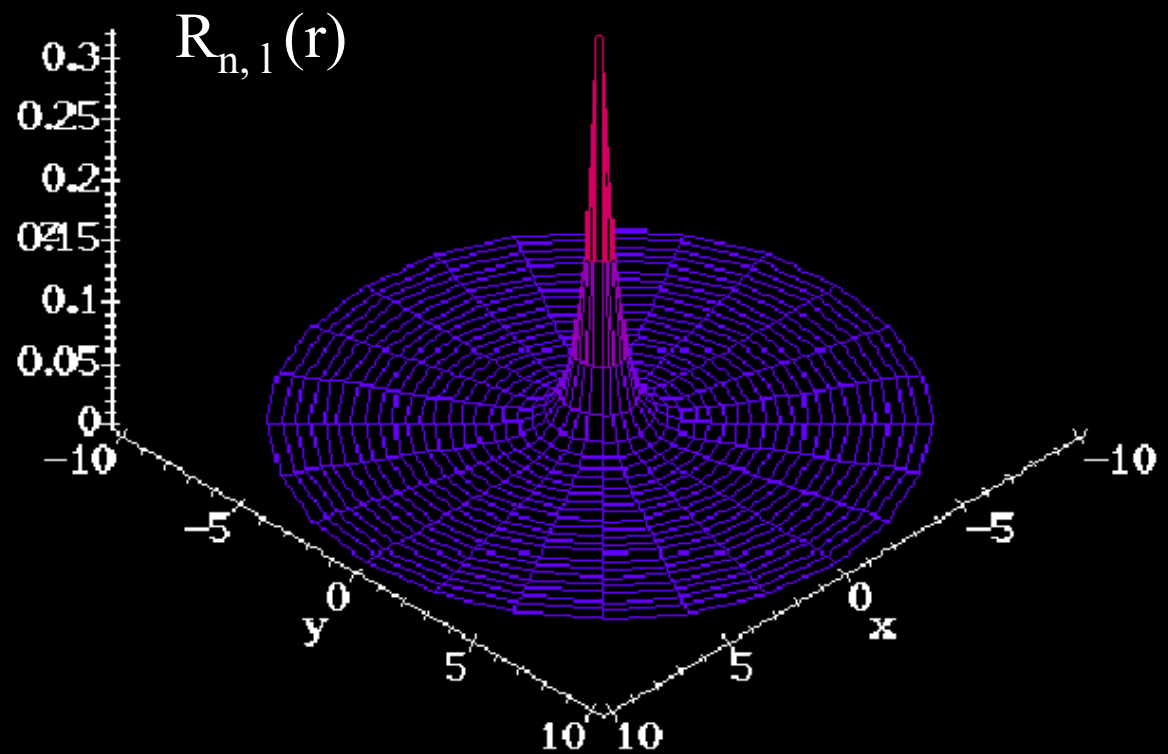


Atomový orbital 1s

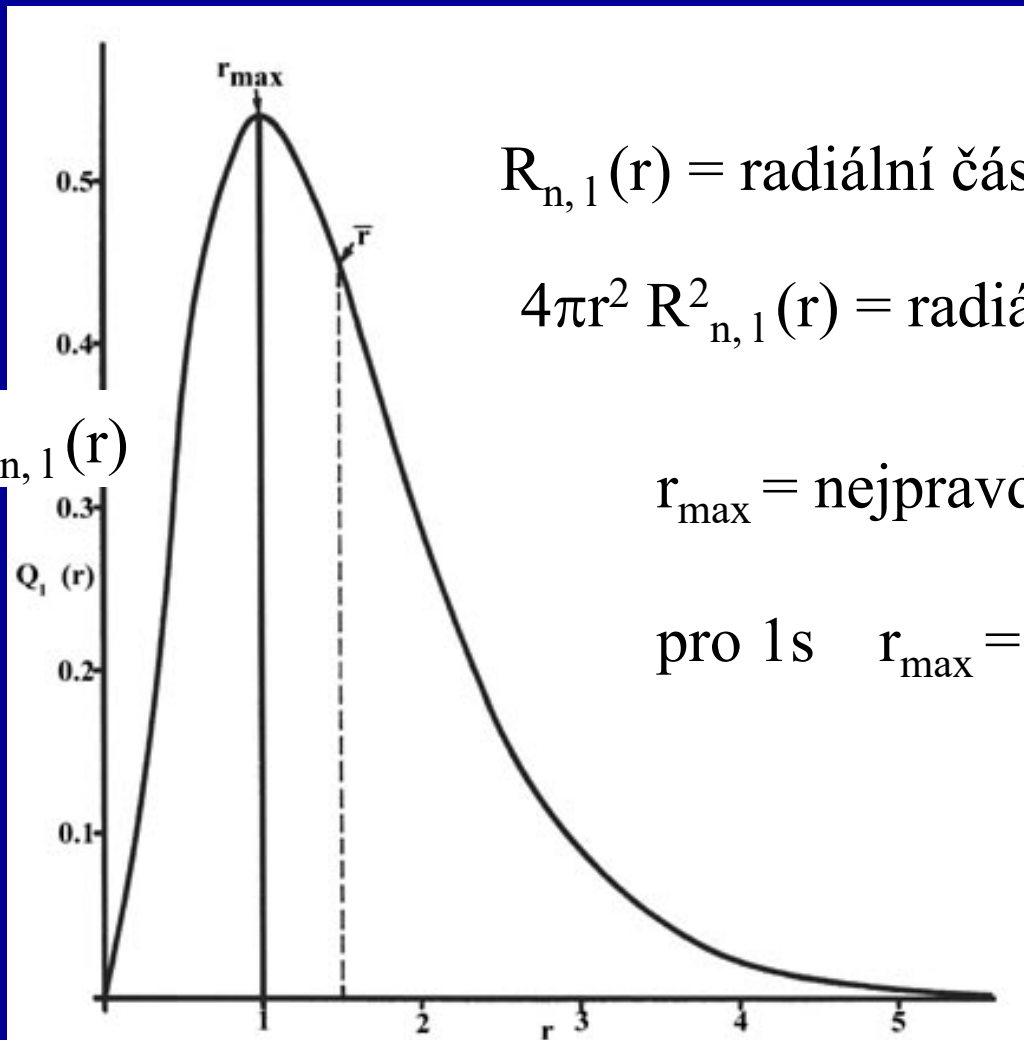


Vlnová funkce 1s

$$n = 1, l = 0$$



Radiální distribuční funkce



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

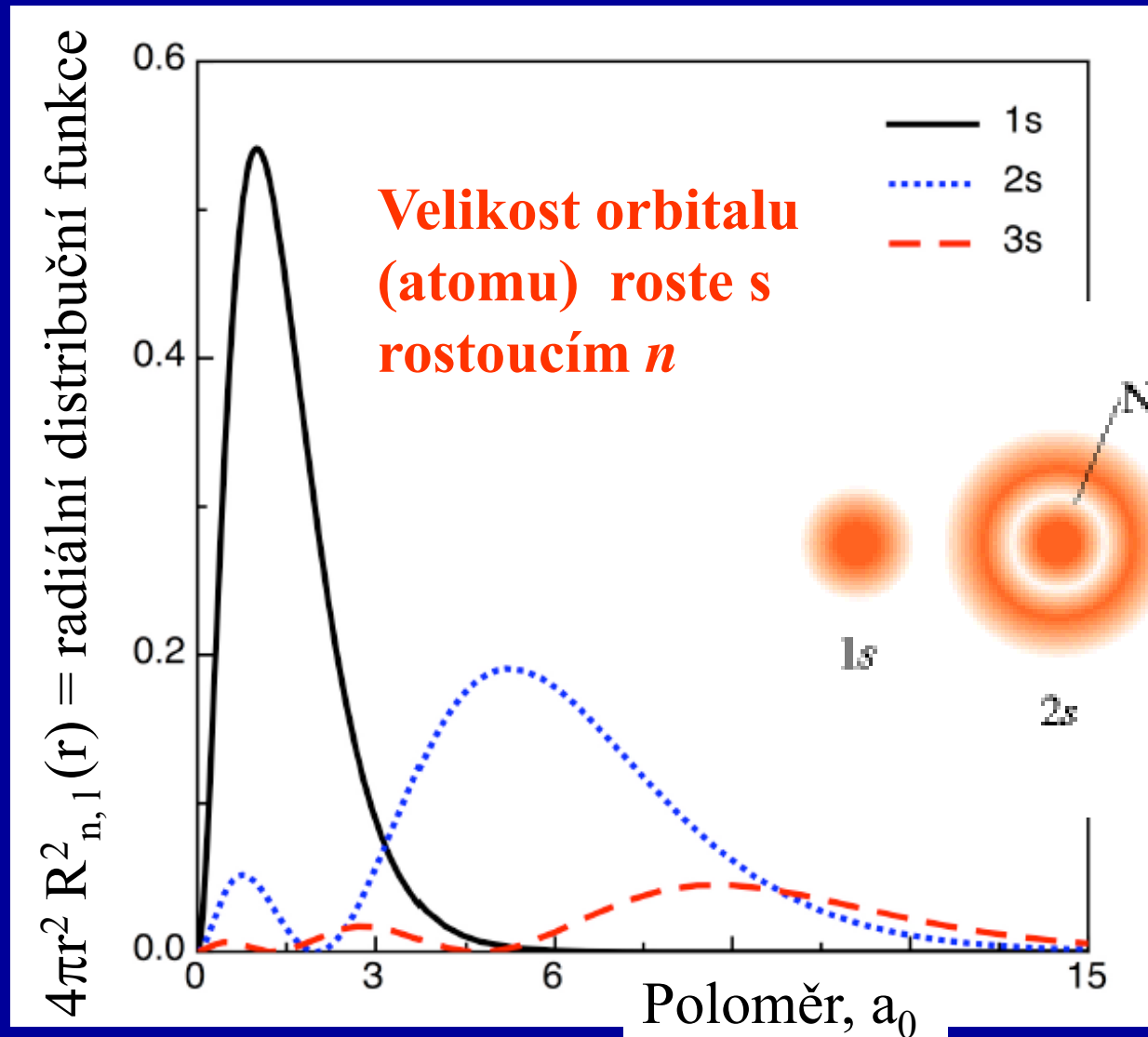
$R_{n,1}(r)$ = radiální část vlnové funkce atomu H

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

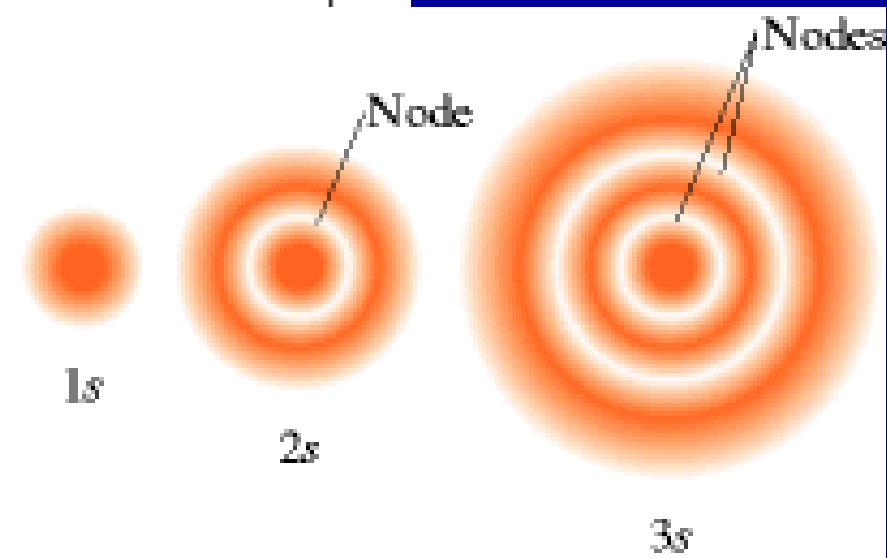
r_{\max} = nejpravděpodobnější poloměr

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

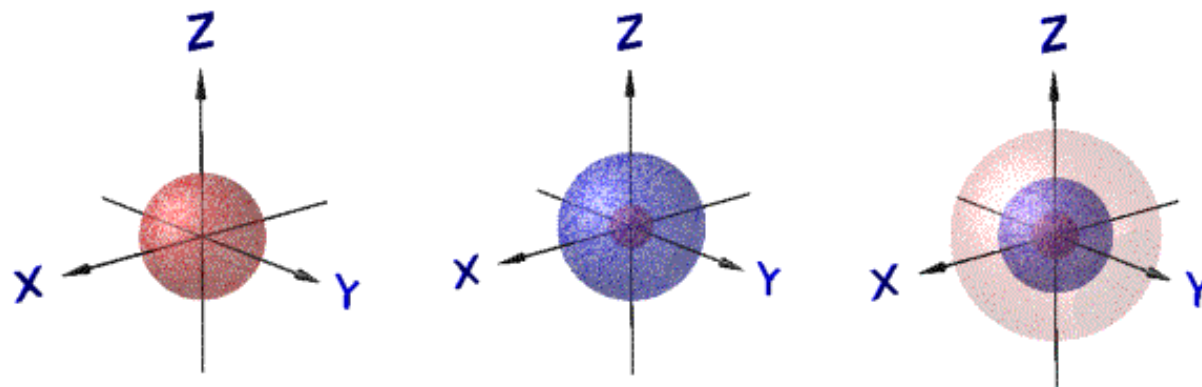
Radiální distribuční funkce s-orbitalů



Počet nodálních ploch
 $n - l - 1$



Orbital

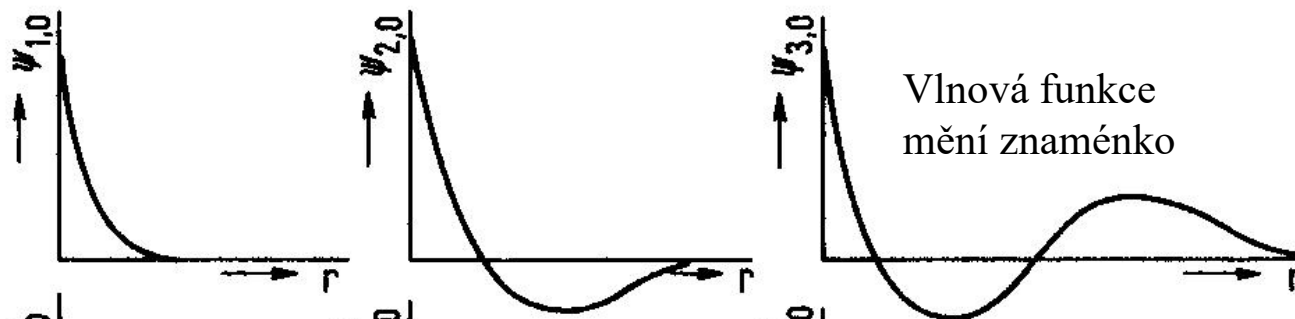


1s

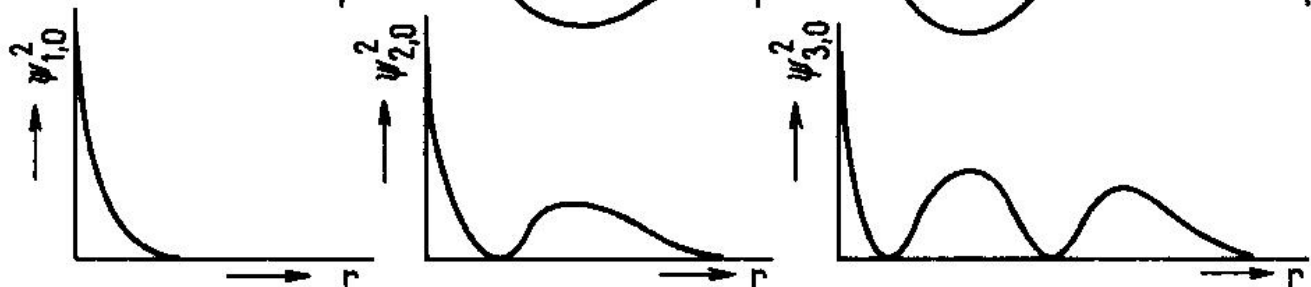
2s

3s

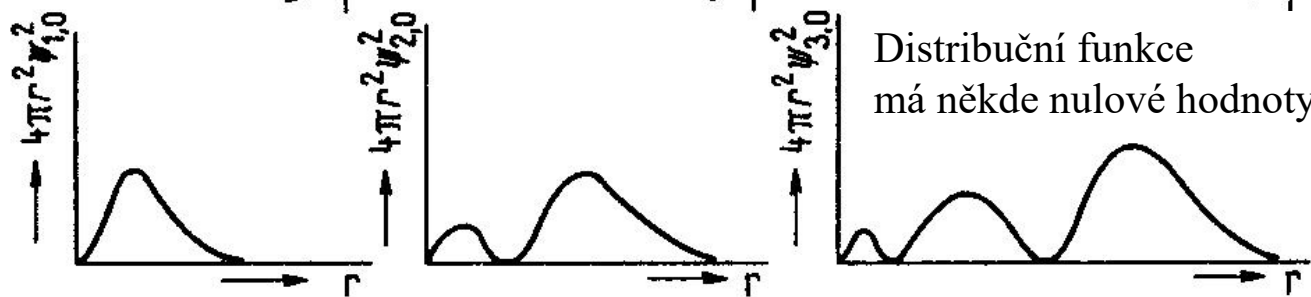
Vlnová funkce



Hustota pravděpodobnosti



Radiální rozložení (distribuční fce)



Uzlové (nodální) plochy v radiální distribuční funkci

Uzlová (nodální) plocha

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

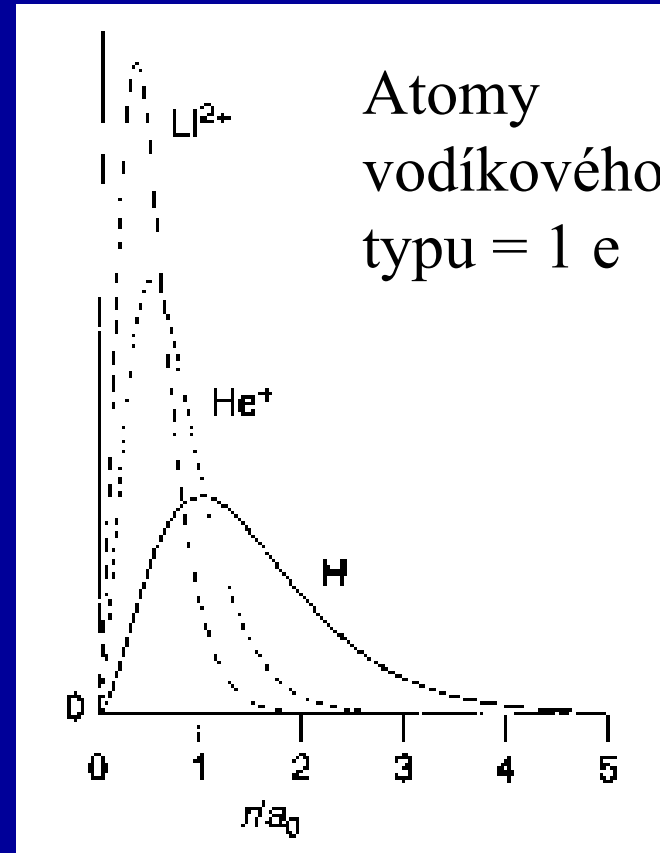


Počet kulových uzlových (nodálních) ploch
v radiální distribuční funkci $n - l - 1$

Účinek Z na radiální část vlnové funkce s

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


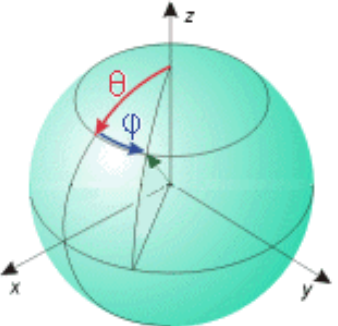


Radiální distribuční funkce $1s$



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

Angulární část vlnové funkce p-orbitalů

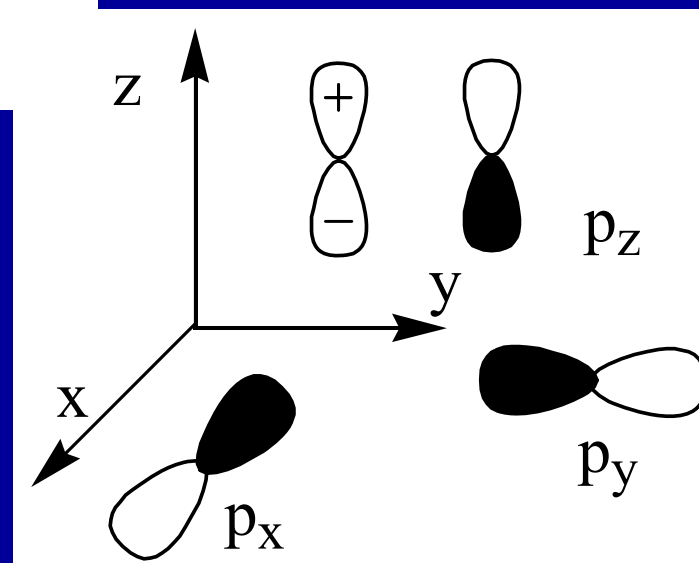
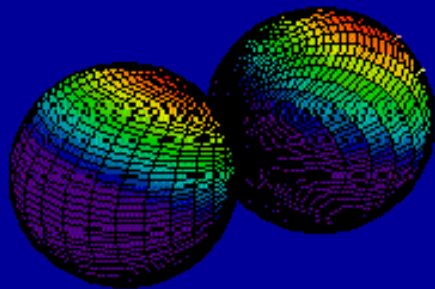
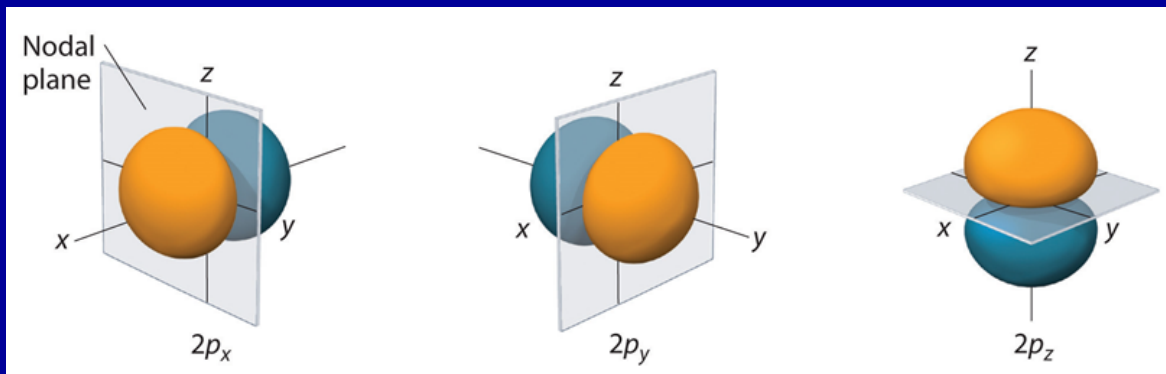
Angulární část vlnové funkce určuje tvar orbitalu
Stejná pro všechny hodnoty n


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

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

$$Y_{1,0} = (1/4\pi)^{1/2} 3^{1/2} \cos\theta$$
$$Y_{1,\pm 1} = (1/4\pi)^{1/2} (\mp 3/2)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

Angulární část vlnové funkce p-orbitalů

Angulární část vlnové funkce určuje tvar
Stejná pro všechny hodnoty n

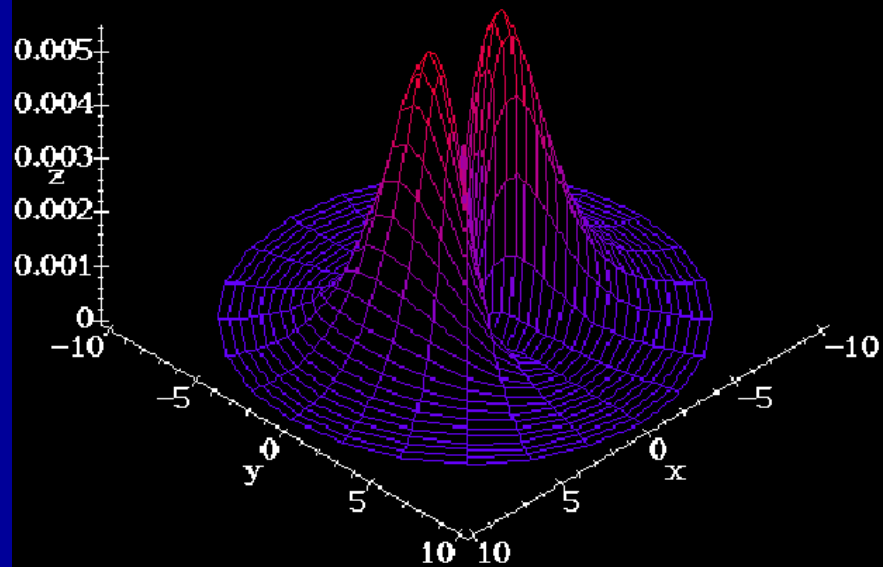
$$n = 2, l = 1, m = 1, 0, -1$$



2p - orbitaly

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

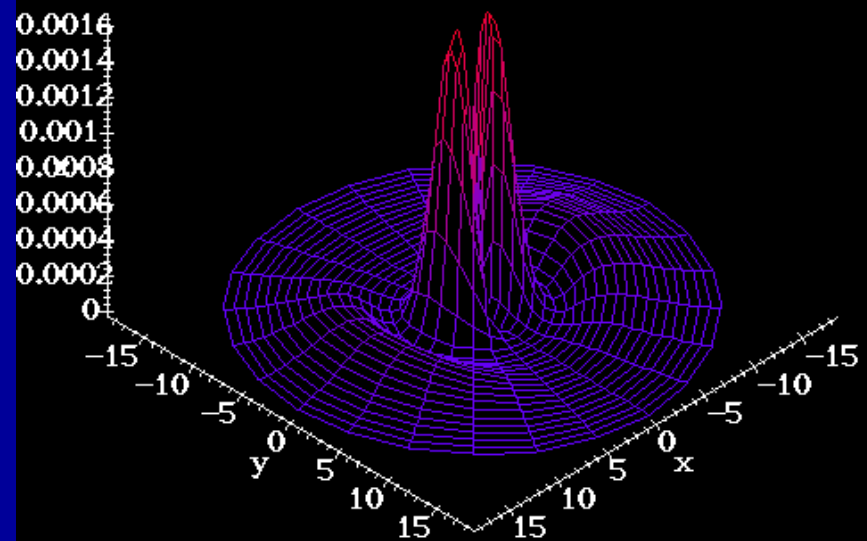
$$n = 2, l = 1, m = 0$$



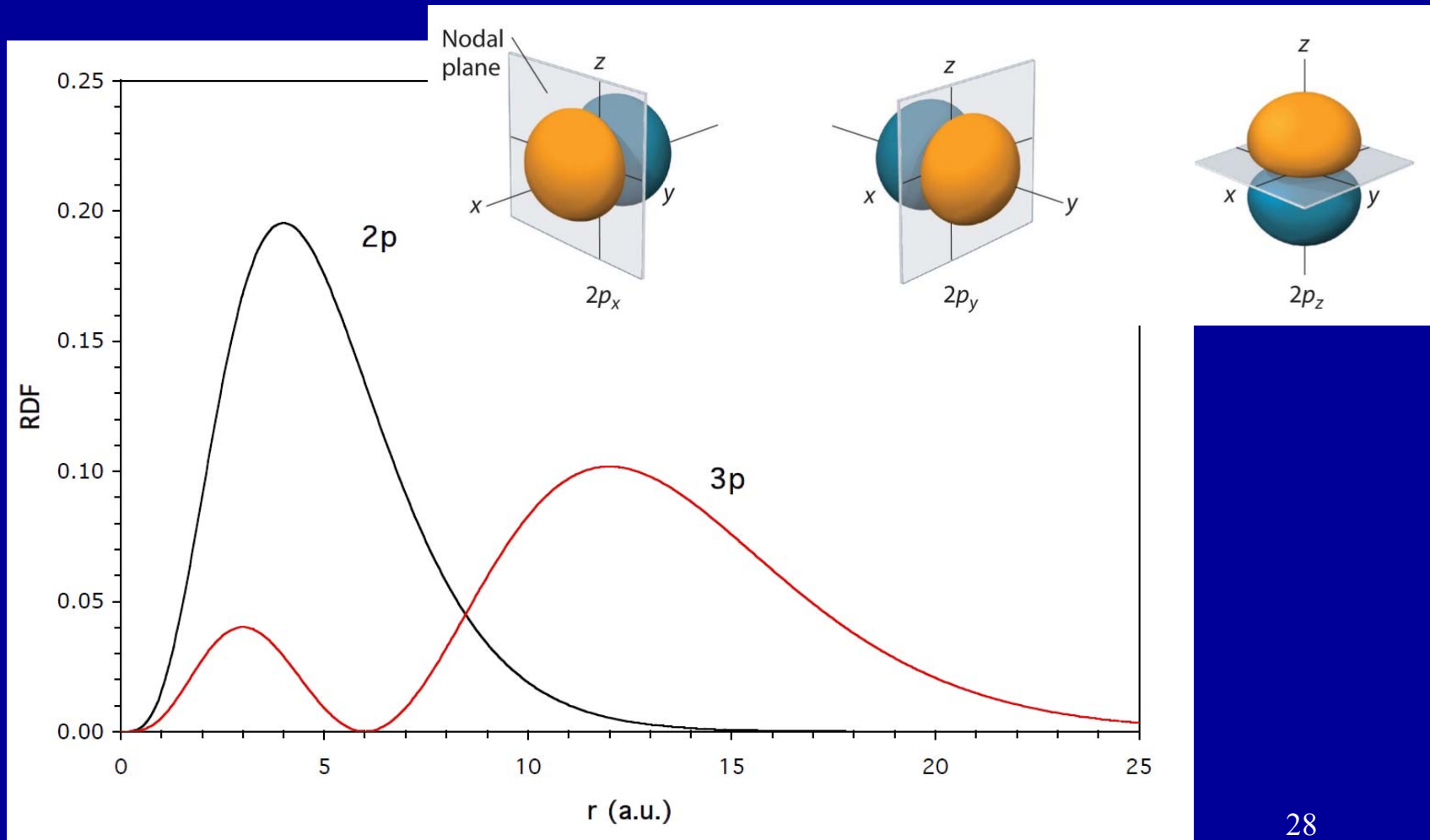
3p - orbitaly

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

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



Radiální a angulární část vlnové funkce p-orbitalů

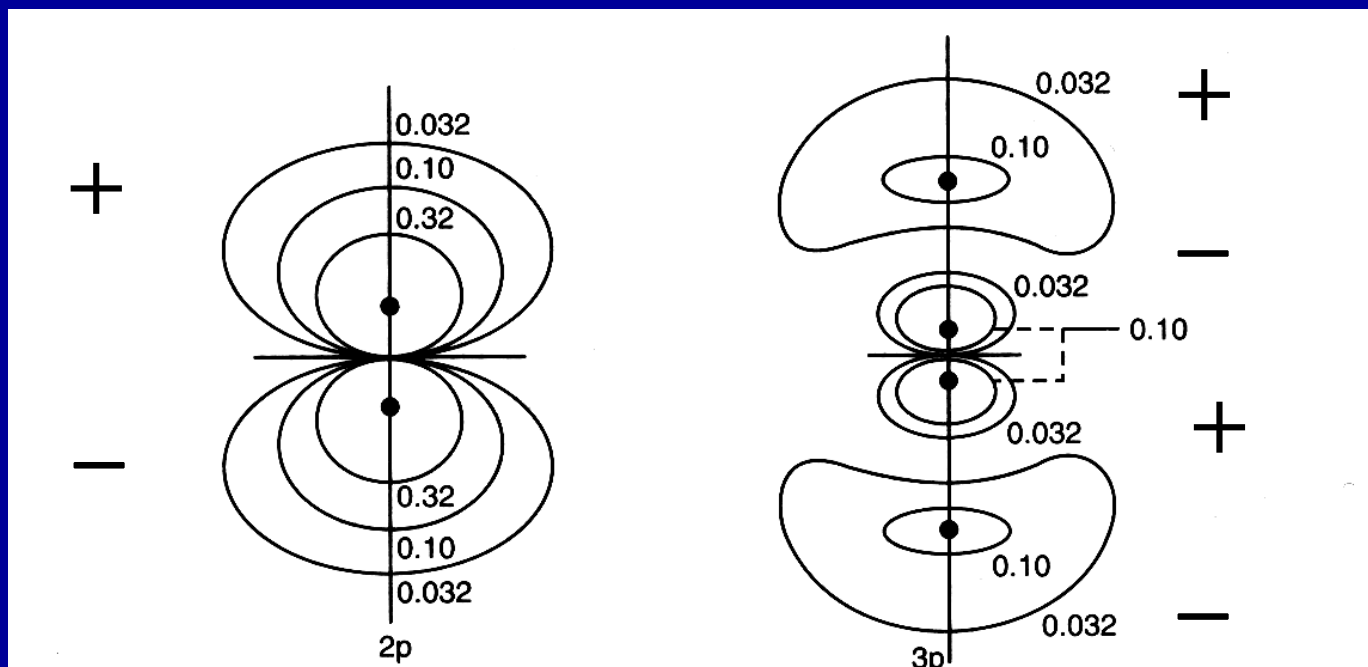


Vlnové funkce

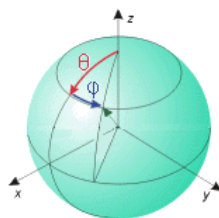
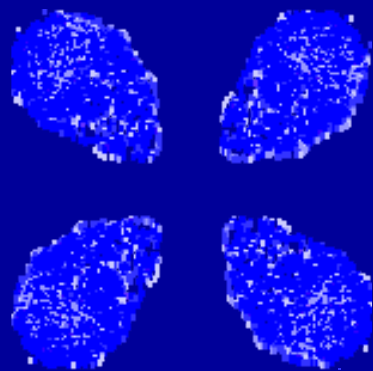
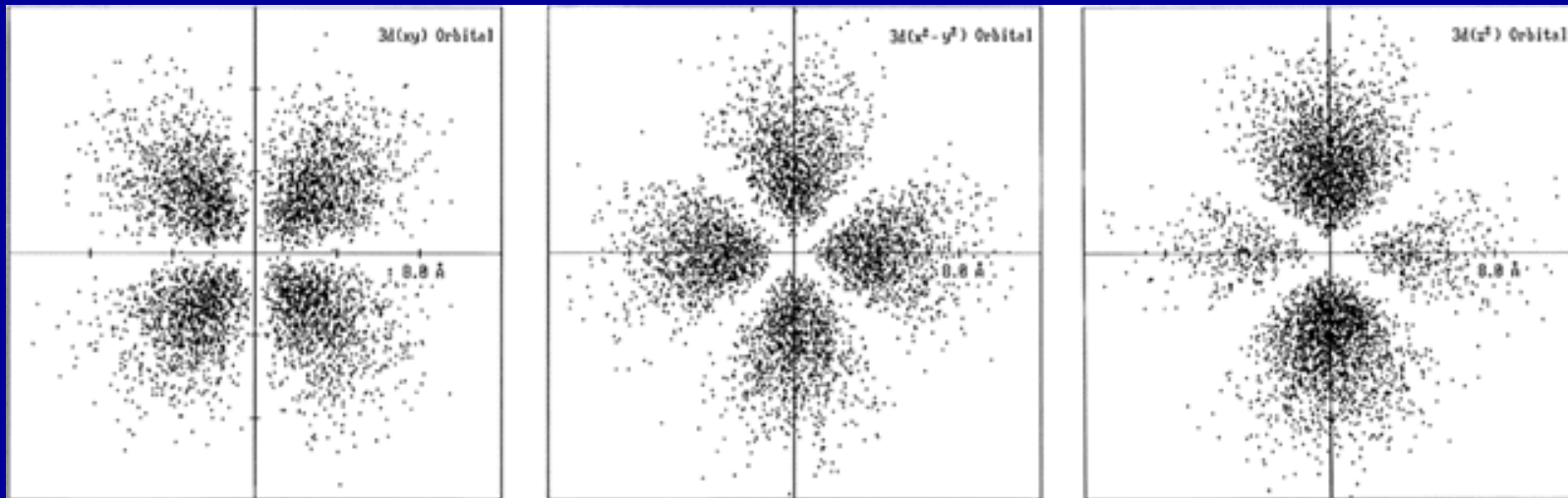
Vlnové funkce = Radiální \times Angulární část

2p - orbitaly

3p - orbitaly



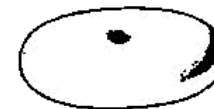
Angulární část vlnové funkce d-orbitalů



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



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



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

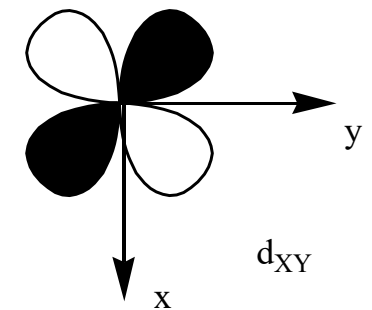
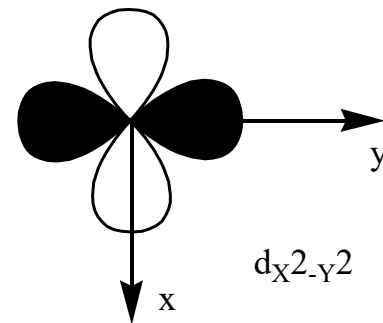
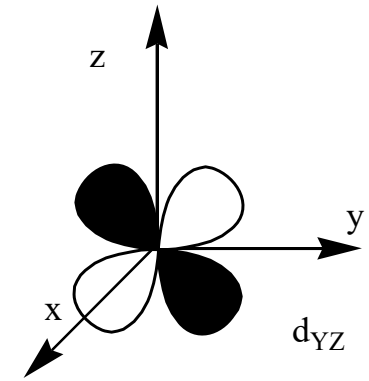
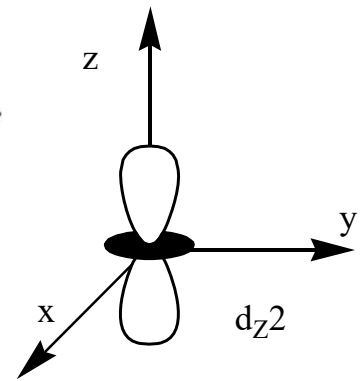
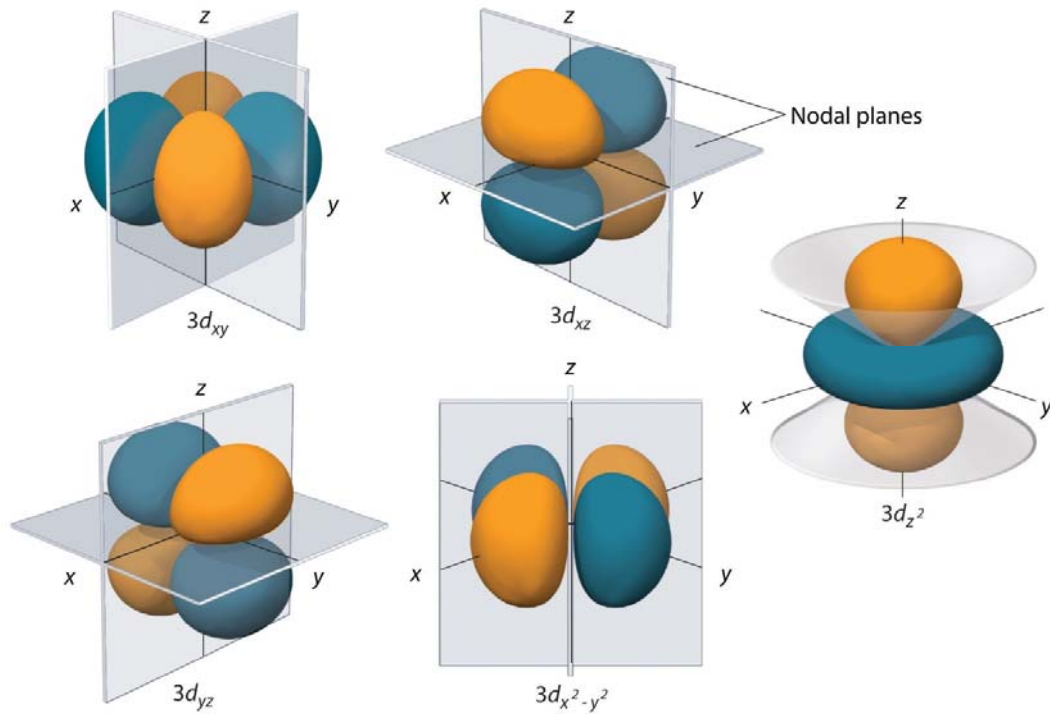
$$Y_{2,0} = (1/4\pi)^{1/2} (5/4)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

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

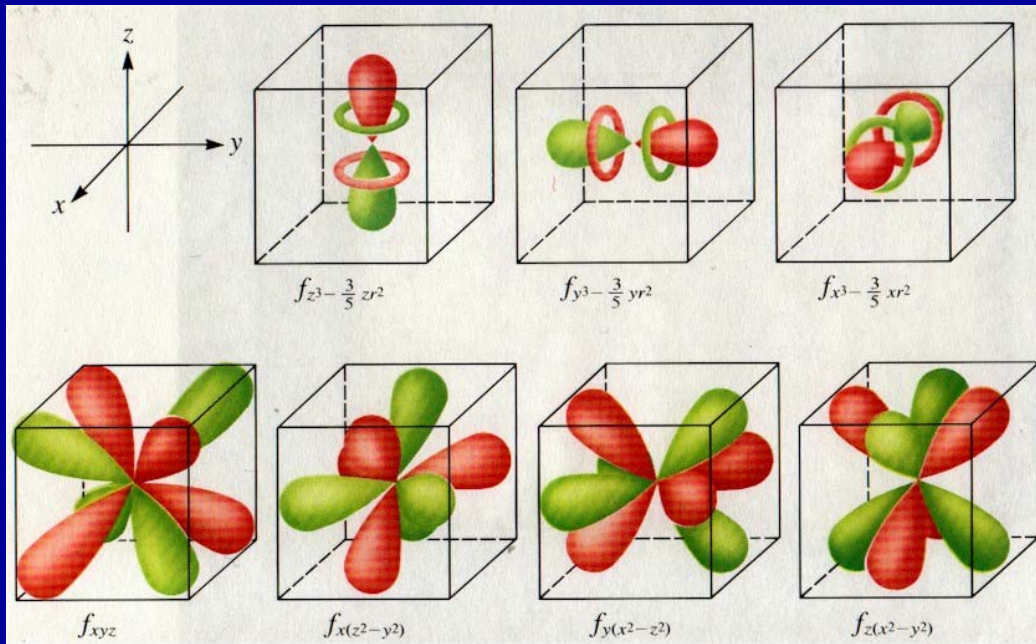
$$Y_{2,\pm 2} = (1/4\pi)^{1/2} (15/8)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$$

d-orbitals

$$n = 3, l = 2, m = 2, 1, 0, -1, -2$$

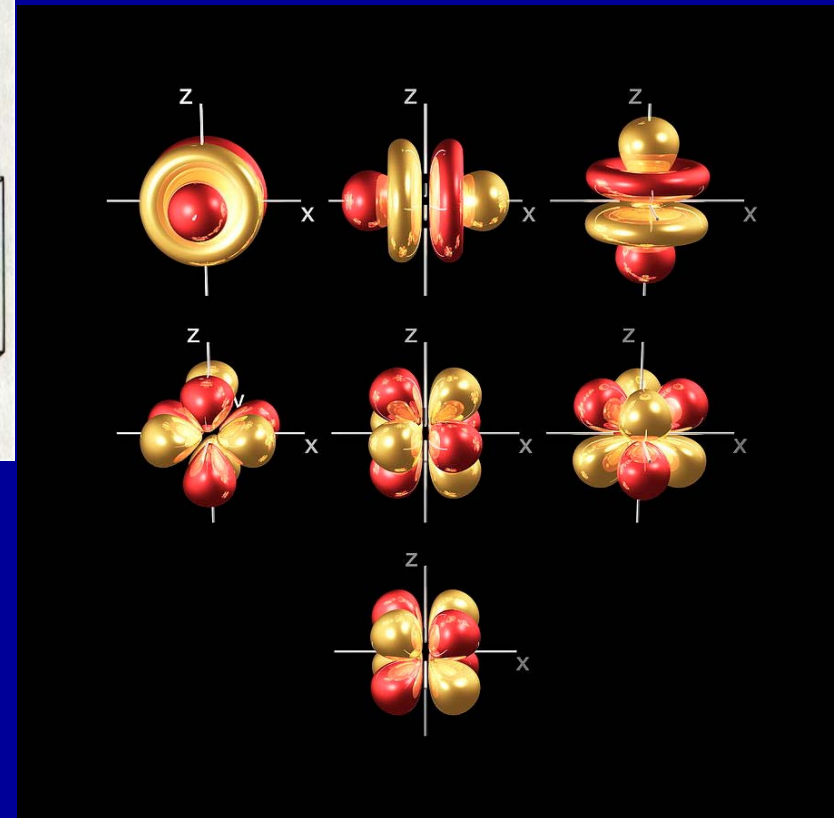


f-orbitals



$$n = 4, l = 3,$$

$$m = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$$

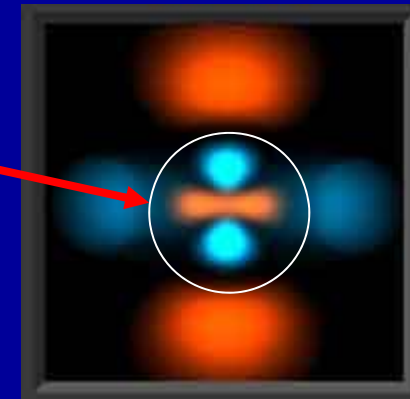


Uzlové (nodální) plochy a roviny

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

Platí pro s, p, d, f,....

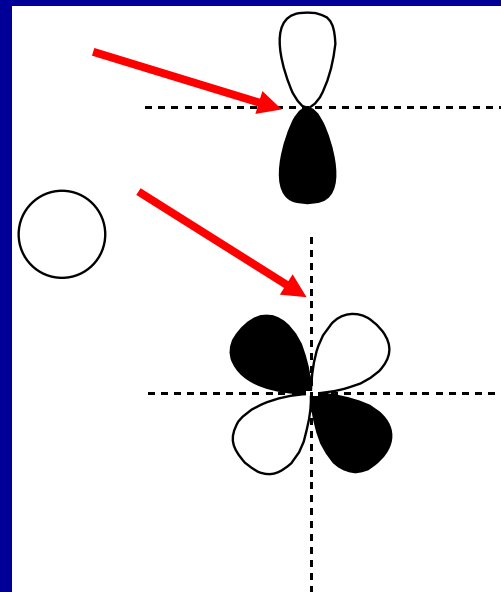
radiální (n, l) část vlnové funkce



Uzlové (nodálních) roviny = l

angulární (l, m_l) části vlnové funkce :

Orbital	Počet
s	0
p	1
d	2
f	3
.	.
.	.



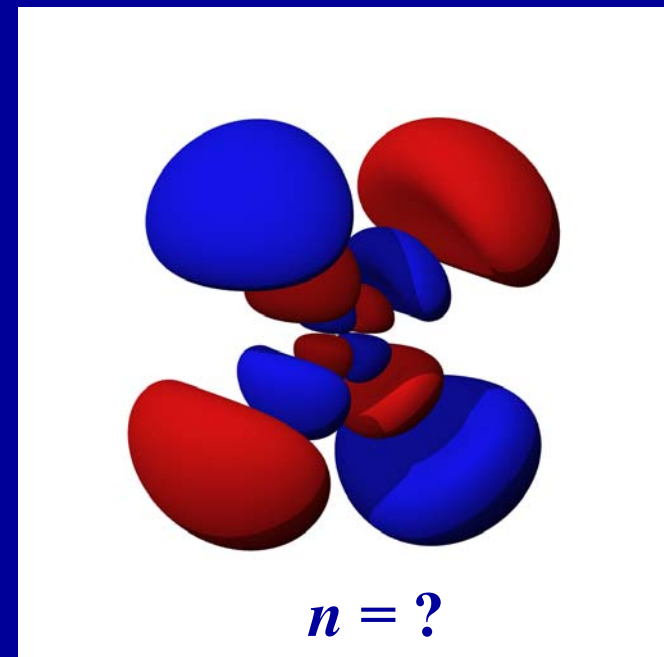
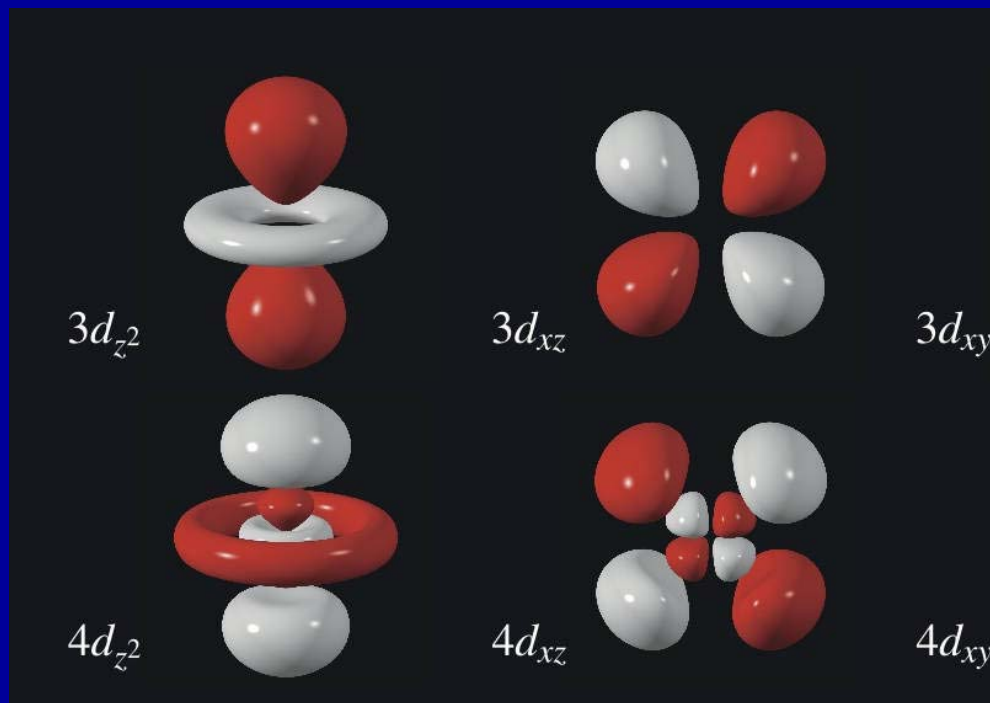
Pouze s-orbitaly mají nenulovou hodnotu vlnové funkce na jádře

Uzlové (nodální) plochy a roviny

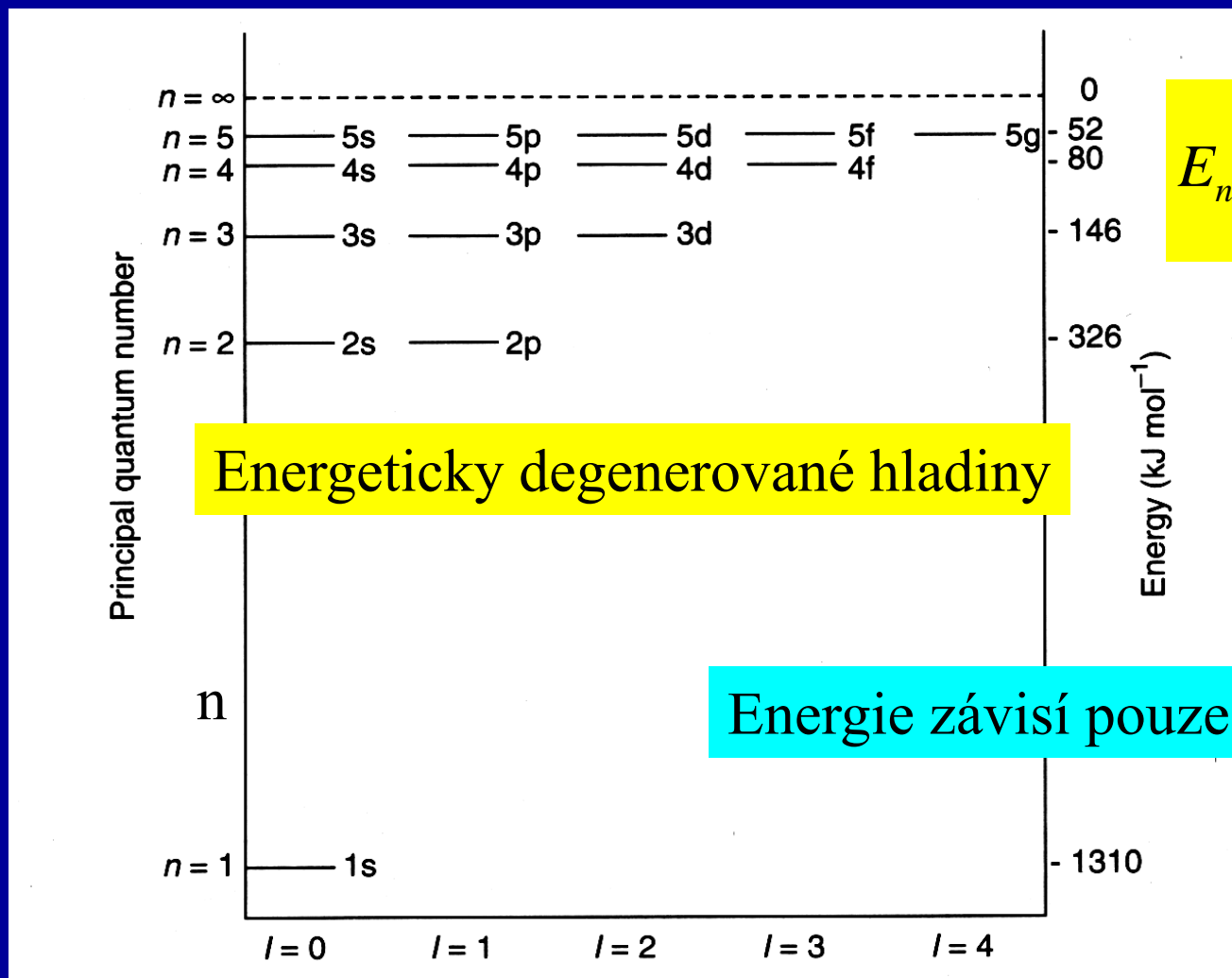
Kulové uzlové (nodálních) plochy = $n - l - 1$

Platí pro s, p, d, f,....

radiální část vlnové funkce



Energie orbitalů v H atomu

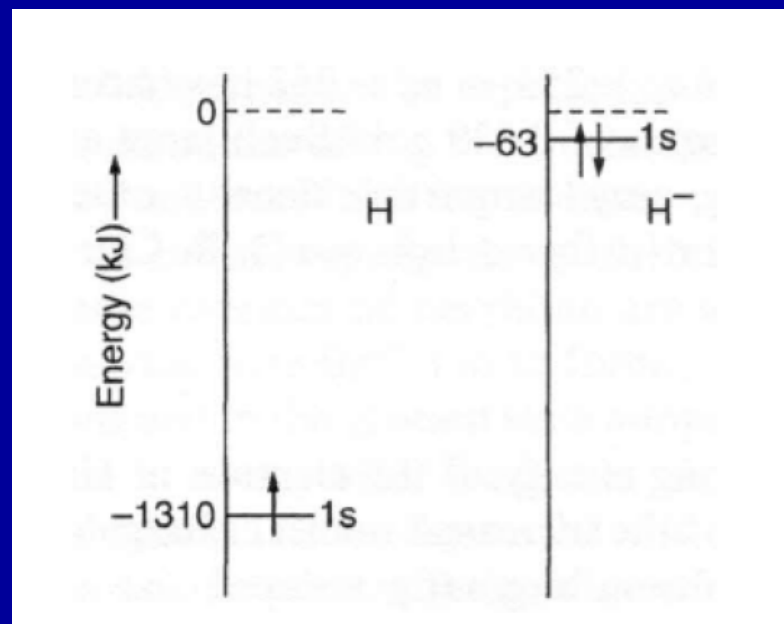


$$E_n = -\frac{N_A \mu e^4 Z^2}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Energeticky degenerované hladiny

Energie závisí pouze na n

Odpuzování elektronů



-13,6 eV

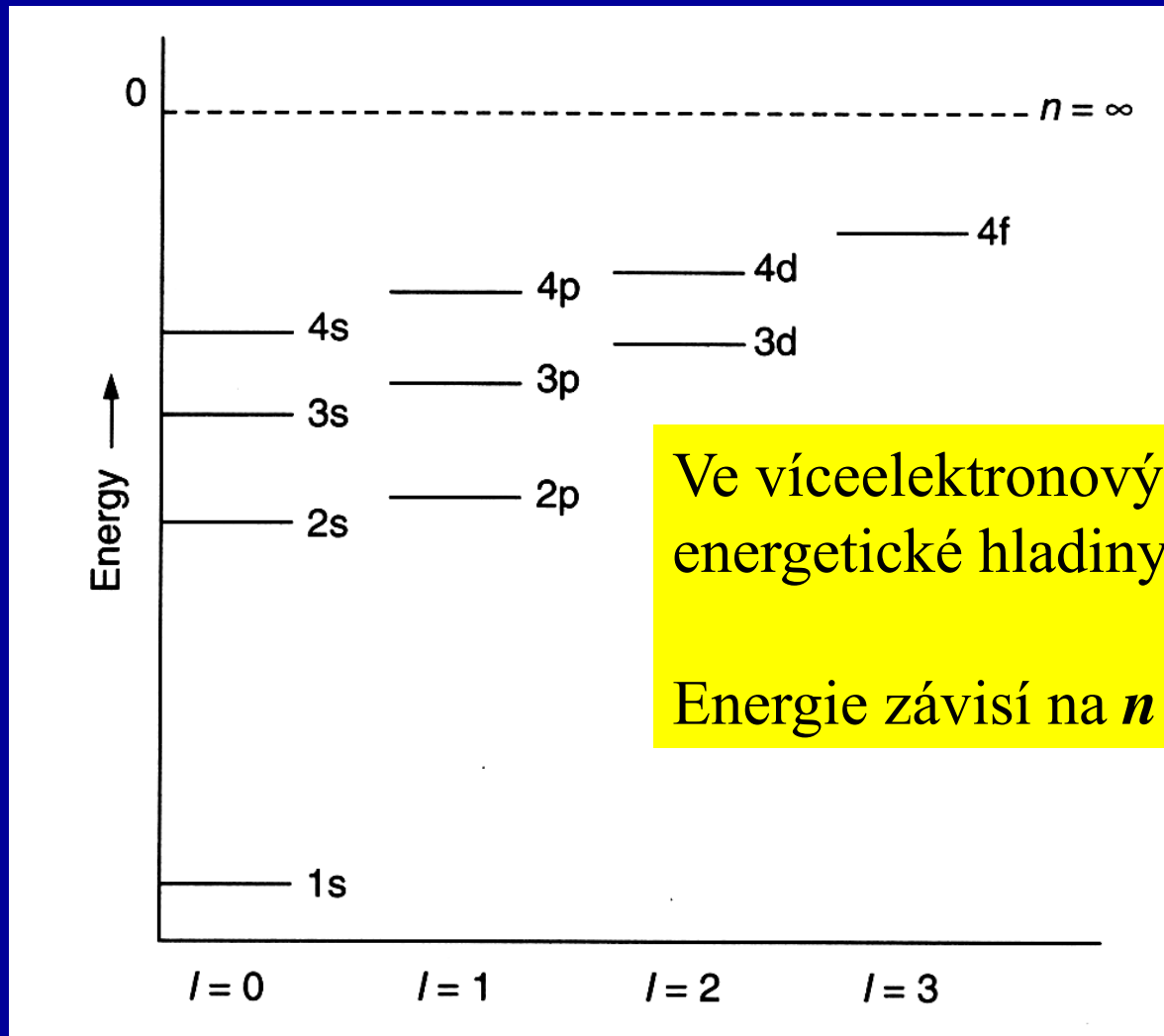
Poloměr atomu H:

0,53 Å

Poloměr hydridového aniontu:

1,5 Å

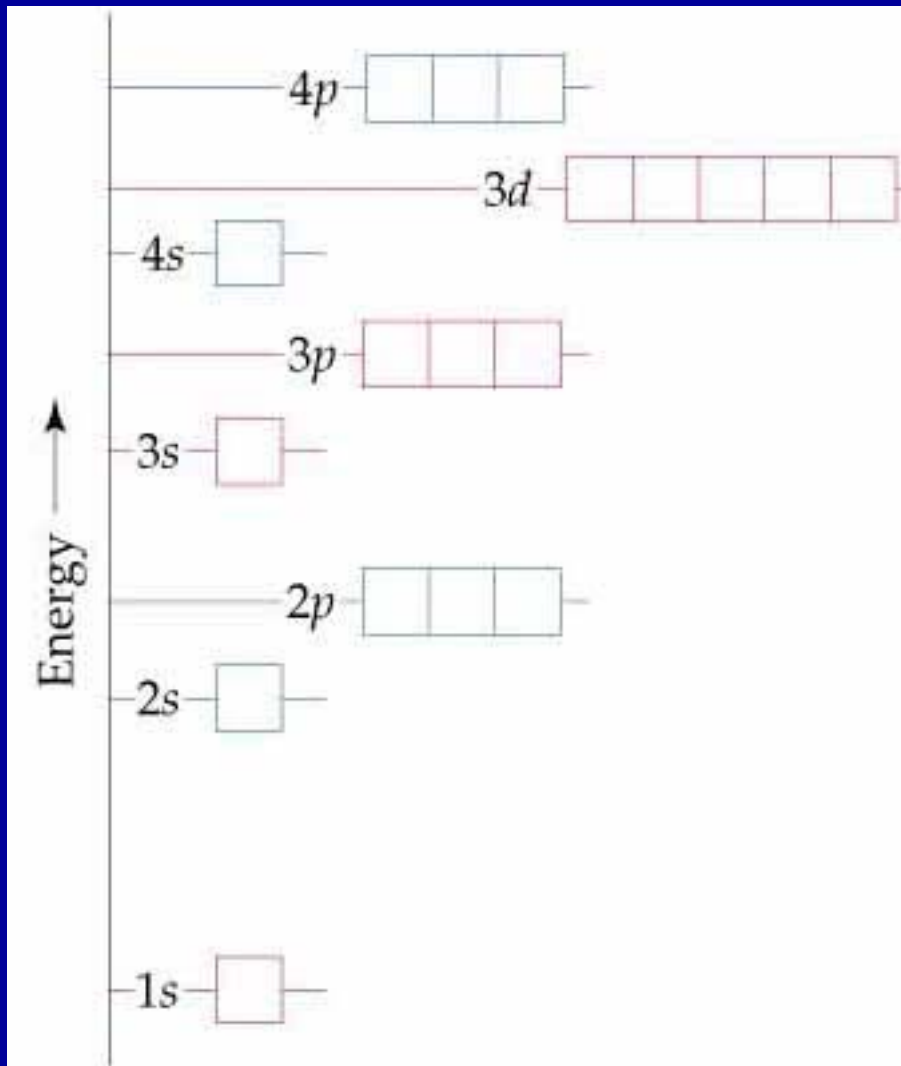
Energie orbitalů ve víceelektronových atomech



Ve víceelektronových atomech nejsou energetické hladiny degenerované

Energie závisí na n a l

Energie orbitalů ve víceelektronových atomech



Stabilnější orbital
(nižší energie)

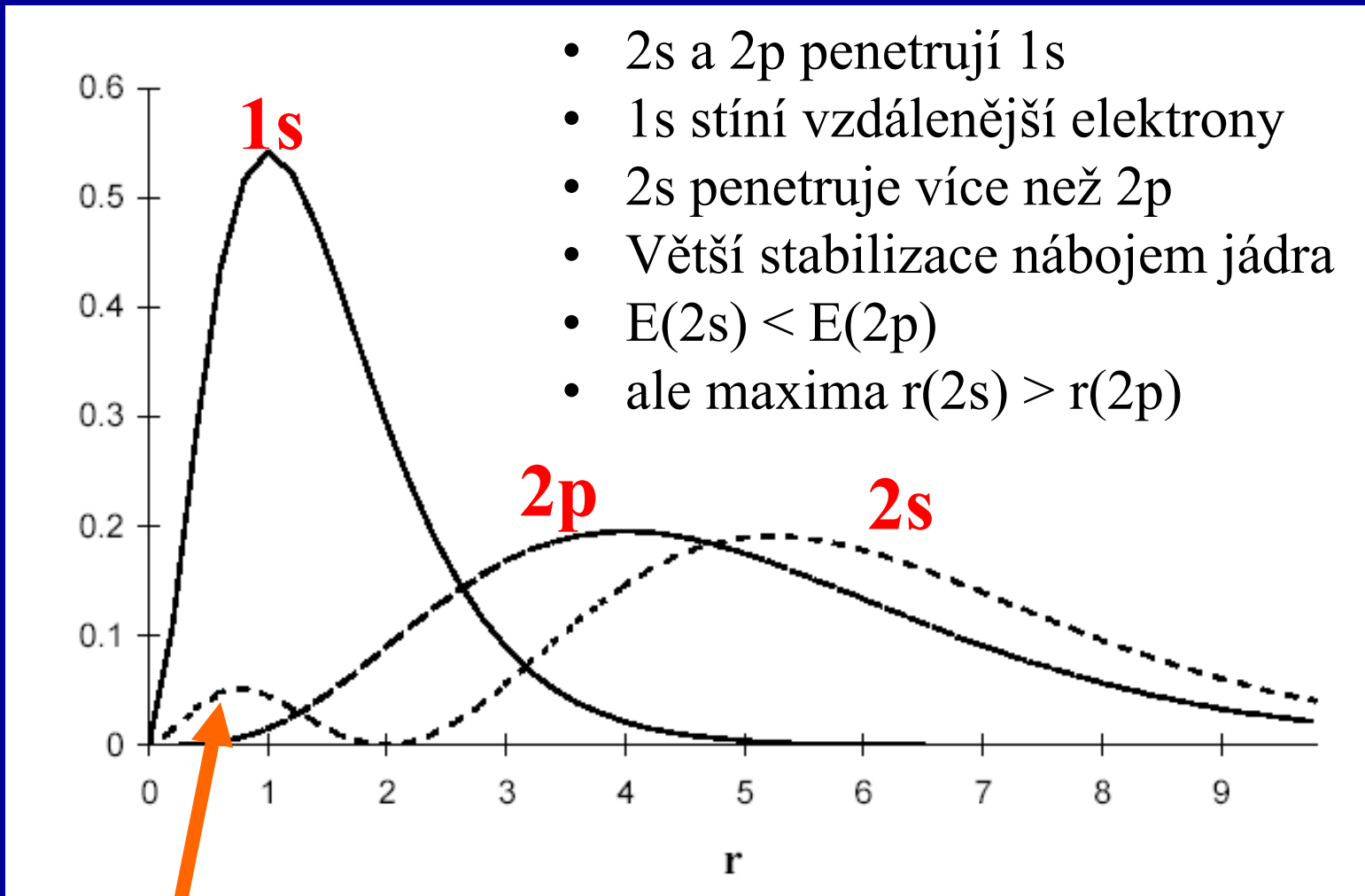
Madelungovo pravidlo
(platí po Ca)

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

$$3p < 4s$$

$$4p > 3d$$

Víceelektronové atomy – Penetrace a stínění

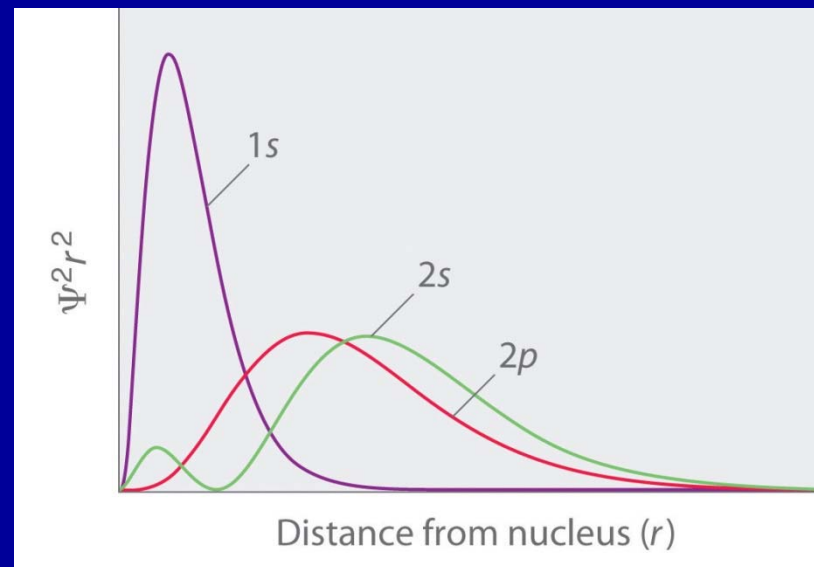


Víceelektronové atomy – Penetrace a stínění

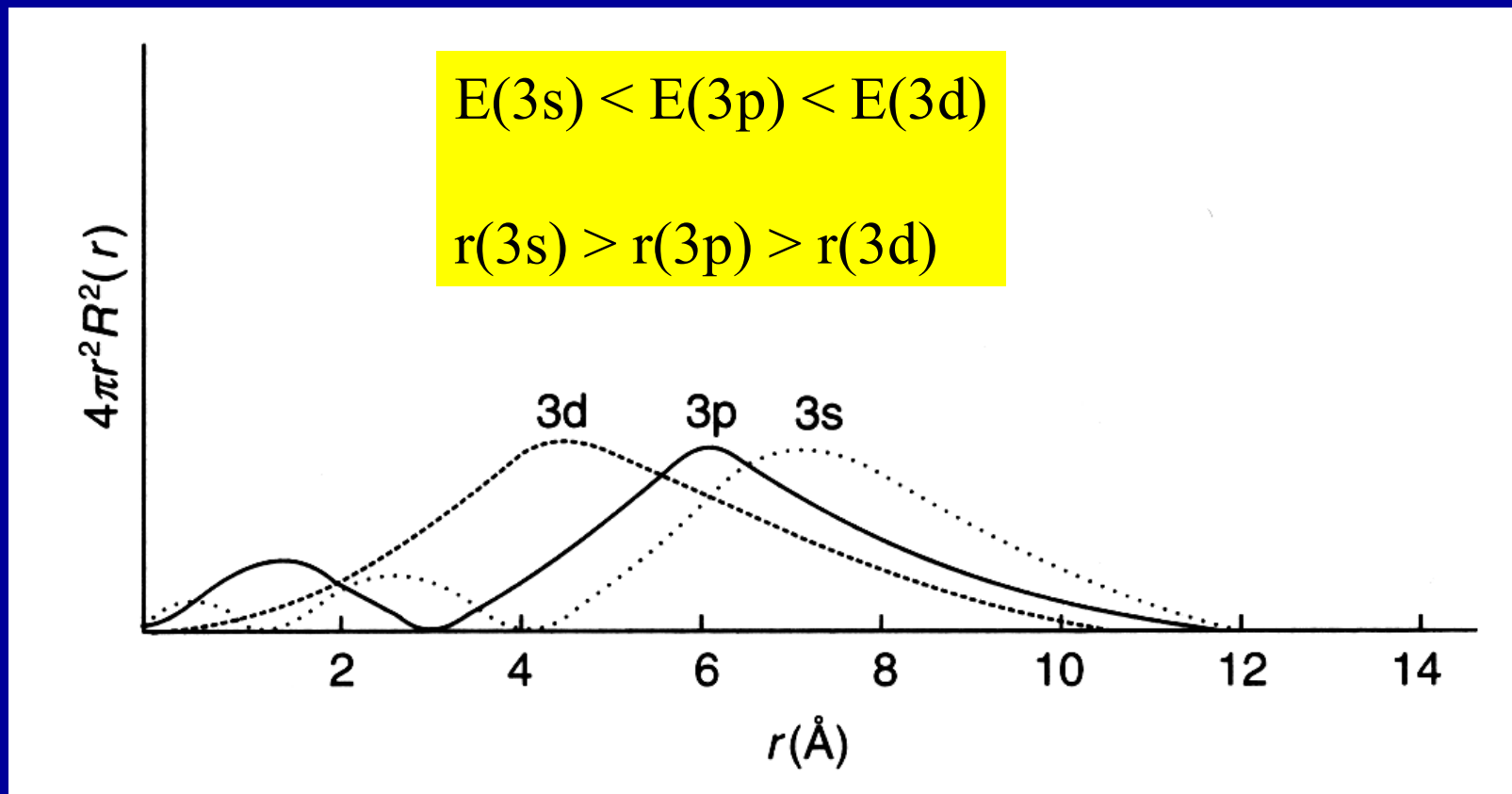
Čím se elektron **průměrně** nachází blíže k jádru, tím je pevněji vázán a má nižší energii

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

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



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 kvantové číslo (pro K, L, M = n)

$$E_i = -N (Z^*_i / n_i)^2 \quad N = 1310 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Efektivní náboj jádra, Z^*

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

$Z^* = Z - \sigma$ 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



$$\sigma(3d) = 0 \times (0,35) + 8 \times 1,00 + 10 \times 1,00 = 18$$

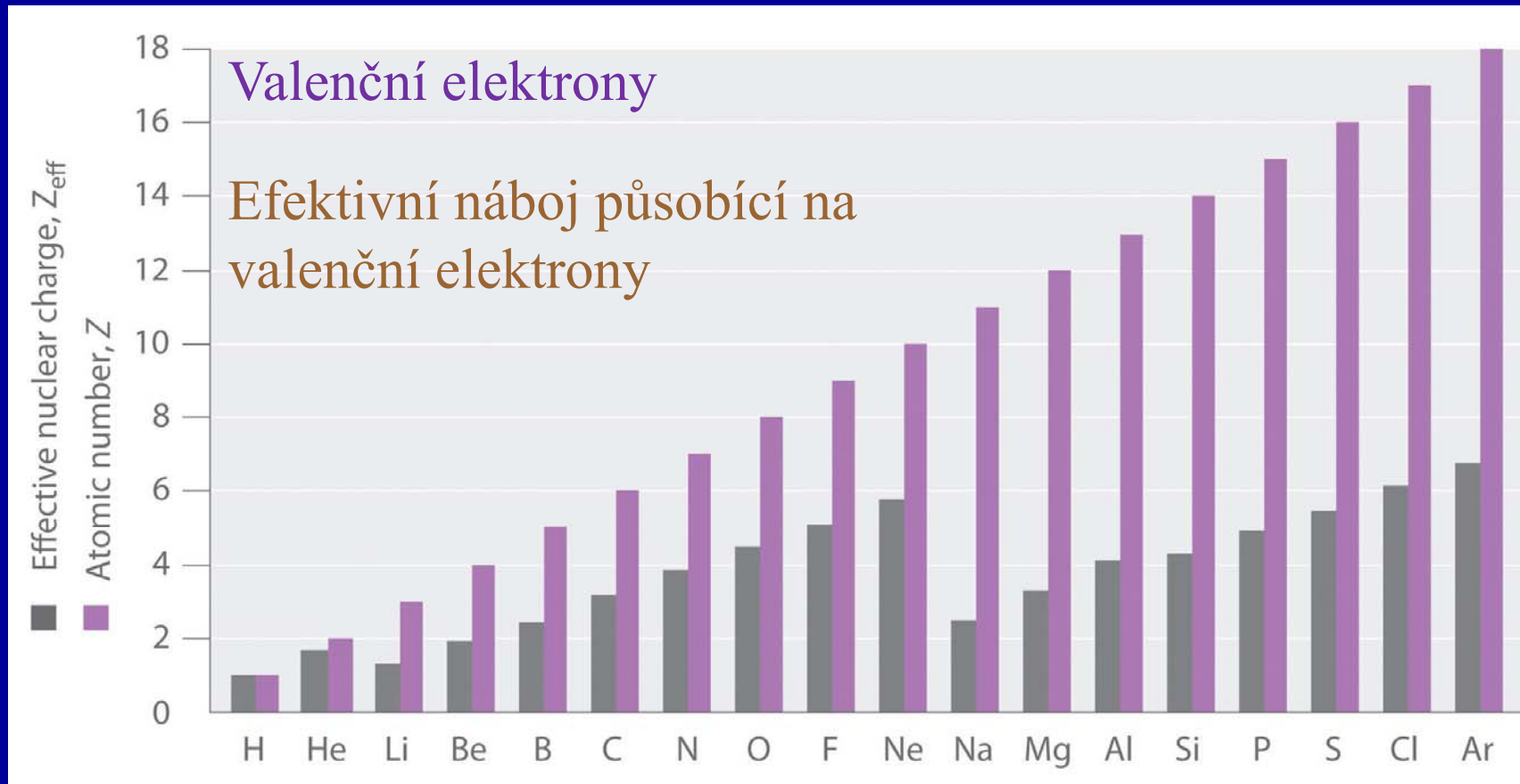
$$Z^* = 19 - 18 = 1$$



$$\sigma(4s) = 0 \times (0,35) + 8 \times 0,85 + 10 \times 1,00 = 16,8$$

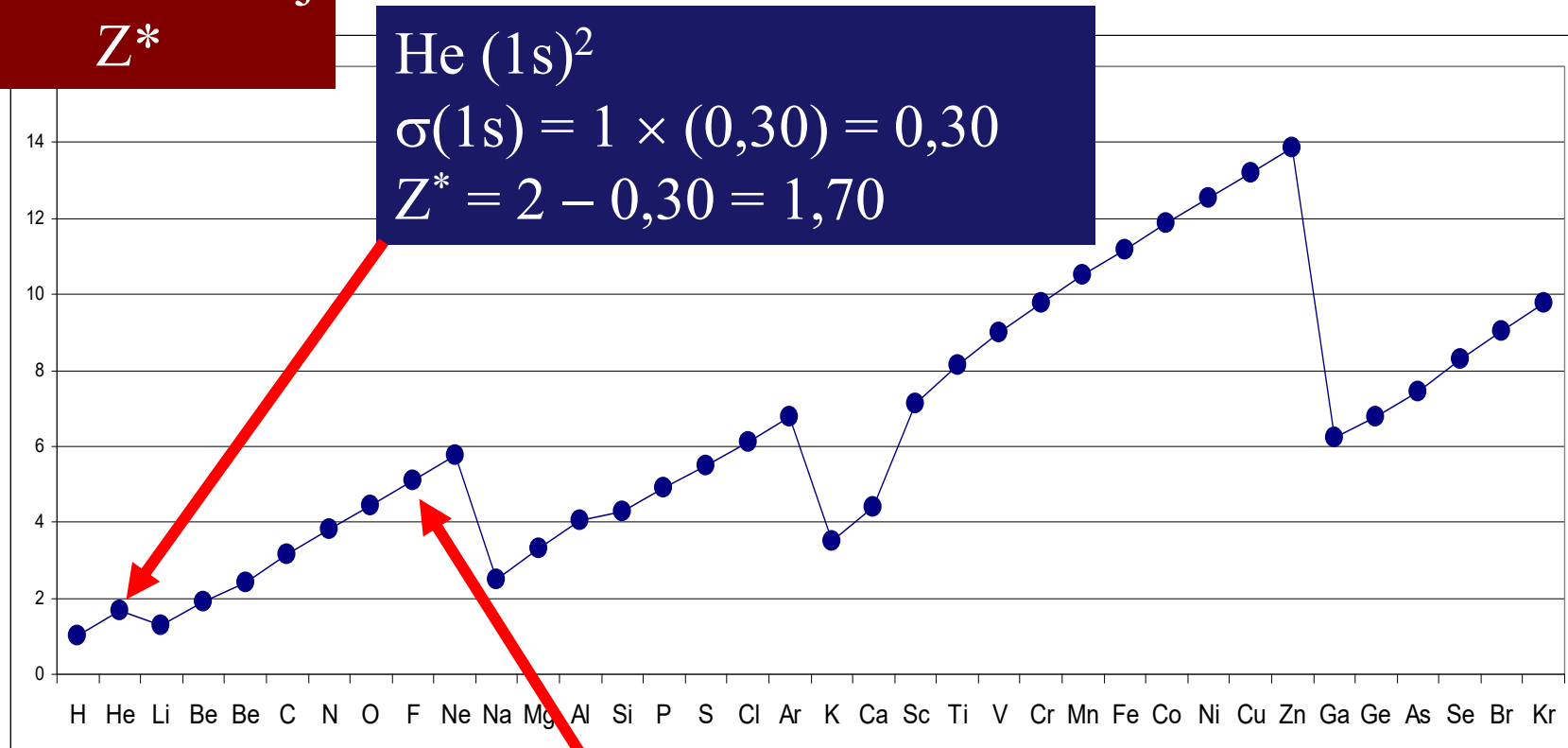
$$Z^* = 19 - 16,8 = 2,2$$

Efektivní náboj jádra



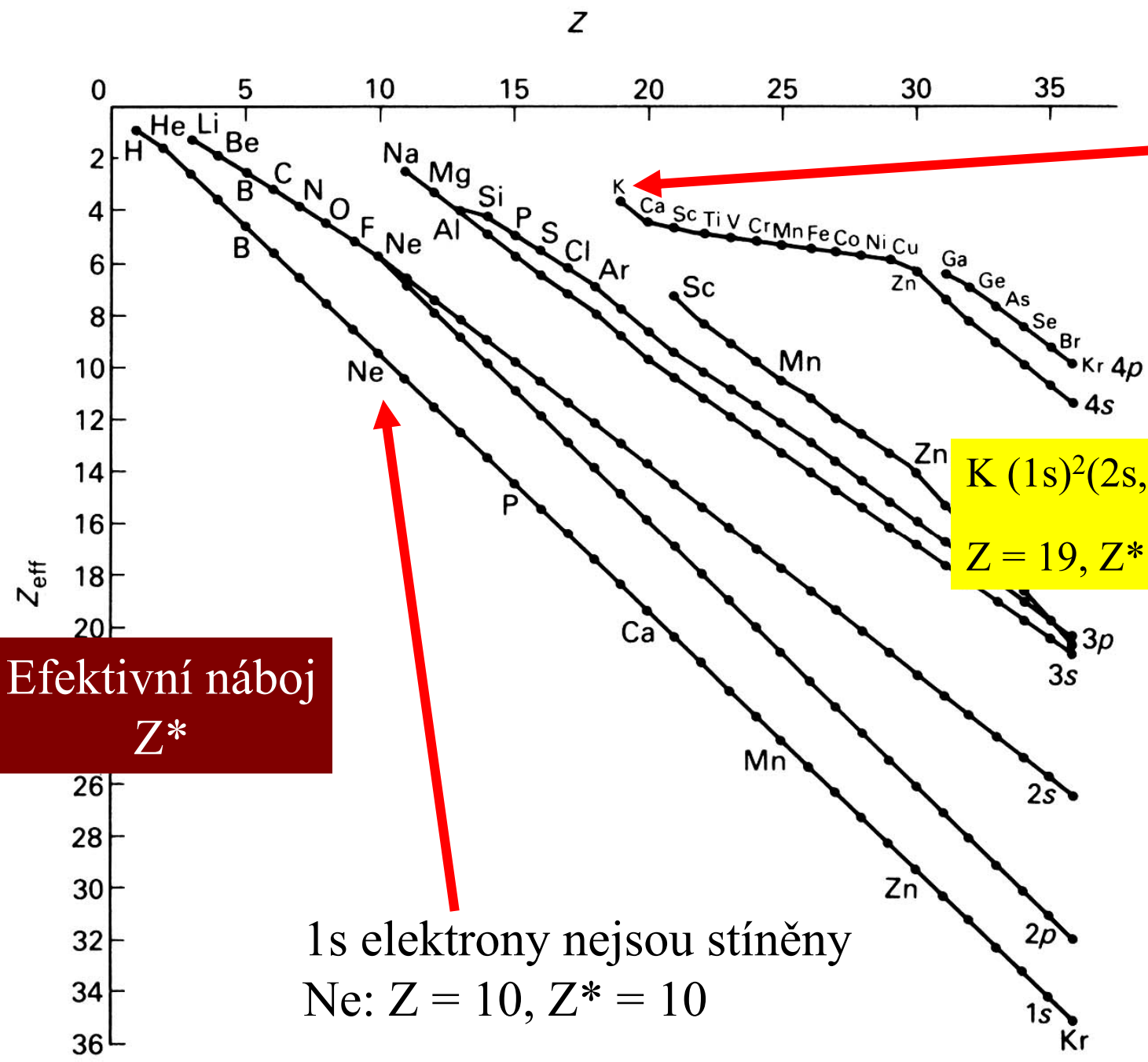
Efektivní náboj působící na valenční elektrony

Efektivní náboj
 Z^*



He $(1s)^2$
 $\sigma(1s) = 1 \times (0,30) = 0,30$
 $Z^* = 2 - 0,30 = 1,70$

F $(1s^2)(2s^2, 2p^5)$
 $\sigma(2p) = 0,35 \times 6 + 0,85 \times 2 = 3,8$
 $Z^* = 9 - 3,8 = 5,2$



Efektivní náboj
 Z^*

1s elektrony nejsou stíněny
Ne: $Z = 10, Z^* = 10$

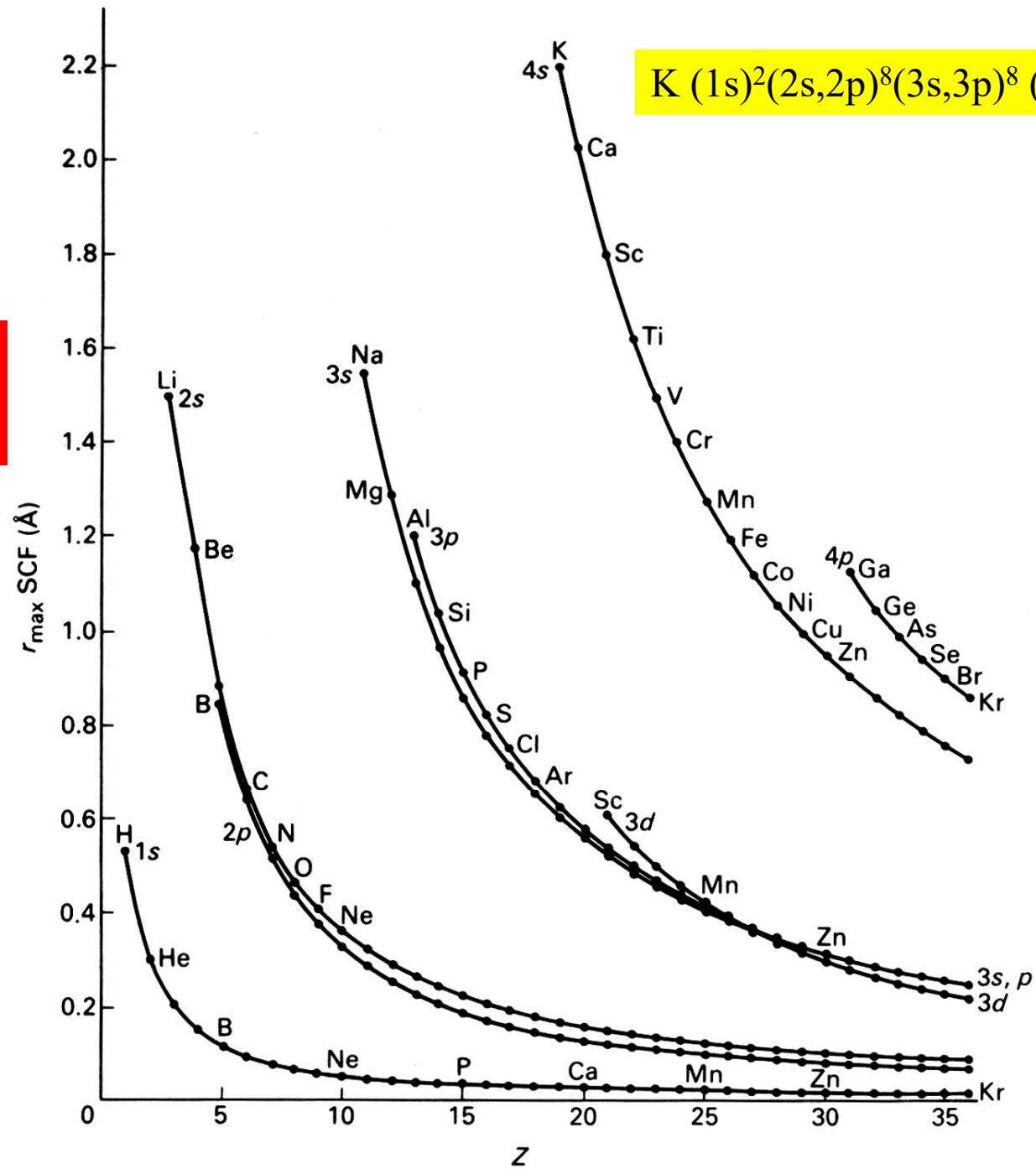
Ostatní elektrony ve vyšších orbitalech jsou stíněny

$K (1s)^2(2s,2p)^8(3s,3p)^8(4s)^1$
 $Z = 19, Z^* = 2,2$

Poloměr maximální
elektronové hustoty

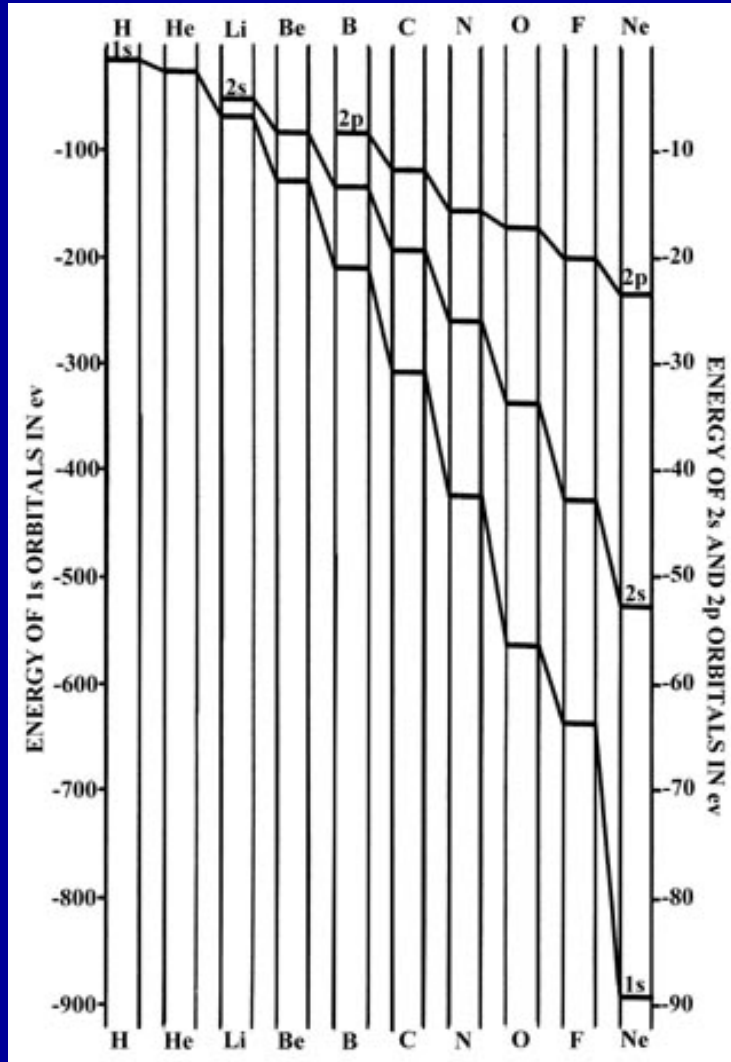
$$r(2s) > r(2p)$$

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

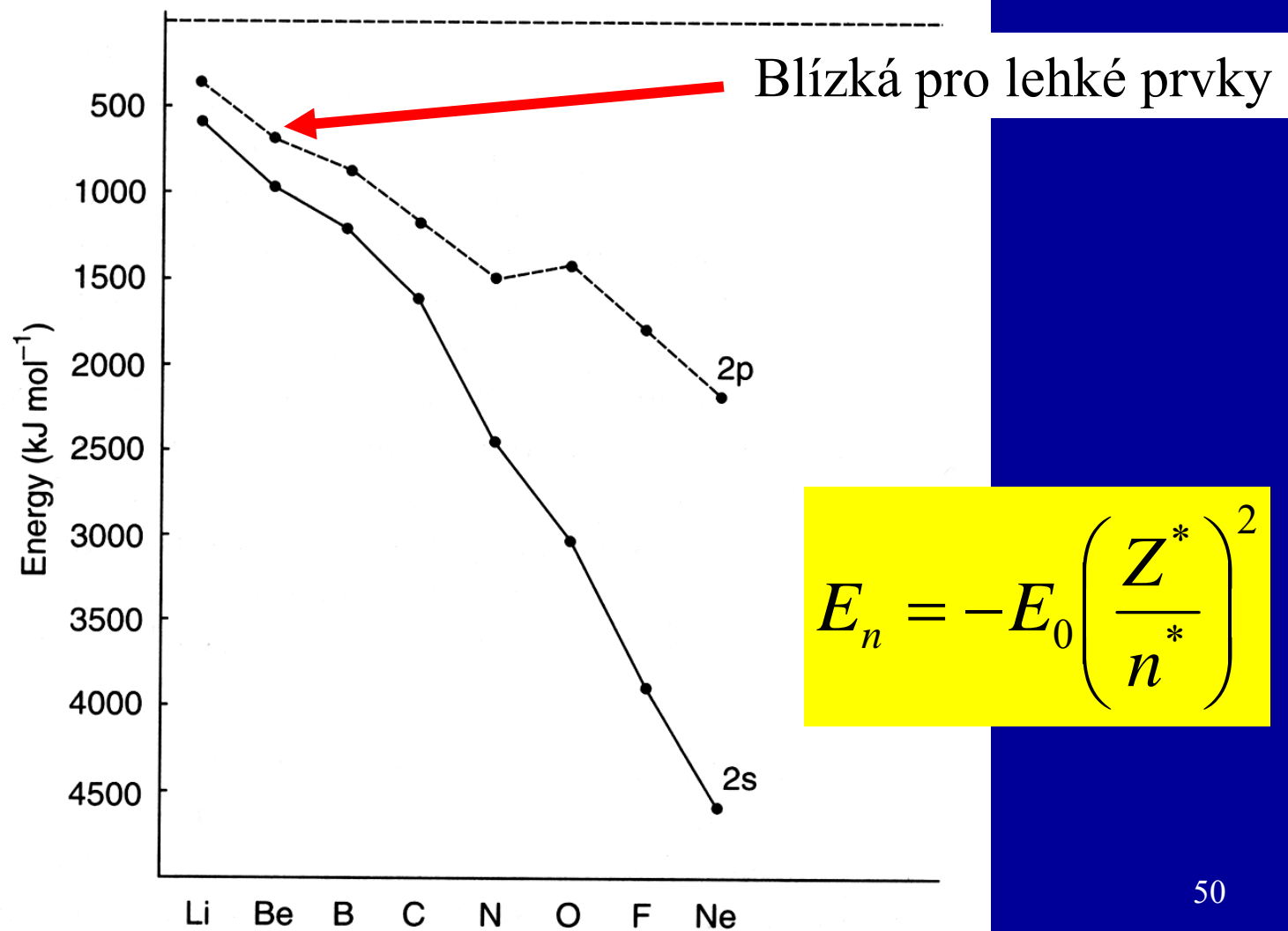


Energie orbitalů 1s, 2s a 2p

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



Energie orbitalů 2s a 2p

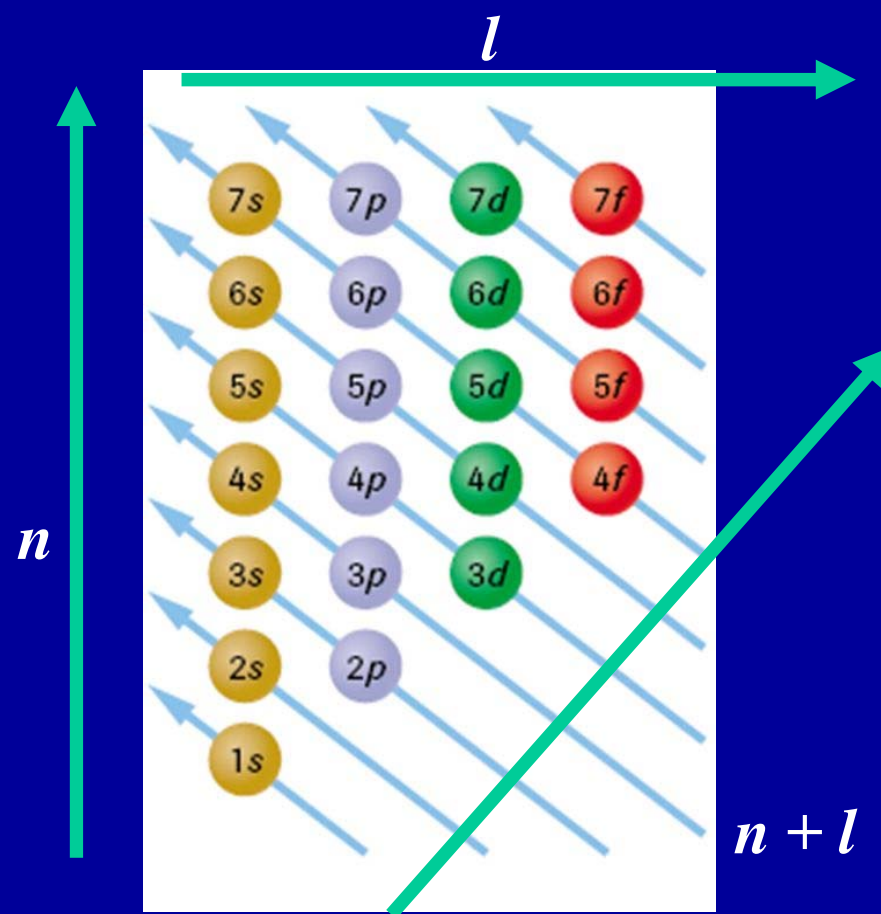


Elektronová konfigurace atomu v základním stavu

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

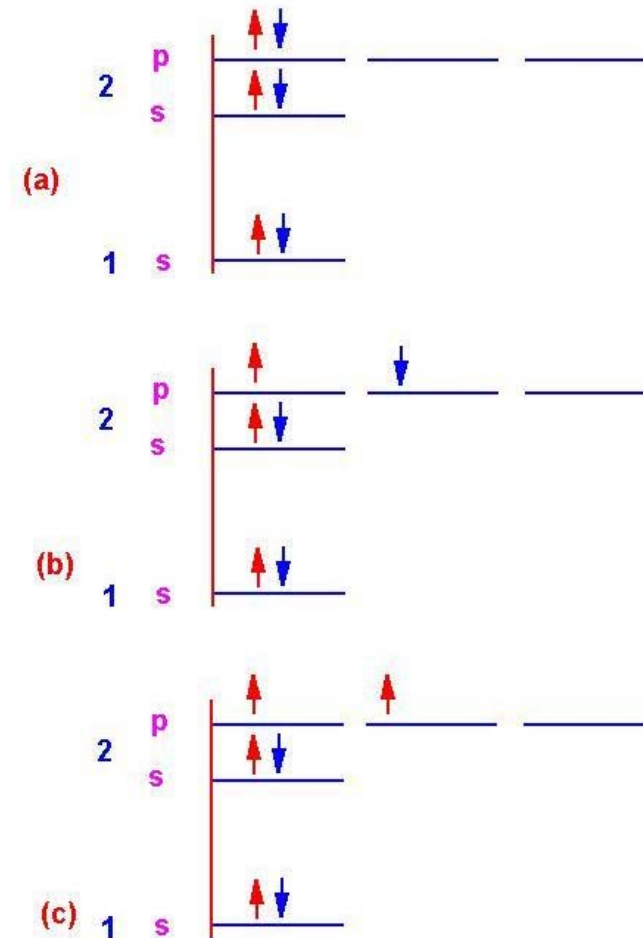
Pauliho princip:
Žádné dva elektrony nemohou mít všechna 4 kvantová čísla stejná

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



Elektronová konfigurace C

	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 atomu v základním stavu

Electron Configuration Table

H ¹ 1s																	He ² 1s	
Li ¹ Be ² 2s											B ¹ C ² N ³ O ⁴ F ⁵ Ne ⁶ 2p							
Na ¹ Mg ² 3s											Al ¹ Si ² P ³ S ⁴ Cl ⁵ Ar ⁶ 3p							
K ¹ Ca ² 4s	Sc ¹ Ti ² V ³ Cr ⁴ Mn ⁵ Fe ⁶ Co ⁷ Ni ⁸ Cu ⁹ Zn ¹⁰ 3d											Ga ¹ Ge ² As ³ Se ⁴ Br ⁵ Kr ⁶ 4p						
Rb ¹ Sr ² 5s	Y ¹ Zr ² Nb ³ Mo ⁴ Tc ⁵ Ru ⁶ Rh ⁷ Pd ⁸ Ag ⁹ Cd ¹⁰ 4d											In ¹ Sn ² Sb ³ Te ⁴ I ⁵ Xe ⁶ 5p						
Cs ¹ Ba ² 6s	La* ¹ Hf ² Ta ³ W ⁴ Re ⁵ Os ⁶ Ir ⁷ Pt ⁸ Au ⁹ Hg ¹⁰ 5d											Tl ¹ Pb ² Bi ³ Po ⁴ At ⁵ Rn ⁶ 6p						
Fr ¹ Ra ² 7s	+Ac ¹ Rf ² Db ³ Sg ⁴ Bh ⁵ Hs ⁶ Mt ⁷ Ds ⁸ Rg ⁹ 10 6d											1 2 3 4 7p						
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>Ce¹ Pr² Nd³ Pm⁴ Sm⁵ Eu⁶ Gd⁷ Tb⁸ Dy⁹ Ho¹⁰ Er¹¹ Tm¹² Yb¹³ Lu¹⁴ 4f</td> </tr> <tr> <td>Th¹ Pa² U³ Np⁴ Pu⁵ Am⁶ Cm⁷ Bk⁸ Cf⁹ Es¹⁰ Fm¹¹ Md¹² No¹³ Lr¹⁴ 5f</td> </tr> </tbody> </table>																	Ce ¹ Pr ² Nd ³ Pm ⁴ Sm ⁵ Eu ⁶ Gd ⁷ Tb ⁸ Dy ⁹ Ho ¹⁰ Er ¹¹ Tm ¹² Yb ¹³ Lu ¹⁴ 4f	Th ¹ Pa ² U ³ Np ⁴ Pu ⁵ Am ⁶ Cm ⁷ Bk ⁸ Cf ⁹ Es ¹⁰ Fm ¹¹ Md ¹² No ¹³ Lr ¹⁴ 5f
Ce ¹ Pr ² Nd ³ Pm ⁴ Sm ⁵ Eu ⁶ Gd ⁷ Tb ⁸ Dy ⁹ Ho ¹⁰ Er ¹¹ Tm ¹² Yb ¹³ Lu ¹⁴ 4f																		
Th ¹ Pa ² U ³ Np ⁴ Pu ⁵ Am ⁶ Cm ⁷ Bk ⁸ Cf ⁹ Es ¹⁰ Fm ¹¹ Md ¹² No ¹³ Lr ¹⁴ 5f																		

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	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$

